

Çekirdeklenme

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER

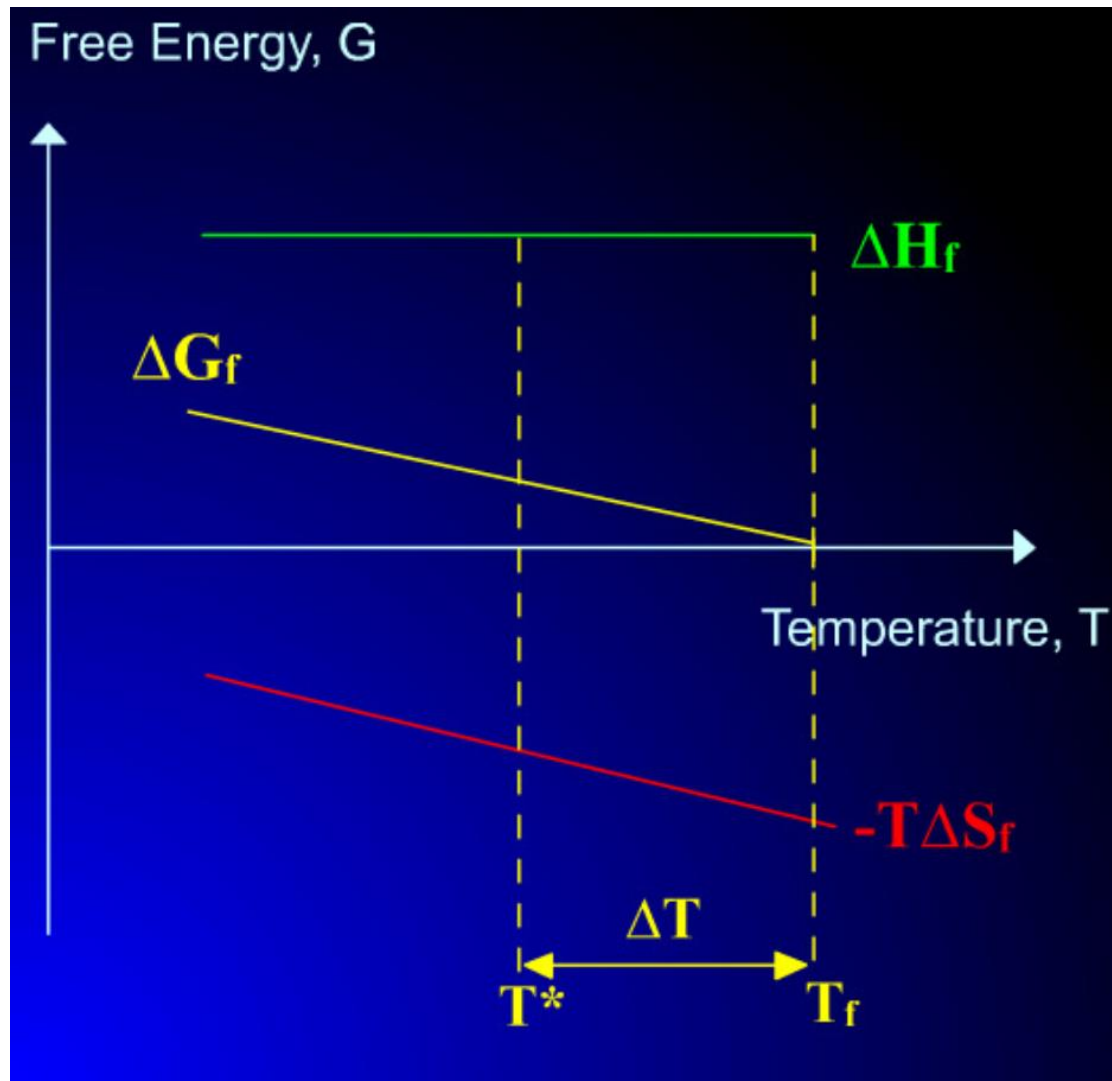
Çekirdeklenme çevresinden belirli sınırlarla ayrılmış yeni bir fazın oluşumu olarak tanımlanabilir. Katılaşma esnasında sıvı içerisinde katı çekirdek(ler) oluşur ve tüm hacim katılaşmaya kadar büyür. Bu arada itici kuvvetin varlığı kararlı ve kararsız bir pozisyondan diğer bir pozisyona geçişe neden olur. Sistemin serbest enerjisindeki düşüş (itici kuvvet) dönüşümün gerçekleşmesini sağlar. İtici kuvvetin varlığı gereklidir, ancak yeterli değildir.

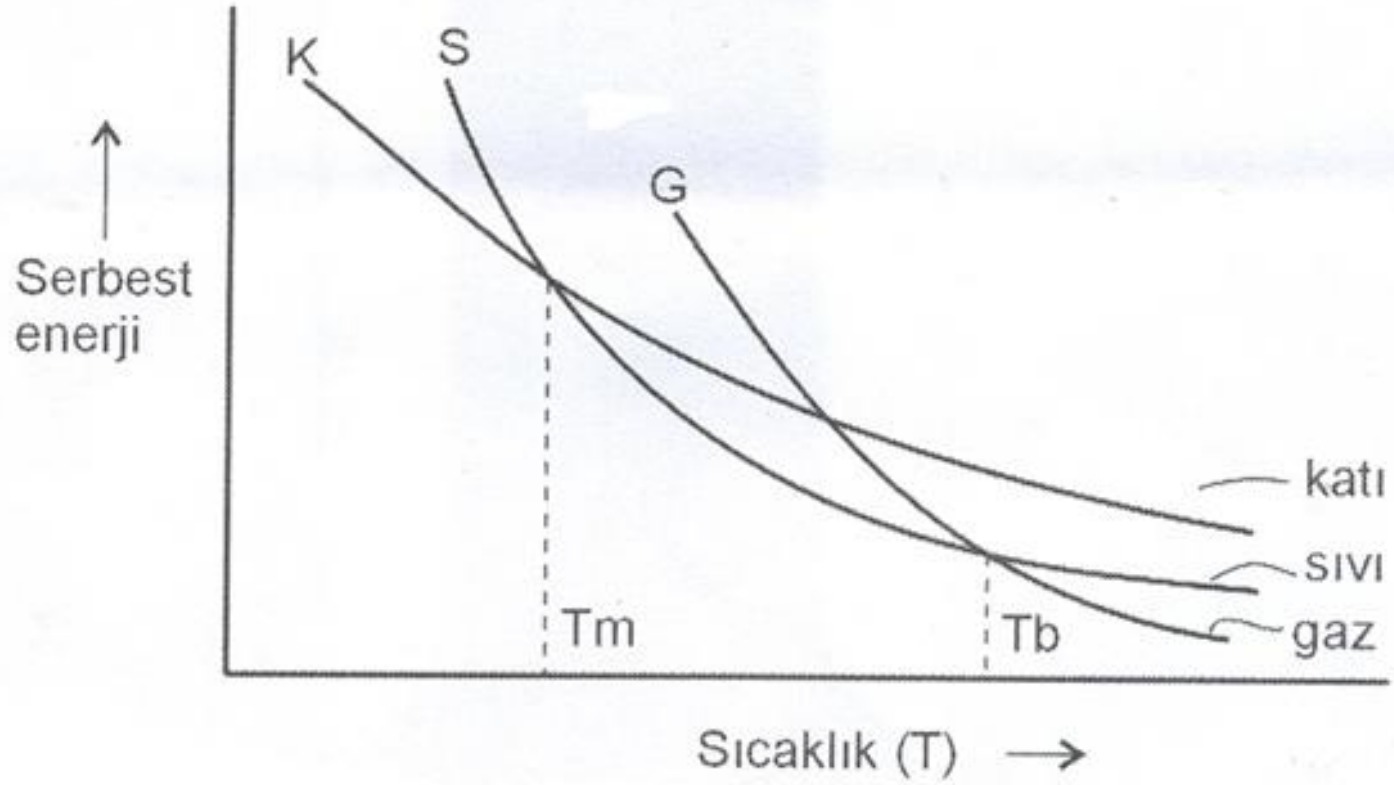
Dönüşümün gerçekleşip, gerçekleşmeyeceğini kinetik faktörler tayin eder. İlk olarak dönüşüm başlayamaz mı sorusunu sormamız gerekir. Bu çekirdeklenmenin problemidir ve bu bölümde ele alınmıştır. İkinci olarak çekirdeklenmeden sonraki husus dönüşümün devam etmesidir ve bu büyümenin incelenmesini gerektirir ve üçüncü bölümde ele alınacaktır. Değişik çekirdeklenme proseslerini incelemekten önce itici kuvvetin doğasını incelemek gerekir.

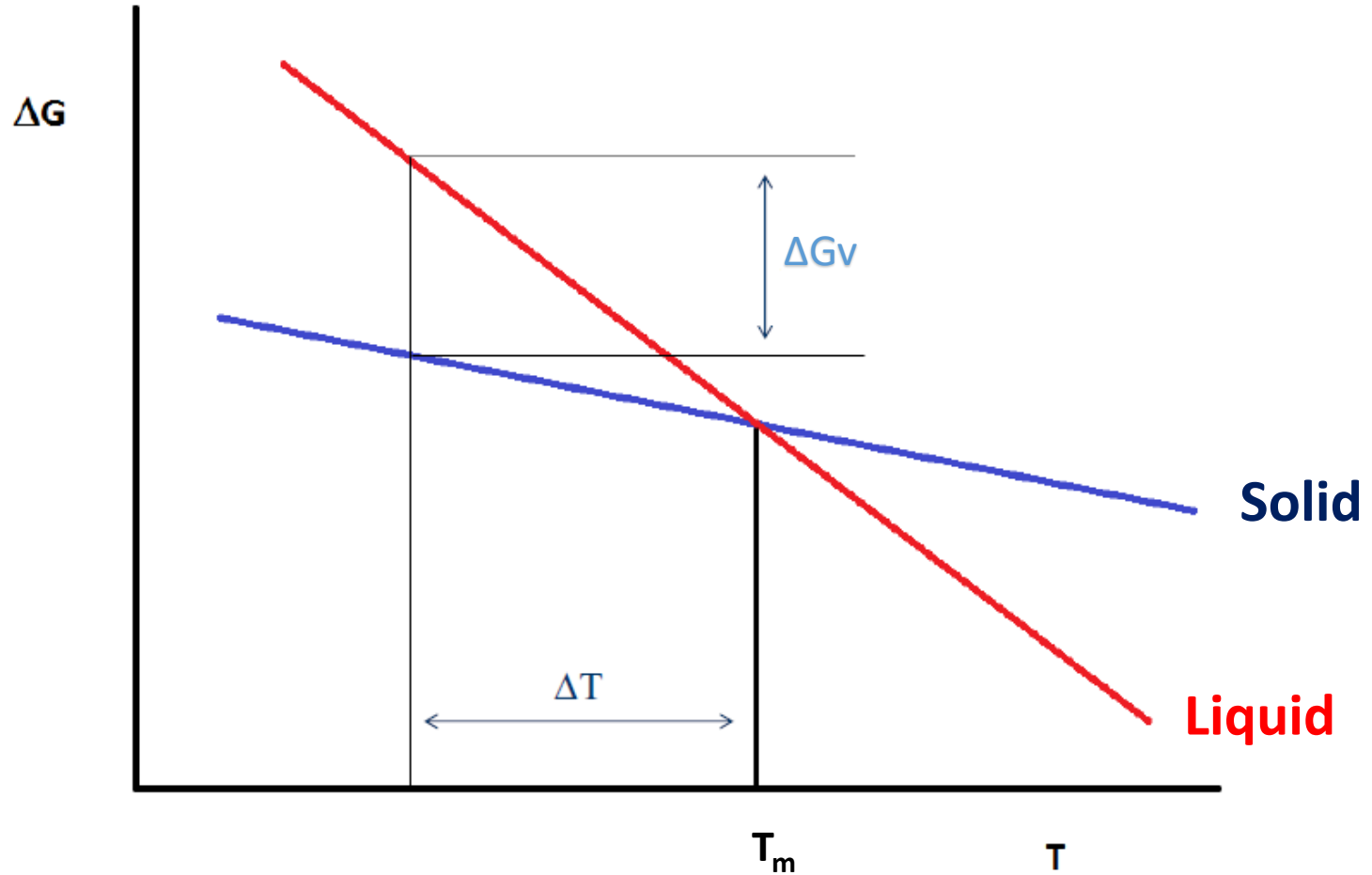
Termodinamik İrdeleme

- $G=H-TS$
- $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$
- $\Delta G=0$ (iki fazın dengede olduğu durumda)

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Spontaneous at all T ($\Delta G < 0$)	Spontaneous at high T (when $T\Delta S$ is large)
$\Delta S < 0$	Spontaneous at low T (when $T\Delta S$ is small)	Non-spontaneous at all T ($\Delta G > 0$)







- T_m 'nin altında katının enerjisi daha düşüktür. Bu terim, hacim başına ΔG değişimi ile orantılıdır.

- $\Delta G_V = G_L - G_S$
- $\Delta G_V = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S)$
- $H_L - H_S = L_M$ (Ergime gizli ısısı)

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- At T_M $\Delta G_V = 0$ $S_L - S_S = \frac{L_M}{T_M}$
- $\Delta G_V = L_M - T \frac{L_M}{T_M}$
- $\Delta G_V = L_M \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$ $T_m - T = \Delta T$

$$\Delta G_V = \frac{L_M \Delta T}{T_M}$$

Homojen Çekirdeklenme

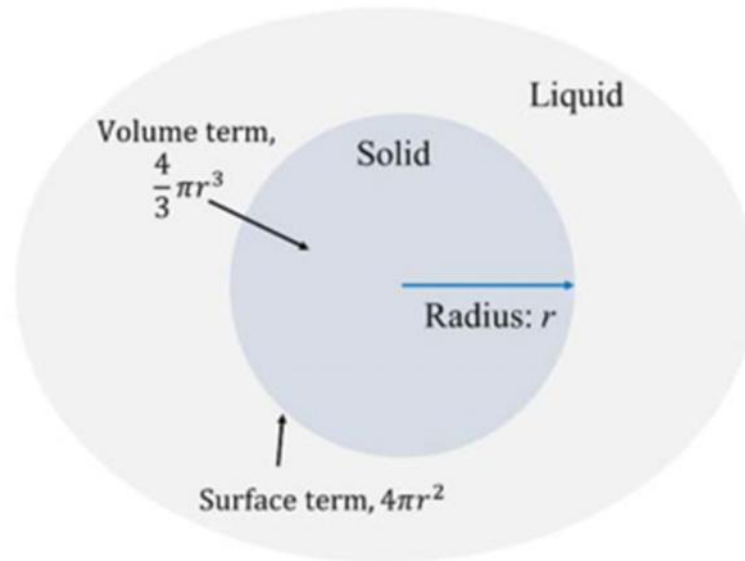
Homojen çekirdeklenme sıvı fazda metalin kendi kendine çekirdeği oluşturmak için atom sağlaması ile oluşur. Saf bir metal denge katılaşma sıcaklığının altına yeterli derecede soğutulduğu zaman çok sayıda çekirdek yavaşça hareket eden ve birbiriyle bağlanan atomlar tarafından meydana getirilir. Homojen 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 karasızdır ve sürekli olarak oluşur ve tekrar çözünürler.

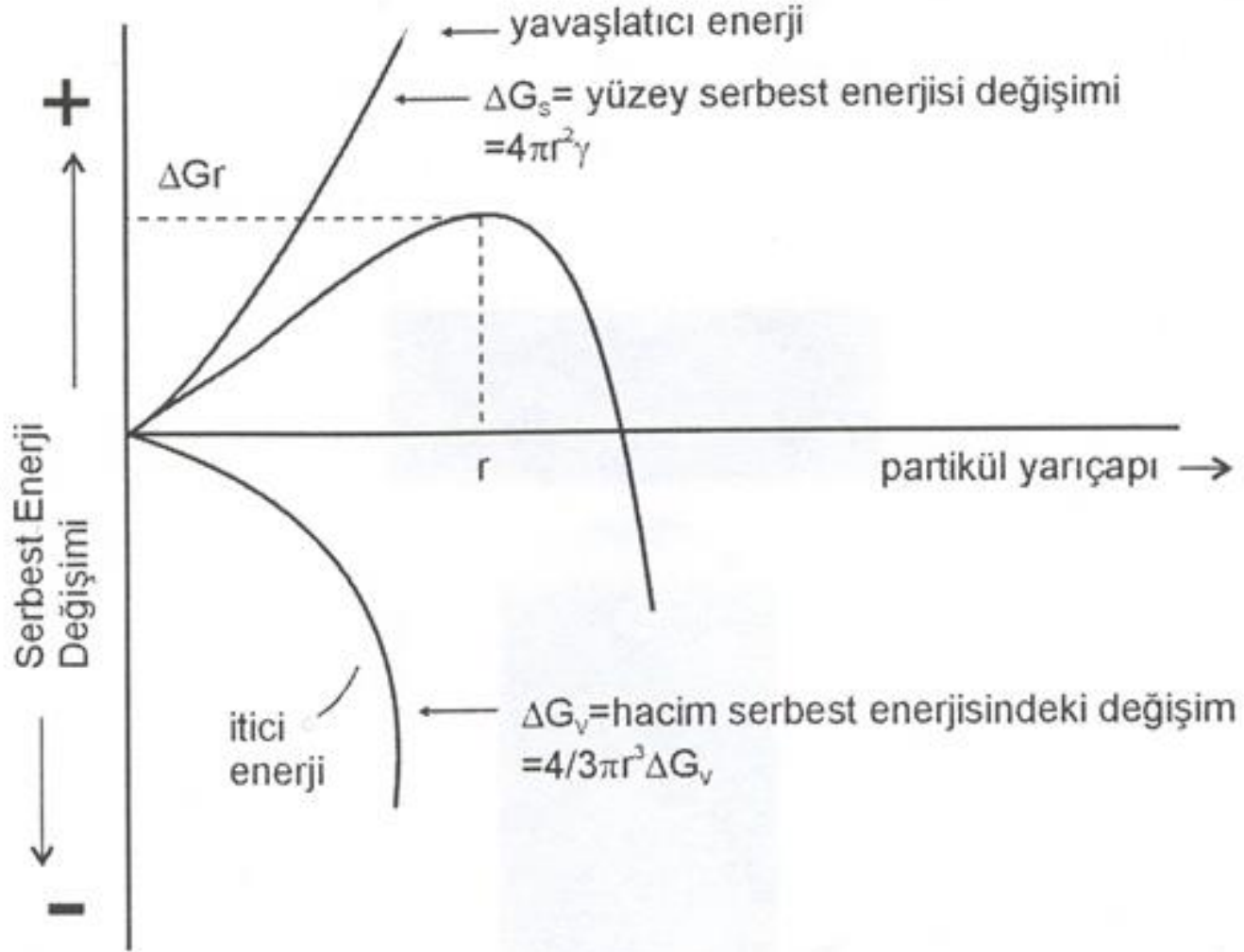
Katılaşmakta olan saf bir metalin homojen çekirdeklenmesinde iki tip enerji söz konusudur:

1. Hacim serbest enerjisi, sıvıdan katıya dönüşüm sırasında salıverilen enerjidir. Çekirdeklenmedeki itici enerjidir.

2. Yüzey enerjisi, katılaşan partiküllerin katı yüzeyini ya da sıvı katı ara yüzeyini oluşturmak için gereklidir. Çekirdeklenmenin yavaşlatıcı veya engelleyici enerjisidir.

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 çekirdekciğin çapı ile hacim serbest enerjisindeki değişim bir sonraki sayfadaki diyagramda gösterilmiştir.





- $\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma_{LC}$ (Yüzey serbest enerjisi değişimi)
- $\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ (Hacim serbest enerjisi değişimi)
- $\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LC}$ (Toplam serbest enerji değişimi)

- Kritik yarıçap (r^*) için...

$$\frac{\partial(\Delta G_T)}{\partial r} = 0$$

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

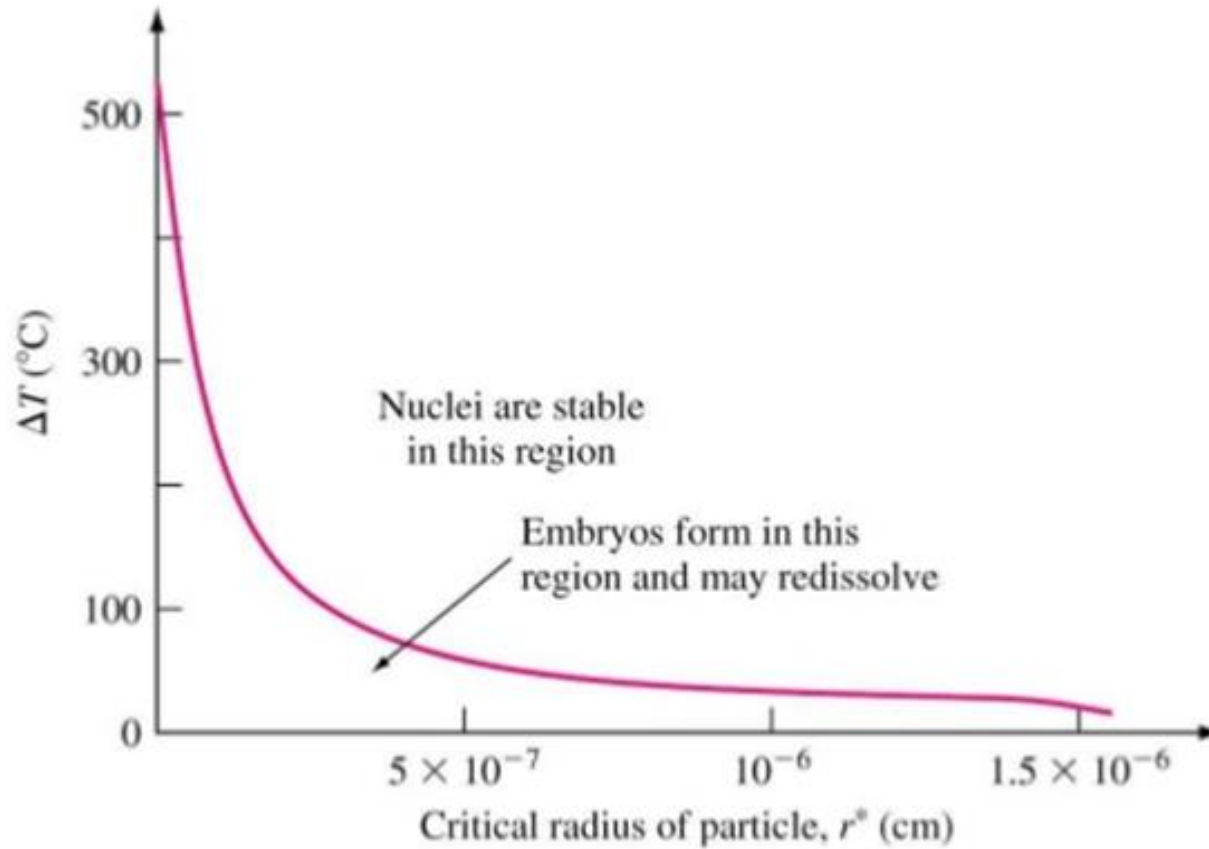
$$\Delta G_V = \frac{L_M \Delta T}{T_M}$$

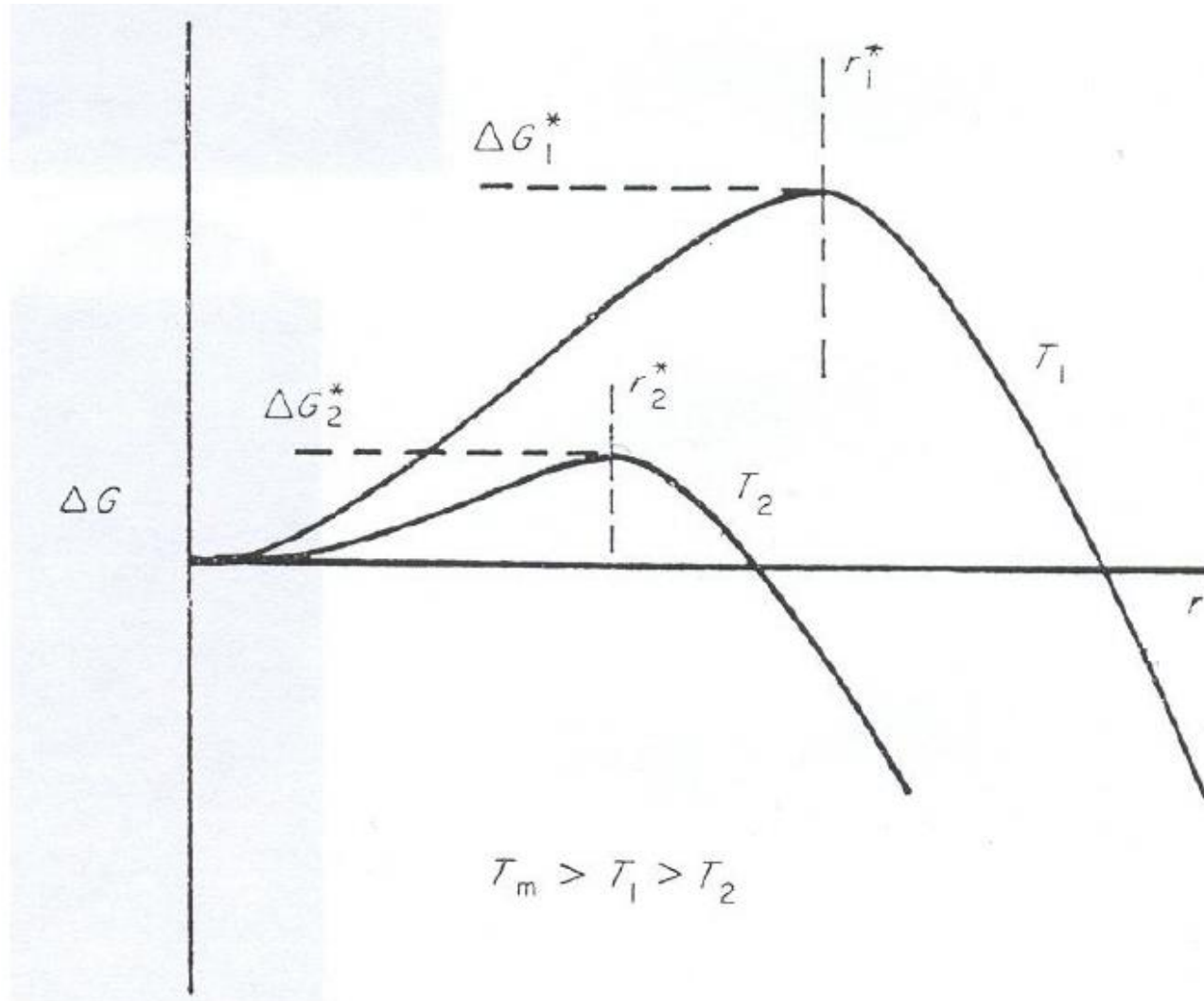
$$r^* = \frac{2\gamma_{LC} T_M}{L_M \Delta T}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{LC}^3 T_M^2}{3(L_M \Delta T)^2}$$

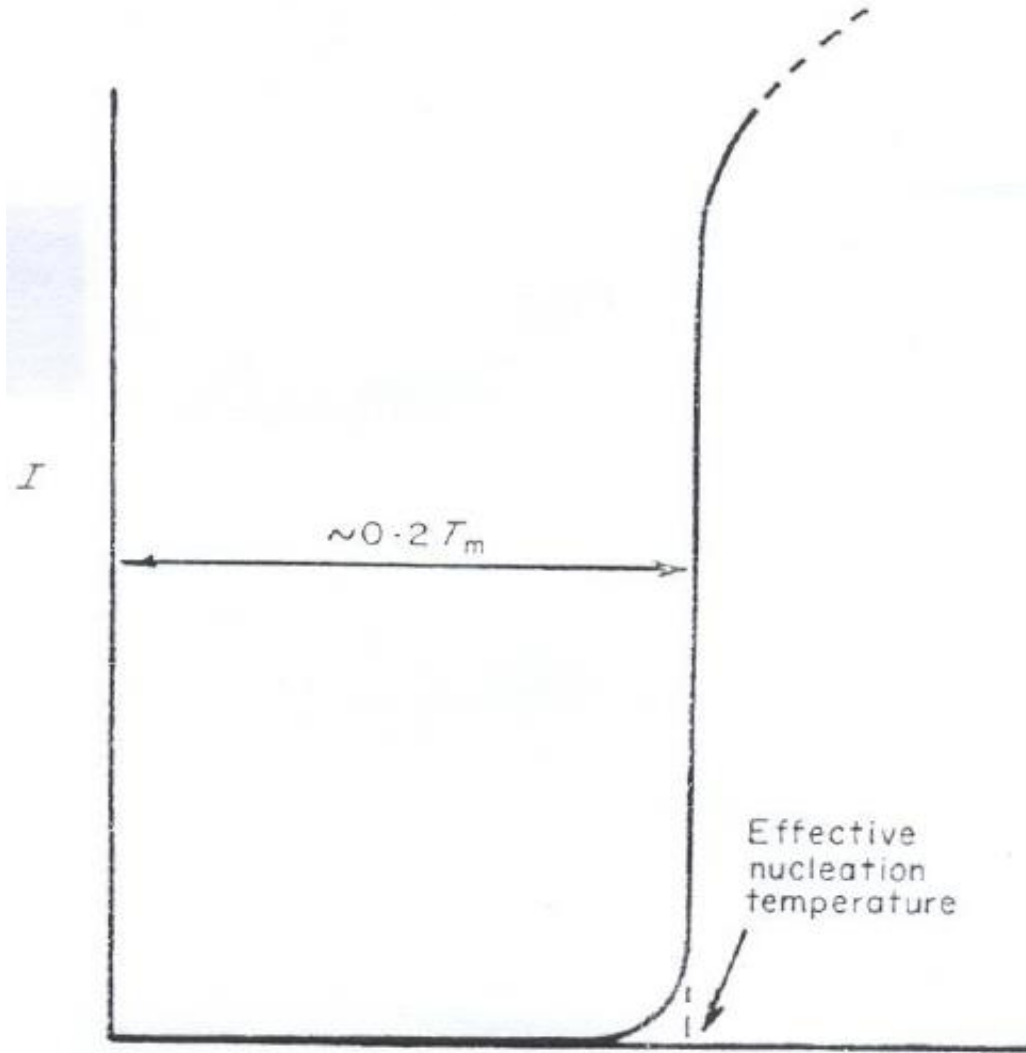
Homojen çekirdeklenme işi

Kritik yarıçapa karşı alt (aşırı) soğuma





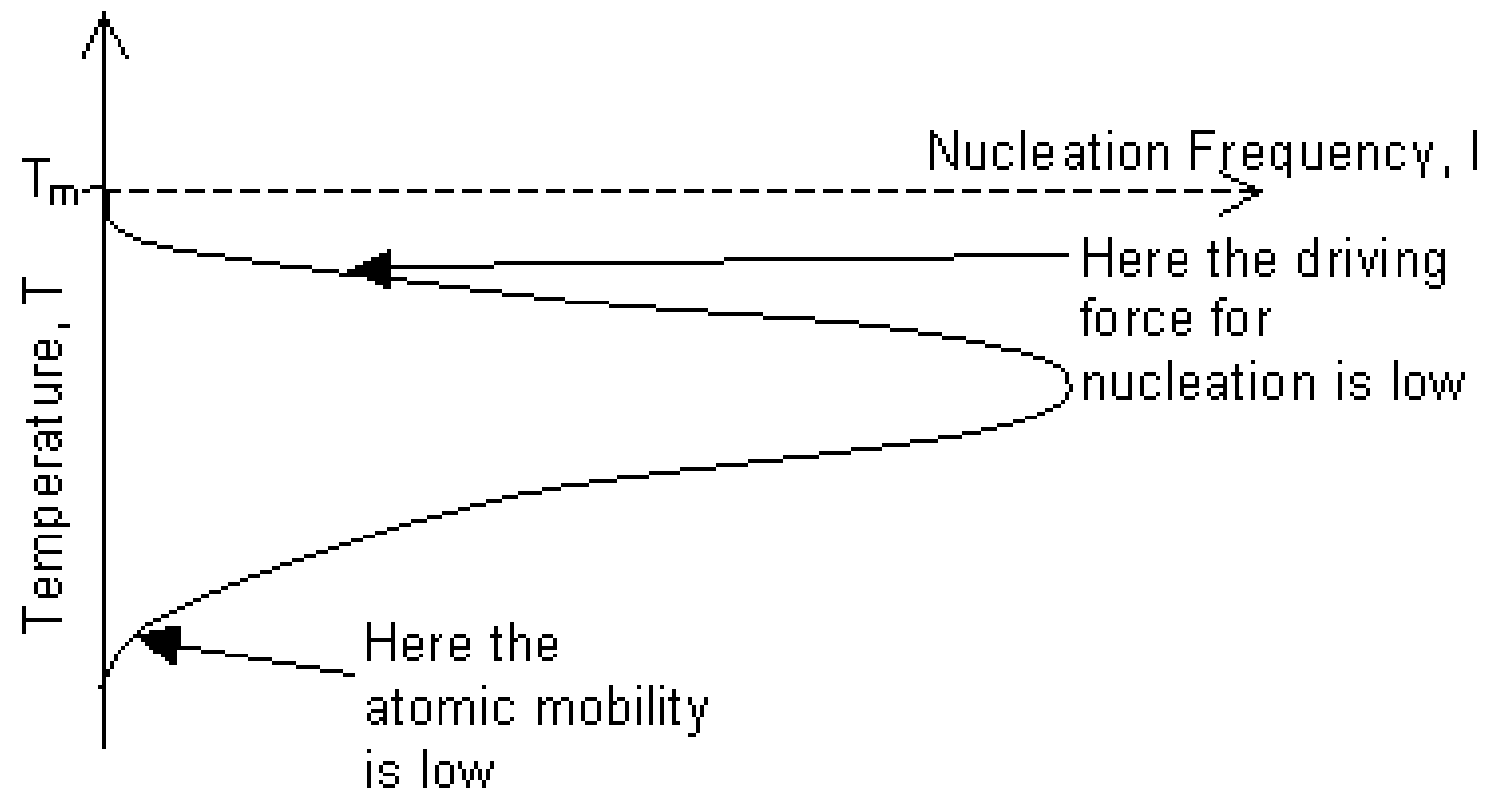
Azalan sıcaklığın çekirdeklenme için kritik yarıçapa ve çekirdeklenme işine etkisi.



Çekirdeklenme hızı, alt soğuma ilişkisi.

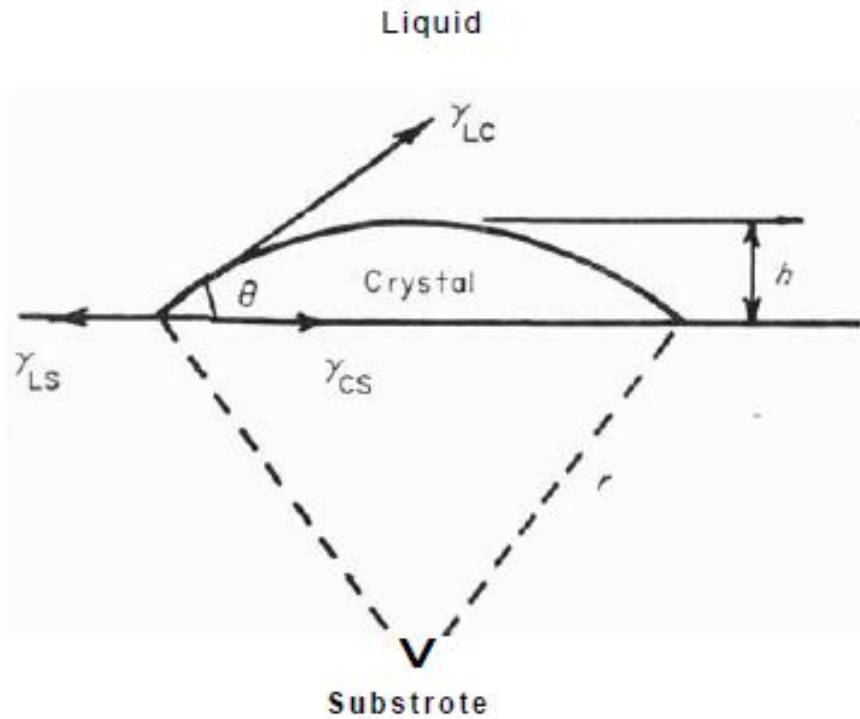
SUMMARY OF DATA ON THE SUPERCOOLING OF SMALL DROPLETS
OF METALS^a

<i>Metal</i>	<i>Melting point, $T_m(^{\circ}K)$</i>	<i>Undercooling, $\Delta T(^{\circ}C)$</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



Heterojen Çekirdeklenme

Pratikte, sıvıdaki çekirdeklenme olaylarının çoğunluğu homojen çekirdeklenme teorilerinin tahmin ettiği alt soğuma oranlarının çok altındaki alt soğumalarda 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 (ıslatma) açısıdır(çekirdekleyici ile çekirdek arasındaki).



Θ: Temas ya da ıslatma açısı

$$\gamma_{LC} \cos \theta + \gamma_{CS} = \gamma_{LS}$$

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

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

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

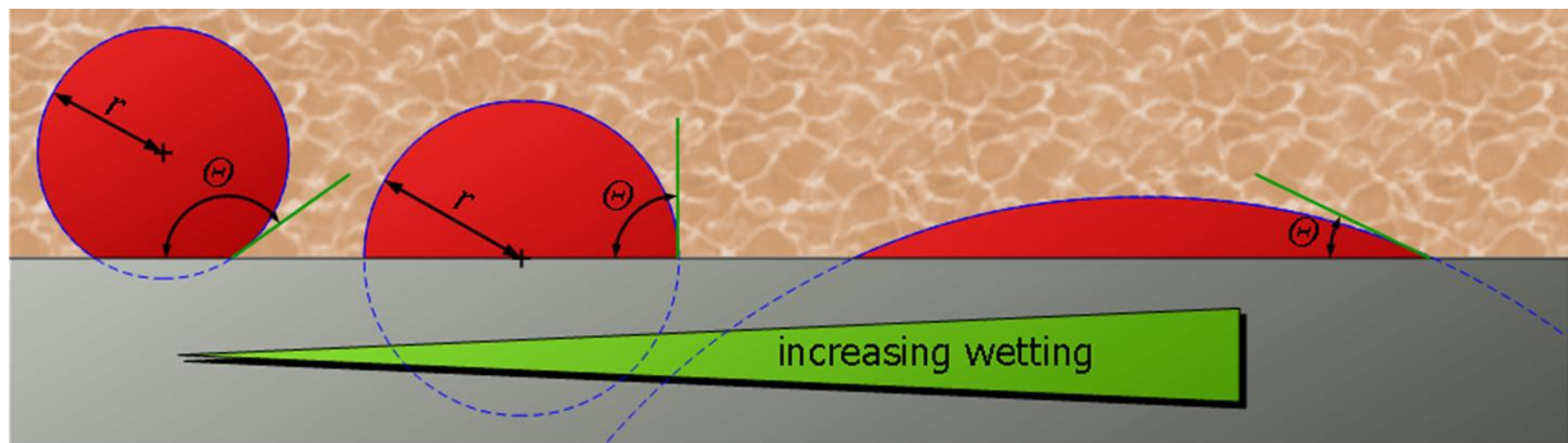
$$\Delta G^* = \frac{4 \pi \gamma_{LC}^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3 \Delta G_V^2}$$

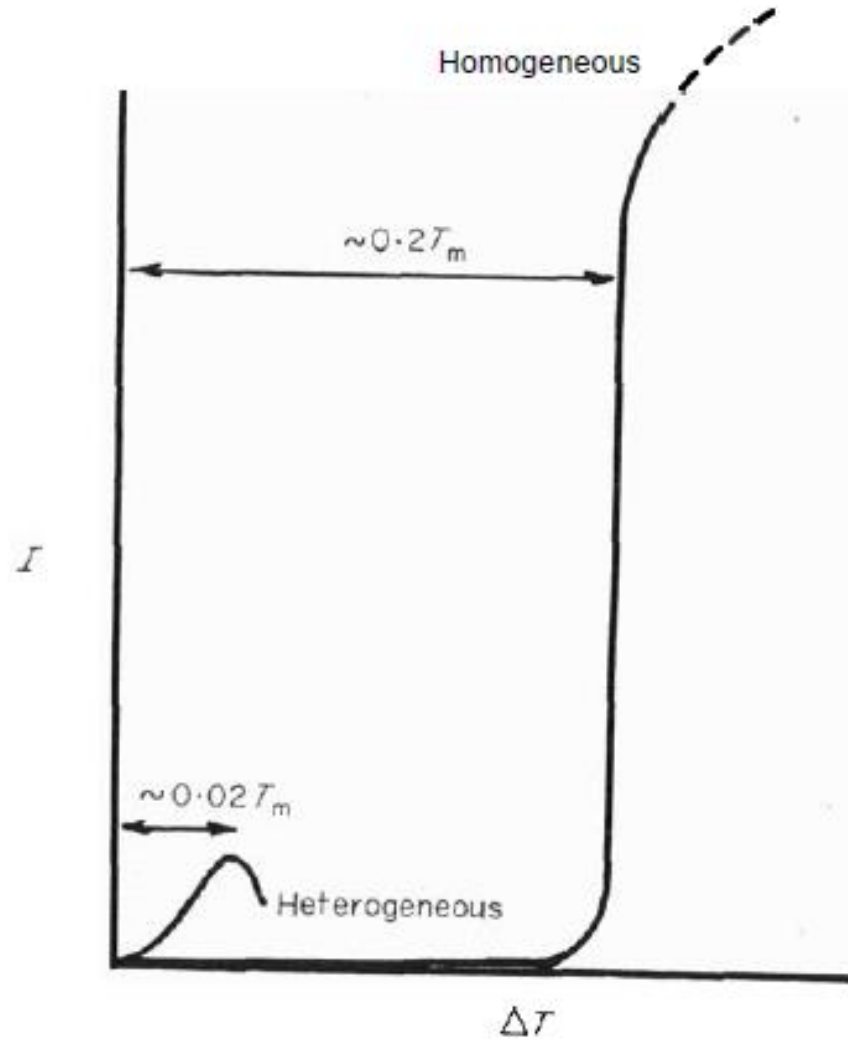
Heterojen çekirdeklenme işi

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

Homojen çekirdeklenme işinden farkı

- Yüzey enerjisi γ_{LS} yüksek ve γ_{CS} düşükse, yüzeydeki çekirdeklenme enerjik olarak uygundur.
- $\theta=180^\circ$ olması halinde heterojen çekirdeklenme için gerekli enerji, homojen çekirdeklenme için gerekli olana eşittir. Ancak $0<\theta<180^\circ$ olması halinde çekirdeklenmenin heterojen çekirdeklenme ile oluşumu daha olası bir süreçtir.
- Islatma açısının (temas açısı) küçük olduğu sistemlerde çekirdeklenmeye engel küçüktür ve bu pratikte gözlenen düşük alt soğumaları doğrulamaktadır.





Heterojen ve homojen çekirdeklenme süreçleri için alt soğuma ile birlikte nisbi çekirdeklenme hızları.

Çekirdekleyici 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(aşılایıcılarla) sağlanır.

Daha önce değinildiğı gibi çekirdekleyicilik potansiyeli kuvvetli bir şekilde temas açısına bağılıdır. 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 (δ) aşağıdaki şekilde tanımlanır.

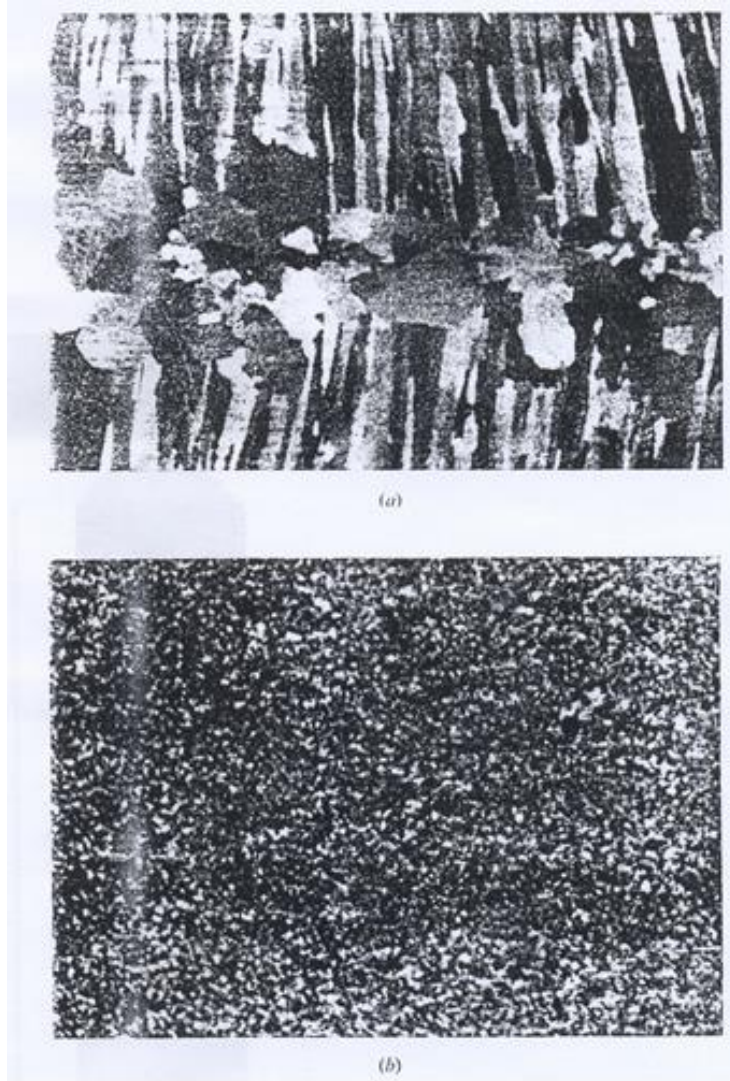
$$\delta = \Delta a / a$$

burada “a” çekirdeklenen kristalin kafes parametresidir. Δa kristal ve altlığın kafes parametreleri arasındaki farktır. Sonraki sayfadaki tabloda 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.

COMPOUNDS USED TO STUDY THE HETEROGENEOUS NUCLEATION
OF ALUMINIUM FROM ITS MELT^a

<i>Compound</i>	<i>Crystal structure</i>	<i>S for close-packed planes</i>	<i>Nucleating effect</i>
VC	Cubic	0.014	Strong
TiC	Cubic	0.060	Strong
TiB ₂	Hexagonal	0.048	Strong
AlB ₂	Hexagonal	0.038	Strong
ZrC	Cubic	0.145	Strong
NbC	Cubic	0.086	Strong
W ₂ C	Hexagonal	0.035	Strong
Cr ₃ C ₂	Complex	—	Weak or nil
Mn ₃ C	Complex		Weak or nil
Fe ₃ C	Complex		Weak or nil

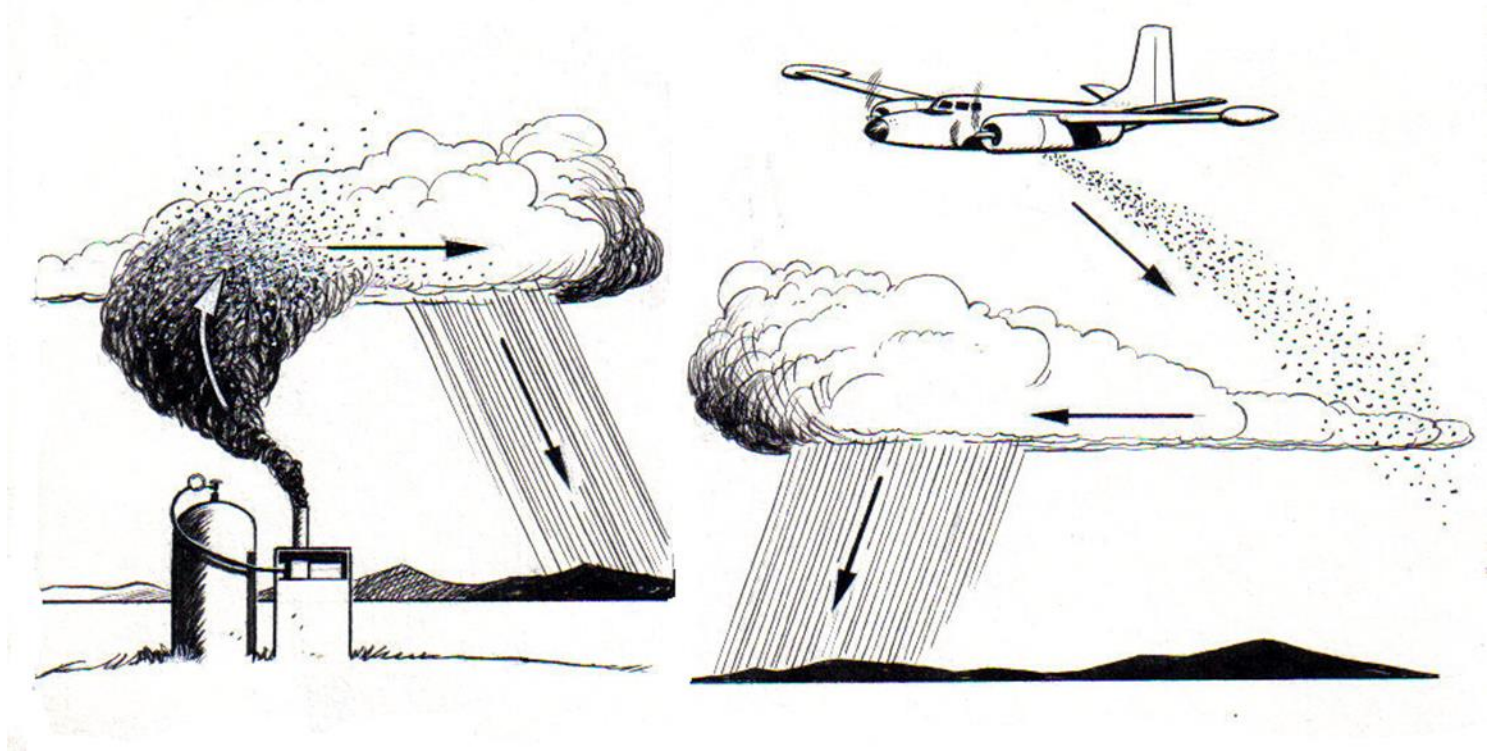
Çoğu tane inceltici çekirdeklenmeyi artırmak için eklenir, ancak bazıları katılaşmadan sonra tane büyümesini sınırlamak için eklenmektedir.



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

Yağmur Bombası

Bir örnek, buz kristalleri için bir çekirdek görevi görerek yağmuru teşvik etmek için AgCl 'ün kullanılmasıdır. AgCl 'ün kristal yapısı, kafes aralığı buzunkine çok yakın olacak şekildedir.



Dinamik Çekirdeklenme

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,
- 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 ileride tekrar ele alınacaktır.