FİZİKSEL METALURJİ

BÖLÜM 1

I : FAZLARIN VE FAZ DÖNÜŞÜMLERİNİN TERMODİNAMİĞİ

Fiziksel Metalurjide Termodinamik = Alaşımın denge durumu

Termodinamikten Faydalanma

- Bir alaşım hangi şartlarda üretilir
- Kullanımda kararlı kalır mı?
- Kullanımda (çevresel şart, atmosfer) Reaksiyon olur mu?

Temel Tanımlar

Faz
(Makroskobik boyut)

Homojen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip madde Sıcaklığa bağlı (Katı, sıvı ve gaz), Amorf metal, katı eriyik, katı bileşikler.

Sistem

Bileşenler tarafından oluşturulan bir bütün madde.
Cu-Zn sistemi, Fe-C sistemi

Bileşen (komponent): Sistemi oluşturan, kimyasal bileşik
(Ti-Al sisteminde Ti_3Al, Al-Cu sisteminde Al_2Cu)

Bir bileşenli sistemler:

Metalik Cu (Katı, Sıvı ve Gaz fazları)
Üç durumda da (katı, sıvı ve gaz) ayrı homojen ve fiziksel özellikler.

Bir bileşenli sistemlerde; metalde katı halde değişik sıcaklıklarda değişik kristal yapılar bulunabilir

Tablo . Saf demirin katı hal fazları

Kararlı Sıc. Aralığı (°C)	Bulunduğu hal	Faz	Gösterilişi
2740 ve üstü	Gaz	Gaz	Gaz
1539 - 2740	Sıvı	Sıvı	Sıvı
1400 - 1539	Katı	H.M.K	δ (delta)
910 - 1400	Katı	Y.M.K	γ (gama)
910 ve altı	Katı	H.M.K	α (alfa)

(***polimorfizm veya allotropi***) **: Örnek:** Sn, Ti, Fe

Seramik malzemelerin hemen hepsinde (ZrO_2, SiO_2 ve Al_2O_3)

Çok bileşenli sistemler (Alaşımlar):

İkili sistemler (binary),
Üçlü sistemler (ternary)

Saf Cu ve Ni tek başlarına bir bileşenli sistemler
Cu-Ni iki bileşenli sistem, Fe-C

Mühendislik malzemeleri çok bileşenli (Piston alaşımları, yüksek hız çelikleri vs.)

Çok bileşenli sistemler = Alaşımlar

Alaşımlar = Katı eryikler

Terminal katı eriyik (çözelti bileşenlerin kristal yapısında) Özelliği çözen kontrol eder

Ara faz çözeltileri (intermediate) (Çözelti bileşenlerden farklı kristal yapıda). Özelliği çözen ve çözünen kontrol etmez

Faz Karışımlarının Fiziksel Doğası

İki fazı birbirinden ayırma, Su üstünde yüzen yağ (Su sürekli faz, yağ süreksiz faz. Su yağı çevrelediği için)

Sürekli faz = kendisi ile sürekli temasta olan
(Örnek: Al alaşımında TiC partikülleri, Çelikte WC ve MoC karbürler)

Alaşımlarda önemli olan ikinci faz özellikleri;
Miktarı, kompozisyonu, geometrisi, boyutu
(Oluşan karışımın termodinamiksel dengesini etkilerler)

- İkinci fazın boyutu incelirse sistemin enerjisi artar (Yüzey artar)
- İkinci faz küresel geometriye yaklaşırsa düşük enerji
  (Yüksek karbonlu çeliklerde sementit küreselleşirse tokluk artar)

Fazların Termodinamiği

Termodinamik Değişkenler

- Sıcaklık (T)
- Basınç (P)
- Hacim (V)
- Entalpi (H)
- Entropi (S),
- Serbest Enerji (G)

Faz Dönüşümü = Bir veya fazla sayıdaki fazın yeni faz veya faz karışımlarına dönüşümü

1. Faz → 2. Faz

G1.Faz > G2.Faz (Faz dönüşümü olur)

Serbest enerjinin azalması gerekir.

Gibbs Serbest Enerjisi (G)

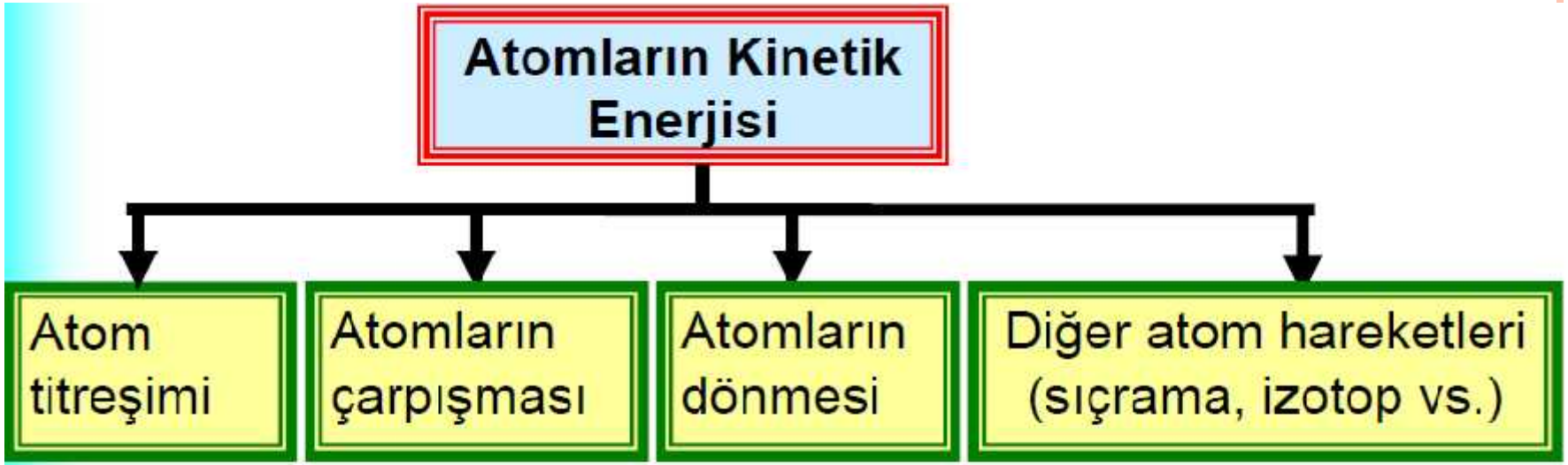
$$G = H - TS \qquad (1.1)$$

G= Serbest ener (kal/mol.), H= Entalpi (kal/mol.),
T= Sıcaklık (K) S= Entropi (kal/mol °K)

Entalpi = Bir sistemin ısı içeriğinin bir ölçümü;

$$H = E + PV \qquad (1.2)$$

E = sistemin iç enerjisi, P = basınç V = hacimdir.
Sistemin iç enerjisi = Atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı



Potansiyel enerji = atomlar arası bağlar

Faz dönüşümünde absorbe edilen veya ortaya çıkan ısı;

- İç enerji değişimi
- Dönüşüm sonucu ortaya çikan hacim değişikliği

Sabit basınçta sistemin absorbe ettiği, ortaya çıkardığı ısı = entalpi (H) değişimi

Fiziksel metalurjide (yoğun maddeler) (katı, sıvı)
Yoğun maddelerde PV terimi E' ye oranla çok küçük, İhmal edilebilir.

$H=E$	(1.3)

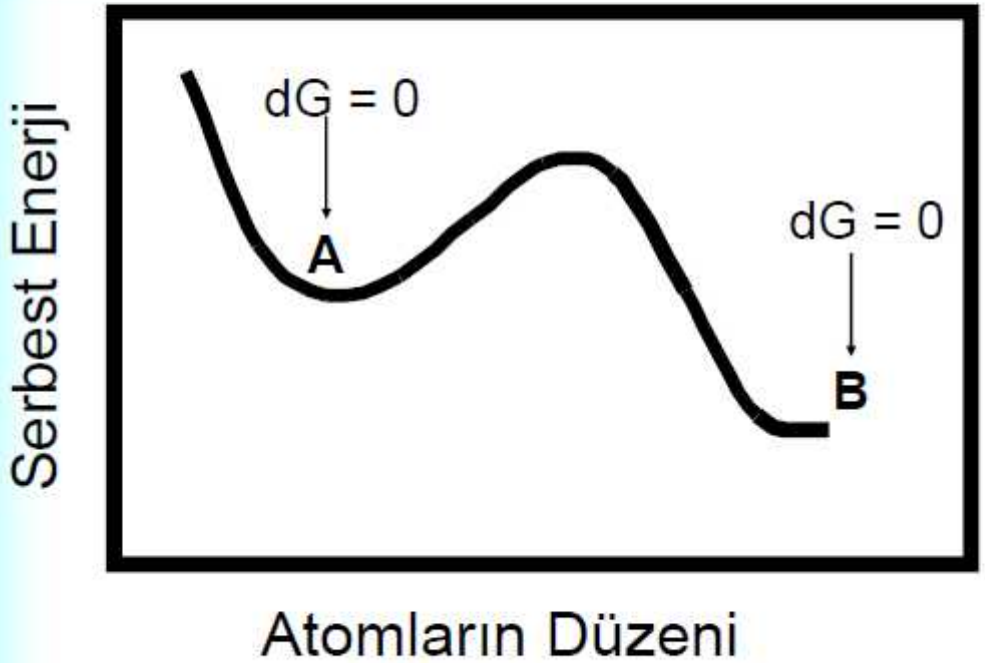
Entropi (S) sistem düzensizliğinin bir ölçüsü.

Denge = En kararlı durum

Termodinamik (Fiziksel metalurji)
(Sabit basınç ve sıcaklıkta denge için Gibss serbest enerjisi en düşük olmalı)

Matematiksel olarak en kararlı durum

$$dG = 0 \qquad (1.4)$$



En yüksek kararlılık durumu;
a)Düşük entalpi, b) Yüksek entropi değerleri kombinasyonu

Şekil. Serbest enerji ve atom düzeni ilişkisi.

B konumunda Gibbs serbest enerjisi en düşük $\Rightarrow$ En kararlı denge durumu

A noktası da bölgesel minimum $\Rightarrow$ Y**arı kararlı denge** (*metastable equilibrium*)

Malzeme serbest enerjini minimuma indirmeye çalışır

Oda sıcaklığında Elmas grafite dönüşür

Elmas A konumunda ise

Grafit B konumunda ise $\qquad A \rightarrow B$

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \qquad (1.5)$$

Olduğunda faz dönüşümü olur.

Bir sistemin tüm termodinamik değişkenleri :

- ♠ Sıcaklık (T)
- ♠ Entalpi (H)
- ♠ Basınç (P)
- ♠ Entropi (S)
- ♠ Hacim (V)
- ♠ Serbest enerji (G)

Çok bileşenli sistemlerde serbest enerjiyi etkileyen faktörler.

$$G = f(T, P, n_A, n_B, n_C .....) \quad (1.6)$$

n_A, n_B ve n_C = sistemdeki A, B, C bileşenlerinin mol sayıları. Bileşimler genelde atom veya mol oranları ile ifade edilir.

Üçlü bir sistemde mol oranları ;

$N_A = \dfrac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$	$N_B = \dfrac{n_B}{n_A + n_B + n_C}$	$N_C = \dfrac{n_C}{n_A + n_B + n_C}$	(1.7)

N_A, N_B ve N_C : A, B, C bileşenlerinin mol oranları
n_A, n_B ve n_C : A, B, C bileşenlerinin mol sayılarıdır.
$N_A + N_B + N_C = 1$ dir

Metalurjik prosesler genelde sabit sıcaklık ve basınçta olur
Bu durumda; Üçlü bir sistemde toplam serbest enerji:

$G = f(n_A, n_B, n_C) \quad T, P = \text{sabit}$	(1.8)

Çözeltide üç bileşen için gerekli türevler alınırsa;
Denge

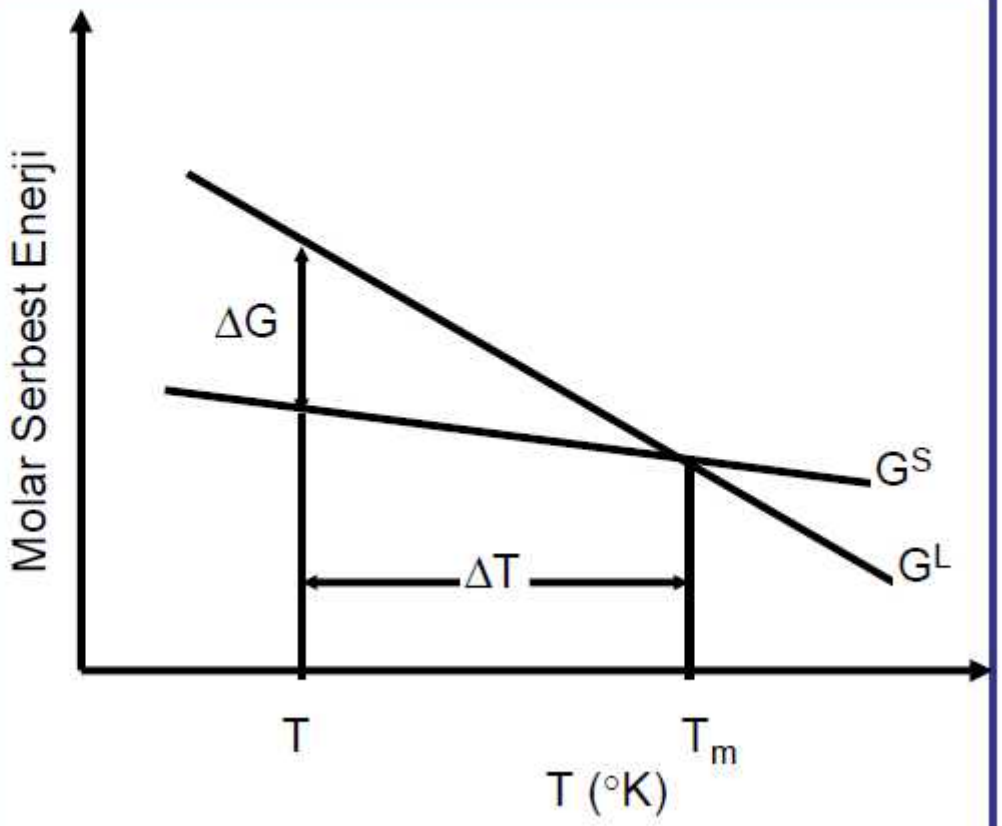
$$n_A d\overline{G}_A + n_B d\overline{G}_B + n_C d\overline{G}_C = 0 \qquad (1.17)$$

$\overline{G}_A, \overline{G}_B, \overline{G}_C$: = A, B, C bileşenlerinin kısmi molar serbest enerjileri

Alaşım Sistemlerindeki Fazların Sayıları
Faz Dönüşümlerinin İtici Gücü (Driving Force)

Faz dönüşümlerinin Oluşumunu sağlayan = itici güç (driving force)
Sıvı metal T_m altına ΔT kadar soğutulur, Katılaşma başlar ΔG (J /mol) kadar azalır
T sıcaklığında sıvı ve katı fazların serbest enerjileri;

Şekil. Ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta katı (S) ve sıvı (L) fazlar arasındaki serbest enerji farkı.



$G^L = H^L - TS^L$		(1.28)
$G^S = H^S - TS^S$		

Buradan,

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(1.29)

Burada

$\Delta H = H^L - H^S$ ve $\Delta S = S^L - S^S$	(1.30)

Dengede, (T_m) katı ve sıvı serbest enerjileri eşit, $\Delta G = 0$;

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0 \qquad (1.31)$$

ve

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{L}{T_m} \qquad (1.32)$$

L = katı-sıvı, sıvı-katı dönüşümü için gerekli olan gizli ısı (*Sıvı ve katı fazlar arasındaki entalpi farkı*).

Yukarıdaki eşitliklerden;

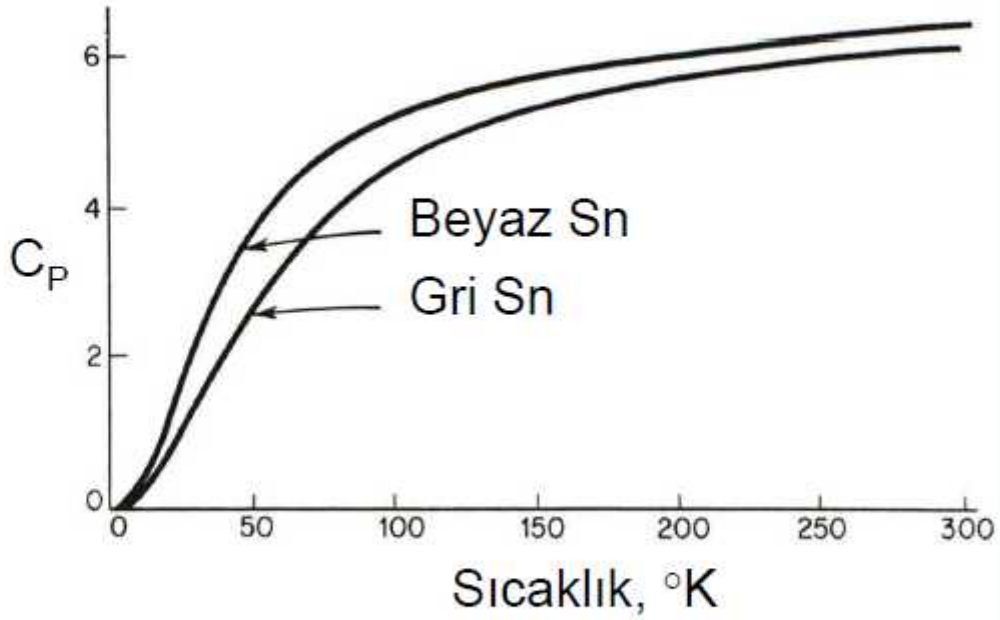
$$\Delta G = L - T\frac{L}{T_m}, \quad \Delta G = \frac{L(T_m - T)}{T_m}, \quad \Delta G = \frac{L\Delta T}{T_m} \qquad (1.23)$$

bulunur.

Tek Bileşenli Sistemler

Saf kalay (Sn) allotropik dönüşüm gösterir.

13.2 °C'de beyaz kalay (β fazı)' dan gri kalay (α fazı)' a allotropik dönüşüm (*Dönüşüm ani değil zamanla gerçekleşir*).



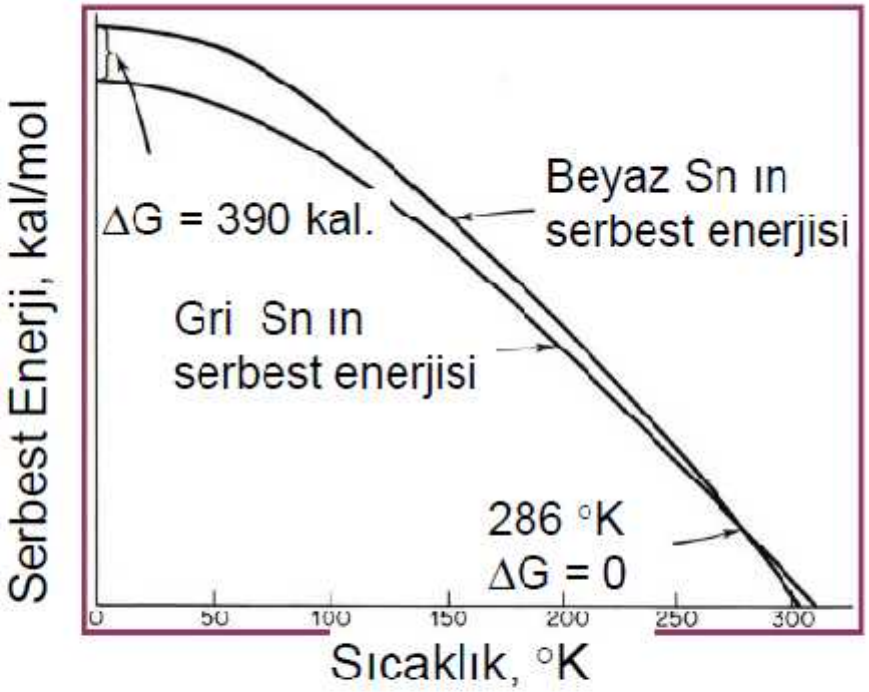
Şekil. Beyaz ve gri kalay'ın spesifik ısı (Cp) 'larının sıcaklık ile değişimi.

β (Beyaz kalay) = HMT,
α (Gri kalay) = Elmas kübik yapı (Kırılgan)

Spesifik ısı = Bir mol maddenin sıcaklığını 1 °K yükseltmek için gerekli kalori.

Isı kapasitesinden hareketle serbest enerjiler bulunur.

İki fazın serbest enerjileri 286.2 °K (13.2 °C) de e şit.



Şekil. Beyaz ve gri kalay için serbest enerji - sıcaklık eğrileri.

İki Bileşenli Sistemler

Tek Fazlı İkili (binary) Sistemler

Sabit basınç ve sıcaklıkta, n_A mol bileşen A ve n_B mol bileşen B' nin oluşturduğu bir eriyiğin toplam serbest enerjisi (G'):

$$G' = n_A \overline{G}_A + n_B \overline{G}_B \qquad (1.44)$$

Bir mol için serbest enerjisi ise;

$$G = N_A \overline{G}_A + N_B \overline{G}_B \qquad (1.45)$$

Burada $\overline{G}_A$ ve $\overline{G}_B$ bileşenlerin kısmi molal serbest enerjileri ve N_A ve N_B kısmi mol oranlarıdır. Yani;

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad (1.46)$$

Kismi molal serbest enerjiler $\overline{G}_A$ ve $\overline{G}_B$ aşağıdaki eşitlikler ile tanımlanır;

$$\overline{G}_A = G_A^o + RT \ln a_A$$
$$\overline{G}_B = G_B^o + RT \ln a_B \qquad (1.47)$$

G_A^o, G_B^o a_A ve a_B sırasıyla A ve B bileşenlerinin saf haldeki serbest enerji ve aktiviteleri.

Bir mol için serbest enerji bağıntısı;

$$G = N_A G_A^o + N_B G_B^o + RT(N_A \ln a_A + N_B \ln a_B) \qquad (1.48)$$

İdeal bir çözelti ile çalışıldığı düşünülürse,

$a_A = N_A$ ve $a_A = N_A$ olduğundan serbest enerji;

$$G = N_A G_A^o + N_B G_B^o + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \quad (1.49)$$

$(N_A G_A^o + N_B G_B^o)$ = Birbirleri ile karışmayan iki bileşenin toplam serbest enerjisi

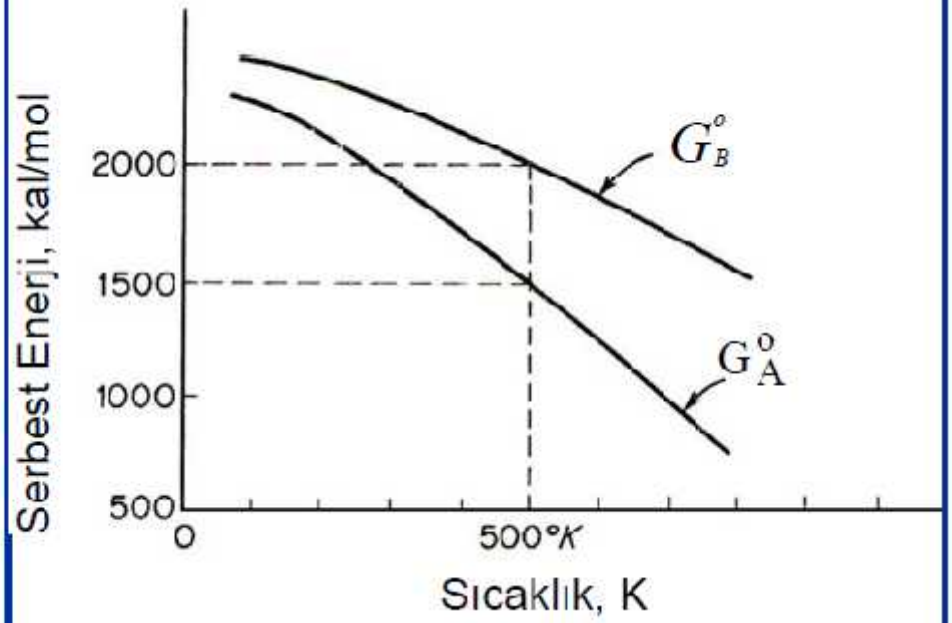
$RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$ = Karışımın entropisinin çözelti G ne katkısı Sıcaklık artınca artar.

Örnek:

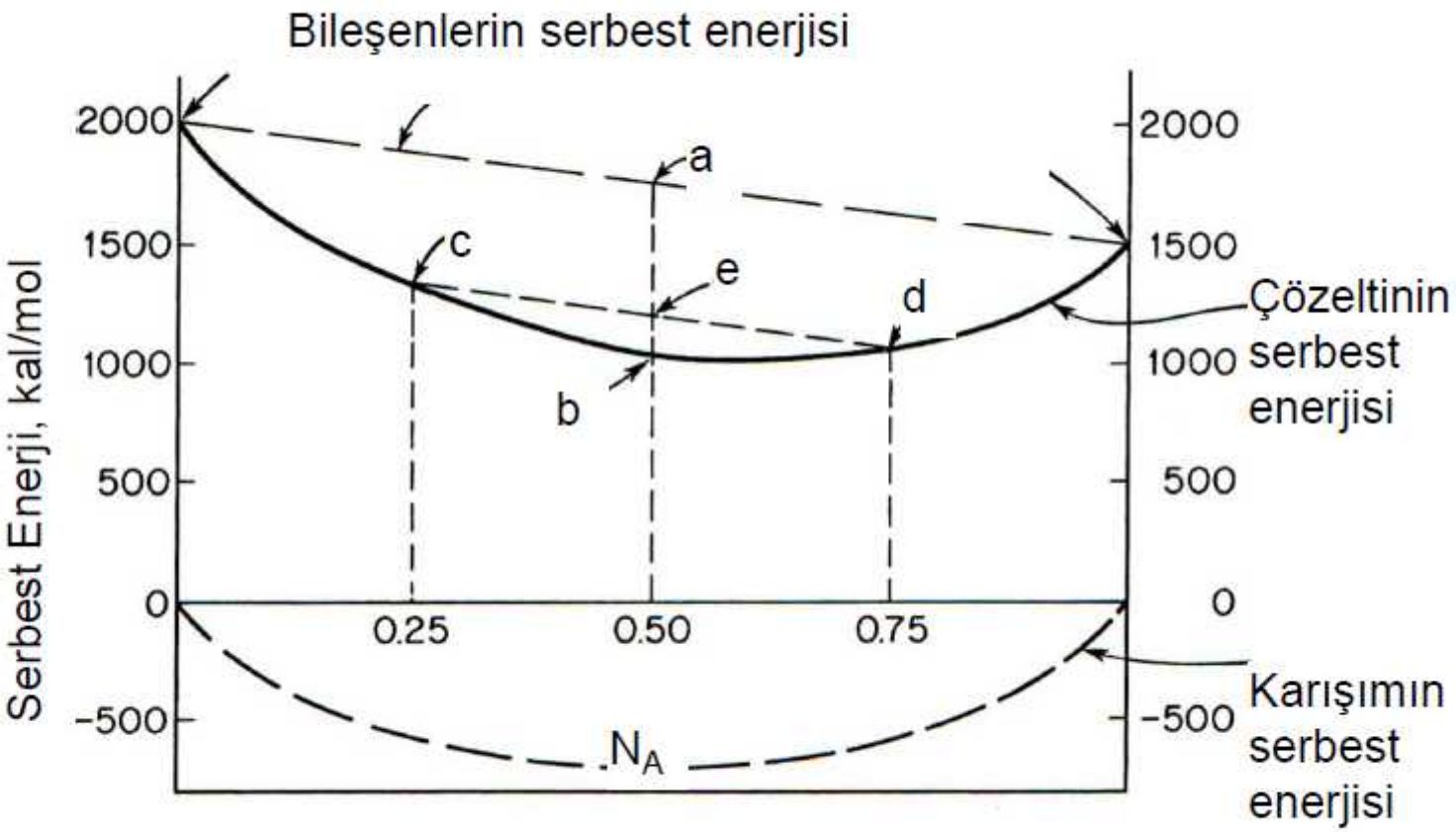
Şekilden; 500 °K'de
(G^o_A) = 1500 kalori/mol,
(G^o_A) = 2000 kalori/mol

Karışım enerjisi;
N_A ve N_B rastgele seçilirse
G hesaplanabilir.

$$N_A G_A^o + N_B G_B^o = 1500 N_A + 2000 N_B$$



Şekil. A ve B elementlerinin varsayımsal serbest enerjilerinin mutlak sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil. A ve B elementlerinin ideal çözeltisinin varsayımsal serbest enerjisi.

İki Faz İçeren İki Bileşenli Sistemler

α ve β fazları için serbest enerji dengesi yazıldığında;

α fazı için; $N_A^{\alpha} d\overline{G}_A + N_B^{\alpha} d\overline{G}_B = 0$ B fazı için : $N_A^{\beta} d\overline{G}_A + N_B^{\beta} d\overline{G}_B = 0$	(1.52)

Kaynak: Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Fiziksel Metalurji Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Met. ve Malz. Müh.