

KATILAŞMA PRENSİPLERİ

1. BÖLÜM : SIVI METALLER

Her döküm prosesinde katılaşma döngüsü, metal veya alaşımın sıvı durumundan başlar. İlk çekirdeklenme prosesleri bir dereceye kadar sıvı metalin yapısı ve özelliklerinden etkilenir. Bu nedenle katılaşma ve döküm çalışmamıza sıvı metalleri inceleyerek başlamak öğretici olacaktır.

Sıvı metalin bilimsel olarak anlaşılması maddenin gaz ve katı haline göre oldukça geride kalmıştır. 18. ve 19. yüzyıllardaki gelişmeler gaz hali için nispeten açık ve net formülasyonların oluşturulmasını sağlamıştır. İdeal gazın tıpkı elastik küreler gibi davranış gösteren bileşen atomlarından veya moleküllerinden meydana geldiği kabul edilir. Düşük ve makul basınçlarda bileşenler ortalama olarak kendi büyüklüklerine göre daha uzak mesafelere hareket eder. Atomların ve moleküllerin kendi aralarındaki etkileşimi büyük oranda göz ardı edilebilir ve gazın tüm özellikleri karakteristik tek bileşenin davranışının toplam bileşen sayısına kadar toplanmasıyla elde edilebilir. Bu, gazların klasik kinetik teorisinin esasıdır. Yüksek basınçlarda ise atomlar arası etkileşimin daha fazla göz ardı edilememesinden dolayı ve hacmin bileşenlerin kendisi tarafından işgal edilemeyeşinden dolayı zorluklarla karşılaşılır. Probleme çeşitli yaklaşımlar getirilmiştir belki de bunların içinde en iyi bilineni van der Waals formülüdür. Bu formülde durumun klasik eşitliği

$$PV = RT$$

$$(P + a/V^2) (V-b) = RT$$

olacak şekilde değiştirilmiştir. Her iki eşitlikte de P basınç, V gram moleküler hacim R universal gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. İkinci eşitlikte b bileşen atomlarının veya moleküllerinin hacmi ile bağlantılı bir sabittir ve a/v^2 bileşenler arası etkileşimi hesaba katan bir terimdir. Bu durumda çoklu gövde probleminin üstesinden, bunun birbirine benzer tek gövdelerin toplamından oluştuğu kabul edilerek gelinmiştir.

Difraksiyon prosedürlerinin tam olarak kurulduğu ve kristalin katıların yapılarındaki atom ve atom gruplarının düzgün geometrik modellerinin oluşturulduğu 20. yüzyılın başlarına kadar, katı halin anlaşılması bazı zorluklarla çevriliydi. Burada atomların kendi aralarındaki etkileşiminin hesaba katılmasının zorunluluğu açıktır. Ancak relatif atomik pozisyon* belirlenene kadar bir atomun komşu atomlarla olan etkileşimi sadece tahmin edilebilirdi. Bütünün her özelliği tüm atomların toplanmasıyla belirlenebilirdi. Burada yine çoklu gövde problemi bunun tekli gövdelerin toplamı olduğu kabul edilerek çözülmüştür.

Sıvılarla ilgili çalışmalar zorluklarla karşılaşır çünkü bu esasen gerçek çoklu gövde problemidir. Komşu bileşenler hesaba katılmak zorundadır ama nisbi atomik pozisyon tam olarak tanımlanamamıştır. Genelde her hangi bir atomun çevresi bir diğerinden oldukça farklıdır. Sıvılara getirilen belli başlı yaklaşımlar iki yönden gelmektedir. Sıvılar yoğun gazlar gibi veya düzensiz katılar gibi düşünülmüştür. Daha sonraki geometrik konsept de ise çalışma konusu sıvının atom veya molekül yığını olarak düşünülmesidir.

* Atomik pozisyon basit olarak atom merkezinin bulunduğu yer olarak düşünülebilir. Pratikte bu durum ortalama olarak doğrudur, atom normal olarak bir termal titreşim altındadır. Bu titreşim hareketinin 0 °K sıcaklıkta duracağı kesin bir şekilde kabul edilmektedir.

Dikkatimizi bu farklı teorilere çevirmeden önce bu teorilerin olabildiği kadar izah etmeye çalıştıkları deneysel olguları incelemekte fayda vardır.

DENEYSEL DÜŞÜNCELER

1.1.1 Ergimede hacim değişimi

Tablo 1’de yaygın olarak kullanılan metallerin kafes yapıları, ergime sıcaklıkları ve ergimede hacim değişiklikleri bir arada verilmektedir. Görüldüğü gibi bir çok durumda %3-5 arası bir hacim artışı vardır, ancak az sayıda metalde tercihen gevşek kafes yapısına sahip olanlarda ergime sırasında küçük bir büzülme görülmektedir.

Tablo 1.1 Bazı yaygın kullanılan metallerin ergimede hacim değişimi ^a

Metal	Kafes yapısı	Ergime noktası (°C)	Hacim değişimi (%)
Alüminyum	kym	660	+6,0
Altın	kym	1063	+5,1
Çinko	hsp	420	+4,2
Bakır	kym	1083	+4,15
Magnezyum	hsp	650	+4,1
Kadmiyum	hsp	321	+4,0
Demir	kym/khm	1537	+3,0
Kalay	thm	232	+2,3
Antimon	rombohedral	631	- 0,95
Galyum	ky ortorombik	30	-3,2
Bismut	rombohedral	271	-3,35
Germanyum	dia kübik	937	-5,0

^a Veriler Schneider ve Heymer ¹’den

Tablo 1.2 Bazı yaygın kullanılan metallerin ergime ve buharlaşma gizli ısıları ^a

Metal	Kafes yapısı	Ergime noktası (°C)	Ergime gizli ısı ^b (L _m)	Kaynama noktası (°C)	Buharlaşma gizli ısı ^b (L _b)	$\frac{L_b}{L_m}$
Alüminyum	kym	660	2,5	2480	69,6	27,8
Altın	kym	1063	3,06	2950	81,8	26,7
Bakır	kym	1083	3,11	2575	72,8	23,4
Demir	kym/khm	1536	3,63	3070	81,3	22,4
Çinko	hsp	420	1,72	907	27,5	16,0
Kadmiyum	hsp	321	1,53	765	23,8	15,6
Magnezyum	hsp	650	2,08	1103	32,0	15,4

^a Veriler Smithells ²’den

^b Gizli ısıların birimi kcal mol⁻¹

1.1.2 Ergime gizli ısı

Tablo 1.2 bazı yaygın kullanılan metallerin ergime ve kaynama noktaları ile karşılık gelen ergime ve buharlaşma gizli ısılarının değerlerini vermektedir. Bunlardan buharlaşma gizli ısı ile ergime gizli ısının oranı (L_b/L_m) hesaplanmıştır. Her durumda bu oran büyüktür. Örnek olarak kym alüminyum metalini alacak olursak; sıvı fazdan gaz fazına atom geçişi için katı fazdan sıvı faza geçiş için gerekli olanın 28 katı enerji gerekmektedir. Katı fazda alüminyumun koordinasyon sayısı 12’dir Gaz fazında bu sayı sıfırdır. Gizli ısı katıdan gaza doğru olan değişimde bir atoma en yakın 12 komşu bağı koparmaktan sorumludur. Bu duruma göre bakacak olursak, ergime sırasında sadece bir yarım bağ ortadan kaybolmaktadır.

Buradan da ergimedeki koordinasyon değişikliğinin çok küçük olduğu anlaşılmaktadır. Yarı metaller veya ametaller ve karmaşık katılar için bu durum daha komplikedir. Buna rağmen makul bir sonuç vardır.

1.1.3 Ergime entropisi

Tablo 1.3’de yukarıda bahsedilen bazı metallerin ergime entropileri ile oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar olan entropi değişimlerinin karşılaştırmalı listesi verilmiştir. Buradan ergimede sırasında koordinasyon değişimi düşük olurken entropide nispeten büyük artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum, ergimenin, epey bir düzen kaybına neden olurken, atomların ve komşularının dağılımını çok fazla değiştirmedığını göstermektedir.

Tablo 1.3 Bazı yaygın kullanılan metallerin ısıtma sırasındaki entropi değişimleri ^a

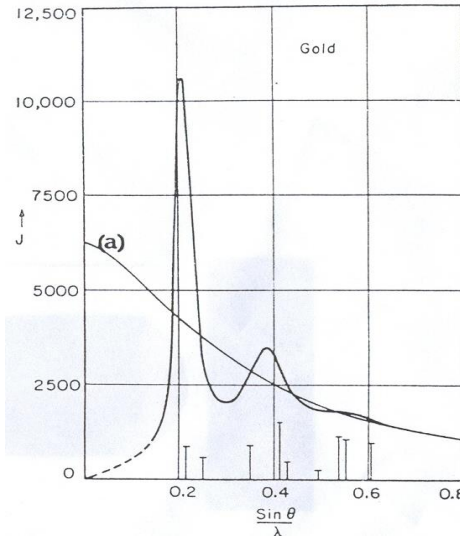
Metal	298 ⁰ K’den ergime noktasına ^b entropi değişimi ΔS	Ergime entropisi ΔS_m	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S}$
Kadmiyum	4,53	2,46	0,54
Çinko	5,45	2,55	0,47
Alüminyum	7,51	2,75	0,37
Magnezyum	7,54	2,32	0,31
Bakır	9,79	2,30	0,24
Altın	9,78	2,21	0,23
Demir	15,50	2,00	0,13

^a Veriler Hultgren ³’den

^b Entropilerin birimi cal mol⁻¹ ⁰K⁻¹

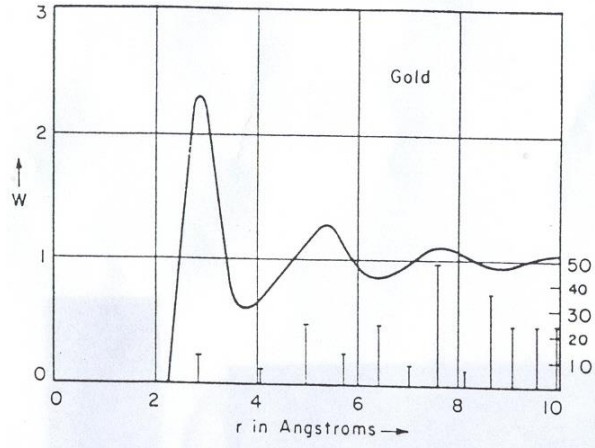
1.1.4 Sıvı yapıların difraksiyon çalışmaları

Difraksiyon çalışmaları sıvılar üzerinde x-ışınları ve nötronlar uygulanarak yapılmıştır. Sonuçlar birbirine uygun durumdadır bizde dikkatimizi x-ışını difraksiyonlarından elde edilen sonuçlara yönelteceğiz.



Şekil 1.1 1100 ⁰C’deki sıvı altının x-ışını difraksiyonu. a eğrisi atomik yapı faktörünün karesidir. Kristalin altının toz numunesinin çizgileri şeklin alt tarafında görülmektedir.

Sıvılardan alınan x-ışını fotoğraflarında difüze halelerden oluşan monokromatik radyasyon kullanılmıştır. Difraksiyon ışının şiddeti densitometre ile $\sin\theta / \lambda$ fonksiyonu olarak belirlenebilir. Daha yaygın olarak doğrudan kristal difraktometresi kullanılır (şekil 1.1). Bu şekil iyi tanımlanan iki pik göstermektedir. Aynı malzemenin toz numunesinden (katı hal) elde edilen fotoğraftaki difraksiyon çizgilerinin yeri, uygunluk derecesinin göstermektedir. Sıvı metal için analitik prosedürleri kullanarak ve inkoharent saçılma için gerekli düzeltmeleri yaparak radyal dağılım fonksiyonunun $\rho(r)$ belirlenebilmesi mümkündür. Radyal dağılım fonksiyonu; referans bir atomdan radyal mesafe (r) de birim hacimdeki atom sayısını vermektedir.



Şekil 1.2 Sıvı altın için radyal yoğunluk fonksiyonu. W radyal dağılım fonksiyonu yoğunluğunun $\rho(r)$ hacim yoğunluğuna ρ_0 oranıdır. Kristalin altının radyal yoğunluğu şeklin tabanındaki dikey çizgiler ile gösterilmiştir.

Şekil 1.2 şekil 1.1'den çıkarılmıştır ve radyal dağılım fonksiyonunu vermektedir. Bu şekil ayrıca belli başlı pikler arasındaki uyuma ve katı kristal için radyal yoğunluğu göstermektedir. Atomlar arasındaki geri itiş etkileşiminden dolayı $\rho(r)$ sıfır büyüklük gösterir ve yarı çap neredeyse atomik yarı çapa eşittir. Büyük yarı çaplarda $\rho(r)$ sıvının hacim yoğunluğuna eşittir. Sıvının ortalama koordinasyon sayısı bu eğriden integrasyon ile belirlenebilir. Tablo 1.4. Difraksiyon çalışmalarından elde edilen sıvı ve kristalin katıya ait bazı verilerin karşılaştırılmasını göstermektedir. Genel olarak şu sonuçlara varılmıştır.

- (a) Atomlar arası ortalama dağılım sıvılarda katılara göre biraz daha büyüktür.
- (b) Sıvıdaki koordinasyon sayısı katıya göre düşüktür ve genellikle 8-11 arasındadır.

Bu veriler doğrudan deneysel ölçümler ile elde edilmiştir. Daha önceki bölümlerde termokimyasal veriler ile oluşturulan sonuçlarla arasında iyi bir bağlantı bulunması öğreticidir.

Tablo 1.4 Sıvı ve katı metaller için difraksiyondan elde edilen verilerin karşılaştırılması ^a

Metal	Sıvı		Katı	
	atomik dağılım	koordinasyon sayısı	atomik dağılım	koordinasyon sayısı
Alüminyum	2,96	10-11	2,86	12
Çinko	2,94	11	2,65	6
			2,94	6
Kadmiyum	3,06	8	2,97	6
			3,30	6
Altın	2,86	11	2,88	12

^a Veriler Vineyard ⁵'dan özetlenmiştir.

1.1.5 Taşınım özellikleri

Bütünlük için sıvı metaldeki taşınım fenomenini ve özellikle bunların önemli özelliği olan düşük kesme gerilimi direncini göz önüne almalıyız. Elbette tatmin edici bir teori bu özellikleri de ele almalıdır. Doğrusunu söylemek gerekirse katılaşma prosesleriyle ilgili olduğu derece de ana düşünce yayılım ve akışkanlığa yöneltilmelidir. Bununla beraber bu özellikler sıvının tabiatından gelen özelliklerdir. Katılaşma sırasındaki etkili olayların ilk safhalarda belirli etkileri yoktur. Yayınma, faz büyümesinde çözünenin yeniden dağılımında çok önemlidir. Döküm prosesi bir bütün halinde düşünüldüğünde akışkanlığın büyük bir önemi vardır. Bütün bu faktörler ileriki bölümlerde detaylı olarak incelenecektir. Bu arada sıvı metallerin taşınım özelliklerinin tüm işlemleri için referans Pryde¹⁰ ve March¹¹'e başvurulabilir.

1.2 SIVI YAPININ TEORİLERİ

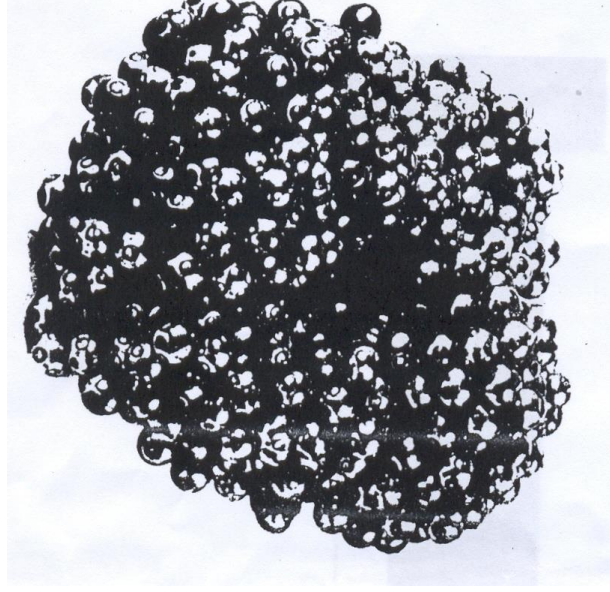
Önceden de belirtildiği gibi sıvı yapının teorileri sıvıyı yoğun gaz olarak düşünen teoriler, düzensiz katı olarak düşünen teoriler ve geometrik teoriler olarak ayrılabilir.

1.2.1 Yoğunlaşma teorisi

Bu teoriler gazların kinetik teorisinden ve van der Waals eşitliği gibi eşitliklerin modifiye edilmesinden kaynaklanmaktadır. Yoğun bir gazda birbirlerine çok yakın bileşenlerin atomlar arası veya moleküller arası kuvvetlerin sonuçlarının etkileri doğrulanmaya çalışılmaktadır. Kirkwood¹³'ün başladığı çalışmaları Born ve Green ¹² devam ettirerek sıvıların kinetik teorisi formülasyonu için bir dizi moleküler dağılım fonksiyonu geliştirmişlerdir. Formülasyon matematiksel olarak karmaşıktır bunun yanında pratik sonuçlara pek fazla yer vermemektedir.

1.2.2 Kafes teorileri

Tüm teoriler başlangıç noktası olarak kristal kafesi kullanırlar ve kusurları çeşitli yollarla gösterirler. Bir çok olasılık geliştirilmiştir konuyla en çok ilgisi olanlar şunlardır:



Şekil 1.3 Rasgele sıkı paketlenmiş kürelerin yığını

- (a) Hücre teorisine ^{14,15} göre ergime bir düzen düzensizlik reaksiyonudur ve atomlar kafes bölgesi etrafında bulunmaya devam ederek raslantısal ve bağımsız titreşim hareketi yapmaktadır.
- (b) Boşluk veya serbest hacim ^{16,17} teorisinde ise sıvı çok sayıda boşluk içeren sahte bir kafes gibi düşünülmüştür.
- (c) Anlamli yapılar teorisine ¹⁸ göre de sıvı hal birbirinden ayrılmış kristale benzer ve gaze benzer bileşenler içermektedir.

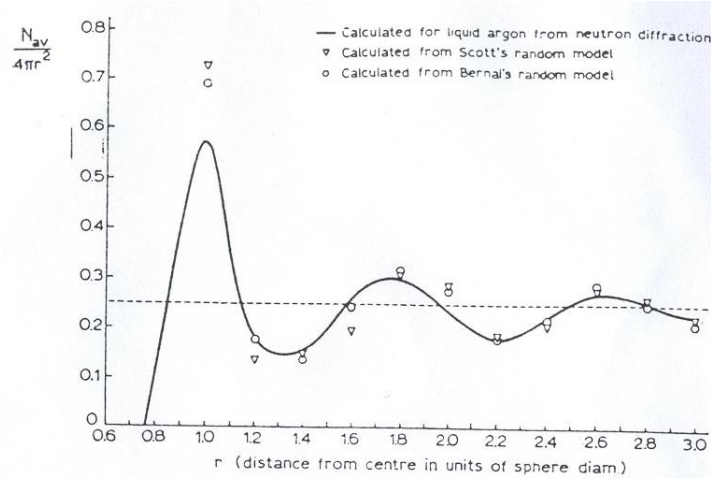
Bu farklı yaklaşımlardan bir çok etkili sonuç çıkmıştır ama teoriler zarar görmektedir çünkü temelleri sıvıda bulunmayan uzun mesafeli düzen gerektiren kafes yapılarına dayanmaktadır. Örnek olarak kafes teorileri ergime sonucu entropi değişimini olduğundan daha az vermektedir. Bu da uzun mesafeli düzenin muhafaza edilmesinin bir sonucudur.

1.2.3 Geometrik teoriler

Bu durumun genel konsepti sıvının bir atom veya molekül yığını olmasıdır. Bernal^{19,20} ve Bernal ile King ²¹ sıkı paket küre yığınlarını modeller kullanarak oluşturmuşlardır. Genel hipotezden takip edilen metoda göre sıvı homojen, yapışık (koherent), düzensiz atomlar veya moleküller topluluğudur ve kristalin bölgeler veya başka atom barındıracak kadar büyük boşluklar içermez. Yaklaşım kısmen başarılı olmuştur. Elde edilen radyal dağılım fonksiyonu basit monoatomik sıvı ile yapılan deneysel ölçümlerle uyum içindedir. Benzer ölçümler Scott²² tarafından yapılmış ve aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bernal ve Scott'un elde ettiği veriler şekil 1.4'de görülmektedir. Model matematiksel olarak geliştirilmemiş olmasına rağmen bu yönde de bazı teşebbüslerde bulunulmuştur.

Bu model çalışmalarında yapılan ilginç bir gözlem sahte çekirdek olarak adlandırılan yüksek yoğunluklu bölgelerin varlığıdır. Sıvıdan katıya dönüşümde çekirdeklenme prosesinin kristale benzer bölgelerin (embriyo) ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği önceden kabul edilmiştir. Bu sahte çekirdekler veya kristale benzer bileşenler bu önceden kabul edilen duruma uymaktadır.

Şu çok açıktır ki bölüm 1.1'deki deneysel gözlemleri izah eden farklı teorik yaklaşımlar öncesinde daha alınması gereken çok yol vardır. Bazı başarılar elde edilmiştir. Daha fazlası, yaklaşımlar düzenli ve eş güdümlü oldukça elde edilecektir.



Şekil 1.4 Raslantısal sıkı paket eş kürelerin radyal dağılımı. N_{av} çapları 0-2 arasında olan kürelerin ortalama sayısı

2. BÖLÜM : ÇEKİRDEKLENME

Çekirdeklenme çevresinden belirli sınırlarla ayrılmış yeni bir fazın oluşumu olarak tanımlanabilir. Katılaşma esnasında sıvı içerisinde katı çekirdek teşekkül eder ve tüm hacim katılaşmaya kadar büyür. Bu arada itici kuvvetin mevcudiyeti kararlı ve kararsız bir pozisyondan diğer bir pozisyona geçişe neden olur. Sistemin serbest enerjisindeki düşüş (itici kuvvet) transformasyonun gerçekleşmesini sağlar. İtici kuvvetin varlığı gereklidir, ancak yeterli değildir. Transformasyonun gerçekleşip, gerçekleşmeyeceğini kinetik faktörler tayin eder. İlk olarak transformasyon başlayamaz mı sorusunu sormamız gerekir. Bu çekirdeklenmenin problemi ve bu bölümde ele alınmıştır. İkinci olarak çekirdeklenmeden sonraki husus transformasyonun devam etmesidir ve bu büyümenin incelenmesini gerektirir ve üçüncü bölümde ele alınacaktır. Değişik çekirdeklenme proseslerini incelemekten önce itici kuvvetin doğasını incelemek gerekir.

Termodinamik İrdeleme

Mikroyapının gelişimi düşünüldüğü zaman biz heterojen denge ile ilgileniriz. (birden fazla fazı ilgilendiren / içeren denge). Bir fazın serbest enerjisi

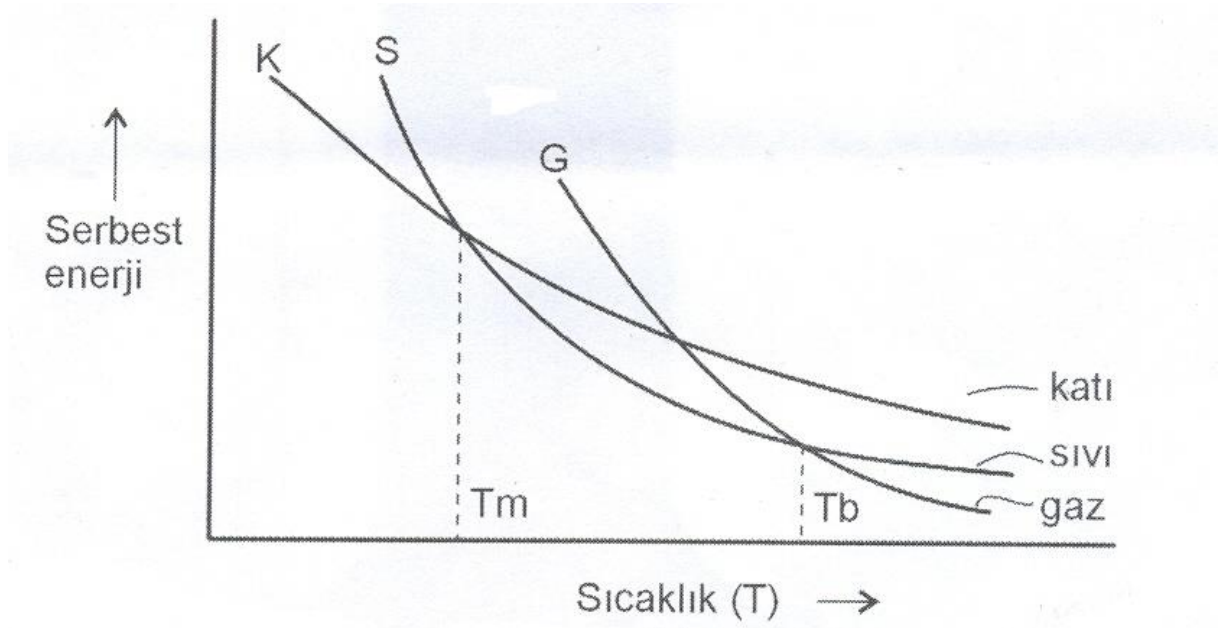
$$G = H - TS \quad \dots\dots\dots 2.1$$

Burada H entalpi , T mutlak sıcaklık ve S entropidir.

Metalurjik sistemlerin çoğu için, basıncın sabit olduğu kabul edilebilir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p=sbt} = -S \quad \text{Bu nedenle serbest enerji artan sıcaklıkla birlikte azalır.}$$

Değişik saf metal fazlarının serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki şekilde şematik olarak verilmiştir.



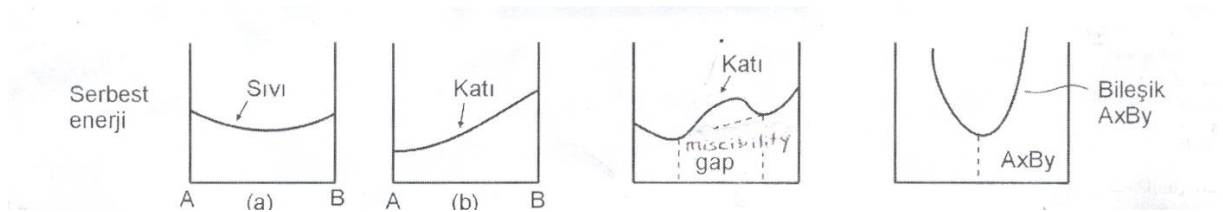
Şekil.2.1. Metalik fazların sıcaklıkla birlikte serbest enerjilerinin değişimi.

Sabit sıcaklıkta bir fazdan diğerine transformasyonda serbest enerjideki değişim

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ile verilir.

İki faz arasında denge halinde $\Delta G = 0$ olur.

Diğer sıcaklıklarda denge fazı serbest enerjisi minimum olandır; serbest enerjiler arasındaki fark ΔG , dönüşüm için itici kuvveti oluşturur. Bileşen fazların(saf metal) serbest enerji eğrileri sıcaklık değişimi ile birlikte nispi olarak değişir. Belirli bir kompozisyon için denge fazı veya fazları bu sıcaklıkta toplam serbest enerjisi minimum olanlardır. Bileşen fazların dönüşümden önceki ve sonraki serbest enerjileri arasındaki fark itici kuvvettir. Birçok durumda nihai denge haline ulaşamaz ve sistem yarı karalı denge halinde kalır.



Şekil.2.2. Değişik ikili alaşımlar için serbest enerji kompozisyon diyagramları

a-sıvı b-katı c-miscibility aralıklı katı d-bir intermetalik bileşim

Sıvıdan katıya dönüşüm için hacimsel serbest enerjideki değişim(ΔG_V)

$\Delta G_V = G_L - G_S$ şeklindedir. G_L ve G_S sırasıyla sıvının ve katının serbest enerjileridir.

Eşitlik 2.1.den

$$\Delta G_v = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S) \quad \text{Birimler } H : \text{cal/mol} \quad S : \text{cal/mol/}^\circ\text{K}$$

Eğer entalpi ve entropi değişimlerinin sıcaklığa bağımlılıkları küçük miktarda olduğu kabul edilirse

$H_L - H_S = L_m$ yazılabilir. L_m ergime gizli ısıdır. Denge ergime noktasında $\Delta G = 0$ dır. $T = T_m$ de ergime entropisi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$S_L - S_S = \frac{L_m}{T_m} \rightarrow \Delta G_v = L_m - \frac{TL_m}{T_m} \rightarrow \Delta G_v = L_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \Rightarrow L_m \left(\frac{T_m - T}{T_m}\right) = \frac{L_m \cdot \Delta T}{T_m}$$

bu eşitlikte ΔT , denge ergime noktası (T_m) ve dönüşüm sıcaklığı (T) arasındaki farktır ve altsoğuma olarak adlandırılmaktadır.

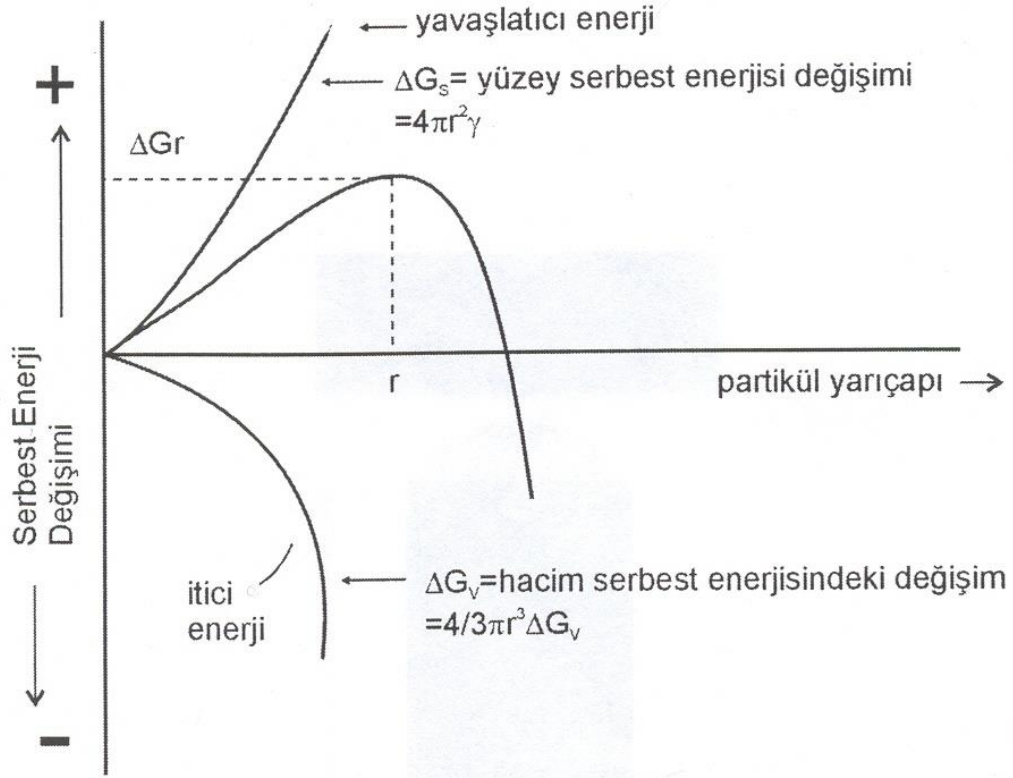
2.1 HOMOJEN ÇEKİRDEKLENME

Homojen çekirdeklenme sıvı fazda metalin kendi kendine çekirdeği oluşturmak için atom sağlaması ile oluşur. Saf bir metal denge katılaşma sıcaklığının altına yeterli derecede soğutulduğu zaman , çok sayıda çekirdek yavaşça hareket eden ve birbiriyle bağlanan atomlar tarafından meydana getirilir. Homojen çekirdeklenme yüzlerce dereceye varan alt soğutmaları gerektirir. Bir çekirdeğin kararlı olabilmesi ve nihai bir kristal(tane) şekline dönüşebilmesi için mutlak suretle bir kritik boyuta ulaşması gerekir. Kritik boydan küçük birbiriyle bağlanmış atomların salkımı embriyo olarak nitelendirilir. Kritik çapı aşması halinde ise çekirdek olarak isimlendirilir. Atomların hareketliliği nedeniyle embriyolar kararsızdır ve sürekli olarak oluşurlar ve tekrar çözünürler.

Katılaşmakta olan saf bir metalin homojen çekirdeklenmesinde iki tip enerji söz konusudur:

- 1.Hacim serbest enerjisi (sıvıdan katıya dönüşün sırasında salıverilen)
- 2.Yüzey enerjisi(katılaşan partiküllerin katı yüzeyini oluşturmak için gerekli)

Kurşun gibi bir sıvı metal katılaşma noktasının altına soğutulduğu zaman, sıvıdan katıya dönüşüm için gerekli itici kuvvet sıvı ile katı fazların hacim serbest enerjileri arasındaki farka eşdeğerdir. Küre formundaki bir partikülün oluşumuyla hacimdeki değişim $\frac{4}{3} \pi r^3$ ifadesi ile belirtilir. Embriyo veya çekirdekcik çapı ile hacim serbest enerjisindeki değişim aşağıdaki diyağramda gösterilmiştir.



Şekil.2.3. Sıvıda, küresel bir katı embriyonun oluşumu ile birlikte serbest enerji değişimi.

Ancak embriyo ve çekirdeklerin oluşumunu önleyici bir karşıt enerji de vardır. Bu enerji partiküllerin (çekirdeklerin) yüzeylerini oluşturmak için gerekli enerjidir. Küresel partiküllerinin yüzeylerini oluşturmak için gerekli enerji partiküllerinin spesifik yüzey enerjisi (γ) ile kürenin yüzey alanının ($4\pi r^2$) çarpımına eşittir.

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

ΔG_T = Toplam serbest enerji değişimi.

r = Çekirdeğin veya embriyonun yarıçapı.

ΔG_v = Hacim serbest enerjisi.

γ = Spesifik yüzey serbest enerjisi.

Ergime noktasının üzerinde ΔG pozitif altında ise negatiftir. Ergime noktasının üzerinde oluşacak herhangi bir embriyo hemen ergir. Öte yandan ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda ve embriyonun kritik çapa erişmesi halinde (yani $\partial(\Delta G) / \partial r = 0$) büyüme ya da yeniden çözünme olasılığı birbirine eşittir.

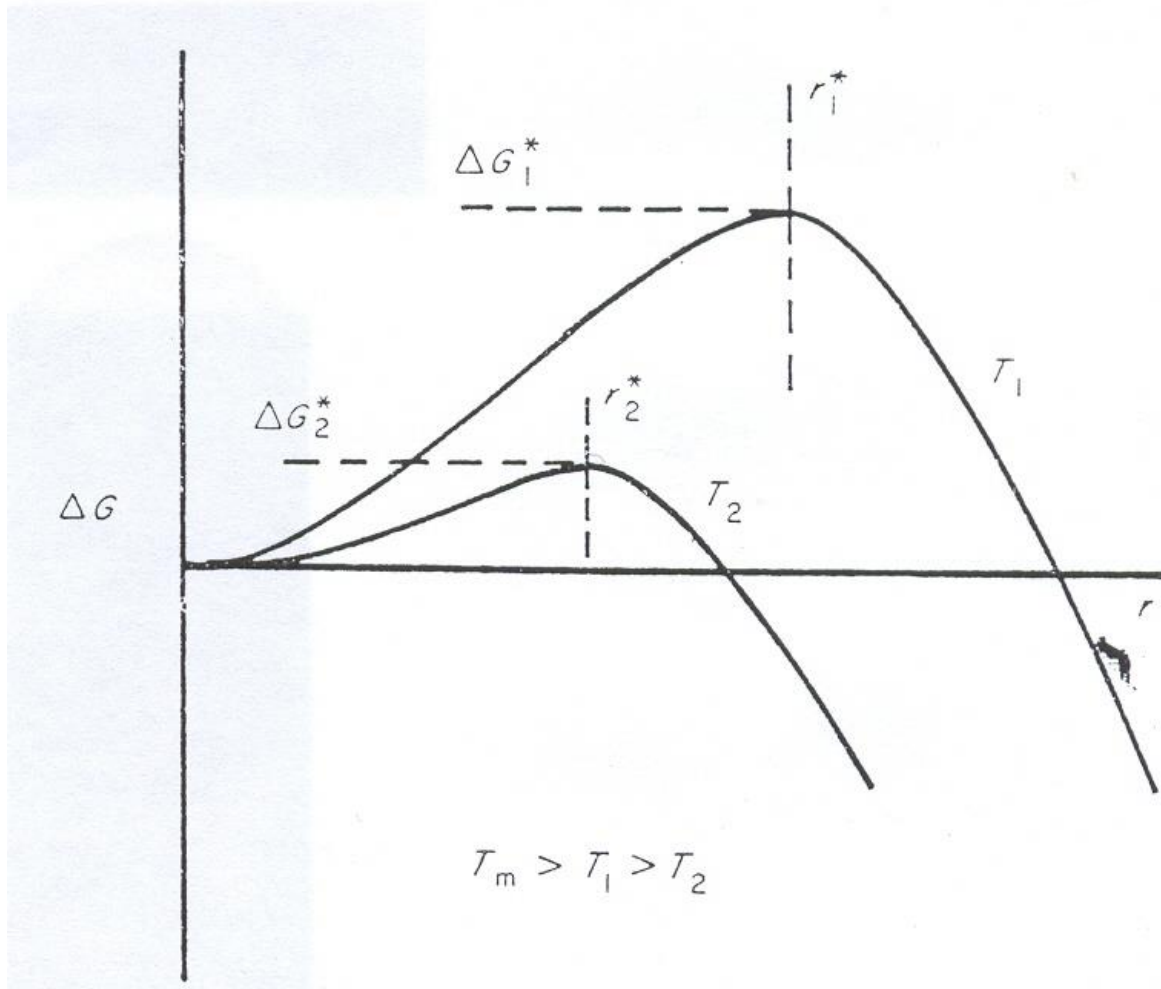
Yukarıda eşitliğin diferansiyeli (türevi) alınırsa

$$r^* = \frac{2\gamma_{LC}}{\Delta G_v} \quad \text{bulunur}$$

$$\left(\Delta G_v = \frac{L_m \Delta T}{T_m} \right) \quad \text{yerine konursa}$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{LC} T_m}{L_m \Delta T} \quad 2.4 \quad \text{ve çekirdeklenme işi} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{LC}^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \quad 2.5$$

ΔG^* , çekirdeklenme işi olarak adlandırılmaktadır. ΔG_v , sıcaklık azaldıkça lineer olarak artar, kritik yarıçap ve çekirdeklenme işi hızlı bir şekilde düşer. (Şekil 2.4.)



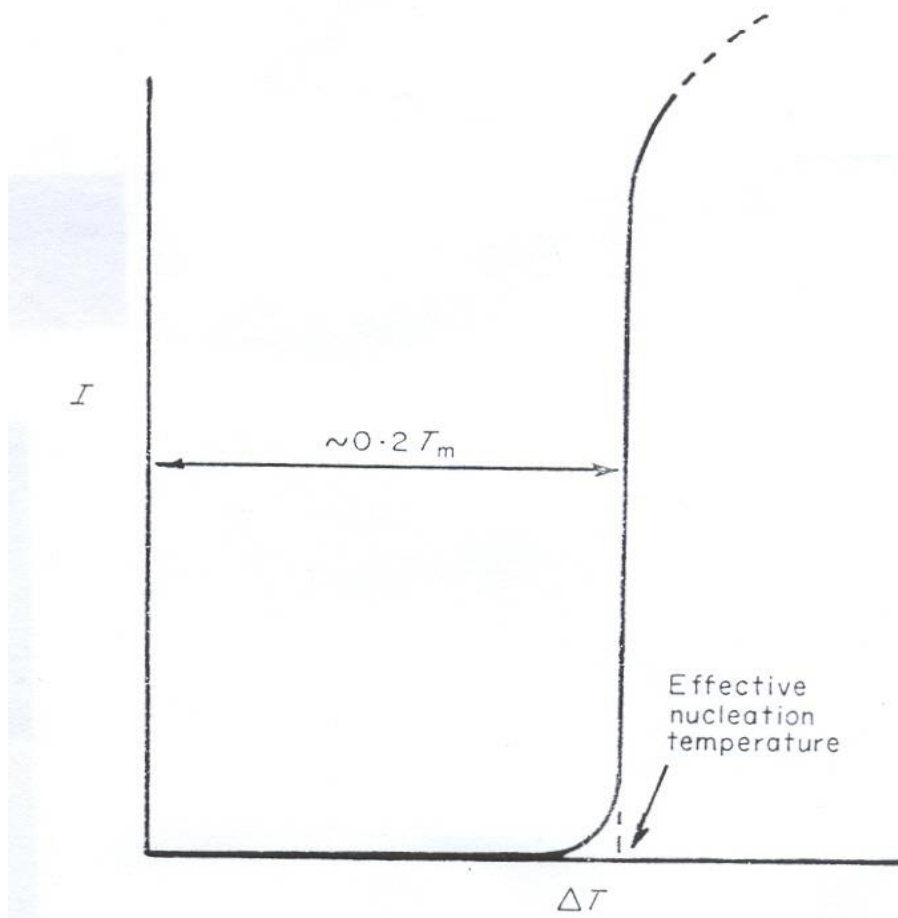
Şekil.2.4.Sıcaklığın kritik yarıçap ve çekirdeklenme işine etkisi

Çekirdeklenme Hızı

Çekirdeklenme hızı, I aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$I = K \exp \left(-(\Delta G^* + \Delta G_A) / kT \right)$$

Burada ΔG^* çekirdeklenme işi (çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerjideki maksimum dalgalanma), K bir sabit, ΔG_A fazları birbirinden ayıran sınır boyunca difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi ve k Boltzman sabitidir. Bu nedenle çekirdeklenme hızı, gerekli enerji dalgalanmasına sahip olma ihtimali ve embriyonik çekirdekçiğe atomun kendisini ilave etme ihtimallerinin bir kombinezasyonudur.



Şekil 2.5 Çekirdeklenme hızının alt soğumaya bağımlılığı.

K sabiti, Turnbull ve Fisher tarafından mutlak reaksiyon hızı teorisi kullanılarak bulunmuştur. Bu işlem takribi çekirdeklenme hızını vermektedir.

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\gamma_{LC}^3 T_m^3}{3L_m^2 (\Delta T)^2 kt}\right] \quad 2.6$$

Burada N toplam atom sayısı ve h Planck sabitidir. Bu eşitlikte ΔG^* yerine eşitlik 2.5.deki değeri yerleştirilmiştir. Şekil.2.6 çekirdeklenme hızının altsoğuma ΔT ye aşırı duyarlı olduğunu göstermektedir. Çekirdeklenme hızı aynı zamanda incelenen sistemin büyüklüğüne de bağlıdır (parça boyutu arttıkça çekirdeklenme hızı düşer).

Şekil.2.5.de görüldüğü gibi çekirdeklenme hızının ani bir şekilde arttığı bir sıcaklık mevcuttur. Eşitlikteki terimlerin yerine kabul edilebilir değerlerin konulması halinde, sıvı içinde bir katının homojen çekirdeklenmesi için alt soğumanın $0,2 T_m$ olması gerektiği anlaşılmaktadır.

<i>Metal</i>	<i>Melting point, T_m(°K)</i>	<i>Undercooling, ΔT (°C)</i>	<i>T/T_m</i>
Mercury	234.3	58	0.287
Gallium	303	76	0.250
Tin	505.7	105	0.208
Bismuth	544	90	0.166
Lead	600.7	80	0.133
Antimony	903	135	0.150
Aluminium	931.7	130	0.140
Germanium	1 231.7	227	0.184
Silver	1 233.7	227	0.184
Gold	1 336	230	0.172
Copper	1 356	236	0.174
Manganese	1 493	308	0.206
Nickel	1 725	319	0.185
Cobalt	1 763	330	0.187
Iron	1 803	295	0.164
Palladium	1 828	332	0.182
Platinum	2 043	370	0.181

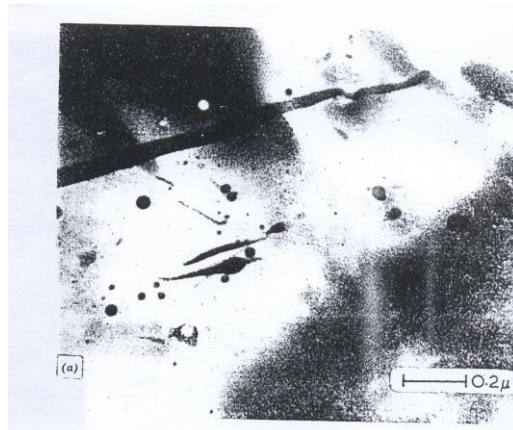
Tablo 2.1-Küçük metal damlaları için alt soğuma değerleri

Bu değerler, çoğu metal için deneysel olarak doğrulanmıştır. Turnbull'un yaptığı deneylerde Tablo 2.1'de sunulduğu üzere deneysel altsoğumaların $0.2 T_m$ civarında olduğu belirlenmiştir. Sözü edilen altsoğuma değerlerinde kritik yarıçap 10^{-7} cm civarındadır ve çekirdekçik muhtemelen 200 atom içermektedir.

Alaşımlarda homojen çekirdeklenme karmaşık bir prosestir, çünkü faz diyağramında katı çekirdekçik ve farklı sıvı kompozisyonları arasında bir dengenin bulunmasını gerektirir. Bu durumda, sıvıdaki difüzyon prosesleri önemli bir rol oynar. Halen bu işlem için teorik bir açıklama yoktur. Ancak, Cu-Ni alaşımlarında yapılan deneysel gözlemler homojen çekirdeklenme için gerekli altsoğuma ergime sıcaklığının yaklaşık 0.2 'sine eşittir.

Çekirdeklenme hızı eşitliğine göre, çok yüksek altsoğuma değerlerinde, atomların hareket kabiliyetindeki azalmadan dolayı çekirdeklenme hızında bir düşme gözlenir. Bu nedenle, şekil 2.5'deki eğri, bir maksimuma gider. (Diğer bir ifadeyle I, bir ΔT değerinde bir maksimum yapar.) Çoğu metalik sistemde, sürüsel (copious : bol) çekirdeklenmenin olduğu sıcaklık aralığından çekirdeklenmeyi önleyecek hızda geçmek veya soğutmak mümkün değildir. Saf sıvı metallerde, 10^6 °C/s gibi soğutma hızları, çekirdeklenmeyi önlemede başarısız olmuştur. Çekirdeklenme prosesinin bir parçası olarak, çözünenin yeniden dağılımının gerçekteştiği ikili alaşımlarda, hızlı su verme tekniklerinin uygulanması ile bazı amorf katılar elde edilmiştir.

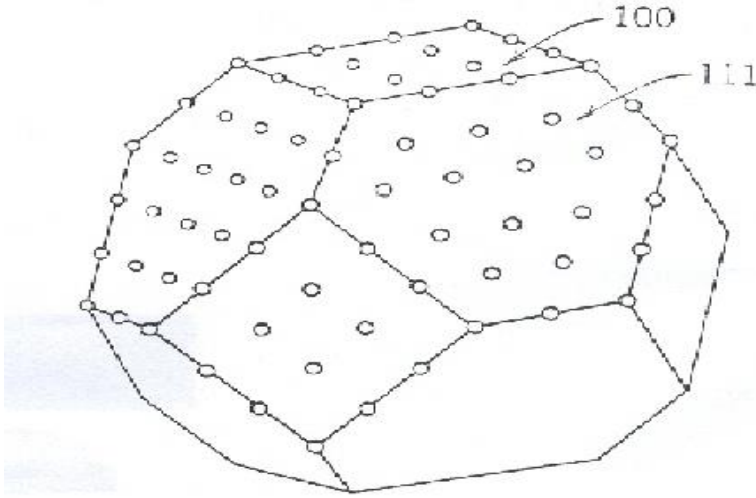
Amorf katıların oluşumu, kütsel difüzyon ve atomların sıvıdan katıya transfer olması ile ilişkili iki eksponansiyel (üstel) faktörün kombine etkisinin bir sonucudur. Tekrar ısıtmayla birlikte kristal yapıya geçiş, şekil 2.6 'da gösterildiği gibi hızlı bir şekilde olur. Teorik incelemelerde çekirdeğin kürsel olduğu varsayımı yapılmıştır. Chalmers tarafından önerilen daha gerçekçi bir çekirdek şekli şekil 2.7'de gösterilmiş ve çekirdek yüksek yoğunluklu düzlemlerle çevrili bir haldedir. Heterojen çekirdeklenmeyi incelemeden önce, sıvının yapısının homojen çekirdeklenmeyi nasıl etkilediğini sorgulamak ilginçtir. Sıvının yapısı ilk olarak ΔG^* aracılığıyla çekirdeklenme hızını etkiler, çünkü bu terim hacimsel serbest enerji değişimini içerir. Eğer sıvıda salkımlanma olursa, bu çekirdeklenmeye yardım eder. Oriani ve Sundquist çoğu metalde 10°C 'den daha yüksek altsoğumaların sıvı yapı düzenine girerken embriyo oluşumunu teşvik ettiğini hesaplamıştır. Sıvının difüzyon terimi, ΔG_A ve sıvı kristal arayüzey enerjisi γ_{LC} üzerinde direkt bir etkiye sahiptir.



Şekil 2.6 (a) Bazı özel hallerde, çekirdeklenmenin erken aşamaları ve büyümenin çözünenin yeniden dağılımının söz konusu olmadığı şekilde oluştuğunu gösteren bazı kanıtlar vardır (difüzyon etkili değildir, çok hızlı katılaşma). Hızlı katılaştırılan Tellurium-Germenyum alaşımının elektron mikrokobu resmi, amorf yapı.



Şekil 2.6(b) Tekrar ısıtma sonrası dendritlerin oluşumu açıkça görülebilmektedir.



Şekil 2.7 Kübik metalin kritik çekirdekçiğinin muhtemel yapısı

2.2 HETEROJEN ÇEKİRDEKLENME

Pratikte, sıvıdaki çekirdeklenme olaylarının çoğunluğu homojen çekirdeklenme teorilerinin tahmin ettiği altoğuma oranlarının çok altındaki altoğumalarda gerçekleşir. Örneğin çoğu metalin çekirdeklenmesi için gerekli alt soğuma $0,2 T_m$ (220°C) olarak umulmasına rağmen, deneysel olarak çekirdeklenmenin onlarla ifade edilen sıcaklık düşüşlerinde olduğu bulunmuştur. Bu farklılığın ana nedeni sıvı ile temas halinde bulunan uygun bir yüzeyin mevcudiyetidir. Çekirdeklenme, sıvının içinde bulunduğu kabın yüzeyinde ve partiküllerin üzerinde oluşabilir. Heterojen çekirdeklenmede kritik faktör temas açısıdır (çekirdekleyici ile çekirdek arasındaki).

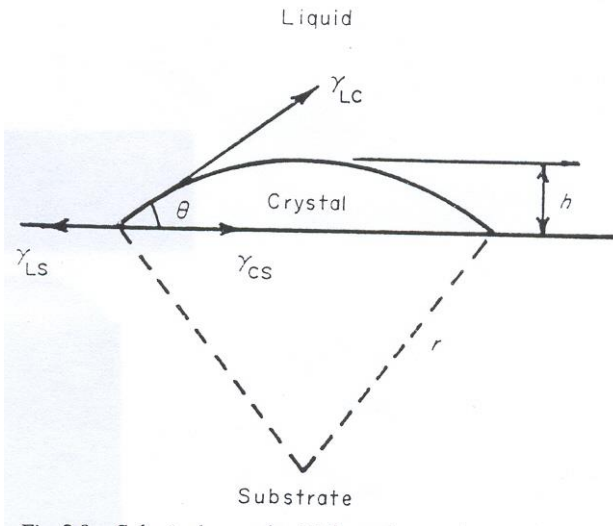
Küresel bir yarım kap veya şapka için hacim ve yüzey alanındaki değişim

$$\text{Hacim} = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r) = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

$$\text{Yüzey} = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

Denge koşullarında, temas açısı θ , sıvı-kristal arayüzeyi γ_{LC} , kristal-alt yapı arayüzeyi γ_{CS} ve sıvı-alt yapı arayüzeyi γ_{LS} yüzey enerjilerinin fonksiyonudur.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{CS}}{\gamma_{LC}} \quad 2.7.$$



Homojen çekirdeklenmenin prosedürünü uygularsak;

$$\Delta G = \gamma_{LC} \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) + \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \Delta G_v + (\gamma_{CS} - \gamma_{SL}) \pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

Son terim altlığın sıvı yerine kristal ile temas etmesinden kaynaklanan enerji değişiminin bir sonucudur. $\partial(\Delta G) / \partial r = 0$ için eşitliğin diferansiyeli alınırsa

$$r^* = \frac{2\gamma_{LC}}{\Delta G_v}$$

$$\text{Çekirdeklenme işi} \quad \Delta G^* = \frac{4\pi\gamma_{LC}^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3\Delta G_v^2} \quad \text{bulunabilir.}$$

Bu değer homojen çekirdeklenme için elde edilen değerden aşağıdaki faktör kadar farklıdır.

$$\frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$\theta=180^\circ$ olması halinde heterojen çekirdeklenme için gerekli enerji, homojen çekirdeklenme için gerekli olana eşittir. Ancak $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ olması halinde çekirdeklenmenin heterojen çekirdeklenme ile oluşumu daha muhtemel prosestir.

Islatma açısı (temas açısı)'nın küçük olduğu sistemlerde çekirdeklenmeye engel küçüktür ve bu pratikte gözlenen düşük altsoğumaları doğrulamaktadır.

Çekirdeklenme teorisi disk şekilli şapka gibi farklı çekirdek şekli için modifiye edilebilir ve bu sonucu (çekirdeklenme işi, kritik yarıçap, ve çekirdeklenme hızı I) fazla değiştirmez. Eğer altlık eğri ise ya da çekirdek yüzeydeki çukurlarda oluşursa çekirdeklenme önündeki engel daha da azalır.

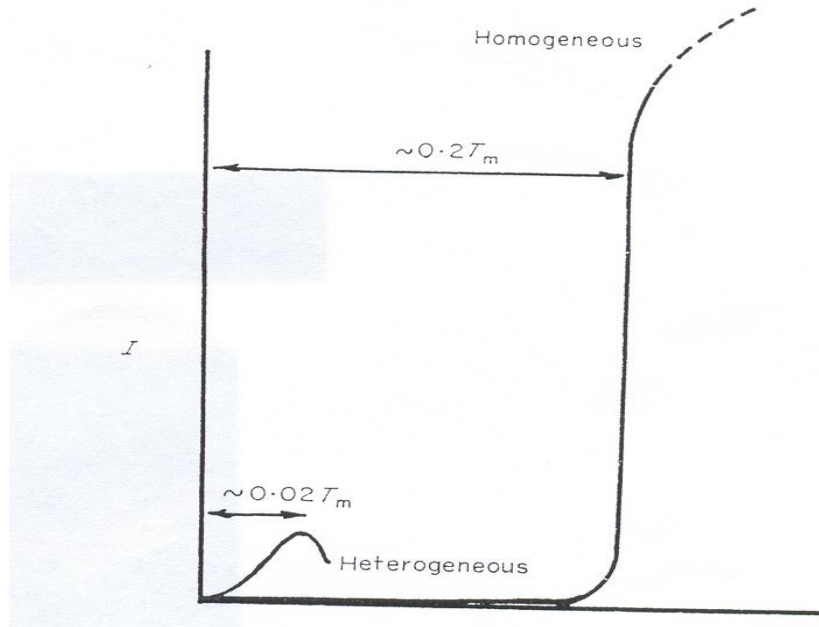
Düşük ıslatma açıları için kristal-altlık arayüzeyi, sıvı-altlık arayüzeyinden daha az enerjiye sahip olmalıdır. Bunun böyle olması gerektiğine dair birçok teorem önerilmiştir. Turnbull ve Vonegut heterojen çekirdeklenme için gerekli altsoğumanın arayüzeydeki altlık ve kristal çekirdekciğin kafesleri arasındaki uyumsuzlukla ilişkili olduğuna dair bir öneride bulunmuşlardır. Daha sonra bu öneri Sundquist ve Mandolfo tarafından sorgulanmış ve bulguları çekirdeklenme prosesinin daha karmaşık olduğunu göstermektedir (çekirdekleyici ajanlara bakınız).

Heterojen çekirdeklenme için gerekli enerji değişimi (dalgalanma : fluctiation) ΔG^* , homojen çekirdeklenme için gerekli olandan daha düşüktür ve homojen çekirdeklenmedekine benzer çekirdeklenme hızı ifadesi elde etmek mümkündür. Daha düşük ΔG^* değerleri daha düşük altsoğumalarda daha yüksek çekirdeklenme hızlarını ve bu nedenle çekirdeklenme hızında düşük değerlerden yüksek değerlere geçişi daha az keskin bir geçişle sağlar (şekil 2.9). Dahası, heterojen çekirdeklenme prosesi uygun çekirdeklenme yerlerinin bulunabilirliğine bağlı olduğundan çekirdeklenme hızı bir maksimum değerden geçer ve daha yüksek altsoğumalarda bir minimum alt değere ulaşır. Bunun ana nedeni çekirdeklerin altlık üzerinde tabakasal olarak yayılarak yeni çekirdeklenmeler için gerekli olan yüzey alanını azaltmasıdır. Homojen çekirdeklenmede olduğu gibi sıvıdaki difüzyon, yüksek altsoğumalardaki

çekirdeklenme hızını azaltıcı bir sınırlayıcı faktör olarak etki etmez. Şekil 2.9 da iki çekirdeklenme şekli arasındaki farklar şematik olarak sunulmuştur.

Son zamanlarda dikkatler alaşım sistemlerindeki ve özellikle ötektik alaşımlardaki heterojen çekirdeklenme üzerine yöneltilmiştir. Ötektiklerde çekirdeklenme prosesinin genel özelliklerinin saf metallerdeki ile aynı olmasına rağmen yapının çekirdeklenme koşullarına sıkıca bağımlılığı bu sistemlerin önemli bir farklılığıdır (Tane boyutunun ötektik faz boyutundan bağımsız olarak tane küçültücülerle değiştirilmesi veya ötektik faz boyutunun matris tane boyutundan bağımsız olarak modifikasyon prosesi ile değiştirilebilmesi kastedilmektedir)

Yabancı atom kaynağının sınırlayıcı etkide bulunduğu seyreltik çözeltilerden büyüme örneği gibi bazı hallerde, büyüyen vida dislokasyonları, tane sınırları ve basamaklardan oluşan yüzey hataları heterojen çekirdeklenme için tercihli yerleri oluştururlar. Takibi büyüme yapısı bu çekirdeklenme modlarının etkilerini yansıtır.



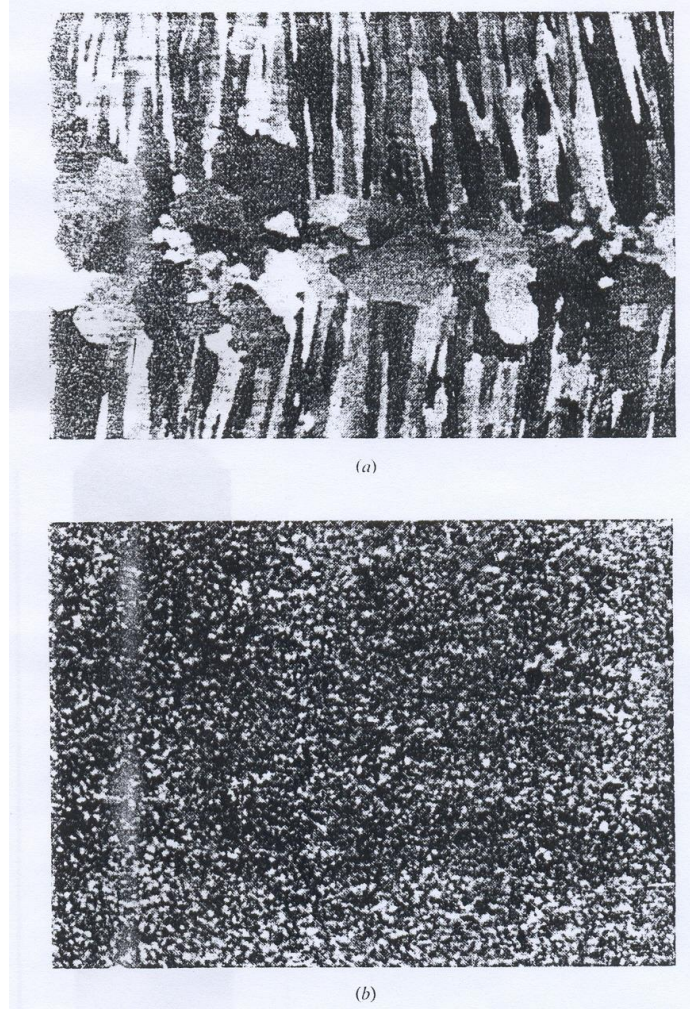
Şekil 2.9 Heterojen ve homojen çekirdeklenme prosesleri için altsoğuma ile birlikte nisbi çekirdeklenme hızları.

2.3 ÇEKİRDEKLEYİCİ AJANLAR

Şimdiye kadar dış ajanlar tarafından etkilenmeyen homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi inceledik. Pratikte dökümün en önemli teknik yönü çekirdeklenmenin kontrolüdür. Döküm sırasında oluşan ortalama tane boyutu, boyut dağılımı ve segregasyon dökümlerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Çoğunlukla bunların kontrolü çekirdekleyicilerle (inokulasyon) sağlanır. Heterojen çekirdeklenmenin oluşumu ve çekirdekleyici verimliliği ile ilişkisi Chadwick tarafından incelenmiştir. Daha önce (homojen ve heterojen çekirdeklenmede) değinildiği gibi çekirdekleyicilik potansiyeli kuvvetli bir şekilde temas açısına bağlıdır. (Şekil 2.8). Kolay çekirdeklenme için düşük temas açıları gereklidir. Kimyasal özellikler (bağ tipi ve kuvveti) aynı olduğu zaman kafes parametreleri arasındaki fark önemli hale gelir. Kafes uyumsuzluğu aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\delta = \Delta a / a$$

burada “a” çekirdeklenen kristalin kafes parametresidir. Δa kristal ve altlığın kafes parametreleri arasındaki farktır. Tablo2.2 de sıvıdan alüminyumun heterojen çekirdeklenmesi için gerekli bilgiler verilmiştir. Tablodaki bilgiler, kimyasal parametrelerin daha önceden tahmin edildiğinden daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Metallerin çoğu için etkin çekirdekleyiciler deneme yanılma yoluyla bulunmuştur. Cibula, Reynolds, Tottle, Hall ve Jackson etkin inokülasyon (tane küçültme) pratikleri geliştirmişlerdir.



Şekil 2.10 (a) %18 Cr-%12 Ni çeliğinin normal kaba tane yapısı; (b) Aynı çeliğin tane küçültücü (inokülasyon) ilavesi ile elde edilen yapısı.

2.4 DİNAMİK ÇEKİRDEKLENME

Şimdiye kadar statik koşullar altında çekirdeklenme incelenmiştir. Sadece sıcaklık ve potansiyel çekirdekleyici altlıkların etkileri ortaya konmuştur. Sıvı metalleri dinamik etkilere maruz bırakarak da çekirdeklenmeyi sağlamak mümkündür. Dinamik çekirdeklenme iki farklı şekilde gerçekleşebilir ve bunlar:

- i) mekanik kaynaklı ilk çekirdeklenme olgusu ve
- ii) normal anlamda çekirdeklenme olarak sayılamayacak kristal çoğalmasının sebep olduğu tane küçültme aksiyonu.

İkinci durum, var olan bir katının kırılması sonucu oluşur. Bu tane yapısının kontrolü amacıyla uygulanabilecek önemli bir araçtır ve 6. bölümde detaylı olarak ele alınacaktır.

Literatürde gerçek dinamik çekirdeklenme ile ilgili çok az güvenilir bilgi mevcuttur. Bir grup bilim adamı(Walker, Stahr, Frawley, Childs) normalde gerekenden daha küçük altsoğumalarda mekanik titreşimin nasıl çekirdeklenmeye sebep olabileceğini göstermişlerdir. Dinamik çekirdeklenmenin düşük altsoğumalarda teşekkül edişine dair çok değişik açıklamalar ve teoriler geliştirilmiştir olup bunlar akademik açıdan öneme sahiptir.

3. BÖLÜM : BÜYÜME

Çekirdeklenmeden sonra ele alınması gereken ilk adım büyümedir. Büyümenin daha iyi anlaşılabilmesi için katı ile sıvı arasındaki arayüzey yapısının incelenmesi gerekir. Arayüzeyin yapısı ve şekli, nihai katının mikroyapısal özelliklerini, katı içerisindeki hataların sayısını ve dağılımını etkilemektedir. Aynı zamanda bitişik sıvıdaki ısısal ve yapısal değişimler de arayüzey tarafından etkilenir ve bu etkileşim büyümede değişime neden olabilir. Bu etkilerin derecesi ve doğası tek fazlı ve çok fazlı metal ve alaşımların katılaşması bölümlerinde incelenecektir (Bölüm 4 ve 5).

3.1 ARAYÜZEYİN YAPISI

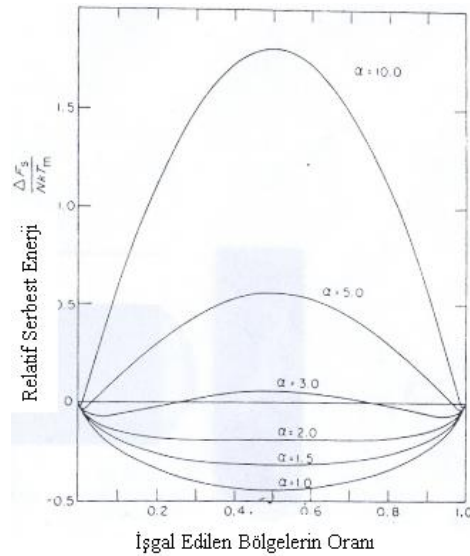
Arayüzey sıvı ile katı arasındaki sınır olarak tanımlanır. Kalınlığı ince ve düzenli olduğu zaman arayüzey “düz, geçiş çok sayıda atom tabakasından oluşuyorsa “kaba”, olarak nitelendirilir. Kristal arayüzeyi başlangıçta atomsal ölçekte düz kabul edilir. Yüzeyde atomların girebilme olasılığı olan tüm noktaların (N), x oranında bir kısmının gelişigüzel bir şekilde doldurulmasıyla oluşan serbest enerjideki (ΔF) değişim aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$\frac{\Delta F_s}{NkT_m} = \alpha \cdot x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (3.1)$$

Burada N arayüzeydeki olası atom yerleşim noktaları sayısı, k Boltzman sabiti, T_m denge ergime sıcaklığı ve x atomlarca işgal edilen noktaların oranıdır. α ise kristalin büyüme ya da arayüzey şeklini belirleyen bir parametre olup aşağıdaki formül kullanılarak belirlenebilir.

$$\alpha = \frac{L_m \xi}{kT_m} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte L_m ergime gizli ısıdır, ξ kristolografik bir faktördür. Kristalografik faktör kristalin düz yüzeyindeki veya bu yüzeye paralel herhangi bir atom tabakasındaki bir atomun, bu tabakada iken sahip olduğu toplam bağ enerjisinin, aynı atomun kristalin içindeyken sahip olduğu toplam bağ enerjisine oranıdır. (Ya da her iki durumdaki koordinasyon sayılarının oranı.) ξ daima birden küçüktür ve en sıkı paketlenmiş düzlemlerde değeri maksimumdur; bu düzlemlerde ξ değeri 0,5'e eşit ya da 0,5 'den büyüktür. α malzemeye ve kristalin büyüdüğü faza bağlıdır. Şekil 3.1'de çeşitli α değerleri için eşitlik 3.1 ifadesinin x'e göre aldığı değerler çizimle gösterilmiştir.



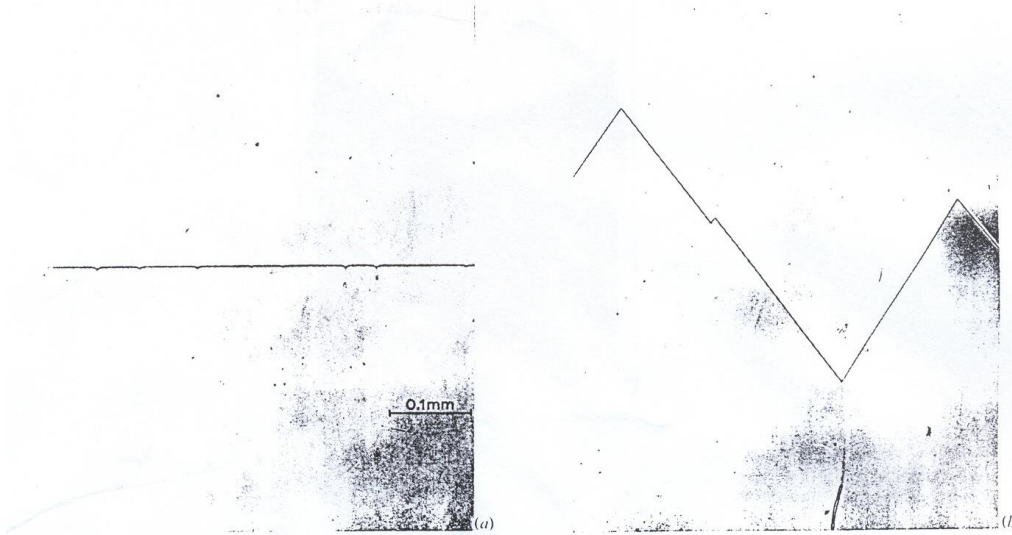
Şekil 3.1 Arayüzeyde işgal edilen noktaların oranının değişimi ile yüzey serbest enerjisinin nispi değişimi. α kristal yüzüne, kristal tipine ve kristalin büyüdüğü faza bağlıdır.

Bu şekilden iki farklı arayüzey tipinin olduğu anlaşılmaktadır. İlk olarak $\alpha \leq 2$ olduğu zaman, atomlar mevcut yerlerin yarısını doldurduğu durumlarda arayüzey minimum enerjiye sahip olur. Öte yandan $\alpha \geq 5$ olduğu zaman, birkaç tane noktanın işgal edildiği veya işgal edilmemiş birkaç noktanın bulunduğu durumlarda arayüzeyin nispi serbest enerjisi minimumdur. İlk tip arayüzey “kaba” ($\alpha \leq 2$) ve ikinci tip arayüzey “düz” veya “façetalı” ($\alpha \geq 5$) olarak sınıflandırılmıştır. Bir çok metalde $\alpha \leq 2$ ‘dir ve kaba bir arayüzeyle büyümeleri beklenir. İnorganik ve organik sıvılarda normalde $\alpha \geq 5$ dir ve büyüyen çekirdekler hızlı bir şekilde kristolografik yüzeylerle çevrelenir. Örneğin silisyum ve bizmut gibi küçük bir grup malzemede ise $\alpha = 2-5$ dir ve bunların davranış şekli daha karmaşıktır ve genellikle karışık büyüme gösterirler. Jackson’ın analizleri üzerinde dikkatle durulmalıdır, bu analizler yüzeyde işgal edilen bölgelerle nispi serbest enerji değişimi üzerinde durmaktadır.

Bununla beraber işlem, katılma sırasında arayüzeyi etkileyen faktörlerin anlaşılabilirliğini arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda bir çok metalik ve metalik olmayan malzeme katılma sırasında gözlemlenmiştir ve bunların bir çoğu Jackson’ın öngörülerıyla uyuma içindedir. Şekil 3.2’de farklı tipteki arayüzey örnekleri gösterilmiştir.

Jackson’ın teorisinde özellikle kinetik etkiler ve büyümenin anizotropisi gibi kristal yapının detaylarıyla ilgili yetersizlikler vardır.

Arayüzeyin yapısıyla büyümesi arasındaki ilişki problemine yönelik bir yaklaşımda Cahn tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşım arayüzeydeki yayınabilirliği ele almaktadır. Cahn yayınabilirliğin malzemeye ve taşınımın itici kuvvetine bağlı olduğunu belirtmiştir. İtici kuvvet ara yüzeydeki soğuma ile belirlenir. Sonuç olarak, düşük itici kuvvet durumunda ara yüzey farklı bölgelerden ibaret olur ve yayılma meydana gelir. Yüksek itici kuvvet durumunda ise ara yüzey yayılımı ile normaldir.



Şekil 3.2 a) Karbon tetrabromitte kaba düzlemsel yüzey ($\alpha \sim 1$). Ara yüzey üzerindeki küçük girintiler tane sınırlarının yerlerini belirtmektedir. b) Façetalı ara yüzey ($\alpha \sim 7$)

3.2 ARAYÜZEYİN BÜYÜMESİ

Bir kristalin büyüme hızı, atomların arayüzeye eklenme hızı ile arayüzeyden ayrılma hızları arasındaki farka bağlıdır. Değişik arayüzey ilerleme mekanizmalarının mevcudiyeti değişik arayüzey şekillerinin varlığına dayandırılabilir. Üç farklı arayüzey büyüme mekanizması mevcuttur.

- (i) normal büyüme mekanizması
- (ii) yüzeyde çekirdeklenme ile büyüme
- (iii) hatalar üzerinde büyüme

3.2.1 Normal Büyüme

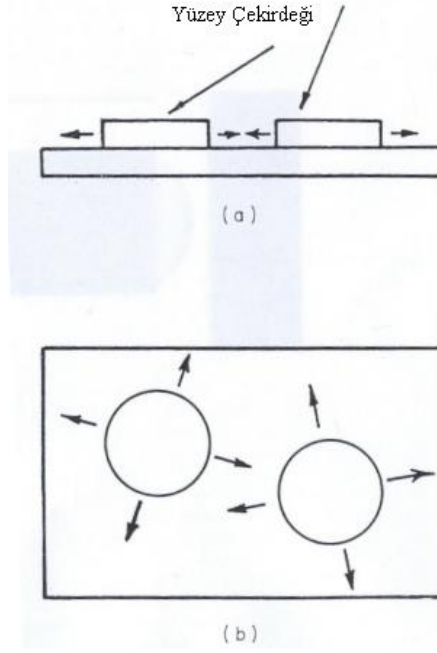
Bu tip büyümede arayüzeydeki bütün yerler eşittir ve arayüzeyin ilerlemesi atomların sürekli olarak gelişigüzel biçimde arayüzeye ilaveleri ile mümkündür. Ortalama büyüme hızı R altsoğuma ile orantılıdır.

$$R = \mu_1 \cdot \Delta T \quad \mu_1 = \text{sabit} \quad (3.3)$$

Normal büyümede büyüme hızları yüksektir ve yer eşitliği gereksinimi kaba bir arayüzey formuna olan ihtiyacı vurgulamaktadır. Bu mekanizmanın çoğu metale uygulanabileceği düşünülmektedir. μ_1 sabiti $\sim 1 \text{ cm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanabilir. Böylece düşük altsoğumalarda yüksek büyüme hızları beklenir. Bununla beraber, pratikte rastlanılan büyüme hızlarında ($\sim 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$) altsoğumalar ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu durum, normal büyüme teorisinin zor olduğunun deneysel doğrulamasını yapmaktadır. Hız kontrol mekanizması çoğunlukla gizili ısının uzaklaştırılma hızıyla bağlantılıdır. Kaba arayüzeyli malzemelerin ergime gizli ısıları da düşüktür ve hızlı büyümeler göreceli olarak kolayca sürdürülebilir.

3.2.2 Yüzeyde Çekirdeklenme ile Büyüme

Bu teoriye göre arayüzey düzdür ve büyüme disk şeklindeki yeni tabakaların homojen çekirdeklenmesiyle gerçekleşir. Yanal büyüme tabaka tamamlanıncaya kadar devam eder. Büyüme hızı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir. Bu durum şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 kristal yüzeyinde disk şeklinde çekirdek oluşumunun şematik gösterilişi. a) yüzeye paralel b) yüzeye dik görünüş

$$R = \mu_2 \cdot \exp(-b/\Delta T) \quad \mu_2, b = \text{sabitler} \quad (3.4)$$

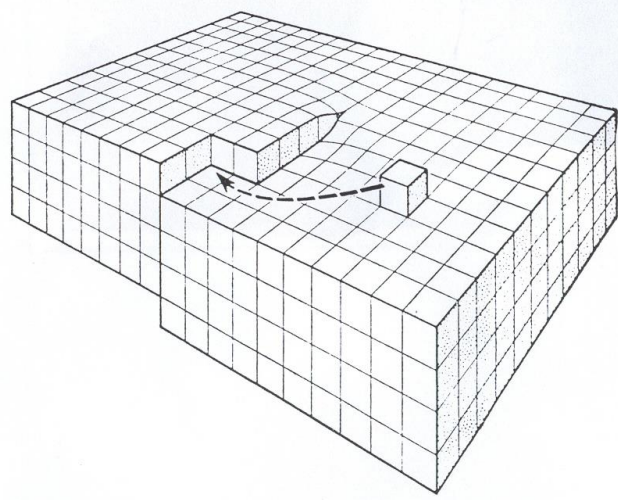
Düşük altoğumalarda büyüme hızları düşüktür ve bu mekanizmayı doğrulayan deliller son derece sınırlıdır.

3.2.3 Hatalar Üzerinde Büyüme

Buradaki varsayım atomların ilave edilebileceği sürekli büyüme basamaklarının olduğudur. Basamağın en basit formu kristolografik olarak düz bir arayüzeyde bir vida dislokasyonunun ortaya çıkmasıyla oluşur (Şekil 3.4).

$$R = \mu_3 \Delta T^2 \quad \mu_3 \text{ sabit} \quad (3.5)$$

Bu halde de büyüme hızları, büyüme yerlerinin (basamak) sınırlı (az) olması nedeniyle küçüktür. Metal olmayan maddelerin bu mekanizma ile düzgün büyüme gösterdikleri gözlenmiştir. Kristal büyümesi esnasında vida dislokasyonu üzerinde çöeltiden veya buhardan spiral büyüme yaygındır (Şekil 3.5)



Şekil 3.4 Normalden üst yüzeye devam eden bir vida dislokasyonu içeren bir kristalin şematik gösterilişi. Bu yüzey spiral bir rampadır ve atom eklenmesi ile ortadan kalkmaz.



Şekil 3.5 Buhardan büyüyen bir SiC kristalinde spiral büyüme

3.3 BÜYÜME HATALARI

Boşluklar ve dislokasyonlar gibi atomik ölçekli hatalar kristal büyümesi sırasında oluşmaktadır. Entropi artışına olan katkıları nedeniyle farklı formlardaki nokta hataları termodinamik olarak kararlıdır. Ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda katılardaki boşlukların denge konsantrasyonu 10^{-5} tir. Bunlar katılaşma sırasında oluşurlar, ancak katılaşma sonrasında aşırı doyma beklenmemelidir. Katıdaki denge konsantrasyonu sıcaklık düştükçe üstel olarak azalır ve hızlı soğuma katıda aşırı doymaya neden olur. Boşluk kaybolmalarının (sinks) (örneğin tane sınırlarında) olduğu durumlarda aşırı doyma derecesi azalacaktır.

Normal kristal büyümesi koşullarında aşırı doyma az olur ve kümelenme beklenmez. Eriyikten büyüyen kristallerde nokta hatalarının etkisi sınırlı olur.

Dislokasyonların varlığının belirgin etkileri olabilir. Bir çok faktör büyüme esnasında dislokasyon oluşumuna sebebiyet verebilir. Empürütelerin varlığında hücresel veya dentritik arayüzey oluşur ve iyi gelişmiş dislokasyon alt yapısı ortaya çıkar. Yabancı partiküllerde dislokasyon oluşumuna neden olur. Empirüteler ayrıca, silsileli yapı olarak bilinen dislokasyon dizilerinden oluşan alt sınırların ortaya çıkmasını sağlayabilir.

Dislokasyon yoğunluğu mekanik veya ısı gerilim ile artırılabilir. Genellikle dislokasyon yoğunluğu $10^7 \text{ cm} / \text{cm}^{-3}$ olmakla beraber çeşitli tedbirlerle düşük yoğunluklar ($10^2 \text{ cm} / \text{cm}^{-3}$) elde edilebilir ve silis gibi metalik olmayan malzemelerde ise dislokasyonlar tamamen ortadan kaldırılabilir.

4. BÖLÜM : TEK FAZLI METAL VE ALAŞIMLARIN KATILAŞMASI

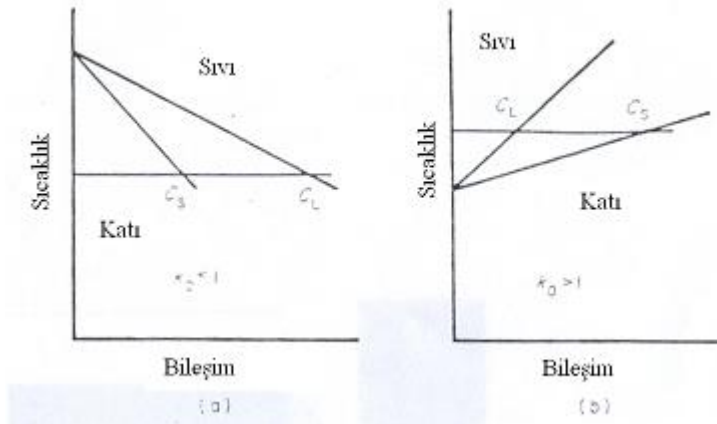
Bu bölümde değişik katılaşma değişkenlerinin (örneğin büyüme hızı ve sıvıdaki sıcaklık gradyanı) büyüyen katının kompozisyonu ve yapısına etkileri incelenecektir. Özellikle tek fazlı alaşımlarda çözünenin katılaşma esnasında yeniden dağılımı ve bu dağılımın katılaşan alaşımın mikro ve makroyapılarına etkisi üzerinde durulacaktır. Katılaşma prosesinin incelenmesinden önce terminolojinin (terimler) tanımlanması gerekmektedir

4.1 Terminoloji

a) *Büyüme Hızı (R)* : Katı ve sıvı arasındaki arayüzeyin ilerleme hızıdır ve bazen büyüme hızı arayüzeydeki birkaç noktanın ortalaması olarak ifade edilir. Bazen de arayüzeydeki belirgin bir noktanın ilerleme hızı olarak ifade edilir. Büyüme hızı mm/s ya da cm/s cinsinden ifade edilir. Değişik katılaşma prosesleri için tipik büyüme hızları aşağıda gösterilmiştir.

Proses	Büyüme Hızı (cm/s)
Metal tek kristallerinin büyümesi	10^{-3}
Laboratuarda yönlendirilmiş katılaştırma çalışmaları	10^{-2}
İngot katılaşması	10^{-1}
İlk dendritik büyüme ($\Delta T \sim 0,02 T_E$)	5
İlk dendritik büyüme ($\Delta T \sim 0,2 T_E$)	5000

b) *Sıcaklık Gradyanı (G)* : G genellikle büyüme yönünde, arayüzeyin ilerisindeki sıvıdaki gradyanı simgeler. Eğer sıvıdaki sıcaklık mesafe ile birlikte artıyorsa **pozitif**, azalıyorsa **negatif** olarak ifade edilir. Her cm boyunca tek kristallerin büyütülmesinde birkaç derece, ingot ve dökümlerin katılaşmasında cm başına onlarca $^{\circ}\text{C}$ ve kaynak havuzcuklarının katılaşmasında cm başına yüzlerce derece olabilmektedir.



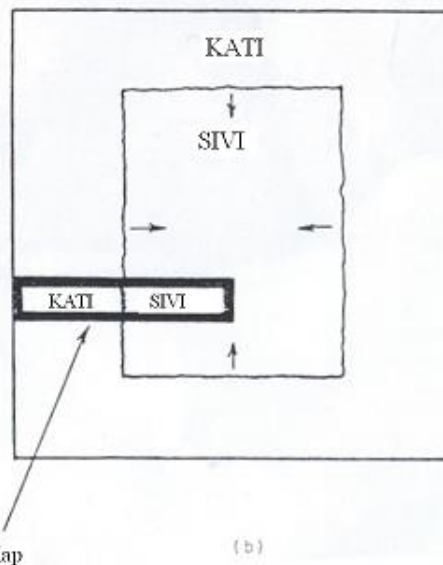
Şekil 4.1 a) Faz diyagramının $k_0 < 1$ olduğu kısmı. b) Faz diyagramının $k_0 > 1$ olduğu durumu.

c) *Diffüzyon Katsayısı (D)* : Atomların sıvı içerisindeki hareket hızlarıdır. Hemen hemen tüm metalik sıvılarda $D \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'ye eşittir. Katılaşma noktasının hemen altında, katılarda $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ civarındadır.

Bu yüzden katı fazda çözünenin dağılımı sıvıdaki dağılımla karşılaştırıldığında çok küçüktür ve dikkate alınmaz.

$$k_0 = \frac{\text{T sıcaklığında katıdaki çözünen konsantrasyonu}}{\text{Aynı sıcaklıkta sıvıdaki çözünen konsantrasyonu}} = \frac{C_S}{C_L}$$

$$k_E = \frac{\text{oluşan katının anlık kompozisyonu}}{\text{aynı anda sıvının ortalama kompozisyonu}}$$



30

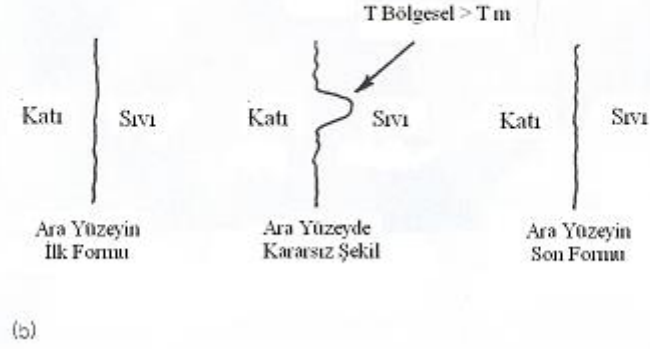
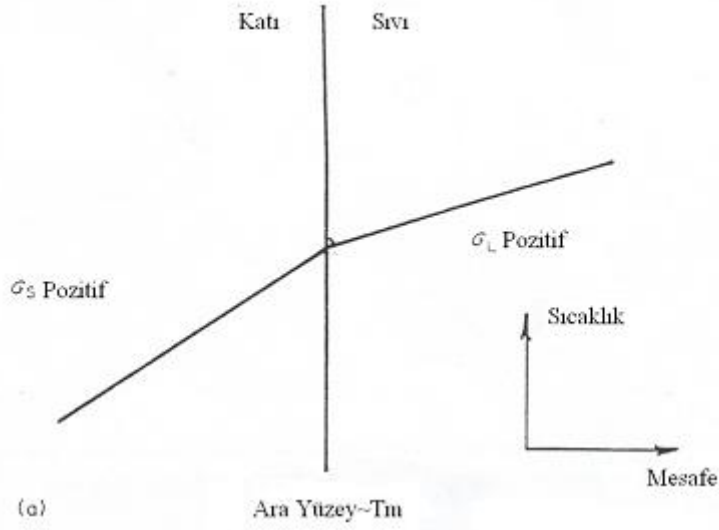
e) *Liküdis Eğrisinin Eğimi (m)* : $k_0 < 1$ için bu pozitif, $k_0 > 1$ için negatif olarak ifade edilir. Pozitif ve negatif ayrımı matematiksel olarak yanlış olmasına karşılık, tüm literatürde bu ayrıma sadık kalınmıştır.

f) *Yönlü Katılaştırma*: Chalmers'in ilk katılma çalışmaları, grafit veya benzeri malzemeden yapılmış döküm kapları ile kontrollü koşullarda yönlü katılaştırmayı kapsamaktadır. Kaptaki katılaştırma işlemi aslında, sanki katılaşmakta olan büyük bir ingotun bir bölümüymüş gibi düşünülmüştür. Bu durum şekil 4.2'de görülmektedir. Bu yaklaşım katılma prosesleriyle ilgili değerli temel veriler vermiş ve yaygın olarak benimsenmiştir. Bu bölüm boyunca bu tip yönlü katılma prosedürüne fırsat oldukça sıkça değinilecektir.

4.2 Saf Metaller

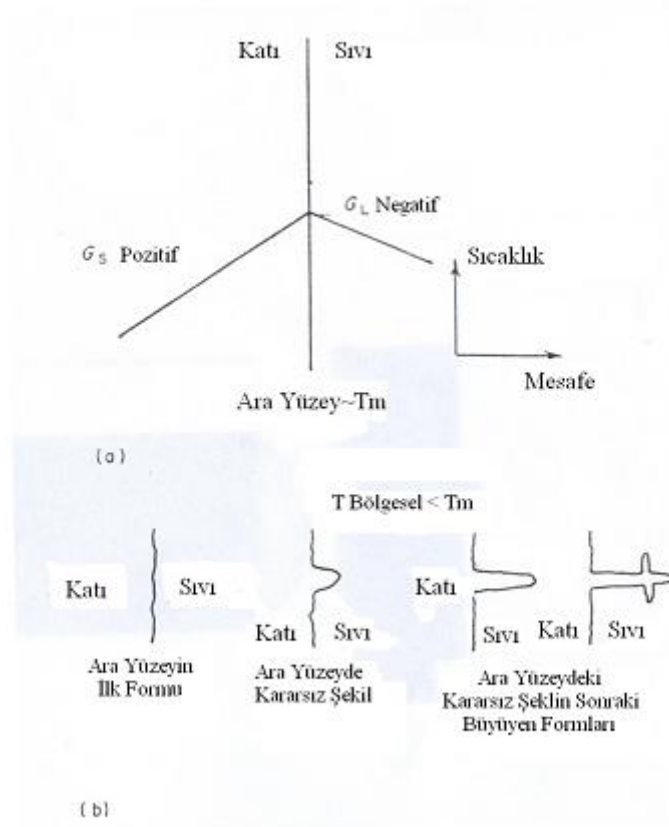
4.2.1 Arayüzey Şekilleri (makroskobik)

Pozitif sıcaklık gradyanı bölgesinde saf metalin büyümesi, arayüzeyden katıya doğru ısı akışıyla kontrol edilir. Arayüzey normalde kaba ve izotermaldir (eş sıcaklıklı) ve kinetik itici kuvveti sağlayacak denge sıcaklığının hemen altındadır. Bu kinetik altoğuma $0,01 \text{ } ^\circ\text{K}$ olarak hesaplanmıştır. Metal ve metal dışı malzemelerde arayüzeyin ilerlemesi kararlı olmalıdır. Arayüzey üzerinde oluşan herhangi bir kararsızlık, sıcaklığın daha yüksek olduğu bir bölgeye uzanır ve izotermal arayüzeyi korumak için hemen ergir. Olayların sırası şekil 4.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



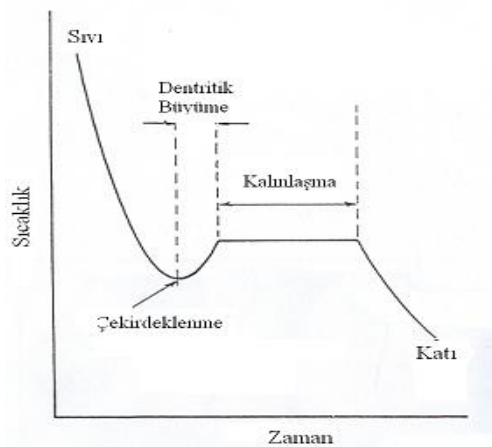
Şekil 4.3 a) Pozitif sıcaklık gradyanı gösteren bitişik sıvı-katı arayüzeyinin şeması. Katının yüksek ısı iletkenliğinden dolayı G_s , G_L den daha diktir. b) Kararsız çıkıntının bölgesel uç sıcaklığı, metalin ergime sıcaklığından yüksek olduğu için oluştuğundan sonra hemen ergir.

Ancak arayüzeyin yanında serbest enerji gradyanı ters döndürülerek kararsızlık oluşturulması halinde büyümekte olan arayüzey kırılır ve şekil 4.4’de gösterildiği gibi büyümeye başlar (bu genellikle sıcaklık gradyanının ters döndürülmesiyle sağlanır). Arayüzey bu yüzden dendritik olarak büyümeye devam eder.



Şekil 4.4 a) Sıvıda negatif katıda pozitif sıcaklık gradyanı görülen arayüzey bölgesi. b) bölgesel uç sıcaklığının ergime sıcaklığının altında olduğu durumda çıkıntının kararlı hale gelerek büyümesinin sıralı şematik gösterilişi.

Pratikte bu koşullar sadece saf malzemelerde ilk çekirdeklenmeden ve dendrit kollarının kalınlaşmaya başladığı ana kadar olan periyotta görülür. Böylece tipik bir soğuma eğrisi şekil 4.5’de görüldüğü gibi bölgelere ayrılabilir.



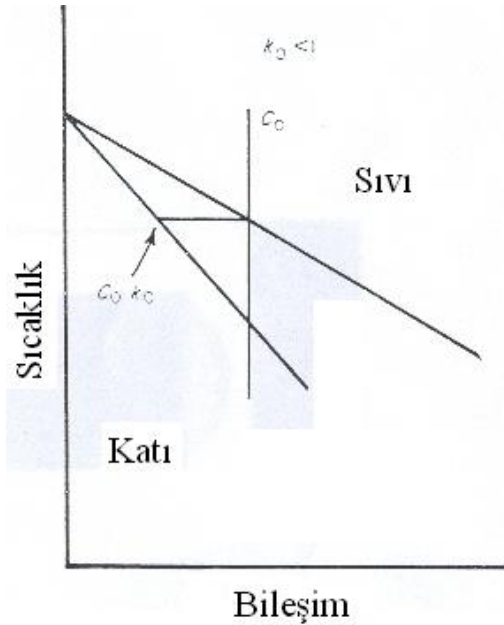
Şekil 4.5 Farklı büyüme fenomenlerinin ortaya çıktığı bölgeleri gösteren saf metaller için tipik bir soğuma eğrisi.

4.2.2 Yapısal Etkiler

Yapısal olarak bakıldığında önemli faktörler tane boyutu ve şeklidir. Bunlar makro yapısal değişkenlerdir ve bölüm 6’ da bunlara değinilecektir. Boşluk ve dislokasyonlar gibi kristal hataları ise daha az öneme sahiptir. Normal katılaşma koşulları altında, boşlukların tek tek veya küme halindeki yoğunlaşmalarının fazla olacağı ve özelliklere olan etkilerinin dikkate değer olacağı beklenmez. Bununla beraber dislokasyonların dikkate değer etkileri vardır. Dislokasyon yoğunluğundaki artış büyüme sırasındaki etkileşimler ve sonraki çoğalma prosesleri ile belirlenir. Önlem olarak tüm yoğunluklar metaller için düşük tutulabilir ve metalik olmayan malzemeler için sıfıra çekilebilir. Dislokasyon dizilerinin alt sınır oluşturması durumu sık sık vuku bulur. Ulaşılan kanıtlar bunların tutulan empiriye parçacıklarının bir sonucu olduğunu göstermektedir.

4.3 Alaşımlarda Çözünenin Yeniden Dağılımı Etkisi

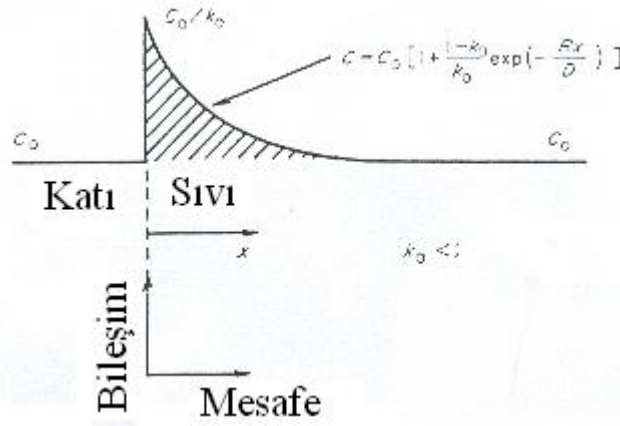
Saf olmayan metallerin katılaşması, çözünenin katılaşma sırasında yeniden dağılımından dolayı daha karışıktır. Sonuçta bu büyüme morfolojisinin değişimine, makro ve mikro ölçekli segregasyona neden olabilir. Faz diyagramından görülebileceği gibi (Şekil 4.6) ilk katılaşan katının kompozisyonu $k_0.C_0$ ile ifade edilmektedir. Birbirinden çok farklı iki dağılım şekli difüzyon ve tam karışımdır.



Şekil 4.6 C_0 kompozisyonlu alaşımda $k_0 < 1$ olduğu durumda ilk kompozisyon değişimlerini gösteren faz diyagramı parçası.

4.3.1 Difüzyonla Çözünenin Yeniden Dağılımı

$k_0 < 1$ 'in geçerli olduğu hallerde C_0k_0 kompozisyonundaki ilk katının teşekkülünden sonra, sıvıdaki bölgesel çözünen zenginleşmesinden dolayı, bir sonra katılaşan katının kompozisyonu $(C_0 + \delta C_0)k_0$ 'a eş değerdir. Aynı zamanda arayüzeyde çözünen yığılması büyür ve çözünen difüzyonu konsantrasyon gradyanından aşağıya doğru devam eder. Bu yüzden katıda bir ilk geçiş oluşur. Fakat zamanla arayüzeye atılanın, arayüzeyden difüze olan çözüne eşdeğer olduğu noktada denge hali oluşur.



Şekil 4.7 Kararlı hal katılaşmasında çözünenin yeniden dağılımının difüzyonla gerçekleştirilmesi durumunda arayüzey önündeki çözünen profilinin mesafeyle değişimi. ($k_0 < 1$)

Denge halindeki sıvıda çözünen dağılımının mesafe ile değişimi aşağıdaki eşitliğin difransiyelinin çözümüyle belirlenir.

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + R \frac{dC}{dx} = 0$$

Bu eşitlik aşağıdaki genel çözüme sahiptir.

$$C = A + B \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \quad (4.1)$$

Burada C arayüzeyin önündeki x mesafesinde çözünen konsantrasyonudur.

Katılaşmanın son safhalarında arayüzeyden uzaktaki sıvının kompozisyonu. C_0 'dan çok az bir sapma gösterir. Bu, takiben bir son geçiş bölgesi oluşumuna neden olur. R ve D büyüme hızı ve difüzyon katsayısıdır. A ve B ise sabitlerdir.

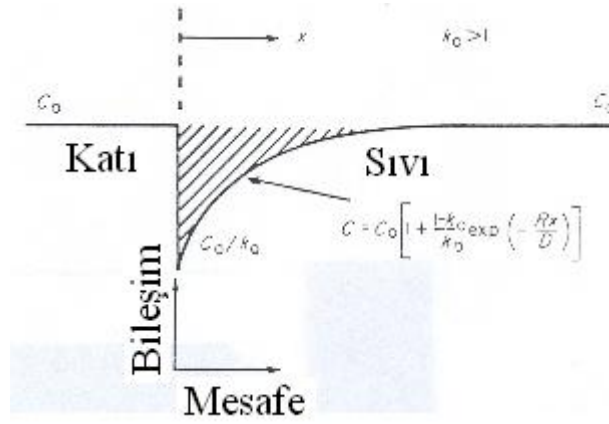
Kararlı hal için çözünen profili sınır koşullarına sahiptir.

$$x = 0 \text{ da } C = C_0/k_0, \quad x = \infty \text{ da } C = C_0$$

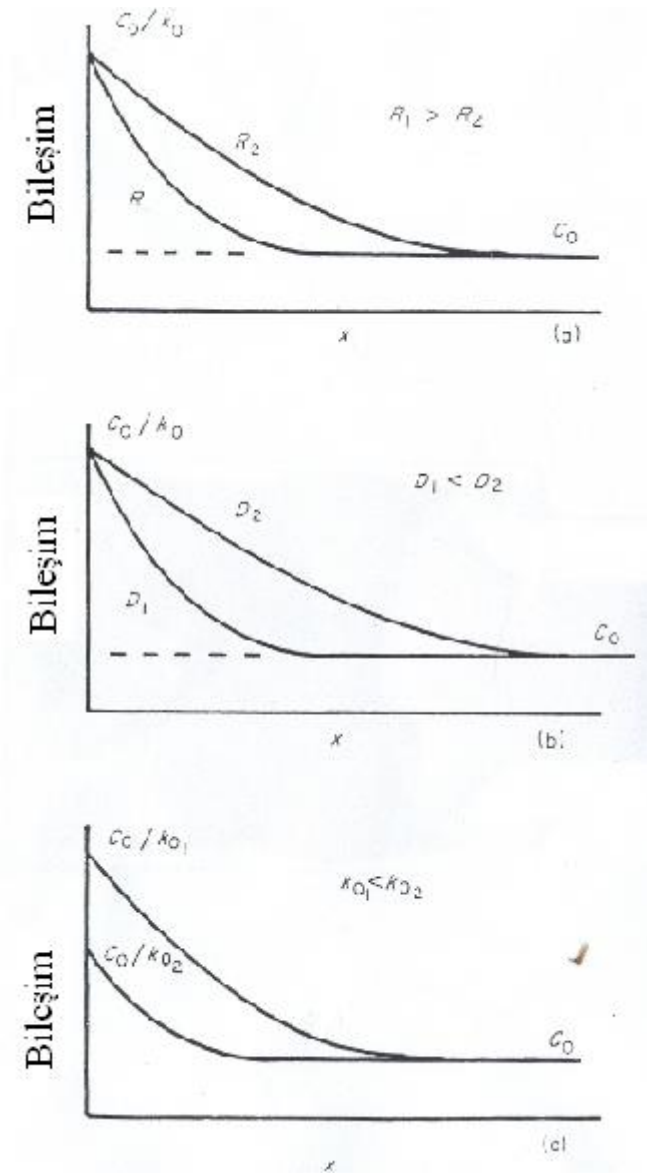
bunlar yukarıdaki (4.1) eşitliğinde yerine konulursa aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$C = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (4.2)$$

$k_0 > 1$ olması halinde çözünen profili tersine döner. Bu durum şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Şekil 4.7'deki profilin ters dönmüş hali ($k_0 > 1$)



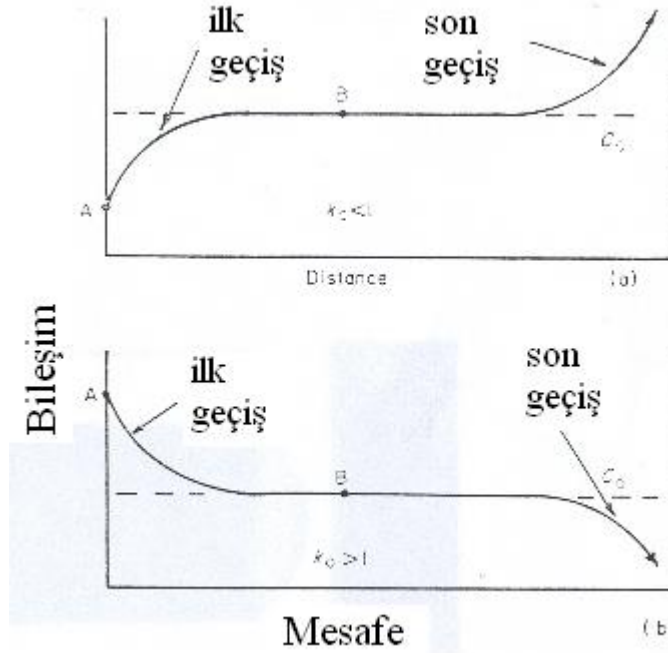
Şekil 4.9 Büyüme parametrelerindeki değişimin büyüyen arayüzeyin önündeki çözünen element konsantrasyon profiline etkisi. (a) büyüme hızı (b) difüzyon katsayısı (c) dağılım katsayısı

Şekil 4.9 R, D ve k_0 ($k_0 < 1$ durumları için) değerlerindeki değişimlerin çözünen element konsantrasyon profilini hangi yönde etkileyeceğini şematik olarak göstermektedir.

Görüldüğü gibi kısa ve basamaklı bir yığılma yüksek büyüme hızlarında ve düşük difüzyon katsayılarında meydana gelir. Çok düşük k_0 değeri için arayüzeyin önünde aşırı derecede çözünen toplanması oluşur.

Çözünen konsantrasyonunun %0,5'den büyük olması halinde yığılma etkisi çok belirgin hale gelir ve arayüzeyin fiziksel yapısı düzlemsel olmayan bir şekle dönüşür. Hesaplamalar arayüzey şeklinde değişimin olmadığı hallerde çözelti yığılma kalınlığının 0,1 mm'yi çok nadiren geçtiğini göstermiştir.

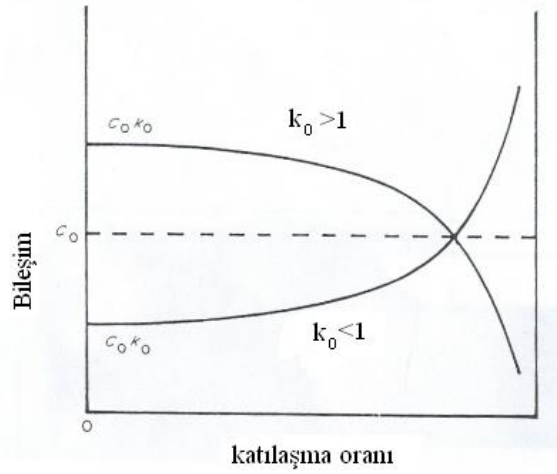
C_0 kompozisyonundaki bir sıvının çubuk şeklindeki kalıba dökülmesi ve katılaşmanın bir taraftan başlayıp diğer tarafa doğru ilerlemesi halinde Şekil 4.10'da gösterilen ilk ve son geçiş noktaları oluşmaktadır. İki eğri üzerindeki A ve B noktalarında oluşan katının anlık kompozisyonu sırasıyla $C_0 k_0$ ve C_0 'dır.



Şekil 4.10 Sıvıdaki çözünenin yeniden dağılımının sadece difüzyonla olması halinde konsantrasyon-mesafe profilleri (a) $k_0 < 1$ (b) $k_0 > 1$

4.3.2 Sıvıda Tam Karışım

$k_0 < 1$ 'in geçerli olduğu sistemlerde sıvı içerisinde konveksiyon ve karıştırma ile tam karışım mevcutsa, arayüzeye atılan çözünmüş sıvı boyunca üniform olarak dağıtılır. Sıvı hacminin büyük olduğu katılaşmanın ilk safhalarında kompozisyondaki değişimler küçüktür. Katılaşmanın ileri kademelerinde sıvıdaki kompozisyonal değişimler büyüktür.



Şekil 4.11 Tam karışım koşullarında katılaşan bir çubukta konsantrasyon-mesafe profilleri

Katıdaki son çözünen dağılımı Pfann tarafından incelenmiş ve çözünen profili takibi eşitlikte ifade edilmiştir.

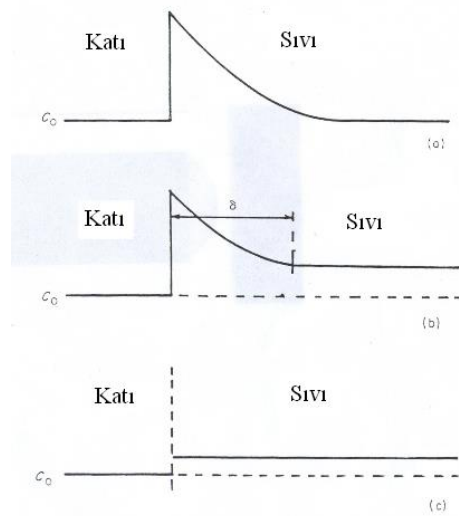
$$C_s = C_0 k_0 (1-x)^{k_0-1} \quad (4.3)$$

Burada C_s x oranındaki katılaşmanın olduğu noktada çözünen konsantrasyonudur. Çözünen dağılımı şekil 4.11’de görülmektedir. Katıda difüzyonun olmadığı varsayılırsa belli bir oranın (x) katılaşmasından sonra ortalama sıvı kompozisyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$C = C_0 (1-x)^{k_0-1}$$

4.3.3 Sıvıda Kısmi Karışım

Orta hal olan bu mekanizmada sıvıdaki kısmi karışım difüzyon ve konveksiyonun kombine etkisi veya karıştırma ile sağlanır. Difüzyon sınır tabakasının kalınlığı (δ) artan karıştırma ile birlikte azalır. Örneğin normal konveksiyonla (akışkanın hareket etmesi ile oluşan taşınım) karıştırmada 1 mm olan tabaka kalınlığı şiddetli karışım halinde 10^{-2} mm’ye düşer. Şekil 4.12’de farklı karıştırma koşullarının etkileri görülmektedir.



Şekil 4.12 Arayüzeydeki çözünen tabaka yapısına karıştırma koşullarının etkisi
(a) karıştırma olmadan sadece difüzyon halinde (b) kısmi karışım (c) tam karışım

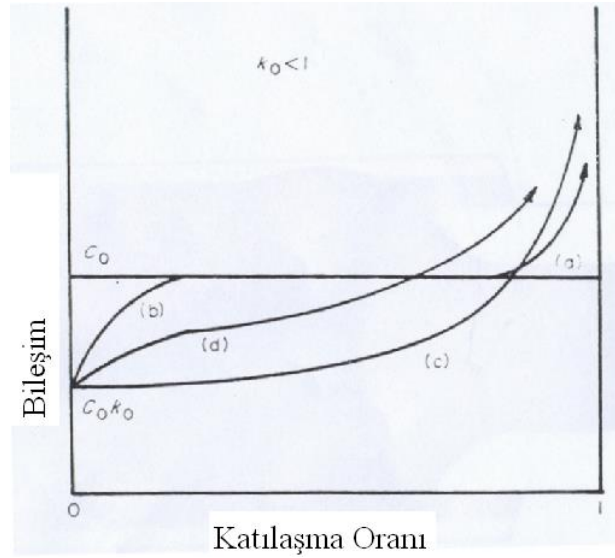
Çözünen dağılımı eşitlik (4.3) 'deki gibi bir eşitlikle verilebilir.

$$C_S = C_0 k_E (1-x)^{k_0-1} \quad (4.4)$$

Etkin dağılım katsayısı (k_E) aşağıdaki eşitlikte verilebilir.

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-(R\delta/D)]}$$

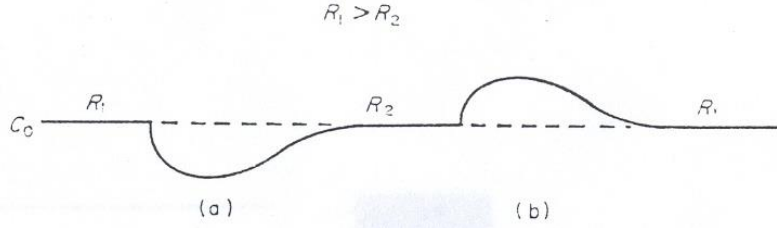
Şekil 4.13 değişik katılma koşullarında elde edilen çözünen profilleri arasındaki farklılıkları göstermektedir.



Şekil 4.13; C_0 kompozisyonundaki bir sıvıdan katılacak çubukta çözünen dağılımı: (a) denge katılma (b) sıvıda çözünen dağılımının sadece difüzyonla olması halinde (c) sıvıda tam karışım (d) sıvıda kısmi karışım.

4.3.4 Büyüme Hızı Değişiminin Etkileri

Şekil 4.9'daki profilleri göz önüne alacak olursak, difüzyon sınır hattına doğru toplam çözünen birikiminin, büyüme hızının azalmasıyla arttığı görülür ve bu durumun tersi de geçerlidir. Bu nedenle $k_0 < 1$ 'in geçerli olduğu durumlarda, katılma esnasında büyüme hızında bir düzensizlik olursa, arayüzey önündeki birikim, büyüme hızının azalmasıyla artacak ve artmasıyla azalacaktır. Çözünen yığılması değişirken bu değişimler kararlı hal katılmasında bölgesel sapmalara yol açacaktır. Büyüme hızının düşmesiyle çözünen birikiminin artması, katıdaki çözünenin bölgesel olarak azalması anlamına gelmektedir. Böylece katıda çözünence fakir bölgeler görülebilir. Eğer büyüme hızı artarsa bu durumun tersi de doğrudur. İki durumun da sonuçları şekil 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.14 Büyüme hızı değişiminin katıdaki bölgesel çözünen dağılımına olan etkisi. (a) büyüme hızının azalması (b) büyüme hızının yükselmesi.

Sadece sıvıda tam karışım durumunda büyüme hızındaki dalgalanma çözünen bantlaşmasına neden olmaz.

4.3.5 Pratik Sonuçlar

Çözünenin yeniden dağılımı etkilerinin pratikte büyük önemi vardır. Öte yandan birçok genel zorluklar vardır ve bunlar bölüm 7’de anlatılan segregasyon başlığı altında ele alınacaktır. Bunun yanında bölgesel tasfiye(zon rafinasyonu) tekniğinde çözünenin yeniden dağılımı olgusu, çok saf malzeme üretimi için bir avantaj olarak kullanılmaktadır.

4.4 Alaşımlarda Yapısal Aşırı Soğuma

Denge liküdüs sıcaklığı T_L aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$T_L = T_m - mC$$

Burada T_m saf metalin ergime sıcaklığı ve C sıvının kompozisyonudur. C_0 ilk kompozisyonundaki alaşımin kararlı hal katılaşması halinde arayüzeyin ergime sıcaklığı T_i (bileşime bağlı olarak)

$$T_i = T_m - \frac{mC_0}{k_0} \quad (4.5)$$

eşitliği ile bulunabilir.

Eşitlik (4.2)’de verilen bir çözünen dağılımı için arayüzeyin önünde farklı noktalara karşılık gelen denge liküdüs sıcaklığı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$T_L = T_m - mC_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$

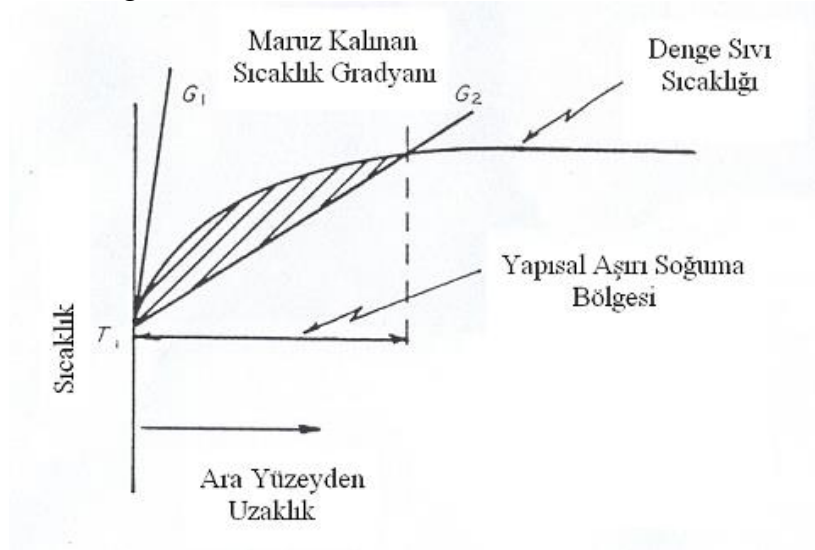
Eşitlik 4.5 kullanılarak, bu eşitlik aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$T_L = T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (4.6)$$

ve sıvıdaki gerçek sıcaklık aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$T = T_i + Gx$$

Burada G arayüzeyin önünde sıvı içindeki sıcaklık gradyanıdır. G değişirken, arayüzeyin önündeki sıvının sıcaklığı denge liküdü sıcaklığının altına düşerek arayüzeyin önünde yapısal aşırı soğumayı oluşturur. Bu oluşum takibi şekilde gösterilmiştir ve sıcaklık dağılımı $k_0 < 1$ ve $k_0 > 1$ hallerinde özellikle aynıdır. Bu fonomena yapısal aşırı soğuma olarak bilinir. Şekil 4.15’de bu durum görülmektedir.

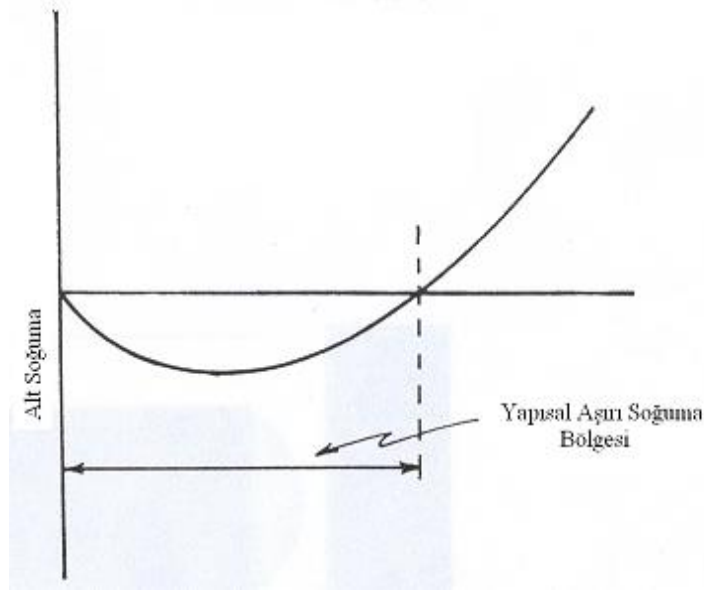


Şekil 4.15 Uygulanan iki farklı sıcaklık gradyanı için yapısal aşırı soğumanın durumu.

Arayüzeyin önündeki zenginleşme bu noktada T_L ’yi düşürüyor ve katılaşmayı geciktiriyor. Buna karşılık artan mesafe ile kompozisyon C_0 ’a eşitleniyor ve T_L artıyor ve ısı koşulları bu noktalarda katılaşma için daha uygun hale geliyor. Yapısal aşırı soğuma bu şekilde yorumlanmalıdır. Ancak burada üzerinde durulması gereken bir husus şudur: zenginleşme ötektik noktanın sağına geçmesi halinde T_L ’in formu değişir ve diyagramın sağındaki fazın çökmesi söz konusu olabilir.

Arayüzeyin önünde dik sıcaklık gradyanlarında yapısal aşırı soğuma oluşmaz. Yapısal aşırı soğumanın oluşmaması için

$$G > \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{olmalıdır.}$$



Şekil 4.16 Yapısal aşırı soğumanın varlığında arayüzey önündeki alt soğumanın büyüklüğü

Eşitlik (4.6) kullanılarak bu durum aşağıdaki gibi kolaylıkla gösterilmektedir.

$$\frac{G}{R} > \frac{mC_0}{D} \frac{(1-k_0)}{k} \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte sol tarafta proses parametreleri, sağ tarafta ise malzeme ve sistem parametreleri toplanmıştır. Bu eşitliğin yapısı bize yapısal aşırı soğumayı teşvik eden koşulların tanımı için müsaade eder. Bu şartlar;

- (i) Sıvıda düşük sıcaklık gradyanı
- (ii) Yüksek büyüme hızları
- (iii) Basamak (dik) liküdis çizgisi
- (iv) Yüksek alaşım elementi içeriği (+)
- (v) Sıvıda düşük difüzyon kabiliyeti
- (vi) $k_0 < 1$ için çok küçük k_0 veya $k_0 > 1$ için çok yüksek k_0 değeri

Yapısal aşırı soğumanın mevcudiyeti halinde altsoğuma (aşırı soğuma) aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Delta T = T_L - T$$

$$\Delta T = \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] - Gx \quad (4.8)$$

Bu durum şekil 4.16'da görülmektedir ve maksimum alt soğuma yukarıdaki eşitlik (4.8)'den aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

(+) Değişik parametreler için tipik değerler kullanılarak yapısal aşırı soğumanın $Co > 0.2\%$ olduğu durumlarda normalde oluştuğu gösterilebilir.

$$\Delta T_{\max} = \frac{mC_0(1-k)}{k_0} - \frac{GD}{R} \left[1 + \ln \frac{(mC_0(1-k_0)R)}{GDk_0} \right] \quad (4.9)$$

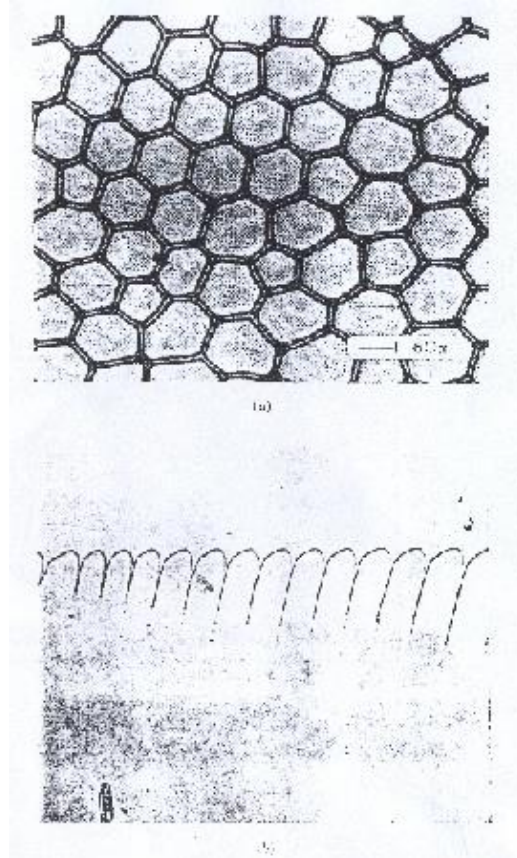
ve maksimum alt soğumanın olduğu nokta aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$x = \frac{D}{R} \log_e \left[\frac{mC_0(1-k_0)R}{GDk_0} \right] \quad (4.10)$$

Yukarıdaki işlemler, sıvıdaki çözünen dağılımının sadece difüzyonla olduğu kabulüne dayanmaktadır. Sıvıda kısmi veya tam karışım ile çözünenin yeniden dağılımı için modifiye edilebilir. Bu koşullarda da uzun mesafeli segregasyon hala mevcudiyetini sürdürür.

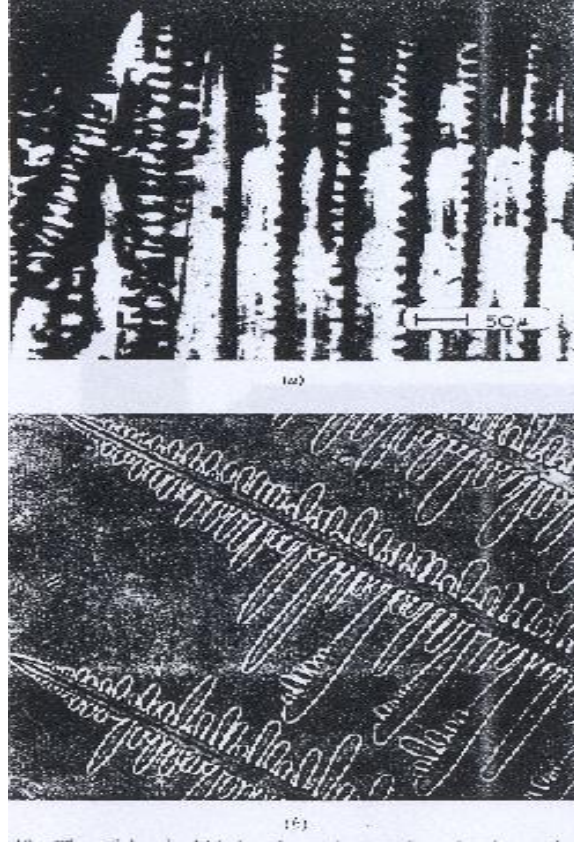
ALAŞIMLARDA ÇÖZÜNENİN YENİDEN DAĞILIMININ YAPISAL ETKİLERİ

Genelde yapısal aşırı soğumanın oluşmaması durumunda, büyüme sırasındaki davranış genel olarak saf metalle aynıdır. Bu sırada katılaşma prosesinde ilk ve son geçişle ilişkili uzun mesafeli segregasyon etkisi meydana gelir.



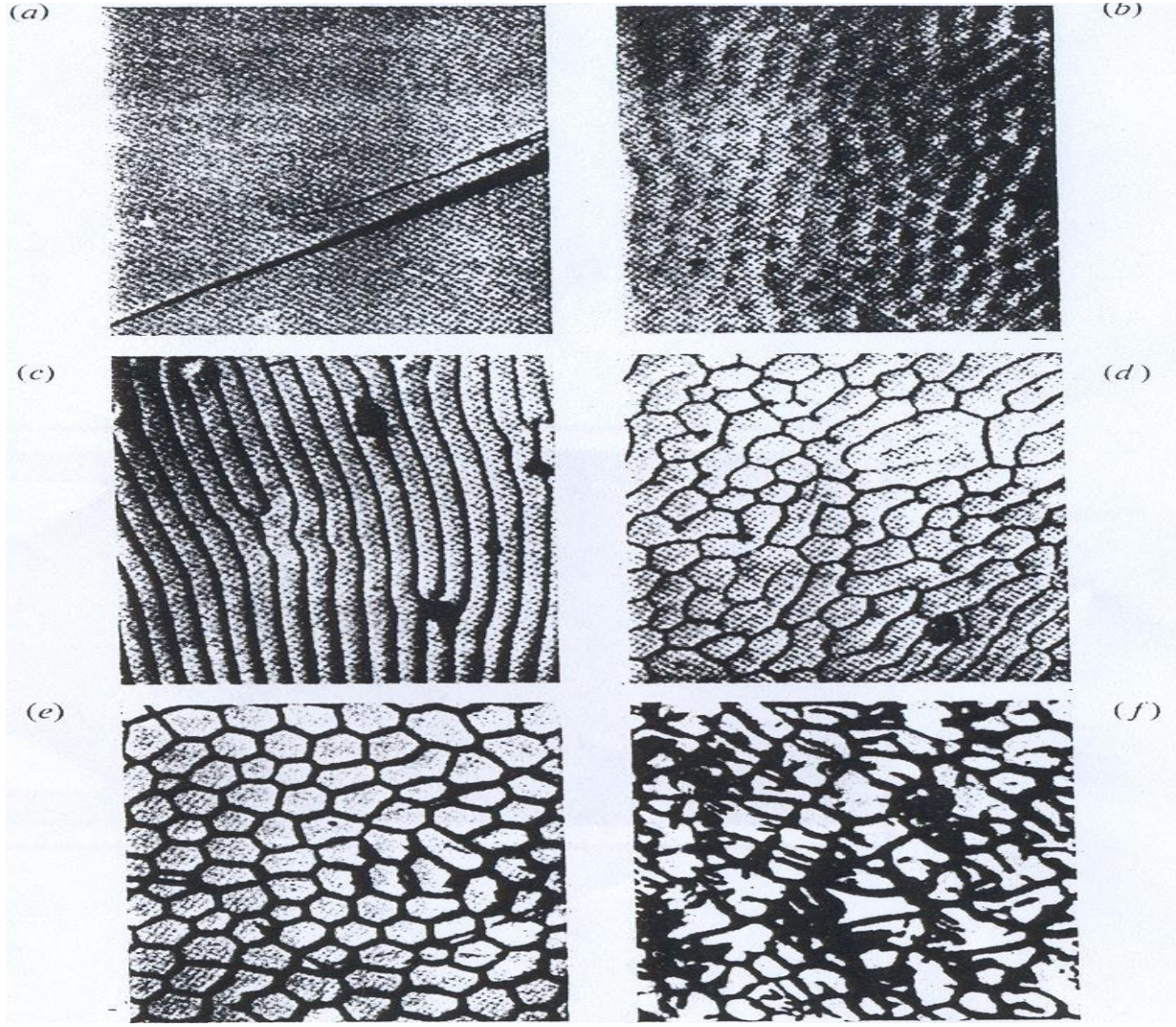
Şekil 4.17 Hücresel arayüzey yapısı: a) arayüzeyin normal görünüşü b) saf olmayan karbon tetra bromidin büyüyen ara yüzey görünüşü.

Yapısal aşırı soğuma bölgesinin varlığı ve buna bağlı olarak sıvıdaki negatif serbest enerji gradyanı, başlangıçta düzlemsel olan arayüzey şeklini bozar. Düşük aşırı soğuma oranlarında, düzlemsel arayüzeyden hücresel arayüzeye geçiş gerçekleşir ve uzamış hücreler oluşur. Düzlemselden hücresel yapıya geçiş denklemi deneysel olarak 4.7 de gösterilmiştir. Aşırı soğumanın artışının derecesiyle hücre başları uzamaya başlar ve sonunda hücresel dendritler şeklinde dallanır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 Hücresel dendritik arayüzey a) saf olmayan kurşun alaşımının üst yüzeyinde uzamış hücrelerin üzerinde dallantıların oluşumu b) cyclohexanol'ün dendritik büyümesi

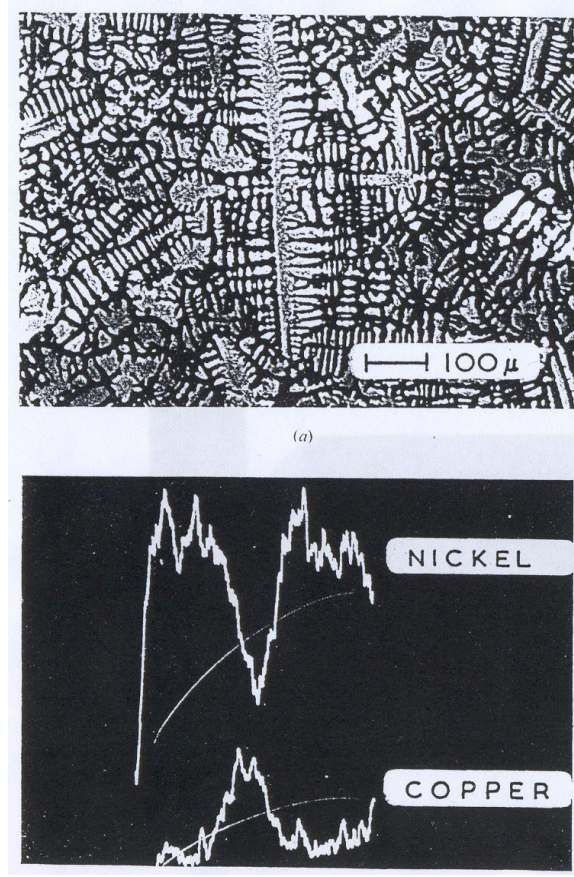
Hücrelerden, hücresel dendritlere geçiş için kesin kriterler bulunmamaktadır. Bütün dönüşüm akışı şekil 4.19 da gösterilmiştir.



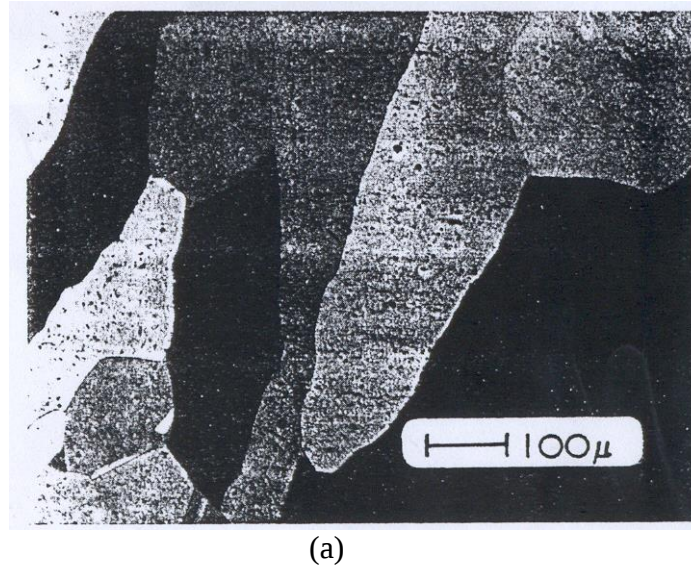
Şekil 4.19: 0,006 % a.t.kalay-kurşun alaşımında yapısal aşırı soğumayla birlikte altyapının büyümesindeki dönüşüm. (a)'dan (e)'ye kadar olan fotoğraflarda G/R 2000 den 350 'ye düşmektedir. f ise %0,2 kalay-kurşun alaşımına aittir. a)düzlemsel arayüzey b)kutusal yapı c) uzamış hücreler d) ve e) hexagonal hücreler f)hücrel dendritler.

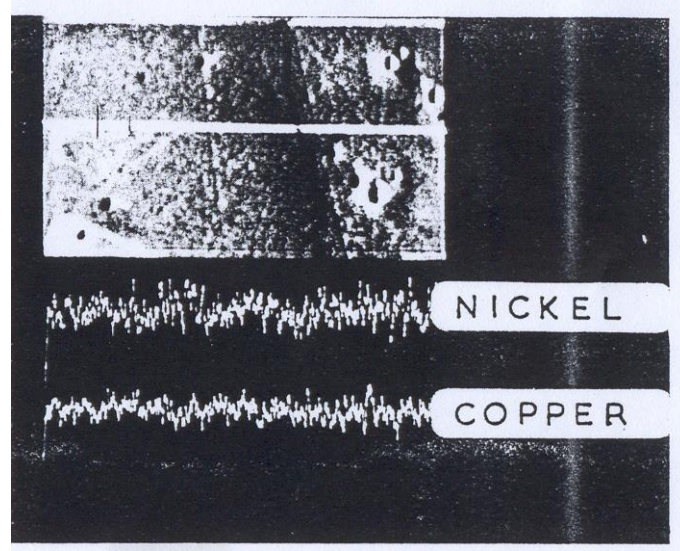
Hücrelerde ve hücrel dendritlerde microsegregasyon meydana gelmektedir. $k_0 < 1$ için hücrelerarası bölgeler çözünence zengindir ve $k_0 > 1$ için aynı bölgeler çözünence fakirdir.

Makroskobik boyutta dendritler içerden dışarıya doğru bileşimde değişiklik sergilemektedir. Bu durum şekil 4.20 de gösterilmiştir. Bu şekilde dendritik yapı açıkça gözükmemektedir. Dendrit kolları kuşkusuz mikroskobik hücrel segregasyon göstermektedir. Segregasyonun iki formu da homojenizasyon ısı işlemiyle giderilebilmesine karşın, makro segregasyon etkisi uzun difüzyon mesafesi ve bu nedenle uzun ısı işlem zamanına gerek duymaktadır. Homojenizasyon etkisi şekil 4.21 de gösterilmiştir.



Şekil 4.20 : Çil döküm cupronikel alaşımında coring a)döküm yapısı b)iki dendrit kolu arasındaki mesafe boyunca elektron-ışını mikro analiz sonucu. Bakır ve nikel açısından maksimum ve minimum noktaların oluşumu segregasyonun kalitatif doğasını göstermektedir.





(b)

Şekil 4.21 : Şekil 4.20 nin homojenizasyon sonrası görünüşü. a) Tane yapısı, küçük siyah partiküller intermetalik empürütelerdir, b) tane sınırları boyunca elektron ışını mikroanalizleri. Elektron görüntüsünde koyu çizgi sınırdır.

Bundan önceki tüm alaşım ve metal arayüzeyleri ile ilgili çalışmalarda temel deneysel güçlük nedeniyle zorluklar yaşanmıştır. Bunun ana nedeni katı-sıvı arayüzeyi boşaltıldığında arayüzey önünde sıvı metalin kalmasıdır. Metal benzeri katılaşan şeffaf organiklerin katılaşması sürecinde yapılan direk gözlemler ve elektron mikroskopunda katılaşan ince filimlerin incelenmesi farklı teorik mekanizmaların doğrulanması ile ilişkili değerli bilgiler vermiştir.

4.6 DENDRİTİK YAPILAR

Dendritik büyüme kristolografik yönlenme gösterirmektedir. Primer kollar ve yan kolların yönleri spesifik kristolografik yönlerle paraleldir. Örnek olarak YMK yapıli metaller ve alaşımlarda ana kollar $\langle 001 \rangle$ yönündedirler. Tablo 4.2 de farklı kristal yapıdaki metal dendritlerinin kristolografik yönleri verilmiştir.

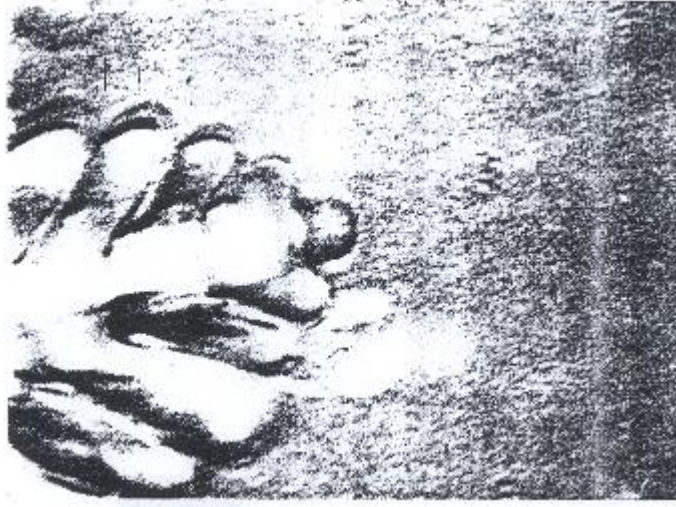
Tablo 4.2		
Yapı	Metal	Normal Dendrit Yönü
YMK	Kurşun	$\langle 001 \rangle$
HMK	Prinç	$\langle 001 \rangle$
HSP	Çinko	$\langle 1010 \rangle$
Tetragonal	Kalay	$\langle 110 \rangle$

Dendritik büyümenin yönü üzerindeki deneysel çalışmalardaki gözlemler sonucu, metalik ergiyiklerde katı-sıvı arayüzeyinin kaba ve kristolografik olmayan formu önermesi ile bağdaşan tatmin edici teoriler öne sürülemez.

Büyüme şekilleri çok çeşitlidir. Normalde her büyük dallanmış dendrit tek çekirdekten büyür ve tek oryantasyona (yönlenmeye) sahiptir. Küçük çaplı sapmalar, türbülansa neden olan mekanik karıştırma ile büyüme sırasında elde edilebilir.

Dendritik büyüme malzemenin büyük bölümünde sürekli meydana geldiğinde nihai yapı kuvvetli bir şekilde anizotropik olur. Anizotropi özellikler üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Bu nedenle çekirdeklenmeyi artırıcı ve maksimum izotropiyi temin edici önlemler alınmalıdır.

Dendrit kolları arası mesafenin büyüme koşullarına bağımlılığı konusunda çok sayıda çalışma yapılmasına karşın yan dallanmayı kontrol eden faktörler belirlenememiştir. Morris ve Winegard metal benzeri katılaştıran succinonitril'de dendrit ucu kararsızlığın gelişimi ile ilgili ilginç görüntüler sunmuşlardır. Süreç şekil 4.22 de verilmiştir. Görüldüğü üzere dendrit burnu sabit şekilde büyümektedir.



(a)



(b)



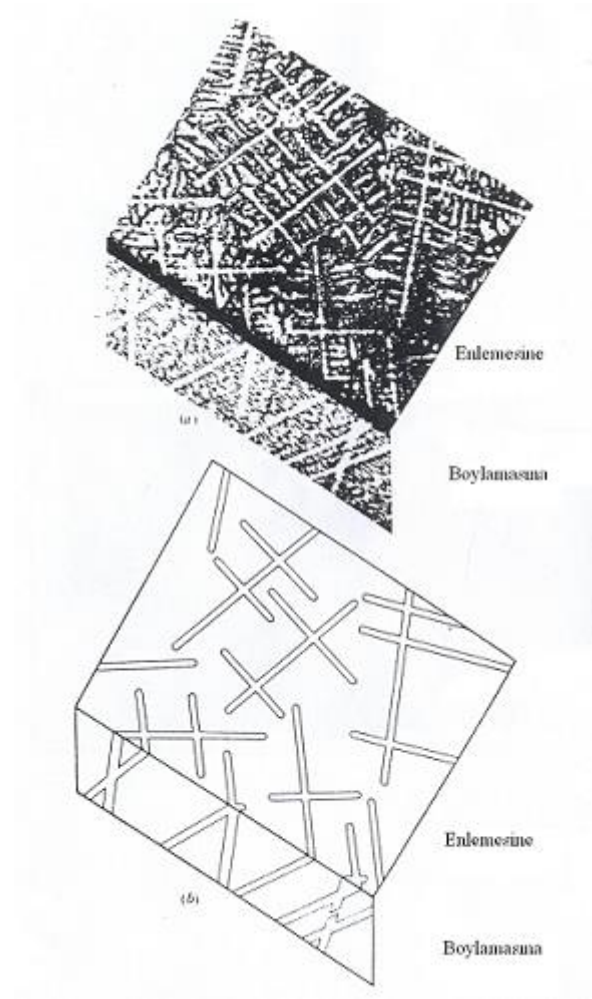
(c)



(d)

Şekil 4.22 : Büyüyen dendrit ucunun kademeli ilerleyişi.(a) ve (b) arasındaki zaman 1,2 saniye,(b) ve (c) arasındaki zaman 1,2 saniye (c) ve (d) arasındaki zaman 2,1 saniyedir.

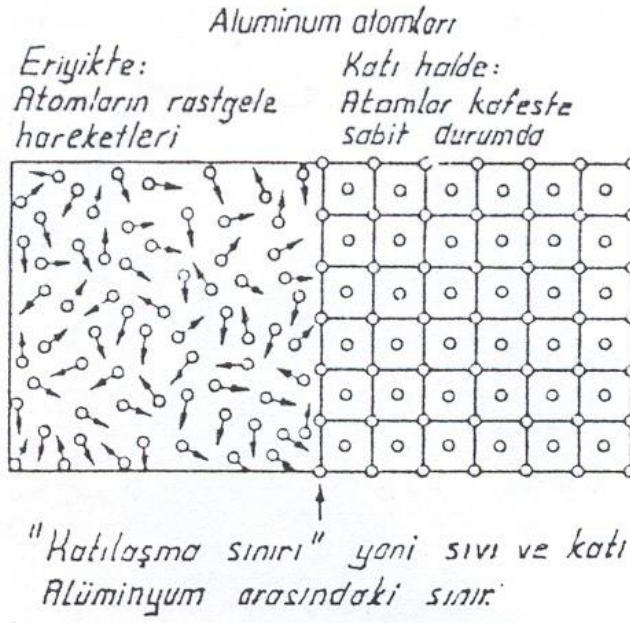
Flemings ve arkadaşlarının yaptığı geniş bir çalışma serisinde hücrel dendritlerin karakteristik levha benzeri sıra oluşturduğunu gözlemlemişler ve kollar arası mesafenin bölgesel katılma hızı tarafından tayin edildiğini tesbit etmişlerdir (Şekil 4.23). Çözünen içeriğinin hücrel-dendrit kolları arası mesafeyi arttırdığı veya azalttığı yönünde net sonuçlara ulaşamamışlardır. Dendrit kolları arası mesafesi ilk büyüme davranışı tarafından belirlenir ve kabalaşma etkileri nedeniyle karmaşık bir hale gelir.



Şekil 4.23 %4-5 bakır içeren alüminyum alaşımının yönlü katılaşmasında ısı akış yönüne bağlı olarak enlemesine ve boylamasına kesitler. a) ortogonal mikrofotograf. b) birincil dendrit levhalarının şematik görünüşü.

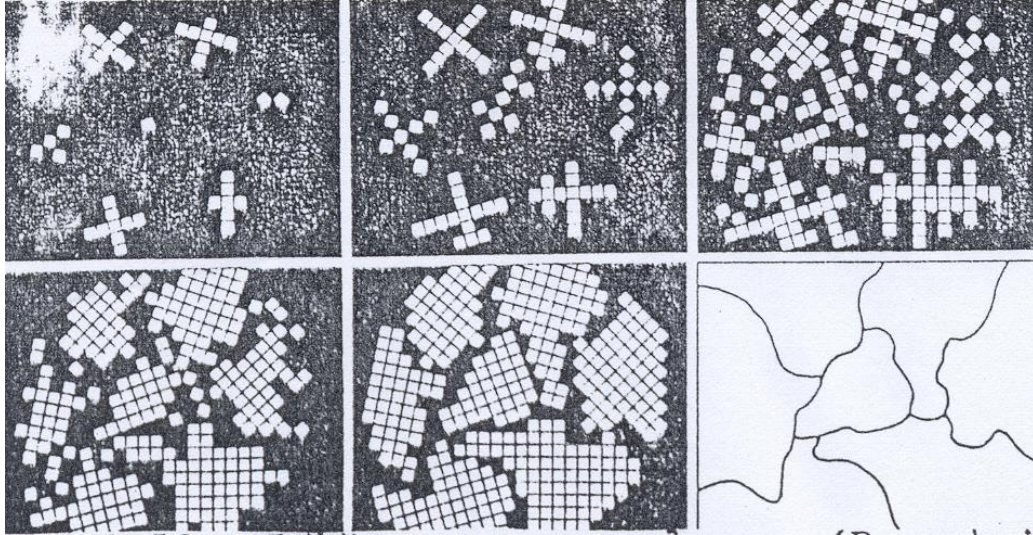
DÖKÜMLERDE TANE YAPISININ OLUŞUMU ve MAKROSKOBİK ARAYÜZEY (BÜYÜME) ŞEKİLLERİ

Metaller ergime noktasına ısıtıldıklarında kristal yapılarını yitirirler ve atomlar sıvı içinde tamamen dağılırlar. En az iki metalden oluşan alaşımlar ergitildiği zaman da her iki metalin atomları sıvı halde birbiri içinde homojen bir şekilde dağılırlar (tam çözünme) (Şekil 4.24).



Şekil 4.24; Sıvı ve katı alüminyumda atomsal düzen.

Alüminyum için sıvıdan katı duruma gidildiğinde, atomlar birbirine en yakın düzende kümeleşerek, kendilerini sıraya dizerek metali kristalleştirirler. Kristalleşme işlemi başlar ki buna 'çekirdek' denilir. Erinti 660 °C'a soğutulur soğutulmaz sıvı içinde münferit noktalarda kristalizasyon çekirdekleri oluşur. Her çekirdeğin etrafında alüminyum atomlarının kendi kendilerine dizilmeye devam etmeleriyle bu küçük çekirdeklerin boyutları çok hızlı olarak artar. Bu işlemde açığa çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. Kristal çekirdekleri komşu kristaller tarafından durduruluncaya kadar çok hızlı bir şekilde büyür.

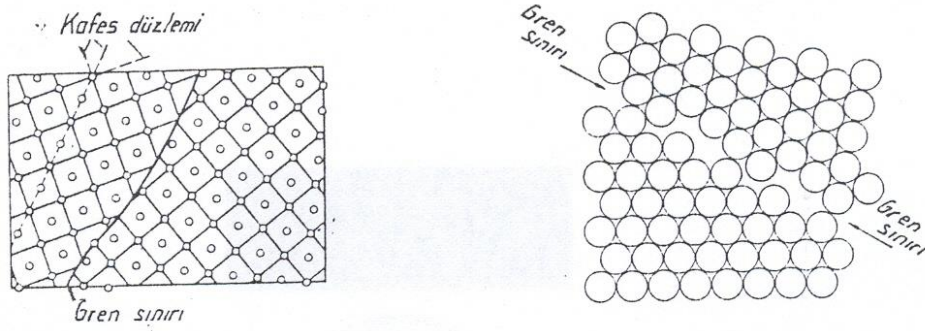


Şekil 4.25 : Döküm yapısının oluşumu.

Şekil 4.25'de çekirdeklenme ve katılaşma sırasında komşu tanelerin büyümesi görülmektedir. Karanlık zemin sıvı erintiyi, küçük beyaz kareler ise birim hücreleri göstermektedir. Sol üstte katılaşmanın başlangıcını görebiliriz. Oluşmuş olan yedi kristal çekirdeğinin altısı, daha fazla birim hücrenin eklenmesiyle büyümeye başlamıştır. Ortadaki çekirdek henüz teşekkül

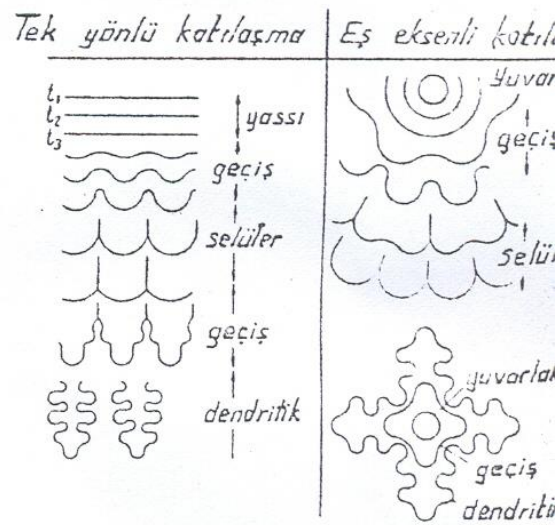
etmiştir. İzleyen resimlerde kristallerin zamanla büyümesi görülmektedir. Büyüme erintinin tamamen tüketilip, kristallerin (tanelerin) tane sınırlarında birbirlerine temas etmeleri ile son bulur. Münferit döküm tanelerinin kafesleri boşlukta farklı açılarla düzenlenir.

Bir tane içindeki alüminyum atomları belirli yerel düzensizlikler (kristal hataları) dışında üniform bir kafes halinde sıralanmışlardır. En önemli kafes düzlemleri tane içinde birbirlerine paralel olan veya 90 veya 45 derece ile yerleşmiş bulunan düzlemlerdir (Şekil 4.26). Komşu bir tanenin büyümesine neden olan bir çekirdek, genellikle erintideki ilk anından itibaren farklı bir yönlenmeye sahiptir. Bu, üniform bir kafesin tane sınırlarında niye kesintiye uğradığını, yukarıda da açıklandığı gibi yeniden farklı bir açıda oluştuğunu açıklar. Tane sınırlarında düzenin bozulmasının, ticari metallerin katılaşması sırasında, yabancı atomların yoğunlaşması ile şiddetlenen bir derecesi vardır. Bu nedenle tane sınırları kimyasal direnç açısından zayıf noktalar olarak kabul edilirler.



Şekil 4.26; İki komşu kristalde (taneler) atomik yerleşimin şematik gösterimi. Kafes tane sınırlarında kesilir.

Bir tane içindeki atom sayısı çok fazladır. Ortalama olarak bir tane, bir pirinç tanesi büyüklüğündedir. Ancak, çok daha küçükte, çok daha büyükte olabilir. Normal bir tane içinde ortalama olarak 10^{21} atom vardır. Bu kadar çok sayıdaki atom kendi doğru yerlerini bir saniyeden daha az sürede bulabilirler.



Şekil 4.27 a) Döküm yapıda dallantıların oluşumu. Kristal büyüme şekli, alaşımın bileşimine olduğu kadar, katılaşma sırasında uzaklaştırılan ısıнын yönü ve hızı ile de ilgili olduğu görülmüyor.



Şekil 4.27 b; Bir alaşımın dallantılı kristalleşmesinin şematik görünüşü.

Katılaşma sürecinde Şekil 4.27 'de ve aşağıda gösterilen şekillerde olduğu gibi arayüzey şekli düzlemsel, hücrel, dendritik ve bağımsız olabilir. Arayüzey şeklini G , R , m , Co , D gibi döküm ve malzeme değişkenleri belirler. Orijinalleri kübik kristaller olmasına rağmen dendritler , merkeze nazaran köşe ve kenarlardan daha fazla büyüyerek, ağaç dallarına, yıldız şekillerine (veya düzensiz dış hatlı şekillere) benzerler (Şekil 4.28).

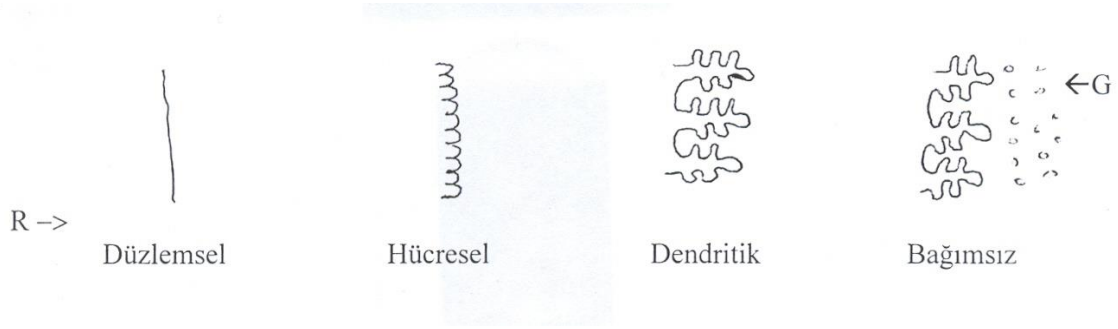
Alaşımın çoğunlukla dallantılı bir yapıyla katılaşır. Bir döküm tanesi birçok dallantı kollarına sahiptir. Eğer bir döküm yapısının kesidi alınırsa taneler çoğunlukla hücrelere bölünürler. Bu hücreler dallantı kollarının kesitleridir.

Şekil 4.27c; 14 karat (ayar) altın alaşımında dendrit yapısını ve makroboşlukları gösteren SEM resmi.

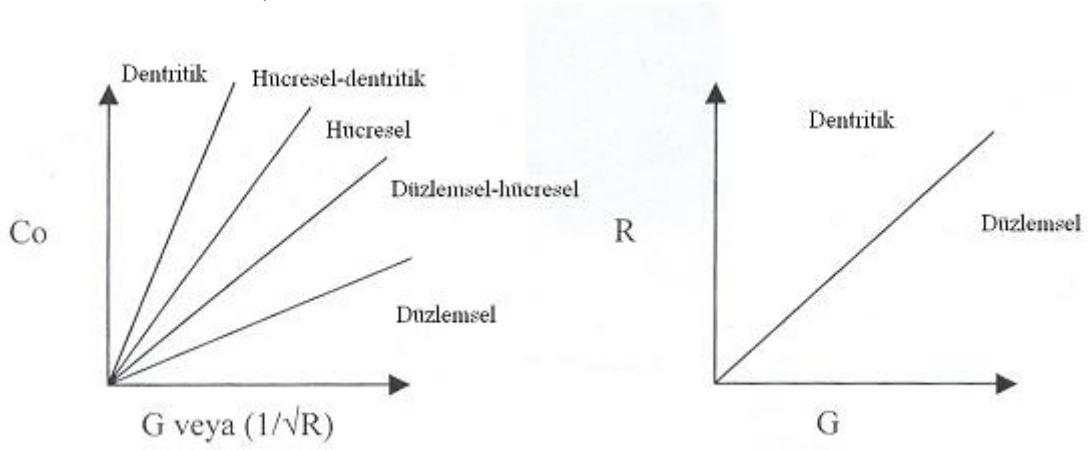
Döküm ve Malzeme Değişkenlerinin Makroskobik Arayüzey Şekillerine ve Dökümlerin Nihai Tane Yapılarına Etkileri

Bu bölümde döküm yapısının oluşumu kısmında sunulan bilgilerin ışığı altında katılaşma (R : büyüme hızı, G : sıcaklık gradyanı) ve malzeme değişkenlerinin (k_0 : denge dağılım katsayısı, C_0 alaşım elementi içeriği, D : difüzyon katsayısı, m : liküdüs eğrisinin eğimi) katılaşan metaldeki arayüzey şekillerine, sonuç tane şekli ve boyutuna etkileri ele alınacaktır.

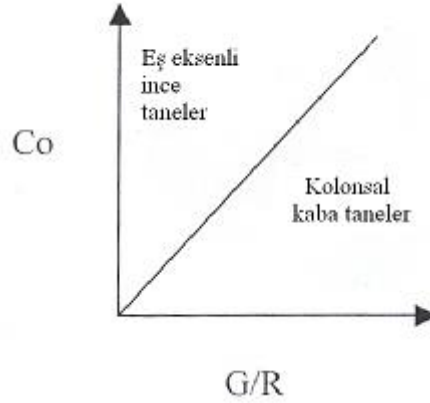
Döküm değişkenlerinin arayüzey şekilleri ve nihai döküm yapılarına etkileri aşağıda gösterilmiştir. (Şekil 4.28, 29 ve 30). Bu şekillerden anlaşılabileceği üzere büyüme hızının (katılaşma hızı) artışı, alaşım elementi oranının artışı, sıcaklık gradyanı ve difüzyon katsayısının azalması ile birlikte düzlemsel formdaki arayüzey şekli bozulmakta önce hücrel ve daha sonra dendritik bir forma dönüşmektedir. Bunun neticesinde tane içindeki hücrelerin şekli ve tane şekli kolonsal bir yapıdan eş eksenli forma dönüşmekte hücre ve tanelerin boyutları küçülmektedir. Döküm ve malzeme değişkenlerinin optimizasyonu ile istenilen döküm yapılarını elde etmek mümkündür. Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere malzemelerin özellikleri tamamen sahip oldukları yapı tarafından tayin edilmektedir. Yapı ise ilk olarak katılaşma sürecinde teşekkül etmekte ve karakteristikleri döküm ve malzeme değişkenleri tarafından belirlenmektedir. Bu açıklamalardan da anlaşılabileceği üzere malzeme prosesindeki en önemli aşama katılaşma hadisesidir. İlginç bir benzetme yapmak gerekirse insan hayatında ergenlik çağına kadar olan döneme benzetilebilir.



Şekil 4.28; Döküm değişkenleri G ve R'nin arayüzey şekillerine etkileri (G ve R ok istikametine artmaktadır.)



Şekil 4.29: Döküm ve malzeme değişkenlerinin ara yüzey şekillerine etkisi



Şekil 4.30: Malzeme ve döküm değişkenlerinin tane yapısı ve şekline etkisi.

Genel olarak :

$$\frac{G}{R} > \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \text{ ise arayüzey düzlemsel}$$

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \text{ ise arayüzey dendritikdir.}$$

Ara koşullarda hücreyel arayüzey oluşurken, G/R değerinin çok küçülmesi durumunda artık yekpare (renewed) arayüzey korunamaz ve sıvı içinde birbirinden bağımsız çekirdeklenme ile taneler çekirdeklenir ve bağımsız bir arayüzeyle büyürler.

Yukarıdaki eşitliklerden de anlaşılacağı üzere arayüzey şekillerini ve dökümlerin tane yapısını tayin eden değişkenleri iki grupta toplamak mümkündür.

- I. grup (malzeme değişkenleri)
 1. Alaşım elementi oranı (C_0)
 2. Alaşım elementi tipi (faz diyagramının eğimi, m)
 3. Alaşım elementinin denge ve etkin denge dağılım katsayısı (k_0 ve k_e)
 4. Difüzyon katsayısı D , bu aynı zamanda bir döküm değişkenidir.
- II grup (proses değişkenleri)
 1. Sıcaklık gradyanı (G)
 2. Büyüme hızı (R)

Tane şekli ve boyutu ile döküm ve malzeme değişkenleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir. Hücre boyutu ve şekli için de aynı eşitlikler geçerlidir.

$$\frac{G}{R} > \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \text{ ise iri ve kolonsal taneler}$$

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \text{ ise ince ve eş eksenli taneler oluşur.}$$

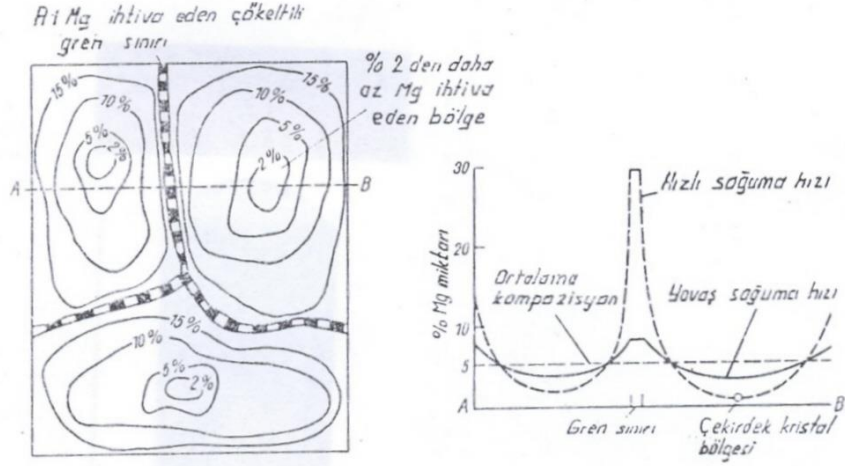
Ayrıca, katılaşma sürecindeki soğuma hızı ve gelişen tane boyutu arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir,

$$D.C^n = A$$

Burada C : soğuma hızı ($^{\circ}\text{C/s}$), D :tane boyutu (μm), n ve A sabitlerdir.

Tane Katılaşması ve Mikrosegregasyon Oluşumu

Şekil 4.31 'de tane katılaşması sürecinde coring olarak adlandırılan mikrosegregasyonun oluşumu gösterilmiştir. Alaşım, hızlı katılaşmıştır. Eğer katılaşma hızı düşük veya katı haldeki malzeme, örneğin 400°C 'ın üstü gibi yüksek bir sıcaklıkta uzun süre tutulsaydı mikrosegregasyon azalacaktı.



Şekil 4.31 (a) sol taraf: Tane katılaşması sonucu şiddetli mikrosegregasyon gösteren bir Al-%5 Mg alaşımının döküm yapısının kesiti. Halkalar eşit Mg yoğunluklu bölgeleri göstermektedir. Kristalizasyon merkezi en iç zonun ortasındadır. (Şematik görünüm).

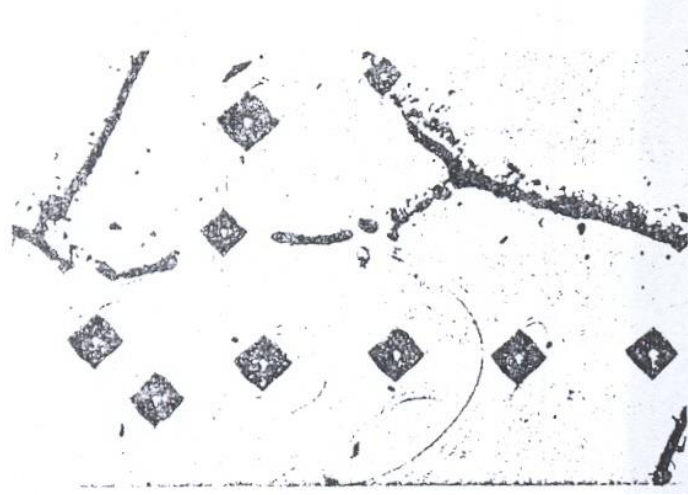
Şekil 4.31 (b) sağ taraf : Homojenizasyon veya katılaşma hızının mikrosegregasyona etkisi. -- (kesikli çizgi)= Şekil 4.31 a daki A-B kesiti., ____ (sürekli çizgi)= katılaşma hızının yavaş olduğu (örneğin; kokil veya kum döküm) veya yabancı atomların eşit dağılmasını temin etmek için çabuk katılaşmış yapıya homojenleştirme işlemi tatbikinden sonra Mg dağılımı.

Eğer bir alaşımın katılaştırılması araştırılırsa, katılaştıkları sıvıdan farklı bileşime sahiptirler. Örnek olarak eğer bir alüminyum-magnezyum alaşımı gözetlenirse, Şekil 4.33'deki faz diyagramından da görüldüğü gibi ötektik sıcaklık olan 449 °C'ta Mg'un alüminyum içinde %17,4 miktarında çözündüğü görülür.

%5 magnezyum içeren bir alüminyum alaşımının döküm yapısına daha yakından bakarak oluşumunu inceleyelim. Kristaller büyümeye başladıklarında sadece %1 magnezyum içermektedirler. Sıvının katılaşma işlemi daha fazla ilerledikçe sıvı magnezyum bakımından zenginleşecektir. Bu da büyümeye devam eden kristalde magnezyum miktarını durmadan arttıracaktır.



Şekil 4.32 a: %99,5 saflıktaki alüminyumda çekirdeklenme. DC döküm ingotundan alınan bir mikrosesim. Dallantı kollarının etrafında sıvı-kalıntı damarları (siyah) görülür(Kostron) 140 x



Şekil 4.32 b: Komşu dallantı kolları bölgesindeki mikrosegregasyon mikro sertlik testleriyle kolayca tesbit edilebilmektedir. İz köşegen boyutları, yayınmış yabancı atomların yoğunluğunun bir ölçüsüdür. 500 x NOT : İki komşu dallantı kolu (hücre) kısmen kalıcı damarlar tarafından ve kısmen yüksek yoğunluklu yabancı atomlara sahip homojen yapıli bölgeler tarafından bölünürler.

Yapıda alaşım elementlerinin eşdağılımlı olmayan dağılımına mikrosegregasyon denir. Bu Şekil 4.31 a’da tasvir edilmiştir. Tane sınırlarında ikinci tür bir kristal (magnezyumca zengin) oluşarak bu noktada heterojen bir yapının meydana geldiğini görebiliriz. Mikrosegregasyonun büyüklüğü, esas olarak katılma hızına bağlıdır. Daha yavaş katılan bir alaşımda mikrosegregasyon daha azdır. Katı duruma bile, atomlar, yüksek sıcaklıklarda büyük bir hareket yeteneğine sahiptirler. Bu yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda atomların katı yapıdaki yerlerini değiştirebilecekleri anlamına gelir. Bu işlem difüzyon olarak bilinir. Başka bir deyişle, yapıdaki yabancı atomların üniform dağılımına erişerek tane katılması giderilebilir. Bu işlem belirli bir zaman gerektirir. Eğer henüz katılmış yapı çok yavaş soğursa veya katı durumdaki bir alaşım katılma sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta yeterli süre tavlaniırsa tane içindeki yabancı atomların miktarındaki değişimler tamamen giderilebilir.

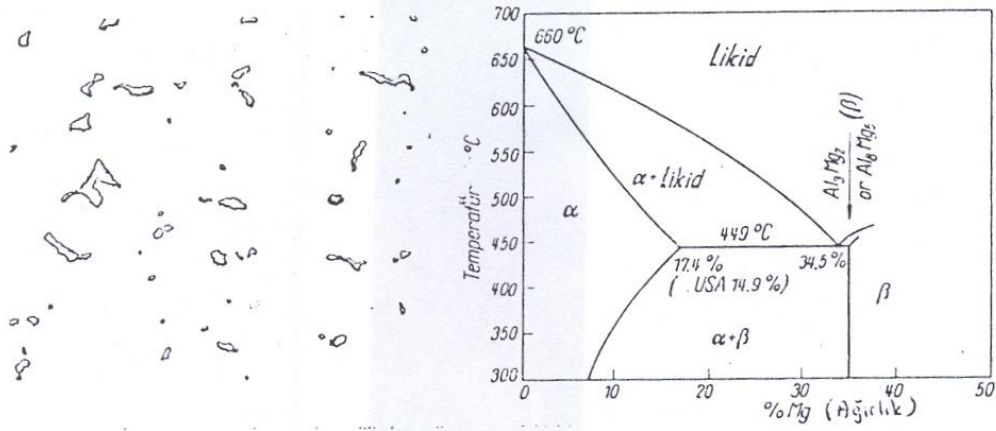
Katılma hızının veya bir homojenizasyon işleminin etkisi şekil 4.31 b’de gösterilmiştir. Yabancı atomların miktarları ortak merkezli halkalar şeklinde değişir (Şekil 4.31 a).

Ticari Alaşımlarda “Denge –Dışı” Koşullar

Şekil 4.33’a da tane katılma / mikrosegregasyon nedeniyle Al-%7 Mg alaşımının yapısında magnezyumca zengin, ikinci kristal türü görülmektedir. Bu kristal türü 449 °C’da teşekkül etmektedir. Alüminyum-bakır sisteminde, 547 °C’da bakırın alüminyum içinde çözünabilirliği en fazla %5,7’dir. Buna rağmen bakırca zengin ikinci bir kristal Al-%1 Cu alaşımında görülebilir. (Şekil 33 b)

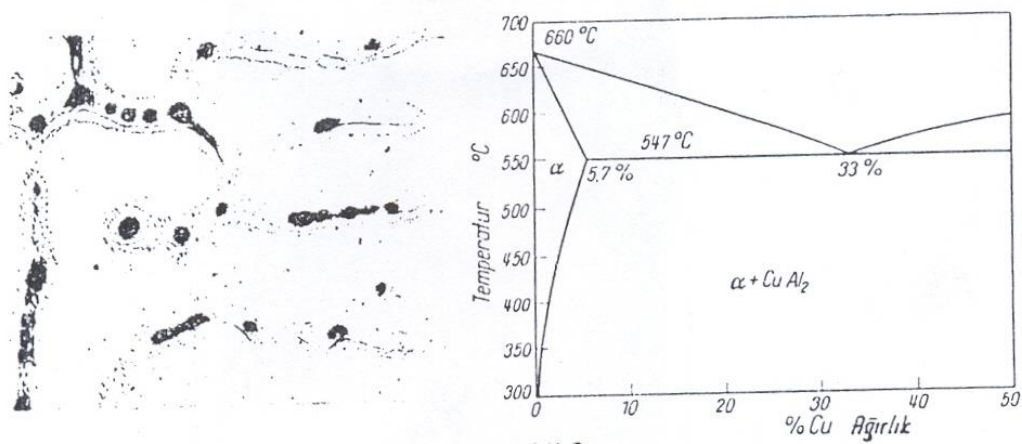
Ticari döküm proseslerinde, katılma hızı ve katılmış yapının soğutulması birim zamanda atılacak ısıyla birbirine sıkı sıkıya bağlıdır. Bilhassa D.C. döküm ve bant döküm tekniklerinde katılma ve katılmasından sonraki soğutma öylesine hızlıdır ki, mikrosegregasyona ek olarak, alaşım elementleri açısından hatırı sayılır derecede aşırı doymuşluk oluşur. Faz diyagramına göre en fazla %1,8 Mn alüminyum içinde çözünürken, hızlı soğuma ile (su püskürtme gibi) çözeltide %9,2 Mn kalabilmektedir. Bu miktarın %7,8’i katılma sıcaklığında, aşırı doymuş çözeltinin içindedir. Döküm yapının homojenleştirilmesi sırasında, çökeltme işlemi yardımıyla aşırı doymuşluk büyük ölçüde giderilir. D.C. döküm malzeme homojenleştirmeden

deformasyona uğratılabilir. Bu yüzden; döküm yapısının geçmişinden doğan mikrosegregasyon, aşırı doymuşluk veya alaşım elementlerinin çökmesiyle yarı-mamul malzemede bir “denge-dışı durum” beklenmelidir. İlk olarak denge koşulları anlatılacaktır.



Şekil 4.33 a: Mikrosegregasyon sonucu oluşan fazlar ve Al-Mg denge diyagramı.

Solda: Al - %7 Mg alaşımlarının döküm yapısı. Çözünebilirlik limiti %17,4 Mg olmasına rağmen kuvvetli mikrosegregasyon etkisiyle Mg içeren fazlar görülmektedir. (Hannemann-Schrader).100x



Şekil 4.33 b: Al-Cu denge diyagramı ve ikincil fazların teşekkülü. Solta: Al-%1 Cu alaşımının döküm yapısı. Segregasyon nedeniyle heterojen bir yapı oluşmuştur; denge koşullarında alüminyum içinde %5,7 bakır çözünür. (Hannemann-Schrader). 300x.

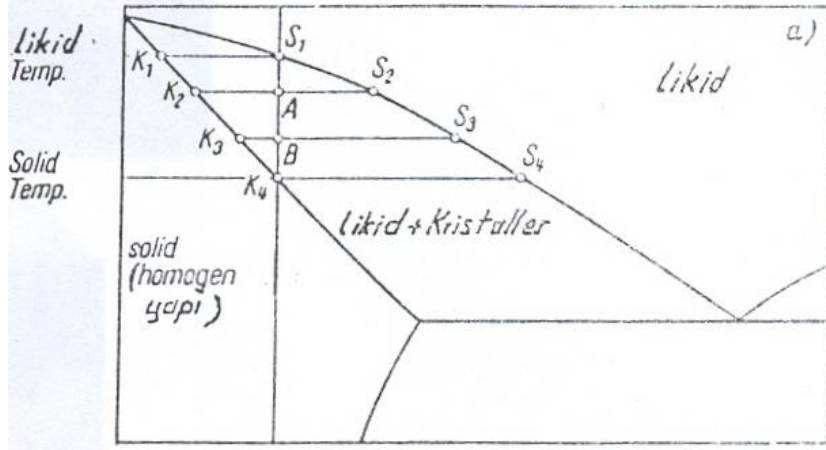
Denge Koşulları Altında Katılaşma (Kaldıraç Kuralı)

Şekil 4.34 a’da, denge diyagramı yardımıyla, homojen bir alaşımın katılaşmasını izlemek mümkündür. Farz edelim ki katılaşma sırasında, denge koşullarının sürekli olarak bulunduğu kadar yavaş bir soğuma olsun. S_1 bileşimindeki bir sıvı ile, katılaşmanın başlaması anında K_1 bileşimine sahip ilk kristal oluşur, ki bu bileşim alaşımlanmış metaldeki ortalama bileşimden daha fakirdir. Erintinin konsantrasyonu kristalleşme prosesinde sağa doğru hareket etmeye devam eder. (S_1 den S_4 ’e).

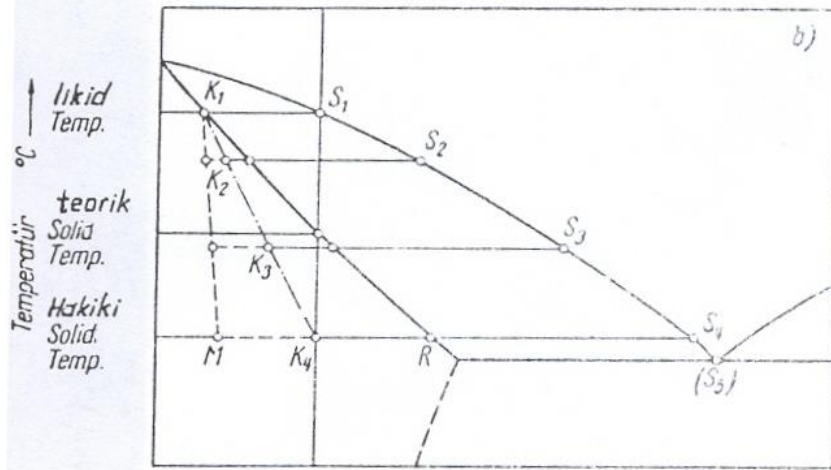
Alaşım A sıcaklığına eriştiğinde sıvı bileşimi S_2 ile kristal bileşimi K_2 dengededir. Her fazın miktarı faz diyagramında kaldıraç kuralından okunabilir. K_2A hattının uzunluğunun K_2S_2 hattının uzunluğuna oranı, erintideki sıvının, katılaşan kısma olan oranına eşittir. Kaldıraç

kuralına dayanarak B sıcaklığında alaşımın %80'i katılaşmıştır.* K_3 bileşimine sahip kristaller, S_3 bileşimindeki geriye kalan %20 sıvı ile dengededir. K_4 noktasında alaşımın ortalama bileşim çizgisi, faz diyagramının katılaşma (solidüs) çizgisini keser. Bu sıcaklıkta erintinin geri kalanı katılaşır ve oluşan kristaller alaşımın ortalama bileşimine (yani K_4 bileşimine) sahiptir. Bu kristaller, esas metalin kristal kafesine yayılmış alaşım metali ile bir katı çözelti şeklindedir. Şekil 4.33 a'da görüldüğü gibi önce katılaşan alüminyumca zengin çözelti “ α ” harfi ile gösterilir. Ondan sonraki katı çözelti ise “ β ” fazı olarak adlandırılır. Bu farklı bir kristal yapıya sahiptir. Normal olarak en yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan katı çözeltiye alfa denir ve ondan sonraki katı çözeltiler beta, gama, delta vb. daha düşük sıcaklık sırasına göre adlandırılırlar. Bununla birlikte bu kurala her zaman uyulmayabilir.

S_4 bileşimindeki erintinin en son sıvı parçasından, nasıl olupta K_4 kompozisyonunda bir kristal zonunun oluştuğunu tahmin etmek için mantıksal bir araştırma gerekir. Bu, katılaşma esnasında denge sağlanırken, yeni katılaşmış kristallerin yüzeyindeki yabancı atomların kendilerince fakir olan kristal merkezine doğru difüze olmasıyla açıklanabilir. Katılaşma esnasında ve katılaşmadan sonraki konsantrasyon eşitliği buradan görülebilir.



Şekil 4.34 a: Denge koşulları altında tek fazlı (homojen) bir alaşımın katılaşması.



Şekil 34 b: Denge dışı koşullar altında tek fazlı (homojen) bir alaşımın katılaşması.

Dengesel katılaşmada katı ve sıvıda kendi içinde bileşimsel dengeleme söz konusudur.

* % katı faz = $(BS_3/K_3S_3) \times 100$; % sıvı faz = $(K_3B/K_3S_3) \times 100$

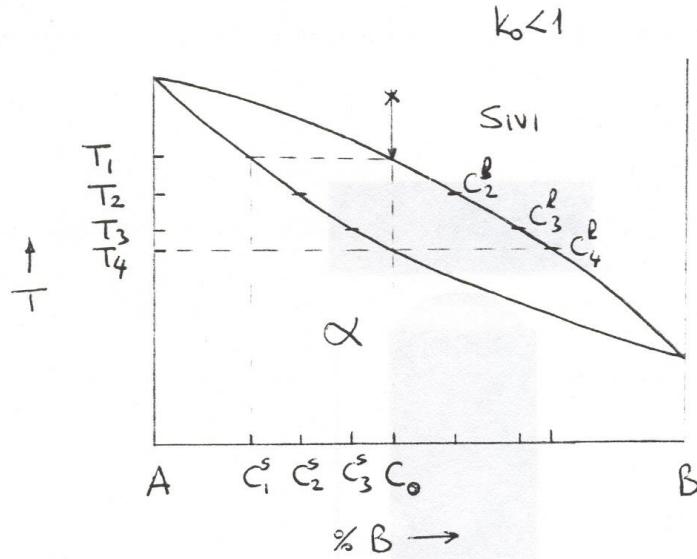
Ötektoid Altı Alaşımlarda Denge Dışı Koşullar

Daha önce sözü edildiği gibi, ticari döküm tekniklerinde denge koşullarına ulaşamaz. Şekil 4. 34'a daki gibi nispeten düşük döküm şartlarına uygun olarak, 5-10 cm/s gibi nispeten düşük bir katılma hızıyla bir dereceye kadar kristalize olmuştur.

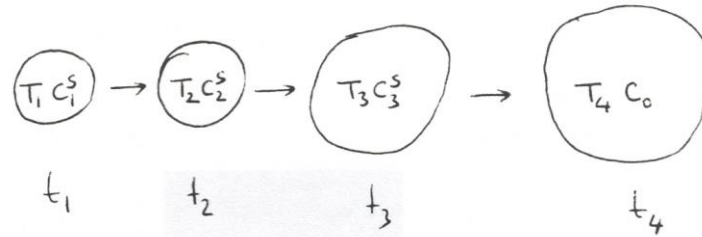
Şekil 34 b'de atomların difüzyonu nedeniyle dengeye ulaşmak için yeterli süre yoktur. Bu yüzden erinti kompozisyonu, ve kristallerin (S_3 , S_4 , K_3 , K_4) denge diyagramına uygun olarak oluşması mümkün değildir. Yabancı atomların difüzyonla kristal merkezine erişmeleri için yeterli süre bulunmadığından, katılma sırasında kristal merkezlerinin kompozisyonları çok az değişir. (K_1 -M eğrisi). Buna karşılık, katılma sırasında kristalin dış kabuğunda büyüyen zon, alaşımın ortalama konsantrasyonunu çok aşacak şekilde alaşım elementleriyle zenginleşir. (K_1 -R eğrisi). Kristalin merkezindeki konsantrasyonla dış zondaki konsantrasyon ortalaması (K_1 - K_4 eğrisi) alaşım kompozisyonuna (K_4) ulaştıktan sonra katılma sıcaklığının teorik katılma sıcaklığından düşük olma durumu sona erer ve kalan sıvı ötektik bileşiminde katılır.

Daha hızlı bir soğutmayla kristal segregasyonu bir miktar arttırılırsa, akabinde heterojen yapılı, S_5 kompozisyonunda bir erinti oluşur. Şekil 4.33 buna pratik bir örnektir. Şekil 4.34 'a daki veya b'deki alaşım elementlerinin miktarları arttırılırsaydı, gene heterojen bir yapı oluşacaktı.

Katıda birbiri içinde tam çözünen alaşımlarda dengesel katılaşma



C_0 bileşimindeki alaşım çok yavaş olarak soğuduğunda T_1 sıcaklığında ilk katı faz (α fazı) C_1^S bileşiminde olmak üzere ortaya çıkar. Sıcaklık T_2 ye düştüğünde ise faz diyagramına göre yeni oluşacak katıyla birlikte tüm katının bileşimi C_2 olmalıdır. Katılaşma olayı çok yavaş ilerlediğinden, bu arada katı-sıvı ara yüzeyindeki sıvıdaki (C_2^L bileşimindeki) fazla B atomları katı-sıvı arayüzeyinden C_1^S bileşimindeki ilk katıya doğru difüzyon yaparak tüm katının bileşimini C_2^S bileşimine çıkarır. Sıcaklık T_3 'e düştüğünde de son oluşan katının bileşimi C_3^S olacak fakat aynı nedenle katılaşma sürecindeki difüzyonla tüm katının bileşimi C_3^S 'e ulaşacaktır. Solidüs sıcaklığına yani T_4 'e düştüğünde ise C_4^L bileşimine yakın bir bileşimdeki ve çok az miktardaki sıvıdan katılaşarak oluşan son katının bileşimi C_0 olacaktır. Yine difüzyonla tüm katının bileşimi C_0 'a ulaşacaktır.

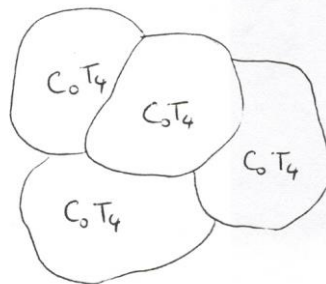


$t_1 \ll t_4$ zaman

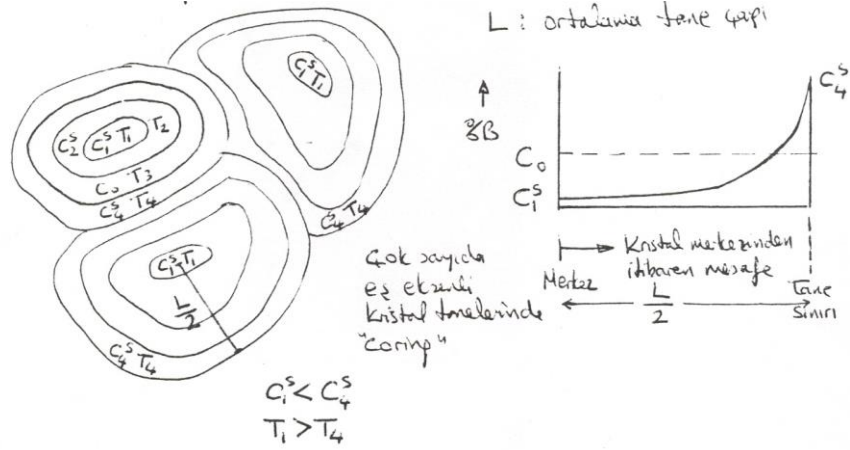
$C_1^S < C_0$

$T_1 > T_4$ sıcaklık

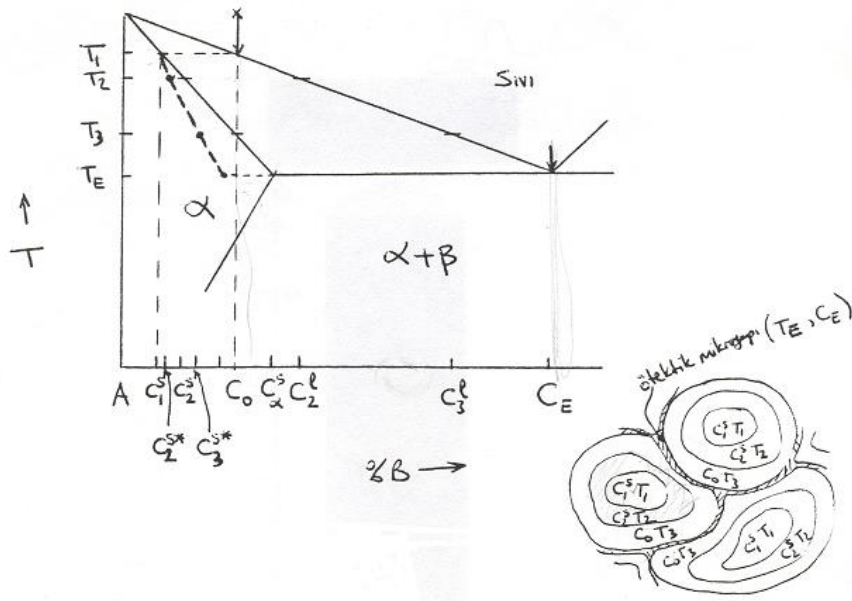
Eş eksenli tek kristalin denge halinde büyümesi



Çok sayıda eş eksenli kristal tanesinden oluşan mikroyapıda tüm taneler bileşimdedir.



Ötektik reaksiyon veren bir alaşımda dengesiz katılaşma



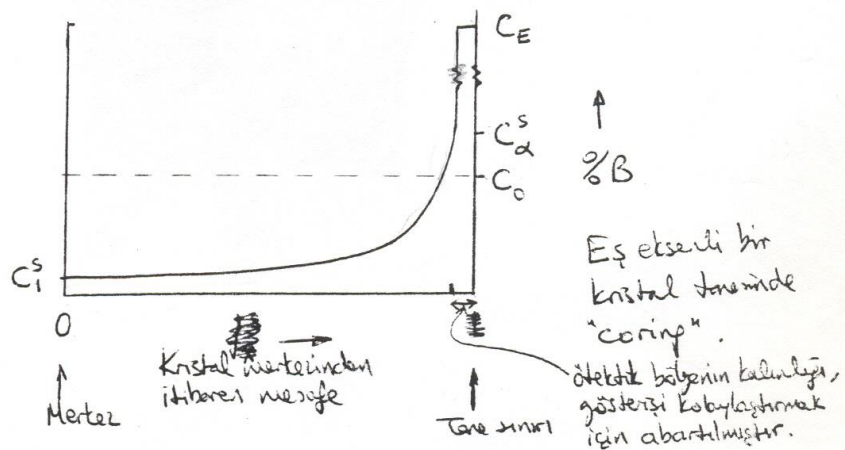
C_0 : Sıvının ilk bileşimi

C_1^S : İlk katının bileşimi

C_2^{S*} : T_2 sıcaklığında katılaşmadan sonra tüm katının ortalama bileşimi

C_3^{S*} : T_3 " " " " " "

C_E : Ötektik sıcaklığında (T_E) son sıvı ötektik bileşime ulaştığından doğrudan ötektik mikro yapıya dönüşür. Dolayısıyla son katının bileşimi C_E 'dir.



5. BÖLÜM: ÇOK FAZLI METAL ve ALAŞIMLARIN KATILAŞMASI

Bir önceki bölümde tek fazlı metallerin ve alaşımların katılaşması, oluşan bileşimsel ve yapısal etkiler göz önüne alınarak ele alınmıştır. Bu bölümde iki veya daha fazla fazların bulunduğu daha karmaşık alaşımlar incelenmiştir. İlk olarak ötektikler, peritektikler ve monotektikler anlatılmış ve daha sonra eriyiklerdeki inklüzyon ve gazlara değinilmiştir.

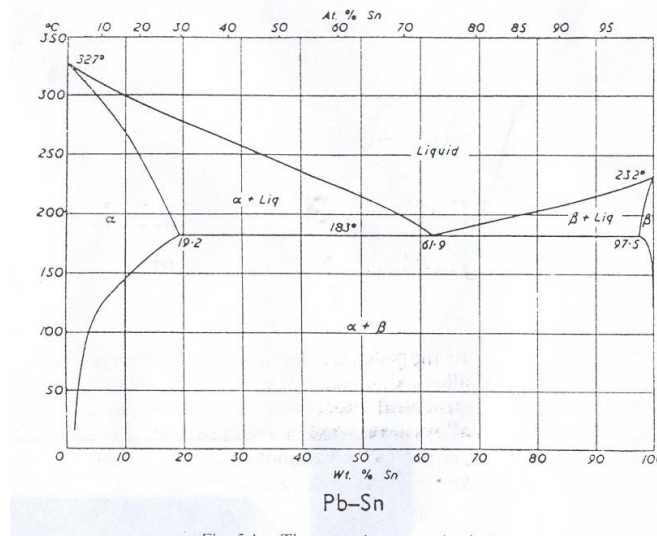
5.1. Ötektikler

5.1.1. İkili Ötektikler

Şekil 5.1’de tipik bir kurşun-kalay ikili faz diyagramı verilmiştir. Ötektik bileşimdeki alaşım ele alınacak olursa; eş zamanlı olarak katılaşan iki faz birbiri ile iç içe karışımından oluşan yapıyı oluştururlar. Ötektik yapıların sınıflandırılması konusunda çok değişik öneriler vardır ancak genel bir anlaşma yoktur. Hunt ve Jackson’ın sınıflandırmaları bileşen fazlarının α -faktörlerine dayanır ve farklı avantajlara sahiptir; ötektik yapılar 3 gruba ayrılır: i) kaba-kaba (façetasız-façetasız) ii) kaba- düz (façetasız-façetalı) iii) Düz –Düz (façetalı-façetalı). Kaba ve düz terimlerinin tanımları bölüm 3.1’de verilmiştir. Şekil 5.2’de organik ötektiklerin her bir grubuna ait örnekler gösterilmiştir. Çoğu metalik ötektikler grup (i) içine girer ve büyüme sırasında fazlar arasında eşlilik söz konusudur (eşli büyüme). Eşli büyümede iki faz birbirleri ile yan yana büyür ve her fazın önündeki sıvı bölgeler arasında çözünen hareketi oluşur. Büyüme modu bazı ortak bağımlılıklar göstermektedir. Normal morfolojiler lamelli yapı veya çubuksu yapıdadır(Şekil 5.3). Emprütelerin varlığında, hücresel büyüme oluşur ve ötektik koloniler teşekkül eder (Şekil 5.4). Lamelli ötektiklerde lamellar arası mesafe (λ), ile büyüme hızı (R) arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir;

$$\lambda \propto 1 / R^{1/2}$$

Bu ilişki teorik olarak tahmin edilmiş ve deneysel olarak doğrulanmıştır.



Şekil 5.1 Kurşun-kalay ötektik sistemi

Ötektik olmayan kompozisyonlarda ötektik reaksiyon; birincil fazın dendritik büyümesiyle başlar. Sonuç yapısı; ötektik matrisi içindeki dendritlerden oluşur (Şekil 5.5).

Grup (ii) ötektiklerde büyüme prosesi hala eşlidir ve façetalı faz dominanttır. Sonuç yapılar daha az düzenlidir. Şekil 5.2 (b) den de görüldüğü gibi façetalı fazın uçları dışındaki bölgeleri diğer fazlar tarafından sarılmıştır. Day ve Hallawell tarafından gösterildiği üzere Alüminyum-siliyum ve demir-grafit metalurjik sistemleri bu tipe girmektedir. Bu iki sistem; düşük oranlarda sodyum, seryum veya magnezyumun ($\sim \% 0,01$) eklenmesiyle yapısal olarak modifiye edilir. Ötektiklerin modifikasyonu Bölüm 5.1.3’de ele alınacaktır.

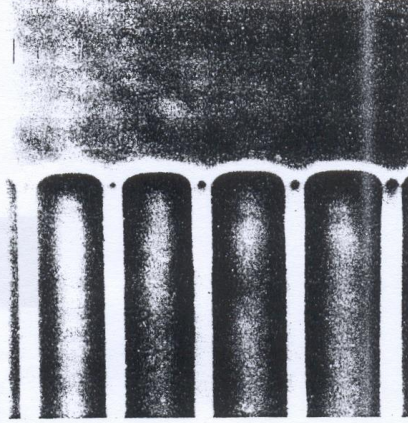
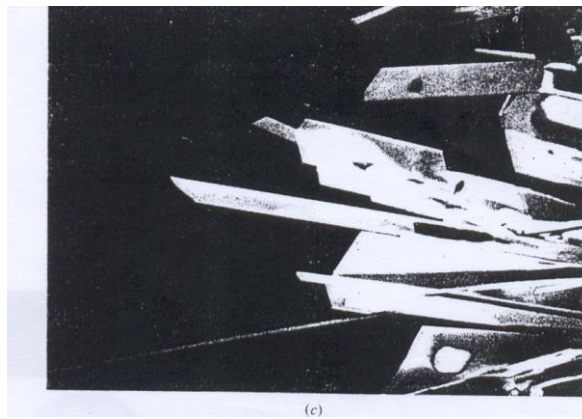


Fig. 5.2 (a)



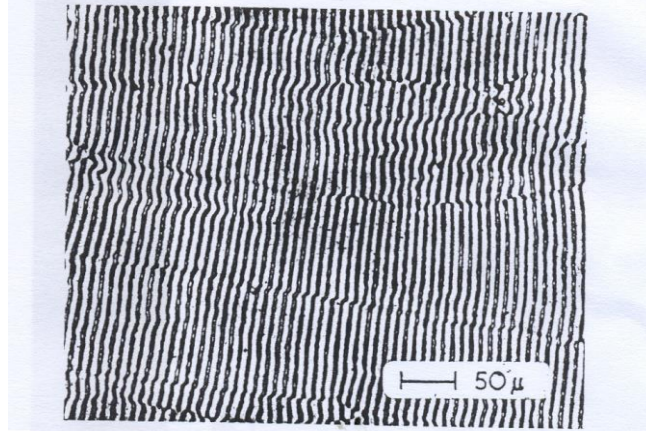
Fig. 5.2 (b)



(c)

Şekil 5.2 a) Karbon tetrabromide-hegzakloreten sisteminde lamelli ötektik yapısı ($\alpha < 2$)

- b) succinonitrile (kaba, $\alpha < 2$)-borneol (façetalı, $\alpha > 2$) sisteminde düzensiz ötektik yapı
c) azobenzen-benzil sistemde kompleks ötektik yapı. Her iki faz façetalı arayüze sahiptir.(Hunt ve Jackson) Eşli büyüme oluşmaz.



Şekil 5.3 a

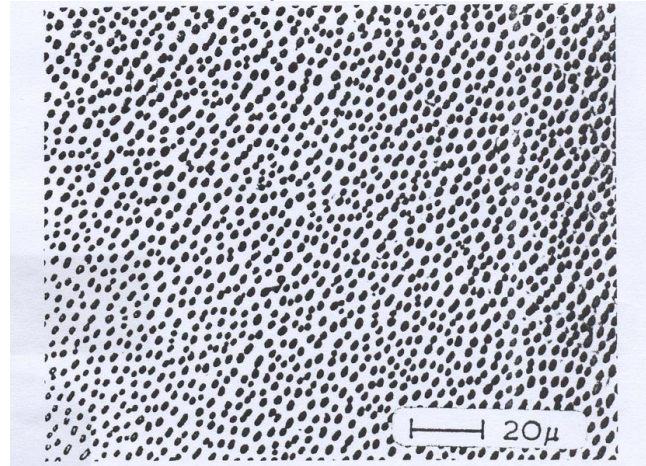
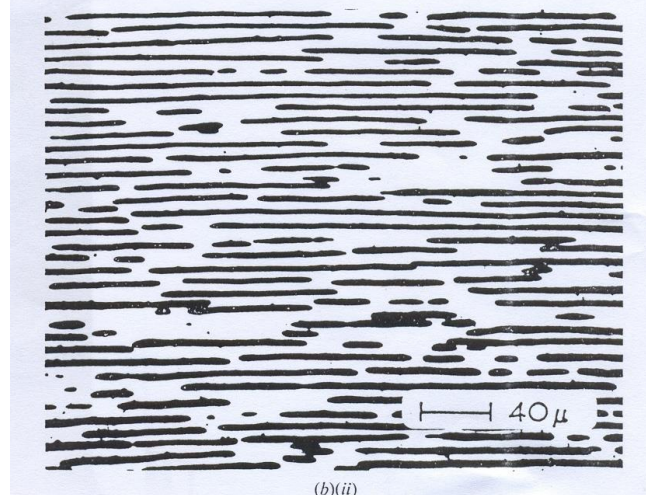


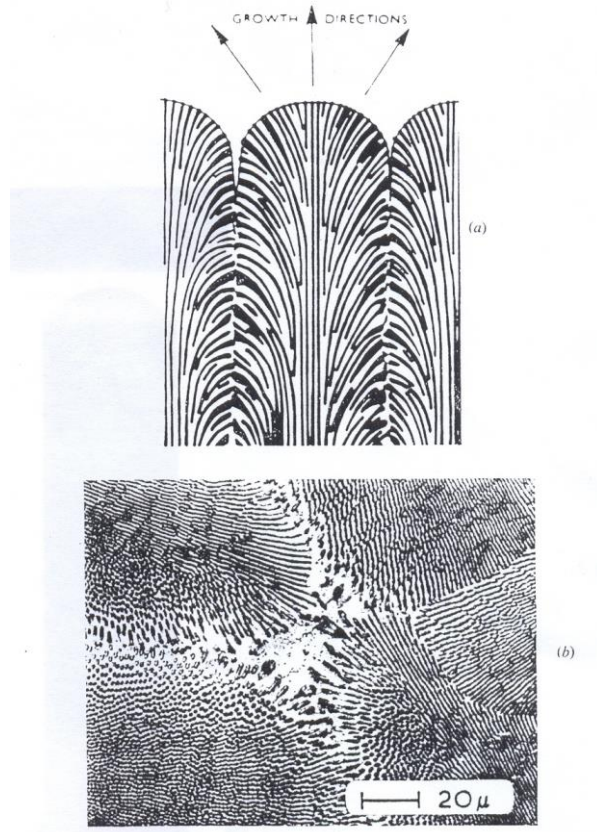
Fig. 5.3 (b)(i)



(b)(ii)

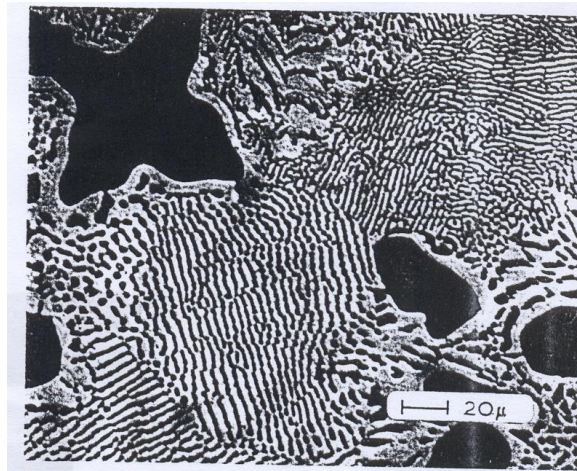
Şekil 5.3 a) Kurşun-kalay sisteminde lamelli ötektik

- b) Al-Al₃Ni sisteminde çubuklu ötektik
i) enine kesit ii) boyuna kesit

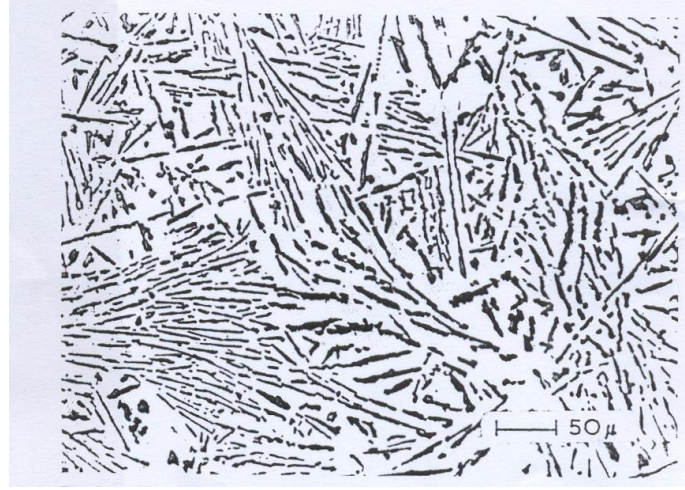


Şekil 5.4

- a) Lamelli ötektik büyümenin eğrilmiş hücresel arayüzey ile büyümesinin şematik gösterilmesi
Hücre sınırlarında çubuklar oluşur. (Hunt ve Chilton)
- b) ötektik koloni yapısını gösteren saf olmayan kurşun-kadmiyum alaşımının kesiti (Chadwick)



Şekil 5.5. Ötektik kolonilerden oluşan matris içinde bakırca zengin dendritleri gösteren bakır-gümüş sistemine ait ötektikaltı alaşımın mikroyapı resmi.



Şekil 5.6. Alüminyum – silisyum sistemindeki normal ötektik yapısı (Day ve Halletwell)

Her iki ötektik bileşen de düz (façetalı) olduğunda, büyüme artık eşli olmaz ve sonuç yapı iki fazın rastgele karışımından oluşur (Şekil 5.2.c) Bu tip yapı metalik sistemlerde fazla yaygın değildir; fakat bileşenlerin α - faktörünün büyük olduğu metalik olmayan sistemlerde oluşabilmektedir. Bu her zaman oluşmaz, Hellawell ve arkadaşlarının gösterdiği gibi inorganik ötektikler örneğin LiF-NaF grup (i) yapısıyla büyür.

Lamelli büyüme teorileri ilgili birçok uygun ve daha az uygun önerilerde bulunulmuştur (Örneğin: Tiller, Hunt ve Jackson) Bunlar Hunt tarafından yeniden incelenmiştir. Arayüzey şekliyle ilgili tatminkar öneriler yapılmıştır.

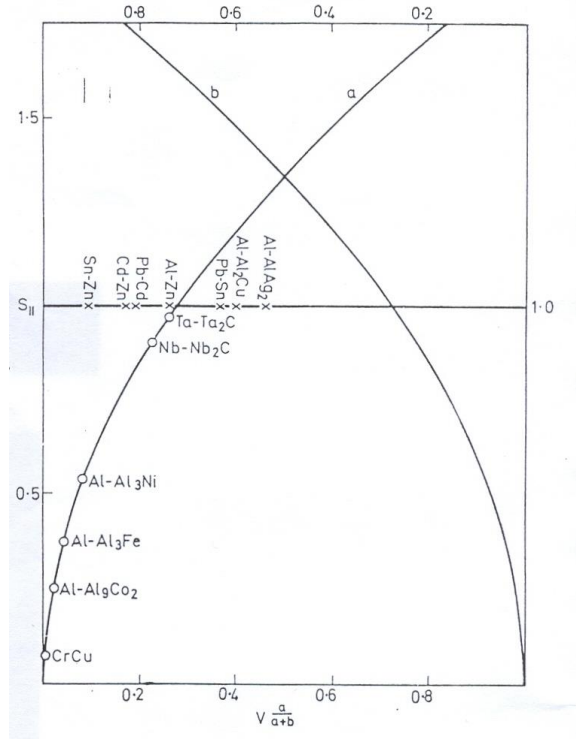
İkili ötektik katılaşma ile diğer önemli bir husus, özellikle ötektiklerin yüksek mukavemetli kompozitlerde kullanımında önem taşıyan lamel-çubuk geçişidir. Ötektik bileşimli alaşımlarda, fazlardan birinin hacim oranı düşük olduğunda çubuksu yapı oluşur, fazların hacim oranları birbirine yakın olduğunda ise lamelli yapı teşekkül eder.

Bazı koşullar altında, normal katılaşma değişkenleri (büyüme hızı, katı-sıvı arayüzeyindeki sıcaklık gradyanı) etkili olmasına rağmen morfolojinin fazlar arası (arafaz) enerji kriterleri tarafından kontrol edildiği kabul edilmektedir. Basit geometrik öngörüler tarafından tayin edilen belirli bir yerleşimin tercihi Şekil 5.7’ de gösterilmiştir.

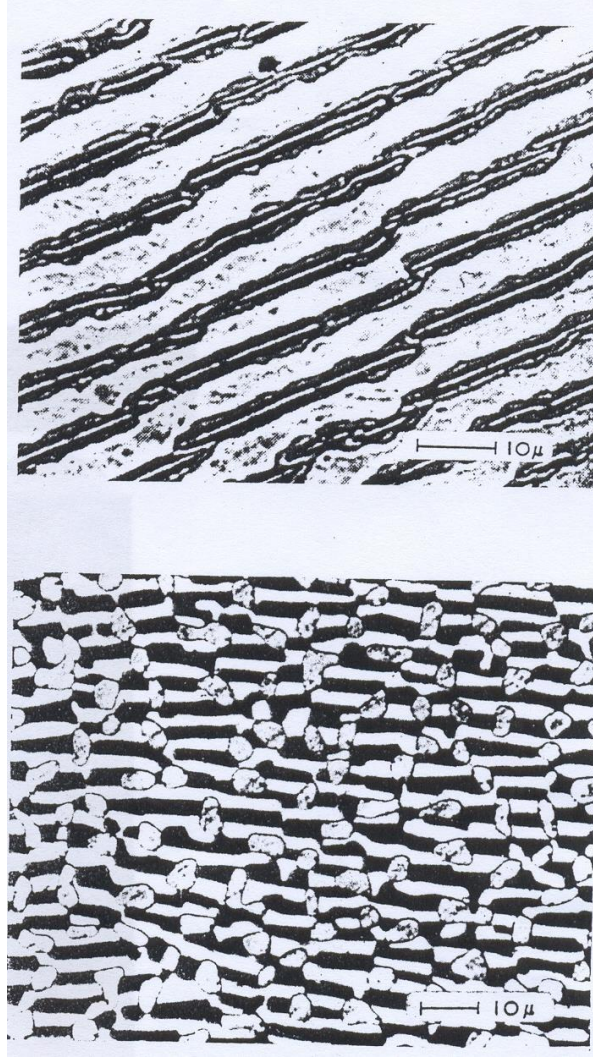
Fiber sistemin (S_0) yüzey alanı hacim oranlarına çok duyarlıdır ve çubuklar birbirleri ile temas ettikleri anda 0 ‘dan yaklaşık 0.8 ‘ e yükselir. Diğer yandan lamelli dizilerin (lameller koloni) yüzey alanları (S_{11}) lamel kalınlığından bağımsız olduğundan hacim oranından da bağımsızdır. Şayet fazlar arası enerjiler lameller ve çubuklarla aynı ise 0,3 ‘den yüksek hacim oranlarında lamelli yapıların oluşacağı kabul edilebilir. Bununla birlikte daha düşük yüzey enerjili tercihli habit (yerleşim) düzlemlerinin varlığından dolayı lamelli yapıların daha düşük hacim oranlarında oluştuğu gözlenmektedir

Açıkcası, kristallerdeki yüzey enerjisi anizotropisi, basit geometrik modelin kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Bununla birlikte, detaylı bilginin olmaması durumunda bu modeller tercihli davranışın kullanışlı bir belirtisi olarak kullanılabilir. Böylece, 0,3 ‘ den büyük hacim oranlarında çubuksu yapı beklenmemelidir.

Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, Mollard ve Flemings, Hunt ve Jackson ötektik olmayan kompozisyonu, eşli ötektik büyümeyi koruyacak şekilde kontrollü bir şekilde katılaştırmışlardır. Bu grup bileşen fazların değişik hacim oranlarında bulunduğu ötektik yapıları üretmeyi başarmışlardır. Aynı araştırmacılar bileşen fazların farklı hacim oranlarında ötektik yapıları elde etmeyi başarmışlar ve lamelli yapıların hacim oranları belirgin bir şekilde düşmedikçe formlarını koruduklarını belirlemişlerdir. Yüksek hacim oranlarında sıralı çubuk benzeri ötektik yapıların elde edilmesi henüz ispatlanamamıştır. Küçük orandaki emrütelerin etkisinin detaylı incelenmesi gereklidir ve geçiş yoğun koloni oluşumu olmadan etkilenebilir. Lamelli – çubuk geçiş teorileri ve ötektik aralığın genişliği Hunt tarafından tartışılmıştır.



Şekil 5.7 :Lamelli ötektik düzenin yüzey alanı S_{II} , nin fibresel yapının değeri S_0 'a, göre hacim oranlarına bağlı olarak nisbi değişimi veya tam tesisi: (a) küçük bileşenin hacim oranı, (b) büyük bileşenin hacim oranı. Lameller habit'e (yerleşim) sahip ötektik X ve fibresel habit'e sahip ötektik O ile işaretlenmiştir.



Şekil 5.8 : (a) Kadmiyum (α)-kalay (β) – kurşun (γ) sistemine ait üç bileşenli üçlü lamelli ötektik. Lamelli düzen $\alpha\beta\gamma\alpha\gamma$ şeklindedir. (b) alüminyum-bakır-magnezyum kompleks üçlü sistemi. Lamelli fazlar alüminyum ve CuAl_2 'dir, fibresel faz magnezyumca zengindir.

5.1.2. Üçlü Ötektikler

Üçlü ötektik yapılarla ilgili literatürde birçok bilgi bulunmasına rağmen çok fazla dikkat çekmemiştir. Kompleks lamelli veya lamelli-çubuksu morfolojilere sahip mikroyapılar anlatılmaktadır. Şekil 5.8'de örnekleri gösterilmiştir.

5.1.3. Ötektik Modifikasyonları

Yukarıda da anlatıldığı gibi, alüminyum-silisyum ve demir- karbon sistemine sırasıyla sodyum ve magnezyum veya seryum katılmasıyla yapısal modifikasyon gerçekleştirilebilir. Şekil 5.6'da gösterilen yapı, modifikasyondan sonra Şekil 5.9'da gösterilen şekle dönüşür. İki noktaya dikkat edilmelidir. (i) modifiye yapı gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir (özellikle tokluk). ve ii) büyüme prosesi etkilenir ve bileşimsel olarak ötektik kompozisyondaki alaşımında birincil dendritik büyüme oluşur. Bunlar mikroyapının gelişiminde iki önemli yapısal modifikasyonlardır.



Şekil 5.9. Sodyumla modifiye edilmiş alüminyum-silisyum ötektik alaşımı



Şekil 5.10. Alüminyum matrisin dağlanmasından sonra alüminyum- silisyum alaşımlarının tarama elektron mikroskobu görüntüleri.

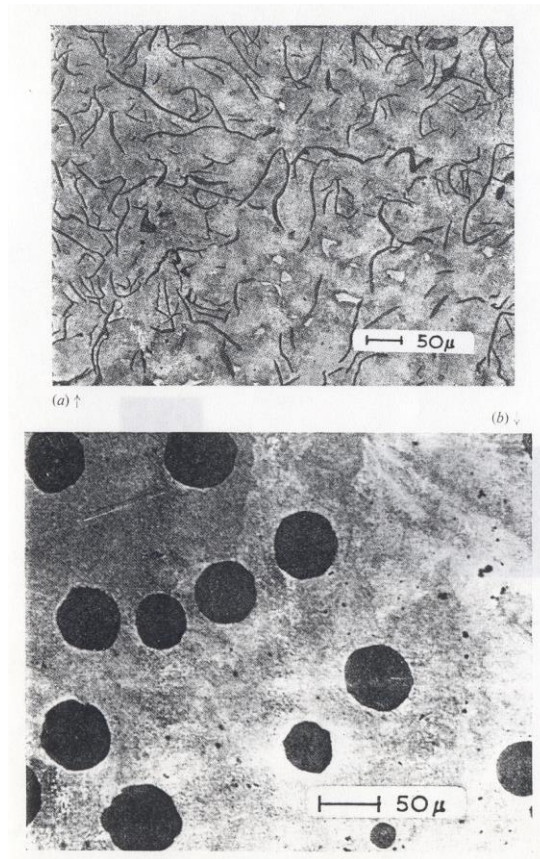
- a) Modifiye edilmemiş ve yavaş soğutulmuş alaşımın kaba silisyum yapısı (Şekil 5.6)
- b) Hızlı katılaştırılmış alaşımdaki lifli silisyum (büyüme hızı ile modifiye edilmiş)
- c) Sodyum ile modifiye edilmiş alaşımda lifli silisyum. (Şekil 5.9) (Day ve Hallewell)

Modifikasyon çekirdeklenme prosesinden ziyade büyüme prosesini etkilemektedir. Yavaş katılaşmış alaşımdaki kaba silisyum yapısı hızlı soğutma ile değiştirilebilir. Benzer etki yavaş katılaşan alaşıma sodyum ilave edilerek oluşturulabilir. Bunlar şekil 5.10’da gösterilmiştir. Siliyum morfolojisi büyüme hızı modifiyeli ve sodyumla modifiye edilmiş her iki durumdada aynıdır.

Demir-Karbon sistemindeki modifikasyon Şekil 5.11’ de gösterildiği üzere daha da ilgi çekicidir. Burada perlitik matris içinde grafit flake’lerin bulunduğu normal gri dökme demir yapısı modifikasyonla perlitik bir matris içinde grafit kürelerine dönüştürülmüştür. Mekanik özelliklerde ve özellikle toklukta ise modifikasyonla birlikte dramatik artış olmuştur. Bulgular kürelerin sıvıdan eşzamanlı olarak başka hiçbir katı oluşmadan ayrıştıklarını (oluştuklarını) göstermektedir. Katılaşma, ostenit tartafından sarılmış kürelerin büyümesi ile devam etmektedir ve bu hipotez bazıları tarafından sorgulanmaktadır. Mağnezyum ilavesi ile birlikte grafit morfolojisindeki değişimin izahı henüz tam olarak yapılamamış olmakla birlikte ilavelerin çekirdeklenmeden daha çok grafitin büyümesini etkilediği öne sürülmektedir.

5.1.4 Diğer Ötektik Sistemler

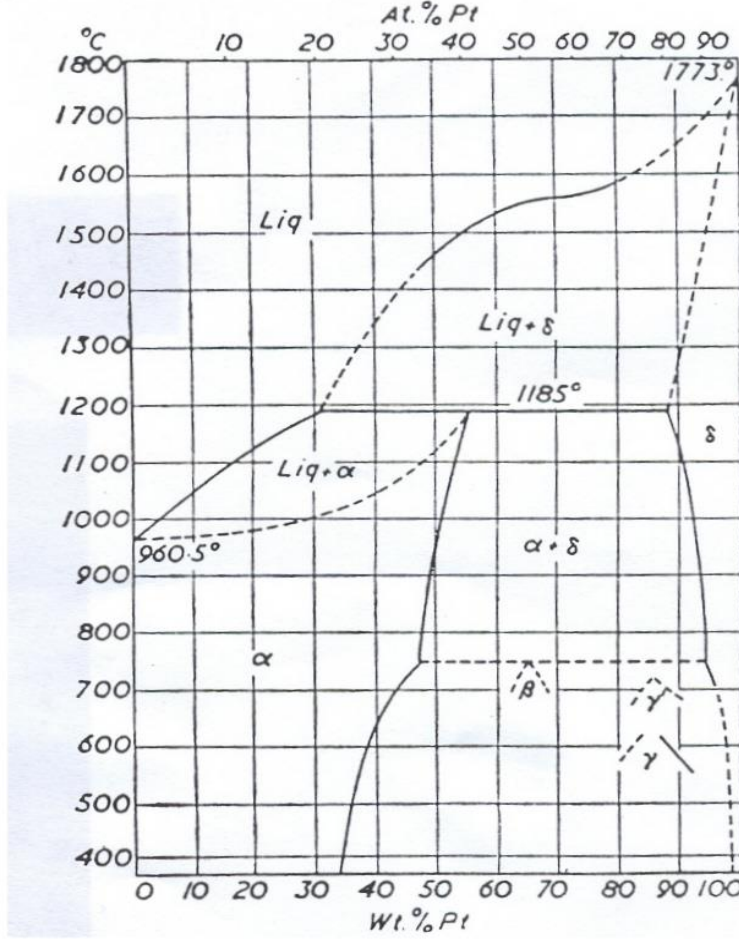
Özellikle boşanmış ötektik ve çok bileşenli sistemlerde oluşan pseudo binary ötektikler gibi ötektik katılaşmanın diğer birçok yönleri vardır. Bunlar çok spesifik konular olup burada ele alınmamıştır.



Şekil 5.11 (a) Flake grafitlere sahip normal döküm gri dökme demir. (b) Modifiye edilmiş küresel grafitli dökme demir.

5.2. PERİTEKTİKLER

Peritektik reaksiyon: $L_1 + S_1 \rightarrow S_2$

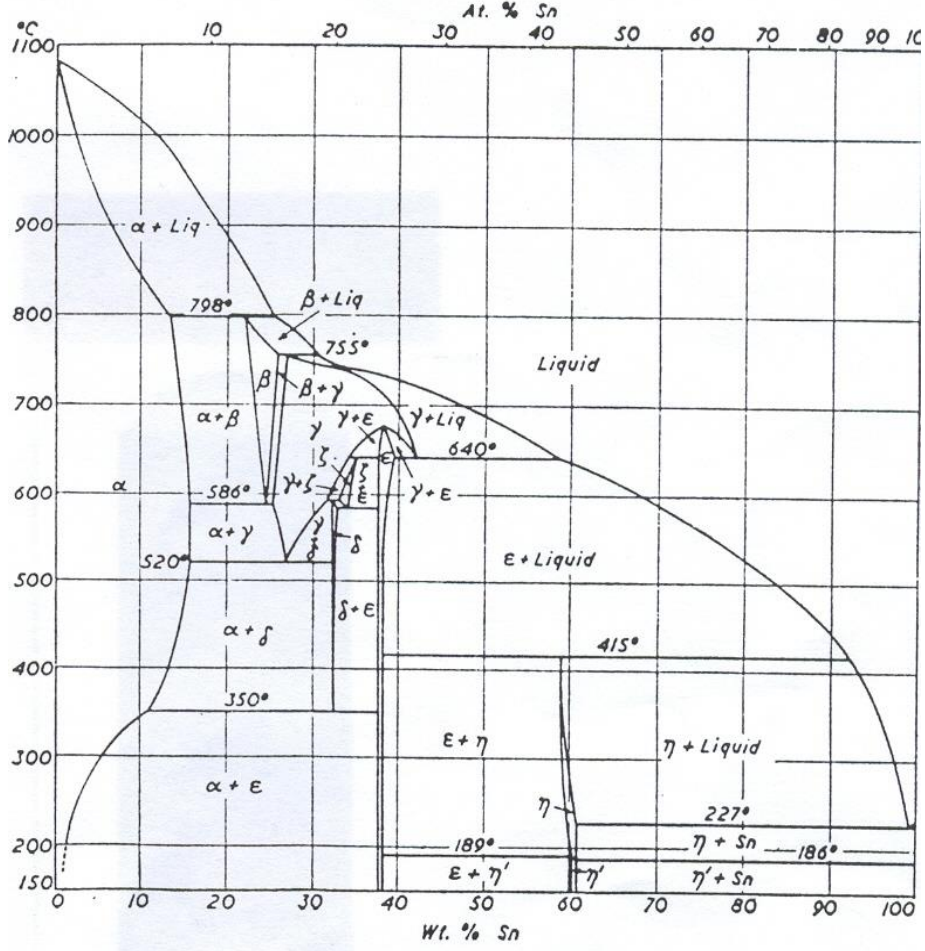


Şekil.5.12. Gümüş-Platin peritektik sistemi

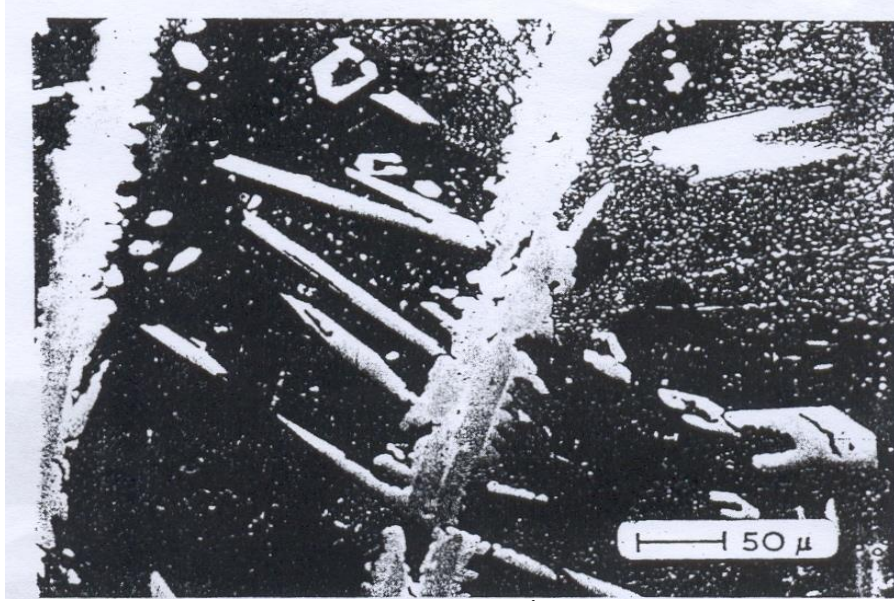
Şekil.5.12 'de hemen hemen ideal bir peritektik sistem olan gümüş-platinyum sisteminin faz diyagramı verilmiştir. Peritektik reaksiyonlarla ilgili ilk detaylı çalışmalarda Uhlmann ve Chadwick tarafından tartışıldığı üzere, sistemin sınırlarına yakın olanların dışındaki hemen hemen bütün kompozisyonlarda, dökümden sonraki mikroyapı, ikinci faz tarafından çevrelenen bir fazın coring'li dentritlerinden oluşmaktadır. Bu yüzden Şekil 5.12'ye bakarak %30 ile %90 platinyum oranları arasında bu yapının oluşumu beklenebilir. Peritektik reaksiyon nadiren sonuna kadar devam eder. İlk faz, peritektik sıcaklığa (1185 °C Şekil.5.13) kadar soğutulduğunda ikinci fazı oluşturmak için sıvı ile reaksiyona girecektir. Pratikte, ilk faz ikinci faz tarafından çabucak sarılır ve reaksiyon katı tabakadan difüzyon ihtiyacı nedeniyle engellenmektedir. Bu davranış Sartell ve Mack tarafından teyit edilmektedir.

Bu nedenle ardışık peritektik reaksiyonların olduğu durumlarda, örneğin kalay-zengin bakır-kalay alaşımları (Şekil.5.13'e bakınız), denge koşullarından hatırı sayılır bir sapmalar oluşur. Örneğin, %80 kalay içeren bir alaşım, denge koşulları altında katılaştırıldığında, sonuç yapı yaklaşık olarak eşit oranlarda birincil η -Cu₆Sn₅ fazı ve ötektikten oluşacaktır. Ancak normal

döküm koşullarında yapı ötektik matrisinde η -Cu₆Sn₅ fazı tarafından çevrelenen ϵ -Cu₃Sn fazından oluşur. Bu durum Şekil.5.14.de görülmektedir.



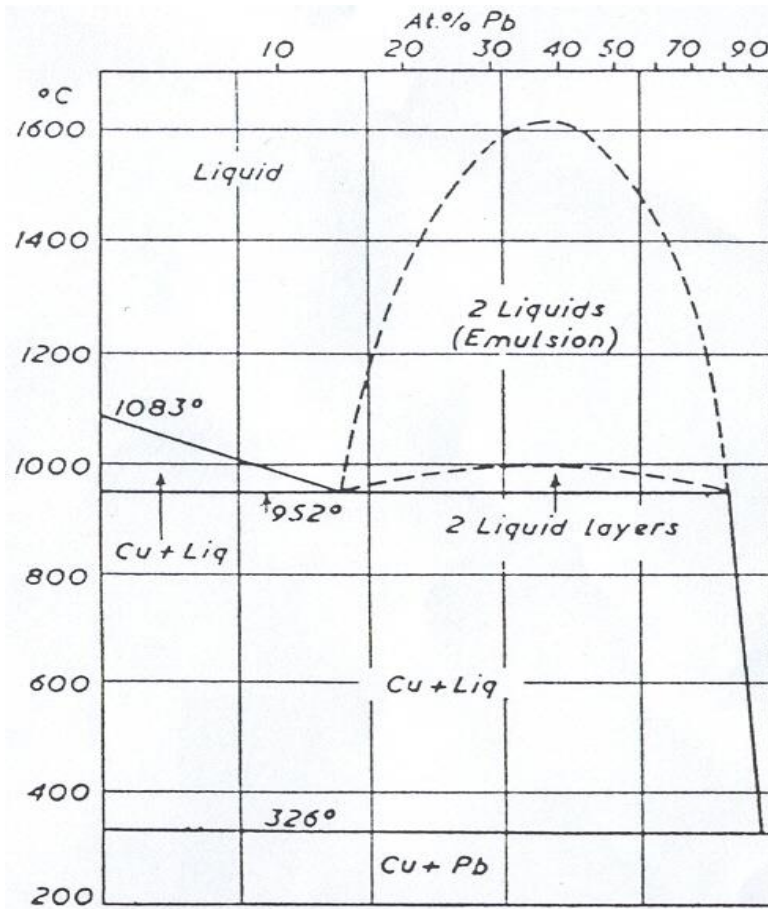
Şekil.5.13.Bakır-Kalay faz diyagramı



Şekil.5.14.Bakır %80 kalay alaşımının döküm yapısı. İntermetalik fazlar ϵ -Cu₃Sn (koyu) η -Cu₆Sn₅ (beyaz) 'dır kalayca zengin ötektik matrisi(siyah) içinde görülmektedir.

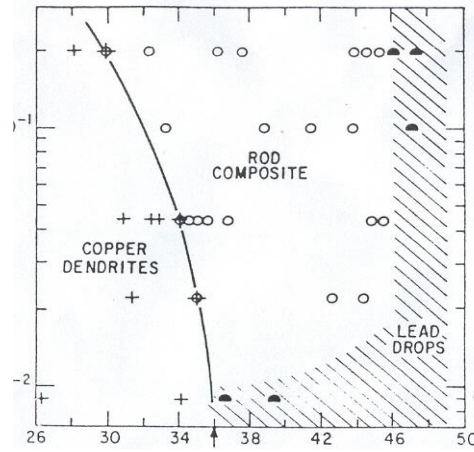
5.3.MONOTEKTİKLER

Monotektik reaksiyon : $L_1 \rightarrow L_2 + S_1$



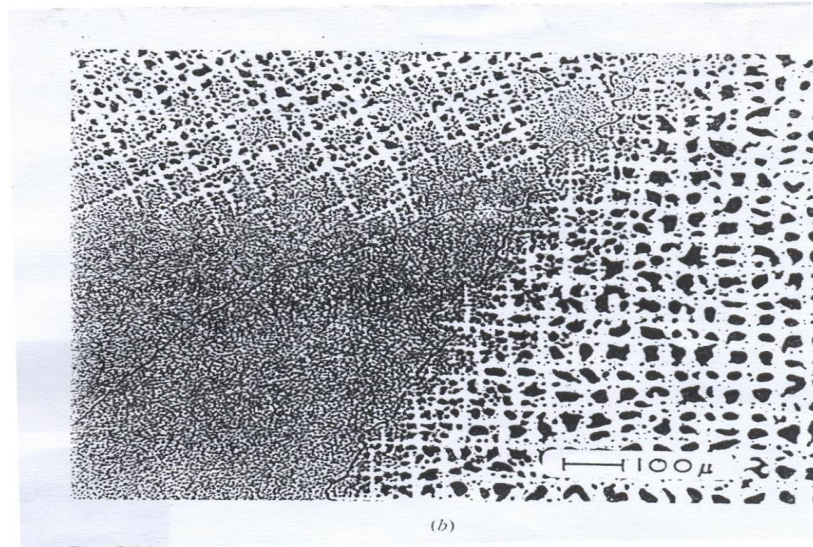
Sekil 5.15 Monotektik reaksiyonu gösteren bakır-kurşun faz diyagramı.

Bir sıvı fazın parçalanarak bir katı ve diğer bir sıvı fazı oluşturduğu monotektik reaksiyonlar, çok az ilgi çekmişlerdir (Şekil 5.15). Delves tarafından yapılan deneysel ve Chadwick tarafından yapılan teorik çalışmalar göstermektedir ki çeşitli fazlararası yüzey enerjilerine bağlı olarak ya düzenli çubuk benzeri yapılar ya da makroskopik faz ayrışması meydana gelmektedir. Daha sonra Livingstone ve Cline'nin bakır-kurşun alaşımları ile yaptığı çalışmalarda, dönüşüm yapısının doğası üzerinde büyüme koşullarının önemli etkisinin



Şekil.5.16.(a) Değişik mikroyapıların gözlemlendiği bölgeleri gösteren Bileşi-Hız grafiği.

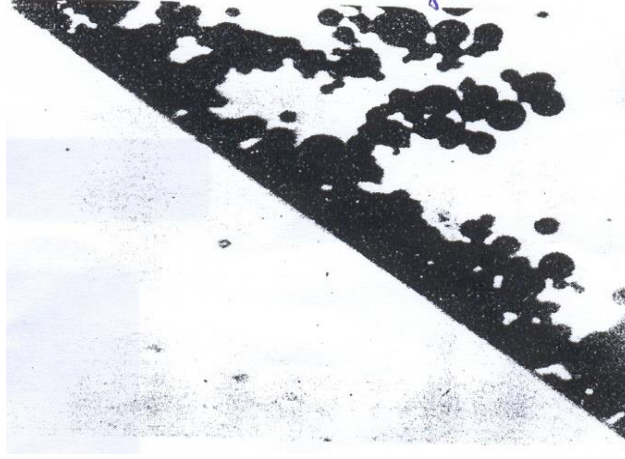
olduğu belirlenmiştir; elde edilen sonuçlar Şekil.5.16.da özetlenmiştir.



Şekil.5.16.(b) Kompozit ve dendritik yapıları gösteren geçiş bölgesinin enine kesidi: açık faz bakır, koyu faz kurşun'dur. Dendritik büyümenin kristaloğrafisinden kaynaklanan karakteristik dizilim görülmektedir.

5.4. SIVI METALLERDE PARTİKÜLLER VE İNKLÜZYONLAR

Yabancı parçacıklar katılaşma esnasında ne sıvıda ne de katıda çözünmezler. Bu çözünmeyen parçacıklar eğer dış kaynaklardan geliyorsa (örneğin kalıp, kepçe, curuf) “exogeneous-eksojen”, katılaşan metal içindeki reaksiyonlar sonucu oluşuyorsa “endogeneous-endojen” olarak adlandırılırlar. Sıvıda asılı haldeki partiküller ile sıvı-katı arayüzeyi arasındaki etkileşim Uhlmann tarafından detaylı olarak çalışılmıştır. Şeffaf malzemeler kullanılarak partikül-arayüzey davranışı doğrudan incelenebilir. Her sistem için, kritik bir büyüme hızı vardır: bu değer altında partiküller arayüzey tarafından itilirlerken, üstündeki hızlarda katı içinde tuzaklanarak kalırlar (Şekil.5.17).



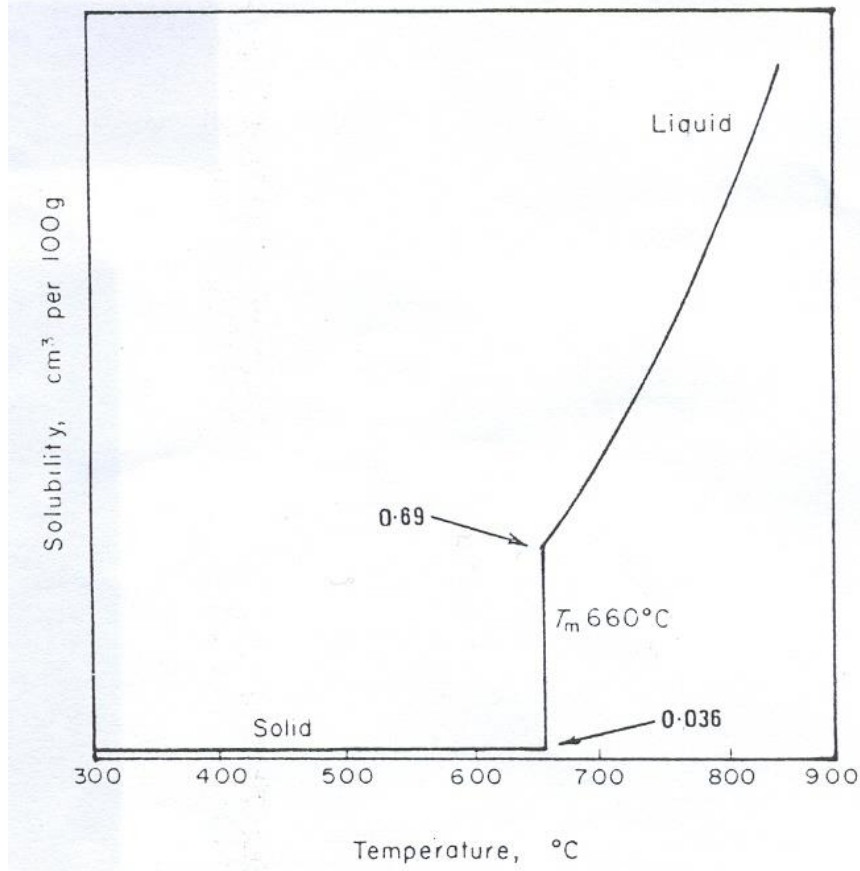
Şekil.5.17.Tymol-Çinko sisteminde düşük büyüme hızında katı-sıvı arayüzeyinde partikül yığılması.

Şekil 5.17’de düşük büyüme hızında katı-sıvı arayüzeyinde çinko partiküllerinin yığılması gösterilmiştir. Partikülün arkasında büyüyen katıya sıvının difüzyon hızının etkin olduğu belirlenmiştir. Partikülü arayüzeyin önünde tutabilmek için partikülün arkasında kalan ve katılaşan metalin büzülmesini telafi etmek amacıyla belirli bir oranda sıvı miktarına ihtiyaç vardır. Ekseriyetle kritik büyüme oranı hepsinde düşüktür. ($\approx 10^{-3}$ cm sec⁻¹). Bu nedenle çoğu pratik durumda tuzaklanmanın oluşması beklenmektedir. Katılaşma prosesinin sonlarına doğru büyüme hızı azalacağından, inklüzyonlar süpürülerek oldukça zararlı büyük yığılmaların oluşması mümkündür.

Aynı zamanda katı parçacıklar heterojen çekirdekleyici rolünü üstlenirler (Bölüm2.3) ve ingot katılaşmasında önemli role sahiptirler. İngotlarda gözlenen segregasyon modelleri inklüzyonların varlığından büyük oranda etkilenirler(Bölüm7.3).

Bazı durumlarda partiküller yerinde büyümüş görünebilirler çünkü büyüyen dendrit dalları tarafından izole edilmiş sıvının içinde hapsedilmiştir. Sıvıdaki katı ağının varlığı tarafından partikül hareketinin sınırlandırılması partikül dağılımının önceden bilinmesini oldukça zorlaştırmaktadır.

5.5 ERİYİKTEKİ GAZLAR

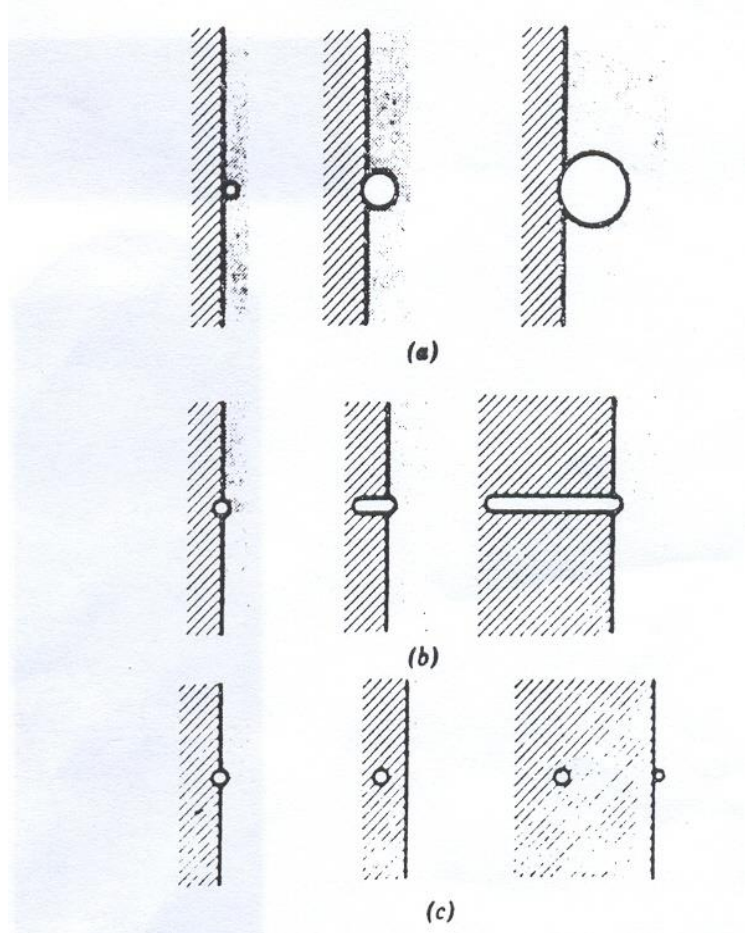


Şekil.5.18. Alüminyum içinde sıcaklığa bağlı olarak hidrojen çözünürlüğünün değişimi.

Döküm esnasında kalıp boşluğuna kazara transfer edilen gazlara ilaveten, sıvı ve katı metallerde gazların farklı çözünürlüğe sahip olmalarından dolayı ciddi güçlükler ortaya çıkabilir. Sıvı ve katı fazda çözünürlük farkına yönelik bir örnek Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Şekil.5.18’in incelenmesi sonucu denge dağılım katsayısının ≈ 0.05 olduğu görülebilir. Bölüm 4.3 de görüldüğü gibi, arayüzeydeki konsantrasyon artışı doymuşluk oranının 20 katına ulaşabilir (aşırı doymuşluk). Bu koşullar altında gazın çözültiden atılması ve baloncuklar halinde oluşması beklenmektedir.

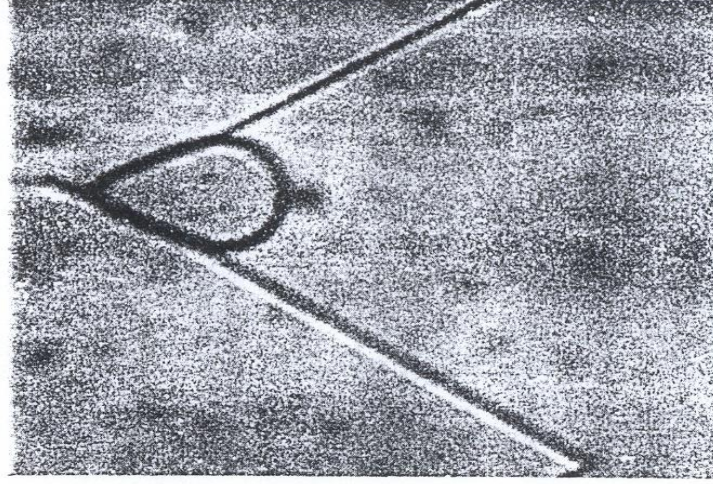
Gaz baloncuklarının çekirdeklenmesinin zor olduğu kabul edilmektedir, fakat Campbell tarafından belirtildiği gibi büzülme ve bazı inklüzyonların varlığı gözenek çekirdeklenmesine önemli ölçüde yardımcı olabilir. Bütün durumlarda , ilerleyen katı-sıvı arayüzeyi yerel aşırı doyma yüzünden tercih edilen bölge konumundadır. Çekirdeklenmeden sonra baloncuklar birçok farklı şekillerde davranabilirler:

- (i) Uzağa yüzebilir, prosesteki gazları toplar, serbest yüzeyden kaçır.
- (ii) Arayüzey ile hareket edebilir, aynı zamanda büyüyebilir ve takiben hapsedilir.
- (iii) Arayüzeyle birleşip aynı zamanda uzamış bir gaz boşluğu olarak büyüyebilir.
- (iv) Hızla ilerleyen arayüzey tarafından hapsedilir.

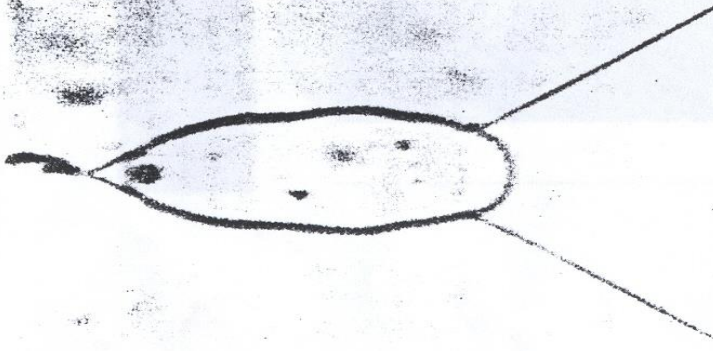


Şekil.5.19. Baloncuk ve katı-sıvı arayüzey arasındaki etkileşim üzerinde büyüme hızının etkisi(a):düşük büyüme hızı tip(ii) davranışı, itme, (b):orta seviye büyüme hızı tip(iii) davranışı, uzamış gaz boşluklarının oluşumu (c):hızlı büyüme hızı, tip (iv) davranışı, hapsedilme.

Son üç davranış tipi büyüme hızı tarafından tayin edilir ve Şekil.5.19 da gösterilmiştir. Woodruff, benzer bir sistemde uzama oluşumunu Şekil.5.20 de güzel bir örnekle göstermiştir.



(a)



Şekil.5.20 Katılaşıp bir salolda , arayüzeyde gaz baloncukunun büyümesi: (a) çekirdeklenme ve arayüzeyle birleşme, (b) uzamış bir gaz boşluğunun oluşumu.

Katılaşıp metallerde gözeneklerin sayısı, şekli ve dağılımını etkileyen faktörler üzerinde az sayıda literatür mevcuttur. McNair ve Jordan, örneğin, gaz içeriği, ingot boyutları ve katılama koşullarının porozite üzerindeki etkileriyle ilişkili bazı veriler sunmuşlardır. Buna benzer daha detaylı çalışmaların yapılması ümit edilmektedir. Bununla beraber, ingot ve dökümlerde porozitenin kontrolü amacıyla etkin emirik metodların geliştirildiğinin bilinmelidir (Bakınız Bölüm 9.1).

6. BÖLÜM: DÖKÜMLERİN YAPISI

Malzemelerin birçok özellikleri, özellikle mekanik özellikler tane boyutu ve tane şekline bağımlı olduğundan, döküm yapılarının kontrolü büyük önem kazanmıştır. Ayrıca, arayüzeyin önüne atılan çözünenin farklı şekillerde yeniden dağılımlarının bir sonucu olan segregasyon da önemli etkiye sahiptir. Bu bölümde makroskobik döküm yapısının doğası incelenecek ve değişik türdeki yapıların gelişim nedenleri tartışılacaktır. Özelliklerin geliştirilebilmesi için yapı kontrolü şarttır: bu döküm şeklinde ve plastik işlemle şekillendirme işlemlerinden sonra kullanılan her iki grup parçalarda da önemlidir. Bölüm 7’de segregasyon ele alınmıştır.

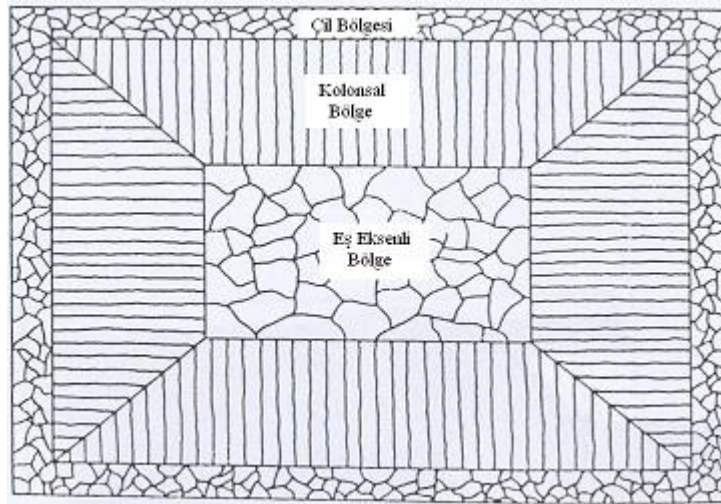
6.1 Makroyapılar

Bir çok dökme çokkristalli katılarda (döküm parça ve ingot), değişik tane yapısına sahip üç farklı bölge tanımlanabilir: Bunlar;

- 1-Çil Bölgesi : sınır katmanı ve kalıp duvarıyla komşu rasgele yönlenmiş küçük ve eş eksenli kristaller
- 2-Kolonsal Bölge : ısı akışına paralel dizilen uzamış kristallerin bandı.
- 3-Eş Eksenli Bölge : uniform kristalli merkezi bölge. Tane boyutunun küçük olması halinde bu bölgenin özellikleri izotropiktir. Bu bölgedeki tane boyutu çil bölgesinden doğal olarak büyüktür.

Muhtemelen takibi özelliklerin tayininde en önemli etken, kolonsal ve eş eksenli bölgelerin kısmi oranlarıdır. Çil bölgesi normal olarak sadece birkaç tane boyutu kalınlığında olup sınırlı etkiye sahiptir.

Eğer tane yapısı kontrolündeki amaç izotropiyi sağlamak ise, ince taneli eş eksenli yapı gereklidir. Bu durum ise kolonsal büyümenin durdurularak eş eksenli bölgenin oluşmasının teşvik edilmesi ile sağlanır. Eş eksenli bölgenin oluşmasını sağlayan faktörlerin etkileriyle ilgili son yıllarda edinilen bilgiler artmıştır.

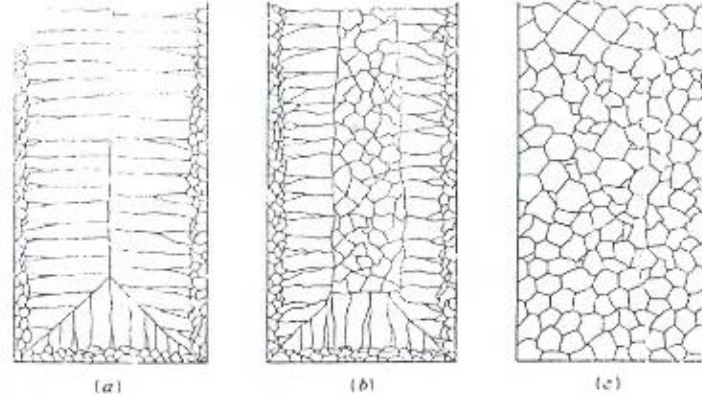


Şekil 6.1 Çil bölgesi, kolonsal bölge ve eş eksenli bölgeyi gösteren döküm yapısının enine kesiti

Diğer taraftan anizotropik özelliklerin istenmesi halinde yapının ağırlıklı olarak kolonsal olması gerekir. Farklı bölgelerin nisbi oranları döküm değişkenlerini değiştirerek kontrol

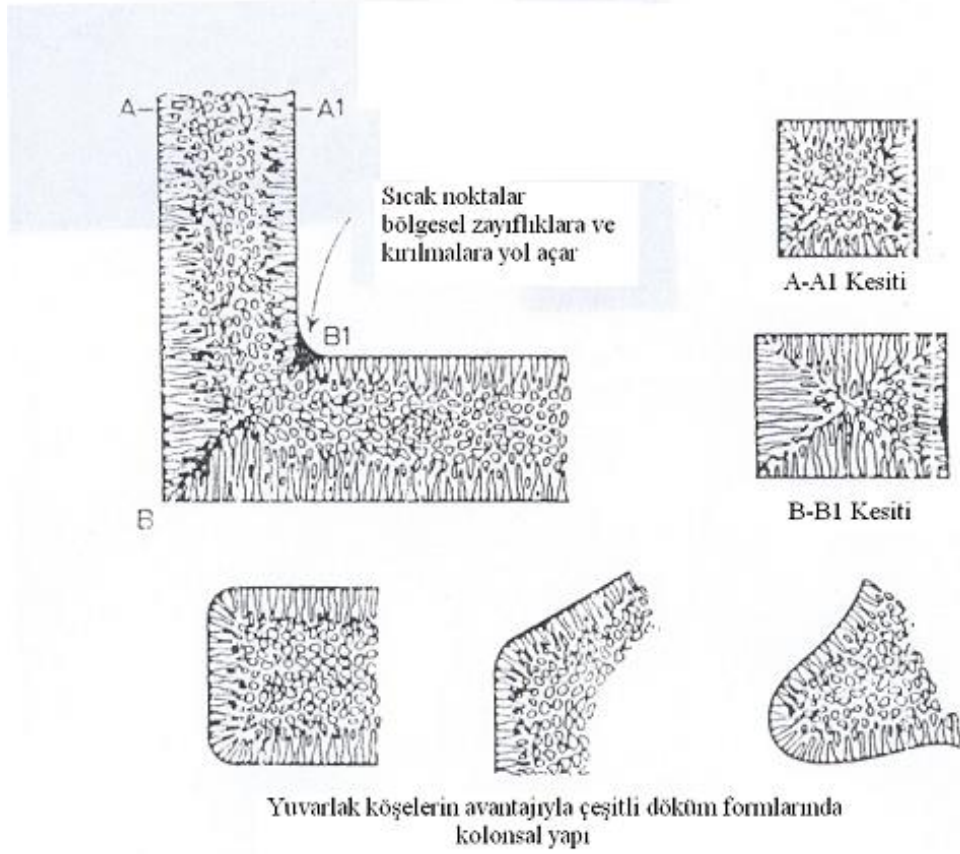
edilebilir. Örneğin; alaşım bileşenleri, döküm sıcaklığı, soğutma hızı kontrolüyle ingot tamamen kolonsallı yapıdan eş eksenli yapıya dönüştürülebilir (Şekil 6.2).

Tane sınırları büyüyen tanelerin birbirleri ile teması sonucu oluşur ve tane sınırı etkisi kristaloğrafik yönelme ve çözünen ve çözünmeyen empüritelerin burada toplanmasından kaynaklanır. Bu nedenle tane sınırlarının etkisi oryantasyondaki (yönelme) değişime ve sınırların spesifik özelliklerine bağlıdır. Kırılma açısından ve çatlak ilerlemesi yönünden özellikle çözünen segregasyonunun burada bulunması durumunda tercihli yerleri oluşturabilirler.



Şekil 6.2 Çeşitli Döküm Yapıları : a) Çil bölge hariç tamamen kolonsal yapı, b) Kısmen kolonsal, kısmen eş eksenli yapı, c) Tamamen eş eksenli yapı.

Yapıda eş eksenli tanelerin oluşmadığı durumlarda çözünen ve çözünmeyen empüriteler kolonsal tanelerin sınırlarında toplanırlar ve bu durum felaketle sonuçlanabilir; örneğin, kaynak havuzlarında sıkça bu problemle karşılaşilmektedir.



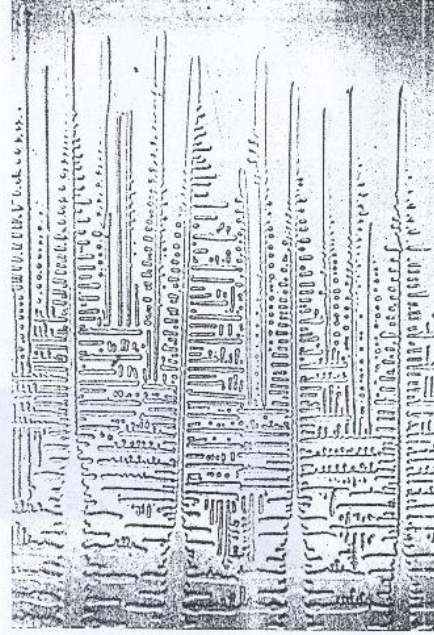
Şekil 6.3 Sık Görülmeyen Şekil Etkilerinden Meydana Gelen Zayıf Bölgeler

Dökümlerde özellikle dikdörtgen kesitlerin keskin köşelerinde ve dikey yüzey birleşmelerinde tane sınırlarının birbirleri ile teması kötüdür (Şekil 6.3). Bu durum uygun dizayn yapılarak düzeltilebilir. Döküm üreticileri mutlaka proses kontrolünü sağlamalıdır. İngotlar katı halde yoğun deformasyon işlemine tabi tutulduğunda, nihai tane yapısı katı hal değişimleri tarafından tayin edilir. Bununla beraber ilk aşamalarda yapılan dikkatli kontroller homojenliğin sağlanması açısından faydalı sonuçların elde edilmesini sağlar. Örnek olarak Antes ve arkadaşlarının belirttiği üzere kontrollü ve ince taneli döküm yapıları homojenizasyonu kolaylaştırır. Bu durum tane şekli ve boyut kontrolünün sağladığı diğer bir avantajdır.

6.2 Çil Zonu

Çil taneleri kalıp duvarı üzerinde ve yanında çekirdeklenir. Altsoğuma çalışmaları çil tanelerinin heterojen çekirdeklenme sonucu oluştuklarını göstermiştir. Çil bölgesinin oluşumu ilk olarak olduğu düşünülen sürüsel (copious) çekirdeklenme ile izah edilmiştir. Çekirdeklenmenin sayısı büyük ölçüde kalıp duvarındaki ısı duruma bağlı olmakla beraber, ayrıca kalıp duvarının heterojen çekirdeklenme için hazır altlık görevi görmesine ve sıvı tabakadaki etkin çekirdeklerin varlığıyla açıklanabilir. Belirli bölgelerde hızlı soğuma da ayrıca rol oynayabilir. Sonuç olarak bakıldığında çil bölgesindeki kristallerin sayısı sıvının döküm sıcaklığına, kalıbın sıcaklığına, kalıbın ve metalin ısı özelliklerine, kalıp duvarının veya sıvı içindeki parçacıkların çekirdeklenme potansiyeline bağlıdır. Bazı sıra dışı durumlarda başlangıçta oluşan çil bölgesi kristallerinin yeniden erimesi mümkündür.

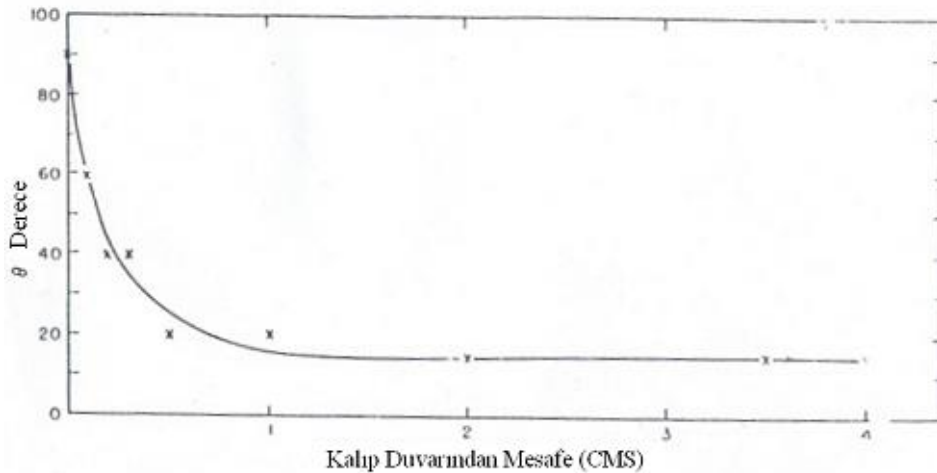
Bu çekirdeklenme teorisi ilk çekirdeğin parçalanarak kristal çoğalmasına izin vereceği şekilde yeniden düzenlenmiştir. Jackson ve arkadaşları büyüme dalgalanmaları veya sıvı hareketleri (konveksiyon tarafından oluşturulan) 'nin sebep olduğu dendrit kollarının yeniden ergimesi ile kristal çoğalmasının gözlenmiştir. Bu şekil 6.4 de gösterilmiş olup, bölüm 6.5 deki eş eksenli bölgenin gelişimi teorisi için temel teşkil etmiştir. Biloni çil bölgesinin oluşmasında iki mekanizmanın söz konusu olduğu ve kısmi rollerinin döküm koşullarına bağlı olduğu göstermiştir. Çil bölgesindeki kristaller eş eksenli ve rasgele yönlenmiştir.



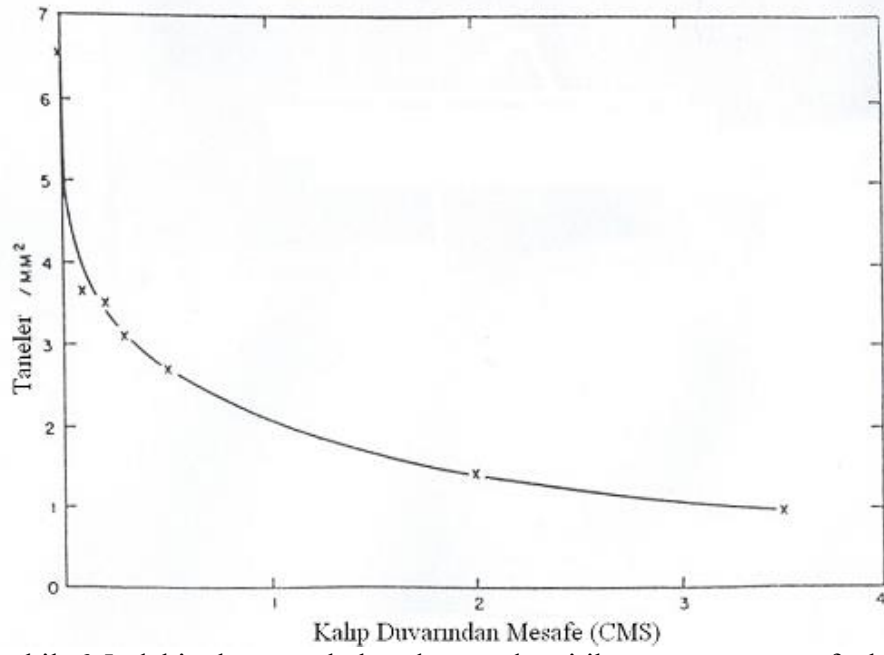
Şekil 6.4 Salol ilave edilmiş karbon tetra bromürde büyüme hızı dalgalanmasından sonraki dendritik yapı. Dendrit kolunun ergimesinden sonraki kompma veya ayrılma açıkça görülebiliyor.

6.3 Kolonsal Bölge

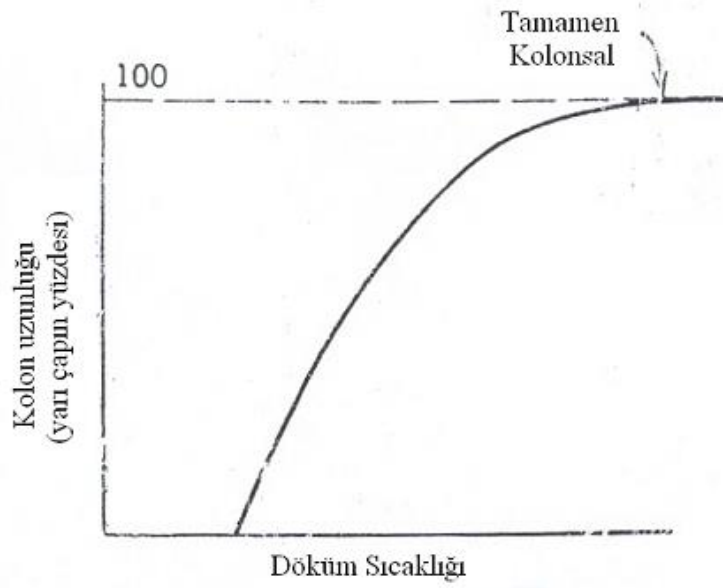
Kolonsal kristaller çil bölgesinden itibaren baskın bir şekilde ve dentritik büyüme yönüne paralel şekilde kuvvetli bir tercihli yönlenme ile gelişir. Çıkış noktası veya kaynağı çil zonu olmayan az sayıda tane kolonsal bölgede oluşur. Kolonsal bölgedeki alt yapı düzlemsel hücresel ve hücresel dendritik yapıların tümünü gösterebilir.



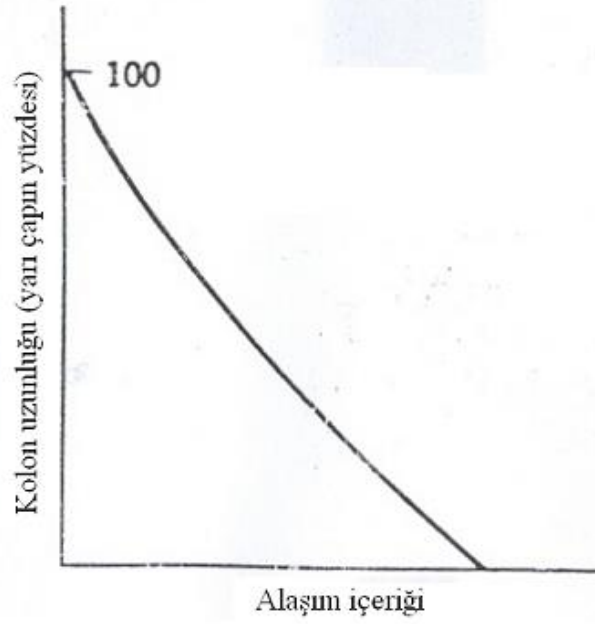
Şekil 6.5 Alüminyum %2 gümüş alaşımında kalıp duvarından itibaren mesafeye göre tercihli yönlenme değişimi.



Şekil 6.6 şekil 6.5 deki alaşımın kalıp duvarından itibaren artan mesafeyle birlikte tane boyutundaki artış.



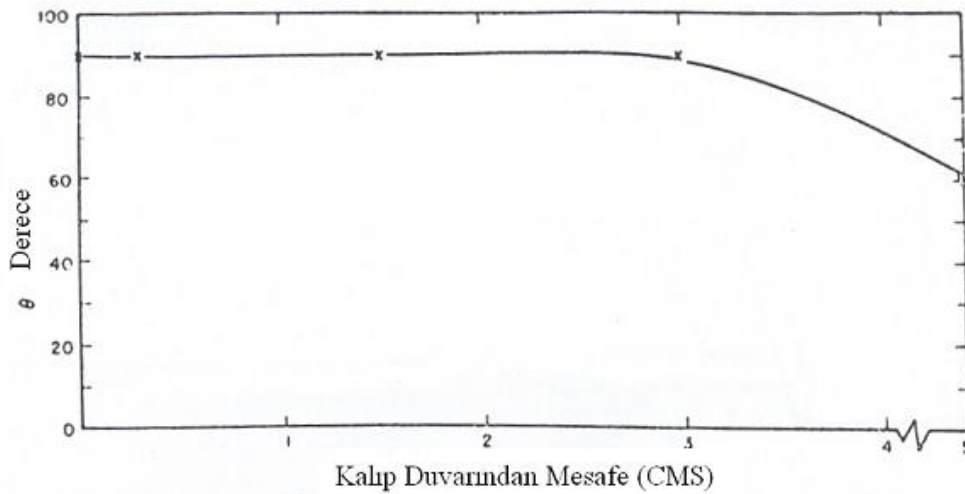
Şekil 6.7 Kolonsal bölgenin boyu ile döküm sıcaklığı arasındaki ilişki.



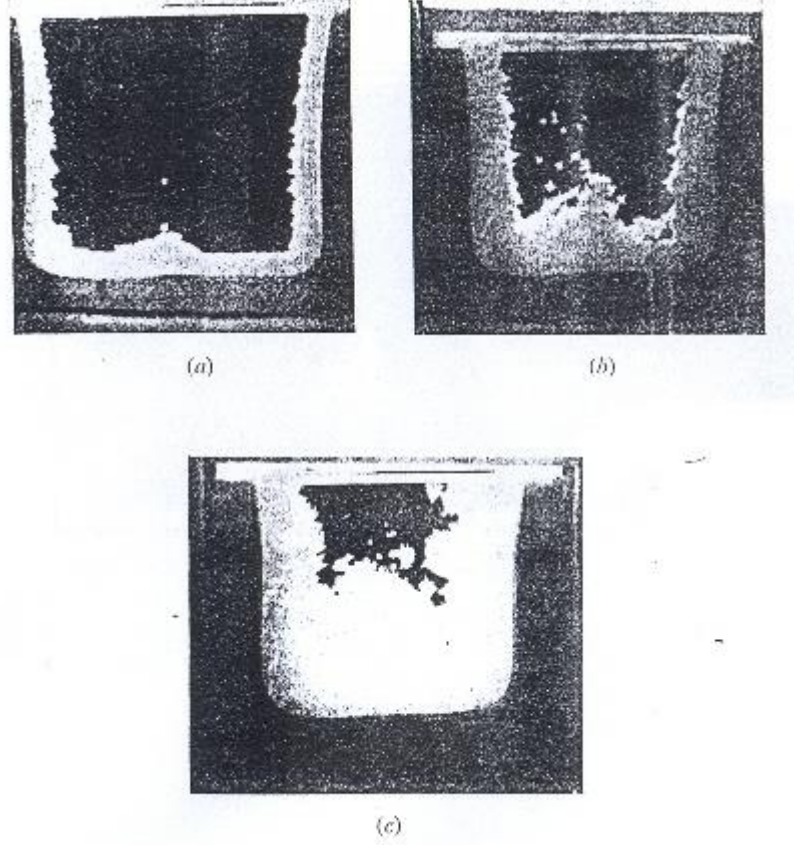
Şekil 6.8 Sabit döküm sıcaklığında, alaşım bileşimi ile kolonsal bölgenin boyunun değişimi.

Kolonsal kristallerin eksen normal olarak ısı akış yönüne paraleldir. Kolonsal kristallerin çil bölgesinden büyümesinde, büyüme yönleri ısıl gradyanta (ısı akışına) paralel olan kristaller paralel olmayan komşularına göre çok daha hızlı büyürler. Bunlar uygun oryantasyonsuz komşularınının büyümesini engelleyerek ve durdurarak büyüme prosesine hakim olurlar. Bu olay, kolonsal bölgedeki yönlenme dağılımındaki azalma (Şekil 6.5) ve ortalama tane boyutundaki artış ile (Şekil 6.6) sonuçlanır.

Belirli bir alaşımda kolonsal bölgenin uzunluğu döküm sıcaklığı yükseldikçe artar (Şekil 6.7). Verilen döküm koşullarında kolonsal bölgenin uzunluğu alaşımın içeriği arttıkça azalır (Şekil 6.8). Saf metallerin döküm yapısı tamamen kolonsaldır ve tercihli yönlenme çok az değişim gösterir (Şekil 6.9). Saf metallerde arayüzey, zorunlu olarak düzlemseldir ve dendritik büyüme kayda değer derecede gerçekleşmez. Bu tercihli yönlenmenin olmamasından ve arayüzeye atılan alaşım elementi yığınının olmamasından kaynaklanır.



- a) görünüş olarak izole (bağımsız) çekirdeklenme hadiseleri
- b) büyüyen kolonsal bölgeden kaynaklananlar
- c) serbest yüzeyde meydana gelen olaylar



Şekil 6.11 75 °C’de dökülmüş, 50 °C de doygun hale getirilmiş NH₄Cl-Su ingotunun katılaşmasının aşamaları a) dökümden 1 dakika sonra, b) dökümden iki dakika sonra, c) dökümden 2 ½ dakika sonra

Örnek olarak şekil 6.11 de bu farklı proseslerin kanıtlarını içeren NH₄Cl-Su ingotunun katılaşma aşamaları görülmektedir.

6.5 Eş Eksenli Bölgenin Gelişimine Yönelik Teoriler

Eş eksenli bölgenin büyümesini açıklayan üçü kabul edilebilir toplam dört teori vardır.

1) Winegard ve Chalmers’e göre eş eksenli bölge, birmiktar ilk kolonsal büyümeden sonra aşırı soğumanın heterojen çekirdeklenmeyi teşvik etmesiyle oluşmaktadır. Bu şekilde bir kristalleşme kolonsal bölgeyi bloke eder ve kalan sıvı eş eksenli olarak katılaşır. Bu teori bir çok sebepten ötürü günümüzde dikkate alınmamaktadır. Katılaşan metalin ısı geçmişi ile ilgili deneysel bulgular ile önerilen koşullar uyuşmamaktadır. Uzun kolonsal bölgeler gelişene kadar eş eksenli bölgenin oluşumunu sağlayan aşırı soğumanın nasıl engellendiği açıklanamamaktadır. Nihai olarak, heterojen çekirdekleyici içermeyen ergiyiklerde eş eksenli zonun oluşumuyla ilgili gözlemler büyüyen kolonsal arayüzeyin önünde çekirdeklenme gereksinimi gerçeği ile uyuşmamaktadır. Takibi teorilerin hiçbirisi arayüzeyin önünde

çekirdeklenmeye olan ihtiyaca dayanmaz fakat eş eksenli tanelerin bağımsız olarak üretilmesi esasına dayanır.

2) Chalmers bu teorideki yetersizlikleri görmüş ve big bang olarak bilinen mekanizmayı öne sürmüştür. Bu teoriye göre hem kolonsal tanelerin ve hem de eş eksenli tanelerin çekirdeklerinin kalıp duvarının çil (hızlı soğutma) etkisiyle teşekkülü söz konusudur. Bu çekirdekler daha sonra kolonsal kristal olarak büyürler veya merkezi bölgeye doğru taşınarak eş eksenli kristalleri oluştururlar. Çok ilginçtir ki buna benzer öneriler yıllar öncesinde de yapılmıştır. Kolonsal yapıdan eş eksenli yapıya geçiş, eş eksenli dendritlerin oluşturduğu (ağ) bariyer tarafından kolonsal büyümenin engellenmesiyle sağlanmaktadır. Özellikle ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılan dökümlerde bu mekanizmayı destekleyen önemli kanıtlar bulunmaktadır. Walker'in deneyleri bunu açıkça ortaya çıkarmıştır ancak bir takım farklı mekanizmalar da eş eksenli tanelerin oluşumunda rol almaktadır.

3) Önemli diğer bir mekanizma kristal çoğalmasındır; bu mekanizmaya göre büyüyen kolonsal dendritlerin kolları birleşme noktalarından ergiyerek kopmakta ve taşınarak eş eksenli tanelerin çekirdeğini oluşturmaktadırlar (Şekil 6.4). Dendritik büyüme sırasında dendrit ucunda çözünence zengin bir tabaka oluşur. Herhangi bir yan kol bu tabakanın içinden geçerek büyümek zorundadır. Bu durumda düşük ergime noktalı bir boyun oluşur. Boyun ve eğrilik, ısı dalgalanmalarının oluşması durumunda boynu yeniden ergiyerek kopmasına neden olur. Bu ısı dalgalanmalar doğal konveksiyon sonucu oluşur. Büyüme sırasında büyük ısı dalgalanmalar oluşur ve konveksiyonu teşvik eden koşullar aynı zamanda eş eksenli bölgenin teşekkülünü de teşvik eder. Konveksiyonun engellenmesi halinde eş eksenli büyümenin de engellendiği kanıtlanmıştır. Son zamanlarda yapılan doğrudan gözlemler, metallerdeki dendritlerin yeniden ergimesinin, eş eksenli bölge oluşumunda etkili olduğunu doğrulayıcı yöndedir.

4) Southin eş eksenli kristallerin ingotun serbest yüzeyinde çekirdeklendiğini ve kolonsal bölgenin önünde çökeldiğini ve bu esnasa büyüdüğünü öne sürmüştür. Çekirdekler kendi ağırlıklarıyla çöken ve batan serbest yüzey dendritleri olarak dikkate alınmalıdır.

Yukarıdaki bilgilerin ışığında 2, 3 ve 4 numarada tarif edilen üç mekanizma ingotların ve dökümlerin katılaşmasında etkilidir. Katılaşma esnasında ilgili mekanizmaların nisbi rolleri var olan koşullara bağlıdır. Bununla beraber bu üç mekanizmanın anlaşılması tane yapısını kontrol eden metotların gelişmesine olanak sağlamıştır.

6.6 Dökümlerde Tane Yapısı Kontrolü

Magnetik alaşımlar, tek kristalli türbin kanatları gibi çok özel uygulamalar hariç diğer tüm uygulamalar için ince taneli ve eş eksenli yapı dökümler ve ingotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yapılar izotropiktir ve bunların çoğu özellikleri yüksektir. Bu yapıların gelişmesi için kolonsal büyümenin önlenmesi gereklidir. Bu durum eş eksenli çekirdek oluşum şartlarını zorlayarak elde edilebilir. Gerekli ön koşul kolonsal büyümeyi engelleyecek etkili bir kristal ağın oluşturulmasıdır. İki önemli yaklaşım vardır.

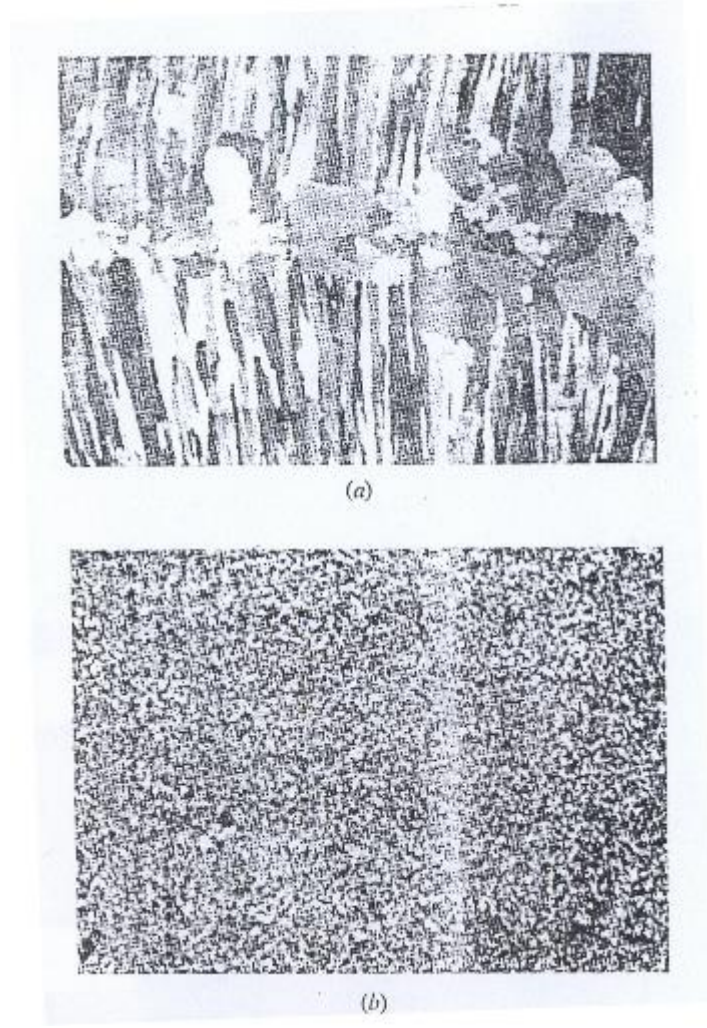
- a) Döküm şartlarının kontrolü veya aşılama (aşılama = inokülant = tane küçültücü) kullanımı ile çekirdeklenmenin kontrolü.
- b) Fiziksel metotların kullanımı. Örneğin; karıştırma, ultrasonik titreşim, dinamik tane inceltme.

6.6.1 Çekirdeklenme Davranışının Kontrolü

Belirli bir bir alaşım için en basit yaklaşım liküdüs sıcaklığına en yakın sıcaklıkta (düşük döküm sıcaklığı) dökerek sıvı metalin kalıpla karşılaştığı ilk anda sürüsel heterojen çekirdeklenmeyi teşvik etmektir (Şekil 6.7, 6.10). Bu durumdan dolayı, geniş ısısal değişim ve yüksek akışkanlık gereksinimi nedeniyle karmaşık şekilli parçaların yüksek sıcaklıklarda dökülme zorunluluğu bir dezavantaj oluşturur. Bu aynı zamanda riskli bir prosestir; çünkü çekirdekleyici ajanlar bilinçli olarak ilave edilmez ise çekirdeklenme prosesi uygun heterojen çekirdekleyicilerin var olma şansına bağımlı olacaktır. Bu nedenle dökümden öncelikle genellikle aşılایıcı (tane küçültücü) eklenir. Bölüm 2.3.2 'de tartışıldığı üzere bir inokulantın çekirdekleyicilik etkinliği hem yapısal ve hemde kimyasal faktörlere bağlıdır. Nihai olarak amprik metodlara ihtiyaç duyulmaktadır ve çok sayıda inokulant kullanıma sunulmuştur. Amprik metodlar ayrıca ilk çekirdeklerin büyüme hızlarını düşürerek çok sayıda çekirdeğin teşekkülünü sağlayan büyüme önleyicileri geliştirebilmek için kullanılmıştır.

Alüminyum alaşımları, magnezyum alaşımları ve çeliklerde kullanılabilecek inokulantlarla ilgili literatürden detaylı bilgi edinilebilir. Tablo 6.1' de aşılایıcılarla ilgili bilgiler özetlenmiştir. Aşılایıcıların verimliliği Şekil 6.12 ve 6.13 de gösterildiği üzere çok ilgi çekicidir.

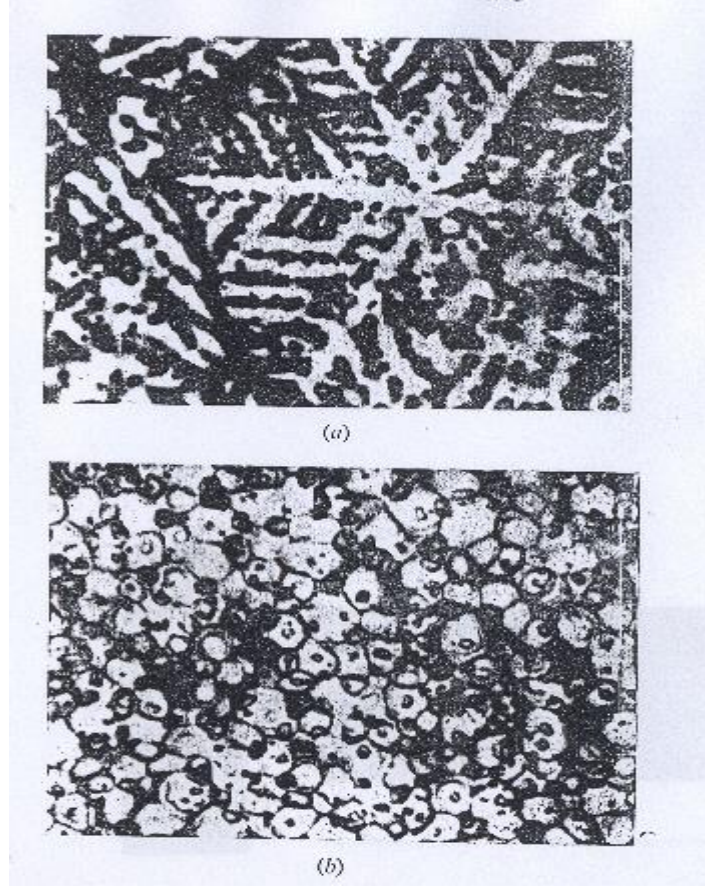
Aşılایıcının ergimiş metal bünyesinde homojen dağıtılması, kirlenmemesi ve ergimemesi halinde aşılایıcı ilavesinin verimliliği yükselir. Ayrıca çekirdeğin büyümesi sıvının içinde birmiktar altsoğumanın olmasını gerektirir. Bu genellikle yapısal alt soğuma şeklinde olur bununla beraber katılaşmanın başlangıcında bazı ısı alt soğumalarda meydana gelebilir.



Şekil 6.12 a) %18 Cr %12 Ni içeren çelikte normal kaba tane tane yapısı
b) aynı çelikte aşılama ile tane yapısının inceltilmesi.

Bölüm 4.4 de gösterdiği üzere, yapısal soğuma, sıvı içerisinde düşük sıcaklık gradyanı, yüksek büyüme hızları, $k_0 < 1$ için düşük dağılım katsayıları tarafından teşvik edilir. Bu koşulları oluşturmak ve çekirdekleyicilerin verimli kullanılabilmesi için katılaşma prosesi kontrol edilmelidir.

Bir diğer yaklaşım ise heterojen çekirdeklenmenin sağlanabilmesi için kalıp duvarı kaplamalarının kullanımıdır. Bu işlemde kalıp duvarı çekirdekleyici ajan içeren bir karışımla kaplanır; bu yolla dökümün tüm kısımları çekirdekleyiciye ulaşabilmesi sağlanır.

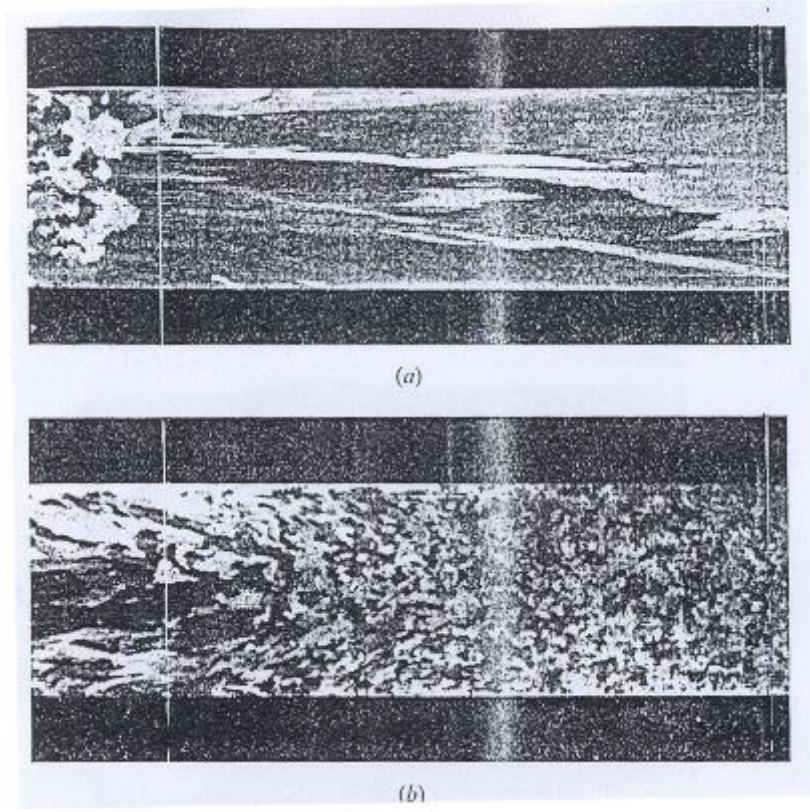


Şekil 6.13 a) Magnezyum-çinko dendritik alaşım numunesi: dendrit kolları arası mesafe 40µm b) Zirkonyum ile tane küçültme işlemi yapılan magnezyum-çinko. Dendritik olmayan alaşım örneği tane boyutu 75µm'dir.

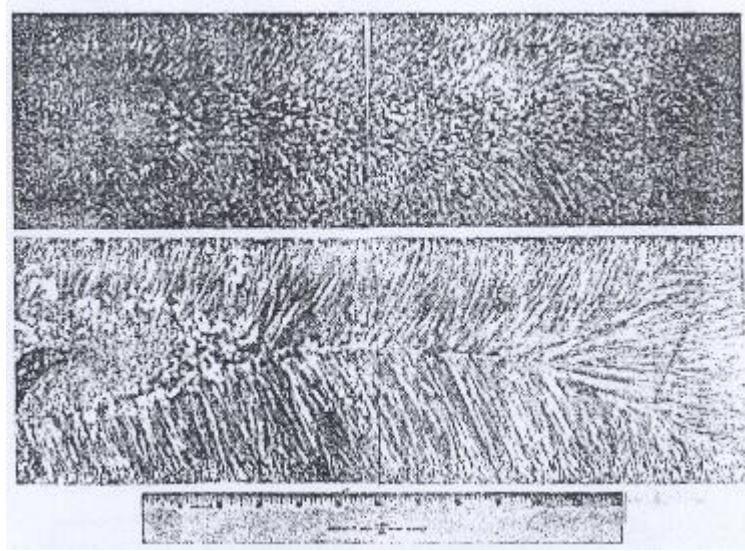
6.6.2 Dinamik Tane Rafinasyonu (Dinamik Tane Küçültme)

Büyüyen dendritlerin dinamik olarak kırılması ve eş eksenli büyümeyi sağlamak için pek çok metot kullanılmıştır. Bunların tamamı bir miktar fiziksel bozunma içerip farkları fiziksel bozunmanın miktarıdır. Mekanik karıştırma (vibrasyon, osilasyon ve rotasyon, artırılmış doğal konveksiyon, manyetik ve elektromanyetik karıştırma, sonik ve ultrasonik vibrasyon ve gaz kabarcıklarıyla karıştırma) dinamik tane inceltme için etkili olarak kullanılmıştır. Her durumda eş eksenli tanelere yönelik çekirdek üretmenin temel mekanizması dendrit kollarının ergitilerek koparılmasıdır; bununla beraber bir kısım mekanik dendrit deformasyonu veya kırılması meydana gelebilir. Sıvı metal büyüyen dendritlerin arasında ileri geri akarken bölgesel ısı dalgalanmaları üretir. Bunlar dendritin tekrar erimesini sağlayan şartları üreten zorlanmış ısı dalgalardır. Dinamik tane inceltmesinin önemli bir avantajı, bunun oldukça karmaşık dökümlerde, kalıp bozulması oluşmaması şartıyla uygulanabilmesidir.

Şekil 6.14 ve 615 de tane inceltmenin, mekanik karıştırma ve ultrasonik titreşimle oluşturulmasına örnekler gösterilmiştir. Her iki durumda da sağlanan inceltme işlemi açıkça gözlemlenmektedir.



Şekil 6.14 Alüminyum %4 Cu alaşımının makroyapıları a) karıştırmadan önce
b) karıştırmadan sonra



Şekil 6.15 Paslanmaz çelik ingotların makroyapısı. Soldaki döküm ultrasonik karıştırmaz, sağdaki döküm ultrasonik karıştırmalı.

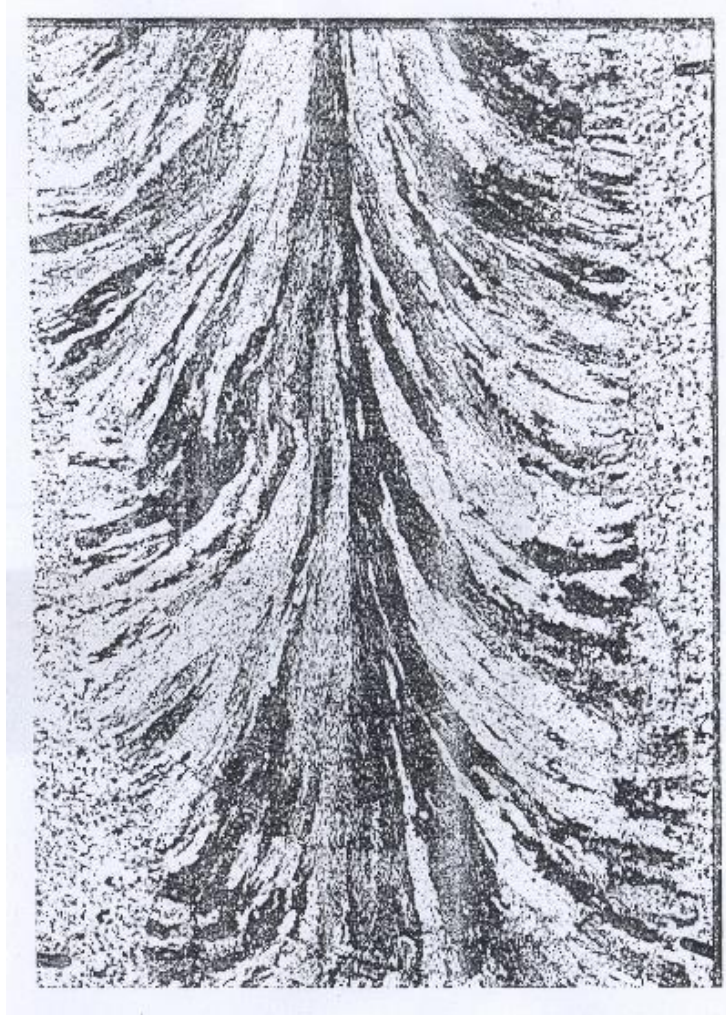
6.7 Kaynak Dikişlerinin Makro Yapısı

Ergitme kaynaklarının katılaşma mekanizmaları, normal dökümlerinki ile temelde aynıdır. Bunlar arasındaki ana farklar:

- katılaşma hızlarının yüksek olması,

b) sıvıdaki sıcaklık gradyanı diktir, kaynak havuzunun ortasındaki sıcaklık, ergime sıcaklığından çok yüksektir.

Ergitme kaynağı makro yapılarında çil bölgesinin karşılığı yoktur çünkü kısmen erimiş taneler sınır görevi görmekte ve kolonsal büyümeyi başlatmaktadır. Bu durum ısı kaynağının uzaklaşmasından hemen sonra meydana gelir ve herhangi bir çekirdeklenme olayı gerektirmez. Taneler kolonsal formda genelde orta çizgiye doğru büyür (Şekil 6.16). Normal büyüme yapıların hücrelerden dendritik hücrelere doğru değişebildiği gözlenmiş ve bazı serbest dendritik büyümelere rastlanmıştır. Kaynak havuzunda büyük bir türbülans olmasına rağmen ve bu türbülansın dinamik tane inceltici etkisi olmasına rağmen, normalde bir eş eksenli bölge gözlenmez. Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi eş eksenli bölgenin oluşabilmesi için dendrit parçalarının (yeniden erime veya kırılma ile elde edilmiş) erimeden kalması gerekir. Kaynak havuzundaki çok yüksek sıcaklıklar erimeden kalmayı zorlaştırır. Döküm yapılarının kontrolü için mevcut olan metotlar ergitme kaynaklarına da uygulanabilir; ancak pratikte bazı zorlukları vardır. Manyetik karıştırma, ultrasonik titreşim ve çekirdekleyici ile aşılama başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca gaz jetleriyle yüzey çekirdeklenmelerinin uyarılması ve ark titreşimi eş eksenli yapı oluşturmak için etkili olarak kullanılmıştır.



Şekil 6.16 Örtülü ark kaynağı dikişinin kolonsal katılaşma modeli.

7. BÖLÜM : SEGREGASYON

Segregasyon, katılaşmış malzeme içerisinde çözünen elementlerin ayrışması ve belirli yerlerde yığılması ile meydana gelir. Segregasyon genellikle mikrosegregasyon ve makrosegregasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Mikrosegregasyon kısa mesafeli segregasyondur, sözü edilen mesafe tane boyu kadar veya daha kısadır. Hücresel veya dendritik segregasyonda bileşimsel farklılıklar birkaç mikronluk mesafe ile sınırlıdır. Bileşimsel farklılıklar uzun mesafeler boyunca söz konusu ise örneğin ingotun merkezi ile kenarı gibi, makrosegregasyon olarak adlandırılır. Burada mesafenin birkaç tane boyutundan daha büyük olduğu görülür. Tablo 7.1’de segregasyon tipleri görülmektedir.

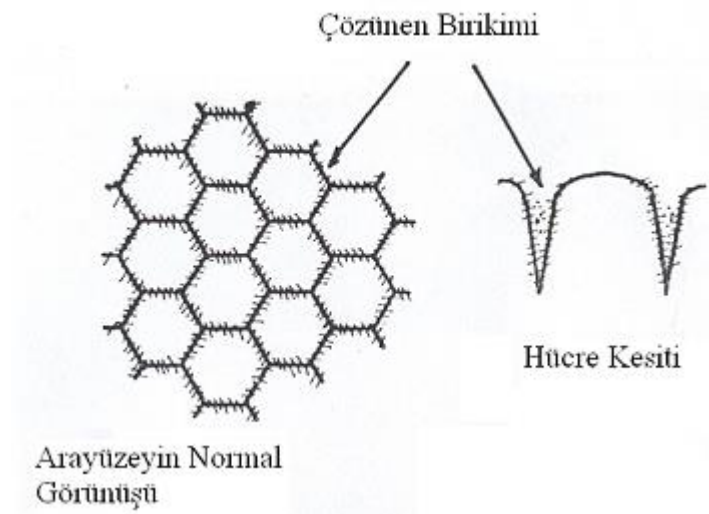
Tablo 7.1 Segregasyon Tipleri

Mikrosegregasyon (kısa mesafeli)	Makrosegregasyon (uzun mesafeli)
Hücresel Dendritik Tane Sınırı	a) Katılaşmadan önce oluşan Yerçekimi Ludwig-Soret b) Katılaşma sırasında oluşan normal ters benek bantlaşma (şeritleşme)

7.1 MİKROSEGREGASYON

7.1.1 Hücresel Segregasyon

Bölüm 4.5’de anlatıldığı gibi bir hücresel altyapı, tek fazlı alaşımlarda büyümenin ilk safhalarında düşük dereceli yapısal altsoğuma ile oluşur.



Şekil 7.1 Hücresel katılaşma sırasında çözünen dağılımının şematik gösterilişi.

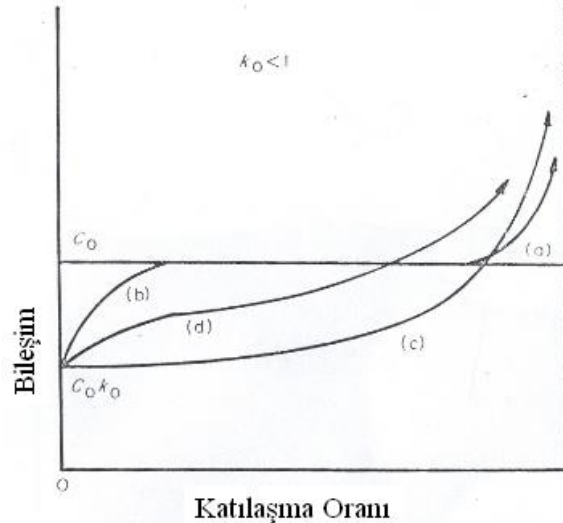
Arayüzey ilerledikçe, dağılma katsayısı $k_0 < 1$ olduğu durumlarda arayüzeye bitişik sıvı, çözünen bakımından daha zengindir; $k_0 > 1$ olduğunda ise sıvı alaşım elementi açısından fakirleşir. Arayüzeyde katı hücre çıkıntısı (ucu) kararlı hale geldikten sonra, çözünen ($k_0 < 1$) çıkıntının kenarlarından ve ucundan dışarı itilecektir. Çıkıntı çözüneni yanlara doğru ittiği andan itibaren hücre sınırlarında çözünen birikimi başlayacaktır. En şiddetli segregasyon, hegzagonal dizilişte birleşme noktalarında (hücrelerin temas eden noktalarında) beklenir (Şekil 7.1). $k_0 > 1$ olduğu durumlarda, hücre sınırı bölgesi, çözünen fakirdir. Hücre merkezinden hücre sınırlarına doğru alaşım elementi konsantrasyonu değişikliği hücrel segregasyon olarak bilinir. Bu hücre sırası boyunca yaklaşık $5 \cdot 10^{-3}$ cm mesafe boyunca söz konusudur. Hücre sınırlarında çözünen konsantrasyonu ortalama kompozisyonun iki katına kadar yükselebilir.

Katı halde soğuma sırasındaki difüzyon hücrel segregasyon derecesini azaltır. Katı durumdaki yayılım katsayısı $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sn}^{-1}$ olan $5 \cdot 10^{-3}$ cm'lik bir hücrede hücrel segregasyonu gidermek için bir saatlik tavlama zamanı yeterli olacaktır. Hücrel segregasyonu sayısal olarak ifade etmek için kabul edilmiş bir teori yoktur. Son zamanlarda iki boyutlu olarak uzamış hücre yapısıyla katılaşma boyunca çözünen dağılımını değerlendirmek üzere bir model önerilmiştir (Şekil 4.19c), ve bu model deneysel bulgular ile iyi bir uyum sergilemektedir.

7.1.2 Dendritik Segregasyon

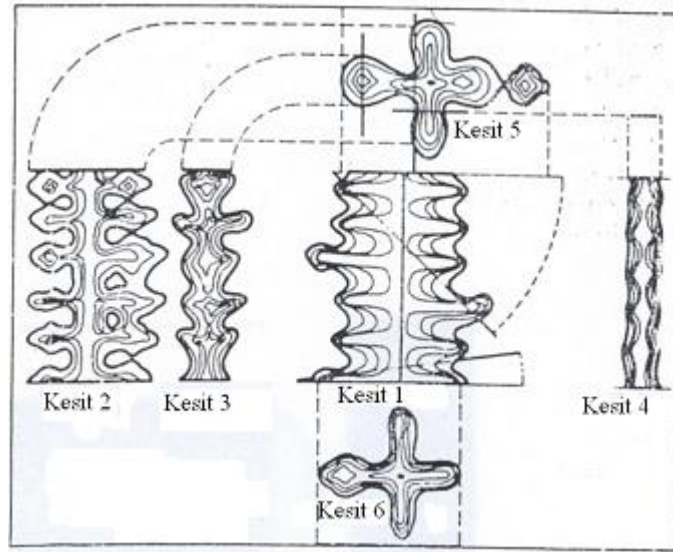
Dendritik katılaşma sırasında çözünenin yeniden dağılımından kaynaklanan mikro segregasyon, göbikleşmeye (coring) yol açar. Örneğin dendrit kolunun merkezi ile dışı arasındaki çözelti konsantrasyonu değişimi. Bazı sıra dışı durumlarda, büyüyen dendrit kolları arasındaki çözünen birikimi, dendritler arası bölgede, denge diyagramının gösterdiğinden daha fazla miktarda ikinci faz oluşumuna neden olabilir.

Şekil 7.2 yönlü katılaştırılmış bir çubukta, arayüzeyin önüne kusulan çözünenin farklı şekillerde yeniden dağıtılması durumunda oluşan kompozisyon profillerini göstermektedir. Bir dendritin katılaşması en basit olarak minyatür çubukların katılaşmasına benzetilebilir. Dendrit kolunun merkezinden dışına kadar olan çözünenin değişimi, arayüzeye atılan çözünenin sıvıda yeniden dağıtılma koşullarına bağlı olarak, şekil 7.2'de gösterilen profillerden birini izleyecektir. Bazı hallerde çözünenin sadece difüzyonla dağıtıldığına yönelik bulgular vardır ve bazı hallerde çok karmaşık karıştırma söz konusu olabilmektedir.



Şekil 7.2 Belirli bir başlangıç konsantrasyonuna sahip sıvıdan katılaştıran bir çubukta çözünen dağılımı. a) dengeli katılaşma, b) sıvıda sadece difüzyon ile çözünen karışımı, c) sıvıda tam çözünen karışımı, d) sıvıda kısmi çözünen karışımı.

Şekil 7.3’de elektron mikroskobu mikropob analiz tekniğiyle belirlenmiş kolonsal dendritteki konsantrasyon profillerinin karmaşık yapısı gösterilmiştir. Buda dendrit büyümesinin anizotropik morfolojisini açıkça göstermektedir. Mikrosegregasyon, birincil kollar arasında, ikincil kollar arasındakine kıyasla daha şiddetlidir. Segregasyonun nispi şiddeti (maks. ve min. çözünen oranı) düşük alaşım içerikli malzemelerde en fazla olur. Buna rağmen katılaşmanın temelinde önemli bir fark yoktur. Kolonsal ve eş eksenli dendritlerin her ikisi de temelde aynı mikrosegregasyon özelliği sergiler. Dendrit kolları arası mesafe dendritik mikro segregasyonun uzunluğunu belirler. Katılaşmanın bir fonksiyonu olan dendrit kolları arası mesafenin ölçümleri, asıl önemli olan etkinin bölgesel katılaşma süresi olduğunu göstermiştir. Bölgesel katılaşma süresi, bir ingot veya dökümdeki belirli bir yerde katılaşmanın başlama ve tamamlanması arasında geçen süre olarak tanımlanır. Bu süre, o bölgedeki ortalama soğuma hızıyla ters orantılıdır. Ayrıca dendrit kolları arası mesafe başlangıç büyüme davranışlarıyla kolayca saptanamaz fakat sonraki kabalaşma etkileri, küçük dendritlerin kaybolduğu ve büyük dendritlerin daha da büyüdüğü yerde önem kazanır. Bu, dendrit kolları arasındaki mesafeyi soğuma hızıyla ters olarak $1/2 - 1/3$ arasındaki oranlarda değiştirir. Dendrit kolları arasındaki mesafe daha büyük olduğunda, sonraki ısıl işlemle homojenize edilmesi daha zor olur. Sabit sıcaklıkta ısıl işlem gören bir alaşım için homojenizasyon süresi dendrit kolları arasındaki mesafenin karesiyle orantılıdır.



Şekil 7.3 Düşük alaşımlı çelik eriyiğinde, kolonsal dendrit büyümesinde eş konsantrasyon yüzeyleri.

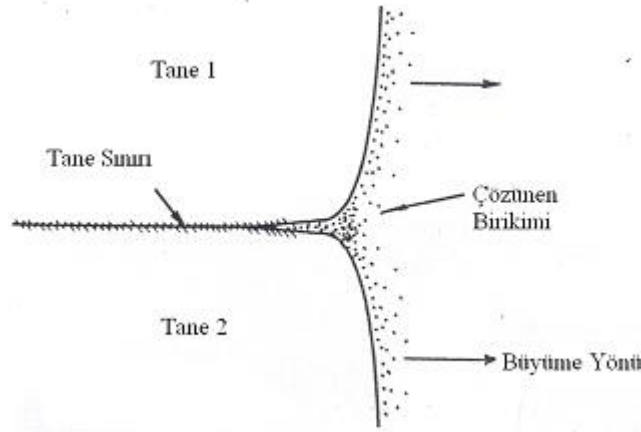
Kaba yapılı çelikte dendrit kolları arasındaki mesafe yaklaşık 10^{-2} cm’dir ve dendritik bir mikrosegregasyonda belirli bir azalma meydana getirebilmek için 1200°C ’de yaklaşık 300 saat bekletilmelidir. Soğuma hızını arttırarak dendrit kollar arasındaki mesafenin azaltılması iyi sonuçlar doğurabilir.

Dendritik mikrosegregasyonun ortadan kaldırılması (eliminasyonu) mekanik özellikleri iyileştirir. Eğer ikinci faz partikülleri (taneleri) oluşmuşsa bu özellikle çok zordur. Mesela

Türkdoğan ve Grange, çelikte katılaşmanın son safhasında ikinci faz sülfid inklüzyonlarını gözlemlemişlerdir. Bu inklüzyonlar oldukça kararlı olup, tane incelmeye engel olduğu ve dövme çelikte oluşan şeritlenmenin de nedeni olduğu düşünülmektedir. Dendritik segregasyonun şeritleşme ve fiberleşme oluşumundaki önemi Flemings tarafından ortaya konulmuştur. Homojenizasyon davranışının kontrolü, dendrit kolları arasındaki mesafenin bilinmesiyle daha da önem kazanmıştır.

7.1.3 Tane Sınırı Segregasyonu

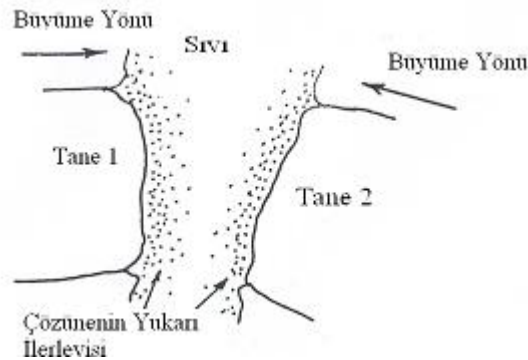
Katılaşma boyunca tane sınırı segregasyonu iki kaynaktan ortaya çıkar. İlk olarak tane sınırı büyüme yönüne paralel uzanıyorsa yüzey enerjisi gereklilikleri, sınırın ara yüzeyle kesiştiği yerde tane sınırı oluğuna neden olur (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 Tane sınırı oluğunun şematik gösterimi.

Bu oluk yaklaşık 10^{-3} cm derinliğindedir. Yapısal aşırı soğumanın varlığında koşullar enerjisel olarak tane sınırı oluğuna doğru segregasyon oluşumuna uygundur. Dendritik büyüme meydana geldiği zaman, durum daha karışık bir hale gelir ve dendritler arası boşluklarda sıvı hareketi önemli etkiye sahip olur. Bu bölüm 7.2’de anlatılmıştır.

İkinci tip tane segregasyonu, bazı büyüme bileşenleri birbirine dik hareket eden iki arayüzeyin birbirine temasıyla oluşur (Şekil 7.5). Katılaşan bir alışımda, makroskobik olarak düzlemsel sınırların büyümesi ile oldukça yüksek çözünen konsantrasyonlu bir bölge ve çözünen yığınları ($k_0 < 1$) oluşur. Bu tip segregasyon, makrosegregasyonun bir tipi olarak kabul edilebilir.



Şekil 7.5 Temas sonucu tane sınırı oluşumu.

7.2 MAKRO SEGREGASYON

Uzun mesafeli segregasyon ya katılma cephesi (arayüzey) çok fazla ilerlemeden önce sıvıda meydana gelen değişimlerden (yerçekimi segregasyonu) ya da katılma cephesinin arkasındaki çamurumsu bölgedeki (mushy zone) sıvı hareketlerinden kaynaklanır (çözünenin arayüzeye itilmesi, büyüme şekli ve çözünenin sıvıda yeniden dağıtılması).

7.2.1 Yerçekimi Segregasyonu

Yerçekimi segregasyonu, katılmanın erken safhalarında ilk büyüyen çekirdeğin oluşumundan önce veya sonra meydana gelir. Bu da sıvı içindeki yoğunluk farklarından kaynaklanan diferansiyel hareketlerin bir sonucudur. En basit şekilde, sıvıda çok farklı yoğunluklarda elementler varsa örneğin bakır ($8,24 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($10,04 \text{ g/cm}^3$) alaşımlarda olduğu gibi, düşük yoğunluklu olan sıvı üstte daha zengindir, buna karşılık tabanda fakirdir, bunun terside geçerlidir. Çok fazlı sistemlerdeki segregasyon çok daha önemlidir. Eğer serbest dendritler oluşursa, dendritlerin ve sıvının yoğunlukları arasındaki fark dendritlerin hareket şeklini belirler (çökme veya yüzme). Bu durum, kalay esaslı bakır ve antimon içeren yatak alaşımları ele alınarak daha iyi açıklanabilir. Bu alaşımların katılması esnasında iki birincil intermetalik faz oluşur; SbSn (yoğunluğu sıvıdan düşük) küboidler ve Cu_6Sn_5 (yoğunluğu sıvıdan büyük) iğneleri. Ayrışma sonucu, SbSn küboidleri yüzeye çıkar, buna karşılık Cu_6Sn_5 iğneleri dibе batır. Bunlar karışık bir ağ oluştururlar ve segregasyon olmadan öyle kalırlar. Yatak alaşımlarında bu davranış şekliyle ilgili çok sayıda bulgu literatürde yer almaktadır.

Katılma hacimce büzülme olduğu anda, serbest dendritler batmaya yüz tutar ve bu da segregasyon etkisini artırır. Çökme hızı Stoke eşitliği ile hesaplanabilir..

$$V = \frac{2gr^2(\rho - \sigma)}{9\eta}$$

Burada V çökme hızı, r küresel yapının yarı çapı, η sıvının viskozitesi ρ katının yoğunluğu, σ sıvının yoğunluğudur.

7.2.2 Ludwig-Soret Etkisi

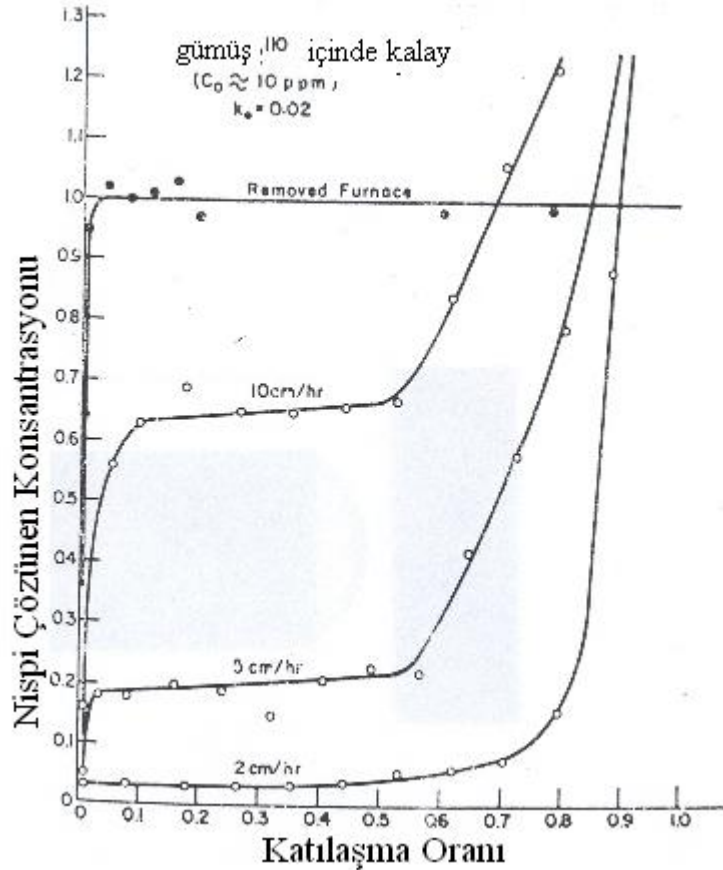
Bu küçük ama ilginç bir davranış şeklidir. Üniorm bileşimdeki homojen bir sıvının belirli bir sıcaklık gradyanında tutulmasıyla bileşimdeki üniformluğun bozulmasıdır. Örneğin kurşun-kalay, bakır-kalay ve çinko-kalay alaşımları bir sıcaklık gradyanında tutulduğunda, kalayın her zaman daha yüksek sıcaklığın olduğu kenara (tarafa) göç ettiği görülmüştür. Büyük konsantrasyon farklılıkları bu yolla elde edilebilir. Örneğin %36 kurşun içeren kalay alaşımında, soğuk uçta fazla kurşun içeriği %5,28 dir. Tekrar konveksiyon ideal durumdan uzaklaşmaya neden olmaktadır.

7.2.3 Normal Segregasyon

Bu tip segregasyon genellikle düzlemsel veya kısmen düzlemsel arayüzeyle katılma sonucu oluşur ve büyüme yönüne paralel olarak çözünenin zenginleşmesi olarak düşünülmüştür.

Ortalama konsantrasyonlar, normal segregasyonu tanımlamak için kullanılır ve mikrosegregasyon etkisi önemsenmez. $k_0 < 1$ için çözünen dağılımları Şekil 7.2’de gösterilen tiplerden birine uymaktadır ve bu deneysel olarak doğrulanmıştır.

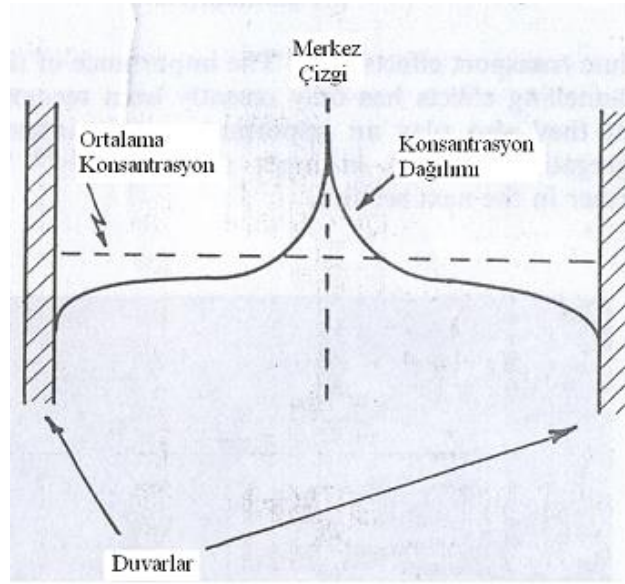
Şekil 7.6 farklı oranlarda katılan kalay-gümüş alaşımı çubuklardaki normal segregasyonu göstermektedir. Bu çeşit bir çözünen dağılımı, sadece eğer arayüzey çok karmaşık bir dendritik yapıya dönüşmemişse ve tüm çözünen konsantrasyonlarının düşük olduğu durumlarda olur. Kolonsal bir ingotta, bir uçtan bir uca çözünen konsantrasyonunun değişimi Şekil 7.7’de gösterilmiştir.



Şekil 7.6 Farklı oranlarda katılan kalay-gümüş alaşımı çubuklardaki normal segregasyon.

Tahmin edilen çözünen dağılımı ve Şekil 7.2’de gösterilen dağılım arasındaki ilişki açıktır.

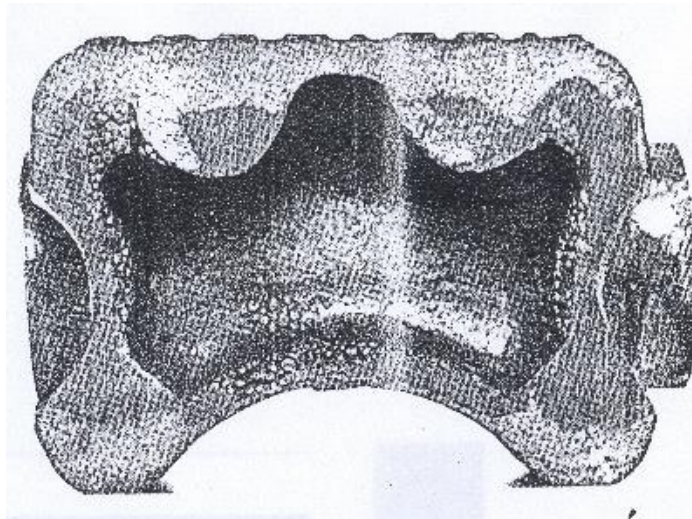
Yüksek çözünen konsantrasyonlarında, iyi gelişmiş dendritik yapı oluşur ve bu şartlar altında dendritler arasındaki sıvı akışı baskın hale gelir ve normal segregasyonun oluşması beklenmez.



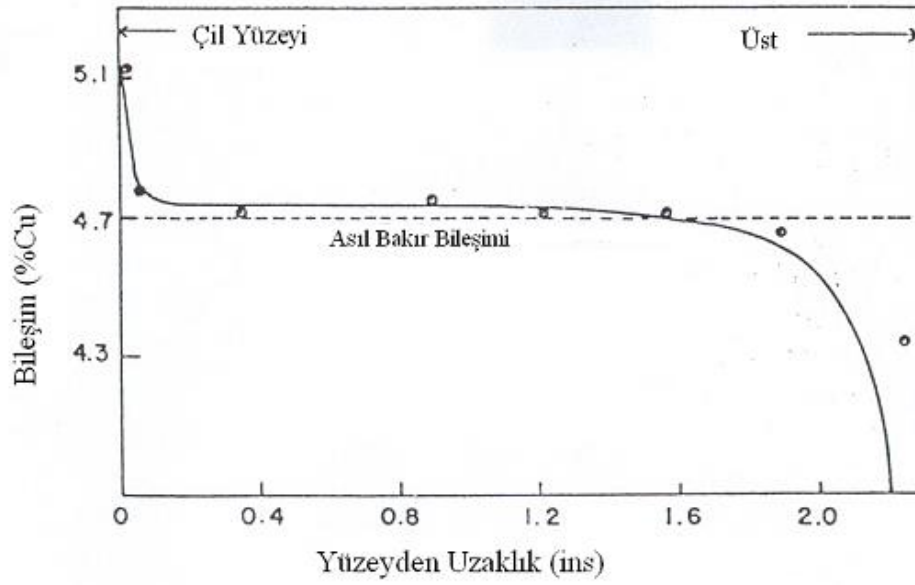
Şekil 7.7 Düzlemsel ara yüzle katılaştan kolonsal ingotda normal segregasyon.

7.2.4 Ters Segregasyon

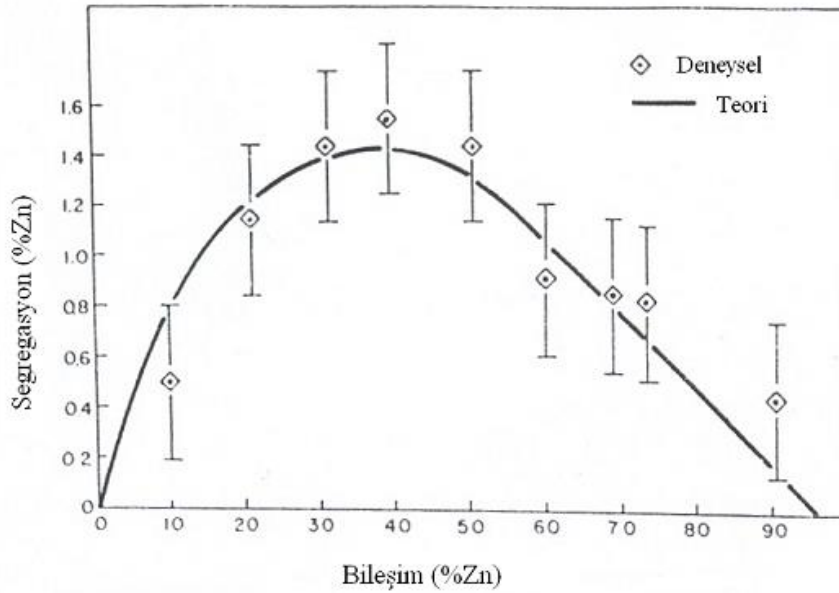
Eğer $k_0 < 1$ olan bir alaşım ingotunun katılaşmasına düşünürsek, katılaşacak son sıvının çözünen bakımından zengin olması beklenir. Bu arada katılaşmaya eşlik eden hacim değişikliklerini karşılamak için dendritler arası boşluklara çözünence zengin sıvı akışı olur. Çoğu metal için katılaşmada büzülme olur ve çözünence zengin sıvı akışı büyüme yönüne ters yönde ilerler. Çözünen dağılımının, normal segregasyonun tersine olmasına ters segregasyon denir.



Şekil 7.8 Gri dökme demirin yüzeyinde oluşan terleme



Şekil 7.9 a) Alüminyum-%4,7 bakır alaşımında oluşan ters segregasyon bölgesinde bakır'ın teorik ve deneysel olarak ölçülen % oranları..



Şekil 7.9 b) Alüminyum-çinko ingotunda maksimum ters segregasyonun deneysel ve teorik olarak belirlenmesi.

Dendritler arası kanal ağının varlığı açıkça gösterilmiştir ve en son olarak katılaşacak sıvının akışı ile oluşan kalay ve fosfor terlemesi gözlenebilmektedir. Şiddetli ters segregasyon halinde dendritler arası kanallardaki sıvı yüzeye ulaşarak burada bir tabaka oluşturur ve buna kanama adı verilir (Şekil 7.8). Ters segregasyon, kalıp duvarı ve döküm kabuğunun arasında oluşan hava boşluğunun ısı iletimini düşürmesi ile ortaya çıkar. Katılaşma ile birlikte teşekkül

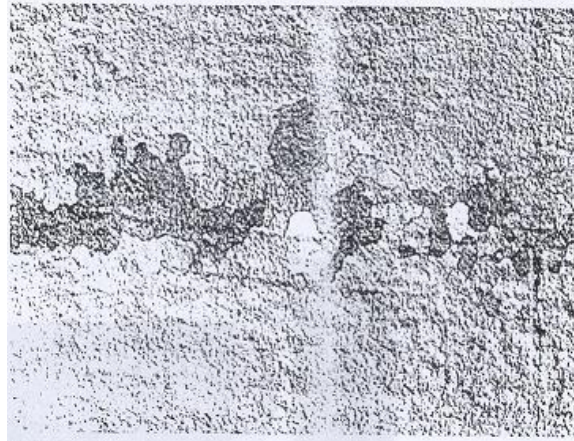
eden kabuk büzülerek içeri doğru çekilir ve kalıp duvarı ile arasında bir hava boşluğu oluşur. Bazı araştırmacılar çözünen akışını açıklayan teoriler önermişler ve beklenmeyen çözünen dağılımının ne şekilde oluşacağını göstermişlerdir. Bu teoriler yardımıyla Şekil 7.9’da gösterildiği gibi hem maksimum segregasyonu ve hem de konsantrasyon dağılımını tahmin etmek mümkündür.

Büzülen bölgeye dendritler arası kanallardan zenginleşmiş sıvı akışına yol açan, katılaşmadaki hacimsel büzülme odaklı ve genel kabul gören ters segregasyon mekanizmasını destekleyen diğer iki gözlem mevcuttur;

- (i) Katılaşma sürecinde genişleyen alaşımlarda ters segregasyon görülmez.
- (ii) Ters segregasyonun miktarı katılaşmanın ilerlemesiyle artar ve büzülme kaynaklı akış yükselir.

7.2.5 Benek

Benekler, bazı döküm metallerinin yüzeyinde görülen eş eksenli tane zincirleridir ve ters segrega olmuş çözünence fakirleşmiş ve diğer elementler açısından zenginleşmiş bölgedir. Bu, ısı ve çözünen transferi etkisiyle meydana gelen yoğunluk değişimlerinden kaynaklanan, kısmen katılaşmış alanda hızlı sıvı akışının (sıvı jeti) bir sonucudur. Bu ‘ısı-çözünen kanallanması etkileri’ ‘nin önemi son zamanlarda anlaşılmıştır ve görünüşte ingot yapılarındaki bütün segregasyon paternlerini etkilemede önemli rol oynamaktadır.

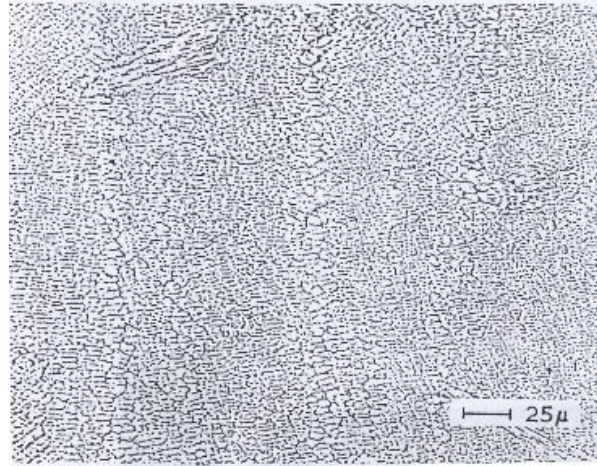


Şekil 7.10 Nikel esaslı süper alaşım dökümünün yüzeyinde oluşan benek hattı.

7.2.6 Şeritleşme (Bantlaşma)

Bu segregasyon şekli, katı-sıvı arayüzeyine paralel olarak bir bantta kompozisyon ve yapıdaki bir değişim olarak ortaya çıkmaktadır. Bu şerit büyüme hızındaki değişimlerin bir sonucu olarak oluşur. Örneğin arayüzeye bitişik bir çözünen tabakasının varlığında büyüme hızında değişim söz konusu olursa bu esnada oluşan katıda daha önceden katılaşmış kısma göre bileşimsel farklılıklar meydana gelir (Şekil 4.3.4 ve 4.14’e bakınız). Aynı zamanda arayüzey yapısında, hücresel dendritik yapının kabalaşması gibi değişiklikler de oluşabilir. Periyodik ısı girişinden dolayı şeritleşme ergitme kaynağı dikişlerinde çok yaygındır ve altyapısal şeritleşme ile yüzey dalgalanmaları şeklinde görülür. Şekil 7.11 bir alüminyum alaşımının ergitme kaynağındaki yapısal şeritleşmeyi göstermektedir. Şeritleşme segregasyonunun özel

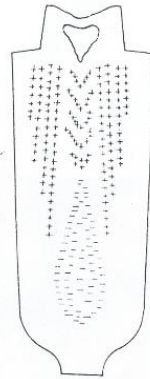
bir şekli de mikro şeritleşmedir ve bu da santrifüj dökümde kalıp doldurma sürecinde yaşanan dalgalanmalar sonucu oluşan çıkıntılar ve mekanik titreşimlerin bir sonucu olarak oluşur.



Şekil 7.11 Alüminyum alaşımının ergitme kaynağında yapısal şeritleşme.

7.3 İNGOTLARDAKİ SEGREGASYON MODELLERİ

İngotlardaki döküm yapılarının makroskobik segregasyon örnekleri olduğu ve hem dikey ve hem de yatay ekseninde değişim gösterdiklerinden daha önce bahsedilmişti. Bu segregasyon örneklerinin en karakteristik olanı kükürdün söndürülmüş çelik yapısındaki segregasyonudur (dağılımıdır) (Şekil 7.12). Bu şekilde, pozitif (konsantrasyon ortalamanın üstünde) ve negatif (konsantrasyon ortalamanın altında) segregasyonlar gösterilmiştir.



Şekil 7.12 Söndürülmüş çelik ingotunda kükürdün tipik segregasyon modeli.

İngotun tabanındaki en yüksek saflıktaki malzeme bölgesinin oluşumu, kolonsal bölgede dendritlerin erimesiyle veya inklüzyonlar üzerinde çekirdeklenmeyle oluşan birincil dendritlerin yerçekimi segregasyonu ve ayrıca zorlanmış konvektif sıvı akışıyla açıklanır. Model çalışmalar yerçekimi segregasyonunun ana neden olduğuna yönelik önemli bulgular sunmaktadır.

Pozitif segregasyon bölgelerinin iki türü vardır. Dıştaki şeritler A segregasyonu olarak adlandırılır ve ingotun tabanındaki konilerin yüzeyinde ip şeklindeki sicimler halinde

yerleşmişlerdir. Bunlar kolonsal bölgeye yakın ve paralel olarak oluşur. V segregasyonunun iç şeritleri, oldukça üniform bir segrege yapısında olup, konilerin yüzeylerinde oluşur ve koni ters çevrilmiş konumdadır. Bunlar, ingotun merkezinde eş eksenli bölgede meydana gelir.

Görünüşte A tipi segregasyonlar kolonsal zondaki dendritler arası kanallardan akışın bir sonucu olarak oluşurken, katılaşmanın son aşamalarında teşekkül eden V tipi segregasyonlar eş eksenli bölgede kristallerin çökmesinden kaynaklanmaktadır. İki halde de katılaşan ingotlardaki toplam makrosegregasyon modellerinde dendritler arası kanallardaki akış önemli rol oynamaktadır.

DERSİN İŞLENİŞ PROGRAMI (2014-2015 Bahar Yarıyılı)

Kodu: 0543012	Dersin Adı: Katılaşma Prensipleri
Yürütücü(ler)	Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM
1. Hafta	Giriş
2. Hafta	Sıvı Metaller , Katılaşmanın termodinamik irdelemesi, Çekirdeklenme : Homojen ve heterojen çekirdeklenme
3. Hafta	Büyüme
4. Hafta	Tek fazlı metal ve alaşımların katılaşması ; Terminoloji
5. Hafta	Saf metaller, Çözünenin yeniden dağılımının alaşımlardaki etkileri
6. Hafta	Yapısal aşırı soğuma: Dendritik yapılar
7. Hafta	Çok fazlı metal ve alaşımların katılaşması : Ötektikler, peritektikler, monotektikler
8. Hafta	Modifikasyon
9. Hafta	I. Ara Sınav
10. Hafta	Döküm Yapıları; Makro yapılar (çil, kolonsal ve eş eksenli yapılar)
11. Hafta	Segregasyon : Mikro ve makro segregasyon
12. Hafta	İngotlarda segregasyon modelleri
13. Hafta	II. Ara sınav
14. Hafta	İnternet üzerinde simülasyon (kinetik) (Çözünen dağılımı-hücre dallantı ve tane yapısı)
15. Hafta	İnternet üzerinde simülasyon (ötektik katılaşma)

Kaynaklar

1. G.J. Davies, Solidification of Metals
2. D. Altenpohl, Aluminium viewed from within

