

Demir-Oksijen (Fe - O) Sisteminin Termodinamik Yönden İncelenmesi

Selahaddin ANIK¹⁾

M. Fevzi YILMAZ²⁾

1. Giriş

Metal - oksijen sistemlerinde çok sayıda denge mevcuttur. Denge katı metal aksitle - katı metal arasında, katı metal oksitle - sıvı metal arasında, sıvı metal oksitle - katı metal arasında veya yüksek sıcaklıklarda sıvı metalle - sıvı metal oksit arasında düşünülebilir.

Fe - O sistemi; sinter, çelik üretimi ve atmosferik korozyon mekanizmasına kadar birçok bakımdan önem taşımaktadır. Çeliklerin ihtiva ettikleri oksijene göre kaynar (gazı alınmamış), yarı durgun (yarı gazı alınmış) ve durgun (gazı alınmış) çelik olarak adlandırılmaları bu sistemin demir - çelik metallurjisindeki yerini açıkça ortaya koymaktadır.

2. Fe — O Sistemi

Sıcaklık ve oksijen eşbasınç eğrilerinin fonksiyonu olarak çizilen Fe - O sisteminin bir kesiti şekil 1. de verilmektedir. Bu diyagramın analizi termodinamik verilerle yapılmakta, Demir (Fe), Vüstit (FeO), Manyetit (Fe₃O₄) ve Hematit (Fe₂O₃) fazlarının kararlı alanları bulunmaktadır.

W. Gibbs'in fazlar kaidesine göre :

$$F : C - P + 2$$

F (Serbestlik derecesi)
C (Bileşen sayısı)
P (Faz sayısı)

Denge diyagramındaki kesişim noktalarında 4 faz dengededir. Bu fazlardan biri gaz faz diğerleri ise yoğun fazdır. 10^{-1075} oksijen basıncı

1) Prof., İ.T.Ü. Makina Fakültesi

2) Y. Müh., Sakarya DMMA

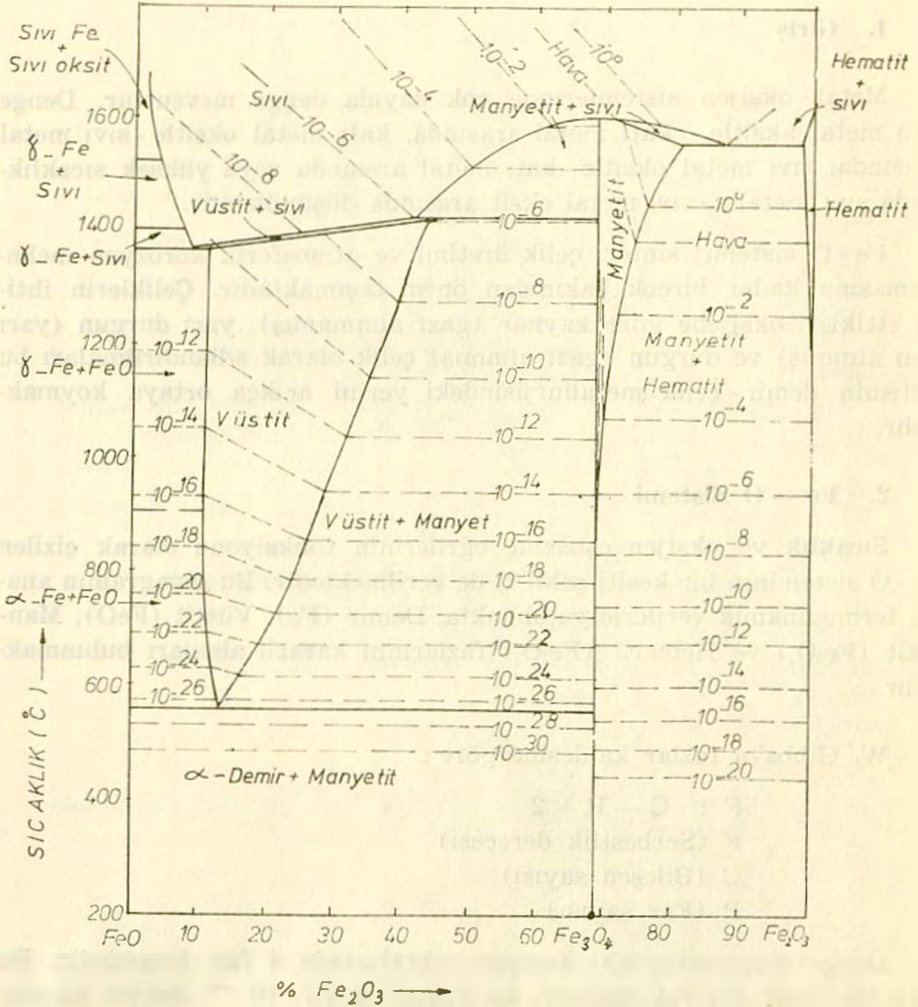
ve 570 °C deki vüstit alanının alt köşesinde yoğun fazlardan; Vüstit, Manyetit ve Demir gaz faz olarakta Oksijen mevcuttur. Fazlar kaidesi-ne göre;

P : 4 (3 yoğun, 1 gaz)

C : 2 (Fe ve O)

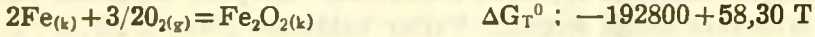
F : O (hesaplanan)

Serbestlik dercesinin sıfır olması bu dört fazın, belirli sıcaklık ve basınçta, belirli oksijen % sinde dengede olduğunu gösterir.



Şekil 1. Maun ve Osborn tarafından çizilmiş Fe - O diyagramının bir kesiti. Kısık doğrular oksijen eşbasınç değerlerini verir. (1)

Tek değişkenli eğride üç faz dengededir. (2 yoğun, 1 gaz) Vüstit ve Manyetit alanlarında ise 2 faz dengededir. (1 yoğun, 1 gaz) Stokiyometrik (Denge ağırlıklı) FeO, % 22,28 oksijen ihtiva eder. Vüstit bölgesinde ise denge diyagramında görüldüğü gibi gereğinden çok oksijen çözülmüştür. Vüstit bölgesi bünyesinde değişken oranlarda Fe₃O₄ bulunan FeO katı eriyik alanıdır. FeO; 570 °C nin üstünde kararlıdır. Manyetit alanında bünyesinde Fe₂O₃ ün bulunduğu stokiyometrik olmıyan bir bölge olarak kabul edilebilir. Şekil 1 dengede görüldüğü gibi 1100 °C nin üstünde kararlı olan manyetit bünyesinde fazladan oksijen erimektedir. (2, 3)



i, serbest enerji değişimi (600 - 1537 °C) manyetit ve hematit arasındaki dönüşüm reaksiyonunu verir.

$$\Delta G_T : \Delta G_T^0 + 4,575 T \log K_p$$

$\Delta G_T = 0$ olduğunda manyetit ve hematit arasında denge kurulur. Denge oksijen basıncı aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\Delta G_T^0 + 4,575 T \log K_p = 0$$

$$\log K_p = \frac{-28000 + 16,09 T}{-4,575 T}$$

$$K_p = \frac{(a\text{Fe}_2\text{O}_3)^{3/2}}{(a\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot (\text{PO}_2)^{1/4}} \quad a\text{Fe}_2\text{O}_3 = a\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1$$

$$\log \text{PO}_2 = - \frac{24480}{T} + 14$$

Çeşitli sıcaklıklardaki oksijen eşbasıncıları (manyetit ve hematit dengesinin sağlandığı) aşağıda çıkarılmıştır.

| T °K (T °C) | P _{O₂} (Atm.) |
|-------------|-----------------------------------|
| 1510 (1237) | 10 ⁻² |
| 1661 (1388) | 0,21 |
| 1750 (1477) | 10 |

a) Manyetit normal hava basıncında (0,21 PO₂) ısıtıldığında Fe₂O₃ e oksitlenir. Bu sırada oluşan ekzotermik reaksiyonla ortam sıcaklığı ar-

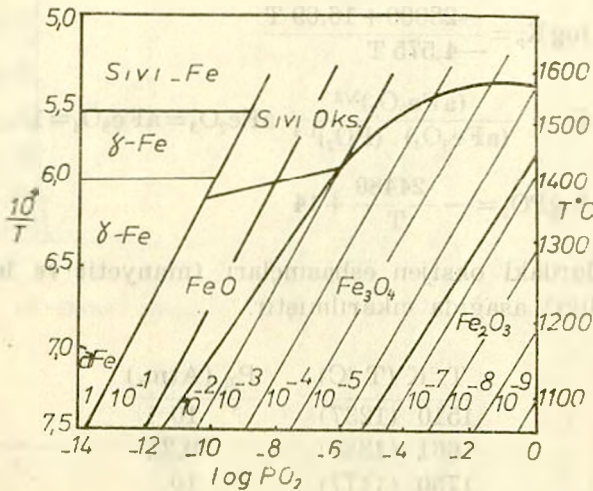
tacaktır. Hematit teşekkülü 1388 c ye kadar devam eder. Bu sıcaklıkta dönüşüm durur ve $Fe_3O_4 : Fe_2O_3$ dengesi kurulur. Fazlar kaidesine göre : C : 2 , P : 3 olup F : 1 hesaplanır. Serbestlik derecesi 1 dir ve monovaryant denge mevcuttur. Sıcaklık değişirse denge için oksijen basıncı buna göre ayarlanmalıdır. Örneğin sıcaklık 1388 °C den 1477 °C ye çıkarıldığında, denge oksijen basıncı 10 atm. olmalıdır. Böyle olmazda PO_2 : 0,21 de tutulursa hematit manyetite dönüşür. Bu şartlarda manyetit kararlı bir faz olur.

b) Hematit artan sıcaklıkta (1388 °C ye kadar.) hiçbir değişikliğe uğramaz. Bu sıcaklıktan sonra oksijen kaybı başlamakta ve stokiometrik olmayan manyetit teşekkül etmektedir. Manyetit teşekkülü tamamlandıktan sonra bivaryant denge kurulur. Fazlar kaidesine göre; C : 2 , P : 2 olup F : 2 bulunur.

Artan sıcaklıkta tek katı faz ve gaz faz mevcut olup bu durum solidüs eğrisine kadar devam eder. Burada 3 faz dengede olup sistem monovaryanttır. (Manyetit, sıvı ve gaz faz)

Erime oksijen gitmesiyle devam eder ve erime sıcaklığı artan oksijen basıncı ile azalır.

Ötektik noktasında 4 faz mevcuttur ve serbestlik derecesi sıfırdır.

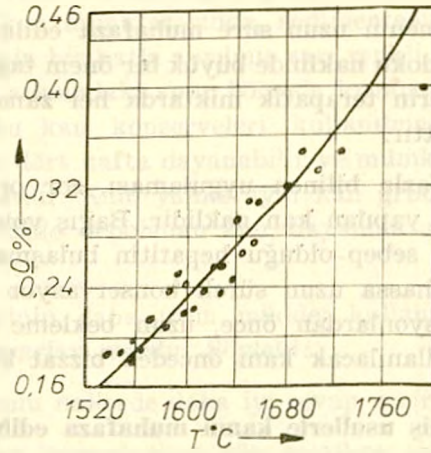


Şekil 2. Demir - Oksijen sisteminde fazların sıcaklık ve oksijen basıncına bağlı kararlı alanları. Fe aktiviteleride verilmektedir. (4)

Hematit, manyetit, vüstit ve demirin sıcaklık ve oksijen basıncına bağlı olan faz alanları şekil 2 de verilmektedir. Her sıcaklık için aşağıda verilen kararlı foz oksijen basıncı sınırları çıkartılabilir.



Sıvılarda oksijen erirligi sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak sıvı demirde artan oksijen erirligi şekil 3 te verilmiştir.



Şekil 3. Sıvı demirde oksijen erirligi. (4)

Oksijen basıncı ve sıcaklık arttıkça oksijen eririliğinin arttığı aşağıda verilen Sievert kanunu ve serbest enerji değişim denklemleriyle açıkça ortaya koymaktadır.

$$\% O : K \sqrt{PO_2} \text{ Sievert kanunu}$$

$$I/2 O_2 : O_{(Sıvı demir)} \quad \Delta G_T^0 : -28000 - 0,69 T \text{ (ii)}$$

REFERANSLAR

- 1) ALPER A. M. Phase Diagrams : Materials Science And Technology Vol. 5 - 11 Sh. 5 - 50
- 2) SAYIW I. Theory Of Metallurgical Processer. Pyrometallurgical Processes Mir Pub. Moscow
- 3) LAWRENCE S. D. Physical Chemistry Of Metals Mc. Graw - Hill Sh. 350 - 353 Newyork
- 4) The Making Shaping and Treating of Steel U.S.S. Sh. 332 - 340 Pittsburgh
- 5) SCULL J. C. Fundamentals of Corrosion Bergamon Press Sh. 37 - 39