

KRİSTAL YAPI KUSURLARI

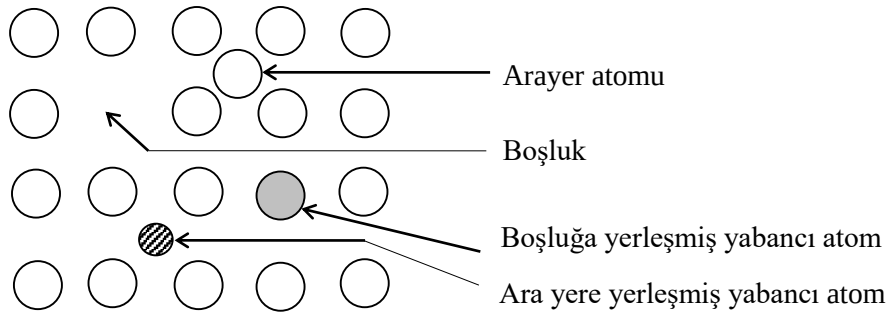
Cisimlerde kusursuz kristal yapıya rastlamak çoğu zaman imkânsızdır. Bu, uzun menzilli kristallerde daha sıkça karşılaşılan bir durumdur. Kristallerde düzenin veya sürekliliğin bozulduğu yerlere *kusur* adı verilir. Kusurlar özellikle kristal yapıya sahip cisimlerin kayma gerilmesi nedeniyle plastik olarak deformasyona uğraması sonucu önem kazanırlar. Bunun yanı sıra metallerin mukavemet ve iletkenlikleri büyük ölçüde kristal yapı kusurlarına bağlıdır. Kristal kusurların sınıflandırması genellikle kusurun geometrisine veya boyutuna göre yapılır. Buna göre pratikte karşılaşılan tüm kristal yapı kusurları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- i) Nokta kusurlar
- ii) Çizgisel kusurlar (Bir doğrultuda meydana gelen kusurlar-Dislokasyonlar)
- iii) Yüzeysel kusurlar (İki doğrultuda veya bir düzlem boyunca meydana gelen kusurlar)
- iv) Hacimsel kusurlar

Bu kusurlar sadece kusursuz atomsal dizilişe sahip kristallerde görülen kusurlardır. Bunlar malzemenin kendisinin kusurlu olduğu anlamına gelmez.

i) Nokta Kusurlar

Kristallerde yerel olarak rastlanan kusurlardır. Bu tür kusurların atomsal yayılımı kolaylaştırıcı özelliği olmasına rağmen cisimlerin mekanik özelliklerine etkisi önemsizdir. Bu kusurlar şematik olarak aşağıda gösterildiği gibi dört tiptir.

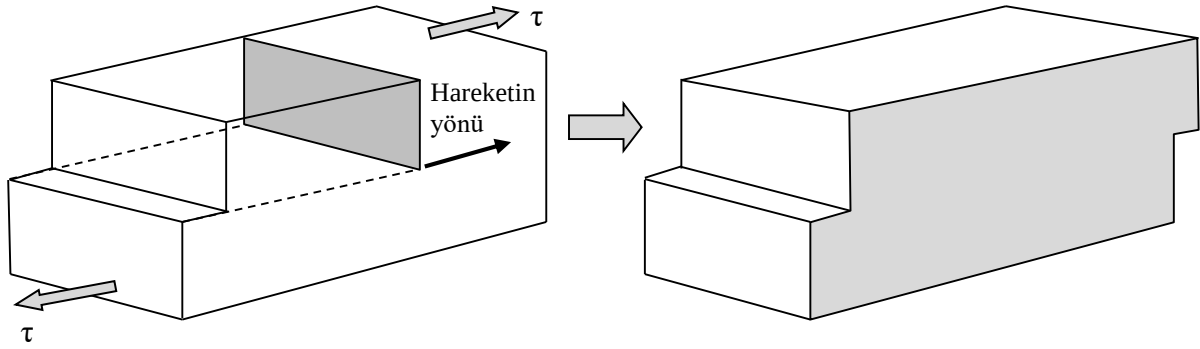


Boşluk, noktasal kusurların en basit şeklidir. Kristal içinde normalde bir atomun bulunması gereken yerde atomun bulunmaması ve yerinin boş kalmasıdır. Metallerde sıkça karşılaşılan bir kusurdur. *Arayer atomu*, kristallerde normal olarak boş kalması gereken yerde sistemi oluşturan atomlardan bir tanesinin bulunmasıdır. Bu fazlalık atom diğerlerini sıkıştırarak cisim içinde gerilmelere neden olur. *Boşluğa yerleşmiş yabancı atom*, sistemi oluşturan atomların yerine geçen veya onlarla yer değiştirmiş atomdur. *Ara yere yerleşmiş yabancı atom*, sistemi oluşturan atomlar arasındaki boşluklara giren atomdur. Ara yere yerleşmiş yabancı atomun yarıçapı sistemi oluşturan atomlarınkinden önemli derecede küçük olmak zorundadır.

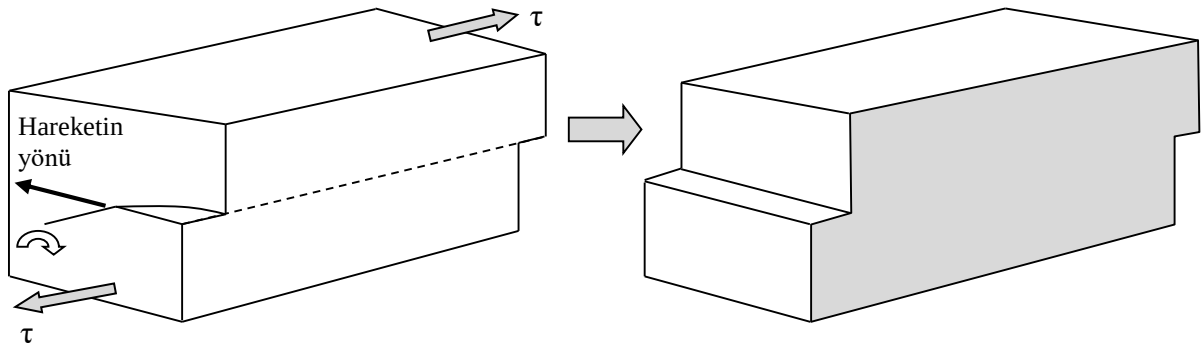
ii) Çizgisel Kusurlar (Dislokasyonlar)

Çizgisel kusurlar kristal yapıda en sık karşılaşılan kusurlar olup bunlar *dislokasyon* olarak da bilinir. Dislokasyon, bir kısım atomların düzgün dizilmemesi sonucu kristalde bir doğrultuda meydana gelen kusurdur. Cisimlerin mekanik özelliklerine etkileyen en önemli kusur olup sadece metallerde görülür. İyonik ve kovalan bağlı cisimlerde dislokasyon oluşumu ve hareketi görülmez. Kenar dislokasyonu ve vida dislokasyonu olmak üzere iki tür dislokasyon vardır.

Kenar dislokasyonu: Kristal içinde eksik bir düzlemin kenarı biçimindedir. Fazla yarım düzlemin kristal içindeki kenarına *kenar dislokasyonu* adı verilir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere, kenar dislokasyonunda dislokasyon çizgisi uygulanan kayma gerilmesi doğrultusunda hareket etmektedir. Dislokasyon çizgisi üzerindeki atomlar birbirini sıkıştırırken alt bölgedeki atomlar birbirinden ayrılacak şekilde çekmeye maruz kalırlar. Dislokasyon etrafındaki atomların yer değiştirme mesafesi, "Burgers vektörü" veya "kayma vektörü" olarak adlandırılır. Burgers vektörü kenar dislokasyonuna diktir.



Vida dislokasyonu: Yarısayı kaymış atom düzlemlerinden oluşur. Kayma, bir düzlem boyunca olup bir atomlararası uzaklık kadar yer değiştirme söz konusudur. Aşağıdaki şekilde görüleceği üzere vida dislokasyonunda, dislokasyon çizgisine ait hareket doğrultusu uygulanan kayma gerilmesine diktir.



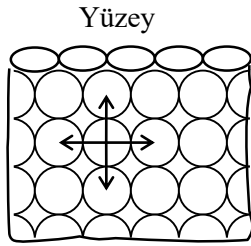
Dislokasyonlar çoğunlukla şekil değiştirme ile başlarlar. Kayma hem kenar dislokasyonunu hem vida dislokasyonunu başlatan unsur olarak görülebilir. Her ikisi de eşit miktarda nihai şekil

değiştirmeye neden olurlar ve bu miktar gerçekte onları birbirine birleştiren dislokasyon çizgisi ile ilgilidir.

Dislokasyonlar dışarıdan etkiyen küçük bir kuvvetle harekete geçebilir. Etkiyen kuvvet devam ettiği sürece dislokasyon kayma düzleminde hareket eder. Birbirine dik olacak şekilde hareket eden iki dislokasyon birbirinin hareketini engelleyebilir ve bir noktadan sonra dislokasyon oluşumu durur. Dislokasyon hareketinin, harekete neden olan kuvvet kaldığı sürece devam etmesi metallerde “akma” diye bilinen olayın nedenidir. Metallerde uygulanan kuvvet belirli bir değere ulaştığında metal hızlı bir biçimde şekil değiştirmeye başlar. Uygulanan kuvvet artmadığı halde şekil değiştirmenin artıyor olması, yani devam etmesi, sıvılara has bir özellik olduğundan bu olaya *akma* adı verilir. Akma, dislokasyon hareketinin durmasıyla sonlanır.

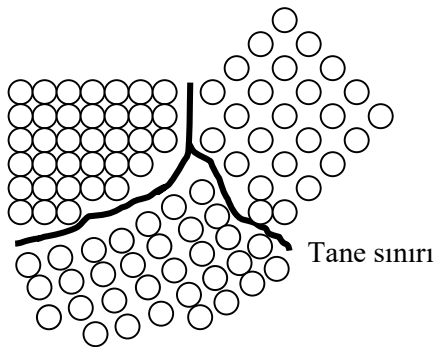
iii) Yüzeysel Kusurlar

Cisimleri oluşturan kristal parçacıkları arasındaki sınırlar *yüzeysel kusurlar* olarak bilinir. Kristaller aynı yapıda olmasına rağmen yönleri farklı olabilir. Cismin dış yüzeyleri ile kristal parçacıklarını ayıran tane sınırları bu kusurlardan en önemli olanlarıdır.



Kristal yapıda cismin iç tarafındaki atomlar komşu atomlarca dört taraftan kuşatıldıkları halde yüzey atomları sadece üç taraftan kuşatılmışlardır. Bu nedenle yüzey atomlarının enerjisi iç taraftaki atomlarınkinden daha fazladır. Bu fazla enerjiye *yüzey enerjisi* denir.

Kristal yapıli cisimler birçok kristalin birleşmesiyle oluşur. Kristal taneleri arasındaki sınıra *tane sınırı* denir. Tane sınırları kristal yapı içinde bir süreksizliği gösterdiğinden birer kusur olarak nitelendirilirler. Tane sınırlarındaki atomlar düzensiz yerleşirler ve bu düzensizlik nedeniyle kristal içindeki koordinasyon sayısı 12 iken bu bölgelerde 10-11'e kadar düşer.



Tane sınırı boyunca bazı kesimlerde atomlar birbirlerine çok yakın iken bazı kesimlerde çok seyrek yerleşebilirler. Sonuçta atomların yakın olduğu bölgelerde basınç gerilmelerine neden olurken seyrek oldukları kesimlerde çekme gerilmelerine neden olurlar.

Tane sınırları bölgesi oldukça zayıftır ve buralara yabancı atomların yerleşmesi çok kolaydır. Bu nedenle metallerin bu bölgelerde korozyona maruz kalma olasılığı yüksektir.

Tane sınırlarının cisimlerin mekanik özelliklerine etkisi önemlidir. Ufak taneli kristal yapıya sahip metallerde dislokasyon tane sınırına daha çabuk yapışır. Dolayısıyla, bu tür metallerde akma miktarı daha az olur. Metal daha sert ve sağlamdır. Akmaya neden olan kuvvet iri taneli kristal yapı gösteren metallerde görünenden daha yüksektir. Buna karşılık tane sınırları kolay

ergiyebilen bölgeler olması dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda tane sınırlarında çözülmeler ve kaymalar görülebilir. Bu durumlarda ince kristalli metaller iri kristalli metallere oranla daha zayıf olur.

iv) Hacimsel Kusurlar

Cisimlerde kristallerde tanımlanan kusurlara nazaran boyut olarak çok daha büyük olan kusurlar meydana gelebilir. Bunlar boşluklar, çatlaklar, çizikler, yabancı maddeler ve diğer fazlar olabilir. Bu kusurlar normalde malzemelerin üretimi aşamalarında meydana gelen kusurlardır. Boyut olarak büyük oldukları için cisimlerin mekanik davranışına etkileri son derece önemlidir.

AMORF YAPI

Atomların düzensiz bir biçimde dizilmeleri sonucu oluşan yapıya *amorfe yapı* adı verilir. Camlar, sıvılar, gazlar, plastiklerin büyük bir çoğunluğu ve bazı aşırı soğumuş metaller amorf yapı gösterirler.

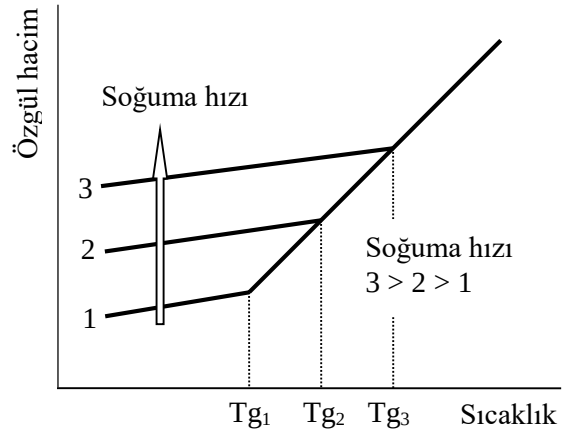
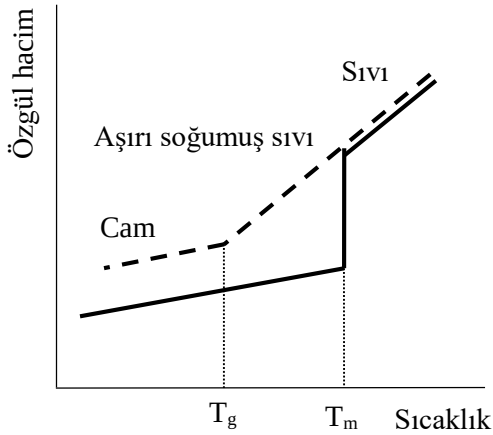
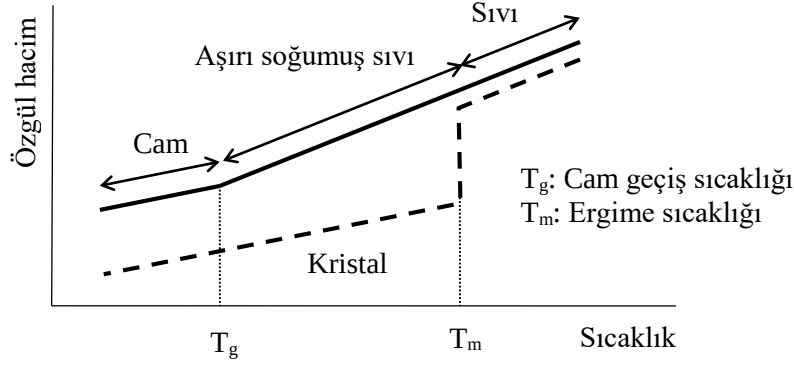
Camlar kısa menzilli bir düzene sahip üç boyutlu bir yapı oluşturan aşırı soğumuş sıvılar olarak tanımlanır. Başka bir deyişle, camlar sıvı haldeki düzensiz yapısını aynen koruyarak katılaştıran cisimlerdir, yani amorf yapıya sahiptirler. Camlar genelde inorganik esaslı olmakla birlikte organik esaslı olanları da vardır.

Katılaştıran sıvının camı veya kristal yapıya dönüşmesi olayı hacmin sıcaklıkla değişimini gösteren eğrilerden açıklanabilir. Amorf yapıda birim hacim başına düşen potansiyel enerji kristallerde olduğu gibi minimum değildir. Bu nedenle bunların sıvı fazdan katı faza geçtiği belirli bir ergime sıcaklıkları yoktur. Soğuma esnasında atomlar birbirlerine sokulup sıkı bir hacim oluşturduğundan hacimde bir azalma, yoğunlukta bir artış gözlenir. Cam yarı kararlı bir maddedir. Uygun sıcaklık ve soğuma süresi şartlarında kristalleşebilir.

Bir kristalin sıvı halden katı hale geçişi esnasında hacminin sıcaklıkla değişimi (kesikli eğri) hem hacimsel büzülme hem de serbest hareket halindeki atomların birbirine sokulup daha sıkı bir yapı oluşturacak şekilde dizilmeleri sonucu oluşan hacim azalması şeklinde görülür. Ergime sıcaklığında, T_m , atomlar birbirlerine göre düzenli bir biçimde dizilerek kristal yapı oluşur. Koordinasyon sayısı arttığından hacimde önemli ani azalma görülür ve bu süreç boyunca sıcaklık sabit kalır. Katılaşma sona erdikten sonra atomlar denge konumlarında kalırlar ve sıcaklık azaldıkça yalnız ısı büzülme sonucu hacim azalır.

Soğuma esnasında cam hacminde görülen değişim (dolu çizgi) sıcaklık düştükçe hem ısı büzülme hem kısmen serbest hareketli atomların daha sık dizilme eğilimi nedeniyle hacimde belli bir azalma şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Ergime sıcaklığında, T_m , atomlararası bağlar kısmen oluşmaya başlar. Geçiş sıcaklığına (T_g) gelince atomlararası kuvvetli bağların oluşumu sona erer ve dolayısıyla katılaşma tamamlanır ve atomlar düzensiz dağılımını korur. Cam geçiş sıcaklığı (T_g) altında katı camın yalnız ısıtılma büzülmesi nedeniyle hacmi azalır. T_m ve T_g sıcaklıkları arasındaki cisme aşırı soğumuş sıvı adı verilir. Bu tür hacim-sıcaklık değişimi özelliğine sahip cisimlere *cam* denilmektedir.



Gaz halinde, atomlar ve moleküller rastgele dağılmış ve serbest haldedirler; aralarında herhangi bir ilişki yoktur. Bu durumda koordinasyon sayısı sıfır sayılır.

Sıvılarda, atomsal veya moleküllerarası bağlar zayıf olup kendi ağırlıkları etkisinde akarlar. Katı halde kristal yapıya sahip bir metal ısıtıldığında atomlar bulundukları konumu değiştirirler. Ergime noktasına gelince belirli bir enerji (ergime ısısı) yutarak atomlararası bağ kopar ve sıvı hale geçer, düzenli yapı düzensizleşir, koordinasyon sayısı azalır.

Plastikler ağır ve büyük moleküllerden oluşur. Bu moleküller on binlerce atomun belirli bir düzene göre birleşmesi sonucu ortaya çıkar. Bununla birlikte böyle bir molekül optik mikroskop ile görülemeyecek kadar küçüktür. Molekül içinde belli bir düzen olmasına rağmen dizilişi bakımından belirli bir düzenin olmaması nedeniyle bu malzemeler amorf yapı kabul edilir.

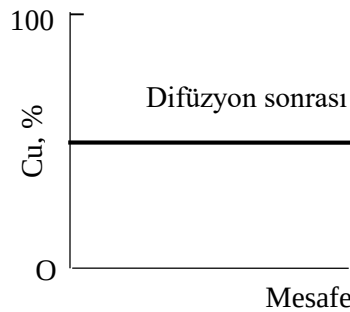
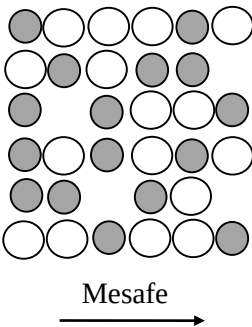
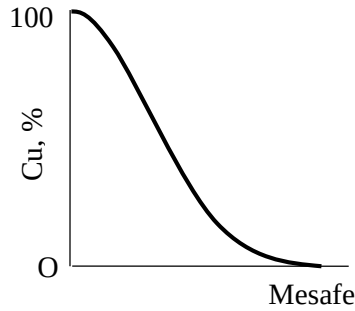
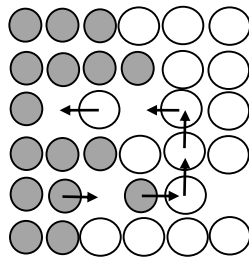
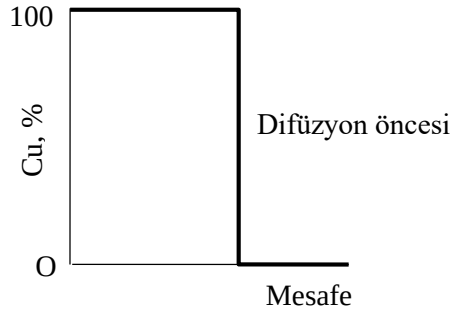
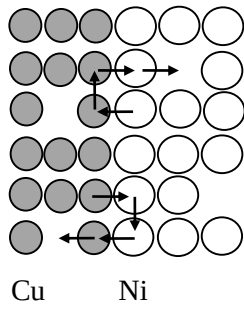
KATILARDA ATOMSAL YAYINIM

Katı bir cisim içinde atomların yer değiştirmesi olayına atomsal yayılım veya difüzyon adı verilir. Atomsal yayılım metallerin ısıtılmasına tabi tutulmasında, seramiklerin üretiminde ve metallerin sertleştirilmesi sürecinde gereklidir. Atomsal yayılımında, atomun önce çevresiyle olan bağları kopar sonra atomlar arası boşluklardan geçer ve yeni konumda tekrar çevresiyle bağ oluşturur. Atomsal yayılım gaz ve sıvılarda kolayken katı cisimlerde çok yavaştır.

Bir atomun katı içinde konum değiştirebilmesi için iki koşulun aynı anda sağlanması gerekir:

- Atomun gidebileceği bir boşluk ve benzeri kusurların var olması,
- Atomun belirli bir enerji düzeyine ulaşmış olması ve komşu atomlarla bağını koparması gerekir.

Difüzyon yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşir. Bununla birlikte, difüzyon yalnızca sıcaklığa değil; atomların ne sıklıkta birbirlerine bağlı olduklarına da bağlıdır. Aşağıdaki şekilde bakır atomlarının nikel atomları içine difüzyonu görülmektedir.

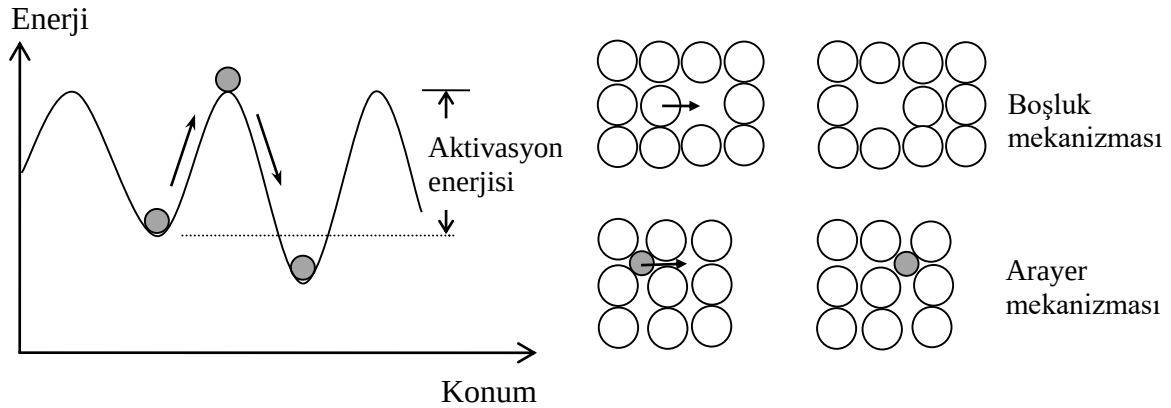


Bir nikel levha bakır levhaya yapıştırıldığında nikel atomları bakırın içine doğru ve bakır atomları da nikelin içine doğru yavaşça yayınırlar. Uzun süre sonunda, nikel ve bakır atomları tüm metal içinde üniform olarak dağılırlar ve bakır ve nikel atomu konsantrasyonu metalin her noktasında homojen bir şekilde yayılmış olur.

Katı cisimlerde atomlar mutlak sıfır sıcaklığında ($0^{\circ}\text{K}=-273^{\circ}\text{C}$) tam hareketsizdirler. Bunun üstündeki sıcaklıklarda atomlar kendi denge konumları çevresinde titreşirler. Bu durumda atomlararası bağıl uzaklık sürekli değişir ve dolayısıyla sahip oldukları kinetik ve potansiyel enerjileri de sürekli değişir.

Birkaç difüzyon mekanizması vardır. Bunlardan ikisi: i) Boşluk difüzyonu ve ii) Arayer difüzyonu olarak verilebilir. Boşluk difüzyonunda normal konumda bulunan bir atom komşu bir boşluğa geçmektedir. Arayer atomu difüzyonunda arayer atomu bulunduğu konumdan komşu başka bir arayer boşluğuna geçmektedir.

Bir atomun bulunduğu konumdan yeni bir konuma geçebilmesi için gerekli ilave enerjiye *aktivasyon enerjisi* adı verilir. Atoma bu ek enerji ısı enerjisi olarak, yani cisim ısıtılarak, kazandırılabilir. Tabii ki gerekli olan ısı enerjisi atomların birbirleriyle ne derece sıkıca bağ oluşturdıklarına bağlıdır. Difüzyon hızı dislokasyon, tane sınırı, serbest yüzeyler gibi bölgelerde yüksektir. Çünkü bu bölgelerde kusurların miktarı yüksektir.



Yayınım için gerekli koşulların sağlanması halinde atomlar komşu bulundukları boşluklara geçerler. Bu durum arayer atomlar için de geçerlidir. Yabancı arayer atomunun çapı sistemi oluşturan atomlarınkinden çok küçükse arayer atomları bulundukları yerden yakındaki bir ara yere geçerler. Bu geçiş esnasında sistemin yapısı bozulmaz. Yabancı arayer atomunun çapı sistemi oluşturan atomlarınkine eşitse arayer atomları kolayca yer değiştiremez ancak komşu oldukları sistem atomunu ara yere iterek kendileri onun yerini alırlar.

Atomsal Yayınım Mekanizması

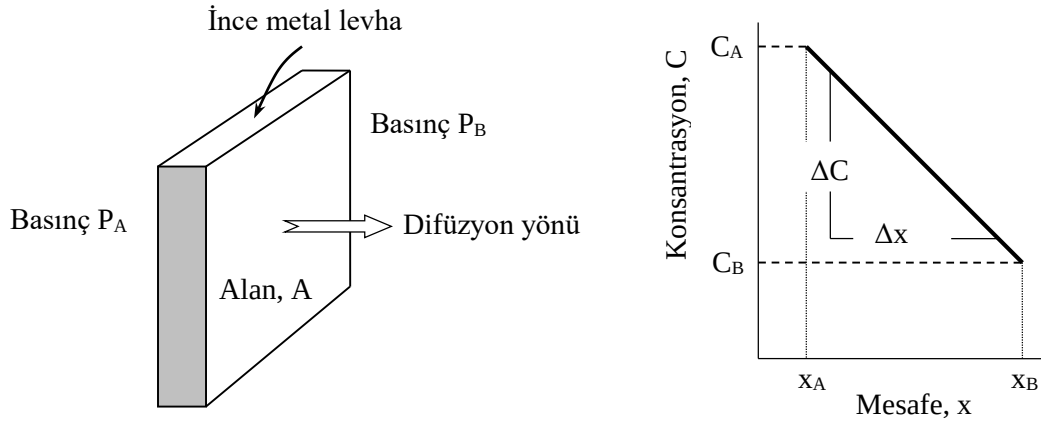
Atomların katılarda difüzyonu bir sıvının akışı gibidir. Yani, belirli bir yönde ve hızda hareket söz konusudur. Atomların hareket yönü bu atomların konsantrasyonunun yüksek olduğu

tarafından az olduğu tarafadır. Konsantrasyonun katı madde içindeki değişimi $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ ile gösterilir.

Konsantrasyon bir noktadan diğer bir noktaya değişmezse $\frac{\Delta C}{\Delta x} = 0$ olur. Bu durumda difüzyondan söz edilemez. Konsantrasyon birim hacimde yer alan atom sayısı olup birimi (atom sayısı/cm³) dir.

Birinci Yayınım Kuralı (1. Fick Kuralı)

Difüzyon, zamana bağlı bir süreçtir; yani, mikro ölçekte, bir miktar elementin başka bir element içinde taşınması zamanın bir fonksiyonudur. Difüzyon hızı genellikle "difüzyon akısı" olarak ifade edilir. Difüzyon akısı, birim zamanda birim alana sahip bir plaktan geçen atomların sayısı olarak tanımlanır. Difüzyon akısı zamanla değişmezse, 1. Yayınım kuralı geçerlidir. Bu, aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.



Kristal yüzeyinden x kadar derinlikte A cm² alandan t sn içinde N adet Ni atomu geçtiğini varsayalım. Birinci yayınım kuralına göre atomsal yayınım akısı o noktadaki konsantrasyon gradyanı $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ ile orantılıdır ve zamanla değişmez.

Konsantrasyonun katı içinde x mesafesine karşı değişimini veren eğri konsantrasyon profili olarak isimlendirilir ve bu eğrinin belli bir noktadaki değeri *konsantrasyon gradyanı* olarak bilinir. Buna göre konsantrasyon gradyanı $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$ şeklinde belirlenir.

Mathematically, 1. Yayınım kuralı $J = -D \times \frac{dC}{dx}$ şeklinde ifade edilebilir. Burada J yayınım akısı (atom/cm².s) ve D difüzyon katsayısı (cm²/s) dır. Matematiksel ifadede (-) işareti mesafe arttıkça $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ nin azalması nedeniyledir.

Yayınım etkiyen temel faktörler arasında sıcaklık, aktivasyon enerjisi ve difüzyon mekanizması, yayınım türü ve zaman verilebilir. Sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısı ve yayınım akısı da artar. Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki bağıntı ile verilebilir.

$$D = D_0 \times e^{-\frac{Q}{R \times T}}$$

Burada D_0 verilen bir yayılım sistemi için sabittir (cm^2/s), Q aktivasyon enerjisi (cal/mole), T mutlak sıcaklık ($^\circ\text{K}$) ve R gaz sabiti ($1.987 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{C}$) dir.

İkinci Yayılım Kuralı (2. Fick Kuralı)

Birçok yayılım sisteminde konsantrasyon zamanla değişir. Yani konsantrasyon gradyanı sabit değildir. Başka bir deyişle, birinci yayılım kuralı geçerli olmaz. Konsantrasyonun zamanla değişim hızı $\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)$, $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ konsantrasyon gradyanının ikinci türevi ile orantılıdır. Yani,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \times \frac{\partial C}{\partial x} \right) \text{ matematiksel ifade geçerlidir.}$$

Burada C , mesafe ve zamana bağlı olarak değişmektedir.

Yayılım katsayısı bileşimden bağımsız ise, matematiksel ifade şu şekilde basitleştirilir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Bu ifadenin mesafeye ve zamana bağlı olarak çözümü mümkündür eğer fiziksel olarak anlamlı koşullar tanımlanabilirse. Bu ifadenin fiziksel anlamı, yayılım başlangıçta çok hızlıdır ve zamanla konsantrasyon gradyanı azaldığından hızı düşer ve tam homojen yapı için sonsuz süreye gereksinim vardır.

Yüzey konsantrasyonu sabit olacak şekilde yarı sonsuz bir katı için bu ifadenin özel bir çözümü aşağıda verilmiştir.

Sınır koşulları:

$$t=0 \text{ için } C=C_0 \quad 0 \leq x \leq \infty$$

$$t>0 \text{ için } C=C_s \text{ (sabit yüzey konsantrasyonu) } x=0 \text{ da}$$

$$C=C_0 \quad x=\infty \text{ da}$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \times t}} \right)$$

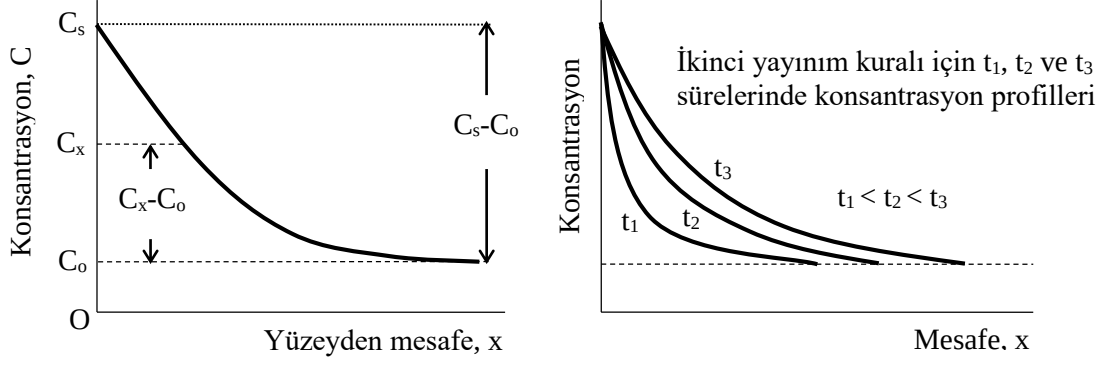
Burada C_x , t sonunda x derinliğindeki konsantrasyondur.

Gaussian hata fonksiyonu:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \text{ dir.}$$

$$\text{Burada, } z = \frac{x}{2\sqrt{D \times t}} \text{ dir.}$$

$$\frac{x^2}{D \times t} = st$$



İkinci difüzyon kuralının çözümü, difüzyon katsayısı D sabit kalması ve difüzyonun yüzeyde, C_s ve malzeme içinde C_0 'ın değişmez kalması koşuluyla, zaman ve mesafenin bir fonksiyonu olarak malzemenin yüzeyine yakın yayılım konsantrasyonunu hesaplamamıza imkân verir.

Sementasyon: Az karbonlu çelik yumuşak ve sünektir ancak aşınma direnci düşüktür. Çeliğe şekil verildikten sonra sürtünmeye maruz yüzeylere sementasyon işlemi uygulayarak yüzeysel karbon oranı artırılır; su vererek sertleştirilir. Yüzeyde yüksek karbonlu ince bir tabaka elde edilir. Böylece aşınmaya dayanıklılık artırılır. Bunun için 800°C üzerinde ısıtma gerekir. Sementasyon 17. yüzyıldan önce geliştirilen bir teknolojidir.

Galvanizasyon: Korozyona karşı direnci arttırmak için demirin ergimiş çinko banyosuna daldırılması işlemidir. Bu şekilde çinko yüzeysel yayılım sonucu demir yüzeyinde ince bir tabaka oluşturur ve bu suretle demirin paslanması önlenir.

Kaynak ve lehim: Kaynak, iki metal parçasının yüksek sıcaklıkta eritilerek aralarında uzak mesafeli bir yayılım sağlamak suretiyle birbirleriyle birleştirilmesidir. Lehim kaynak benzeri bir işlemdir ancak lehimde ergime sıcaklığı oldukça düşüktür ve yayılım yüzeyseldir.