

Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler

Dr. Cengiz TOKMAN (*)

GİRİŞ.

Günümüz diş hekimliği, tekniğinde çeşitli madenler ve alaşımlardan sabit veya müteharrik protezler yapılmaktadır. Özellikle müsbet fiziksel nitelikleri yanı sıra, organizmaya zarar vermeyecek şekilde elden geldiğince hazırlanmaya çalışılan bu alaşımlar ve madenler, son yıllarda özellikle parsiyel protezlerde ön plâna geçmektedir. Bu nedenle, alaşımların meydana gelişleri, madenlerin çeşitli karakteristikleri hakkında yeterince bir bilgiye sahip olmak; bunları daha yakından tanımak bir zorunluluk haline gelmiştir. Hemen anlaşılacağı üzere konu çok yönlü ve geniştir. Biz bu yazımızda, madenlerle alaşımların temel taşını teşkil eden kristali ve kristal oluşumunu ana hatlarıyla anlatmaya çalışacağız. Aslında kimyanın bir dalı olan minoroloji bu bahsi tamamen içine alarak; (daha ziyade fiziksel olay olmasına rağmen) son yıllarda inkişafının hemen hemen zirvesine ulaşmış bulunmaktadır. Öylesineki; bu ileri adımlar nedeniyle günümüzde istenilen fiziksel özellikleri bünyesinde barındırabilecek (sertlik - elâstikiyet - ağırlık - nöyötrallik vs.) bir alaşım yapmak teoretikman mümkündür.

Metal ve alaşımların en küçük elementar parçalarının atomlar, moleküller ve elektronlar olduğu uzun zamandan beri bilinmekteydi.

(*) Hacettepe Üniversitesi Dişhekimliği Yüksek Okulu, Protez Araştırma ve Döküm Laboratuvarları şefi, protez bölümü öğretim görevlisi.

Fakat katı halde bulunan metallere alaşımlarda atom ve moleküller hangi kanunlar dahilinde birbirlerini tutmuş, ne gibi kümeler meydana getirerek bu nev'i elementlerin temel taşları ortaya çıkmıştı? Bu kitleciklerin iç yapıları bir kaideye bağlı mıydı? Şekilleri ve özellikleri nelerdi? Bir hipotez kavramına dahi ulaşmamış olan bu sorunların cevapları henüz yoktu.

1895 senesinde, röntgenin bulunmasından tam onyediyedi sene sonra, 1912 yılında M. V. LAUE maden ve alaşımlara bu kısa dalgalı ışığı tutmuş; fiziksel bir olay refleksiyonun (interfrenz) dalga girişim olayından faydalanarak; atomlarla moleküllerin sıralanış esaslarını, ne gibi kanunlara bağlı olduklarını, bunların birbirlerine tutunarak; temel taşların kristallerin teşkil ettiklerini, şekil ve özelliklerini kısa bir zaman içinde mesayî arkadaşları W. FRIEDRICH ve P. KNIPPİNLE çözümler; zamanlarının bu bilim dalında en büyük buluşlarından birini yapmışlar, röntgenin bulunduğu gözle görünmez ışın sayesinde karanlık olan köşeyi bir lâhzada aydınlatmışlardır. 1912 yılında ilk defa M. V. LAUE tarafından atılan ilk adım, bu yönde çalışan ilim adamlarında o güne kadar birikmiş araştırma potansiyelini birden açığa çıkartmış; birbirini kovalayan neticeler minoroloji bilimini kısa zamanda müsbet bir bilim dalı haline getirmiştir.

A — KRİSTAL HAL VE KRİSTAL SİSTEM :

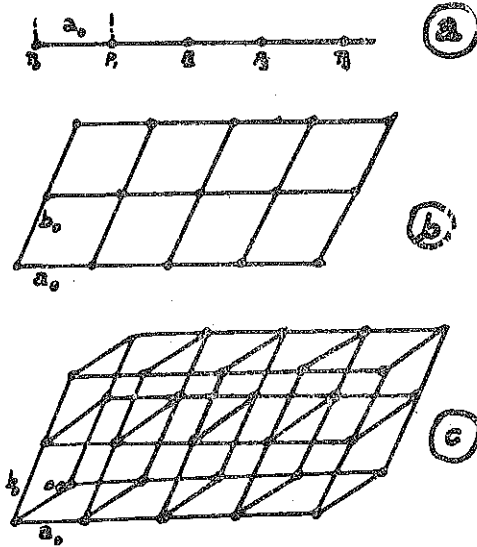
1 — H a l .

Bu gün bilindiği üzere metal ve alaşımlar kristal yığınlarından teşekkül eder. Bir cismin kristalizasyon hali ise o cismin iç yapısına bağlıdır. Yani kristallerin düzenli yapılar oluşu, simetrilerinin, eksen ve açıların birbiriyle olan münasebetleri, makroskopik veya mikroskopik dış görünüşleri kristal oluşumunda ikinci plânda kalır. Esas olan bireysel kristali, kristalin iç yapısını meydana getiren en küçük yapı taşları olan atomlar, moleküller ve iyonlar teşkil eder. Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi esas düzenin ve kaidelerin en küçük elementer parçalara atfettiğimiz atomlar, moleküller veya iyonlar arasında olması lâzım gelir. M. V. LAUE ile birlikte aynı yönde araştırmalar yapan C. W. CORRENS, DEBYE - SCHERRER ve BRAGG çeşitli denemelerle kristal karakteristiğinde bu küçük parçaların belli kaide ve kanunlar dahilinde, belli yerlere üç buut üzerinde periyodik bir dizilişle bağlandıklarını tesbit etmişler ve kristali meydana getiren bu

parçaların o cismin en küçük elemanları, yapımın tümüne «kristal ör-rüsü» veya «kristal ağı» adını vermişlerdir.

2 — Kristal örgünün meydana gelişi :

Bir doğru düşünelim. Bunun üzerinde başlangıç noktası P olan ve uzunluğu a_0 ile periyodik olarak sağa doğru ilerliyelim. Elimize $P_0 P_1 P_2 P_3 P_4 \dots$ noktalar sırası geçer. Bu tek buutlu bir örgü sistemidir. Bu konstruksiyonu bozmadan noktaların yerlerini identik oldukları-ndan değiştirmek mümkündür. P_0 başlangıç bu kez b_0 uzunluğu ile baş-ka bir yöne uzaklaştıralım. Elde edilen yüzeysel bir örgü olup iki bu-utlu dur. Son olarak P_0 noktasından üçüncü bir yöne c_0 uzunluğunda periyodik olarak gidildiğinde üç buutlu bir örgü sistemi elimize ge-çerki bunun adına «hacimsel örgü» diyoruz. Bu üç uzantının her bi-rinin meydana getirdikleri varlığa kısaca «Elementar hücre» denilmek-tedir.



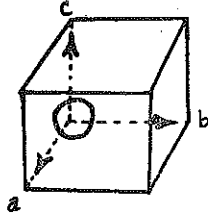
Şekil 1. Kristal örgünün meydana gelişi.

Meselâ kaya tuzu Nacl inceliyelim: Bu maddeyi ufak parçalara böldükçe elimize birbirlerine dik üç yüzeyin meydana getirdikleri küpler geçer. Bölünüme devam ettiğimizde küplerin daha küçüldüğünü görürüz. Bu dilinim olayını sonsuz bir şekilde takip edebilirsek, en sonunda bölünmez bir küp elde ederizki; bunuda bölersek şekil ar-

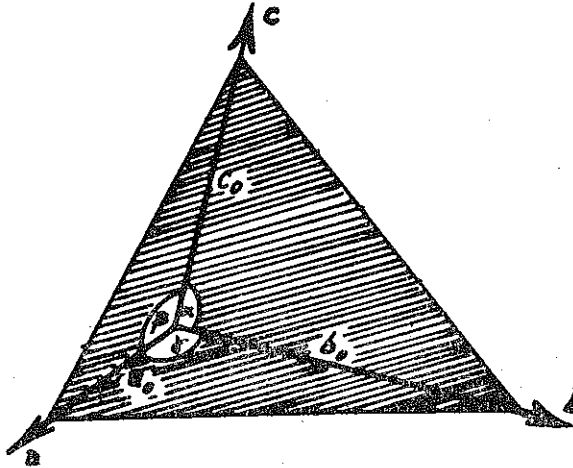
tık bir küp değildir. Bu sonsuz derecedeki küçük küpün kenar boyutları 4.628×10 cm. dir. NaCl'nin kristal örgüsünü daha iyi canlandırabilmek için bu misali şöylede açıklamak mümkündür: Birbirlerine paralel olan ve aralığı 5.628×10 olan düzlemler topluluğu düşünelim. Bu düzlemlere aynı aralıkta ve birbirlerine paralel olan başka düzlem ailesini dik olarak geçirdiğimizde petek sistemini andıran kristal ağını bir başka deyimle «Kristal örgü»yü meydana getirmiş oluruz.

3 — Elementar hücrenin incelenmesi :

Genel olarak kristal örgüyü karakterize etmek için bünyesinde bulundurduğu tek bir elementar hücreyi vermek onu incelemek ve ifade etmek yeterlidir. Herhangi bir kristalin bir köşesinden bir kesit alalım. Vektörlerinin uzunluk, açısal münasebetlerine bakarak; yedi çeşit kristali inceliyelim.



Şekil 2. Hücrenin köşe kesiti



Şekil 3. Köşenin büyütülmüş hali.

4 — Kristal motifleri :

Bütün kristaller satırlar, kenarlar ve bunların birleşmesinden meydana gelen köşelerle sınırlanmıştır. Şekil 5. incelendiğinde münasebetler şu şekilde formüle edilebilir :

$$(\text{Yüzeyler}Y + \text{Köşeler}K = \text{Kenarlar}KE + 2)$$

Daha evvel kristal hücrenin üç buutlu bir yapım olduğundan bahsetmiştik. Hücrenin yapısı kristal için tekrarlanan motiften başka birşey değildir. Mesel: Fe, Mo, ve W elementleri küp şeklinde olmalarına rağmen bayutları sırasıyla, 2.86 Å°, 3.41 Å°, 3.15 Å°, olup buradaki motif merkezileştirilmiş bir küptür. Yani: İçlerinde komşu kristallerine iştirak etmeyen tam yapılı bir atoma sahiptirler. Böyle merkezileştirilmiş küplerdeki atom sayısı toplam itibariyle ikidir.

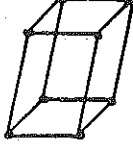
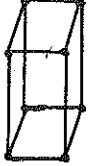
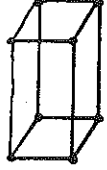
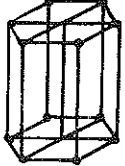
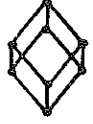
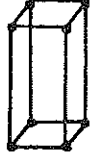
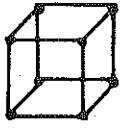
$$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2 \text{ Atom. Her köşedeki atom kendisiyle birlikte komşu}$$

sekiz kristale ait olduğundan bir hücre için $\frac{1}{8}$ oranında o hücreye aittir. Al, Ag, Cu, elementleri ise yüzeyleri merkezileştirilmiş küpler olduğundan dört atomu ihtava ederler.

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ Atom. 1 atom sekiz köşeye ait olan } \frac{1}{8} \text{ atomun iştirakinden, 3 atom da altı yüzeydeki atomların sadece diğer bir komşu hücreyle ortak olmasından } \frac{1}{2} \cdot 6 \text{ dolaydır.}$$

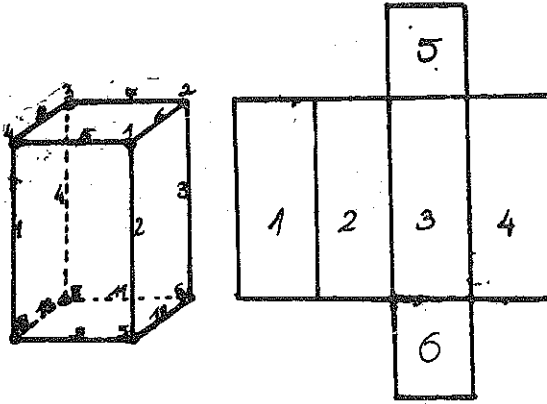
5 — Kristalisasyon oluşumu :

Kristaller Apozisyon yani düzensiz bir şekilde büyüyen bir başka ve daha uygun bir terimle çoğalma gösterirler. Erimiş elementlerin donmaları esnasında ilk olarak tomurcuklar hasil olur ve bunların etrafında kristaller yığılmaya başlar. Kristalisasyonun başlaması sıvı halin ısıya doygun, yani ergimeyi firenliyecek soğumanın kafi derecede olmasıyla gerçekleşir. Kristalisasyonun ilk elementar hücrelerinde atomlar, moleküller ve iyonlar kristal stürüktürün plânına göre oturmuş olur. Kar kristallerinin meydana gelişleri bizim hepimizin

triklin	$a, b, c = \text{KENAR}$ $\alpha, \beta, \gamma = \text{AÇI}$	
	$a, b, c, \text{ serbest}$ $\alpha, \beta, \gamma, \text{ " "}$	
monoklin	$a, b, c, \text{ serbest}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \text{ serbest}$	
rombik	$a, b, c, \text{ serbest}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	
heksagonal	$a = b, a, c \text{ serbest}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
rombüdrük	$a = b = c, a, \text{ serbest}$ $\alpha = \beta = \gamma, \alpha, \text{ serbest}$	
tetragonal	$a = b, a, c \text{ serbest}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
kübik	$a = b = c, a \text{ serbest}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Şekil 4. WİNKİLER'e göre yedi basit hücre.

bildiği güzel görünüşlü bir oluşumdur. Önce su içinde «Germes» dediğimiz bir nokta etrafında su derisinden bir bulutçuk meydana gelir. (Bu başlangıç noktaları hakkında bu gün kesin bir bilgiye sahip değiliz. İhtimal bu noktalar hava içinde bulunan bir toz taneciği, is taneciği veya herhangi bir yabancı madde ile olabilir.) Isının 0° dere-



Şekil 5. Hücrenin kenar köşe yüzey münasibetleri.

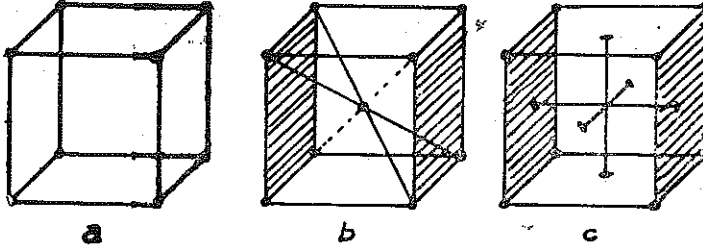
ceye inmesiyle beraber bu ince deri donar Merkezden itibaren bir prensip dahilinde havada bulunan H_2O molekülleri buz kristallerini dışarı doğru düzenli bir şekilde göndererek; büyüteçle incelediğimizde güzel görünüşlü oluşumlar hasil ederler. Yavaş soğumada su molekülleri bir düzen içinde üst üste yığılarak altıgen tabanlı prizmalar meydana getirirler. Çabuk soğumada ise kristaller kristallografik eksenler üzerinde uzunlamasına sıralanmalar yapar ve altı uçlu yıldızcıklar şeklinde ortaya çıkarlar. Birinci veya ikinci şekildeki oluşumlar, havadan yere doğru yol alırken çeşitli ısıdaki hava tabakalarından geçer ve tekrar eriyip; tekrar donmaları nedeniyle karışık şekillerde yer yüzüne ulaşırlar.

Kristalizasyonun bağlı olduğu iki mühim faktör vardır. Bunlar :

- A) İlk tohumların (germeslerin) sayısı KZ
- B) Kristalısasyonun hızı KG

KZ değeri ne kadar büyük olur, KG değeri ne kadar düşük olursa, kristallerin sayısı çok ve kendileri küçük olurlar. İncelemeler ne-

ticesinde KZ ve KG faktörlerinin bilhassa KG nin ısıyla yakından ilgili olduğu bilinmektedir. Bazı maddelerde meselâ silinkatlerde maksimum geçilince bu değerler düşmeye başlar. Şayet kristalisasyona başlamamış bir maddeyi KZ nin ve KG nin çok küçük olduğu değerlerdeki bir ısı çerçevesinde tutabilseydik, belki kristalisasyon olayı ortadan kalkabilirdi. Böylelikle amorf sıvı halden amorf katı hale geçiş olurdu.



Şekil 6. Yüzeysel ve hacimsel merkezleştirilmiş hücreler.

Tabiatta hiç bir kristalisasyon olayı % 100 ideal olamaz. Zira çevrede daima çeşitli nedenlerle oluşumu geciktiren, veya tersini hızlandıran etkenler bulunarak olayı ideallikten çıkarır. Fakat buna rağmen aynı türden olan kristalleri, açılar, kenar ve köşe niteliklerinden dolayı tanımamız mümkündür.

Kristal yapısının şekli ve muhtevası ideal olmadığı gibi kristal örgü içinde bulunış yerlerinde de değişiklik olur. Bu yanlış yapımlar ve sıralanışlar dolayısı ile oluşumlar real kristal veya ideal kristaller diye iki kısımda incelenebilir. Araştırmaların verdiği neticelere göre 10 veya 100 binde bir atom yanlış yer alabilmektedir. Bir mm^3 de 10^{21} atom ortalama olarak bulunduğu düşünülür ise beher 1 mm^3 de 10^{16-17} atom yanlış yerde bulunuyor demektir. 10^{16-17} ise 10-100 milyondur. İşte bundan dolayıdır ki teoretikman hesaplanan kristaller arası bağlantı kuvveti ve o elementin sağlamlığı pratikte 100 ilâ 1000 defa daha kuvvetlidir. Bu kuvvet yanlış yerlere yerleşerek, bu bozuk düzene sebep veren atomların elementin içinde küçük çengelcikler gibi tutma ve birleştirme vazifesi görmelerinden dolayıdır.

Çok sayıda ideal kristallerin meydana gelmesi, kristalizasyonun değişmeyen makul bir sür'at dahilinde engellenmeksizin yürümesine bağlıdır. Metal ve alaşımlarda bu oluşum esasında, kristaller büyü-

B — METALİK HAL :

1 — Kısaca Metal :

Metal kelimesi belli bir maddenin ismi değildir. Bize maddenin durumunu bildiren bir ifadedir. Bu bakımdan elementleri metalik ve ametalik karakterlerde olmak üzere iki büyük kısma ayırmak mümkündür. Metalik karakterin periodik sistem tabelâsının dikey bölümünde gittikçe artan atom ağırlığı ile barizleştiğini görmekteyiz. Tabiiatta bulunan 102 elementin) 3/2 si özellikleri dolayısı ile metalik sınıfa girer.

2 — Özellikler :

Metalik halin başlıca özellikleri şunlardır:

- a) Yüksek elektrik ve ısı geçirgenliği.
- b) Termoelektrik kabiliyet.
- c) Katı halde kristal karakter.
- d) Parlaklık ve renk.
- e) Başka metal içinde çözülme özelliği.
- f) Plâstik olmayan şekil alma kabiliyeti.

Bu nitelikleri kısaca gözden geçirelim.

a) Metallerin elektriği iletkenliği en dış kabukdaki atomlara yeteri derecede sağlam bağlanmamış olan ve dolayısı ile az veya çok hareket kabiliyetine haiz bulunan elektronlar sayesinde olmaktadır. İyi iletkenlerin bu kabukta en az iki elektronları vardır. Geçirgenlik metalin saflığı ile çok yakından ilgili olup; karışık kristalli olanlarda bu kapasite düşmektedir. Ayriyeten ısı artmasıyla geçirgenlik azalır. Bunun sebebi pozetif parçaların ısınmayla harekete geçip; elektron hareketlerini indirgemesidir. En iyi iletkenlik 0° derece civarındadır. Akkor halinde ise birçok metallerde elektron kaybı olur. HALLA'ya göre metallerin iletkenliği periyodik tablodaki yerlerinden ziyade kristal sistemleri ile alâkalıdır.

b) Birbirlerine lehimlenmiş iki metal parçasının eklenme bölgesi ısıtıldığı zaman, sıcaklığa ve metallerin çeşitlerine bağlı olarak; bir yönde ve belli bir kuvvette akım geçer. Metaller arasındaki bu ölçülebilen akıma termoelektrik olay denilmektedir.

c) Bütün metaller ve alaşımlar katı halde iken bünyelerinde kendilerine has kristalleri ihtiva ederler. Bunlar birbirlerini moleküller ve Waal kuvvetleriyle tutarlar.

d) Renk ve parlaklık aslında izafi birer kavramdır. Metallerin gözle görülebilir ışınları % 31-95 oranında reflekte etmeleri az veya çok bir parlaklıkta görünmelerine sebep olur. Refleks olayının düzgün, paralel olması birçok çeşitte dalga boylarının birden ve kuvvetle reflekte edilmesi, o maddenin beyaza yakın parlaklığını o derece artırır. Çeşitli madenlerin çeşitli dalga boylarındaki ışınları reflekte etme özelliklerinden dolayı renk olarak görünüşleri de değişikdir. Meselâ: Altın ve bakır daha ziyade uzun dalgalı ışığı reflekte ettikleri için, sarıdan kızıla çalan bir renge sahiptirler. Kurşunun maviye çalan renginin sebebi ise daha kısa dalgalı ışığı reflekte etme kabiliyetinden dolayıdır.

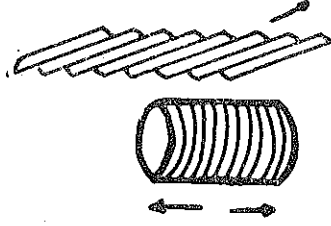
e) Tuzlu bir suyla tuzsuz bir suyun birbirleriyle hiçbir kimyevi olay olmaksızın karıştığı gibi, fiziksel olarak bir metalin çözülüp karışması ancak diğer bir başka metal içinde olabilmektedir.

f) Katı halde bulunan metal ve alaşımlar mekanik kuvvetler (silindirme-çekiçleme-ezme-büzme-sıkıştırma ve çekme v.s.) etkisiyle daimi kalan şekil değişikliğine uğrarlar. Bu kabilyet çeşitli metallere göre çeşitli kuvvet tatbiklerinde değişik neticeler verir. İç yapıda kristallerin sathlarından bir kayma olmuştur. Kristallerin bu kayma olayını iskambil kâğıtlarının dik ve yan yığınak hallerine benzetebiliriz.

Silindirme	Çekme	Çekiçleme
1 — Kurşun	1 — Plâtin	1 — Altın
2 — Zinn	2 — Gümüş	2 — Gümüş
3 — Altın	3 — Demir	3 — Alemünyum
4 — Gümüş	4 — Bakır	4 — Bakır
5 — Alemünyum	5 — Altın	5 — Zinn
6 — Bakır	6 — Alemünyum	6 — Plâtin
7 — Plâtin	7 — Nikel	7 — Kurşun
8 — Demir	8 — Çinko	8 — Çinko
	9 — Zinn	9 — Demir
	10 — Kurşun	10 — Nikel

3 — Metal lerin Baş ka Öz ellik leri :

Metaller özgül ağırlıkları ve atmosferin etkileri altında kalmaları bakımından da ayrı nitelikler gösterirler. Özgül ağırlığı 1 cm³ gram cinsinden ifade edildiğinde 5.0 gr. dan küçük olanlara hafif ağır olanlara da ağır metaller dını veriyoruz. Meselâ Alimünyumu hafif, demiri ağır



Şekil 9. Bir telin çekilişinde kristallerin yüzeyel kaymaları.

madenler sınıfında gösterebiliriz. Atmosferin etkisi altında kalanlar ise daha ziyade saf olmayanlar, etki altında kalanlar ise saf madenler sınıfına girer. Saf olmayan metaller, tabiatta daha ziyade birleşikler halinde bulunurlar, herhangi bir muameleye tutularak saflaştırıldıklarında eski haline dönme potansiyeline sahiptirler. Bilhassa alkalik elementler havadaki nemle reaksiyonlar meydana getirerek; olay neticesi açığa çıkan serbest H alev dahi alabilir. Bundan dolayıdır ki bu gibi maddeler ancak koruyucu tedbirler altında meselâ: bazı sıvılar içinde muhafaza edilir. Diğer bazı metaller ise alemünyum veya magnezyum havanın nemi ile birleşerek okside olur, böylelikle dış cıdarlarını koruyucu bir tabakayla, dış etkenler karşı örterler.

Metallerin bazı fiziksel özelliklerinde saflık büyük rol oynar. Öyleki saflığın % 0,1 bozulmasıyla termostatik kuvvetler veya magnetik özellikler bazı hallerde % 100 değişebilir. Hele bazı madenlerin kurşun, altın, Zinn ve bakır yanyana geldiklerinde diffüzyon ile birbirlerini etkiledikleri düşünülecek olursa saflığı korumak için sıkı tedbirler almak lâzım geldiği kendiliğinden ortaya çıkar.

4 — Saflık Hadleri Tayinleri :

Saf olarak kabul ettiğimiz metaller iyice incelenirse bunlarında tam bir matematikî saflıkları olmadıkları anlaşılır. Yani kendi atomları yanı sıra az veya çok yabancı atomlara rastlanır. Kimysal olarak bir metale saftır diyebilmek için, kimyasal araştırma neticesinde içinde hiçbir yabancı karışımın olmaması gerekmektedir.

Fiziksel araştırmalarda (Spektral analiz, Röntgen spektroskopie) ise eser miktardaki karışımlar daha sıhhatli bir şekilde tayin edilebilir.

Termik bakımdan % 1

Kimyasal bakımdan % 0,1 - 0,5

Fiziksel bakımdan % 0,0001 - 0,01

Cıvanın 99.9999 yüzdesi, demirin 99.85 yüzdesi saf olarak kabul edilmektedir.

5 — Alaşımların Meydana Gelişleri :

Bir alaşım bir fazlı «Homojen» veya birden fazla «Hetrojen», bir veya birkaç metalik veya ametalik elementlerin karışımlarıyla meydana gelir. İsimleri alaşıma iştirak eden element sayısına göre söylenir. (biner, terner, quaterner.. gibi)

Bir alaşımdan, karışım metalik veya ametalik elementlerden oluşsun, ancak katı olursa söz edilebilir. Çoğu zaman ametalik bir elementin karışımıyla çok yeni bir özellikte bir alaşım elde etmek mümkündür. Meselâ : % 0,6 C nun demire girmesi demirin fiziksel özelliklerini bir başka istikamete yöneltir.

İki elementin karışımında sıvılarda olduğu gibi üç ihtimal vardır.

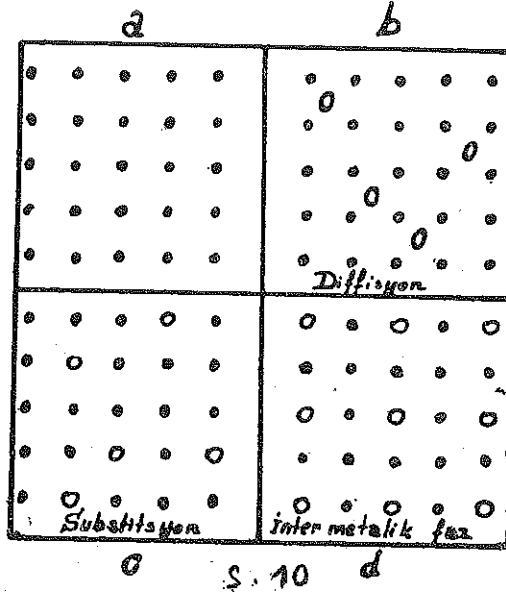
- | | |
|-------------------------|-------------------|
| a) Tam eriyip karışma | Misal: Su + Alkol |
| b) Sınırlı karışma | Misal: Su + Eter |
| c) Hiç eriyip karışmama | Misal: Su + Yağ |

Ergimiş halde tam karışan metaller soğudunca katı halde iken bu yukardaki üç durumdan birini arz ederler.

C — KARIŞIK KRİSTALLER OLUŞUMU :

1 — O l u Ő u m :

Bir kristallin hacim örgüsüne başka element atomlarının girmesiyle olur. Bu çeşit kristalisasyonu, atom radiuslarının bir birine uyması halı ile periyodik sıradaki elementlerin pozisyon yakınlığı kolaylaştırır. Hacimsel bir kristal örgünün içinde bulunan ev sahibi durumunda olan atomların yanına gelen misafir atomlar řu şekillerde yerleşebilirler.



Şekil 10. Karışık kristallerde yabancı atomların yer alış şekilleri.

- a) Diffizyon
- b) Substitusyon
- c) İnter metalik faz

a) Asıl kristallerin arasına yerleşme
 b) Asıl kristal atomları ile misafir atomların kaidesis olarak yer değiştirmesi.

c) Orantılı olarak yerleşme. (b durumun düzgün bir şekli olup; ayarlanmış ısı ve orandaki birleşmeden meydana gelir.)

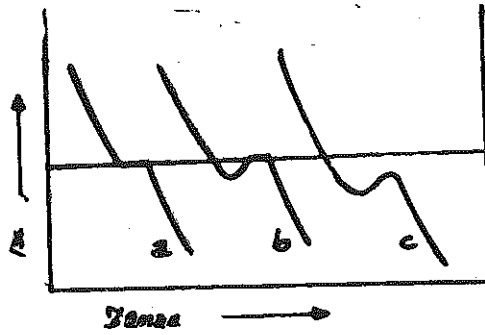
D — TERMİK ANALİZ :

1 — Soğuma Çizelgeleri ile İzahlar :

Ergimiş bir element veya alaşımın ısı düşüşü ve zamanı koordinasyon sistemine uygulandığında elimize «soğuma çizelgesi» veya bir başka deyimle «soğuma grafiği» geçer. Bu grafiğin krakteristiği çeşitli metaller ve alaşımlar için çok tabiidirki değişiktir.

Metalik bir elementin en önde gelen özelliklerinden biri fiziki

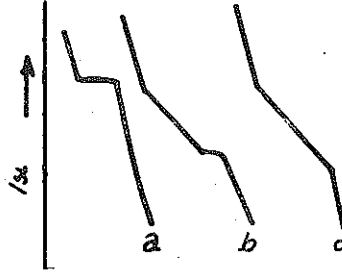
halinin katı olmasıdır. Sıvı halde soğumaya terk edilen maddede, tederici bir viskozite artımı görülerek; sıvıyı hamur veya macun haline getirir. Viskozitenin ilerliyerek neticede eriyiği katı hale dönüştürdüğü görülür. Bu çeşit bir olayda ısı düşerken bir anda sıvının bazı noktalarında «Germes» dediğimiz ilk kristal tanecikleri ortaya çıkarlar, büyüyerek düzgün geometrik yüzeylerle çevrili hacimler meydana getirirler. Buradan katı fiziksel halin kristalin bir vasfı olduğu ortaya çıkmış olur. Şekil 11 de görüleceği üzere önce sıvı yalnız haldedir. Isının daha aşağı düşmesiyle sıvı + kristaller yan yana bulunurlar. Aynı şekildeki sahanlığın sağ ucuna gelindiğinde bütün sıvı katı hale geçmiştir. Daha aşağılarda ise kitle katı halde soğumasına devam eder. Kristalleşme süresince (olay son buluncaya kadar) sıvı + kristal sahanlığında ısı değişmez. Burada maddeye temin edilen negatif kloriler (frigorifi) mevcut sıvıyı katı hale geçirmeye yarar. Bundan dolayıdırki ısı-zaman koordinatlı bir soğuma çizelgesi kesikli bir eğri meydana getirir.



Şekil 11. Soğutma hızına göre çeşitli çizelgeler.

Soğutma işleminin normalden daha fazla hızlandırılması halinde çizelgenin görünüşüde değişir. C deki halde soğutmayı çabuklaştırmak için harcanan çabadan dolayı açığa çıkan ısı tekrar yukarıya erişmeye mani olunmuştur. 12 cü şekilde soğuma çizelgesinden c) Katı halde karışabilen ikili elementlere aittir. Burada kristallisasyon yüksek bir noktada başlar ve daha aşağı bir noktada sona erer. b) Katı halde karışmayan ikili elementlere aittir. Önce belli bir noktada ısıya doygun olan element kristalize olmaya başlar ve bu hadise öteki metalde konsantrasyonun belli bir noktaya çıkmasına yardım eder. Bundan sonra aynı ısıda iki elementte ayrı ayrı kristallisasyona geçer

ler tek metalmiş gibi çizelgede bir ısı duraklama sahanlığı hasil olur.



Şekil 12. Tek ve ikili alaşımların soğuma çizelgeleri.

Bu olayı birde ters yönden inceleyelim: Katı halde bulunan bir element veya alaşım ısıtıldığı zaman belli bir dereceye ulaştığında çözünüm (ergime) başlar. Bu işlem için lâzımlı zaman zarfında, lâzımlı ısıyı devamlı vermek zaruridir. Buna «ergime ısı miktarı» denilir. Bu ısı miktarına gelindiğinde çizelge sahanlığında iki faz aynı anda mevcuttur. (açılarak çözülmüş kristaller ve çözülmeyi bekleyen sert kristaller) Buna ikili veya «Hetrogen» faz diyoruz.

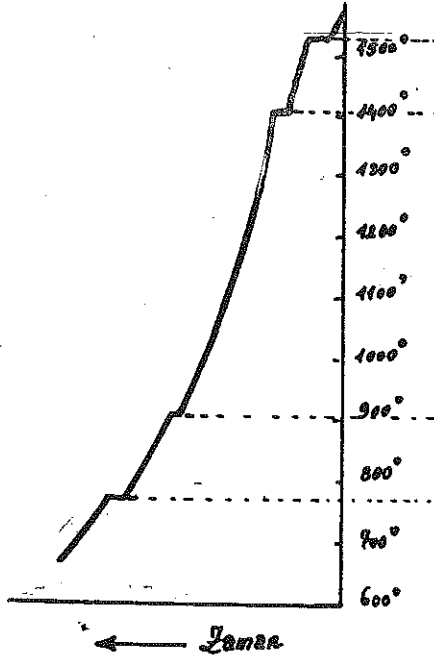
Aynı metal veya alaşımın ısınma veya soğuma çizelgeleri birbirlerine simetrik bir şekil arz ederler.

Şayet bir metal içinde çeşitli modifikasyonlar bulunuyorsa soğuma çizelgeleri her modifikasyonda durarak bir sahanlık hasil eder.

2 — H a l Ç i z e l g e l e r i :

İki elementli alaşımların çeşitli konsantrasyonlardaki, termik analizlerinin kırılma: (ilk kristalisasyon başlangıç noktası) donma: (kristalisasyonun sona eriş) noktalarının koordinasyon sistemine uygulanmasıyla elde edilen diagrama «Hal diagramı» veya «Hal grafiği» denilir. Şekil 15 A da iki elementin konsantrasyonu açıkca görülüyor. CC durumundaki A nin iştiraki % 20, B nin iştiraki % 80 dir.

Bir alaşımın muhteviyatı ya ağırlık yüzdesiyle, yahutta atom yüzdesiyle verilir. Bu yüzdeleri hesaplamak için LEDEBUR aşağıda görülen formülleri vererek; birinden diğerini hesaplamak imkânını bize sağlamıştır.



Şekil 13. Çeşitli modifikasyonlu demirin soğuma çizelgesi.

- a = A nin ağırlık %
 b = B nin ağırlık %
 A = A nin atom ağırlığı
 B = B nin atom ağırlığı
 α = A nin atom %
 β = B nin atom %

Atom yüzdesinin hesaplanması için :

$$\alpha = \frac{100 a}{\frac{A}{a+b(-)} + \frac{B}{a+b(-)}} ; \beta = \frac{100b(-)}{\frac{A}{a+b(-)} + \frac{B}{a+b(-)}}$$

Ağırlık yüzdesinin hesaplanması için :

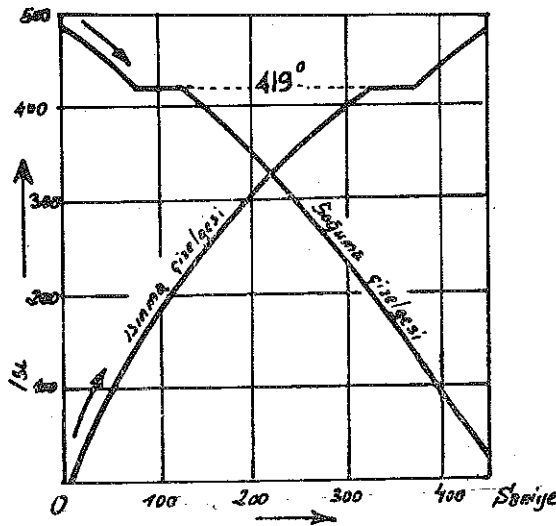
$$a = \frac{100 \alpha}{\frac{B}{\alpha+\beta(-)} + \frac{A}{\alpha+\beta(-)}} ; b = \frac{100\beta(-)}{\frac{B}{\alpha+\beta(-)} + \frac{A}{\alpha+\beta(-)}}$$

İkili alaşımların hal grafikleri iki halde tecelli edebilir.

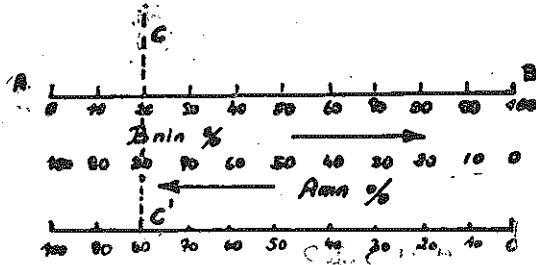
a) Sıvı ve katı halde tam manasıyla karışabilen elementler grafiği (karışık kristallerin oluşumu buradadır).

b) Sıvı halde karışabilen katı halde karışmayan elementler grafiği Eutektik horisontun ve Eutektik noktanın meydana gelişi buradadır).

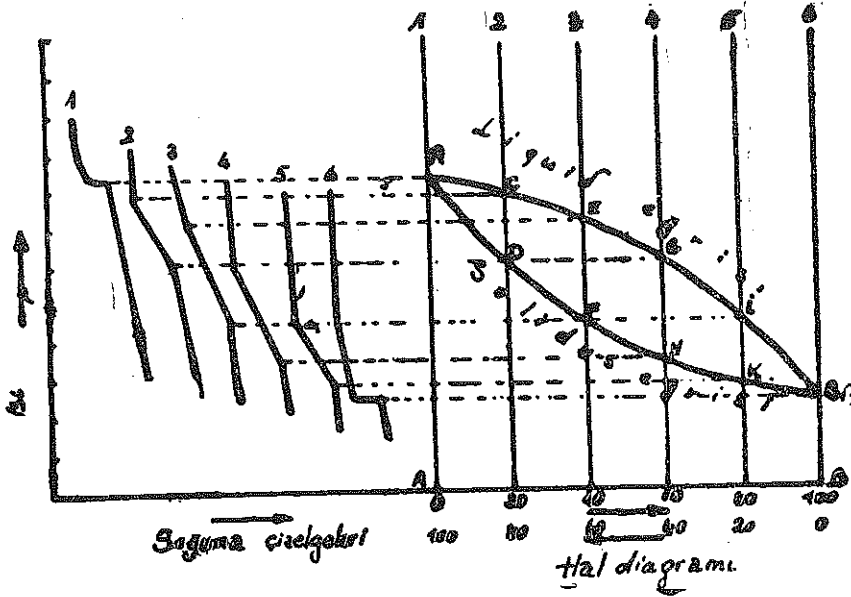
a) Katı halde karışabilen iki elementin hal grafiği ve incelenmesi :



Şekil 14. Zn nin soğuma ve ısınma çizelgelerinin simetrisi.



Şekil 15. Konsantrasyon çizelgesi.



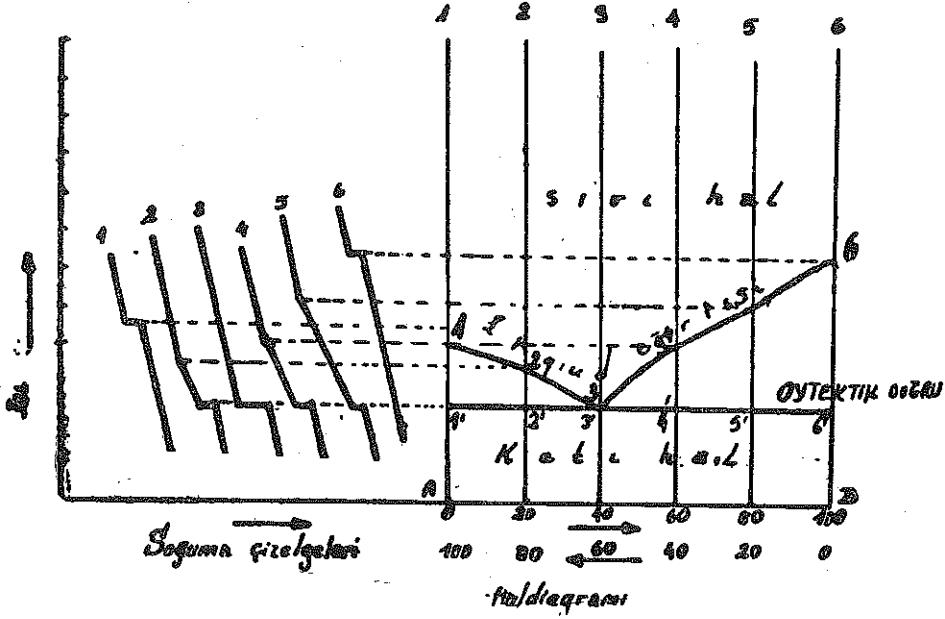
Şekil 16. Katı halde karışabilir iki elementin hal diagramı.

1. yay = (Liquid yayı) : Aceri B: Katı halde karışabilen iki elementin çeşitli konsantrasyonlardaki ilk katılaşmayı veya ilk kristalasyona başlayışı işaret eden «soğuma çizelgelerinin» üst kırık köşelerin uzantılarının birleşmesiyle meydana gelmiştir de «Liquid» yayı adını almıştır. Eğrini üzerindeki bölgede kristalisasyon yoktur iki elementte sıvı haldedir.

2. yay = (Solidus yayı) : AdfhkB: Bu eğri ise kristalisasyonun son bulunduğu noktaları kast eden «soğuma çizelgesinin» alt kırık köşelerinin uzantıları birleşmesiyle meydana gelir ve «Solidus» yayı denir. Bu eğrinin altındaki bölgede iki elementte tamamiyle katı halde bulunur. Solidus ve Liquidus yaylarının çerçevelediği bölge ise kristalisasyon olayının sahasıdır. Olaya başlayış ve bitiş bu bölgede olur, sıvı ve kristaller yine bu saha içinde yan yana bulunurlar.

b) Katı halde karışmayan iki elementin hal grafiği ve incelenmesi :

1. yaylar = (Liquid yayları iki eğriden meydana gelir) : 123456 : Katı halde karışmayan iki elementin çeşitli konsantrasyonlardaki ilk



Şekil 17. Katı halde karışmayan iki elementin hal diagramı.

katılaşmaya veya ilk kristalisasyona başlayışı işaret eden «soğuma çizelgelerinin» üst kırık köşelerinin uzantıları birleşmesiyle meydana gelmiştir. İki eğri olup; liquid eğrileri adını alırlar. Eğrilerin üzerindeki sahada elementler sıvı halde bulunurlar.

2. doğru = (Solidus veya Eutektik horizontal) : 123456 : Bu doğru ise katı halde karışmayan iki elementin kristalisasyon nihayetlenmesini gösteren sahanlıklar uzantılarının birleşmesinden meydana gelir ve Eutektik horizont adını alır.

1. ci hal diagramında olduğu gibi 123456 birleşerek meydana getirdikleri ve liquid yayının muadili olan iki kırık eğrinin üzerinde karışım sıvı halde, 123456 eğrileri ile 123456 Eutektik horizontun meydana getirdikleri kapalı bölgede kristalisasyon olayının ceryan ettiği sahadır. 123456 noktalarıyla meydana gelen doğrunun altında ise maddeler katı halindedir.

Yukarıda bahsedilen iki çizelgeyi pratik yönden anlatmak için iki

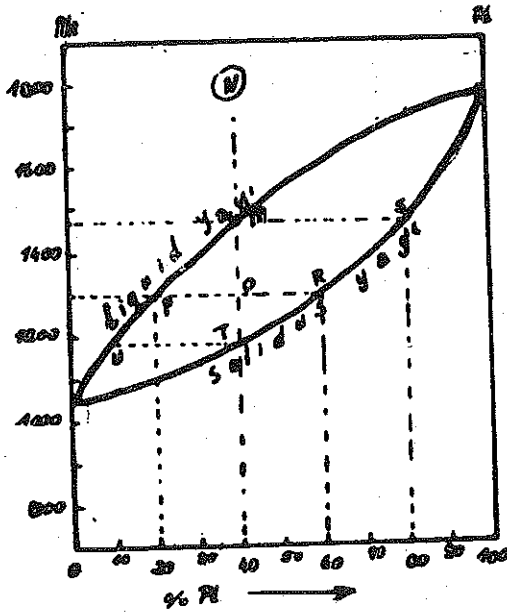
ayrı misal verelim. Katı halde karışabilir ikili elementlere Altın ve platin, katı halde karışmayanlara antimon ve kurşun güzel birer örnektir.

Altın + Platin.

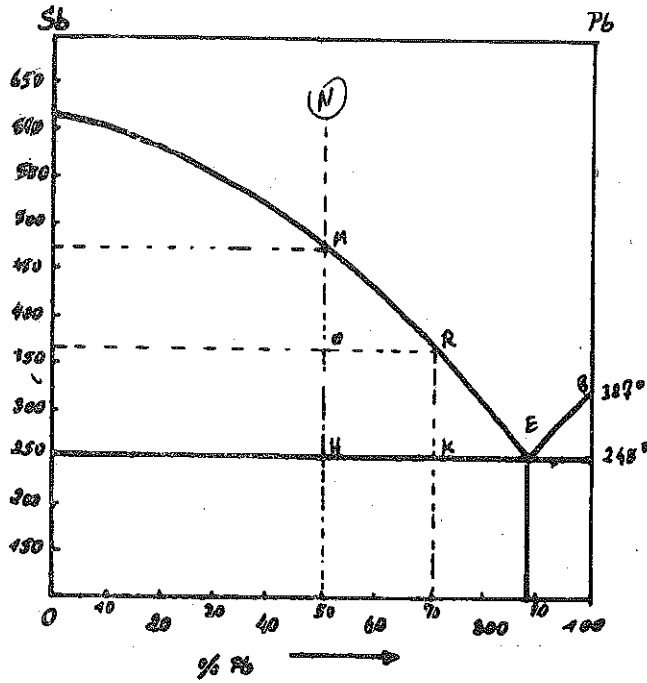
N noktasından % 60 Au - % 40 Pt lik karışım ilk olarak N doğru-
sunun Liquid yayını kestiği M noktasından kristalisasyona geçmeğe
başlar. Burada kristalleşen % 60 Au - % 40 Pt lik karışım değil soli-
dus yanının S noktasına isabet eden % 20 Au - % 80 Pt nin kristalle-
ridir. Zira bu ısı altından ziyade Platin atomlarının kristalleşmesine
daha elverişlidir. Yani bu atomlar ısıya doyundurlar. Tedrici soğuma
neticesinde önce R, sonrada T noktasına erişerek 1200° civarında %
60 Au - % 40 Pt kristalleşme olur. Buradanda anlaşılacağı üzere kris-
tallerin açığa çıkışı solidus eğrisi üzerinde önce S noktasından geçe-
rek T noktasına diffzyonla değişen % de oranlarla tedricen olmak-
tadır. Bu değişimin olabilmesi için ısı düşüşüne lâzımlı zamanın bu-
lunması bir başma değimle soğumanın yavaş olması gerekir.

Antimon + Kurşun

A noktası antimonun ergime noktası olan 630 C° yi B noktası ise



Şekil 18. Altın + Platin Hal diagramı.



Şekil 19. Antimon + Kurşun Hal diagramı.

327 C° de eriyen kurşunu göstermektedir. N doğrusunun % 50 - % 50 olan sıvı haldeki karışımı Liquid eğrisine değdiği M noktasında kristalleşmeye başlar. İlk önce bu ısıya doygun olan metalin yani antimonun kristalleşmeye başladığı görülür. Böylelikle sıvı içinde kurşun oranı artmaya başlar. Liquid eğrisinin R noktasına tekabül eden 370 C° de sıvı haldeki karışımda kurşun % 70 şe çıkmış; antimon % 30 a düşmüştür. E noktasına ulaştıklarında ise bu oran kurşunda % 87 ye çıkar, antimonda % 13 e düşer. Bu arada ısı 248 C° ye düşmüş ve bu iki element yukardaki karışım oranında, sabit basınç ve ısıda aynı zamanda kristalleşmeye başlamıştır. Elde edilen karışım Eutektik bir karışımdır. Netice olarak, Eutektik ikili karışım sanki bir metalmiş gibi bir noktada kristalizasyona başlamış olurlar ve saf bir maddede olduğu gibi kristalizasyon bitimine kadar devam eden bir ısı duraklaması göstererek sahanlıklı bir çizelge meydana getirirler.

E — REKRİSTALİZASYON:

1 — Oluşum :

Metal ve alaşımlar tahta, taş veya cam gibi oluşumlar olmayıp; bünyelerinde soğuk çalışma neticesinde (çekişleme - silindirleme - sıkıştırma - bükme - ezme - çekme vs.) tekrar eski haline dönüşmeyen form değişikliğine uğrarlar. Meydana gelen şekil değişikliğiyle beraber metal veya alaşım katılaşıp, sertleşir, mevcut elâstikiyetini kaybeder daha zor form almaya başlar. Daha zorlandığında ödevini görmeyecek hale gelirken, çatılma, kırılma, kopma sınırına yaklaşmış olur. Burada fazlaca zorlanmış veya bükülmüş kroşe ve barların aniden kırılmaları güzel bir örnektir. Buna sebep metal içinde bulunan kuvvet dengelerinin bozulmasıdır. Soğuk çalışma sırasında bir gerilim kuvvetiyle kristaller zorlanmış olan yerlere itilmiş; kristal tanelerinin birbirlerine değen sınır satırları düzelmiştir. Şayet şekil değişikliği az zorlanmalarla yapılıyorsa önce kuvvet gelen istikamette bulunan ve kaymaya en müsait olan kristallerde hareket başlar, çünkü kayma yüzeyi daha ziyade kristolografik istikamette olur. Misal olarak fiziksel özellikleri çalışmaya elverişli 1 mm. kalınlığındaki bir altın alaşım plâğı, birkaç defa silindirleyip 0.5 mm. kalınlığına düşürülmüştür. Yapacağımız bir incelemede kristallerin uzamış, yer yer kopmuş ve bir birlerinin içine girmiş olduklarını görürüz. Bundan sonraki silindirleme oldukça zor gider. Plâk tahammülsüz olup zorlandığında çatlamaya ve kopmaya başlar. Bu parçayı akkor haline getirip soğuttuktan sonra daha inceltmek için silindirmeye kolayca devam edebiliriz. Burada olan Rekrizasyondur. Böylece Rekrizasyon olayı şu şekilde formüle edilebilir. Bir metal veya alaşımda soğuk çalışma neticesinde zorlanarak başka yerlere itilip sıkışan kristallerin meydana getirdikleri iç gerilim, tekrar ısıtma neticesinde yeni şekil alan kristallerle giderilmiş; dolayısıyla maden veya alaşım tekrar kolayca çalışabilir hale getirilmiştir.

2 — Rekrizasyonun bağlı olduğu faktörler :

a) Element veya alaşım soğuk çalışma esnasında ne kadar zorlanmışsa yani kristalleri arasındaki gerilim ne kadar çok artmış ise rekrizasyon için lâzım olan ısı miktarı o kadar azdır.

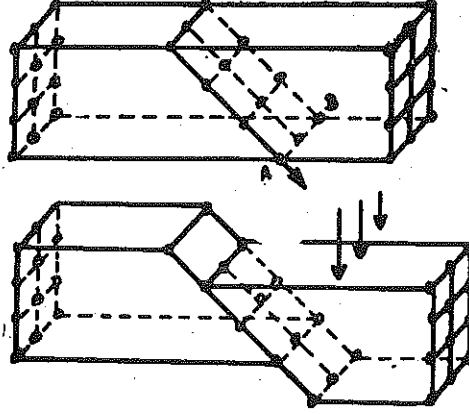
b) Soğuk çalışmada zorlama çok olmuş ise rekrizasyon neticesinde, yeni kristal tanecikleri küçülmüş ve sayıları artmıştır. Buna

sebeap adet itibarile fazla olan harabiyet görmüş kristallerin rekriztalizasyon esnasında birer gemes gibi rol oynayırlarındandır.

c) Yüksek hararete rekriztalizasyon hızı arttığı için çok sayıda yeni kristal yapıını kendine zaman bulamaz. Bundan dolayı teknik adı tavlama olan bu işlemin yavaş yapılması daha iyi netice verir.

Bazı metaller kurşun, kadmiyum vs. yumuşama olayı oda hararetinde meydana geldiğinden ne kadar çalışılırsa çalışılırsın sertleşmezler.

Özet olarak, rekriztalizasyonun, kristallerinin büyüklük veya küçüklüğü, metalin ilkel kristal büyüklüğü ile alakalı olmayıp; soğuk çalışma derecesine ve ısıtma süresine bağılıdır.



Şekil 20. Kuvvet gelen istikamette yüzeysel kayan kristaller.

Ö Z E T

1912 senesinde röntgen ışınlarının bulunması ve bunların minoroloji bilim da- lında uygulanmasından sonra, materyal hakkında bilgilerimiz çok genişlemiştir. Bu gün kristal yapımı meydana getiren halin, cismin iç yapısıyla yakinen ilgili ol- duğu bilinmektedir. Basit ve karışık kristallerin oluşumu, meydana gelip; çoğalış- ları çeşitli faktörlere bağılıdır. Katı halde karışabilen veya karışmayan metallerin a- laşım durumlarını gösterir hal diagramları çeşitli özellikler gösterir. Bu çizelgeler- den faydalanarak arzu edilen fizikal nitelikte alaşımlar yapmak mümkündür. Ayri- yeten çalışılmış ve sertleşerek; çalışılmaz hale gelen metal ve alaşımlar kimyevi bir olay olmayan rekriztalizasyon sayesinde tekrar çalışılabilir hale geldiği bilin-mektedir.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Entdeckung Röntgenstrahlen und Ihre Anwendung in Mineralogie im Jahr 1912 haben unsere Kenntnisse über den Materie sehr erweitert. Wir wissen Heute dass kristalline Zustand abhängig von inneren Aufbau eines Körpers ist. Kristall Wachstum und Bildung der misch Kristalle sind von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Metalle die ineinander löslich oder nicht löslich sind haben unterschiedliche Zustandsdiagramme. Durch diese Diagramme können wir ziemlich leicht Legierungen mit gewünschter fizikalische Eigenschaften herstellen. Doch als letztes ohne chemische Reaktionen haben wir eine Möglichkeit die vearbeitete Metall und Legierungen durch Rekristalsastion wieder Arbeitsfähig zu machen.

LITERATUR

- 1 — **Brauns, R.** : Allgemeine Mineralogie, W. Ge Gruyter. Co. G. J. Guttentag. Verl. Berlin. 1955.
- 2 — **Häupl, K.** : Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Bd 5 Urban und Schwarzenberg Verl. München/Berlin 1955.
- 3 — **Ramdohr, R.** : Kristallographie, W. De Gruyter. Co. G. J. Guttentag. Verl. Berlin. 1958.
- 4 — **Weikart, P.** : Werkstoffkunde für Zahnärzte, C. Hanser Verl. München 1966.