

Tek Fazlı Metal ve Alaşımların Katılaşması (I)

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER

Bu bölümde farklı 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 makro yapılarına etkisi üzerinde durulacaktır. Katılaşma sürecini incelenmesinden önce terminolojinin (terimlerin) tanımlanması gerekmektedir.

Terminoloji

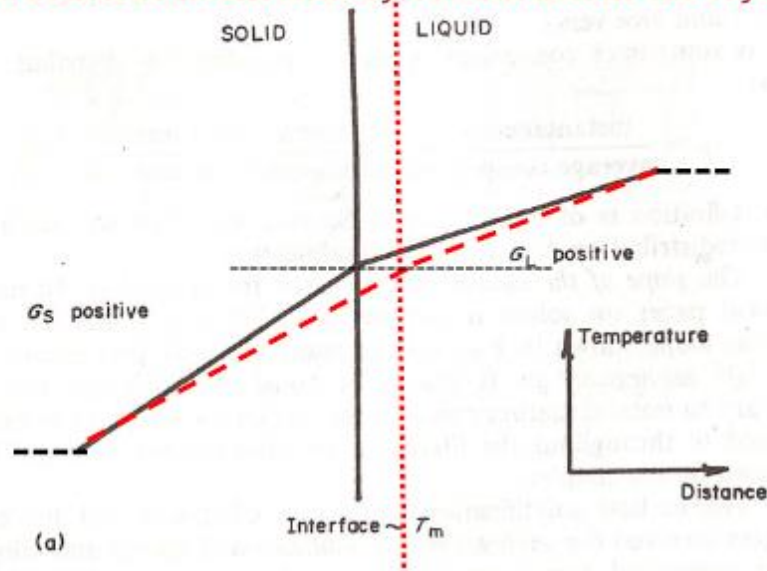
Büyüme Hızı (R) : Katı ve sıvı arasındaki ara yüzeyin ilerleme hızıdır ve bazen büyüme hızı ara yüzeydeki birkaç noktanın ortalaması olarak ifade edilir. Bazen de ara yüzeydeki belirgin bir noktanın ilerleme hızı olarak ifade edilir. Büyüme hızı mm/s ya da cm/s cinsinden ifade edilir. Değişik katılaşma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

<u>Proses</u>	<u>Büyüme Hızı (cm/s)</u>
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

Sıcaklık Gradyanı (G) : G genellikle büyüme yönünde, ara yüzeyin ilerisindeki sıvıdaki gradyanını 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 derece ve kaynak dikişlerinin/havuzlarının katılaşmasında cm başına yüzlerce derece olabilmektedir.

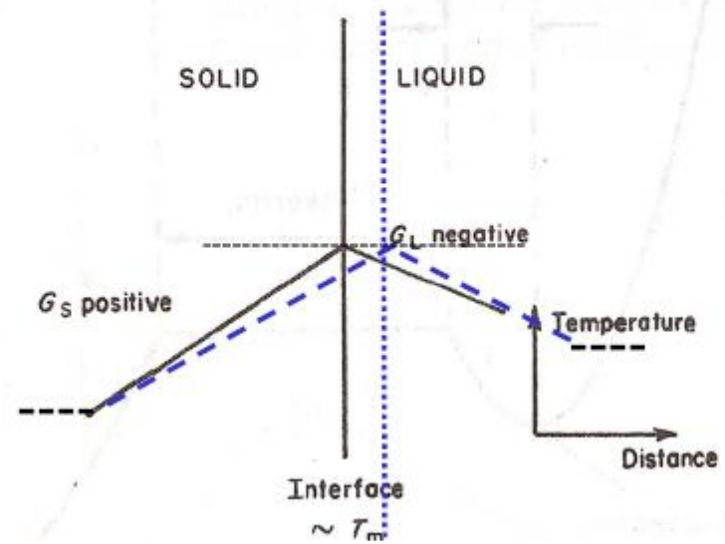
1) Superheated liquid

: Extraction of latent heat by conduction in the crystal



2) Supercooled liquid

: conduction of latent heat into the liquid



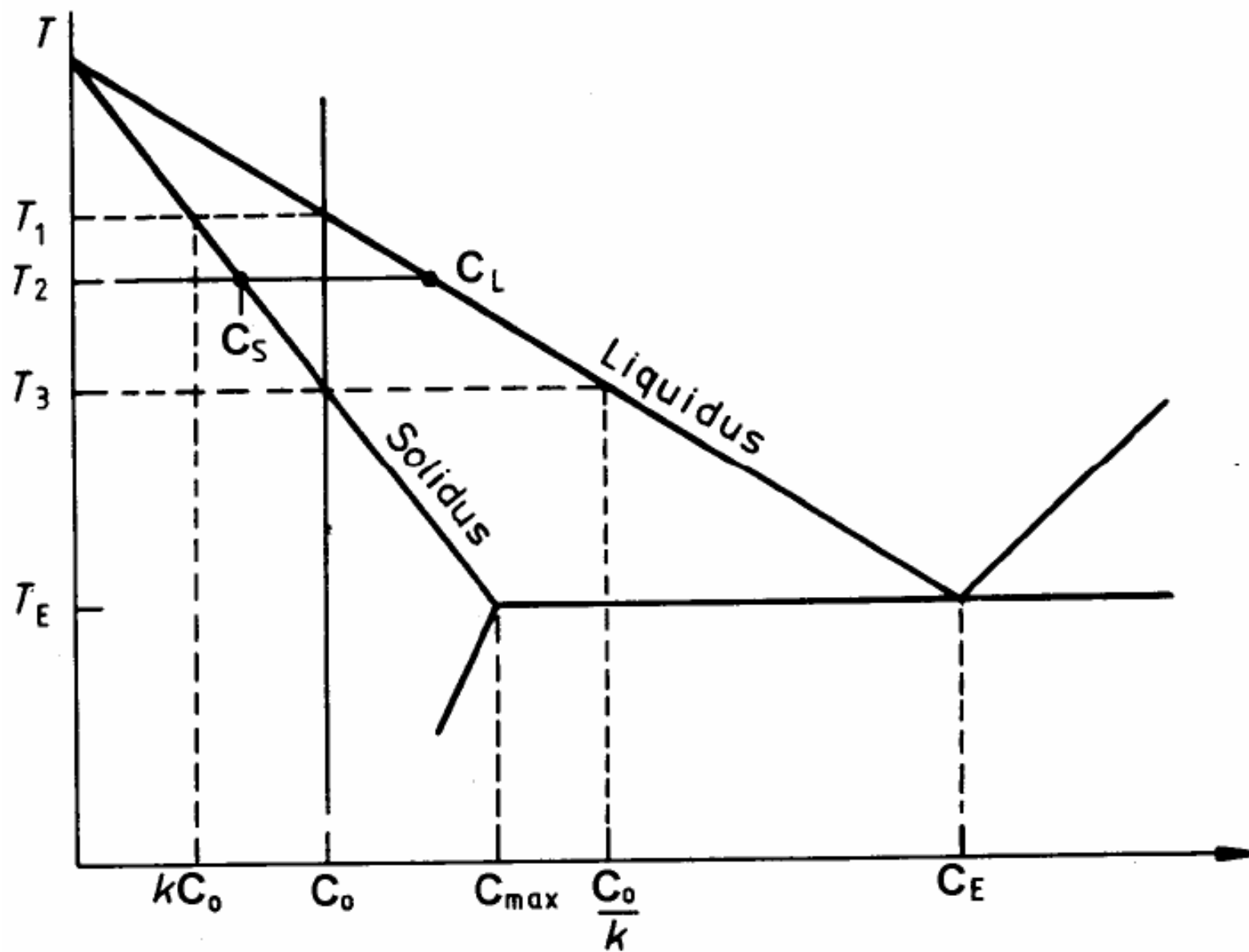
Yayınma (Difüzyon) Katsayısı (D) : Atomların sıvı içerisindeki hareket hızlarıdır. Hemen hemen tüm metalik sıvılarda $D \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'ye eşittir. Katılaşma noktasının hemen altında, katılarda $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ civarındadır.

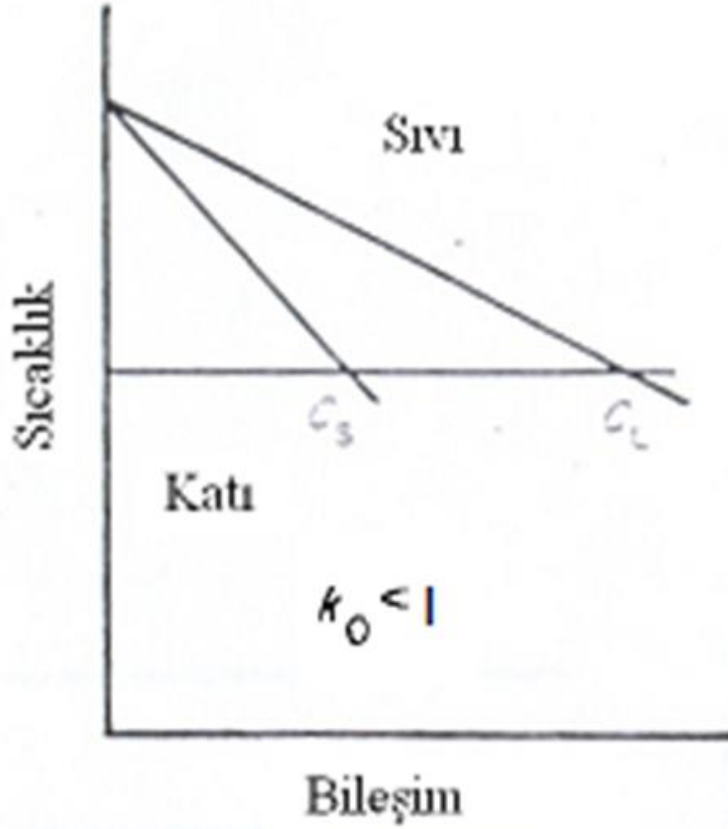
Bu yüzden katı fazda çözünen dağılımı sıvıdaki dağılımla karşılaştırıldığında çok küçüktür ve dikkate alınmaz.

Denge Dağılım Katsayısı (k_0) : Faz diyagramı tarafından ve likidüs çizgilerinin doğrusal olduğu varsayımı ile tayin edilir.

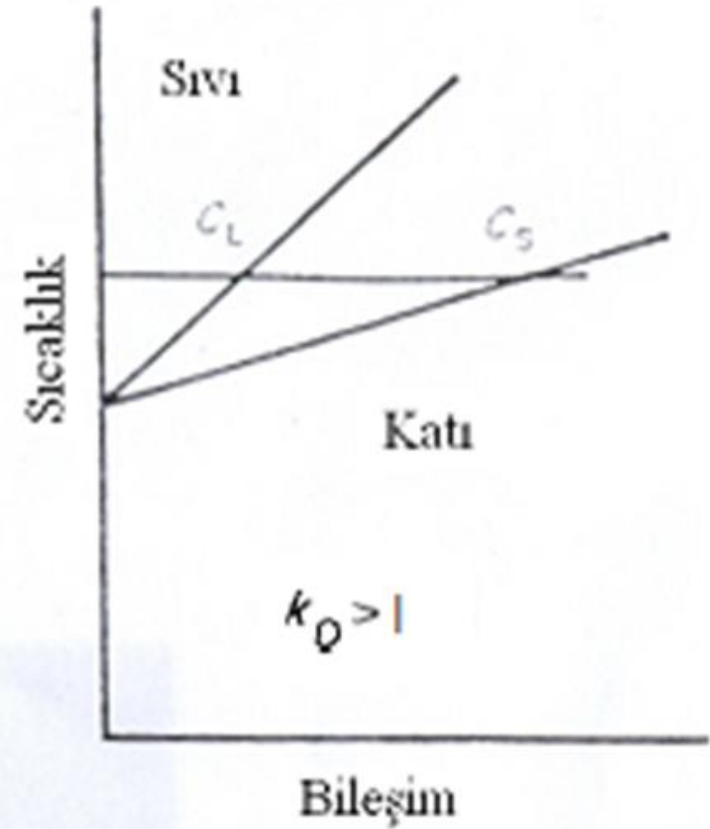
$$k_0 = \frac{\text{T sıcaklığında katıdaki çözünen konsantrasyonu}}{\text{Aynı sıcaklıkta sıvıdaki çözünen konsantrasyonu}} = \frac{C_S}{C_L}$$

Eğer artan alaşım elementi (çözünen) ile birlikte liküdüs sıcaklığı azalıyorsa $k_0 < 1$ ve tersi hallerde $k_0 > 1$ dir.





(a)



(b)

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

Bazen etkin bir dağılımı, k_E 'yi şu şekilde tanımlamak uygundur:

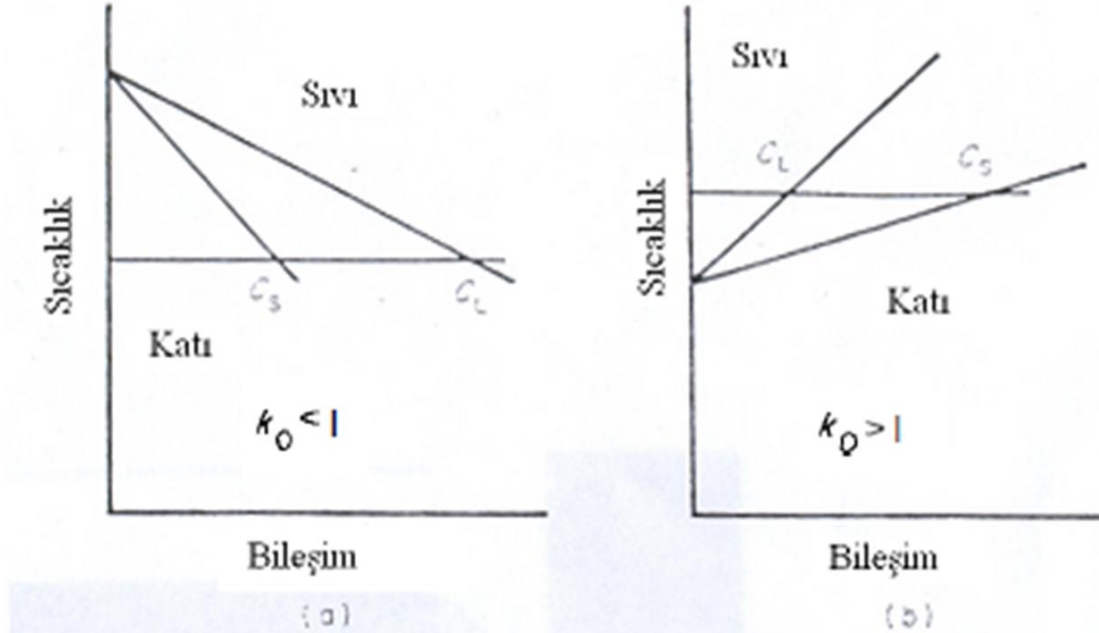
$$k_E = \frac{\text{Oluşan katının anlık kompozisyonu}}{\text{Aynı anda sıvının ortalama kompozisyonu}}$$

Scheil Eşitliği

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}$$

f_s : Katılaşma oranı

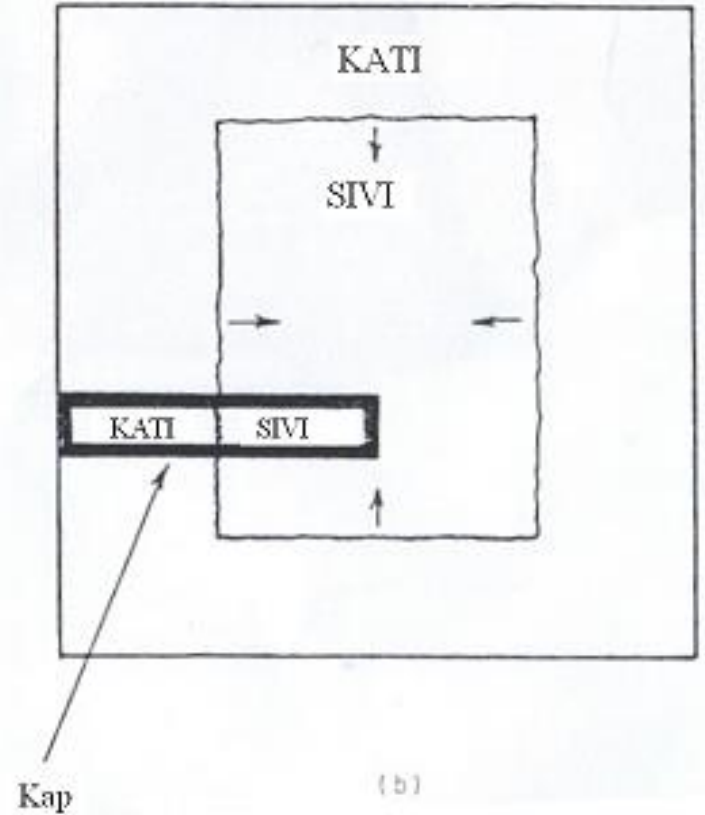
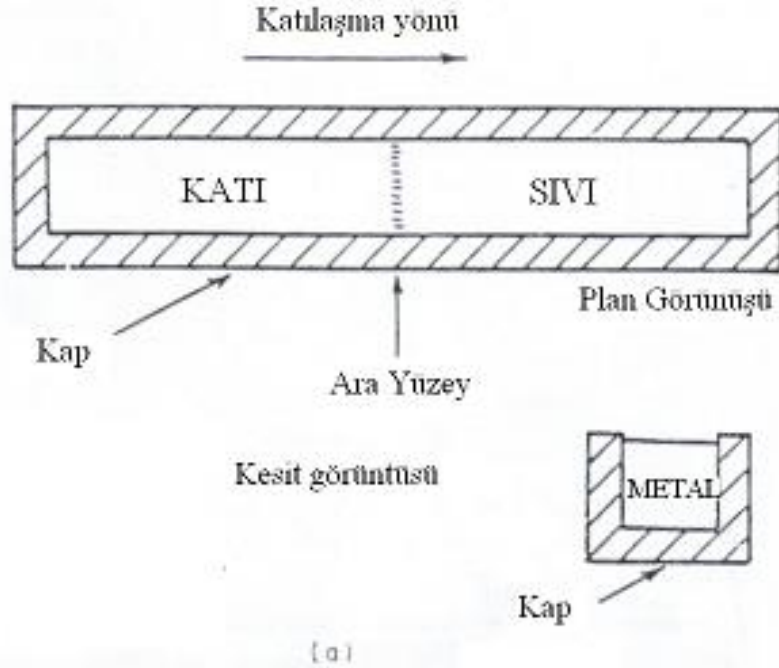
Liküdü Eğrisinin Eğimi (m) : $k_0 < 1$ için bu pozitif, $k_0 > 1$ için negatif olarak ifade edilir. Pozitif ve negatif ayrımı matematiksel olarak yanlış olmasına karşılık, tüm literatürde bu ayrıma sadık kalınmıştır.



Pozitif (m)

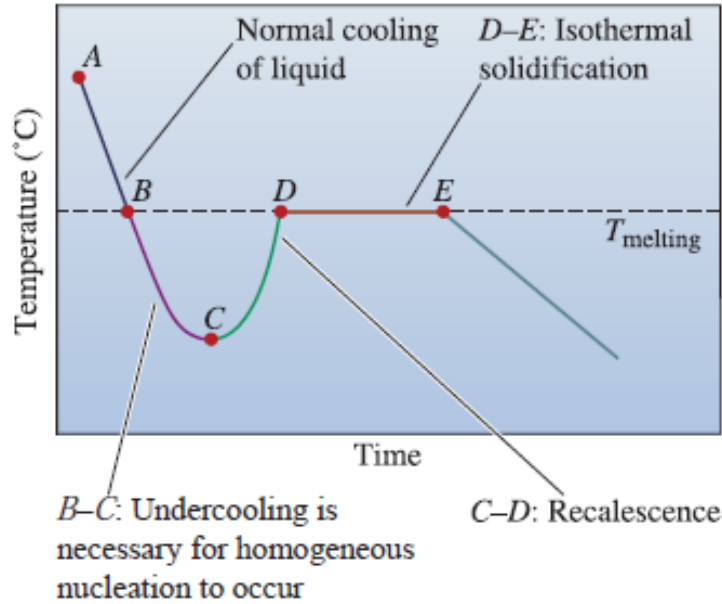
Negatif (m)

Tek Yönlü Katılaştırma: Chalmers'in ilk katılma çalışmaları, grafit veya benzeri malzemeden yapılmış döküm kapları ile kontrollü koşullarda yönlü katılaştırmayı kapsamaktadır. Kaptaki katılma işlemi aslında, sanki katılmakta olan büyük bir ingotun bir bölümüymüş gibi düşünülmüştür. Bu durum bir sonraki sayfadaki şekilde görülmektedir. Bu yaklaşım katılma süreçleriyle ilgili değerli temel veriler vermiş ve yaygın olarak benimsenmiştir. Bu bölüm boyunca bu tip yönlü katılma prosedürüne fırsat oldukça sıkça değinilecektir.

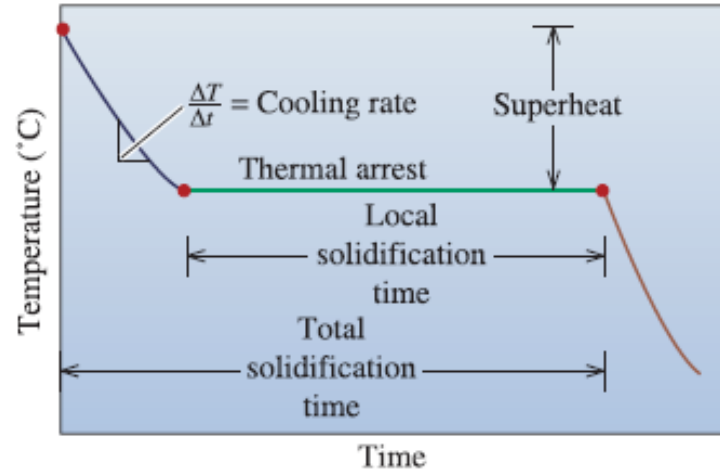


(a) Kontrollü tek yönlü katılaştırmada kullanılan döküm kabının (kayıkçık) şematik görünüşü. Görünen metal kısmi olarak katılaşmıştır. (b) Kısmen katılaşmış bir ingotun kesit şeması; döküm kabı ingot kesiti gibi görülmektedir.

Soğuma Eğrileri



(a)



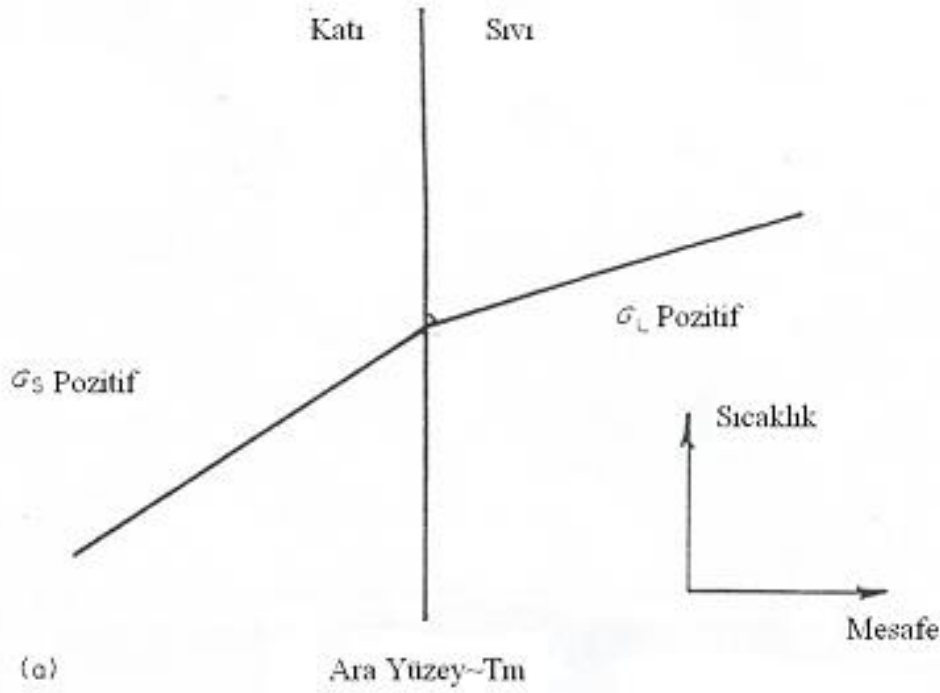
(b)

(a) İyi aşılınmamış saf bir metal için soğuma eğrisi. Öz ısısı alındıkça sıvı soğur (A ve B noktaları arasında). Bu nedenle aşırı soğutma gereklidir (B ve C noktaları arasında). Çekirdeklenme başladığında (C noktası), sıvının sıcaklığında bir artışa neden olan ergime gizli ısısı salınır. Bu süreç, yerine gelme (C noktasından D noktasına) olarak bilinir. Metal sabit bir sıcaklıkta katılaşmaya devam eder (T_m). E noktasında katılaşma tamamlanmıştır. Katı döküm bu noktadan soğumaya devam eder. (b) İyi aşılınmış saf metal için soğuma eğrisi. Aşırı soğutmaya gerek yoktur. Yerine gelme gözlenmez. Katılaşma ergime sıcaklığında başlar.

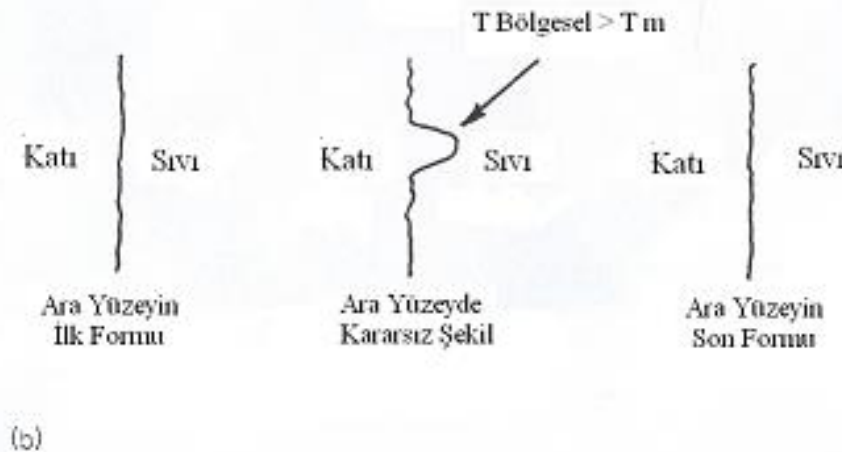
Saf metaller

Ara yüzey şekilleri (makroskobik)

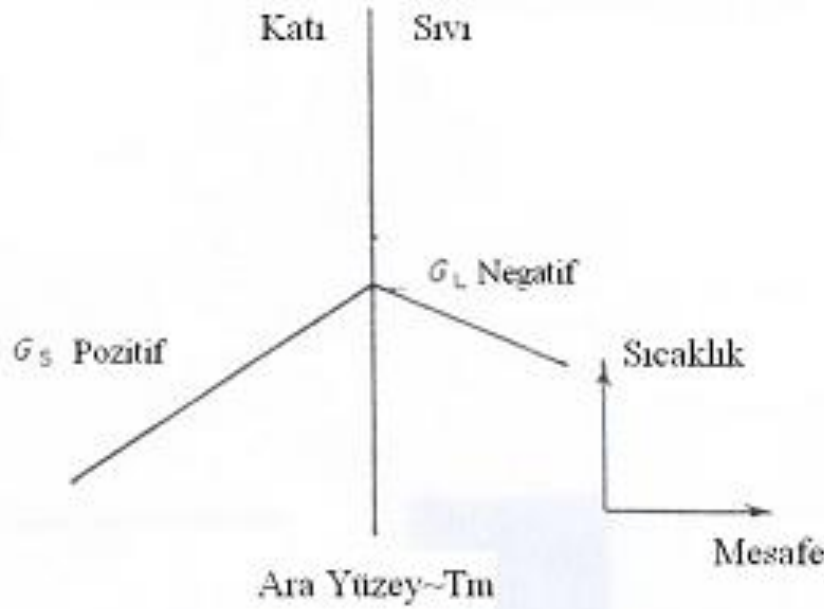
Pozitif sıcaklık gradyanı bölgesinde saf metalin büyümesi, ara yüzeyden katıya doğru ısı akışıyla kontrol edilir. Ara yüzey normalde kaba ve izotermaldir (eş sıcaklıklı) ve kinetik itici kuvveti sağlayacak denge sıcaklığının hemen altındadır. Bu kinetik alt soğuma $0,01\text{ }^{\circ}\text{K}$ olarak hesaplanmıştır. Metal ve metal dışı malzemelerde ara yüzeyin ilerlemesi kararlı olmalıdır. Ara yüzey üzerinde oluşan her hangi bir kararsızlık, sıcaklığın daha yüksek olduğu bir bölgeye uzanır ve izotermal ara yüzeyi korumak için hemen ergir. Olayların sırası bir sonraki sayfada şematik olarak gösterilmiştir.



a) Pozitif sıcaklık gradyanı gösteren bitişik sıvı-katı ara yüzeyinin 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 oluşuktan sonra hemen erir.



Ancak ara yüzeyin yanında serbest enerji gradyanı ters döndürülerek kararsızlık oluşturulması halinde büyümekte olan ara yüzey kırılır ve bir sonraki sayfadaki şematik olarak gösterildiği gibi büyümeye başlar (bu genellikle sıcaklık gradyanının ters döndürülmesiyle sağlanır). Ara yüzey bu yüzden dendritik olarak büyümeye devam eder.

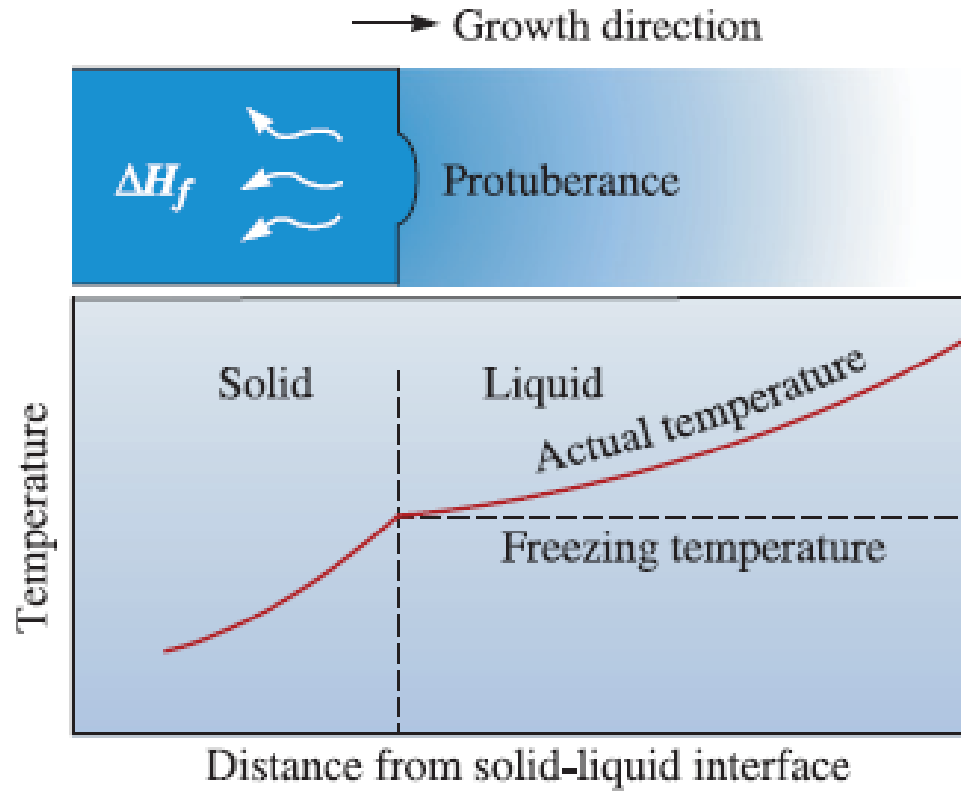


(a)



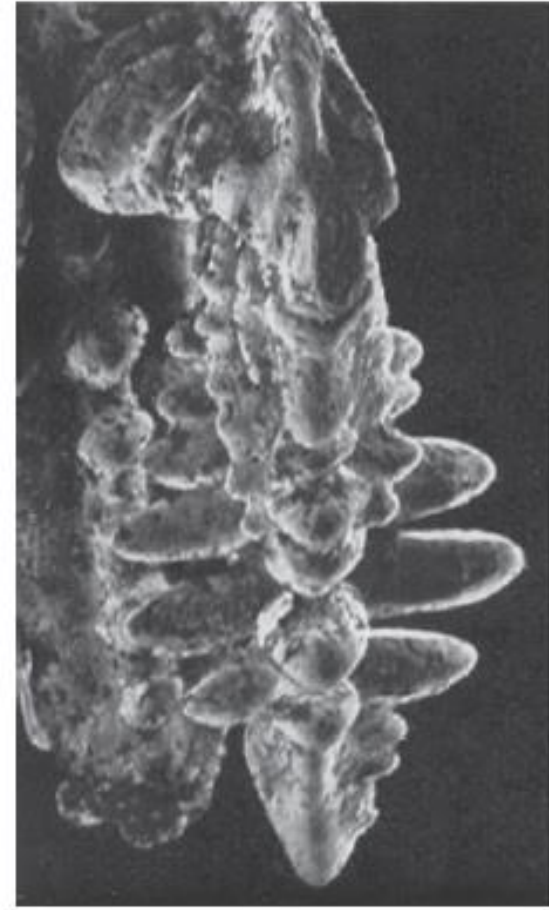
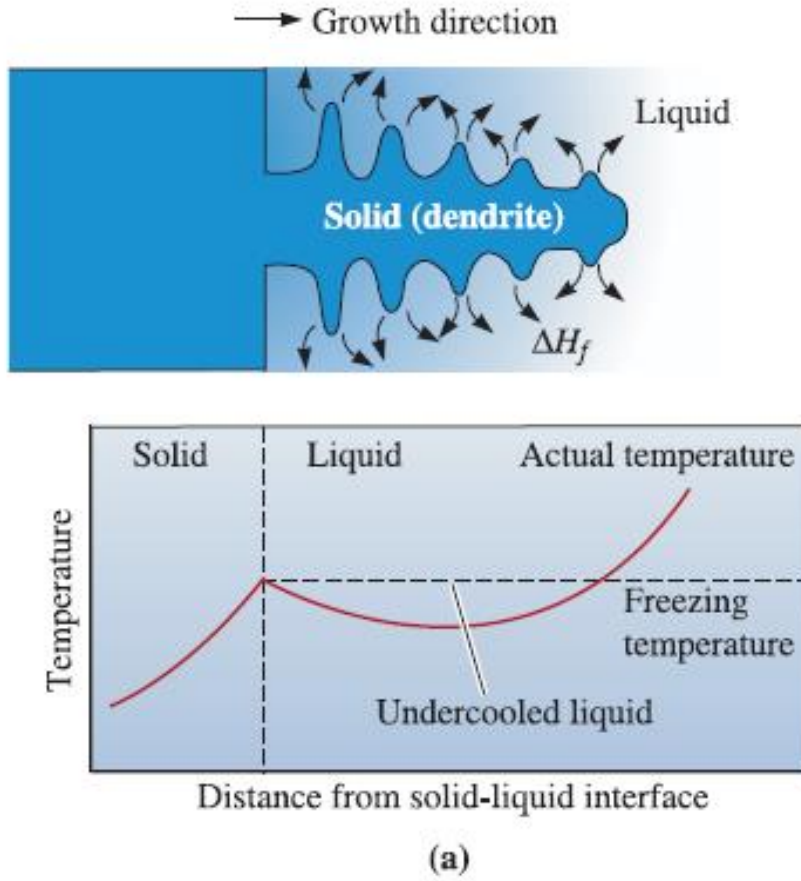
(b)

- a) Sıvıda negatif katıda pozitif sıcaklık gradyanı görülen ara yüzey bölgesi.
- b) Bölgesel uç sıcaklığının ergime sıcaklığının altında olduğu durumda çıkıntının kararlı hale gelerek büyümesinin sıralı şematik gösterilişi.



Sıvının sıcaklığı katılaşma sıcaklığının üzerinde olduğunda, katı-sıvı ara yüzeyinde bir çıkıntı büyüymeyecek ve bu da düzlemsel bir ara yüzün korunmasına yol açacaktır. Bu durumda ergime gizli ısı katı aracılığıyla ara yüzeyden uzaklaştırılır.

Düzlemsel Büyüme: İyi aşılarmış bir sıvı (yani çekirdekletirici maddeler içeren bir sıvı) denge koşulları altında soğuduğunda, heterojen çekirdeklenme meydana gelebileceğinden aşırı soğutmaya gerek yoktur. Bu nedenle, katılaşma cephesinin önündeki sıvının sıcaklığı (yani katı-sıvı ara yüzeyi), katılaşma sıcaklığından daha yüksektir. Katının sıcaklığı, donma sıcaklığında veya altındadır. Katılaşma sırasında, ergime gizli ısı, katı sıvı ara yüzeyinden iletim yoluyla uzaklaştırılır. Ara yüzey üzerinde büyümeye başlayan herhangi bir küçük çıkıntı, katılaşma sıcaklığının üzerinde sıvı ile çevrilidir. Çıkıntının büyümesi, ara yüzeyin geri kalanı yetişene kadar durur. Düzlemsel büyüme olarak bilinen bu büyüme mekanizması, pürüzsüz bir katı-sıvı ara yüzeyinin sıvıya hareketi ile gerçekleşir.



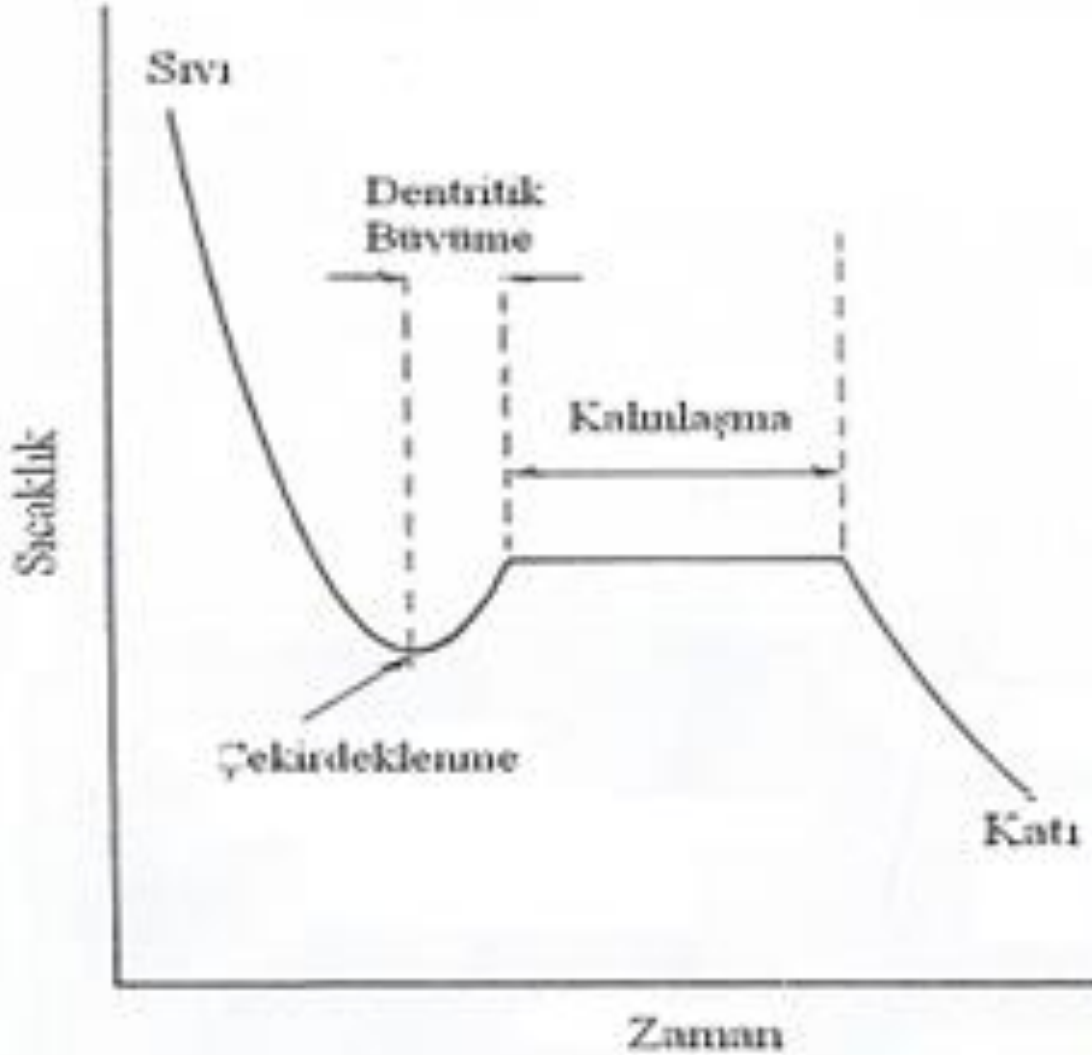
(a) Sıvı aşırı soğutulmuşsa, katı-sıvı ara yüzeyindeki bir çıkıntı bir dendrit olarak hızla büyüyebilir. Ergime gizli ısı, sıvının sıcaklığı tekrar katılaşma sıcaklığına yükseltilerek uzaklaştırılır. (b) Çelikteki dendritlerin taramalı elektron mikrografı (x15).

Dendritik Büyüme: Sıvı aşılانmadığında ve çekirdeklenme zayıf olduğunda, katı oluşmadan önce sıvının aşırı soğutulması gerekir. Bu koşullar altında, ara yüzeyde oluşan ve dendrit adı verilen küçük bir katı çıkıntının büyümesi, katılaşma cephesinin önündeki sıvının aşırı soğutulması nedeniyle teşvik edilir. Dendrit kelimesi, Yunanca ağaç anlamına gelen dendron kelimesinden gelir. Katı dendrit büyüdükçe, ergime gizli ısısı, sıvının sıcaklığını katılaşma sıcaklığına doğru yükselterek, aşırı soğutulmuş sıvıya iletilir. İkincil ve üçüncül dendrit kolları, gizli ısının aktarımını hızlandırmak için birincil kollar üzerinde oluşabilir. Dendritik büyüme, aşırı soğutulmuş sıvı katılaşma sıcaklığına gelene kadar devam eder. Kalan sıvı daha sonra düzlemsel büyüme ile katılaşır.

Düzlemsel ve dendritik büyüme arasındaki fark, ergime gizli ısısının uzaklaştırılması farkı nedeniyle ortaya çıkar. Kap veya kalıp, düzlemsel büyümede ısıyı emmelidir, ancak aşırı soğutulmuş sıvı, dendritik büyümede ısıyı emer. Saf metallerde, dendritik büyüme normalde toplam büyümenin sadece küçük bir kısmını temsil eder ve şu şekilde verilir:

$$\text{Dendrit oranı} = f = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f} \quad (\Delta H_f = L_m)$$

Burada c sıvının özgül ısısıdır. Pay, aşırı soğutulmuş sıvının emebileceği ısıyı temsil eder ve paydadaki gizli ısı, katılaşma sırasında verilmesi gereken toplam ısıyı temsil eder. Aşırı soğuma (ΔT) arttıkça, daha fazla dendritik büyüme meydana gelir. Sıvı iyi aşılانmışsa, aşırı soğuma neredeyse sıfırdır ve büyüme esas olarak düzlemsel cephe katılaşması mekanizması yoluyla olacaktır.



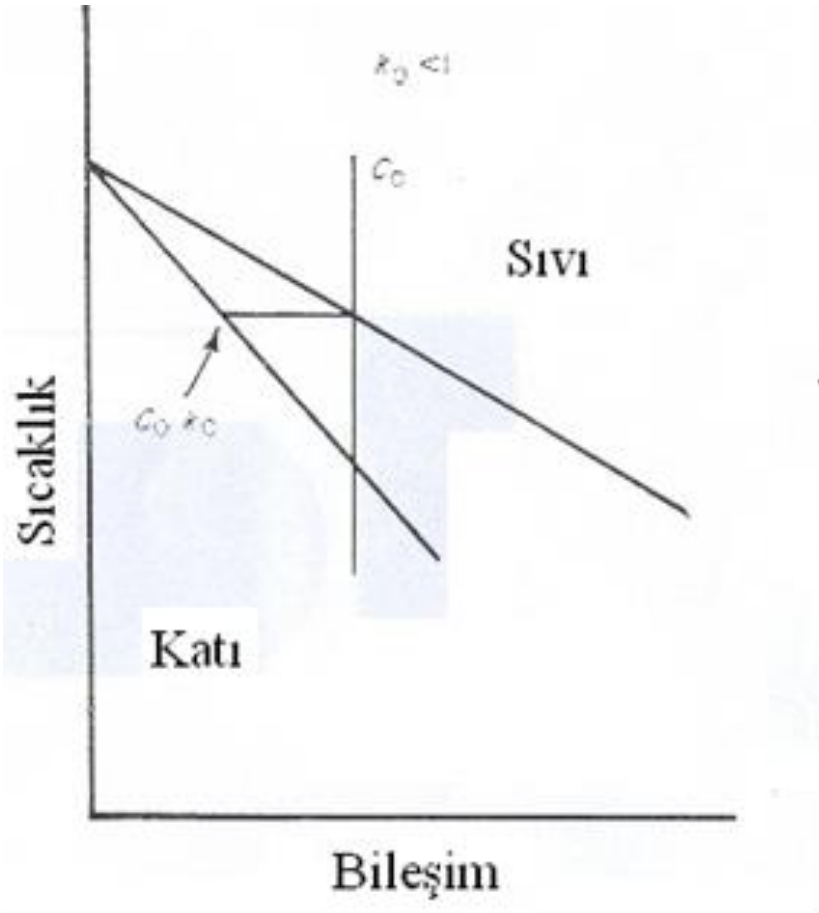
Farklı büyüme fenomenlerinin ortaya çıktığı bölgeleri gösteren saf metaller için tipik bir soğuma eğrisi.

Alaşımlarda özünenin yeniden dağılımı etkisi

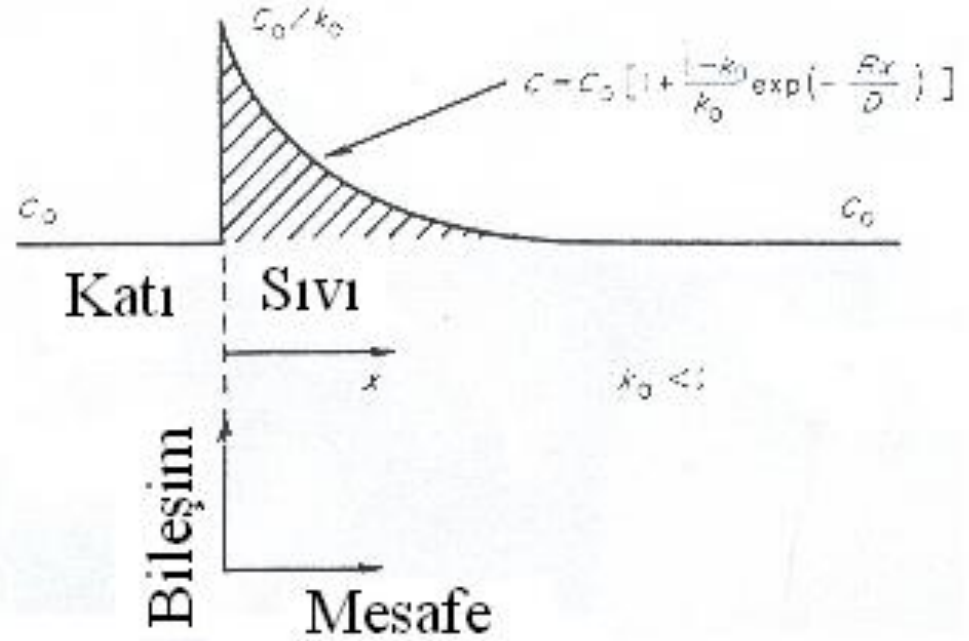
Saf olmayan metallerin katılaşması, çözünenin katılaşma sırasında yeniden dağılımından dolayı daha karışıktır. Sonuçta bu, büyüme morfolojisinin değişimine, makro ve mikro ölçekli segregasyona neden olabilir. Faz diyagramından görülebileceği gibi ilk katılaşan katının kompozisyonu $k_0.C_0$ ile ifade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

Yayınma ile çözünenin yeniden dağılımı

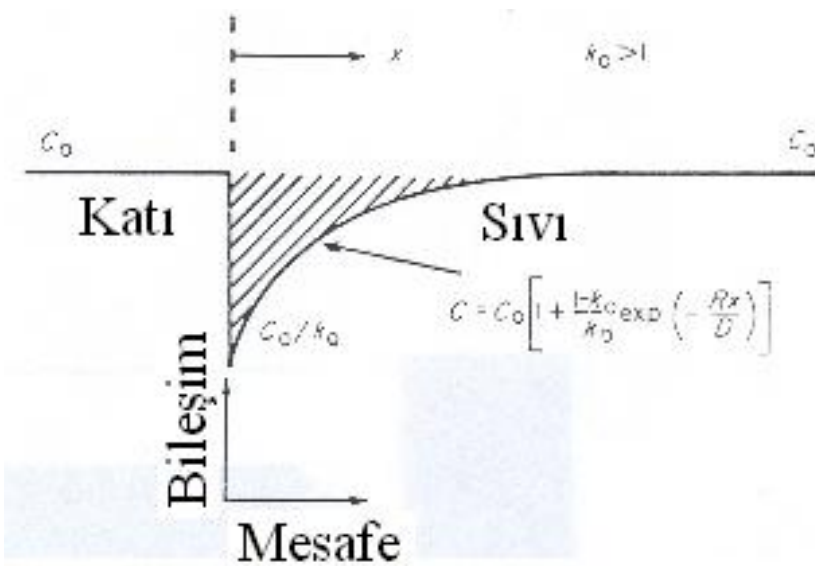
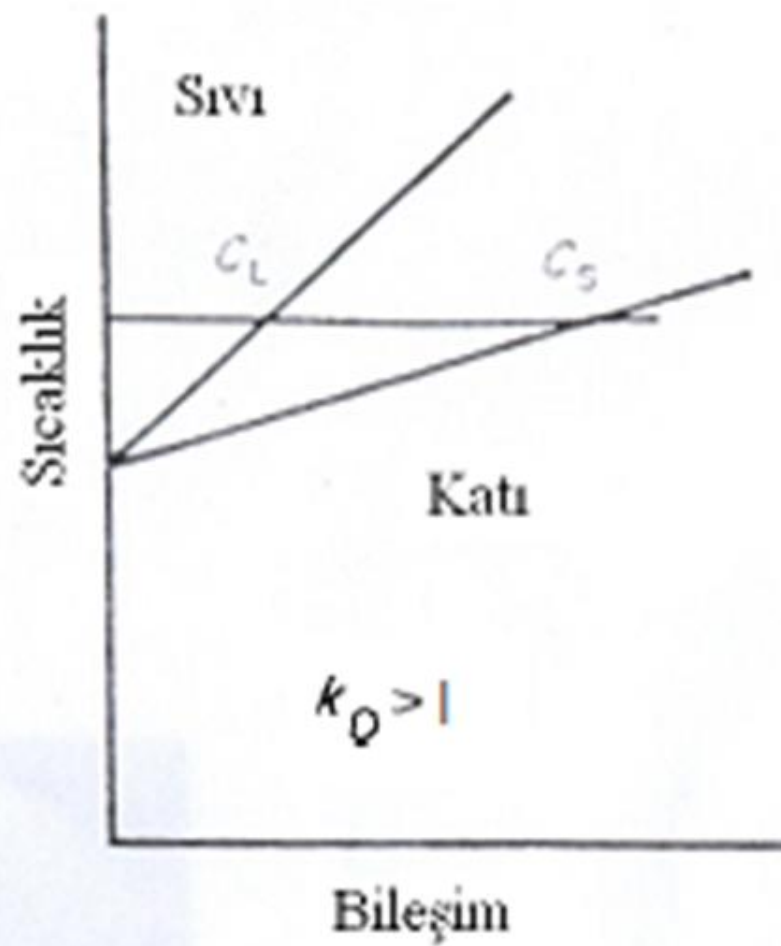
$k_0 < 1$ 'in geçerli olduğu hallerde $C_0 k_0$ kompozisyonundaki ilk katının teşekkülünden sonra, sıvıdaki bölgesel çözünen zenginleşmesinden dolayı, bir sonra katılaşan katının kompozisyonu $(C_0 + \delta C_0) k_0$ 'a eş değerdir. Aynı zamanda ara yüzeyde çözünen yığılması büyür ve çözünen difüzyonu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

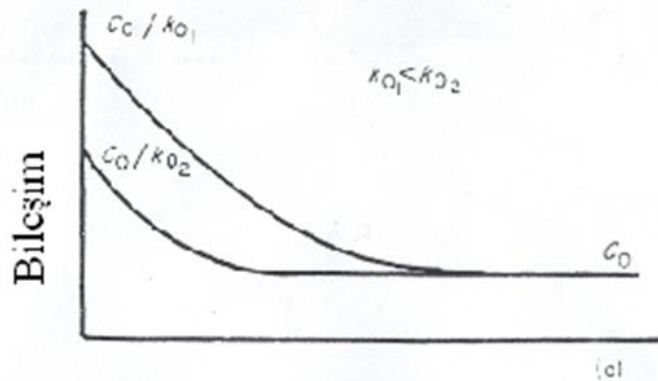
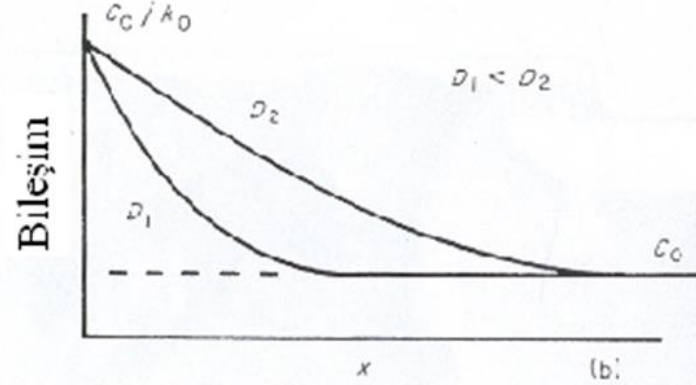
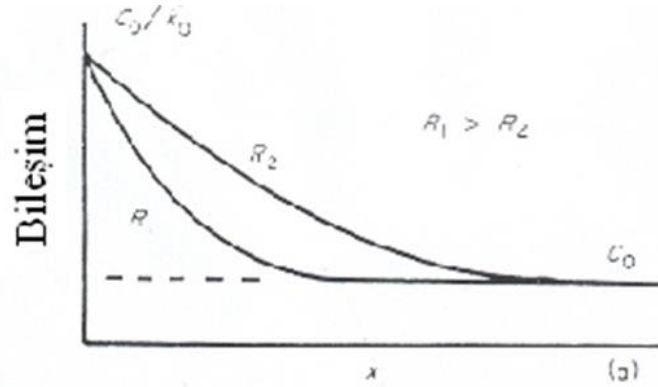


C_0 kompozisyonlu alaşımda $k_0 < 1$ olduğu durumda ilk kompozisyon değişimlerini gösteren faz diyagramı parçası.



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



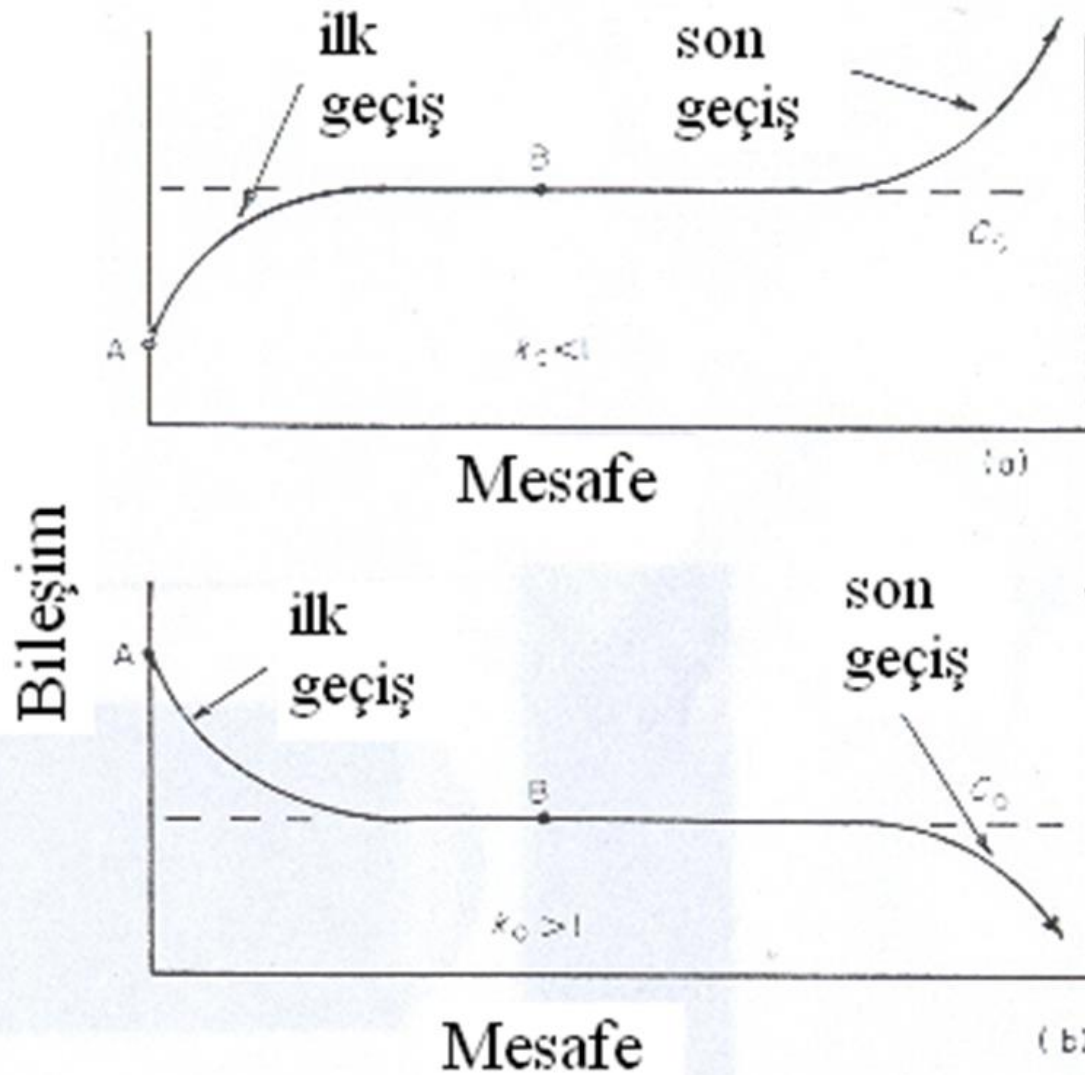


Büyüme
parametrelerindeki
değişimin büyüyen ara
yüzeyin önündeki
çözünen element
konsantrasyon profiline
etkisi. (a) büyüme hızı
(b) difüzyon katsayısı (c)
denge dağılım katsayısı

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

Çözünen konsantrasyonunun %0,5'den büyük olması halinde yığılma etkisi çok belirgin hale gelir ve ara yüzeyin fiziksel yapısı düzlemsel olmayan bir şekle dönüşür. Hesaplamalar ara yüzey 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, bir sonraki sayfadaki şekilde gösterilen ilk ve son geçiş noktaları oluşmaktadır. İki eğri üzerindeki A ve B noktalarında oluşan katının anlık kompozisyonu sırasıyla C_0k_0 ve C_0' 'dir.



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