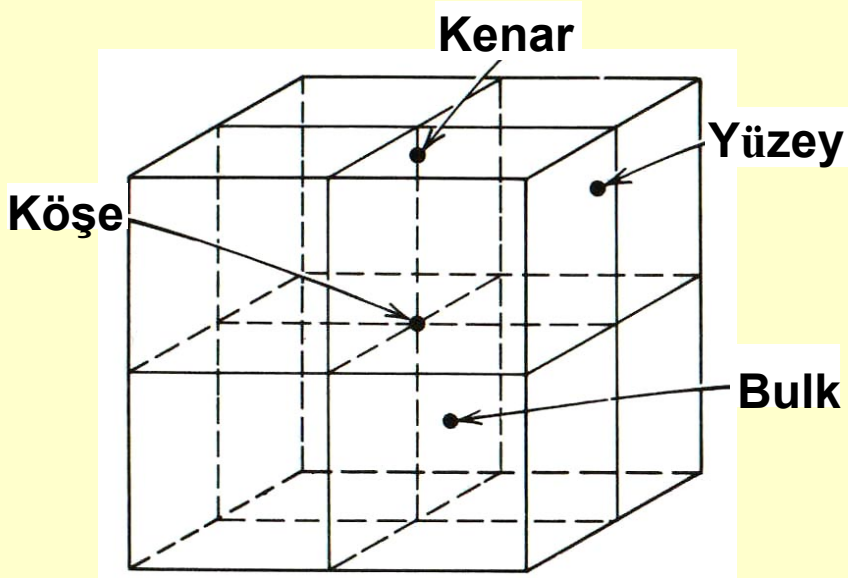
İkinci Bir Fazın Varlığı

Küçük miktar (Pb) sıvı haldeki (Ni) içine ilave edilmiş

Pb, Ni içinde hemen hemen hiç çözünmez.

Karışımı 350°C 'ye soğutulmuş Kübik Ni kristalleri içinde dört farklı yerde yerleşir;

(1) tane köşeleri,
(2) Dört tane arasında kalan kenarlar,
(3) İki tane arsındaki yüzeyler,
(4) Tane içleri.

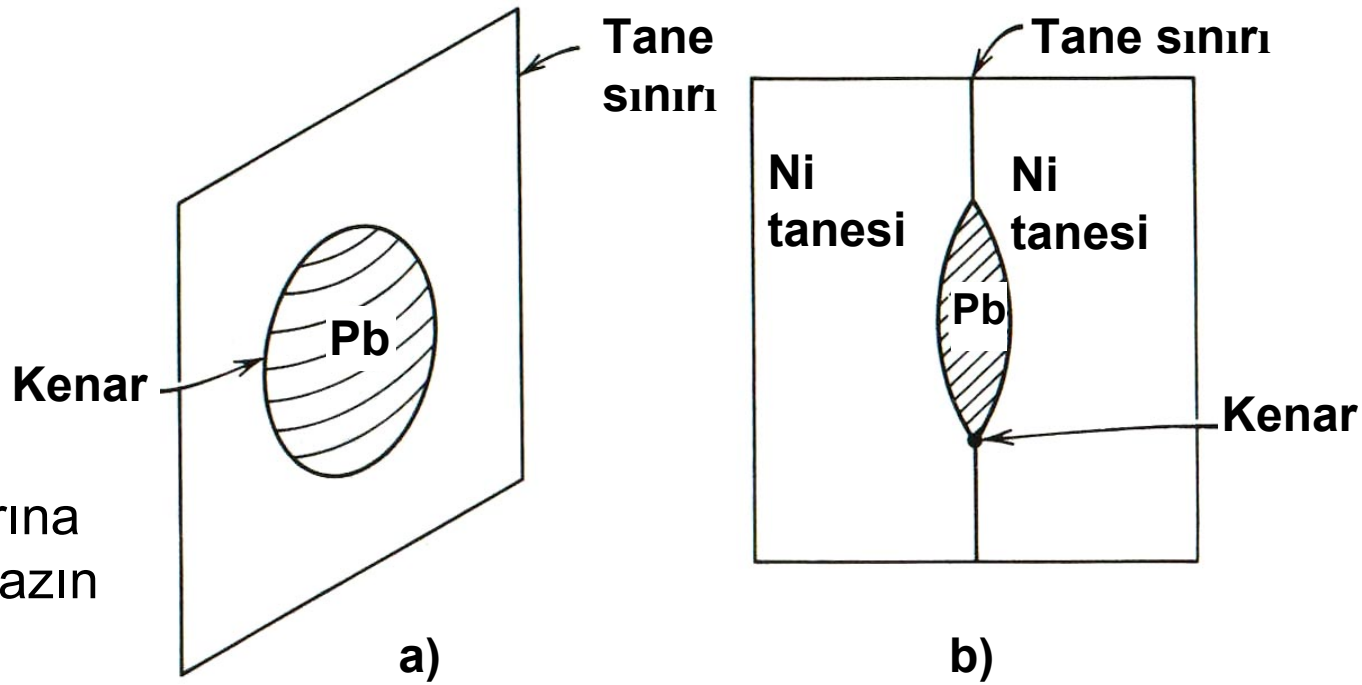


Şekil. Bir tane yapısında ikinci bir fazın yerleşebileceği yerler.

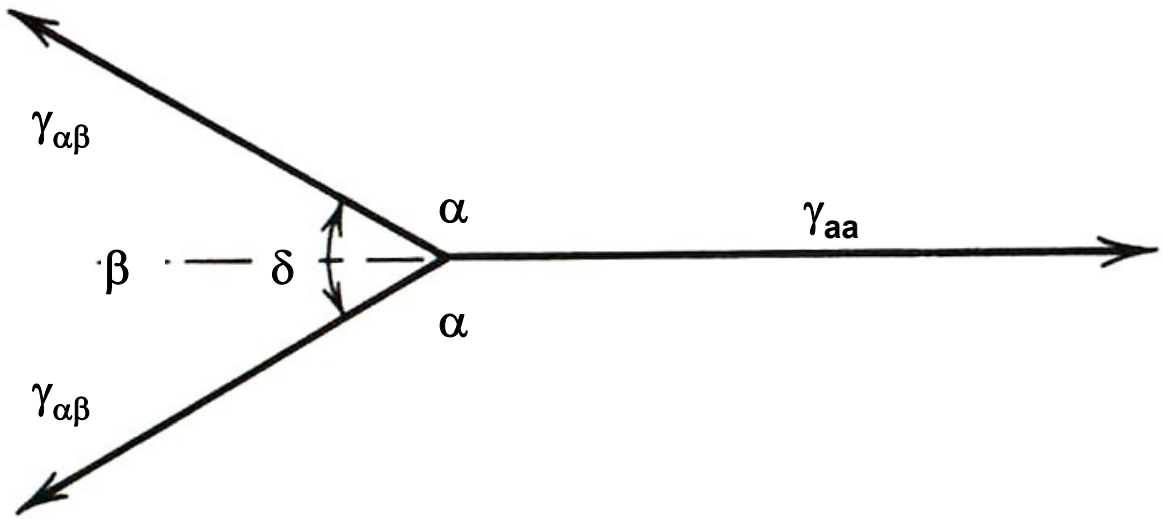
Tane İçi (Bulk)

γA nın minimum olması için A minimum olmalı (Küre olmalı),
γ yönlenme ile değişirse POLİHEDRON (Düşük indisli düzlemler arasında)
Nükleer reaktörlerde (111) ve (100) düzlemleri tarafından çevrelenen polyherdonlar. Paslanmaz çelikte delinmeler (Düşük atom yoğunluğuna sahip bölgelerde)

Yüzey



Şekil. Bir tane sınırına yerleşen bir ikinci fazın iki kesit görüntüsü.



Şekil. Bir üçlü kavşak için, dihedral d açısını tanımlayan kuvvet dengesi.

Tork terimi ihmal edildiğinde kuvvet dengesi;

$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\frac{\delta}{2}$	(4.24)

yazılabilir.

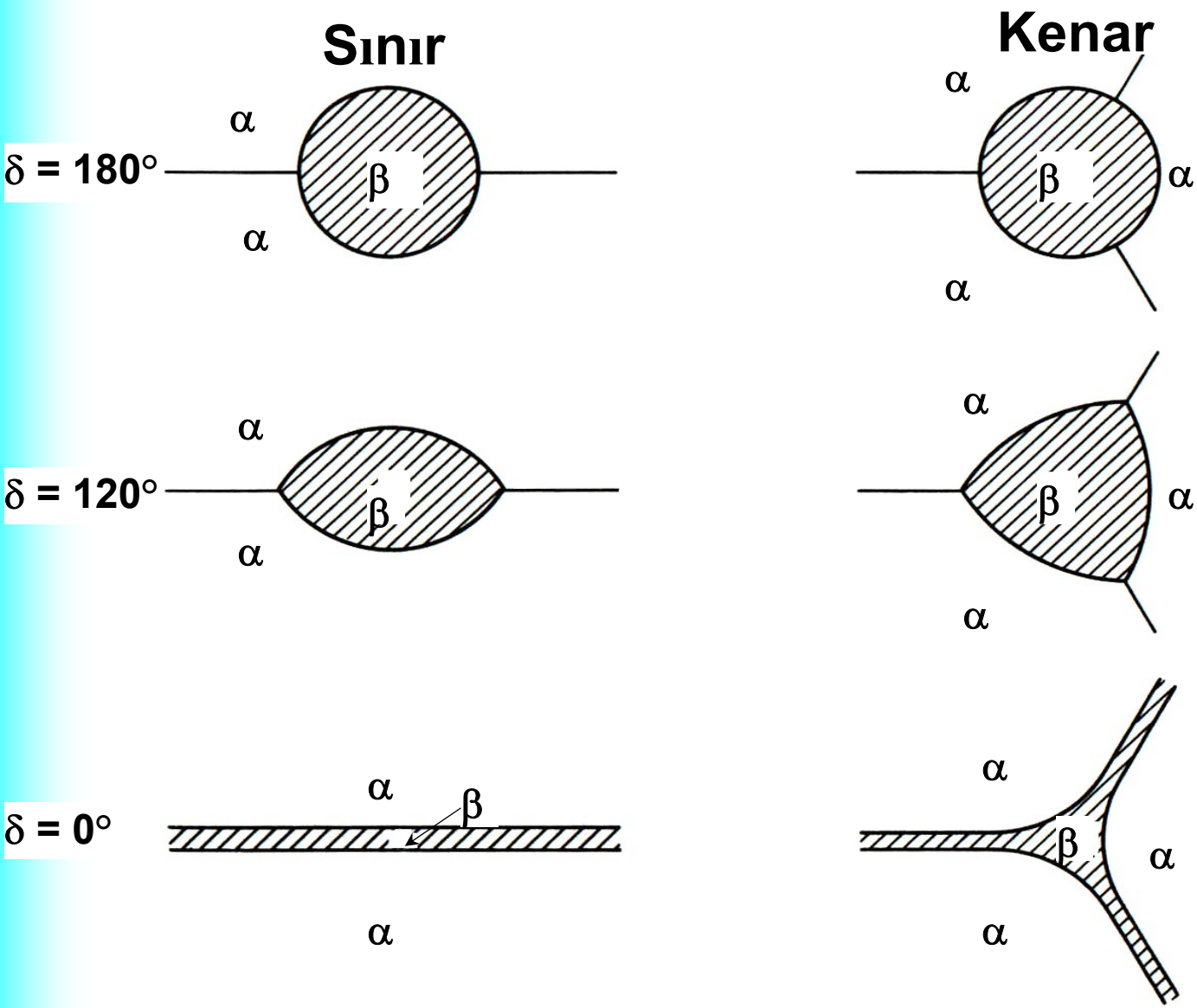
$\gamma_{\alpha\alpha} = \beta_{\alpha\beta}$ olduğu zaman δ = 120°
(Tek fazlı bir malzeme için doğru)
Bir kavşaktaki her üç açı da 120° derece olmalı

$\gamma_{\alpha\beta} > \gamma_{\alpha\alpha}$ $\delta > 120^{o}$

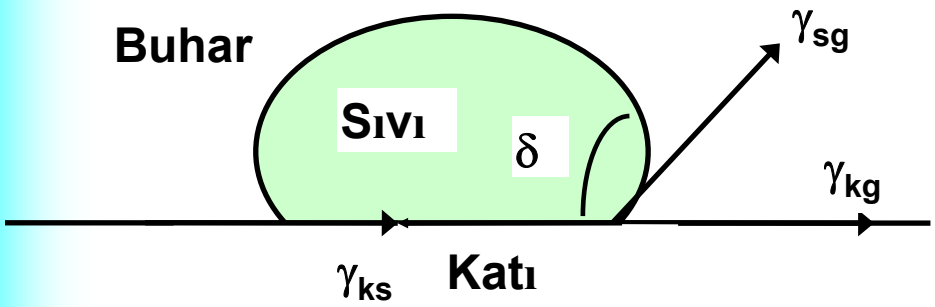
$\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha\alpha}$ $\delta < 120^{o}$ olmaktadır.

$\gamma_{\alpha\beta} >> \gamma_{\alpha\alpha}$ $\delta \rightarrow 180^{o}$ ‘’ıslatma yok (no wetting)’’

$\gamma_{\alpha\beta} \leq 0.5\gamma_{\alpha\alpha}$ $\delta \rightarrow 0$ ‘’Tam ıslatma (complete wetting)’’



Şekil. Bir tane sınırı veya tane kenarında üç dihedral açısı için ikinci fazın şekli.



Şekil. Bir yüzeydeki bir sıvı damlacığı için yüzey gerilim dengesi (Video için tıkla-4)

Sıvı damlacığı bir katı yüzeye damlatılırsa (küre, elipsoid, yüzeye yayılma) Damlacığın bir yüzeye bırakılması neticesinde yüzey gerilim dengesi;

$\gamma_{kg} = \gamma_{ks} + \gamma_{sg} \cos\delta$	(4.25)

γ_{kg} = katı - gaz, γ_{ks} = katı – sıvı, γ_{sg} = sıvı - gaz yüzey gerilimleri

δ = 180° ise sıvı damlacığı küre olur. Islatmanın olmadığı durum için;

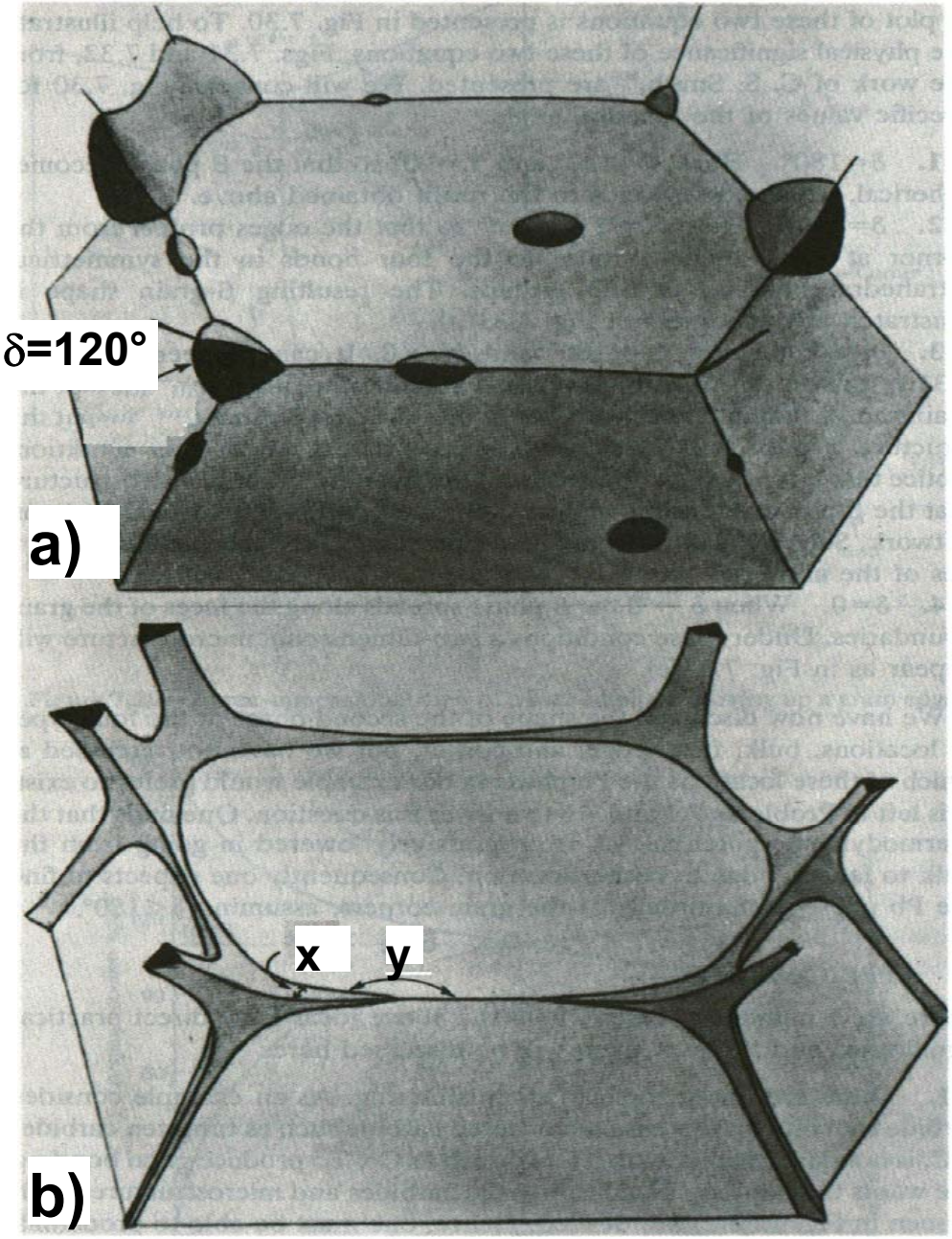
$\gamma_{ks} \geq \gamma_{kg} + \gamma_{sg}$ olur.

δ = 0° ise, ikinci faz tane sınırını tam olarak ıslatır,

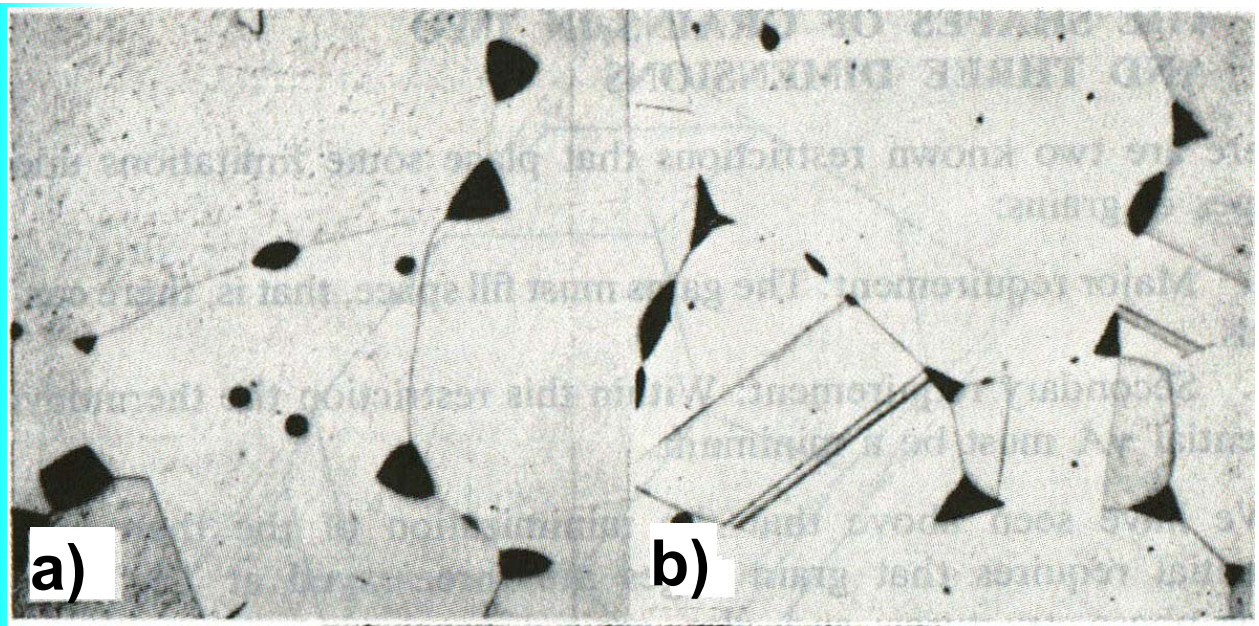
$\gamma_{ks} \leq \gamma_{kg} - \gamma_{sg}$	(4.26)

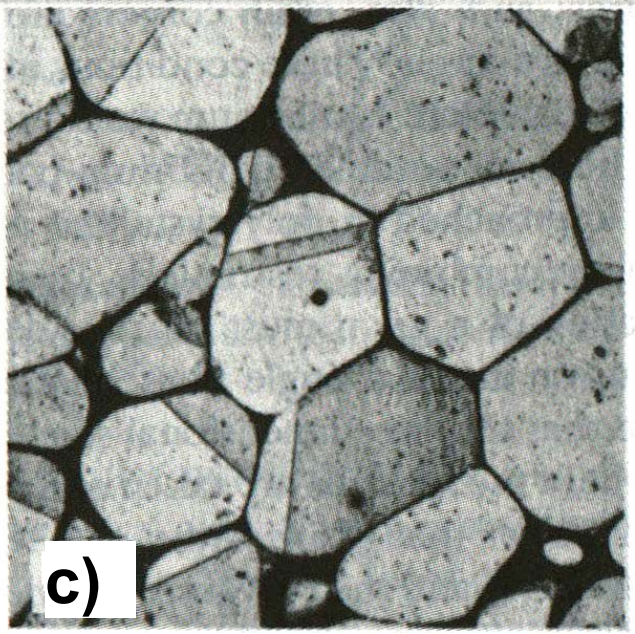
Kenar ve Köşe

Tane sınırı ve kavşak noktalarındaki δ değişimine göre değişik şekiller.



Şekil. Bir ikinci fazın tane kenar ve köşelerindeki görünümü.





Şekil. İkinci sıvı faz içeren Cu alaşımlarında δ: (a) ~80°, (b) ~ 50°, ve (c) ~0°.

Farklı Dihedral Açı Değerleri ve Pratik Uygulamalar

1.Sinterleme Uygulamaları:

Toz halde Co + WC (kesici uç)
Co ve WC bağlanması için metalin karbürleri iyi ıslatması gerekir
Dihedral açısı (δ) düşük olmalı

2.Çelikte Sıcak Gevreklik:

Kükürt, demirle 988 °C de FeS yapar
Sıcak haddelemede FeS ergir.
FeS – Fe δ değeri düşük (TANE SINIRINA GİDER)
Çelik gevrekleşir (Sıcak gevreklik)

Önlenmesi: Mn ilavesi
$Mn + S \rightarrow MnS$ (Terg = 1610 °C)

3.Lehimleme:

Lehim yüzeyi başarılı şekilde ıslatmalı
Diherdral açısı sıfıra yaklaşmalı

3.Kompozit Üretimi:

Metal ve seramik malzemelerin birleştirilmesi (MMK kompozitler)
Dihedral açısı 90 ° den küçük olmalı.

4.Tane Sınırı Segregasyonu:

İki kristal yapı, sistemi, atom çapları uyumsuz ise;
Kimyasal bileşik tane sınırına doğru itilir
Tane sınırına itilmemesi için $\delta \rightarrow 0$ olmamalı
Örnek Saf Ni + Bi 700 °C de bekletilme
Sıvı Bi Ni tane sınırlarına nüfüz eder
Tane sınırı boyunca kırılma olur

İki ve Üç Boyutlarda Tanelerin Şekli

Tane şekli kararlı nasıl olur. İki ana kural mevcuttur:

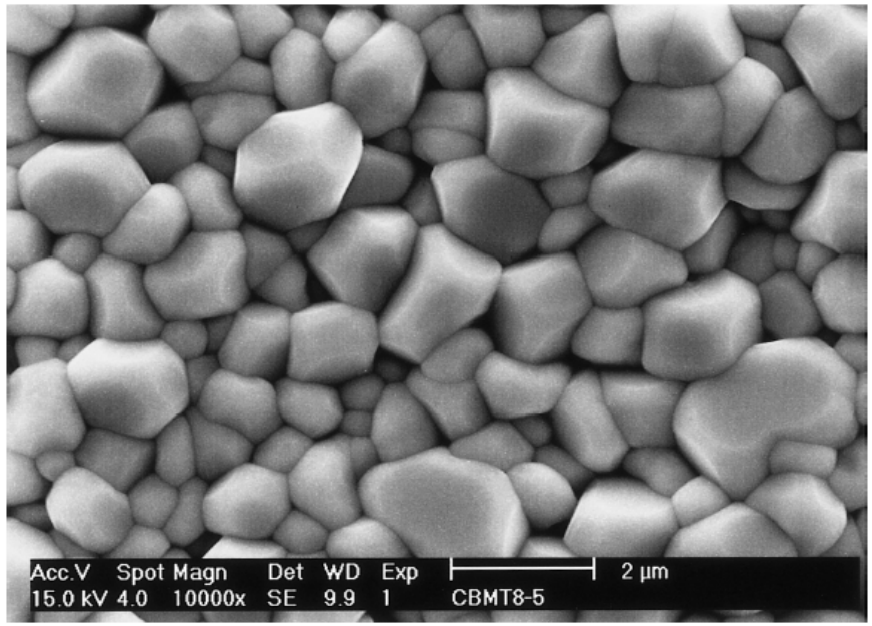
1. Ana kural: Taneler hiçbir boşluk olmayacak şekilde uzayı doldurmalıdır.
2. İkinci kural: Bu kural içinde termodinamik potansiyel gA minimum olmalıdır.

γA minimum olabilmesi için üçlü kavşak ve açı 120 °
Tek fazlı yapılarda 109.5 ° lik açı ve dörtlü kavşak da γA küçültür.
(Yarı kararlı durumlar)

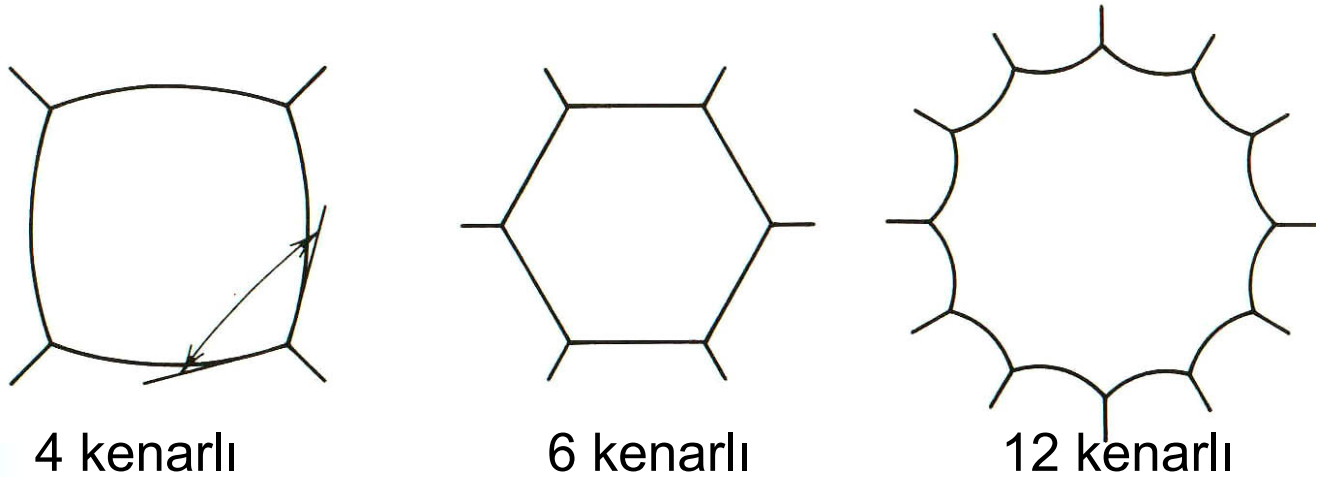
Kararlılık için tüm tane sınırları ortadan kalkmalı

İki kural bir arada bulunur ise;
İki boyutlu kesitte bir tane ortalama olarak altı köşelidir.

Üç boyuttaki tane şekilleri karakteristik polihedronlar (çok köşeli) Gerçekte 109.5 ° lik açılara sahip dört kavşaklı taneler uzayı kaplar.



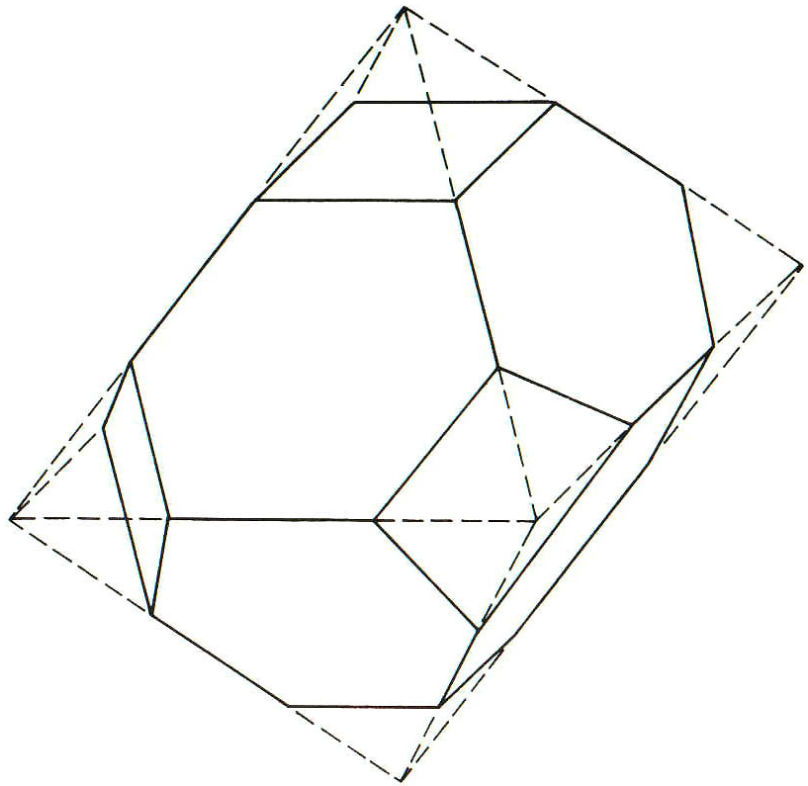
Şekil. Seramik toz taneleri.



Şekil. Tane kenar sayısının değişimine bağlı olarak tane eğriliğinin değişimi.

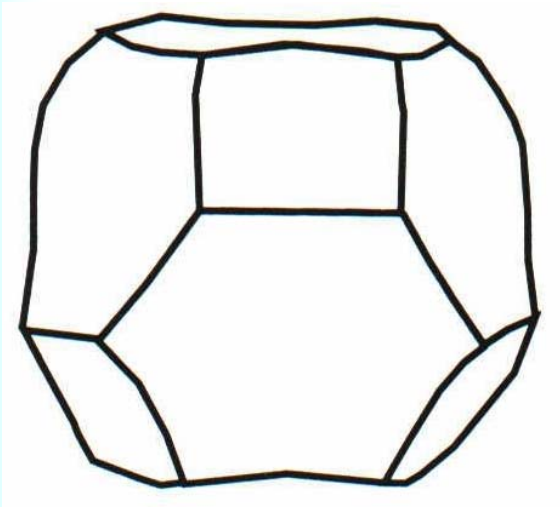
Tetrakadihedron yapısı.
Kenar ve yüzeylerin = 109.5 ° lik açı ve uygun eğrilik
Bu polihedron = α-tetrakadihedron

Her zaman üç boyutta tane şekli α-tetrakadihedron değil
(Deneysel çalışmalardan: Optik eleketron mikroskopları)
Gerçek malzemelerde polihedronlar düzensiz ve birbirine benzemez.
Köşe açıları 109.5 ° **den sapar**
Tane sınırı kalınlığı değişebilir.

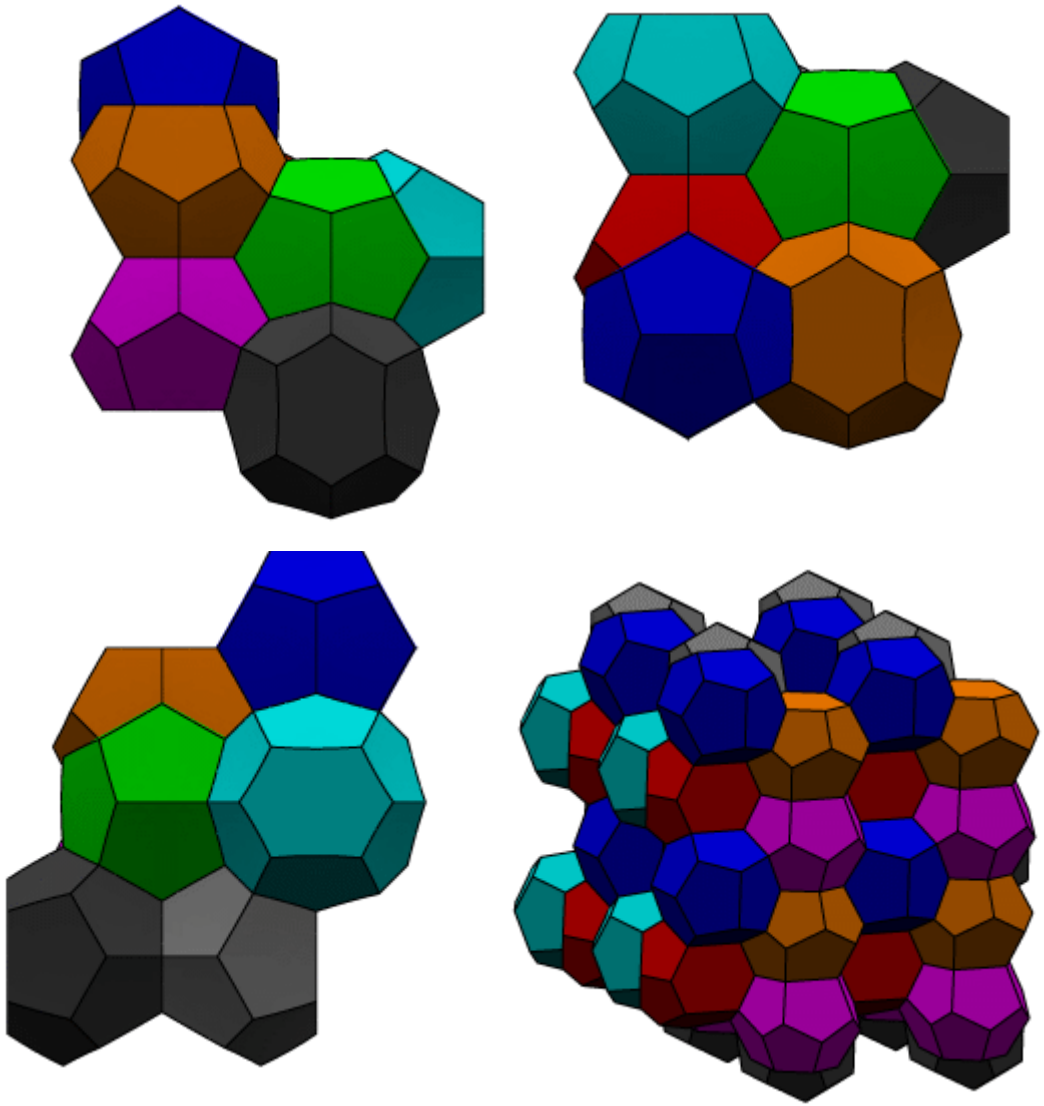


Şekil. α -Tetrakadihedron ortalama 109.5 ° açılı köşeler.

Üç boyutta daha gerçekçi model
(**Kelvin tetrakadihedron)**



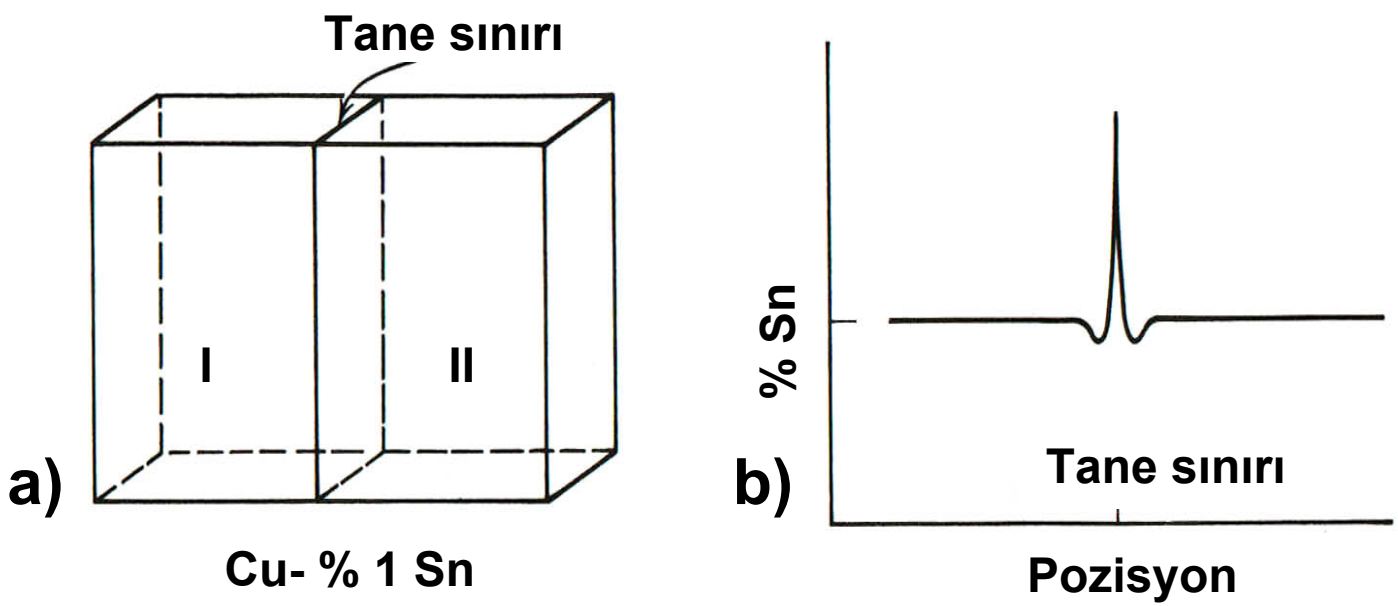
Şekil Kelvin tetrakaidekahedron yapısı



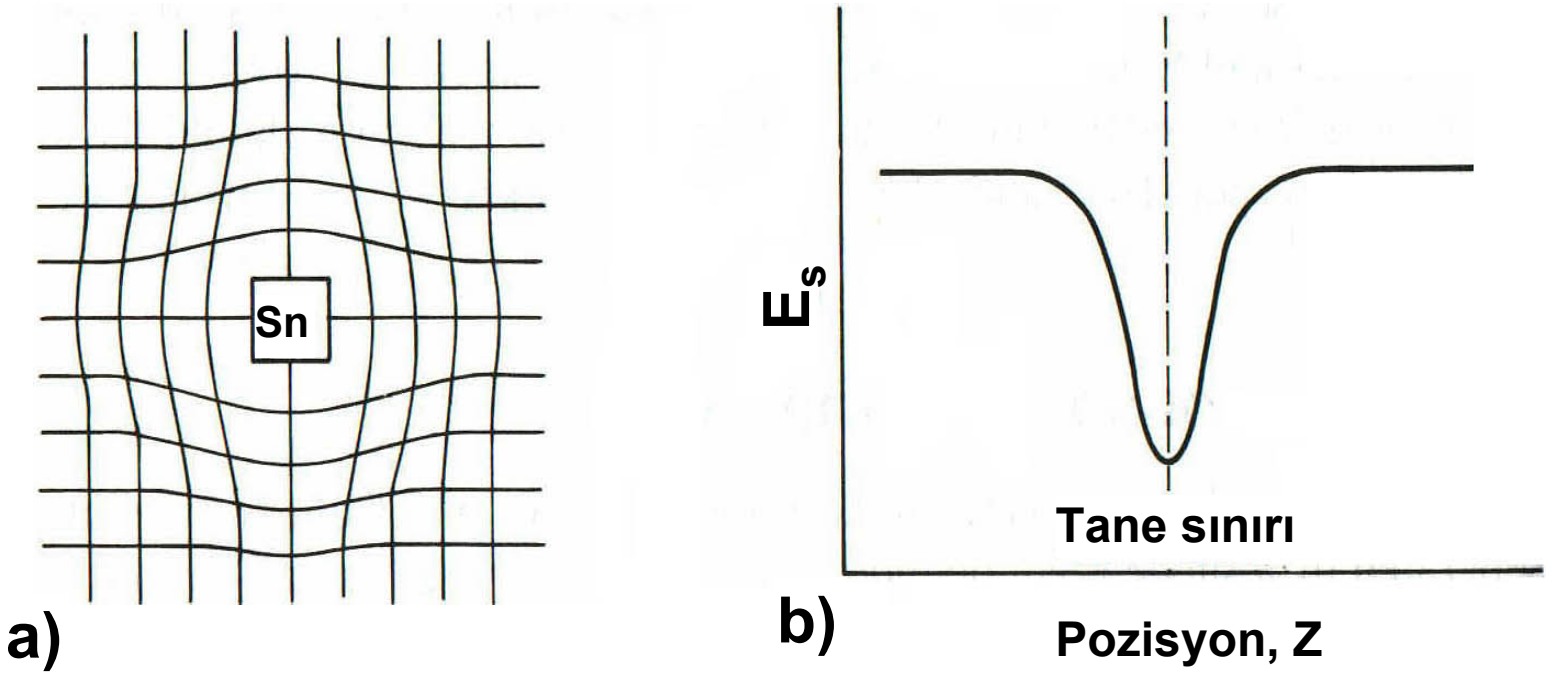
Şekil. Kelvin tetrakaidekahedron yapı modelleri

Tane Sınırı Segregasyonu

Cu-% 1 Sn a1aşımı, Tane sınırı boyunca hassas ölçüm
Segregasyon = pozitif ve negatif
Sn atomu deformasyon enerjisi Es üretir
G_{Sn} = —dE_s / dZ şeklinde değişir.



Şekil. a) Sn nin Cu' da yol açtığı latis def., b) Deformasyon enerjisi değişimi.

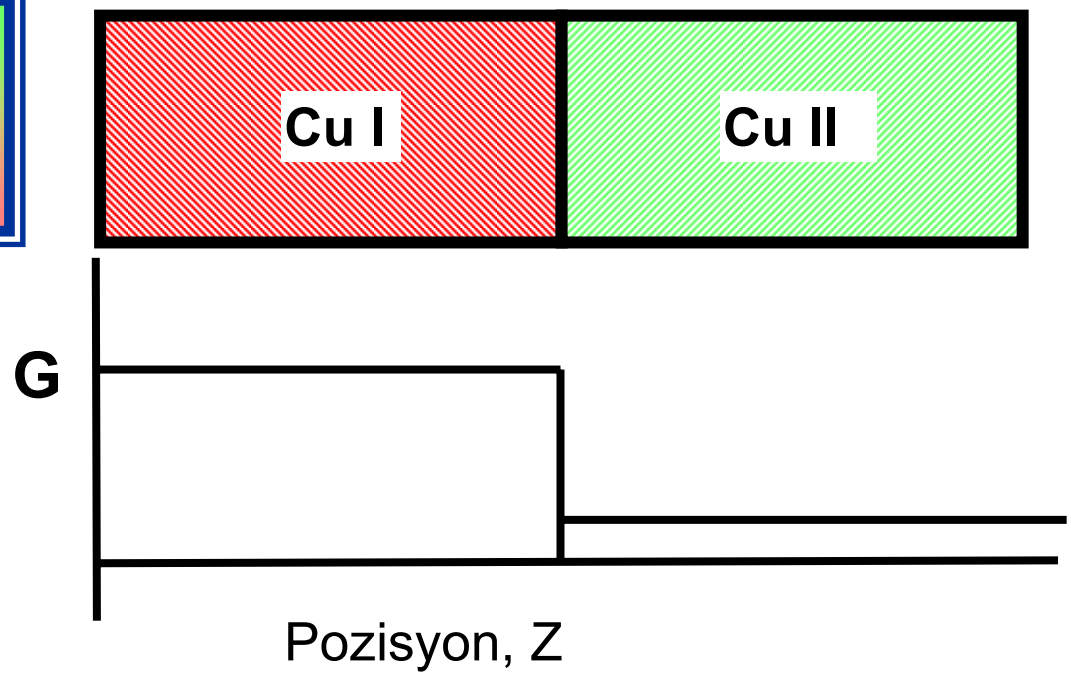


Şekil. Cu-Cu tane sınırında çözünen element Sn (kalay) miktarının değişimi.

Tane Sınırlarının Hareketi

$I_{\text{Serbest enerji}} > II_{\text{Serbest enerji}}$

Gibbs kimyasal potansiyeli– dG/dZ şeklinde bir gradyan ortaya çıkarır.



Şekil. Tane sınırı boyunca kimyasal potansiyel farklılığı.

İki tane arasında kuvvet farkı

$$K = -\frac{G_{II} - G_I}{\lambda} = -\frac{\Delta G}{\lambda} \qquad (4.30)$$

λ = Tane sınırı kalınlığı

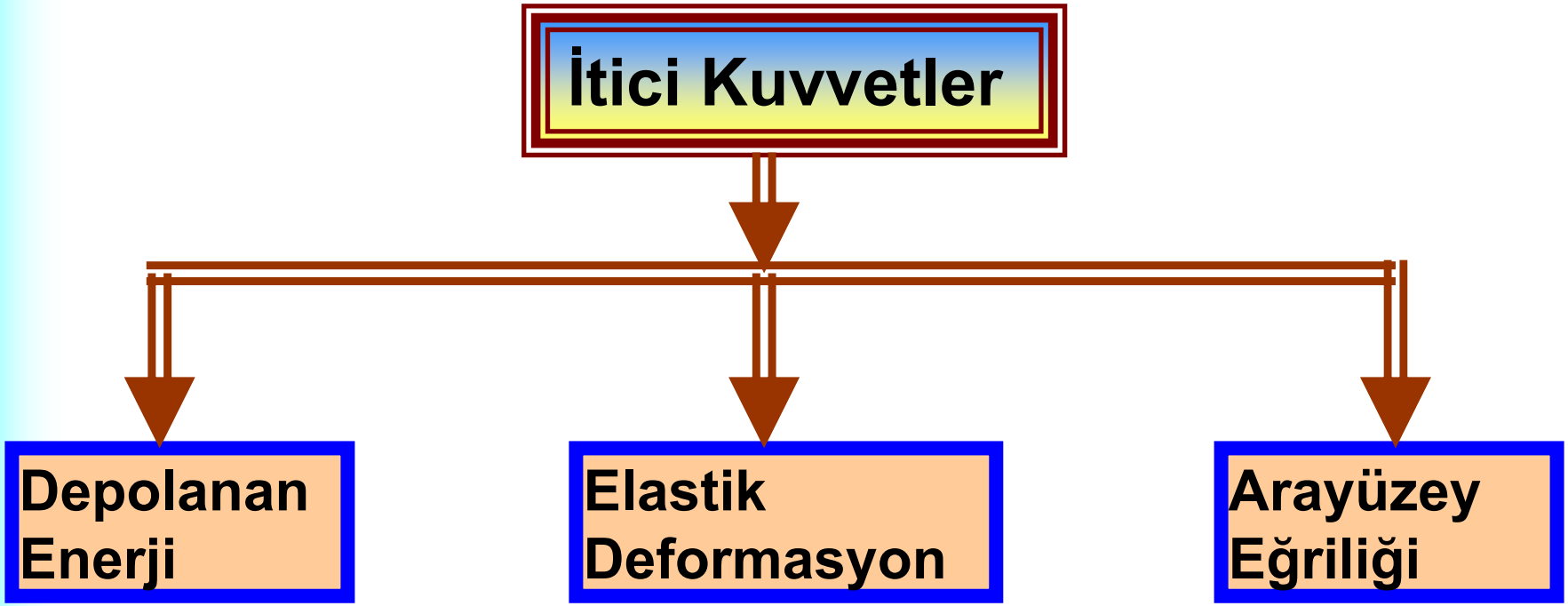
I tanesindeki atomlar II tanesine sıçrar, sınırın sola kayar.

v[tane sınırı] = -v[tane sınırı atomları]	(4.31)

v = BK olarak alınabilir.
B = atomların hareketliliği

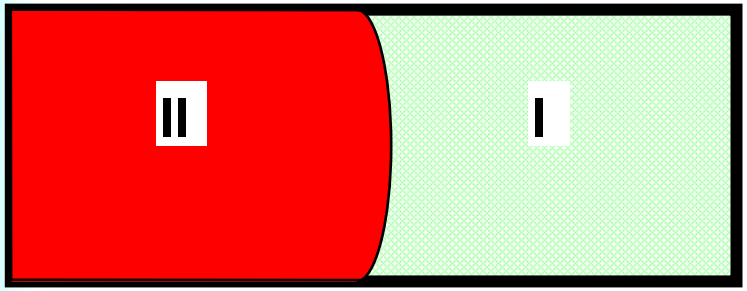
$\nu_{gb} = B \cdot \frac{\Delta G}{\lambda}$	(4.32)

Tane sınırı hareketi için



Depolanan Enerji

Soğuk deformasyona latise yüksek yoğunlukta hata sokar.



Şekil. Tavlanmış (I) ve soğuk olarak deforme edilmiş (II) taneler arasındaki sınır

Dislokasyonlar latisin enerjisini artırırlar.
İki tane arasında kimyasal potansiyel farklılığı;

$$\Delta G = \Delta\overline{E} + P\Delta\overline{V} - T\Delta\overline{S}$$

Pratiklik için hacim ve entropi terimleri ihmal edilir

$$\Delta G = \overline{E}_{II} - \overline{E}_{I}$$ olur

Tavlanmış tanede depolanan enerji = 0 olduğundan Tane sınırının hareket hızı,

$$\nu_{gb} = B \cdot \frac{E_s / A}{\lambda} \qquad (4.33)$$

A = Avagadro sayısı, E_s = II tanesinde mol başına depolanan enerji.

Elastik Deformasyon

Basit bir eksenel çekmede,

Hacim başına düşen enerji = $1/2(\sigma\varepsilon)$

Hook kanunu ile birlikte;

Enerji = $\sigma^2/(2E)$

E = Elastik modül

İki tane eksenel σ gerilmesine maruz kalırsa

İki tane de farklı E değerine sahip ($E_I \neq E_{II}$);

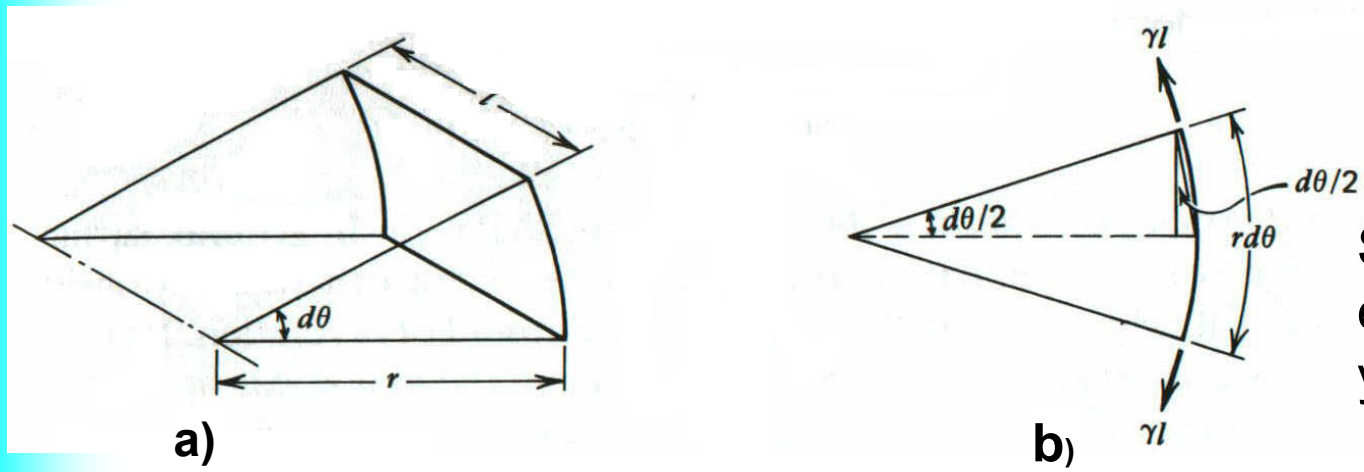
$$\nu_{gb} = \frac{B}{\lambda} \cdot \frac{\overline{V}\sigma^2}{2}\left[\frac{1}{E_{II}} - \frac{1}{E_I}\right] \qquad (4.34)$$

$\overline{V}$ = Atom başına hacim.

Arayüzey Eğriliği

Eğri yüzey düz hale gelmek için bir kuvvet uygular.
Yüzeyde etkin olan kuvvet: $\gamma \cdot \ell$dir.
Yatay Kuvvet Bileşeni = $\gamma\ell \cdot \sin(d\theta/2)$
Mekanik denge, yüzey kuvvetlerini dengelemek ister.
Konkav (iç bükey) taraftaki basınç konveks (dış bükey) taraftan büyük olmalı Basınç farklılığı = ΔP ise;

$$2 \cdot \gamma\ell \sin\left(\frac{d\theta}{2}\right) = \Delta P \cdot \ell \cdot r d\theta \qquad (4.31)$$



Şekil. Silindirik eğriliğe sahip bir yüzey elementi

Küçük $d\theta$ değerleri için $\sin(d\theta/2) \longrightarrow d\theta/2$ ve,
buradan $\Delta P = \gamma/r$

Elipsoid şeki11i bir malzemede iki temel eğrilik değeri (r_1 ve r_2),

$$\Delta P = \gamma\left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] \qquad (4.35)$$

r = kürenin yarıçapı ise, Küre için
$\Delta P = 2\,\gamma/r$ olur. Termodinamikte sabit sıcaklıkta

$$dG = \overline{V}dP \qquad (4.36)$$

$\overline{V}$ = Spesifik hacimdir.

Arayüzeyin iki tarafında spesifik hacim sabit ise,

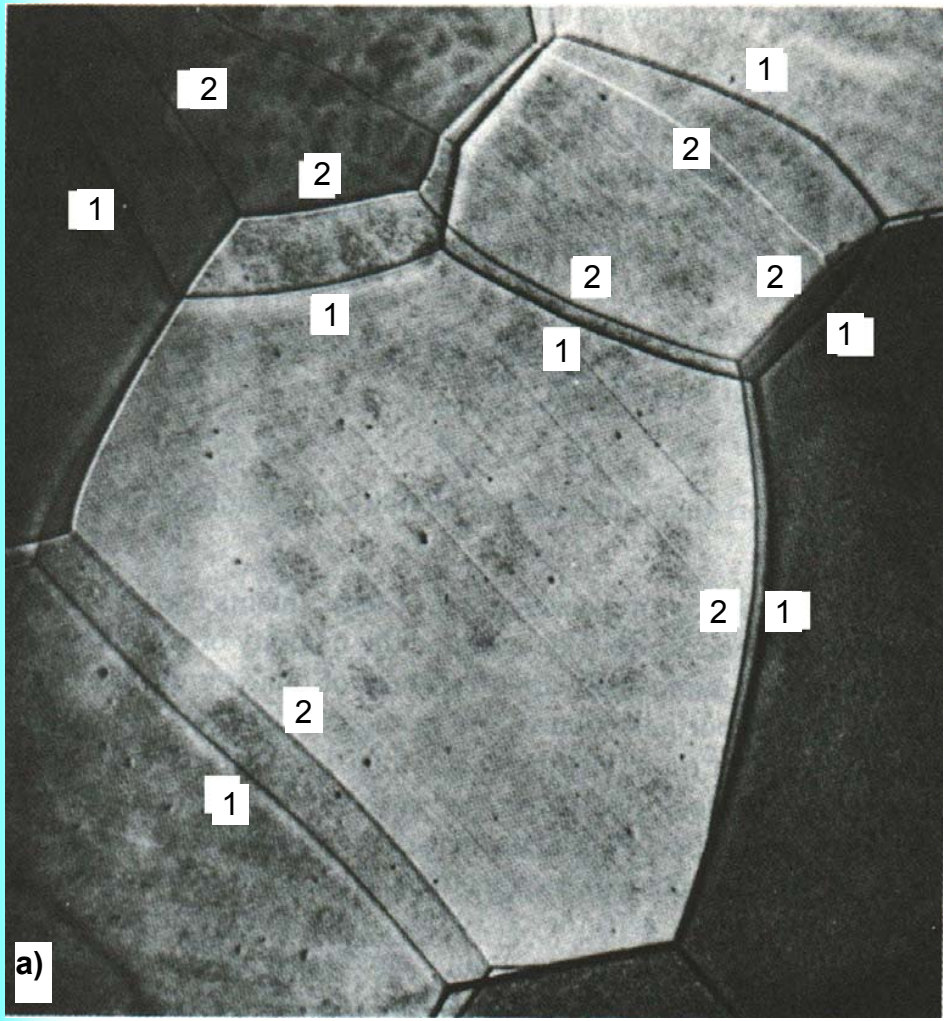
$$G^{I} - G^{II} = \overline{V}\left[P^{I} - P^{II}\right] = \overline{V}\Delta P \qquad (4.31)$$

Küresel bir tane sınırı için (4.36) ve (4.38) eşit1ik1erinin birleştirilmesi ile

$$G^{I} - G^{II} = \frac{\overline{V}2\gamma}{r} \qquad (4.31)$$

Sonuçlar ise:

1.Tane sınırının eğriliği büyüme için bir itici güç sağlar.
2.Atomlar konveks tarafa sınır konkav gider
3.Küçük taneler daha da küçü küçülür , Büyükler daha da büyür.



Şekil. Alüminyumda tane büyümesi. Sınırlar ısıl işlem sırasında 1 pozisyonundan 2 pozisyonuna doğru hareket etmişlerdir (Video model için tıkla-5).

Küresel bir yüzey için,

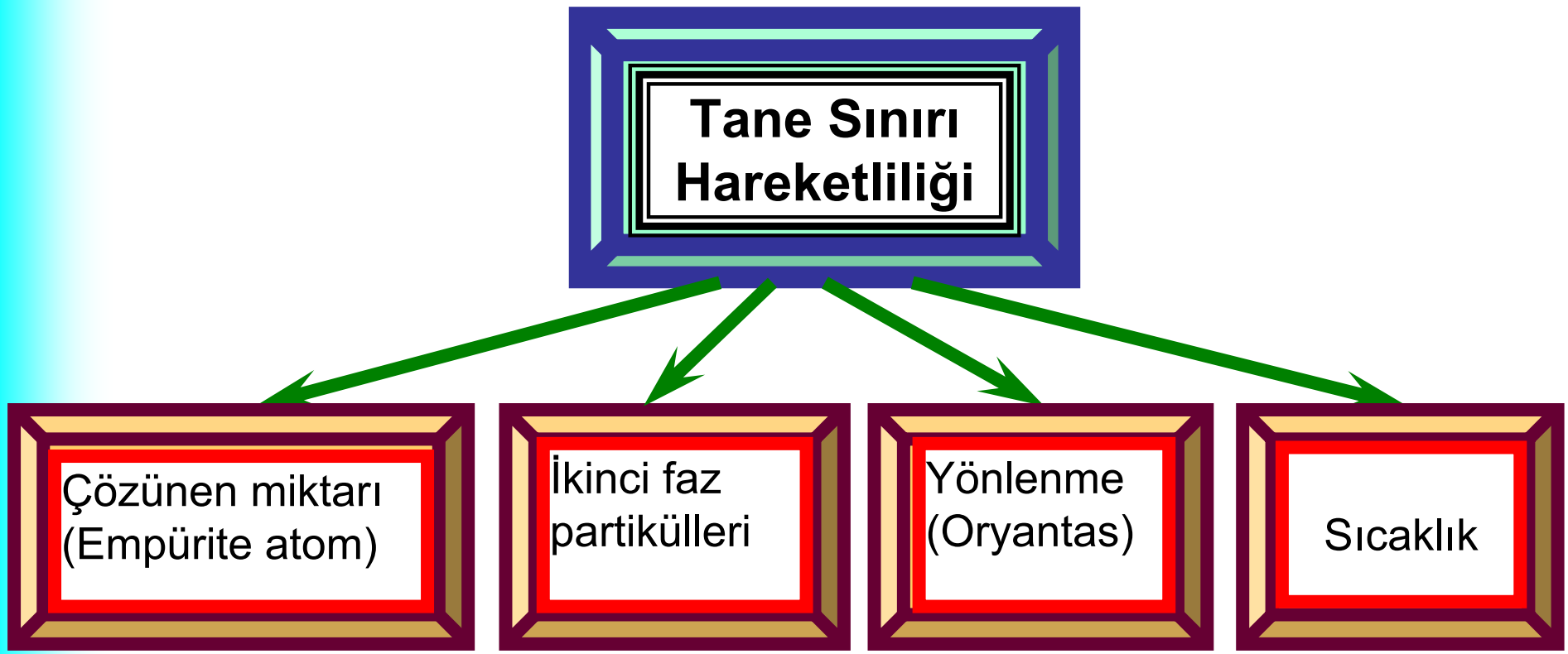
$$G(r) - G(\text{düz}) = \frac{2\overline{V}\gamma}{r} \qquad (4.40)$$

Taneler arasındaki potansiyel farkının da iki genel nedeni var:

1. Soğuk deformasyondan dolayı depolanan enerji farkı,
2. Eğriliğe sahip tane sınırları

Tane Sınırı Hareketliliği

Bu kısımda, tane sınırlarının hareketliliğini etkileyen dört ana faktörün irdelenmesi yapılacaktır.



Empürite Atomları

Pb içinde Sn 1 ppm den 60 ppm değerine çıkarsa, tane sınırı hızı 4 kat düşer.

Denemeler sabit itici güçlerde yapılır

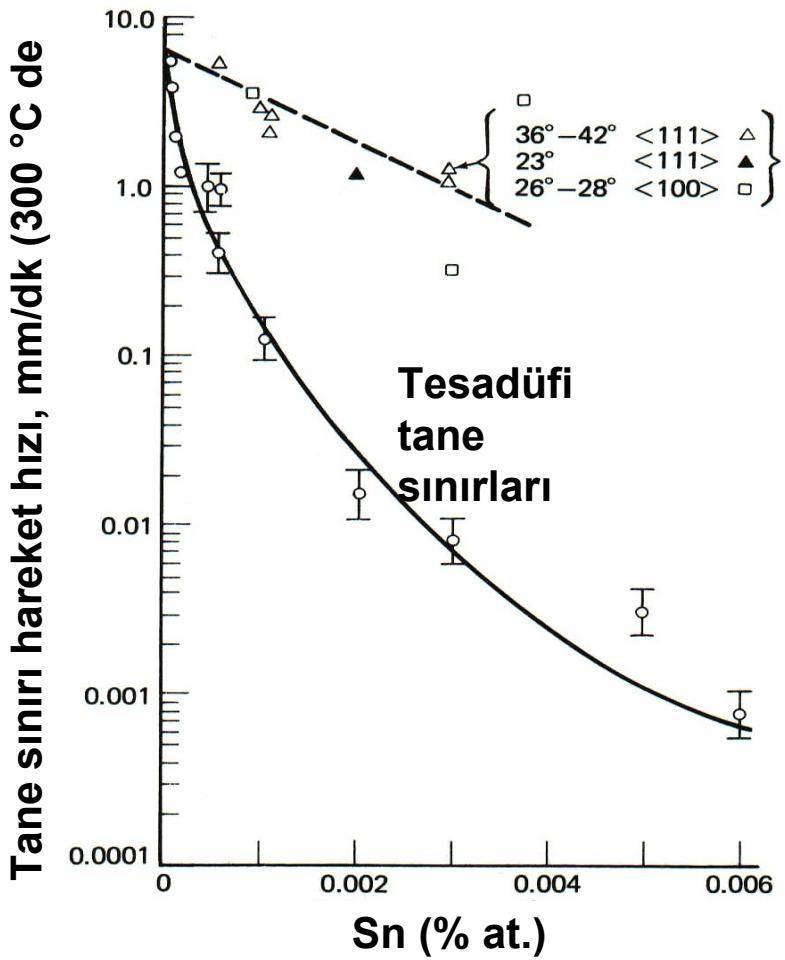
Anlamı:

Empürite miktarı 60 faktör oranında artış

Tane sınırı hareket hızında 10.000 faktör düşüş

Tane sınırı hareket ederken empürite atomlarını sürükler.

Empürite atomları atmosferi sınırı durdurur.



Şekil. Pb içinde Sn empürite miktarı tane sınırının hareketi ilişkisi.

İkinci Faz Partiküllerinin Varlığı

Hareket eden bir sınır ikinci bir faz partikülü ile karşı1aşır.
Partikül sınırı geriye doğru ters kuvvetle iter.
Oluşan deformasyon kuvveti;

$$G_{def.} = 2\pi r \cos\varphi \cdot \gamma \cos(\alpha - \varphi) \qquad (4.41)$$

φ açısına göre oluşan kuvveti maksimum olarak elde edebilmek için;

$$G_{def.}(mak.) = \pi r \gamma (1 + \cos\alpha) \qquad (4.42)$$

Böylece, α = Partikül-sınır açısı

Sıcaklık

Tane sınırı difüzyon katsayısı; $B \approx D_{gb} / kT$

Tane sınırı hareketliliği sıcaklığa şiddetli derecede bağımlı.

Sınır Boyunca Tanelerin Oryantasyonu

Oryantasyon uyumsuzluğu = 0 ise
Sınır difüzyon katsayısı düşer.

Normal Tane Büyümesi

Küre şekilli tane büyümesinin büyüme hızı;

$$\nu = B\left(\frac{\Delta F}{\lambda}\right)^m = \frac{D_B}{kT}\cdot\left(\frac{\overline{V}2\gamma/r}{\lambda}\right)^m \qquad (4.43)$$

Sabit sıcaklıklarda eşitlikteki terimler sabit.
Büyüme hızı eğrilik yarıçapı ile
$\nu = c/r^m$ şeklinde orantılı.
c = orantı sabiti.
Tane eğriliği tane çapı (D) ile orantılı;

$\nu = sbt\left(\frac{1}{D}\right)^m = \frac{dD}{dt}$	(4.44)

Eşitliğin integrasyonunun alınması ile,

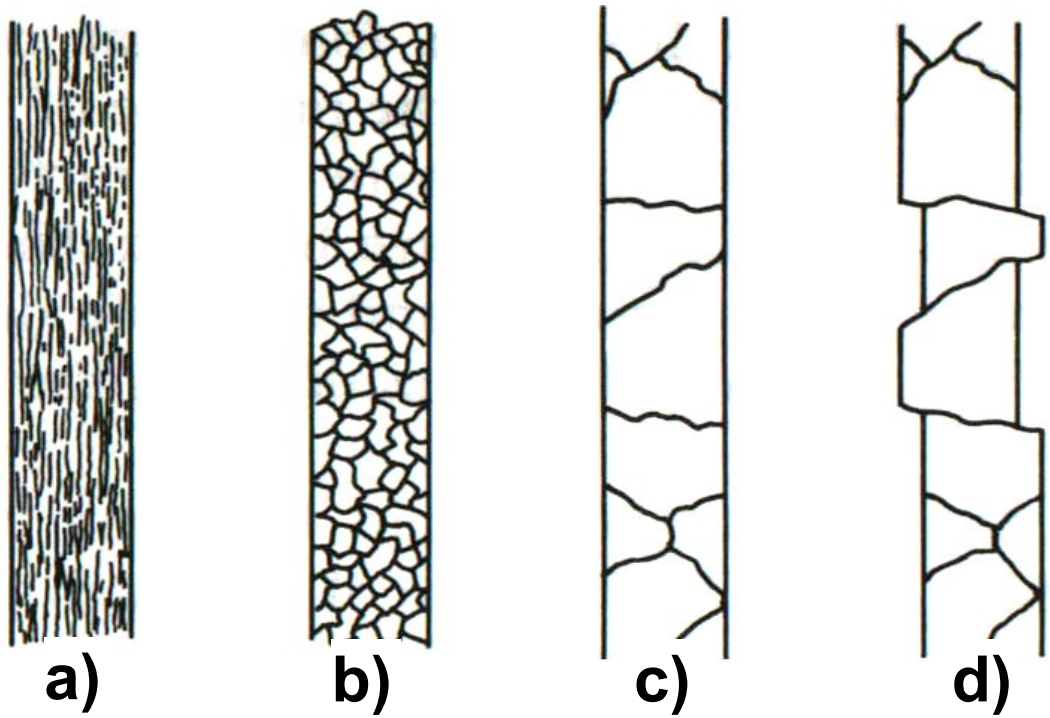
$D^{m+1} - D_0^{m+1} = kt$	(4.45)

k = sabit D_0 = Sıfır zamanda tane boyutu.
D_0 çok küçükse ihmal edilir.

$D = kt^n$ ve $n = \frac{1}{m+1}$	(4.42)

n değeri 1/2 den küçük
Çok saf metallerde ve yüksek sıcaklıklarda
n (=1/2) ve m = 1

Empürite veya ikinci element, ikinci faz ilavesi n değerini düşürür. W filaman tane büyümesi gösterir. İlave yok ise (saf W) çok hızlı tane büyümesi olur ve sürünme gözlenir. İkinci faz ilavesi n değerini düşürür, tane büyümesi yavaşlar



Şekil. Saf bir tungsten filamentin alternatif akımla ısıtılması ile mikroyapıda meydana gelen değişimler.

W örneğinde tungsten filamentin tane büyümesini engellemek için ThO_2 gibi sert refrakter maddeler ilave edilmekte.

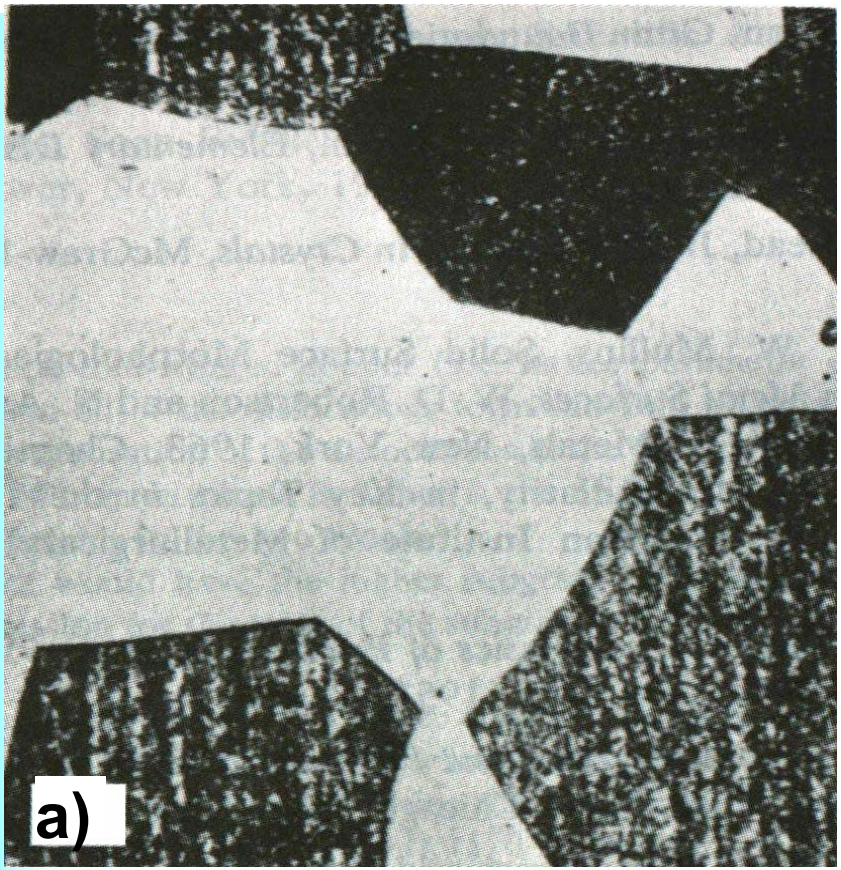
f hacim oranında ve r yarıçapında ikinci faz partikül ilavesinde;

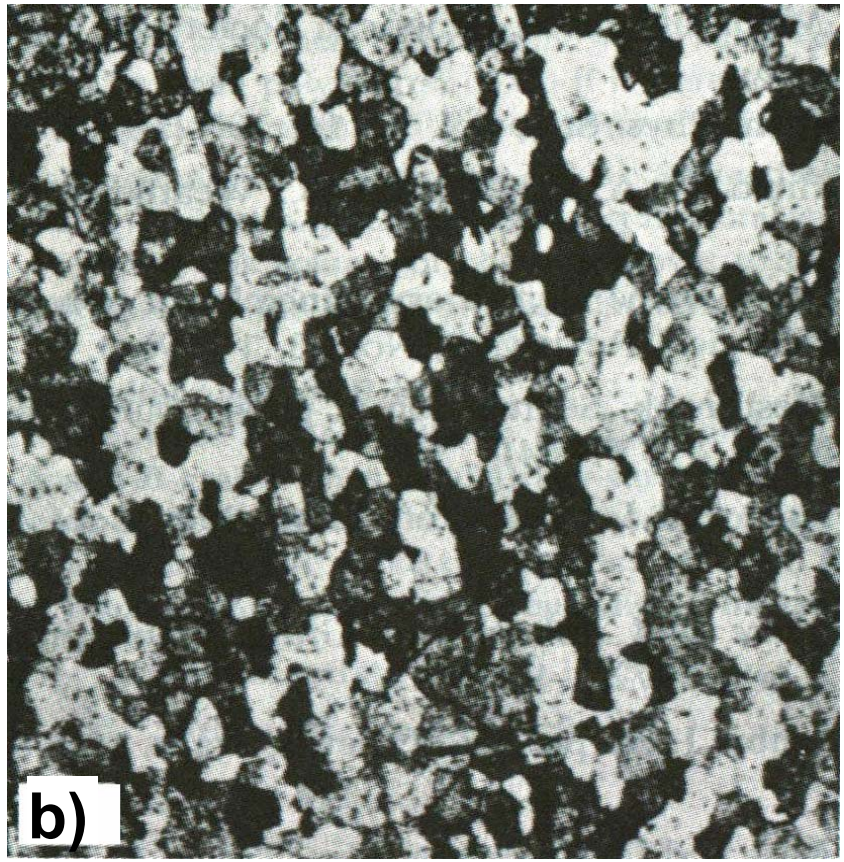
Partiküller tane sınırı hareketini zorlayarak birim alan başına bir kuvvet üretirler ve büyüme engellenir.
Kuvvet basınç kuvvetleri dengelediğinde tane büyümesi duracaktır

R yarıçapında küresel arayüzeyler bulunduğunda
Tane büyümesinin durması için gerekli eğrilik yarıçapı hesaplanabilir.

$$R = \frac{4r}{3f(1+\cos\alpha)}$$	(4.42)

f = Partikül hacim oranı, r = Partikül yarıçapı
α = Partikül tane sınırı açısı





a) Saf tungsten (x 100)

b) % 0.75 ThO_2 ilaveli tungsten (x 100)

Şekil. 2700 °C de 2 dakika tavlanan tungsten çubuklar.

Çok az bir miktar ThO2 ilavesi ile bile W tane büyümesinin nasıl önüne geçildiği Şekilden görülebilmektedir.