

Çok Fazlı Metal ve Alaşımların Katılaşması (II)

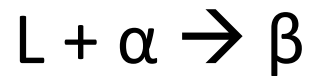
Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER

Peritektikler

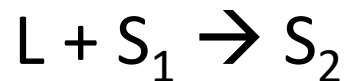
Yunanca kelimeler, Peri: çevresinde, çevreleyen

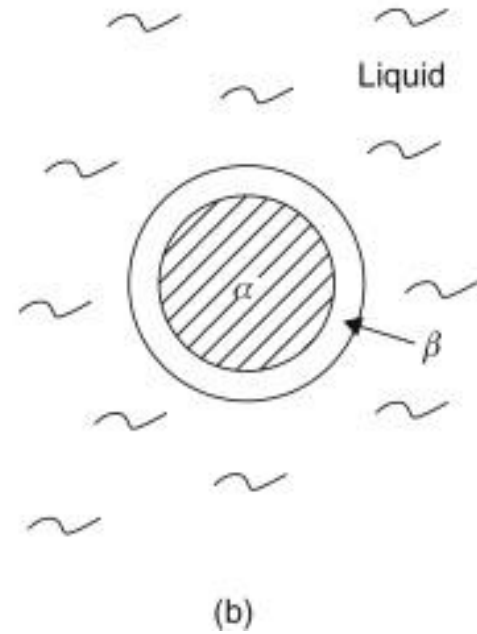
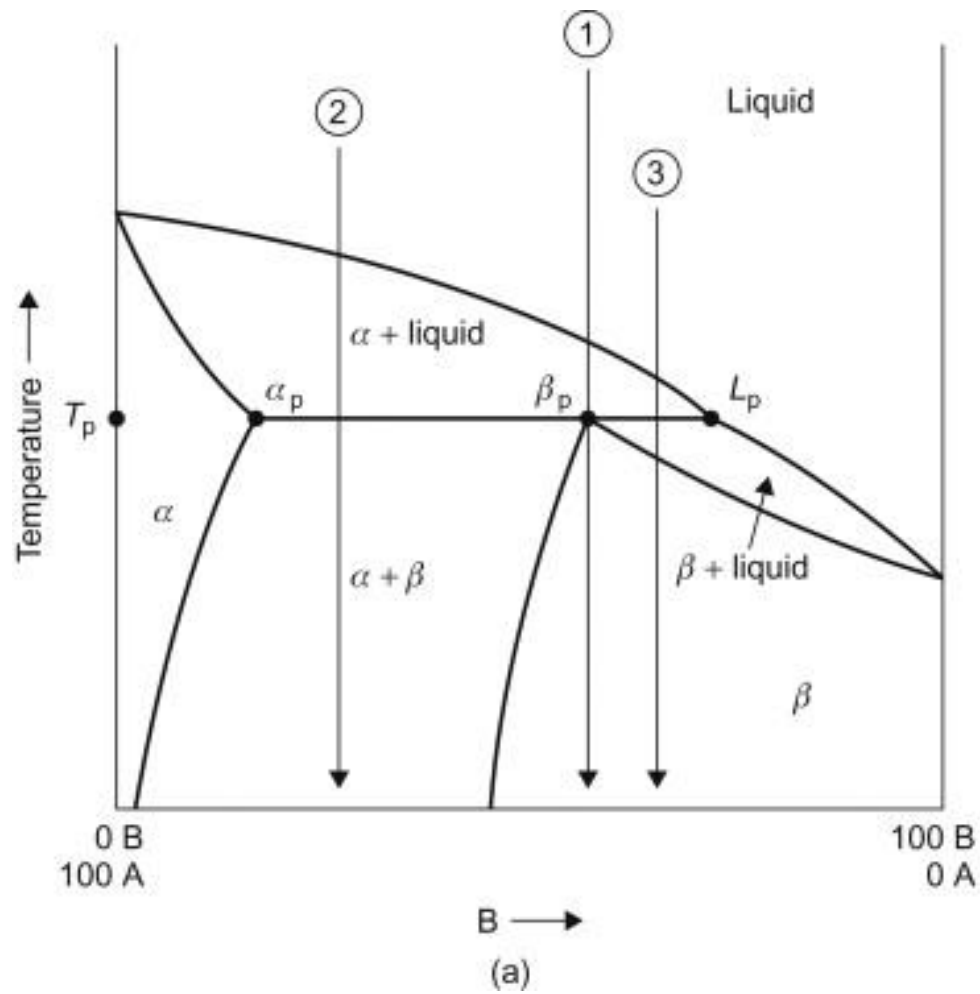
Teksis: ergiyen

Peritektik reaksiyon:



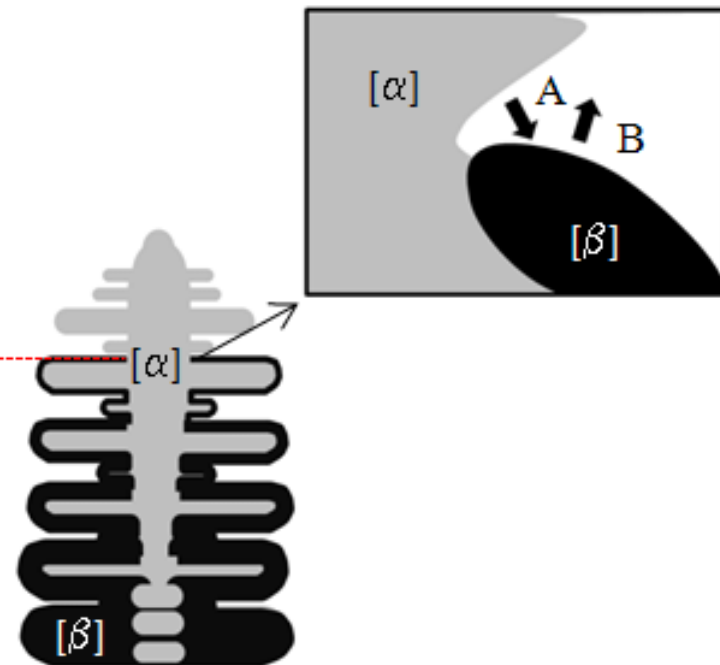
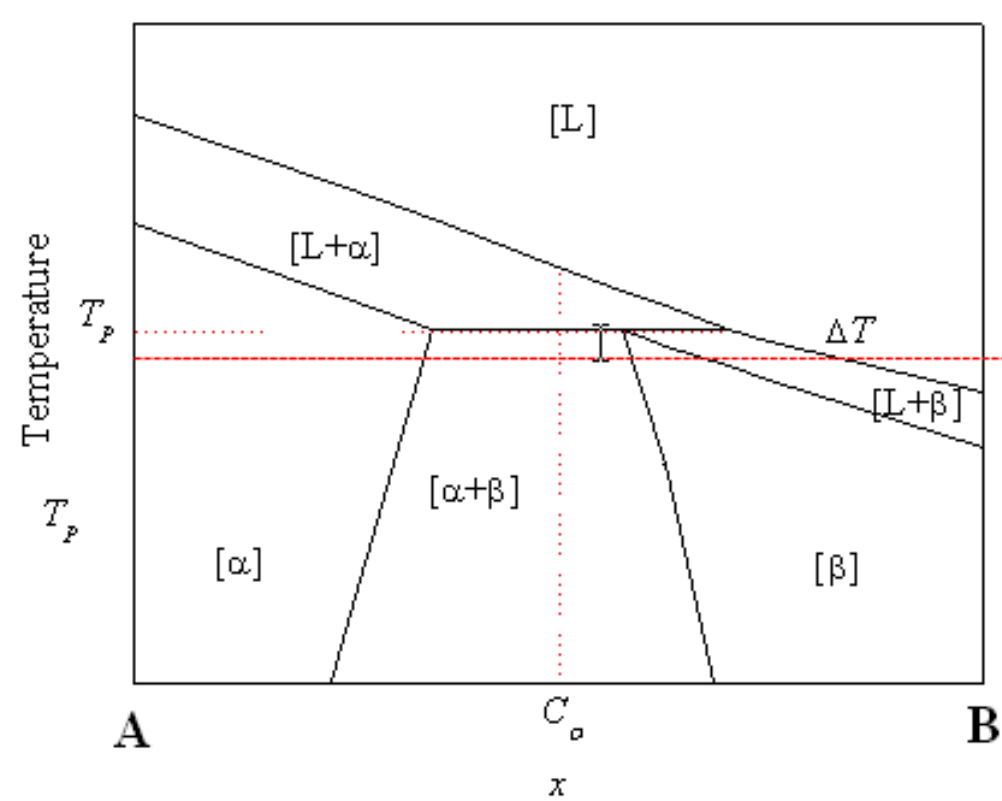
ya da

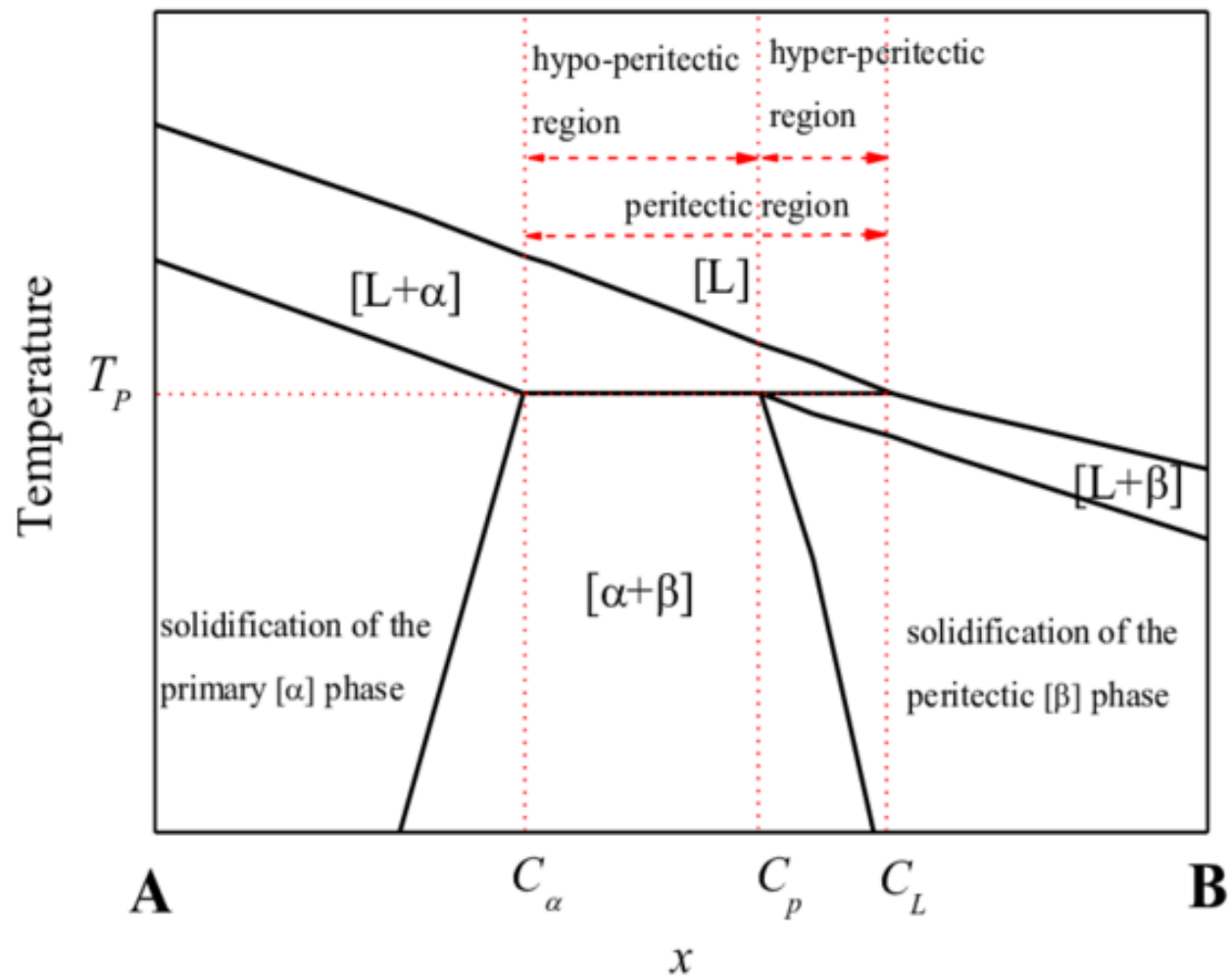


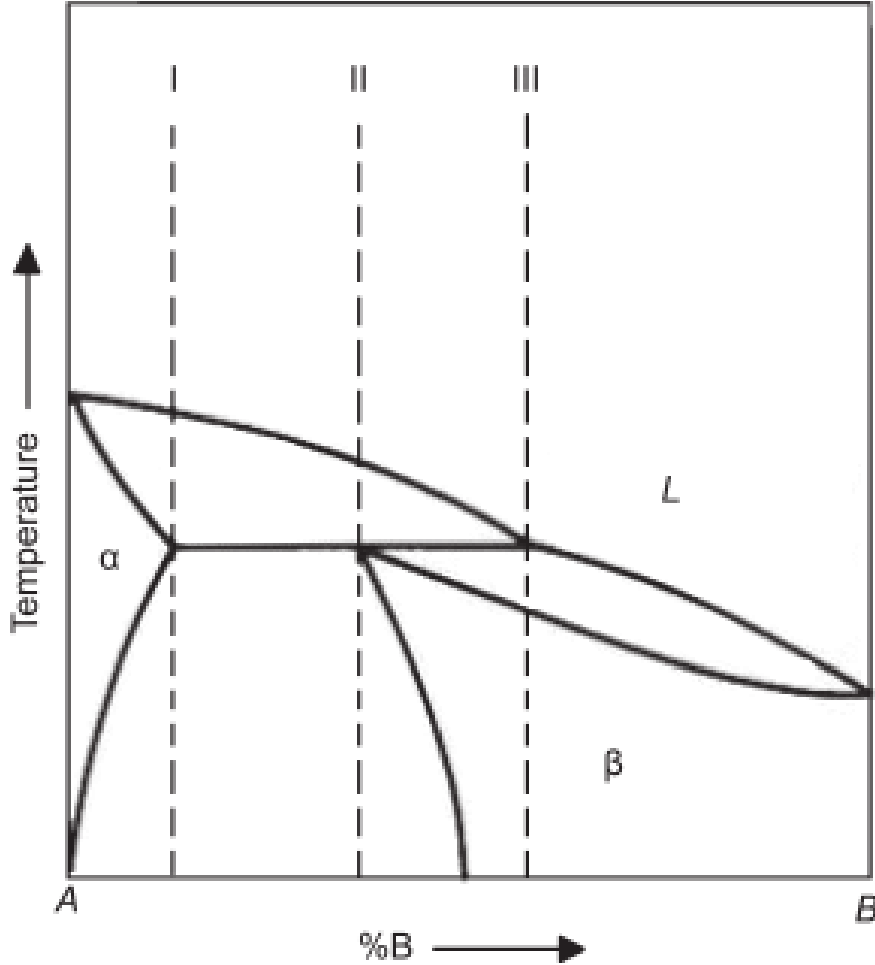


Birincil faz peritektik sıcaklığa (T_p) soğuduğunda, ikinci bileşen fazını oluşturmak için sıvı ile reaksiyona girmelidir. Pratikte birincil faz, ikincil faz tarafından hızla kapsüllenir ve reaksiyon, bu katı tabakadan difüzyon ihtiyacı ile bastırılır(yavaşlar).

Peritektik reaksiyon nadiren tamamlanmaya kadar devam eder.







Bu diyagram, denge koşulları altında, I'in solundaki tüm alaşımların α kristallerine katılacağını göstermektedir. Benzer şekilde, III'ün sağındaki tüm alaşımlar β kristallerine katılacaktır. II ve III arasındaki alaşımlar önce α kristallerine katılır ve ardından kararlı β kristallerine dönüşür. I ve II arasındaki alaşımlar da α kristallerine katılır, ancak daha sonra kısmen β kristallerine dönüşürler. Alaşım denge koşulları altında katılırsa, her fazın hacim oranı kaldıraç kuralı ile belirlenir. Pratikte, kaldıraç kuralı genellikle farklı fazların hacim oranını vermez, çünkü katı fazlarda difüzyon hızı tarafından belirlenen çekirdeklenme ve büyüme kinetiği dengeye ulaşmak için gereken süreyi belirler.

Peritektik oluşumun mekanizmaları

Metallerin katılaşmasında peritektik reaksiyonlar veya dönüşümler çok yaygındır. Pek çok ilginç alaşım bu tür reaksiyonlara girer; örneğin, demir-karbon ve demir-nikel-bazlı alaşımların yanı sıra bakır-kalay ve bakır-çinko alaşımları. Peritektik yapıların oluşumu en az üç mekanizma ile gerçekleşebilir:

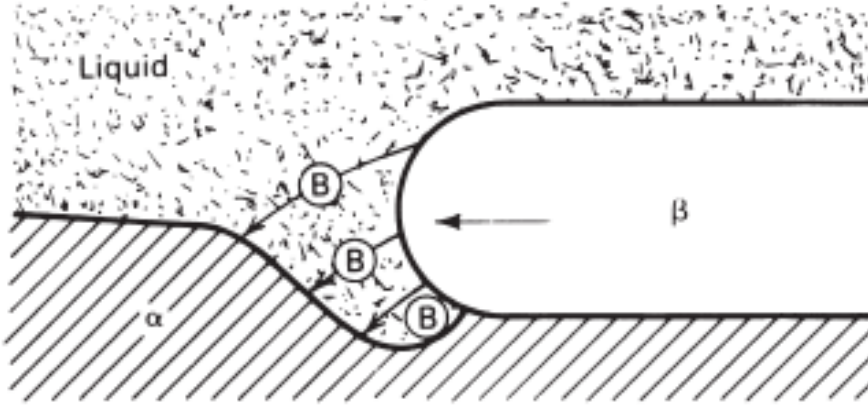
Her üç fazın (α , β ve sıvı) birbiriyle temas halinde olduğu **peritektik reaksiyon**.

Sıvı ve α katı-çözelti fazının β fazı tarafından izole edildiği **peritektik dönüşüm**. Dönüşüm, ikincil β fazı boyunca uzun menzilli difüzyonla gerçekleşir.

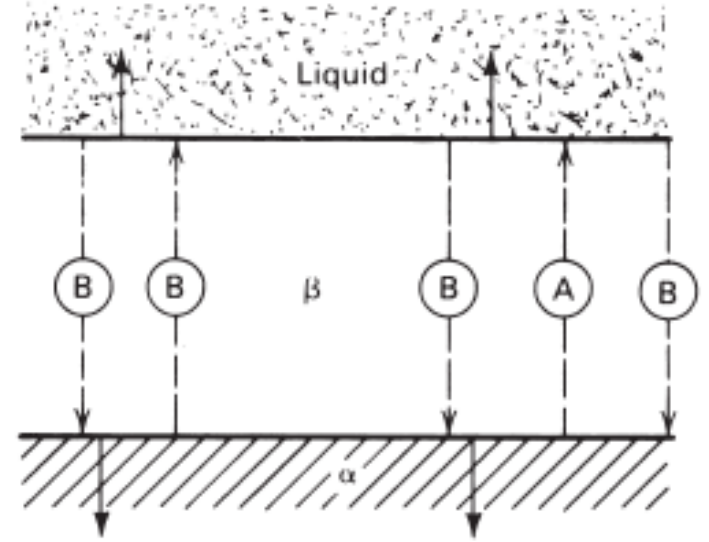
Peritektik sıcaklık T_p 'nin altında yeterli aşırı soğuma olduğunda **β 'nin eriyikten doğrudan çökmesi**. β 'nin eriyikten doğrudan çökmesi, çoğu zaman olduğu gibi, bir peritektik reaksiyon veya peritektik dönüşüm yavaş olduğunda meydana gelebilir.

Peritektik reaksiyonlar ancak α ve sıvı temas halinde olduğu sürece devam edebilir. β katı fazı, α -sıvı arayüzünde çekirdeklenir ve kolayca α 'yı sıvıdan izole eden bir katman oluşturur. Bu mekanizma kısa menzilli difüzyondan meydana gelir. Buna karşılık, **peritektik dönüşüm** terimi, A atomlarının ve B atomlarının α katmanı boyunca göç ettiği ve ardından sırasıyla α - β ve β -sıvı arayüzlerinde β - katı fazını oluşturduğu uzun menzilli difüzyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılır.

Nihai mikroyapıdan, β 'nın hangi mekanizma ile oluştuğu açık değildir. Her durumda, mekanizmaların üçü de bir miktar aşırı soğutma gerektirir, çünkü peritektik sıcaklıkta itici güç sıfırdır. Peritektik dönüşüm için zamana bağımlılık belirgindir. Bu nedenle, oluşan β fazının miktarı, izotermal koşullar kurulursa soğutma hızına veya bekletme süresine bağlı olacaktır.

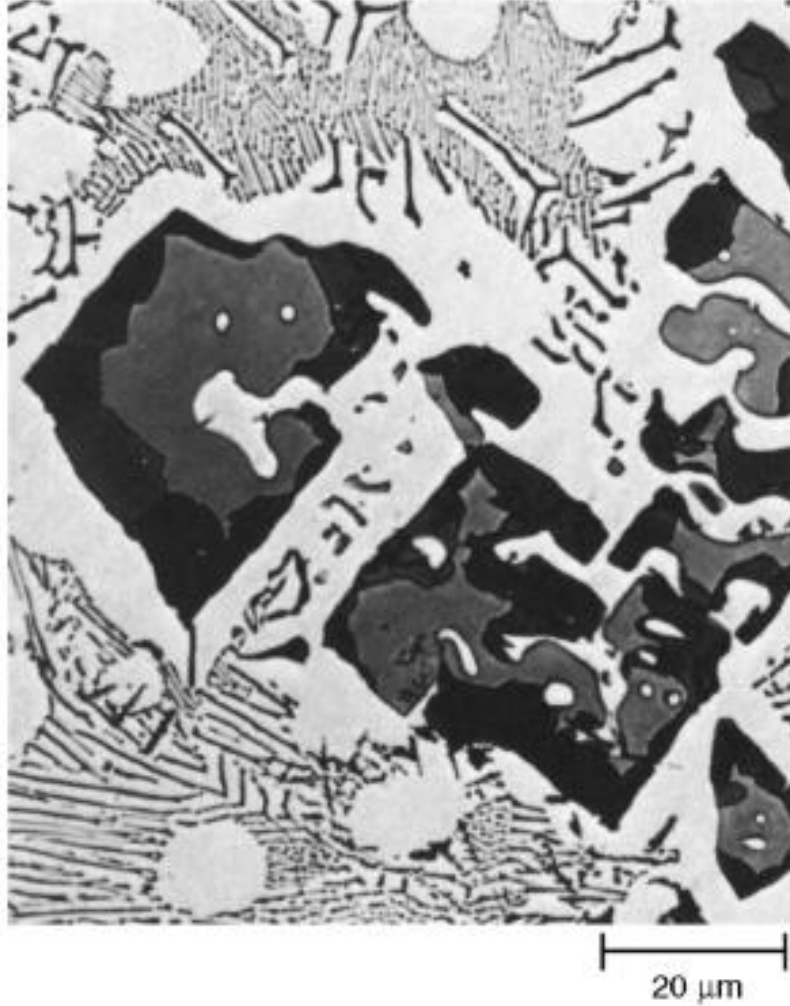


(a)

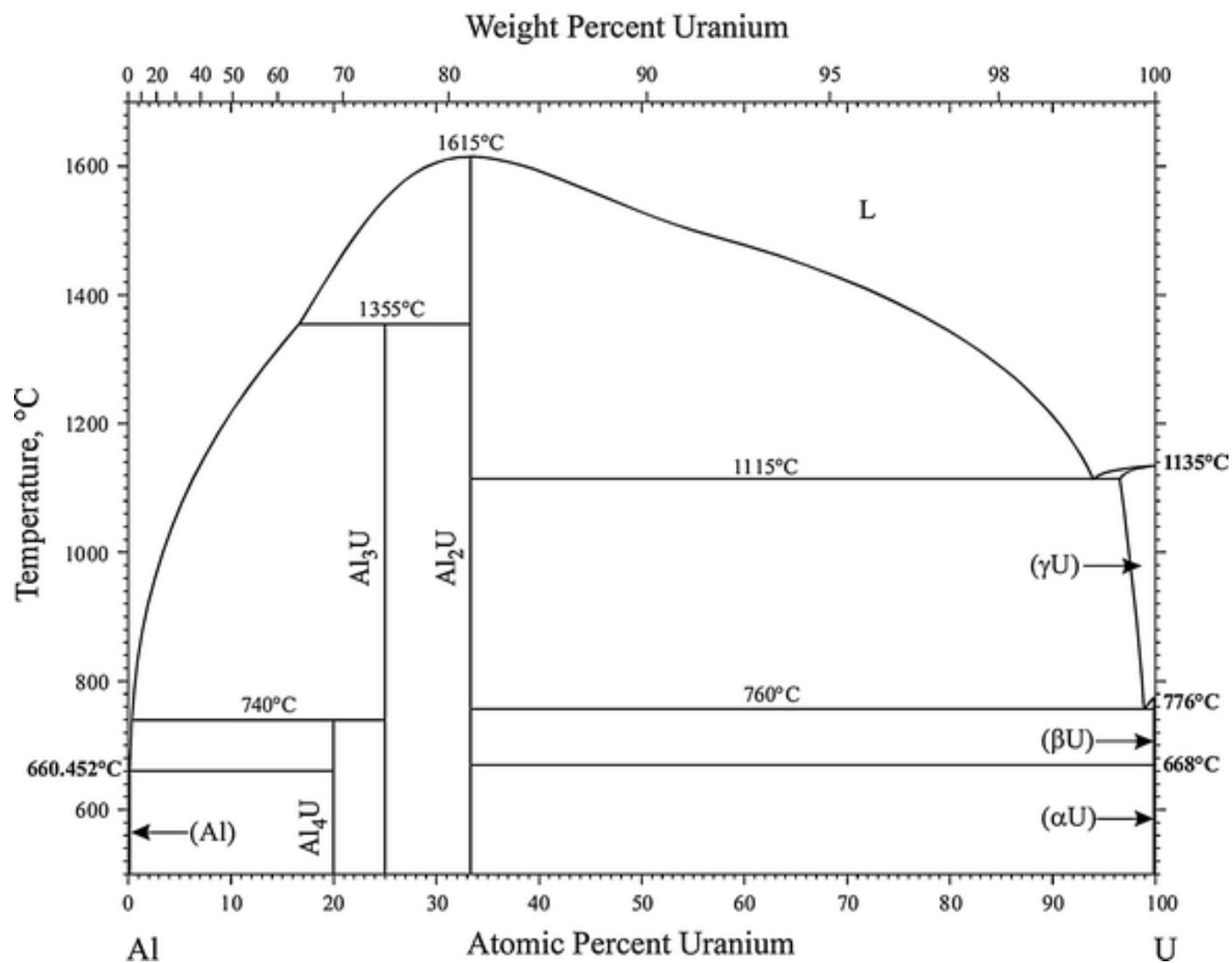


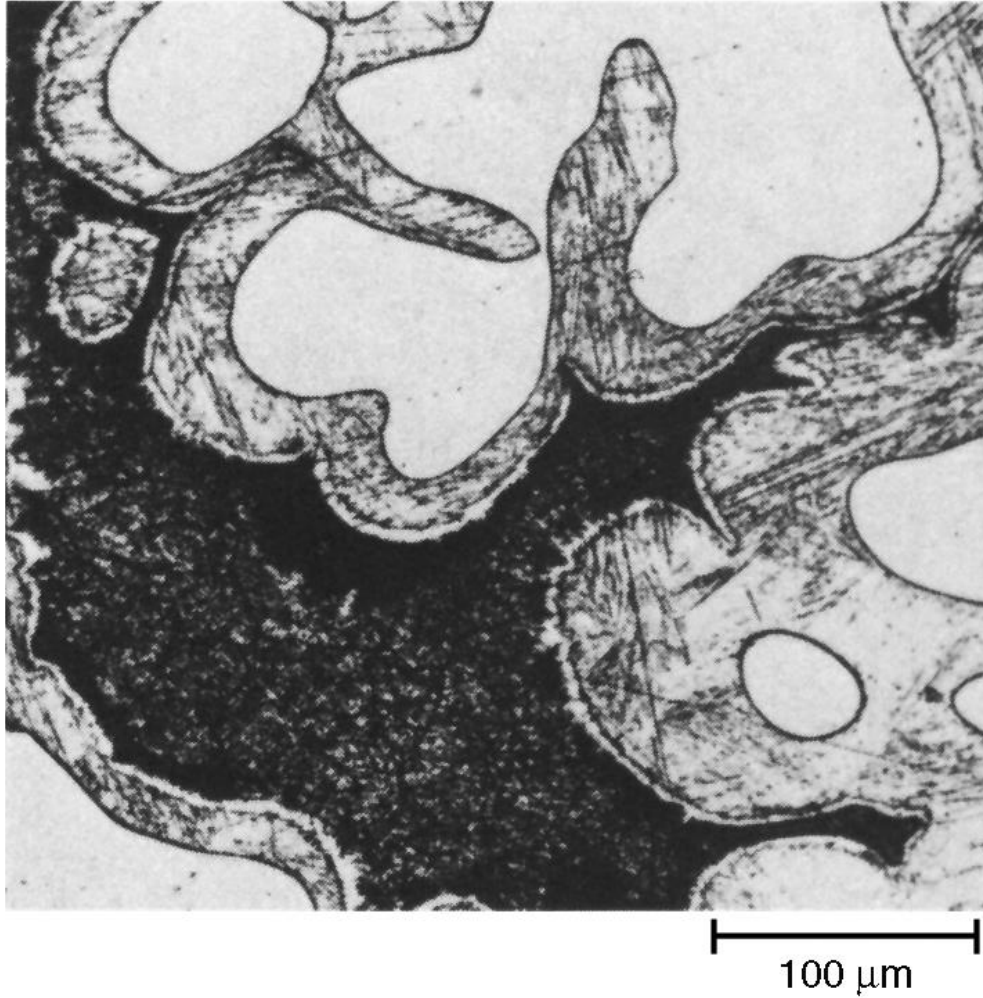
(b)

Peritektik reaksiyon ve dönüşüm mekanizmaları. (a) Sıvı difüzyonu ile peritektik reaksiyon sırasında α -sıvı ara yüzeyi boyunca bir β tabakasının yanal büyümesi. (b) Peritektik dönüşüm sırasında katı hal difüzyonu ile bir β tabakasının kalınlaşması. Düz oklar, β 'nin büyüme yönünü gösterir; kesikli oklar atom türlerinin yayılma yönünü gösterir.

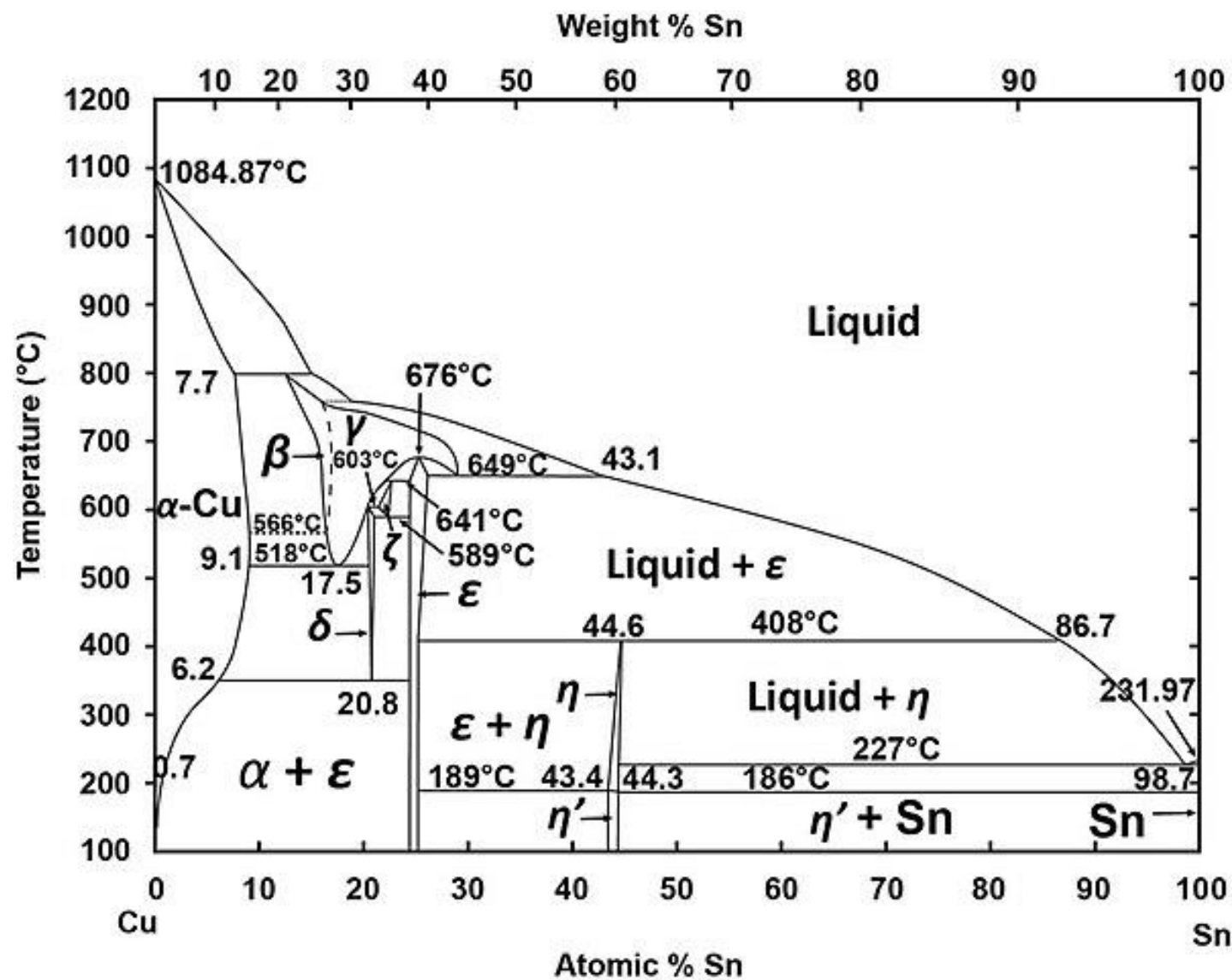


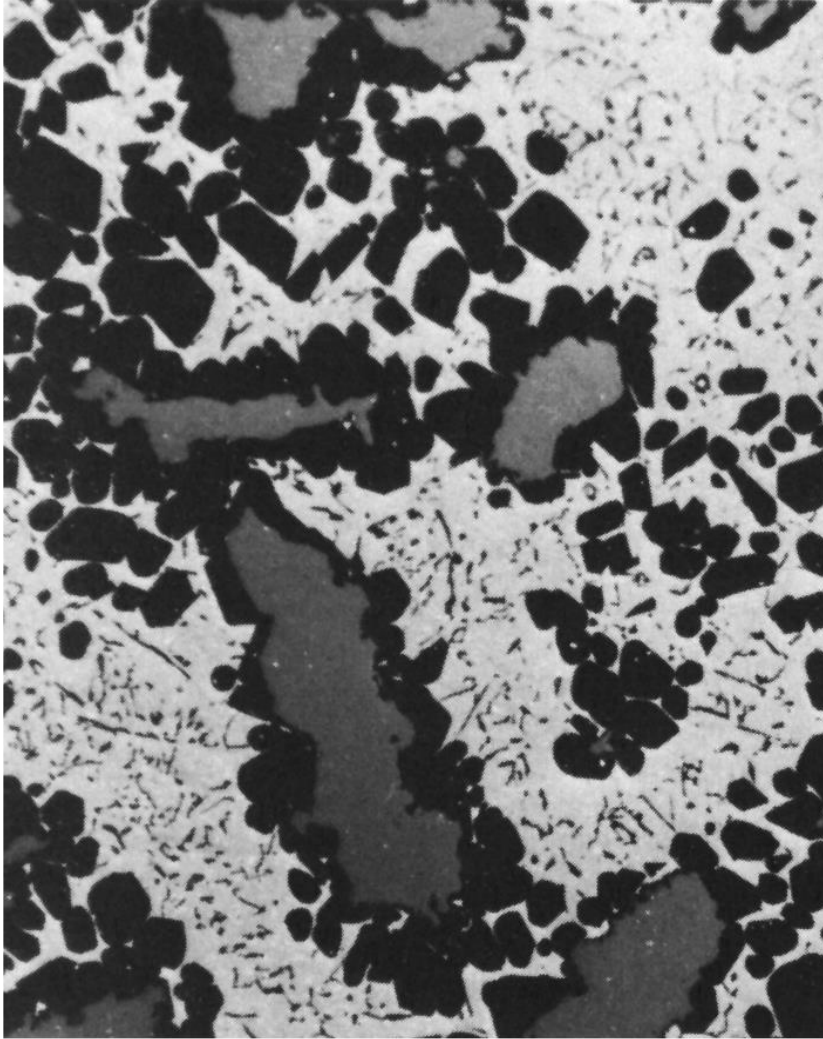
Birincil UAl_3 (gri), sıvı fazdan $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yavaşça soğutulan ve 10 dakika tutulan, daha sonra $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulan ve 15 dakika tutulan bir Al-6U alaşımında peritektik olarak oluşturulmuş UAl_4 (koyu) ile kısmen çevrilidir (T_p : $732\text{ }^{\circ}\text{C}$). Matris, alüminyum (beyaz) ve UAl_4 (koyu) ötektikten oluşmaktadır. Bu $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ reaksiyonu, düzensiz katmanlanma davranışına yol açar. Orijinal büyütme: 700x.





Yönlü olarak katılaşmış Cu-20Sn'nin peritektik dönüşümünün başlangıcı. Birincil α (beyaz) etrafındaki β katmanlarının (gri) homojen kalınlığına dikkat edin. Matris (koyu), kalayca zengin fazlar karışımıdır. Orijinal büyütme: 160x

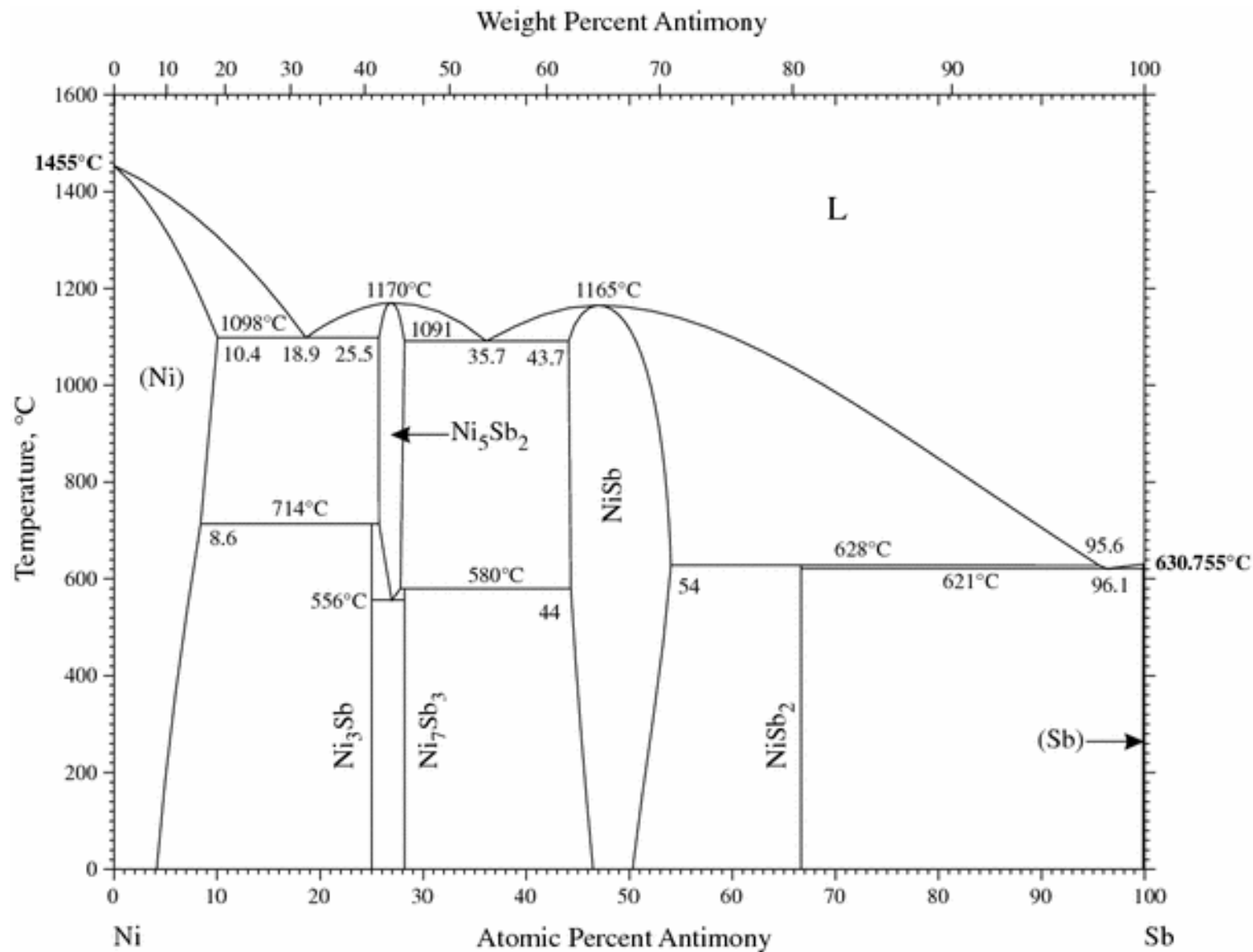




50 μm

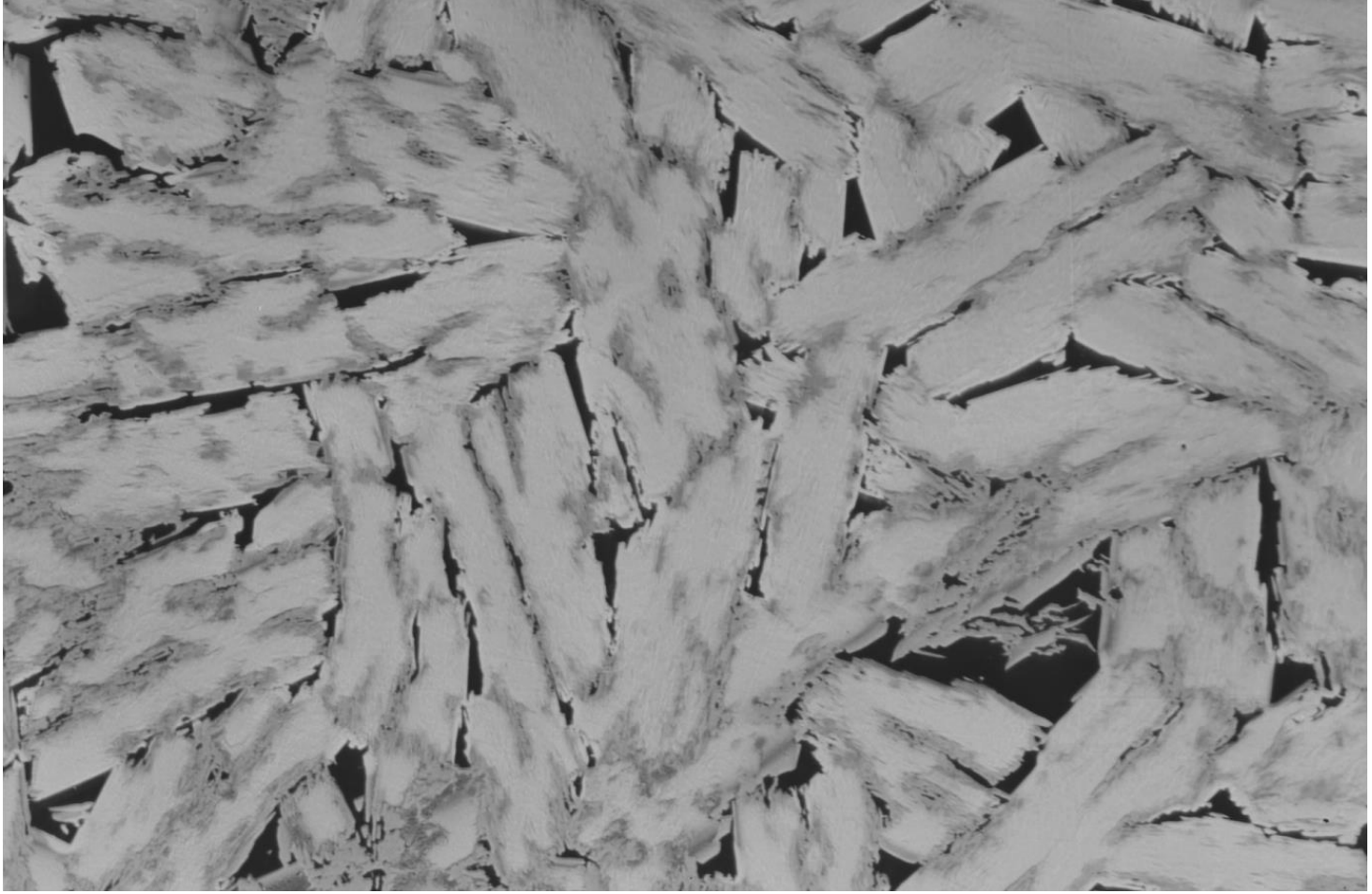
Yavaşça 650 °C'ye soğutulan ve 1 saat tutulan, ardından 615 °C'ye soğutulan ve 10 dakika tutulan bir Sb-14Ni alaşımının peritektik dönüşümü (T_p : 626 °C). İri birincil NiSb kristallerinin etrafında düzensiz bir NiSb₂ kristalleri tabakası (koyu) oluşur. Matris, kabalaştırılmış NiSb₂-Sb ötektığıdır.

Orijinal büyütme: 200x.

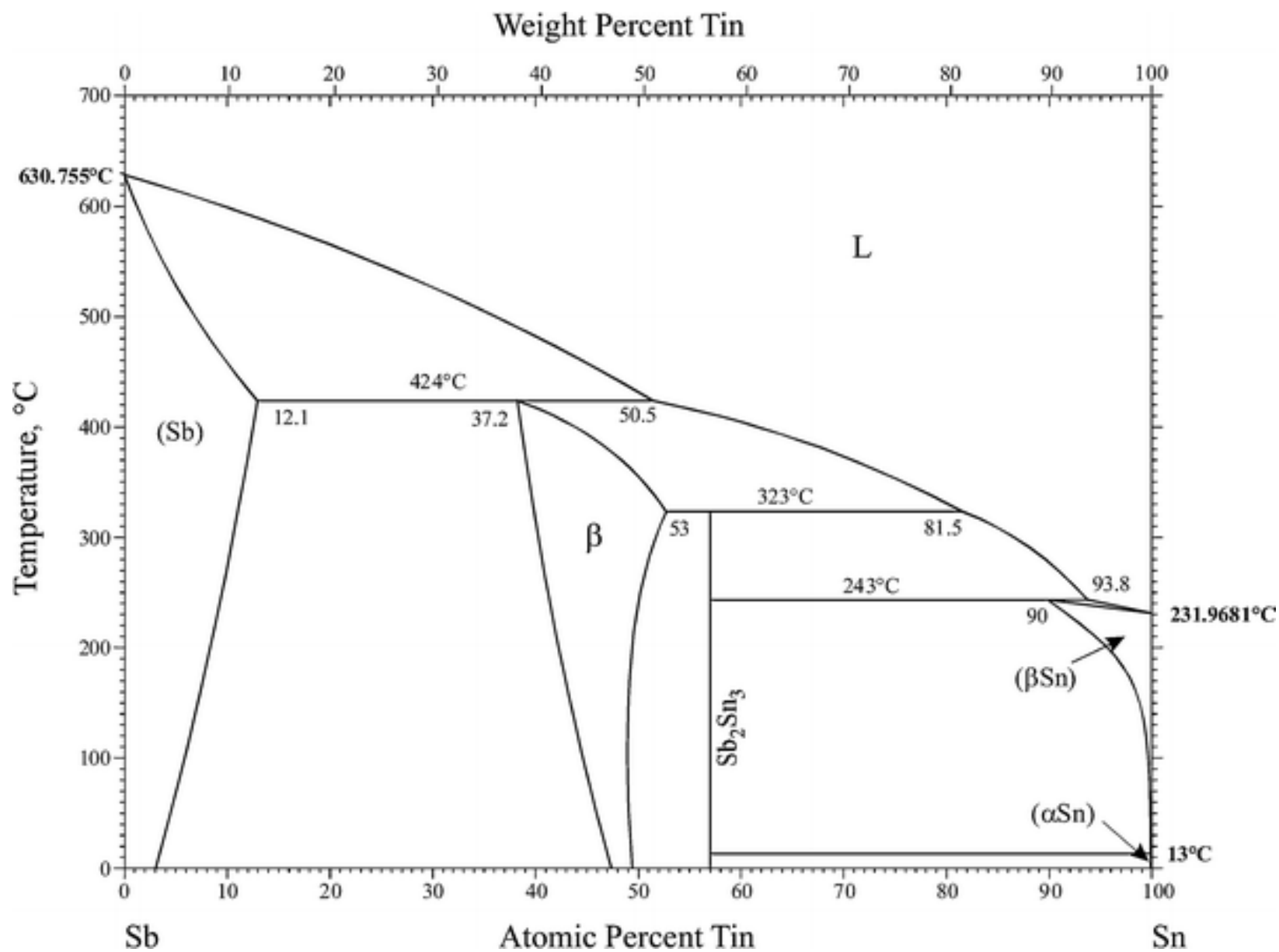


Peritektik Basamaklar. Birçok sistemde, yüksek sıcaklıktaki bir peritektik reaksiyonu, düşük sıcaklıklardaki bir veya daha fazla peritektik reaksiyon takip eder. Başlangıçta oluşturulan peritektik katmanda difüzyon hızı düşükse, ikinci peritektik sıcaklığa ulaşıldığında ikinci bir peritektik katman oluşturulabilir. Bu tip peritektik reaksiyonlar dizisine basamaklı (kademeli) denir. Bireysel kalınlıklar, büyüme hızına ve diğer büyüme aşamalarının tüketim hızına, yani bireysel aşamaların yayılmalarına ve molar hacimlerine bağlıdır.

Örneğin, ikili kalay-antimon sistemleri peritektik basamaklar sergiler. Bu durumda, ilk pro-peritektik faz etrafında her fazın katmanlarını görmek mümkündür. Bu alaşım için faz diyagramındaki basamaklar, bir peritektik ve bir peritektoid dönüşüm içerir.

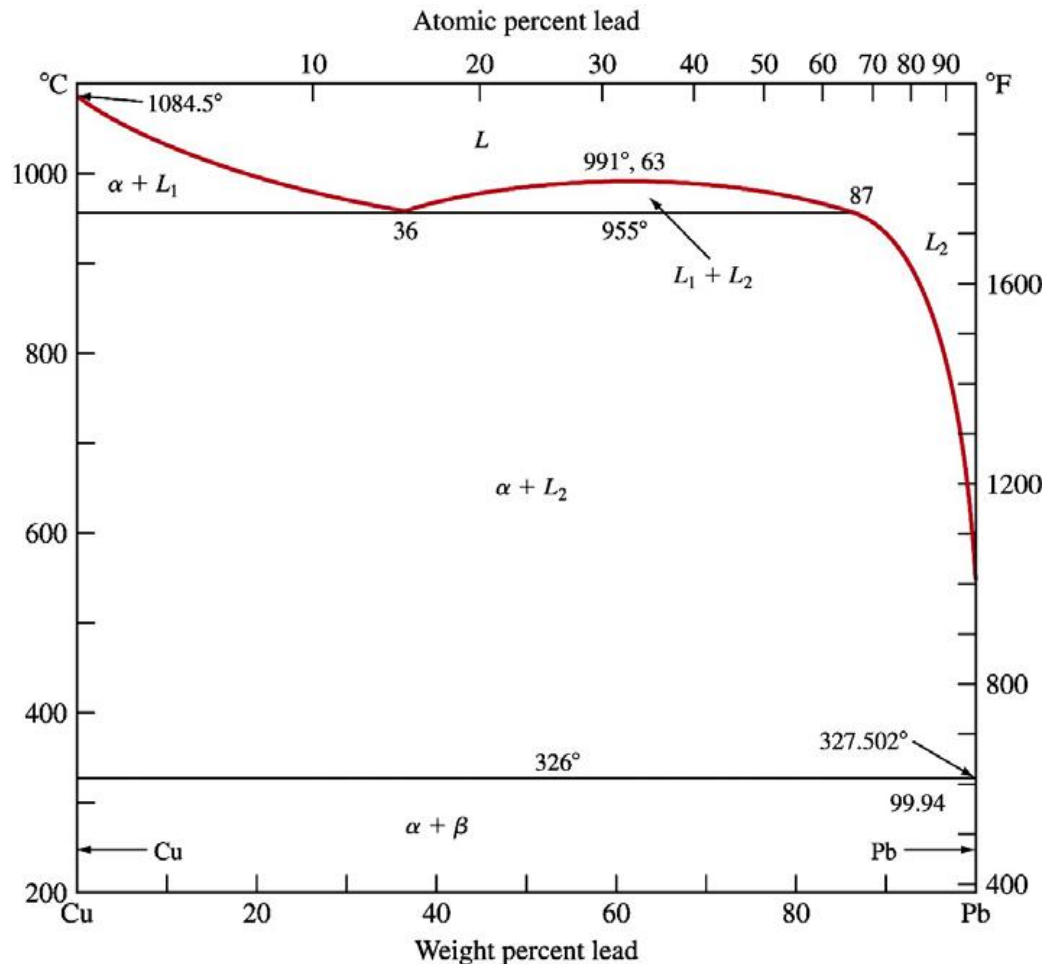


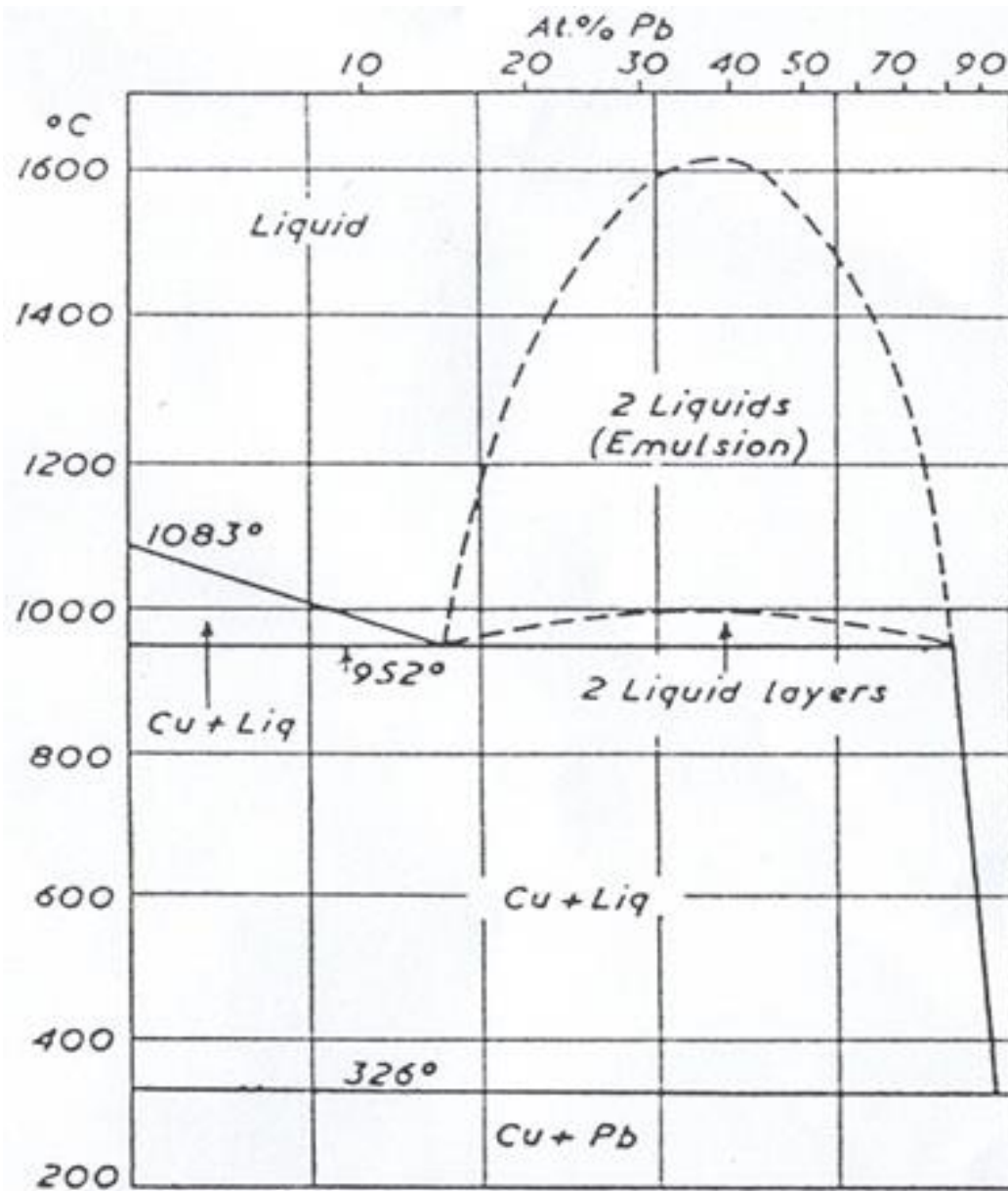
Sn-50wt%Sb alaşımının mikro yapısı. Birincil β fazı, başlangıçta Sb_2Sn_3 olan ancak $\beta + \text{Sn}$ 'ye ayrışmış olan koyu gri bir yapı ile çevrilidir. Orijinal büyütme: 50x.

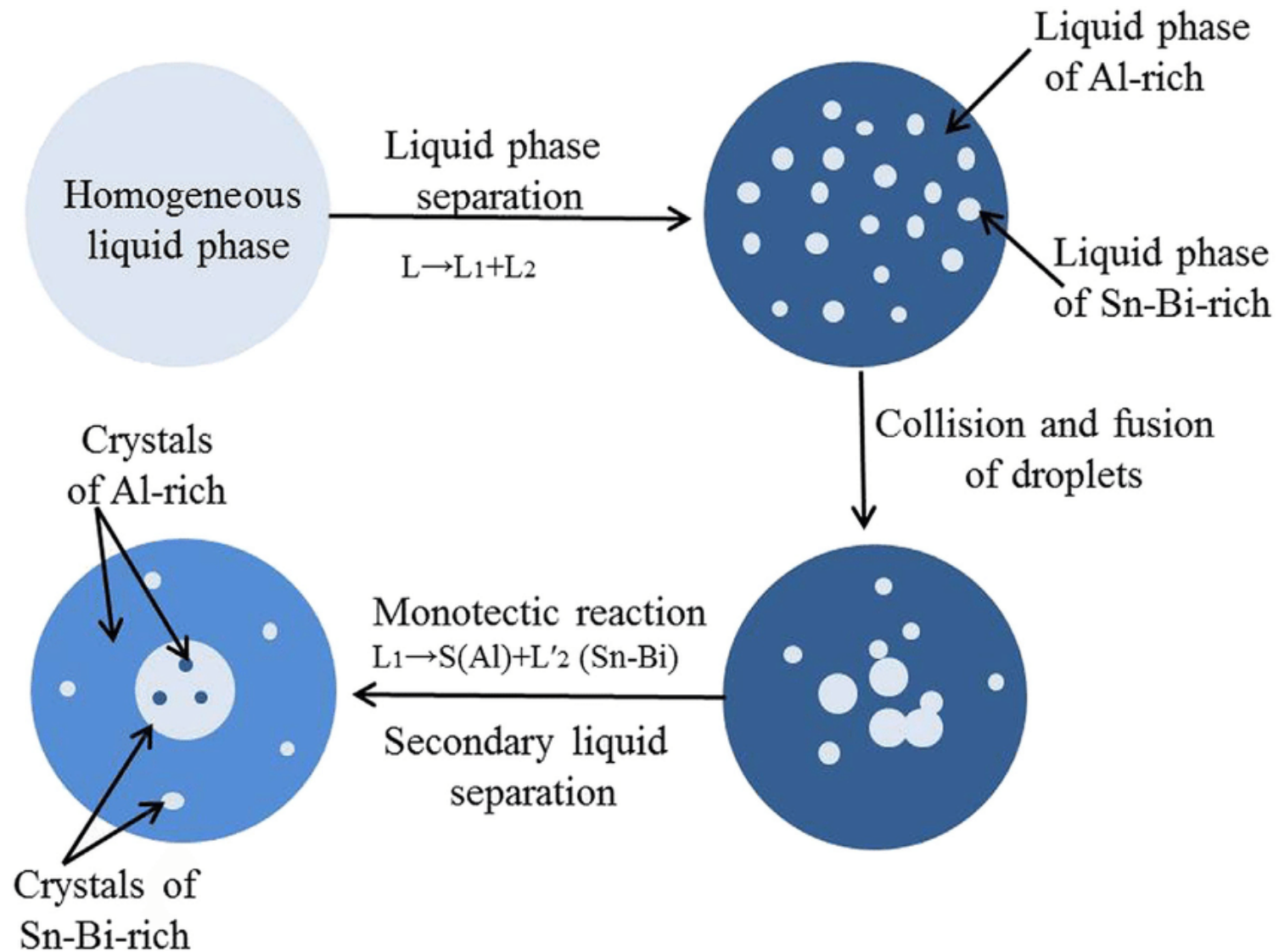


Monotektikler

Monotektik reaksiyon: Bir sıvı faz, bir katı ve başka bir sıvı faza dönüşür.



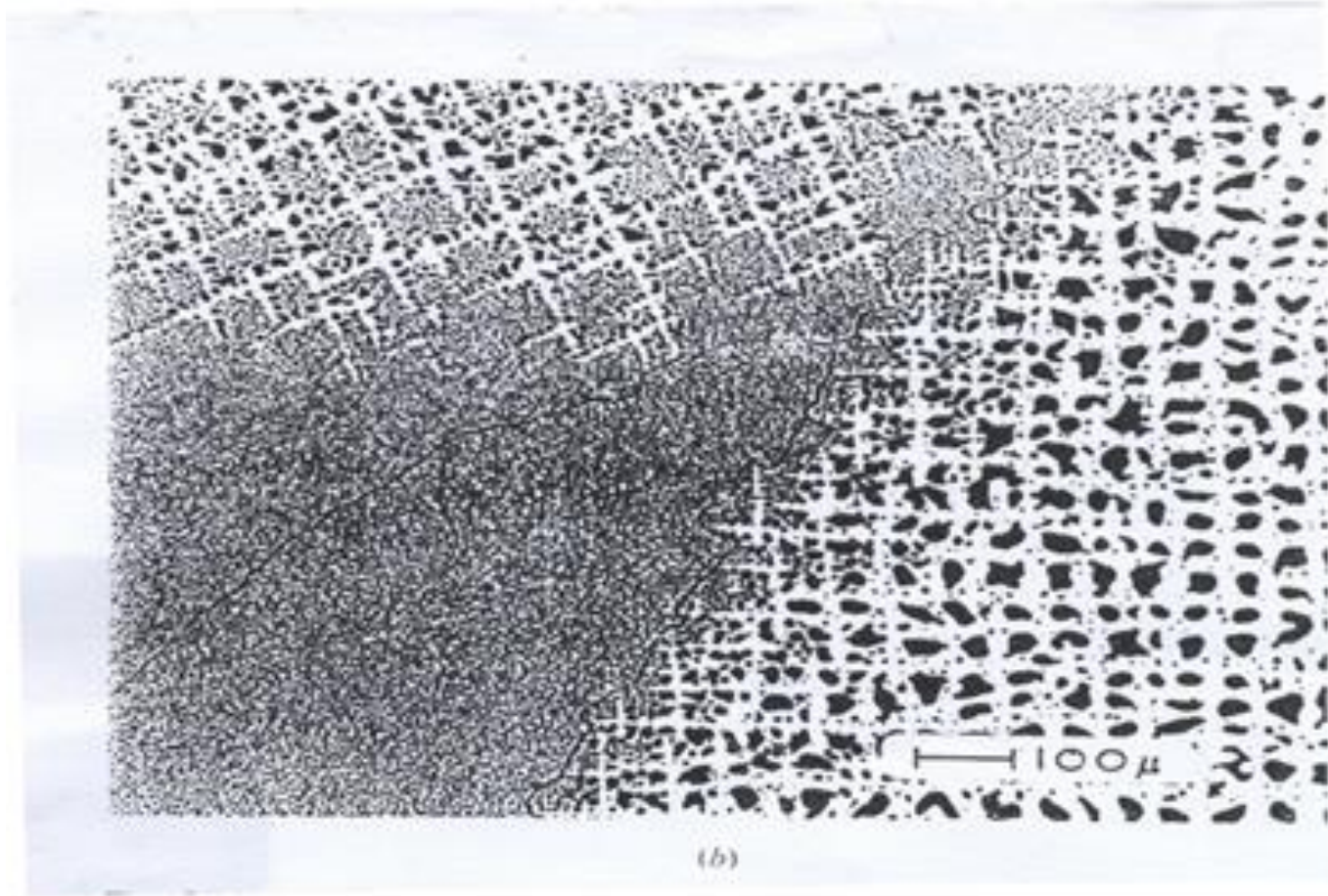




Monotektik alaşımlar olarak adlandırılan sıvı karışabilirlik aralığına sahip alaşımların katılaşması, özellikle çok benzer göründükleri ötektik katılaşma ile karşılaştırıldığında, uzun zamandan beri şaşırtıcı görülmektedir. Tam monotektik bileşime sahip alaşımlar, monotektik sıcaklıkta katı ve sıvı faza ayrışarak katılaşır ve bu nedenle ötektik olanlardan sadece değişken olmayan noktada sıvı fazın ortaya çıkmasıyla farklılık gösterir. Monotektik st bileşime sahip alaşımlar, sıvı karışabilirlik boşluğunu geçmek zorundadır ve bu nedenle monotektik reaksiyon cephesinin önündeki geniş bir bölge, termodinamik olarak iki fazlı sıvı haldedir.

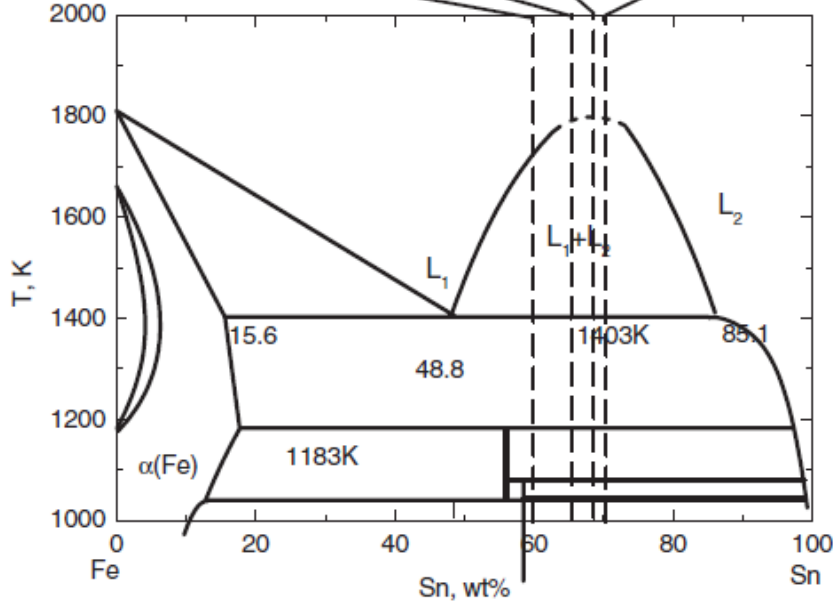
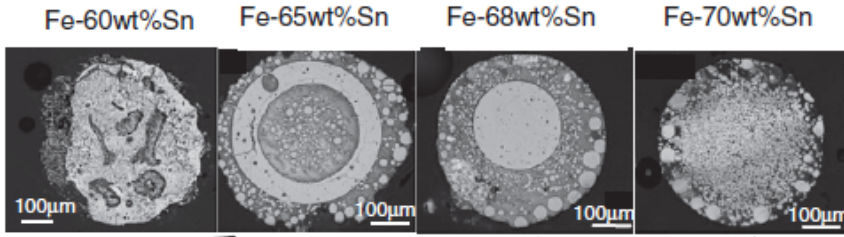
Bu tür alaşımların katılaşmasında dört farklı mikro yapı gözlenebilir: sıvı fazın lifli dizilimi, inci dizisi, düzensiz dağılmış damlacık ve tamamen ayrılmış iki tabakalı düzenleme.

Sıvı karışabilirlik aralığına sahip alaşımlar oldukça yaygındır Cu-Pb, Al-Pb, Al-In, Al-Bi, Fe-Ag, Ag-Ni gibi ikili alaşımlar birkaç örnektir. Karışmazlık, tipik olarak, alaşım bileşenleri büyük bir ergime sıcaklığı farkına ve pozitif bir karıştırma entalpisine sahipse gözlemlenir. Bu boşluğun kritik sıcaklığı tipik olarak daha yüksek eriyen bileşenin erime noktasının çok üzerindedir. Brüt bileşimi karışabilirlik aralığı içinde olan bir alaşım için, monotektik olanın üzerindeki sıcaklıklar için iki sıvı faz dengededir. Bu iki sıvı tipik olarak çok hızlı bir çökeltme ve makro ayrışmaya yol açan büyük bir yoğunluk farkına sahiptir. Monotektik noktada üç faz bir arada bulunur ve monotektik reaksiyon gerçekleşir: L1 sıvısı hemen hemen saf A'dan oluşan bir katıya ve B bakımından zengin bir L2 sıvısına ayrışır. Cu-Pb ve Al-In hariç monotektik (T_{mono} , C_{mono}) her zaman daha yüksek ergime noktasına sahip bileşene yakındır.

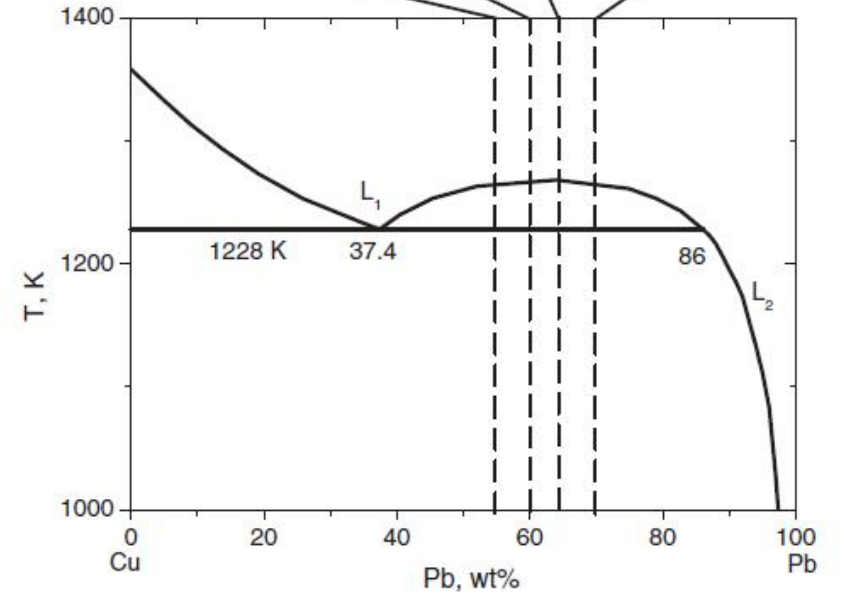
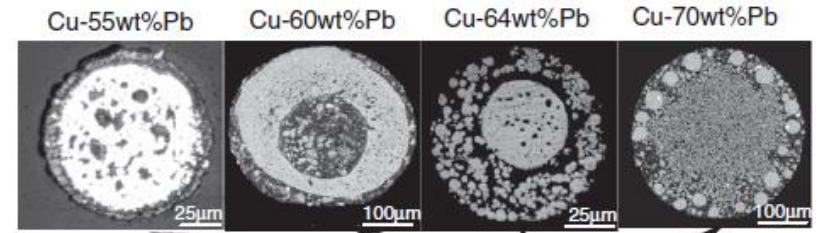


Kompozit ve dendritik yapıları gösteren geçiş bölgesinin enine kesidi: Açık faz bakır, koyu faz kurşundur. Dendritik büyümenin kristalografisinden kaynaklanan karakteristik dizilim görülmektedir.

(a)



(b)



(a) Fe-Sn ve (b) Cu-Pb alaşımlarının numunelerinin mikroyapıları. Karşılık gelen bileşimler, faz diyagramlarında kesikli çizgilerle işaretlenmiştir. İki alaşımın kritik bileşimleri sırasıyla Fe-68 wt%Sn ve Cu-64 wt%Pb'dir. Koyu faz L_2 , Sn bakımından zengin veya Pb bakımından zengin düşük ergime sıcaklığı fazıdır, açık faz ise L_1 , Fe bakımından zengin veya Cu bakımından zengin yüksek ergime sıcaklığı fazıdır.

Sıvı metallerde partiküller ve inklüzyonlar

Katılaşma sırasında genellikle sıvıda veya katıda çözünmeyen yabancı parçacıklar bulunur.

Çözünmeyen partiküller

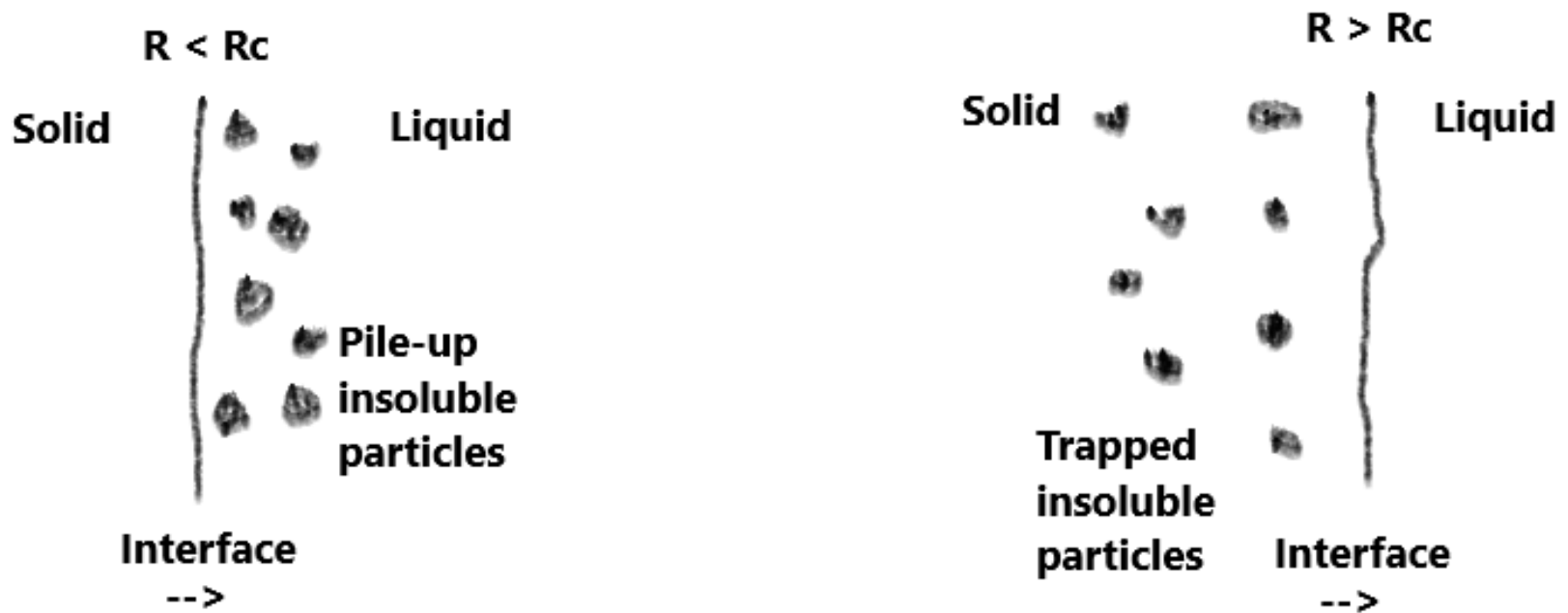
- **Dış kaynaklı (eksojen)**

Kalıp, pota, cüruf ve aletler gibi dış kaynaklardan gelenler.

- **İç kaynaklı (endojen)**

Katılaşan metal içindeki reaksiyonlardan kaynaklanır.

Her sistem için, altında partiküllerin ara yüzey tarafından itildiği ve üstünde bu partiküllerin katı içinde hapsoldükleri kritik bir büyüme hızı vardır.



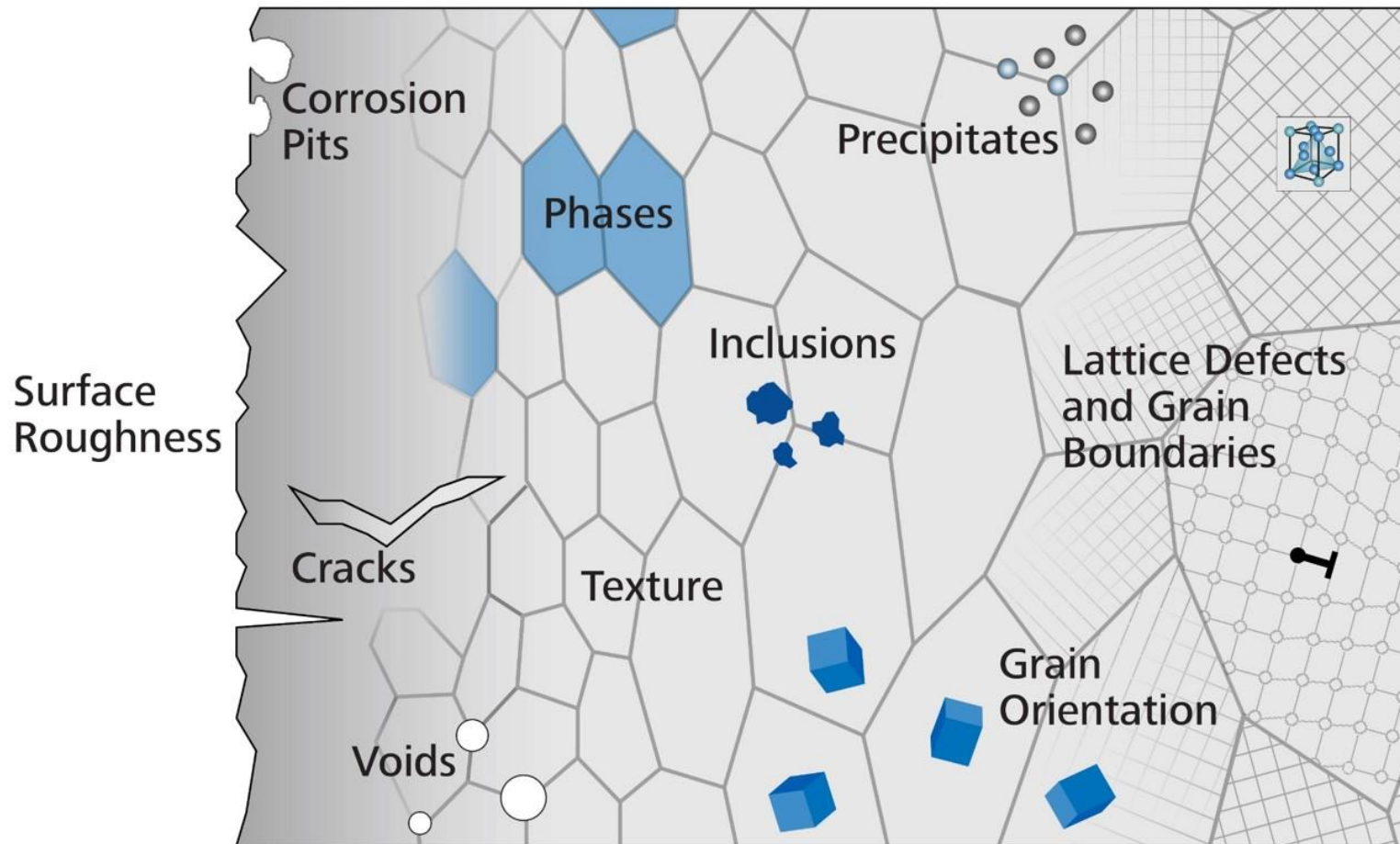
Bir katılaşma sürecinin sonuna doğru, ancak büyüme hızları yavaşladıkça, parçacıkların birlikte süpürülerek oldukça zararlı birikimler oluşturması mümkündür.

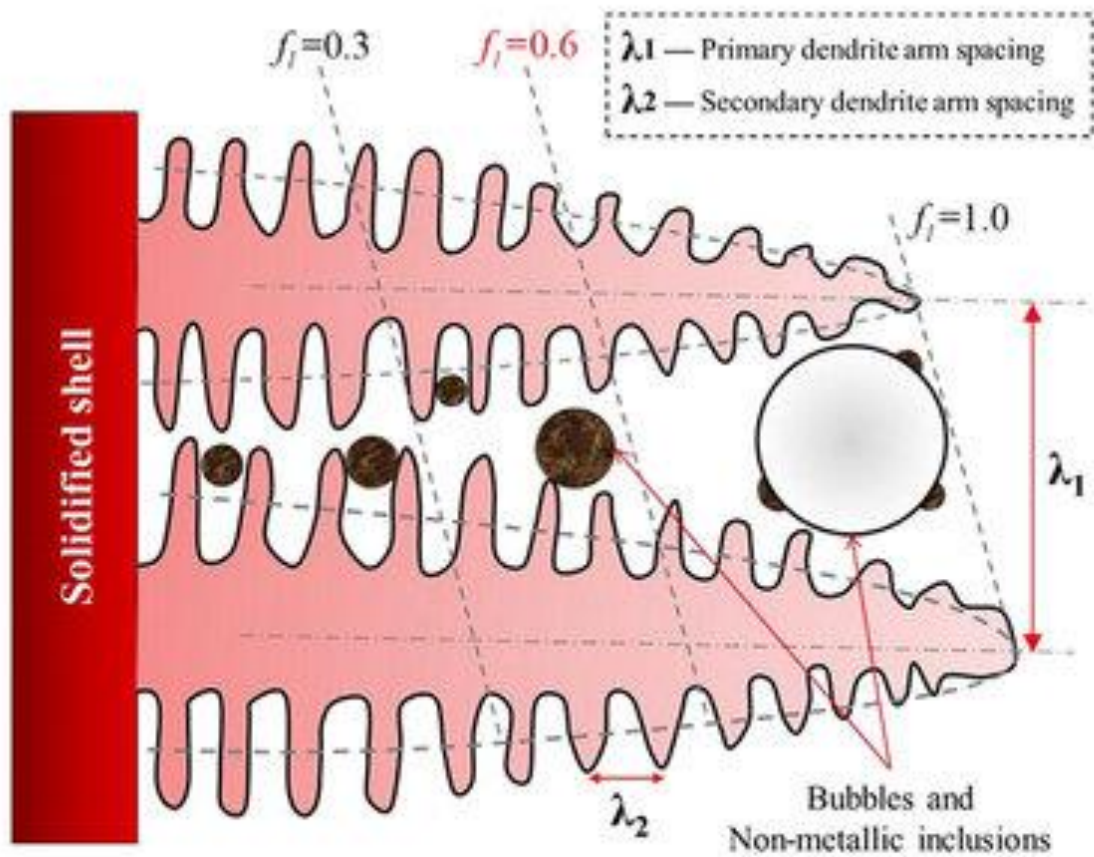
Bazı durumlarda parçacıklar oldukları yerde büyümüş gibi görünürler çünkü dendrit dallarının büyümesiyle sıvının izole bölgelerinde hapsolmuşlardır.

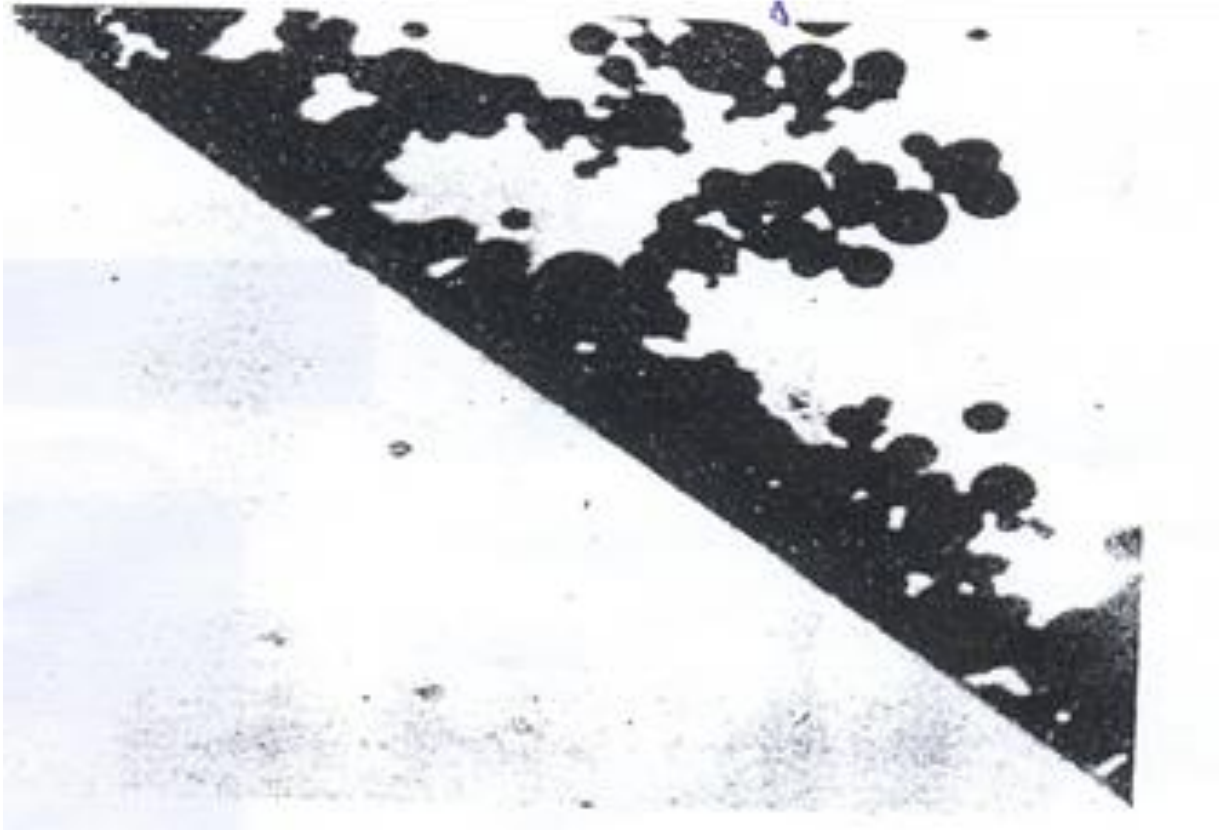
Genel olarak kritik büyüme oranlarının tümü düşüktür ($\sim 10^{-3}$ cm/s). Bu nedenle, çoğu pratik durumda hapsolmanın gerçekleşmesi beklenir.

Katı inklüzyonların heterojen çekirdeklenme yerleri olarak hareket etmesi de mümkündür ve bunların ingot katılaşmasında önemli bir rolleri olduğu kabul edilmektedir.

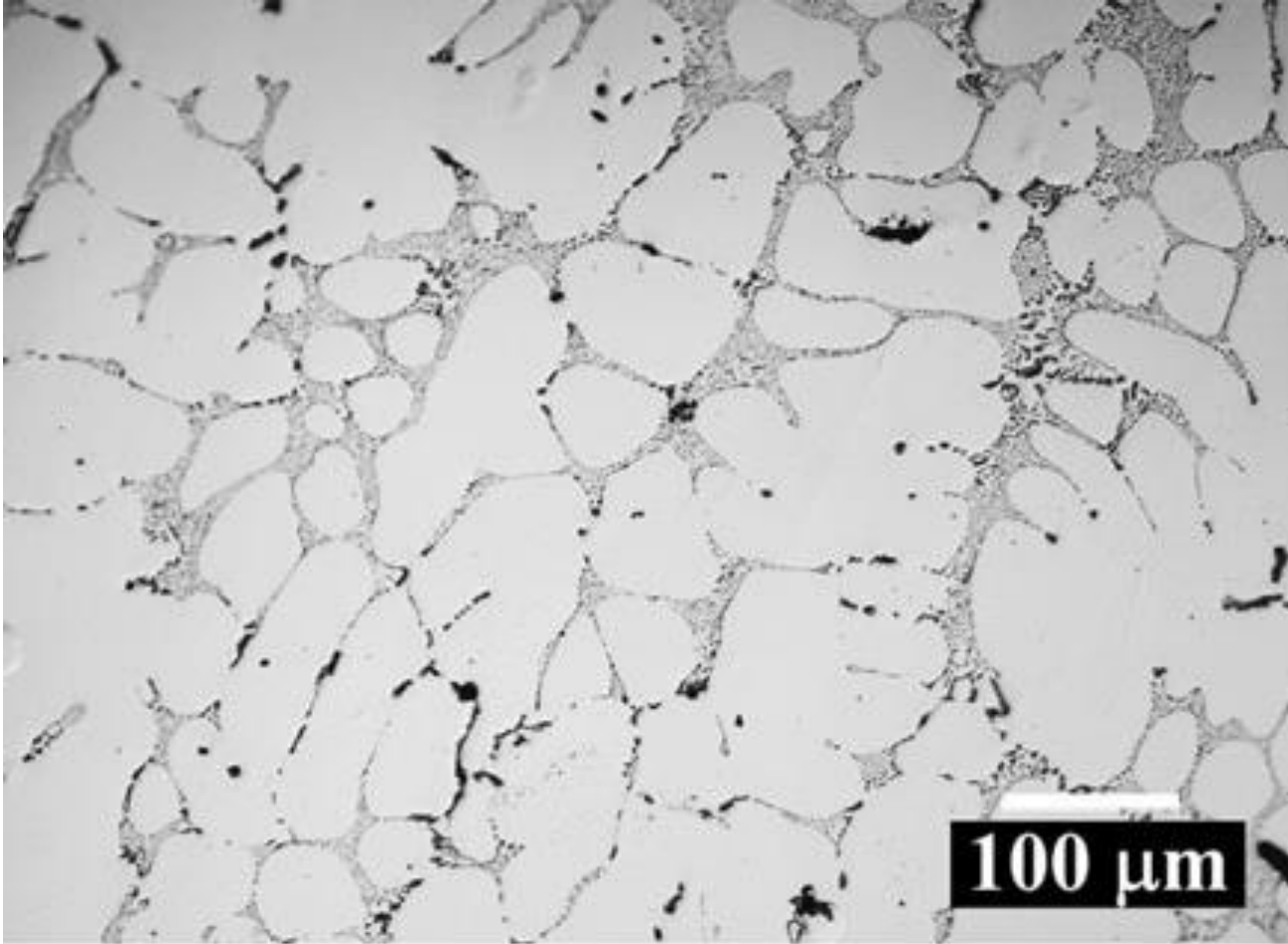
Sıvı içinde katı bir ağın varlığının partikül hareketine getirdiği kısıtlamalar, partikül dağılımlarının tahminlerini çok zorlaştırır.







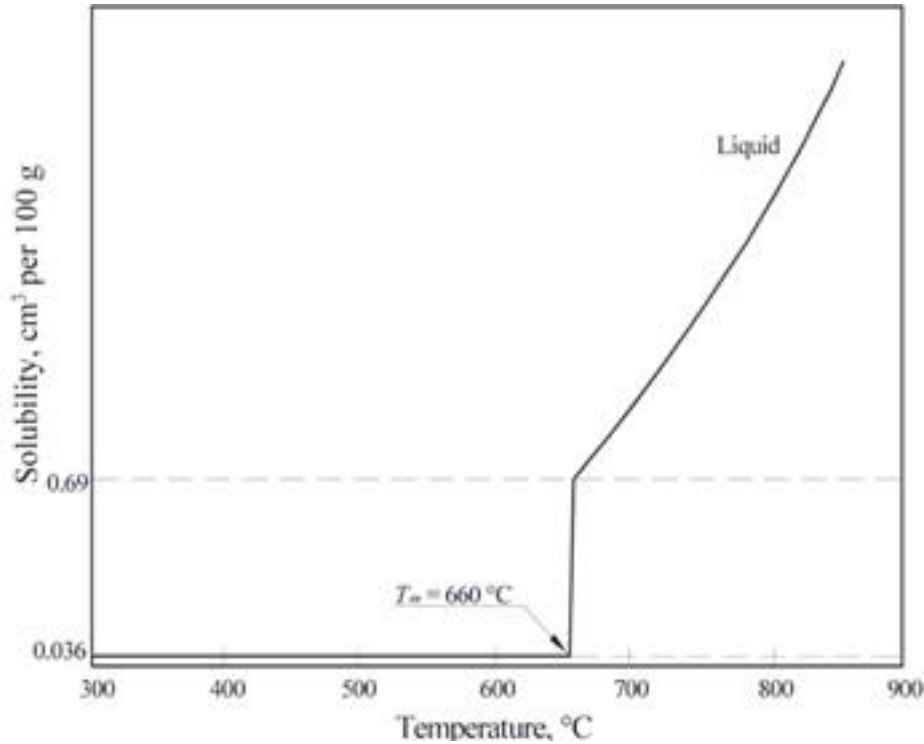
Timol-Çinko sisteminde düşük büyüme hızında katı-sıvı ara yüzeyinde partikül yığılması.



Al-Si-Cu-Mg alaşımında sıkışmış kalıntılar ve çökeltiler

Sıvı metallerde gazlar

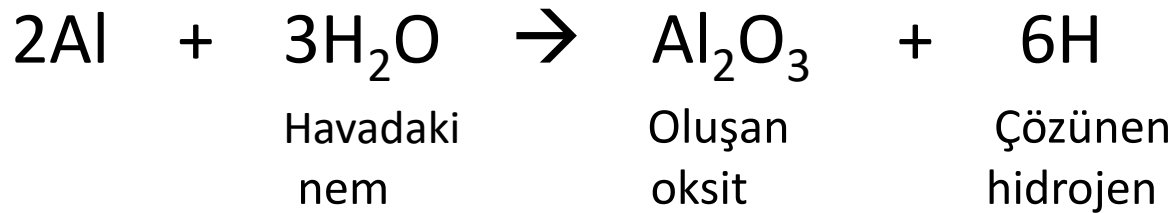
Gazların döküm sırasında yanlılıkla hapsolma olasılığının yanı sıra, gazların sıvı ve katı metallerdeki çözünürlüğündeki belirgin farklılıklardan dolayı önemli zorluklar ortaya çıkabilir.



Hidrojenin alüminyumdaki çözünürlüğü

Bu koşullar altında gazın çözültiden çıkması ve şu veya bu şekilde kabarcıklar olarak görünmesi beklenir.

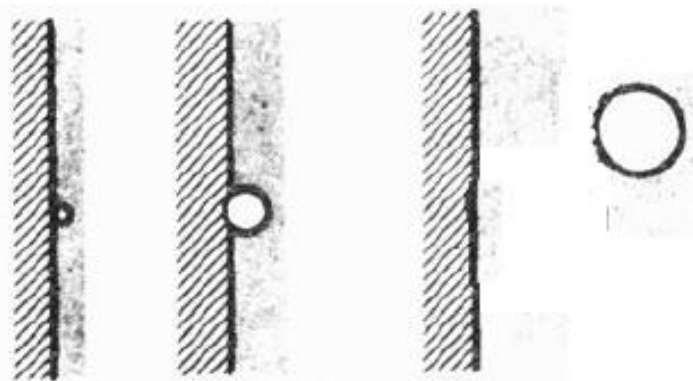
Gaz kabarcıklarının çekirdeklenmesinin zor olması gerektiği kabul edilmektedir, ancak büzülme ve belirli inklüzyonların mevcudiyeti gözenek çekirdeklenmesine önemli bir katkı yapabilir.



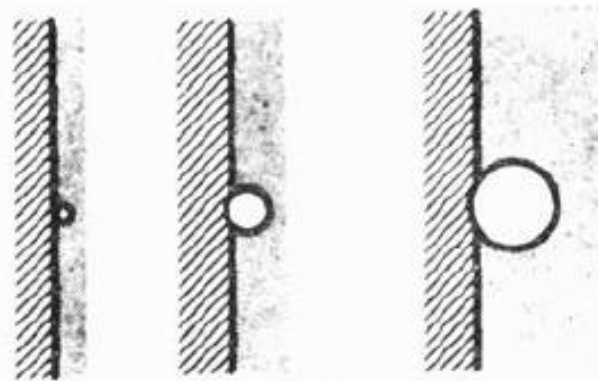
Her durumda, yerel aşırı doygunluk nedeniyle, katı-sıvı ara yüzeyi tercih edilir ve çekirdeklenmeden sonra, kabarcık bir dizi farklı şekilde davranabilir.

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

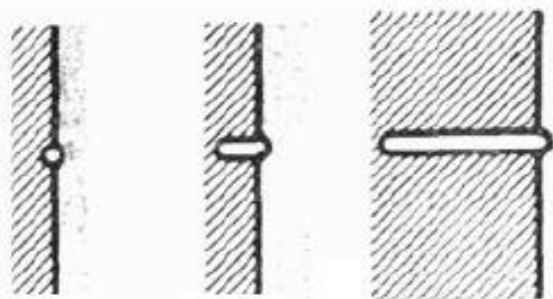
Uzun dendritlerde gaz kabarcıkları tutulur ve sonuç gaz gözenekliliğidir. Kısa dendritlerde uzun gaz tüpleri (solucanlar) oluşabilir. (Buz küplerindeki gaz solucanları)



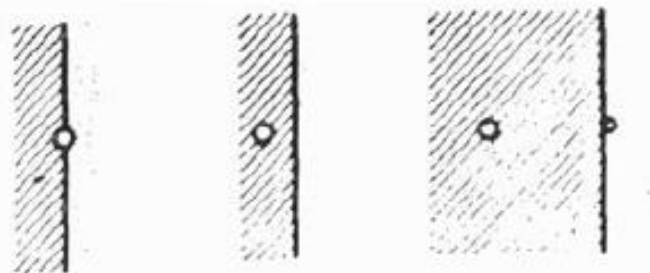
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

Ergimiş metalde çözülebilen gaz miktarı Sievert Yasası ile verilir:

$$\% \text{ gaz} = K \sqrt{P_{\text{gas}}}$$

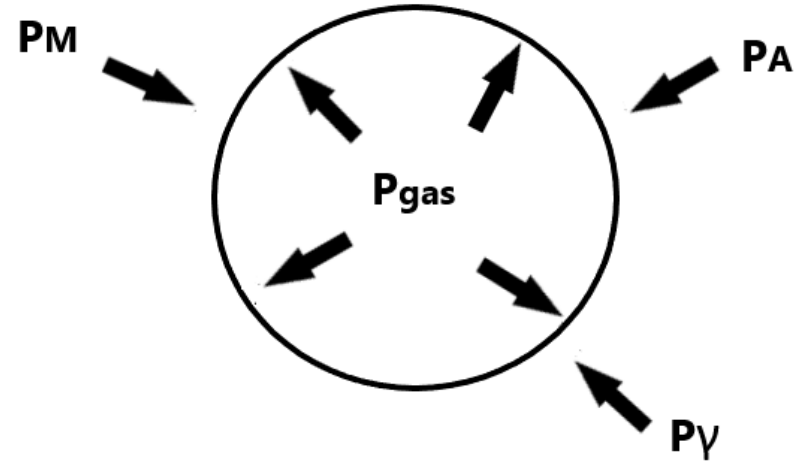
P_{gas} : Metal ile temas halindeki gazın kısmi basıncı, K belirli bir metal-gaz sistemi için artan sıcaklıkla artan bir sabittir.

P_A : Atmosfer basıncı

P_M : Metalostatik basınç

P_γ Yüzey gerilimi basıncı

$$P_\gamma = 2\gamma/r$$



Hidrojen gazı kabarcıklarının homojen çekirdeklenmesi çok zordur. Kısmi basınç ~ 30.000 atm olmalıdır.

Gazlar sıvı metallerde çözüldüğünde genellikle tek atomlu olarak çözünür.

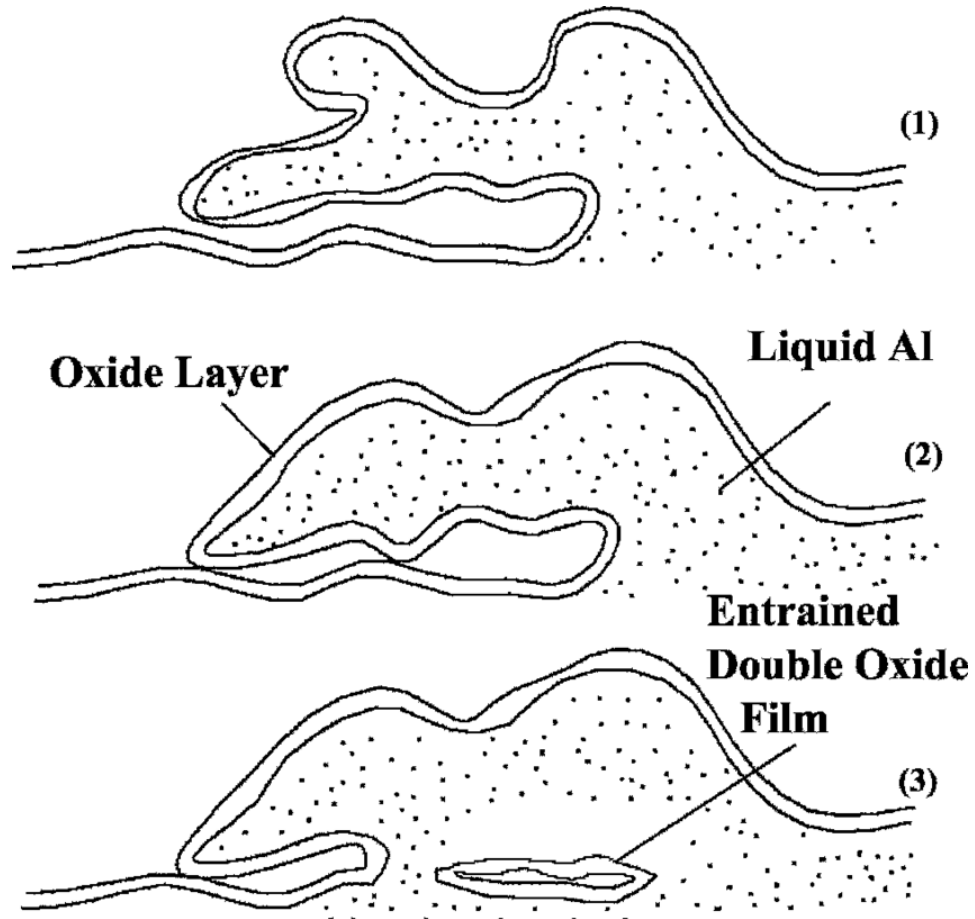


Tek atomlu gazların yanı sıra karbon monoksit ve su buharı da metallerde çözünebilir.

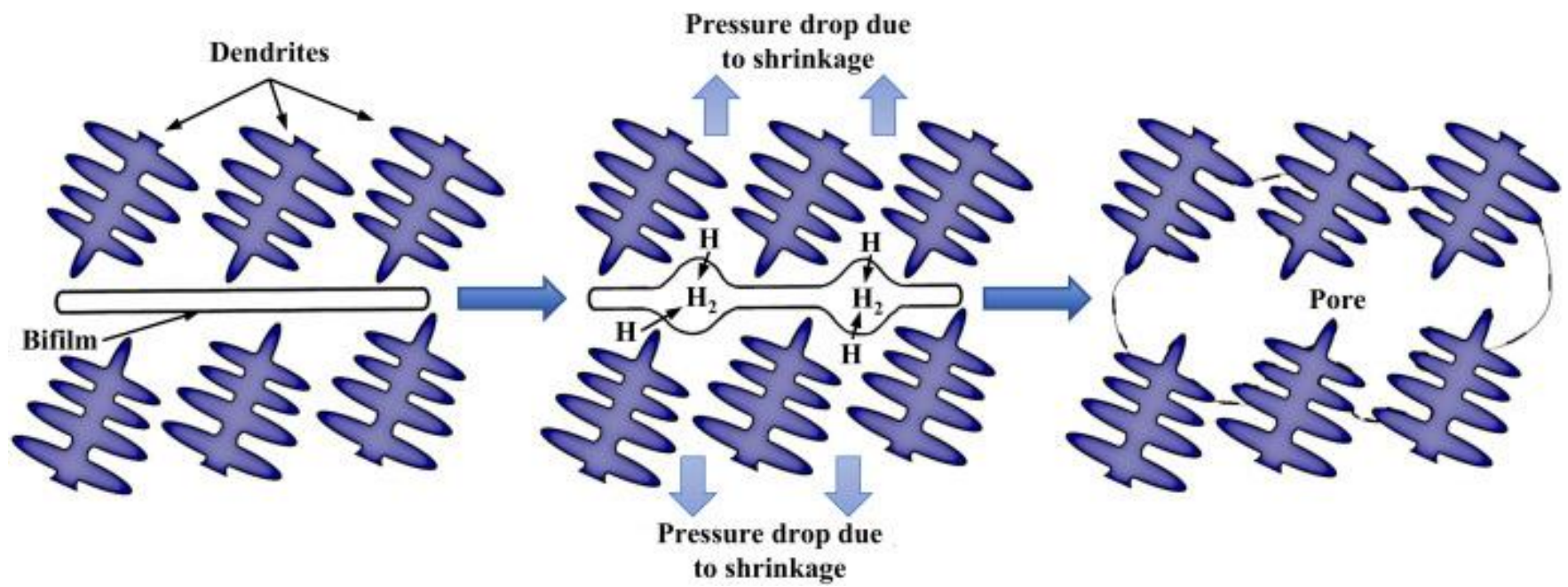


Hidrojen hemen hemen tüm sıvı metallerde çözünür, ancak azot ve karbonun çözünürlüğü geçiş elementi olmayan metallerde sınırlıdır.

Çift oksit film (Bifilm) teorisi



Alüminyum ergiyiğın yüzey oksit filmi, yüzeyin üstünde kaldığı sürece zararlı değildir. Oksit filmle ilgili sorun, yalnızca sıvıya batırılmış bir film haline geldiğinde ortaya çıkar. Yüzey oksit filmini içeren ergimiş alüminyum kalıba döküldüğünde, yüzey oksit filmi, bir kırılma dalgasının etkisiyle veya yüzey filminin sürüklenmesine neden olan eriyik içine düşen damlacıklar tarafından katlanabilir veya kırılabilir. Bu katlanmış filmler, gazı kuru ara yüzeyler ile dış taraf arasında tutar ve metaller katılaştığında matris ile güçlü bir şekilde bağlanır (yüzey oksit eriyikten atom atom büyür). Dökümdeki bu katlanmış oksit filmler, çift oksit filmler veya bifilmler olarak bilinir.



Alçak basınç testi (Reduced pressure test, RPT)

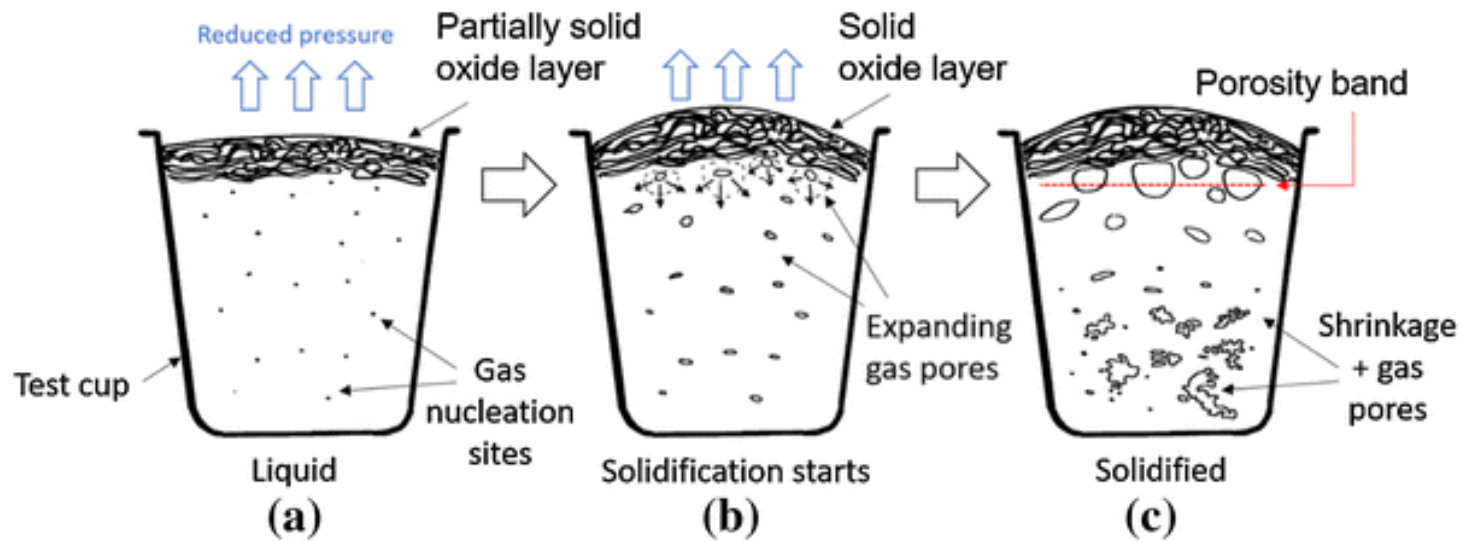
RPT, alüminyumdaki hidrojen seviyesini belirlemenin ucuz ve etkili bir yoludur ve binlerce alüminyum dökümhanesi tarafından gaz gözenekliliğini kontrol etmek için kullanılır. Ergimiş alüminyumdan küçük bir numune alınır ve hemen bir alçak basınç test cihazının vakum kubbesinin altına yerleştirilir. Numunenin 25 ila 28 inç/Hg vakumda yaklaşık 7 dakika katılaşmasına izin verilir. Vakum altında katılaşma, hidrojen gazının hacmini normal atmosferdeki katılaşmadan yaklaşık 10 kat daha fazla genişletir. Numunedeki hidrojen gözenekliliğinin bu genişlemesi, ergiyik içindeki çeşitli gaz seviyelerini ölçmeyi ve değerlendirmeyi mümkün kılar.

Değerlendirme teknikleri

Gaz tablosuyla görsel karşılaştırma

Yoğunluk ölçümü





Hydrogen Gas Analyser

