

# DİFÜZYON

## GENEL TANIMLAMA

Difüzyon, moleküllerin rast gele hareketinin meydana getirdiği, kendiliğinden vaki olan, yayılma-dağılma ya da madde hareketidir. Difüzyon, bir konsantrasyon gradieninden hareket eder, yani moleküller, yüksek konsantrasyonda buldukları bir bölgeden konsantrasyonlarının daha düşük olduğu bir bölgeye göç ederler.

En hızlı difüzyon gazlarda vaki olup bu, sıvılarda daha yavaş olur. Difüzyon katılarda da meydana gelebilir; bu, atomlara birbirlerinin etrafında hareket edip yer değiştirme olanağını sağlayan kristal kafesi kusurlarından hasıl olur. Bununla birlikte bunun oranı o denli küçüktür ki sıkı temas halinde iki katı cisimde yıllar sonra bile görünür bir karışmaya tanık olunmaz.

Difüzyon oranı, konsantrasyon gradieninin fonksiyonudur, İki alan arasında konsantrasyon farkı ne kadar büyük olursa, yüksek konsantrasyonlu alandan düşük konsantrasyonlusuna moleküller o kadar hızla yayılır (difüze olur).

Elektriksel ve magnetik alanlar gibi değişik tipte kuvvetlerin varlığı da molekül hareketlerini iyice etkileyebilir.

Difüzyon oranı ayrıca sıcaklığa da doğruca bağlıdır: sıcaklık arttıkça moleküller daha hızlı hareket ederler. Gazlarda bu oran molekül ağırlığıyla ters orantılıdır zira hafif moleküller ağırlara göre daha hızlı hareket ederler. Bu olayın büyük pratik önemi vardır şöyle ki U235 ve U238 izotoplarını ayırmada kullanılır.

Bütün bunları somut örneklerle açıklığa kavuşturalım.

İçi su dolu geniş bir kavanozun dibine bir iki bakır sülfatı (göztaş) kristali konup hiç karıştırmadan tam sükûnete terk edilecek olursa, göztaşının mavi renginin sıvı içinde yavaş yayıldığı gözlenir. Başlarda renk, kavanozun dibinde göztaş kristalleri etrafında yoğun olup birkaç hafta sonra suyun yüzünde hafif bir mavi renk görünür; bu renk, dibe doğru koyulaşarak gider. Sonunda (bu durumda birkaç yıl sonra) bir uniform (tekdüze) eriyik meydana gelir.

Bu deney, bir maddenin molekülleri bir başkasınıninkilerinin arasına tedricen yayılmasından ibaret doğada son derece yaygın bir süreci izah eder. Olay, moleküler *difüzyon* olarak bilinir: bakır iyonları suyun içinde difüze oldu diyoruz. Difüzyon, tüm gaz, sıvı ve katı cisimlerin moleküllerinin sürekli hareketinin bir sonucu, eriyiklerde yoğunluk intizamsızlıklarının yok olduğu nihaî süreçtir.

Sıvı ya da gaz akışkan ortamda karışma süreci akışkanları çalkalayarak büyük ölçüde hızlandırılır ve kendi hallerine bırakılmış olmaları durumunda yıllar sürecektir olan karışma birkaç saniye içinde vaki olur. Ancak, çalkalamanın (karıştırmanın) etkilerinin doğrudan difüzyon olayından dikkatle ayırt edilmesi gerekir. Çalkalama, aralarında büyük konsantrasyon farkının mevcut olabileceği sıvı bölümlerini bir araya getirmektedir. Böylece de bu tür bölümler arasında değiş (tokuş) çok daha hızlı olur. Birçok durumda, özellikle gazlarda, aralarında karışma, konsantrasyon her yanda uniform olana kadar sürer. Başka durumlarda da malzeme iki veya daha çok bölgeye (ya da faza) ayrılmış olarak kalır: bunların her birinde bileşenlerin göreceli konsantrasyonu uniform ise de bir fazdan öbürüne geçişte bu konsantrasyon değişir. İki faz arasındaki sınırdan bir veya daha fazla bileşenin geçmesi, eriyik veya buharlaşma veya kondansasyon olarak bilinir; ancak, her bir fazda uniform dağılımın tesis edildiği süreç, difüzyondur.

Gaz ve sıvıların katılar içine difüzyonu da gözlenir. Özellikle kaynakçılıkta büyük önemi olan hidrojen, azot... girdileri buna örnek olarak gösterilebilir. Süreç, tüm olarak ele alınan bir zar ya da perdeyle ilintili olduğunda, bir cismin bir taraftan öbürüne geçmesi mutlak olarak "osmoz", ya da "terleme" olarak bilinir ama zar malzemesinin içinde vaki olanlar doğrudan difüzyon olarak nitelenir.

Daha aşağıda, moleküler hareketten kaynaklanan adi difüzyonun

$$\frac{\delta p}{\delta t} = D \frac{\delta^2 p}{\delta x^2}$$

şeklinde bir parsiyel diferansiyel denkleme uygun olduğunu göreceğiz; burada p, yayılan (difüze olan) malzemenin yoğunluğudur. Bu münasebetin, bireysel moleküllerin rastgele hareketinin bir sonucu olduğu gösterilebilir.

## **DİFÜZYON KATSAYISI**

*Difüzyon katsayısı*, birim yüzey arasından İntikal eden malzeme miktarının, bu yüzeye dikey konsantrasyon gradienine oranıdır. Bu katsayı bilindiğinde, difüze olan bir sistem için konsantrasyonlar ve intikal oranları matematik analizle saptanabilir.

Difüzyonun en basit hali bir cismin, örneğin bir gazın, sükûnette olan, sistem üzerinde hiçbir dış kuvvetin etki yapmadığı bir homogen katı ortamın içine yayılması (difüze olması) dır. Buna, aşağıdaki deneylerin sonucu olarak bakacağız:

(I) Difüze olan cismin yoğunluğunun (yani birim hacim başına bu cismin kitlesinin) her yerde aynı olması halinde, hiçbir difüzyon vaki olmaz,

(II) Difüze olan cismin yoğunluğunun farklı noktalarda değişik olması halinde difüzyon, yüksek yoğunluklu noktadan düşük yoğunlukluya doğru vaki olacak ve yoğunluk her yerde aynı olana kadar durmayacaktır. Bunun sonucu olarak, herhangi bir nokta ve yönde, yayılan (difüze olan) cismin akış derecesi, bu nokta ve yönde, yoğunluk gradienine bağlı olacaktır. Bu itibarla *difüzyon katsayısı*, herhangi bir küçük kesit arasından birim alan başına akan toplam kitlenin, bu kesite dikey yönde mesafeyle yoğunluk azalma derecesinin oranı olarak tanımlanabilmektedir.

$x$  eksenine paralel bir sabit (aynı ölçüde kalan) difüzyon durumunda,  $p$  difüze olan cismin yoğunluğu ve  $q$  de birim sürede  $x$  eksenine dikey bir düzlemde bir

$$dp$$

birim alan arasından akan kitle ise, yoğunluk gradieni — ve  $q$  nün buna oranı,

$$dx$$

böylece, difüzyon katsayısı olur. Yukarda söylenmiş olanlardan bu oran, ortadaki gradien ve akış ne denli küçük olursa olsun, sınırlı kalır; ve her ölçüde bir ilk yaklaşıklık olarak, bahis konusu miktarlarda bunun sabit olduğunu varsaymak doğaldır. Bu itibarla difüzyon katsayısı  $D$  ise

$$q = -D( dp / dx ) \text{ olur.}$$

Ayrıca  $x$  ve  $x+dx$  mesafeleri arasında bir element içinde cisim miktarının artış derecesi, iki yüzün iç ve dışında akış derecelerinin farkına eşit olup hidrodinamikte olduğu gibi

$$dp/dt = \sim dq / dx \text{ olur.}$$

Bunun sonucu olarak da difüzyon denklemi bu durumda

$$\frac{\delta p}{\delta t} = -\frac{\delta}{\delta x} ( D \frac{\delta p}{\delta x} )$$

şeklini alır ki bu da ısının kondüksiyonunu, elektrik akışı ve sair fiziksel olayları temsil eden denklemlerin eşidir. Üç boyutta difüzyon için aynı şekilde

$$\frac{\delta p}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} (D \frac{\delta p}{\delta x}) + \frac{\delta}{\delta y} (D \frac{\delta p}{\delta y}) + \frac{\delta}{\delta z} (D \frac{\delta p}{\delta z}) \quad \text{olur.}$$

Böyle bir denklemin çözümü genellikle sonsuz seriler (Fourier serileri, küresel armonikler vb.) içinde genişleme terimleriyle ifade edilebilir.

## DİFÜZYON KATSAYILARININ ÖLÇÜLMESİ

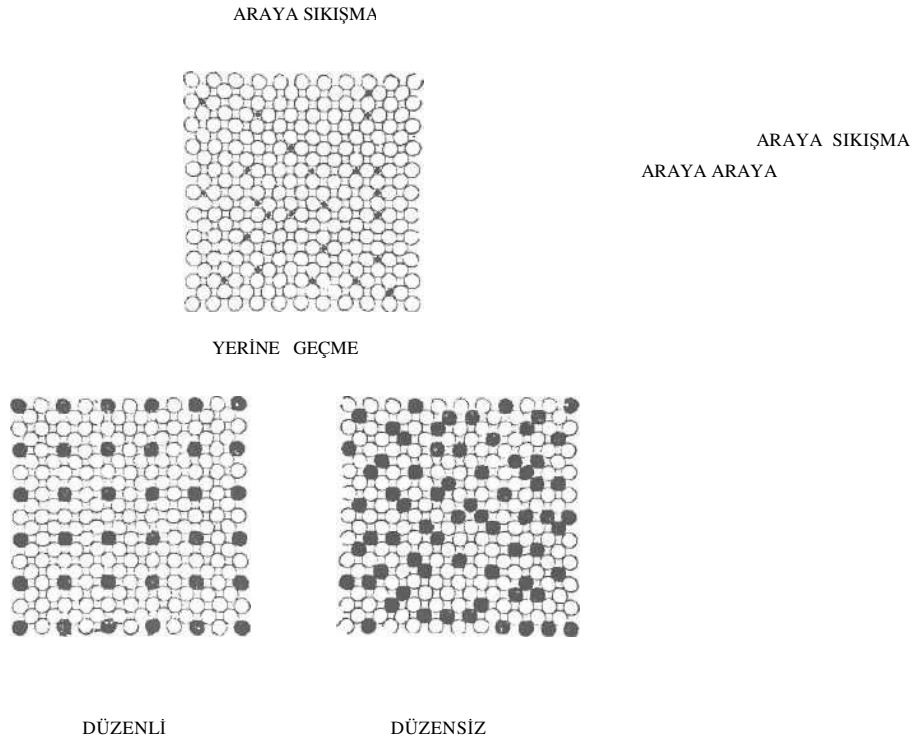
Gerçekten difüzyon konusu, çok sayıda değişik olay takımlarını (sıvılar içinde difüzyon, mesamattı -gözenekli- katı cisimler arasında gazların difüzyonu...) kapsar. Nicel olarak difüzyon katsayıları  $10^5 \text{ cm}^2/\text{sn}$  (nötronlar) den fazla  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sn}$  (metaller içinde atomlar) den azma kadar geniş sınırlar içinde değişir. Bu farklılığa tekabül etmek üzere de difüzyonun her ölçümü kendine özgü sorun ve ilişkiler arz edip kendi özel tekniklerini gerektirir. Örneğin, sıvılar içinde difüzyonun ölçülmesinde, konveksiyon çok rahatsızlık verici bir olayken katılarda başlıca sorun, makul süre periyotları içinde etkinin çok ufak oluşudur. Konsantrasyon değişmelerinin ölçüldüğü analitik yöntemler de çok sayıda mevcuttur. Nötronların konsantrasyonu, bunların, detektör olarak kullanılan ince metal yapraklarında hasıl ettikleri radyoaktiviteden saptanır. Gazlar ya da eriyikler içinde konsantrasyon kimyasal analiz, refraktometre, polarimetre veya kitle spektrometresi yardımıyla bulunabilir. ince metal dilimlerinde konsantrasyon X-ışın difraksiyonu ile spektrografik olarak, radyoaktif endikatörler yardımıyla ya da kimyasal analizle saptanabilir.

## TAVLAMA YÖNTEMLERİ VE DİFÜZYON

Metal ve alaşımların karakteristik ve faydalı yanlarından biri, dış görünüm ya da ölçülerde hissedilir bir değişme olmadan iç yapılarında değişikliğe gidebilme kabiliyetleridir. Çeliğin ısıtma işlemi bu olgunun en iyi bilinen örneği olmakla birlikte başka katı hal reaksiyonları da herhangi bir metalde vaki olabilir. Bu özel reaksiyonlar konusuna girmeden, ısıtmanın tek başına metalik yapı ve niteliklerde belirli değişmeler hasıl ettiğini dikkat nazara alalım. Bu paragrafın başındaki "tavlama" sözcüğü bu anlamda kullanılacaktır. Örneğin, döküm yönteminden geriye kalan kimyasal bileşimde uniformluk (tekdüzelik) yokluğu, bir homogenleştirme tavlamaıyla giderilebilir. Farklı bir denge yokluğu koşulu tipi de soğuk çekme dokusudur. Bu tip dokuyu ısıtma, kendine gelme, alt tane oluşması ve rekristalizasyonun olaylarını meydana getirir.'

Tavlama süreçlerinin vaki olduğu esas mekanizma, alaşım içinde atomların difüzyonudur. Difüzyon olgusuyla sık karşılaşılır: bir katı eriyikin oluşması sırasında

dengeyi korumak için gerekli değişmeler, yüzey sertleştirme amacıyla alçak karbonlu çeliğin yüzeyine karbon eklenmesi (semantasyon) gibi olgular, hep bu difüzyonla ilgilidir. Bu konuda daha başka örnekler vereceğiz.



Şek. 44.- Katı eriyikin oluşma şekilleri

Bir katı eriyik oluşturmak üzere bir metalin bir diğeri içinde eriyebilmesi için atomlarının, kendilerine öbür metalin kristal kafesi içinde herhangi bir türlü

**NOT:** Bunların ayrıntıları için bkz. Burhan Oğuz. - Karbonlu ve alaşımlı çeliklerin kaynağı Metalürji ve uygulama. OERUKON yay, 2. baskı, İst. 1987.

uygun yer bulması gerekir. Bu da ya "yerine geçme", ya da "araya sıkışma" şekilli katı eriyik (şek.44) oluşmasıyla vaki olur.\*

Bütün bunların ışığında difüzyonun nedenleri kolaylıkla anlaşılır; bu, basitçe, bir katı cisim içinde atomların dokuda bir pozisyonundan komşu pozisyona sürekli atlamasından ibarettir. Atlamanın mekanizması konumuzun dışında kalmakla birlikte biz burada atomik atlamaların geniş Ölçüde difüzyon olayıyla ilintisini ele alacağız.

Saf bir metalde, atomların tümünün aynı olması itibariyle, herhangi bir difüzyon varlığını saptamak güçtür. Bununla birlikte, bazı atomların bahis konusu metalin radyoaktif izotopu olması itibariyle atomların kendi aralarında difüze oldukları *kendi-difüzyon* derecesini ölçmek mümkün olmaktadır.

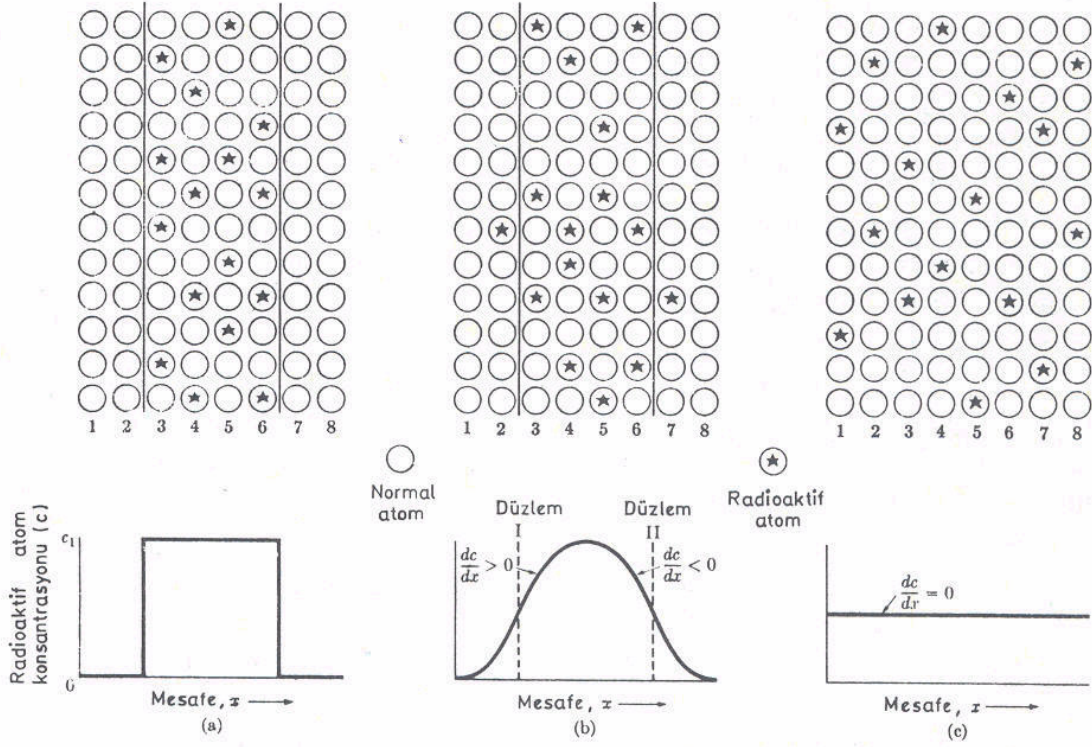
Şek.45, merkezde bir uniform (tekdüze) *a* radyoaktif atomlar konsantrasyonu içeren bir merkez bölgesiyle sadece normal atomlar içeren iki komşu bölge arasında kendi-difüzyonun bir şematik temsilidir. Normal ve radyoaktif atomların difüzyon davranışının aynı olduğu bilinir. Aşağıda irdeleneceğimiz mekanizmalarla, her atom, şek.45a'da gösterildiği gibi, kendi pozisyonundan komşu pozisyonların birine atlamak eğiliminde olacaktır. Şek.45b'de gösterilen atomik dağılım, atom başına ortalama bir atlamadan sonra var olabilecektir. Örneğin, radyoaktif atomlara gelince, başlarda her sütunda bunlarda dörder atom mevcuttu ve her atom yukarı, aşağı, sola ve sağa atlamak olanağına sahipti. Rast gele atlamanın sütun 4 ve 5'de radyoaktif atom sayısını değiştirmeyeceğini tahkik etmek güç değildir. Bununla birlikte, bir radyoaktif atom sütun 3'ü terk edip sütun 2'ye girecek, ve benzer şekilde de bir atom sütun 6'yı terk edip sütun 7 ye girecektir. Şek.45b deki konsantrasyon eğrisi, radyoaktif atomların numune içinde bu yayılışını kaydetmek için uygun bir yöntemdir. Daha ileri atlamalarla atomlar, sonunda bir tekdüze atom dağılımı elde edilene kadar (şek.45e) yayılmaya devam eder. Her ne kadar atomlar yine sağa sola atlamayı sürdürürlerse de konsantrasyon eğrisi değişmeden kalır ve bundan böyle konsantrasyon eğrisinde bir değişme olarak difüzyonu gözlemek artık mümkün olmaz.

Büyük önemi dolayısıyla konuya biraz daha açıklık getireceğiz. Dönelim şek.44'e. "Araya sıkışma" h katı eriyikler sadece, ilâve element atomlarının ana metalinkilerinin boyutlarına göre çok küçük olup ana metalin kristal şebekesinde ara boşluklara sığabilmeleri halinde oluşabilir. Bu sadece katılma sırasında vaki olmakla kalmayıp birçok durumda ana metal *kanlattıktan sonra* da meydana

---

Bkz. aynı kitap, s.12-14

gelebilir (sesmantasyon). Keza azot da katı çelik içinde "araya sıkışır" (nitürleme). Hidrojen girdisinin olumsuz etkisini de anımsayalım.

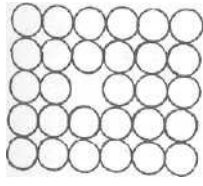


**Şek. 45.- Metallerde kendi-difüzyon süreci: Atomik dağılıma (üstte) ve difüzyon süreci içinde üç aşama için konsantrasyon eğrileri (altta), (a) Difüzyondan önce koşul, (b) Kısa (atom başına bir sıçrama) difüzyondan sonra koşul, (c) Uzamış difüzyonla varılan tekdüze koşul.**

"Yerine geçme"li bir katı eriyikte ana metalin atomlarının, kristal şebekesi içinde, yerini ilâve metal atomları alır. Bu yerine geçme ya "düzenli", ya da "düzensiz" olur (şek.44). Düzensiz katı eriyikte yerine geçme keyfiyeti tamamen gelişigüzel olur şöyle ki ilâve metal atomlarının konsantrasyonu tek bir kristal dokusu içinde büyük ölçüde değişebilir. Gerçekten, bu tipten bir katı eriyik sıvı halden itibaren kristalleştiğinde, dendritin çekirdeği, daha yüksek ergime noktalı metalin atomlarından daha çok miktarda içermeye eğilimindedir; oysa ki kristalin dış bölgelerinde, buna karşılık, daha düşük ergime noktalı atomlar çoğunlukta olacaktır. Bununla birlikte, böylece doğal olarak "çekirdekleşmiş" kristal içinde, bu kristal teşekkül ettikten sonra, difüzyon meydana gelecek, bu difüzyon her tür atomun tekdüze dağılımını hasıl etmeye meyledecektir. Difüzyon sadece, göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda hissedilebilir mertebede olur ve bu nedenle hızlı soğutulmuş bir alaşım ciddi şekilde çekirdekleşmiş olur; yavaş soğumuş olanında bu çekirdekleşme hafiftir. Uzatılmış tavlama çekirdekleşmeyi, difüzyona olanak sağlayıp bir tekdüze katı eriyik hasıl etme suretiyle tamamen yok eder.

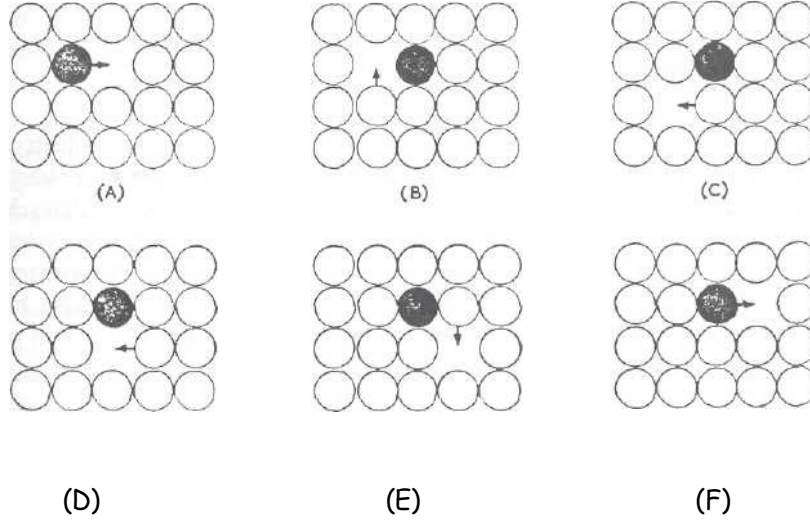
Araya sıkışmalı bir katı eriyikte difüzyon kolaylıkla vaki olur zira ilâve metal atomları küçük olduklarından ana metalin kristal şebekesi arasında kolaylıkla hareket edebilir; oysa ki yerine geçmeli katı eriyiklerde difüzyon mekanizması hâlâ tartışmalı bir konu olarak kalmaktadır. Kristallerde, kaymayı kolaylaştıran dislokasyonlar hasıl eden kusurlar

bulunabilir. Aynı şekilde bir metal kristalinde "boş mahaller" adı verilen bölgelerin varlığı ileri sürülmüştür. Bunlar, kristal ağı içinde bir atom tarafından işgal edilmemiş yerlerdir (şek.46).



Ana metal atomlarıyla ilâve metalinkiler arasında daima bazı boyut farkı bulunduğundan, bir ilâve metal atomunun varlığı ana metal şebekesinde belli bir distorsiyon meydana getirecektir. Bu distorsiyon, şek.47a da gösterildiği gibi, bir ilâve metal atomunun bir boş mahalle iştirakiyle asgariye iner. Boş mahal-ilâve metal atomu çifti, şek. 47 B-F de görüldüğü gibi kristal

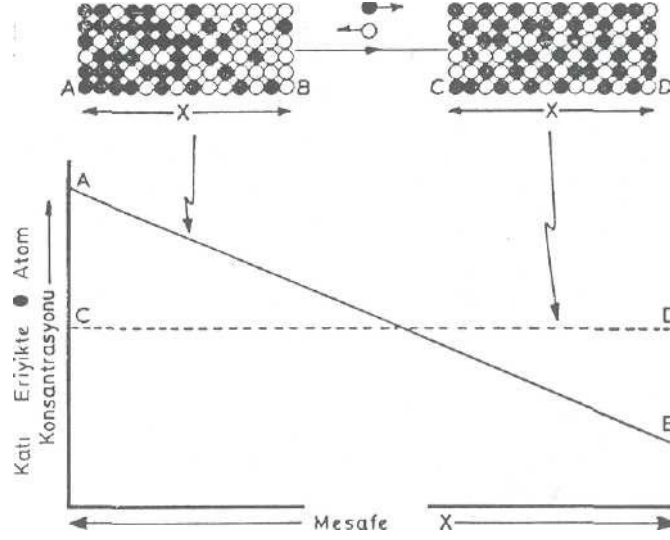
Şek. 46.- Bir kristal şebekesinde "Boş mahal"



Şek. 47.- Bir boş mahalle iştirak etmiş bir ilâve metal atomunun difüzyonu

içinde katlar arasında kolaylıkla göç eder. Difüzyon derecesi bir ölçüde boş mahal sayısına bağlı olmakla birlikte aynı zamanda eriten metalin dokusu içinde eriyen (ilâve metal) atomların konsantrasyon gradienine de bağlıdır.(Şek.48)





Şek. 48.- AB, başlardaki konsantrasyon gradieni olup CD, difüzyonun bu süre içinde vak olduğu uzun bir zaman sonra konsantrasyon gradienidir.

## BİRİNCİ FICK KANUNU

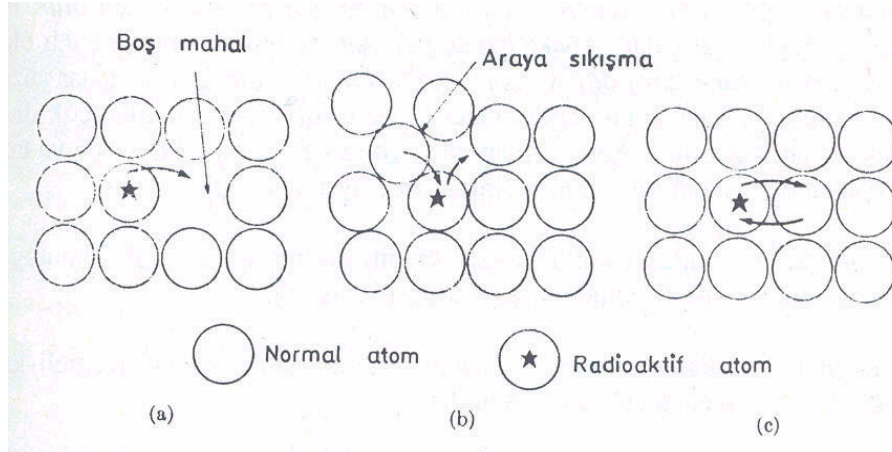
Şek.45'den  $dc/dx$  konsantrasyon gradieninin (gözlenebilir) bir difüzyonun vaki olup olmadığını saptadığı görülmüştü. Böylece  $dc/dx=0$  (Şek.45c) olduğunda difüzyon vaki olmaz. Bununla birlikte,  $dc/dx$  in pozitif ( $dc/dx>0$ ) olduğu Şek.45b de I düzlemi arasından negatif  $x$  yönünde bir açık radyoaktif atom akışı vaki olup  $dc/dx$  in negatif olduğu yerde de açık akış pozitif\* yönündedir. Konsantrasyon gradieni ile difüzyon yoluyla naklolunan malzeme miktarı arasındaki ilişki, birinci Fick kanunu tarafından verilir:

$$dm = -D \frac{dc}{dx} A dt \quad \text{veya} \quad \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} A$$

Burada  $dm$ , difüzyon yönüne dikey bir düzlem arasından geçen metal gramı sayısı;  $D$ , değeri ele alınan metal ve daha ilerde zikredilecek sair faktörlere bağlı olan difüzyon katsayısı;  $A$ , difüzyonun arasından vaki olduğu düzlemin alanı (cm<sup>2</sup>) ve  $dt$  de difüzyonun vaki olduğu süre (sn) dir.  $x$  in birimi cm,  $c$  ninki de gr/cm dir.

Bu birinci Fick kanununun anlamı,  $dm$  elementer kitlenin pozitif  $x$  ler yönünde difüzyon hızının, yörüngesi boyunca  $dcdx$  konsantrasyon gradieni ile orantılı olduğudur.

Difüzyonun tabiatının bu kısa betimlenmesinden sonra akla bir atomun kristal şebekesi içinde neden sağa sola atladığı sorusu gelmektedir. Isıl enerjinin bir sonucu olarak bütün atomlar sürekli olarak şebeke içinde kendi denge pozisyonları etrafında titreşmekte olup titreşim amplitüdü sıcaklıkla artmaktadır.



Şek. 49.- Metaller içinde kendi-difüzyon için mümkün tertipler, (a) Boş mahal tertibi, (b) Araya sıkışma tertibi, (c) Atomların aralarında yer değiştirme tertibi.

Bu ısıl titreşimlere bağlı enerji, uygun koşullar altında bir atomun kendi şebeke pozisyonundan atlamasını sağlamaya yeterli olmaktadır. Sıcaklık, hiç kuşkusuz, atlamının vaki olup olmamasının saptanmasında bir önemli faktör olmakla birlikte bir başka faktör de bir atomun, atlama fiili sırasında karşılaştığı engeldir, örneğin mükemmel bir kristal şebekesi içinde bir atom, difüzyona az çok aşılmaz engellerle karşılaşır. Atomik bağ (kohezyon) kuvvetleri her atomu, şebeke içinde kendi öz pozisyonu içinde tutmaya meyleder, ancak sıkıca paketlenmiş komşu atomlar arasında fiziksel sıkışma sorunu, difüzyona engeli daha da artıracaktır. Bu itibarla şebekenin bir kusursuz bölgesinde (şek.49c) iki atomun aralarında doğrudan yer değiştirmelerinin vaki olmadığına inanılır. Buna karşılık difüzyon, enerji engelini aşarak olduğu tertipleri kullanarak, şebeke kusurları arasından vaki olur.

Bir metal içinde ortalama boşluğun sınırlı bir ömrü vardır şöyle ki bu boşluklar yüzeylerde, tane sınırlarında ve dislokasyonlar gibi uygun iç pozisyonlarda sürekli olarak yaratılıp tahrip olurlar.

Metallerde kendi-difüzyonun az çok her zaman boşluk mekanizmasıyla vaki olduğuna inanılırsa da bazı durumlarda araya sıkışmanın da kısmen ya da tamamen bahis konusu olması mümkündür. Bu durumda (şek.49 b) atlama süreci ve araya sıkışma keyfiyetinin ömrü, boşluklarda olduğu gibidir.

*Hacim difüzyonu* adı verilen kristal ağı içinde difüzyona ek olarak *tane sınırı* ve *yüzey* difüzyonlarını da etüt etmek mümkündür. Adi tane sınırları, kristal dokusunda ciddi kusurların bulunduğu bölgeler olup bu nedenle *difüzyon, buralarda, doğruca tane içinde vaki olandan milyon kez daha hızlı olur*. Bir metalin yüzeyinde atomlar, şebeke içinde belli bir pozisyona zayıfça bağlı olup *yüzey difüzyonu tane sınırı difüzyonundan bile daha hızlıdır*. Her ne kadar yüzey ve tane sınırı difüzyonunun *özgül* derecesi hacim difüzyonunkinden çok daha yüksek ise de, bunların doğruca toplam difüzyon sürecine iştiraki, yüzey ve tane sınır bölgelerinde atom sayısının az olması nedeniyle genellikle az olur.

Radyoaktif atomların kullanılması, saf melallerde olduğu gibi, homogen alaşımlarda da kendi-difüzyonun saptanmasına olanak sağlar.

Birinci Fick kanunu, araya sıkışmak olduğu kadar yerine geçmeli katı eriyiklerde difüzyonun nicel yanını betimler.

## İKİNCİ FICK KANUNU

Birinci Fick kanunu, örneğin çeliğin yüzeyine karbon difüzyonu gibi bazı sorunlara uygulanmaya müsait bir şekil değildir. Sonsuz küçük bir hacimde net atom kazancını dikkate alan bir türev alma yoluyla ikinci Fick kanunu elde edilir;

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left( D \frac{\delta c}{\delta x} \right)$$

Denklemin bu şekli  $D$  nin konsantrasyonla değişmesini hesaba katar. Bununla birlikte uygulanması hayli zor olup bu nedenle  $D$  yi sabit farz etmek suretiyle bir basitleştirmeye gidilir. Böylece de denklem

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad \text{olur.}$$

Bu İkinci Fick kanununun ise anlamı, zamanın fonksiyonu olarak konsantrasyon değişmesinin,  $x$  ler yönünde konsantrasyon değişme hızıyla orantılı olduğudur.

Bu İkinci kanun, aşağıdaki uygulama alanına sahiptir.

## ÇELİĞİN KARBÜLENMESİ (SEMANTASYON)

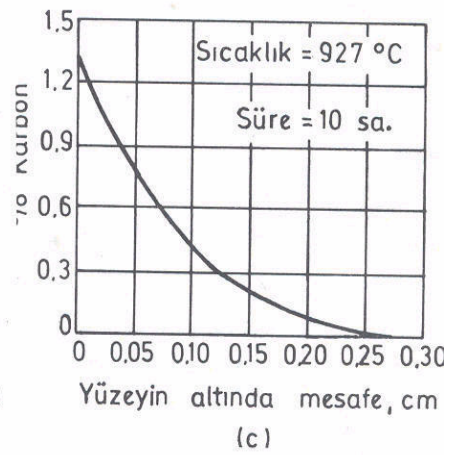
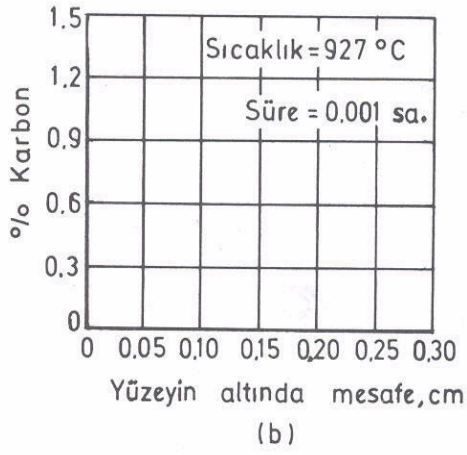
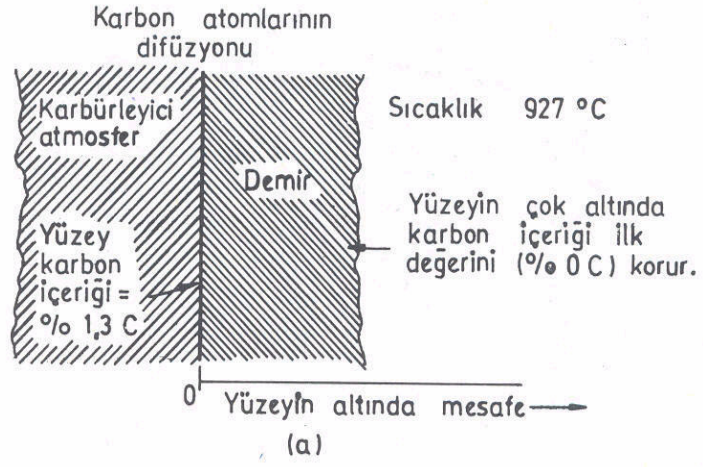
Birçok metalürjik sürecin vaki olma derecesi difüzyon tarafından tayin edildiğine göre bu süreçlerin uygun kontrolü çoğu kez güvenilir nicel difüzyon verilerinin elde bulunmasını gerektirir. Pratik olarak difüzyon denkleminin bir tam çözümünü elde etmenin mümkün olamaması karşısında, değişik basitleştirici varsayımları kabul etmek gerekir. Bunların cinsi, araya sıkışmak difüzyon yoluyla bir demir levhanın karbürlenmesi örneğinde görülebilir. Kolaylık olarak adi yüzde ağırlık konsantrasyonları kullanılacaktır. Şek.50, bir alçak karbonlu (burada karbonsuz demir) malzemenin birkaç saat süreyle yüksek sıcaklıkla, doğal gaz gibi metala karbon verebilecek bir atmosferle temas halinde bulunması halinde karbürlenme sürecini göstermektedir. Başlangıçta demir levhanın karbon içeriği yüzeyden bütün mesafelerde sıfır olmakla birlikte karbon atomlarının demirin yüzeyinde eriyik haline geldiklerinden bunlar, levhanın içine doğru difüze olmakta serbesttirler. 927°C da demir içinde eriyik halde karbonun maksimum  $d$  konsantrasyonu, demir-karbon diyagramından okunabilirse de bu, % 1,3 civarındadır. Karbürlayici atmosfer bu karbon konsantrasyonunu az çok hemen *yüzeyde* gerçekleştirebilir şöyle ki karbürlenmenin başlangıcından hemen sonra karbon nüfuziyet eğrisi şek.50b deki gibi olur.

Genel sorun, şek.50c de olduğu gibi, bu durumda 927°C olan belli bir sıcaklıkta saatler boyunca karbürlenmekle hasıl olan nüfuziyet eğrisini önceden görebilmektir, ikinci Fick denklemini konsantrasyonu süre ve mesafeye bağladığına göre, bu denklemin, istenilen eğrinin elde edilmesinde kullanılması beklenebilir.

Bu durumda uygun çözümün

$$C - C_0 = (C_1 - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

olduğu ispatlanabilir. Burada  $C$ ,  $t$  saniye süreyle difüzyonun vaki olmasından sonra, yüzeyin altında  $x$  cm mesafe karbon konsantrasyonu;  $C_1$ , yüzey konsantrasyonu ve  $C_0$  da çelik levhada başlangıç karbon konsantrasyonu (bu örnekte  $C_0 = 0$ ) dır;  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}(y)$ ,  $y = x/2\sqrt{Dt}$  değişkeninin bir fonksiyonu olup logaritma ya da trigonometrik fonksiyonlar gibi matematik tablolar halinde elde edilebilir. Erf ( $y$ ) in bazı değerleri Tablo I de verilmiştir. 927°C da, eriyik içinde difüze olan karbon için  $D$  katsayısı, yaklaşık  $1,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sn}$  dir.



Şek. 50.- Karbürleme sırasında karbonun demir içinde difüzyonu. (a) Bir demir levhanın karbürlenmesinde kullanılan sürecin şematik gösterilişi. (b) Karbürleme sürecinin başlangıcına yakın karbon nüfuziyet eğrisi ve (c) bunun 10 saat sonraki şekli.

Tablo L- Bazı y değerleri için erf (y) Gauss hata fonksiyonunun değerleri

Y	erf (y)	y	erf (y)
0	0,000	0,8	0,742
0,1	0,112	0,9	0,797
0,2	0,223	1,0	0,843
0,3	0,329	1,2	0,910
0,4	0,428	1,4	0,952
0,5	0,521	1,6	0,976
0,6	0,601	1,8	0,995
0,7	0,678	2,4	0,999

$C = 0$  olunca yukardaki denklem

$$C = C_1 [1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})]$$

şekline iner.

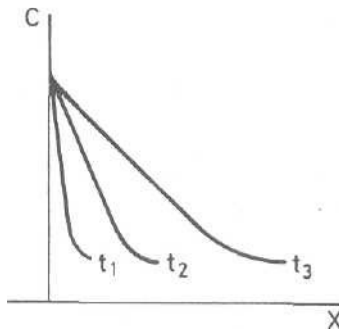
Bu denklem kullanılarak, on saatlik bir semantasyon işlemiyle hasıl olacak karbon nüfuziyeti eğrisini saptamak kolay olur.  $t$  süresi bu takdirde  $10 \times 60 \times 60 = 3,6 \times 10^4$  sn olup  $y = x/2\sqrt{Dt}$  büyüklüğü de

$$y = \frac{x}{2\sqrt{1,5 \times 3,6 \times 10^{-3}}} = 6,8x$$

Tablo II.- Şek. 50c deki eğrinin çizilebilmesi için hesap özeti

Yüzey altında x mesafesi,cm	$y=x/2\sqrt{Dt}$ =6,8 x	erf (y)	1-erf (y)	Karbon konsantrasyonu C= 1,3 [1 – erf (y)]
0,00	0,000	0,000	1,000	1,30
0,04	0,272	0,300	0,700	0,91
0,08	0,544	0,558	0,442	0,57
0,12	0,816	0,752	0,248	0,32
0,16	1,088	0,876	0,124	0,16
0,20	1,360	0,946	0,054	0,07
0,24	1,632	0,979	0,021	0,03
0,28	1,904	0,993	0,007	0,01
0,32	2,176	0,998	0,002	0,00

levhanın yüzeyi altında 0,04 cm aralarla  $C$  nin değerini hesabetmekte kullanılan aşamalar Tablo H'de özetlenmiştir. Bu sonuçların grafik hale getirilmesiyle yüzey altında mesafeye göre karbon konsantrasyonu eğrisi (Şek.50e) elde edilir. Genel olarak  $C$  konsantrasyonunun  $t$  süresi ve kat edilen  $x$  mesafesinin fonksiyonu olarak değişmesi Şek.51'de görülür.



Şek. 51

Bu takdirde  $D$  nin değerinin karbon konsantrasyonu ile büyümesi nedeniyle bu grafik deneysel verilere tam tekabül etmez; ancak verdiği yaklaşıklık birçok amaç için faydalı olmaktadır.

Pratik semantasyon uygulamalarında genellikle yüzeyin altında belli bir derinlikte belli bir asgari karbon içeriğinin elde edilmesi istenir.  $y = x/2\sqrt{Dt}$  değişkeninin şeklinden *belli bir derinlikte belli karbon içeriğini hasil etmek için gerekli sürenin, derinliğin karesiyle arttığı ve difüzyon katsayısıyla ters orantılı olduğu* sonucu çıkar.

## DİFÜZYONU ETKİLEYEN DEĞİŞKENLER

$D$  difüzyon katsayısı genellikle sabit değildir. O, sıcaklık, konsantrasyon ve kristal dokusu gibi birçok değişkenin fonksiyonudur. Belli bir durumda bütün bu değişkenlerin özgül değerlere sahip buldukları varsayılıyor ki bu takdirde difüzyon katsayısı belli bir sayı oluyor. Bununla birlikte bu sayıya varılırken çoğu kez bu değişkenlerin bir ya da daha fazlasının bireysel etkilerinin dikkat nazara alınması gerekmektedir.

**Sıcaklık.** Difüzyon sabitesinin her 20°C lık sıcaklık yükselmesiyle iki kat büyüdüğü düşünüldüğünde, sıcaklığın etkisinin büyüklüğü hakkında fikir edinilebilir. Daha doğru olarak bu difüzyon sabitesi,  $T$  salt sıcaklığa ( $^{\circ}\text{C}+273$ )

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

denklemleriyle bağlıdır. Burada  $D_0$ ,  $Q$  ve  $R$  sıcaklıktan bağımsızdır. Hareketlendirici  $Q$  enerjisi gram-molekül başına kalori olarak verildiğinde gaz sabitesi  $R = 1,987$  kal/gram-mol/ $^{\circ}\text{K}$  olmaktadır. Tekerrür faktörü  $D_0$ , difüze olmakta olan atomların titreşim frekansına bağlı olup  $Q$ , difüzyonun vaki olmasını önlemeye meyleden enerji barajının bir ölçüsü olmaktadır. Başka açıdan bakıldığında  $D_0$  ve  $Q$ , beraberce bulunan metallerin bileşmesinin karakteristik büyüklükleridir. Bir yaklaşık difüzyon katsayısının birkaç ikili sistemde saptanması için  $D_0$  ve  $Q$  nin değerleri Tablo III'de verilmiştir.,

Tablo III.- Birkaç difüzyon sistemi için  $A$  ve  $Q$  nin yaklaşık değerleri

Difüze Olan metal	Ana metal	$D_0$ cm <sup>2</sup> /sn	$Q$ gram-mol Başına kalori
Karbon	$\gamma$ -demir	0,21	33,800
Karbon	$\alpha$ -demir	0,0079	18,100
Demir	$\alpha$ -demir	5,8	59,700
Demir	$\gamma$ -demir	0,58	67,900
Nikel	$\gamma$ -demir	0,5	66,000
Manganez	$\gamma$ -demir	0,35	67,500
Bakır	Aluminyum	2,0	33,900
Çinko	Bakır	0,033	38,000
Gümüş	Gümüş	0,72	45,000
Gümüş	Gümüş (hacim difüzyonu)	0,14	21,500
	Gümüş (tane sınırı difüzyonu)		

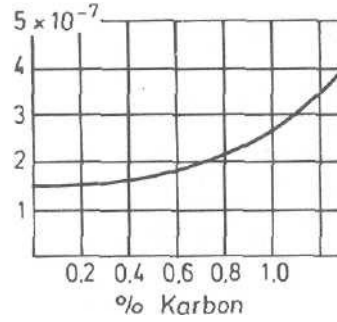
Dushman ve Langmuir  $D_0$  için aşağıdaki ifadeyi veriyorlar:



$$D_0 = \frac{Q}{Nh} s^2$$

Burada  $h$ , Planck sabitesi;  $N$ , Loschmidt sayısı ve  $s$  de, difüzyon yönünde iki komşu atom düzlemi arasındaki mesafe olmaktadır.  $D_0$ , atomların serbestliği için bir ölçü;  $Q$ , dislokasyon sabitesi, yani bir atomu kristal ağından kurtarmak için gerekli ısı miktarıdır.  $Q$ , sabit olarak kabul edilmişse de bu dahi bir yaklaşıklıkta şöyle ki o da gerçekte konsantrasyonla sıcaklığa bağlıdır.

**Konsantrasyon.** Matematik kolaylık açısından difüzyon katsayısının konsantrasyondan bağımsız kabul edilmiş olması itibariyle bu kabulün yapılan hatanın derecesini bilmek faydalı olur. Bazı sistemlerde  $D$ , konsantrasyonla belirgin şekilde değişir: altın-nikel alaşımlarında yüz faktörü kadar fark eder. Öbür yandan şek.52, karbonun austenit içinde, bahis konusu sıcaklıkta



eriyebilmenin sınırı olan %1,3 C a kadar difüzyon katsayısında göreceli olarak az değişme olduğunu gösterir.  $D$  nin büyük ölçüde konsantrasyona bağlı olduğu sistemlerde

**Şek.52.- 927°C ta demir içine difüze olan karbon için difüzyon katsayısının konsantrasyonla değişmesi**

bile, difüzyonun hafif eriyik içinde veya küçük bir konsantrasyon alanı içinde vaki olması kaydıyla,  $D$  yi sabit kabul etmekle büyük hata edilmiş olmaz.

**Kristal dokusu.** Yüksek sıcaklıklarda hacim merkezli kübikten yüzey merkezli kübik demire allotropik dönüşümün önemi nedeniyle, kristal dokusunun bu değişiminin demir içinde, erimiş atomların difüzyon derecesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Belli bir sıcaklıkla bu difüzyon süreci ve demirin kendi-difüzyonu ferrit (hacim merkezli kübik) içinde, austenit içine göre yaklaşık yüz kat daha hızlı olur.

Kristal dokusunun bir başka etkisi de, ana (eritici) metalin tek bir kristali içinde kristal yönüyle difüzyon katsayısının değişmesidir. Kübik metallerde bu tür anisotropi görülmez. Ancak

bismut (eşkenar dörtgen - rhomboid - aralıklı ağ), *C* eksenine paralel ve dikey yönlerde ölçülmüş kendi-difüzyon sabitelerinde yaklaşık binde bir gibi bir oran arz eder.

**Saflığı bozan maddeler.** Az miktarlarda ilâve metallerin varlığı genellikle bir ana metal içinde eriyen atomların difüzyonu üzerinde göreceli olarak az etki yapar. Bu olgu çoğu kez, difüzyonun çok sayıda değişkenden sadece biri olduğu sorunların çözümünde yararlı olmaktadır. Örneğin, çeliğin sertleşebilme kabiliyeti üzerinde alaşım elementlerinin kuvvetli etkilerinin, karbon difüzyonu derecesinde geniş değişimlerden başka faktörlerin sonucu olduğu kanısına varılır.

### ***Tane boyutu***

Tane sınır difüzyonu, tanelerin içindekinden daha hızlı olduğundan genel difüzyon derecesinin ince taneli metalde daha yüksek olması beklenir. Bununla birlikte mutad tane boyları ölçülerinde, difüzyon hesapları yapılırken tane boyutunu hesaba katmak gerekmez.

## **HOMOGENLEŞTİRME TAVLAMASI**

Adi donma sürecinde gelişen bileşim gradienine *normal segregasyon\** terimi uygulanmaktadır. Normal segregasyonun dendritik gelişmelerde vaki olması halinde, *çekirdeklenme* olarak betimlenen mikro-yapısal görünüme ya da dendrit kolları arasında son sıvı kısmının donmasıyla ortaya çıkan ileri bir *dendritler arası segregasyon* görünümüne götürür. *Ters segregasyon* adı verilen, aksi karakterde segregasyon, bazı koşullarda, ingotların katılaşması sırasında görülür.

Esas itibariyle her tür segregasyon bir homogenleştirme tavlamasıyla ortadan kaldırılabılır şöyle ki bu tavlama da alaşım, difüzyonun iyice hızlı vaki olabilmesi için yeterince yüksek sıcaklıkta tutulur. Birçok ticari alaşımda homogenleştirme hayli kolaylıkla olur. Bazı koşullarda alaşım elementinin difüzyon katsayısı bir kesin rol oynar. Böylece, ılımlı bir sıcaklıkta çinkonun bakır içinde hızlı difüzyonu, dökme pirinçlerde etkin bir homogenleştirme hasil eder; oysa ki bu aynı sıcaklıkta nikel bakır içinde o denli yavaş yayılır (difüze olur) ki dökme kupronikelerde segregasyonu yok etmek güç olur. Sadece bu alaşımlar plastik deformasyona tabi tutularak difüzyon mesafesini kısaltmak suretiyle bu sıcaklıkta hızlı homogenleştirme elde edilebilir.

Kimyasal homogensizliği yok etme sorununa difüzyon verilerinin uygulanmasına bir örnek olarak çelikte bandlaşma konusu ele alınacaktır. Haddelenmiş çeliklerde kimyasal homogensizliği ifade etmek için "bandlaşma" teriminin kullanılması, bu çeliklerin bazılarının mikrodokusunda birbirlerine yakın açık ve koyu bandların varlığından ötürüdür. Bu bandlar,

ingotun donması sırasında alaşım elementlerinin segregasyonu alanlarını temsil ederler. Haddelendirme sırasında segregasyona uğramış alanlar dar bantlar halinde uzatılıp basılırlar. Bu segregasyon sadece alaşım elementlerinin, konsantrasyonlarının yüksek olduğu bölgelerden bunun alçak olduğu bölgelere yayılması halinde yok edilebilir.

Yüksek ve alçak alaşım içerikli komşu bölgeler arasında difüzyonun matematiksel olarak irdelenmesi, alaşım konsantrasyonunun ortalama değer etrafında mesafeyle sinüsoidal olarak değiştiği kabul edilerek basitleşir, şöyle ki

$$c = c_m \sin \frac{\pi x}{l} \quad \text{dir.} \quad (1)$$

Burada  $c$ ,  $x$  noktasında konsantrasyonun ortalama sapması;  $c_m$ , ortalama konsantrasyondan ilk maksimum sapma;  $x$ , cm cinsinden mesafe ve  $l$  de bir

\*Segregasyon konusu için bkz. Burhan Oğuz. - Karbonlu...

maksimum konsantrasyonlu bölgeyle ona komşu bir minimum konsantrasyonlu bölge arasındaki mesafedir. Bu ifade konsantrasyon için kullanılarak ikinci Fick kanununun bir çözümünün

$$c = c_m \sin \frac{\pi x}{l} e^{-\pi^2 D t / l^2} \quad (2)$$

olduğu gösterilebilir. Bu denklemde  $c_m$  bir sabitedir.  $\sin \pi x / l$ , üstteki denklemde kabul edilmiş konsantrasyonunun sinüsoidal değişmelerini temsil eder. Bu şimdiki amaç için bu fonksiyonun sadece bir maksimum değerinin ele alınması gerekmektedir; bu da, *şimali*  $i$ , bir'e eşit almaktır. Bu takdirde, artan  $t$  süresiyle homojensizlik derecesinin azalmasını kontrol eden faktör

$$e^{-\pi^2 D t / l^2} \quad \text{olmaktadır ki} \quad (3)$$

bu, artan zamanla bir'den sıfıra doğru azalır. Böylece belli bir homogenleşme düzeyi elde etmek için gerekli süre,  $l$  difüzyon mesafesinin karesiyle artıp segregasyon olmuş alaşım elementinin  $D$  difüzyon sabitesiyle ters orantılıdır. Manganez segregasyonu nedeniyle bandlaşmanın vaki olması halinde, araya giren büyük difüzyon mesafesi dolayısıyla büyük ingotlarda etkin homogenleştirme hasıl etmek fevkalâde güç olmaktadır. Ingot haddelendikten sonra  $l$  in (2) denklemindeki değeri yaklaşık 0,003 cm olur ve difüzyon büyük ölçüde iver. Bu

halde bile bandlaşmayı yok etmek için fevkalâde yüksek (1200°C) sıcaklıkta birkaç saat ısıtma gerekli olur.

## KENDİNE GELME

Yukarda, tavlamanın kimyasal homogensizlik üzerine etkisini irdelemiş olarak bu kez soğuk çekme metallerin tavlama sorununa değinelim. Soğuk çekme-haddelenme sürecinde harcanan enerjinin çoğu ısı olarak meydana çıkar, ancak bunun çok az bir yüzdesi şekil değiştirmiş metal dokusu içinde kalır. Bu kalan enerji, metalin arzu edilen reaksiyonların gözle görülebilir ölçüde meydana gelebilmesi için gerekli sıcaklıkta olması koşuluyla, metali şekil değiştirmeden önceki hale geri döndürmeye meyleden itici güç olarak hareket eder. Bir soğuk işlenmiş metali ısıtarak elde edilebilen iki tip değişme tefrik etmek münasip olur: (1) Niteliklerde belirgin değişmelerin takip edeceği, tane dokusunda bir derin farklılık (rekristalizasyon)\*; veya (2) mikroyapıda hissedilir bir değişimin yokluğunda daha tedrici nitelik değişmeleri yer alabilir. Bu ikinci olay, *kendine gelme olup mikroyapıda hissedilir değişme hasıl etmeyen ısıtma işlem süre ve sıcaklıklarıyla soğuk çalışılmış metallerde meydana gelen nitelik değişmeleri*

Bkz. Burtian Oğuz. - Karbonlu ve alaşımli çeliklerin kaynağı, OERLIKON yay. 1987, s.95

olarak tanımlanabilir. Bu itibarla aşağıdaki kendine gelme irdelemelerinde mikroyapısal değişmeler, rekristalizasyona uygun olmadıklarından, dikkat nazara alınmayacaklardır.

Soğuk çalışılmış metallere, kendine gelme işlemlerinde kullanılan göreceli alçak sıcaklıklara ısıtıldıklarında, sadece en hareketli düzensizlikler ağ içinde bir yeniden düzenlenme yolunu tutabilirler. Başta kayma bandlarında mevcut boş mahallerle araya sıkışmaların önce yok edilip ters işaretli bazı dislokasyonların da ortadan kaldırılabilmesine inanılmaktadır. Bununla birlikte dislokasyonların çoğunluğu ve zorlama enerjisinin tümü, mutlak kendine gelme işlemiyle ortadan kaldırılmamaktadırlar. Kendine gelme sırasında göreceli olarak tali dokusal değişmeler, bakiye gerilimler ve elektriksel nitelikler üzerinde belirgin etkiye sahiptirler şöyle ki muhtemelen bu her iki olay her şeyden önce kayma bandlarında ağır şekilde bozulmuş ağın küçük hacmi tarafından etkilenmişlerdir.

Belli bir sıcaklıkta kendine gelme derecesi başlarda hızlı olup zamanla düşer. Böylece pratik bir zaman süresi içinde meydana gelen kendine gelme miktarı artan sıcaklıkla artar. Belli bir soğuk işlenmiş metalde bireysel nitelikler değişik Ölçülerde eski durumlarına gelip değişik tamamlanma derecelerine varırlar.

Kendine gelme ısı işlemlerinin başlıca uygulaması gerilme-korozyon çatlama veya geri kalan gerilmeler tarafından meydana getirilecek çarpılmaları (distorsiyonları) asgariye indirmek için soğuk işlenmiş alaşımlarının gerilim giderme işlemidir.

## REKRİSTALİZASYON

Her ne kadar bir soğuk işlenmiş metalin bütün nitelikleri kendine gelme ısı işlemleriyle az çok etkilenirse de, akma noktası ve yüzde kopma uzaması gibi önemli nitelikler ancak rekristalizasyonun sonucu olarak distorsiyona uğramış mikroyapıyı yok ederek kökten değiştirilebilirler. Kendine gelme ısı işlemine tabi tutulmuş bir soğuk işlenmiş metalde birçok dislokasyonun kaldığı akılda tutulacaktır. Bu sayı, bir yüksek-açı sınırının hareketini devreye sokan rekristalizasyon süreciyle bir *şekil değiştirmesiz* (strain-free) (tavlanmış) metalin karakteristik değerine indirilir. Bununla birlikte bu konunun içine girmeden Önce, kendine gelme ile rekristalizasyon arasında çoğu kez bir intikal şekli olarak meydana gelen alçak-açı sınırlarının teşekkülünü irdelemek yararlı olacaktır. Bunların da gereği gibi anlaşılabilmesi için gerilim-şekil değiştirme arasındaki ilişkilere açıklık getirmeye çalışacağız.

Milyonlarca küçük, gelişigüzel yönlendirilmiş kristallerden oluşan bir metal çubuk isotropik olarak hareket eder. Bu itibarla aşağıda vereceğimiz denklemler adi, çok kristalli metallere uygulanacaktır.

## GERİLME VE ŞEKİL DEĞİŞTİRMENİN TANIMLAMALARI

Plastik şekil bozulma metal numunelerinde geniş uzunluk ve enine kesit değişmelerini istilzam eder. Bu nedenle küçük elastik şekil bozulmalarının analizinde mutad olarak kullanılan şekil bozulma tanımlamasını, onu plastik şekil bozulmanın etüdüne uygulamadan önce derinden incelemeye tabi tutmak gerekir. *Şekil değiştirmenin* manasının mülâhazası, uzunluğun *di* kadar bir küçük artışının, *o anda numunenin haiz olduğu l* uzunluğuna bölünmesi gerektiği sonucuna götürür; yani küçük *di* şekil bozulmasına tekabül eden küçük *de* şekil değiştirmesi

$$d\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad (4)$$

denklemleriyle verilmiş olur.

Toplam  $\Delta l$  şekil bozulması küçükse, yani  $\Delta l = 0,001 l_0$  ise, iyi bir yaklaşıklıkla  $l$ , başlangıç  $l_0$  değerinde sabit farz edilebilir. Bu takdirde toplam  $\varepsilon$  şekil değiştirme

$$\varepsilon = \int d\varepsilon = \int_{l_0}^{l_0 + \Delta l} \frac{dl}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = 0,001 \quad (5) \text{ olur.}$$

Şekil değiştirmeyi hesap etmenin bu yöntemi, elastik şekil bozulmayı (deformasyon) içine alan problemlerde kullanılır.

Gerçekte, toplam  $\Delta l$  şekil bozulmasının büyük olması halinde  $l=l_0$  yaklaşıklığı uygun olmaz. İyi ki (4) denklemini kullanarak şekil değiştirmenin *doğru* değerini hesap etmek zor değildir. Bir çubuk bir ilk  $l_0$ , uzunluğundan bir  $l$  uzunluğuna *uniform* olarak plastik şekil bozulmasına götürüldüğünde, *doğru  $\delta$  şekil değiştirmesi*

$$\varepsilon = \int d\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = [\ln l]_{l_0}^l = \ln \frac{l}{l_0} \quad (6) \text{ ile verilir.}$$

$\delta$  nın plastik şekil değiştirmeyi, e m da elastik şekil değiştirmeyi ifade etmede kullanılması uygun olmaktadır.

$\Delta l = l_0$  gibi geniş bir toplam şekil bozulması için doğru şekil değiştirme (6) denklemiyle hesaplanır:

$$\delta = \ln \frac{l}{l_0} = \ln 2 \frac{2l_0}{l_0} = 0,693$$

Bu da yaklaşık (5) denkleminin verdiği

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_0}{l_0} = 1,000$$

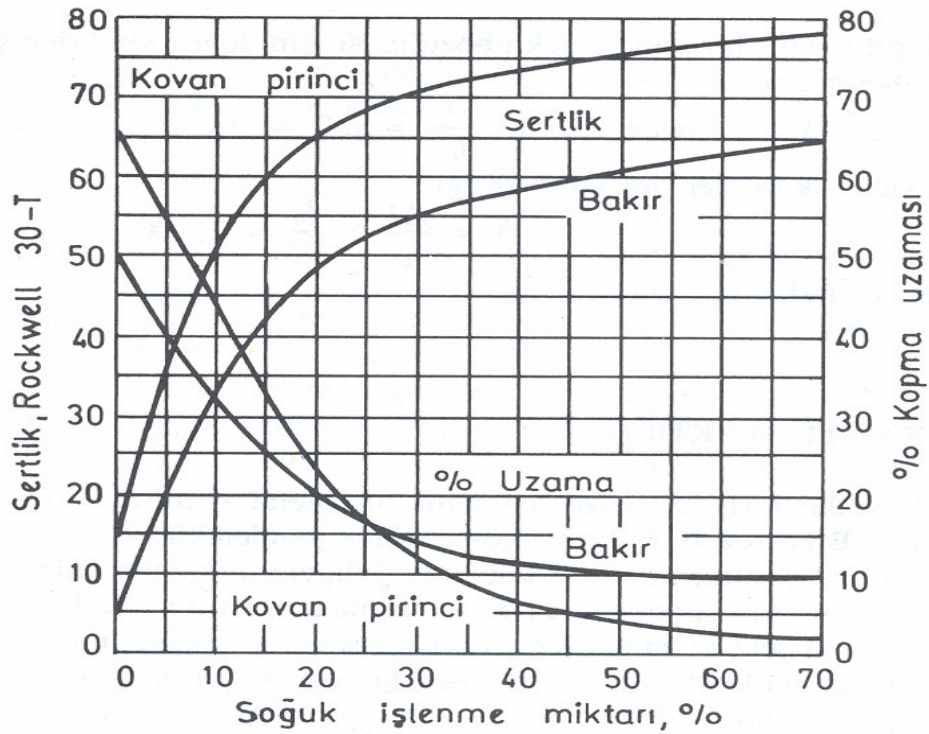
den ciddi şekilde farklıdır.

## TANEALTI DOKUSU

Bazı koşullar altında, soğuk işlenmiş bir metal ısıtıldığında bir tane altı dokusu oluşur. Bu doku, birbirlerine göre hafifçe yönden kaçık ve alçak-açı tane sınırlarıyla ayrılmış mükemmel bir küçük ağ bölgelerinden ibarettir (bu tane altı dokuyu teşkil etme süreci çoğu kez poligonlaşma adını alır şöyle ki birçok halde tane altları poligon şeklini haizdirler). Tane

altı sınırları tamamen hareketlidirler; ancak bunun için iki komşu bölge arasında bir küçük yön kaçıklığı arz etmeleri gerekir; bunların hareketliliği, artan yön kaçıklığı ile azalır. Bu itibarla tane altlarının boyutu artan süre ve sıcaklıkla artarsa da bir boyut sınırına varmaya meyleder. Ağır şekilde soğuk İşlenmiş malzemede tane altlarının oluşması genellikle, işlenme sertleşmesinden elde edilmiş mukavemetten bazı kayıplara yol açar. Öbür yandan tane altı sınırlarının yüksek yoğunluğunun varlığı, başlangıçta yumuşak olan malzemenin mukavemetinde artış sağlamaktadır.

## PRİMER REKRİSTALİZASYON



Şek. 53. - Bakır ve mermi kovan pirinci (%70 Cu, %30 Zn) nde soğuk çalışmadan meydana gelen sertlik ve süneklik değişmesi

Bu, metallerin çoğunda, soğuk işlenmiş metal ısıtıldığında vaki olan başlıca süreçtir. Çok genel ifadelerle *geldi değiştirmeyen (stroin-free) tanelerin soğuk işlenmiş metalin kitlesi içinde çirdeklenmesi ve büyümesi* şeklinde tanımlanabilir. Bununla birlikte primer rekristalizasyondan önce, soğuk işlenmiş kitlenin tabiatını etkileyici süreçler olan bir miktar kendine gelme ve tane altı teşekkülünün vaki olduğunun kaydedilmesi önemlidir. Keza, primer rekristalizasyondan hasıl olan şekil değiştirmeyen taneler de, sekonder

rekristalizasyon veya tane büyümesinin bir sonucu olarak daha ileri değişmeye uğrayabilirler. Bu iki olaya aşağıda değineceğiz.

Genel olarak (primer) rekristalizasyon sırasında oluşan doku, soğuk işlenmeden önce mevcut olan dokuyla esas itibariyle aynıdır. (Primer) rekristalizasyonun ticari önemi, bir alaşımın rekristalizasyondan sonra niteliklerinin yaklaşık olarak soğuk işlenmeden öncekilerle aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, derin çekme gibi bir soğuk işlenmeye tabi tutulmuş bir alaşım daha sert ve daha az sünek hale gelmektedir (şek.53); bu nedenle çoğu kez işlemeye devam etme olanağı kalmaz. Kısmen şekil almış parça bir rekristalizasyon tavlamasına tabi tutulursa, alaşım ilk iyi süneklik ve kolay şekil değiştirme koşuluna döner ve böylece de derin çekme işlemine devam edilebilir, öbür yandan, rekristalizasyon sırasında vaki olan mukavemet azalması, aşağıda irdeleneceğimiz zorlukları arz eder.

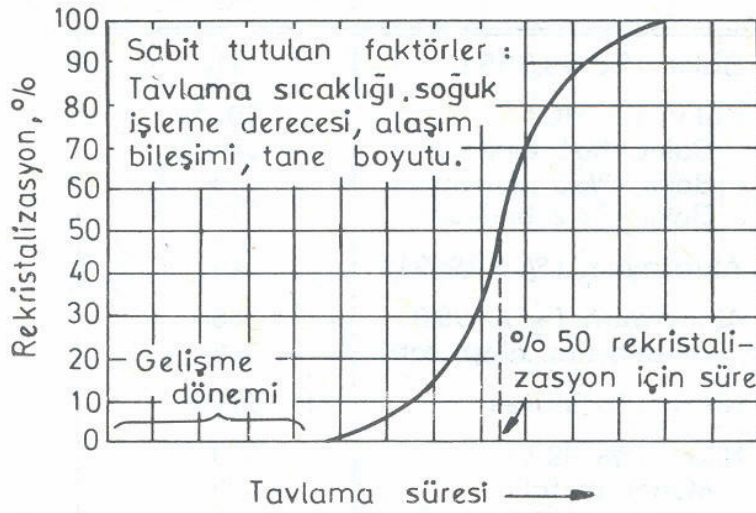
**Tablo IV.- Birkaç metal ve alaşım için yaklaşık rekristalizasyon sıcaklığı**

Malzeme	Rekristalizasyon sıcaklığı
	°C
Bakır (% 99.999)	121
Bakır (OFHC)	204
Bakır - %5 çinko	316
Bakır - %5 alüminyum	288
Bakır - %2 berilium	371
Alüminyum (% 99.999)	79
Alüminyum (+%99.0)	288
Alüminyum alaşımları	316
Nikel (% 99.99)	371
Nikel (% 99.4)	593
Monel metal (Nikel + %30 bakır)	593
Demir (elektrolitik)	399
Alçak karbonlu çelik	538
Magnezyum (% 99.99)	66
Magnezyum alaşımları	232
Çinko	10
Kalay	-4
Kurşun	-4

*İsotermik rekristalizasyon.* Dokusal malzemelerde rekristalizasyonun en önemli görünümü, soğuk işlenmiş tanelerin hissedilir ölçüde yok oluşunu takip eden mukavemet



kayıbdır. Mukavemet bakımından şekil değiştirme sertleşmesine bağlı bir alaşımın, çalışma sırasında rekristalizasyon koşullarına gelmemesi gerektiği açıktır; ancak müsaade edilebilen sıcaklık ve süreler alanlarını tam olarak saptamak çoğu kez zordur. Örneğin, her ne kadar *rekristalizasyon sıcaklığı* terimi birçok amaçla faydalı ise de, altında rekristalizasyonun olanaksız olduğu kesin bir sıcaklığa işaret etmez. Aksine, *belli bir alaşım rekristalizasyon sıcaklığı, yüksek derecede soğuk işlemeye tabi tutulmuş alaşımın yaklaşık bir saatte tamamen rekristalize olduğu sıcaklıktır.* Bu rekristalizasyon sıcaklıkları Tablo IV’de birçok metal ve alaşımlar için verilmiştir. Bu tablodan çok saf metallerin, saflığı fala olmayan metaller ya da alaşımlara göre düşük rekristalizasyon sıcaklığını haiz oldukları görülür.



Şek. 54.- Bir tipik isotermik rekristalizasyon eğrisi

*Rekristalizasyon sıcaklığı* teriminin geniş ölçüde kullanılması, rekristalizasyon sürecinin sabit sıcaklıkta zaman değişmelerine göre sıcaklık değişmelerine daha duyarlı olması keyfiyetini yansıtır, Maksimum *sıcaklık* mutad olarak mühendislik yapılarında saptanır, fakat *süre* nadiren fevkalâde büyük değerlere (yıllar mertebesi) varır. Bu itibarla rekristalizasyonun süreyi ve de sıcaklığı hesaba katan bir gösterilişi arzu edilir. Şek.54’de görülen isotermik rekristalizasyon eğrisi, bu gereksinmeyi karşılar.

Böyle bir eğriyi çizebilmek için deneysel noktalar, soğuk işlenmiş alaşımdan on ya da yirmi numuneyi sabit sıcaklıkta tutulan bir banyo ya da fırına koyarak elde edilir. Numuneler belli sürelerde çıkarılır ve rekristalizasyon yüzdeleri mikroskopik muayeneye saptanır. Başlangıç soğuk işlenmiş alaşımı göreceli olarak ince taneleri haizdir. Zamanla bu taneler irileşir. Tavlama süresine göre rekristalizasyon yüzdesi noktaları isotermik

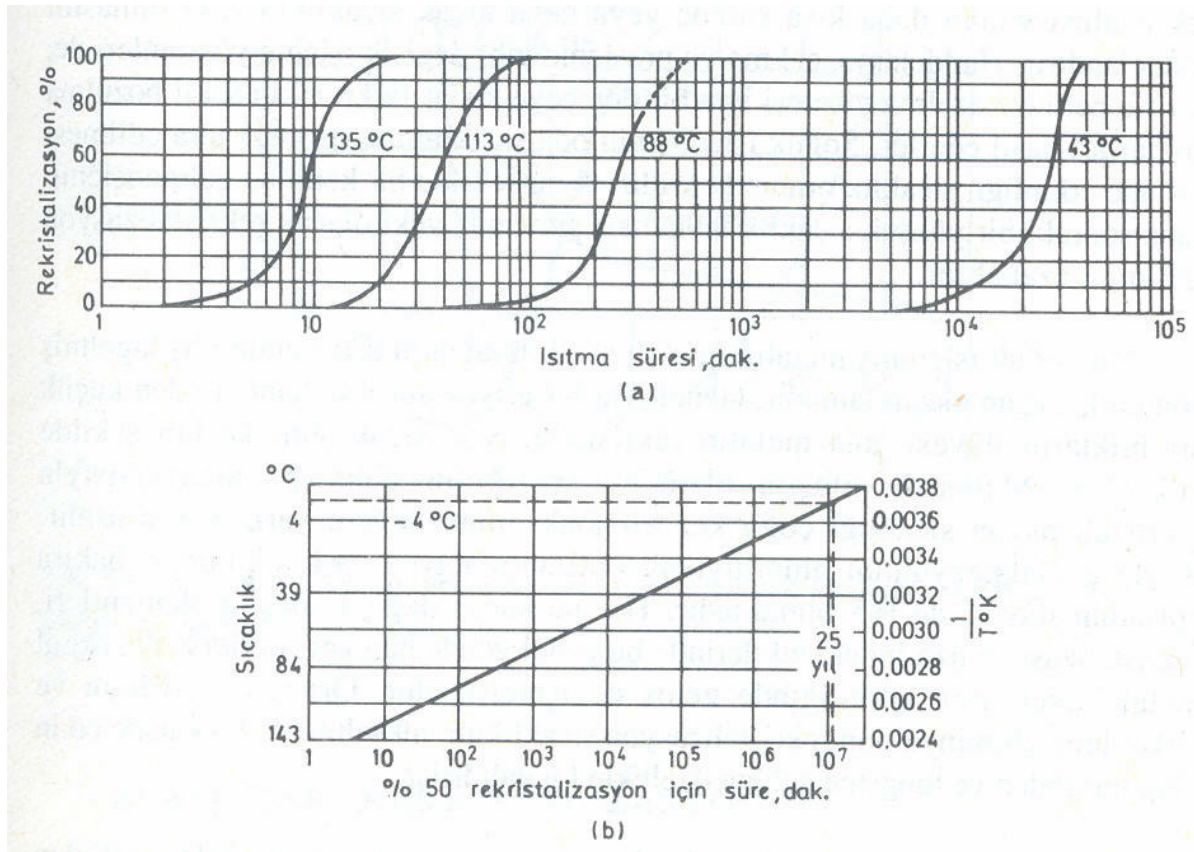
rekristalizasyon eğrisini oluşturur. Böyle bir eğrinin bir karakteristik görünümü, ilk görülebilir rekristalizasyondan önceki "gelişme kuluçka" dönemidir.

Belli bir soğuk işlenmiş alaşımın mühendisliği ilgilendirecek uzun, meselâ yirmi beş yıl gibi bir süre içinde yeniden kristalleşip (rekristalize olup) kristalleşmeyeceğini deneysel olarak saptamanın olanaksızlığı açıktır. İyi ki bir soğuk işlenmiş alaşımın belli bir sıcaklıkta faydalı ömrünü tahmin etmek için uygun bir ekstrapolasyon yöntemi vardır. Şek.55(a), saf bakır için dört farklı sıcaklıkta elde edilen isotermik rekristalizasyon eğrilerini verir. Bir reaksiyonun oranı ile Kelvin derecesi cinsinden sıcaklık arasındaki standart münasebet

$$\text{Oran} = Ae^{-B/T} \quad \text{şeklinde olup}$$

Burada  $A$  ile  $B$  sabittirler.

$$\text{Oran} = \frac{1}{\%50 \text{ rekristalizasyon için süre}}$$



Şek. 55.- %99.9999 saf bakırın isotermik rekristalizasyonu (Decker ve Harker'den). (a) %98 soğuk çekilmiş saf bakırın isotermik rekristalizasyonu. (b), (a) nın dört eğrisi tarafından sağlanan verilerden ekstrapolasyon için çizim.

reaksiyon oranının bir ölçüsü olarak kullanılarak, salt sıcaklığın karşılına göre %50 rekristalizasyon için sürenin logaritma eğrisinin bir düz çizgi olacağı soncuna varılır. Şek.55(b), şek.55(a) vaki verilerden elde edilen çizimdir. Bu çizim üzerinde yirmi beş yıla yapılmış bir ekstrapolasyon, şaşırtıcı olarak, soğuk işlenmiş bakırın, -4°C'a soğutulmuş olsa bile, bu süre içinde %50 oranında rekristalize olacağını gösterir.

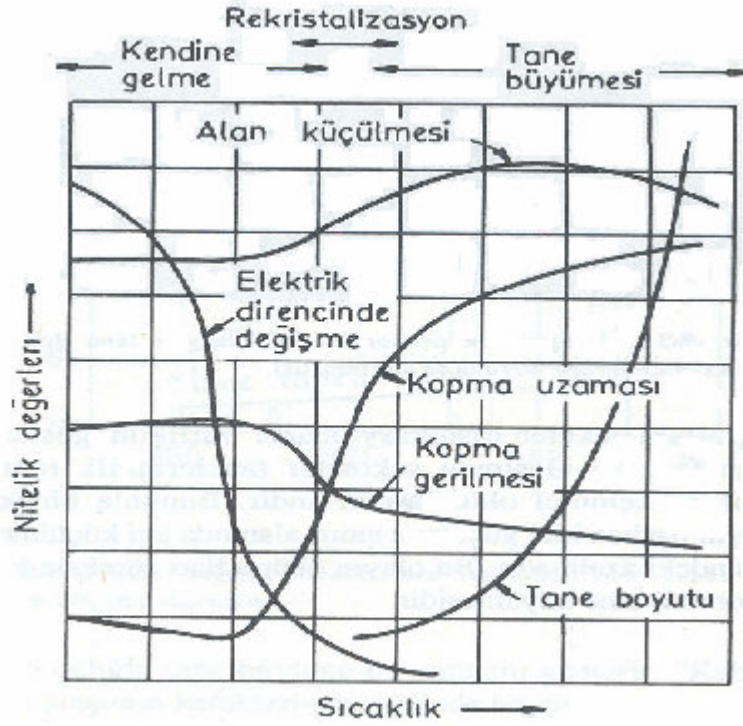
## SAİR DEĞİŞKENLER

Süre ve sıcaklığın yanısıra birkaç faktör daha rekristalizasyon sürecini etkilemektedir. Bunların en Önemlileri (1) alaşım elementleri, (2) tane boyutu, ve (3) soğuk işleme derecesidir. Belli bir soğuk işleme derecesi tarafından hasil edilen rekristalizasyon kapasitesi, melalin tane boyutu tarafından etkilenir; bir ince tane, rekristalizasyonun daha kısa sürede veya daha alçak sıcaklıkta vaki olmasını sonuçlandırır. Haddemeleme, çekme ve presleme gibi değişik işleme yöntemleri de, kesitte belli bir azalma yüzdesi için bir dereceye kadar farklı etkin şekil bozulma miktarları hasil ederler. Soğuk İşlenmenin oda sıcaklığının üstünde icra edilmesi halinde etkinliği, sıcaklık oranında azalır. Aynı şekilde bir kendine gelme işlemi, daha sonraki bir yüksek sıcaklık tavlama sırasında vaki olacak rekristalizasyon eğilimini azaltabilir.

Bir soğuk işlenmiş metalin faydalı sıcaklık alanını artırmanın alışlagelmiş yöntemi, uygun alaşımlamadır. Genellikle bir eriyen alaşım elementinden küçük bir miktarın ilâvesi, ana metalin rekristalizasyon sıcaklığını keskin şekilde yükseltir. Mamafih, alaşım elementi içeriğinin daha da artırılmasıyla rekristalizasyon sıcaklığı çoğu kez bir maksimum değere varıp sonra azalır. Böylece magnezyumun alüminyuma optimum ilâvesi %1, çinkonun bakıra optimum ilâvesi de %5 olmaktadır. Her ne kadar değişik alaşım elementleri, rekristalizasyon üzerindeki etkilerinde bu genel yönde hareket ederlerse de, özgül metal ilâvelerinin etkinliğinde geniş değişimler olur. Örneğin berillium ve zirkonium, alüminyumun rekristalizasyon sıcaklığını yükseltmede fevkalâde etkin olup molibden ve tungsten çelikte özellikle faydalıdır.

Bir soğuk işlenmiş metal ya da alaşımın ısıtılmasının sonucunda hasil olan nitelik değişmelerinin kendine gelme, rekristalizasyon ve tane büyümesinin birleşik etkisinden ileri gelebileceğini hatırlamak önemlidir. Böylece şek.56'da, (alan azalması şeklinde ifade edilmiş) süneklik, rekristalizasyon sırasında aniden yükselir ve sonunda, ileri tane büyümesi vaki olduktan sonra, azalır. Nitelik değişmesinin şekli sadece dikkat nazara alınan niteliğe değil, aynı zamanda alaşımın tabiatına ve onun mekanik ve ısıl işlem geçmişine de bağlıdır. Sertlik ve kopma mukaveti hususunda bu önemli dizayn özelliklerinin eğilimi, vaki olmuş olan rekristalizasyon yüzdesinde tekabül eden değişmeden ciddi şekilde farklı olabilir. Bu itibarla bazen sertlik veya kopma mukavemeti değerlerini, gözlenen

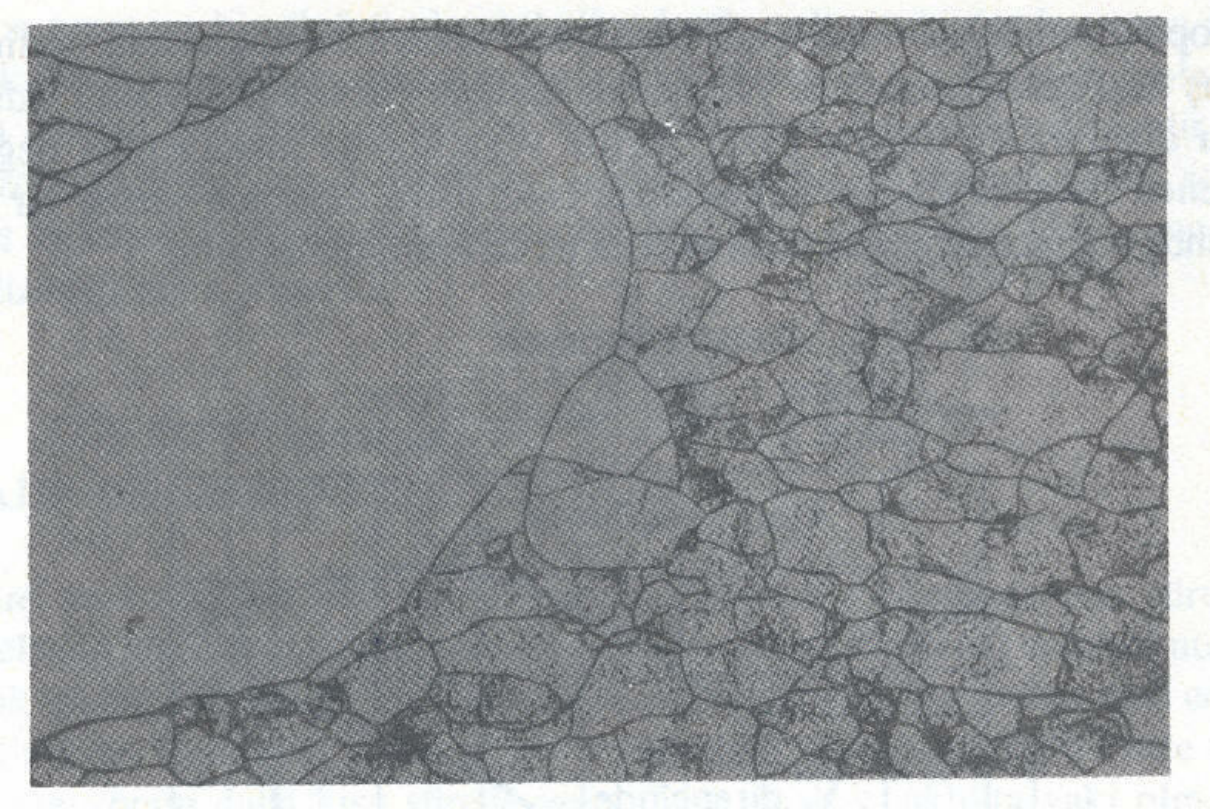
rekristalizasyon miktarından istidlâllere dayanma yerine bir tavlama sırasında doğruca saptamak daha akıllıca bir davranış olmaktadır.



Şek. 56.- Bir soğuk işlenmiş metali bir saat süreyle yüksek sıcaklığa ısıtmakla vaki olan tipik nitelik değişimleri

## SEKONDER REKRİSTALİZASYON

Bazı koşullar altında, primer rekristalizasyonla bir ince taneli doku hasıl etmiş olan bir alaşım, daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılacak olursa ciddi tane büyümesine uğrayacaktır. Mekanizma, primer olarak rekristalize olmuş az sayıda tanenin sınırlarının hızlı bir göçünü istilzam eder; bunun sonucu olarak da primer tanelerin çoğunluğu harap olup çok büyük sekonder taneler meydana gelir. Bu süreçte bir aşama, şek.57'deki demir-silisyum alaşımında görülür.



**Şek. 57.- Bir demir -%3 Si alaşımında primer rekristalizasyon tane dokusu içinde geniş sekonder tane büyümesi (x500; ¾ boyutunda basılmıştır).**

Mikrofotaftaki lekeler dislokasyonların varlığını gösteren dağlama çukurları olduğundan, bu alaşımda sekonder tanelerin ilk rekristalizasyon tanelerinden daha mükemmel oldukları kesindir. Bununla birlikte sekonder rekristalizasyon için başlıca itici güç, tane sınırı alanında ani küçülmeyi takip eden tane sınırı enerjisindeki azalmadır. Bu olayın öbür adları süresiz tane büyümesi ve gayri tabii (anormal) tane büyümesidir.