

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmam sırasında bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU' na,

Yardımlarını esirgemeyen bölümümüzün kıymetli hocaları sayın Prof. Dr. T. Osman ÖZKAN ve Prof. Dr. Enver OKTAY'a ve başta Araş. Gör. Cem KAHRUMAN olmak üzere tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait faz diyagramlarını FactSage programı yardımı ile çizen Tatjana Jantzen'e

X-ışını difraksiyon diyagramlarının çekilmesinde destek ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Uğur DEMİRLER'e,

Çalışmada kullanılan mikroelektronik mikroterazi ile aksesuarlarını ve yüksek vakum ünitesi ile aksesuarlarını proje kapsamında destekleyen Alman Akademik Değişim Kurumu ( Deutscher Akademischer Austauschdienst, DAAD )' na,

T - 64/23072002 sayılı proje kapsamında çalışmama maddi destek sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği' ne,

Deney düzeneğindeki paslanmaz çelik aksamaların mekanik şekillendirilmesinde emeği geçen V2-Evren firmasının sahipleri ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca bana destek veren sevgili anneme, babama, kardeşime minnetlerimi sunar, sıkıntılı dönemlerimde yanımda olan ve varlıkları ile beni motive eden eşim Metalurji Yüksek Mühendisi Ertuğrul ARABACI ve oğluma çok teşekkür ederim.

**Mayıs 2004**

**Aliye ARABACI  
Metalurji Yüksek Mühendisi**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	ix
SEMBOL LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. Hafif Metaller.....	3
2.2. Çalışmada Kullanılan Metaller.....	4
2.2.1. Magnezyum.....	4
2.2.2. Bakır.....	5
2.2.3. Silisyum.....	5
2.3. Buharlaşma Termodinamiği.....	6
2.4. Buharlaşma Kinetiği.....	12
2.5. Buhar Basıncı Ölçerek Aktivite Belirleme Çalışmaları.....	16
2.5.1. Eşbasıncı (İzopiestic) Yöntem.....	16
2.5.2. Transpirasyon Yöntemi.....	17
2.5.3. Efüzyon Yöntemleri.....	18
2.5.3.1. Buharlaşma İle Kütle Transferi.....	18
2.5.3.2. Knudsen Efüzyon Hücreleri.....	18
2.6. Magnezyumun İkili Alaşımları.....	25
2.6.1. Cu-Mg İkili Alaşımı.....	25
2.6.2. Cu-Si İkili Alaşımı.....	29
2.6.3. Mg-Si İkili Alaşımı .....	30

2.7. Cu-Mg-Si Üçlü Alasımlı.....	32
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>34</b>
3.1. Knudsen Efüzyon Yöntemi .....	34
3.2. Knudsen Efüzyon Yönteminin Uygulandığı Deney Düzenegi.....	34
3.2.1. Terazi Sistemi .....	36
3.2.2. Fırın Sistemi.....	37
3.2.3. Vakum Sistemi.....	37
3.3. Knudsen Hücreleri.....	38
3.4. Alaşım Hazırlanması.....	38
3.5. Buharlaştırma Deneyleri.....	40
3.6. Hazırlanan Alaşımların Kimyasal Analizi.....	41
3.7. Diferansiyel Termal Analiz.....	42
3.8. X-Işını Difraksiyon Analizleri.....	43
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>44</b>
4.1. Saf Magnezyumun Buharlaştırılması.....	44
4.2. Cu-Mg Ve Si-Mg İkili Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	49
4.3. Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarından Magnezyumun Buharlaştırılması.....	51
4.3.1. $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması.....	51
4.3.2. $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması.....	55
4.3.3. $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması.....	59
4.3.4. $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması .....	63
4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	67
4.5. X-Işımları Difraksiyon Analizleri.....	70
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>73</b>
5.1. Saf Magnezyumun Buharlaştırılması.....	74
5.2. Cu-Mg ve Si-Mg İkili Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	74
5.2.1. Cu-Mg İkili Alaşımının Buharlaştırılması.....	76
5.2.2. Si-Mg İkili Alaşımının Buharlaştırılması.....	77
5.3. Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	78
5.3.1. $W_{Cu} / W_{Si} = 20 / 80$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	78
5.3.2. $W_{Cu} / W_{Si} = 40 / 60$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	83
5.3.3. $W_{Cu} / W_{Si} = 60 / 40$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	86
5.3.4. $W_{Cu} / W_{Si} = 80 / 20$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması.....	90

5.4. $W_{cu} / W_{si} = 80 / 20$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının X-Işınının Difraksiyon Analizleri.....	93
5.5. $W_{cu} / W_{si} = 80 / 20$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının DTA Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	93
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>98</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>103</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Knudsen efüzyon hücresi içindeki koşullar.....	20
Şekil 2.2	: Deneysel denge diyagramı verileri ile hesaplanmış Cu-Mg denge diyagramı ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , bir stokiometrik katı olarak modellenmiştir ).....	27
Şekil 2.3	: Deneysel denge diyagramı verileri ile hesaplanmış Cu-Mg denge diyagramı ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , alt kafes modelle açıklanmıştır. Tüm Cu-Mg sisteminin Lukas optimizasyonu).....	28
Şekil 2.4	: Cu-Mg denge diyagramı: Hesapla bulunmuş faz diyagramının deneysel verilerle karşılaştırılması.....	28
Şekil 2.5	: Hesaplanmış Cu-Si denge diyagramı ( Diyagram Hultgren'in verilerini de içermektedir.).....	29
Şekil 2.6	: Artık terimin polinom tanımlamasına dayanan “En küçük kareler yöntemine göre optimize edilmiş” Mg-Si'un denge diyagramı.....	30
Şekil 2.7	: Eriyik için tanımlanan asosiye modele dayanan “En küçük kareler yöntemine göre optimize edilmiş” Mg-Si'un denge diyagramı.....	31
Şekil 3.1	: Deneysel düzeneği.....	35
Şekil 3.2	: Knudsen hücresi kapağının delik görünümü ve çap ölçüleri.....	38
Şekil 3.3	: Alaşım hazırlamada kullanılan sıkıştırma düzeneği.....	39
Şekil 3.4	: DTA düzeneği.....	42
Şekil 3.5	: Sıkıştırma düzeneği.....	43
Şekil 4.1	: A-Hücresi ve kapağı ile 728 ile 788 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi.....	45
Şekil 4.2	: A-Hücresi ve kapağı ile elde edilen $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$ ile $1/T$ arasındaki değişim.....	46
Şekil 4.3	: B-Hücresi ve kapağı ile 724 ile 765 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi.....	47
Şekil 4.4	: B-Hücresi ve kapağı ile elde edilen $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$ ile $1/T$ arasındaki değişim.....	47
Şekil 4.5	: C-Hücresi ve kapağı ile 705 ile 765 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi.....	48
Şekil 4.6	: C-Hücresi ve kapağı ile elde edilen $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$ ile $1/T$ arasındaki değişim.....	48
Şekil 4.7	: Cu-Mg ikili alaşımının 741 ve 861 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi b) magnezyumun aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	49

<b>Şekil 4.8</b>	: Si-Mg ikili alaşımının 733 ve 854 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi b) magnezyumun aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	50
<b>Şekil 4.9</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 752 ve 874 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	51
<b>Şekil 4.10</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 744 ve 888 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	52
<b>Şekil 4.11</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 783 ve 919 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	53
<b>Şekil 4.12</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 736 ve 836 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	54
<b>Şekil 4.13</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 727 ve 856 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	55
<b>Şekil 4.14</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 736 ve 875 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	56
<b>Şekil 4.15</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 747 ve 887 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	57
<b>Şekil 4.16</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 756 ve 896 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	58
<b>Şekil 4.17</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 723, 863 ve 970 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	59
<b>Şekil 4.18</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 746 ve 894 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	60
<b>Şekil 4.19</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 776 ve 993 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	61

<b>Şekil 4.20</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 760 ve 895 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	62
<b>Şekil 4.21</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 752 ve 852 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	63
<b>Şekil 4.22</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 741 ve 841 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	64
<b>Şekil 4.23</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 731 ve 831K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	65
<b>Şekil 4.24</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ olan Cu-Mg-Si alaşımının 727 ve 862 K sabit sıcaklıklarda a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.....	66
<b>Şekil 4.25</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 82,75$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı: $151,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı: $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ) .....	67
<b>Şekil 4.26</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 75,82$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı: $153,3 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı: $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ).....	67
<b>Şekil 4.27</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 63,55$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı: $140 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı: $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ).....	68
<b>Şekil 4.28</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 55,01$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı: $151 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı: $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ).....	68
<b>Şekil 4.29</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 44,80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı: $151,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; Deney sonunda ağırlık kaybı: $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ).....	69
<b>Şekil 4.30</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 22,42$ olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar : $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı: $0,083 \text{ K s}^{-1}$ ; numune miktarı $156,1 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı: $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ) .....	69
<b>Şekil 4.31</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 82,75$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( • Mg, °Mg <sub>2</sub> Si, x Mg <sub>2</sub> Cu ).....	70
<b>Şekil 4.32</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $w_{Mg} = \% 75,82$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( • Mg, ° Mg <sub>2</sub> Si, x Mg <sub>2</sub> Cu ).....	70

<b>Şekil 4.33</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $Mg = \% 63,55$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( • Mg, ° Mg <sub>2</sub> Si, x Mg <sub>2</sub> Cu ).....	71
<b>Şekil 4.34</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $Mg = \% 55,01$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( • Mg, ° Mg <sub>2</sub> Si, x Mg <sub>2</sub> Cu , □ Cu <sub>1,44</sub> MgSi <sub>0,56</sub> ).....	71
<b>Şekil 4.35</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $Mg = \% 44,80$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( ° Mg <sub>2</sub> Si, x Mg <sub>2</sub> Cu, □ Cu <sub>1,44</sub> MgSi <sub>0,56</sub> ).....	72
<b>Şekil 4.36</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ ve $Mg = \% 22,42$ olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( ° Mg <sub>2</sub> Si , x Mg <sub>2</sub> Cu, □ Cu <sub>1,44</sub> MgSi <sub>0,56</sub> ).....	72
<b>Şekil 5.1</b>	: Cu-Mg denge diyagramında Knudsen efüzyon yöntemi ile bu çalışmada belirlenen faz sınır çizgisi bileşimleri [ ■ ].....	75
<b>Şekil 5.2</b>	: Si-Mg denge diyagramında Knudsen efüzyon yöntemi ile bu çalışmada belirlenen faz sınır çizgisi bileşimleri [ ■ ].....	75
<b>Şekil 5.3</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı ( Noktalar deneysel bulguları göstermektedir ).....	79
<b>Şekil 5.4</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ olan Cu - Mg - Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı ( Noktalar deneysel bulguları göstermektedir ).....	84
<b>Şekil 5.5</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı ( Noktalar deneysel bulguları göstermektedir ).....	88
<b>Şekil 5.6</b>	: $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı ( Noktalar deneysel bulguları göstermektedir ).....	91



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: Efüzyon hücreleri için Clausing faktörleri.....	19
<b>Tablo 5.1</b>	: Magnezyumun buharlaşma entalpisi .....	74

## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	: Kapilerin kesiti
<b>a<sub>A</sub></b>	: A maddesinin aktivitesi
<b>A<sub>e</sub></b>	: Knudsen hücresi kapağındaki deliğin kesit alanı
<b>A<sub>i</sub></b>	: Knudsen hücresi iç kesit alanı
<b>A<sub>s</sub></b>	: Knudsen hücresi içindeki alaşımın yüzey alanı
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b>C<sub>(g),d</sub></b>	: Denge konsantrasyonu
<b>C<sub>p</sub></b>	: Molar ısı kapasitesi
<b>C<sub>A</sub><sup>0</sup></b>	: Knudsen hücresi içindeki alaşımda A'nın başlangıç konsantrasyonu
<b>C<sub>A</sub><sup>s</sup></b>	: Buharlaşan A komponentinin katının yüzeyi üzerindeki konsantrasyonu
<b>D</b>	: Difüzyon katsayısı
<b>d</b>	: Knudsen hücresinden κ uzaklığındaki levhanın yarıçapı
<b>E</b>	: Aktivasyon enerjisi
<b>f</b>	: Knudsen hücresinden buharlaşan ve hedef levha ile buluşan moleküllerin fraksiyonu
<b>G</b>	: Molar Gibbs serbest enerjisi
<b>g</b>	: Gaz fazı
<b>H</b>	: Molar entalpi
<b>I<sub>A</sub><sup>+</sup>, I<sub>B</sub><sup>+</sup></b>	: A ve B için ölçülen iyon akımları
<b>k<sub>B</sub></b>	: Boltzmann sabiti
<b>k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub></b>	: Hız sabitleri
<b>l</b>	: Knudsen hücresi kapağındaki deliğin cidar kalınlığı
<b>•</b>	
<b>m</b>	: Kütle akış hızı
<b>M</b>	: Mol tartısı
<b>n</b>	: Mol sayısı
<b>P</b>	: Basınç
<b>P<sub>A</sub></b>	: T sıcaklığındaki çözelti üzerinde oluşan gaz fazı içindeki A maddesinin kısmi basıncı
<b>P<sub>i</sub></b>	: Kısmi basınç
<b>P<sub>A</sub><sup>0</sup></b>	: T sıcaklığındaki saf A maddesinin oluşturduğu kısmi basınç
<b>P<sub>T</sub></b>	: Toplam basınç
<b>r<sub>buh</sub></b>	: Buharlaşma hızı
<b>r<sub>ef</sub></b>	: Etkin buharlaşma hızı
<b>R</b>	: Üiversal gaz sabiti
<b>r<sub>kon</sub></b>	: Kondenzasyon hızı
<b>r</b>	: Knudsen hücresi kapağındaki deliğin yarı çapı
<b>S</b>	: Molar entropi
<b>J</b>	: Net buharlaşma hızı
<b>T</b>	: Mutlak sıcaklık

$\dot{V}$	: Hacimsel akış hızı
$\bar{v}$	: Moleküllerin ortalama hızı
$V$	: Molar hacim
$y$	: Yoğun faz
$Z$	: Moleküllerin cidarla çarpışma sayısı
$X_A$	: A maddesinin çözelti içindeki mol kesri
$x$	: Koordinat yönü
$w$	: Knudsen hücresinden buharlaşan madde miktarı
$W$	: Knudsen hücresinden buharlaşan toplam madde miktarı
$W_i$	: Knudsen hücre içi için Clausing faktörü
$W_e$	: Knudsen hücre deliği için Clausing faktörü
$dw / dt$	: Buharlaşma hızı
$\alpha$	: Kondenzasyon katsayısı
$\beta_A$	: Relatif dedektör hassasiyeti
$\gamma_A$	: A maddesinin aktivite katsayısı
$\kappa$	: Hedef buharın Knudsen hücresinden uzaklığı
$\lambda$	: Kapilerin boyu
$\sigma_A$	: Relatif iyonizasyon kesit alanı

## ÖZET

### **Cu-Mg-Si ÜÇLÜ ALAŞIM SİSTEMİNDE MAGNEZYUMUN AKTİVİTE ÖLÇÜMLERİ VE FAZ DİYAGRAMININ OLUŞTURULMASI**

Mg' un buhar basıncının Cu ve Si' un buhar basınçlarından çok fazla olması ikili Cu-Mg, Si-Mg alaşımları ve üçlü Cu-Mg-Si alaşımları ile ilgili termodinamik özellikleri belirlemek için “ Knudsen Efüzyon Yöntemi ” nin uygulanmasına olanak sağlamaktadır. Deneyler saf Mg metali, ikili Cu-Mg ve Si-Mg alaşımları ve ağırlık oranının  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80, 40 / 60, 60 / 40$  ve  $80 / 20$  olarak sabit tutulduğu üçlü Cu-Mg-Si alaşımları ile gerçekleştirilmiştir. Alaşımlar  $8 \cdot 10^4$  Pa Ar gazı atmosferinde 1058 K sıcaklıkta saf elementlerinden hazırlanmıştır. Maddeyi içeren Knudsen hücresi mikroelektronik mikroteraziye asılmış ve vakum uygulayarak  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa basınçta değişik sıcaklıklarda Mg' un ağırlık azalması kaydedilmiştir. Mg' un sabit sıcaklıktaki buharlaşma hızlarından saf Mg' un süblimasyon entalpisi ile alaşımın Mg bileşimine bağlı olarak Mg aktiviteleri hesaplanmıştır. FactSage bilgisayar programı ile çizilen diyagramlardaki faz bölgelerini sınırlayan çizgilerin bileşimleri ile deneysel olarak belirlenen bileşimler karşılaştırılmıştır. Ağırlık oranı  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olarak sabit tutulan Cu-Mg-Si üçlü alaşımları ile DTA ve X-ışını difraksiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. DTA diyagramlarından denge diyagramındaki faz bölgelerini sınırlayan çizgilerin bileşimleri; X-ışını difraksiyon diyagramlarından oluşan fazların tipi belirlenmiştir.

## **SUMMARY**

### **ACTIVITY MEASUREMENTS OF Mg IN THE TERNARY Cu-Mg-Si SYSTEM AND THE CONSTRUCTION OF ITS PHASE DIAGRAM**

The higher vapour pressure of Mg compared to the vapour pressure of Cu and Si enables the application of “ Knudsen Effusion Method ” for determining the thermodynamic properties of binary Cu-Mg and Si-Mg alloys and ternary Cu-Mg-Si alloys. The experiments were carried out with pure Mg metal , binary Cu-Mg and Si-Mg alloys and ternary Cu-Mg-Si alloys with a constant weight ratio of  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 20 / 80, 40 / 60, 60 / 40$  and  $80 / 20$ . The alloys were prepared from their pure elements at temperature of 1058 K under  $8 \cdot 10^4$  Pa Ar gas pressure. The Knudsen cell containing the material was suspended to the microelectronic microbalance and the weight loss of Mg was recorded at different constant temperatures under vacuum at a pressure of  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. The enthalpy of sublimation of pure Mg and the activities of Mg according to the Mg composition of the alloy were calculated from the vaporization rate of Mg at constant temperature. The compositions which were described by the phase boundary lines in the theoretical phase diagram drawn by FactSage computer programme were compared with those determined by experimental DTA and XRD analysis which were carried out on Cu-Mg-Si ternary alloys with constant weight ratio of  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 80 / 20$ . The composition of Mg at the phase boundary lines were determined from the DTA diagrams and the type of phases formed from the XRD diagrams.

## 1. GİRİŞ

Al ve Mg metallerine dayandırılan hafif alaşımlar değişik teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Hafif alaşımların belirli endüstriyel amaçlar için kullanılmasında çok komponentli sistemlerin termodinamik özelliklerinin ve faz ilişkilerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu malzemelerin çoğu Cu, Mg, Si, Mn, toprak alkali elementler gibi değişik alaşımlama elementleri içeren alüminyuma dayandırılmaktadır. Böyle alaşımlarda, Cu-Mg-Si üçlü alaşım sisteminde oluşan  $Cu_3Mg_2Si$  ( $\tau$  fazı) ve  $Cu_{16}Mg_6Si_7$  ( $\sigma$  fazı) gibi intermetalik bileşikler çökelme sertleştiricileri olarak işlev görmektedirler.

Malzeme geliştirmede faz diyagramlarının önemi ortadadır. Faz diyagramlarının değerlendirilmesinde en etkin yöntem faz diyagramı ile termodinamik verileri birlikte kullanarak termodinamik bir optimizasyonun yapılmasıdır. Bu yöntemin başlıca amaçları ise

- a) farklı kaynaklardan sağlanan verilerin uygunluğunun kontrol edilmesi
- b) deneysel verilerin sağlanamadığı bölgelere ekstrapolasyonun yapılması
- c) ikili sistemlerin üçlü veya daha yüksek sistemlerle birleştirilmesidir.

Avrupa COST 507 projesi, yeni malzemelerin geliştirilmesinde termodinamiğin kullanılmasına yönelik mükemmel bir örneği teşkil etmektedir. Bu projenin amacı yeni hafif alaşımların geliştirilmesinde gerekli başlıca deneysel uğraşının oldukça azaltılmasına yöneliktir. COST 507 veri tabanı, termodinamik veri ölçülmesi ve değerlendirilmesinin birleştirilmiş programı yardımı ile geliştirilmiştir. Bu program kapsamında biriktirilen veri tabanı, aşağıda belirtilen teknik açıdan önemli verileri elde etmek için Al, Mg ve Ti alaşımları için gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalarla ilgilidir [Pol.1995]:

-Likidus ve solidus sıcaklıkları

- katı durum faz dönüşüm sıcaklıkları
- Dengeli ve dengesiz koşullar için kristalizasyon yolları
- Çökelmiş fazların tabiatı ve miktarı
- Faz dönüşümleri ile birleştirilmiş entalpi etkileri

Termodinamik hesaplamalar “optimizasyon programları” kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu programlar giriş bilgisi olarak deneysel olarak ölçülmüş termodinamik ve faz sınır değerlerini ölçülmüş sıcaklık, bileşim ve özellik için tekabül eden belirsizliklerle birlikte kullanmakta ve çıkış bilgisi olarak sıcaklık ve bileşimin bir fonksiyonu olarak sistemdeki farklı fazların Gibbs enerjilerini açıklayan optimize edilmiş katsayılar seti üretmektedir. Katsayılar, ilgili alaşım sistemlerinin hem termodinamik özelliklerinin hem de faz diyagramının tutarlı bir açıklamasını sağlamaktadır. Bu program kapsamında öncelikle ikili sistemlerin hesaplanması programlanmış ; ileriki aşamalarda ise üçlü ve daha yüksek alaşım kombinasyonlarının hesaplanmasına geçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, Cu-Mg-Si üçlü alaşım sisteminin faz diyagramının oluşturulması ile ilgili deneysel çalışmaların eksikliği nedeniyle mevcut belirsizliği gidermeye katkıda bulunmaktır. Bu amaçla , belirlenen değişik izopleter üzerinde değişik sıcaklıklarda Knudsen Efüzyon Yöntemi ile magnezyumun buharlaşma hızlarını, buharlaşma hızlarından aktiviteleri ve Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izopleter diyagramlar üzerinde faz bölgelerini sınırlayan faz sınır çizgilerini oluşturan bileşimleri belirlemektir. Ayrıca, sadece bir izopleter üzerinde seçilen çok az sayıda magnezyumca zengin üçlü Mg-Cu-Si alaşımı için DTA analizlerinin yapılması ve elde edilen termogramlardan faz sınır çizgilerinin belirlenmesine çalışılmasıdır.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. HAFİF METALLER

Yoğunlukları düşük olan Al ( 2700 kg / m<sup>3</sup>), Mg ( 1700 kg / m<sup>3</sup>), Ti (4500 kg / m<sup>3</sup>) gibi elementlere hafif metaller adı verilir. Hafif metallerin son 50 yılda taşımacılıkta, havacılıkta kullanılmaya başlaması ile hafif metal alaşımlarının gelişimi de artmıştır. Mukavemet / ağırlık oranının baskın geldiği günümüz teknolojisinde, özellikle tokluk ve eğmeye karşı direnç gibi parametreler dikkate alındığında hafif metaller mühendislik tasarımı bakımından oldukça önemlidir. 10 kg gelen bir demir (veya çelik) kirişin tokluğu aynı genişliğe ve uzunluğa sahip 7 kg titanyumun, 4,9 kg alüminyumun, 3,8 kg magnezyumun ve sadece 2,2 kg berilyumun tokluğu ile aynıdır. Hafif metallerin diğer kayda değer teknolojik öneme sahip özellikleri de unutulmamalıdır; örneğin, alüminyum, yüksek korozyon direncine, elektriksel ve ısıl iletkenliğe; magnezyum, işlenebilirliğe ve titanyum oldukça yüksek korozyon direncine sahiptir [1].

Tabiatta magnezyum % 2,77 oranında bulunur. Magnezyumun başlıca ticari kaynağı okyanus sularıdır. Deniz suyu % 0,13 oranında magnezyum içerir ve bu 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> deniz suyunda 1,3 10<sup>9</sup> kg magnezyum olduğu anlamına gelmektedir. Bu değer de bugüne kadar dünya genelinde tüketilen magnezyumun sadece yedide birine eşdeğerdir. Hafif metal kaynakları talep ihtiyacını birkaç yüzyıl karşılayacak düzeydedir. Bu malzemelerin gelecekteki kullanılabilirliklerini rekabet ettiği çelik ve plastik gibi malzemelerin fiyatları belirleyecektir. Bunun yanısıra, bu metallerin minerallerinden özütlenmesi için gerekli elektrik enerjisinin elde edilebilirliği önem arzedecektir [1].

Enerji maliyetleri, hafif metallerin üretiminde ve rekabet etmelerinde en önemli etkidir. Bu nedenle bu tür metallerin üretimi elektrik enerjisinin ucuz olduğu ülkelere kaydırılmaktadır. Ayrıca malzemelerin yeniden kazanılmasına büyük önem verilmektedir. Çünkü geri dönen metali eritmek için gerekli enerji, üretimi için gerekli enerjinin ancak % 5'i kadardır.



Üretilen magnezyum metalinin dörtte üçü alüminyum, çelik ve küresel grafitli dökme demirde alaşımlama elementi olarak kullanılmaktadır. Geri kalanın % 16'sı ise havacılık ve genel taşımacılık endüstrisinin ihtiyacı olan magnezyum alaşımlarının üretiminde kullanılmaktadır.

## 2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN METALLER

### 2.2.1. Magnezyum

Magnezyumun atom numarası 12, mol ağırlığı  $0,0243 \text{ kg.mol}^{-1}$ , erime sıcaklığı 923 K, kaynama sıcaklığı 1380 K olup magnezyum hekzagonal kristal yapıya sahiptir. Magnezyum bileşikleri dünyada hem katı cevher halinde hem de deniz suyunda çözülmüş halde bulunmaktadır. En çok rastlanan mineralleri dolomit ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ ) ve magnezit ( $\text{MgCO}_3$ )'tir. Brusit ( $\text{MgO.H}_2\text{O}$ ) ve karnalit ( $\text{MgCl}_2.\text{KCl}.6\text{H}_2\text{O}$ ) daha nadiren bulunur.

Magnezyum alaşımlarından dökme magnezyum alaşımları, dövme alaşımlar içinde özellikle Avrupa'da ön plandadır ve tüm ürünlerin % 85 - 90'ını kapsamaktadır. Ticari anlamda ilk kullanılan alaşımlama elementleri Al, Zn ve Mn'dir. Günümüzde Mg-Al-Zn alaşımı en çok üretilmektedir. İlk işlenmiş levha şeklindeki alaşım ekstrüzyon ve dövme olarak üretilen Mg - % 1,5 Mn alaşımıdır. Daha sonra bu alaşımların yerini diğer alaşımlar almıştır. İlk üretilen Mg-Al-Zn dökümlerinde ıslak ve nemli ortamlarda ciddi korozyon problemleri gözlenmiş, ancak bu sorun alaşıma az miktarda ilave edilen Mn (% 0,2) ile giderilmiştir. İlk üretilen magnezyum alaşımlarındaki diğer bir sorun da değişken ve büyük hacimli tane büyüklüklerinin oluşması ile zayıf mekanik özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Bu sorunun Zr ilavesi ile giderildiği daha sonra keşfedilmiş ve bugün havacılık sanayinde Zr katkılı alaşımlar geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarından farklı olarak, erimiş magnezyum üzerinde oksit tabakasının oluşması metali daha ileri giden oksitlenmeden korumamakta bilakis bu olayı hızlandırmaktadır. Erime 923 K veya altındaki sıcaklıklarda tamdır ve erimiş metal yüzeyinin oksitlenmesi artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artmaktadır. 1123 K sıcaklığın üzerinde taze hazırlanmış bir yüzey aniden alevlenebilmektedir. Erimiş

magnezyum ve alaşımları işlem görürken uygun eriticiler veya inert atmosferler kullanılmalıdır. Tane büyüklüğünü kontrol etmek için eriyiği 1123 K ve daha yüksek sıcaklıklara aşırı ısıtmak, bu sıcaklıkta 1800 s bekletmek ve daha sonra döküm sıcaklığına hızlı bir şekilde soğutmak gerekir [1].

### 2.2.2. Bakır

Bakırın atom numarası 29, mol ağırlığı  $0,06354 \text{ kg.mol}^{-1}$  erime sıcaklığı 1356 K, kaynama sıcaklığı 2868 K'dir. Teorik yoğunluğu  $8930 \text{ kg/m}^3$  tür. Ticari bakırın yoğunluğu içerdiği oksijen miktarına göre değişmektedir ve  $8300\text{-}8850 \text{ kg/m}^3$  arasında değişmektedir. Elektrik ve ısı iletkenliği oldukça yüksektir. Bakırın yüzeyinde kuru havada oda sıcaklığında çok yavaş olarak ince koruyucu bir  $\text{Cu}_2\text{O}$  tabakası oluşur. Bakır havada ısıtılırsa yüzeyi önce  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sonra  $\text{CuO}$  tabakası ile kaplanır [1].

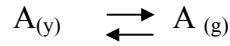
### 2.2.3. Silisyum

Silisyum atom numarası 14, mol ağırlığı  $0,02808 \text{ kg.mol}^{-1}$ , erime sıcaklığı 1683 K, kaynama sıcaklığı 2953 K, yoğunluğu  $300 \text{ K}$  sıcaklıkta  $2329 \text{ kg m}^{-3}$  tür. Silisyum kübik kristal yapıda kristallenir.

Silisyumun bir metalle oluşturduğu bileşiklere silisür denir. Mg metali ile  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bileşimini oluşturur. 1-3 grubu metalleri ile çoğu transmisyon gurubu metalleri silisyum ile silisürleri oluşturur. İkili sistemlere ait denge diyagramları intermetalik karakterde ve nonstokiometrik bileşimde birçok bileşiğin mevcudiyetini göstermektedir [1].

### 2.3. BUHARLAŞMA TERMODİNAMİĞİ

Buharlaşan A katı veya sıvı maddesi ( yoğun faz ) ele alındığında buharlaşma reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir [ 2, 3, 4]:



Bu bağıntıda y, katı veya sıvı fazı yani yoğun fazı , g ise gaz fazını göstermektedir. Denge durumunda bu reaksiyona ait Gibbs serbest molar entalpi değişimi,  $\Delta G_{y \rightarrow g}$  belli bir T sıcaklığında sıfıra eşittir:

$$\Delta G_{y \rightarrow g} = G_{(g)} - G_{(y)} = 0 \quad (2.1)$$

$$G_{(y)} = G_{(g)} \quad (2.2)$$

Her iki tarafın diferansiyeli alınarak

$$d G_{(y)} = d G_{(g)} \quad (2.3)$$

elde edilir. dG'nin termodinamikteki eşitliği yerine konacak olursa

$$-S_{(y)} dT + V_{(y)} dP = -S_{(g)} dT + V_{(g)} dP \quad (2.4)$$

bağıntısı elde edilir ve gerekli düzenlemelerle bu bağıntı

$$(S_{(g)} - S_{(y)}) dT = (V_{(g)} - V_{(y)}) dP \quad (2.5)$$

şekline dönüşür.

$$\Delta S_{y \rightarrow g} = S_{(g)} - S_{(y)} \quad (2.6)$$

$$\Delta V_{y \rightarrow g} = V_{(g)} - V_{(y)} \quad (2.7)$$

ve  $V_{(g)} \gg V_{(y)}$  olduğu dikkate alınarak son bağıntı

$$\Delta V_{y \rightarrow g} \cong V_{(g)} \quad (2.8)$$

şekline dönüşür. Denge durumunda

$$\frac{\Delta H_{y \rightarrow g}}{T} = \Delta S_{y \rightarrow g} \quad (2.9)$$

bağıntısı geçerlidir. (2.6), (2.8) ve (2.9) bağıntıları (2.5) bağıntısında yerine konarak

$$\frac{\Delta H_{y \rightarrow g}}{T} dT = V_{(g)} dP \quad (2.10)$$

bağıntısı elde edilir. Gazın deney koşullarında ideal davrandığı kabul edilerek

$$V_{(g)} = \frac{RT}{P} \quad (2.11)$$

alınır ve (2.10) bağıntısında yerine konursa

$$\frac{\Delta H_{y \rightarrow g}}{RT^2} dT = \frac{dP}{P} \quad (2.12)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda  $\Delta H_{y \rightarrow g}$  yerine  $\Delta H_{y \rightarrow g}(T)$  yazmak daha doğru olur.

$\Delta H_{y \rightarrow g}(T)$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı Kirschhoff Bağıntısı ile verilmiştir

$$\Delta H_{(y \rightarrow g)}(T) = \Delta H_{(y \rightarrow g)}(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{P(y \rightarrow g)} dT \quad (2.13)$$

Bu bağıntıdaki  $\Delta C_p$ ,

$$\Delta C_p = C_{p(g)} - C_{p(y)} \quad (2.14)$$

olup;  $C_{p(g)}$  ve  $C_{p(y)}$  sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntı ile gösterilmektedir ve a, b, c ile d sabit değerlerdir:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (2.15)$$

(2.15) bağıntısı (2.14) bağıntısına sokulacak olursa

$$\Delta C_{p(y \rightarrow g)} = (\Delta a) + (\Delta b)T + (\Delta c)T^{-2} + (\Delta d)T^2 \quad (2.16)$$

şeklini alır ve bu bağıntıda

$$\Delta a = a_g - a_y, \quad \Delta b = b_g - b_y, \quad \Delta c = c_g - c_y, \quad \Delta d = d_g - d_y \quad (2.17)$$

olarak verilmiştir. (2.16) bağıntısı (2.13) bağıntısında yerine konup integrali alındığında

$$\begin{aligned} \Delta H_{y \rightarrow g}(T) = \Delta H_{y \rightarrow g}(T_1) + \left[ (\Delta a)T + \left( \frac{\Delta b}{2} \right) T^2 - (\Delta c) \frac{1}{T} + \left( \frac{\Delta d}{3} \right) T^3 \right] \\ - \left[ (\Delta a)T_1 + \left( \frac{\Delta b}{2} \right) T_1^2 - (\Delta c) \frac{1}{T_1} + \left( \frac{\Delta d}{3} \right) T_1^3 \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

bağıntısı ele geçer. (2.18) bağıntısı (2.12) bağıntısında yerine konup elde edilen bağıntının belirsiz integrali alınarak

$$\ln P = \left[ \frac{(\Delta a)T_1 + \frac{1}{2}(\Delta b)T_1^2 - (\Delta c)\frac{1}{T_1} + \left(\frac{\Delta d}{3}\right)T_1^3 - \Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R} \right] \frac{1}{T} + \left[ \frac{(\Delta a)}{R} \ln T + \frac{1}{2} \frac{(\Delta b)}{R} T + \frac{1}{2} \frac{(\Delta c)}{R} T^{-2} + \frac{1}{6} \frac{(\Delta d)}{R} T^2 \right] + \text{sabit} \quad (2.19)$$

bağıntısı elde edilir ve T sıcaklığında A maddesinin buhar basıncını verir. A maddesinin T<sub>1</sub> sıcaklığındaki buhar basıncı biliniyorsa bu son bağıntıda T yerine T<sub>1</sub> alınarak bağıntıdaki “sabit” değeri hesaplanabilir. (2.19) bağıntısında Δd = 0 ise

$$\ln P = \left[ \frac{(\Delta a)T_1 + \frac{1}{2}(\Delta b)T_1^2 - (\Delta c)\frac{1}{T_1} - \Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R} \right] \frac{1}{T} + \left[ \frac{(\Delta a)}{R} \ln T + \frac{1}{2} \frac{(\Delta b)}{R} T + \frac{1}{2} \frac{(\Delta c)}{R} T^{-2} + \text{sabit} \right] \quad (2.20)$$

Δc = Δd = 0 ise

$$\ln P = \left[ \frac{(\Delta a)T_1 + \frac{1}{2}(\Delta b)T_1^2 - \Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R} \right] \frac{1}{T} + \left[ \frac{(\Delta a)}{R} \ln T + \frac{1}{2} \frac{(\Delta b)}{R} T \right] + \text{sabit} \quad (2.21)$$

Δb = Δc = Δd = 0 ise ( bu durum ΔC<sub>p</sub>'nin sıcaklığa bağlı olmadığını göstermektedir)

$$\ln P = \left[ \frac{(\Delta a)T_1 - \Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R} \right] \frac{1}{T} + \frac{(\Delta a)}{R} \ln T + \text{sabit} \quad (2.22)$$

şeklini almaktadır.  $\Delta b = \Delta c = \Delta d = 0$  olup yoğun durumdaki A maddesinin  $a_{(y)}$  değeri gaz durumundaki'nin  $a_{(g)}$  değerine yaklaşık eşitse bu durumda  $\Delta a$  değeri de sıfır olur.  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \Delta d = 0$  durumunda bağıntı

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R} \frac{1}{T} + \text{sabit} \quad (2.23)$$

şekline dönüşür ve literatürde gösterildiği şekilde yazılacak olursa

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (2.24)$$

şeklini alır.

Son bağıntıda  $A = \frac{\Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)}{R}$  ve  $B = \text{sabit}$  olmaktadır. (2.24) bağıntısından görüleceği üzere  $T_1$  ile  $T$  arasında buhar basınçları bilindiği takdirde apsis eksenine  $1/T$  ve ordinat eksenine  $\ln P$  değerleri konarak çizilen grafik bir doğru vermekte ve bu doğrunun eğiminden de  $\Delta H_{y \rightarrow g}(T_1)$  hesaplanabilmektedir.

$$\Delta H_{y \rightarrow g}(T_1) = - ( \text{Eğim} ) R$$

### Aktivite

Herhangibir çözelti içindeki bir maddenin termodinamik aktivitesi, çözelti üzerinde bu maddenin oluşturduğu kısmi buhar basıncının ( buharın ideal davrandığı kabul edilmektedir) ; aynı maddenin saf iken aynı sıcaklıkta göstereceği buhar basıncına oranıdır:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} \quad (2.25)$$

Aktivite ile mol kesri arasındaki ilişki termodinamikte aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir.

$$\mathbf{a}_A = \gamma_A \mathbf{x}_A \quad (2.26)$$

(2.26) bağıntısı (2.25) bağıntısında yerine konarak

$$P_A = a_A P_A^0 = \gamma_A X_A P_A^0 \quad (2.27)$$

elde edilir.  $\gamma_A = 1$  ise çözelti ideal davranmakta ;  $\gamma_A \neq 1$  ise çözelti gerçek davranış göstermektedir.  $\gamma_A > 1$  ise çözelti ideallikten pozitif ,  $\gamma_A < 1$  ise ideallikten negatif sapma göstermektedir. Artan sıcaklıkla gerçek çözelti davranışı ideal çözelti davranışına yaklaşmaktadır.



## 2.4. BUHARLAŞMA KİNETİĞİ

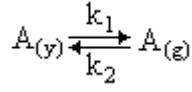
Buharlaşma hızı , yoğun fazdan onu çevreleyen gaz atmosferine birim zamanda geçen moleküllerin veya molların sayısı olarak tanımlanmaktadır. Buharlaşma olayı, bir maddenin kaynama noktasına kadar mevcut yoğun faz / gaz faz sınır yüzeyinde gerçekleşmektedir. Kaynama noktasında yoğun fazdan gaz fazına geçiş, yoğun fazın içlerinde de meydana gelmektedir ve sıvı faz içinde kabarcık oluşumu gözlenmektedir. Çalışmada, kaynama noktası altındaki buharlaşmalar söz konusudur.

Yoğunlaşma, buharlaşma olayının tam tersidir. Moleküller gaz fazından yoğun fazın yüzeyine yoğunlaşırlar. Buharlaşma olayında bir çok etken hız belirleyici olabilir:

- a) Katı veya sıvı fazdan buhar fazına geçiş sırasında faz sınırında oluşan faz sınır reaksiyonu
- b) Difüzyon veya konveksiyonla gaz fazı içlerine kütle transferi
- c) Buharlaşma ısısının ısı iletimi ile faz sınırına transferi.

Kristal yüzeyinde maddesel safsızlıkların ve yabancı gazın olmadığı bir kristali ele alalım. Kristal kapalı bir hacim içinde bulunursa kristal üzerinde sabit bir sıcaklıkta doymunluk buhar basıncı oluşur. Bu doymunluk buhar basıncına erişildiğinde makroskopik buharlaşma hızı sıfır olur. Atomistik açıdan buharlaşma ve yoğunlaşma akımları arasında mutlak denge oluşur. Bunun anlamı; kristal yüzeyinden gaz fazına geçen moleküllerin sayısı, kristal yüzeyine yoğunlaşan moleküllerin sayısına eşittir. Etkin buharlaşma hızı, nihayi bir değere sahipse her iki yöndeki akımların birbirine eşit büyüklükte olmadığı anlaşılır. Bu nedenle buharlaşma, bir A maddesinin yoğun fazdan ( katı veya sıvı ) belirli bir hızla buhar fazına geçen bir reaksiyon olarak görülebilir. Bu reaksiyonların hız sabitleri  $k_1$  ve  $k_2$  olarak alınmaktadır.

Bu durumda olay



şeklinde yazılabilir. Buharlaştırma reaksiyonunun hızı yoğun fazın konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$r_1 = k_1 C_{(y)} = r_{\text{buh}} \quad (2.28)$$

Yoğunlaşma reaksiyonu için benzer şekilde

$$r_2 = k_2 C_{(g)} = r_{\text{yoğ}} \quad (2.29)$$

bağıntısı geçerlidir. Etkin ( efektif ) dönüşüm hızı iki hız arasındaki farktan hesaplanmaktadır:

$$r_{\text{ef}} = r_1 - r_2 = k_1 C_{(y)} - k_2 C_{(g)} \quad (2.30)$$

Gazların kinetik teorisi yardımı ile yoğunlaşma olayı hesaplanabilir. Küresel koordinatların uygulanması ve gerekli integrasyonlardan sonra birim yüzeye birim zamanda gelen mollerin sayısı

$$Z = \frac{1}{4} \bar{v} C_{(g)} \quad (2.31)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır.

Yoğun faz yüzeyine gelen mollerin  $\alpha$  kadarlık bir kesri kristal yapı içine bağlanırsa ( bir kısmı ise geri dönmektedir) yoğunlaşma hızı

$$r_{\text{yoğ}} = \alpha Z \quad (2.32)$$

$$r_{\text{yoğ}} = \alpha \frac{1}{4} \left( \frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} C_{(g)}$$

$$r_{\text{yoğ}} = \alpha \left( \frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} C_{(g)} \quad (2.33)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Kristal üzerindeki doyumluk basıncında

$$r_{\text{yoğ}} = \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2 \pi m}} C_{(g),d} = r_{\text{buh}} \quad (2.34)$$

2.33 bağıntısına göre yoğunlaşma akımı bilinmekte; 2.34 bağıntısına göre doyumluk konsantrasyonunda buharlaşma hızı da belirlenmiş olmaktadır.

Gaz fazında doyumluk konsantrasyonunda bu adsorpsiyon tabakası  $C_{(g),d}$ ' a tekabül eden bir konsantrasyona sahiptir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular adsorpsiyon tabakası içindeki konsantrasyonun geniş ölçüde gaz konsantrasyonundan bağımsız olduğunu göstermiştir. Bu nedenle genel olarak

$$r_{\text{buh}} = \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2 \pi m}} C_{(g),d} \quad (2.35)$$

bağıntısı geçerlidir. 2.30 bağıntısı dikkate alındığında efektif buharlaşma hızı

$$r_{\text{buh}} - r_{\text{yoğ}} = r_{\text{ef}} = \alpha \left( \frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} (C_{(g),d} - C_{(g)}) \quad (2.36)$$

bağıntısından hesaplanır. Son bağıntı Hertz-Knudsen bağıntısı adını almaktadır. Vakumda buharlaşma durumunda  $C_{(g)} = 0$  dir.

Bu bağıntıda şimdiye kadar tek tanımlanmamış büyüklük  $\alpha$ 'dır ve yoğunlaşma katsayısı adını alır. Yoğunlaşan mollerin sayısının yüzeye gelen toplam mol sayısına oranıdır. Eyring teorisi  $\alpha$ 'nın tahmin edilmesi için temel bilgileri sunmaktadır. Bu teoriye göre  $\alpha$ , desorpsiyon veya adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisinin ( $E$ ) bir fonksiyonudur.

$$\alpha = e^{-E/RT} \quad (2.37)$$

Metaller ve birçok anorganik bileşikler için  $E \approx 0$  dır ve böylelikle  $\alpha \approx 1$  alınabilmektedir. Moleküllerin yüzeyden kopuşması veya yoğunlaşması hiçbir aktivasyon enerjisi gerektirmez. Su, alkol, arseniktrioksit ve diğer bazı bileşikler için  $\alpha \ll 1$  dir, örneğin su için  $\alpha = 0,04$  tür. Bu durumlarda yoğun fazın yüzeyinde özel davranışlar ortaya çıkmaktadır:

- a) Yüzeydeki su moleküllerinin belirli bir dipol yönlenmesine sahip olması:  
Yüzeye gelen moleküllerin yoğunlaşabilmesi için belirli bir yönlenmeye sahip olması gerekmektedir. Uygun yönlenmeye sahip olmayan moleküller yüzeyden geri dönmektedirler.
- b) Buhar ve yoğun fazdaki bileşenlerin aynı olmaması :  
Örneğin kristalde özel bağlanma davranışı, kükürt ve fosforda olduğu gibi gaz fazında polimerlerin oluşması
- c) Adsorpsiyon tabakası içindeki bileşenler yeterince hareketli değildir.

## 2.5. BUHAR BASINCI ÖLÇEREK AKTİVİTE BELİRLEME ÇALIŞMALARI

Buhar basıncı ölçümü için kullanılacak deneysel tekniği ölçülecek basıncın büyüklüğü belirlemektedir. Geliştirilen değişik teknikler mutlak yöntemler ( doğrudan ve dolaylı statik yöntemler ) ve dolaylı yöntemler ( efüzyon ve transpirasyon ) olarak sınıflandırılmaktadır.

### 2.5.1. Eş Basıncı ( İzopiestic ) Yöntem

Şebnem noktası tekniği, buharlaşabilen bir elemente sahip sistemlere çok iyi uyum sağlamaktadır. Alaşım, vakum uygulanmış uzun bir borunun bir ucuna yerleştirilmekte ve sonra tüp arzu edilen  $T_1$  deney sıcaklığına ısıtılmaktadır. Tüpün diğer ucundaki sıcaklık, buharlaşan elementin  $T_2$  sıcaklığında yoğunlaşması gözleninceye kadar düşürülmektedir. Tüp içindeki basınç sabitlendiğinde alaşımın  $T_1$  sıcaklığında oluşturduğu uçucu komponentin kısmi basıncı,  $T_2$  sıcaklığında saf uçucu elementin doymuş buhar basıncına eşit olmaktadır. Bu yöntem, bu nedenle uçucu element için P-T ilişkisi hakkında bağımsız bilgiye ihtiyaç göstermektedir. Yöntem, yoğunlaşmanın gözle belirlenmesini gerektirdiğinden tüp kuvarstan üretilmektedir. Kuvars borunun matlaşması deneysel sıcaklıkları 1373 K'nin altında limitlemektedir.

Benzer bir eş basınç ( izopiestic ) yöntemde vakum uygulanmış tüpün soğuk ucuna uçucu element yerleştirilmektedir. Uçucu elementin buhar fazı yolu ile daha yüksek sıcaklıktaki bölgelerde bulunan değişik sıcaklıktaki uçucu olmayan elementlerle temas ettirilmekte, alaşım oluşturulmakta ve kendi buharı ile doydığında buhar ile alaşım arasında denge oluşturulmaktadır. Uçucu olmayan numuneler daha değişik ve yüksek sıcaklık bölgelerinde olduklarından, bunların üzerindeki gerçek buhar basıncı, saf uçucu maddenin daha düşük sıcaklıkta oluşturduğu buhar basıncıdır. Denge haline gelen alaşımlar ani olarak soğutulmakta ve gravimetrik yöntemlerle oluşan alaşımın bileşimi belirlenmektedir.

### 2.5.2. Transpirasyon Yöntemi

Numuneyi içeren bir hücrenin üzerinden bilinen sabit bir hızla geçirilen inert bir taşıyıcı gaz, numuneden buharlaştırılacak bir  $i$  maddesi ile doymuş hale getirilmektedir.  $i$  maddesinin buhar basıncı ( $P_i$ )

$$P_i = \frac{n_i}{n_i + n_g} P_T \quad (2.38)$$

bağıntısından elde edilmektedir.  $n_i$  sayısı ya numunenin ağırlık kaybı hızından veya yoğunlaştırılan  $i$  maddesinin miktarının ölçülmesinden elde edilmektedir. Bu yöntem,  $i$  maddesinin buhar halindeki mol tartımının bilinmesini gerektirmektedir.

Bir kapiler üzerinden buharın izotermal akışı bulk akış ile difüzyon akışının toplamı olarak yazılabilmektedir.

$$\dot{m} = A \left( \bar{v} C - D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.39)$$

Yatışkın durumda  $\dot{m}$ , kapilerin uzunluğu boyunca sabittir ve 2.39 bağıntısının integrasyonundan

$$P = \frac{\dot{m}RT}{VM} \left( 1 - e^{-V\lambda DA} \right) \quad (2.40)$$

elde edilir. İntegrasyon sabiti,  $\lambda$  boyundaki bir kapiler için hesaplanmıştır ve buharın kapileri terkederetmez (yani  $x = 0$  da  $C_{(g)} = 0$ ) yoğunlaştığı kabulüne dayanmaktadır. 2.40 bağıntısındaki üstel kısım difüzyon etkisinden kaynaklanmaktadır.  $\dot{V}$ 'nin büyük olduğu durumlar için üstel terim sifıra yaklaşmakta ve 2.40 bağıntısı 2.39 bağıntısının eşdeğerine indirgenmektedir.  $\dot{V} = 0$  ise 2.40 bağıntısı difüzyon denklemine indirgenmektedir.

### 2.5.3. Efüzyon Yöntemleri

#### 2.5.3.1. Buharlaşma ile Kütle Transferi

Knudsen efüzyon hücrelerinde alaşımı oluşturan elementlerden birinin buharlaşma hızı ölçülerek malzemenin termodinamik özellikleri belirlenir. Toplam kütle transfer prosesi aşağıdaki adımlarla gerçekleşir:

- 1) Buharlaşacak elementin yoğun fazın yüzeyine transferi
- 2) Buharlaşacak elementin yüzeyde oluşumu
- 3) Elementin yüzeydeki film tabakası arasından difüzyonu
- 4) Elementin gaz veya vakum ortamı içine transferi.

Koşullara bağlı olarak , bu adımlardan herhangi biri hızı belirleyen adım olabildiği gibi birkaçı birarada etkin ise karışık kontrol prosesinden söz edilir.

#### 2.5.3.2. Knudsen Efüzyon Hücreleri

Alaşımı oluşturan elementlerden birinin buhar basıncının diğerlerine göre çok yüksek olduğu durumlarda alaşımların termodinamik özelliklerini incelemek ve alaşımın bileşiminin bir fonksiyonu olarak bu elementin buhar basıncını belirlemek için Knudsen hücresi kullanılmaktadır. Alaşımı içeren bir hücrenin ucunda bulunan çok ufak bir delikten vakum ortamına moleküler akımla oluşan buharlaşma hızından buhar baskısı belirlenir. Bu koşullar altında sabit moleküler difüzyon oluşur. Bu durumda

$$r_{\text{net}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2 \pi m}} (C_{(g),d} - C_{(g)}) \quad (2.41)$$

bağıntısı ile verilmektedir.

$$P = nk_B T \quad (2.42)$$

$$k_B = \frac{R}{N} \quad (2.43)$$

$$P = CRT \quad (2.44)$$

bağıntılarını ve  $A_e$  ile gösterilen delik alanını dikkate alarak

$$J = \frac{A_e (P_d - P)}{\sqrt{2 \pi M R T}} \quad (2.45)$$

bağıntısı türetilir. Bu bağıntılar, son derece ince kalınlıktaki minicik delik açıklığından hücreyi terk eden molekül veya atomların net hızını vermektedir.

Son derece ince kalınlıkta bir deliğin oluşturulması zor olduğundan delikten moleküllerin geçmemesi ve çarpıp geri dönmesi söz konusudur dolayısıyla teorik olarak hesaplanan akı için bir düzeltme yapılması gerekmektedir. Clausing faktörü ( $W_e$ ) geçiş olasılığını vermektedir ve delik kalınlığının delik yarıçapına oranının bir fonksiyonudur. Bu durum Tablo 2.1' de verilmiştir [5].

Tablo 2.1 Efüzyon hücreleri için Clausing faktörleri [5].

$l / r$	$W_e$
0	1
0,1	0,9524
0,2	0,9092
0,3	0,8699
0,4	0,8341

Clausing faktörü yukarıdaki bağıntıda yerine konursa aşağıdaki bağıntı elde edilir.

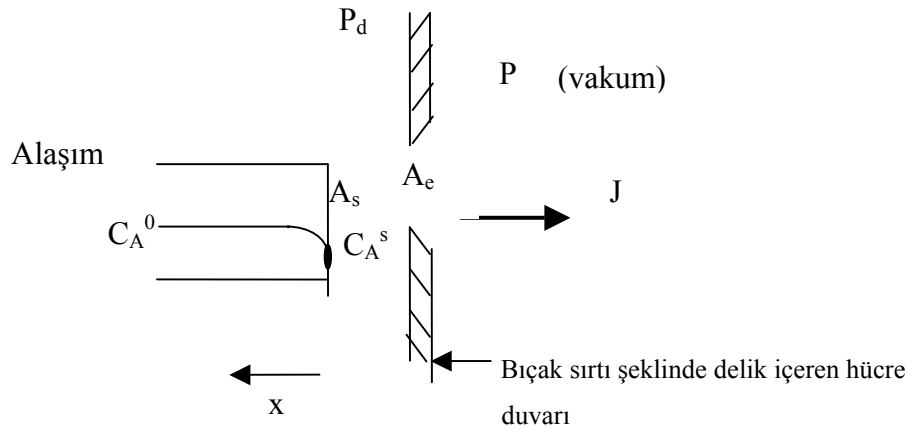
$$J = \frac{A_e W_e (P_d - P)}{\sqrt{2 \pi M R T}} \quad (2.46)$$

Delik aralığından buharlaşma ile eş zamanlı olarak, hücre içindeki başlangıç alaşım konsantrasyonu  $C_A^0$  olan katı yüzeyinden alaşım A maddesi kaybeder. Deliğin kesiti ( $A_e$ ), alaşımın yüzey alanından ( $A_s$ ) küçükse hücre içindeki kısmi basınç,  $P_d$ , uniform olarak alınabilir. Bundan başka,  $P_d$ , buharlaşan bileşenin katının yüzeyi üzerindeki



konsantrasyonu ( $C_A^s$ ) ile dengede bulunan basıncıdır. Aşağıdaki Şekil 2.1. durumu açıklamakta ve katı içinde yüzeye doğru difüzyon akısı efüzyon akımına eşit olmaktadır.

$$J = DA_s \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{A_e W_e (P_d - P)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.47)$$



Şekil 2.1 Knudsen efüzyon hücresi içindeki koşullar [71].

Serbest moleküler difüzyonun oluşması için  $P$  çok düşük bir değerde olmalıdır (100 Pa). Hücre vakum içine yerleştirildiğinde  $J$  akısı çok hızlı bir şekilde gerçekleşir, çünkü  $P$ , 100-0,1 Pa mertebesindedir ve  $P_d$ , yüzey bileşimine

$$P_d = \gamma_A x_A P_A^0 \quad (2.48)$$

bağıntısı ile ilişkilendirilmiştir. Bu bağıntıda  $\gamma_A$ , saf bileşene göre aktivite katsayısı,  $P_A^0$ , söz konusu olan sıcaklıktaki saf bileşenin buhar basıncıdır. Vakum uygulandığında  $P \approx 0$  alınmaktadır.

$P \approx 0$  alınarak 2.46 bağıntısı  $P_d$ 'ye göre ifade edilecek olursa

$$P_d = \frac{J}{A_e W_e} \sqrt{2\pi MRT} \quad (2.49)$$

şekline dönüşür. Bu bağıntı aşağıdaki şekle dönüştürülürse buharlaşma hızına ( $dw / dt$ ) göre  $P_d$  ifade edilmiş olur

$$P_d = \frac{JM}{A_e W_e} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} = \frac{(dw/dt)}{A_e W_e} \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} \quad (2.50)$$

Son bağıntı, sabit  $T$  sıcaklığında  $dw / dt$  bilindiğinde  $P_d$ ' nin hesaplanabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla ağırlık azalmasının süreye göre değişiminin saptanması gerekmektedir. Bu amaçla termogravimetrik sistemler kullanılmaktadır. Çalışmamızda bu yöntem uygulanarak  $P_d$  bulunmaya çalışılmıştır.

Başka bir yöntemde ise kütle spektrometresinden yararlanılmaktadır. " Knudsen hücresi / uçma süresi " kütle spektrometresinde Knudsen hücresinden gelen partikül demeti bir slit arasından kütle spektrometresinin iyonizasyon odasına girer. Elektron demeti ile iyonizasyon oluşturulur. İyonlar sürüklenme tüpü içinde hızlandırıldıkları sürekli bir yüksek negatif voltaj potansiyeline maruz bırakılırlar.  $m$  kütleli tek-şarjlı bir iyon için sürüklenme tüpü boyunca geçmek için gerekli süre  $(m / e)^{0.5}$  ile orantılıdır ve  $A$  maddesinin kısmi basıncı

$$P_A = \frac{I_A^+ T K}{\sigma_A \beta_A} \quad (2.51)$$

bağıntısından elde edilmektedir.

İkili bir sistem için Gibbs- Duhem bağıntısı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$\ln \gamma_A = - \int_{x_A=1}^{x_A} x_B d \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \quad (2.52)$$

2.51 bağıntısından

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{a_A}{a_B} = \frac{\gamma_A x_A}{\gamma_B x_B} \propto \frac{I_A^+}{I_B^+} \quad (2.53)$$

yazılabilmekte ve bu durumda 2.52 bağıntısı

$$\ln \gamma_A = - \int_{x_A=1}^{x_A} x_B \, d \left[ \ln \frac{I_B^+}{I_A^+} - \ln \frac{x_B}{x_A} \right] \quad (2.54)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. Belton ve Fruehan tarafından türetilen 2.54 bağıntısı, iyon akım oranının bileşimle değişimi bilindiğinde, bileşenin aktivite katsayısının hesaplanmasını sağlamaktadır [6].

Speiser ve Johnston , [7] Knudsen hücresi içinde oluşan denge basıncının ölçülen basınca eşit olması için gerekli koşulu aşağıdaki bağıntı ile açıklamışlardır.

$$P = P_d \frac{\alpha}{\frac{A_e}{A_s} + \alpha} \quad (2.55)$$

Bu bağıntıya göre delik çapı kesit alanının (  $A_e$  ) numunenin efektif yüzey alanına (  $A_s$  ) oranı, yoğunlaşma katsayısından (  $\alpha$  ) çok küçükse yani  $A_e / A_s \ll \alpha$  ise  $P = P_d$  olmaktadır. Yani ölçülen basınç, hücre içinde ölçülen denge basıncına eşit olmaktadır. Ayrıca bir Knudsen hücresinden  $\kappa$  uzaklığında bulunan ve yarı çapı  $d$  olan bir hedef levha üzerine buharlaşan madde kondanse edilecek şekilde bir deney düzeneğinde efüzyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Buharlaşmanın kosinüs kuralına göre gerçekleştiğini varsayarak Knudsen hücresinden buharlaşan ve hedef levha ile buluşan moleküllerin fraksiyonunun

$$f = \frac{d^2}{\kappa^2 + d^2} \quad (2.56)$$

bağıntısından hesaplanabileceğini göstermişlerdir. Knudsen hücresinden buharlaşan toplam madde miktarı  $W$  ise, hedef levha yüzeyinde biriken madde miktarı  $W.f$  olmaktadır.

Motzfeld [8] Knudsen hücresi içinde oluşan denge buhar basıncı ile ölçülen buhar basıncı arasındaki ilişkiyi veren aşağıdaki bağıntıyı önermişlerdir:

$$P_d = P_{\text{Ölçülen}} \left[ 1 + f \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_i} - 2 \right) \right] \quad (2.57)$$

bu bağıntıda  $f = \frac{W_e A_e}{A_i}$  ile verilmektedir. (2.58)

Delik kesit alanı  $A_e$  için Clausing faktörü  $W_e$  ve hücre içi kesit alanı  $A_i$  için Clausing faktörü  $W_i$  'dir. Dolayısıyla  $W_e A_e$ , etkin delik kesitidir.  $f \rightarrow 0$  için  $P_d = P_{\text{ölçülen}}$  olmaktadır ve çok küçük delik kesitleri için gerçek Knudsen bağıntısıdır. Eğer  $f = W_i = W_e = 1$  ise  $P_d = P_{\text{ölçülen}} / \alpha$  elde edilir ki bu da serbest bir yüzeyden buharlaşmayı veren bağıntıdır ( Langmuir bağıntısı ).  $\alpha = 1$  ise bağıntı

$$P_d = P_{\text{ölçülen}} \left[ 1 + f \left( \frac{1}{W_i} - 1 \right) \right] \quad (2.59)$$

şekline dönüşmekte ve  $f \rightarrow 0$  için  $P_d = P_{\text{ölçülen}}$  olmaktadır. Rosenblatt gözenekli katılar üzerinde Knudsen buhar basıncı için denge buhar basıncı ile ölçülen buhar basıncı arasında bir bağıntı önermiştir [ 9 ].

Ward ve arkadaşları yüksek sıcaklıklarda bir Knudsen hücresinden buharlaşan partiküllerin dağılımını inceledikleri deneysel çalışmalarla kosinüs kuralından önemli sapmaların olduğunu açığa çıkarmışlardır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir Knudsen deneyinde termodinamik dengenin çok nadiren başarıldığına değinmişlerdir [10] . Ward ve arkadaşları bir Knudsen hücresinden buharlaşmanın uzaysal dağılımının bilgisayardaki hesaplama sonuçlarını göstermişlerdir [11]. Ward, Knudsen hücrelerinden efüze olan moleküler tanecik demetlerinin uzaysal dağılımı sırasında altın için buhar basınç verileri elde etmiştir [12]. Altın gibi basit ve ideal bir madde durumunda dahi kosinüs kuralından sapmaların olduğu vurgulanmıştır. Bu sapmalar , hücre ve numune konfigürasyonlarının neden olduğu geometrik etkilere

dayandırılmıştır. Bu sapmalara neden olan etkilerin bilinmesi ile daha kesin verilerin elde edileceği de vurgulanmıştır. Ward , küçük bir Knudsen hücresi içinde partiküllerin davranışını açıklamak için Monte-Carlo yöntemlerini kullanmıştır [13]. Serbest moleküler akışın tekabül eden basınç koşulu için üç ayrı dağılım elde etmiştir:

- 1) Partikül başına cidar çarpışmaları
- 2) Çarpışmalar arasında partiküllerin yol uzunlukları
- 3) Partiküllerin toplam yol uzunlukları

Knudsen sayısı ile gaz çarpışmaları arasındaki ilişki açıklığa kavuşturulmuştur. Serbest yolların popülasyonunun hücrenin geometrisine bağlı olduğunu fakat yoğunlaşma katsayısına ise bağlı olmadığı gösterilmiştir. Ward ve Fraser, Monte-Carlo bilgisayar çalışmaları ile efüzyon olasılıkları ve hücre cidar akış gradientleri için veriler sunmuştur.[ 69]. Ward ve Fraser oluk şeklindeki deliklerin performansını incelemek amacıyla gerçek partikül davranışının Monte-Carlo simülasyon tekniklerini kullanmıştır. Çalışmada hem bıçak sırtı şeklindeki delikler ve hem de oluk şeklindeki delikler karşılaştırılmıştır [14]. Göksen tarafından kalınlığı  $l$  ve çapı  $2r$  olan silindirik bir delik için Clausing faktörü  $W_e = 2r / ( 2r + l )$  bağıntısı ile verilmektedir [15].

Tüm bu çalışmalardan çıkarılacak en önemli sonuç Knudsen hücresinin deliğinin oluşturulması sırasında boyunun kısa tutulması ve çapının hücre çapına göre çok küçük olmasıdır. Dolayısıyla deneysel ölçümlerden gelebilecek hata oldukça küçük olup ihmal edilebilecek boyuttadır. Diğer dikkat edilmesi gereken önemli bir husus da gaz moleküllerinin ortalama serbest yol uzunluklarının, deliğin çap uzunluğuna oranının  $10'$ dan büyük olması gereğidir [7].

## 2.6. MAGNEZYUM'UN İKİLİ ALAŞIMLARI

### 2.6.1. Cu-Mg İkili Alaşımı

Coughanowr ve arkadaşları “ Gauss-hata kareleri hesabı ” yöntemini bilgisayarda uygulayarak Cu-Mg ikili sistemini en iyi şekilde açıklayan termodinamik fonksiyonlar üretmişlerdir [16]. Literatürden alınarak kullanılan deneysel veriler denge diyagramları verilerini, sıvının çözünme entalpilerini, hem katı hem de sıvı durumdaki magnezyumun kimyasal potansiyellerini kapsamaktadır. Sıvı ve Cu-karışım kristali fazları ( katı çözelti ) Redlich-Kister formülasyonuna göre açıklanmıştır. Saf Mg ve  $CuMg_2$  fazları çözünürlük göstermeyen fazlar olarak dikkate alınmışlar, ancak  $Cu_2Mg$  alt kafes modeline göre açıklanmıştır. İlk basit kabulde  $Cu_2Mg$  stokiometrik bir faz olarak dikkate alınmıştır. Bundan başka iki kabulden ilkinde  $Cu_2Mg$  fazı Wagner-Schottky modeline göre ve diğerinde Wagner - Schottky modeline uygun olarak Thermo-Calc programında işlev görmüştür. Elde edilen parametreler grubunun kullanılan deneysel verilerle iyi bir uyum sağladığı görülmüştür.

Coughanowr ve arkadaşları , Urazova' nın, Jones' un ve Sahmen' in çok sayıdaki verilerinden Cu-Mg ikili sisteminin likidus egrisinin çok iyi bir şekilde açıklandığını belirtmişlerdir [ 16 -19 ]. Bagnoud ve Feschotte,  $Cu_2Mg$ ' un erime noktası bölgesinde likidus verileri ile hesaplamalarına katkıda bulunmuşlardır [20]. Ayrıca yukarıdaki dört araştırmacı grubu  $Cu_2Mg$  ve  $CuMg_2$ ' in erime sıcaklıkları ve üç adet ötektik sıcaklık için de veriler sunmuşlardır. Cu-çözünürlük eğrisi verileri Jones ve Rogelberg tarafından ölçülmüştür ve bir tek değer de Bagnoud ve Feschotte tarafından rapor edilmiştir ve bu değerler iyi bir uyum sağlamaktadır [18,20,21].

Mg-çözünürlük eğrisi için birçok araştırmacı tarafından çok küçük bir bileşim aralığı rapor edilmiştir [18, 22 - 26]. Nayeb-Hashemi ve Clark' ın çalışmaları dikkate alınarak Coughanowr ve arkadaşları Mg çözünürlük eğrisinin sıfır olduğunu dikkate almışlar ve küçük çözünürlük bölgesini hesaplamalarında dikkate almamışlardır [16,27].

$Cu_2Mg$  intermetalik bileşiğinin homojen çözünürlük bölgesine sahip olduğu Grime ve Morris-Jones tarafından ifade edilmiş ve bu çözünürlük aralığının bileşiğin her iki

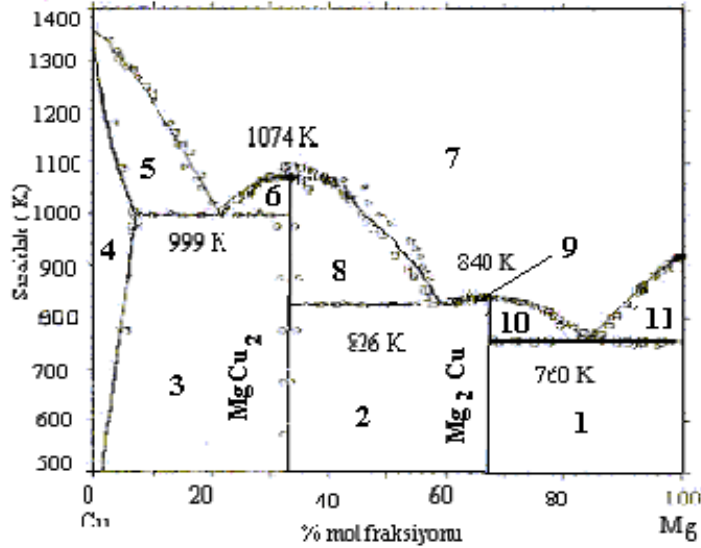
tarafında % 3-4 mertebesinde olduğu belirtilmiştir [26]. Çok daha hassas veriler ise Sederman ve Bagnoud ve Feschotte tarafından verilmiştir. Bu verileri Coughanowr ve arkadaşları hesaplamalarında dikkate almışlardır [20, 28].

$\text{Cu}_2\text{Mg}$  ve  $\text{CuMg}_2$  intermetalik fazlarına ait oluşum entalpileri King ve Kleppa tarafından çözelti kalorimetrisi, Eremenko ve arkadaşları tarafından ise emf ölçümleri ile belirlenmiştir [29, 30 ].

Cu-Mg sistemi için sıvı fazda çözünme entalpileri Sommer ve arkadaşları tarafından ölçülmüştür [31]. Batalin ve arkadaşları tüm bileşim aralığında sıvı fazda integral çözünme entalpilerini izotermal kalorimetre ile belirlemişlerdir [32]. Bu araştırmacıların deneysel verileri Sommer ve arkadaşlarının verileri ile iyi bir uyum göstermektedir [31]. Sıvı Cu-Mg sisteminde Mg buhar basınçları Schmahl ve Sieben ile Garg ve arkadaşları tarafından transpirasyon teknikleri kullanılarak, Juneja ve arkadaşları tarafından ise kaynama sıcaklığı yöntemi ile ölçülmüştür [33–35]. Klibus ve arkadaşları sıvı Cu-Mg alaşımları için emf verilerini erimiş tuz galvanik hücrelerinde elde etmişlerdir [36]. Katı Cu-Mg alaşımları için emf verileri ise Eremenko ve arkadaşları tarafından erimiş tuz galvanik hücreleri kullanılarak elde edilmiştir [30]. Bu araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar, Arita ve arkadaşları tarafından metal-hidrojen dengesi ile elde edilen Mg aktiviteleri ile iyi bir uyum göstermiştir [37]. Smith ve Christian' ın katı Cu-Mg alaşımları üzerindeki magnezyum buhar basınçları verileri sunulmuştur [38].

Coughanowr ve arkadaşları, Cu-Mg ikili denge diyagramlarının hesaplanması için seçtikleri modellerde 298,15 K sıcaklıktaki katı elementlerin stabil durumlarını sistemin referans durumu olarak seçmişlerdir[16]. Saf elementlerin stabil ve metastabil durumlarındaki termodinamik fonksiyonlarını açıklamak için SGTE ( Scientific Group Thermochemical Data Europe )'nin Dinsdale tarafından yayınlanmış olan faz stabilite denklemlerini kullanmışlardır [39]. Denklemler  $G_i^0 ( T ) - H_i^{\text{SER}} ( 298,15 \text{ K} )$  şeklinde verilmiştir. Cu-Mg sistemini açıklamak için seçilmiş modeller için optimum parametreleri elde etmede Lukas ve arkadaşlarının en küçük kareler optimizasyon programını kullanmışlardır [40]. Coughanowr ve arkadaşlarının  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ 'un bir

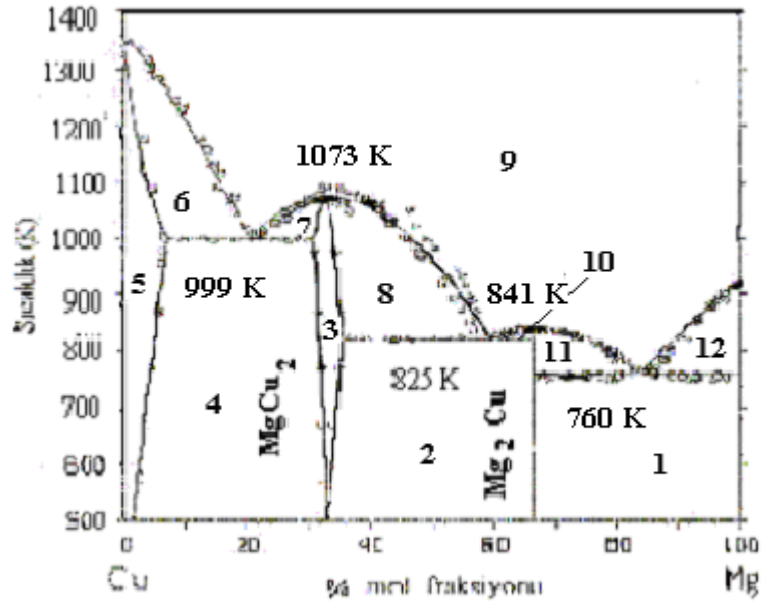
stokiyometrik katı olarak modellendiği ve  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ 'un alt kafes modelle açıklandığı iki ayrı durumda elde ettikleri denge diyagramları Şekil 2.2 ve Şekil 2.3' de gösterilmiştir[16].



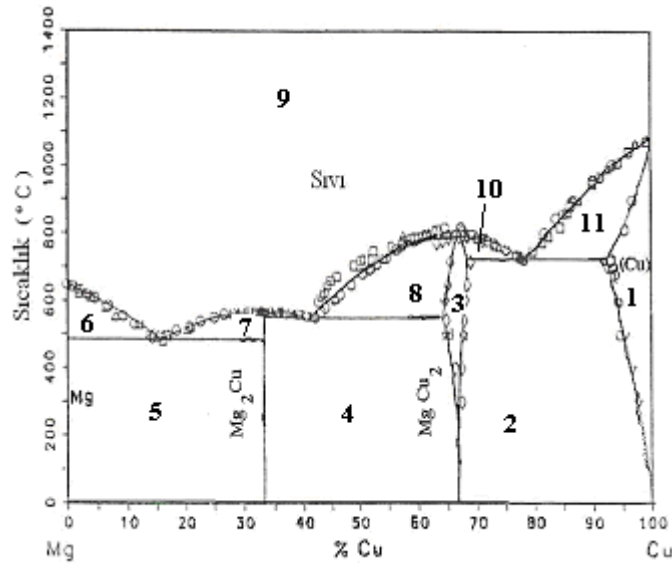
Şekil 2.2 : Deneysel denge diyagramı verileri ile hesaplanmış Cu-Mg denge diyagramı ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , bir stokiyometrik katı olarak modellenmiştir.) 1-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Mg}$ , 2-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{MgCu}_2$ , 3-  $(\text{Cu}) + \text{MgCu}_2$ , 4-  $(\text{Cu})$ , 5-  $(\text{Cu}) + \text{Sıvı}$ , 6-  $\text{Sıvı} + \text{MgCu}_2$ , 7-  $\text{Sıvı}$ , 8-  $\text{MgCu}_2 + \text{Sıvı}$ , 9-10-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Sıvı}$ , 11-  $\text{Mg} + \text{Sıvı}$  [16].

Zuo ve Chang , Coughanowr ve arkadaşları gibi kabuller yaparak Cu-Mg denge diyagramını hesaplamaya çalışmışlardır [16, 41]. Birinci hesaplamada sıvı ve  $(\text{Cu})$  fazlarını yer alan çözeltiler olarak ve iki adet intermetalik fazı ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ve  $\text{CuMg}_2$ ) stokiyometrik fazlar olarak kabul etmişlerdir. İkinci hesaplamalarında ise  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ 'un Wagner-Schottky tipi faz olduğunu ve bu fazın yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu homojenlik aralığını dikkate almışlardır.  $G^{\text{xs}}$  enerjisini göstermek için Redlich-Kister bağıntısını optimize etme prosesi, kendileri tarafından geliştirilen bilgisayar destekli BINOPT programı ile gerçekleştirilmiştir [42, 43]. Modele dayalı hesaplanmış denge faz sınırlarının deneysel verilerle uyum içinde olduğu belirtilmiştir. Elde ettikleri denge diyagramı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.





Şekil 2.3: Deneysel denge diyagramı verileri ile hesaplanmış Cu-Mg denge diyagramı ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , alt kafes modelle açıklanmıştır. Tüm Cu-Mg sisteminin Lukas optimizasyonu) 1- $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Mg}$ , 2-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{MgCu}_2$ , 3-  $\text{MgCu}_2$ , 4-  $\text{MgCu}_2 + (\text{Cu})$ , 5- $(\text{Cu})$ , 6- Sıvı +  $(\text{Cu})$ , 7- Sıvı +  $\text{MgCu}_2$ , 8- $\text{MgCu}_2 + \text{Sıvı}$ , 9- Sıvı ,10-11-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Sıvı}$ , 12-  $\text{Mg} + \text{Sıvı}$  [16].

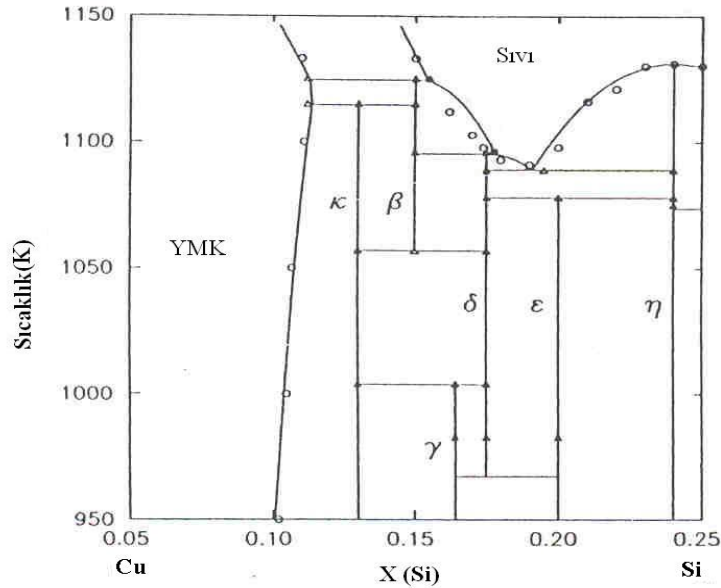


Şekil 2.4: Cu-Mg denge diyagramı : Hesapla bulunmuş faz diyagramının deneysel verilerle karşılaştırılması 1-  $(\text{Cu})$ , 2-  $(\text{Cu}) + \text{MgCu}_2$ , 3-  $\text{MgCu}_2$ , 4-  $\text{MgCu}_2 + \text{Mg}_2\text{Cu}$ , 5-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Mg}$ , 6- Sıvı +  $\text{Mg}$ , 7-  $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{Sıvı}$ , 8-  $\text{MgCu}_2 + \text{Sıvı}$ , 9- Sıvı, 10-  $\text{MgCu}_2 + \text{Sıvı}$ , 11- Sıvı +  $(\text{Cu})$  [42, 43].



### 2.6.2. Cu-Si İkili Alaşımı

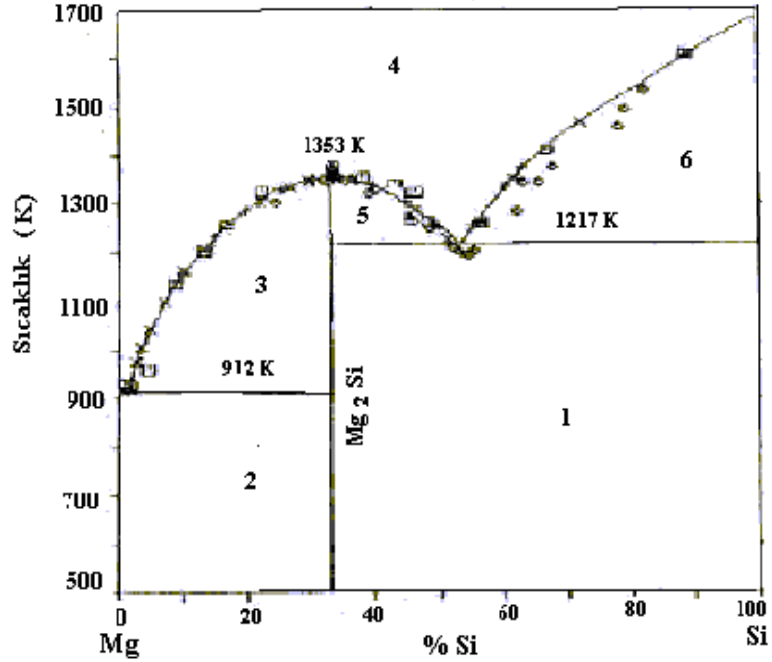
Jacobs ve Spencer COST 507 proje kapsamında Cu-Si sisteminin termodinamik değerlendirilmesini Lukas tarafından geliştirilen BINGSS programını kullanarak yapmışlardır [40, 44]. Cu-Si sisteminde termodinamik ve yapısal verilerdeki boşluk nedeniyle intermetalik fazlar stokiometrik bileşikler olarak alınmışlardır. Hesaplamalarda Hultgren ve arkadaşları tarafından yayınlanan denge diyagramı, Iguchi ve arkadaşları, Castanet, Batalin ve arkadaşları ve Arpshofen ve arkadaşları tarafından ölçülen sıvı karışımların çözünme ısıları ve Sano ve arkadaşları, Nikitin ve Bowles ve arkadaşları tarafından ölçülen sıvı durumda Si'un relatif kimyasal potansiyeli kullanılmıştır [45 - 53]. Hesaplama sonuçları sıvı fazın ve yüzey merkezli kübik fazın artık Gibbs enerjileri ve bileşiklerin Gibbs enerjileridir. Hesaplanmış faz diyagramı Şekil 2.5 'de gösterilmiştir.



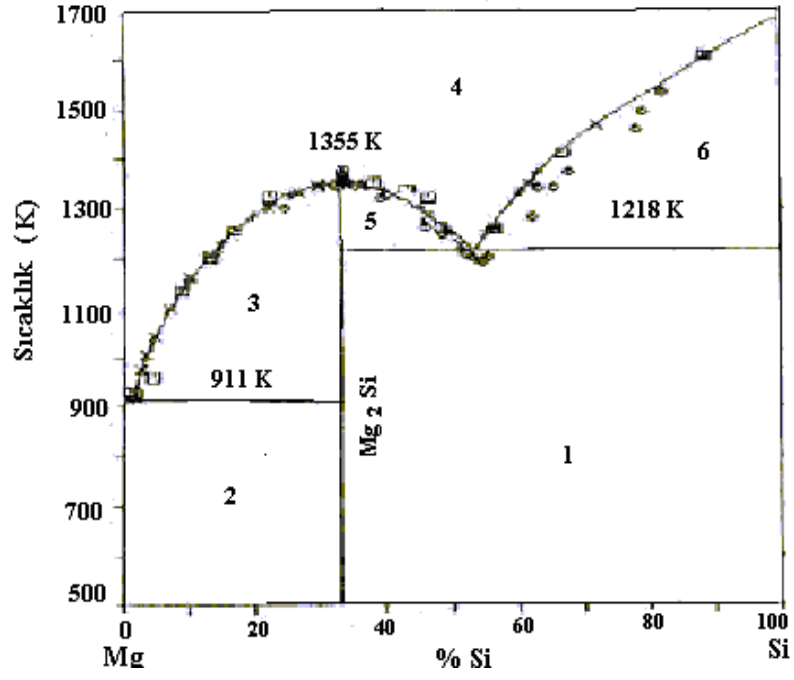
Şekil 2.5 : Hesaplanmış Cu-Si denge diyagramı (Diyagram Hultgren'in verilerini de içermektedir) [45 - 53].

### 2.6.3. Mg-Si İkili Alaşımı

Mg-Si ikili sistemi detaylı bir şekilde incelenmiştir ve bugün çok iyi şekilde bilinmektedir. Bu sistem ile ilgili en son çalışma Al-Mg-Si üçlü sisteminin optimizasyonu sırasında Lukas ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [54]. Lukas ve arkadaşları, Mg-Si ikili sistemini Dörner ve arkadaşlarının verilerini ve Birchenall ve Riechmann'ın ötektik katılma entalpi değerini kullanarak tekrar değerlendirmişlerdir [55, 56]. Dörner ve arkadaşları tarafından hesaplanarak çizilen denge diyagramları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de gösterilmiştir [55] .



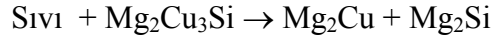
Şekil 2.6 : Artık terimin polinom tanımlamasına dayanan “ En küçük kareler yöntemine göre optimize edilmiş” Mg-Si’nin denge diyagramı 1-Mg<sub>2</sub>Si + Si, 2- Mg<sub>2</sub>Si + Mg, 3- Mg<sub>2</sub>Si + Sıvı<sub>1</sub>, 4-Sıvı<sub>1</sub>, 5- Mg<sub>2</sub>Si + Sıvı<sub>1</sub>, 6- Si + Sıvı<sub>1</sub> [55] .



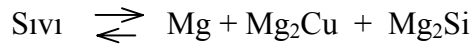
Şekil 2.7 : Eriyik için tanımlanan asosye modele dayanan “ En küçük kareler yöntemine göre optimize edilmiş” Mg-Si’ un denge diyagramı 1-Mg<sub>2</sub>Si + Si, 2- Mg<sub>2</sub>Si + Mg, 3- Mg<sub>2</sub>Si + Sıvı, 4-Sıvı, 5- Mg<sub>2</sub>Si + Sıvı, 6-Si + Sıvı [56] .

## 2.7. Cu-Mg-Si ÜÇLÜ ALAŞIMI

Portevin ve Bonnot, Cu-Mg-Si üçlü sisteminde  $Mg_2Cu_3Si$  (  $\tau$  ) üçlü bileşiğinin mevcudiyetinden ilk defa söz etmişlerdir [57]. Bu bileşik 1200 K sıcaklıkta erimektedir. Ayrıca



peritektik reaksiyonunun 781 K sıcaklıkta oluştuğu ve sıvının % 38 Cu ve % 0,6 Si içerdiği belirtilmiştir.



ötektik reaksiyonu 752 K sıcaklıkta oluşmakta ve sıvı, % 32,5 Cu ve % 0,4 Si içermektedir. Laves ve Witte değişik Mg üçlü sistemlerinde değerlik elektronları konsantrasyonları ile yapı tipleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir [58]. Witte,  $MgCu_2$ - $Mg_2Si$  kesitinin termik ve X-ışınları incelemesini yapmış ve  $Mg_2Cu_3Si$  (  $\tau$  fazı )' dan başka  $Mg_6Cu_{16}Si_7$  (  $\sigma$  fazı ) ara fazının da mevcudiyetinden söz etmiştir [59].

Nagorsen ve Witte,  $Mg_6Cu_{16}Si_7$ 'nin yüzey merkezli kübik kristal yapıda kristallendiğini belirtmişlerdir; ayrıca kristal parametreleri hakkında bilgiler vermişlerdir [60].

Bergman ve Waugh , en küçük kareler yöntemini uygulayarak  $Mg_6Cu_{16}Si_7$  intermetalik fazının yapısındaki atomların pozisyonunu yeniden belirlemişlerdir [61]. Nagorsen ve Witte'nin elde ettikleri Cu ve Si konumları ile kendi bulgularının uyduğunu ancak Mg'un konumunda önemli farklılıklar tespit ettiklerini vurgulamışlardır ve kendi bulgularının daha gerçekçi olduğunu iddia etmişlerdir [60]. Aschan, Cu-Mg-Si üçlü sisteminin Cu köşesini X-ışınları difraksiyonu ve termal analiz yöntemleri ( soğuma eğrileri ve DTA ) incelemiştir [62]. Bu çalışmanın amacı 723 K sıcaklıktaki izotermal kesitin bir kısmını çizmek, likidus yüzeyinin tekabül eden kısmını açıklamak, dört faz arasındaki denge reaksiyonlarını özellikle mevcut sıvı fazla olanlarını tespit etmek ve literatürde rapor edilen değişik kristal parametrelerini kontrol etmek olmuştur. Ayrıca,  $\sigma$  fazının ( $Cu_6Mg_{16}Si_7$ ) kristal parametrelerini hesaplamışlardır. Kübik yapıdaki

$\text{Cu}_2\text{Mg}$ ' un ve  $\text{Cu}_6\text{Mg}_{16}\text{Si}_7$  fazlarından  $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$  fazının bazı karakteristik difraksiyon çizgilerinin örtüşmesinden dolayı kolayca ayırt edilemediğini de belirtmişlerdir.

Komura ve Matsunaga, üçlü Mg-Cu-Si Laves fazında yeni bir düzenlenmiş yapı bulmuşlar ve bu yapının bileşiminin  $\text{Mg}(\text{Cu}_{0,8}\text{Si}_{0,2})_{2,5}$  civarında olduğunu belirtmişlerdir [63].

Matsunaga ve arkadaşları, Mg-Cu-Si üçlü sisteminde,  $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$  şeklinde gösterilen Laves fazı bileşiminden stokiometrik dışı bir bileşimde (  $\text{Mg}_{28,4}\text{Cu}_{57,9}\text{Si}_{13,7}$  ) bir faz bulunduğunu belirtmişlerdir [64]. Matsunaga, yukarıdaki bilgileri daha geniş kapsamlı bir yayın olarak değerlendirmiştir [65].

Ganesan ve Ipsen, eş basınç (izopiestic) tekniği ile bakır- silisyum mol oranı 7 / 3 olan izoplet boyunca Mg buhar basıncını ölçerek Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemini incelemişlerdir [66]. Ölçümler 1014 -1323 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz için magnezyumun termodinamik aktiviteleri ve kısmi molar entalpileri türetilmiştir. 1173 K sıcaklıkta ve % 20 ile 80 magnezyum bileşim aralığında aktivitelerin bileşime bağımlılığı gösterilmiştir.

Ganesan ve arkadaşları farklı deneysel yöntemlerin kombinasyonunu kullanarak  $x_{\text{Cu}} / x_{\text{Si}} = 7 / 3$  sabit molar konsantrasyon oranında sıvı durumdaki Cu-Mg-Si üçlü alaşımlarının termodinamik özelliklerini belirlemişlerdir [67]. İzoperibolik kalorimetre ile çözünme entalpileri, eş basınç (izopiestic) yöntemle magnezyumun buhar basınçları elde edilmiştir. Buhar basıncı verilerinden magnezyumun kısmi termodinamik özellikleri türetilmiştir ve 1173 K için magnezyumun aktivitelerinin bileşime bağımlılığı verilmiştir. Sıvı alaşımlar için integral Gibbs çözünme enerjileri Gibbs-Duhem integrasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Farklı yöntemlerle elde edilen termodinamik veriler arasındaki uyumluluğun oldukça iyi olduğu belirtilmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KNUDSEN EFÜZYON YÖNTEMİ

Knudsen Efüzyon Yöntemi hakkında teorik bilgi etraflı bir şekilde "2.4.3. Efüzyon Yöntemleri" bölümü içinde verilmiştir. Bu çalışmada Cu-Mg-Si alaşımını oluşturan elementlerden sadece magnezyumun buharlaşma hızı ölçülerek alaşımın termodinamik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Magnezyum elementinin buhar basıncı bakır ve silisyuma nazaran oldukça yüksektir. Örneğin 800 K sıcaklıkta magnezyumun buhar basıncı 22,7 Pa iken, bakırın  $7,19 \cdot 10^{-11}$  ve silisyumun  $2,47 \cdot 10^{-17}$  Pa'dır [68]. Yüksek vakum ortamında Knudsen hücresi deliğinden moleküler akışla oluşan buharlaşma hızından buhar basıncı, gazların kinetik teorisi yardımı ile hesaplanabilmektedir. ( 2.50 ) bağıntısı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

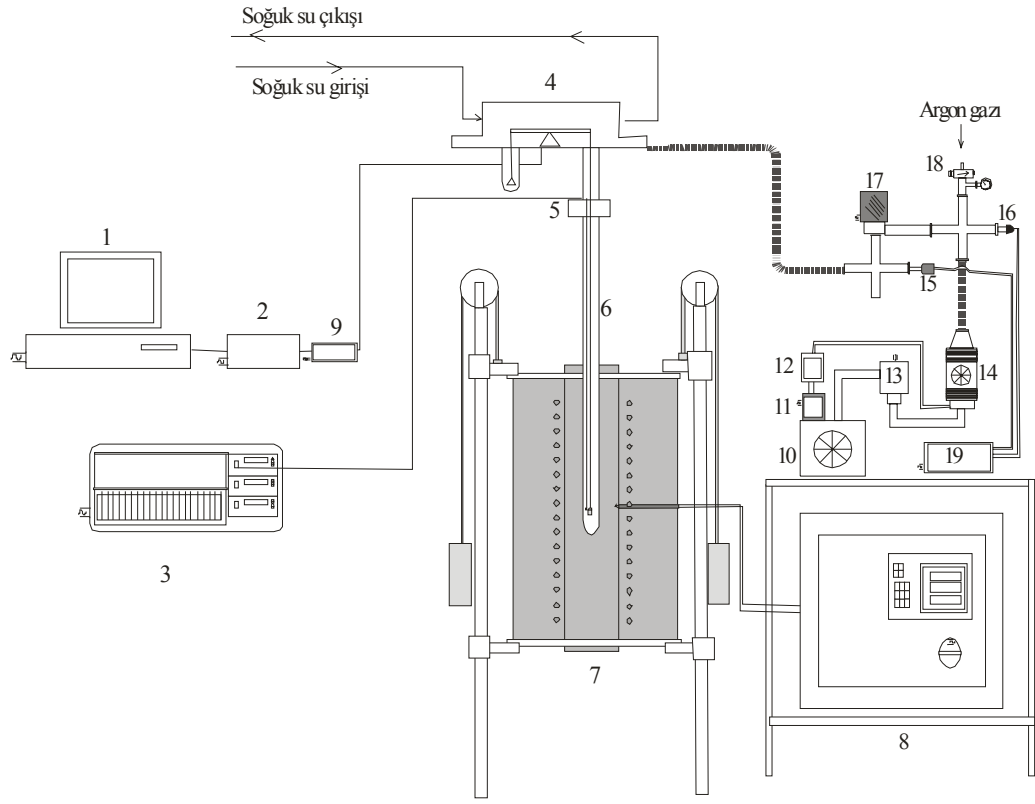
$$P_d(Pa) = 7,228 \frac{1}{A_e(m^2)W_e} \frac{dw(kg)}{dt(s)} \left( \frac{T(K)}{M(kg/mol)} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

#### 3.2. KNUDSEN EFÜZYON YÖNTEMİNİN UYGULANDIĞI DENEY DÜZENEĞİ

Knudsen Efüzyon Yönteminin uygulandığı deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Deney düzeneği esas itibariyle üç ana bölümden oluşmaktadır:

- 1- Terazî sistemi
- 2- Fırın sistemi
- 3- Vakum sistemi





Şekil 3.1. Deneysel Düzeneği (1-Bilgisayar, 2-Dijital gösterge, 3-Recorder, 4-Mikroelektronik mikroterazi, 5-Termokupl (Pt-PtRh %10), 6-Terazi kolu askısı, 7-Tüp fin, 8-Fırın kontrolü ve güç ünitesi, 9-A/D dönüştürücü, 10-Santrifuj pompa, 11-Pompa besleme ünitesi, 12-Turbotronik, 13-Emniyet ventili, 14-Turbomoleküler pompa, 15-16-Basınç sensörleri, 17-18-Ventiller, 19-Manometre)

### 3.2.1. Terazi Sistemi

Buharlaşma sırasında oluşan ağırlık azalmasını kaydetmek üzere mikroelektronik mikroterazi kullanılmıştır ( Sartorius, Model 7014). Terazinin kefelerine maksimum  $25 \cdot 10^{-3}$  kg ağırlık asılabilmektedir. Ancak iki ayrı pencere aralığından  $10^{-4}$  kg ve  $10^{-3}$  kg ağırlık değişmeleri okunabilmektedir.  $10^{-4}$  kg'lık pencere aralığında  $10^{-9}$  kg hassasiyette,  $10^{-3}$  kg'lık pencere aralığında  $10^{-8}$  kg hassasiyette ölçümler yapılabilmektedir. Terazi yüksek vakum altında çalışabilecek şekilde üretilmiştir. Paslanmaz çelikten imal edilmiş bağlantı parçasına cam tüp yapıştırılmış ve tüp terazinin tara kefesini içine alacak şekilde terazi gövdesine gaz sızdırmayacak şekilde monte edilmiştir. Tarayı içeren kefe bir Pt tel yardımı ile terazinin hareketli eksenine tutturulmuştur. Terazinin diğer koluna Pt tel asılmış ve Pt telin ucuna Knudsen hüccresini taşıyacak seramik levha tutturulmuştur. Seramik levha üç Pt tel ile bir sepet oluşturularak kola tutturulmuştur. Seramik levha üzerine Knudsen hüccresi oturtulmuştur. Knudsen hüccresini içeren askı kolu 0,04 m çapında ve 0,5 m uzunluğunda gözeneksiz alumina tüp içinde duracak şekilde dizayn edilmiştir. Alumina tüp ( Degussit , Friatec) terazinin ana gövdesine gaz sızdırmaz şekilde monte edilmiştir. Alumina tüp ile terazinin ana gövdesi arasına konan paslanmaz çelik borunun içine ısı aktarımının terazi mekanizmasına zarar vermemesi için ortası delik ( tel askının geçmesi için) şaşırtma kanatları yerleştirilmiştir.

Terazinin ana gövdesi alt ve üst soğutma tablaları ile çevrilidir. Bu tablalardan soğuk su devamlı bir şekilde geçirilerek terazinin sürekli aynı su sıcaklığında kalması sağlanmış ve böylece terazi aksamı ısı etkilerinden korunmuştur. Sistem, birkaç gün boyunca aralıksız ölçüm yaptığı için, 1 m<sup>3</sup>'lük su haznesinin dibinden su çekerek teraziye pompalayan santrifüj pompanın ( Wilo ) sağladığı su ile soğutulmuştur. Su haznesi devamlı soğuk su ile beslenmiş ve hazne seviyesini aşan su miktarı gidere verilmiştir. Numune ağırlığı sürekli bir şekilde dijital göstergede okunabildiği gibi ayarlanan zaman aralıklarında bilgisayarda sürekli kaydedilmiştir. Bu amaçla Sartorius firmasının sağladığı bilgisayar programından (Balread ) yararlanılmıştır. Bilgisayarda kayıtlı bilgiler Excell programına aktarılarak ağırlık-süre diyagramları çizilmiştir.

### 3.2.2. Fırın Sistemi

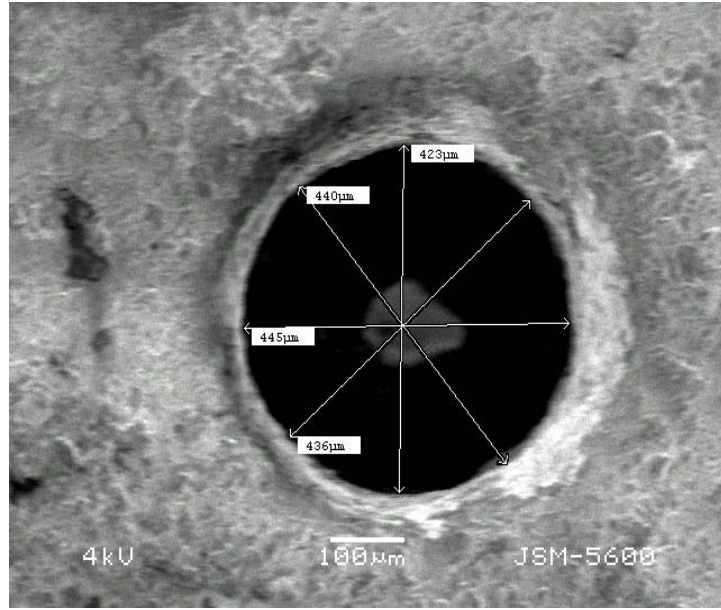
Terazinin sağ koluna asılan alumina tüpü içine alabilen ve dikey konumda çalışan tüp elektrik fırınından yararlanılmıştır. Elektrik fırınının sıcaklığı, fırının ortasına gelecek şekilde seramik tüpün dışına yerleştirilen Pt-PtRh %13 termoelement çifti yardımı ile sıcaklık kontrolünde ( Lenton, Eurotherm) ölçülmüştür. Eurotherm’de mevcut PID sistemi ile fırın sıcaklığı arzu edilen sıcaklık değerinde uzun süre sabit tutulabilmiştir. PID sistemi ayrıca lineer ısıtma hızı da sağlayabilmektedir. Numune sıcaklığı ise numunenin  $5 \cdot 10^{-3}$  metre yakınına yerleştirilen Pt-PtRh %10 termoelement çifti yardımı ile belirlenmiştir. Sistem gece gündüz sürekli çalıştığı için sıcaklığın sabit kaldığını görmek amacı ile yazıcıya ( Linseis ) aktarılmış, kaydedilmiş ve dijital göstergeden okunabilmiştir. Numune sıcaklığını ölçen Pt-PtRh %10 termoelement çifti önce iki delikli seramik borucuğa geçirilmiş ve bu borucuk tüp şeklindeki ince seramik boru içine yerleştirilmiştir. Tüpün kapalı ucu numuneye  $5 \cdot 10^{-3}$  m yaklaştırılarak monte edilmiştir. Bu şekilde Pt-PtRh %10 termoelement çiftinin, Mg buharları ile teması önlenmiş ve sıcaklık ölçümlerinin doğru yapılması sağlanmıştır. Termoelement çiftinin uçlarının yazıcıya bağlandığı yerin arkasında direnç termometresi bulunmaktadır, yani yazıcı sıcaklık ölçmek için özel olarak dizayn edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığı değişikliklerini dikkate alarak sistem otomatik olarak gerçek fırın sıcaklıklarını hatasız okuma olanağı vermiştir.

### 3.2.3. Vakum Sistemi

Mikroelektronik mikro terazinin gövdesinin arka kısmında vakum sistemi ile bağlantıyı sağlayacak bağlantı açıklığı bulunmaktadır. Sistem önce ön vakum pompası (Leybold, Trivac D 1.6 B) ile evakue edilmekte ve basınç  $10^{-1}$  Pa düzeyine geldikten sonra turbomoleküler pompa (Leybold, Turbovac 50) devreye sokularak  $10^{-4}$  Pa basınç değerlerine ulaşılmaktadır. Turbomoleküler pompayı besleme ünitesi (Leybold, Turbotronik NT 10) çalıştırmaktadır. Sistemde oluşan düşük ve yüksek vakum değerleri basınç sensörleri (Leybold, TR 211 ve PR 35) yardımı ile manometreden (Leybold, Combivac CM 31) sürekli okunabilmiştir. Sisteme istenildiğinde hava veya Ar gazı girişini sağlayacak giriş ventili de bağlanmıştır. Terazi, fırın ve vakum sistemleri kesintisiz güç kaynağı üzerinden jeneratöre bağlanmıştır. Elektrik kesintisi durumunda deneyler aksatılmadan gerçekleştirilmiştir.

### 3.3. KNUDSEN HÜCRELERİ

Knudsen hücreleri  $8 \cdot 10^{-3}$  m iç çapında,  $12 \cdot 10^{-3}$  m iç yüksekliğinde ve  $1 \cdot 10^{-3}$  m kalınlığında alumina hücrelerden (Degusit, Friatec) oluşmaktadır. Hücre ağzı şiliflidir. Hücre üzerine oturtulan kapak  $1 \cdot 10^{-3}$  m kalınlığında olup yaklaşık  $2 \cdot 10^{-4}$  m yarı çapında delik içermektedir. Delik çapı taramalı elektron mikroskopunda ( Jeol, 5600 Model) okunmuştur ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



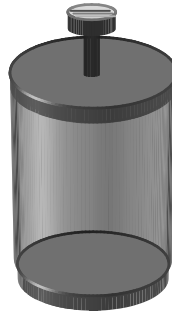
Şekil 3.2: Knudsen hücresi kapağının delik görünümü ve çap ölçüleri

### 3.4. ALAŞIM HAZIRLANMASI

Cu-Mg ve Si-Mg ikili alaşımları ile  $w_{Cu} / w_{Si}$  oranı 80 / 20, 60 / 40, 40 / 60 ve 20 / 80 olan Cu-Mg-Si üçlü alaşımları Johnson Matthey GmbH' nin oldukça saf metallere hazırlanmıştır [ Mg (% 99,99), Cu (% 99,999) ve Si (% 99,999)]. İstenilen bileşimdeki alaşımı hazırlamak için saf metaller Knudsen hücresi içine tartıldıktan sonra önce delikli kapak ve buharlaşmayı önlemek için delikli kapağın üzeri deliksiz alumina kapakla kapatılmıştır. Pt tel sepete yerleştirilerek kapağın sıkı bir şekilde oturması sağlanmıştır. Sistem mevcut neminin giderilmesi için bir gün boyunca oda sıcaklığında evakue edilmiştir. Sisteme uygulanan vakum durdurulup sisteme Ar gazı verilmiştir. Saf Ar gazı vakum uygulayarak boşaltılmıştır ve tekrar vakum uygulaması durdurularak Ar gazı beslenmiştir. Saf Ar ile doldur-boşalt işlemi 5-6 kez tekrarlanmıştır. Son

boşaltmadan sonra sisteme saf Ar gazı verilerek sistemin basıncı  $8 \cdot 10^4$  Pa'a getirilmiştir. Sistem Ar atmosferinde 1058 K sıcaklığa kadar  $0,167 \text{ K s}^{-1}$  ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. 1058 K sıcaklıkta 21600 s beklenerek alaşım oluşturulmuştur. Magnezyumun erime sıcaklığının 135 K üzerindeki bir sıcaklıkta alaşım hazırlandığından ve magnezyumca zengin karışımlar kullanıldığından alaşımın oluşturulması başarıyla sonuçlanmıştır. Alaşım Ar gazı atmosferinde yavaş yavaş soğumaya terkedilerek oda sıcaklığına getirildiğinde sistem açılmış, deliksiz kapak alınmış ve Knudsen hücresi tartılarak tekrar teraziye asılmıştır.

DTA analizlerinde kullanılmak üzere  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 80 / 20$  olacak şekilde Cu, Mg ve Si gözeneksiz alumina tüp (uzunluk  $40 \cdot 10^{-3}$  m, çap  $20 \cdot 10^{-3}$  m ve et kalınlığı  $3 \cdot 10^{-3}$  m) içine tartılmış; üzeri gözeneksiz ve deliksiz alumina kapakla (çapı  $20 \cdot 10^{-3}$  m ve et kalınlığı  $3 \cdot 10^{-3}$  m) kapatılmıştır. Magnezyum kaçaklarını önlemek için paslanmaz çelikten özel sıkıştırma düzeneği hazırlanmıştır ( Şekil 3.3) ve alaşımı içeren kapaklı alumina kap bunun içine konarak vida yardımı ile sıkıştırılmıştır.



Şekil 3.3: Alaşım hazırlamada kullanılan sıkıştırma düzeneği.

Bu düzenele alaşımlardan magnezyumun buharlaşarak kaçmasına mümkün mertebe engel olunmaya çalışılmıştır.  $5 \cdot 10^{-3}$  kg alaşım hazırlarken  $20\text{-}30 \cdot 10^{-6}$  kg Mg kayıpları olduğu saptanmıştır.  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 80 / 20$  ve değişik bileşimde magnezyum içeren alaşımları hazırlamada yukarıda anlatılan alaşım hazırlama prosedürü aynen uygulanmıştır. Alaşım hazırlama işleminden sonra alumina kroze kırılmış ve tornada dikkatli bir şekilde ve oldukça düşük devir sayılarında talaş örnekleri alınmıştır. Bu talaş örnekleri hem alaşımın bileşiminin kesin belirlenmesi için kimyasal analizlerde ve hem de DTA analizlerinde kullanılmıştır.

### 3.5. BUHARLAŞTIRMA DENEYLERİ

Buharlaştırma deneyleri Şekil 3.1' de açıklanan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Knudsen hücresinin ve içeriğinin deney öncesi tartımı analitik terazide (Sartorius BP 210 S) alınmıştır. Alumina tüp borunun dibine  $5 \cdot 10^{-3}$  kg titan süngerini konmuştur. Sistem tamamen kapatıldıktan sonra vakum uygulanmıştır ve oda sıcaklığında mevcut nemin uzaklaştırılması için 86400 s evakue edilmiştir. Vakum uygulama sırasında hem ön pompa hem de turbomoleküler pompa çalıştırılmıştır. Sistem basıncı  $10^{-5}$  Pa olduğunda fırın sıcaklığı istenilen deney sıcaklığına getirilmiştir. Yüksek vakum altında ve sabit sıcaklıkta (izoterm çalışma) buharlaşma kayıpları sürekli bir şekilde mikroelektronik mikroterazide kaydedilmiştir.

İlk önce, aktivite hesabı yapabilmek ve Knudsen Efüzyon Yönteminin uygulanabilirliğini kanıtlamak için saf magnezyum ile değişik sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında ( $5 \cdot 10^{-4}$  Pa) buharlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Değişik alumina buharlaştırma kapları (hücreleri) ve delikli kapaklar kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden aynı buharlaşma ısılarının elde edilip edilemeyeceği kanıtlanmaya ve sistemin uygunluğuna kesinlik getirilmeye çalışılmıştır.

İkinci olarak, Cu-Mg ve Si-Mg ikili alaşımları ile buharlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler günlerce kesintisiz vakum altında ( $5 \cdot 10^{-4}$  Pa) sürdürülmüştür. Çalışılan deney sıcaklığında ağırlık kaybı belirli bir süre sonra durmuştur. Ağırlık kaybının olmadığından emin olduktan sonra sıcaklık başka bir sabit değere artırılarak tekrar ağırlık kaybı sağlanmıştır. Deney bittikten sonra sistem vakum ortamında soğutulmuştur. Deney başlangıcında olduğu gibi deney sonunda Knudsen hücresi ve içeriği analitik terazide (Sartorius BP 210 S) tartılarak ağırlık kontrolü yapılmıştır. Her bir ikili alaşım için bir deney gerçekleştirilerek Knudsen Efüzyon Yönteminin uygunluğu ve literatürde kesin olarak bilinen değerlerle uygunluğu sınanmıştır.

Üçüncü olarak Cu-Mg-Si üçlü alaşımları ile buharlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkili alaşımlarla gerçekleştirilen denemelere uygulanan koşullar üçlü alaşımlara da

uygulanmıştır.  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80, 40 / 60, 60 / 40$  ve  $80 / 20$  olan üçlü Cu-Mg-Si alaşım serisinin herbiri için dörder deneme gerçekleştirilmiştir.

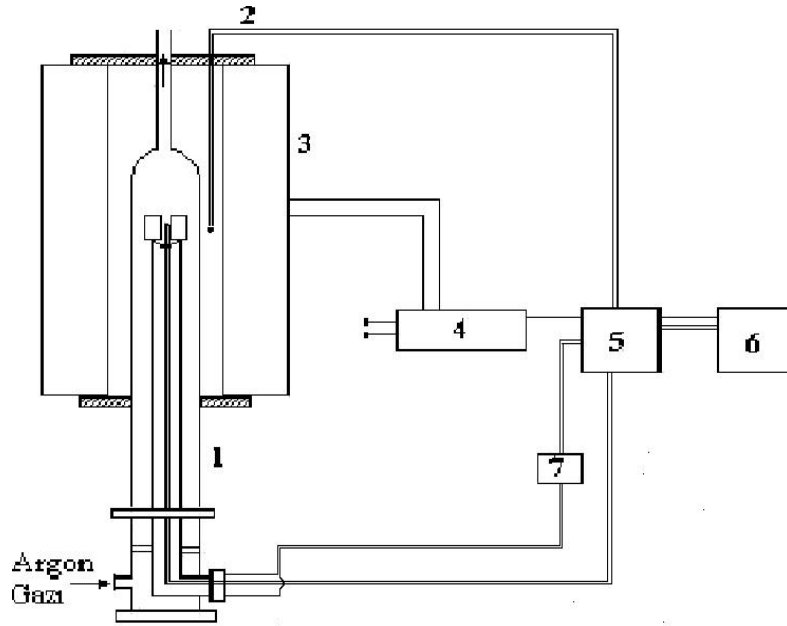
### 3.6. HAZIRLANAN ALAŞIMLARIN KİMYASAL ANALİZİ

DTA ve X-ışını difraksiyon analizi için hazırlanan alaşımların tornadan alınan talaş örneklerinde kimyasal bileşimi kontrol etmek amacıyla kimyasal analiz uygulanmıştır. Bu amaçla analitik terazide tartılan  $200-250 \cdot 10^{-6}$  kg ağırlığındaki alaşım behere aktarılmış ve üzerine  $40-50 \cdot 10^{-6} m^3$  su ilave edilmiştir. Üzerine saat camı kapatılan behere bir pipet yardımı ile damla damla derişik hidroklorik asit damlatılmıştır. Şiddetli bir şekilde reaksiyona giren alaşımın hızla çözüldüğü görülmüştür. Bu arada beherdeki sıvı üzerinde oluşan hidrojen gazının alevlenmesi nedeniyle patlamalar gözlenmiştir. Bu nedenle hidroklorik asit ilavesi çok çok yavaş yapılmıştır. Çözünme yavaşladığında bu kez derişik nitrik asit damla damla ilave edilmiş ve çözünmenin tekrar hızlandığı görülmüştür. Çözünme yavaşladığında  $10 \cdot 10^{-6} m^3$  derişik nitrik asit eklenerek su banyosu üzerinde çözünmenin tamamlanması sağlanmıştır. Beherin içinde çözünmeden kalan metal artıklarına rastlanmamıştır. Silisyumun silikat asidi oluşturarak beyaz çökelekler oluşturduğu gözlenmiştir. Su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılan örnek üzerine  $1-2 \cdot 10^{-6} m^3$  HCl ilave edilerek tekrar kurulağa kadar buharlaştırılmış ve bu işlem 2-3 kez tekrar edilmiştir. Tamamen kurutulan numune üzerine  $1 \cdot 10^{-6} m^3$  sülfürik asit ilave edilmiş ve tüm hidroklorik asidin uçması sağlanmıştır. Isıtmaya hot plate üzerinde  $SO_3$  buharları görününceye kadar devam edilmiştir. Soğutulan numune saf su ile seyreltilmiş ve oluşan  $SiO_2$  mavi banttandır süzümüştür ve % 1-2' lik sülfürik asidli su ile yıkanmıştır. Çökelti, fırında platin kroze içinde kızdırılarak  $SiO_2$  olarak tartılmıştır. Platin krozedeki  $SiO_2$ 'in varlığı  $H_2SO_4 + HF$  ile de  $SiF_4$  şeklinde uçurularak kanıtlanmıştır ve tartımın tamamen  $SiO_2$ 'den oluştuğu belirlenmiştir.  $SiO_2$ 'nin süzütüsü elektroliz ünitesinde platin kafesler kullanılarak 2,5 V doğru akım altında katodik olarak biriktirilmiştir. Akım kesilmeden durularak alınan platin kafes üzerindeki birikinti, metalik Cu olarak tartılmıştır. Elektrolizden arta kalan çözelti hot plate üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Metil oranj indikatörü varlığında  $NH_3$  çözeltisi ile nötralleştirilen soğuk çözeltide Mg analizi gravimetrik yöntemle göre  $MgNH_4PO_4$  olarak çöktürülmüş, mavi banttandır süzümüştür, % 1-2' lik  $NH_3$  çözeltisi ile durulanmış ve çökelti Pt kroze içinde fırında kızdırılarak  $Mg_2P_2O_7$  olarak tartılmıştır [70]. Bu

tartımdan metalik Mg miktarı hesapla bulunmuştur. Kimyasal analizler sonucu bulunan bileşimlerin, alaşım hazırlama sırasında oluşturulan bileşimlerle uyum içinde olduğu ve dolayısıyla alaşımların oluştuğu analizle de kanıtlanmıştır.

### 3.7. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ

$w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan değişik Mg içerikli Cu-Mg-Si alaşımlarının DTA analizleri için özel DTA - kolu dizayn edilmiştir. Fırın sıcaklığının ve referans madde ile numune arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesinde kullanılan Pt – Pt Rh ( %10 ) termoelement çiftlerinin oluşabilecek Mg buharlarından etkilenmemesi gerekmektedir. Bu amaçla alttan Ar gazının üflendiği ve üstten gazın sistemi terk ettiği DTA kolu dizayn edilmiştir. Şekil 3.4' de DTA analiz düzeneği görülmektedir.

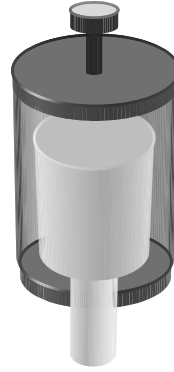


Şekil 3.4: Diferansiyel Termal Analiz Düzeneği 1 ) DTA kolu 2) Fırın sıcaklığını ölçen termoelement çifti 3) Fırın 4) Fırın besleme ünitesi 5) Bilgisayar 6) Bilgisayar ekranı 7) Kuvvetlendirici

Altan seramik boruya giren inert Ar gazı ortamdaki gazı sürüklemekte, alaşımın oksitlenmesini önlemekte ve oluşabilecek Mg buharlarını beraberinde sürükleyerek termoelement çiftleri ile temasını engellemektedir. Alaşımı içeren numune alumina kroze içine konmuş ve krozenin üzeri deliksiz alumina kapakla kapatılmış ve özel



olarak paslanmaz çelikten üretilmiş sıkıştırma düzeneği ile kapağın krozeyi sıkıca örtmesi sağlanmıştır. Sıkıştırma düzeneğinin benzeri, alumina referans maddesini içeren kroze için de kullanılmıştır. Bu şekilde sıkıştırma düzeneğinden gelebilecek ısı etkileri bertaraf edilmiştir. Nitekim saf alumina toz içeren ve sıkıştırma düzeneğinin kullanıldığı kontrol amaçlı deneyde herhangi bir ısı etkisine rastlanılmamıştır. Sıkıştırma düzeneği ile gerçekleştirilen denemeler sırasında analiz öncesi ve sonrası alaşım miktarları tartım ile kontrol edilmiş ve bileşimi değiştirecek düzeyde Mg kaybı olmadığı görülmüştür. DTA analizleri  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiş ve denemelerde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  referans maddesi olarak kullanılmıştır. Sıkıştırma düzeneği Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Sıkıştırma düzeneği

### 3.8 X-IŞINI DİFRAKSİYON ANALİZLERİ

Hazırlanan  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 80 / 20$  olan değişik bileşimdeki Cu-Mg-Si alaşımlarının X-ışınları difraksiyon analizleri difraktometrede (PW 1710) gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında çekilen X-ışınları analizinden mevcut fazların kristal yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analizlerde Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) ışını kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR

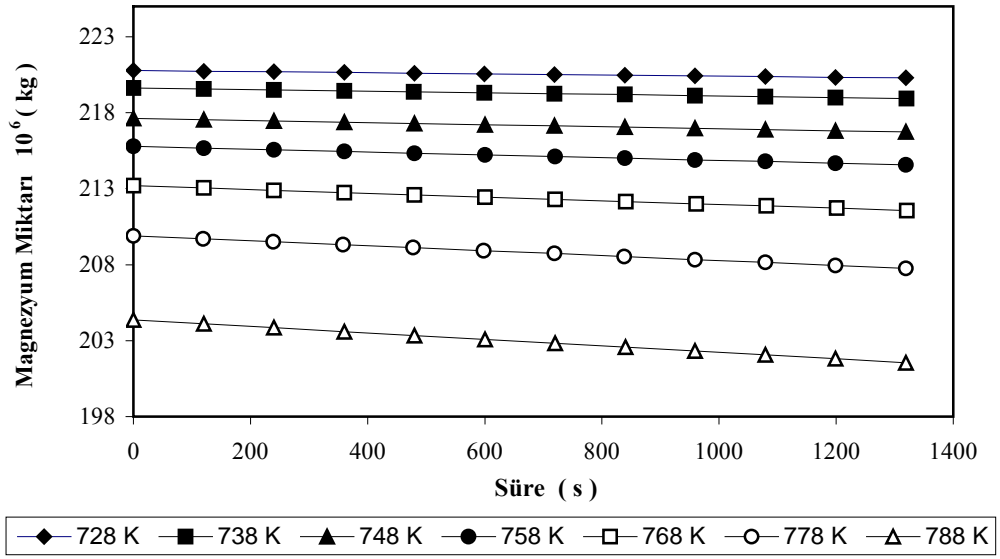
### 4.1 SAF MAGNEZYUMUN BUHARLAŞTIRILMASI

Saf magnezyumun buharlaşması sırasında oluşan ağırlık azalmasını belirleme deneyleri Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Farklı Knudsen hücreleri kullanılarak yöntemin uygulanabilirliği sınanmıştır. Bu nedenle deneylerde kullanılan hücreler ve kapakları A, B ve C olarak isimlendirilmiştir.

Saf magnezyumu içeren Knudsen hücresi ( A hücresi) sisteme yerleştirilmiş ve yüksek vakum altında (  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa) buharlaşmanın ölçülebilir boyutta olduğu sıcaklıklara ısıtılmıştır. 728 ile 788 K sıcaklıkları arasında değişik sabit sıcaklıklarda magnezyumun ağırlığındaki azalma süreye bağlı olarak Sartorius firmasından temin edilen "Balread" adlı bilgisayar programında kaydedilmiştir. Kaydedilen değerler " Excell " programına aktarılmış ve değişik sabit sıcaklıklarda magnezyumun ağırlığında meydana gelen azalmalar süreye bağlı olarak A-hücresi ve kapağı için Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

Şekil 4.1' de noktalar deneysel değerleri, devamlı çizgiler ise "En Küçük Kareler Yöntemine" göre elde edilen doğruyu göstermektedir. Şekil 4.1' deki herbir sıcaklık için elde edilen doğruların eğimlerinden magnezyumun buharlaşma hızları bulunmuştur. "Buharlaşma Termodinamiği" bölümünde verilen (2.24) bağıntısını dikkate alarak

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.1)$$



Şekil 4.1 : A-Hücresi ve kapağı ile 728 ile 788 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi.

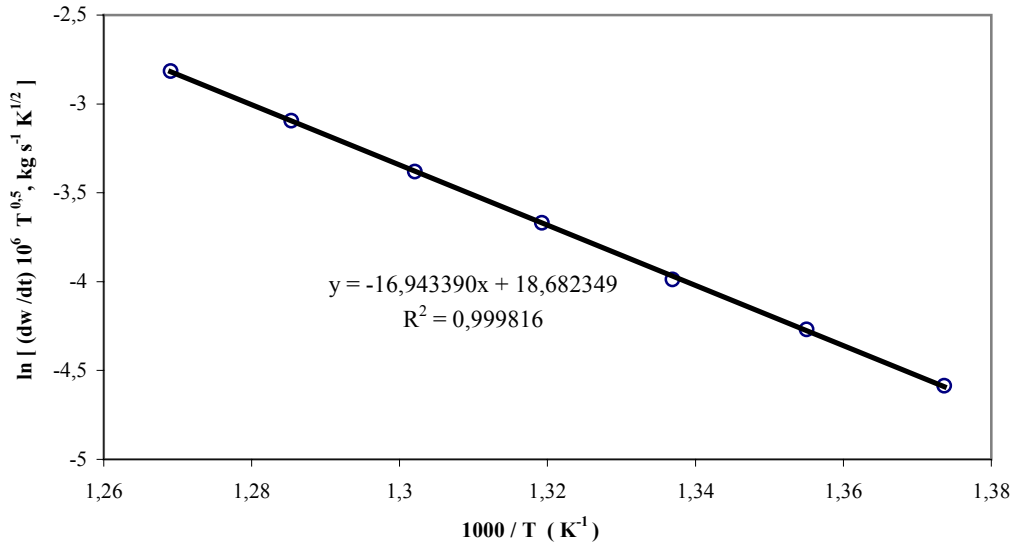
"3.1 Knudsen Efüzyon Yöntemi" bölümünde verilen (3.1) bağıntısı

$$P_d = 7,228 \frac{1}{A_e W_e} \frac{dw}{dt} \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

aşağıdaki şekle dönüşmektedir.

$$\ln \left\{ \frac{dw}{dt} \sqrt{T} \right\} = \text{sabit} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

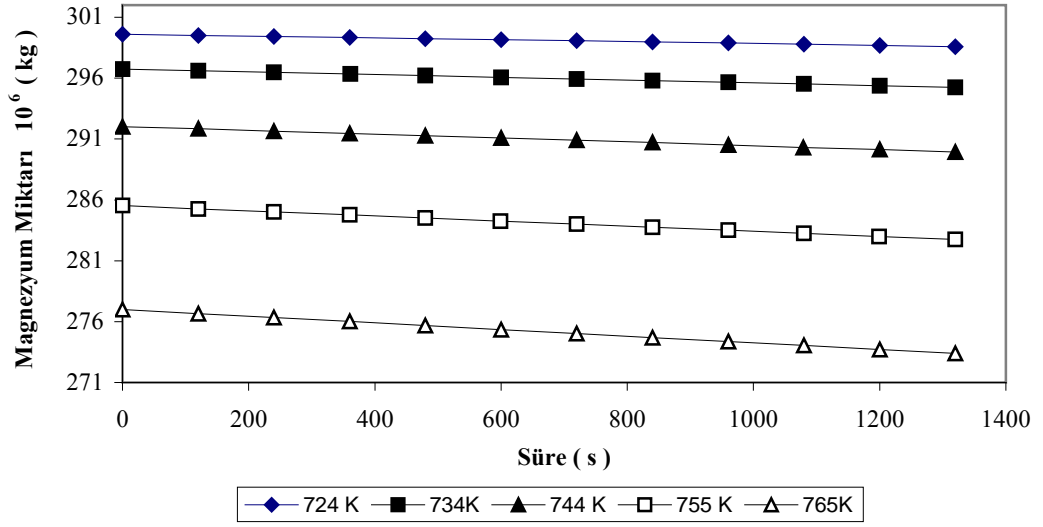
$\ln \left\{ \frac{dw}{dt} \sqrt{T} \right\}$  ile  $1/T$  arasındaki değişim Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



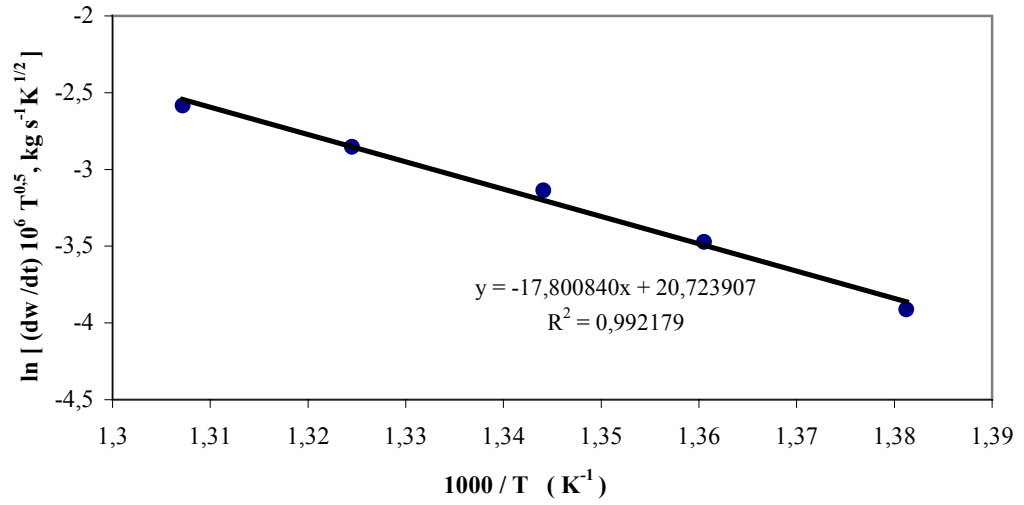
Şekil 4.2 : A- Hücresi ve kapağı ile ele edilen  $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$  ile  $1/T$  arasındaki değişim.

Şekil 4.2' e noktalar Şekil 4.1' den elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanmış değerleri göstermektedir. Bu noktalardan geçen en uygun doğru ise " En Küçük Kareler Yöntemi" ile elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi  $-\Delta H / R$  değerini vermektedir. Bu yöntemle saf magnezyumun katı fazdan buhar fazına geçişteki buharlaşma entalpisi ( süblimasyon entalpisi ),  $\Delta H_{k \rightarrow g}$   $140864 \text{ J mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

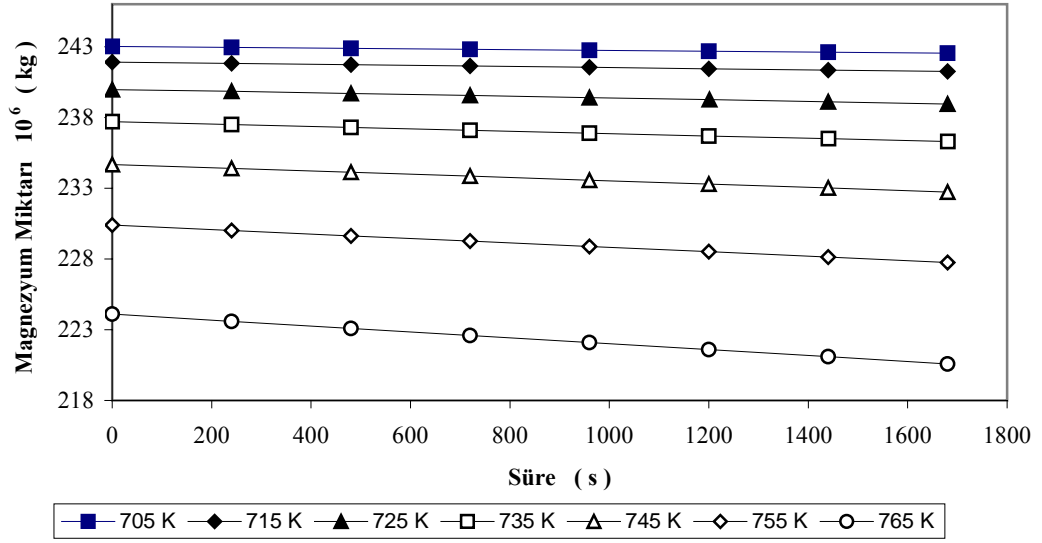
Saf magnezyumla benzer denemeler B-hücresi ile kapağı ve C-hücresi ile kapağı kullanılarak tekrarlanmıştır. B-hücresi ve kapağı ile elde edilen magnezyum ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4.3' de ve  $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$  ile  $1 / T$  arasındaki değişim Şekil 4.4' de gösterilmiştir; C-hücresi ve kapağı ile elde edilen benzer grafikler ise Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



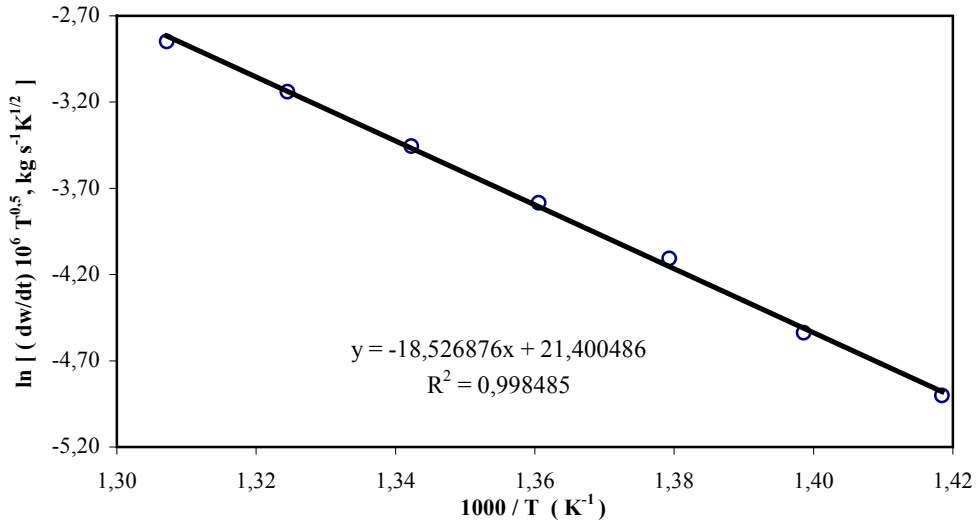
Şekil 4.3 : B-Hücre si ve kapağı ile 724 ile 765 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi



Şekil 4.4 : B-Hücre si ve kapağı ile elde edilen  $\ln \left\{ \frac{dw}{dt} \sqrt{T} \right\}$  ile  $1 / T$  arasındaki değişim.



Şekil 4.5 : C-Hücre ve kapağı ile 705 ile 765 K arasındaki değişik sabit sıcaklıklarda elde edilen magnezyumun ağırlığının süreye bağlı değişimi.

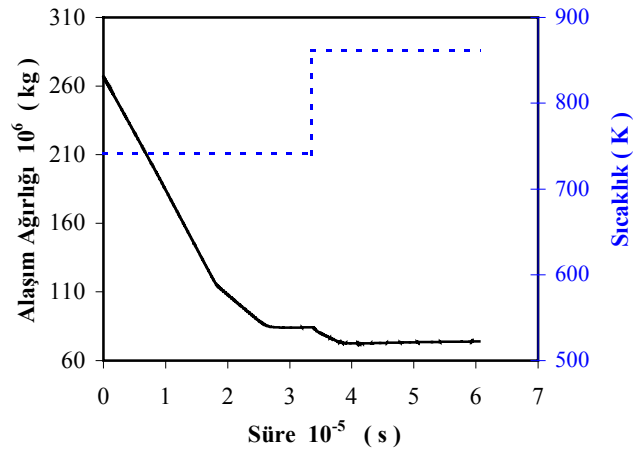


Şekil 4.6 : C-Hücre ve kapağı ile elde edilen  $\ln \left\{ \frac{dw}{dt} \sqrt{T} \right\}$  ile  $1/T$  arasındaki değişim.

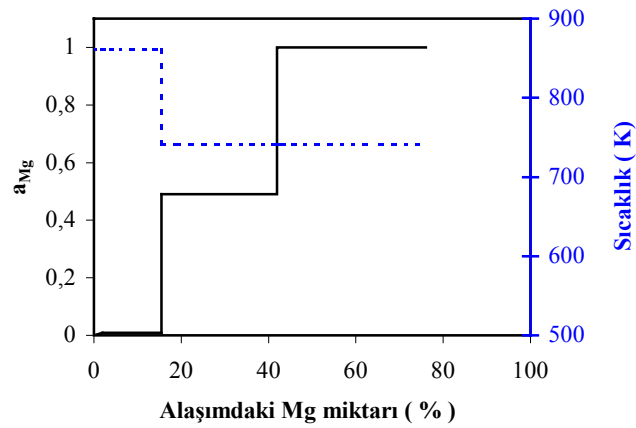
Şekil 4.4 ve Şekil 4.6' da elde edilen doğruların eğimlerinden  $\Delta H_{k \rightarrow g}$  değeri  $147997 \text{ J mol}^{-1}$  ve  $154033 \text{ J mol}^{-1}$  belirlenmiştir.

## 4.2 Cu-Mg VE Si-Mg İKİLİ ALAŞIMLARININ BUHARLAŞTIRILMASI

Cu-Mg ve Si-Mg ikili alaşımlarından birer alaşım hazırlanmış ve herbir alaşım için değişik sıcaklıklarda elde edilen alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4.7a ve 4.8a' da gösterilmiştir.



(a)



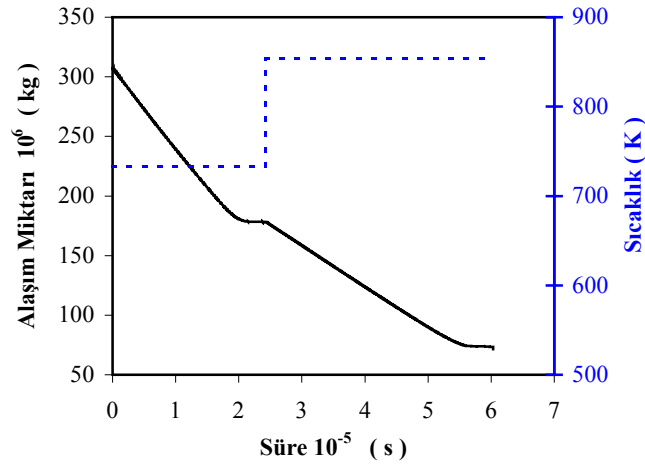
(b)

Şekil 4.7: Cu-Mg ikili alaşımının 741 ve 861 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımındaki magnezyum miktarına göre değişimi.

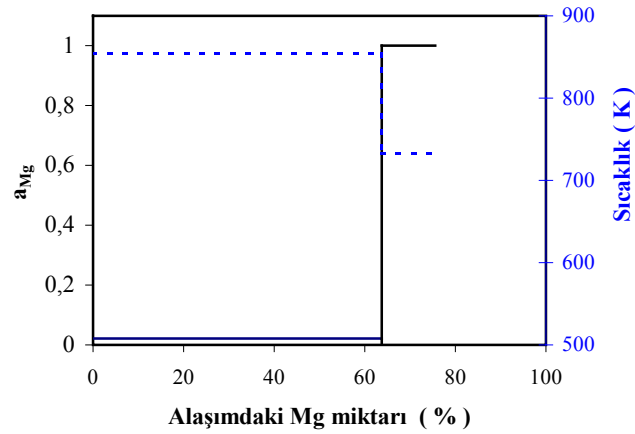
Alaşım için bulunan  $dw / dt$  değerleri ile saf magnezyum için aynı sıcaklıkta hesaplanan  $dw / dt$  değerleri ve

$$a_{Mg} = \frac{P_{Mg(T)}}{P_{Mg(T)}^0} = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{Mg(T)}}{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{Mg(T)}^0} \quad (4.4)$$

bağıntısını kullanarak hesaplanan magnezyum aktiviteleri ( $a_{Mg}$ ) Şekil 4.7b ve 4.8b' de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.8 : Si-Mg ikili alaşımının 733 ve 854 K sabit sıcaklıklarda

a) alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi

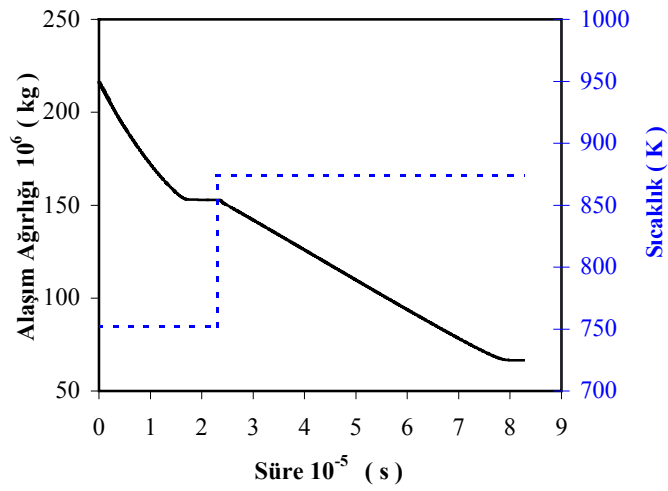
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.



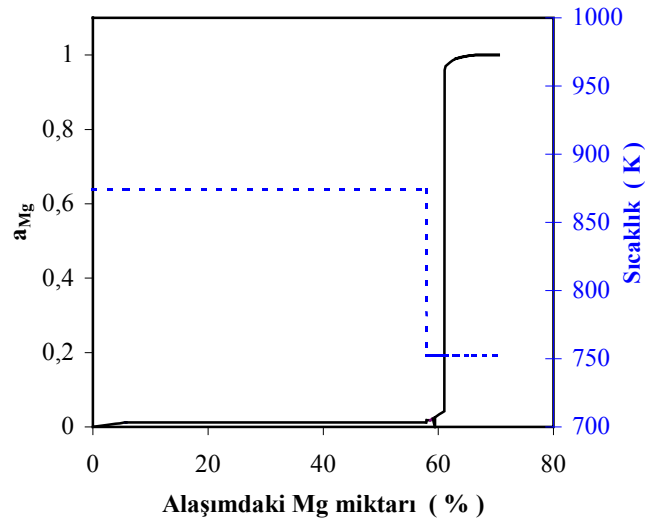
### 4.3. Cu-Mg-Si ÜÇLÜ ALAŞIMLARINDAN MAGNEZYUM BUHARLAŞTIRILMASI

#### 4.3.1. $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si alaşımından dört alaşım hazırlanmış ve herbir alaşım için değişik sıcaklıklarda elde edilen alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4.9a, 4.10a, 4.11a ve 4.12a' da gösterilmiştir.



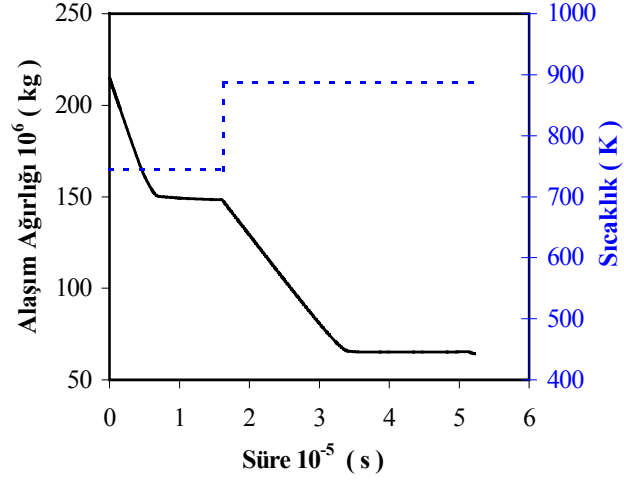
(a)



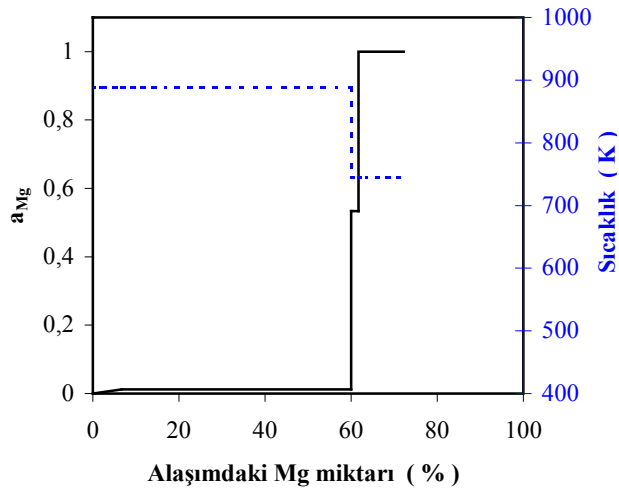
(b)

Şekil 4.9 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 752 ve 874 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

Alaşım için bulunan  $(dw/dt)$  değerleri ile saf Mg için aynı sıcaklıkta hesaplanan  $(dw/dt)^0$  değerleri ve 4.4 bağıntısı kullanılarak hesaplanan Mg aktiviteleri ( $a_{Mg}$ ) ise 4.9 b, 4.10 b, 4.11b ve 4.12 b' de gösterilmiştir.

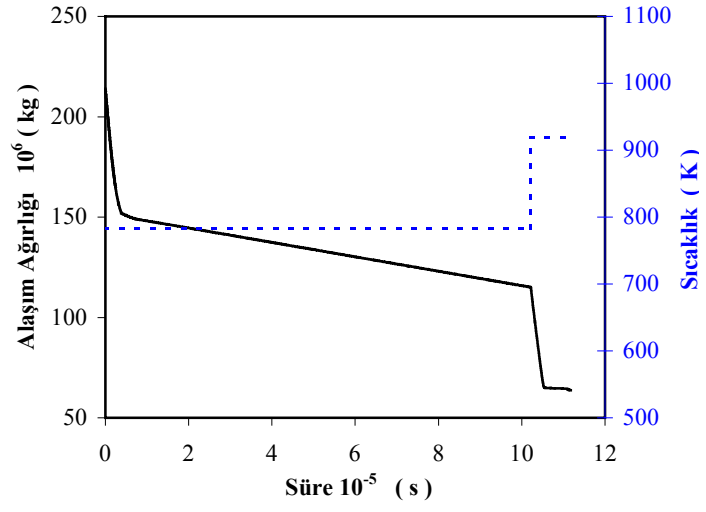


(a)

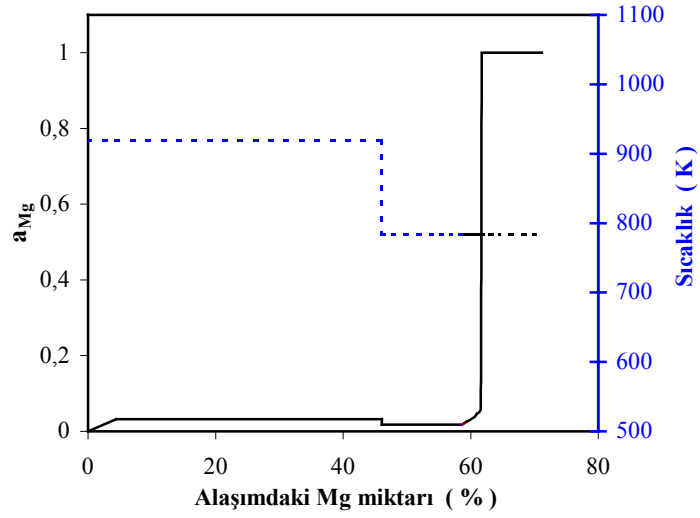


(b)

Şekil 4.10 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 744 ve 888 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımındaki magnezyum miktarına göre değişimi.

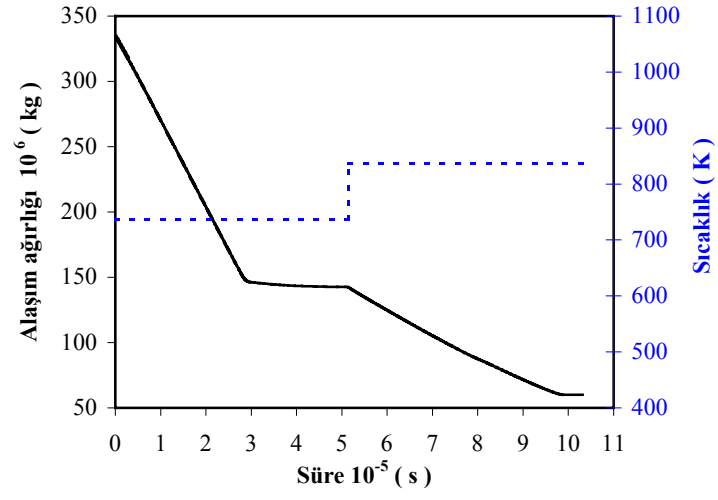


(a)

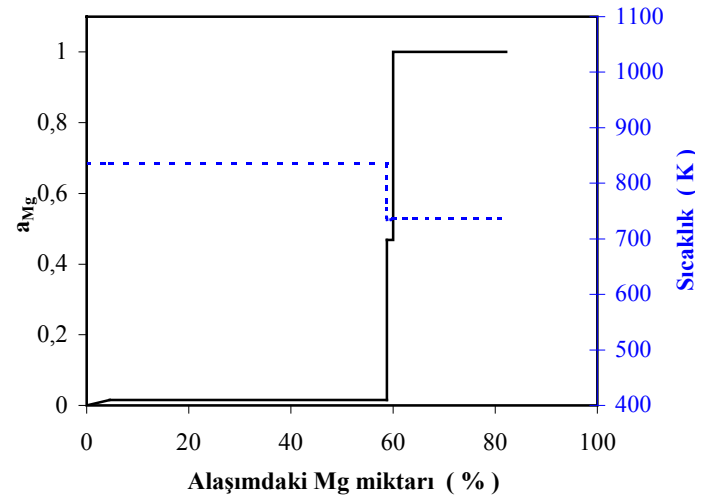


(b)

Şekil 4.11:  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 783 ve 919 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.



(a)

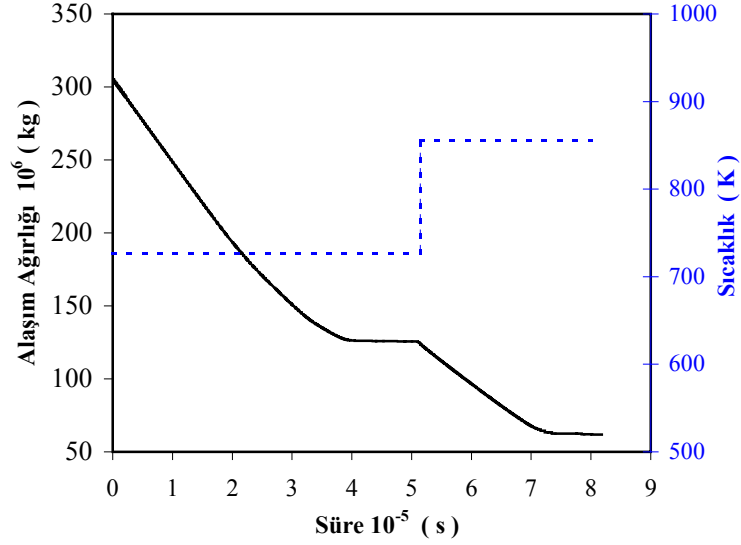


(b)

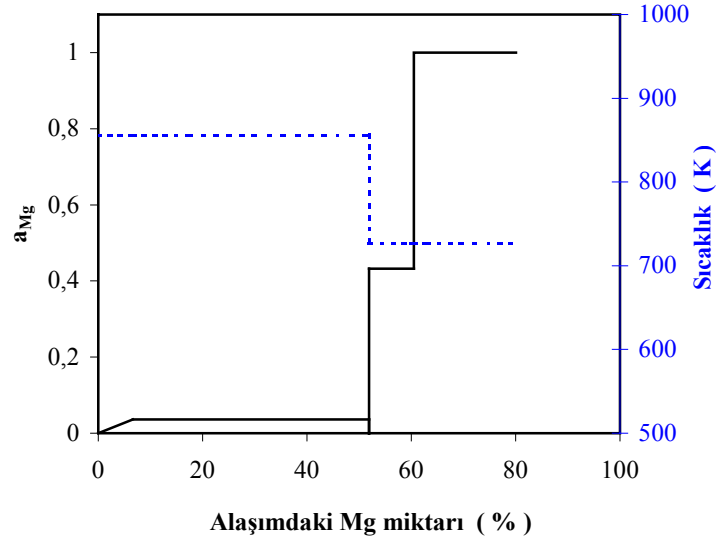
Şekil 4.12:  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 736 ve 836 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

### 4.3.2. $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu-Mg-Si alaşımından dört adet alaşım hazırlanmıştır ve herbir alaşım için değişik sıcaklıklarda elde edilen alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4.13a, 4.14a, 4.15a ve 4.16a' da gösterilmiştir.



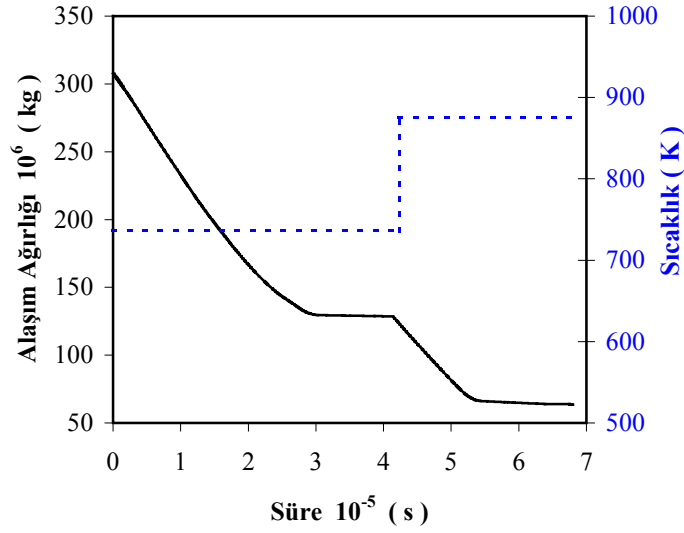
(a)



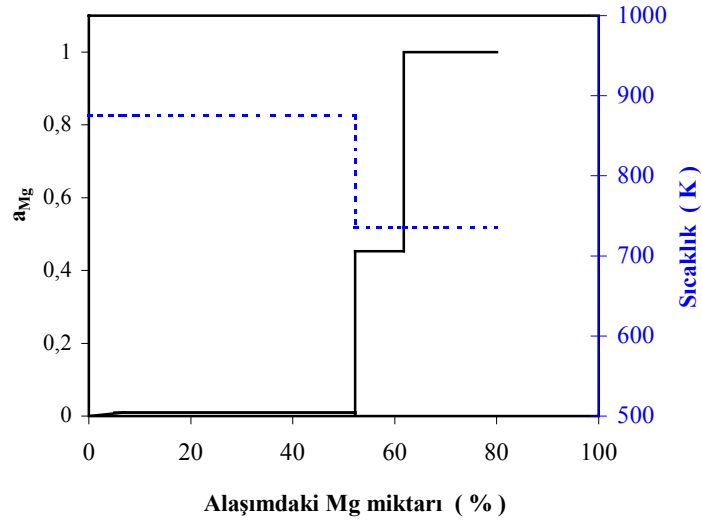
(b)

Şekil 4.13:  $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 727 ve 856 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımındaki magnezyum miktarına göre değişimi.

Alaşım için bulunan (  $dw / dt$  ) değerleri ile saf Mg için aynı sıcaklıkta hesaplanan (  $dw / dt$  )<sup>0</sup> değerleri ve 4.4 bağıntısı kullanılarak hesaplanan Mg aktiviteleri (  $a_{Mg}$  ) ise 4.13 b, 4.14 b, 4.15 b ve 4.16 b' de gösterilmiştir.

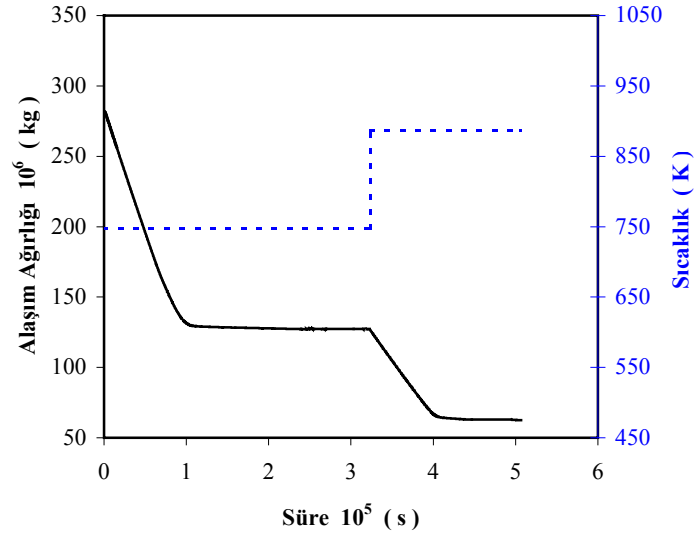


(a)

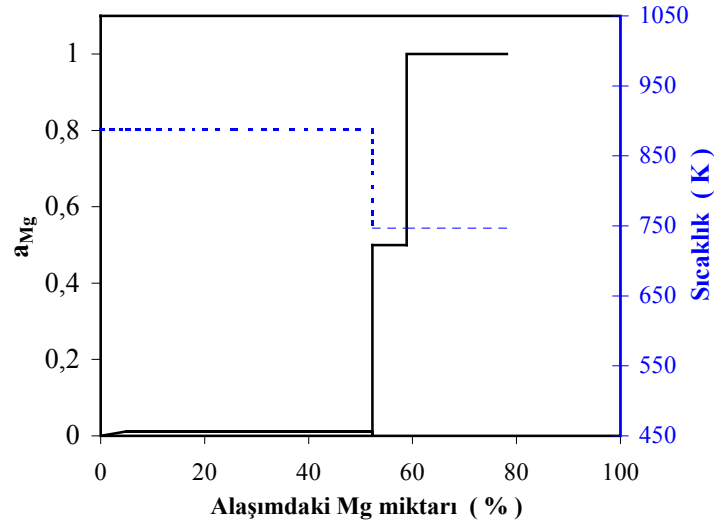


(b)

Şekil 4.14 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 736 ve 875K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

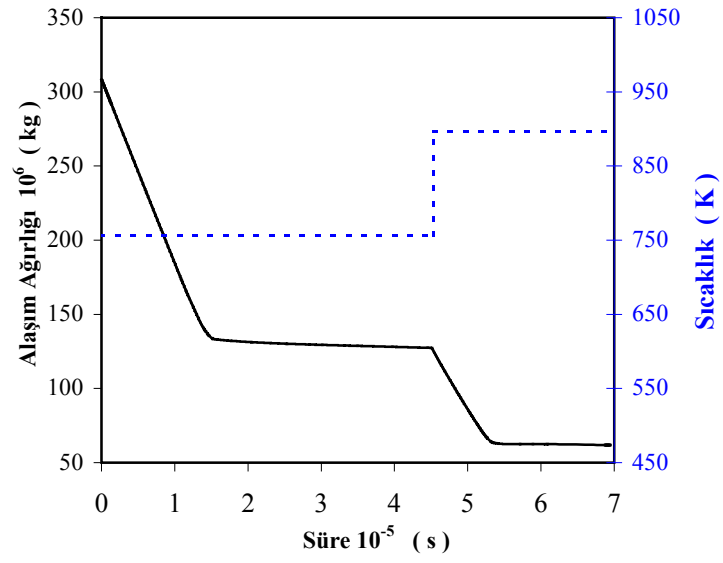


(a)

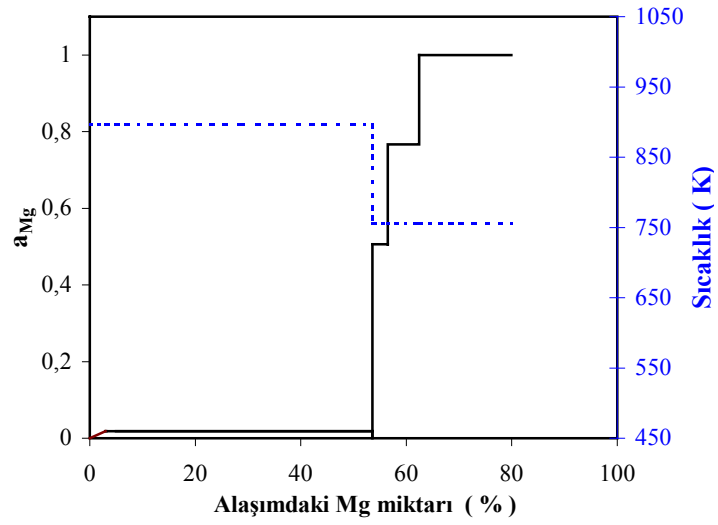


(b)

Şekil 4.15 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 747 ve 887 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.



(a)



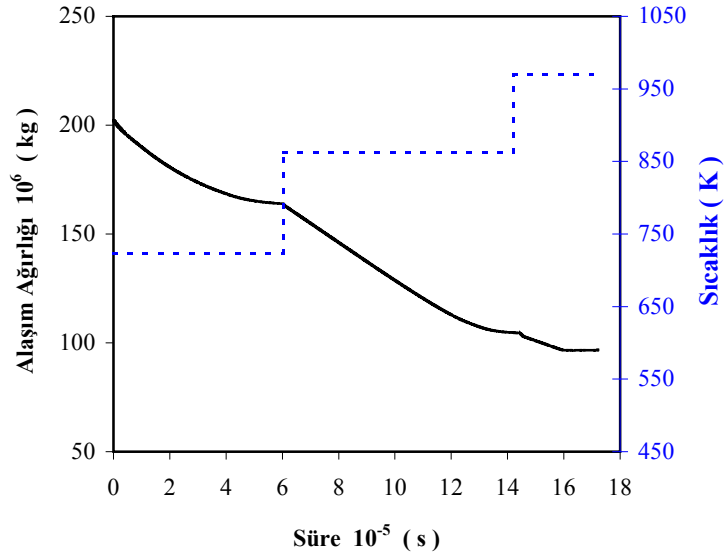
(b)

Şekil 4.16 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 756 ve 896 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

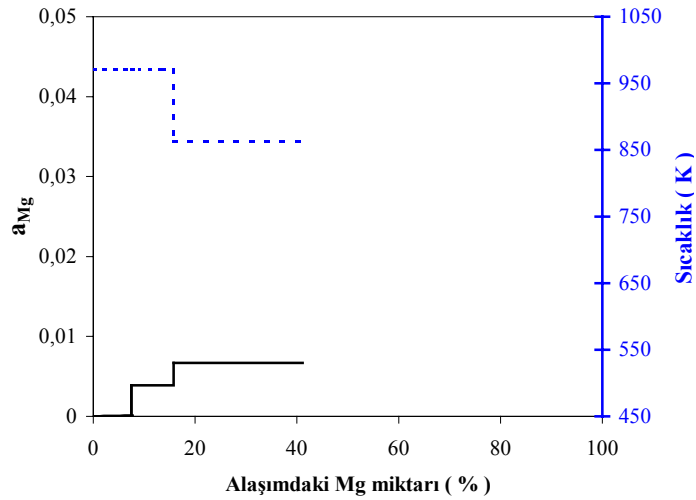


### 4.3.3. $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si alaşımından dört alaşım hazırlanmış ve herbir alaşım için değişik sıcaklıklarda elde edilen alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4. 17 a, 4.18 a , 4.19 a ve 4.20 a' da gösterilmiştir.



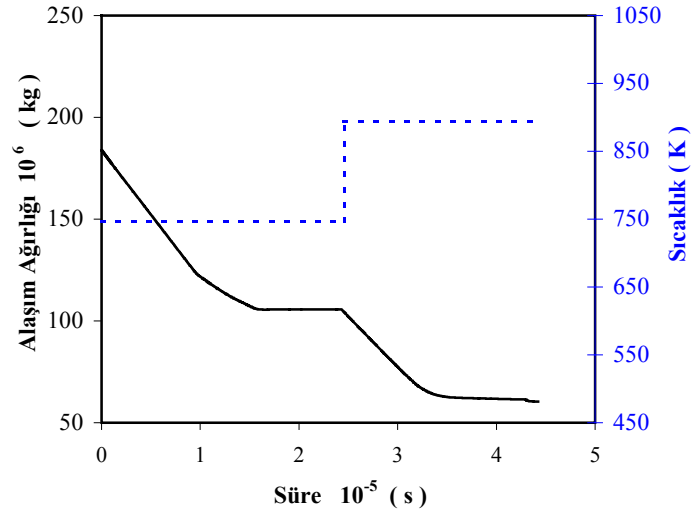
(a)



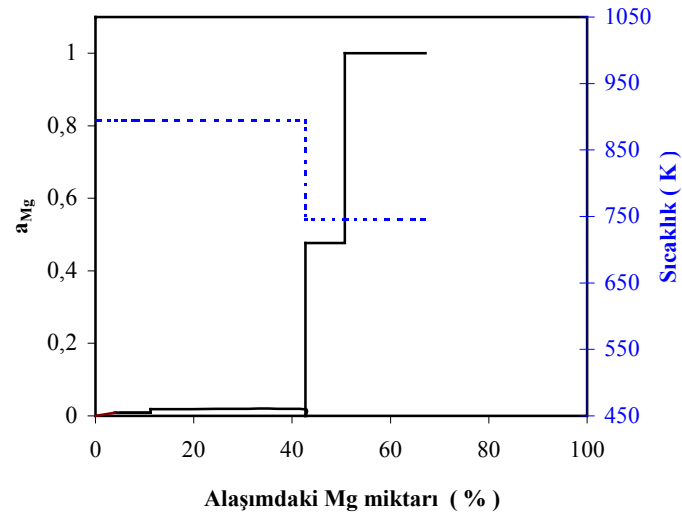
(b)

Şekil 4.17:  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 723, 863 ve 970 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

Alaşım için bulunan  $(dw/dt)$  değerleri ile saf Mg için aynı sıcaklıkta hesaplanan  $(dw/dt)^0$  değerleri ve 4.4 bağıntısı kullanılarak hesaplanan Mg aktiviteleri ( $a_{Mg}$ ) ise 4.17 b, 4.18 b, 4.19 b ve 4.20 b' de gösterilmiştir.

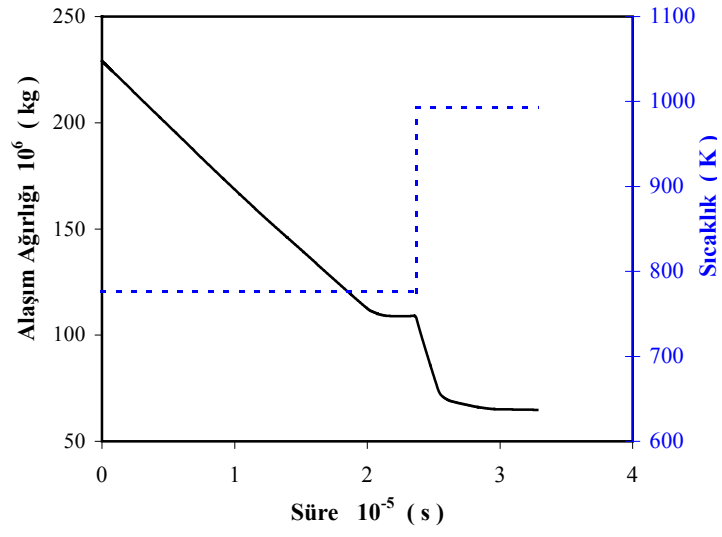


(a)

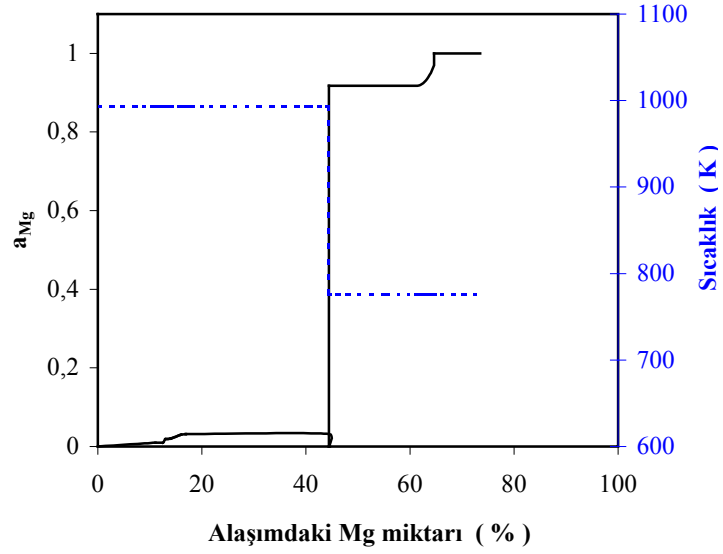


(b)

Şekil 4.18:  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 746 ve 894 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

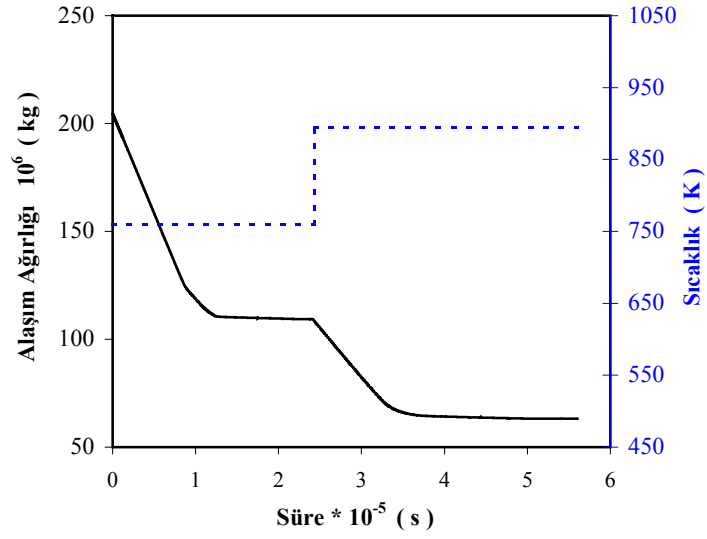


(a)

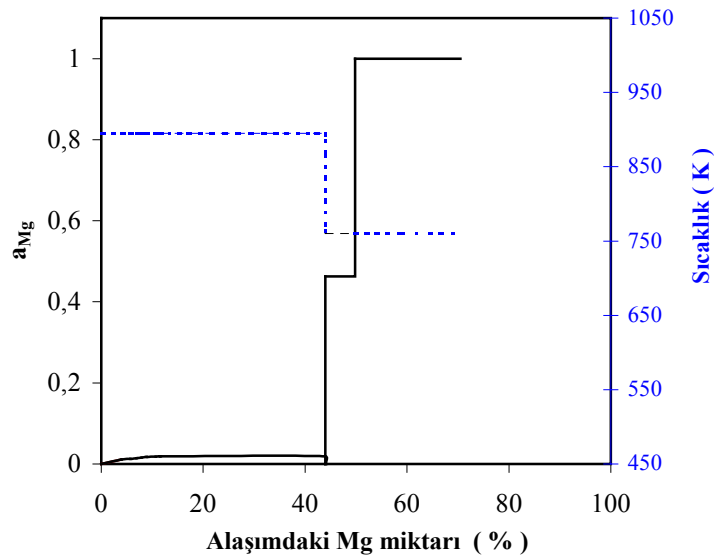


(b)

Şekil 4.19 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 776 ve 993 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.



(a)

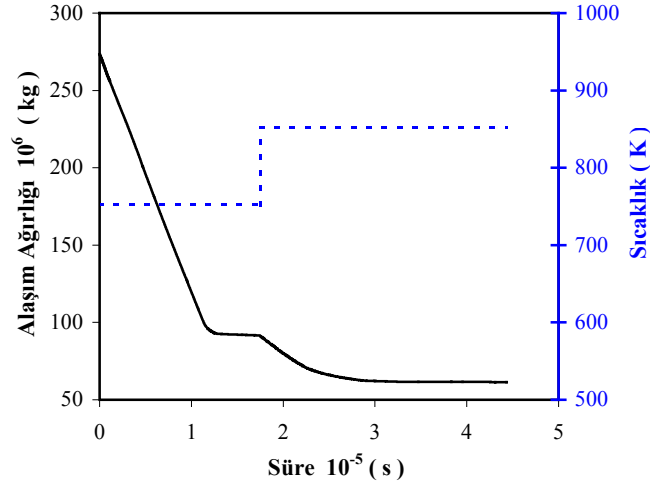


(b)

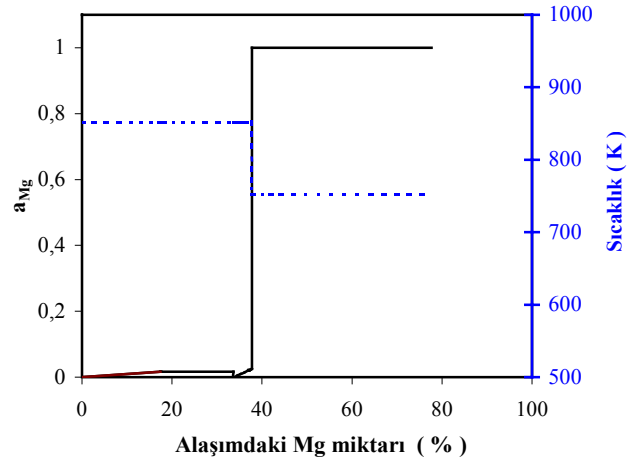
Şekil 4.20 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 760 ve 895 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi.

#### 4.3.4. $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ Olan Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si alaşımlarından dört alaşım hazırlanmış ve herbir alaşım için değişik sıcaklıklarda elde edilen alaşım ağırlığının süreye bağlı değişimi Şekil 4.21 a, 4.22 a, 4.23 a ve 4.24 a' da gösterilmiştir. Alaşım için bulunan  $(dw / dt)$  değerleri ile saf magnezyum için aynı sıcaklıkta hesaplanan  $(dw / dt)^0$  değerleri ve 4.4



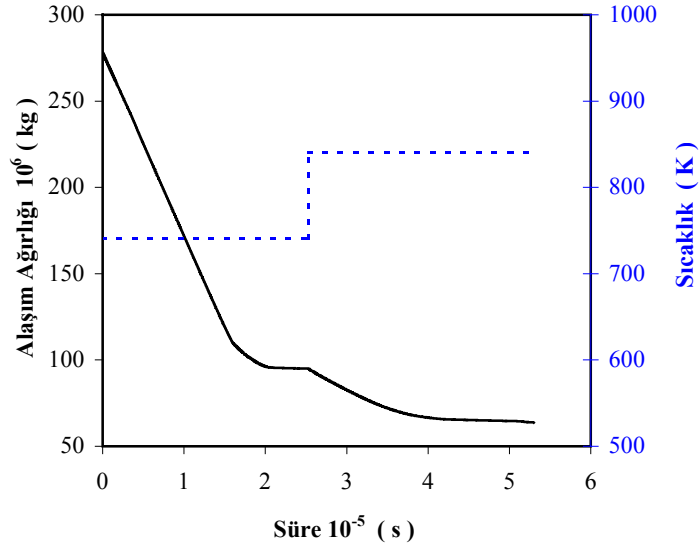
(a)



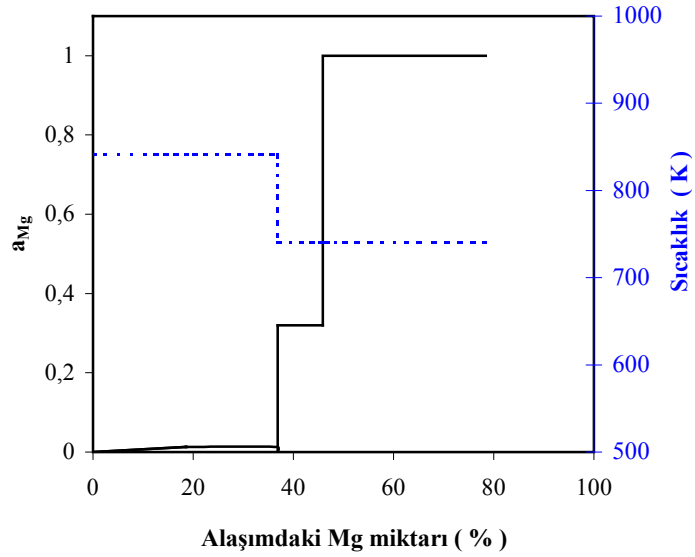
(b)

Şekil 4.21 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 752 ve 852 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımındaki magnezyum miktarına göre değişimi

bağıntısını kullanarak hesaplanan Mg aktiviteleri ( $a_{Mg}$ ) ise Şekil 4.21 b, 4.22 b, 4.23 b ve 4.24 b' de gösterilmiştir.

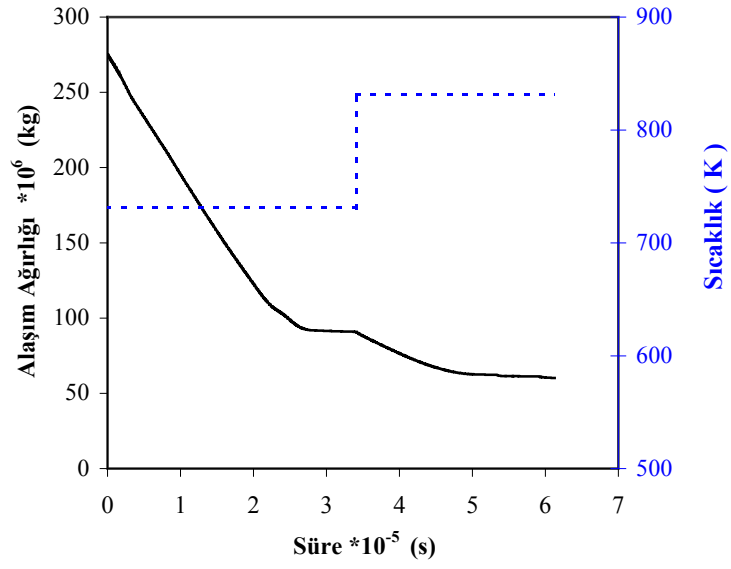


(a)

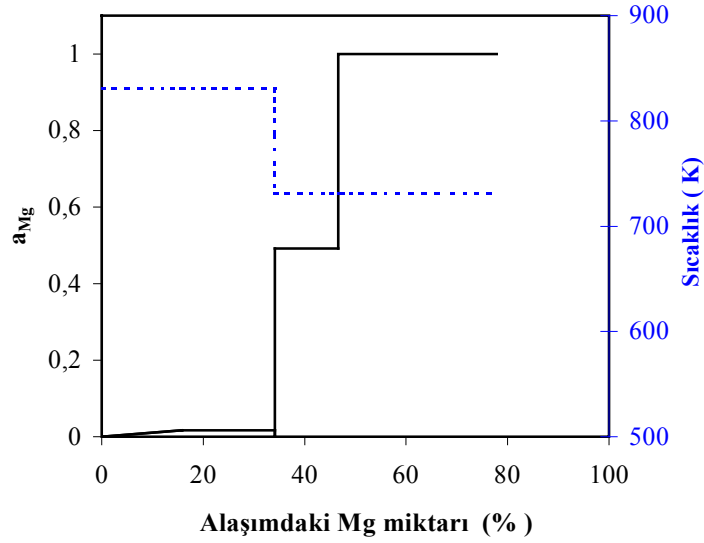


(b)

Şekil 4.22 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 741 ve 841K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi

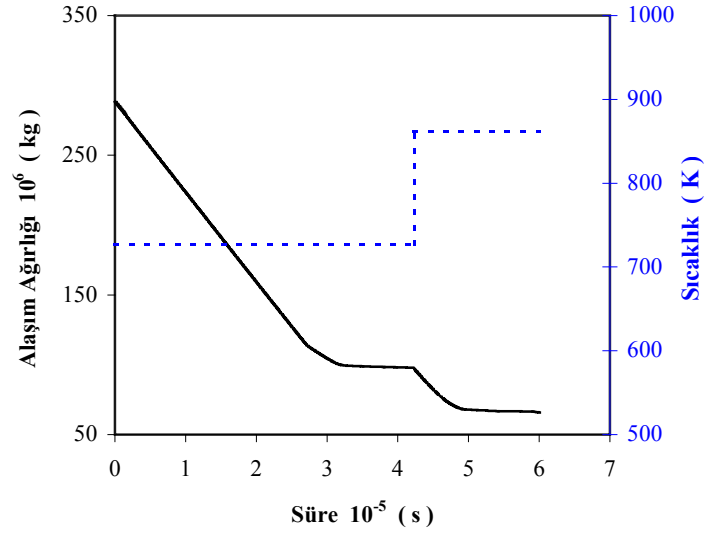


(a)

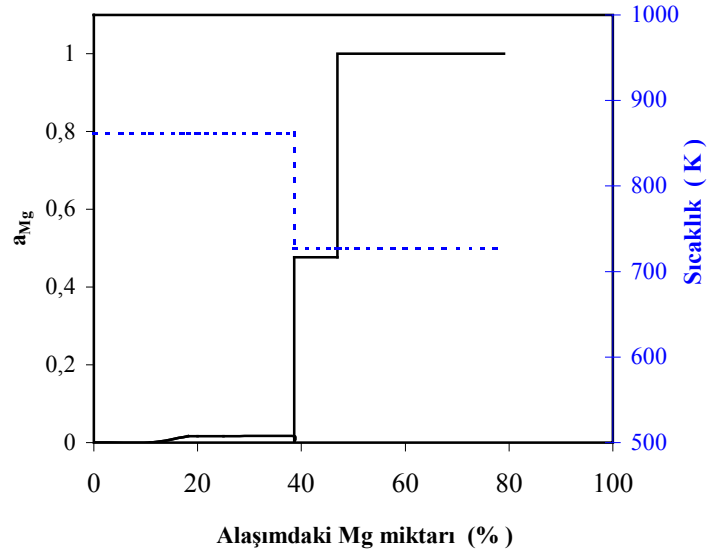


(b)

Şekil 4.23 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 731 ve 831 K sabit sıcaklıklarda  
a) alaşım ağırlığının süreye göre değişimi  
b) Mg aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi



(a)



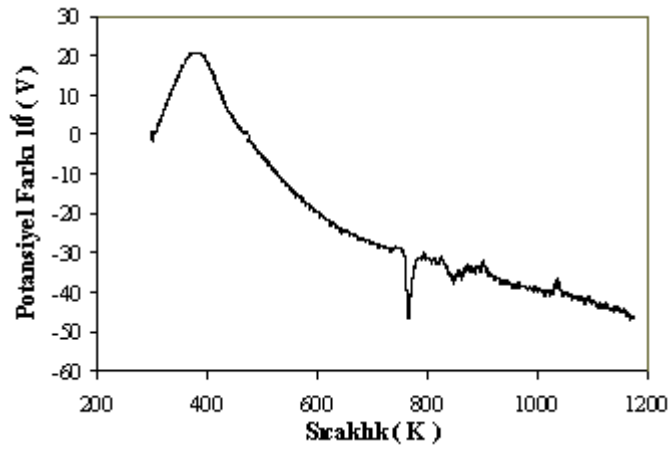
(b)

Şekil 4.24 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si alaşımının 727 ve 862 K sabit sıcaklıklarda  
a) ağırlığının süreye göre değişimi  
b) magnezyum aktivitesinin alaşımdaki magnezyum miktarına göre değişimi

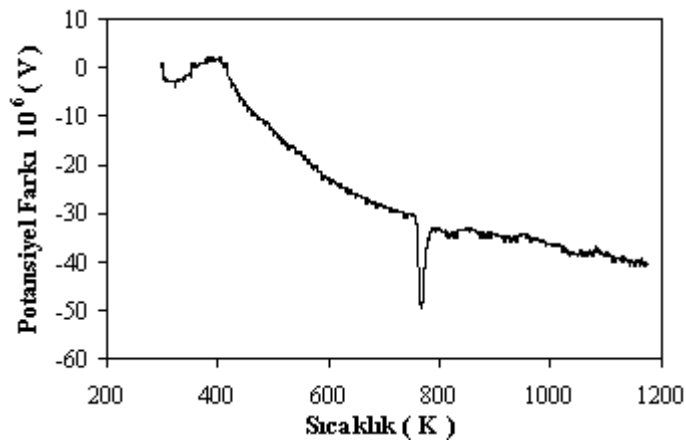


#### 4.4. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)

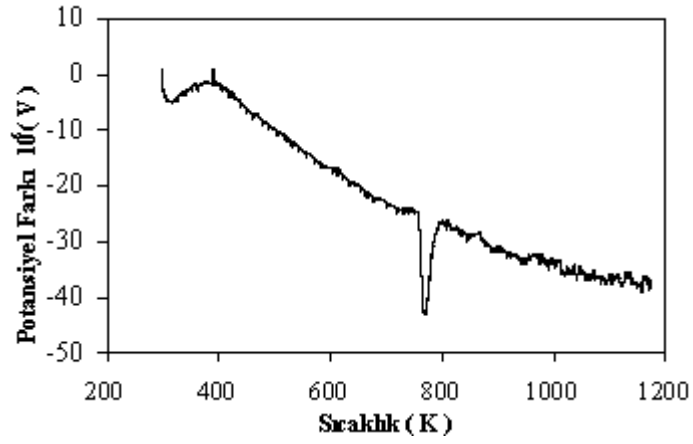
“3.4 Alaşım Hazırlanması” bölümünde belirtildiği şekilde hazırlanan ve  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si üçlü alaşımından alınan talaş örneği, numune krozesine tartılarak yerleştirilmiştir. Deliksiz kapak ve sıkıştırma düzeneği kullanılarak elde edilen DTA eğrileri Şekil 4.25 - 4.30’ da verilmiştir.



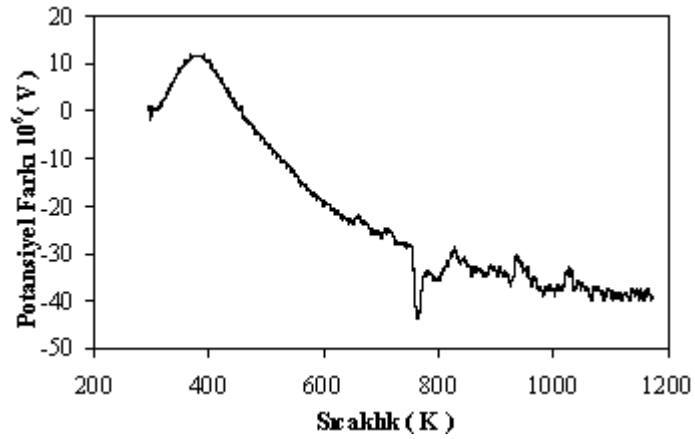
Şekil 4.25 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 82,75$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi (Ar :  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı:  $151,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı:  $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ )



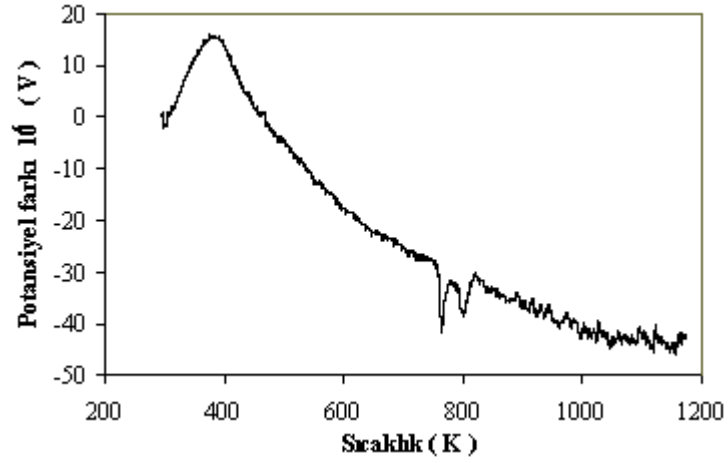
Şekil 4.26 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 75,82$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi (Ar :  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı:  $153,3 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı:  $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ )



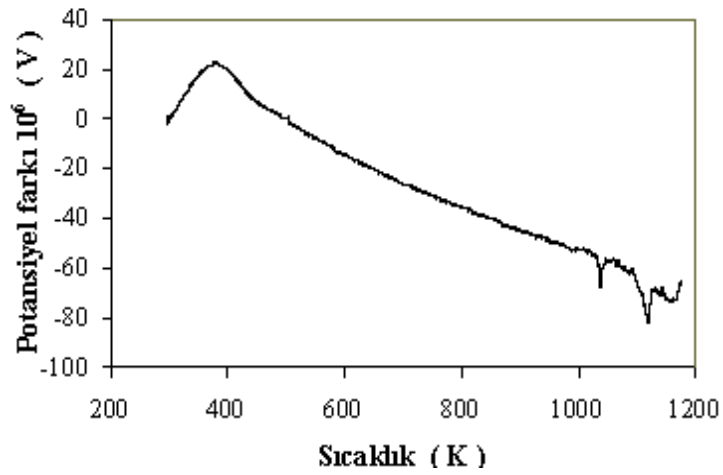
Şekil 4.27 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 63,55$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi (Ar :  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı :  $140 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı :  $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ )



Şekil 4.28 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 55,01$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi (Ar :  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı :  $151 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı :  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ )



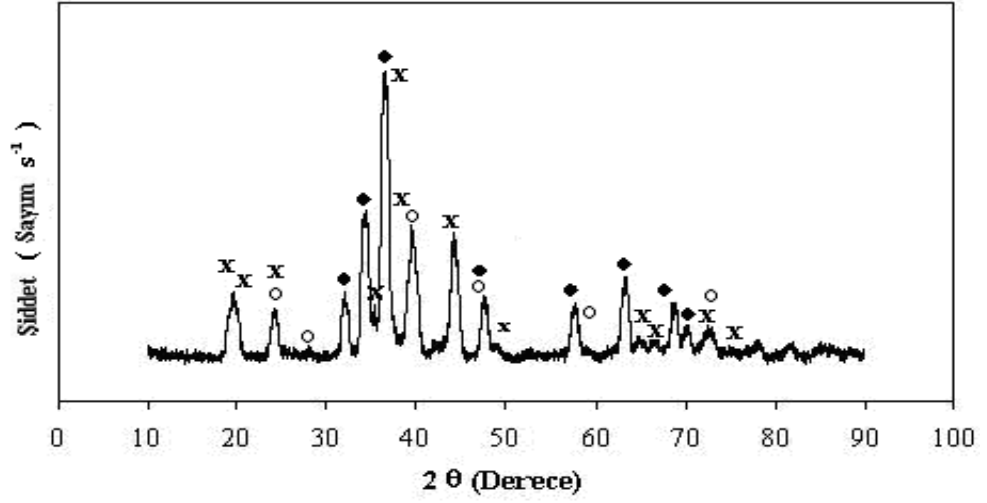
Şekil 4.29 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 44,80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar :  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı:  $151,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı:  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$  )



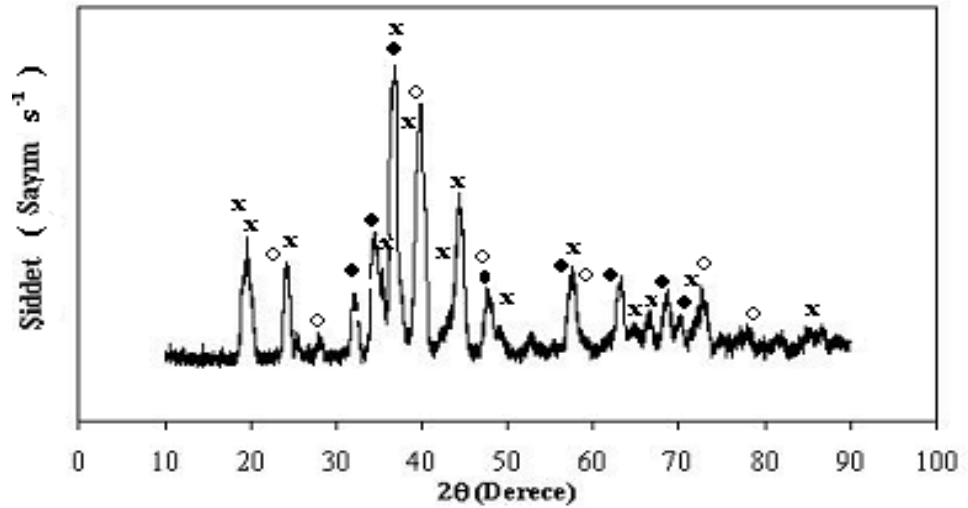
Şekil 4.30 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $w_{Mg} = \% 22,42$  olan Cu-Mg-Si alaşımının sıkıştırma düzeneği ve deliksiz kapak kullanarak elde edilen DTA eğrisi ( Ar:  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; ısıtma hızı :  $0,083 \text{ K s}^{-1}$ , numune miktarı:  $156,1 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ ; deney sonunda ağırlık kaybı:  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$  )

#### 4.5. X - IŞINI DİFRAKSİYON ANALİZLERİ

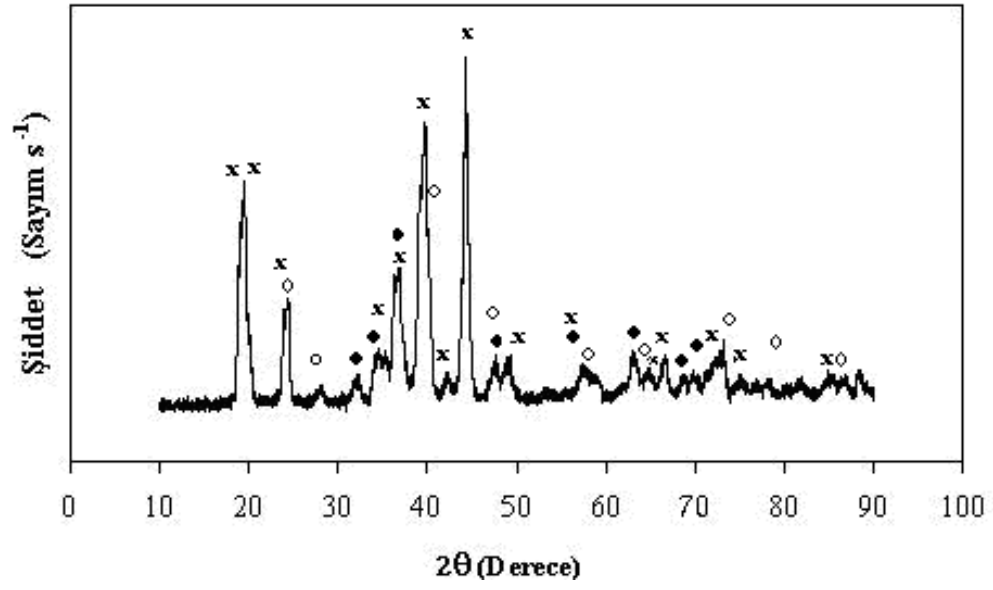
“3.4 Alaşım Hazırlanması” bölümünde belirtildiği şekilde hazırlanan ve  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si üçlü alaşımlarının Cu-K $\alpha$  ışını ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) kullanılarak elde edilen X-ışını toz difraksiyon diyagramları Şekil 4.31 - 36' da verilmiştir.



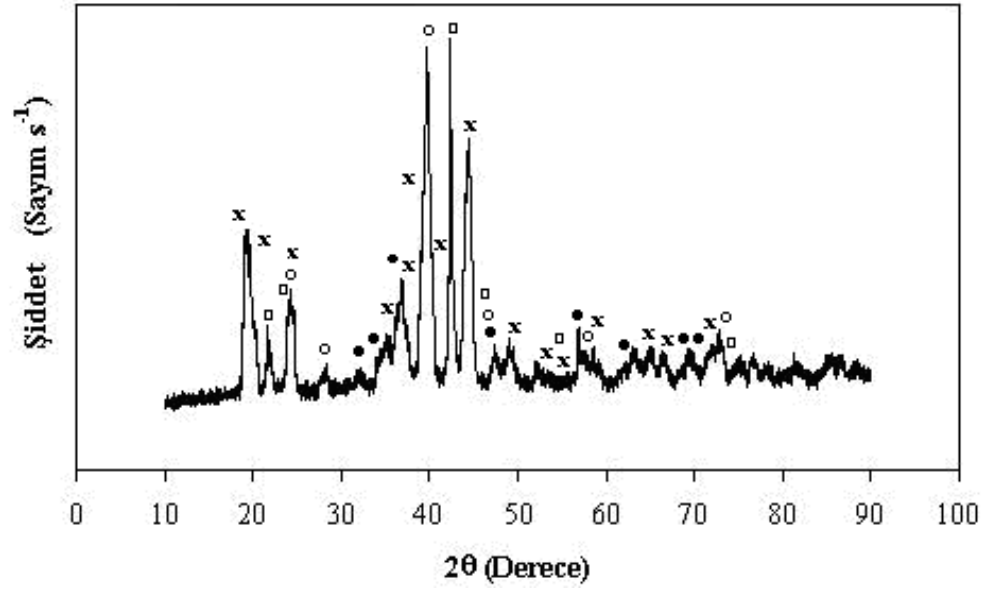
Şekil 4.31 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 82,75$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (● Mg, ○ Mg<sub>2</sub>Si, x Mg<sub>2</sub>Cu)



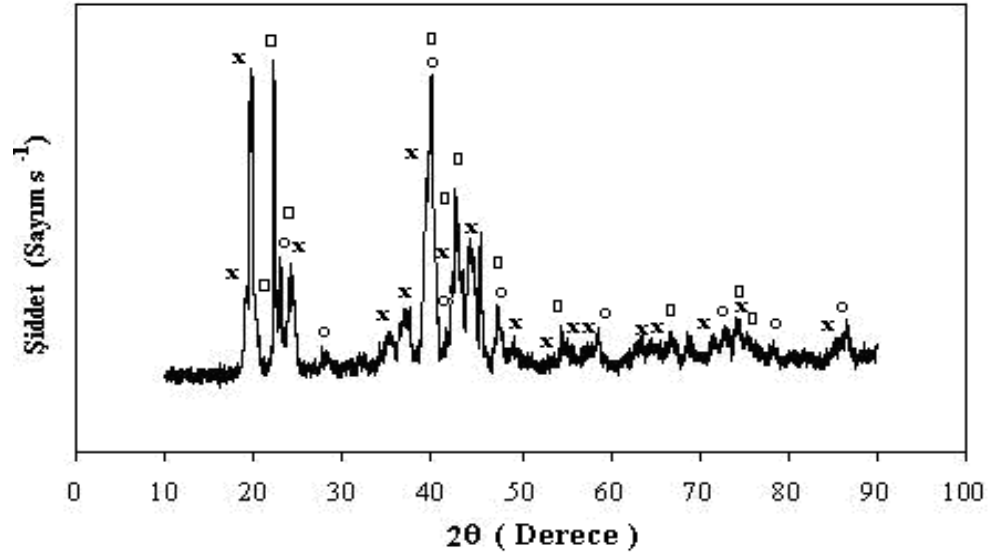
Şekil 4.32 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 75,82$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (● Mg, ○ Mg<sub>2</sub>Si, x Mg<sub>2</sub>Cu)



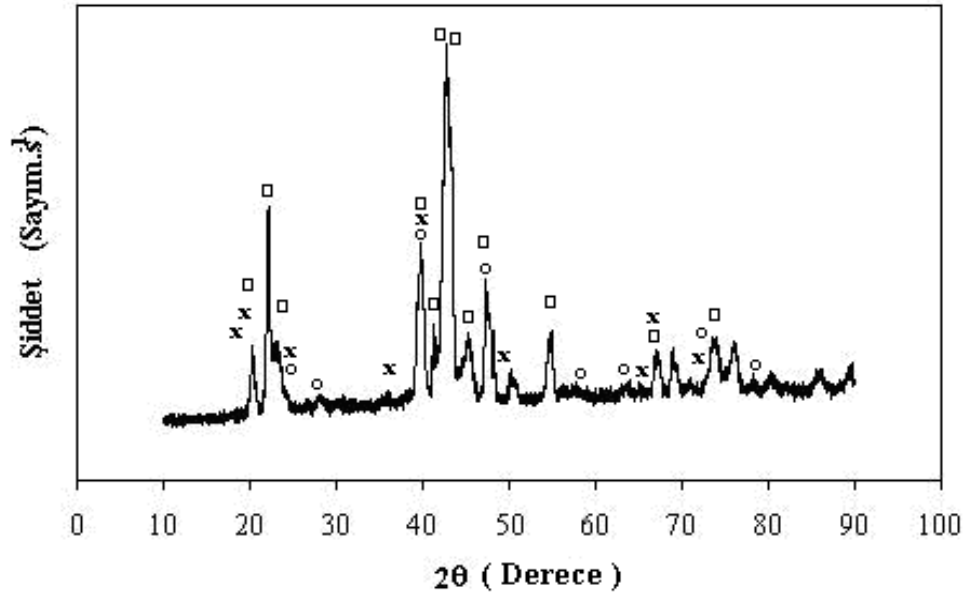
Şekil 4.33:  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 63,55$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (• Mg, °Mg<sub>2</sub>Si, x Mg<sub>2</sub>Cu)



Şekil 4.34 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 55,01$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (• Mg, °Mg<sub>2</sub>Si, x Mg<sub>2</sub>Cu , □ Cu<sub>1,44</sub>MgSi<sub>0,56</sub>)



Şekil 4.35 .  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 44,80$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (  $^{\circ}Mg_2Si$ ,  $x Mg_2Cu$ ,  $\square Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  )



Şekil 4.36 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  ve  $Mg = \% 22,42$  olan Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı (  $^{\circ}Mg_2Si$  ,  $xMg_2Cu$  ,  $\square Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  )

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Magnezyum metali ile çalışma iki açıdan önemli güçlükler arz etmektedir. Birincisi, magnezyumun oksijene olan ilgisi oldukça yüksektir, dolayısıyla oksijenle birleşerek MgO oluşturmaktadır. İkincisi, düşük sayılabilecek sıcaklıklarda yüksek buhar basıncına sahip olmasıdır. Alaşım hazırlama sırasında bu iki unsur dikkate alınmak zorundadır. Bu nedenle Cu-Mg, Si-Mg ve Cu-Mg-Si alaşımları hazırlanırken ortamdaki hava ve nem yüksek vakum uygulanarak giderilmiştir. Vakum ortamına yüksek saflıkta Ar gazı basılarak inert atmosfer sağlanmıştır. Çok düşük miktarlarda bulunabilecek oksijenin konsantrasyonu titan süngeri kullanılarak daha da düşürülmüştür. Magnezyumun yüksek basıncından dolayı oluşabilecek magnezyum kayıplarını önlemek amacı ile alaşımın hazırlandığı alumina kabın üzeri alumina disk kapakla kapatılmış ve ergime sıcaklığının 150 K üzerindeki sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Alaşımların hazırlanması sırasında oldukça saf Mg, Cu ve Si metalleri kullanıldığı için safsızlıkların oluşturacağı olumsuzluklar giderilmiştir. Ağırlık değişmelerini saptamada kullanılan mikroelettronik mikroterazi mikrogram hassasiyetinde olduğu için kontinü bir şekilde günlerce süren denemeler sırasında değişik sıcaklıklarda tartım alma olanağı sağlamıştır. Mikroteraziye bağlanan ön santrifüj ve turbomoleküler pompanın birlikte çalıştırılması ile yüksek vakum ortamı elde etmek mümkün olmuştur. Yüksek vakumun yanısıra titan süngeri kullanılarak oksijen kısmi basınçları çok düşük değerlere çekilebilmiş ve alaşımı oluşturan metallerin oksitlenmemesi sağlanmıştır. Deneylerde uygulanan en yüksek sıcaklıklarda saf bakır ile gerçekleştirilen deneyler sırasında herhangi bir ağırlık azalması kaydedilmemiştir. Daha düşük buhar basıncına sahip silisyum ile ağırlık kaybı oluşması mümkün değildir.

Alaşımı oluşturan elementlerden sadece magnezyum buharlaşmış ve benzer boyutlarda değişik Knudsen hücreleri ile tekrarlanan deneylerden güvenilir sonuçlar elde etmek mümkün olmuştur. Magnezyum metali monoatomik magnezyum buharı oluşturmaktadır. 800 K sıcaklıkta magnezyumun buhar basıncı 22,7 Pa olduğundan

magnezyumun ortalama serbest yol uzunluğu  $7,16 \cdot 10^{-3}$  m' dir ve bu durumda moleküler difüzyon için delik çapının, ortalama serbest yol uzunluğunun onda birinden küçük olma koşulunu yerine getirmiş olmaktadır. Bu durumda ölçülen buhar basınçları hücre geometrisinden bağımsızdır.

### 5.1. SAF MAGNEZYUMUN BUHARLAŞTIRILMASI

Saf magnezyum kullanılarak gerçekleştirilen buharlaştırma deneylerinde değişik Knudsen hücreleri kullanarak  $\ln\left\{\frac{dw}{dt}\sqrt{T}\right\}$  ile  $1/T$  arasında elde edilen diyagramların bir doğru vermesi ( Şekil 4.2, 4.4 ve 4-6 ) bu ağırlık kayıplarının elde edildiği koşullarda çalışılabileceğini ve yüksek sıcaklıklara ekstrapole edilebileceğini göstermektedir. Değişik üç Knudsen hücresi ile 141000 ile 154000 J mol<sup>-1</sup>lük buharlaşma entalpileri elde edilmiştir ( Şekil 4.2, 4.4 ve 4.6 ). Knacke ve arkadaşlarının termodinamik veri kitabındaki değerlerden hesaplanan buharlaşma entalpileri aşığıdaki tabloda gösterilmiştir [68 ].

Tablo 5.1 : Magnezyumun buharlaşma entalpisi [68].

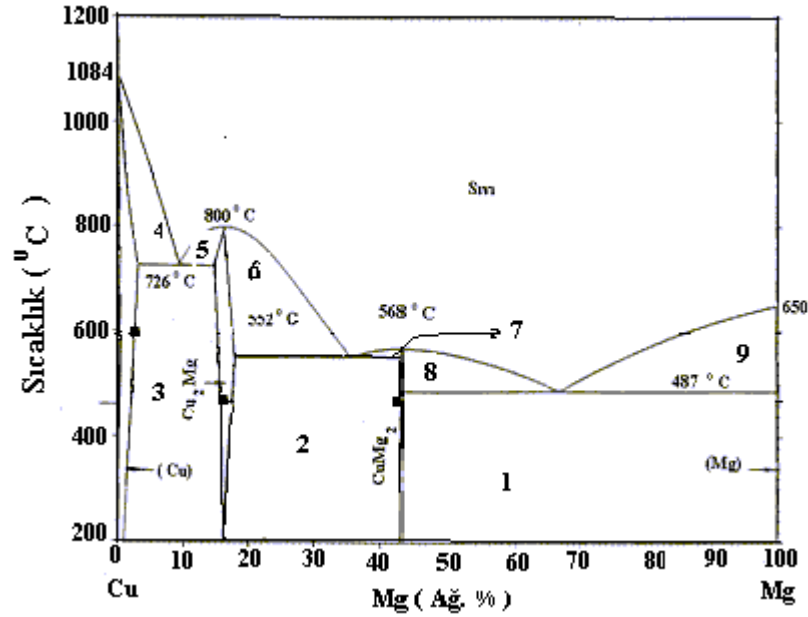
Sıcaklık ( K )	Buharlaşma Entalpisi ( J mol <sup>-1</sup> )
700	144 200
800	143 277

Tablodaki değerlerle deney sonucu bulunan değerlerin birbiri ile uyum içinde olması Knudsen efüzyon yönteminin uygulanabilirliğini kanıtlamaktadır.

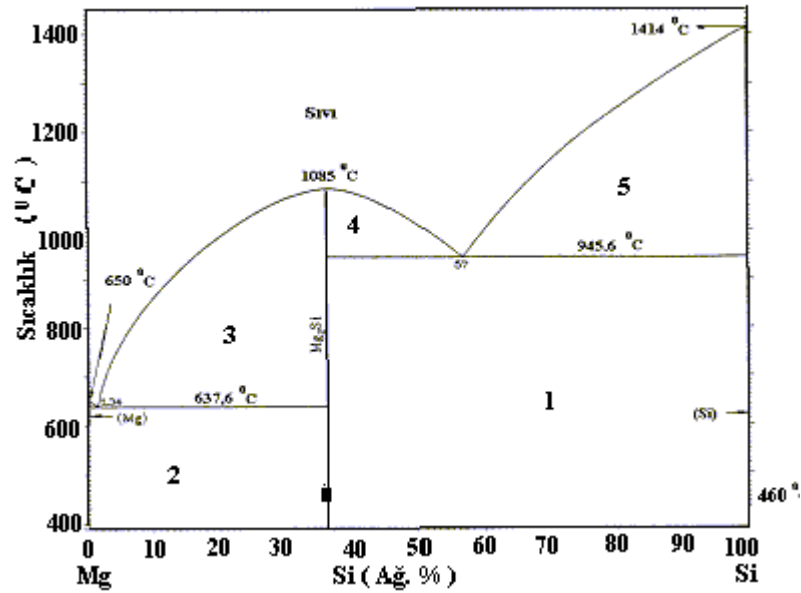
### 5.2. Cu-Mg VE Si-Mg İKİLİ ALAŞIMLARIN BUHARLAŞTIRILMASI

Cu-Mg ve Si-Mg ikili alaşımlarının buharlaştırılması deneylerinde elde edilen ağırlık-süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Cu-Mg ve Si-Mg ikili denge diyagramlarında gösterilmiştir. ( Şekil 5.1 ve 5.2 ) Gerek Cu-Mg ve gerekse Si-Mg ikili denge diyagramlarında faz sınır çizgilerini belirleyen noktaların literatür verileri ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.





Şekil 5.1: Cu-Mg denge diyagramında Knudsen efüzyon yöntemi ile bu çalışmada belirlenen faz sınır çizgisi bileşimleri 1-(Mg)+CuMg<sub>2</sub>, 2-CuMg<sub>2</sub>+Cu<sub>2</sub>Mg, 3-Cu<sub>2</sub>Mg+(Cu), 4-(Cu)+Sıvı, 5-Sıvı+Cu<sub>2</sub>Mg, 6-Cu<sub>2</sub>Mg+Sıvı, 7-Sıvı+CuMg<sub>2</sub>, 8-CuMg<sub>2</sub>+Sıvı, 9-(Mg)+Sıvı [ ■ ]



Şekil 5.2 : Si-Mg denge diyagramında Knudsen efüzyon yöntemi ile bu çalışmada belirlenen faz sınır çizgisi bileşimleri 1-(Si)+Mg<sub>2</sub>Si, 2-Mg<sub>2</sub>Si+(Mg), 3-Mg<sub>2</sub>Si+Sıvı, 4-Mg<sub>2</sub>Si+Sıvı, 5-Sıvı+(Si) [ ■ ]

Şekil 4.7a ve 4.8a' da deneysel olarak elde edilen ağırlık -süre diyagramları yardımı ile hesaplanan aktivite değerleri Şekil 4.7b ve 4.8b' de gösterilmiştir.

### 5.2.1. Cu-Mg İkili Alaşımının Buharlaştırılması

Cu-Mg ikili sisteminde % 76 - 41,9 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$ ' dir.  $CuMg_2 + Mg$  iki faz bölgesinde bulunduğundan Mg buharlaşmakta ve saf Mg' un buhar basıncını verdiği için  $a_{Mg} = 1$  elde edilmektedir. 741 K sıcaklıkta alaşım



reaksiyonuna göre sürekli magnezyum kaybetmekte ve  $CuMg_2$  bileşiğinin kararlı olduğu ve dikey çizgi ile gösterildiği tek faz bölgesine yaklaşmaktadır.  $CuMg_2$  ile gösterilen bileşime ulaşıldığında alaşımdaki Mg tamamen buharlaşarak hücreyi terk etmektedir.  $CuMg_2$  ile gösterilen tek faz bölgesinden itibaren ağırlık azalması ( Şekil 4.7 a ) yavaşlayarak bir büküm noktası oluşturmaktadır ve  $Cu_2Mg - CuMg_2$  iki faz bölgesine geçilmektedir. Mg'un bir önceki iki faz bölgesine nazaran buharlaşma hızı oldukça azalmaktadır. Büküm noktası faz bölgelerini sırlayan çizgilerin belirlenmesinde önem arz etmektedir.  $Cu_2Mg - CuMg_2$  iki faz bölgesinde



reaksiyonuna göre oluşan  $Mg_{(g)}$  buharlaşarak hücreyi terketmekte ve  $Cu_2Mg$  fazı oluşmaktadır. Hücre içindeki denge basıncı bu reaksiyondan oluşan Mg'un denge buhar basıncıdır.  $CuMg_2$  fazının miktarı azalırken  $Cu_2Mg$  fazının miktarı artmaktadır. Faz miktarlarında bu değişim olurken intermetalik bileşiklerin bileşim noktalarının denge diyagramındaki yeri değişmemektedir.  $Cu_2Mg - CuMg_2$  iki faz bölgesinde de magnezyum aktivitesi sabit kalmaktadır.  $CuMg_2$ ' un bozunması sonucu oluşan denge buhar basıncı, bir önceki bölgede saf magnezyumun buharlaşmasından elde edilen denge buhar basıncından daha düşüktür.  $Cu_2Mg - CuMg_2$  iki faz bölgesinde deneysel olarak bulunan  $a_{Mg} = 0,491$ ' dir. Aynı sıcaklıkta termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,488$  olarak hesaplanmıştır [ 68 ]. Deneysel bulgu ile literatürden elde edilen bulgu birbiriyle çok iyi uyum içindedir. 5.II reaksiyonu tamamlandığında alaşım sadece  $Cu_2Mg$  fazından oluşmaktadır ve denge diyagramında  $Cu_2Mg$  tek faz bölgesine ulaşılmıştır.  $Cu_2Mg$  intermetalik fazının Mg' a olan afinitesinden dolayı bozunarak deney sıcaklığında Mg buharı oluşturması yok denecek düzeyde olduğundan ağırlık-süre diyagramı ( Şekil 7a) durma noktasına gelmektedir.  $Cu_2Mg$ ' a ait çözünürlük bölgeleri oldukça dar olup bu bölgede Mg' un aktivite düşüşü hızlanmaktadır. Çözünürlük

aralığının sol faz sınır çizgisine erişildiğinde ise buharlaşma durma noktasına gelmektedir. Eğer sıcaklık değiştirilmezse buharlaşma yok denecek düzeyde olduğu için çok uzun süreler gerekecektir. Bu nedenle, buharlaşmayı hızlandırmak ve dolayısıyla  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ 'un bozunmasını sağlamak amacı ile sıcaklık artışına gidilmiş ve sıcaklık 861 K'e yükseltilerek bu sıcaklık sabit tutulmuştur. Artan sıcaklık ile birlikte buharlaşma hızı tekrar ölçülebilir büyüklüklere ulaşmıştır.  $\text{Cu}_2\text{Mg}-(\text{Cu})$  iki faz bölgelerine geçildiğinden  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  bileşiği Mg kaybederek (Cu)'a dönüşmektedir.



(Cu) fazının bir miktar çözünmüş halde Mg içerdiğini burada belirtmekte yarar vardır. 5.III reaksiyonuna göre  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  bozularak (Cu) fazını oluşturmakta ve Mg buharlaşarak hücreyi terketmektedir. 861 K sıcaklıkta buharlaşma yaklaşık % 2 Mg bileşimine kadar devam etmektedir.  $\text{Cu}_2\text{Mg} - (\text{Cu})$  iki faz bölgesinde Mg aktivitesi sabit kalmaktadır. Deneysel olarak  $a_{\text{Mg}} = 0,0087$  bulunmuştur. (Cu) fazını saf Cu fazı kabul edilerek hesaplanan  $a_{\text{Mg}} = 0,0082$  olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak bulunan ve hesaplanan aktivite değerleri birbirine çok yakın değerlerdir. % 2 Mg bileşim değerinden itibaren (Cu) tek faz bölgesine girilmekte ve aktivite de devamlı azalarak Mg tamamen buharlaştığında  $a_{\text{Mg}} = 0$  değerine erişmektedir.

### 5.2.2. Si-Mg İkili Alaşımlarının Buharlaştırılması

Si-Mg ikili alaşım sistemiyle ilgili gerçekleştirilen buharlaştırma denemesinde (Şekil 4-8a) 733 K sıcaklıkta lineer bir ağırlık azalması görülmekte ve bu azalma % 63,74 Mg bileşimine kadar devam etmektedir. % 63,74 Mg bileşimine erişildiğinde ağırlık azalması durma noktasına gelmektedir. Si' un Mg içindeki çözünürlüğü oldukça azdır. Dolayısıyla (Mg) +  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bölgesinde bulunduğundan karışım içindeki Mg buharlaşmakta ve  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ' dan oluşan tek faz bölgesine yaklaşılmaktadır. Karışımındaki tüm Mg buharlaştığında geriye  $\text{Mg}_2\text{Si}$  fazı kalmaktadır. Si' un Mg' a olan aşırı afinitesinden dolayı Mg buharlaşması neredeyse duyma noktasına gelmektedir. Bu

bölge içinde  $a_{Mg} = 1$  bulunmuştur. Sıcaklığın 854 K' e arttırılması ile  $Mg_2Si + (Si)$  bölgesine geçilmektedir. 854 K sıcaklıkta buharlaşma yeniden başlamakta ve



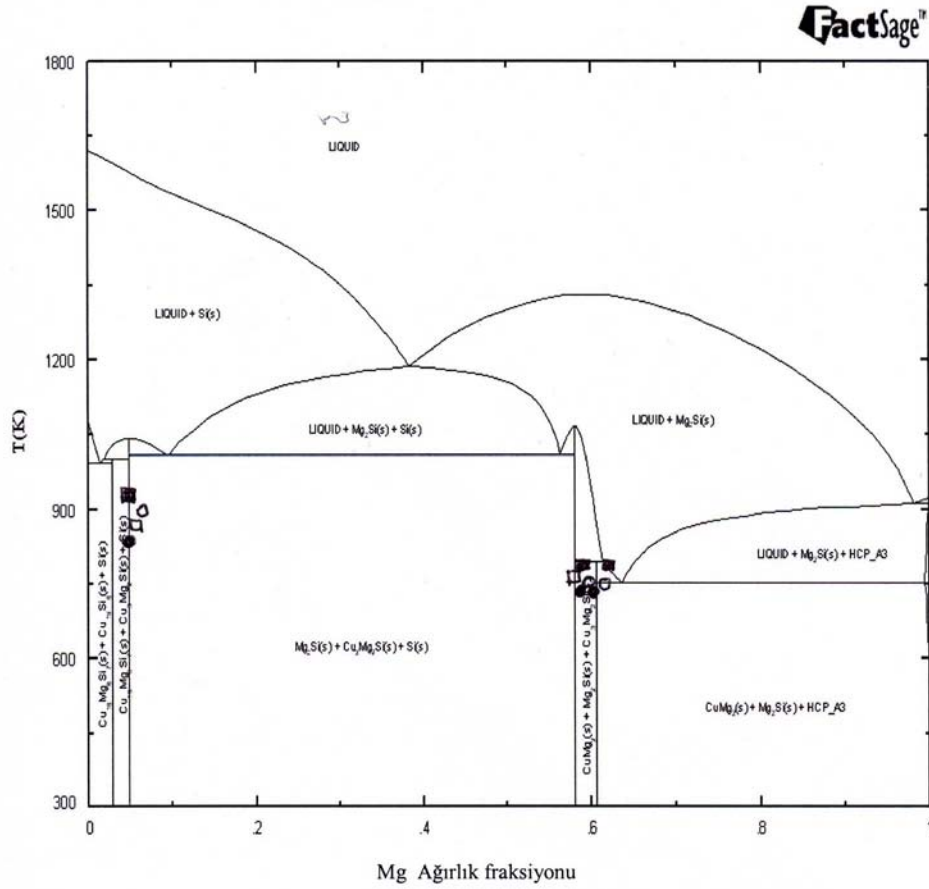
reaksiyonuna göre  $Mg_2Si$ ' ün bozunmasından açığa çıkan Mg, buhar fazına geçmektedir ve ağırlık azalma hızı sabit olmaktadır.  $Mg_2Si$ ' nin içerdiği tüm Mg buharlaşıp  $(Si)$  oluştuğunda ise ağırlık azalması sona ermektedir. Mg' un Si içindeki çözünürlüğü oldukça az olduğunda  $(Si)$  fazını Si olarak değerlendirmek bir hataya sebebiyet vermemektedir. Bu sıcaklıkta  $a_{Mg} = 0,021$  olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta termodinamik verilerden hesaplanarak bulunan aktivite ise 0,0074'tür [68].

### 5.3. Cu-Mg-Si ÜÇLÜ ALAŞIMLARININ BUHARLAŞTIRILMASI

İkili alaşımlarla gerçekleştirilen Knudsen efüzyon denemeleri sonucu gerek denge diyagramındaki faz bölgelerini sınırlayan faz sınır çizgilerinin yerini belirlemek ve gerekse belirli sıcaklık ve bileşimdeki aktiviteleri saptamak mümkün olabilmektedir. Bu sonuçlar Knudzen efüzyon yönteminin üçlü alaşım sistemlerine de uygulanabileceğinin bir kanıtıdır. Cu-Mg-Si üçlü alaşımlarının buharlaştırılması dört ayrı izoplet kesit seçilerek gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça  $w_{Cu} / w_{Si}$  oranı 20 / 80, 40 / 60, 60 / 40 ve 80 / 20 olarak seçilmiştir. Her bir izoplet için dört ayrı alaşım hazırlanmış ve bu alaşımlardan değişik sıcaklıklarda Mg' un buharlaşma hızları Knudsen efüzyon yöntemiyle belirlenmiştir.

#### 5.3.1. $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan değişik bileşimdeki dört alaşıma ait Knudsen efüzyon deney sonuçları Şekil 4.9 a, 4.10 a, 4.11a ve 4.12 a' da gösterilmiştir. Bu deneylerden elde edilen magnezyumun aktivite değerleri ise Şekil 4.9 b, 4.10 b, 4.11 b ve 4.12 b' de gösterilmiştir. Üçlü alaşımlardan magnezyumun buharlaştırılması deneylerinde elde edilen ağırlık-süre diyagramlarından faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  için çizilen izoplet diyagramı üzerinde gösterilmiştir ( Şekil 5.3 ).

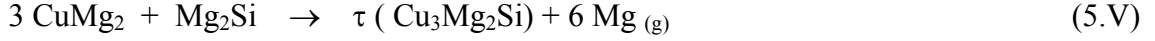


Şekil 5.3.  $w_{Cu} / w_{Si} = 20 / 80$  olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı (Noktalar deneysel bulguları göstermektedir)

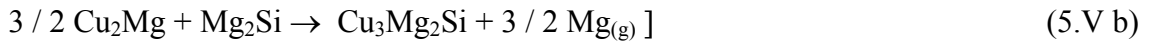
İzoplet kesit diyagramları FactSage bilgisayar programı kullanılarak Almanya Aachen GTT- Technologies' de çalışan Tatjana Jantzen tarafından çizilmiştir.

Şekil 4.12a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 82,14 Mg içermektedir. Alaşım 736 K sıcaklıkta % 60 Mg bileşimine kadar lineer bir ağırlık azalması göstermektedir. 736 K sıcaklıkta alaşım başlangıçta  $CuMg_2 + Mg_2Si + Mg$  üç faz bölgesinde bulunmaktadır. 736 K sıcaklıkta % 60 Mg bileşimine kadar üç fazdan biri olan Mg, 5.I reaksiyonuna göre buharlaşmaktadır. Bu nedenle % 82,14 ile % 60 bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$  olarak bulunmaktadır (Şekil 4.12b). % 60 Mg bileşimine

erişildiğinde  $\text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$  faz karışımındaki tüm Mg fazı buharlaşmaktadır ve geriye  $\text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Si}$  fazları kalmaktadır. Mg , % 58,8 Mg bileşimine kadar buharlaşmaya devam etmektedir. Bu bileşim aralığında  $\text{CuMg}_2 + \tau ( \text{Cu}_3\text{Mg}_2\text{Si} ) + \text{Mg}_2\text{Si}$  üç faz bölgesi kararlıdır. 736 K sıcaklıkta % 60 - % 58,8 Mg bileşim aralığında



reaksiyonuna göre  $\text{CuMg}_2$  fazı Mg kaybederken  $\tau$  fazı oluşmaktadır.

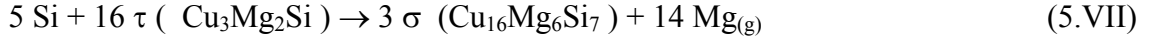


Knudsen hücresi içindeki Mg basıncını 5.Va reaksiyonu sağlamaktadır. 5.Vb reaksiyonu 5.Va' ya göre hızlı gerçekleşmek zorundadır. Çünkü ortamda  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  fazı kararlı halde bulunmadığından  $\tau$  fazı oluşmak zorundadır. Bu üç faz bölgesinde  $a_{\text{Mg}} = 0,468$  olarak bulunmuştur. Alaşımın içerdiği Mg bileşimi % 58,8' e eriştiğinde  $\text{CuMg}_2$  'nin tümü yok olmuş ve  $\text{Mg}_2\text{Si} + \tau$  fazından oluşan iki faz bölgesine erişilmiştir. Bu bileşimde, ağırlık-süre diyagramında Şekil 4.12 a' dan görüleceği üzere magnezyum buharlaşması durma noktasına gelmektedir. Mg' un tekrar buharlaşmasını sağlamak amacıyla sıcaklık 836 K' e getirilmiştir. Magnezyumun buharlaşması ile  $\tau + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$  üç faz bölgesine girilmiştir. Alaşımın bileşimi % 58,8' den % 4,5' e düşünceye kadar alaşım sürekli Mg kaybetmiştir.  $\tau + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$  üç faz bölgesinde mevcut  $\text{Mg}_2\text{Si}$  fazı



reaksiyonuna göre Mg kaybetmekte ve Si fazı oluşmaktadır. Ağırlık azalması alaşımın Mg içeriği % 4,5' a düşünceye kadar lineer bir şekilde devam etmektedir. Bu üç faz bölgesinde Knudsen efüzyon denemesinden  $a_{\text{Mg}} = 0,015$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden hesaplanan  $a_{\text{Mg}} = 0,006$  olarak bulunmuştur [68]. % 4,5 Mg bileşiminden itibaren buharlaşma hızı yavaşlamakta ve alaşımdaki tüm Mg buharlaşmaya kadar tedrici azalma devam etmektedir. İzoplek kesit diyagramına göre tüm  $\text{Mg}_2\text{Si}$  'nin bozunması tamamlandığında  $\tau + \text{Si}$  ikili faz bölgesine ulaşılmaktadır

ve bu bölge denge diyagramında dikey bir çizgi olarak görülmektedir. Bu bölgeden sonra  $\tau + \text{Si} + \sigma$  bölgesine girildiğinde



5.VII katı hal difüzyonuna göre gerçekleşecek reaksiyon gereği  $\sigma$  fazı oluşurken Mg buharlaşmaktadır.  $\tau$  fazı yok olduğunda oluşan  $\sigma$  fazı ile arta kalan Si'dan oluşan iki faz bölgesine gelinmektedir. Bundan sonraki bölge  $\eta (\text{Cu}_{19}\text{Si}_6) + \sigma (\text{Cu}_{16}\text{Mg}_6\text{Si}_7) + \text{Si}$  üç faz bölgesidir. Bu bölgede



5.VIII reaksiyonuna göre  $\sigma$  fazı bozunarak  $\eta$  ve Si fazları oluşurken Mg buharlaşmaya devam etmektedir. Tüm magnezyum buharlaştığında  $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6 + \text{Si}$  fazları kalmaktadır ve izoplethin sol dikey eksenini oluşturmaktadır.

Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.3' de • olarak gösterilmiştir. Mg içeriğinin düşük değerlerinde faz sınır çizgilerini belirlemek mümkün olmamıştır.

Şekil 4.10a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 72,18 Mg içermektedir. Bu alaşım 744 K sıcaklıkta % 61,7 Mg bileşimi- ne kadar lineer ağırlık azalması ile Mg kaybetmektedir. 744 K sıcaklığında alaşım başlangıçta  $\text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$  üç faz bölgesinde bulunmaktadır. 744 K sıcaklıkta % 61,7 Mg bileşimine kadar 5.I reaksiyonuna göre Mg buharlaşmaktadır. % 72,18 - 61,7 bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 1$  bulunmuştur ( Şekil 4.10 b ). % 61,7 bileşiminde  $\text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Si}$  iki faz bölgesine erişilmektedir. Aynı sıcaklıkta % 60 Mg içeriğine kadar Mg buharlaşması devam etmektedir. Ancak buharlaşma hızında bir yavaşlama söz konusudur. Bu bileşim aralığında 5.V reaksiyonuna göre  $\text{CuMg}_2$  fazı Mg kaybederken  $\tau$  fazı oluşmaktadır. Bu üç faz bölgesinde  $a_{\text{Mg}} = 0,534$  bulunmuştur. Alaşımın içerdiği Mg bileşimi % 60' a ulaştığında tüm  $\text{CuMg}_2$  yok olmuş,  $\text{Mg}_2\text{Si} + \tau$  iki faz bölgesine erişilmiş ve Mg buharlaşması durma noktasına gelmiştir. Magnezyum buharlaşmasını yeniden

başlatmak için sıcaklık 888 K' e çıkarılmıştır. Alaşım 5.VI reaksiyonu gereği magnezyum kaybetmeye devam etmiş ve magnezyumun buharlaşma hızı sabit bir değerde kalarak % 6,75 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. Bu üç faz bölgesinde  $a_{Mg} = 0,012$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,009$  olarak hesaplanmıştır [68]. % 6,75 bileşimden itibaren buharlaşma hızı tedricen yavaşlamaktadır ve tüm Mg buharlaştığında buharlaşma durmaktadır. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.3 'de  $^{\circ}$  olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.11a'da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 71,17 Mg içermektedir. Bu alaşım 783 K sıcaklıkta % 61,75 Mg bileşimine kadar lineer bir ağırlık azalmasına uğramakta; dolayısıyla bu bileşim aralığında magnezyumun buharlaşma hızı sabit kalmaktadır. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$  olarak bulunmaktadır. % 61,75 Mg bileşiminden % 58,62 Mg bileşimine kadar buharlaşma hızında tedrici azalma görülmektedir ve magnezyum aktivitesi 1 den 0,018 değerine düşmektedir. Şekil 5.3' e göre buharlaşma sırasında S + Mg<sub>2</sub>Si + Mg , S + Mg<sub>2</sub>Si, S + Mg<sub>2</sub>Si + CuMg<sub>2</sub> ve CuMg<sub>2</sub> + Mg<sub>2</sub>Si +  $\tau$  faz bölgelerinden geçilmektedir. Faz sınır çizgileri birbirine çok yakın olduğundan faz sınırlarını görmek pek mümkün olmamaktadır. 783 K' de bu geçişleri belirlemek mümkün olmamıştır. % 58,62 Mg bileşiminden itibaren Mg<sub>2</sub>Si' dan magnezyum buharlaşmaya başladığı için ve silisyumun magnezyuma olan afinitesinin yüksekliğinden dolayı magnezyum buharlaşması aniden yavaşlamakta ve günlerce ( 11 gün ) sabit bir hızla buharlaşma devam etmektedir. % 46,05 Mg bileşimine gelindiğinde buharlaşmanın daha günlerce süreceği dikkate alınarak sıcaklık 919 K' e getirildiğinden buharlaşma hızı artmakta ancak sabit bir buharlaşma hızı elde edilmeye devam edilmektedir. Buharlaşma % 4,43 Mg bileşimine kadar aynı hızla devam etmektedir. Bu bileşim aralığında ve 919 K sıcaklıkta  $a_{Mg} = 0,032$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden hesaplanan  $a_{Mg} = 0,011$  olarak bulunmuştur [68]. % 4,43 Mg bileşiminden itibaren alaşım Mg kaybetmeye devam etmekte Mg tükendiğinde durmaktadır. Ağırlık- süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.3'de ■ olarak gösterilmiştir.

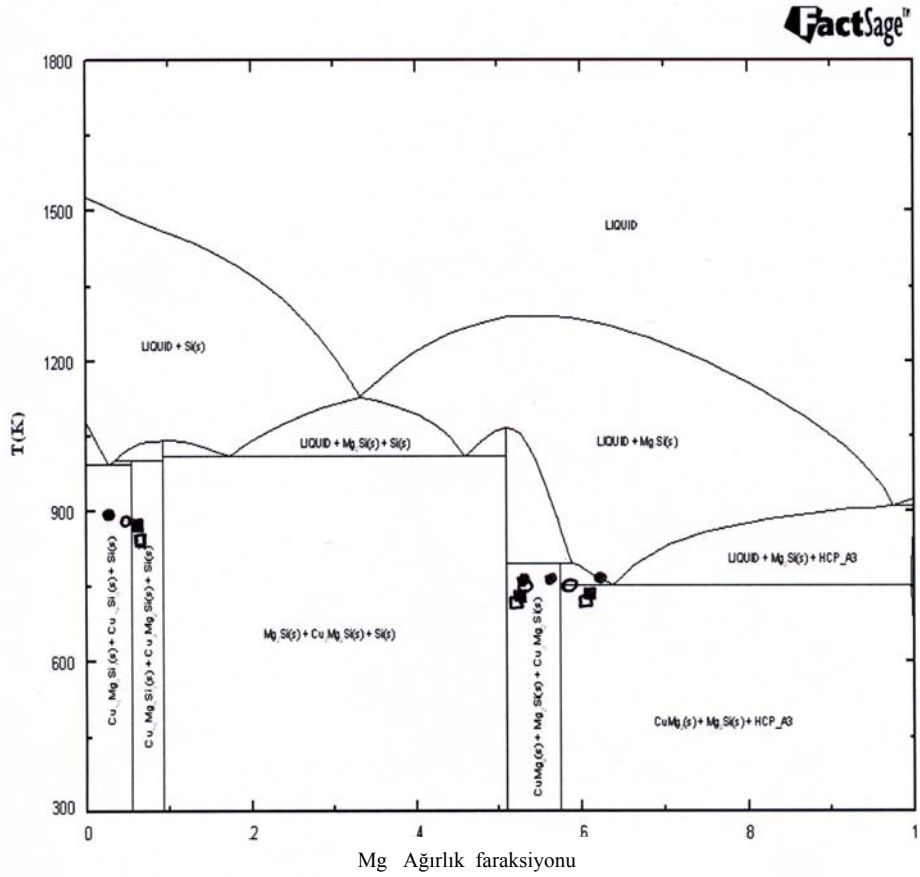


Şekil 4.9a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 70,28 Mg içermektedir. Deney sıcaklığı olarak seçilen 752 K' de Şekil 5.3' deki izoplet kesite göre  $\text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg} + \text{S}$  fazlar bulunmaktadır. Buharlaştırmanın başladığı ve durma durumuna geldiği % 57,97 Mg bileşimine kadar lineer bir buharlaşma elde edilememiştir. Bu durum sıcaklığın ötektik sıcaklıkta olmasından veya Knudsen hücresi içerisinde denge durumuna ulaşılmamış olmasından kaynaklanabilir. % 57,97 Mg bileşimine gelindiğinde buharlaşmama durma noktasına gelmiş; bu nedenle sıcaklık 874 K' e çıkartılmıştır. % 57,97 Mg bileşiminden itibaren % 5,67 Mg içeriğine kadar lineer bir ağırlık azalması saptanmıştır. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 0,012$  bulunmuştur ve 5.VI reaksiyonuna göre alaşım Mg kaybetmekte ve Si fazı oluşmaktadır. Termodinamik verilere göre  $a_{\text{Mg}} = 0,0084$  olarak hesaplanmıştır [68]. % 5,67 Mg bileşiminden sonra buharlaşma hızında tedrici azalma görülmüştür. Ağırlık-süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.3'de  $\square$  olarak gösterilmiştir.

### 5.3.2. $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 40 / 60$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımlarının Buharlaştırılması

$w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 40 / 60$  olan değişik bileşimdeki dört alaşıma ait Knudsen efüzyon deney sonuçları Şekil 4.13a, 4.14a, 4.15a ve 4.16a' da gösterilmiştir. Bu deneylerden elde edilen Mg aktivite değerleri ise Şekil 4.13b, 4.14b, 4.15b ve 4.16b' de gösterilmiştir. Üçlü alaşımlardan magnezyumun buharlaştırılması deneylerinde elde edilen ağırlık-süre diyagramlarından faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler  $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 40 / 60$  için çizilen izoplet diyagram üzerinde gösterilmiştir ( Şekil 5.4 ).

Şekil 4.16a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 79,9 Mg içermektedir. Alaşım % 62,42 Mg içeriğine kadar 756 K sıcaklıkta lineer bir ağırlık azalması göstermektedir ve dolayısıyla buharlaşma hızı sabit kalmaktadır. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 1$  olarak bulunmaktadır. 756 K sıcaklığı, 752 K olarak verilen ötektik sıcaklığın üzerindedir ve dolayısıyla alaşım  $\text{S} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$  üç faz bölgesindedir. % 62,42 Mg içeriğine kadar üç faz karışımı içerisindeki Mg buharlaşmaktadır. % 62,42 Mg bileşiminden % 56,5 Mg bileşimine kadar ağırlık azalması yavaşlamakta ancak lineerlik ve dolayısıyla sabit buharlaşma hızı oluşmaktadır. Şekil.5.4' e göre alaşım bu bileşim aralığında  $\text{S} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{CuMg}_2$  üç faz bölgesindedir. % 62,42 Mg içeriğinde



Şekil 5.4:  $w_{Cu} / w_{Si} = 40 / 60$  olan Cu - Mg - Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı (Noktalar deneysel bulguları göstermektedir)

ağırlık - süre diyagramında büküm noktası elde edilmesi başka bir reaksiyonun başlangıcını göstermektedir. % 62,42 Mg bileşiminden itibaren



reaksiyonu gereği Mg buharlaşırken  $CuMg_2$  ve  $Mg_2Si$  kristallenmektedir. % 56,5 Mg bileşimine kadar Mg buharlaşmaya devam etmekte ve tüm sıvı faz yok olduğunda  $CuMg_2 + Mg_2Si$  iki faz bölgesine ulaşılmaktadır. % 62,42 ile % 56,5 Mg bileşimi aralığında Mg aktivitesi sabit olup  $a_{Mg} = 0,767$ 'dir. % 56,5 Mg bileşiminde ağırlık-süre diyagramı tekrar bir büküm noktası göstermektedir. % 56,5 Mg bileşiminden itibaren

5.V reaksiyonuna göre  $\tau$  fazı oluşurken Mg buharlaşmaya devam etmektedir. Alaşım % 53,6 Mg bileşimine kadar sabit hızla buharlaşmakta ve % 53,6 Mg bileşimine erişildiğinde buharlaşma durma noktasına gelmektedir. % 56,5 - 53,6 Mg bileşimi aralığında Mg aktivitesi 0,506 olarak bulunmuştur. Tekrar buharlaşmayı başlatmak için alaşım 896 K sıcaklığa ısıtılmıştır. Alaşım % 3 Mg bileşimine erişinceye kadar 896 K sıcaklıkta Mg kaybetmeye devam etmekte ve bu bileşim aralığında buharlaşma hızı sabit kalmaktadır. 5.VI reaksiyonuna göre Mg buharlaşırken Si oluşmaktadır. 896 K sıcaklıkta % 53,6 - % 3,0 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0180$  bulunmuştur. Termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,096$  olarak hesaplanmıştır [68]. % 3' den itibaren buharlaşma hızı tedrici olarak düşmektedir. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.4' de ● şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 4.15a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 78,31 Mg içermektedir. Alaşım % 58,87 Mg bileşimine kadar 747 K sıcaklıkta lineer bir ağırlık azalması göstermektedir ve bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$ ' dir. % 58,87 Mg bileşiminden itibaren tedrici ağırlık azalması devam etmekte ve % 52,25 Mg bileşiminde ağırlık azalması durmaktadır. Mg buharlaşmasını tekrar başlatmak için sıcaklık 887 K' e çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta lineer ağırlık azalması devam etmekte ve % 5,0 Mg bileşimine kadar buharlaşma hızı sabit kalmaktadır. % 52,25 - 5,0 Mg bileşim aralığında  $\tau + Si + Mg_2Si$  üç faz bölgesinde bulunmakta ve 5.VI reaksiyonuna göre Mg buharlaşırken Si oluşmaktadır. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,012$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,009$  hesaplanmıştır [68]. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.4' de ° olarak gösterilmiştir. Deney başlangıcında uygulanan 747 K sıcaklık ötektik sıcaklığa ve dolayısıyla dört faz bölgesine çok yakındır ve bu nedenle sıcaklıktaki faz bölgelerini sınırlayan bileşimleri ve aktiviteleri diyagrama uygun olarak elde etmek mümkün olmamıştır.

Şekil 4.14a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 80,05 Mg içermektedir. Alaşım % 61,75 Mg bileşimine kadar 736 K sıcaklıkta lineer bir ağırlık azalması göstermektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$ ' dir. % 61,75 Mg bileşimine gelindiğinde Mg buharlaşma hızında belirgin bir yavaşlama görülmekte ve büküm

noktası elde edilmektedir. % 61,75 bileşiminden % 52,53 Mg bileşimine kadar ağırlık azalması lineerdir ve 5.Va reaksiyonuna göre  $\text{CuMg}_2$ ' nin bozunmasından oluşan Mg buharlaşmaktadır. % 52,53 Mg bileşimine gelindiğinde buharlaşma durma noktasına gelmektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 0,453$  'tür. % 52,53 Mg bileşiminde durma noktasına gelen Mg buharlaşmasını tekrar başlatmak için sıcaklık 875 K' e getirilmiştir. Bu sıcaklıkta lineer ağırlık azalması tekrar başlamış % 6,74 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. % 52,53 - 6,74 Mg bileşim aralığında  $\tau + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$  üç faz bölgesinde bulunmakta ve 5.VI reaksiyonuna göre Mg buharlaşmaktadır. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 0,0106$  bulunmuştur. Termodinamik verilerden  $a_{\text{Mg}} = 0,005$  hesaplanmıştır [68]. % 6,74 Mg bileşiminden itibaren alaşım magnezyum kaybetmeye devam etmektedir. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.4' de ■ şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 4.13a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 80,09 Mg içermektedir. Alaşım % 60,52 Mg bileşimine kadar 727 K sıcaklıkta lineer bir ağırlık azalması göstermektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 1$  ' dir. % 60,52 Mg bileşiminden itibaren Mg' un buharlaşma hızı belirgin bir şekilde yavaşlamaktadır. % 60,52 Mg bileşiminden % 51,92 Mg bileşimine kadar ağırlık azalması lineerdir ve bu bileşim aralığında 5.Va reaksiyonuna göre magnezyum buharlaşmaktadır. % 51,92 Mg bileşimine gelindiğinde buharlaşma hızı durma noktasına gelmektedir. % 60,52 - 51,92 Mg bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 0,432$  ' dir. % 51,92 Mg bileşiminde durma noktasına gelen Mg buharlaşmasını tekrar başlatmak için sıcaklık 856 K' e getirilmiştir. 856 K sıcaklıkta lineer ağırlık azalması tekrar başlamış ve % 6,61 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. % 51,92- 6,61 Mg bileşim aralığında  $\tau + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$  üç faz bölgesinde bulunmakta ve 5.VI reaksiyonuna göre Mg buharlaşmaktadır. Bu bileşim aralığında  $a_{\text{Mg}} = 0,036$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden  $a_{\text{Mg}} = 0,0075$  hesaplanmıştır [68]. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.4' de □ şeklinde gösterilmiştir.

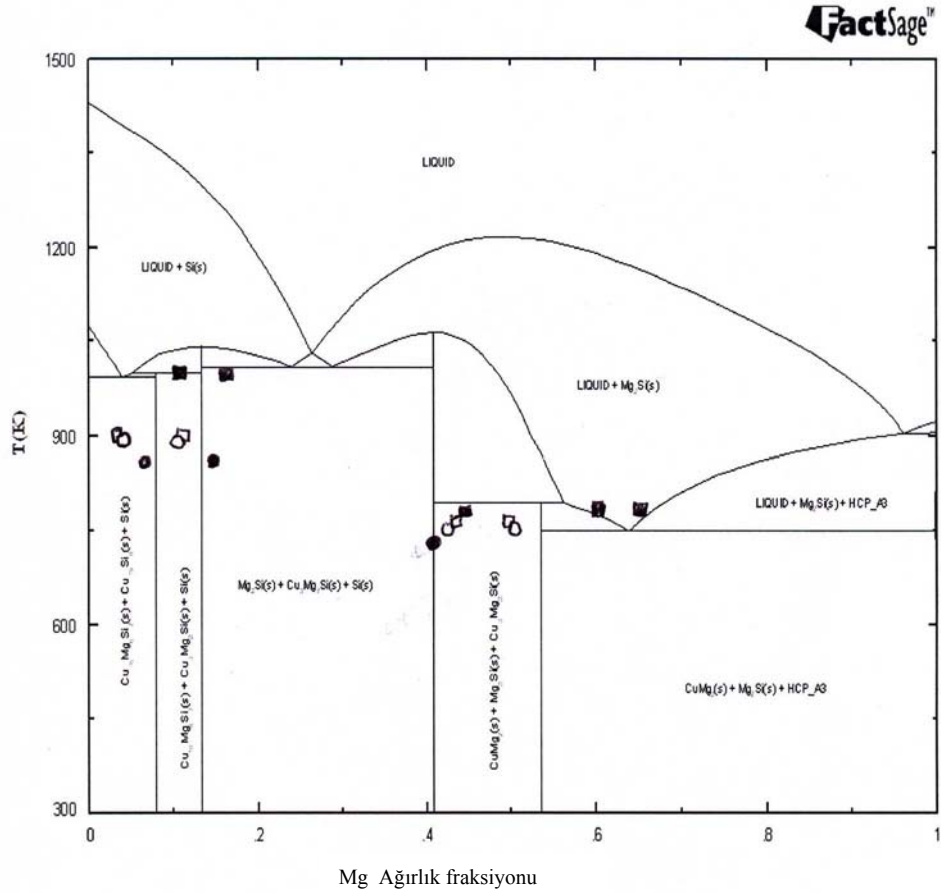
### 5.3.3. $w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 60 / 40$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımının Buharlaştırılması

$w_{\text{Cu}} / w_{\text{Si}} = 60 / 40$  olan değişik bileşimdeki dört alaşıma ait Knudsen efüzyon deney sonuçları Şekil 4.17a, 4.18a, 4.19a ve 4.20a' da gösterilmiştir. Bu deneylerden elde edilen Mg aktivite değerleri ise Şekil 4.17b, 4.18b, 4.19b ve 4.20b'de gösterilmiştir.

Üçlü alaşımlardan magnezyumun buharlaştırılması deneylerinde elde edilen ağırlık-süre diyagramlarından faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  için çizilen izoplet kesit diyagramı üzerinde gösterilmiştir ( Şekil 5.5 ).

Şekil 4.17a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 51,67 Mg içermektedir. Seçilen ilk buharlaştırma sıcaklığında ( 723 K ) düşük Mg buhar basıncı nedeniyle Knudsen hücresi içinde denge koşulları oluşmadığı için lineer bir ağırlık azalması görülememiştir. Ağırlık - süre diyagramı % 41,1 Mg bileşiminde buharlaşmanın durma noktasına geldiğini göstermektedir. 723 K' de faz sınır çizgisi belirlenirken sağlıklı aktivite değeri belirlenememiştir. Bu nedenle de aktivite diyagramında % 41,1 Mg bileşimine kadar aktivite değeri verilmemiştir. Ağırlık-süre diyagramında ağırlık azalması elde edebilmek için sıcaklık 863 K' e yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta lineer ağırlık azalması elde etmek mümkün olmuştur. Lineer ağırlık azalması % 15,54 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. % 41,10-15,54 Mg bileşimi aralığında 5.VI reaksiyonuna göre  $Mg_2Si$  bozunarak Mg buharı oluşturmaktadır. Deneysel olarak bulunan  $a_{Mg} = 0,0067$ ' dir. Termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,0079$  hesaplanmıştır [68]. % 15,54 Mg bileşiminden itibaren % 7,47 Mg bileşimine kadar Mg ağırlığındaki azalma biraz yavaşlayarak devam etmiş ve durma noktasına gelmiştir. % 15,54 - 7,47 Mg bileşim aralığında deneysel olarak  $a_{Mg} = 0,0039$  bulunmuştur. % 7,47 Mg bileşiminden itibaren sıcaklık 970 K' e yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta da lineer bir ağırlık azalması saptanmıştır. % 7,47 Mg bileşiminden itibaren deneysel olarak  $a_{Mg} = 0,0004$  bulunmuştur. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.5'de • olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.18a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 67,11 Mg içermektedir. 746 K sıcaklıkta alaşım lineer bir ağırlık azalması göstermekte ve % 50,67 Mg bileşimine kadar devam etmektedir. % 67,11-50,67 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$  olarak bulunmuştur. Bu bileşim aralığında 5.I reaksiyonuna göre Mg buharlaşmaktadır. % 50,67 Mg bileşiminden itibaren ağırlık azalmasında yavaşlama görülmekte ve lineer bir ağırlık azalması ile % 42,72 Mg bileşimine kadar devam etmektedir. % 42,72 Mg bileşimine erişildiğinde ağırlık azalması durma noktasına



Şekil 5.5:  $w_{Cu} / w_{Si} = 60 / 40$  olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplet kesit diyagramı (Noktalar deneysel bulguları göstermektedir.)

gelmektedir. Bu bileşim aralığında 5.V reaksiyonuna göre  $CuMg_2$  'den bozunarak Mg oluşmaktadır. % 50,67- 42,72 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,477$  bulunmuştur. Alaşımında arta kalan Mg'ü buharlaştırmak için sıcaklık 894 K'e yükseltilmiştir. Ağırlık azalmasının lineer bir şekilde devam ettiği görülmektedir. Lineer ağırlık azalması % 11,21 Mg' a kadar devam etmiştir. % 42,72 - 11,21 Mg bileşim aralığında deneysel olarak  $a_{Mg} = 0,0181$  bulunmuştur. Bu bileşim aralığında  $Mg_2Si$ 'den 5.VI reaksiyona göre magnezyum buharlaşmaktadır. Bu bileşim aralığı için  $a_{Mg} = 0,0095$  hesaplanmıştır. % 11, 21- 4,00 Mg bileşim aralığında ağırlık azalması yavaşlamakta ancak lineer bir azalış göstermektedir. Bu bileşim aralığında deneysel olarak  $a_{Mg} = 0,0084$  bulunmuştur. % 4 Mg bileşiminden itibaren çok yavaş bir şekilde ağırlık azalması devam etmektedir.

Ağırlık-süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini belirlenen noktalar ° şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 4.19a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 73,45 Mg içermektedir. Alaşım 776 K sıcaklıkta % 64,58 Mg içeriğine kadar lineer ağırlık azalması göstermektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$ ' dir ve  $Mg_2Si + S + Mg$  üç faz bölgesinde bulunulduğundan magnezyum buharlaşmaktadır. % 64,58 - 61,08 Mg aralığında az da olsa ağırlık azalmasında bir miktar düşme görülmektedir. Bu bileşim aralığında S fazdan magnezyum buharlaşmaktadır ve aktivite kademeli bir düşüş göstermektedir. % 61,08 - 44,43 Mg aralığında alaşımdan Mg buharlaşması tekrar lineer bir şekilde azalarak devam etmektedir. Bu bileşim aralığında 5.IX reaksiyonuna göre S fazdan Mg buharlaşırken  $CuMg_2$  ve  $Mg_2Si$  kristallenmektedir. Deneysel olarak  $a_{Mg} = 0,918$  olarak bulunmuştur. % 44,43 Mg içeriğine gelindiğinde buharlaşma durma noktasına gelmektedir. % 44,43 Mg içeriğinde buharlaşma durma noktasına geldiği için buharlaşmayı tekrar başlatmak için sıcaklık 993 K' e arttırılmıştır. Bu sıcaklıkta tekrar lineer bir ağırlık azalması başlamış ve bu gidiş % 16,93 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. Bu bileşim aralığında muhtemelen  $\tau + Si + Mg_2Si$  fazındaki  $Mg_2Si$  5.VI reaksiyonuna göre bozularak Mg vermekte ve oluşan Mg buharlaşmaktadır. % 44,43-16,93 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,032$  olarak bulunmuştur. Termodinamik verilerden hesaplanan  $a_{Mg} = 0.0161$  hesaplanmıştır [68]. % 11,07 bileşimine kadar Mg buharlaşmaya tedrici olarak devam etmektedir. % 11,07 Mg içeriğinden sonra yavaşça olsa lineer bir ağırlık azalması gözlenmektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,001$  olarak saptanmıştır. Ağırlık-süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen noktalar Şekil 5.5'de ■ şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 4.20a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 70,5 Mg içermektedir. Alaşım % 49,76 Mg içeriğine kadar lineer ağırlık azalması göstermekte ve  $a_{Mg} = 1$  bulunmaktadır. Alaşım S +  $Mg_2Si$  + Mg bölgesindeki gibi davranış göstermiştir. Alaşım 760 K sıcaklıkta % 49,76 Mg bileşimine eriştiğinde ağırlık-süre diyagramı bir büküm noktası içermektedir. Bu bileşimden itibaren alaşım Mg kaybetmeye devam etmekte, ağırlık azalması yeniden lineer bir ağırlık azalması göstermektedir ve % 43,93 Mg bileşiminde ağırlık azalması durma noktasına

gelmektedir. % 49,76 - 43,93 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,463$  olarak bulunmuştur. Bu bileşim aralığında alaşım  $CuMg_2 + \tau + Mg_2Si$  bölgesinde bulunmaktadır. % 43,93 Mg bileşiminde ağırlık azalması durma noktasına geldiğinde sıcaklık 895 K' e çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta tekrar ağırlık azalması başlamıştır ve % 11,5 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0187$  olarak hesaplanmıştır. Termodinamik verilerden  $a_{Mg} = 0,0064$  hesaplanmıştır [68]. % 11,50 Mg bileşiminden itibaren % 3,95 Mg bileşimine kadar ağırlık azalmasında tedrici bir azalma görülmüştür. Ağırlık-süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen noktalar Şekil 5.3'de □ şeklinde gösterilmiştir.

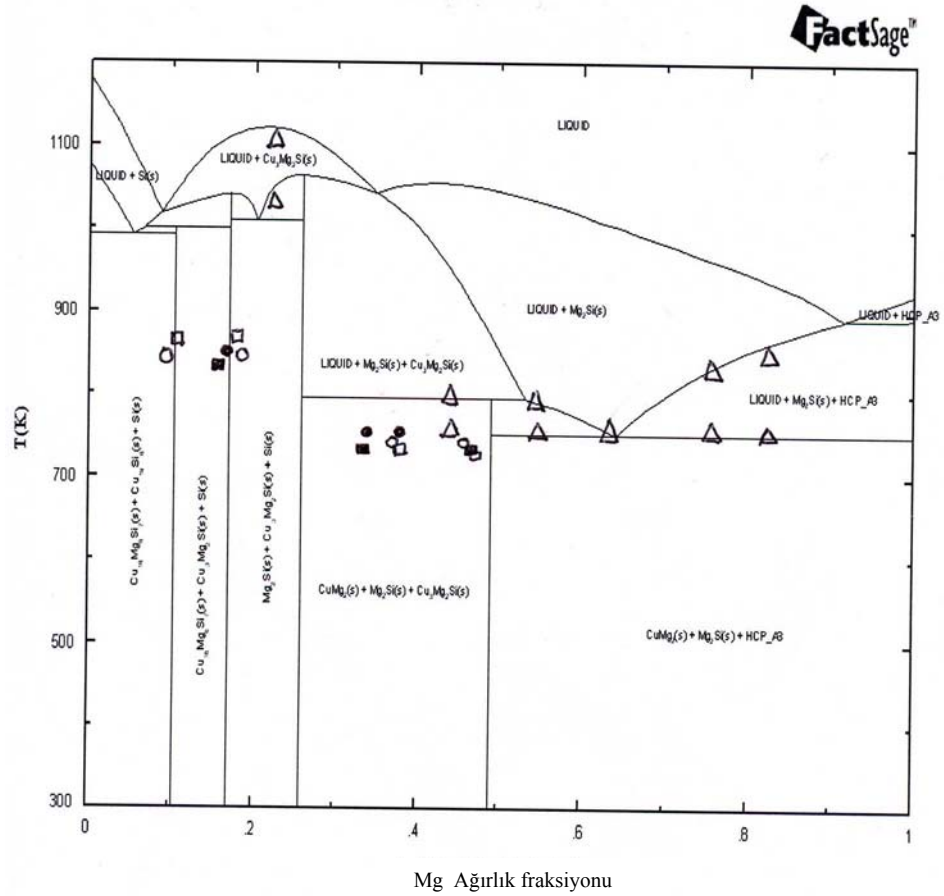
#### 5.3.4. $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ Olan Cu-Mg-Si Üçlü Alaşımların Buharlaştırılması

$w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan değişik bileşimdeki 4 alaşıma ait Knudsen efüzyon deney sonuçları Şekil 4.21a, 4.22a, 4.23a ve 4.24a' da gösterilmiştir. Bu deneylerden elde edilen Mg aktivite değerleri ise Şekil 4.21b, 4.22b, 4.23b ve 4.24b' de gösterilmiştir. Üçlü alaşımlardan Mg buharlaştırılması deneylerinde ağırlık-süre diyagramlarından faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  için çizilen izoplet kesit diyagramı üzerinde gösterilmiştir ( Şekil 5.6).

Şekil 4.21a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 77,65 Mg içermektedir. 752 K olarak belirlenen ilk sıcaklıkta ağırlık azalması % 37,75 Mg bileşimine kadar lineer bir gidiş göstermektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 1$  olarak bulunmuştur. % 37,75 Mg bileşiminden % 33,67 Mg bileşimine kadar ağırlık azalması kademeli olarak azalmakta ve % 33,67 Mg bileşiminde durma durumuna gelmektedir. Sıcaklık 852 K' e yükseltildiğinde tekrar buharlaşma başlamakta ve % 17,43 Mg bileşimine kadar lineer bir ağırlık azalması göstermektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0165$  olarak bulunmaktadır % 17,43 Mg bileşiminden sonra ise ağırlık azalması tedrici olarak tüm Mg buharlaşmaya kadar devam etmektedir. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.6' da ● şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 22a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 78,38 Mg içermektedir. 741 K sıcaklıkta ağırlık azalması lineer bir şekilde ilerlemekte ve % 45,87 Mg bileşimine kadar devam etmektedir. % 45,87 Mg bileşimine kadar deneysel olarak





Şekil 5.6 :  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan Cu-Mg-Si üçlü alaşım sistemine ait izoplek kesit diyagramı (Noktalar deneysel bulguları göstermektedir)

$a_{Mg} = 1$  bulunmuştur. Bu bileşim aralığında denge diyagramına göre  $Mg_2Cu + Mg_2Si + Mg$  üçlü faz karışımı içinde bulunan Mg buharlaşmaktadır. % 45,87 Mg bileşiminden itibaren ağırlık azalması yavaşlamakta ve ağırlık-süre diyagramı büküm noktası içermektedir. % 45,87 Mg içeriğinden itibaren % 36,89 Mg içeriğine kadar ağırlık azalması lineer bir şekilde ilerlemektedir. % 45,87 - 36,89 Mg bileşimi aralığında  $a_{Mg} = 0,32$  bulunmuştur. % 36,89 Mg içeriğine ulaşıldığında ağırlık azalması durma noktasına gelmektedir. Bu nedenle sıcaklık 841 K' e yükseltılarak tekrar buharlaşma başlatılmıştır. Lineer ağırlık azalması % 18,53 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. % 36,89 - 18,53 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0127$  bulunmuştur. % 18,53 Mg

bileşiminden itibaren % 8,88 Mg bileşimine kadar ağırlık azalması kademeli bir şekilde azalmıştır. % 8,88 Mg bileşiminden itibaren de Mg buharlaşmaya çok yavaş bir şekilde devam etmiştir. Ağırlık-süre diyagramından elde edilen faz sınır çizgilerini belirleyen bileşimler Şekil 5.6'da o şeklinde gösterilmiştir.

Şekil 4.23a' da ağırlık - süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 77,82 Mg içermektedir. 731 K sıcaklıkta ağırlık azalması % 46,65 Mg içeriğine kadar lineer bir şekilde ve faz karışımı içerisinde bulunan Mg buharlaştığı için  $a_{Mg} = 1$  olarak bulunmuştur. % 46,65 Mg bileşimine gelindiğinde ağırlık - süre diyagramı bir büküm noktası içermektedir ve bu bileşimden sonra ağırlık azalması yavaşlamakta ancak lineer düşüşünü sürdürmektedir. Bu düşüş % 34,15 Mg bileşimine kadar devam etmektedir. % 46,65 - 34,15 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,492$  olarak bulunmuştur. % 34,15 Mg bileşimine erişildiğinde ağırlık azalması durma noktasına gelmektedir. Buharlaşmayı arttırmak için sıcaklık 831 K' e yükseltilerek tekrar buharlaşma başlatılmıştır. % 15,72 Mg bileşimine kadar lineer ağırlık azalması belirlenmiş ve bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0167$  bulunmuştur. % 15,72 Mg bileşiminden itibaren buharlaşma çok yavaş olarak devam etmiştir. Ağırlık - süre diyagramlarından elde edilen faz sınır çizgilerini gösteren bileşimler Şekil 5.6'da ■ olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.24a' da ağırlık-süre diyagramı verilen alaşım başlangıçta % 79,01 Mg içermektedir. 727 K sıcaklıkta % 46,92 Mg bileşimine kadar lineer ağırlık azalması belirlenmiştir ve  $a_{Mg} = 1$ ' dir. % 46,92 Mg bileşiminde ağırlık - süre diyagramı bir büküm noktası içermekte ve bu bileşimden itibaren ağırlık azalması daha yavaş lineer azalma göstermektedir. % 38,61 Mg bileşimine erişildiğinde Mg buharlaşması durma noktasına gelmektedir. Bu bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,477$  bulunmuştur. Buharlaşmayı tekrar başlatmak için sıcaklık 862 K'e yükseltilmiştir. Lineer ağırlık azalması % 18,11 Mg bileşimine kadar devam etmiştir. % 38,61 - 18,11 Mg bileşim aralığında  $a_{Mg} = 0,0165$  bulunmuştur. % 18,11 Mg bileşiminden itibaren ağırlık azalması kademeli bir şekilde azalmaya devam etmiştir ve % 10,88 Mg bileşiminden itibaren iyice yavaşlamıştır.

#### 5.4. $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ OLAN ÜÇLÜ Cu-Mg-Si ALAŞIMLARININ X-IŞINI DİFRAKSİYON ANALİZLERİ

Değişik bileşimlerde magnezyum içeren ve  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan üçlü Cu-Mg-Si alaşımlarının X-ışını difraksiyon diyagramları Şekil 4.31-4.36'da gösterilmiştir. % 82,75 , 75,82 , 63,55 ve 55,01 Mg içeren Cu-Mg-Si üçlü alaşımları oda sıcaklığında Tatjana'nın çizdiği izoplet kesit diyagramında ( Şekil 5.6 )  $CuMg_2 + Mg_2Si + Mg$  üç faz bölgesinde bulunmaktadır. X-ışını difraksiyon diyagramları incelendiğinde birinci, ikinci ve üçüncü alaşımın Mg ( PDF-04 0770 ) ,  $Mg_2Si$  ( PDF 35 0773 ) ve  $CuMg_2$  ( PDF 13 0504 ) fazlarını içerdikleri görülmektedir ( Şekil 4.31- 4.33 ). Alaşımdaki magnezyum içeriği azaldıkça magnezyuma ait piklerin şiddetinde azalma ;  $CuMg_2$  ve  $Mg_2Si$  fazlarına ait piklerin şiddetinde artış gözlenmektedir. Şekil 5.6'da çizilen izoplet diyagramına göre magnezyum miktarı azaldıkça  $CuMg_2$  ve  $Mg_2Si$ 'den oluşan iki faz bölgesine yaklaşılmakta olduğundan piklerin şiddetindeki bu değişim beklenen bir sonuçtur. % 55,01 Mg içeren üçlü alaşımın X-ışını difraksiyon diyagramı (Şekil 4.32), Şekil 5.6'da gösterilen diyagrama göre içermemesi gereken  $Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  ( PDF 44 1190 ) fazını da ek olarak içermektedir. % 44,80 Mg içeren Cu-Mg-Si alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( Şekil 4.35 )  $Mg_2Si$ ,  $CuMg_2$  ve  $Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  fazlarını içermektedir.  $\tau$  fazı (  $Cu_3Mg_2Si$  ) yerine buna çok yakın bir bileşime sahip  $Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  fazının oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.6'daki içerik kesit diyagramına göre alaşım  $CuMg_2 + Mg_2Si + \tau$  fazlarından oluşmalıdır. % 22,42 Mg içeren Cu-Mg-Si üçlü alaşımının X-ışını difraksiyon diyagramı ( Şekil 4.36 )  $CuMg_2$  ,  $Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  ,  $Mg_2Si$  fazlarını içerdikleri görülmektedir. Silisyum'a ait maksimum pik ( PDF 7 1402 ) ise çok zayıf şiddette görülebilmektedir. Bu alaşımda da  $\tau$  fazı oluşmazken buna çok yakın bileşimde  $Cu_{1,44}MgSi_{0,56}$  fazı oluşmaktadır.

#### 5.5. $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$ OLAN ÜÇLÜ Cu-Mg-Si ALAŞIMLARININ DTA ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Değişik bileşimlerde magnezyum içeren ve  $w_{Cu} / w_{Si} = 80 / 20$  olan üçlü Cu-Mg-Si alaşımlarının DTA diyagramları Şekil 4.25-4.30'da gösterilmiştir.

% 82,75 Mg içeren üçlü Cu-Mg-Si alaşımının DTA diyagramında ( Şekil 4.25 ) 752 K sıcaklıkta endotermik pikin oluşmaya başladığı görülmektedir. 752 K sıcaklıkta



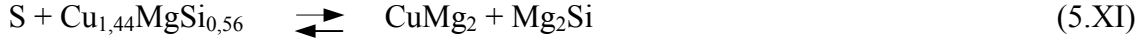
üçlü ötektik reaksiyonu sağdan sola doğru gerçekleştiği için sıvı faz oluşmakta ve bu reaksiyon sırasındaki endotermik olay nedeniyle pik elde edilmektedir. 752 K sabit sıcaklıkta ötektik reaksiyonun tersi oluşurken DTA lineer artış hızı uygulanarak gerçekleştirildiğinden fırın sıcaklığı artmaya devam etmektedir. Ötektik sıcaklığın üzerinde Şekil 5.6'a göre  $S + Mg_2Si + Mg$  üç faz bölgesine girilmektedir. 752 K sıcaklıkta sıvı faz oluşumu söz konusu olduğundan bu değişimi DTA ile belirlemek mümkün olmaktadır. Sıcaklığın artması ile  $S + Mg_2Si + Mg$  üç faz bölgesinden  $S + Mg_2Si$  iki faz bölgesine geçiş belli bir sıcaklıkta oluşmaktadır. Bu sıcaklığı ( 843 K ) da DTA diyagramından belirlemek mümkün olmuştur. Ancak DTA diyagramından  $S + Mg_2Si$  ile S faz bölgeleri arasındaki sınır çizgisini belirlemek mümkün olmamıştır. DTA diyagramında elde edilen faz sınır sıcaklıklarını belirleyen noktalar Şekil 5.6' da  $\Delta$  şeklinde gösterilmiştir.

% 75,82 Mg içeren üçlü Cu-Mg-Si alaşımının DTA diyagramı bir önceki alaşım ile benzer davranış göstermektedir. Ötektik sıcaklık olarak yine 752 K ve  $S + Mg_2Si + Mg$  ile  $S + Mg_2Si$  bölgelerini sınırlayan sıcaklık olarak 825 K belirlenmiştir.

% 63,55 Mg içeren üçlü Cu Mg Si alaşımının DTA diyagramından  $CuMg_2 + Mg_2Si + Mg$  ile  $S + Mg_2Si$  faz bölgeleri arasındaki sınır sıcaklığı (ötektik sıcaklık) 752 K olarak belirlemek mümkün olmuştur. % 63,55 Mg bileşimi ötektik bileşimine yakın bir değerdir. ( Şekil 5.5 )  $S + Mg_2Si$  ile S fazları arasındaki sınır sıcaklığını ise belirlemek mümkün olmamıştır.

% 55,01 Mg içeren üçlü Cu-Mg-Si alaşımının DTA diyagramında  $CuMg_2 + Mg_2Si + Mg$  ile  $CuMg_2 + Mg_2Si + S$  faz bölgeleri arasındaki ötektik sıcaklık ( 752 K ) belirlenmiştir. Ayrıca  $CuMg_2 + Mg_2Si + S$  ile  $S + Mg_2Si$  faz bölgeleri arasındaki sınır sıcaklığını ( 792 K ) belirlemek de mümkün olmuştur.

% 44.30 Mg içeren üçlü Cu-Mg-Si alaşımı izoplet kesit diyagramına göre beklenmeyen ötektik sıcaklıkta endotermik pik ile



peritektik reaksiyonunun tersi yönünde olduğu sıcaklığı ( 795 K ) vermiştir. Daha üst sıcaklıklarda oluşabilecek faz sınır sıcaklıklarını belirlemek mümkün olmamıştır.

% 22,42 Mg içeren üçlü Cu-Mg-Si alaşımının DTA diyagramında 5 XII şeklinde yazılan ötektik reaksiyonun sıcaklığını ( 1030 K ) belirlemek mümkün olmuştur.



DTA sırasında 1030 K sıcaklıkta ötektik reaksiyon sağdan sola doğru gerçekleşmekte ve S faz oluşmaktadır. Bu olay kendini endotermik pik olarak ortaya koymaktadır. Aynı DTA diyagramından  $S + \text{Cu}_{1,44}\text{MgSi}_{0,56}$  iki faz bölgesinden S tek faz bölgesine geçiş sıcaklığı ( 1092 K ) da belirlenmiştir.

Sonuç olarak :

\* Knudsen efüzyon yöntemini uygulayarak saf magnezyumun buharlaşma entalpisini belirlemek mümkün olmuştur. Elde edilen buharlaşma entalpisini, literatür verileri ile iyi bir uyum göstermiştir.

\* Cu-Mg ve Si-Mg ikili alaşımları ile gerçekleştirilen Knudsen efüzyon denemeleri, faz bölgelerini sınırlayan bileşimlerin ve Mg aktivitelerinin belirlenmesinde literatür verileri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. İkili alaşımlarda Knudsen efüzyon denemeleri sırasında ya ortamda magnezyum fazı olarak bulunan fazdan magnezyum buharlaşmakta veya intermetalik bileşiklerin bozunma reaksiyonları sonucu oluşan magnezyum buharlaşmaktadır. Alaşım magnezyum bakımından fakirleştikçe oluşabilecek intermetalik fazlar bu bozunma reaksiyonlarının ürünleridir. Denge diyagramlarında bakır veya silisyum tarafına yaklaştıkça oluşan intermetalik fazların magnezyuma karşı olan ilgileri artmaktadır ve bozunmaları için daha yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir. Knudsen hücresi içinde bozunma reaksiyonları

denge durumunda olmalıdır. Örneğin  $\text{CuMg}_2$ ' den  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  oluştuğunda,  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ya gözenekli yapıda olup magnezyum buharlarının geçişine engel oluşturmamalı veya  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  içinden Mg' un katı hal geçişi yeterince hızlı olmalıdır.

\* Cu-Mg-Si üçlü alaşımları ile gerçekleştirilen Knudsen efüzyon denemeleri sırasında alaşım sürekli magnezyum kaybetmektedir. İzoplet diyagramlara göre magnezyumun azalması sırasında alaşım değişik faz bölgelerinden geçmektedir. Magnezyumun buharlaşması sırasında oluşan reaksiyonların bazıları sadece buharlaşma 5.I; bazıları bozunma (5.Va,5.VI ve 5.VIII) ve bazıları da difüzyona dayalı reaksiyonlardır (5.V ve 5.VII).  $\tau$  ve  $\sigma$  fazları 5.V ve 5.VII ile gösterilen difüzyona dayalı reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Knudsen hücresi içinde magnezyumun denge buhar basıncı oluşabilmesi için difüzyona dayalı reaksiyonlar magnezyumun buharlaşma hızına göre daha hızlı gelişmek zorundadırlar. Denge koşulları sağlanırsa Knudsen efüzyon yöntemi sağlıklı sonuçlar vermektedir.  $\tau$  fazı 5.Vb reaksiyonuna göre oluşmaktadır. 5.Vb reaksiyonu yavaş gerçekleştiği takdirde  $\tau$  fazı oluşmamaktadır; bunun yerine 5.II ile gösterilen reaksiyona göre  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  fazının oluşma olasılığı artmaktadır.  $\tau$  fazı oluşmadığı için  $\sigma$  fazının da oluşmaması söz konusu olduğundan izoplet kesit diyagramı farklı faz bölgeleri içeren bir şekle dönüşebilmektedir. İzoplet diyagrama göre olmaması gereken  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ve Cu fazlarını içerir duruma gelebilmektedir.

\* Cu-Mg-Si üçlü alaşım sisteminde Cu köşesine yakın bölgede üçlü intermetalik bileşiklerin oluşması nedeniyle faz diyagramının netlik kazanması bakımından bu bölgedeki araştırmaların devam etmesi gerekmektedir. Düşük magnezyum bileşimlerinde olduğu iddia edilen üçlü intermetalik bileşiklerin tipinin ve sayısının belirlenmesi çalışmaları sürdürülmelidir. Literatürde  $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$  ( $\tau$ ),  $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$  ( $\sigma$ ),  $\text{MgCu}_{2,49}\text{Si}_{0,51}$ ,  $\text{MgCu}_{1,92}\text{Si}_{0,48}$ ,  $\text{MgCu}_{1,44}\text{Si}_{0,56}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cu}_4\text{Si}$  ve  $\text{Mg}_{28,4}\text{Cu}_{57,9}\text{Si}_{13,7}$  şeklinde üçlü intermetalik bileşiklerden söz edilmektedir [ 57 – 65 ]. Bu çalışmada, X-ışını difraksiyon analizi ile  $\text{MgCu}_{1,44}\text{Si}_{0,56}$  bileşiğinin oluştuğu görülmüştür.

\* Magnezyum bileşimi düşük olan üçlü Cu-Mg-Si alaşımlarının hazırlanması sırasında düşük magnezyum aktivitelerinden dolayı kapalı kaplarda daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak alaşım hazırlama yararlı sonuçlar verecektir. Düşük magnezyum içerikli

bölgelerde oluşan fazları net olarak belirlemek için Knudsen efüzyon denemeleri düşük magnezyum içerikli alaşımlarla başlatılarak da denenmelidir.

\* Fırının soğuk bölgelerinde Knudsen hücresini mikroelektronik mikroteraziye asılı tutan tel askı üzerinde magnezyum birikintileri olmaktadır ve faz bölgelerini sınırlayan çizgileri belirleyen bileşimin hesaplanması sırasında bir miktar hataya neden olmaktadır. Askı teli çok ince seçilerek yüzeyi küçültülmüş ve  $2 - 3 \cdot 10^{-9}$  kg civarında birikinti belirlenmiştir. İlerki dönemlerde planlanan çalışmalarda bu hatayı minimize edecek deney düzenekleri oluşturulması planlanmaktadır.

\* X-ışınları difraksiyon diyagramları oluşan fazların tipinin; DTA analizleri ise faz bölgelerini sınırlayan çizgilerin bileşimlerinin belirlenmesinde önemli bulgular elde edilmesini sağlamıştır.

\* Knudsen efüzyon yöntemi, X-ışınları difraksiyon ve DTA analiz sonuçlarının birleştirilmesi denge diyagramının oluşturulmasında önemli yararlar sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

1. POLMEAR, I.J., 1995, *The Light Alloys*, Printed and Bound in Great Britain by St. Edmundsbury Press Ltd., ISBN 0-340-56830-5
2. GASKEL, R.D., 1973, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Scripta Publ. Comp., ISBN 07-022945-7
3. LUPIS, C.H.P., 1983, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North-Holland, ISBN 0-444-00779-2
4. DEHOFF, R.T., 1993, *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, ISBN 0-07-016313-8
5. CLAUSING, G.P., 1932, *Annalen der Physik*, 12, 976
6. BELTON, G.R., FRUEHAN, R.J., 1967, The Determination of Activities by Mass Spectrometry, I. The Liquid Metallic System Iron-Nickel and Iron-Cobalt, *J.Phys. Chem.*, 71, 1403
7. SPEISER, R., JOHNSTON, H.L., 1950, Methods of Determining Vapor Pressure of Metals, *Transaction of the A.S.M.*, 42, 283-307
8. MOTZFELD, K., 1955, The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by Effusion Method, *Journal of Physical Chemistry*, 59, 139-141
9. ROSENBLATT, G.M., 1963, Interpretation of Knudsen Vapor Pressure Measurements on Porous Solids, *J. of the Electrochemical Society*, 110 (6), 563-569
10. WARD, J.W., MULFORD, R.N.R., KAHN, M., 1967, Study of Some of the Parameters Affecting Knudsen Effusion. I. Experimental Tests of the Validity of the Cosine Law as a Function of Cell and Sample Geometrics and Materials, *The J. of Chem. Physics*, 47 (5), 1710-1717
11. WARD, J.W., MULFORD, R.N.R., BIVINS, R.L., 1967, Study of Some of the Parameters Affecting Knudsen Effusion . II. A Monte Carlo Computer Analysis of Parameters Deduced from Experiment, *The J. of Chem. Physics*, 47 (5) 1718-1723
12. WARD, J.W., 1967, Study of Some of the Parameters Affecting Knudsen Effusion . III. The Vapor Pressure of Gold, *The J. of Chem. Phys.*, 47 (10), 4030-4034
13. WARD, J.W., 1968, Study of Some of the Parameters Affecting Knudsen Effusion. V. Free-Path Considerations in Small Knudsen Cells, *The J. of Chem. Phys.*, 49 (11) , 5129-5132.



14. WARD, J., W., FRASER, V.,M., 1968, Some of the Parameters Affecting Knudsen Effusion. IV. Monte-Carlo Calculations of Effusion Probabilities and Flux Gradients for Knudsen Cells, *The Journal of Chem. Phys.*, 49 (9) , 3743-3750.
15. GOKSEN, N.A., 1967, High Temperature Technology, International Union of Pure and Applied Chemistry, Proceeding of the Third International Symposium on High Temperature Technology, 611-626
16. COUGHANOWR, C.A., ANSARA, I., LUOMA R., HAMALAINEN, M., LUKAS, H.L., 1991, Assesment of the Cu-Mg System, *Z. Metallkunde*, 82, 574-580
17. URAZOVA, G.G., 1907, *Zh. Russ. Fiz.-Khim.Obschestva*, 39, 1556- 1581
18. JONES, W.R.D., 1931, *J. Inst. Met.*, 46, 395-419
19. SAHMEN, R., 1908, *Z. Anorg. Chem.*, 57, 1-33
20. BAGNOUD, P.D., FESCHOTTE, P., 1978, The Binary Systems Mg-Cu and Mg-Ni, Especially the Non-Stoichiometry of the MgCu<sub>2</sub> and MgNi<sub>2</sub> Laves Phases., *Z. Metallkunde*, 69, 114-120
21. ROGELBERG, I.L., 1957, Tr. Gos. Nauchn. Issled. Proektn. Inst. Obrab., *Tsvetn. Met.*, 16,82-89
22. YUE, A.S., 1961, *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, G.R. St. Pierre (ed.), Metall.Soc. Conf., Interscience Publishers, Inc., N.Y., 7, 613-615
23. STEPANOV, N.I., KORNILOV, I.I., 1935, *Izv. Inst. Fiz. Khim. Analiza* 7, 89-98
24. HANSEN, M., 1927, *J. Inst. Met.*, 37, 93-100
25. JENKIN, J.W., 1927, *J. Inst. Met.*, 37, 100-101
26. GRIME, G., MORRIS-JONES, W., 1929, *Phil. Mag.*, 7, 1113-1134
27. NAYEB-HASHEMI, A.A., CLARC, J.B., 1984, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5, 36-43
28. SEDERMAN, V.G., 1934, *Phil. Mag.*, 18, 343-352
29. KING, R. C., KLEPPA, O. J. , 1964, A Thermochemical Study of Some Selected Laves Phases, *Acta Metallurgica*, 12, 87-97
30. EREMENKO, V.N., LUKASHENKO, POLOTSKAYA, R.I., 1968, *Russ. Met.*, 1, 126-129
31. SOMMER, F., LEE, J.J., PREDEL, B., 1983, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 87, 792-979

32. BATALIN, G.I., SUDAUTOVA, V.S., MIKHAILOVSKAYA, M.V., 1987, *Izvest. Vyssh Ucheb.Zaved., Tsvetn. Metall.*, 2, 29-31.
33. SCHMAHL, N.G., SIEBEN, P., 1958, *NPL Symposium 9 on Phys. Chem. of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, 1, 1-16
34. GARG, S. P., BHATT, Y.J. , SUNDARAM, C.V., 1973, Thermodynamic Study of Liquid Cu – Mg Alloys by Vapor Pressure Measurements , *Metall.Trans.*, 4 , 283-289
35. JUNEJA, J.M., IYENGAR, G.N.K., ABRAHAM, K.P., 1986, Thermodynamic Properties of Liquid ( Magnesium + Copper ) Alloys by Vapour – Pressure Measurements Made by a Boiling – Temperature Method, *J. Chem., Thermodynamics* , 1025-1035.
36. KLIBUS, A.V., GORSHKOV, A.A. LEPINSKII, B.M., 1969, *Trans. Inst. Met. Sverdlovsk*, 18, 55-62.
37. ARITA, M., ICHINOSE, Y., SOMENO, M., 1981, *Chem. Metallurgy - Attribute to Carl Wagner, Proc. Symp.*, N.A. GOKCEN (ed.), Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, 153-158
38. SMITH, J.F. ,CHRISTIAN, J.L., 1960, Thermodynamics of Formation of Copper-Magnesium and Nickel-Magnesium Compounds from Vapor Pressure Measurements, *Acta Metall .*, 8, 249-255
39. DINSDALE, A.T., 1989, SGTE Data for Pure Elements, *NPL Report DMA (A) 195*, National Physical Laboratory, Teddington, UK
40. LUKAS, H. L., HENIG, E.Th., ZIMMERMAN, B., 1977, Optimization of Phase Diagrams by a Least Squares Method Using Simultaneously Different Types of Data, *CALPHAD*, 1, 225-236
41. ZUO, Y., CHANG, Y.A.,1993, Thermodynamic Calculation of the Mg-Cu Phase Diagram, *Z. Metallkunde*, 84 (10), 662-666
42. REDLICH, O., KISTER, A.,T.,1948, *Ind. Enging. Chem.* , 40, 345-348
43. CHEN, S. L., ZUO, Y., KAO, C.R., CHANG, Y. A., 1993, On the Optimization of Solution Model Parameter Values of Phases and the Calculation of Phase Diagrams, *CALPHAD*, 47-56.
44. JACOBS, M.H.G., SPENCER, P.J, 1993, Thermodynamic Evaluation of the Systems Cu-Si, Mg-Ni, Si-Sn and Si-Zn , *J. Chem. Phys*, 90, 167-173
45. HULTGREN, R., DESAI, D.D, HAWKINS, D.T, GLEISER, M., KELLEY, K.K, 1973, Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, *American Society for Metals* ,Metals Park, Ohio

46. IGUCHI, Y., SHIMOJI, H., BAN-YA, S., FUWA, T., 1977, Calorimetric Study of Heat of Mixing of Copper Alloys at 1120 °C, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 63, 275-284
47. CASTANET, R., 1979, Thermodynamic Investigation of Copper + Silicon Melts, *J. Chem. Thermodynamic*, 11, 787-791
48. CASTENET, R., 1984, *J. Less-Common Met.*, 97, L11-L13
49. BATALIN, G.I., SUDAVTSOVA, V. S., 1982, Thermodynamic Properties of Alloys of the Cu-Si System, *Akad. Izvest. Nauk SSR, Neorg. Mat.*, 18, 155-157
50. ARPSHOFEN, I., POOL, M.J., GERLING, U., SOMMER, F., SCHULTHEISS, E., PREDEL, B., 1981, Experimental Determination of the Integral Mixing Enthalpies in the Binary Pd-Cu and Si-Cu Systems at 1600 K., *Z. Metallkunde*, 72, 842-846
51. SANO, K., OKAJIMA, F., OKUDA, N., 1956, Thermodynamic Studies on the Formation of Molten Silicon Alloys Using the Galvanic Cells. The System Copper-Silicon, *Memoirs Fac. Eng. Nagoya Univ.*, 2, 127-130
52. NIKITIN, Y., P., 1962, Activities of Silicon in the Copper-Silicon-Nickel Alloys, *Izv. Vys. Ucheb. Zawed. Tsvetn. Metall.*, 2, 56-58
53. BOWLES, P. J., RAMSTAD, H. F., RICHARDSON, F.D., 1964, Activities of Silicon in Metals and Alloys, *Iron Steel Inst.*, 199, 113-121
54. CHAKRABORTI, N., LUKAS, H., L., 1992, Thermodynamic Optimization of the Mg-Al-Si Phase Diagram, *CALPHAD*, 16 (1), 79-86
55. DÖRNER, P., KRIEG, H., LUKAS, H., L., MÜLLER, R., PETZOW, G., 1981, The System Mg-Si Optimized by a Least Squares Method, *CALPHAD*, 5 (1), 41-54
56. BIRCHENALL, C.E., RIECHMAN, A.F., 1980, Heat Storage in Eutectic Alloys, *Metall. Trans.*, 11A, 1415-1420
57. PORTEVIN A., BONNOT M., 1933, Contribution à l'étude de la Constitution des Alliages Ternaires Magnésium-Cuivre-Silicium, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 196, 1603-1605
58. LAVES, F., WITTE, H., 1936, Der Einfluß Von Valenzelektronen auf die Kristallstruktur Ternärer Magnesium-Legierungen, *Metallwirtschaft*, 15, 840-842
59. WITTE, H., 1939, Zur Kenntnis der Kristallchemie von Legierungen: Untersuchungen im System Mg-Si-Cu mit besonderer Berücksichtigung des Schnittes MgCu<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>Si, *Metallwissenschaft*, 13, 459-463
60. NAGORSEN, G., WITTE, H., 1953, Die Kristallstruktur des Mg<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>Cu<sub>16</sub>, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 271, 144-149

61. BERGMAN, G., WAUGH, J.L.T., 1956, The Crystal Structure of the Intermetallic Compound  $Mg_6Cu_{16}Si_7$ , *Acta. Cryst.*, 9, 214-217
62. ASCHAN, L.J., 1960, Studies on the Ternary System Cu-Mg-Si, *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemistry Including Metallurgy Series*, 11, Ap 285, 1-45
63. KOMURA, Y., MATSUNAGA, T., 1984, A new ordered of the Off-Stoichiometric Laves Phase Having C15-Type Structure in Mg-Cu-Si System , *Met. Res. Soc. Symp. Proc.*, 21, 325-329
64. MATSUNAGA, T., KODERA, E., KOMURA, Y., 1984, A New Ordered structure of the C15-Type Laves Phase,  $Mg_{28,4}Cu_{57,9}Si_{13,7}$ , *Acta Cryst.*, C40, 1668-1670
65. MATSUNAGA, T., 1987, A Study of a New Ordered Structure in the Mg-Cu-Si Ternary System, *J. Sci. Hiroshima Univ., Sec. A*, 51(3) , 247-275
66. GANESAN, V., IPSEER, H, 1996, Partial Thermodynamic Properties of Mg in Ternary Cu-Mg-Si Alloys, *J. of Crystalline Solids*, 205- 207, 711-715.
67. GANESAN, V., FEUFEL, SOMMER, F., IPSEER, H., 1998, Thermochemistry of Ternary Liquid Cu-Mg-Si Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29 B, 807-813
68. KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMANN, K., 1991, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, ISBN 0-387-54014-8
69. WARD, J.W., FRASER, V.M., 1968, *The J. of Chem. Phys.*, 59 (4), 1877-1882
70. FURMAN, N.H., 1963, *Scott's Standart Methods of Chemical Analysis*, 6. Edition, Vol 1, D. Van Nostrand Company Inc., 587-589
71. CARSLAW, H.S. and JAEGER, J.C., 1959, *Conduction of Heat In Solids*, Second Edition, Oxford, 71

## **ÖZGEÇMİŞ**

1969 yılında Tarsus'da doğdum. 1987 yılında girdiğim İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünden 1991 yılında mezun oldum. 1992-1995 yılları arasında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans eğitimimi tamamladıktan sonra 1996 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programında Doktora eğitimime başladım. 1995 yılından beri aynı üniversitede Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevime devam etmekteyim. Evli ve bir çocuk annesiyim.