

KATILAŞMA SÜREÇLERİ

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER

Konu Başlıkları

- **Sıvı metaller**
- **Çekirdeklenme**
 - Homojen ve Heterojen Çekirdeklenme
 - Dinamik çekirdeklenme
- **Büyüme**
 - Ara yüzeyin yapısı (atomik ölçekte)
- **Tek fazlı metal ve alaşımların katılaşması**
 - Saf metaller
 - Alaşımlarda çözünenin yeniden dağılımının etkisi
 - Alaşımlarda yapısal aşırı soğuma
 - Hücresel ve dendritik yapılar
 - Dendritler arası mesafe

- **Çok fazlı metal ve alaşımların katılaşması**
 - Ötektikler, Ötektiklerin modifikasyonu (Dökme demirler ve Al-Si alaşımları)
 - Peritektikler, Monotektikler
- **Sıvı metallerdeki partiküller ve inklüzyonlar**
- **Sıvı metallerdeki gazlar**
 - Bifilm teorisi
- **Dökümlerin yapısı (İngotlar)**
 - Ergitme kaynaklarının makro yapısı
- **Segregasyon**
 - Mikro ve Makro segregasyon
 - İngotlarda segregasyon örüntüleri

Sıvı metaller

Her döküm sürecinde 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 yavaş ilerlemiştir.

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.

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

Deneysel yaklaşımlar

- Ergimede hacim değişimi

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	kfm/kym	1537	+3,0
Kalay	thm	232	+2,3
Antimon	rombohedral	631	- 0,95
Galyum	ky ortorombik	30	-3,2
Bizmut	rombohedral	271	-3,35
Germanyum	dia kübik	937	-5,0

^a Veriler Schneider ve Heymer ¹ 'den

Tablo 1.1'de yaygın olarak kullanılan metallerin kafes yapıları, ergime sıcaklıkları ve ergimede hacim değişiklikleri bir arada verilmektedir. Görüldüğü gibi birçok durumda %3-5 arası bir hacim artışı vardır, ancak az sayıda metalde tercihen gevşek kafes yapısına sahip olanlarda ergime sırasında küçük bir büzülme görülmektedir.

Sıkı paketlenmiş metaller (HSP ve KYM) için, ergitme %3,5-6'lık bir hacim artışına neden olur. Çoğu KHM metali için hacim artışı %1-3'tür. Katı hallerinde yoğun paketlenme olmayan elementler (Si, Ge, Bi, Ga vb.), katılaştıklarında fiilen genişler.

- Ergime gizli ısısı

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

Metal	Kafes yapısı	Ergime noktası (⁰ C)	Ergime gizli ısısı ^b (L _m)	Kaynama noktası (⁰ C)	Buharlaşma gizli ısısı ^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

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 değerlendirecek olursak, ergime sırasında sadece bir yarım bağ ortadan kaybolmaktadır. Buradan da ergimedeki koordinasyon değişikliğinin çok küçük olduğu anlaşılmaktadır

- Ergime entropisi

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

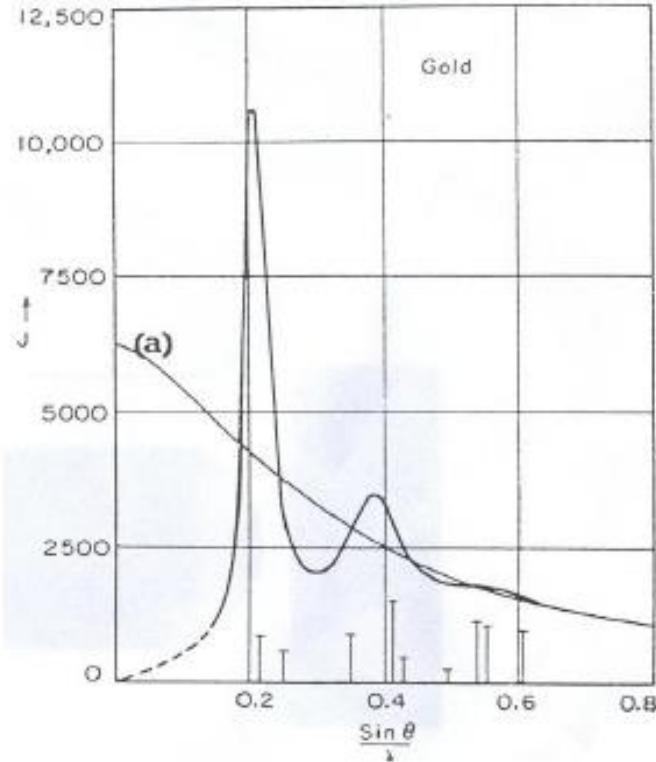
Metal	298 ⁰ K'den ergime noktasına ^b entropi değişimi ΔS	Ergime entropisi ΔS_m	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S}$
Kadmiyum	4,53	2,46	0,54
Çinko	5,45	2,55	0,47
Alüminyum	7,51	2,75	0,37
Magnezyum	7,54	2,32	0,31
Bakır	9,79	2,30	0,24
Altın	9,78	2,21	0,23
Demir	15,50	2,00	0,13

^a Veriler Hultgren ³ 'den

^b Entropilerin birimi cal mol⁻¹ ⁰K⁻¹

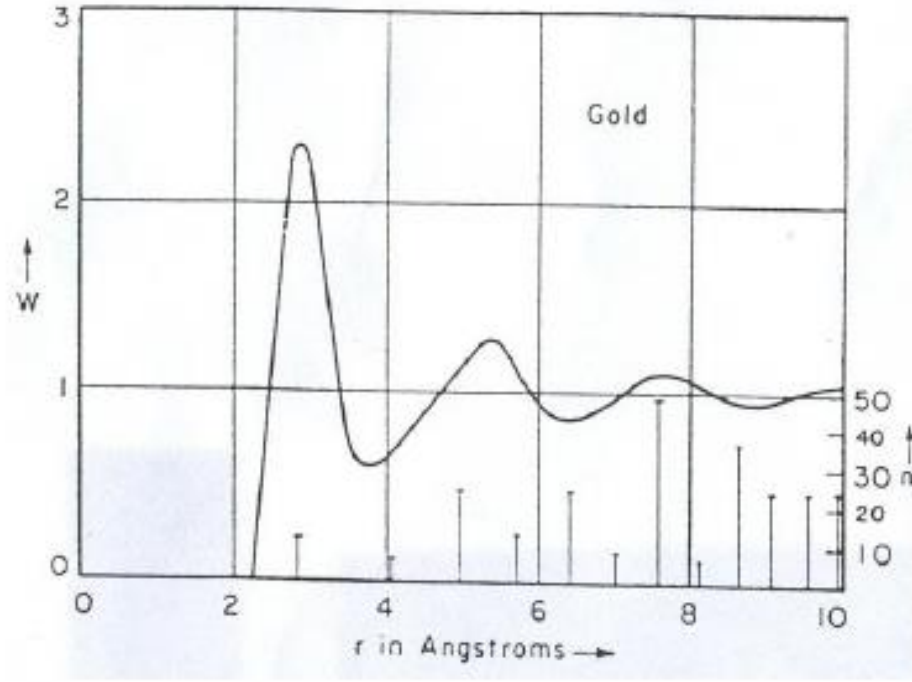
Tablo 1.3'te yukarıda bahsedilen bazı metallerin ergime entropileri ile oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar olan entropi değişimlerinin karşılaştırmalı listesi verilmiştir. Buradan ergime sırasında koordinasyon değişimi düşük olurken entropide nispeten büyük artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum,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

- Sıvı yapılarda difraksiyon çalışmaları



Şekil 1.1 1100 °C'daki 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 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 yarıçap neredeyse atomik yarıçapa eşittir. Büyük yarıçaplarda $\rho_{(r)}$ 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.

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	12
Kadmiyum	3,06	8	2,97	12
Altın	2,86	11	2,88	12

^a Veriler Vineyard ⁵'dan özetlenmiştir.

Genel olarak řu 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.

Sıvı yapının teorileri

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

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. Kirkwood'un başladığı çalışmaları Born ve Green 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.

Kafes teorileri

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

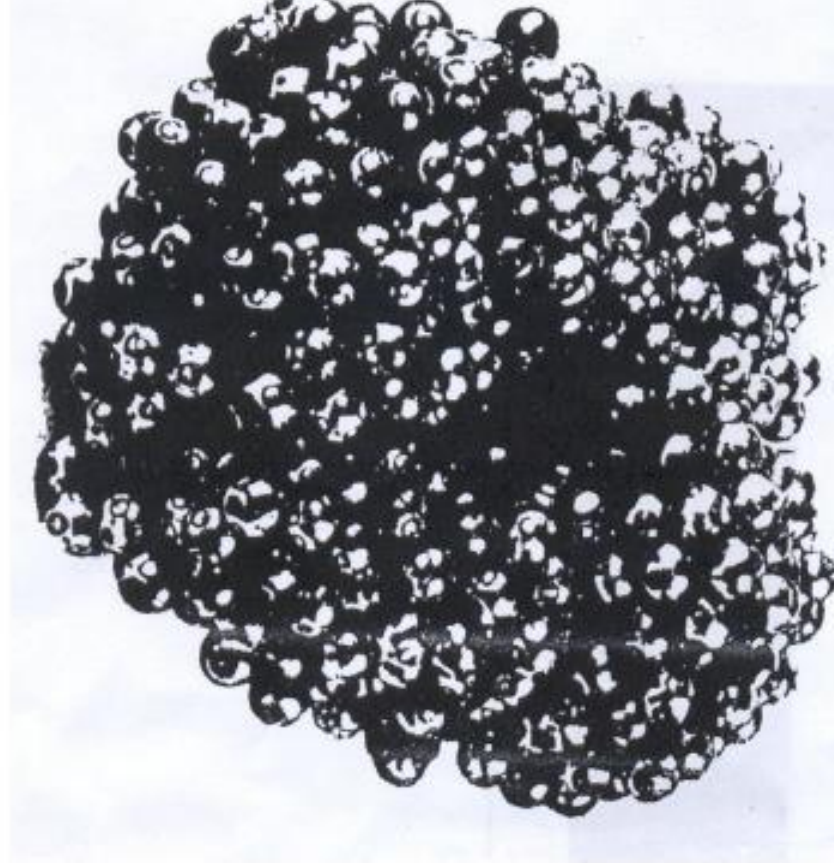
(a)Hücre teorisine göre ergime bir düzen düzensizlik reaksiyonudur ve atomlar kafes bölgesi etrafında bulunmaya devam ederek raslantısal ve bağımsız titreşim hareketi yapmaktadır.

(b)Boşluk veya serbest hacim teorisinde ise sıvı çok sayıda boşluk içeren sahte bir kafes gibi düşünülmüştür.

(c)Anlamlı yapılar teorisine göre de sıvı hal birbirinden ayrılmış kristale benzer ve gaza benzer bileşenler içermektedir.

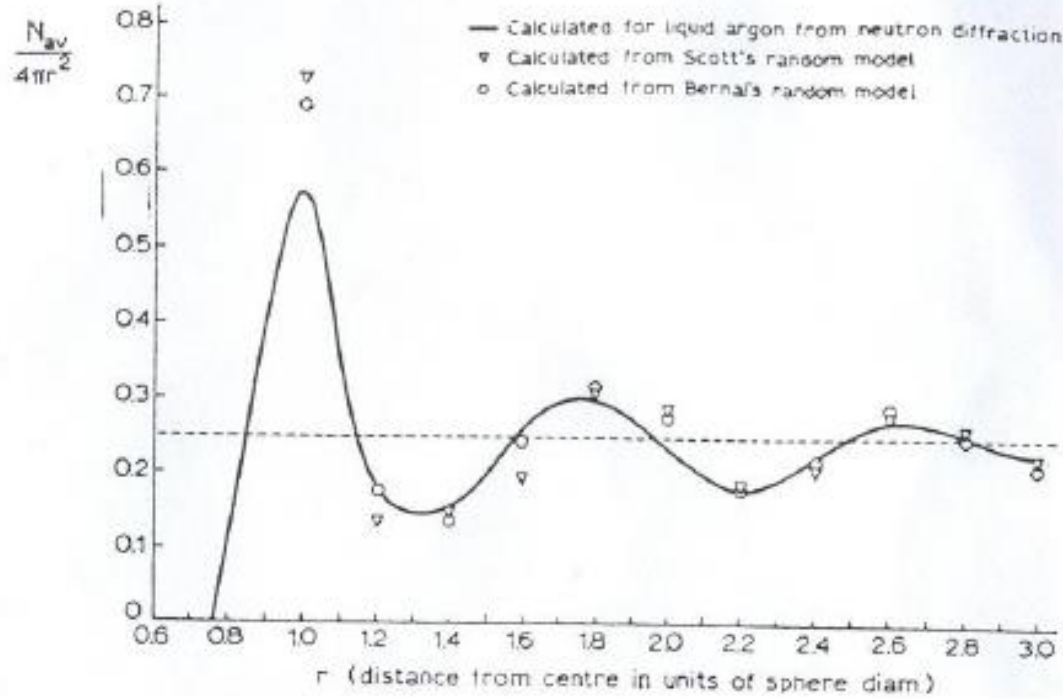
Bu farklı yaklaşımlardan birçok etkili sonuç çıkmıştır ama teoriler zarar görmektedir çünkü temelleri sıvıda bulunmayan uzun mesafeli düzen gerektiren kafes yapılarına dayanmaktadır. Örnek olarak kafes teorileri ergime sonucu entropi değişimini olduğundan daha az vermektedir. Bu da uzun mesafeli düzenin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

Geometrik teoriler



Şekil 1.3 Rasgele sıkı paketlenmiş kürelerin yığılı

Bu durumun genel konsepti sıvının bir atom veya molekül yığını olmasıdır. Bernal ve Bernal ile King 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 Scott 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.



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

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.