

BMM 205

Malzeme Biliminin Temelleri

Faz Dönüşümleri



**BİYONANOTASARIM
LABORATUVARI**

Dr. Ersin Emre Ören

**Biyomedikal Mühendisliği Bölümü
Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü**

**TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Ankara - TÜRKİYE**

eeoren@etu.edu.tr
<http://eeoren.etu.edu.tr>

Faz Dönüşümleri - Temel Kavramlar

Faz Dönüşümü (Phase transformation): sistemde sıcaklık, basınç ve kompozisyon değişimi sonucu meydana gelen sistemin denge fazlarındaki değişimdir (Mikroyapı değişir).



Faz Dönüşümleri anlık bir olay değildir ve özellikle difüzyon bağımlı faz dönüşümleri çok yavaş olabilir ve sistemin mikroyapısı sistemin ısıtma ve soğutma hızına bağlıdır.

Faz dönüşümleri zamana bağlıdır (Kinetik)

Faz Dönüşümlerinin Kinetiği

Faz dönüşümleri sırasında yapı ve kompozisyon değişir \Rightarrow atomların difüzyon ile yeni bir düzene geçmeleri gerekir.



Çekirdeklenme (Nucleation): sistem içerisinde yeni fazı içeren çok küçük parçacıkların (çekirdek) oluşmasıdır. Çekirdekler genellikle birkaç yüz atom içerirler ve büyüme kapasitesine sahiptirler.

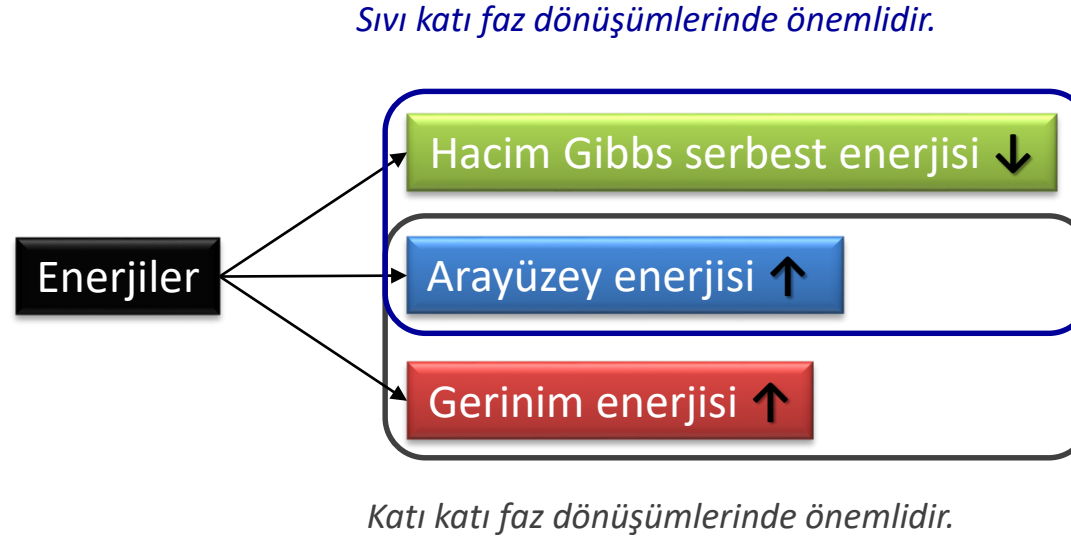
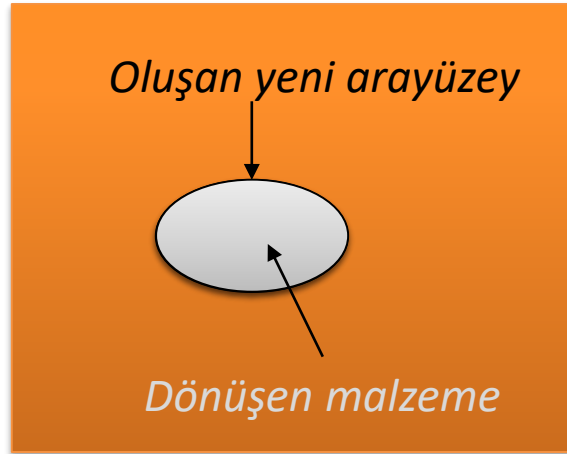
Büyüme (Growth): sistem içerisinde oluşan çekirdekler sistemdeki fazlar denge konumuna gelene kadar büyümeye devam ederler.

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını anlamak katı-hal dönüşümleri açısından çok önemlidir.

FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Bir malzemenin belirli bir hacmi (V) faz değiştirirse aşağıdaki üç enerji dikkate alınmalıdır::

- Gibbs serbest enerjisindeki düşüş (G) (sabit T & P),
- Yüzey enerjisindeki artış (γ),
- Gerinim enerjisindeki artış.

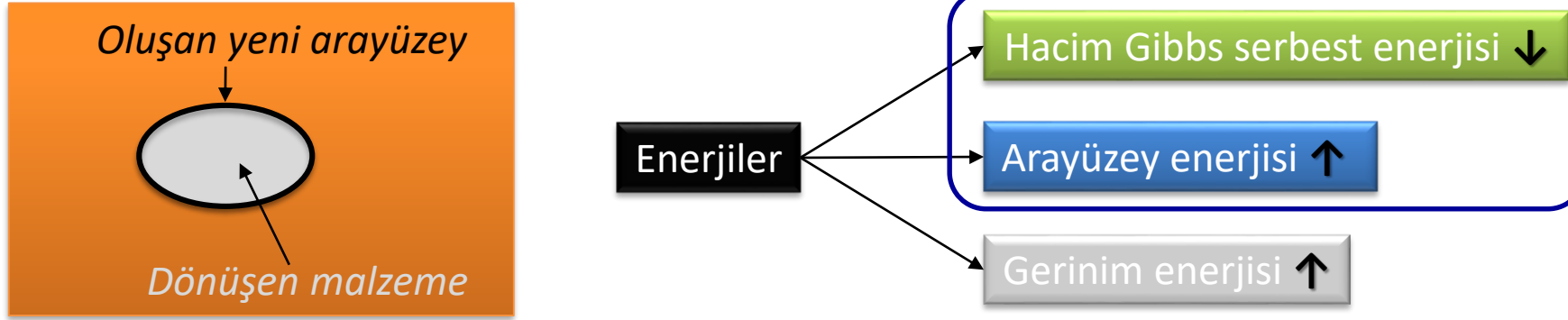


Gerinim enerjisi (Strain energy): malzemede dönüşüm sırasında depolanan enerjidir.

Sıvı katı faz dönüşümlerinde gerinim enerjisi terimi ihmal edilebilir.

FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

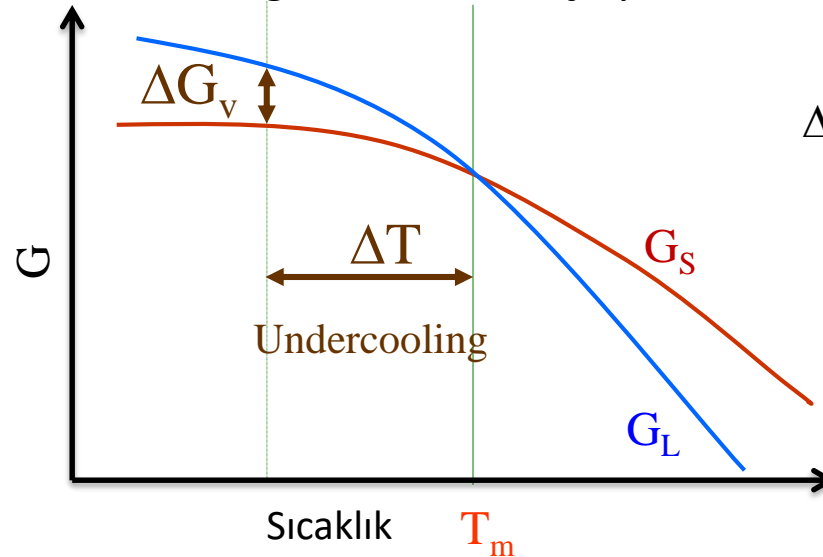
Saf bir maddenin katılaşmasını düşünelim (döküm):



Sıvı katı faz dönüşümlerinde gerinim enerjisi terimi ihmal edilebilir.

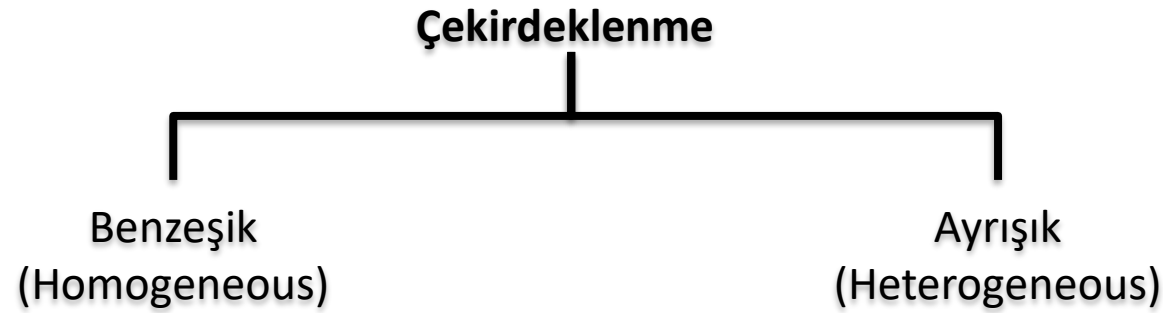
Dönüşüm sırasında kompozisyon değişmiyor (saf metal).

Dönüşüm sadece metalin erime sıcaklığının altında başlayabilir.



ΔG_v is a function of undercooling (ΔT)

Çekirdeklenme (Nucleation): sistemde çekirdeklenmenin başladığı bölgelere göre ikiye ayrılır.



Serbest enerji (free energy) bir sistemin iç enerjisi (internal energy) ile sistem içerisindeki atom veya moleküllerin düzensizliğini (entropi) bir fonksiyonudur.

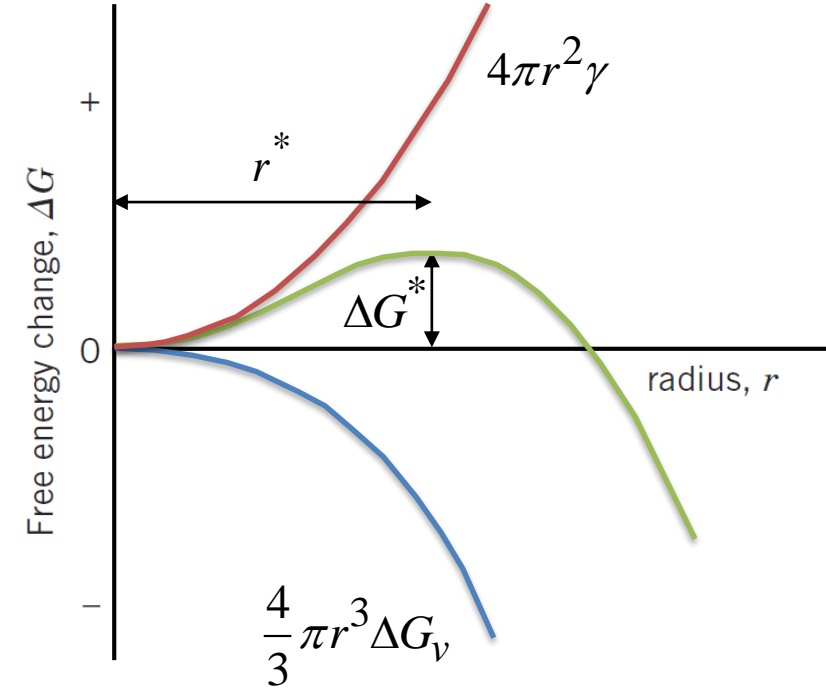
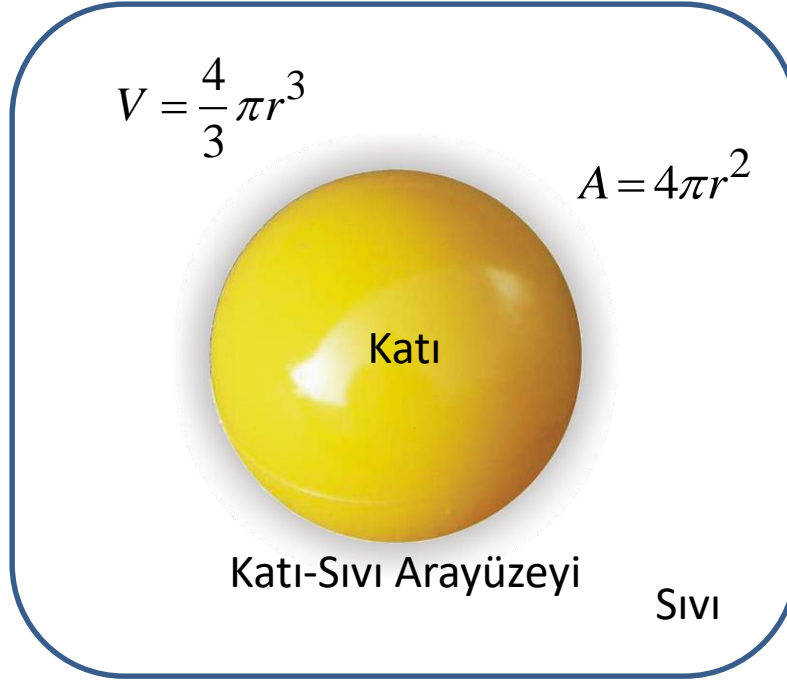
$$A(T, V) = U - TS$$

$$G(T, P) = H - TS$$

$$\Delta G = \begin{cases} > 0 & \rightarrow \text{tepkime olmaz} \\ 0 & \rightarrow \text{denge durumu} \\ < 0 & \rightarrow \text{tepkime kendiliğinden olur} \end{cases}$$

Denge entalpi minimizasyonu ve entropi maksimizasyonu arasındaki alışveriş sonucu oluşur.

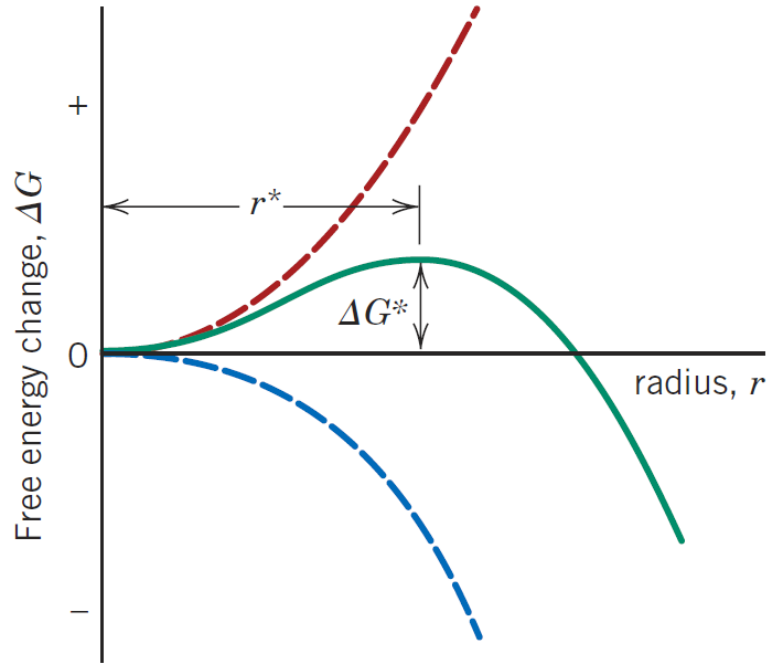
Benzeşik Çekirdeklenme (Homogeneous Nucleation)



$$\Delta G = \begin{cases} \Delta G_v & \rightarrow \text{katı ve sıvı fazlar arasındaki serbest enerji farkı (hacim serbest enerjisi)} \\ \gamma & \rightarrow \text{katı-sıvı arayüzey oluşum enerjisi (yüzey serbest enerjisi)} \end{cases}$$

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Benzeşik Çekirdeklenme (Homogeneous Nucleation)



$$r = \begin{cases} < r^* \rightarrow \text{embriyo} \\ > r^* \rightarrow \text{çekirdek} \end{cases}$$

ΔG^* : aktivasyon serbest enerjisi
(activation free energy)

Denge durumunda ($r=r^*$): $\frac{d}{dr} \Delta G \Big|_{r=r^*} = \frac{4}{3} \pi 3r^{*2} \Delta G_v + 4\pi 2r^* \gamma = 0$

$$\Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\Rightarrow \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

Benzeşik Çekirdeklenme (Homogeneous Nucleation)

ΔG_v : hacim serbest enerji değişimi katılaşma için gerekli itici gücü belirtir ve değeri sıcaklığa bağlıdır.

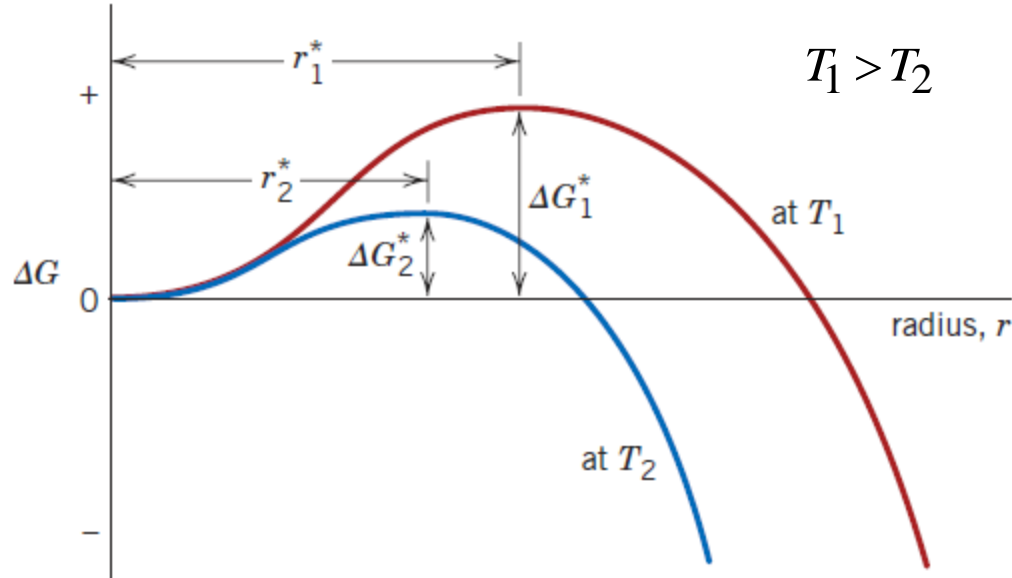
Gizli Isı (Latent heat)

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m}$$

Erimе sıcaklığı

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m - T} \right)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2}$$



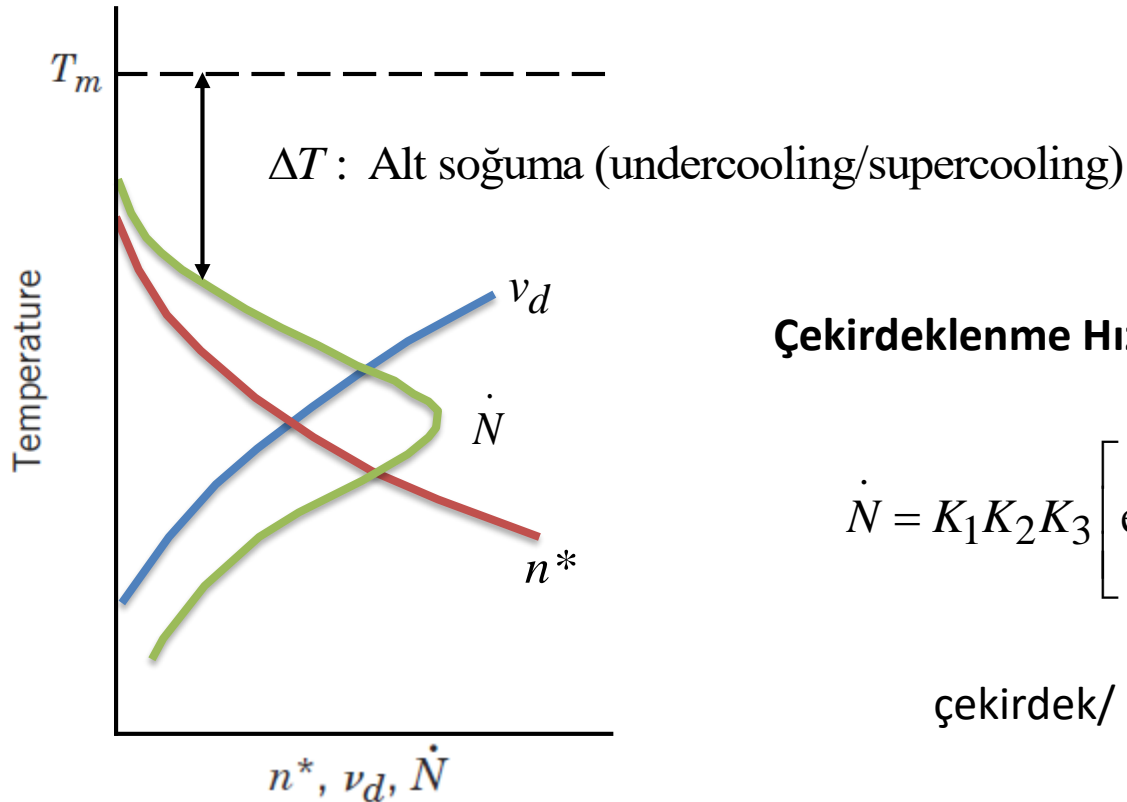
Fiziksel olarak erime sıcaklığının altında daha düşük sıcaklıkta daha fazla çekirdeklenme olur.

Benzeşik Çekirdeklenme (Homogeneous Nucleation)

Katı fazın toplam çekirdek sayısı

Benzeşik çekirdeklenme sırasında oluşan kararlı çekirdek sayısı: $n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$

Atomların bir araya gelerek çekirdek oluşturması: $v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$



Çekirdeklenme Hızı:

$$\dot{N} = K_1 K_2 K_3 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right]$$

çekirdek/ m³s

Soru

Saf altının (Au) benzeşik (homogeneous) katılaşabilmesi için gereken

- Kritik çekirdek boyutunu,
- Aktivasyon serbest enerjisini,
- Kritik çekirdek içerisindeki Au atomlarının sayısını

verilen bilgileri kullanarak bulunuz.

$$\Delta H_f^{Au} = -1.16 \times 10^9 \text{ J/m}^3$$

$$\gamma^{Au} = 0.132 \text{ J/m}^2$$

$$T_m^{Au} = 1064 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$a^{Au} = 0.413 \text{ nm (YMK-FCC)}$$

Table 10.1 Degree of Supercooling (ΔT) Values (Homogeneous Nucleation) for Several Metals

Metal	ΔT ($^\circ\text{C}$)
Antimony	135
Germanium	227
Silver	227
Gold	230
Copper	236
Iron	295
Nickel	319
Cobalt	330
Palladium	332

- Kritik çekirdek boyutu:

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m - T} \right)$$

$$\Rightarrow r^* = \left(-\frac{2 \times 0.132 \text{ J/m}^2 \times (1064 + 273) \text{ } ^\circ\text{K}}{-1.16 \times 10^9 \text{ J/m}^3} \right) \left(\frac{1}{230 \text{ } ^\circ\text{K}} \right)$$

$$\Rightarrow r^* = 1.32 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.32 \text{ nm}$$

b) Aktivasyon serbest enerjisi:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2}$$

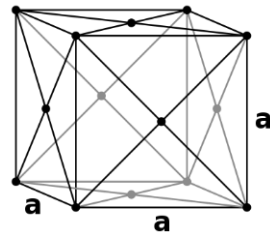
$$\Rightarrow \Delta G^* = \left(\frac{16\pi \times (0.132 \text{ J/m}^2)^3 \times [(1064 + 273)^\circ\text{K}]^2}{3 \times (-1.16 \times 10^9 \text{ J/m}^3)^2} \right) \left(\frac{1}{(230^\circ\text{K})^2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta G^* = 9.64 \times 10^{-19} \text{ J}$$

c) Kritik çekirdek içerisindeki Au atomlarının sayısı:



$$r^* = 1.32 \text{ nm}$$



$$a^{\text{Au}} = 0.413 \text{ nm}$$

$$\text{çekirdek içerisindeki toplam BH sayısı} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{a^3}$$

$$\Rightarrow = \frac{\frac{4}{3}\pi (1.32 \text{ nm})^3}{(0.413 \text{ nm})^3} = 137 \text{ BH/Çekirdek}$$

$$\Rightarrow n = 137 \text{ BH/Çekirdek} \times 4 \text{ atom/BH} \\ = 548 \text{ atom/Çekirdek}$$

Önümüzdeki Ders Saatinde
Ders Kitabımızın 10. Bölümündeki
FAZ DÖNÜŞÜMLERİ
adlı konuya devam edeceğiz!