

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ISI ENERJİSİ DEPOLAMADA KULLANILAN
FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ Al-Mg ve Al-Si-Mg
ALAŞIMLARININ MİKROYAPI, ISIL İLETKENLİK ve
KATI SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Osman KAHVECİ**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ**

Doktora Tezi

**Aralık 2018
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ISI ENERJİSİ DEPOLAMADA KULLANILAN
FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ Al-Mg ve Al-Si-Mg
ALAŞIMLARININ MİKROYAPI, ISIL İLETKENLİK ve
KATI SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Osman KAHVECİ**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
Tarafından FDK-2014-5285 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.**

**Aralık 2018
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Osman KAHVECİ

“Isı Enerjisi Depolamada Kullanılan Faz Değişim Malzemeleri Al-Mg ve Al-Si-Mg Alaşımlarının Mikroyapı, Isıl İletkenlik ve Katı Sıvı Arayüzey Enerjilerinin İncelenmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Hazırlayan

Osman KAHVECİ



Danışman

Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ



Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ danışmanlığında **Osman KAHVECİ** tarafından hazırlanan “**Isı Enerjisi Depolamada Kullanılan Faz Değişim Malzemeleri Al-Mg ve Al-Si-Mg Alaşımlarının Mikroyapı, Isıl İletkenlik ve Katı Sıvı Arayüzey Enerjilerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalında Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

....20/12/2018

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ



Üye : Prof. Dr. Mehmet AKKURT



Üye : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN



Üye : Prof. Dr. Emin ÇADIRLI

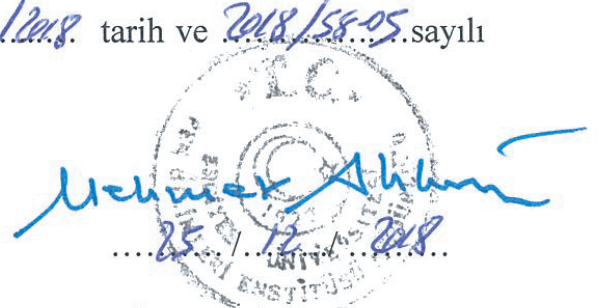


Üye : Dr. Öğr. Üyesi Elif YILMAZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 25/12/2018 tarih ve 2018/58-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında, fikir ve tecrübeleri ile bana destek sağlayan, deneysel zorluklar ve aksaklıklar karşısında maddi ve manevi yardımını esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ'e teőekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda ihtiyaç duyduğum teknik desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Abdullah AKKAYA'ya ve çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan Dr. Harun EROL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda FDK-2013-4756 kodlu proje kapsamında sağladıkları desteklerden dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. Analizlerimizde bize yardımcı olan ERÜ TAUM (Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi) ve ERNAM (Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi) personellerine ve yönetimlerine teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı, bütün aileme, sabırlarından dolayı sevgili kızım ve oğluma, benden desteklerini esirgemeyen kıymetli eőime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Osman KAHVECİ

Kayseri, Aralık 2018

**ISI ENERJİSİ DEPOLAMADA KULLANILAN FAZ DEĞİŞİM
MALZEMELERİ Al-Mg ve Al-Si-Mg ALAŞIMLARININ MİKROYAPI,
ISIL İLETKENLİK ve KATI SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Osman KAHVECİ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Aralık 2018
Danışman: Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ**

ÖZET

Bu çalışmada ısı enerjisi depolamada kullanılan Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarında, katılaştırma hızının ötektik mikroyapıya etkisi, sıcaklığın katı fazların ısı iletkenliklerine etkisi ve katı sıvı arayüzey enerjileri incelenmiştir.

Al-Mg ötektik alaşımı sabit sıcaklık gradyenti ($G_k=12.52\text{K/mm}$) ve farklı katılaştırma hızlarında ($8.31-83.10\mu\text{m/s}$) kontrollü olarak doğrusal katılaştırılmıştır. Katılaştırma sonucunda hücresel ve çubuksu olmak üzere iki farklı tür mikroyapı oluşmuştur. Hücresel ötektik mesafe (λ_{eh}), $6.81-5.12\mu\text{m}$ aralığında, çubuksu ötektik mesafe (λ_{ec}), $4.81-1.77\mu\text{m}$ aralığında artan katılaştırma hızına bağlı olarak azalmıştır. Benzer şekilde Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında sabit sıcaklık gradyenti ($G_k=10.05\text{K/mm}$) ve farklı katılaştırma hızlarında ($8.31-167.50\mu\text{m/s}$) kontrollü olarak doğrusal katılaştırılmıştır. Katılaştırma sonucunda düzensiz ötektik mikroyapılar oluşmuştur. Al-Si fazı için ötektik mesafe (λ_{eg}) $6.31-1.60\mu\text{m}$ aralığında, Si+Al+Mg₂Si fazı için ötektik mesafe (λ_{es}) $6.76-1.92\mu\text{m}$ aralığında artan katılaştırma hızına bağlı olarak azalmaktadır.

Radyal ısı akış deney sistemi ile alaşımların katı fazlarının ısı iletkenlikleri ötektik sıcaklığına kadar ölçülmüştür. Artan sıcaklık ile ısı iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Silindirik alaşım numunelerinin radyal ısı akış sisteminde ~27 saat ötektik sıcaklıkta tutulması ile dengelenmiş tane sınır oluk şekilleri elde edilmiştir. Dengelenmiş tane sınır oluk şekilleri kullanılarak Al-Si-Mg alaşımı için Gibbs-Thomson sabiti nümerik metot ile hesaplanmıştır. Hesaplanan Gibbs-Thomson sabiti (Γ) değerinin ve etkin entropi değişim (ΔS_f^*) değerinin kullanılması ile katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Isı enerjisi depolama, Al-Mg ikili ötektik alaşım, Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşım, Isıl iletkenlik, Gibbs-Thomson katsayısı, Katı-sıvı arayüzey enerjisi, Ötektik mesafe, Mikroyapı, Doğrusal katılaştırma.

**INVESTIGATION of MICROSTRUCTURE, THERMAL CONDUCTIVITY and
SOLID-LIQUID INTERFACE ENERGIES OF PHASE CHANGE MATERIALS
WITH Al-Mg and Al-Si-Mg ALLOYS USED IN THERMAL ENERGY STORAGE**

Osman KAHVECİ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctorate Thesis, December 2018

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ

ABSTRACT

In this study, the effect of the growth velocity on eutectic microstructures and the effect of temperatures on the solid phase thermal conductivities and the solid-liquid interfacial energy of the Al-Mg binary and Al-Si-Mg ternary eutectic alloys used in thermal energy storage were investigated.

The Al-Mg eutectic alloy was directionally solidified at constant temperature gradient ($G_k=12.52$ K/mm) and at different growth velocities (8.31-83.10 $\mu\text{m/s}$). As a result of solidification, two different types of microstructures were formed: cellular and rod eutectic. The cellular eutectic spacing (λ_{ch}) decreased in the range of 6.81-5.12 μm and the rod eutectic spacing (λ_{cr}) decreased in the range of 4.81-1.77 μm depending on the increased growth velocity. Similarly, the Al-Si-Mg ternary eutectic alloy was directionally solidified at a constant temperature gradient ($G_k = 10.05$ K/mm) and at different growth velocities (8.31-167.50 $\mu\text{m/s}$). The solidification resulted in the form of irregular eutectic structures. The eutectic spacing (λ_{eg}) for the Al-Si phase decreased in the range of 6.31-1.60 μm , and the eutectic spacing (λ_{es}) for the Si + Al + Mg_2Si phase decreased in the range of 6.76-1.92 μm depending on the increasing growth velocity.

Thermal conductivity values of the solid phases of the alloys were measured up to eutectic temperatures with the radial heat flow method. It was found that the thermal conductivity values of the alloys decreased with increasing temperatures.

The equilibrated grain boundary groove (GBG) shapes were obtained by holding the cylindrical alloy samples at the eutectic temperatures in the radial heat flow apparatus for ~27 hours. The Gibbs-Thomson coefficient (Γ) was calculated by using the equilibrated GBG shapes with a numerical method for the Al-Si-Mg alloy. The solid-liquid interface energy, σ_{ks} , was obtained by using the calculated Γ value and the effective entropy change value (ΔS_f^*).

Keywords: Thermal energy storage, Al-Mg binary eutectic alloy, Al-Si-Mg ternary eutectic alloy, Thermal conductivity, Gibbs-Thomson coefficient, Solid-liquid interfacial energy, Eutectic spacing, Microstructure, Directional solidification.

İÇİNDEKİLER

ISI ENERJİSİ DEPOLAMADA KULLANILAN FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ Al-Mg ve Al-Si-Mg ALAŞIMLARININ MİKROYAPI, ISIL İLETKENLİK ve KATI SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR ve SEMBOLLER	xi
TABLolar LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM GENEL BİLGİLER

1.1. Enerji Depolama ve Önemi	3
1.2. Isının Mekanik Eşdeğeri	5
1.3. Termodinamiğin 1. Kanunu (Enerjinin Korunumu)	6
1.4. Entalpi	6
1.5. Entropi	7
1.6. Kullanışlı Enerji	8
1.7. G, H ve S'nin Sıcaklığa Bağımlılığı	8
1.8. Carnot Sınırlaması	9
1.9. Enerjinin Niteliği	10
1.10. Mekanik Enerji Depolama	10
1.11. Elektriksel Depolama	11
1.12. Isı Enerjisi Depolama	11
1.12.1. Duyulur Isı Depolama	15
1.12.2. Gizli Isı Depolama	19
1.13. Faz Değişim Malzemeleri	24
1.13.1. Organik Faz Değişim Malzemeleri	27

1.13.2. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri.....	29
1.13.3. Metal ve Metal Alaşım, Ötektik Faz Değişim Malzemeleri.....	30
1.14. Ötektik Katılaştırma	33
1.14.1. Ötektik Yapıların Sınıflandırılması.....	36
1.14.2. Normal Ötektik Büyüme.....	37
1.14.3. Dejenere ve Çiftli Ötektik Büyüme.....	39
1.14.4. Üçlü Ötektik Alaşımların Yapısı.....	40
1.14.5. Ötektik Katılaştırmada Tiller Teorisi	43
1.14.6. Ötektik Katılaştırmada Hunt- Jackson Teorisi.....	47
1.14.7. Ötektik Katılaştırmada Türetilmiş Teoriler.....	51
1.15. Isıl İletkenlik.....	53
1.15.1. Katıların Isıl İletkenliğinin Ölçülmesi	54
1.15.2. Erime Sıcaklığında Sıvı Alaşımların Isıl İletkenliğinin Ölçülmesi	57
1.16. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi.....	58
1.16.1 Denge Halinde Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi.....	61
1.17. Çekirdeklenme	63
1.17.1. Homojen Çekirdeklenme	64
1.17.2. Heterojen Çekirdeklenme.....	67
1.18. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi Ölçüm Metotları.....	70
1.18.1. Tane Ara Yüzey Oluşu Metodu	72
1.18.1.1. Bolling ve Tiller Metodu	73
1.18.1.2. Gündüz ve Hunt Metodu.....	75

2. BÖLÜM

BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş	78
2.2. Metal ve Metal Alaşım, Ötektik Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar	79
2.2.1. Mikro Yapıyla İlgili Çalışmalar	79
2.2.2. Isıl iletkenlikle İlgili Yapılan Çalışmalar	87
2.2.3. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisiyle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	90
2.2.4. Isı Enerjisi Depolamada Faz değişim Malzemeleri	96

3. BÖLÜM

DENEY SİSTEMLERİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Deneysel Sistemler.....	100
3.1.1. Vakumlu Ergitme Fırını	100
3.1.2. Ergitme-Sıcak Döküm Fırını.....	103
3.1.3. Radyal Isı Akış Fırını.....	105
3.1.4. Bridgman Tipi Kontrollü Doğrusal Katılaştırma Fırını.....	112
3.2. Termal Çiftlerin Kullanımı ve Kalibrasyonu	119
3.3. Alaşımların Belirlenmesi	122
3.4. Isıl iletkenlik ve Ara Yüzey Enerjisi Deneyleri	125
3.5. Kontrollü Doğrusal Katılaştırma Deneyleri	131
3.6. Metalografik İşlemler	137
3.7. Numunelerin Kimyasal Analizi ve Görüntü Alma İşlemleri	141

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR, TARTIŞMA VE YORUM

4.1. Giriş.....	143
4.2. Mikroyapılar.....	143
4.2.1. Giriş	143
4.2.2. Al-Mg Alaşımının Mikroyapıları	144
4.2.3. Al-Si-Mg Alaşımının Mikroyapıları	146
4.2.4. Mikroyapılar İçin EDX Analizi.....	148
4.2.4.1. Al-Mg ikili ötektik alaşımın EDX analizi	148
4.2.4.2. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın EDX analizi	153
4.2.5. Mikro Yapı Mesafelerinin Ölçülmesi	157
4.2.5.1. Al-Mg İkili Ötektik Alaşımı	157
4.2.5.2. Al-Si-Mg Üçlü Ötektik Alaşımı	164
4.3. Alaşımların Isıl İletkenlikleri	171
4.3.1. Katı Alaşımların Isıl İletkenlikleri.....	171
4.3.2. Sıvı Alaşımların Isıl İletkenlikleri.....	178
4.4. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi.....	180
4.4.1 Oluk Şekillerinin Oluşumu.....	180
4.4.2. Katı-Sıvı Ara Yüzey Oluklarının EDX Analizi	184

4.4.3. Katı-Sıvı Ara Yüzey Oluklarının Sıcaklık Gradyenti.....	186
4.4.4. Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi ve Γ 'nın Hesaplanması.....	189
4.4.5. Etkin Entropi Değişimi	197
4.4.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi.....	199
4.4.7. Katı-Katı (Tane Sınırı) Arayüzey Enerjisi.....	200
4.5. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	202
4.5.1. Mikroyapılar	202
4.5.2. Isıl iletkenlikler	205
4.5.3 Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	206
4.6. Sonuç, Yorum ve İleri Çalışmalar İçin Tavsiyeler.....	210
4.6.1. Mikroyapı.....	210
4.6.2. Isıl İletkenlik	210
4.6.3. Arayüzey Enerjisi	211
KAYNAKLAR	212
EKLER.....	227
EK-1. Gibbs-Thomson Katsayısını (Γ) Hesaplanmada Kullanılan Program.....	227
EK 2. Regresyon Analizi.....	231
EK 3. Alan Metodu	232
EK 4. Al-Si-Mg Faz Diyagramları.....	235
EK 5. Al- Mg İkili Faz Diyagramı	237
ÖZGEÇMİŞ.....	238

KISALTMALAR ve SEMBOLLER

Kısaltma Anlamı

FDM	Faz Değişim Malzemeleri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kolorimetre
PVC	Poli Vinil Klorür
GBG	Grain Boundary Groove
MDM	Moleküler Dynamics Method
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FESEM	Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Energy Dispersive X-ışını
tpa	Ton Bazında Yıllık Miktar
atm	Atmosferik
Al	Alüminyum
Si	Silisyum
Mg	Magnezyum
Cu	Bakır
O	Oksijen
Zn	Çinko

Sembol Anlamı

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
K_k	Katının ısısal iletkenlik katsayısı	(W/m K)
K_s	Sıvının ısısal iletkenlik katsayısı	(W/m K)
h_o	Oluk derinliği	(m)
Δr	Sıvı kalınlığı	(m)
r	Eğrilik yarıçapı	(m)
r^*	Kritik yarıçap	(m)
R	Katı-sıvı ısısal iletkenlik oranı	--
n	Atom sayısı	--
N_a	Avagadro sayısı	$(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$
k_B	Boltzmann sabiti	$(1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K})$
h	Planck sabiti	$(6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})$
R	Gaz sabiti	(8.31 J / mol K)
S	Entropi	(J/K)
S_k	Katının entropisi	(J/K)

S_s	Sıvının entropisi	(J/K)
ΔS	Birim hacim başına düşen entropi değişimi	(J/m ³ K)
<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
g_{ij}	Yüzey gerilimi kuvvetleri	(N)
Q	Güç	(Watt)
l	İç ısıtıcı telin boyu	(m)
F	Kuvvet	(N)
t	Zaman	(s)
P	Basınç	(N/m ²)
P_k	Katının basıncı	(N/m ²)
P_s	Sıvının basıncı	(N/m ²)
V_k	Katının molar hacmi	(m ³ /mol)
Ω_s	Atomların molar hacmi	(m ³ /mol)
V_s	Sıvının molar hacmi	(m ³ /mol)
θ	İslatma (temas) açısı	(°)
Φ	Dihedral açısı	(°)
α	A bileşence zengin faz	--
β	B bileşence zengin faz	--
δ_{ij}	Kronicker Delta	--
ρ_k	Katının yoğunluğu	(gr/cm ³)
ρ_s	Sıvının yoğunluğu	(gr/cm ³)
I_{hm}	Homojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
I_{ht}	Heterojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
σ_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{kk}	Katı-katı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{gb}	Tane sınır arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{sb}	Sıvı-buhar arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{kb}	Katı-buhar arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
Γ	Gibbs-Thomson katsayısı	(Km)
ağ.	Ağırlık olarak	--
at.	Atomik olarak	--
C_o	Alaşımın başlangıç bileşimi	(% ağ.)

T	Sıcaklık	(K)
ΔT	Sıcaklık farkı	(K)
<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
T_E	Ötektik faz değişim sıcaklığı	(K)
T_k	Katının sıcaklığı	(K)
T_s	Sıvının sıcaklığı	(K)
T_c	Kritik sıcaklık	(K)
G	Gibbs serbest enerjisi	(J)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi	(J)
U	Malzemenin iç enerjisi	(J)
g	Molar Gibbs serbest enerji	(J/mol)
G_k	Katı fazın sıcaklık gradyenti	(K/m)
E	Sistemin iç enerjisi	(J)
H	Entalpi	(J)
L	Erime gizli ısı	(J)
ΔT	Alt soğuma	(K)
I	Akım	(A)
λ	Mikroyapı mesafesi	(m)
λ_e	Ötektik mesafe	(m)
v	Katılaştırma hızı	(m/s)
r_1	Oluklardaki net sıvı kalınlığı	(m)
r_o	Merkezi alüminanın yarıçapı	(m)
h_o	Oluk derinliği	(m)

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Isı depolama sisteminin özellikleri ve tasarım etmenleri	13
Tablo 1.2. Bazı sıvı duyulur ısı depolama malzemelerinin termo-fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 1.3. Bazı katı duyulur ısı depolama malzemelerinin termo-fiziksel özellikleri.....	16
Tablo 1.4. Isı depolama su kullanımının üstünlükleri ve olumsuzlukları	18
Tablo 1.5. Yaygın olarak kullanılan bazı organik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri.....	27
Tablo 1.6. Yaygın olarak kullanılan bazı inorganik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri.....	30
Tablo 1.7. Bazı metalik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri	32
Tablo 1.8. Bazı ötektik katılaşma modellerinin bağıntıları ve açıklamaları.....	52
Tablo 1.9. Isı akışı metotları ve açıklamaları.	56
Tablo 1.10. Bazı malzemelerin ara yüzey enerjileri.....	63
Tablo 1.11. Katı-sıvı ara yüzey enerjisi ölçümü için yapılan çalışmalar.	71
Tablo 2.1. İncelenen çelik numnelerin ağırlık bileşimleri ve elde edilen bağıntılar.....	82
Tablo 3.1. Radyal ısı akış fırınında kullanılan başlıca sistemler ve kullanım amaçları.	107
Tablo 3.2. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında kullanılan başlıca sistemler ve kullanım amaçları.....	114
Tablo 3.3. Farklı katılaştırma hızları ve birim dönüşümleri (3 mm'lik sonsuz vida için).....	118
Tablo 3.4. Saf Al, Mg ve Si elementlerinin bazı fiziksel özellikleri	123
Tablo 3.5. Alaşımlara uygulanan dağlama çözeltisi, uygulama şekli ve süresi.	141
Tablo 4.1. Al-ağırlık%35Mg ikili ötektik alaşımında sabit sıcaklık gradyanında farklı katılaştırma hızlarında ötektik mesafeler.	163
Tablo 4.2. Al-ağırlık%13Si-ağırlık%5Mg üçlü ötektik alaşımında sabit sıcaklık gradyanında farklı katılaştırma hızlarında ötektik mesafeler.....	170
Tablo 4.3. Al-ağırlık%35Mg alaşımına ait katı fazın ısı iletkenlik değerleri.	176

Tablo 4.4. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı fazın ısı iletkenlik değerleri....	176
Tablo 4.5. Ötektik katılaşma sıcaklığındaki T_e , sıvı alaşımların ısı iletkenlikleri ve R oranları.....	180
Tablo 4.6. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait olukların sıcaklık gradyenleri.....	189
Tablo 4.7. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımına ait Gibbs-Thomson sabitleri.....	195
Tablo 4.8. Al-Si-Mg alaşımında olukların sıcaklık gradyenleri ($Kk = 0.26W/cmK$ için).....	196
Tablo 4.9. Dengedeki katı-sıvı arayüzey oluklarının Gibbs-Thomson sabitleri ($R=3.23$).....	196
Tablo 4.10. Al-Si-Mg ötektik alaşımına ait faz diyagramı parametreleri.....	198
Tablo 4.11. Mg_2Si oluk şekli için termofiziksel parametreler.....	198
Tablo 4.12. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi.....	199
Tablo 4.13. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi (Mg_2Si katı fazın ısı iletkenliğe etkisi dahil edilmiş)....	200
Tablo 4.14. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen tane sınır enerjileri.....	201
Tablo 4.15. Bazı ötektik alaşımların katılaştırma parametreleri ve elde edilen ötektik mesafe bağıntıları.....	204
Tablo 4.16. Bazı alaşımların faz değişim sıcaklığına yakın (± 10 °C) sıcaklıklardaki katı ve sıvı haldeki ısı iletkenlik değerleri.....	206
Tablo 4.17. Bazı Al alaşımlarının arayüzey enerjisiyle ilgili parametreleri.....	209

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.2.	Saf alüminyum için G, H ve S'nin sıcaklıkla değişimi.....	9
Şekil 1.3.	Güneş enerjisi sistemlerinde kullanılan ısı enerjisi depolama çeşitleri.....	12
Şekil 1.4.	Dolgulu yatak şematik çizimi.....	17
Şekil 1.5.	Duyulur ısı depolama (sıvı ve katıların birlikte kullanımı).....	17
Şekil 1.6.	Faz değişim malzemelerinin depolama üniteleri.....	22
Şekil 1.7.	Depolama üniteleri, (a) kanatçık kullanımı (b) grafit matris yapısı.....	22
Şekil 1.8.	Faz değiştiren bir malzemeye ait, ısı enerjisine karşı sıcaklık değişimi.....	23
Şekil 1.9.	Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması.....	24
Şekil 1.10.	Çift depolama tankına sahip direk depolama sistemi.....	25
Şekil 1.11.	Çift depolama tankına sahip endirekt depolama sistemi.....	26
Şekil 1.12.	Parafin için örnek bir DSC eğrisi.....	28
Şekil 1.13.	Kalsiyum klorid (solda) ve Sodyum klorid (sağda) kristal yapıları.....	29
Şekil 1.14.	Bazı metalik faz değişim malzemelerinin erime sıcaklığı ve gizli ısılarını gösteren diyagram.....	33
Şekil 1.15.	İkili ötektik bir alaşımın şematik faz diyagramı.....	34
Şekil 1.16.	Ötektik sıcaklıkta bileşime bağlı olarak Gibbs serbest enerjinin dağılımı.....	35
Şekil 1.17.	Üçlü ötektik bir alaşımın şematik faz diyagramı.....	35
Şekil 1.18.	Ötektik yapıların morfolojik görünüşlerine örnek yapılar a) çubuksu ve plaka, yapılar b) düzensiz plaka yapılar, c) spiral yapılar, d) düzensiz plaka yapılar, e) düzensiz yapılar, f) çubuksu yapılar.....	36
Şekil 1.19.	a) Bir lamelsi ötektik büyümenin şematik çizimi, b) yüzey gerilimi kuvvetleri.....	37
Şekil 1.20.	Lamelsi ötektik büyümede yerel difüzyon mekanizması.....	38
Şekil 1.21.	a) Çubuksu ötektik bir yapıya ait fotoğraf, b) çubuksu ötektik büyümenin şematik çizimi.....	39
Şekil 1.22.	Düzlemsel ötektik katı / sıvı ara yüzeyindeki tek faz kararsızlığı.....	40

Şekil 1.23. Düzlemsel ötektik katı / sıvı ara yüzeyindeki ikili faz kararsızlığı.	40
Şekil 1.24. (a) Katılma esnasında oluşan eş eksenli dendritler, (b) Düzlemsel ara yüzeyin bozulduğu, aşırı soğumada görülen altıgen hücreler	41
Şekil 1.25. (a) Üçlü bir alaşımın katılma esnasında oluşan küresel hücrelerin şekli, (b) üçlü bir alaşımın katılmasında oluşan iki fazlı hücre yapısına ait enine kesitin görüntüsü	42
Şekil 1.26. Farklı yöntemlerle katılaştırılan fotografik görüntüleri	43
Şekil 1.27. Çiftli ötektikleri Tiller'in teorisine göre açıklamak için gerekli olan simetrik faz diyagramı.....	44
Şekil 1.28. Bir lamelsi ötektik mikro yapının birim hacmi	45
Şekil 1.29. Tiller teorisine göre toplam aşırı soğumanın lameller arası mesafeye bağlı değişimi.	46
Şekil 1.30. a) Eriyikteki difüzyon problemini çözmek için Hunt ve Jackson tarafından kullanılan makroskopik olarak düzlemsel ötektik ara yüzeydeki geometri ve koordinat sistemleri, b) Hunt-Jackson teoriye göre çizilen ikili ötektik faz diyagramı	48
Şekil 1.31. Simetrik olmayan bir lamelsi ötektik yapının şematik çizimi, katılma cephesindeki faz eğriliği ve temas açıları.	49
Şekil 1.32. a) Sabit büyüme hızında lamelsi ve çubuksu ötektik mesafeye aşırı soğumanın değişimi b) farklı büyüme hızlarında ($v_{3e} > v_{2e} > v_{1e}$) lameller arası mesafeye aşırı soğumanın değişimi.....	51
Şekil 1.33. Isıl iletkenlik ölçüm sisteminin, a) boyuna kesit, b) enine kesit görünümü.	55
Şekil 1.34. Maddelerin çeşitli hallerindeki ısıl iletkenlik aralığı.....	57
Şekil 1.35. a) Çerçeve içerisindeki sıvı filmin genişlemesi, b) A alanlı yüzey ve koordinat sistemi.	59
Şekil 1.36. a) Düzlemsel katı bir yüzeydeki sıvı damladaki yüzey gerilim kuvvetleri b) Yüzey gerilim kuvvetlerinin dengesi (basitleştirilmiş).....	61
Şekil 1.37. Denge halindeki yüzey gerilimi kuvvetleri	61
Şekil 1.38. Denge halinde, a) iki fazın yüzey gerilimleri, b) bir alaşımda taneler ve sıvı faz arasındaki yüzey gerilimleri.....	62

Şekil 1.39. Metal eriyikte oluşmuş embriyo kümeleri	64
Şekil 1.40. Farklı sıcaklıklar için ΔG 'nin r 'ye bağlı olarak değişimi	66
Şekil 1.41. a) Heterojen çekirdeklenmenin b) küresel çekirdeğin, şematik gösterimi.....	68
Şekil 1.42. Heterojen çekirdeklenmede farklı açılar için çekirdeklenme hızının alt soğumaya bağlı değişimi	70
Şekil 1.43. Sabit sıcaklık gradyaninde oluşan tane ara yüzey oluşunun şematik gösterimi.....	72
Şekil 1.44. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyaninde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistem	74
Şekil 1.45. Gündüz ve Hunt metodunda katı-sıvı arayüzey ölçümü için yerleştirilmiş bir numunenin şematik gösterimi.....	76
Şekil 1.46. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili.....	77
Şekil 1.47. Gündüz ve Hunt metodunda dengeye gelmiş oluk fotoğrafları	77
Şekil 2.1. Al-Cu alaşımları için a) dendritik kollar b) dendrit uç yarıçapları c) yumuşak bölge derinliği, ölçümünün şematik gösterimi	84
Şekil 2.2. Al-Si düzensiz ötektik alaşımda ötektik mesafelerin ölçümünün şematik gösterimi	84
Şekil 2.3. a) Üçlü ötektik yapıda ($\alpha\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si}+\text{Si}$) b) dördümlü ötektik yapıda ($\alpha\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si}+\pi(\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe})+\text{Si}$) fazların gösterimi	86
Şekil 2.4. Al-Mg alaşımlarının sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlikleri.....	89
Şekil 2.5. Pb-Cd alaşımlarına ait sıcaklığa bağlı ısıl iletkenliğin değişimi	89
Şekil 2.6. Skapski tarafından kullanılmış olan deney düzeneklerinin şematik gösterimi.....	91
Şekil 2.7. İki kristal arasında oluşan, simetrik bir tane sınır ara yüzeyinin şematik gösterimi	93
Şekil 2.8. Yüksek saflıktaki süccinonitrilin tane sınır ara yüzeyinin şematik gösterimi.....	93

Şekil 3.1.	a) Vakumlu ergitme fırını b) A-A kesitinin (iç kesit) şematik gösterimi.....	101
Şekil 3.2.	Vakumlu ergitme fırını iç bölgesinin yüksekliğe bağlı sıcaklık dağılımı.....	102
Şekil 3.3.	Vakumlu ergitme fırını a) fotoğrafı, b) üst kapak, c) vakum pompasının dış görünüşü.....	103
Şekil 3.4.	Ergitme-sıcak döküm fırınının a) genel şematik gösterimi b) A-A kesit görünümü c) iç detay görünümü.....	104
Şekil 3.5.	Ergitme-sıcak döküm fırınının dış görünüşü.....	105
Şekil 3.6.	Radyal ısı akışı fırınıyla kurulan ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	106
Şekil 3.7.	Radyal ısı akışı fırını ve ölçüm sistemlerinin dış görünüşü.	106
Şekil 3.8.	Radyal ısı akış fırını şematik kesit görünümü.....	108
Şekil 3.9.	Radyal ısı akışı ölçüm sisteminde, bir deneyde senkronize kaydedilen (a) akımın zamanla değişim grafiği ve (b) gerilimin zamanla değişim grafiği.	109
Şekil 3.10.	Radyal ısı akışı fırınındaki, iç soğutucu kazanın a) şematik çizimi b) fotoğrafı.....	111
Şekil 3.11.	Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi.....	113
Şekil 3.12.	Doğrusal katılaştırma fırınındaki ısıtıcı sistemin şematik gösterimi.....	115
Şekil 3.13.	Doğrusal katılaştırma fırınındaki soğutucu sistemin şematik gösterimi ...	116
Şekil 3.14.	Doğrusal katılaştırma fırınındaki sürücü sistemin blok ve kesit görüntüleri.....	117
Şekil 3.15.	a) Doğrusal katılaştırma fırını ana gövdesi b) soğutucu ve sürücü sistemlerin dış görünüşü.....	118
Şekil 3.16.	Doğrusal katılaştırma ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	119
Şekil 3.17.	Termal çift kalibrasyon ölçüm sistemi ve deney aşamalarının fotoğrafı.....	120
Şekil 3.18.	Saf Al ile gerçekleştirilen termal çift kalibrasyon eğrisi.....	121
Şekil 3.19.	Al-Mg alaşımı ile gerçekleştirilen termal çift kalibrasyon eğrisi.....	122

Şekil 3.20. Al-Mg ikili alaşımın faz diyagramı	124
Şekil 3.21. Al-Si-Mg üçlü alaşımın faz diyagramı	124
Şekil 3.22. Laboratuvarımız bünyesinde bulunan torna atölyesinin görüntüleri.....	125
Şekil 3.23. Deneyleerde kullanılan ergitme potaları ve döküm hunisinin görüntüleri.	126
Şekil 3.24. a) Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneylerinde kullanılan örnek bir numune kalıbının çizimi ve termal çiftlerin konumları b) z-ekseni etrafında 90°döndürülmüş görünümü c) alt, üst kapakların çizimi ve ölçüler.....	127
Şekil 3.25. a) Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneylerinde kullanılan numune kalıbından, b) döküm için hazırlananmış halinden, örnek görüntüler.....	128
Şekil 3.26. Alaşımın hazırlanmasında kullanılan metallerin görüntüleri.....	129
Şekil 3.27. Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneyleri için kullanılacak alaşımın dökümünde işlem basamaklarının şematik çizimi.....	130
Şekil 3.28. Radyal ısı akışı için hazırlanan örnek bir numunenin görüntüsü.	131
Şekil 3.29. Grafit çubuk tutucusunun teknik çizimi.	132
Şekil 3.30. a) Doğrusal katılaştırma deneylerinde kullanılan numune kalıbından, b) döküm için hazırlananmış halinden, örnek görüntüler.	133
Şekil 3.31. (a) Numune kalıplarının doldurulması, (b) numune kalıplarının yerleştirilmesinin enine kesiti, (c) içinde farklı çapta numune olan potanın boyuna görüntüsü, (d) potanın alt kapağının enine kesit görüntüsü, (e) dört delikli termal çift alüminasının enine kesiti.	134
Şekil 3.32. Doğrusal katılaştırma deneyleri için kullanılacak alaşımın dökümünde işlem basamaklarının şematik çizimi.	135
Şekil 3.33. Doğrusal katılaştırma deneylerinde termal çiftlerin yerleşiminin şematik gösterimi.	136
Şekil 3.34. Belirlenen konumlarda sıcaklığın zamanla değişimi grafiği.....	137
Şekil 3.35. Numunelerin kesilme işleminde kullanılan kesme cihazı.	138
Şekil 3.36. Doğrusal katılaştırma deneylerinde alaşımın a) döküm sonrası halinin b) alt üst tutucudan ayrılmış halinin c) kalıplardan çıkarılmış d) kesilerek soğuk kalıplara alınmış halinin, görüntüleri.	139

Şekil 3.37. Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi alaşımlarının a) kalıptan çıkarılmış b) kesilme sonrası c) soğuk kalıba alınmış, görüntüleri	139
Şekil 3.38. Parlatma işlemlerinde kullanılan sarf malzemeleri ve cihazların görüntüleri	140
Şekil 3.39. Numunelerin FESEM görüntülerinin alındığı ve EDX analizlerinin yapıldığı cihazın görünüşü	142
Şekil 4.1. Al-ağ.%35Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri a) 8.3 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında b) 16.6 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında	144
Şekil 4.2. Al-ağ.%35Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri c) 41.03 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında d) 83.10 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında	145
Şekil 4.3. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan SEM görüntüleri	146
Şekil 4.4. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri a) 8.3 $\mu\text{m/s}$ b) 16.6 $\mu\text{m/s}$ c) 41.03 $\mu\text{m/s}$ d) 83.10 $\mu\text{m/s}$ e) 167.50 $\mu\text{m/s}$, katılma hızında	147
Şekil 4.5. Boyuna kesilmiş Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait geniş bölge EDX analizleri (8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında) a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan	149
Şekil 4.6. Boyuna kesilmiş Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait geniş bölge EDX analizleri (83.1 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında) a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan	149
Şekil 4.7. 8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hücrel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi (enine kesit)	150
Şekil 4.8. 16.6 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hücrel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi (enine kesit)	151

Şekil 4.9.	41.03 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hücrel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi.....	152
Şekil 4.10.	83.10 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait çubuksu ötektik mikro yapının detaylı EDX analizi	153
Şekil 4.11.	Doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşıma geniş alan EDX analizi (8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında).....	153
Şekil 4.12.	8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşıma ait detaylı EDX analizi a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan.....	154
Şekil 4.13.	Doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşımda fazların EDX analizi (8.31 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında, boyuna kesit görüntüsü).	156
Şekil 4.14.	Doğrusal olarak katılaştırılan Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında hücrel ötektik yapıların a) boyuna ve b) enine kesit görüntüsü.	157
Şekil 4.15.	Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında hücrel ötektik mesafe ölçümü.....	158
Şekil 4.16.	Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında çubuksu ötektik yapıya ait örnek bir SEM görüntüsü.	159
Şekil 4.17.	Doğrusal olarak katılaştırılan Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında çubuksu ötektik yapıların a) boyuna ve b)enine kesit görüntüsü.	160
Şekil 4.18.	Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında alan metoduyla çubuksu ötektik mesafelerin ölçümü	160
Şekil 4.19.	Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında farklı katılaştırma hızlarında hücrel ötektik yapıya ait boyuna kesit görüntüleri.....	161
Şekil 4.20.	Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında farklı katılaştırma hızlarında çubuksu ötektik yapıya ait optik mikroskopla çekilen enine kesit görüntüleri.	162
Şekil 4.21.	Al-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği	163

Şekil 4.22. Al-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği (logaritmik ölçek) ve elde edilen bağıntılar.....	164
Şekil 4.23. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında mikro yapıların SEM görüntüleri ...	165
Şekil 4.24. Al-Si-Mg alaşımında ötektik mesafelerin ölçümünün şematik gösterimi.....	166
Şekil 4.25. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında Si+Al+Mg ₂ Si fazlarına ait dallanmış intermetalik yapılara ait boyuna kesit optik mikroskop görüntüleri.....	168
Şekil 4.26. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında Al-Si fazına ait dallanmış ötektik yapılara ait boyuna kesit optik mikroskop görüntüleri.....	169
Şekil 4.27. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği.....	170
Şekil 4.28. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği (logaritmik ölçek) ve elde edilen bağıntılar.....	171
Şekil 4.29. Radyal ısı akışı metodunda termal çift konumlarının şematik çizimi.....	173
Şekil 4.30. Radyal ısı akışı fırınında Al-Mg alaşımı boyunca sıcaklık dağılımları. ...	173
Şekil 4.31. Radyal ısı akışı fırınında Al-Si-Mg alaşımı boyunca sıcaklık dağılımları.	174
Şekil 4.32. Al-ağ.%35Mg alaşımına ait ısı iletkenlik katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi.	177
Şekil 4.33. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait ısı iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	177
Şekil 4.34. Al- ağ.%35Mg alaşımına ait soğuma eğrisi ve R değeri.....	179
Şekil 4.35. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait soğuma eğrisi ve R değeri.	179
Şekil 4.36. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait dengeye gelmemiş katı-sıvı ara yüzey fotoğrafları, dengeye bırakma süresi	182
Şekil 4.37. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait dengeye gelmiş katı-sıvı ara yüzey oluşunun fotoğrafı.	183
Şekil 4.38. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşu sıvı bölgesinin EDX analizi.	184

Şekil 4.39. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşunda katı bölgenin sol tarafının EDX analizi.....	185
Şekil 4.40. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşunda katı bölgenin sağ tarafının EDX analizi.	185
Şekil 4.41. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımındaki dengeye gelmiş bir oluğun merkeze uzaklığının şematik gösterimi.....	187
Şekil 4.42. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait sıvı kalınlıklarının görüntüleri.....	188
Şekil 4.43. a) Tane ara yüzey oluşunun gerçek koordinatları x ve y ile ölçülen koordinatları x' ve y' arasındaki bağıntının şematik gösterimi. b) Numunenin metalografik incelenmesinin şematik gösterimi, c) Tane ara yüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yer değiştirmesinin şematik gösterimi.....	190
Şekil 4.44. 2.5x ve 100x objektiflerin büyütme faktörü hesabında kullanılan fotoğraflar, a) yatay konumda, b) düşey konumda c) büyütme faktörü hesaplama işleminin merkezi alümina tüpe uygulanmış bir örneği.	191
Şekil 4.45. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımında örnek bir oluğun a) SEM görüntüsü b) koordinatların seçiminin şematik gösterimi.....	192
Şekil 4.46. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımında tipik oluk şekli ve Γ hesaplamalarında kullanılan oluğa ait parametreler.	193
Şekil 4.47. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamalarında kullanılan, 10 adet oluk fotoğrafı	194
Şekil 4.48. Al- Si- Mg alaşımında tane sınırı açısının şematik gösterimi.	201
Şekil 4.49. Al- Si- Mg alaşımında katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan intermetalik fazın görünümü.	207
Şekil 4.50. Al- Mg ikili ötektik alaşımında örnek bir oluk şekli ve oluk parametreleri.....	208

GİRİŞ

Nüfus arttıkça, teknoloji ve sanayi geliştikçe günden güne enerji ihtiyaçları artmaktadır. Bu enerji ihtiyaçlarını karşılamak için elbette enerji üretimlerini arttırmak gerekir ama yalnızca enerji üretimini arttırmakla problem çözülmüş olmamaktadır, aynı zamanda üretilen enerjinin her zaman hazır kullanılabilir durumda olması, yani depolanabilir olması ve ihtiyaç bölgesi olan şehirlere, sanayi bölgelerine en az kayıpla aktarılması gerekmektedir. Özellikle elektrik enerjisi üretilirken, mekanik, kimyasal, yenilenebilir enerjilerin elektrik enerjisine dönüştürülürken, verimin mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Bütün çalışmaların yanında enerjide en önemli problemlerden biriside enerjinin depolanmasıdır. Mekanik enerjiler (potansiyel), barajlarda su toplanarak elde edilmekte ve sonra elektrik enerjisine aktarılabilmekte, kimyasal enerjiler pillerle depolanabilmekte ve sonra elektrik enerjisine aktarılabilmekte, gaz, sıvı ve katı yakıtlar depolanabilmekte ve bunlar da ısı enerjisine ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Acaba ısı enerjisini, mesela atık ısı enerjilerini (fabrika üretim işlemlerinde açığa çıkan ısı enerjileri ...), güneşin ısı enerjisini depolamak mümkün müdür? Günlük hayatımızdan biliyoruz ki güneş enerjisi kolektörleri ile su ısıtılmakta, depolanmakta ve ısıtılan bu suyun ısısı mutfak, banyo ve konut ısıtmalarında kullanılan sisteme aktarılarak kullanılmaktadır. Güneş ısı enerjisini sudan kaynama noktası daha yüksek sıcaklıklarda ve daha büyük miktarlarda depolamak mümkün müdür? Bu tür soruların cevaplarını bulabilmek için 1970'li yıllardan itibaren bu sahada çok sayıda bilim insanı çalışmıştır ve çalışmaya da devam etmektedir. Farklı amaçlara göre güneş ısı enerjisini daha genel ifade ile ısı enerjisini depolamada çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bu malzemeler için temel özelliklerinin ise;

1. Faz geçişlerindeki gizli erime ısılarının yüksek olması
2. Kararlı olmaları
3. Hafif ve korozyona dayanıklı olması
4. Isıl iletkenliklerinin yüksek olması

istenmektedir. Isı enerjisi depolamada kullanılan malzemeler için buradaki ilk üç özellik yeterince bilinmesine rağmen; ısıl iletkenlik özellikleri ve termofiziksel özellikleri (entropi, entalpi, yüzey enerjileri...) yeterince bilinmemektedir. Malzemelerin mekanik, elektriksel ve termofiziksel özellikleri üretim şekli, homojenlikleri ve mikro yapılarına bağlı olarak değişmektedir.

Metallerde etkin olarak ısıl iletkenlik serbest elektron hareketi ile sağlanır. Isı enerjisi etkisiyle hareket eden elektronlar Fermi seviyesi üstüne çıkarak serbest hale geçer ve sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket ederek ısı enerjisini iletirler.

Katılma olayında katılaştırılan malzemelerin mikroyapıları katılaştırma hızı (v), sıcaklık gradyenti (G) ve bileşimi (C_0) gibi katılaştırma parametreleri ile kontrol edilebilmektedir. Katılaştırma parametrelerine bağlı olarak kontrollü olarak katılaştırılan ötektik malzemelerin, hem mikro yapı türleri (örneğin çubuksu, hücresel) hem de ötektik mesafeleri (λ_e) değişebilmektedir.

Malzemeler sıvı fazdan katı faza geçerken yani katılaştırılırken, katı (kristal) ile eriyik arasındaki veya kristal ile onu çevreleyen gaz fazı arasındaki ara yüzün özellikleri, kristal büyüme süreçlerinde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, ara yüzeylerin enerji, yapı ve diğer özellikleri ile ilgili koşulları incelemek ve etkilerini çeşitli işlemler üzerinde tartışmak kritik önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, ısı enerjisi depolamada kullanılan metalik faz değişim malzemeleri [1] Al-Mg ikili, Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarının mikroyapı özellikleri, ısıl iletkenlikleri ve katı-sıvı ara yüzey enerjileri incelenmiştir.

Tez çalışmasıyla ilgili genel kavramlar ve bilgiler Bölüm 1'de yer almaktadır. Bölüm 2'de çalışma konusu kapsamında kısa özetlerinin de yer aldığı daha önceki yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Bölüm 3'te detaylı bir şekilde deneysel sistemler şekil, fotoğraf ve şemalarla tanıtılmıştır. Bu bölümde aynı zamanda bu tez çalışmasındaki deneysel yöntemler de açıklanmıştır. Son bölüm olan Bölüm4'te ise deneysel sonuçlar, hesaplamalar ve deneysel parametrelerin aralarındaki ilişkiler çıkarılmıştır. Aynı zamanda Bölüm 4'te sonuçlar karşılaştırmalı olarak tartışılmış ve önerilere de yer verilmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Enerji Depolama ve Önemi

Günümüzde dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil kökenli enerji kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Bunun yanı sıra dünyadaki enerji ihtiyacı her geçen gün artış göstermekte, bu durum da fosil kökenli yakıt ihtiyacını giderek arttırmaktadır. Öte yandan bahsi geçen fosil kökenli yakıtların rezervleri dünya üzerinde sınırlıdır ve artan enerji ihtiyacına bağlı olarak giderek tükenmektedir. Bu durum da gelecekteki üretim/tüketim dengesinin sağlanmasını tehlikeye düşürmektedir. Bütün bunların yanı sıra fosil kökenli yakıtların kullanılması, sera gazı salınımının önemli oranda artmasına ve buna bağlı olarak iklim değişikliği gibi bütün dünyayı etkileyebilecek önemli sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır [2]. Bu nedenle çevre sorunları hem ulusal hem de uluslararası düzeydedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekliliği nedeni ile sürdürülebilir olmasının yanında dünyanın her ülkesinde bulunabilmesi ile de büyük önem taşımaktadır. Ayrıca çevresel etkileri, yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çok azdır.

Ancak alternatif enerji kaynaklarının birçoğu doğa koşullarına son derece bağımlı durumdadır. Bu nedenle bu kaynaklar ile üretilen enerji sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak bile büyük değişimler gösterebilmektedir. Bu durum da üretilen enerjinin genel enerji talebi ile tam olarak örtüşmemesine neden olabilmektedir. Bu açıdan, yükün enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerji depolama üniteleri oldukça büyük öneme sahiptirler. Alternatif kaynaklardan üretilen fazla enerji farklı tür enerji depolama ünitelerine aktarılmakta, depolanan bu enerji ise ana kaynakların mevcut olmadığı ya da yetersiz olduğu durumlarda enerji talebinin karşılanmasında kullanılmaktadır.

Birçok ülkenin hükümetleri, ekonomik açıdan enerji tasarrufu teknolojilerinin geliştirilmesini ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına dayalı teknolojileri teşvik etmektedir. Isı enerjisi depolama, belirtilen teknolojilerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Bunun yanında depolama, ekonominin çeşitli dallarındaki ısı enerji kullanım verimliliğini artırmak için önemli bir unsurdur [3].

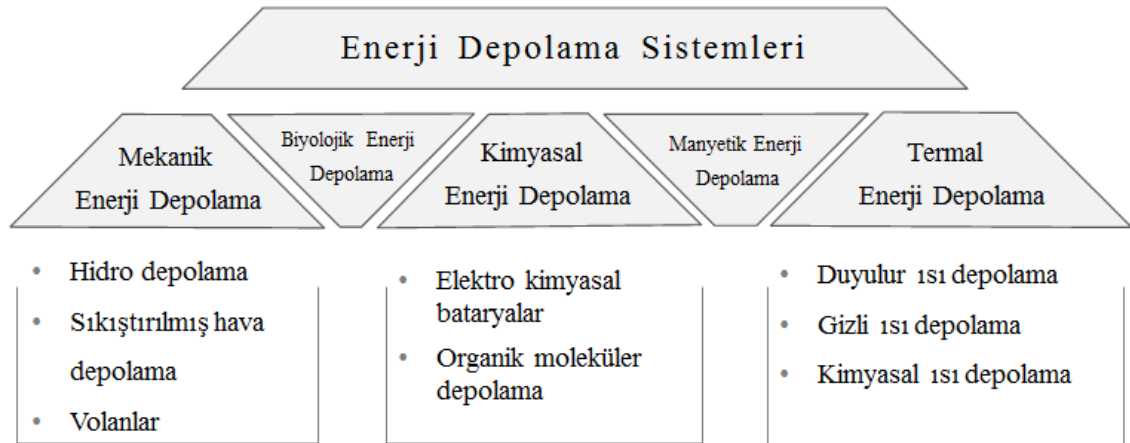
Isı enerjisi depolamanın, yoğunlaştırılmış güneş enerjisi sistemleri, endüstriyel süreçler ve endüstriyel atık ısıdan yararlanma gibi farklı alanlardaki uygulamaları, küresel enerji verimliliğini artırmak ve fosil kökenli yakıtlardan elde edilen enerji tüketimini azaltmak için yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [4].

Fosil yakıtların kullanımı nedeniyle, 2014 yılında küresel CO₂ emisyonları 30.6×10^9 tpa seviyesindedir (2005 yılında 28.2×10^9 tpa değerinde idi). Bununla birlikte, etkili ölçümler yapılmaksızın, dünyada enerji kaynaklı CO₂ emisyonlarının 2015 yılında 33.5×10^9 tpa ve 2035 yılında 43.2×10^9 tpa'ya yükselmesi beklenmektedir [5].

Karbondioksit emisyonlarında azalmanın olabilmesi için, yapılacak çalışmalar aşağıdaki maddeleri içeren ayrıntılı stratejilerin ve taktiklerin bir kombinasyonunu gerektirir [5]:

- Enerji üretim teknolojilerinin kombinasyonu ve çeşitlendirilmesi,
- Teşvikler, teknolojiler, vergi ve kotalar yoluyla gereksiz enerji kullanımının azaltılması,
- Hem doğal yollarla hem de teknik gelişmelerle karbon yakalama yöntemiyle CO₂ emisyonunu en üst düzeye çıkarmak,
- Yüksek verimli enerji kazanma, depolama ve yeniden kullanım yöntemlerinin geliştirilmesi.

Enerji depolama, bazı enerji türlerinin daha faydalı bir işlemi gerçekleştirmek için daha sonradan kullanılmak üzere depolanmasıdır. Akümülatör olarak da isimlendirilen enerji depolama aygıtları, potansiyel enerji, kinetik enerji, elektrik enerjisi ya da ısı enerji gibi bütün enerji türlerini uygun bir yöntem ve teknoloji ile depolayan sistemlerdir. Bu da her enerji türünün kendisine özgü bir akümülatörü olduğu anlamına gelmektedir [6]. Şekil 1.1'de farklı türlerde enerji depolama sistemleri görülmektedir.



Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [7].

Kısa veya orta vadede, atık ısı geri kazanımı ve yüksek sıcaklıkta ısı enerjisi depolaması yöntemleri enerji verimliliğini artırmak için gerçekten de önemli bir yere sahiptir. Bu tür çözümleri uygulamak çok önemlidir ve mevcut enerji santrallerinde bile, yüksek sıcaklıkta ısı enerjisi depolama kullanılabilir çünkü geleneksel veya sürdürülebilir enerji santrallerinde ısı ve elektriğin elde edilmesini kolaylaştıracak, enerji dengesini iyileştirecek ve esnekliği artıracaktır.

Yüksek sıcaklık ısı uygulamalarında, elektrik üretimi ve güneş enerjisi anahtar konulardır. İhtiyacımız olan elektrik enerjisi ya da ısı enerjisinin çoğu durumda, nerede ve ne zaman elde edilebileceği belli değildir. Enerji depolama teknolojileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanımı ve enerji tasarrufu için stratejik ve gerekli bir bileşen olup, kısa ve uzun vadeli enerji depolamanın sisteme eklenmesiyle, talep ile enerji arzını eşleştirerek dalgalı yenilenebilir enerji kaynaklarının kapsamlı ve verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır [5].

1.2. Isının Mekanik Eşdeğeri

Enerji termodinamiğin önemli bir bileşenidir. Termodinamik ilkeler, farklı enerji türlerini ve bu enerji türlerinin sıcaklık, basınç, hacim, kimyasal ve elektriksel potansiyeller gibi makroskopik değişkenlerle ilişkilerini göz önüne alır. Termodinamik ısı ve mekanik çalışma şeklindeki iki farklı enerji türünün gözlenmesiyle ortaya çıkmıştır.

İlk olarak 1798'de Benjamin Thompson tarafından, bir topla delik arasında sürtünme sonucu topun sıcaklığının arttığı ve bu sıcaklığın yapılan mekanik işin miktarıyla ilişkili olduğu gözlenmiştir. Mekanik işin miktarıyla sıcaklıktaki artışın ilişkisi 19.yy'ın ortalarında James Prescott Joule tarafından belirlenmiştir. Bu eşitlik Denklem 1.1'deki gibidir [8].

$$1cal = 4.184 Joule \quad (1.1)$$

Kalori, +4 °C'deki 1g suyun sıcaklığını 1 °C artırmak için gerekli olan ısı miktarı olarak tanımlanmıştır. Joule bir enerji birimidir ve elektrik ve mekanik terimlerle,

$$1Joule = 1Watt saniye = 1 Volt coulomb \quad (1.2)$$

$$1Joule = 1Newton metre = 1 kg m^2s^{-2} \quad (1.3)$$

gibi açıklanabilir. Herhangi bir malzemenin 1 gramının sıcaklığını 1 °C artırmak için gerekli olan ısı miktarı öz ısı olarak tanımlanır.

1.3. Termodinamiğin 1. Kanunu (Enerjinin Korunumu)

Kapalı bir sistemde enerji yoktan var edilemez veya var olan enerji yok edilemez. Ancak enerji bir türden başka bir türe dönüşebilir. Bu kanun, *termodinamiğin 1. kanunu* veya *enerjinin korunumu kanunu* olarak bilinir ve

$$\Delta U = q + w \quad (1.4)$$

formülü ile ifade edilir [8]. Burada U, malzemenin ya da sistemin iç enerjisidir, sistemin hareketsiz olduğu kabul edilir. q , sistem tarafından alınan ısı ve w ise dış kuvvetler tarafından sistem üzerine yapılan iştir. Basit bir katıda U, atomlar arası bağlarının enerjisinin toplamı olarak düşünülebilir.

1.4. Entalpi

Diğer bir önemli nicelik, H sembolü ile gösterilen entalpidir. Entalpi ismi, ısınma anlamına gelen yunanca *enthalpein* kelimesinden gelir. Entalpi,

$$H = U + pv \quad (1.5)$$

eşitliği ile tanımlanır ki burada p , uygulanan basınç v ise hacimdir.

Bir sistemin (ör. malzeme), erime yada kimyasal reaksiyon gibi durumunda bir değişiklik olursa, entalpisi değişecektir. Entalpideki değişim (ΔH), eğer pozitif değere sahipse ($\Delta H > 0$), sistem ısı almış demektir ve *endotermik reaksiyon* olarak adlandırılır, eğer negatif değere sahipse ($\Delta H < 0$), sistem ısı vermiştir, iç enerjisi azalır ve *ekzotermik reaksiyon* olarak adlandırılır. H , U ve pv enerji boyutundalardır (kJ/mol). Bu değerler referans standart durumla karşılaştırılır. Basınç için, standart durum 1 bar ya da 0.1 MPa'dır. Genellikle referans sıcaklığı 298.15 K, ya da 25 °C'dir [8].

298.15 K sıcaklık değerinde ve 1 bar basınç altında bütün saf malzemeler için, entalpi değeri sifıra eşittir [8].

1.5. Entropi

Entropi kelimesi, sapma ve değişim anlamlarına gelen yunanca *tropé* kelimesinden gelir. Entropi, S , düzensizliğin bir ölçüsü olan termodinamik bir terimdir. Entropi kavramının, daha anlaşılır olması amacıyla iki örnekle açıklanabilir.

Birincisi, mutlak sıfır (0 K) sıcaklıkta katı bir malzemenin yapısı sabittir veya donmuştur. Isı veya ısı enerjisi vermek suretiyle sıcaklık artırıldığında, katı malzemenin yapısını oluşturan parçacıklar bulunduğu yerde titreşmeye başlayacaktır. Böylece yerel bir kinetik enerji kazanacaktır. Bu hareketin veya titreşimin büyüklüğü olan kinetik enerji ya da ısı sıcaklıkla orantılıdır. Orantı faktörü, *ısıl entropi* (S_{th}) olarak isimlendirilir. Kabaca, aşağıdaki şekilde yazılabilir [8] :

$$q = TS_{th} \quad (1.6)$$

Denklemin yeniden düzenlenmesiyle, titreşen parçacıkların pozisyonları veya düzensizlik olarak ifade edilen, ısıl entropi, herhangi bir anda:

$$S_{th} = \frac{q}{T} \quad (1.7)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada, TS_{th} teriminin enerji boyutunda olduğu görülmektedir.

İkincisi, Mevcut temel parçacıkların titreşim hareketine ek olarak, malzemedeki atomlar ve elektronlar gibi parçacıkların düzenlenmesinde bir bozukluk da olabilir. Bu tür bozukluklar *yapısal entropi* (S_c), olarak adlandırılır.

Bu tür entropinin büyüklüğü katının kristal yapısında bir değişiklik olduğunda (örneğin, kimyasal bir reaksiyonla veya katı halden sıvı hale geçişte) değişir. Toplam entropi, S ,

$$S = S_{th} + S_c \quad (1.8)$$

yapısal entropi ve ısı entropinin toplamı şeklindedir [8].

1.6. Kullanışlı Enerji

Reaksiyonların veya diğer değişikliklerin gerçekleşmesi için itici güce ihtiyaç duyulur. Bu itici güç enerjide bir azalma meydana getirecektir. Herhangi bir süreçte gerekli olan itici güç, J. Willard Gibbs tarafından düzenlenmiştir. Kimyasal reaksiyonlarda veya herhangi bir süreçte yapılabilecek maksimum iş miktarı, G ile ifade edilen Gibbs Serbest Enerjisindeki değişim,

$$G = H - TS \quad (1.9)$$

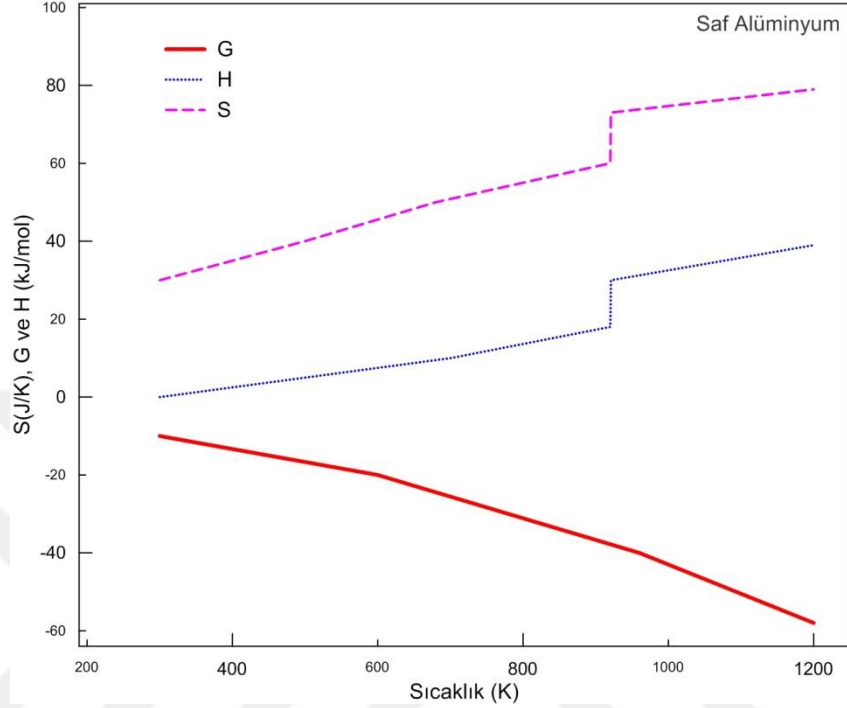
denklemini yardımıyla bulunmaktadır [8]. İleriki kısımlarda faz dönüşümleri için değinilecek olan, Gibbs Serbest Enerjisi, birçok uygulamada önemli rol oynamaktadır. Entalpi ve iç enerji değişmeksizin, G 'deki değişim birçok süreç ve reaksiyonların itici güçlerini oluşturmaktadır.

1.7. G , H ve S 'nin Sıcaklığa Bağımlılığı

Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropinin sıcaklığa bağlı değişimi saf alüminyum için Şekil 1.2 'de gösterilmiştir.

Erime sıcaklığında (933.45 K), H ve S 'de süreksizlik oluşmaktadır ancak G 'de bu durum gözlenmemektedir. Sıvı alüminyum için yapısal entropi değeri, katı alüminyumdan daha fazladır ve entropi artmıştır. Alüminyumun katı fazdan sıvı faza dönüşümü için bir ısı girişi gerekmektedir ve reaksiyon endotermik bir reaksiyon olduğundan dolayı erime sıcaklığında entalpide bir süreksizlik vardır. Erime veya diğer faz değişimleri meydana geldiğinde, sıcaklıkla H ve S 'de kademeli değişiklikler ve

süreksizlik arasındaki farklılık için iki faktör göz önüne alınmaktadır, biri duyulur ısıdaki değişiklikler, diğer önemli faktör ise reaksiyonun gizli ısısıdır [8].



Şekil 1.2. Saf alüminyum için G, H ve S'nin sıcaklıkla değişimi [8].

1.8. Carnot Sınırlaması

Enerji sistemlerinin termodinamiğiyle ilgili konularda, sıklıkla Carnot sınırlamaları gündeme gelir. Bu durum, ısı motorları kullanan enerji dönüştürme sistemleri için geçerlidir ve bu tür cihazların olabildiğince düşük bir sıcaklık üretmesi aynı zamanda mümkün olduğunca yüksek bir sıcaklıkta çalışması istenmektedir.

Yüksek sıcaklıkta enerji girişinin olduğu ve düşük sıcaklıkta enerji çıkışının olduğu herhangi bir süreçte maksimum verim,

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.10)$$

şeklinde ifade edilebilir [8]. Isı motoru gibi bir sistemden elde edilebilecek maksimum gücün teorik limiti ise,

$$\eta_{maxpover} = 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}} \quad (1.11)$$

şeklindedir. Burada T_H , yüksek sıcaklık, T_L ise düşük sıcaklıktır. Büyük ölçekteki güç santrallerinde pratikteki limitler bu değere oldukça yakındır.

Bu Carnot sınırlaması sıcaklık değişimi içermeyen diğer enerji dönüşüm sistemleri için uygulanamaz. İzotermal enerji dönüşüm sistemlerinde daha yüksek verimlere ulaşılabilmektedir. Bu da örneğin, yakıt pili ve batarya kullanımının olduğu sistemlerin, doğal bir üstünlüğüdür [8].

1.9. Enerjinin Niteliği

Birçok uygulamada enerjinin miktarından çok kalitesi önem kazanmaktadır. Belirli bir formdaki enerji başka bir formda daha kullanışlı olabilmektedir. Isıl enerji depolamanın olduğu sistemlerde sıcaklık önemlidir.

Daha önceki kesimde bahsedilen iş yapılabilen kullanışlı enerjinin miktarı Denklem 1.9'da verilmişti. Enerjinin kalitesi ise G/H oranı ile belirlenebilir [8], yani,

$$\frac{G}{H} = \frac{\Delta T}{T} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (1.12)$$

dir ki, burada T , mevcut sıcaklık, T_0 ise ortam sıcaklığıdır. Elektrokimyasal sistemlerde depolanan enerjinin kalitesi gerilime bağlıdır. Yüksek gerilim enerjisi düşük gerilim enerjisinden daha kullanışlıdır [8].

1.10. Mekanik Enerji Depolama

Mekanik enerji depolama sistemleri, yer çekimi enerjisinin depolanması veya hidroelektrik depolama, basınçlı hava enerjisiyle depolama ve volanlarla (ateşleme zamanında aldığı gücü diğer zamanlarda motorun dönmesi için harcayarak hareketinin devamlılığını sağlayan büyük silindirik dişli) depolama türlerini içerir. Hidro depolama ve basınçlı hava ile depolama teknolojileri büyük ölçekli enerji tasarrufu için kullanılabilirken volanlar daha çok orta ölçekli depolama için uygundur. Depolama, gece veya hafta sonları gibi güç talebinin az olduğu, pahalı olmayan zamanlarda gerçekleştirilir. Deşarj işlemi ise sistemlerin güç ihtiyacını karşılamak için yetersiz beslemenin olduğu zamanlarda gerçekleşir [9].

1.11. Elektriksel Depolama

Pillerle enerji depolaması, elektrik enerjisini depolamak için kullanılan bir seçenektir. Bir pil doğrudan elektrik akımı kaynağına bağlanarak şarj edilir ve deşarj işlemi sırasında, depolanmış olan kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür. Pillerin potansiyel uygulamaları, düşük güç gereksinimleri, yük dengeleme, rüzgâr türbini veya fotovoltaik santraller tarafından üretilen elektrik enerjisinin depolanmasıdır. En yaygın kullanılan batarya türleri, kurşun asit ve Ni-Cd bataryalardır [9].

1.12. Isı Enerjisi Depolama

Isı enerjisi depolama sistemleri, ısı enerji donanımlarının etkin kullanımını artırma ve büyük ölçekli anahtarlamayı kolaylaştırma potansiyeline sahiptir. Böylece, enerjideki arz ve talep arasındaki uyumsuzluğun düzeltilmesini sağlamaktadır. Temelde iki tip ısı enerji depolama sistemi vardır, bunlar duyulur ısı depolama ve gizli ısı depolama sistemleridir.

Bir maddenin sıcaklığı arttığında o maddenin iç enerjisi de artacaktır. Bir malzeme ısı enerjisi verdiğinde (ya da aldığı) onun sıcaklığı azalıyorsa (ya da artıyorsa) bu tür ısı enerjisi duyulur ısı olarak adlandırılır.

Öte yandan, katı bir maddenin bir sıvıya veya sıvı bir maddenin gaza dönüştürülmesi (bir materyalin faz değişimi) için gereken enerjiye, katıdan sıvıya geçiş için erime ısısı, sıvıdan gaza geçiş için ise buharlaşma ısısı denir. Gizli ısı bu faz değişimleri ile ilgili olan ısıdır.

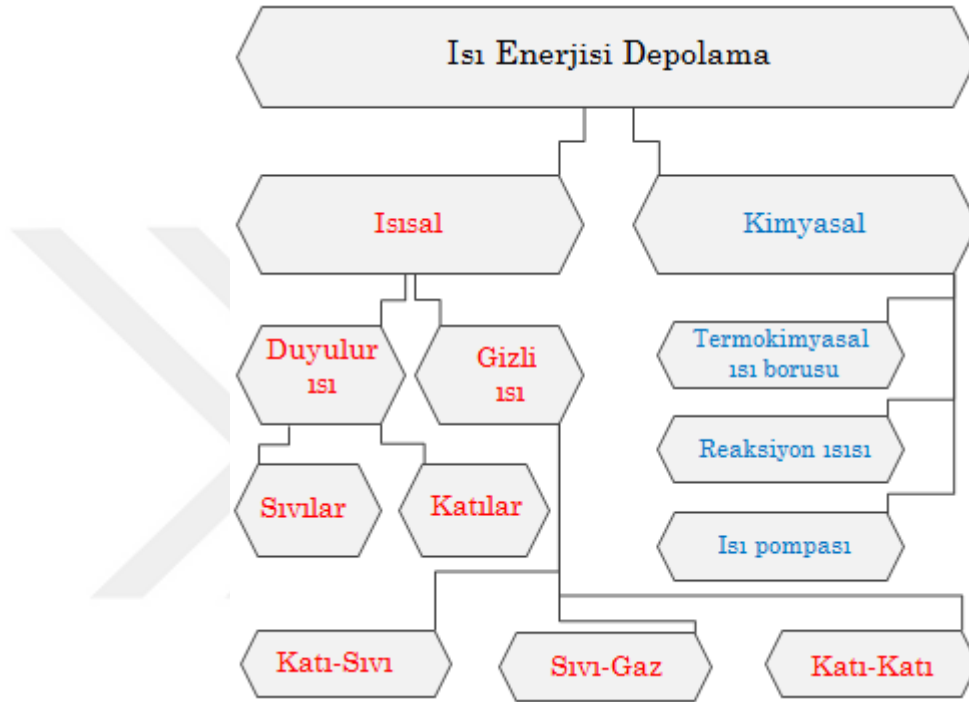
Isı enerjisi depolamada bir diğer sistem ise geri dönüşümlü endotermik kimyasal reaksiyonların kullanıldığı kimyasal ısı depolama sistemidir. Kimyasal ısı, kimyasal ürünün ayrışması için ısının gerekli olduğu, geri dönüşümlü kimyasal reaksiyonlarla bağlantılıdır.

Tam bir enerji depolama süreci en az üç basamaktan oluşur bunlar:

- Şarj etme süreci
- Depolama süreci
- Deşarj etme süreci.

Pratik sistemlerde, bazı basamaklar eşzamanlı olarak gerçekleşebilir ve her basamak, her depolama devresinde birden fazla olabilmektedir. Depolama ortamlarının sıcaklık

aralığı ve uygulamaya bağlı olarak çok çeşitli seçenekleri mevcuttur [6]. Isı enerjisi yukarıda bahsedilen duyulur ısı, gizli ısı ve termokimyasal ısı şeklinde depolanabildiği gibi bunların kombinasyonu kullanılarak da depolanabilir. Isı enerjisi depolama yaygın olarak güneş enerjisi sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu bağlamda kullanılan depolama tekniklerinin başlıcaları Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Güneş enerjisi sistemlerinde kullanılan ısı enerjisi depolama çeşitleri [9].

Isı depolama yönteminin seçimi esas olarak aşağıdaki etmenlere bağlıdır [10]:

- Isı depolama süresi (günlük veya mevsimlik)
- Ekonomik uygulanabilirlik
- İşletme koşulları

Bir ısı depolama sisteminde bulunması gereken özellikler ve ısı depolama sisteminin tasarımında dikkate alınması gereken etmenler Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Isı depolama sisteminin özellikleri ve tasarım etmenleri [10].

Sistemde Bulunması Gereken Özellikler	Tasarımda Dikkate Alınması Gereken Etmenler
<ul style="list-style-type: none"> - Materyalinin birim kütle veya hacminin ısı depolama kapasitesi yüksek olmalıdır. - Isı depolama materyali çalışma sıcaklığı aralığında uygun özelliklere sahip olmalıdır. - Isı depolama ve geri kazanma etkinliği ve hızı yüksek olmalıdır. - Sistemde depolanan ısı bütünüyle geri kazanılabilmelidir. - Isı deposu sıcaklığı tekdüze olmalıdır. - Isı depolama ve geri kazanma etkinliği azalmaksızın, çok sayıda depolama ve geri kazanma çevrimi gerçekleştirilebilmelidir. - Materyal korozif, zehirli ve yanıcı olmamalıdır. - Ucuz ve kullanım süresi uzun olmalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Materyalinin birim kütle veya hacminin ısı depolama kapasitesi - Isı depolama sıcaklığı ve yöntemi - Isı geri kazanma sıcaklığı ve yöntemi - Sistemde depolama ve geri kazanma işlemleri için enerji gereksinimi - Sıcaklık gradyenti - Yapısal elemanların boyutlandırılması - Isı depolama ünitesinin tasarımı (malzemesi, şekli ve boyutları) - Depolama ünitesinin yalıtımı ve ısı kayıplarının kontrolü - Depolanacak ısıyla ısıtılacak olan ortamın özellikleri - Sistemin toplam maliyeti

Güneş enerjisi kullanılan depolama sistemleri genel olarak aşağıdaki yapısal bileşenlerden oluşur [10]:

- Isı toplama ünitesi
- Isı depolama ünitesi
- Isı değiştirici
- Depolanan ısının yararlanılacağı ortam
- Yardımcı enerji kaynağı
- Kontrol sistemi

Ekonomik olarak kabul edilebilir bir sistemde, ısı depolama maliyeti düşük olmalıdır. Bu durum, ısı depolama malzemesi maliyetinin düşük olmasının yanı sıra, depo ve ısı değiştirici maliyetlerinin de kabul edilebilir değerlerde olmasıyla sağlanır.

Isıl enerji depolama çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasına rağmen, tüm sistemler döngüsel olarak çalışacak şekilde tasarlanmıştır (genellikle günlük, nadiren mevsimsel olarak). Sistemler, aşağıdaki sıralanan amaçlardan bir veya daha fazlasını yerine getirmek suretiyle kazançlar elde etmektedirler [11]:

- Sistem güvenilirliğini arttırmak, enerji üretiminin aşırı uç noktalarını azaltma imkânı sağlar. Bu da enerji santrallerinin daha kararlı sınırlar altında çalışabileceği, aynı zamanda arıza olasılıklarının azaltılacağı anlamına gelir.
- Üretim kapasitesini arttırmak, muhtemelen en önemli faydalardan biri, üretim kapasitesinin artırılmasıdır. Bu da, güç talebinin zaman içinde sabit olduğu ve düşük enerji talebinin olduğu durumlarda, üretilen enerjinin depolanarak, yüksek talep dönemlerinde etkin üretim kapasitesini artırmak anlamına gelir. Böylece santrallerin yük faktörünün büyümesi ve istikrarlı bir şekilde enerji üretmesine yardımcı olunur.
- Üretim maliyetlerinin azaltılması, ticari, endüstriyel ve konut sektörlerinde enerji talepleri günlük, haftalık ve mevsimlik olarak değişir. Bu talepler uyum içinde çalışan ısı enerji depolama sistemlerinin yardımıyla karşılanabilir. Enerji pek çok yöntemle depolanabilir ancak hemen hemen tüm ülkelerin ekonomisinde enerji, ısı olarak üretilir ve transfer edilir. Özellikle yüksek sıcaklıkta enerji depolama uygulamaları detaylı çalışmayı gerektirir.

Isı enerjisi depolama sistemleri her zaman güneş enerjisi tesisatlarıyla yakından bağlantılıdır çünkü güneş enerjisi kullanılabilirliği sınırlıdır ve enerji talep periyotları ile çakışmaz. Isı enerjisi depolama sistemlerinin güneş uygulamaları için büyük öneme sahip olan iki özelliği vardır:

- Giriş-çıkış verimliliği, depolama sisteminden çıkan yararlı enerjinin, ısı kaynağından başlangıçta giren enerji miktarına oranıdır.
- Bunları, ısı enerji üretiminin birim enerji başına maliyeti, ısı değiştirici, depo ve borulardaki ısı kayıpları, termodinamik kanunları etkilemektedir.

1.12.1. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama yönteminde, ısı depolayan malzemenin sıcaklığının değişmesi sonucunda ortaya çıkan duyulur ısıdan yararlanır. Isı depolama malzemesi olarak, sıcaklığı artırıldığında duyulur ısı şeklinde ısı depolayabilen katı ve sıvı malzemeler kullanılır. Duyulur ısı depolama malzemelerinin birçoğunun maliyeti ucuzdur ve bol miktarda bulunurlar. Ayrıca, bu malzemelerden ısı depolamada yararlanılmak üzere geliştirilmiş olan hâlihazırdaki teknoloji, etkin sistemlerin tasarımı için uygundur. Bu nedenle günümüzdeki birçok ısı depolama uygulamasında, duyulur ısı depolama yönteminden faydalanılmaktadır. Bu yöntemle ısı depolamasında, depolama süreci ve geri kazanılmasında depolama malzemesinin sıcaklığı değişmektedir [10].

Duyulur ısı depolama sistemlerinde ısı depolama malzemesi olarak kullanılan değişik sıvıların termofiziksel özellikleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı sıvı duyulur ısı depolama malzemelerinin termofiziksel özellikleri [10].

Sıvı Materyal	Sıcaklık Aralığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isı Kapasitesi (J/kg°C)	Isıl iletkenlik (W/m °C)
Su	0 – 100	1000	4190	0.63 (38 °C)
Su-Etilen Glikol 50/50	–	1050	3479	–
Caloria HT 43*	(-10) – 315	–	2300	0.112 (260 °C)
Dowterms A*	12 – 260	867	2200	–
Therminol 55*	(-18) – 315	–	2400	0.106 (343 °C)
Therminol 66*	(-9) – 343	750	2100	0.249 (20 °C)
Etilen Glikol	–	1116	2382	0.61
Hitec**	141 – 540	1680	1560	–
Draw**	220 – 540	1733	1550	0.57
Lityum***	180 – 1300	510	3560	38.1
Sodyum***	100 – 760	960	1300	67.5
Etanol	78	790	2400	–
Propil Asit	97	800	2500	–
Bütanol	118	809	2400	–
İzobütanol	100	808	3000	–
İzopentanol	148	831	2200	–
Oktan	126	704	2400	–

* Madeni yağ , ** Erimiş tuz, *** Sıvı metal

Isı depolamada su veya diğer sıvıların kullanılması durumunda, suyun buhar basıncı ve diğer sıvılardan etkin olarak yararlanılmasına ilişkin bazı güçlüklerle karşılaşılabilir. Isı depolamada katı malzemelerin kullanılması durumunda, bu tür sorunlarla karşılaşılmaz. Ancak katı malzemelerin ısı depolama kapasiteleri genellikle daha düşük olduğundan, sıvı malzemelere oranla daha fazla miktarda kullanılması gerekir. Katı malzemelerde donma ve kaynama durumlarıyla karşılaşmadığından, düşük ve yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir.

Duyulur ısı depolama için bol miktarda bulunan ve ekonomik olarak rekabet edilebilir durumda olan bazı katıların termofiziksel özellikleri Tablo 1.3'te gösterilmiştir.

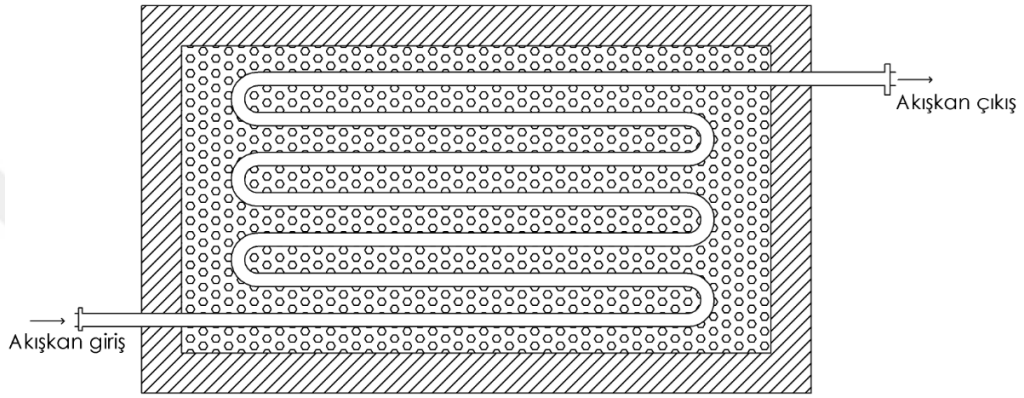
Tablo 1.3. Bazı katı duyulur ısı depolama malzemelerinin termofiziksel özellikleri[12].

Katı Materyal	Yoğunluk (kg/m ³)	Özgül Isı (J/kg °C)	Isı Kapasitesi (J/ m ³ °C)x10 ⁶	Isıl iletkenlik (W/m °C)
Alüminyum	2707	896	2.4255	204 (20 °C)
Alüminyum Oksit	3900	840	3.2760	—
Alüminyum Sülfat	2710	750	2.0325	—
Tuğla	1698	840	1.4263	0.69 (29 °C)
Magnezyum Tuğlası	3000	1130	3.3900	5.07
Beton	2240	1130	2.5310	0.9 – 1.3
Dökme Demir	7900	837	6.6123	29.3
Saf Demir	7897	452	3.5694	73 (20 °C)
Kalsiyum Klorür	2510	670	1.6817	—
Bakır	8957	383	3.4294	385 (20 °C)
Toprak (ıslak)	1700	2093	3.5581	2.51
Toprak (kuru)	1260	795	1.0017	0.25
Magnezyum Oksit	3570	960	3.4272	—
Potasyum Klorür	1980	670	1.3266	—
Potasyum Sülfat	2660	920	2.4472	—
Sodyum Karbonat	2510	1090	2.7359	—
Sodyum Klorür	2170	920	1.9967	—
Sodyum Sülfat	2700	920	2.4840	—
Granit	2640	820	2.1648	1.73 – 3.98
Kireç Taşı	2500	900	2.2500	1.26 – 1.33
Mermer	2600	800	2.0800	2.07 – 2.94

Katı malzemeler ile ısı depolama sistemlerinde kullanılacak olan ısı taşıyıcı akışkanlarda aşağıdaki özellikler bulunmalıdır [10]:

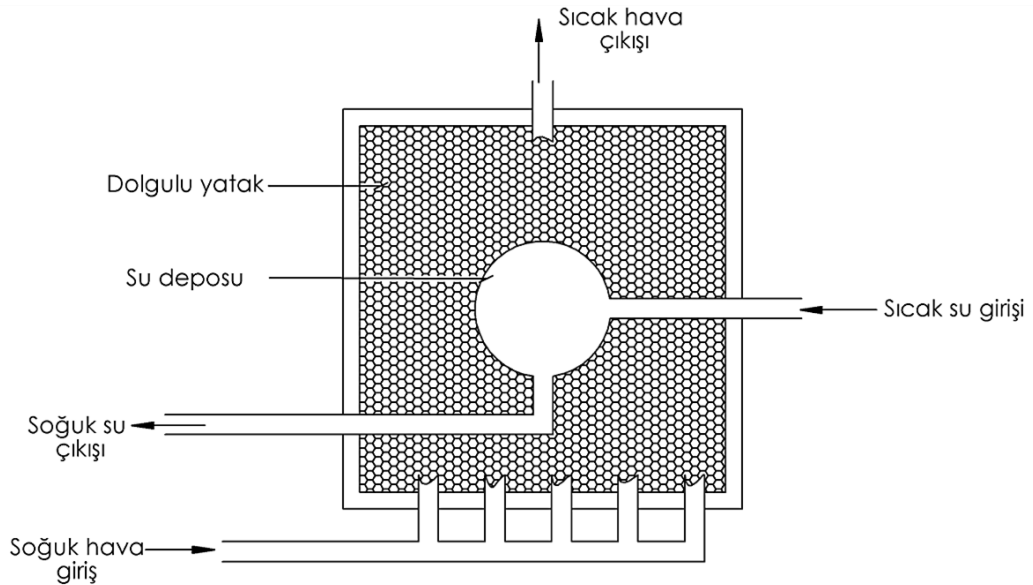
- Isı kapasitesi yüksek olmalıdır,
- Buhar basıncı düşük olmalıdır,
- Maliyeti düşük olmalıdır.

Katı malzemelerle ısı depolanan sistemlerde depolama ünitesi olarak, Şekil 1.4'te şematik gösterimi yer alan, genellikle içerisinde ısı taşıyıcı akışkan dolaşabilen çakıl veya kırma taş gibi katı malzeme dolgu yataklardan yararlanır.



Şekil 1.4. Dolgulu yatak şematik çizimi [10].

Isı enerjisi depolama amacıyla katı ve sıvı malzemeler birlikte kullanılarak ısı depolama etkinliği artırılabilir. Güneş enerjisi ile ilgili çalışmalarda bu tür depolama sistemlerinden yararlanılmaktadır. Etrafı katı depolama dolgu malzemesi ile çevrelenmiş su tankından oluşan bir tür depolama ünitesi Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.5. Duyulur ısı depolama (sıvı ve katıların birlikte kullanımı) [10].

Bu sistemde güneş enerjisiyle ısıtılmış olan sıcak su üst kısımdan tank içerisine girer. Sıcak su alt kısımdan ayrılarak tekrar sisteme geri döner. Sıcak su depolama tankının etrafı, ısının kullanılacağı ortama iletilmesi amacıyla içerisinde hava dolaşımı olan katı depolama malzemesi ile çevrelenmiştir. Bu tip ısı enerjisi depolama sistemleri suyun ısı depolama kapasitesinin yüksek oluşu ve iç kısımda bulunan su tankı yüzey alanının geniş olması nedeniyle avantajlı bir sistemdir [10]. Sıvı katı birlikte kullanılan sistemin bir diğer avantajı ise, depolama malzemeleri için kaya, kum veya beton gibi ucuz katıların kullanılmasıdır. Örneğin, beton, yüksek özgül ısıya, iyi mekanik özelliklere (basınç dayanımı vb.), çeliğe yakın termal genişleme katsayısına ve periyodik ısı yüklemeye karşı yüksek mekanik dayanıma sahip bir malzemedir [6]. Sıvı malzemelerde su kullanılarak ısı depolamanın avantajları ve dezavantajları Tablo 1.4'te verilmiştir.

Tablo 1.4. Isı depolama su kullanımının üstünlükleri ve olumsuzlukları [10].

Üstünlükleri	Olumsuzlukları
<ul style="list-style-type: none"> - Maliyeti düşük, kullanımı kolay, toksin etkili ve yanıcı değildir. - Diğer sıvı malzemelere göre ısı depolama kapasitesi yüksektir. - Isı iletimi ve akışkan dinamiği uygundur. - Isı taşıyıcı akışkan olarak kullanıldığında ısı değiştirici kullanılması gerekmez. - Enerjinin kısıtlı olduğu durumlarda, sistemde dolaşım sağlamak için doğal akıştan yararlanılabilir. - Eş zamanlı olarak ısı depolamak ve geri kazanmak mümkündür. - Isı depolama sisteminin tasarımı, düzenlenmesi ve kontrolü kolaydır. - Bu tür depolama sistemleriyle ilgili, çok fazla teknik, fiziksel, kimyasal ve ekonomik veri bulunmaktadır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Çalışma koşullarında suyun donma veya kaynayabilmesi nedeniyle, sistemin dona karşı korunması ve güneş toplaç devresinde antifriz ve ısı değiştirici kullanılması gereklidir. - Yüksek oranda korozif etkiye sahip olduğundan, sistemde genelde kimyasal katkı malzemesi kullanılmaktadır. - Depolama tankında ısı katmanlaşma sağlamak zordur. - Su sıcaklığının 100°C değerinden yüksek olduğu uygulamalarda, suyun buhar basıncına uygun tankların kullanılması gerekmektedir.

Duyulur ısı, bir cisimden daha soğuk bir cisme ya da ortama, radyasyon, konveksiyon veya iletim yoluyla taşınır. Dolayısıyla, enerjiyi ısı formunda depolamak ve tekrar aktarmak için kullanılan bir yöntemdir. Basit bir örnek olarak, geleneksel bir yöntem olan yatağa yatmadan önce sıcak su torbası ile yatağa ön ısıtma yapılması verilebilir.

Belirli bir sıcaklıktaki bir malzemeden, daha düşük sıcaklıktaki diğer bir malzemeye transfer edilebilen ısı miktarı, q ,

$$q = \rho C_p V \Delta T \quad (1.13)$$

denklemleriyle verilir [8]. Burada, ρ yoğunluk, C_p sabit basınçtaki öz ısı, V depolama malzemesinin hacmi, ΔT ise sıcaklık farkıdır.

1.12.2. Gizli Isı Depolama

Isı depolama malzemesinin iç enerjisinin büyük oranda değişmesi, bu malzemenin faz değiştirmesine neden olur. Uygun sıcaklık sınırlarında, depolama malzemesinin faz değişimiyle ortaya çıkan gizli ısı depolanabilmektedir. Bu nedenle ısı enerjisi depolamak amacıyla, belirli sıcaklıklarda, ergime, buharlaşma veya diğer faz değişimlerine uğrayan ve ısı depolama kapasitesi yüksek olan malzemelerden yararlanılır [10]. Gizli ısının depolanması yöntemi, ısı depolama kapasitesinin yüksek oluşu ve faz değiştiren ısı depolama malzemesinin faz değiştirme sıcaklığının sabit sıcaklıkta ısı depolamak için uygun olması nedeniyle, diğer ısı depolama yöntemlerine göre üstün ve istenilen özelliklere sahiptir [10,13]. Örneğin suyu ele aldığımızda, 1 kg buz eritmek için, 1 kg suyun sıcaklığını 1 °C artırmak için gerekli olan enerjinin 80 katı daha fazla enerji gereklidir. Bu da, belirli bir miktarda enerjiyi depolamak için çok daha küçük bir ağırlık ve hacimdeki malzemeye ihtiyaç duyulduğu anlamına gelir [13].

Faz değişim malzemeleri katı-katı, gaz-sıvı ve katı-sıvı faz dönüşümlerine uğrarlar. Isıl enerji depolama uygulamaları için uygun, sabit sıcaklıkta faz geçişi gerçekleştirebilen gizli ısıya sahip katı-katı faz değişim malzemeleri diğer malzemelere oranla nispeten az bulunmaktadır. Sıvı-gaz faz değişim malzemeleri genellikle yüksek ısı dönüşümlerine sahiptir, ancak dönüşüm esnasında hacim değişiminin büyük olması nedeniyle, pratik uygulamalar için genellikle tercih edilmezler. Katı-sıvı faz değişim malzemeleri, büyük

oranlarda hacim değişikliği olmaksızın, dar bir sıcaklık aralığında nispeten büyük miktarda ısı depolanabildiği için kullanışlıdır [13].

Faz değişim yoluyla ısı enerjisi depolayan malzemelerin aşığıdaki sıralanan özelliklere sahip olmaları gerekmektedir [13,14]:

- Ergime sıcaklığı, depolama ünitesinin arzu edilen çalışma sıcaklık aralıklarında çalıştırılmasını sağlaması için istenilen aralıkta olmalıdır.
- Isı depolama sisteminin minimum boyutlar da olmasını sağlamak için yüksek özgül ısı kapasitesine, yüksek erime ısısına ve yoğunluğu fazla olmalıdır.
- Uygun şekilde erime: faz değişim malzemeleri, katı ve sıvı koşullardaki stokiyometrik bileşimin kararlılığını korumalıdır. Aksi halde, erime sırasında ortaya çıkan sıvı ve katı faz yoğunluğundaki farklılık, fazların ayrılmasına ve dolayısıyla erimiş maddenin stokiyometrik bileşiminin değişmesine neden olur.
- Tekrarlanan faz değişimlerinde, güvenilir dönüşebilirlik olmalıdır.
- Isı enerjisi depolama sistemlerinin şarj ve deşarj sürecinde talep edilen minimum sıcaklık değişimlerini sağlamak için, ısıl iletkenliği büyük olmalıdır.
- Bir fazdan diğer bir faza geçişte hacimsel genişlemenin küçük olması gerekir. Böylece ısı değiştirici ve ısı taşıyıcılarının basit şekillerde kullanılmasını sağlamış olur.
- Donma sırasında, aşırı soğuma etkisi çok düşük olmalıdır.
- Isı enerjisi depolama sistemlerinin ömrünü uzatan kimyasal kararlılık, olmalıdır.
- Yapı malzemeleriyle uyumlu ve oksitlenmeye karşı yüksek dirençli olmalıdır.
- Toksin olmamalı veya en azından az toksin olmalıdır.
- Alevlenmeye karşı dirençli ve yanmaz özelliğe sahip olmalıdır.
- Tedarik edilebilmeli, bol miktarda bulunmalı ve pahalı olmamalıdır.

Gizli ısı depolama yönteminin diğer ısı depolama yöntemlerine kıyasla üstün özellikleri aşığıdaki gibi sıralanabilir [10]:

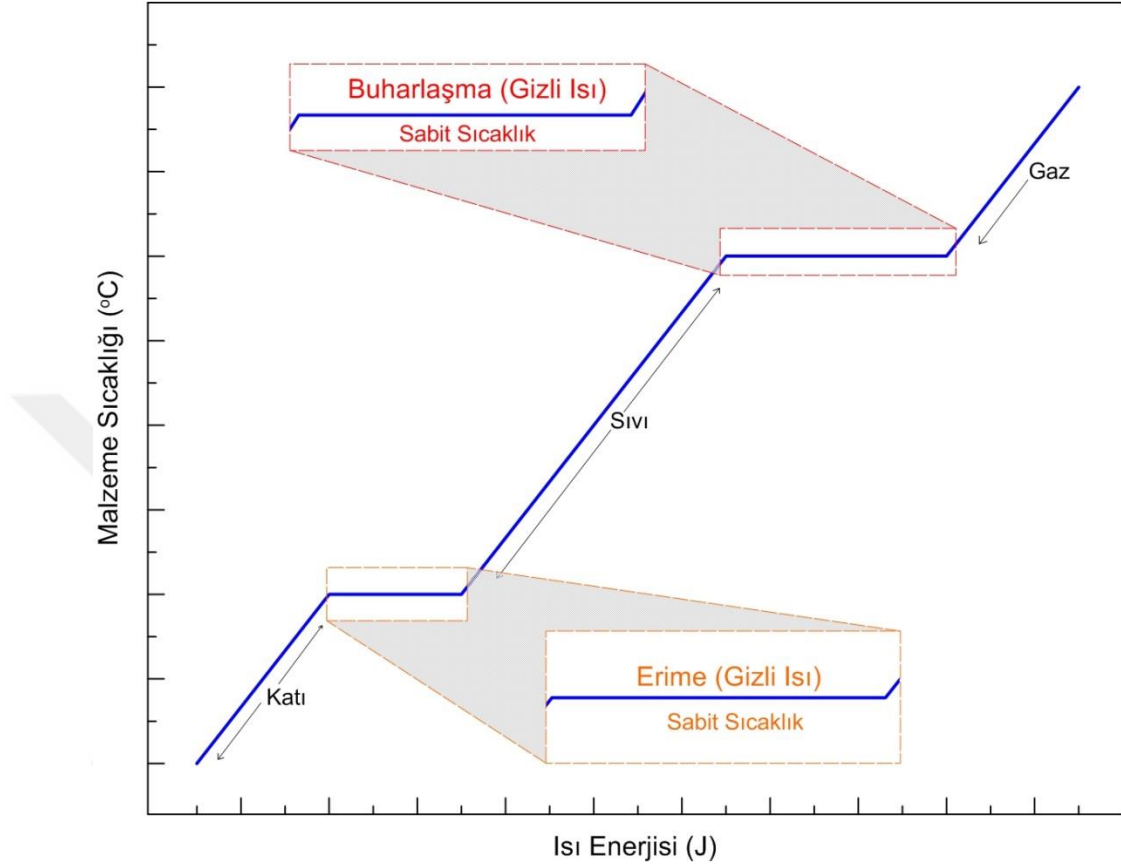
- Duyulur ısı depolamaya göre ısı depolama kapasitesi daha yüksektir.

- Daha az ısı depolama malzemesi kullanıldığı için gerekli ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- Gizli ısı faz değişim malzemelerinin faz değişim sıcaklıkları, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanma için uygundur.
- Büyük ısı depolama sistemleri için yeterince uygundur.

Bir faz değişim malzemesinin en büyük dezavantajı ise, 0.2 ila 0.8 W/mK arasında değişen düşük ısı iletkenliği aralığına sahipken, duyulur ısı depolama malzemeleri genellikle daha iyi ısı iletkenlik değerlerine sahiptir. Bu nedenle faz değişim malzemelerinin ısı iletkenliğinin geliştirilmesi, şarj-deşarj süreçlerini geliştirerek ısı enerji depolama verimliliğini artıracaktır [5,14]. Isıl iletkenliğin geliştirilmesi amacıyla, kanatçıklı boru konfigürasyonu, metal malzemelerin faz değişim malzemelerinin içine yerleştirilmesi ve ısı iletkenliği yüksek nano veya mikro parçacıkların (grafit pulları, CNT'ler, grafen vb.) faz değişim malzemesinin matrisi içinde dağılacak şekilde dizayn edilmesi, yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan bazılarıdır. Pahalı olmasının yanı sıra, tüm bu tekniklerin, faz değişimin gizli ısısında azalma, doğal konveksiyon sürecinde nemlenme oluşması ve katkı maddelerinin sıvı içinde çökmesi gibi bazı dezavantajları vardır. Isı transfer hızını artırmak için kullanılan bir diğer yöntem ise mikrokapsülleme (kapsül boyutu ~1–1000 μm) veya makrokapsüllemedir (kapsül boyutu 1000 μm 'den büyük) [15].

Örneğin, faz değişim malzemeleri, cidar kalınlığı ince olan küre, küp veya silindir şeklindeki kaplara doldurulur. Faz değişim malzemelerinin bu tip küçük hacimli paketlenmesi durumunda, faz ayrışması sorunu büyük oranda azalır. Ayrıca, çok sayıda ısı depolama ve geri kazanma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu tip bir düzenlemeyle, hacimsel ısı geçişi katsayısı da artırılabilir. İçlerine faz değişim malzemesi doldurulmuş PVC tüpler, Şekil 1.6'daki gibi depo içerisine yatay ve düşey olarak yerleştirilebilmektedir [10]. Grafit karışımı faz değişim malzemelerinin kullanıldığı ve kanatçık şeklindeki dizayn edilen depolama sistemlerinin gösterimi Şekil 1.7'de yer almaktadır.

faz değişimi gerçekleşecektir. Isıtma surcine benzer şekilde, soğutma surcinde de faz değişimleri gerçekleşirken malzeme sıcaklığı sabit kalacaktır.



şekil 1.8. Faz değiştiren bir malzemeye ait, ısı enerjisine karşı sıcaklık değişimi [16].

Isıtma surcinde iki defa faz değişimi gözlenen bu malzeme için katı halden sıvı hale geçişte gerekli olan ısıya *erime gizli ısı*, sıvı halden gaz haline geçişte gerekli olan ısıya *buharlaşma gizli ısı* denilmektedir [16]. Malzeme sabit sıcaklıktaki bu bölgelerde gizli ısı depolamaktadır ve soğutma surcinde bu enerjii tekrar açığa çıkaracaktır. Malzemenin gizli ısı depolama kapasitesi aşağıdaki denklemlle hesaplanabilir [5].

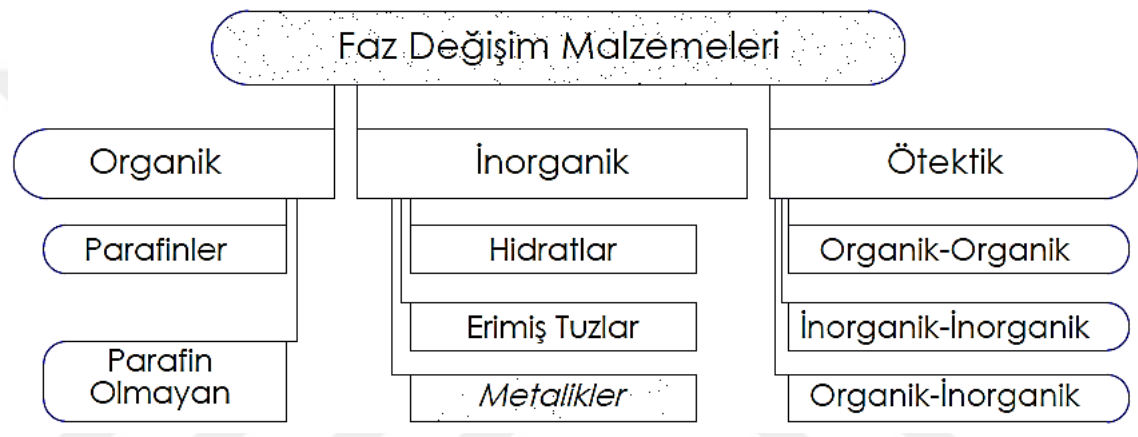
$$Q_g = m\Delta H \quad (1.14)$$

Burada, m malzemenin ktlesii, ΔH ise faz değişim entalpisidir.

Gizli ısı yöntemiyle ısı enerjisii depolamak için çeşitli faz değişim malzemeleri kullanılmaktadır.

1.13. Faz Değişim Malzemeleri

Isı enerjisi depolamak amacıyla, birçok faz değişim malzemesi kullanılmaktadır. Bu faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması Şekil 1.9'da görülmektedir. Faz değişim malzemelerinin çok çeşitli sınıflandırılması yapılsa da büyük çoğunluğunda, organik faz değişim malzemeleri, inorganik faz değişim malzemeleri, metaller ve metal alaşım, (ötektik) faz değişim malzemeleri olmak üzere üç temel sınıflandırma ön plana çıkmaktadır.

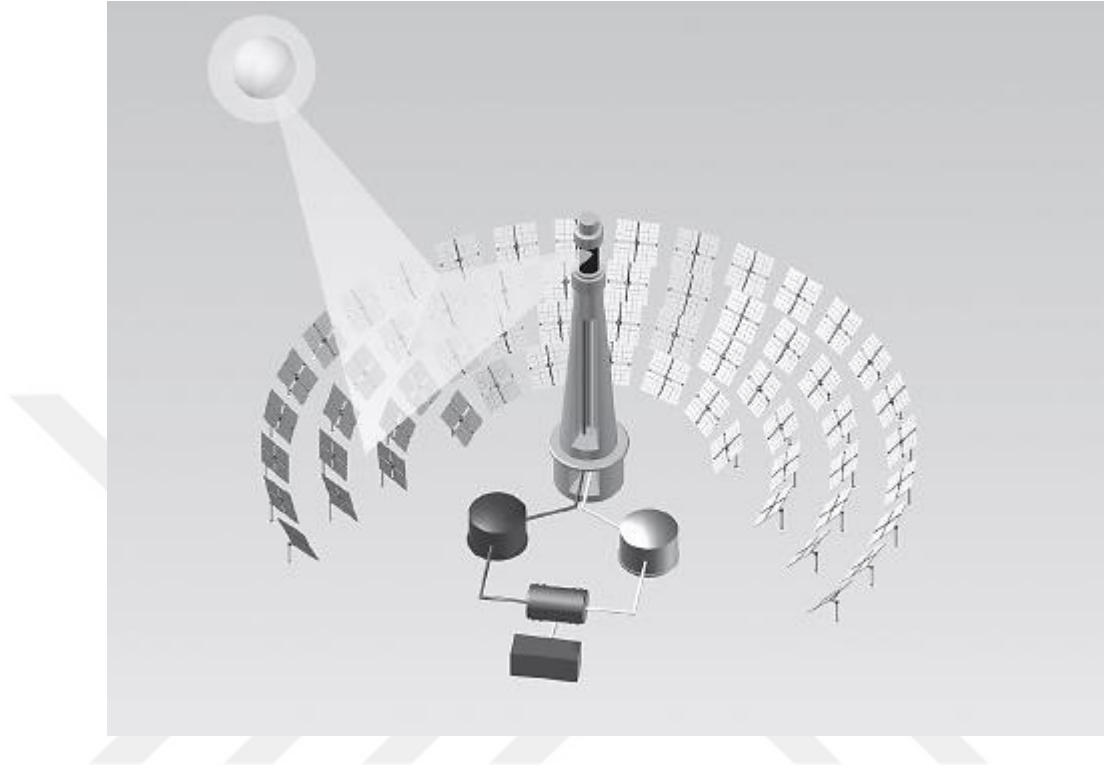


Şekil 1.9. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması [17].

Bir malzemenin gizli ısı depolama sistemlerinde ısı depolama malzemesi olarak kullanılması için, termodinamik, kinetik ve kimyasal yönlerden belirli özellikleri göstermeleri gerekmektedir. Bu özelliklerden bir önceki kesimde bahsedilmiştir. Ayrıca malzemenin maliyeti ve çok miktarda bulunabilir olması da dikkate alınmalıdır.

Faz değişim malzemeleri, güneş enerjisi, ısı pompaları vb. yardımıyla ısıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılabilir [10]. Güneş enerjisi sistemlerinde, faz değişim malzemesi hem ısı transfer akışkanı olarak hem de depolama malzemesi olarak kullanıldığında *direkt depolama* olarak adlandırılmaktadır. Sistemde ısı enerjisini depolamak amacıyla farklı bir ortam kullanıldığında, bu tür depolama, *dolaylı (endirekt) depolama* olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde, erimiş tuz (güneş tuzu, % 60 NaNO₃, %40 KNO₃), güneşten ısı transferi için başarılı bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Bu ötektik karışım 220-290 °C'de erir yaıtılmış 'soğuk tank' olarak adlandırılan bir

depoda, sıvı halde kalır [18]. Erimiş tuz ile doğrudan depolama sistemi kullanan bir güneş enerjisi tesisi Şekil 1.10'da görülmektedir.

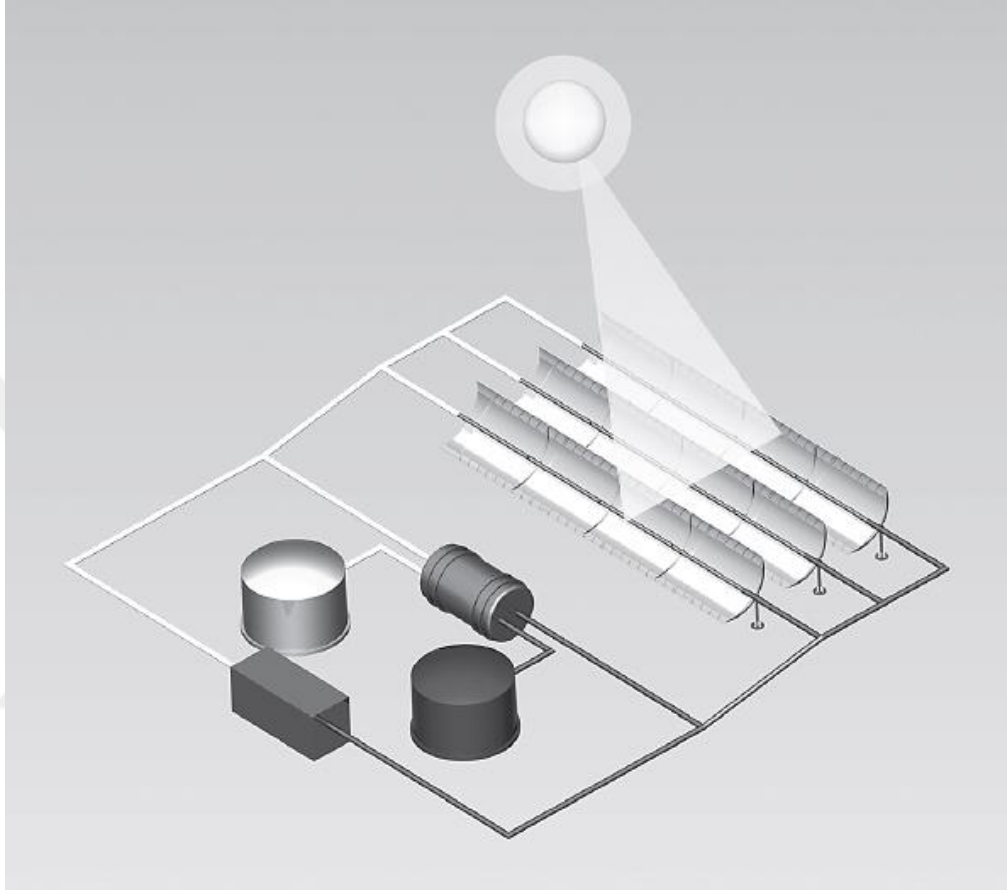


Şekil 1.10. Çift depolama tankına sahip direk depolama sistemi [18].

Soğuk ($220-290\text{ }^{\circ}\text{C}$) olarak adlandırılan tuzlar alıcının içerisinde, belirli yönelimlere sahip yansıtıcılarla (heliostat) yoğunlaştırılan, güneş ışınlarıyla ısınır. Isınan, sıcak tuzlar ($\sim 565\text{ }^{\circ}\text{C}$) kuleden aşağı sıcak depolama tankına doğru hareket eder. Bu tip bir santralin avantajı, organik faz değişim malzemesinden oluşan depolama ortamıyla, normal güneş enerjisi santrallerine kıyasla daha yüksek sıcaklık ($400\text{ }^{\circ}\text{C} - 565\text{ }^{\circ}\text{C}$) elde etmek için kullanılabilmesidir. Soğuk ve sıcak erimiş tuzlardan oluşan iki adet depolama ortamı bulunmaktadır, böylece erimiş tuzlar arasındaki sıcaklık farkı fazlalığından dolayı, bir kule tipi santralde, bir parabolik santrale göre aynı miktarda tuz ile daha fazla enerji depolanabilmektedir. Dezavantajı ise depolama ortamının katılma sürecinin çok yüksek bir risk taşımasıdır, çünkü erimiş olan güneş tuzunun, faz değişim sıcaklığı oldukça yüksek değerlere sahiptir [18].

Parabolik tip güneş santrallerinin çoğunda, ısı transfer akışkanı olarak termal yağlar ve depolama malzemesi olarak çeşitli faz değişim malzemeleri (erimiş tuzlar vb.) kullanılmaktadır. Direk depolamadan, farklı olarak ısı transfer akışkanı ile depolama

amaçlı kullanılan faz değişim malzemesi arasındaki ısı geçişini sağlamak için fazladan bir ısı eőanjörü bulunur. Böyle bir dolaylı depolama sistemi Şekil 1.11'de görölmektedir.



Şekil 1.11. Çift depolama tankına sahip endirekt depolama sistemi [18].

Gizli ısı depolama sistemleri, depolama ünitesinin küçük hacimli olması nedeniyle ısı deposu boyutlarının önemli olduğu durumlarda yaygın olarak kullanılırlar. Gizli ısı depolama sistemlerinin etkinliği, faz değişim malzemelerinin termofiziksel özelliklerinin iyi bilinmesine ve tasarımın uygun yapılmasına bağlıdır.

Güneş enerjisiyle sıcak su üretimi için tasarımı yapılan sistemin uygun çalışma sıcaklığı 40-60 °C iken, ısı pompası uygulamalarında 0 °C'nin altına inebilen daha düşük depolama sıcaklıkları istenir [10]. Değişik sıcaklık aralıkları ve termofiziksel özelliklerine göre farklı faz değişim malzemeleri ısı enerjisi depolamada kullanılabilir.

1.13.1. Organik Faz Değişim Malzemeleri

Organikler, en popüler faz değişim malzemesi türüdür. Organik maddeler, alkanlar (parafinler (C_nH_{2n+2})) ve yağ asitleri ($CH_3(CH_2)_{2n}COOH$) gibi çok çeşitli faz değişim malzemelerinden oluşabilir. Organik faz değişim malzemeleri bol miktarda bulunabilir, nispeten ucuz ve kolay çalışılabilir malzemelerdir. Tablo 1.5'te yer alan, yaygın olarak kullanılan organik faz değişim malzemelerinin özelliklerinden de görüleceği gibi parafin ve yağ asitleri benzer fiziksel özelliklere sahiptirler, genellikle beyaz görümlü ve yumuşaktırlar [19].

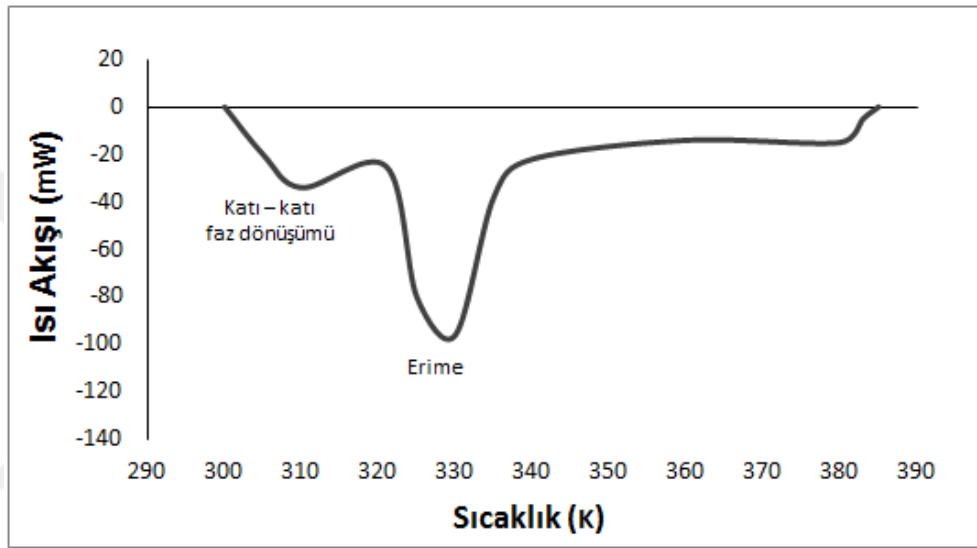
Tablo 1.5. Yaygın olarak kullanılan bazı organik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri [19].

Sıvı Malzeme	Malzeme Türü	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)	Öz ısısı (C_p) (kJ/kg°C)	Isıl iletkenlik (W/m K)
Oktadesan	Parafin	29	244	724	2180	0.152
Trikosan	Parafin	48.4	302.5	777.6	2181	0.124
Tetrakosan	Parafin	51.5	207.7	773.6	2924	0.137
Oleik asit	Yağ asidi	13	75.5	871	1744	0.103
Kaprik asit	Yağ asidi	32	153	878	1720	0.153
Laurik asit	Yağ asidi	44	178	965	2270	0.147
Palmitik asit	Yağ asidi	64	185	850	2480	0.162
Stearik asit	Yağ asidi	69	202	848	2380	0.172

Yağ asitlerinin, parafinlere kıyasla daha düşük erime noktaları vardır, bu da onları insan konforuyla ilgili uygulamalar için daha uygun hale getirir. Örneğin, stearik asit, laurik asit ve kaprik asit gibi yağ asitlerinin karışımlarının, poliakrilonitril fiber paspaslarına gömülmüş uygulamaları bulunmaktadır. Bu uygulamalarda, yağ asidi faz değişim kompozit malzemeleri, havalandırma, iklimlendirme maliyetlerini düşürmek amacıyla tasarlanmıştır.

Organik faz değişim malzemeleri için, erime sıcaklığı yerine erime sıcaklık aralığından söz etmek daha doğrudur. Belirli bir erime sıcaklığı davranışta keskin bir değişim olduğunu işaret eder, ancak çoğu organik faz değişim malzemesi için erime bir sıcaklık aralığının üzerinde ve daha yavaş yavaş oluşur. Bu durum Şekil 1.12' de, diferansiyel

taramalı kalorimetre (DSC) tekniğiyle elde edilmiş ısınma eğrisinden açıkça görülmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniğiyle sıcaklık değişimiyle birlikte malzemenin ısı kapasitesindeki değişim ölçülebilmektedir. Böylece, malzeme saf katı veya saf sıvı olduğunda kapasitenin değişimlerini izleyerek hem malzemenin özgül ısı hem de erime aralığında katıdan sıvıya geçerken malzemenin gizli ısısı belirlenebilmektedir. Şekil 1.12’de görüldüğü gibi parafinler yaygın olarak erime öncesinde katı-katı faz dönüşümü gerçekleştirirler [19].



Şekil 1.12. Parafin için örnek bir DSC eğrisi [19].

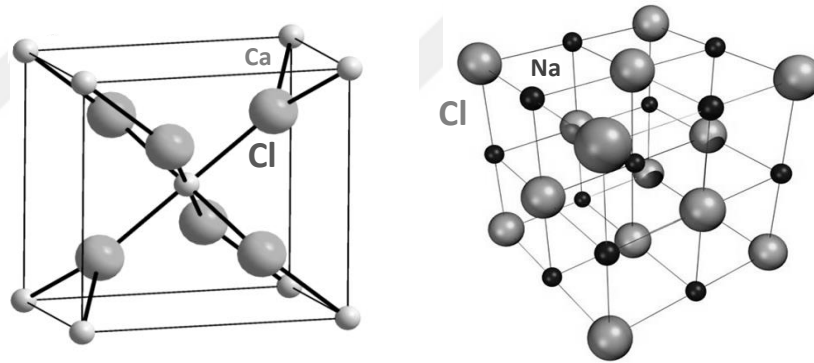
Organik faz değişim malzemeleri, elektronikte ısı yönetimi ve bina uygulamalarına oldukça uygun malzemelerdir. Organiklerin aynı zamanda yüksek gizli ısıya sahip olmaları, küçük kütlelerde, yüksek miktarda ısı enerjisi depolayabilmelerini sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan parafinlerin gizli ısıları 200-300 kJ/kg ve yağ asitlerinin gizli ısıları 100-200 kJ/kg aralığında değişmektedir [19]. Organik maddeler hidrokarbon doğalarından dolayı yanıcıdır, ancak parlama noktası yaklaşık 200 °C’dir. Bu sıcaklık değeri genellikle organiklerin yaygın uygulamalarının sıcaklık aralığının dışındadır.

Birçok organik faz değişim malzemesinin temel dezavantajı düşük ısı iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bu özellikleri hem ısı enerjisi depolamada hem de ısı yönetimi uygulamalarında organiklerin etkinliğini azaltmaktadır. Düşük ısı iletkenliği, erime sürecinde ısı kaynağı yakınında bir yalıtım etkisi oluşturmakta ve bu durum kaynağa yakın kısımda çok ısınan sıvı, ısı kaynağından daha uzakta ise hala katı bölgelerin

olduğu istenmeyen sonuçlar doğurmaktadır. Organik faz değişim malzemelerinin ısı iletkenliğini artırmak için çeşitli tasarımlar ve bilimsel çalışmalar yapılmaktadır [20-23].

1.13.2. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri

İnorganik faz değişim malzemeleri tuz ve tuz hidratlarını içerir. Tuz hidratlar, özel bir oranda, su molekülleriyle, inorganik tuzların (oksitler, karbonatlar, sülfatlar, nitratlar ve halojenürler) bileşimidir. Faz değişim malzemesi olarak yaygın kullanılan tuzlar ve tuz hidratları, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaNO_3$, KNO_3 , KOH , $MgCl_2$ ve $NaCl$ 'dir. Tuzlar ve tuz hidratları benzer karakteristiklere sahiptirler. Tuz hidratları, su moleküllerinin kristal örgüye kolayca yerleşebilmelerine izin veren açıklıkta üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Şekil 1.13 Kalsiyum klorür heksahidrat haline gelmek için kolayca H_2O kabul edecek olan kalsiyum kloridin kristal yapısını göstermektedir. $CaCl$ kristal yapısının çok daha kolay su moleküllerini yapısına dâhil edeceği, sıkıca paketlenmiş $NaCl$ kristal yapısına kıyasla, oldukça açık olarak görülmektedir [19].



Şekil 1.13. Kalsiyum klorid (solda) ve Sodyum klorid (sağda) kristal yapıları [19].

Organiklerin çok az bir kısmı, yaklaşık 100 °C operasyon sıcaklığına sahip sistemlere uygun iken, inorganik faz değişim malzemeleri 900 °C operasyon sıcaklıklarında bile uygun kullanılabilmesi ile dikkat çekmektedir [19]. İnorganik malzemelerin ısı iletkenliği genel olarak organiklere kıyasla daha yüksektir. Ancak birçok uygulama için inorganik faz değişim malzemelerinin de ısı iletkenliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç vardır. İnorganik faz değişim malzemelerinin faz dönüşümü esnasında, yoğunluk değişimleri, organiklere göre az miktarlardadır. Ayrıca organik malzemelere oranla, inorganik malzemelerin yoğunlukları daha büyüktür, bu durum bazı uygulamalarda olumlu etki gösterirken bazı uygulamalarda olumsuz yönde etkilemektedir. Yaygın olarak kullanılan çeşitli inorganik malzemelerinin özellikleri Tablo 1.6'da verilmektedir.

Tablo 1.6. Yaygın olarak kullanılan bazı inorganik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri [19,24].

Kimyasal Formül	Malzeme İsmi	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/m K)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Magnezyum Klorid Hegzahidrat	117	168.6	1450* 1569^	0.579* 0.694^
CaCl ₂ ·6H ₂ O	Kalsiyum Klorid Hegzahidrat	29	170-192	1562* 1802^	0.561* 1.008^
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Glauber Tuzları	32	251	1485^	0.544^
NaNO ₃	Sodyum Nitrat	307	172	2260^	0.491*
KNO ₃	Potasyum Nitrat	333	266	2110^	0.376*
MgCl ₂	Magnezyum Klorid	714	452	2140^	-
NaCl	Sodyum Klorid	802	492	2160^	5.0^

* sıvı , ^ katı

İnorganik maddeler aşırı soğuma yönünde yüksek bir eğilime sahiptirler, bu da katılaşma noktalarında donmaya başlamadıkları anlamına gelir, bir başka deyişle katılaşma çekirdeği başlamadan önce önemli miktarda aşırı soğutma gerektirebilmektedirler. Erimiş olan faz değişim malzemesinin, daha sonraki ısı döngü için katılaşmasını sağlamak, oldukça güç olmaktadır ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu olumsuzluk, tercih edilen faz değişim malzemesine göre, çekirdeklenmeyi kolaylaştıracak bir malzeme (çekirdekleştirme ajanı) ekleyerek bir dereceye kadar giderilebilmektedir. Örneğin düşük oranlardaki (<%1) NaCl katkısı, CaCl₂·6H₂O için çekirdeklenmenin başlama bölgelerini oluşturabilmektedir [19].

1.13.3. Metal ve Metal Alaşım, Ötektik Faz Değişim Malzemeleri

Metal ve metal alaşım faz değişim malzemeleri, belki de çoğu tür faz değişim malzemesinden daha az kullanılmıştır. Ancak, az kullanılmalarına rağmen, metal ve metal alaşım, ötektik faz değişim malzemeleri belirli uygulamalar için umut vericidir. Metal ve metal alaşım faz değişim malzemelerinin, faz değişimi uygulamalarının erime noktaları istenilen aralıkta olan birçok türü bulunur. Bu metallerin birçoğuyla, çalışmak kolaydır ve metal eriyikler bir uygulamadan başka bir uygulamaya (örneğin, oyuncak asker hobisi için, kalay), tekrar tekrar yıllarca kullanılmaya uygundur. Tabii ki düşük

erime noktalı metal uygulamalarının birçoğu için kurşun kullanma kuralı, kurşun ile çalışmanın kanıtlanmış sağlığa zararlı etkileri nedeniyle kullanılmasının sakıncalı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, birçok araştırmacı, belirli sıcaklık aralıklarında geçiş gösteren yumuşak metallerle çalışmayı umut verici ve uygulanabilir buluyorlar [19].

Düşük sıcaklık uygulamalarında en umut verici metaller, Sezyum, Galyum, İndiyum, Kalay ve Bizmut iken, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan metaller arasında Çinko, Magnezyum, Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları bulunur. Metaller uygulamalarda yaygın olarak kullanılmamakla birlikte, yüksek ısıl iletkenlikleri ve yüksek sıcaklıktaki fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle, çalışmalarda ilgi uyandırmaya başlamışlardır [19]. Galyumun yüksek ısı iletkenliğinin, hızlı şarjın avantajlı olduğu akıllı telefonlarda ısı yönetimine (bir faz değişim malzemesi ısı yönetimi uygulaması) çözüm olarak düşünülmektedir [25].

Metaller ve metal alaşımları geniş bir yelpazede erime sıcaklıklarına sahiptir ve organiklere kıyasla çok daha keskin erime geçişi sergilerler. Sezyum ve Galyum gibi metaller sıcak bir günün ortam koşullarında erir (sırasıyla 28.65 °C ve 29.80 °C), Magnezyum 648 °C'de, Alüminyum ise 660 °C'de erir. Belirli alaşımlar, özel uygulamalar için, özel erime noktaları oluşturmak üzere tasarlanabilir. Metaller, mükemmel kimyasal ve fiziksel kararlılık sergilerler ve tuzların olumsuz özelliklerinin çoğunu ortadan kaldıran geniş bir yelpazede döküm malzemeleri ile uyumludurlar [19,26].

Organik ve inorganik faz değişim malzemelerinin düşük ısıl iletkenliklerinden kaynaklanan olumsuzluklarının hiçbiri metal faz değişim malzemeleriyle çalışırken gözlenmez. Alüminyum, mükemmel ısı iletkenliği (237 W/mK) ile ünlüdür ve düşük erime noktasına sahip metaller, bu değere yaklaşamazken, yine de 8-40 W/mK aralığında termal iletkenlik gösterirler. Parafin ailesinin, önemli iyileşmelerle ancak yaklaşık 0.2 W/mK değerlerinde ısıl iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu özellik, faz değişim malzemesinin kendisinin termal direnciyle ilgili herhangi bir endişeyi ortadan kaldırır ve ısı kaynağında termal yalıtım oluşturma ile ilgili sorunları önemli ölçüde azaltır [19].

Metalik faz değişim malzemelerinin dezavantajı, yüksek yoğunlukları ve düşük gizli ısılarıdır. Aynı hacimdeki daha büyük kütleler, düşük kütlelere göre hacim başına daha fazla enerji depolayacaktır. Bununla birlikte, genellikle metallerin gizli ısıları, enerji yoğunluğu dengesini karşılayamayacak derecede düşüktür ve metaller için tipik olarak daha büyük kütleler ve hacimler gereklidir, bu da yüksek miktarlarda ağırlık endişelerine neden olur.

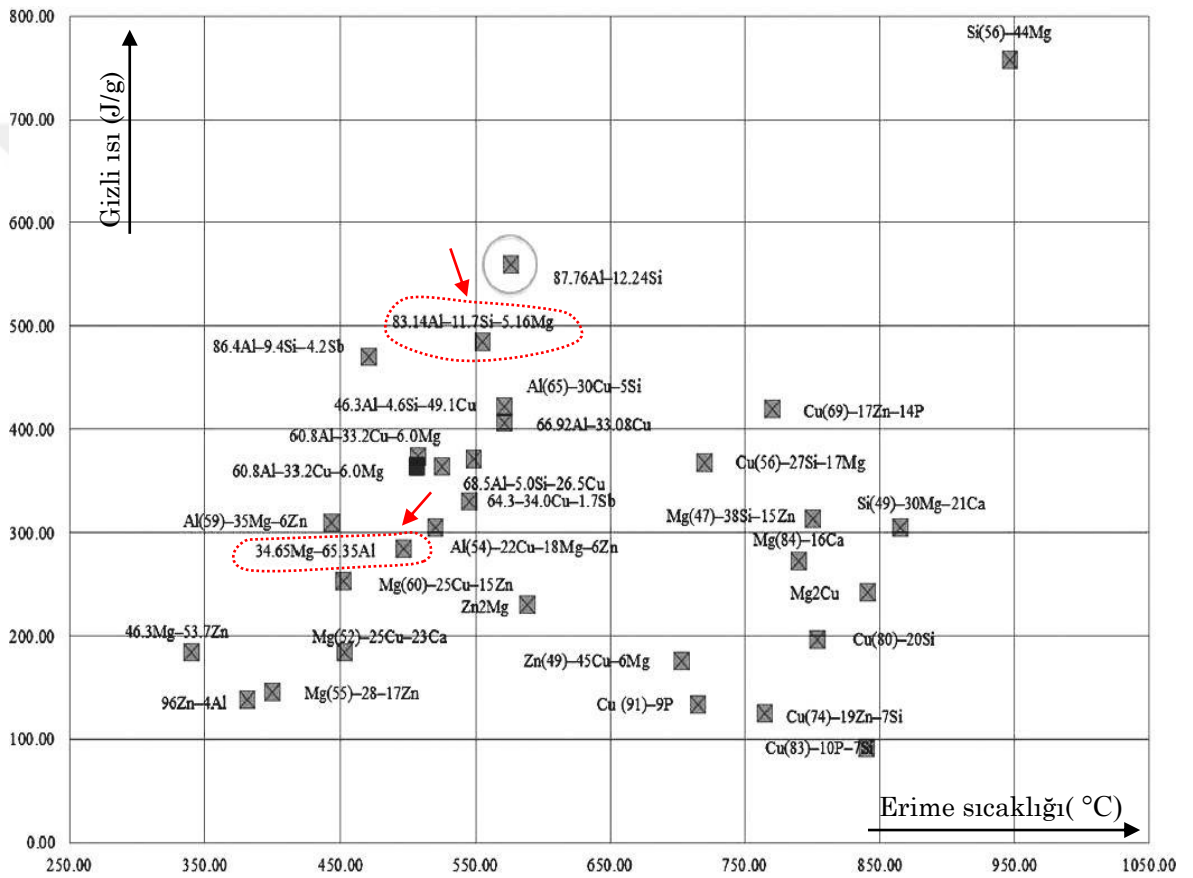
Metal ve metal alaşım faz değişim malzemelerinin gizli ısıları, aynı erime sıcaklığına sahip organik malzemelerden çok daha düşük olabilmektedir. Örneğin, Sezyum ve Galyum'un gizli ısıları sırasıyla 16.4 ve 80.1 kJ/kg'dır, hâlbuki aynı erime sıcaklığındaki, Oktadesan'ın gizli ısısı 244 kJ/kg değerindedir. Ancak daha yüksek erime sıcaklıklarına sahip, yüksek sıcaklık faz değişim metalleri inorganik tuzlarla rekabet edebilecek gizli ısı değerlerine (300-500 kJ/kg) sahiptirler [19]. Çeşitli metalik faz değişim malzemelerinin özellikleri Tablo 1.7'de yer almaktadır.

Tablo 1.7. Bazı metalik faz değişim malzemelerinin ısı özellikleri [3,19,27].

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)	Öz ısısı (Cp) (kJ/kg°C)	Isıl iletkenlik (W/m K)
Sezyum	28.65	16.40	1796	0.236	17.4
Galyum	29.80	80.10	5907	0.237	29.4
İndiyum	156.8	28.56	7030	0.230	36.4
Kalay	232	60.50	730	0.221	15.08
Bizmut	271.4	53.30	979	0.122	8.1
Çinko	419	112	7140	0.48* 0.39^	116
Al59-35Mg-6Zn	443	310	2380	1.46* 1.63^	-
34.65Mg-65.35Al	497	285	-	-	-
Al65-22Cu-18Mg-6Zn	520	305	3140	1.13* 1.51^	-
83.14Al-11.7Si-5.16Mg	555	485	-	-	-
Al65-30Cu-5Si	571	422	2730	1.20* 1.30^	-
Al88-Si12	576	560	2700	1.74* 1.03^	160
Mg	648	365	1740	1.37* 1.27^	156
Al	661	388	2701	0.90* 0.90^	237

* sıvı, ^ katı

Metalik faz değişim malzemeleri ile ilgili kapsamlı ve karşılaştırmalı çalışmaların kısıtlı olmasından dolayı, bu malzemelerinin, termofiziksel özelliklerinin araştırılması ve karakteristik davranışlarının tespit edilmesi büyük önem arz etmektedir. Şekil 1.14'te metalik faz değişim malzemeleriyle ilgili bir diyagram yer almaktadır. Değişik alaşımlar için verilen bu diyagramda, bu tez kapsamında çalışılacak olan alaşımlar şekil üzerinde işaretlenmiştir. Al-Mg ikili ötektik alaşımı ile Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı bu tez çalışmasının konusunu oluşturmaktadır.



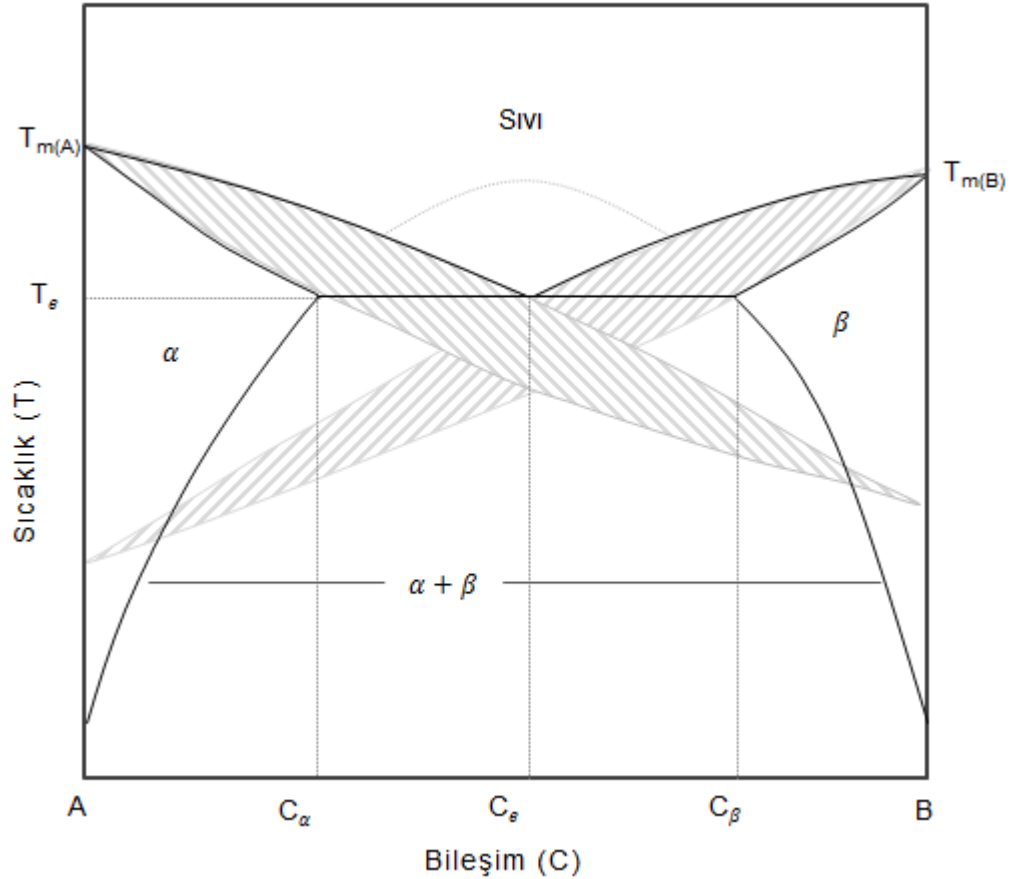
Şekil 1.14. Bazı metalik faz değişim malzemelerinin erime sıcaklığı ve gizli ısılarını gösteren diyagram [1].

1.14. Ötektik Katılaştırma

Bir sıvının ötektik katılaştırılması, sabit bir bileşim ve sıcaklıkta ötektik reaksiyon yoluyla iki veya daha fazla fazın eş zamanlı olarak gerçekleşmesi olarak tanımlanır.



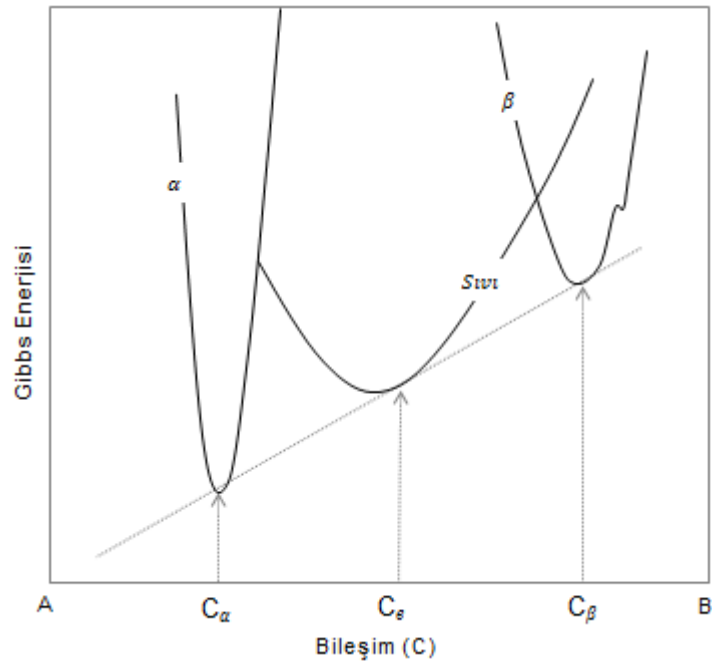
α ve β katı fazlar olmak üzere, yaklaşık olarak sabit kompozisyonlara sahiptir ve sabit bir oranda meydana gelir [28]. Şekil 1.15'te, saf bileşenler A ve B'nin, ortak bir eriyikten kristalleşen farklı kristal yapılarının (α ve β) ötektik faz dengesi verilmiştir.



Şekil 1.15. İkili ötektik bir alaşımın şematik faz diyagramı [29].

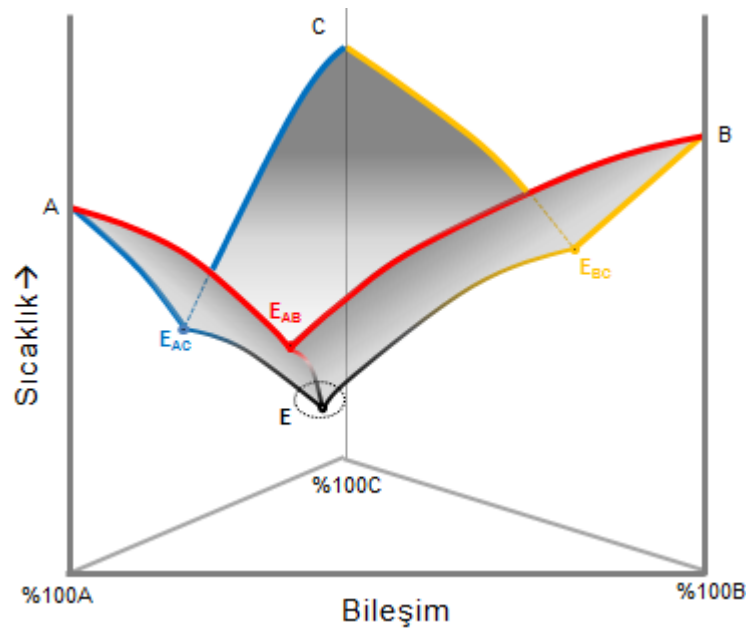
Yatay eksen A ve B gibi iki saf metalin mümkün olan bütün bileşim değişimlerini göstermektedir. Bileşimin değeri ağırlıkça oran veya atomik orana göre belirlenmektedir. $T_{m(A)}$, saf A katısının erime sıcaklığı, $T_{m(B)}$ saf B katısının erime sıcaklığıdır, T_e ise ötektik erime sıcaklığıdır. Ötektik sıcaklık hem A maddesinin erime sıcaklığından hem de B maddesinin erime sıcaklığından düşük değerdedir. Örneğin, alüminyumun erime sıcaklığı $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, silisyumun erime sıcaklığı $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerinde iken, %11.7 silisyum bileşim değerinde ötektik sıcaklık $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerindedir [30].

Şekil 1.15'te görüldüğü üzere, sabit bir basınçta, üç faz arasında (L, α ve β) sabit bir ötektik reaksiyon sıcaklığında (T_e), denge kurulmuştur. Ötektik üç fazın bileşimine karşılık gelen serbest enerji ilişkileri Şekil 1.16'da şematik olarak gösterilmiştir [29].



Şekil 1.16. Ötektik sıcaklıkta bileşime bağlı olarak Gibbs serbest enerjinin dağılımı [29].

Teknik açıdan önemli çeşitli alaşımlar ötektik şekilde katılaşmaktadır. 20. yüzyılın son yıllarında, ötektik alaşımlar pek çok amaçla kompozit malzemeler olarak kullanılmıştır. Bütün yapılan çalışmalarda, optimum malzeme özelliklerini elde etmek için katılaşma sürecini ve alaşımın yapısı üzerindeki etkisini anlamak önemlidir [28].

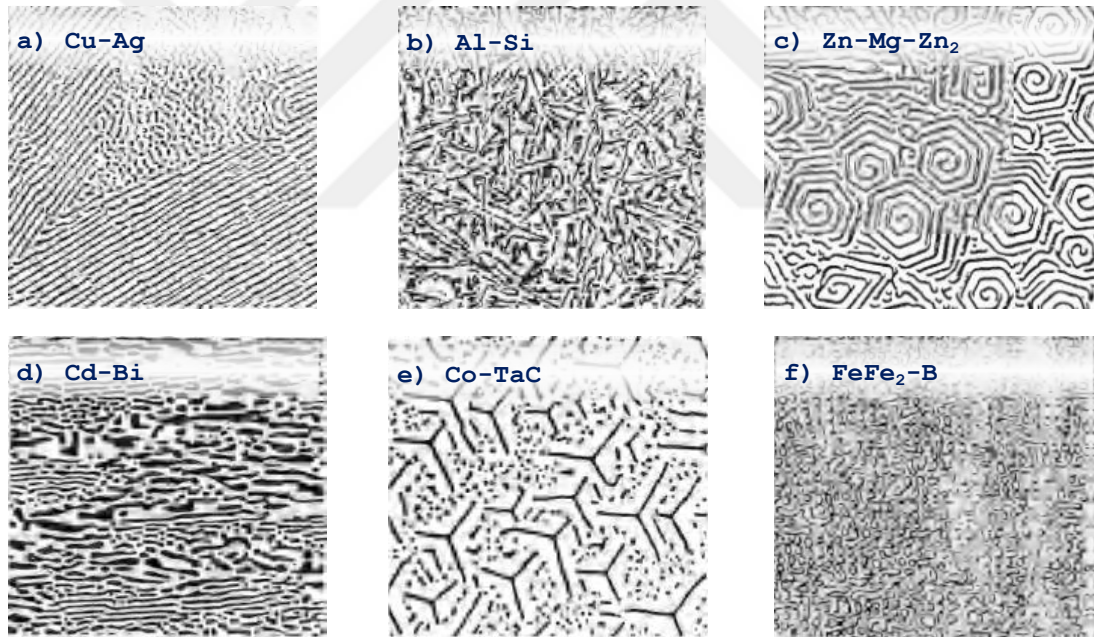


Şekil 1.17. Üçlü ötektik bir alaşımın şematik faz diyagramı [28,30].

Ötektik bir sistemde üç bileşen bulunduğu zaman, ikili diyagramın bileşim eksenini üçlü diyagramda eşkenar üçgen haline gelir. Sıcaklık, taban üçgenine dik olan bir eksenle temsil edilir ve faz diyagramı üç boyutlu katı bir şekle haline gelir. Şekil 1.17, üç bileşenli ötektik bir sistemin temsili faz diyagramını göstermektedir. Şekilde görülmekte olan E noktası, A,B ve C maddelerinin ayrı ayrı ikili ötektik noktalarının (E_{AB} , E_{AC} , E_{BC}), birleşmesiyle oluşmuş olan üçlü ötektik noktadır.

1.14.1. Ötektik Yapıların Sınıflandırılması

Eriyiklerde ötektik reaksiyonlar genellikle, farklı morfolojilere sahip katılarla sonuçlanır. Bu morfolojik görünüşleri nedeniyle katmanlı, çubuklu, spiral ve nodüler ötektik yapılar gibi tanımlayıcı isimler verilerek sınıflandırmalar yapılmıştır. Şekil 1.18'de bazı ötektik yapıların morfolojik görünüşleri yer almaktadır.



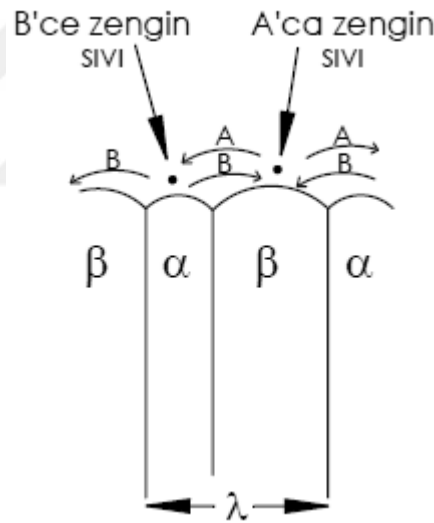
Şekil 1.18. Ötektik yapıların morfolojik görünüşlerine örnek yapılar a) çubuksu ve plaka yapılar b) düzensiz plaka yapılar, c) spiral yapılar, d) düzensiz plaka yapılar, e) düzensiz yapılar, f) çubuksu yapılar [28].

Bu morfolojilerin ikisi veya üçü birlikte aynı sistemde görülebileceğinden, ötektik yapıları sınıflandırmanın başka yolları da vardır. Sınıflama yöntemlerinden biri, ötektik maddeyi çökeltme sırasında iki faz arasında ilişkiye göre normal veya dejenere olarak sınıflandırmaktır. Normal bir ötektik reaksiyonda, iki faz arasında yakın bir işbirliği vardır. Erime sıcaklığında ortak bir ara yüz ile büyürler. İki faz, ara yüzeye dikey olarak

halinde, büyüme yönüne dik ve paralel doğrultuda yüzey gerilimi kuvvetlerinin bileşkesi sıfırdır (Şekil 1.19b).

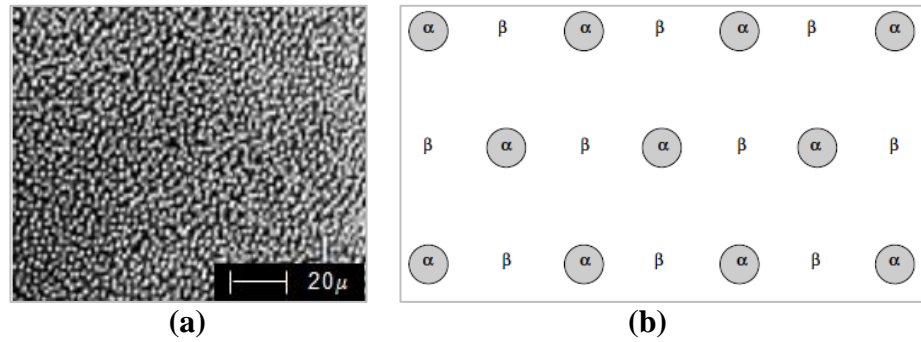
Lamelsi ötektik büyümede örgü kusurlarının oluşumu da önemlidir. Bu durumda α ve β fazlarının serbest enerjileri değişecektir, böylece fazlar arasında difüzyon mekanizması oluşacaktır. Ara yüzeye yakın eriyik içerisindeki homojen olmayan atom dağılımından dolayı, Şekil 1.20'de görüldüğü gibi α ve β fazlarından, B ve A atomlarının difüzyonu gerçekleşecektir. Bu difüzyon lamelsi büyüme için çok önemlidir.

Normal ötektik büyümenin diğer bir türü de normal *çubuksu* ötektik büyümedir. Hem normal lamelsi hem de normal çubuksu ötektik büyüme durumunda, katılaşma öncesi bileşimin ve sıcaklık dağılımlarının ötektik büyümenin üzerinde kontrol edici etkiye sahiplerdir.



Şekil 1.20. Lamelsi ötektik büyümede yerel difüzyon mekanizması (λ : lameller arası mesafe) [28].

Bazı deneysel sonuçlar, fazlardan birinin baskın faz olduğu, ötektiklerin bazen çubuksu ötektik olarak büyüdüğünü göstermiştir. Lamelsi ötektik büyümede, sistem büyüme doğrultusunu değişime zorladığında (ısı akış yönünün değişimi), lamelsi kümeler bozularak, çubuklar oluşur bu şekilde büyümeye de *çubuksu ötektik* büyüme denir. Şekil 1.21a'da tipik bir çubuksu ötektik yapıya ait fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 1.21. a) Çubuksu ötektik bir yapıya ait fotoğraf, b) çubuksu ötektik büyümenin şematik çizimi [28].

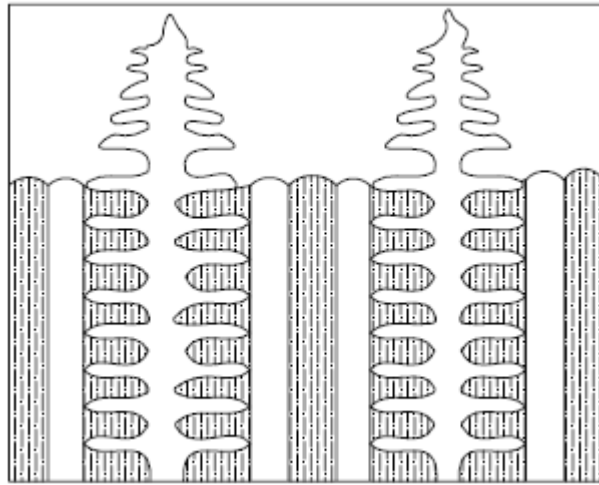
Çubuksu ötektik büyümenin şematik gösteriminin yer aldığı Şekil 1.21b’de, düzenli bir β matris yapısı içerisinde, α fazı ince silindirik çubuklar şeklinde dağılım göstermektedir, büyüme yönü sayfa düzleminden dışarıya doğrudur.

1.14.3. Dejenere ve Çiftli Ötektik Büyüme

Normal ötektik büyümede sadece iki fazın aynı oranda büyümesi ihtimali göz önüne alınmıştır. Burada, fazlardan biri diğerinden daha hızlı büyüdüğü durumu göz önüne alacağız. Bu tür büyümeye *dejenere ötektik büyüme* veya *düzensiz ötektik büyüme* denir. Düzensiz ötektik büyümede, iki fazın büyümesi eşzamanlı olarak ancak birbirinden bağımsız olarak gerçekleşmektedir.

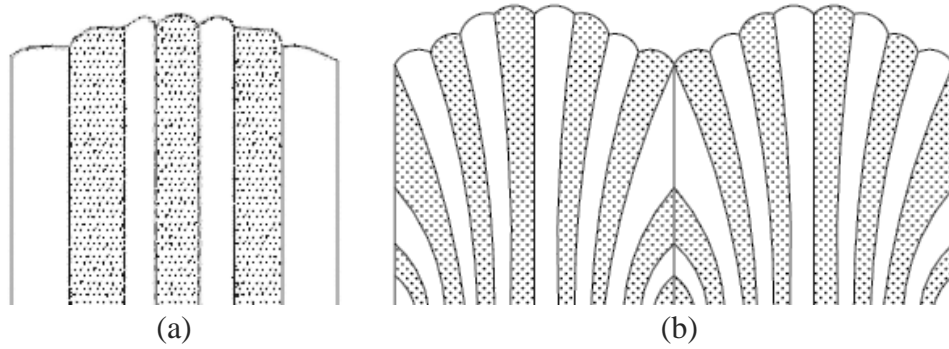
İkili alaşımlardaki dejenere ötektik büyümede, iki ötektik faz arasında artık işbirliği mevcut değildir. Düzlemsel ötektiklerde katı-sıvı ara yüzeyi kararsız hale gelir ve katılaşmış alaşımın mikro yapılarının, normal ötektik yapılardan daha farklı bir tip yapıya dönüşmesiyle sonuçlanır.

Tek-faz kararsızlığı ve ikili faz kararsızlığı olarak adlandırılan iki tür ötektik katı / sıvı arayüzey kararsızlığı vardır. Tek-faz kararsızlığı, fazların sadece bir tanesi kararsız hale geldiğinde gelişir ve fazların büyümeleri sırasında bu durum iki farklı yapının oluşmasına neden olur [28]. Şekil 1.21, kararsız bir birincil fazın, (örneğin dendritler veya façetalı kristaller) büyümesinden kaynaklanan bir yapıyı gösteriyor. Kararsız olan faz, ötektik katılaşma cephesinin önünde büyür.



Şekil 1.22. Düzlemsel ötektik katı / sıvı ara yüzeyindeki tek faz kararsızlığı [28].

Düzlemsel ötektik ara yüzeylerin ikili faz kararsızlığı, lameller arası mesafenin değişimine (Şekil 1.23a) veya katı/sıvı ara yüzeyinin önünde oluşturulmuş uzun mesafeli difüzyon sınır tabakası nedeniyle tüm yapıyı bozan üçüncü bir elementin etkisine bağlı olarak değişir. Bu nedenle iki fazlı ötektik yapı veya dendritler oluşmaktadır (Şekil 1.23b).



Şekil 1.23. Düzlemsel ötektik katı / sıvı ara yüzeyindeki ikili faz kararsızlığı [28].

1.14.4. Üçlü Ötektik Alaşımların Yapısı

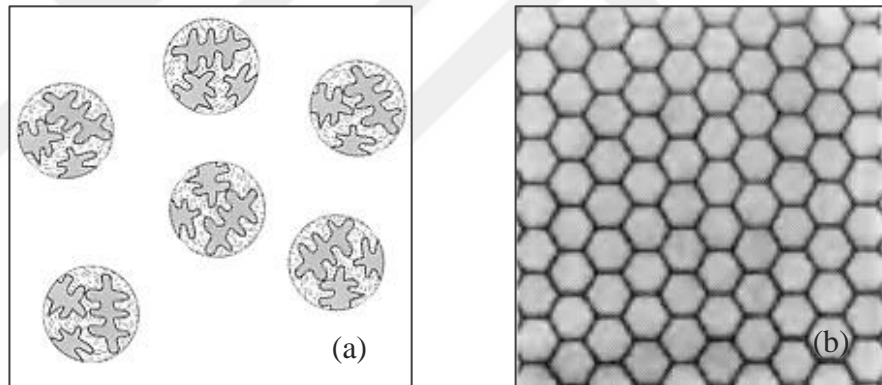
Teknik açıdan önemli alaşımların bazıları, birincil ve ikincil fazlara ek olarak, bir üç bileşenli alaşım aynı zamanda bir üç fazlı ötektik yapı oluşturmaktadır. A, B ve C bileşenlerinden oluşan, basit bir üçlü alaşım, normalde üç fazdan oluşur; ya α, β birincil faz ya da γ birincil faz, ardından da alaşımların bileşimine bağlı olarak bir ikili ötektik faz ve bir üçlü ötektik faz şeklindedir.

Üç bileşenli bir alaşımda, eriyik, Şekil 1.17'de gösterilen üçlü ötektik nokta E'de, katılma işlemi boyunca sabit kalır. E noktasında kalan eriyik, Denklem 1.16 ile verilen, üçlü ötektik reaksiyon ile sabit bir ötektik sıcaklıkta katılır.



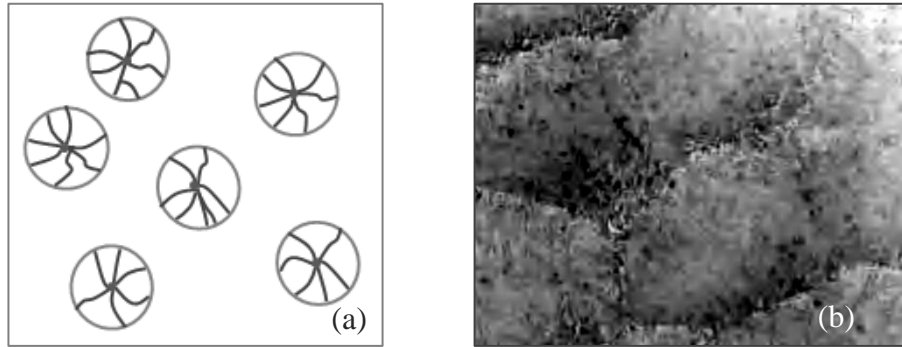
Üçlü alaşımların yapıları, düzenli, dejenere ve düzensiz ötektik büyümenin dendritleri ve iki fazlı hücreleri ile kombinasyonundan kaynaklanan farklı fazlardan oluşur. Yapılar, bu bileşenler yardımıyla tarif edilebilir [28].

Katılma saf metalin erimesi esnasında ikinci bir elementin ilave edilmesi, katılma modelinde belirgin bir değişikliğe neden olduğu iyi bilinmektedir. Saf elementin düzlemsel katılma cephesi bozulur ve Şekil 1.24a ve b'de görülen tip koloniler ile yer değiştirir.



Şekil 1.24. (a) Katılma esnasında oluşan eş eksenli dendritler, (b) Düzlemsel ara yüzeyin bozulduğu, aşırı soğumada görülen altıgen hücreler [28,30].

Deneysel gözlemler, ikili bir ötektik alaşıma üçüncü bir elementin eklenmesi, katılma şeklini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir. Ötektik yapıda, Şekil 1.24a'daki eş eksenli kristallere benzer küresel hücreler oluşacaktır (Şekil 1.25a). Üçlü bir numunenin doğrusal katılaştırılmasında, Şekil 1.24b'deki tek fazlı yapıya benzer iki fazlı bir hücre yapısı oluşur. Şekil 1.25b, böyle bir iki fazlı hücre yapısının enine kesitini göstermektedir. Hücreler, dendritler gibi dallanabilmektedir [28].



Şekil 1.25. (a) Üçlü bir alaşımın katılaşma esnasında oluşan küresel hücrelerin şekli, (b) üçlü bir alaşımın katılaşmasında oluşan iki fazlı hücre yapısına ait enine kesitinin görüntüsü [28].

İkili ve üçlü sistemler arasındaki temel farklar şunlardır [28]:

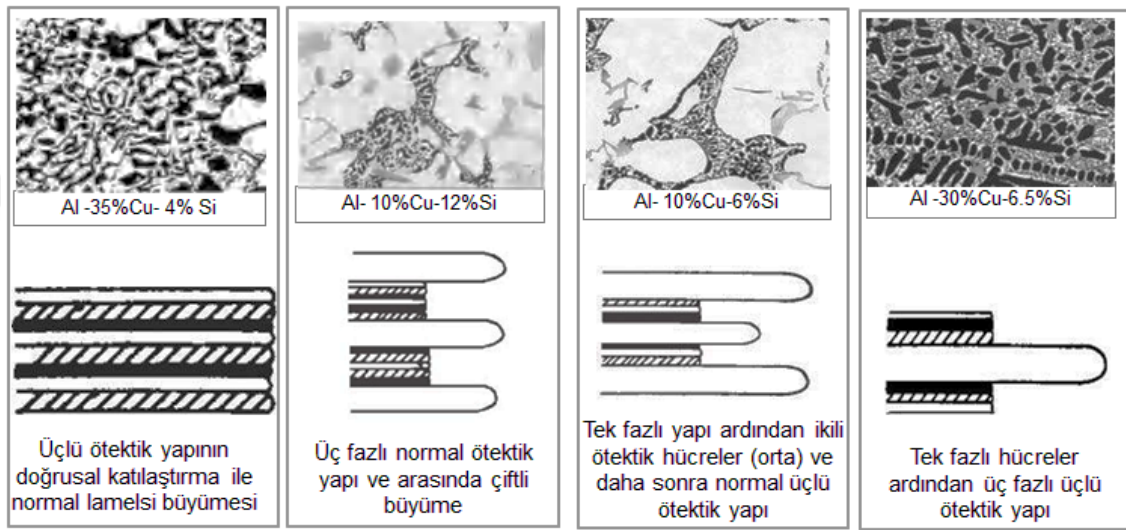
- Alaşımın bileşim kesri aynı ise, üçlü bir sistemdeki iki fazlı hücreler, ikili bir sistemdeki hücrelere kıyasla çok daha kaba olurlar.
- Üçlü alaşımdaki iki fazlı hücrelerin büyüklüğü, alaşım elementinin artan kesri ile birlikte azalmaktadır, bu ikili alaşımlardaki hücre yapısına aykırı bir davranıştır.
- İkili dendritik büyüme için geçerli olan büyüme kuralları, üçlü bir alaşımdaki iki fazlı hücrelerin büyümesinde geçersizdir.

Aşağıda sıralanan şartlara bağlı olarak üçlü ötektik alaşımların birçok görünüşe sahip olacağı söylenebilir.

1. Faz diyagramının şekli, yani malzemenin sabitleri,
2. Alaşımın bileşim değeri,
3. Katılaşma süreci, soğutma şartları,
4. α/L veya β/L ara yüzeylerinin kinetiği.

Döküm yöntemiyle yapılan katılaşma sürecinde sıcaklık gradyanları azdır. Tek yönlü doğrusal katılaşma işlemlerinde sıcaklık gradyanları fazladır. Doğrusal katılaştırmada, büyüyen katı numunedeki, fazlar veya alt yapılar, sıcaklık yavaş yavaş azaldığında ve

büyüme sıcaklığına ulaşıldığında katı sıralar halinde oluşturulur. Bu tür işlemlerde, esas itibarıyla, hücre sınırlarında hücrenin iç kısımlarındaki alt yapıyı oluşturan hücrelerden uzatılmış yapılar oluşur. Döküm işlemlerinde ise, belirli bir dokusu olmayan daha düzensiz yapılar oluşturur [28]. Şekil 1.26'da değişik birkaç farklı yöntemle katılaştırılan bazı alaşımlara ait fotoğraflar ve bu fotoğraftaki alaşımların, katılma esnasındaki büyüme mekanizmalarını gösteren şematik çizimler yer almaktadır.

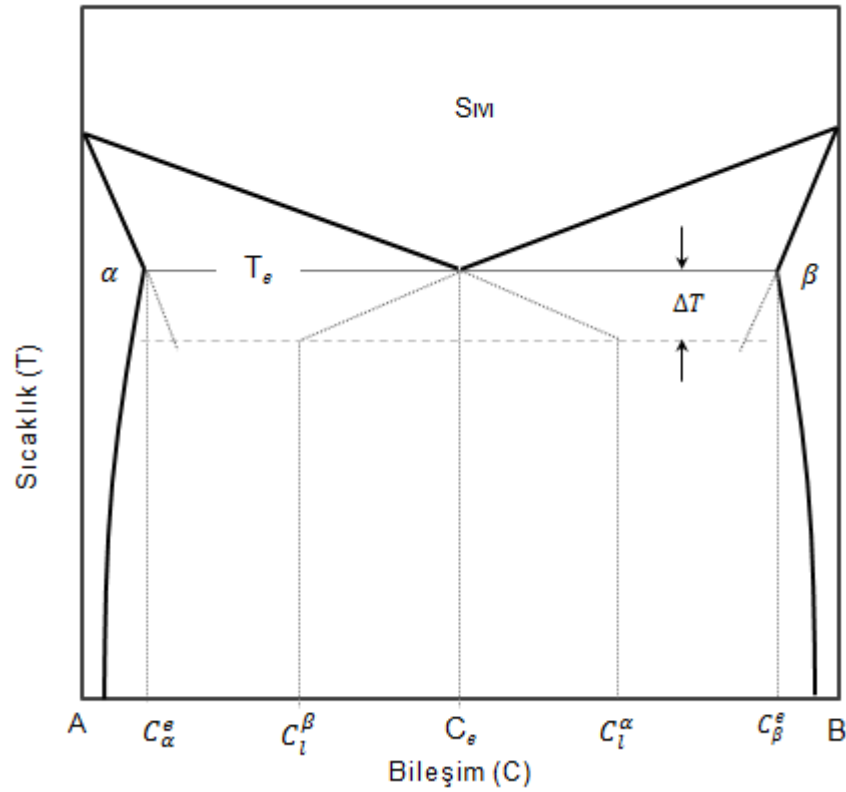


Şekil 1.26. Farklı yöntemlerle katılaştırılan fotografik görüntüleri (üstte) verilen bazı üçlü ötektik alaşımların, büyüme şekillerinin şematik çizimi (altta) verilmiştir [28].

1.14.5. Ötektik Katılaştırmada Tiller Teorisi

Tiller'in ötektik katılaştırma teorisini geliştirmede ihtiyaç duyulan beş ana varsayım vardır [29] :

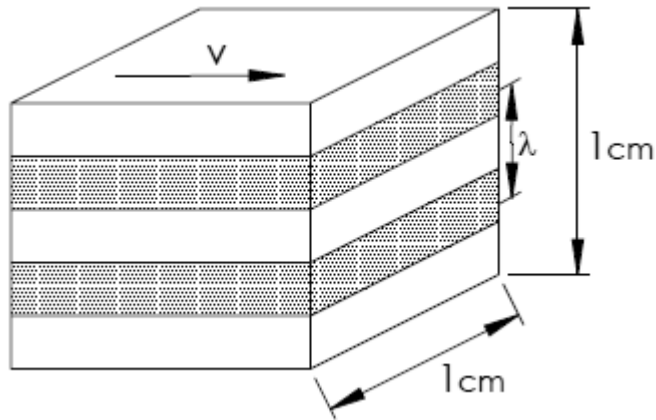
1. Ötektik faz diyagramı simetriktir (Şekil 1.27).
2. Ötektik fazlar, dengeye yakın formda bulunurlar, bu nedenle ara yüzlerindeki aşırı soğumanın (ΔT) değeri çok küçüktür (birkaç Kelvin).
3. Hareketli olan katı-sıvı ara yüzeyi, eriyik içerisindeki difüzyon alanının etkisiyle birleştirilir, böylece α ve β fazlarının birbirine paralel ve aynı oranda ilerlerler.
4. Ötektik katılaştırma sırasında kararlı durum koşulları geçerlidir.
5. Hareketli ara yüzeydeki gizli ısı etkileri ve katılmal difüzyonu göz ardı edilir.



Şekil 1.27. Çiftli ötektikleri Tiller'in teorisine göre açıklamak için gerekli olan simetrik faz diyagramı ($C_e = 0.5$ ve ötektik ara yüzeyde aşırı soğuma ($\Delta T = T_e - T^*$, $T^* \cong T_e$) çok küçük) [29].

Bir ötektik alaşımı katılaştırmada, lamelsi mikro yapıyı oluşturmak için, gereken serbest enerjiyi sağlamak gerekir. Özellikle, kristal/eriyik ara yüzeyinin arkasında oluşan ötektik bileşenin, yoğun bir dizi α / β ara yüzeyi içerdiği gerçeği ele alınmalıdır. Bu ara yüzeylerin, birçok çalışmada, çiftli kristal fazların arasında kurulan özel kristalografik sınırlardan oluştuğu deneysel olarak gözlenmiştir. Bu sınırları, ara yüzeyi nispeten düşük serbest enerjili α / β ötektiktiği sağlar. Bu durumda, birim hacimdeki ötektik bileşen başına bu katı sınırlarının toplam alanı önemlidir ve bu nedenle onları oluşturmak için gereken serbest enerjinin, kararlı durumdaki ötektik katılaştırma için gerekli serbest enerjiye dâhil edilmesi gerekir.

Bu enerji, ötektik mikroyapı içinde kristal ara yüzeylerinde depolanmış serbest enerji olarak bulunur. Lamelsi ötektik yapının birim hacminde depolanan serbest enerji miktarı, Şekil 1.28'de verilen model kullanılarak tahmin edilebilir.



Şekil 1.28. Bir lamelsi ötektik mikro yapının birim hacmi [29].

Şekil 1.28'de gösterilen mikro yapıda, birçok α/β ara yüzeyindeki enerjinin dahil edilmesiyle $\gamma_{\alpha\beta}$ spesifik enerjisi elde edilir. v_e , ötektik hızda depolanan serbest enerji,

$$\Delta\dot{G}_{\alpha\beta} = \frac{2v_e}{\lambda}\gamma_{\alpha\beta} \quad (1.16)$$

şeklindedir. Ara yüzeydeki aşırı soğumanın ($\Delta T_{\alpha\beta}$) denkleme dâhil edilmesiyle,

$$\Delta\dot{G}_{\alpha\beta} = \Delta T_{\alpha\beta} \frac{\Delta S_f}{\Omega} v_e \quad (1.17)$$

şeklini alır. Burada, Ω , molar hacim ve ΔS_f ise molar entropideki değişimdir. Ara yüzeydeki aşırı soğuma Denklem 1.18'de verilmiştir.

$$\Delta T_{\alpha\beta} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}\Omega}{\lambda\Delta S_f} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}\Omega T_e}{\lambda\Delta H_f} \quad (1.18)$$

ΔH_f , entalpi değişimi ve λ lameller arası mesafe olmak üzere, ara yüzeyde depolanan serbest enerji lameller arası mesafeyle ters orantılıdır. Ötektik eriyik içindeki difüzyon kaynaklı aşırı soğuma için, Tiller'in ifadesi, simetrik faz diyagramı göz önüne alınarak,

$$\Delta T_{diff} = -\frac{v_e}{4D_l}(1 - k_0)m_l C_e \lambda \xi \quad (1.19)$$

denklemleriyle ifade edilmiştir. k_0 , dağılım sabiti olmak üzere, $(1 - k_0)C_e$, eriyiğin bileşimindeki ortalama değişimdir, D_l , difüzyon katsayısı, m_l , sıvılık eğrisinin eğimi ve ξ , difüzyon mesafesidir. Aşırı soğuma difüzyon katsayısı ile ters orantılıdır. Ötektik

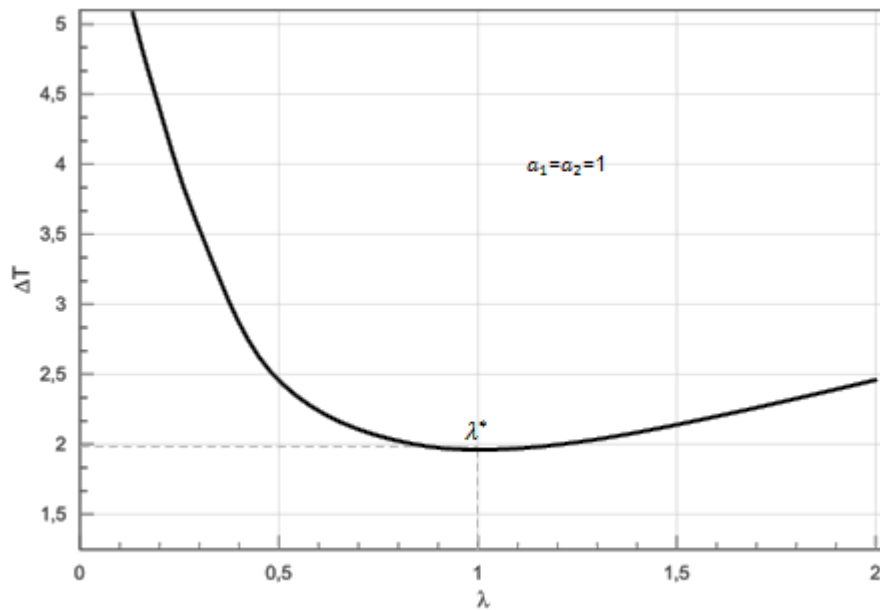
katılaşma için iki aşırı soğuma etkisi de gereklidir. Böylece toplam aşırı soğuma, Denklem 1.18 ve 1.19 kullanılarak,

$$\Delta T = -\frac{v_e}{4D_l}(1 - k_0)m_l C_e \lambda \xi + \frac{2\gamma_{\alpha\beta}\Omega T_e}{\lambda \Delta H_f} \quad (1.20)$$

denklemini elde edilir. Tiller, katılaşma sürecinin bağımsız bir parametresi olarak lameller arası mesafeyi göz önüne almış ve toplam ara yüzeydeki aşırı soğumayı, λ 'nın fonksiyonu olarak Denklem 1.21'deki gibi düzenlemiştir.

$$\Delta T = a_1 \lambda + a_2 \lambda^{-1} \quad (1.21)$$

a_1 ve a_2 sabitleri Denklem 1.20'de açıkça görülmektedir. Toplam aşırı soğumanın lameller arası mesafeye bağlı değişimi Şekil 1.29'da görülmektedir.



Şekil 1.29. Tiller teorisine göre toplam aşırı soğumanın lameller arası mesafeye bağlı değişimi [29].

Şekil 1.29, küçük lameller arası mesafeler için, ara yüzeydeki aşırı soğumanın λ ile hızla düştüğünü göstermektedir, bunun nedeni, boşluklar arttıkça, ötektik malzemede depolanan serbest enerji miktarı azalmaktadır. Fakat lameller arası mesafenin büyük değerlerinde aşırı soğuma kademeli olarak artar, çünkü daha büyük uzunluk ölçeğinde çözünen difüzyonu giderek daha zorlaşır. Aşırı soğumanın minimum olduğu durum, lameller arası mesafenin optimum bir aralığında (λ^*) gerçekleşir. Tiller teorisi lamelsi

ötektiklerin kararlı durumda büyümesi için fiziksel çalışma aralığının bu aşırı soğumanın (ΔT) minimum olduğu yerde olduğunu kabul etmiştir. Lameller arası mesafenin optimum değeri Denklem 1.21'in türevinin sıfıra eşitlenmesiyle,

$$\frac{d\Delta T}{d\lambda} = 0 = a_1 + \frac{a_2}{\lambda^{*2}} \quad (1.22)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin çözümünden,

$$\lambda^{*2} = \frac{a_2}{a_1} \quad (1.23)$$

bulunur. a_1 ve a_2 sabitleri yerine konularak, Tiller teorisine göre lamelsi ötektiklerin kararlı durumda büyümesi için optimum lameller arası mesafe Denklem 1.24 ile verilir [29].

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{-8\gamma_{\alpha\beta}D_l\Omega}{\Delta S_f v_e (1-k_0)m_l C_e \xi}} \quad (1.24)$$

Denklem 1.24 düzenlenerek, büyüme hızıyla lameller arası mesafe arasında önemli bir ilişki sağlayan Denklem 1.25 elde edilir [29].

$$\lambda^{*2} v_e = \frac{-8\gamma_{\alpha\beta}D_l\Omega}{\Delta S_f (1-k_0)m_l C_e \xi} = \text{sabit} \quad (1.25)$$

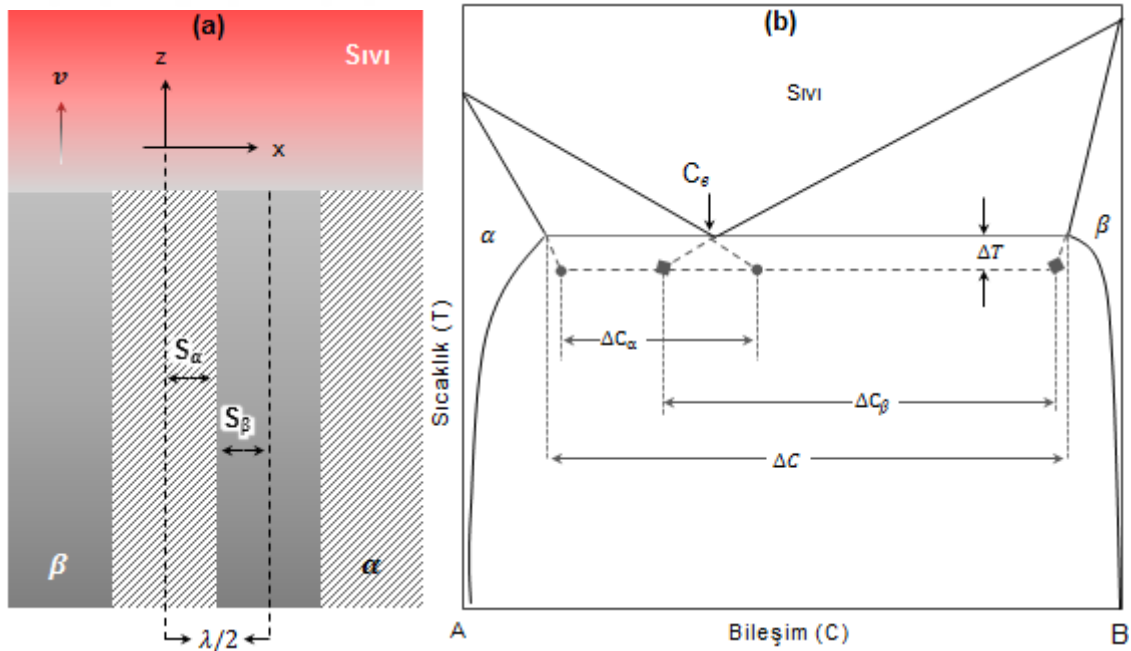
Tiller teorisinde ortalama toplam aşırı soğuma α ve β fazları için farklı değerlerde çıkmaktadır, bunun sonucu olarak bu teorisin sadece ötektik bileşime göre tam simetrik bir faz denge diyagramı için geçerli olabileceğini göstermektedir [31].

1.14.6. Ötektik Katılaştırmada Hunt- Jackson Teorisi

Yaklaşık (kütle dengesi) yöntemler kullanılarak, Tiller tarafından ötektikler için türetilen yasalar, Hunt ve Jackson [32] tarafından 1966'da genişletilmiş ve normal ötektik büyümede ara yüzeydeki difüzyon problemini çözmüştür. Aynı zamanda daha gerçekçi olan asimetric faz diyagramlarının örneklerini de kapsayacak şekilde ötektiklerin tanımını genelleştirmişler ve çok fazlı ara yüzey formları üzerinde öngörüler ve gözlemler sunabilmişlerdir. Lamelsi ötektik katılaşmayla ilgili hemen hemen tüm gelişmiş modeller Hunt- Jackson modeline dayanmaktadır [31]. Tiller teorisinde kullanılan ve belirsiz olan, ξ , difüzyon parametresi Hunt-Jackson tarafından,

$\xi \approx 0.5$ olarak belirlenmiştir. Hunt– Jackson teorisinin temel varsayımları şunlardır [29]:

- Sistem lamelsi veya çubuksu ötektik yapıdadır,
- Ötektik faz reaksiyonlarının simetrik olması gerekmez,
- Çözünen madde transferi, eriyikten difüzyon yoluyla gerçekleşir,
- Ötektik difüzyon alanının hesaplanması için ara yüzey makroskopik düzlemde kalır ve kararlı bir hal alır. Geometrik detaylar Şekil 1.30a’da, ötektik faz diyagramının yeni durumu ve terminoloji Şekil 1.30b’de verilmiştir.
- $\alpha / \beta / l$ ara yüzeyleri, mikroskopik olarak, α / β sınırlarının katı-sıvı ara yüzeyiyle kesiştiği, olukların olduğu ardışık ve periyodik üçlü kavşakla şekillenmiştir.
- Katı haldeki çözünen difüzyonu göz ardı edilmiştir.



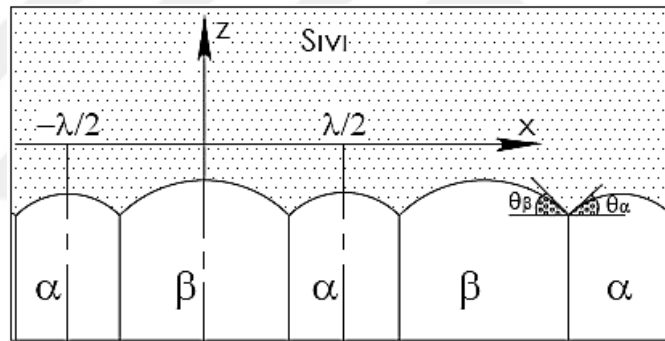
Şekil 1.30. a) Eriyikteki difüzyon problemini çözmek için Hunt ve Jackson tarafından kullanılan makroskopik olarak düzlemsel ötektik ara yüzeydeki geometri ve koordinat sistemleri, b) Hunt-Jackson teoriye göre çizilen ikili ötektik faz diyagramı [29].

Hunt-Jackson teori oldukça geniş kabul görmüş bir modeldir. Bu teori aşırı soğuma(ΔT), lameller arası mesafe (λ) ve ötektik büyüme hızı (v_e) arasındaki ilişkileri iyi açıklamaktadır. α ve β lameller için aşırı soğuma denklemleri,

$$\Delta T = -\frac{v_e \Delta C \lambda^2}{D_l 2S_\alpha} \psi(V_\alpha) m_\alpha + \frac{\Gamma^\alpha \sin \theta_\alpha}{S_\alpha} \quad (1.26)$$

$$\Delta T = -\frac{v_e \Delta C \lambda^2}{D_l 2S_\beta} \psi(V_\beta) m_\beta + \frac{\Gamma^\beta \sin \theta_\beta}{S_\beta} \quad (1.27)$$

şeklindedir. ΔC (fazların bileşim farkı), S_α ve S_β Şekil 1.30'da görülmektedir. m_α ve m_β , sırasıyla α ve β fazlarının sıvılık eğrilerinin eğimleridir. V_α ve V_β , sırasıyla α ve β fazlarının hacim kesirleridir. ψ , hacim kesirlerinin toplam fonksiyonudur. Γ^α ve Γ^β Gibbs-Thomson katsayılarıdır. θ_α ve θ_β açıları Şekil 1.31'de görülmektedir.



Şekil 1.31. Simetrik olmayan bir lamelsi ötektik yapının şematik çizimi, katılma cehesindeki faz eğriliği ve temas açıları [29].

$$m = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}, S_\alpha = \frac{\lambda V_\alpha}{2}, S_\beta = \frac{\lambda(1-V_\alpha)}{2} \quad (1.28)$$

Tanımlamaları yapıp, gerekli matematiksel işlemler yapılarak, aşırı soğuma, Denklem 1.29'daki gibi yazılabilir.

$$\Delta T = -\frac{mv_e \Delta C \psi(V_\alpha)}{4D_l (1-V_\alpha)V_\alpha} \lambda + \left(\frac{\Gamma^\alpha \sin \theta_\alpha}{V_\alpha m_\alpha} - \frac{\Gamma^\beta \sin \theta_\beta}{V_\beta m_\beta} \right) \frac{2m}{\lambda} \quad (1.29)$$

Normal lamelsi ötektiklerin dış bükey kıvrımlı katı-sıvı ara yüzeyinde teorik olarak ortalama toplam aşırı soğuma, düzenlenmiş bir başka ifadeyle,

$$\Delta T = \frac{mv_e \Delta C P}{D_l (1-V_\alpha)V_\alpha} \lambda + \left(\frac{\Gamma^\alpha \sin \theta_\alpha}{V_\alpha m_\alpha} + \frac{\Gamma^\beta \sin \theta_\beta}{V_\beta m_\beta} \right) \frac{2m\delta}{\lambda} \quad (1.30)$$

şeklindedir, burada P ötektik Peclet sayısı olarak ifade edilmiştir [33]. Lameller arası mesafeye bağlı olarak toplam aşırı soğumanın ötektik aralıktaki ifadesi Tiller teorisine benzer şekildedir [29]. Peclet sayısı lamelsi ve çubuksu ötektikler için ayrı ayrı tanımlanmıştır [33].

$$P = \begin{cases} 0.338 (V_\alpha V_\beta)^{1.66} \rightarrow \text{Lamelsi ötektiklerde} \\ 0.179 (V_\alpha V_\beta)^{1.30} \rightarrow \text{Çubuksu ötektiklerde} \end{cases} \quad (1.31)$$

Denklem 1.30'daki sabit terimlerin birleştirilmesiyle ΔT , aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta T = K_1 \lambda v_e + \frac{K_2}{\lambda} \quad (1.32)$$

Burada K_1 ve K_2 alaşıma özgü sabitlerdir. Minimum ara yüzey aşırı soğumasını sağlayan optimum ötektik aralık (λ^*), Tiller teorisinde tanımlanan aralık ile aynıdır. Hunt-Jackson teoriye göre, sabit hızda lamelsi ve çubuksu ötektikler için ötektik mesafeye bağlı olarak, aşırı soğuma tanımlanmış, hangi aralıklarda kararlı yapıların oluşacağı hakkında bilgiler verilmiştir (Şekil 1.32a). Jackson ve Hunt tarafından ötektik aralık ve hızla ilgili bulunan ölçeklendirme yasası ve aşırı soğuma, Denklem 1.33, 1.34 ve 1.35'te görülmektedir [29,31-33]. Katılaşma işlemi için gerekli olan aşırı soğuma, artan büyüme hızına bağlı olarak ta artmaktadır (Şekil 1.32b).

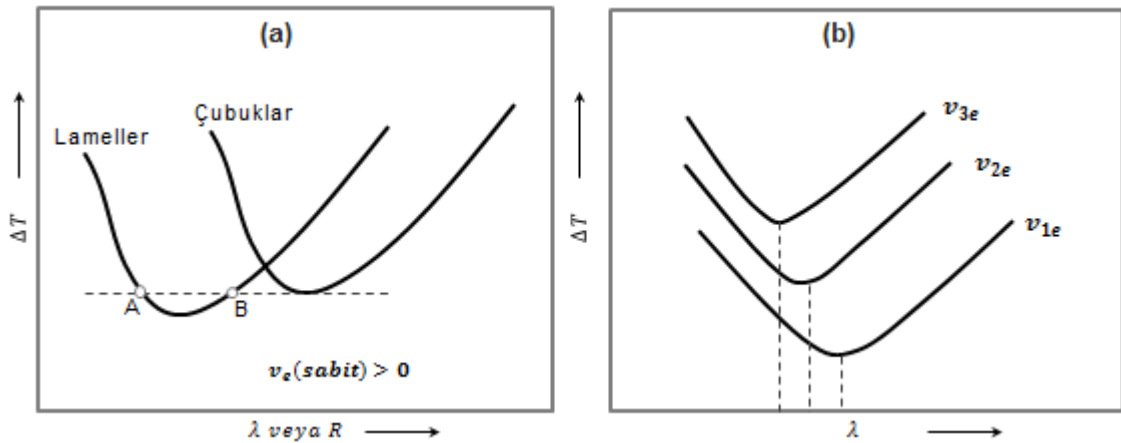
$$\lambda^{*2} v_e = \frac{K_2}{K_1} = \text{sabit} \quad (1.33)$$

$$\Delta T = \sqrt{K_1 K_2 v_e} \quad (1.34)$$

$$\Delta T \lambda^* = 2K_2 \quad (1.35)$$

Sabit bir hız için büyümenin, minimum toplam aşırı soğumada gerçekleşeceğini ifade eden kriter ile, sabit bir toplam aşırı soğuma için, büyümenin maksimum hızda gerçekleşeceğini ifade eden kriter aynıdır. Bu nedenlerle bu kriterlere ekstremum kriteri denir. $\lambda^{*2} v_e = \text{sabit}$ hali, $v_e > 10^3 \mu\text{m/s}$ gibi çok yüksek hızlarda sabit olmaktan saparak büyümektedir. Bu durum çok yüksek hızlarda (hızlı katılaşma koşullarında) daha ince değil daha kaba mikro yapıların oluştuğu anlamına gelmektedir [31].

Katılaştırmayla ilgili teoriler, enerji kanunları, alaşımın malzeme sabitleri ve dış koşullar, malzemelerin kendine özgü geçerli olan mekanizmalarını belirlemektedir.



Şekil 1.32. a) Sabit büyüme hızında lamelsi ve çubuksu ötektik mesafeyle aşırı soğumanın değişimi [32], b) farklı büyüme hızlarında ($v_{3e} > v_{2e} > v_{1e}$) lameller arası mesafeyle aşırı soğumanın değişimi [28].

1.14.7. Ötektik Katılaştırmada Türetilmiş Teoriler

Ötektik katılaştırma ile ilgili hemen hemen tüm gelişmiş modeller (özellikle lamelsi ötektik katılaşmayla ilgili) Hunt- Jackson modeline dayanmaktadır. Lamelsi ve çubuksu ötektik büyüme türüne göre, ikili ve üçlü ötektik alaşımlarla ilgili iki fazlı ve üç fazlı olma durumuna göre ve katılaştırma hızına göre değişik teoriler türetilmiştir. Örneğin, yüksek hızlarda katılaşma yapıldığında, Hunt-Jackson modelinde belirlenen lameller arası mesafenin (λ^*), yeniden düzenlenmesi gerektiğini söyleyen Trivedi ve arkadaşlarının teorisine göre [33], optimum mesafenin, ϕ , sabit bir düzeltme faktörüyle çarpılmasıyla, ortalama ötektik mesafe,

$$\lambda_o = \lambda^* \phi \quad (1.36)$$

şeklinde yeniden tanımlanmıştır. Böylece aşırı soğumayla ilgili, Denklem 1.34'teki ifade,

$$\Delta T = \left(\phi + \frac{1}{\phi} \right) \sqrt{K_1 K_2 v_e} \quad (1.37)$$

denklemine dönüştürülmüştür. Ötektik mesafeyle hız arasındaki ilişki Hunt-Jackson teorisine benzer şekilde,

$$\lambda_o^2 v_e = \phi^2 \frac{K_2}{K_1} = \text{sabit} \quad (1.38)$$

denkleminde düzenlenmiştir [33]. Bu türetilmiş teorilerin bazılarıyla ilgili bilgiler, türetilen K_1 ve K_2 sabitleri Tablo 1.8'de görülmektedir.

Tablo 1.8. Bazı ötektik katılma modellerinin bağıntıları ve açıklamaları [31].

Model	Açıklama	K_1	K_2
Lesoult (1972)	Ötektik bileşimde lamelsi büyüme için minimum entropi üretimi teoremi rejim halinde ötektik büyüme uygulanmıştır.	$(m_\alpha + m_\beta)\Delta C \frac{P}{D_l}$	$2(\Gamma^\alpha \text{Sin}\theta_\alpha + \Gamma^\beta \text{Sin}\theta_\beta)$
Strassler-Schneider (1974)	Mikroskobik ölçekte tamamen düz ötektik mikroyapı katı-sıvı ara yüzeyinde rejim halinde lamelsi yapı için yeni bir matematiksel çözümle Hunt-Jackson modeline özdeş bağıntı elde edilmiştir.	$\frac{m\Delta C P^*}{D_l V_\alpha^* V_\beta^*}$	$2m \left(\frac{\Gamma^\alpha \text{Sin}\theta_\alpha}{V_\alpha^* m_\alpha} + \frac{\Gamma^\beta \text{Sin}\theta_\beta}{V_\beta^* m_\beta} \right)$
McCartney-Hunt-Jordan (1980)	İki fazlı(α, β) üç elementli bir sistemde monovaryant ötektik bir bileşime sahip sıvıdan rejim halinde lamelsi büyüme modeli oluşturulmuştur.	$\frac{M^* \Delta C_B P}{D_l V_\alpha V_\beta}$	$2M^* \left(\frac{\Gamma^\alpha \text{Sin}\theta_\alpha}{V_\alpha m_\alpha^*} - \frac{\Gamma^\beta \text{Sin}\theta_\beta}{V_\beta m_\beta^*} \right)$
Magnin-Trivedi (1991)	Ötektik bir bileşime sahip sıvıdan rejim halinde çubuksu büyüme modeli oluşturulmuştur. Bessel fonksiyonları kullanılarak denklem çözümleri yapılmıştır.	$2 \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}} \frac{m\Delta C^* P M_\alpha}{D_l V_\beta}$	$\frac{4\sqrt{V_\alpha}}{\sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}}} m \left(\frac{\Gamma^\alpha \text{Sin}\theta_\alpha}{V_\alpha m_\alpha} + \frac{\Gamma^\beta \text{Sin}\theta_\beta}{V_\beta m_\beta} \right)$
Himemiya-Umeda (1999)	Üç fazlı(α, β, γ) üç elementli ötektik bir bileşime sahip sıvıdan rejim halinde lamelsi büyüme modeli oluşturulmuştur.	$3Y_1$	$Y_1 Y_2$
Himemiya-Umeda (1999)	Üç fazlı(α, β, γ) üç elementli ötektik bir bileşime sahip sıvıdan rejim halinde çubuksu büyüme modeli oluşturulmuştur.	$3Y_1^*$	$\frac{2}{\sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}}} Y_1^* Y_2^*$

► Terimlerin açıklamaları:

V_α^*, V_β^* : Ötektik bir bileşime sahip sıvıda katılma ilgili fazın ötektik sıcaklıktaki kütlece oranları.

$P^* = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi V_\alpha^* \& V_\beta^*)}{(n\pi)^3}$: ötektik büyümede kütle oran fonksiyonu.

ΔC^* : Ötektik bağ çizgisinin kütlelesel yoğunluk ağırlıklı ortalama bileşimsel uzunluğu.

$M_\alpha \cong 0.10675 V_\alpha^{0.327} V_\beta^{1.65}$

ΔC_B : A,B,C şeklinde üç elementli, iki fazlı (α, β) alışımda, ötektik sıcaklıkta bağ çizgisinin bileşimsel uzunluğu (B atomu çözünen durumu).

Y_1, Y_2 : Himemiya-Umeda tarafından tanımlanmış Trigonometrik fonksiyonlar.

Y_1^*, Y_2^* : Himemiya-Umeda tarafından tanımlanmış Bessel fonksiyonları.

1.15. Isıl İletkenlik

Katı bir numunenin iki ucu farklı sıcaklıkta olduğunda, sıcaklığı yüksek olan uçtan düşük olan uca doğru ısı akışı meydana gelir. Birim zamanda birim yüzeyden geçen enerjiyi temsil eden, J_E ısı akısı; kararlı bir akışta, sıcaklığın negatif gradyeni ile doğru orantılı olacaktır [34].

$$J_E = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.39)$$

Burada K , katı bir numune için ısı iletkenlik katsayısıdır. Bu eşitliğin yapısı ısı enerjisi taşınması olayının rastgele bir olay olduğunu gösterir. Yani, enerji basitçe, örneğin bir uçtandan girip diğer uçtandan çıkmaz. Bir çok çarpışma sonucu örneğin içine yayılır. Eğer enerji doğrultu değiştirmeden, bir doğru yol boyunca ilerlemiş olsaydı, Denklem 1.39 eşitliği ile verilen ısı akısı ifadesi, sıcaklığın gradyernine değil numunenin uzunluğu ne olursa olsun, sadece iki ucu arasındaki, ΔT sıcaklık farkına bağlı olurdu.

Isı iletimi üç ayrı yolla sağlanır. Birincisi fotonların sağladığı radyasyonla veya fotonlarla ısı iletimidir. Güneş enerjisinin dünyaya iletimi bu yoldadır. İkincisi sıvı ve gazlarda olduğu gibi, atomların ve moleküllerin kütle içinde hareket etmesi ile sağlanan konveksiyonla ısı iletimidir. Üçüncüsü termoelastik dalgaların atomdan atoma titreşimle veya fonon hareketi ile sağladığı iletim yoluyla iletilir. Isısal iletkenlik malzeme içinde ısı enerjisinin iletim hızını belirler [35]. Isı madde içerisinde değişik şekillerde taşınabilir. İletkenlerde ısıyı hem elektronlar, hemde fononlar taşır. Yalıtkanlarda yeterli sayıda serbest elektron bulunmadığı için, ısı sadece fononlar tarafından taşınır.

Fononlar tarafından ısı taşınması olayı tartışılırken, ortamın bir fonon gazı olarak düşünülmesi faydalı olmaktadır. Fononlar, herhangi bir gazdaki moleküllere benzetilebilir. Bu sayede, gazların kinetik teorisinde elde edilmiş olan bir çok kavram, ısı iletimi için de kullanılabilir. Denklem 1.39 eşitliğindeki, K ısı iletkenlik katsayısı, deneysel olarak,

$$K = \left(\frac{1}{3}\right) C v l \quad (1.40)$$

eşitliği ile verilir [34]. Burada, C_p , birim hacim başına fononların özısıısını, v_p parçacıkların ortalama hızını ve l_p iki çarpışma arasında alınan ortalama serbest yolu

göstermektedir. Sonuç olarak, fononlar için ortalama v_p hızının sabit olduğu kabul edilerek fononlar için net ısı akısı J_p , Denklem 1.41'deki gibi olur.

$$J_p = -\frac{1}{3}C_p v_p l_p = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.41)$$

Sıcaklık yükseldikçe; fononların çarpışma sayıları T ile doğru orantılı olarak artarken, iki çarpışım arasında alınan l ortalama serbest yolu T ile ters orantılı, yani, $1/T$ ile doğru orantılıdır. Fononlar için ısı iletkenlik değeri aşağıdaki gibidir.

$$K_p = \frac{1}{3}C_p v_p l_p \quad (1.42)$$

Fononlara benzer şekilde elektronlar için ısı iletkenlik K_e ise,

$$K_e = \frac{1}{3}C_e v_e l_e \quad (1.43)$$

şeklinindedir [35]. Elektronların ortalama serbest yolu, fononların ortalama serbest yolunun 10-100 katı, hareket hızları fononların hareket hızının 10-100 katı kadardır. Öte yandan metallerin ısı sığasına fononlardan gelen katkı ise elektronların katkısının 1/10 ile 1/100 katı kadardır. Böylece metallerde elektronların sağladığı ısı iletkenlik fononların ısı iletkenlik değerinin yaklaşık olarak 10-100 katı kadar olacağı sonucuna ulaşılabilir [35].

1.15.1. Katıların Isıl İletkenliğinin Ölçülmesi

Isı akışını belirleyen birçok deneysel metot vardır. Isı akışı; küresel, elipsoidal, silindirik, yoğun küresel, yoğun silindirik, plaka, disk, levha, radyal metotları gibi numunenin geometrisine bağlı olarak elde edilebilir. Bazı ısı akışı metotlarıyla ilgili bilgiler Tablo 1.9'da yer almaktadır.

Burada silindirik radyal ısı akışı metodunu incelersek, bu metotta, silindir şeklinde ortasında eş eksenli merkezi boşluk olan numune kullanılır. Isı akışının içeri veya dışarı yönde olabilmesi için ısıtıcı ya da soğutucu bulunmaktadır. İlk defa 1897 yılında Callendar ve Nicolson [36] tarafından döküm demir ve yumuşak çeliğin ısı iletkenliklerini hesaplamak için kullanılmıştır. Niven [37] 1905 yılında tahta, kum ve talaş üzerindeki ölçümlerinde bu metodu kullanmıştır. Isı kayıplarını engellemek için numunenin iki ucunda aksenal koruma kullanılan korumalı silindirik metot ilk kez 1939

yılında Powell [38] tarafından yüksek sıcaklıkta Armco demiri üzerindeki ölçümlerde kullanılmıştır.

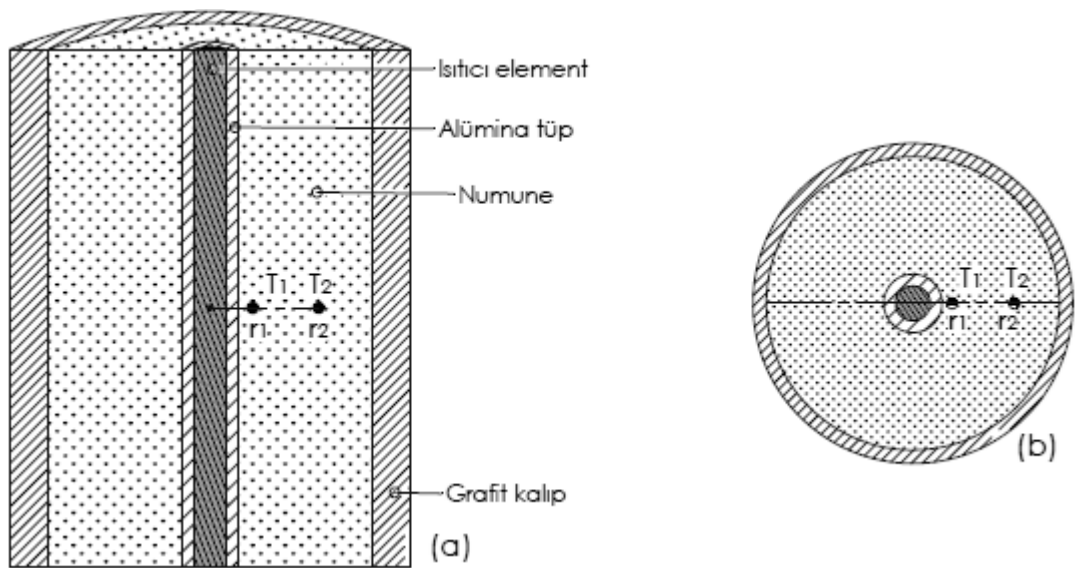
Katı malzemelerin, ısı iletkenlik, K_k , değerlerini ve ısı iletkenliğin sıcaklık ve bileşim ile değişimini incelemek için, radyal ısı akışı sağlayan başarılı bir deney sistemi kurulmuştur [39,40]. Deney sistemi geniş bir sıcaklık aralığında (50-1000 °C) ve uzun süre sabit sıcaklıkta (bir gün için $< \pm 0.1$ °C ve bir haftaya kadar $< \pm 0.2$ °C) çalışabilmektedir. Deneysel sistemde kararlı radyal ısı akışı sağlandığında, katı malzemelerin, ısı iletkenlik, K_k , değeri,

$$K_k = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) Q}{2\pi l \Delta T_{12}} \quad (1.44)$$

şeklinde elde edilir. Burada r_1 , r_2 ölçüm yapılan noktaların yarıçap değerleri ($r_2 > r_1$), l , silindirik numune merkezinden geçen ısıtıcı elementin boyu, Q ise numune merkezinden sisteme verilen toplam güç değeridir. T_1 , r_1 yarıçapında ölçülen sıcaklık değeri, T_2 , r_2 yarıçapında ölçülen sıcaklık değeri olmak üzere, $T_1 > T_2$ durumunda, sıcaklık farkı,

$$\Delta T_{12} = T_1 - T_2 \quad (1.45)$$

eşitliği ile verilir. Şekil 1.33'te sistemin şematik bir çizimi yer almaktadır.



Şekil 1.33. Isıl iletkenlik ölçüm sisteminin, a) boyuna kesit, b) enine kesit görünümü.

Tablo 1.9. Isı akışı metotları ve açıklamaları.

Metot	Açıklama	Isıl iletkenlik (K)	Kaynak
Küresel ve Elipsoidal Radyal Isı Akışı	- Küresel metotta ısıtıcı tamamen içi boş küre şeklindeki numunenin içerisine yerleştirilir. Teorik olarak bu metot doğru olmasına karşın, küresel bir ısıtıcı elde etmek oldukça zordur. - Elipsoidal metotta bir kürenin yerine elipsoidal numune kullanılmasıdır. Burada izotermal yüzeye yakın düzlem elipsoidin merkeze yakın eksenini oldukça düzdür yani, termal çift teller düz olarak eğrilikten etkilemeksizin kullanılabilir.	$K = \frac{Q\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)}{4\pi\Delta T_{12}}$	[41]
De Senarmont' un Plaka Metodu	- Kristal maddenin ısı iletkenliğindeki anizotropiyi belirlemek amaçlanmıştır. De Senarmont ince plaka örneklerini beyaz cilayla ince bir film ile birlikte kaplamış, merkez bir noktadaki sıcaklık ölçümü için ince gümüş boru merkezindeki boşluğa sıkıca tutturmuştur. - Powell anizotropik maddeler için plakanın yüzeyini cila kullanarak kaplamak yerine ön soğutma vasıtasıyla buzlandırarak kaplamıştır.	$\frac{K_a}{K_b} = \left(\frac{a}{b}\right)^2$	[42,43]
Eşeksenli Silindir	- Radyoaktif veya reaktif maddeler gibi bazı özel maddeler üzerinde ölçümler yapmak için kullanılır. Bu metot ile elde edilen silindirik bir numunenin tipik bir parçası ısıl iletkenliği bilinen eşeksenli silindirik referans örnek ile çevrilidir.	$K_r = \frac{(T_3 - T_4)\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{(T_1 - T_2)\ln\left(\frac{r_4}{r_3}\right)}$	[44,45]
Boylamsal Isı Akışı	- Çubuk numune radyal ısı kayıplarını engellemek için çok iyi şekilde yalıtılmıştır. Bu durumda numunede oluşan ısı numunenin iki ucuna doğru akacaktır.	$K = \frac{1}{8\rho} \frac{(V_1 - V_3)^2}{T_2 - T_1}$	[46]
Radyal Isı Akışı	- Radyal ısı akışı oluşturmak için kalın çubuk ya da tüp kullanılır. Kararlı hal durumunda numunede oluşan ısı, numunenin merkezinden radyal bir şekilde yanyüzlere dik doğrultuda akmaya başlar ve ısı konveksiyon ve ışıma ile çevreye taşınır.	$K = \frac{EI}{4\pi l(T_1 - T_2)}$	[43,47]
İnce Çubuk Yaklaşımı	- Vakum altında olan ısıtıcı boylamsal ısı iletimi ve yanıl ısı iletimini radyasyon yoluyla sağlar. Bu metot numune eksenine normal olan tüm düzlemlerde sıcaklığın ve potansiyellerin düzgün olarak dağıldığını ve radyal doğrultudaki farklılıkların ihmal edilebilir olduğunu kabul eder.	-	[48]
Disk Metodu	- İçe doğru radyal ısı akışıyla çalışan bu metotta, diskin dairesel kesitine uygun iletken referans malzemeler iki araya sıkıştırılır, dairesel soğuk plakalar arasına sıkıştırılmış biçimde ısı sürekli azalır.	-	[49]

► Terimlerin açıklamaları:

K_a, K_b : a ve b eksenlerindeki ısı iletkenlik.

T_3, T_4 : Referans numunede r_3, r_4 uzaklığında ölçülen sıcaklıklar.

V_1, V_3 : 1. ve 3. bölgedeki elektriksel potansiyeller.

ρ : Elektriksel öz direnç.

E : Numunenin merkezi bölgesinden l uzunluğundaki elektrik potansiyel düşmesi.

I : Elektrik akımı.

İyi hazırlanmış homojen bir numunede belirlenen bir sıcaklıkta, l, Q, T_1, T_2, r_1 ve r_2 değerlerinin hassas bir şekilde ölçülmesi ile güvenilir bir K_k değeri elde edilebilir. Deneysel farklı sıcaklıklara ayarlanarak K_k değerleri ve buradan bir alaşım için, ısı iletkenlik K 'nın sıcaklıkla değişimi elde edilmiş olur. Bu sonuçları kullanarak, ısısal iletkenlik sıcaklık katsayısı, olarak bilinen bir parametre,

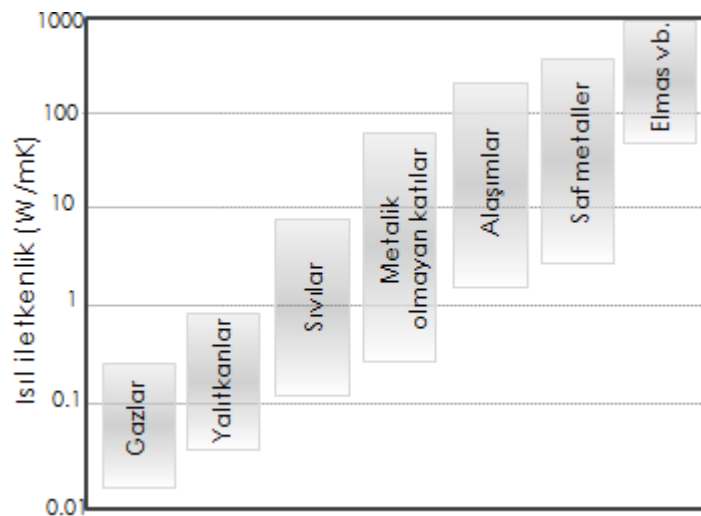
$$\alpha_k = \frac{1}{K} \left(\frac{\Delta K}{\Delta T} \right) \quad (1.46)$$

elde edilmiş olur [47].

1.15.2. Erime Sıcaklığında Sıvı Alaşımların Isıl İletkenliğinin Ölçülmesi

Radyal ısı akış yönteminde kullanılan numunelerin çapları 20 mm'den büyük olduğu için, bu çaptaki sıvı alaşımlarda yoğunluk ve sıcaklık farkından dolayı konveksiyon etkisi ortaya çıkmaktadır. Bu durum numunenin homojenliğini ve ısı akışını etkilemektedir, bu sebeple radyal ısı akış yöntemi ile sıvı malzemelerin ısısal iletkenliği K_s , ölçümü yeterince güvenilir değildir. Ancak doğrusal katılaştırma yöntemi ile alaşım numunenin erime noktasında, K_s/K_k oranı elde edilir ve radyal ısı akış yöntemi ile de katı numunenin ısısal iletkenliği, K_k değerleri elde edilerek buradan da K_s değerine ulaşılabilir [50].

Şekil 1.34 farklı malzemeler için, maddenin çeşitli hallerinde karşılaşılan ısısal iletkenlik aralığını göstermektedir. Gazlar, camlar gibi amorf yalıtkanlar ve sıvılar düşük iletkenlik gösterirken, metallerin genel olarak yüksek iletkenlikleri vardır.



Şekil 1.34. Maddelerin çeşitli hallerindeki ısısal iletkenlik aralığı [29].

1.16. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi

Viskozite, difüzyon, ısı kapasitesi ve ısıl iletkenlik gibi maddenin bütün bu özellikleri kristalleştirme işlemlerinde önemli rol oynamaktadır. Kristal ile eriyik arasındaki veya kristal ile onu çevreleyen gaz fazı arasındaki arayüzün özellikleri, kristal büyüme süreçlerinde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, ara yüzeylerin enerji, yapı ve diğer özellikleri ile ilgili koşulları incelemek ve etkilerini çeşitli işlemler üzerinde tartışmak kritik önem taşır. Ara yüzey teorisini doğru bir şekilde ele almak için ara yüzey enerjisiyle ilişkili bazı temel kavramlar tanımlanmalı ve gözden geçirilmelidir.

- Ara yüzey enerjisi, σ , arayüzeyin bir birim alanını oluşturmak için gerekli enerjidir.
- Ara yüzey serbest enerjisi, Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır ve,

$$G = H - TS \quad (1.47)$$

eşitliği ile verilir [28]. Burada T mutlak sıcaklık, H entalpi, S entropidir. J/m^2 birimindeki ara yüzey enerjisi σ ile $J/kmol$ birimindeki katı/sıvı ara yüzeyinin serbest enerjisi arasındaki ilişki, aşağıdaki denklemlerle verilir [28].

$$\Delta G = \sigma \frac{V_m}{d} \quad (1.48)$$

Burada, V_m molar hacim, d ise ara yüzeyin kalınlığıdır. Bir gazdaki veya buhardaki atomlar arasındaki kuvvetlerin bir sıvı eriyikteki atomlardan çok daha zayıf oldukları bilinmektedir. Dolayısıyla, sıvıdaki komşu atomların yüzeydeki bir atom üzerindeki çekimi, sıvıya doğru dikey olarak yönlendirilmiş net bir kuvveti verir. Simetri nedenleriyle toplu olarak bir atom üzerindeki net kuvvet sıfırdır. Atom kolayca sıvı içerisinde hareket eder. Fakat, bir atomun yüzeydeki enerjisi toplu olarak bir atomun enerjisinden daha fazladır. Birim alan başına enerji ara yüzey enerjisi olarak adlandırılır. J/m^2 cinsinden ölçülür. Bir küre belirli bir hacim için olası tüm şekillerin en küçük yüzey / hacim oranına sahiptir. Dengede, belirli bir sıvı hacmi, en az enerjiye karşılık gelen bir küre oluşturmaya eğilimlidir. Sıvı bir yüzey elastik bir cilt olarak kabul edilebilir. Yüzey sonlanacak olursa, kenarlara dik olan net kuvvetler kenarlar boyunca hareket edecektir. Bu net kuvvetler, en az enerjiye ulaşmak için yüzeyi en aza indirmeye

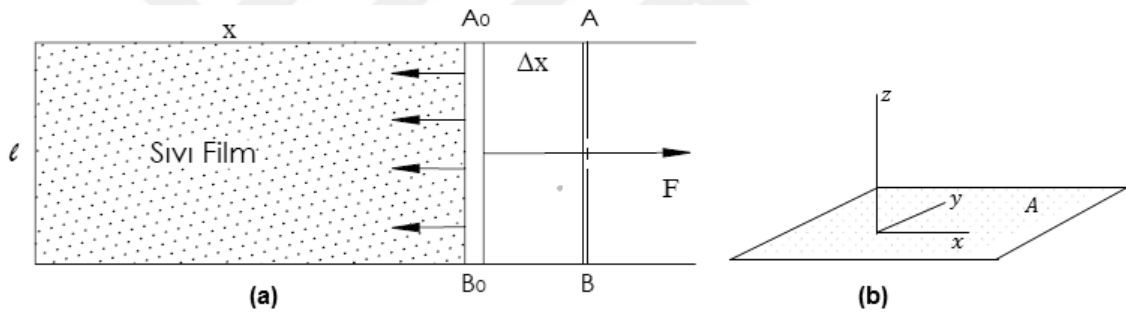
çalışacaktır. İzotropik (kristalografik yönelmelerden bağımsız) katı-sıvı yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olmaktadır.

- Yüzey gerilimi, yüzey alanını en aza indirmek için harekete geçen birim uzunluk başına kuvvet, şeklinde tanımlanabilir.

Uzunluk l ve genişlik x olan sıvı bir filmi düşünün (Şekil 1.35). Alanı, AB çizgisine hafifçe hareket ettirerek değiştirilirse, yüzey gerilme kuvvetlerine karşı olan toplam kuvvet F olacaktır.

$$F = \gamma \times 2l \quad (1.49)$$

Şekilde eşitliği verilen ifadede, γ , yüzey gerilimidir ve 2 faktörü sıvı filmin iki yüzeyi içindir [28].



Şekil 1.35. a) Çerçeve içerisindeki sıvı filmin genişlemesi, b) A alanlı yüzey ve koordinat sistemi [28,51].

Çubuğu A_0B_0 konumundan AB konumuna taşımakla yapılan iş,

$$F\Delta x = \gamma \times 2l\Delta x \quad (1.50)$$

şeklinde tanımlanır. Yapılan iş aynı zamanda sabit sıcaklıkta ara yüzey enerjisindeki değişime,

$$\gamma \times 2l\Delta x = \sigma \times 2l\Delta x \quad (1.51)$$

denklemindeki gösterildiği gibi eşit olacaktır. Buradan da,

$$\gamma = \sigma \quad (1.52)$$

olduğu görülmektedir. Yüzey gerilimi, yüzeyinin ayrılma direnci olmayan malzemelerde (genellikle sıvı malzemeler) izotermal koşullardaki ara yüzey enerjisine eşdeğerdir.

Arayüzey enerjisi ve yüzey gerilimi arasında genel bir ifade belirlemek üzere, A alanlı düz bir kristal yüzeyi düşünün (Şekil 1.35b). Teğetsel kuvvetler yüzey üzerinde etki eder ve bir gerilme veya daralmaya neden olur. Yüzey deformasyonu bir gerilme tensörü ε_{ij} ile tanımlanabilir.

$$dA = \sum_{ij} Ad \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \quad (i, j = x, y)$$

$$i = j \Rightarrow \delta_{ij} = 1, i \neq j \Rightarrow \delta_{ij} = 0 \quad (1.53)$$

Yüzeyi genişletmek için yapılan iş, yüzey gerilimi kuvvetleri g_{ij} 'ye karşı yapılır ve aynı zamanda, yüzeyin serbest enerjisi γ 'daki artışa eşittir.

$$dW = \sum_{ij} Ag_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (1.54)$$

$$dW = \sum_{ij} \gamma A \delta_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{ij} A \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \quad (1.55)$$

Bu iki denklemin birleştirilmesiyle,

$$\sum_{ij} g_{ij} = \sum_{ij} \gamma \delta_{ij} + \sum_{ij} \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (1.56)$$

denklemini elde edilir [28]. Bu denklem anizotropik katılar için, yüzey gerilimi kuvvetleri ile arayüzey enerjisi ilişkisini verir. İki boyutta genişleme için, σ ,

$$\sigma = \frac{g_{xx} + g_{yy}}{2} \quad (1.57)$$

şeklindedir. Burada z yönünde genişleme ihmal edilmiştir.

İzotropik katılar için, $g_{xx} = g_{yy} = g$ olacağından dolayı, $\sigma = g$ olacaktır. Bu durumda Denklem 1.56 düzenlenerek,

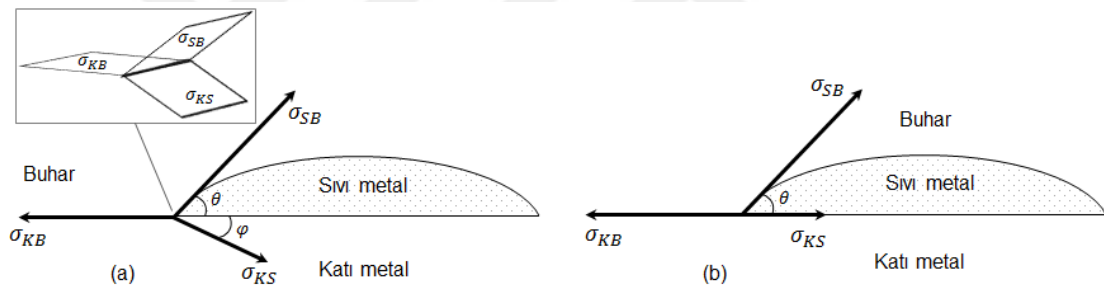
$$\sigma = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} \quad (1.58)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemde özel bir durum olan, ayrılmaya karşı dirençsiz sıvı yüzeyler için, $dy/dA = 0$ olacak ve Denklem 1.52 eşitliğiyle verilen ifadeye dönüşecektir [28,51].

Düzlemsel katı bir yüzey üzerindeki sıvı damla şeklinde bir model ele alınırsa (Şekil 1.36a), genel durumda, üç yüzey gerilimi kuvveti farklı yönlerde ve farklı boyutlara sahiptir, kontak açılarından φ oldukça küçük olduğunda biraz daha basitleştirilerek çizilmiş olan Şekil 1.36b' deki durumda yüzey gerilimi kuvvetlerinin bileşkeleri,

$$\sigma_{KB} = \sigma_{KS} + \sigma_{SB} \cos \theta \quad (1.59)$$

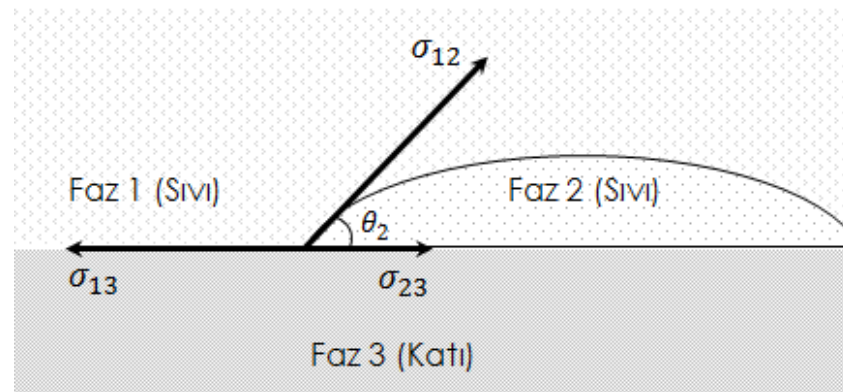
şeklindedir. Buradaki, alt simgelerden, K, katıyı, S, sıvıyı ve B, buharı temsil etmektedir. Denklem 1.59 sabit sıcaklıkta geçerlidir ve sıvı fazın katıda çözünmediği durumda uygulanabilir [28].



Şekil 1.36. a) Düzlemsel katı bir yüzeydeki sıvı damladaki yüzey gerilim kuvvetleri b) Yüzey gerilim kuvvetlerinin dengesi (basitleştirilmiş) [28].

1.16.1 Denge Halinde Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi

İki sıvı faz, bir katı fazdan oluşan sistemde, denge halide, arayüzey enerjileri arasındaki ilişki Şekil 1.37'de görülmektedir.

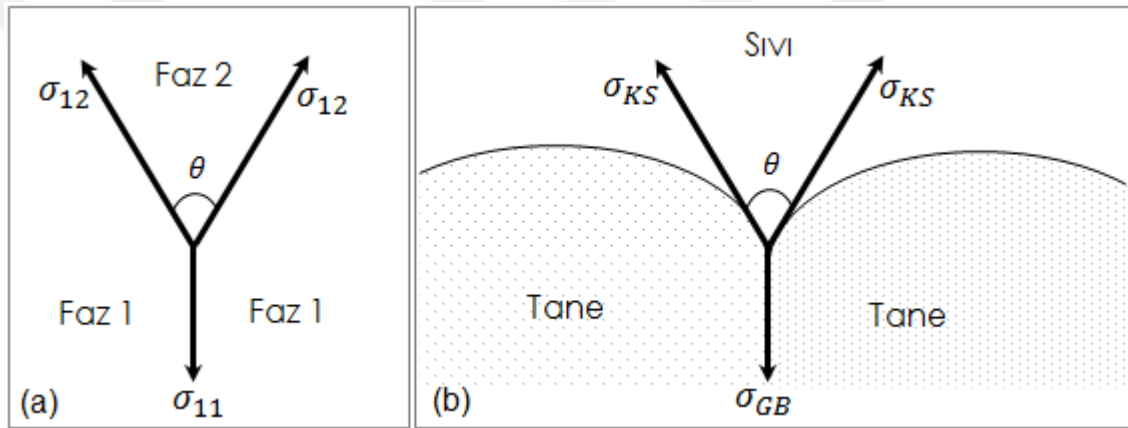


Şekil 1.37. Denge halindeki yüzey gerilimi kuvvetleri [28].

Şekildende görüldüğü gibi arayüzey enerjileri arasında Denklem 1.60'la eşitliği ile verilen ilişki görülmektedir.

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta_2 \quad 1.60$$

Şekil 1.38a, denge halindeki iki farklı faz arasındaki yüzey gerilimlerinin dengesini göstermektedir. Katılaşmanın sonunda (faz1), katı tanelerin olduğu (Şekil 1.38b) ve geri kalan sıvı faz (faz 2) taneler arasındaki küçük hacimlerde olduğu, bir alaşım göz önüne alınırsa,. Alaşımın kalitesi üç yüzeyin arasındaki ara yüzey enerjilerine bağlıdır [28,51].



Şekil 1.38. Denge halinde, a) iki fazın yüzey gerilimleri, b) bir alaşımda taneler ve sıvı faz arasındaki yüzey gerilimleri (σ_{GB} : Tane sınırı ara yüzey enerjisi) [28].

Denge şartlarında θ , açısı,

$$\sigma_{11} = 2\sigma_{12} \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.61)$$

eşitliği ile belirlenir ve dihedral açı olarak isimlendirilir [28]. θ , dengedeki mikroyapının birleşim noktasında iki fazın bitişik sınırı arasındaki açıyı temsil eder. Eğer θ açısı biliniyorsa arayüzey enerjilerinin oranı elde edilebilir. Denge halini elde etmek için deneysel aşama oldukça uzun tavlama işlemlerini gerektirmektedir.

Katı-sıvı ara yüzey enerjisi, yüzeylerin serbest enerjilerinden çok daha küçüktür. Metaller için, molar katı-sıvı ara yüzey enerjisini hesaplamada kabaca deneysel kural,

$$\text{molar katı/sıvı arayüzey enerjisi} \approx \sigma_{KS} \frac{V_m}{d} = 0.5(-\Delta H) \quad (1.62)$$

şeklindedir. Burada $(-\Delta H)$, molar gizli ısıdır. Kabaca hesaplama için bir başka eşitlik ise,

$$\text{molar katı/sıvı arayüzey enerjisi} \approx N_A^{1/3} V_m^{2/3} \sigma_{KS} \quad (1.63)$$

ifadesiyle verilir [28]. Burada N_A , avagadro sayısıdır. Bazı malzemelere ait ara yüzey enerjileri deneysel olarak hesaplanmıştır bunlar Tablo 1.10'da yer almaktadır.

Tablo 1.10. Bazı malzemelerin ara yüzey enerjileri [28,51].

Malzeme	Ara Yüzey Enerjileri (mJ/m^2)					
	Sıvı-Buhar		Katı-Buhar		Katı-Sıvı	
	σ_{SB}	$T(^{\circ}C)$	σ_{KB}	$T(^{\circ}C)$	σ_{KS}	$T(^{\circ}C)$
Al	866	658	980	450	93	658
Au	1140	1063	1400	1000	132	1063
Cu	1300	1083	1520	1000	177	1083
Fe	1880	1535	1930	1475	204	1535
Ni	1780	1455	1940	1400	255	1455
Pt	1800	1773	1950	1700	240	1773
Sn	550	232	670	200	55	232
Si	730	1410	-	-	-	-
In	560	156	630	140	-	-
Pd	-	-	-	-	209	1555
Co	-	-	-	-	234	1490
Sb	380	640	-	-	-	-
Bi	-	-	500	240	61	271

1.17. Çekirdeklenme

Çekirdeklenme katı-sıvı ara yüzey enerjisi için önemli teorilerdendir. Dökümü yapılan malzemelerin yapıları, eriyikte büyüyen kristallerin sayısından fazlaca etkilenir. Genel olarak çekirdeklenme olarak adlandırılan kristallerin oluşumu çok önemlidir. Çekirdeklenmede iki farklı mekanizma vardır:

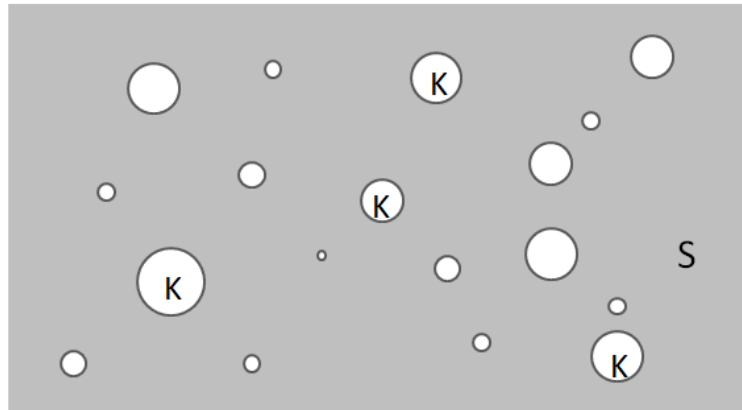
1. Homojen çekirdeklenme
2. Heterojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme klasik teorisi, herhangi bir kristal oluşmadan önce, çok yüksek bir doyuma ihtiyaç duyulduğunu ifade eder. Homojen çekirdeklenmenin, saf metallerde nadiren olması muhtemeldir. Bununla birlikte, ara fazlar için bu süper doyumun elde edilmesi çok daha kolaydır [28].

Heterojen çekirdeklenme teorisi ise, homojen çekirdeklenme ile yakından ilişkilidir. Kristaller eriyik içindeki diğer küçük kristaller üzerinde oluşur. Bu heterojenlik eriyiğe belirli elementlerin eklenmesiyle oluşturulabilir. Bu işlem, eriyiğin aşılması olarak ta bilinmektedir [28].

1.17.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, içinde yabancı madde olmayan bir sıvıda oluşan embriyo çevresinde çekirdek oluşarak katılaştırmanın başlamasıdır ve çok nadir durumlarda gerçekleşir. Erime noktasına yakın sabit basınçta bir metal eriyiğinde ısıl bir değişimle eriyik içinde rasgele atom kümeleri oluşur. Bu nadiren oluşan katı kümelere embriyolar denir (Şekil 1.39). Embriyoların şekilleri, bileşimleri, yapıları ve boyutları değişkenlik gösterir.



Şekil 1.39. Metal eriyikte oluşmuş embriyo kümeleri (K:katı, S:Sıvı) [28].

Denge halinde, Aşırı soğutulmuş sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkına sürücü kuvvet denir. Homojen çekirdeklenme için büyük bir sürücü kuvvete ihtiyaç duyulur. Homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji yani sürücü kuvvet, hacimsel serbest enerjideki azalma ve yüzey enerjisindeki artmanın toplamı olarak ifade edilir ve

$$\Delta G = -V_k \Delta G_V + A_{ks} \sigma_{ks} \quad (1.64)$$

şeklinde yazılır [52]. Burada ΔG_V oluşan katının birim hacim başına düşen hacimsel serbest enerjideki değişimi, A_{ks} katı-sıvı arayüzey alanı ve σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisidir. Hacimsel serbest enerjideki değişim ise,

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H \Delta T}{T_E} \quad (1.65)$$

şeklindedir. Burada ΔH erime entalpisi, ΔT alt soğuma, T_E ise erime sıcaklığıdır.

Homojen çekirdeklenmede başlangıçta oluşan embriyonun r yarıçaplı bir küre olduğu kabul edilerek, embriyonun serbest enerjisindeki değişim,

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{ks} \quad (1.66)$$

ile verilir. ΔG 'nin farklı sıcaklıklarda r 'ye göre değişimi Şekil 1.40'da görülmektedir. r 'nin küçük değerlerinde ΔG kritik bir değere kadar artar ve kritik değerde maksimum olduktan sonra tekrar azalır. ΔG 'nin maksimum olduğu andaki r değerine kritik yarıçap denir ve r^* ile gösterilir. Kritik yarıçapa karşılık gelen serbest enerji ise ΔG^* ile gösterilir ve aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. Aktivasyon enerjisi başka bir deyişle homojen çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjidir. Çekirdeklenme kritik yarıçapta başladığı için embriyonun yarıçapı r^* olur. ΔG 'nin eğiminin kritik yarıçaptaki değeri sıfır olacağından, $d\Delta G/dr = 0$ şartı Denklem 1.66'ya uygulandığında kritik yarıçap,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_V} \quad (1.67)$$

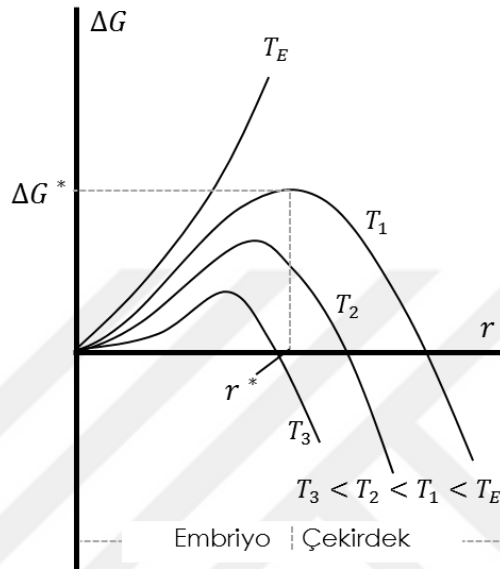
şeklinde elde edilir [53]. Denklem 1.66, Denklem 1.67'de yerine yazılarak embriyonun yarıçapı,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}T_E}{L\Delta T} \quad (1.68)$$

olarak bulunur. Şekil 1.40'dan da görüldüğü gibi küçük r değerleri için ΔG artar fakat kritik bir yarıçap değerinden sonra azalır. Homojen çekirdeklenme için kritik yarıçapa karşılık gelen aktivasyon serbest enerjisi, Denklem 1.68'i, Denklem 1.66'da yerine yazarak şu şekilde bulunur:

$$\Delta G^*_{hm} = \frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_V)^2} = 4\pi r^{*2} \sigma_{ks} \quad (1.69)$$

Denklemler 1.69'dan σ_{ks} 'nin artmasıyla veya ΔT 'nin azalmasıyla kritik yarıçap değerinin artacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 1.40. Farklı sıcaklıklar için ΔG 'nin r 'ye bağlı olarak değişimi [28].

Klasik çekirdeklenme teorisinin temelleri Volmer ve Weber [54] tarafından atılmıştır. Bu çalışmada yoğunlaştırılmış buhar ile oluşturdukları sıvı damlacıklarının çekirdeklenme kinetiğini incelemiştir. Turnbull [55-58] ve Becker ve Döring [59] yaptıkları çalışmalarla çekirdeklenme teorilerine temel oluşturmuşlardır. Daha sonra Turnbull ve Fisher [60], Becker ve Döring yaklaşımını kullanarak bir sıvı içerisinde katının çekirdeklenme hızının belirlenmesi için yeni bir teori geliştirmişlerdir. Bu teori çekirdeklenme kinetiğini tasvir etmek için ve arayüzey enerjisini tahmin etmek için kullanılmıştır. Turnbull [55-58,60] homojen çekirdeklenme hızını (I_{hm}) alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçmüştür. Erime sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında, sıvının birim hacimdeki homojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{hm} = N_V \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{kT}\right] \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_V)^2 kT}\right] \quad (1.70)$$

şeklinde verilmiştir. Burada N_V birim hacimdeki sıvı atom sayısı, k Boltzmann sabiti, h Planck sabiti, ΔG_D difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve ΔG_V ise hacimsel serbest enerji değişimidir.

Çekirdeklenme sırasında çözünmeyen parçacıkları ortadan kaldırmak için sıvı damlacıkların çapları bir mikron ile yüz mikron arasında çok küçük damlacıklara ayrılır. Böylece bu damlacıklardan bazıları heterojen çekirdekçik oluşturamayacak ve gerçek homojen çekirdeklenme meydana gelecektir. İlk homojen çekirdeklenme deneylerinde çekirdeklenme hızı ve sıcaklık dilatometre ile ölçülmüştür [56,57,61]. Daha sonraki deneyler ise mikroskop altında katılaşıma sıcaklığını gözlemleyerek gerçekleştirilmiştir [62,63].

Homojen çekirdeklenme teorisinin eksiklikleri şunlardır:

- Katı-sıvı ara yüzey enerjisi numunenin erime sıcaklığının altında ($0.81 T_E$) ölçülmektedir.
- Yüzey entropisinin bilinmesi gerektiği halde bu teoride ara yüzey enerjisi tayin edilirken yüzey entropisi genellikle bilinmemektedir.
- Katı-sıvı arayüzey enerjisi çekirdek içerisindeki bütün yönelimlerin ortalaması alınarak hesaplanmaktadır.
- Sıvı damlacığının boyutları azaltıldığında yüksek miktarda alt soğuma gerekmektedir.
- Homojen çekirdeklenme şartlarını sağlamak oldukça zordur, hatta pek mümkün değildir.

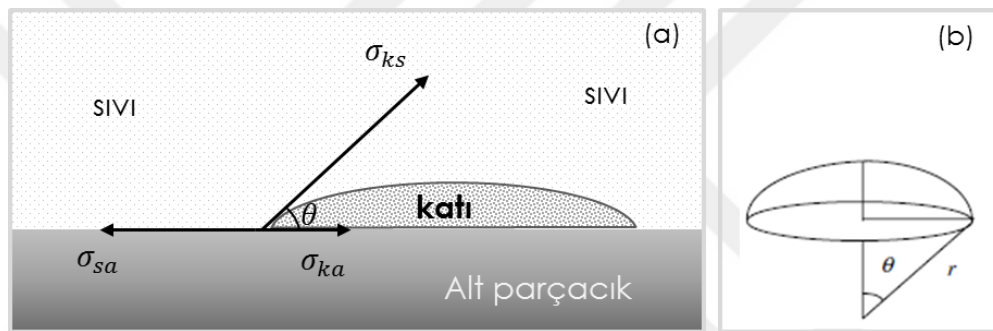
Bu şartlar altında bile çekirdeklenmenin homojen olup olmadığı konusunda hala tereddütler vardır. Homojen çekirdeklenme metodu katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesi için uygun ve geçerli bir metot olmasa da katı-sıvı ara yüzeyinin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir [64].

1.17.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye göre çok daha sık rastlanılan ve çekirdeklenme hızınının büyük olduğu bir çekirdeklenme türüdür. Heterojen çekirdeklenme için gerekli olan alt soğuma birkaç derecedir ve pratikte gerçekleştirmek mümkündür. Heterojen çekirdeklenmede aşılama yöntemi de kullanılmakta ve sıkça

rastlanmaktadır. Döküm malzemelerinin özelliklerini geliştirmek için metal eriyiklerin aşılması sanayide de yaygın olarak kullanılmaktadır. Döküm işleminde aşılamanın amacı çoğu zaman dökümlerde ve külçelerde istenmeyen doku ve yapıların oluşumunu en aza indirmektir. Örneğin dökme demir dökümhanesinde, çimento yerine grafitin çökmesini desteklemek için aşılama kullanılmaktadır [28].

Heterojen çekirdeklenmede aşılama işleminde, hem parçacık şekli hem de yüzey geriliminin etkisi çok önemlidir. Şekil 1.41’de şematik olarak gösterilen heterojen çekirdeklenmede, bir alt parçacık üzerinde oluşan çekirdeğin küresel bir yapıda olduğu kabul edilir.



Şekil 1.41. a) Heterojen çekirdeklenmenin b) küresel çekirdeğin, şematik gösterimi [28].

Heterojen çekirdeklenmede alt cisim, yeni oluşan katı çekirdek ve sıvı arasındaki arayüzey enerjilerinin mekanik denge şartı,

$$\sigma_{sa} = \sigma_{ka} + \sigma_{ks} \cos \theta \quad (1.71)$$

olarak yazılır. Burada σ_{sa} sıvı ile alt parçacık arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{ka} katı çekirdek ile alt parçacık arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{ks} katı çekirdek ile sıvı arasındaki arayüzey enerjisini, θ ise ıslatma açısını ifade etmektedir.

Heterojen çekirdeklenme teorisi için serbest enerji ifadesi,

$$\Delta G^*_{ht} = \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma_{ks} \right) \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (1.72)$$

olarak ifade edilir. Kritik yarıçapta $d\Delta G/dr = 0$ şartı Denklem 1.72'ye uygulanarak kritik yarıçap,

$$r_{ht}^* = \frac{2\sigma_{ks}}{L\Delta T} \quad (1.73)$$

olarak bulunur ve Denklem 1.72'de yerine yazılırsa,

$$\Delta G_{ht}^* = \frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_V)^2} f(\theta) \quad (1.74)$$

elde edilir. Burada $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ olup, temas açısı faktörü olarak adlandırılır. Denklem 1.69 ve 1.74 birbirine eşitlenirse,

$$\Delta G_{ht}^* = \Delta G_{hm}^* f(\theta) \quad (1.75)$$

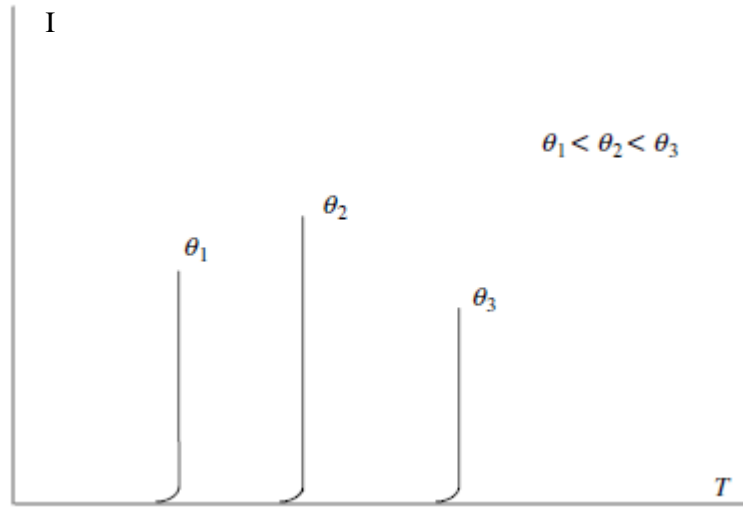
elde edilir [53]. Buradan da anlaşılacağı gibi heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerji engeli homojen çekirdeklenmedeki enerji engelinden $f(\theta)$ faktörü kadar daha küçük olduğu görülmektedir. Enerji engelini küçük olması, heterojen çekirdeklenmede çekirdeklenme hızının büyük olmasını sağlamaktadır. Islatma açısının küçük olması, heterojen çekirdeklenmedeki enerji engelini azaltmaktadır. $\theta = 0$ olduğunda $\Delta G_{ht}^* = 0$ olur ki bu durumda çekirdeklenme yok demektir. $\theta = 180^\circ$ olduğunda $\Delta G_{ht}^* = \Delta G_{hm}^*$ olur, bu durumda ise çekirdeklenme homojendir ve çekirdekçiğin alt parçacıkla hiçbir teması yoktur.

Turnbull ve Fisher [60] heterojen çekirdeklenme hızını,

$$I_{ht} = N_s \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{kT}\right] \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_V)^2 kT} f(\theta)\right] \quad (1.76)$$

olarak elde etmişlerdir. Burada N_s alt parçacıkla temas halinde bulunan birim yüzeydeki atom sayısı, ΔG_D katı-sıvı ara yüzeyini geçmek için gerekli olan difüzyon enerjisi, ΔG_V ise birim hacimdeki enerji değişimidir.

Şekil 1.42'de heterojen çekirdeklenme için çekirdeklenme hızının farklı açı değerlerinde alt soğumaya bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 1.42. Heterojen çekirdeklenmede farklı açılar için çekirdeklenme hızının alt soğumaya bağlı değişimi [28].

Maraşlı ve Hunt [65] ölçmüş oldukları arayüzey enerjilerini kullanarak ilk defa homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test etmişler. Klasik çekirdeklenme teorilerinin (homojen ve heterojen) deneysel sonuçlarla uyum göstermediğini ortaya koymuşlardır. Böylece homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri kullanılarak elde edilen arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.

1.18. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi Ölçüm Metotları

Katı-sıvı ara yüzey enerjisi, σ_{KS} , bir katı ile onun sıvısı arasındaki ara yüzeyin bir birim alanını oluşturmak için yapılması gereken işittir. σ_{KS} , malzemelerin temel özellikleri arasında yer almaktadır. Metalurjik işlemlerde malzemeler için ara yüzey enerjisi önem kazanmaktadır. Dolayısıyla ara yüzey enerjisinin ölçülmesi ve değerinin bilinmesi gerekmektedir. Katı-sıvı ara yüzey enerjisini belirlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaktadır. Katılaştırma teorilerinden elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilirliği elde edilen sonuçların diğer deneysel sonuçlarla tutarlılığına da bağlıdır.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılan deneysel teknikler üç ana kategori altında toplanabilir. Tablo 1.11'de bu deneysel çalışmalar, çalışmaların ana hatları açıklanmaktadır. Kategorize edilen deneysel çalışmaları kullanarak geliştirilen metotlar

yine Tablo 1.11’de yer almaktadır. Metotlardan bazıları bir sonraki kesimde anlatılacaktır.

Tablo 1.11. Katı-sıvı ara yüzey enerjisi ölçümü için yapılan çalışmalar.

Deneysel Çalışma	Genel Açıklama	Metotlar
Kristal Büyütme Deneyleri	Kristal büyütmesi esnasında ara yüzeyde düzlemsel, hücresele veya dendritik büyüme olabilir. Katı-sıvı arayüzeyi çok yavaş ilerletilirse düzlemsel büyüme olur. Arayüzey ilerleme hızı artarsa, arayüzeydeki kararsızlık artar, arayüzey çizgisindeki hareketlilik artar ve yapısal kararsızlıktan dolayı arayüzeyde hücresele veya dendritik yapılar gözlenebilir. Bu yapılardan yararlanarak ara yüzey enerjisi ölçme çalışmaları yapılmıştır.	1.Morfolojik kararlılık teorisi [66-69] 2.Dendritik büyütmede ölçüm metodu [70-72] 3.Ötektik büyütmede ölçüm metodu [32,73]
Dihedral Açık Ölçüm Deneyleri	Bu metotta denge halindeki üç fazın veya iki fazın geometrik şekilleri yardımıyla dihedral açı ölçülerek katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenmektedir.	1.Üç fazın denge durumu [74-76] 2.İki fazın denge durumu [77,78]
Gibbs-Thomson Denklemine Doğrudan Uygulamasını İçeren Deneyler	Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlendiği metotlar çok kullanılan ve güvenilen deneysel metotlardır. Gibbs-Thomson denklemi, eğri bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını birlikte göz önünde bulundurarak elde edilir. Bir sistemin denge durumunda, bazı parametreleri bilindiğinde katı-sıvı arayüzey enerjisi Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilebilir. Gibbs-Thomson denklemini elde etmekte katı-sıvı arayüzeyini dengede tutma zorluğu gibi güçlükler bulunmaktadır. Ancak bu güçlükler aşılarak arayüzey enerjisini tespit etmede bir çok çalışma yapılmıştır.	1.Skapski Metodu [79-81] 2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu[82-89] 3.Sıcaklık Gradyeninde Sabit Sıvı Damlacığı Metodu[89,90] 4.Tane ara yüzey oluşu Metodu 4.1. Bolling ve Tiller [91,92] 4.2. Nash ve Glicksman [29,93-98] 4.3. Gündüz ve Hunt [39,40,99-103] 4.4. Büyük, Engin ve Maraşlı [104]

ile verilir. Burada r_1 ve r_2 olukların eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı ara yüzeyinin düzlemsel bir tane ara yüzeyi ile kesiştiği durumda $r_2 = \infty$ olur. Eğrilik yarıçapı $r = r_1$ alındığı durumda, Gibbs-Thomson denklemi,

$$T(\infty, 0) - T(x, y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^* r} \quad (1.78)$$

olur. Burada ΔS^* birim hacim başına erime entropisi, ΔT_r ise eğrilik alt soğumasıdır. Sabit bir sıcaklık gradyanında, katı-sıvı ara yüzeyinde dengede oluşan tane arayüzey oluk şeklini Bolling ve Tiller [91] $K_K = K_S$ için, Nash ve Glicksman [93] ise $K_K \neq K_S$ için iki boyutta teorik olarak hesaplamışlardır. Burada K_K katı fazın, K_S ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır.

1.18.1.1. Bolling ve Tiller Metodu

Bolling ve Tiller [91], hem katı-sıvı arayüzey enerjisini izotropik olduğu, hem de katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumları göz önüne alarak, tane arayüzey oluk şekillerini teorik olarak elde etmişlerdir.

Schaefer ve arkadaşları [92] dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için $K_K = K_S$ durumunda,

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\eta}{1-(1-\eta^2)^{1/2}} \right] - (1-\eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \left(\tan \frac{\xi}{2} \right) + \cos \xi \quad (1.79)$$

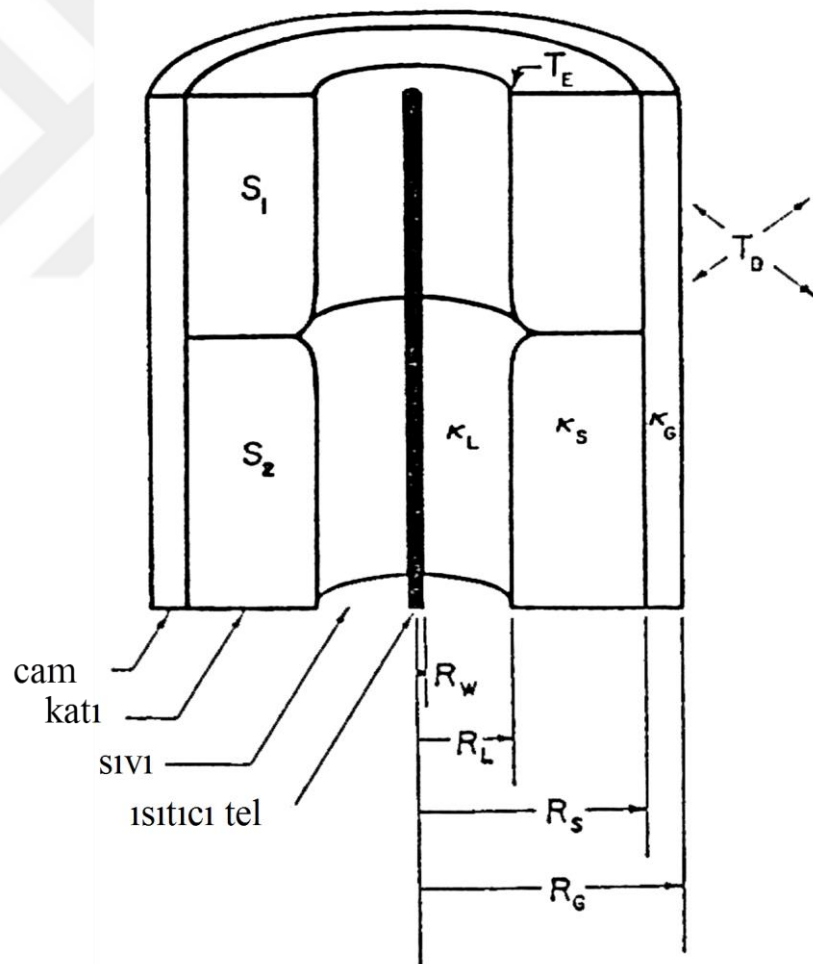
denklemini elde etmişlerdir. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $\xi = \frac{\pi-\psi}{4}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ şeklinde tanımlanır. ψ , dihedral açı, h_0 oluk derinliği olmak üzere, $h_0 = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\psi = 0$ durumunda $\xi = \pi/4$ olacağından oluk derinliği,

$$h_0 = \left(\frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (1.80)$$

elde edilir. ΔS^* bağımsız olarak bilinir veya bulunursa ve G ile h_0 da ölçülürse katı-sıvı arayüzey enerjisi Denklem 1.80'den hesaplanabilmektedir. Bu metodun güvenilirliği G ile h_0 değerlerinin ne kadar hassas ölçüldüğüne ve denge durumunun sağlanıp sağlanamadığına bağlıdır. Sıcaklık gradyenti arttıkça, oluk derinliği azalır. Düşük sıcaklık gradyanında ara yüzeyi elde edip kontrol etmek zorlaşmaktadır. Yüksek

sıcaklık gradyeninde ise oluk ebatları küçüleceğinden oluk derinliğinin ölçümü güvenilir olmayacaktır.

Schaefer ve arkadaşları [92], Bolling ve Tiller tarafından ortaya konulan teorik yaklaşımı kullanarak, saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için Şekil 1.44’de şematik çizimi gösterilen bir deneysel teknik geliştirmişlerdir. Bu teknikle saydam olan aşırı saflaştırılmış succinonitrile, camdan yapılmış silindirik bir numune kalıbına doldurulmuştur. Numune merkezden ısıtıcı bir tel ile ısıtılırken, dış yüzeyden de su soğutması ile soğutularak sabit bir sıcaklık gradyenti elde edilmiş ve uzun süre dengede tutularak tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenmiştir.



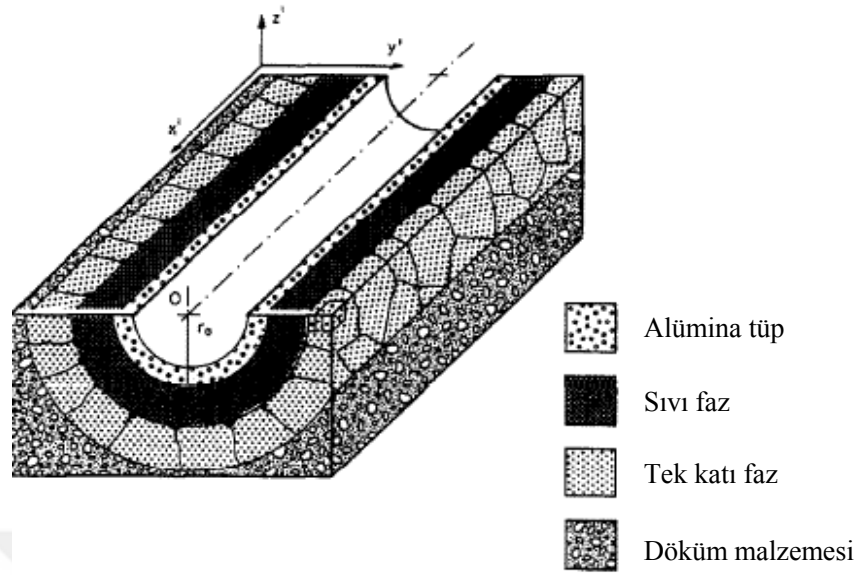
Şekil 1.44. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyeninde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [92].

Gözlenen bu tane arayüzey oluk şekillerinden, oluk derinliği ve sıcaklık gradyenini ölçerek saf Succinonitrile'nin katı-sıvı arayüzey enerjisi $8.94 \pm 0.48 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde etmişlerdir.

1.18.1.2. Gündüz ve Hunt Metodu

Saydam olmayan maddeler için tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek mümkün değildir. Saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için Schaefer ve arkadaşları [92] tarafından geliştirilen deneysel tekniğin metalik sistemlere uygulamasını Gündüz ve Hunt [39,99,100] yapmıştır. Gündüz ve Hunt saydam olmayan ikili metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için radyal ısı akış sistemini kurmuşlar ve geliştirdikleri bu metotla ikili metalik ötektik alaşımların tane arayüzey enerjilerini belirlemişlerdir.

Bu metotta silindirik numune, merkezden eksen boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile ısıtılmış ve numunenin dış kısmı da soğutma sistemi ile soğutulmuş radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Numune, merkezden, ısıtıcı tel etrafında 0.1-1 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritilmiştir. Numune sabit sıcaklık gradyeninde uzun süre (7-14 gün) dengede tutularak katı-sıvı ara yüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Denge süresince numune üzerindeki sıcaklık $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ hassasiyetinde kontrol edilmiştir. Numune üzerinde düşey doğrultudaki sıcaklık farkının minimum olabilmesi için numunenin alt ve üst kısmına iki adet ısıtıcı yerleştirilmiştir. Denge durumu sağlandıktan sonra merkezi ısıtıcıya verilen güç kesilerek numune ani soğutulmuştur. Soğutulan numune radyal ısı akış fırınından çıkartıldıktan sonra 2.5 cm'lik dilimler halinde enine kesilmiştir. Enine kesilen her bir parça boyuna da kesilerek ikiye ayrılmıştır. Kesilen her bir numune çeşitli metalografik işlemlerden geçirildikten sonra tane arayüzey oluklarını gözlemişlerdir. Gündüz ve Hunt metodunda ara yüzey enerjisi için oluşturulan sistemin şematik gösterimi Şekil 1.45'de yer almaktadır.



Şekil 1.45. Gündüz ve Hunt metodunda katı-sıvı arayüzey ölçümü için yerleştirilmiş bir numunenin şematik gösterimi [99].

Gündüz ve Hunt [39,99,100] tarafından deneysel olarak elde edilen tane ara yüzey oluklarının ısı akış problemi, sınır koşulları ve sıcaklık dağılım şartları ile nümerik olarak çözülmüştür. Yani, Şekil 1.46'dan da görüleceği gibi Gibbs-Thomson denklemi y yönünde integre edilerek,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \quad (1.81)$$

elde edilir. Denklem 1.81'in sağ tarafı $ds = r d\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 1.46 için Denklem 1.81'in sağ tarafı,

$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = \int_0^y \frac{1}{r} r d\theta \cos\theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{1}{r} r d\theta \cos\theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \cos\theta d\theta = (1 - \sin\theta) \quad (1.82)$$

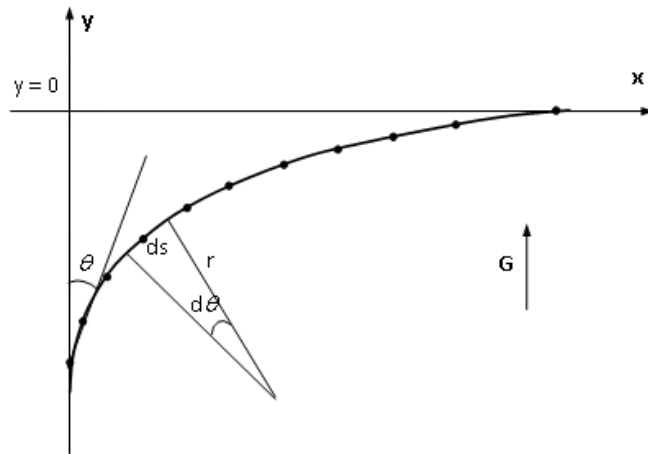
şeklinde hesaplanır. Denklem 1.82, Denklem 1.81'de yerine yazılarak,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma (1 - \sin\theta) \quad (1.83)$$

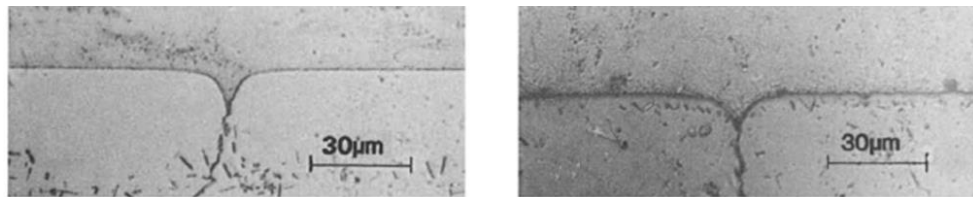
elde edilir. Eğer eğrilik alt soğuması ΔT_r , konumun (y 'nin) bir fonksiyonu olarak biliniyorsa Denklem 1.83'ün sol tarafı nümerik olarak hesaplanabilmektedir. Gibbs-Thomson katsayısını bulabilmek için $\int_0^y \Delta T_r dy$ integralini, Yamuk kuralını kullanarak, sınırlı fark metodu (finite difference method) ile çözülmüşlerdir. Denklem 1.83'ün sağ tarafı y

ile arayüzey arasındaki açı θ 'nın değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili ara yüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Gündüz ve Hunt [39,99,100] gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirilmiştir. Bu nümerik metot ile Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için tane ara yüzeyinin oluk koordinatlarını, katı fazın sıcaklık gradyenini G_K ve katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları oranı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [39,99,100] Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili ötektik sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Maraşlı ve Hunt [40] bu tekniği erime sıcaklığı 600 °C'nin üzerindeki ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için geliştirmiş ve ilk defa peritektik bir sisteme uygulamışlardır. Maraşlı ve Hunt [40] ayrıca ötektik bileşimde çalışmak suretiyle katı-sıvı ara yüzeyinin çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini göstermiş ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Şekil 1.47'de Gündüz ve Hunt'ın [99] deneysel çalışmasında elde edilen dengeye gelmiş oluk fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 1.46. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [100].



Şekil 1.47. Gündüz ve Hunt metodunda dengeye gelmiş oluk fotoğrafları [99].

2. BÖLÜM

BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Büyük ölçekli güneş enerjisi sistemleri için enerji depolamadan, taşınabilir elektronik cihazların ısı yönetimine, enerji tasarruflu yapı malzemelerinden, bazı sistemler için ısı korumaya kadar çok çeşitli uygulamalar için faz değişim malzemeleri keşfedilmekle birlikte, pazara başarılı bir şekilde girmelerini sağlamak için daha fazla geliştirilmeleri gerekmektedir. Bu gelişimi sağlamak için çalışmalar gelişmiş termal özelliklere sahip yeni faz değişim malzemelerinin tasarımına odaklanmıştır çünkü mevcut herhangi bir malzemenin ideal bir faz değişim malzemesinden istenen özelliklerinin hepsine sahip olmadığı açıktır. Mevcut malzemelerin bazıları günümüz şartlarının gerektirdiği özelliklere kısmen sahipken, hiçbiri bu özelliklerin tamamını sağlayamamaktadır. Bu nedenlerle, enerji depolama malzemeleri için yeni geliştirilmiş seçenekler üretmek için malzeme geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Metal ve metal alaşım faz değişim malzemeleri, çoğu tür faz değişim malzemesinden belki de en az kullanılmış olanıdır. Ancak belirli uygulamalar için umut vadetmektedir [19]. Isı enerjisi depolamada kullanılan metal ve metal alaşım, ötektik faz değişim malzemelerinin bazı özelliklerinin iyi bilinmesine rağmen, ısı enerjisi depolama için kritik öneme sahip ısısal iletkenlik özellikleri yeterince bilinmemektedir. Malzemelerin termofiziksel ve mikroyapı parametrelerinin belirlenmesi hem ısı enerjisi depolamada hem de diğer çalışmalar için önem arz etmektedir.

Bu çalışmanın amacı, ısı enerjisi depolamada kullanılan metalik faz değişim malzemeleri Al-Mg ve Al-Si-Mg ötektik alaşımlarının ısısal iletkenliklerini, katı-sıvı arayüzey enerjilerini ve mikroyapı özelliklerini incelemek olacaktır. Bu bağlamda metal ve metal alaşımların, ısısal iletkenlik, mikroyapı ve katı-sıvı arayüzey enerjileri gibi

özelliklerinin incelenmesi için literatürde yer alan, daha önceki yapılan deneysel ve teorik çalışmalara ve bu çalışmaların içeriklerinin kısa bir özetine bu bölümde yer verilmiştir.

2.2. Metal ve Metal Alaşım, Ötektik Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Metallerde ve alaşımlarda katılaşma süreçlerini anlamak, fazlar arasındaki etkileşimlerin yapısı ve özelliklerini tespit etmek amacıyla kararlı çekirdeklerin oluşumu, kristalleşme süreçleri gibi bir dizi süreçten oluşan deneyler yapılmıştır. Katılaşma işlemleri sırasında ısı taşınımı, aynı zamanda ısıl analiz yöntemleri vb. konular bilimsel çalışmaların konusunu oluşturmuştur ve günümüzde de hala bu konular önem arz etmektedir. Metal ve metal alaşım malzemelerle yapılan çalışmalarda, farklı katılaşma süreçleriyle, dendritik yapılar, ötektik yapılar, peritektik yapılar gibi farklı yapılar elde edilmiştir.

Metal ve metal alaşım malzemeler üzerine yapılan çalışmalar,

- Mikro yapı
- Isıl iletkenlik
- Katı-sıvı ara yüzey enerjileri
- Isıl enerji depolama ile ilgili

olmak üzere dört ana başlıkta incelenecektir.

2.2.1. Mikro Yapıyla İlgili Çalışmalar

- $\lambda_1 \propto V^a$ Türündeki bağıntılar

Cheveigne-Guthman ve Lebrun [105] erime noktası 91.8 °C olan karbon tetrabromür kullanarak saydam organik malzemeler için tek yönlü katılaştırma deneyleri yapmışlardır.

Yapılan bu deneyde 70 °C/cm sabit sıcaklık gradyenti ve $V > 0.1 \cdot 10^{-4}$ cm/s hızlarını kullanarak katılaşma cephesini mikroskop altında gözleyerek video sistemi ile kaydetmişlerdir. Deney sonuçlarından lineer regresyon analizi ile λ_1 ile V'nin değişimini,

$$\lambda_1 \propto V^{-0.55} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile ifade etmişlerdir.

Gündüz ve Çadrlı [106] sıcaklık gradyenti G , büyüme hızı V ve alaşım kompozisyonu C_0 'ın bir fonksiyonu olarak farklı Al-Cu ikili alaşımlarının doğrusal katılaştırma deneylerini yapmışlardır. Numuneleri kararlı hal koşulları altında sabit sıcaklık gradyenti (7.4 K.mm^{-1}) ile $9-490 \text{ } \mu\text{m/s}$ aralığındaki hızlarda ve sabit büyütme hızı ($9.5 \text{ } \mu\text{m/s}$) ile $1.0-7.4 \text{ K.mm}^{-1}$ aralığındaki sıcaklık gradyenti değerlerinde doğrusal katılaştırmışlardır. Katılaştırma hızı-birinci kollar ve katılaştırma hızı-sıcaklık gradyenti arasındaki üstel değerleri elde etmişlerdir.

- $\lambda_1 \propto (GV)^{-a}$ Türündeki bağıntılar

Dey ve Sekhar [107], eriyik halde bulunan saydam organik salol numunesinin ince cam lamellerin arasına kılcallığın etkisiyle çektilererek yatay düzlemde doğrusal katılaştırma düzeneğinde tek yönde katılaştırmışlardır. Bu sistemde ısıtıcı hücre sıcaklıkları $0-25 \text{ } ^\circ\text{C}$ aralığında, soğutucu bölge sıcaklıkları da $-50 \text{ } ^\circ\text{C}$ ile $+40 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasındadır. Isıl hassasiyet yaklaşık $0.02 \text{ } ^\circ\text{C}$ değerindedir. Numunenin sıcaklık değeri, numunenin içine yerleştirilmiş olan ısıl çiftlerle ölçülmüş ve kamera ile de katılma olayları kayıt altına alınmıştır. Sonuç olarak $G=54 \text{ } ^\circ\text{C/cm}$ sıcaklık gradyeninde ve $V= (5-75)10^{-4} \text{ cm/s}$ hız aralıklarında yüksek hızlı bölgede λ 'nın keskin bir şekilde azaldığı bulunmuştur. Elde edilen bağıntı,

$$\lambda_{1ort} = k_0(GV)^{-0.5} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

- $\lambda_1 \propto G^{-a}V^bC^d$ türündeki bağıntılar

MC Cartney ve Hunt [108] Bridgman tipi doğrusal katılaştırma tekniği ile farklı bileşimlerde Al-Cu ve Al-Mg-Si alaşımlarını doğrusal katılaştırmışlar. Bu numuneler ani olarak soğutulduktan sonra numuneler enine ve boyuna kesilip parlatılmış ve daha sonra dağlama işlemi uygulanmıştır. Dağlama işleminden sonra hücre ve dendrit mesafelerinin ölçümünde alan sayım metodunu kullanılarak λ_1 değerinin G ve V 'ye bağlı bağıntılarını çıkarılmışlardır. Al-6ağ.%Cu için $20.5-167 \text{ } ^\circ\text{C/cm}$ aralığındaki

sıcaklık gradyanlarında ve $4.3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$ cm/s büyütme hızı aralıklarında, K bileşime bağlı bir sabit olmak üzere,

$$\lambda_1 = K G_L^{-0.55} V^{-0.28} \quad (2.3)$$

bağıntısı elde edilmiştir.

Al-Mg-Si alaşımları için Al-0.63at.%Mg-1.39at.%Si bileşiminde, 4.5-170 °C/cm sıcaklık gradyanında ve $7.7 \times 10^{-4} - 0.1$ cm/s büyütme hızları arasında ikili regresyon analizi yaparak, dendritler için,

$$\lambda_1 = 346 G_L^{-0.54} V^{-0.28} \quad (2.4)$$

bağıntısını elde etmişlerdir.

Al-0.15at.%Mg-0.33at.%Si bileşiminde 3-185 °C/cm sıcaklık gradyanlarında ve $8.3 \times 10^{-4} - 500 \times 10^{-4}$ cm/s aralığındaki büyütme hızlarında,

$$\lambda_1 = 181 G_L^{-0.55} V^{-0.28} C_0^{0.32} \quad (2.5)$$

$$\lambda_2 = 145 G_L^{-0.46} V^{-0.20} C_0^{0.32} \quad (2.6)$$

bağıntılarını elde etmişlerdir.

Tewari ve Shah [109] farklı bileşime sahip Pb-Sn alaşımlarını iç çapı 0.7 cm uzunluğu 20 cm olan quartz tüplere yerleştirerek tekrardan eritmişler ve vakum ortamında sabit olan numuneye göre $4 \times 10^{-4} - 66 \times 10^{-4}$ cm/s hız aralığında hareket eden fırın yardımıyla numuneleri doğrusal olarak katılaştırmışlardır. Böylece potanın hareketinden kaynaklanan konveksiyondan etkilenmemişlerdir. Katılaştırma süreci kararlı şartlarda yapılarak, numunenin sıcaklık ölçümleri içerisindeki Cr-Al ısıl çiftleriyle gerçekleştirilmiştir. Makrosegregasyon incelemelerinde bu metot sıkça kullanılmaktadır. Numuneyi 12-14 cm uzunluğunda doğrusal olarak katılaştırdıktan sonra sıvı azotla soğutulan helyum gaz jeti ile ani olarak soğutulmuştur. En son metalografik işlemleri tamamlanan numunenin, “alan metodu” kullanılarak birincil kolların G , V , C_0 'a bağlı bağıntısını,

$$\lambda_1 \propto G_L^{-0.5} V^{-0.25} C_0^{0.25} \quad (2.7)$$

elde etmişlerdir.

- $\lambda_2 \propto V^a$ türündeki bağıntılar

Jacobi ve Schwerdtfeger [110] iki farklı çelik numunenin doğrusal katılaştırma deneylerini yapmışlar ve çok yüksek çekme hızlarında katılmanın radyalleşerek farklı dendritik yapıların meydana geldiğini gözlemişlerdir. Elde ettikleri bağıntılar ve çelik numunelerin bileşimleri Tablo 2.1'de görülmektedir. Deneylerde düşey doğrusal katılaştırma fırını kullanılmıştır. Silindirik alümina tüplere yerleştirilen numuneler, yüksek sıcaklık şartlarında V hızı ile çekilmiştir. Fırının ve numunenin sıcaklığını ayrı ayrı kontrol etmişlerdir. Sistemin soğutmasını su ile yapmışlardır.

Tablo 2.1. İncelenen çelik numunelerin ağırlık % bileşimleri ve elde edilen bağıntılar [110].

Çelik Türü	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Al	G (°C/cm)	Bağıntı
A	0.59	1.10	0.03	0.009	0.005	0.04	30	$\lambda_2 = 1.60V^{-0.37}$
							55	$\lambda_2 = 1.90V^{-0.45}$
B	1.48	1.14	0.03	0.010	0.002	0.20	53	$\lambda_2 = 2.24V^{-0.48}$
							70	$\lambda_2 = 2.00V^{-0.50}$

- $(\lambda_e)^2 V = \text{sabit}$ türündeki bağıntılar

Hunt-Jackson [32] teorisi oldukça geniş kabul görmüş bir modeldir. Lameller ve çubuksu ötektiklerin büyümesiyle ilgili genel bir teori sunulmuştur. Bu çeşit büyümeler faz ayrımı ve fazlar arası sınırlar için gerekli olan difüzyon arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu faktörlerin analizleri daha önceki benzer teorilerin doğruluğunu desteklemiştir. Çubuksu ve lameller yapıların kararlılığı için şartlar bu yapıların değişebildiği mekanizmalar bakımından göz önüne alınmıştır. Bu mekanizmaların hem lameller hatalarının hareketinden dolayı lameller arası mesafeye küçük bir ayar hem de kararsızlıklardan dolayı oldukça büyük değişimleri içerdiği göz önüne alınmıştır.

Kararlı büyümenin verilen bir büyüme hızı için minimum ara yüzey alt soğumasının yakınında meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Ara yüzeyde bir difüzyon sınır

tabakası varlığının sonuçları tartışılmıştır. Büyüme hızı değişimleri, alt soğuma ve lameller arası mesafenin deneysel sonuçları teorilerle karşılaştırılmıştır.

Bu makaledeki sunulan teorilerin lameller ve çubuksu ötektiklerin büyümesindeki karmaşanın anlaşılmasında yeterli bir temel oluşturduğu görülmüştür. Aşırı soğuma(ΔT), ötektik mesafe (λ_e) ve büyüme hızı V arasındaki ilişkileri iyi açıklamaktadır.

$$\lambda_e^2 V = \frac{K_2}{K_1} = \text{sabit} \quad (2.8)$$

Bağıntısını elde etmişlerdir. Daha sonraki yapılan çalışmalarda,

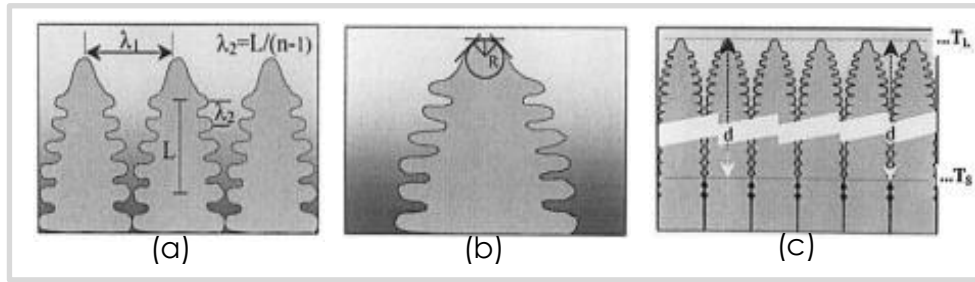
$$\lambda = kV^n \quad (2.9)$$

şeklindeki bağıntılar da, katılaştırma hızının mikro yapı parametreleri üzerine etkilerini araştırmak amacıyla farklı çalışmalarda [106,111-117] kullanılmıştır. Metal alaşımların mikro yapı analizleri ve ötektik yapı incelemeleri literatürdeki yapılan çalışmalarda yer almaktadır [118-122].

E. Çadırlı, M. Gündüz, Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys [106].

Doğrusal katılaştırma deneyleri, katılma parametrelerinin, sıcaklık gradyenti G 'nin, büyüme oranının V 'nin ve bileşim C_0 'ın bir fonksiyonu olarak, farklı Al-Cu alaşımları için gerçekleştirilmiştir.

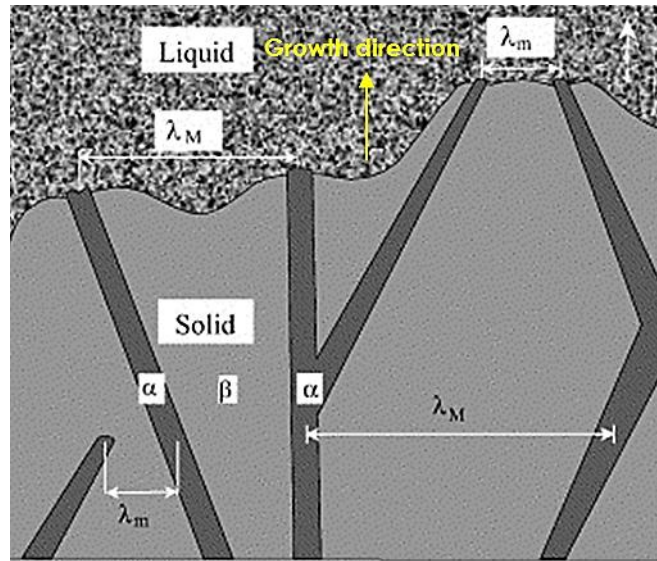
Numuneler, sabit sıcaklık gradyenti (7.4Kmm^{-1}) geniş bir büyüme hızı aralığında ($9\text{-}490 \mu\text{m/s}^{-1}$) ve sabit büyüme hızı ($9.5 \mu\text{m/s}^{-1}$) geniş bir sıcaklık gradyenti aralığında ($1.0\text{-}7.4 \text{Kmm}^{-1}$) kararlı durum koşullarında katılaştırılmıştır. Mikroyapı parametrelerinden, Birincil dendrit kolları, ikincil dendrit kolları, dendrit uç yarıçapları, yumuşak bölge derinliğini ölçmüşlerdir. Ölçüm sonuçlarını lineer regresyon analizi kullanarak katılma parametrelerinin (G , V ve C_0) fonksiyonları olarak ifade etmişlerdir. Sonuçların önceki deneysel çalışmalar ve dendritik büyüme için önerilen mevcut teorik modeller ile iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.1'de mikroyapı parametrelerinin ölçümünün şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.1. Al-Cu alaşımları için a) dendritik kollar b) dendrit uç yarıçapları c) yumuşak bölge derinliği, ölçümünün şematik gösterimi[106].

M. Gündüz, H. Kaya, E. Çadırılı, A. Özmen, Interflake Spacings and Undercoolings in Al-Si Irregular Eutectic Alloy [111].

Al-Si düzensiz ötektik alaşımı vakum şartları altında grafit bir potada eritilmiştir. Elde edilen alaşım, sabit bir büyüme hızında (V) - farklı sıcaklık gradyanında (G) ve Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında sabit bir G - farklı V ile doğrusal olarak katılaştırılmıştır. Bu düzensiz yapıda flake aralıkları λ_i , numunelerin hem enine hem de boyuna kesitlerinden ölçülmüştür (Şekil 2.2). λ_i ve katılma parametreleri V ve G arasındaki ilişkiler doğrusal regresyon analizi yöntemi ile elde edilmiştir. λ_i 'nin V , G ve aşırı soğuma ΔT_i ile değişimi ve aralarındaki ilişkiler incelenmiştir. Çalışmalarında elde ettikleri sonuçları, ötektik teori ve önceki deney sonuçları ile karşılaştırmışlardır.



Şekil 2.2. Al-Si düzensiz ötektik alaşımda ötektik mesafelerin ölçümünün şematik gösterimi [111].

R. Triverdi, P. Magnin, W. Kurz, Theory of Eutectic Growth Under Rapid Solidification Conditions [112].

Küçük alt soğumalarda ötektik büyümeye ait Jackson-Hunt modeli, hızlı katılaştırma şartları altında geniş ölçüde güçlendirildiği büyük alt soğuma değerlerine genişletilmiştir. λ^2V ve $\lambda\Delta T$ parametreleri, yüksek hızlarda sabit değerlerden ayrılmaya başladığı sonucu bulunmuştur ve bu ayrılmalar, ötektik sıcaklık değerinin altında yarı kararlı faz diyagramının doğal bir sonucu olduğu çıkarımı yapılmıştır.

E. Çadırlı, A. Ülgen, M. Gündüz, Directional Solidification of the Aluminium-Copper Eutectic Alloy [113].

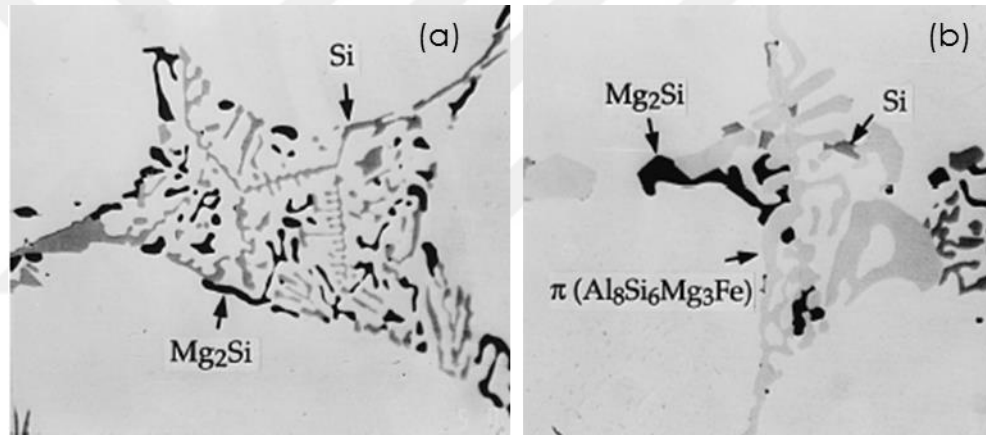
Yüksek saflıkta (%99.99) alüminyum-bakır ötektik alaşımları vakum şartları altında grafit bir potada eritilmiştir. Bu ötektik alaşımlar Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında, sabit bir büyüme hızında (V), farklı sıcaklık gradyanında (G) ve aynı zamanda sabit bir sıcaklık gradyanında, farklı büyüme hızlarında doğrusal katılaştırılmıştır. Lameller arası mesafe, λ_E , numunenin hem enine hem de boyuna kesitinden ölçülmüştür.

N. C. Verissimo, C. Brito, W.L.R. Santos, N. Cheung, J. E. Spinelli, A. Garcia, Interconnection of Zn Content, Macrosegregation, Dendritic Growth, Nature of Intermetallics and Hardness in Directionally Solidified Mg-Zn Alloys [121].

Son derece umut verici mekanik özelliklere sahip, hafif metalik malzemelerden Mg ve Mg esaslı alaşımların, katılma davranışını anlamak için çalışmalar yapmışlardır. Doğrusal katılaştırma ile elde edilen, dört adet Mg-Zn alaşımında, numunelerin sertliği ile alaşımın, Zn içeriği/makro-ayırışma/dendritik mikro yapının ölçeği/intermetaliklerin doğası arasındaki bağlantıyı incelemişlerdir. Doğrusal olarak katılaştırılmış numunelerin birincil dendrit kolları arası mesafenin (λ_1), büyüme hızı ve soğuma hızı gibi katılma termal parametreleriyle ilişkilendiren deneysel büyüme yasaları araştırılmış, λ_1 değerleri için, teorik Hunt-Lu [123] modeliyle uyum içerisinde sonuçlar elde etmişlerdir.

Y.L. Liu, S.B. Kang, H.W. Kim, The Complex Microstructures in An As-Cast Al–Mg–Si Alloy [119].

Al-Mg-Si alaşımının mikroyapı ve katılaşma süreci, 2 °C/dk'lık bir soğuma hızında yavaş katılaşması sırasında intermetalik bileşiklerin oluşumunu değerlendirmek üzere incelemişlerdir. Dökümü yapılan beş fazın (α -Al, β (Al₅FeSi), π (Al₈Si₆Mg₃Fe), (Mg₂Si ve Si) mikro yapıları oluşmuştur. Sadece ikili ötektik ve üçlü ötektik reaksiyonlar gözlenmemiş, aynı zamanda katılaşma bölgesinde bir dörtlü ötektik ($L \rightarrow \alpha - Al + \pi (Al_8Si_6Mg_3Fe) + Mg_2Si + Si$) reaksiyon da meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Deneyler, alaşımdaki çözünenlerin konsantrasyonunun oldukça düşük olmasına rağmen, alaşımın katılaşmasının oldukça karmaşık olduğu durumlarla sonuçlanmıştır.



şekil 2.3. a) Üçlü ötektik yapıda (α Al+Mg₂Si+Si) b) dörtlü ötektik yapıda (α Al+Mg₂Si+ π (Al₈Si₆Mg₃Fe)+Si) fazların gösterimi [119].

C. Brito, T. A. Costa, T. A. Vida, F. Bertelli, N. Cheung, J. Spinelli, A. Garcia, Characterization of Dendritic Microstructure, Intermetallic Phases, and Hardness of Directionally Solidified Al-Mg and Al-Mg-Si Alloys[122].

Özellikle otomotiv endüstrisinde Al-Mg-Si alaşımlarının yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, katılaşma termal parametrelerinin (soğuma hızı ve büyüme hızı), mikroyapı ve sertlik arasındaki ilişkilerin tam olarak belirlenmediğini vurgulamışlar. Al-wt.%3Mg ve Al-wt.%3Mg-wt.%1Si alaşımlarıyla yapılan çalışmada, kararsız durum katılaşma koşullarında bu alaşımların doğrusal katılaştırma işlemi yapılmış, doğrusal katılaştırma dökümlerinin boyuna kesitinden, yerel katılaştırma termal parametrelerinin bir fonksiyonu olarak mikroyapı özelliklerinin, makro ayrışma ve sertliğin gelişimini

araştırmışlardır. Al-Mg alaşımına Si ilavesinin birincil ve ikincil dendrit kolları arası mesafenin boyutlarını etkilemediği ancak üçüncül dendritik kolların başlangıcına neden olduğu ve dendritler arası bölgelerdeki intermetalik parçacıkların boyut ve dağılımını etkilediği bulunmuştur.

2.2.2. Isıl iletkenlikle İlgili Yapılan Çalışmalar

Malzemelerin ısıl iletkenliğini ölçmek için birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiş ve farklı farklı deneysel metotlar kullanılmıştır.

Laws, Bishop ve McJunkin [41] ilk olarak katılar üstünde, içteki ısıtıcı tarafından sağlanan ısının radyal doğrultuda hiçbir ısı kaybına uğramadan numuneden geçmesi amacıyla, küresel ısı akışı metodunu kullanmışlardır. Teorik olarak bu metot doğru olmasına karşın pratik olarak metodun birçok zor tarafı vardır. Örneğin küresel bir ısıtıcı elde etmek oldukça zordur.

1897 yılında Callendar ve Nicolson [36] dökme demir ve yumuşak çeliğin ısıl iletkenliklerini hesaplamak amacıyla, silindirik şeklinde ortasında eş eksenli merkezi boşluk olan numune kullanmışlardır. Isı akışı yönünün içeriye veya dışarıya doğru olması için ısıtıcı ya da soğutucu sistem kullanmışlardır. Niven [37] 1905 yılında tahta, kum ve talaş üzerindeki ölçümlerinde bu metodu kullanmıştır. Isı kayıplarını engellemek için numunenin iki ucunda aksenal koruma kullanılan korumalı silindirik metot ilk kez 1939 yılında Powell [38] tarafından yüksek sıcaklıkta Armco demiri üzerindeki ölçümlerde kullanılmıştır.

Cohen ve Dumas [44,45] radyoaktif veya reaktif maddeler gibi bazı özel maddeler üzerinde ölçümler yapmak için bir metot geliştirmişlerdir. Bu metotla elde edilen silindirik bir numunenin tipik bir parçası ısısal iletkenliği bilinen eş eksenli silindirik referans örnek ile çevrilidir. Radyoaktif veya reaktif malzemelerin ölçümlerinde referans numunenin bu malzemeleri çevreleyerek hapsedmesi eş eksenli silindirik metodunun getirdiği bir avantajdır.

Robinson [49] tarafından geliştirilmiş olan “iletken disk metodu”, yalıtıcı üstünde karşılaştırmalı olarak ölçülebilen bir metottur. Metot, içeri yöne doğru radyal ısı akışı ile çalışmaktadır. İletken olan referans malzeme, diskin dairesel kesitiyle uyumlu olarak

araya sıkıştırılır, dairesel soğuk plakaların ara bölgesine sıkışmış şekilde ısı sürekli olarak azalmaktadır. Sonuçta kararlı durumun sıcaklığı disklerin merkez doğrultusunda azalır ve numunelerin ısı iletkenliğe bağlı olarak değişik oranlarda azalmaktadır.

Angell [47] tarafından kararlı durumunda numunede oluşan ısının, numunenin merkezinden radyal bir şekilde yan yüzeylere dik doğrultuda akması ve ısının konveksiyon ve ışımaya ile çevreye taşınması prensibine dayanana deney uygulanmıştır. Powell ve Schofield [124] zayıf iletme sahip karbon ve grafit numunelerin üzerinde bu metodu kullanarak ısı iletkenlik ölçümlerini gerçekleştirmiştir.

Worthing [48] akkor haline gelmiş U şeklindeki flamalar kullanarak ısı iletkenliği ölçme yöntemini kullanmıştır.

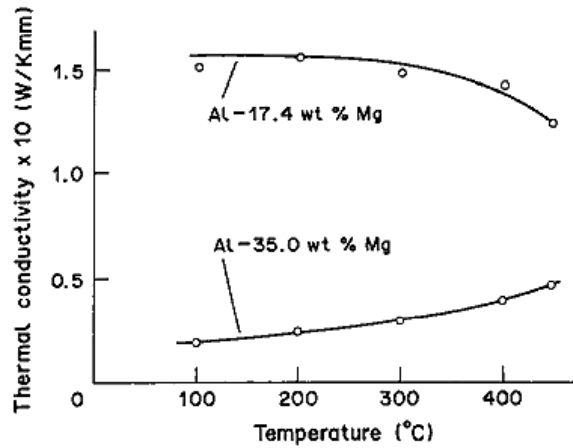
Longmire [125] radyal ısı akış metodunun geometrik olarak değiştirilmiş bir tür metot geliştirmiştir. Numune uzun kare çubuk şekline sahiptir ve numunenin her yüzeyinde ısı ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün olmaktadır. Vakum altında elektrik akımıyla numune ısıtılarak ışımaya oluşan ısı kaybı, radyal bir sıcaklık gradyenti oluşturmaktadır. Dikdörtgen çubuğun geniş yüzeyindeki merkez çizgisinin sıcaklığı, dar yüzeyindeki merkez çizgisi sıcaklığından daha yüksek olacaktır. Bu farklı sıcaklıklarda, elektriksel iletkenliğin ölçülmesiyle ısı iletkenlik belirlenebilmektedir.

Gündüz ve arkadaşları [39,40] katılarda, ısı iletkenlik, K_k , değerlerini ve ısı iletkenliğin sıcaklık ve bileşim ile değişimini incelemek için, radyal ısı akışı sağlayan başarılı bir deney sistemi kurmuşlardır. Deney sistemi geniş bir sıcaklık aralığında (50-1000 °C) ve uzun süre sabit sıcaklıkta (bir gün için $\leq \pm 0.1$ °C ve bir haftaya kadar $\leq \pm 0.2$ °C) çalışabilmektedir.

Radyal ısı akış fırını kullanılarak birçok deneysel çalışma yapılmış ve malzemelerin ısı iletkenlik değerleri hesaplanmıştır [99,126-128].

M. Gündüz, J.D. Hunt, Solid – Liquid Surface Energies in The Al-Mg System [99].

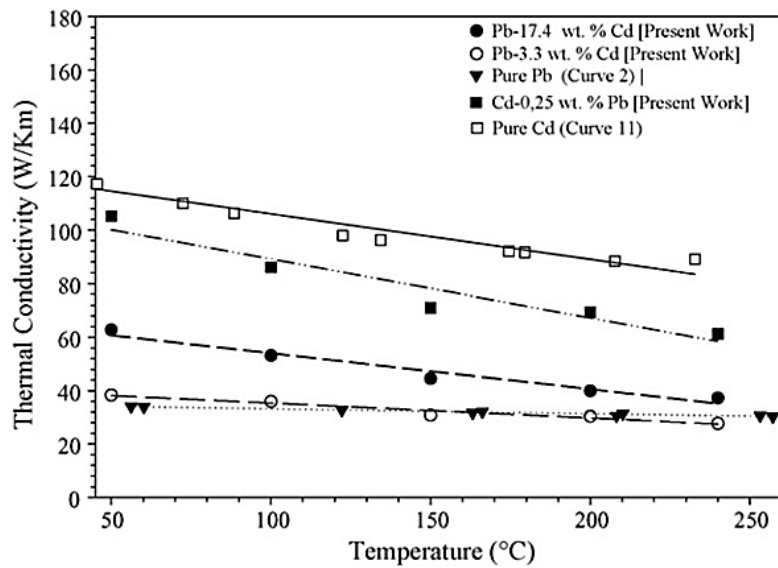
Al-Mg alaşım sistemi için radyal ısı akışı fırını kullanılmıştır. Hem katı halin hem de sıvı halin ısı iletkenlik değerleri ölçülmüştür ve katı Al-wt.% 17 Mg, katı Al-wt.% 35 Mg ve sıvı Al-wt.% 35 Mg için sırasıyla 0.12, 0.046 ve 0.045 W/K.mm olarak bulunmuştur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Al-Mg alaşımlarının sıcaklığa bağlı ısı iletkenlikleri[99].

B. Saatçi, N. Maraşlı, M. Gündüz, *Thermal Conductivities of Solid and Liquid Phases in Pb–Cd and Sn–Zn Binary Eutectic Alloys* [126].

Radyal ısı akışı deney düzeneği ile Pb çözeltisinin (Pb-3.3 ağı.% Cd), Cd çözeltisinin (Cd-0.25 ağı.% Pb), Sn çözeltisinin (Sn-1ağı.% Zn), ötektik Pb-Cd (Pb –17.4 ağı.% Cd) ve ötektik Sn-Zn (Sn-8.9ağı.%Zn) alaşımlarının, ısı iletkenliklerini ötektik sıcaklığa kadar ölçmüşlerdir. Ötektik sıvı fazın ısı iletkenliğinin, ötektik katı fazın ısı iletkenliğine oranları, Pb-Cd ve Sn-Zn ikili ötektik alaşımları için Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak elde edilmiştir. Isı iletkenliğin sıcaklığa bağlı grafiklerini çizdirmişlerdir. Şekil 2.5'te bu çalışmadan örnek bir grafik görülmektedir.



Şekil 2.5. Pb-Cd alaşımlarına ait sıcaklığa bağlı ısı iletkenliğin değişimi [126].

2.2.3. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisiyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bazı maddelerin katı-sıvı ara yüzey enerjilerini Mullins ve Sekerka [66] morfolojik kararlılık teorisi kullanarak elde etmişlerdir. Bu teori Hardy ve Coriel [67,68] ile Hardy ve arkadaşları [69] tarafından buz-su sistemine uygulanmıştır. Elde ettikleri sonuçlar ve diğer metotlarla elde edilen sonuçların neredeyse yarısına eşit çıktığı tespit edilmiştir. Böylece katı-sıvı ara yüzey enerjisinin tespitinde bu metodun kullanılmasının güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.

Kotler ve Tarshis [70] dendritik olarak büyütülen malzemelerde dendrit uçlarının parabolik olduğunu kabul edip buz-su sistemi için katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Aynı metotla Kotler ve Tarshis [71] ve benzer bir metotla da Trivedi [72] beyaz fosfor için katı-sıvı ara yüzey enerjisini ölçmüşlerdir.

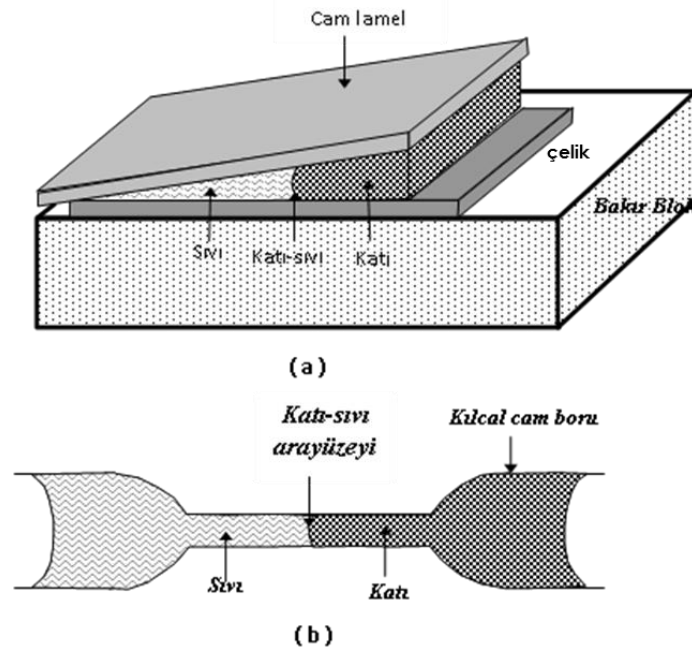
Jordan ve Hunt [73] Pb-Sn sisteminde ötektik olarak büyütülen sistemler için lameller arası mesafeyi ve ötektik alt soğumayı ölçmüşlerdir. Jackson ve Hunt [32] ötektik teoriyi kullanarak katı-sıvı ara yüzey enerjisini tayin etmişlerdir. Jordan ve Hunt'ın elde ettiği katı-sıvı ara yüzey enerjisi değerleri Turnbull'in homojen çekirdeklenme teorisiyle elde ettiği değerlerle uyumludur. Fakat Al-CuAl₂ sisteminde ötektik alt soğumayı ölçemedikleri için bu sisteme ait katı-sıvı ara yüzey enerjisinin tayininde başarılı olamamışlardır.

Üç fazın denge durumu yöntemiyle, Ketcham ve Hobbs [74] buz-su sisteminde σ_{ks} değerini 33 ± 3 mJ/m² olarak elde etmişlerdir. Bu değer daha önce direkt metotlarla elde edilen değerlerden daha düşüktür. Suzuki ve Kuroiwa [75], Ketcham ve Hobbs'un kullandıkları metot ile θ_{kb} ve dolayısıyla σ_{ks} 'nin ölçümünün uygun bir düzeltme ile buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin önceki çalışmalarla uyumlu olabileceğini göstermişlerdir. Ketcham ve Hobbs'un temas açısı ölçümü Knight [76] tarafından da araştırılmıştır. Bu teknik birbirinden farklı fazlara sahip olan katı bakır-sıvı kurşun ve katı alüminyum-sıvı kalay sistemlerine uygulanmıştır fakat bu tekniğin güvenilirliği şüphelidir. θ_{kb} açısının ölçümünde tane ara yüzeyi ve katı yüzey tamamen saftır, fakat θ_{ks} açısının ölçümünde sıvı faz tane ara yüzeyini safsızlaştırmaktadır ve σ_{gb} elde edilememiştir. Bu metotta açı ölçümünden gelebilecek hatanın yüksek olması nedeniyle

ve aynı zamanda da arayüzey enerjisinin de bilinmesi gerekli olduğundan dolayı bu metot ile açı ölçümü pek fazla yapılamamıştır.

Skapski ve arkadaşları [79-81], kılcallık etkisini gözlemlemek ve dolayısıyla da σ_{ks} , ΔT , r_1 ve r_2 değerlerini ölçmek için, kama şeklini andıran bir deney düzeneği kurmuşlardır (Şekil 2.6). Bu düzenek ile sistemin sabit bir sıcaklıkta kalmasını sağlamışlardır. Sıcaklık düştüğünde, katı faz, dengeyi sağlayabilmek için artan katı-sıvı arayüzey eğriliği kadar büyüdüğünü, sıcaklık arttığında da erime olduğunu görmüşlerdir. Böylece, Skapski metodunda sıcaklık daima sabit ve sistemdeki sıcaklık gradyenti sıfır olmuştur. Skapski metoduyla saydam organik maddelerden myristik asit, stearik asit, laurik asit, buz-su ve benzen gibi maddelerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri başarılı bir şekilde ölçülmüştür.

Numune içerisinde hava kabarcıklarının veya safsızlıkların bulunması katı-sıvı sisteminin basıncının düşmesine sebep olmuştur. Dolayısıyla da sistemin erime sıcaklığı değmektedir. Skapski ve arkadaşları [80] hava kabarcıklarının etkisini ortadan kaldırmak için sistemdeki hava kabarcıklarını belirli bir yerde tutmaya yarayan, r_1 ve r_2 'nin doğrudan ölçülebileceği konik şekilli saydam kılcal bir silindir boru kullanmışlardır (Şekil 2.6b).



Şekil 2.6. Skapski tarafından kullanılmış olan deney düzeneklerinin şematik gösterimi [80].

Küçük kristallerin erime sıcaklıkları ölçülerek de katı sıvı arayüzey enerjisi ölçülebilmektedir. Bu metotla Wronski [82] kalay için, Sambles [83] altın için, Coombes [84] bizmut ve kurşun için, Kanig [85] naftalin için katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tespit etmişlerdir. Kalay, kurşun, bizmut ve altın deneylerinde, malzeme vakumlu ortamda buharlaştırılarak karbon veya silikon monoksit alt maddesi üzerine 10-100 nm kalınlığında tabaka oluşturacak şekilde yoğunlaştırılmış ve bu maddelerin küçük kristalleri oluşturulmuştur.

Bu metoda benzer diğer bir metot da Kubelka ve Prokscha [86] tarafından ileri sürülmüştür. Kubelka ve Prokscha silika jel gibi gözeneklerde kalmış buz, katı benzen ve etilen dibromit'in erime sıcaklıklarındaki değişimi ölçmüşlerdir. Benzer deneyler Puri ve arkadaşları [87,88] tarafından yapılmıştır. Jones [89] bu verileri kullanarak benzen için σ_{ks} 'yi tekrar hesaplayarak sonuçları analiz etmiştir. Bu metodun,

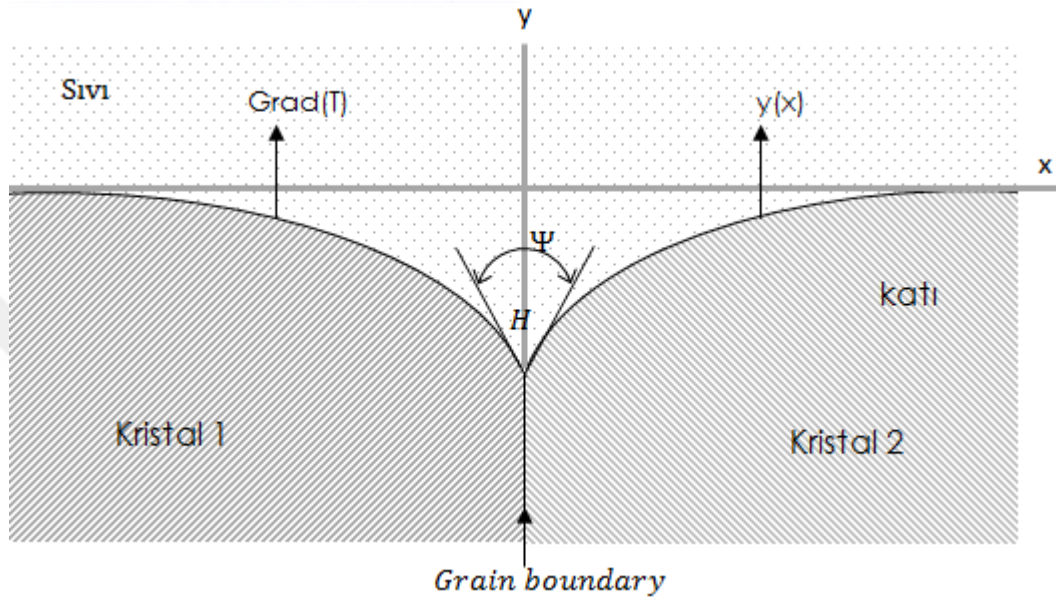
- Herhangi bir malzemenin bir deneyde elde edilen σ_{ks} değeri başka bir deneyde elde edilen değerlerle uyum göstermemektedir.
- Bir ucu kapalı olan ince kılcal borudaki buhar basıncının ihmal edilemeyecek kadar büyük olması R ölçümünde hataya sebep olmaktadır.
- Yüzey kuvvetlerinin madde üzerine etki etme ihtimali çok büyüktür.

nedenlerden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için pek güvenilir olmadığına karar vermişlerdir.

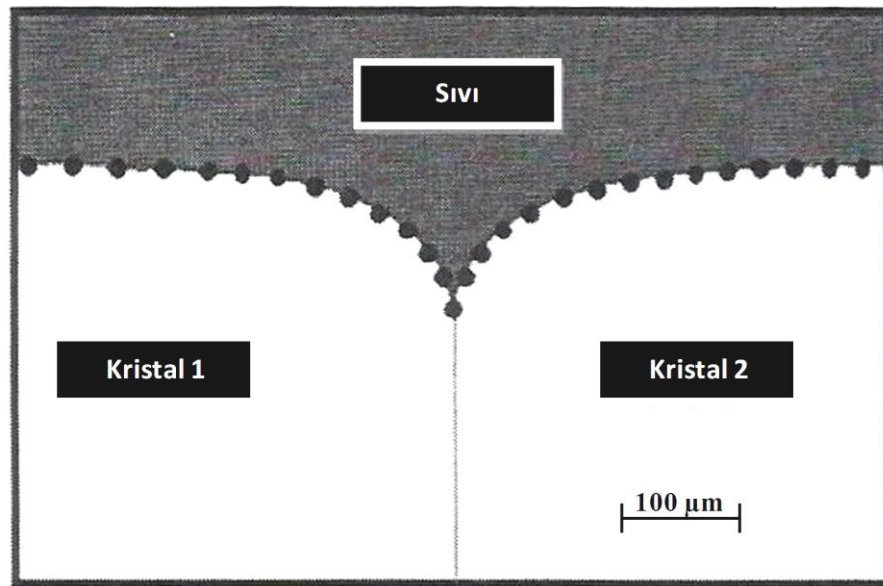
Singh ve Glicksman [98], 1.Bölüm'de bahsedilen Schaefer ve arkadaşlarının [92] geliştirmiş oldukları metottan yararlanarak anizotropik yapıdaki pivalik asit için simetrik tane ara yüzey oluklarını gözlemişler ve katı-sıvı ara yüzey enerjisini hesaplamışlardır. Elde etmiş oldukları sonuçların farklı organik malzemelerin elde edilen sonuçlarıyla uyum içinde olduğunu görmüşlerdir.

Şekil 2.7'deki gibi simetrik bir tane ara yüzey olduğunun saf maddelere uyarlanmış analizi Glicksman, [129] tarafından gerçekleştirilmiştir. Nümerik çözümü ile deneylerde elde edilen oluk şekillerini karşılatırmıştır (Şekil 2.8). Hesaplamalarında kullanılan bağıntılarını yüksek saflıktaki succinonitrile uygulamışlardır. Buldukları değer ile literatürdeki değerlerin oldukça uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Ancak bu bağıntının uygulanabilmesi için $H(\psi)$, G ve ψ değerlerinin hassas olarak ölçülmesi gerekmektedir.

Bu değerlerin küçük oluk şekillerinde deney anını kayıt altına almak ve ölçmek çok güç olmaktadır. Çünkü saf maddelerde oluk şekilleri katılaştırma yapıldıktan sonra katı ve sıvılarda bileşim farklı olmadığından gözlenememekte ve dolayısıyla da ilgili parametreler ölçülememektedir.



Şekil 2.7. İki kristal arasında oluşan, simetrik bir tane sınır ara yüzeyinin şematik gösterimi [129].



Şekil 2.8. Yüksek saflıktaki süccinonitrilin tane sınır ara yüzeyinin şematik gösterimi [129].

Gündüz ve Hunt [39,99] katı-sıvı yüzey enerjisi ve tane sınır enerjisi metal alaşım sistemlerinde, daha önce Bölüm1’de de bahsedildiği gibi doğrudan bir yöntemle ölçülmüşlerdir. Ayrıca ötektik metalik sistemler için de ara yüzey enerjisinin hesaplanabileceğini göstermişlerdir.

Daha sonraları, Maraşlı ve Hunt [40] Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçmüşlerdir. Hem Gündüz ve Hunt metodu kullanılarak hem de farklı yaklaşımlar kullanılarak katı-sıvı ara yüzey enerjisi ölçümü için birçok çalışma yapılmıştır [40,130-132] .

M. Gündüz, J.D. Hunt, The Measurement of Solid – Liquid Surface Energies in The Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn Systems[39].

İlk defa ötektik metalik sistemler için ısıl iletkenlik ve katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek için güvenilir bir teknik geliştirmişlerdir. Tane arayüzey oluk şeklini, sıcaklık gradyanında elde ettiler. İki faz için farklı ısıl iletkenliklere sahip olan alaşımların oluk şekilleri etrafındaki sıcaklık dağılımlarını hesaplamak için nümeriksel bir model geliştirmişlerdir. Isıl iletkenlik, katı-sıvı ara yüzey enerjisi ve Gibbs –Thomson katsayısının değerlerini, Pb-Sn alaşımı için, katı Sn-katı Pb, Al-Si alaşımı için, katı Si-katı Al, Al-Cu alaşımı için, katı CuAl₂-katı Al, yapılarında elde etmişlerdir.

M. Gündüz, J.D. Hunt, Solid – Liquid Surface Energies in The Al-Mg System[99].

Katı-sıvı yüzey enerjisi ve tane sınır enerjisi Al-Mg sisteminde doğrudan bir yöntemle ölçülmüştür. Dengelenmiş oluk şekillerinin, tane sınır enerjilerinin belirlenmesinde etkili olduğunu söylemişlerdir. Katı-sıvı yüzey enerjisinin izotropik olduğu ve ara yüzeydeki açı ölçümüyle tane sınırındaki enerjinin hesaplanmasının mümkün olduğunu göstermişlerdir.

M.Gündüz, Ş.G.Aydemir, E.Acer, H.Erol, Measurement of Solid-Liquid Surface Energies from Grain Boundary Groove Profiles[130].

Uygulamalı bir sıcaklık gradyanında tane sınır oluk profili metodu deneysel olarak saf metallerin yanı sıra çok bileşenli sistemler, saydam malzemelerin yanı sıra saydam olmayan malzemeler için katı-sıvı yüzey enerjisini (σ_{SL}) ölçmede mevcut teknikler

içinde en kullanışlı ve güçlü teknik olarak bulunmuştur. Bu metot ötektik, peritektik ve monotektik sistemler için başarılı bir şekilde ara yüzey enerjisini ölçmek için kullanılmıştır. Bu çalışma oluk metodunun bu sistemlerle sınırlandırılmadığını göstermiştir. Bu metodun her bir alaşım sistemleri için katı-sıvı ara yüzey enerjisini elde etmede kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Dengeye gelmiş tane sınır olukları 773 K'de Al-Zn sıvısıyla (Al-70ağ.%Zn) dengede katı Al çözeltisi (Al-40ağ.%Zn) için elde edilmiş ve Gibbs-Thomson katsayısı nümerik metotla hesaplanmıştır ve daha sonra σ_{SL} Gibbs-Thomson eşitliğinden hesaplanmıştır. Aynı sistem için tane sınır enerjisi gözlemlenen tane sınır oluk şekillerinden hesaplanmıştır. Katı Al çözeltisi ve sıvı Al-Zn sistemi için katı ve sıvı fazların ısısal iletkenlikleri de ölçülmüştür.

K. Mondal, A. Kumar, G. Gupta, B.S. Murty, Temperature and Structure Dependency of Solid-Liquid Interfacial Energy [131].

Saf elementlerin, katı-sıvı arayüzey enerjisinin tahmini için, Mondal ve arkadaşları yeni bir model önerdi. Yeni modelin varsayımı, katı embriyo ve sıvı içeren kristallerle arayüzey arasında, kristal katılar gibi benzer atomik paketleme faktörlerine sahip olduğudur. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin, ara yüzeyin düzlemsel yoğunluğu, katının yapısının ve sıcaklığının güçlü fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi, erime sıcaklığına yakın durumda düşük değerlere sahiptir, bazı ara sıcaklıklarda bir maksimuma ulaşmıştır. Bu model çalışmaları arayüzey modelinin yapısı ve klasik çekirdeklenme olayını doğrulamıştır.

Z. Jian, N. Li, M. Zhu, J. Chen, F. Chang, W. Jie, Temperature Dependence of Thecrystal-Melt Interfacial Energy of Metals[132].

Metaller için belirli bir sıcaklıktaki kristal-eriyik arayüzey enerjisinin bağlılığını belirlemek için bir model ileri sürüldü. Gümüş, bakır ve nikelin ideal amorf metallerini oluşturmak için eriyik kristal arayüzey enerjileri, homojen çekirdeklenme aşırı soğuması ve kritik soğuma oranları mevcut modele ve MDM (moleküler dynamics method) simülasyonuna göre tahmin edilebilir olduğunu göstermiştir. Sonuçlar metallerin kristal-eriyik arayüzey enerjilerinin sıcaklıkla lineer olmayan bir şekilde arttığını göstermiştir.

Erime noktasının üzerinde geniş bir sıcaklık aralığı için elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile de uyum içerisinde.

2.2.4. Isı Enerjisi Depolamada Faz Değişim Malzemeleri

Yüksek erime sıcaklıklarına sahip, yüksek sıcaklık faz değişim metalleri inorganik tuzlarla rekabet edebilecek gizli ısı değerlerine (300-500 kJ/kg) sahiptirler [19]. Isı enerjisi depolamak amacıyla kullanılan faz değişim malzemelerinin gizli ısıları, ısı iletkenlikleri, korozyon dayanımı, kullanışlı döngü sayısı gibi özellikleri ısı enerjisi depolamada güvenilirliğini ve kullanılabilirliğini belirleyebilmektedir. Isı enerjisi depolamada metalik faz değişim malzemeleri, farklı deneysel çalışmaların konusu olmuştur [133-138].

J.Q. Sun, R.Y. Zhang, Z.P. Liu, G.H. Lu, Thermal Reliability Test of Al-34%Mg-6%Zn Alloy as Latent Heat Storage Material and Corrosion of Metal With Respect to Thermal Cycling [133].

Çalışmada amaç Al-34% Mg-6% Zn alaşımının ısı döngü sayısına göre gizli ısı enerjisi depolama malzemesi olarak ısı güvenilirliğini ve korozyonunu belirlemektir. Alüminyumun erime sıcaklığı ve gizli ısılarını ölçmek için 0, 50, 500 ve 1000 eritme/katılma safhalarının ardından diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz tekniği alaşıma uygulanmıştır. DSC sonuçları, alaşım için erime sıcaklığındaki değişikliğin 3.06-5.3 K aralığında olduğunu ve 1000 ısı döngüden sonra eriyiğin gizli ısının % 10.98 azaldığını göstermiştir.

Sonuçlar incelendiğinde Al-34%Mg-6%Zn alaşımının, ısı enerjisi depolama uygulamaları için gizli ısı enerjisi depolama malzemesi olarak iyi bir ısı güvenilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Korozyon testleri için kütle kaybı (mg/cm^2), korozyon oranı ($\text{mg}/\text{gün}$) gravimetrik analiz ve mikroskopik veya metalografik inceleme yapılmış ve uzun süreli ısı enerjisi depolama uygulamalarında hangi alaşımın daha uygun olduğu araştırılmıştır.

E. Risueno, A. Faik, A. Gil, J. Rodríguez-Aseguinolaza, M. Tello, B. D'Aguzzo, Zinc-Rich Eutectic Alloys for High Energy Density Latent Heat Storage Applications [134].

Gizli ısı depolama uygulamaları için faz değişim malzemelerinin potansiyellerini değerlendirmek amacıyla $Zn_{84}Al_{8.7}Mg_{7.3}$, $Zn_{88.7}Al_{11.3}$ ve $Zn_{92.2}Mg_{7.8}$ (at%) ötektik metalik alaşımların sentezlenmesi, yapısal karakterizasyonu ve termofiziksel özelliklerinin incelenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Doğru sentez işlemi yapısal çalışma ile kanıtlanmış ve erime/katılma sıcaklıkları, gizli ısı, özgül ısı ve ısısal iletkenlik değerleri incelenmiştir.

Ötektik metalik alaşımların, inorganik tuzlar gibi en çok çalışılan faz değişim malzemelerine göre, ısısal iletkenlik katsayıları oldukça avantajlı bulunmuştur. Önerdikleri depolama malzemelerinin, yüksek güç seviyeleri ve çok hızlı ısıl tepkiler gerektiren ısı enerjisi depolama uygulamalarında son derece uygun bir çözüm olabileceği sonucunu çıkarmışlardır.

G. Wei, P. Huang, C. Xu, D. Liu, X. Ju, X. Du, L. Xing, Y. Yang, Thermophysical Property Measurements and Thermal Energy Storage Capacity Analysis of Aluminum Alloys[135].

On adet alüminyum alaşım örneği, Al-Si, Al-Cu, Al-Mg ve Al-Cu-Zn alaşımlarının bileşimlerini tasarlayarak, bir döküm yöntemi kullanılarak hazırlamışlardır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanarak numunelerin faz değiştirme sıcaklığını, gizli ısı ve özgül ısını ölçmüşler, ısı difüziviteyi bir lazer flaş yöntemi kullanarak ölçmüşler ve her numunenin ısısal iletkenliğini çıkarmışlardır. Element ilavesinin ve sıcaklığın alüminyum alaşım faz değişim malzemelerinin performansına etkileri kapsamlı olarak analiz edilmiştir. Farklı sıcaklık aralıklarındaki örneklerin ısı enerjisi depolama kapasiteleri de analiz edilmiştir.

Bir alüminyum alaşımına Cu, Zn ve Si eklenmesinin alaşımın erime noktasını düşürmeye yardımcı olduğunu görmüşler. Alüminyum alaşımlarında, Cu ve Zn gibi yoğunluğu yüksek öğelerin ilave edilmesi, birim hacim başına alaşımın ısı enerjisi depolama kapasitesini geliştirdiği sonucunu çıkarmışlardır.

P. Blanco-R., J. Rodríguez-A., E. Risueno, M. Tello, Thermophysical Characterization of Mg-51%Zn Eutectic Metal Alloy: A Phase Change Material for Thermal Energy Storage in Direct Steam Generation Applications [136].

Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi uygulamalarında ısı enerjisi depolama için faz değişim malzemesi olarak magnezyum esaslı ötektik metal alaşımlarının kullanılması ihtimali analiz edilmektedir. Oda sıcaklığı ve erime sıcaklığı arasında Mg-51% Zn ötektik metal alaşımının kapsamlı bir termofiziksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, literatürdeki bazı mevcut verilerle karşılaştırılmakta ve bulunan farklılıklar tartışılmaktadır. Faz değişim malzemesi olarak kullanılan saf, ikili ve üçlü inorganik tuzlarla yaptıkları karşılaştırma, farklı sistemlerin avantaj ve dezavantajlarının altını çizmektedir. Çalışılan alaşımlar, hem yoğunlaştırılmış güneş enerjisi uygulamalarında doğrudan buhar üretimi için gizli ısı termal enerji depolama malzemesi olarak önerilmekte, hem de yüksek basınçlı ve yüksek enerjili buhar işlemleri için önerilmektedir. Ötektik metal alaşım Mg-51%Zn'nin ısı dağılımı, ısı kapasitesi ve enerji yoğunluğu açısından, erimiş tuzlara kıyasla avantajlı olduğu görülmüştür.

Z. Wang, H. Wang, X. Li, D. Wang, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren, Aluminum and Silicon Based Phase Change Materials for High Capacity Thermal Energy Storage [137].

87.8Al-12.2Si, 80Al-20Si, 70Al-30Si, 60Al-40Si, 45Al-40Si-15Fe ve 17Al-53Si-30Ni atomik orana sahip altı adet alüminyum (Al) ve silikon (Si) alaşımı, katı-sıvı faz değişimi yoluyla orta ila yüksek sıcaklıklarda (550-1200 °C), yüksek kapasiteli ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılma potansiyelini incelemişler. Erime noktası, gizli ısı, özgül ısı, ısıl difüzyon ve ısıl iletkenliği gibi ısıl özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre ve lazer flaş yöntemiyle araştırmışlardır. Sonuçlar, bileşimdeki Si oranındaki artışla Al-Si malzemelerinin ısı enerjisi depolama kapasitesinin arttığını ortaya koymuştur.

E. Risueno, A.Faik, J. Rodríguez-A., P. Blanco-R., A. Gil, M. Tello, B. D'Aguanno Mg-Zn-Al Eutectic Alloys As Phase Change Material for Latent Heat Thermal Energy Storage [138].

Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi uygulamalarında gizli ısı enerjisi depolaması için metalik alaşımlar gibi büyük ısıl iletkenliğe sahip malzemeleri araştırmışlardır. Bu amaçla, $Mg_{70}Zn_{24.9}Al_{5.1}$ ve $Zn_{85.8}Al_{8.2}Mg_6$ üçlü ötektik alaşımlarını incelemişlerdir. Yapısal ve termofiziksel karakterizasyonların sonucunda, gizli ısı, erime/katılma sıcaklıkları, ısıl iletkenlik ve özgül ısı gibi ısı enerjisi depolama sistemlerinin tasarımı

için gerekli olan özelliklerini elde etmişler, ayrıca ötektik alaşımların ısıl olarak kararlılığını 700 döngüde test etmişlerdir. Enerji depolama malzemelerinin yapı elemanları ile uyumunu araştırmak amacıyla, $Mg_{70}Zn_{24.9}Al_{5.1}$ alaşımı ile 304, 304L, 316 ve 316L paslanmaz çelikler arasındaki kimyasal uyumluluk testlerini gerçekleştirmişler ve araştırılan alaşımların ısı enerjisi depolama uygulamaları için yüksek potansiyelinin olduğunu doğrulamışlardır.

Amy S. Fleischer, Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications [19].

Isıl enerji depolamada faz değişim malzemelerini konu alan bu kitapta şu sonuca yer verilmiştir: Bazı uygulamalar için parafinlerin yanıcı olması ve böylece duvar ve diğer yapı malzemelerinde veya uzay tabanlı sistemlerde kullanıldığında kullanım kaygılarından dolayı bir sorun teşkil etmektedir. Yeni ötektik alaşımlar geliştikçe, bu alaşımların fiziksel ve kimyasal özellikleri de doğru bir şekilde belirlenmelidir.

Çoğu FDM'nin maliyeti şu anda bu malzemelerin daha geniş bir şekilde uygulanmasını engellemektedir. Daha az pahalı alaşımların veya ötektiklerin termal özellikleri henüz iyi tanımlanmamıştır. Enerji depolama ve termal yönetim için FDM'lerin potansiyel uygulamaları oldukça geniştir ve geliştirme çalışmaları bu yeni nesil (ötektik) FDM'lerinin üretilmesi ile güncel sorunlara hitap edecektir ve geniş kabul görecektir [19].

3. BÖLÜM

DENEY SİSTEMLERİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Deneysel Sistemler

Metal ve metal alaşımların özelliklerini araştırmak amacıyla, tasarım, modelleme, üretim, araştırma, inceleme vb. aşamaların gerçekleştirildiği, deneysel çalışmaların yapıldığı laboratuvarlarımızda, çeşitli deneysel sistemler ve bu deneysel sistemleri oluşturan birçok donanım bulunmaktadır.

Döküm yöntemiyle metal eriyik, oluşturulan kalıbın şeklini alarak katılaşma işlemi gerçekleşmektedir. Bu bölümde, ısı enerjisi depolamada kullanılan ve faz değişim malzemelerinden olan, Al-Mg ve Al-Si-Mg alaşımlarının mikroyapı, ısıl iletkenlik ve katı sıvı ara yüzey enerjilerinin incelenmesinde kullanılan deney sistemleri anlatılacaktır. Deneysel aşamalar detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılacaktır.

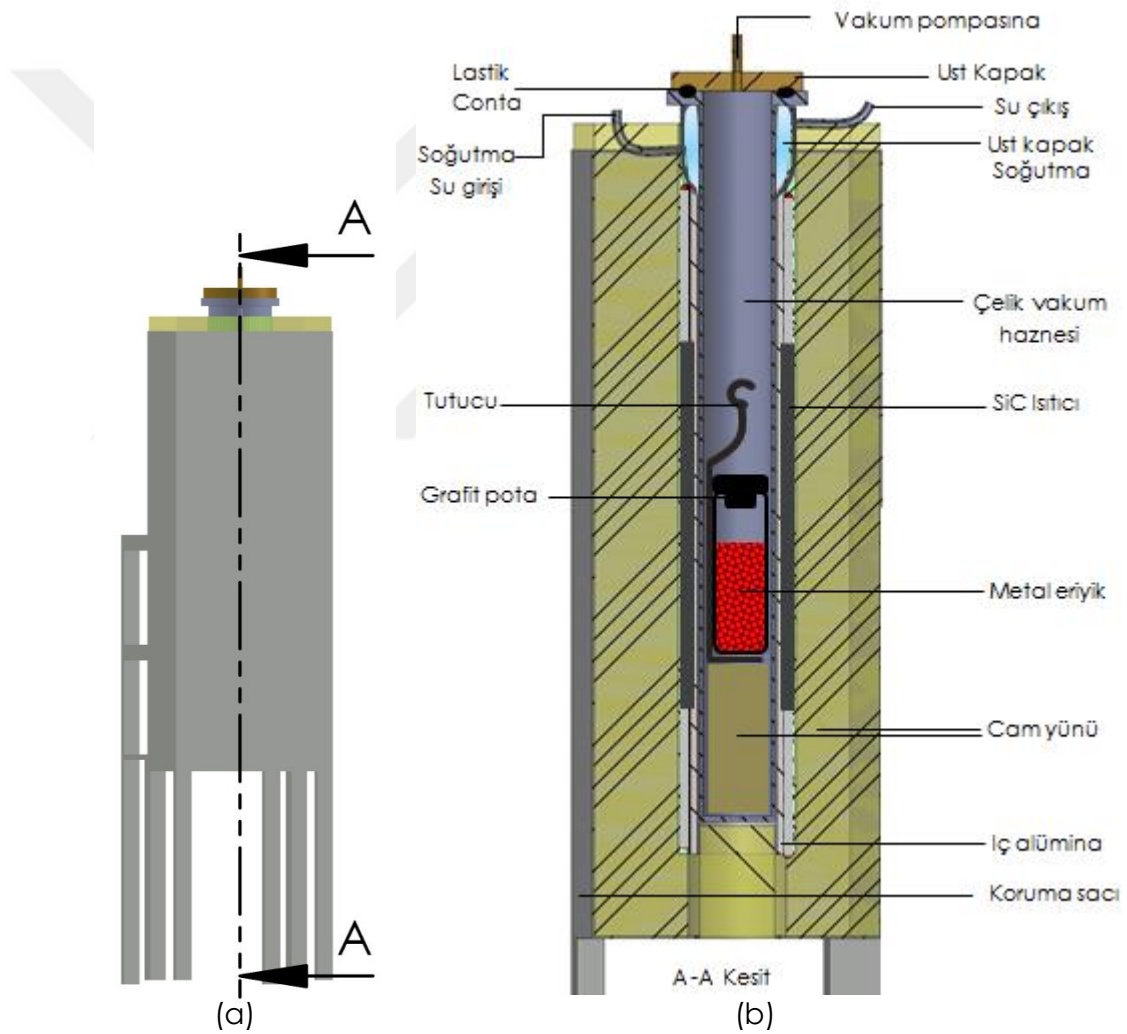
3.1.1. Vakumlu Ergitme Fırını

Vakumlu ergitme fırını, araştırma yapılacak alaşımın, üretim aşamasında oksitlenmenin en aza indirilebilmesi için, metallerin vakum ortamında eritilebildiği bir fırındır. Vakumlu ergitme fırını SiC ısıtıcı element yardımıyla 1450 °C sıcaklık değerine ulaşabilmektedir. Ancak bizim çalışmalarımızda fırın sıcaklığı 800 °C'yi geçmemektedir. Sıcaklık kontrolcüsü ile fırın sıcaklığı ± 2 °C hassaslıkta kontrol edilmektedir. Dış yüzeyi alümina tüp ile çevrili S-tipi termalçift sıcaklık ölçümünü yapmaktadır. Vakuma alma işlemi rotary pompa ile gerçekleştirilmektedir.

Şekil 3.1'de vakumlu ergitme fırın kesitinin şematik gösterimi yer almaktadır. En iç kısımda, iç çapı 50 mm ve uzunluğu 1000 mm olan çelik vakum haznesi kullanılmıştır. Çelik vakum haznesi ile bütünleşik üst kapak soğutma sistemi bulunmaktadır. Soğutma

şebeke suyu ile yapılmaktadır. Çelik vakum haznesi iç çapı 80 mm ve uzunluğu 500 mm olan silindirik alümina tüp ile çevrelenmiştir. Alümina tüpün dış yüzeyi seramik yalıtımlı SiC ısıtıcı element ile sarılıdır.

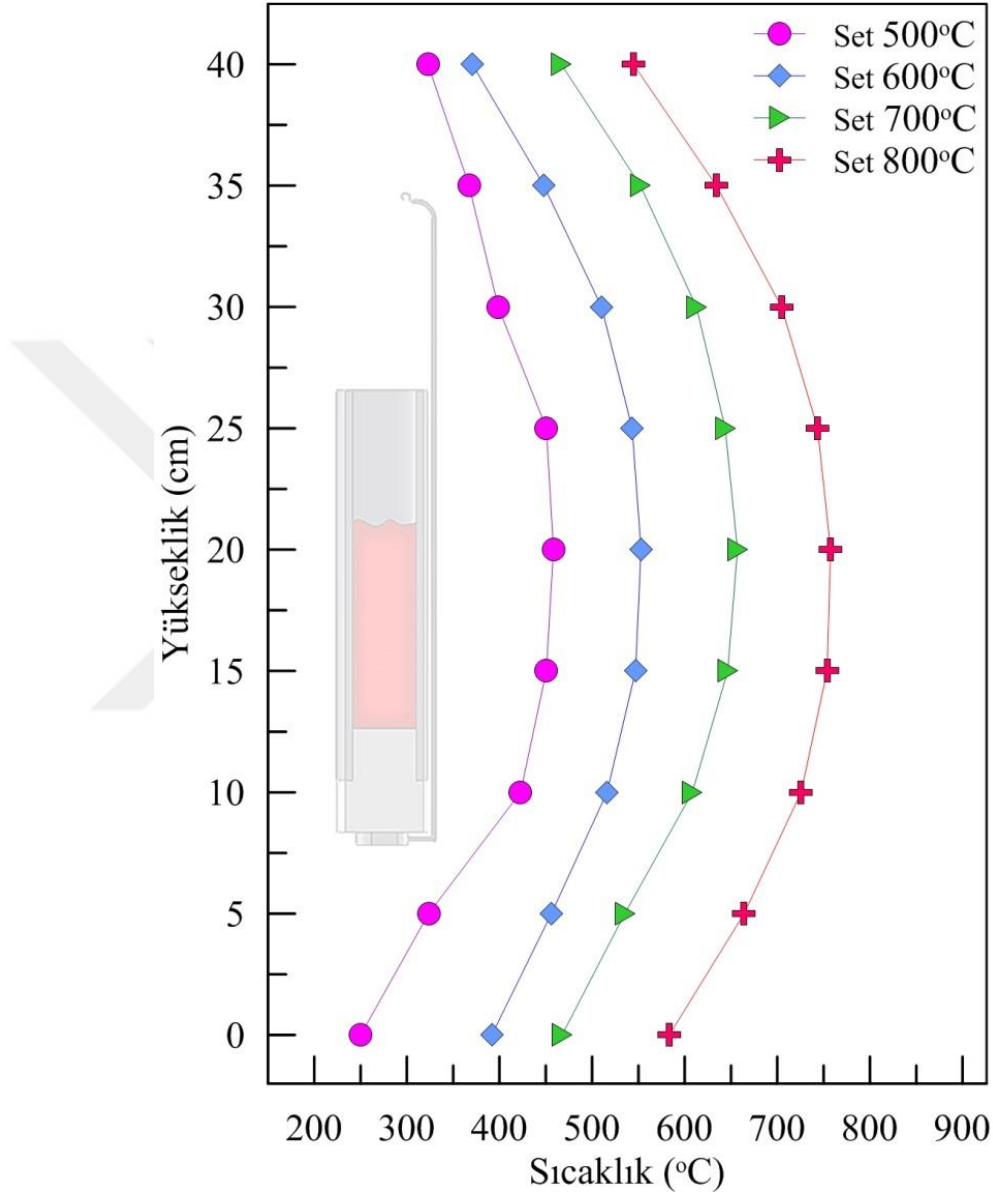
Fırının ısı yalıtımı cam yünü ile sağlanmaktadır ve en dış kısımda koruma sac kısmı yer almaktadır. Üst kapak ile gövde arasında 70 mm çaplı O-ring (plastik conta) kullanılmıştır ve aynı zamanda üst kapak üzerinde vakum pompasına bağlantı yapılan bir delik açılmıştır.



Şekil 3.1. a) Vakumlu ergitme fırını b) A-A kesitinin (iç kesit) şematik gösterimi.

Vakumlu ergitme fırınının iç ortam sıcaklık dağılımı Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu sıcaklık dağılımı set sıcaklığında ~2 saat bekledikten sonra belirlenmiştir. Fırının alt ve üst bölgeleri ısıtıcının bulunduğu orta bölgeye göre daha soğuk olmaktadır.

Deney için belirlenen set sıcaklığında, sıcaklık dağılımının homojen olduğu bölgeye kadar, çelik vakum haznesinin içerisi alttan camyünü yalıtım malzemesi ile doldurularak, metal eriyik bu bölgede hazırlanmaktadır.



Şekil 3.2. Vakumlu ergitme fırını iç bölgesinin yüksekliğe bağlı sıcaklık dağılımı.

Vakumlu ergitme fırını, üst kapak ve vakum pompasının dıştan görünüşünün yer aldığı fotoğraf Şekil 3.3a'da görülmektedir. Üst kapağın soğutma suyu giriş ve çıkışları ile vakum pompasına yapılan bağlantı Şekil 3.3b'de, yine fırının arka kısmında kaldığı için ana fotoğrafta görünmeyen vakum pompası ise Şekil 3.3c'de görülmektedir.



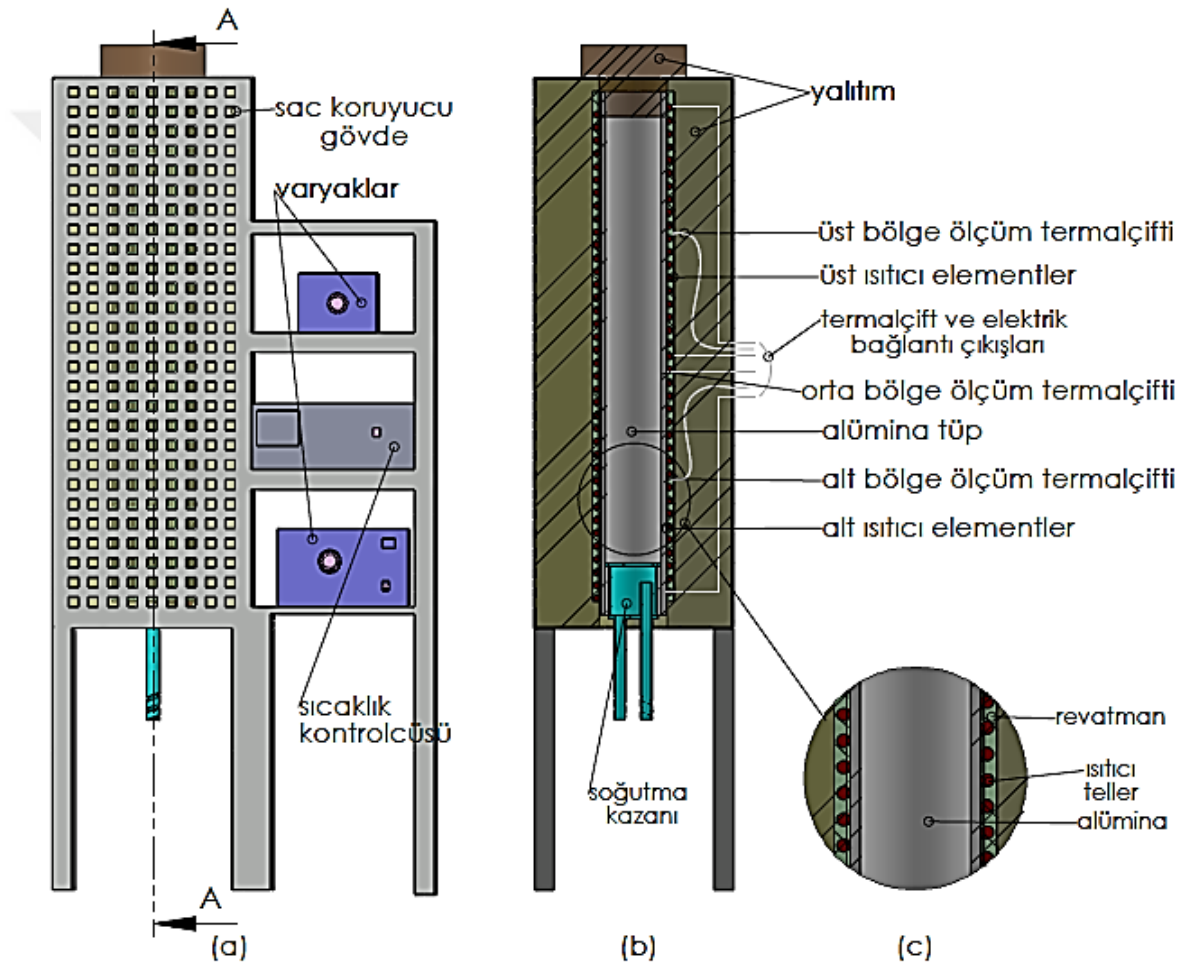
Şekil 3.3. Vakumlu ergitme fırını a) fotoğrafı, b) üst kapak, c) vakum pompasının dış görünüşü.

3.1.2. Ergitme-Sıcak Döküm Fırını

Ergitme-sıcak döküm fırınında, daha önce hazırladığımız numune kalıbı ısıtılır ve vakumlu ergitme fırınında eritilen alaşım bu sıcak kalıba dökülüp alttan soğutulur ve doğrusal olarak katılaştırılması sağlanır. Bu fırında doğrusal katılma yapılmasının sebebi, dökümü yapılan kalıbın tamamen dolarak içerisinde boşluk kalmamasını sağlamaktır.

Şekil 3.4'te ergitme sıcak döküm fırın kesitinin şematik gösterimi yer almaktadır. En iç kısımda, iç çapı 85 mm ve uzunluğu 800 mm olan silindirik alümina tüp kullanılmıştır. Alümina tüpün dış yüzeyi seramik yalıtımlı 1 mm kalınlığında Kanthal A1 ısıtıcı teli ile sarılıdır ve fırının alt ve üst kısmını bağımsız şekilde ısıtacak iki bölgeye ayrılmıştır. Isıtıcı teller revatman ile sıvanmıştır. Alt ve üst kısımları bağımsız çalışabilecek şekilde, iki adet varyak, güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Alt ve üst ısıtıcının direnci sırasıyla 15 Ω ve 18 Ω olarak ölçülmüştür. Fırın sıcaklığı fırının üç ayrı bölgesine (alt-orta-üst) yerleştirilen K-tipi termal çift ile ölçülmektedir. Birbirinden bağımsız iki ayrı bölgede

ısıtıcı tel kullanılması sebebi numunenin aşağıdan yukarıya doğru tek yönlü katılaşmasını sağlamaktır. Döküm işleminin bu şekilde yapılmasıyla, kalıp içerisinde tek yönlü bir ısı akışı oluşur ve böylece numune kalıpları tamamen dolar. Set edilen sıcaklık değerinin kontrolünü sıcaklık kontrolcüsü (± 2 °C hassaslıkta) yapmaktadır. Fırının alt kısmında paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş soğutma kazanı bulunmaktadır. Fırının ısı yalıtımı cam yünü ile sağlanmaktadır ve en dış kısımda sac koruyucu gövde yer almaktadır.



Şekil 3.4. Ergitme-sıcak döküm fırınının a) genel şematik gösterimi b) A-A kesit görünümü c) iç detay görünümü.

Ergitme-sıcak döküm fırını, sıcaklık kontrolcüsü ve fırının iki ayrı bölgesine (alt ve üst) güç sağlayan, birbirinden bağımsız çalışabilecek şekilde tasarlanmış olan, varyakların dıştan görünüşünün yer aldığı fotoğraf Şekil 3.5'te görülmektedir.



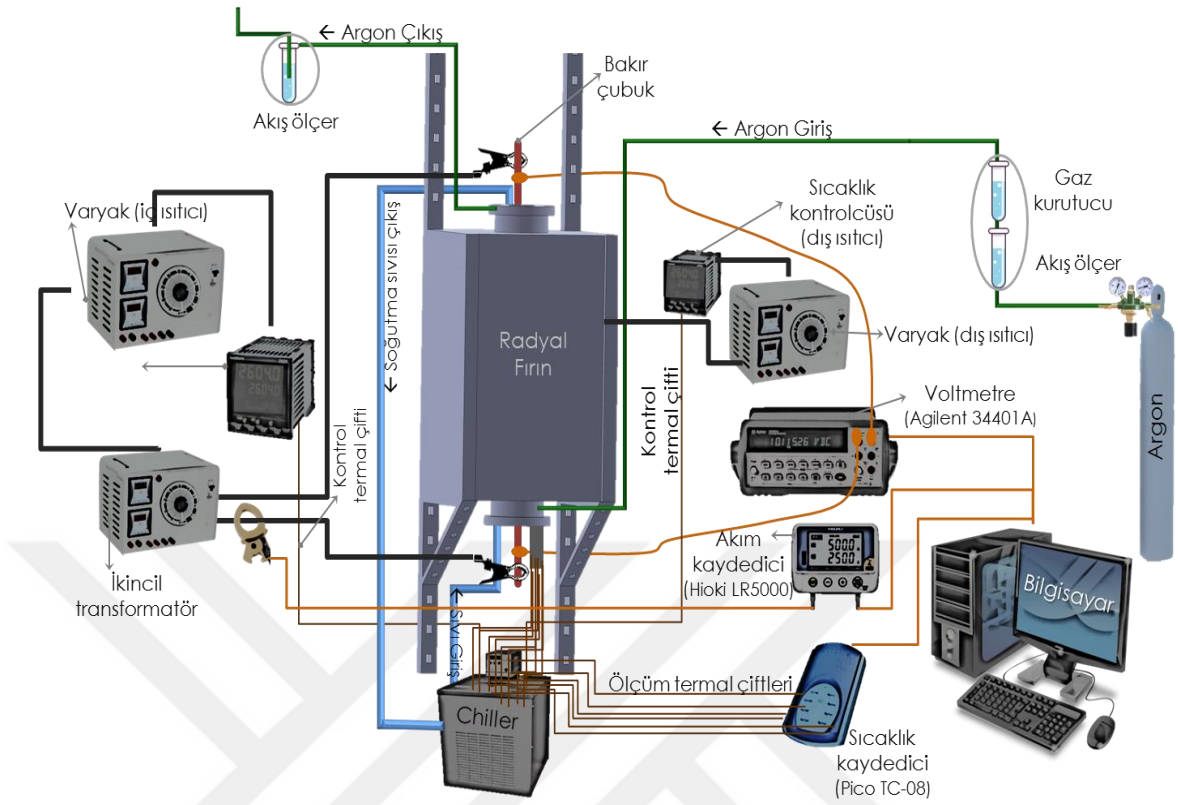
Şekil 3.5. Ergitme-sıcak döküm fırınının dış görünüşü.

3.1.3. Radyal Isı Akış Fırını

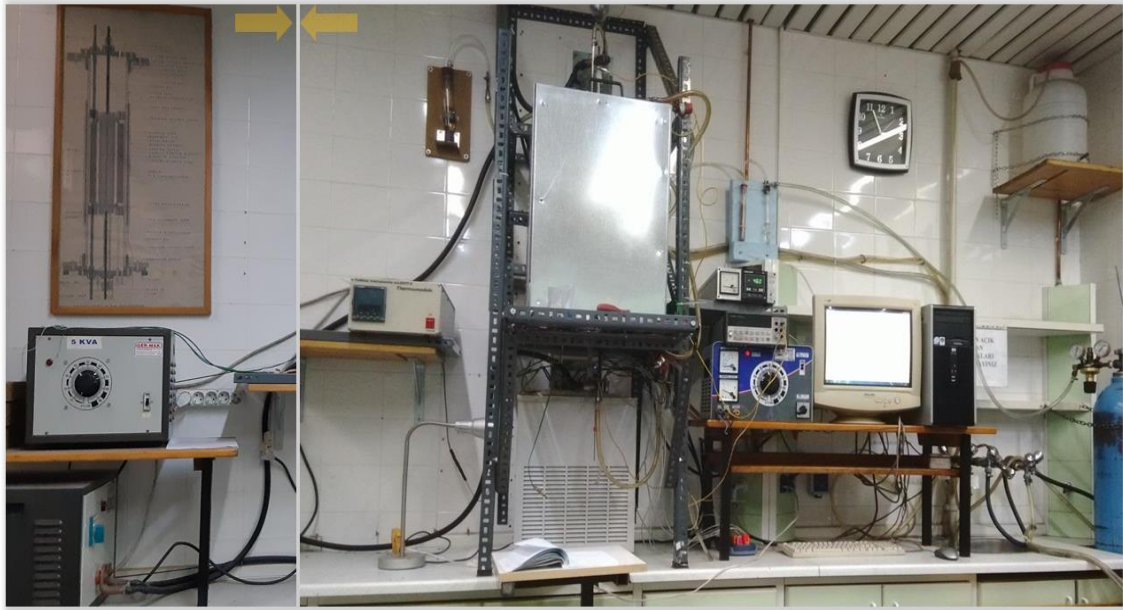
Deneysel çalışmalarımız kapsamında, alaşımların ısısal iletkenliği ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçülebildiği şematik gösterimi Şekil 3.6'da yer alan bir radyal ısı akışı ölçüm sistemi kullanılmıştır. Yarıçapına oranla boyu ~5 kat daha uzun olan, silindirik bir numunenin, merkezden ısıtılıp dış yüzeyden soğutulması ile elde edilen radyal ısı akışı, simetri özelliğinden dolayı, ısı akışı sistemleri içerisinde, daha kararlı bir özelliğe sahip olan ısı akışı sistemidir [100].

Radyal ısı akışı fırınında, alaşımların ısısal iletkenliklerinin ölçülmesi, arayüzey enerjilerinin tespiti ve kalibrasyon işlemlerinin yapılabilmesi için deneylerde kullanılan bir çok sistem ve parça bulunmaktadır.

Radyal ısı akışı fırını ve ölçüm sistemlerinin dış görünüşünün yer aldığı fotoğraf Şekil 3.7'de görülmektedir. Tablo 3.1'de ise radyal ısı akışı fırınına oluşturan başlıca sistemler ve bu sistemlerin kullanım amaçları yer almaktadır.



Şekil 3.6. Radyal ısı akışı fırınıyla kurulan ölçüm sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 3.7. Radyal ısı akışı fırını ve ölçüm sistemlerinin dış görünüşü.

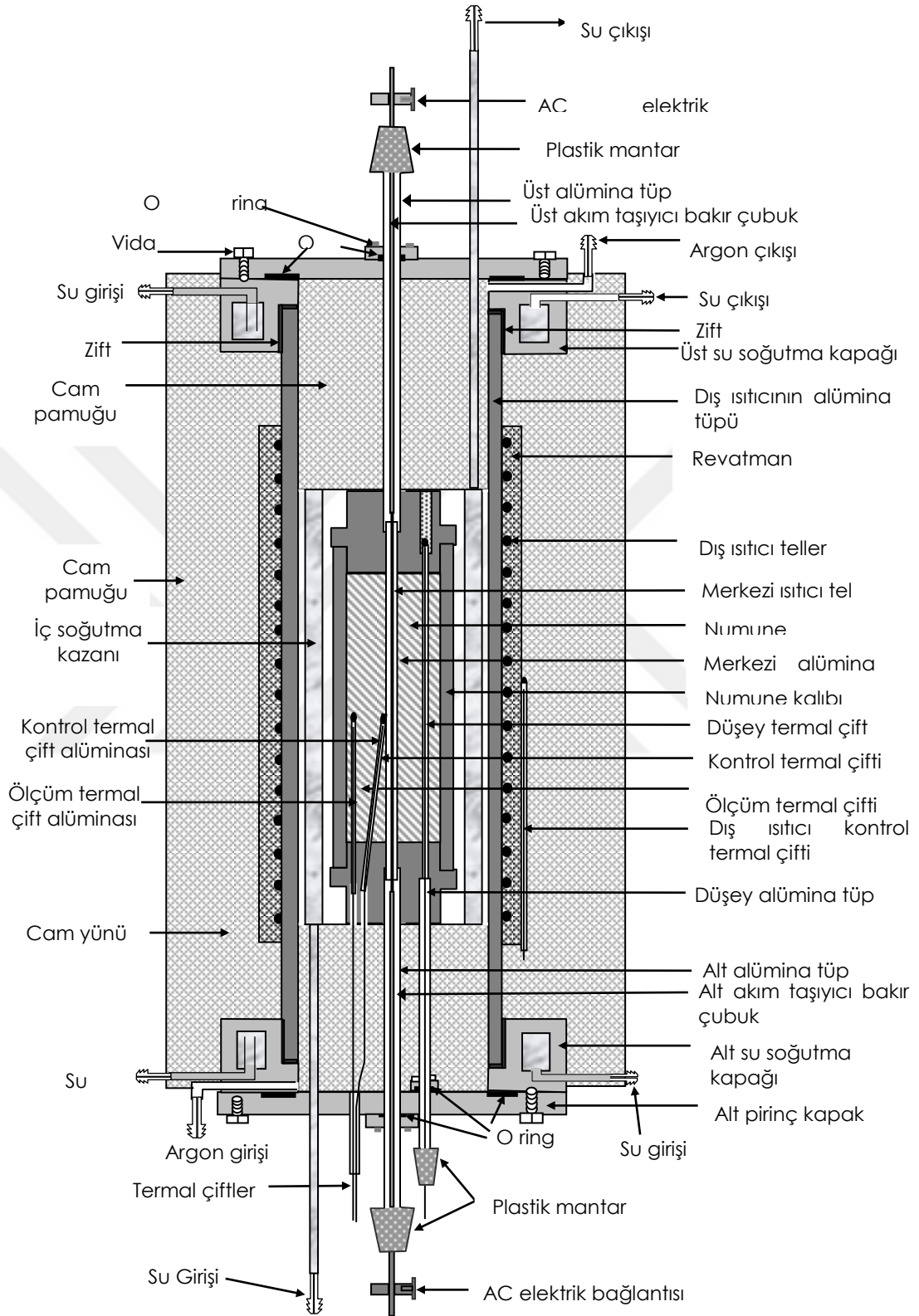
Tablo 3.1. Radyal ısı akış fırınında kullanılan başlıca sistemler ve kullanım amaçları.

Radyal Isı Akış Fırınına Oluşturan Sistemler	Kullanım Amacı
Merkezi ısıtıcı sistem	Radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek
Dış ısıtıcı sistem	Numunedeki termal çiftlerin kalibrasyonlarını ayarlamak, tavlama yapmak
Merkezi soğutucu sistem	Numune üzerindeki sıcaklık gradyenini artırmak ve numunenin dış yüzeyini sabit sıcaklıkta tutabilmek
Sıcaklık kontrol sistemi	Numuneleri istenilen sıcaklık değerinde (± 0.1 °C'de) tutabilmek
Pozitif basınç sistemi	Argon gaz akışını kontrol etmek ve fırın içerisindeki oksitlenmeyi engellemek

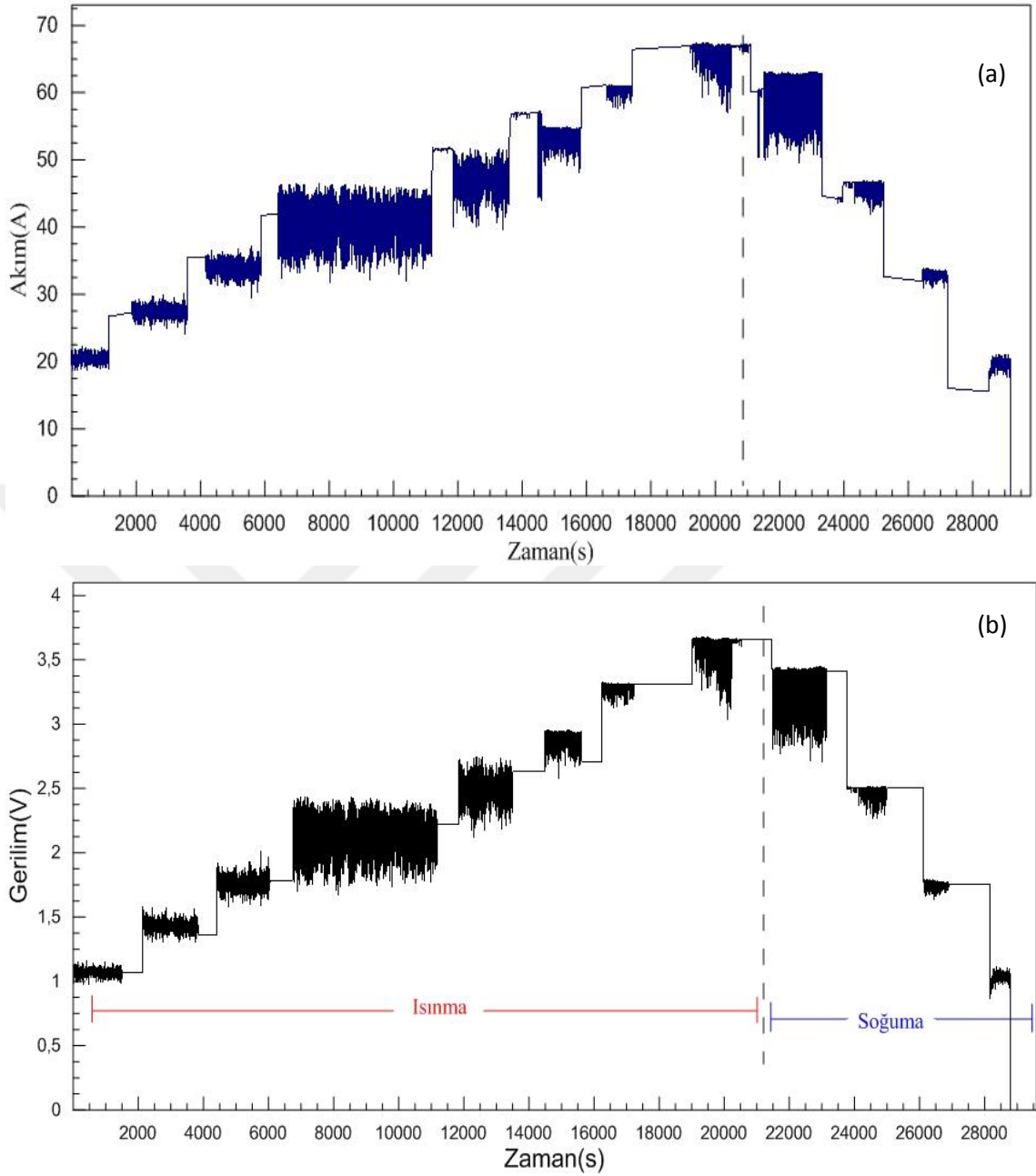
Şematik gösterimi Şekil 3.8'de yer alan radyal ısı akış fırınında, silindirik numune merkezden ısıtılarak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde edilebilmektedir. Bu sistemde silindirik numuneyi merkezden ısıtmak için 2.5 mm çapında Kanthal A1 direnç teli kullanılmıştır. Direnç telinin iki ucuna yaklaşık 10 mm boyunda vida adımı pafta yardımı ile açılmıştır ve tel numunenin merkezine yerleştirilmiştir. 40 cm uzunluğunda 6 mm çapında bakır çubukların uçlarına da kılavuz yardımıyla vida adımı yuvaları açılmıştır. Bu bakır çubuklar ısıtıcı tele alt ve üst uçlarından vidalanarak sabitlenmiştir.

Isıtıcı telin iki ucu arasına potansiyel fark uygulamak ve üzerinden akım geçirmek suretiyle numune merkezden ısıtılabilir. Isıtıcı tele uygulanan potansiyeli kontrol ederek, numune için gerekli sıcaklık değeri ayarlanabilmektedir. Sistemin elektriksel yalıtımı, numune kalıbının alt ve üst kapaklarında kendisi için açılan deliklere sıkıca girdirilmiş olan alümina tüpler ile sağlanmaktadır.

Set edilen sıcaklık değerinin kontrolünü, kontrol termal çifti bağlanmış olan Eurotherm marka 2604 model sıcaklık kontrolcüsü (± 0.05 °C hassaslıkta) yapmaktadır. Güç kontrolünü sıcaklık kontrolcüsüyle senkronize çalışan 5 kVA'lık GER-MAK marka varyak ve 250 A'lık GER-MAK marka ikincil transformatörden oluşan bir sistem yapmaktadır. Merkezi ısıtıcı tele verilen giriş gücünü belirlemek amacıyla, HIOKI marka LR5000 model ampermetre ve Agilent marka 34401A model bir dijital voltmetre kullanılmıştır. Akım ve gerilim değerleri, set edilen sıcaklıklarda, saniyede bir ölçüm sıklığı ile kaydedilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.8. Radyal ısı akış fırını şematik kesit görünümü [103].



Şekil 3.9. Radyal ısı akışı ölçüm sisteminde, bir deneyde senkronize kaydedilen (a) akımın zamanla değişim grafiği ve (b) gerilimin zamanla değişim grafiği.

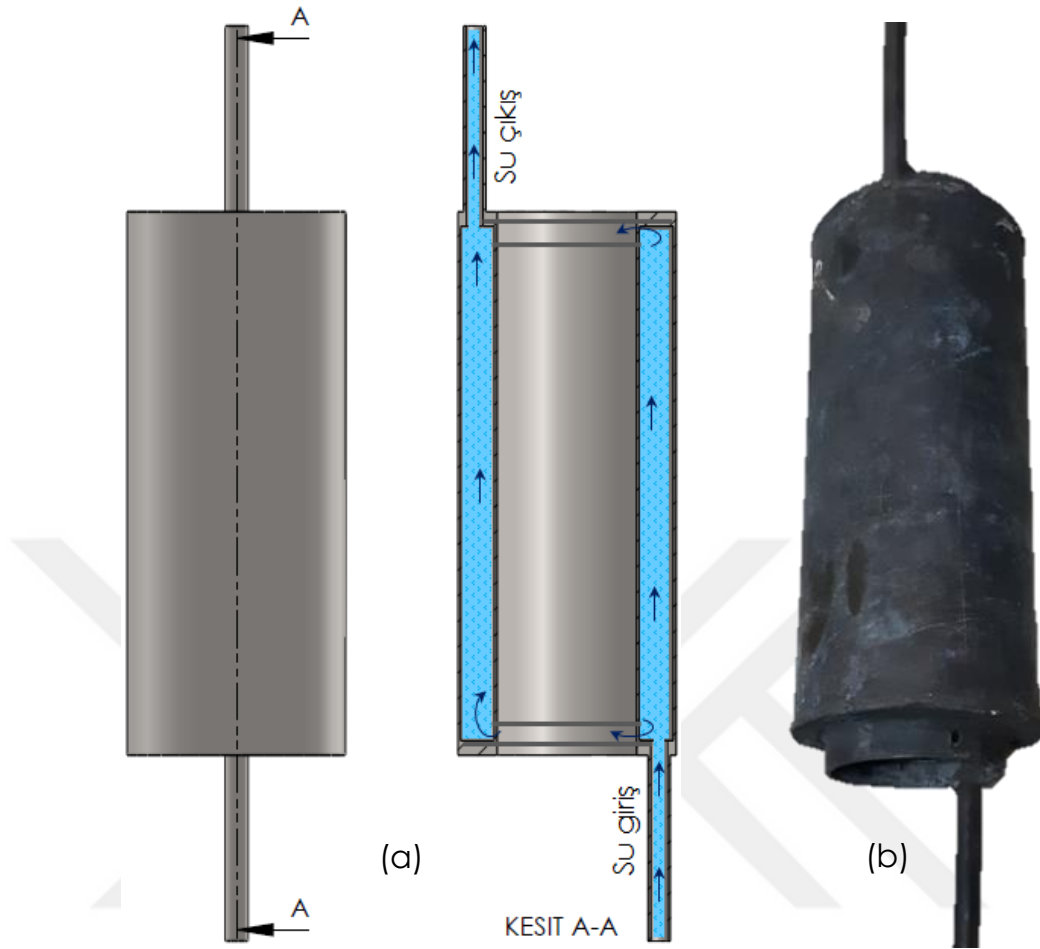
Şekil 3.6'da şematik çizimi verilen ölçüm sisteminde, 0.5 ve 0.75 mm çaplı K tipi ölçüm ve kontrol termal çiftleri kullanılmıştır. Bu deneylerde 1 adet düşey, 1 adet kontrol, 1 adet yedek arayüzey deneyleri ve ek 5 adet te ısı iletkenlik deneyleri için termal çift kullanılmıştır. Termal çiftlerin düşey olanı hariç diğer hepsi sabit konumda tutulmaktadır. Düşey termalçift ise numune boyunca sıcaklık dağılımını tespit etmek, gerekirse ısıtıcı elementi hareket ettirerek, sıcaklık dağılımının istenilen seviyeye

getirebilmek amacıyla düşey düzlemde hareket edebilmektedir. Termal çiftlerin ölçüm uçları ölçüm yapılacak noktaya yerleştirildikten sonra diğer iki bağlantı uçları 0 °C sıcaklığında bulunan sirkülatör sıvısının içerisine yerleştirilen ve içerisine sıcaklığı daha çabuk algılaması için etil alkol doldurulan bir ucu kapalı farklı cam tüplerin içerisine yerleştirilmiştir. Kontrolcü termal çiftinin uçları ise kontrolcüden çıkan uzatma kablusunun uçları ile birleştirilmiş ve sirkülatör içerisindeki tüplere yerleştirilmiştir. Kontrolcü termalçift hariç diğer termalçiftler sıcaklıklarının kaydedilmesi için masaüstü bilgisayara bağlı olan Pico marka TC08 model sıcaklık kaydedicisine bağlanmış ve sıcaklık değerleri zamana bağlı olarak kaydedilmiştir.

Radyal ısı akış fırınında kullanılan dış ısıtıcı sistem, numune içindeki termal çiftlerin numunenin erime sıcaklığına göre kalibrasyonlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Dış ısıtıcı sistemde, en iç kısımda, iç çapı 80 mm ve uzunluğu 600 mm olan silindirik alümina tüp kullanılmıştır. Alümina tüpün dış yüzeyi seramik yalıtımlı 1mm kalınlığında Kanthal A1 ısıtıcı teli ile sarılıdır. Isıtıcı teller elektrik yalıtımı için revatman ile sıvanmıştır. 3.5 kVA'lık GER-MAK marka varyak dış ısıtıcıya güç sağlamaktadır. Sıcaklık kontrolünü Eurotherm marka 8158F model sıcaklık kontrolcüsü yapmaktadır.

Fırının sıcaklığı orta bölgesine konumlandırılan K-tipi termal çift ile numunenin sıcaklığı ise numune içerisine konumlandırılan kontrol termal çifti ile ölçülmektedir. Merkezi alümina tüp alt ve üst kapaklara temas kısımlarından hava almayacak şekilde sıcak zift ile sabitlenmiş durumdadır.

En iç kısımdaki numune bir soğutma kazanı ile soğutulmaktadır. Soğutma kazanı numune üzerindeki sıcaklık gradyeninin artırılması ve numunenin dış yüzeyinin sabit sıcaklıkta tutulabilmesi amacıyla kullanılmıştır. Soğutma kazanı, iç içe geçirilmiş, çapı 52 mm, boyu 200 mm ve çapı 78 mm, boyu 175 mm olan iki paslanmaz çelik borudan oluşmaktadır. İki boru arasında kalan alt ve üst boşluklarının arasına çelik plakaların su sızdırmaz şekilde kaynatılmasıyla oluşturulmuştur. Çizimi Şekil 3.10'da gösterilen, soğutma kazanına su alt girişten girerek kazanı doldurmakta ve çıkıştan tahliye olmaktadır.



şekil 3.10. Radyal ısı akışı fırınındaki, i soğutucu kazanın a) şematik çizimi b) fotoğrafı.

Deneyle esnasında, özellikle yüksek sıcaklıklarda (> 400 °C) grafit numune kalıbının ve alaşımlarımızın oksijenle temas etmemesi gerekmektedir. Çünkü bu durum Mg ihtiva eden alaşımların oksitlenmesine ve numune kalıplarında korozyon oluşumuna neden olmaktadır. Olumsuz durumların oluşmaması için, sistemde, hava yalıtımına ek olarak pozitif basınc mekanizması da bulunmaktadır. Deney esnasında oksijen girişini engellemek amacıyla, fırın iç basıncı, argon akışıyla, açık hava basıncından daha yüksek bir basıncda tutulmaktadır.

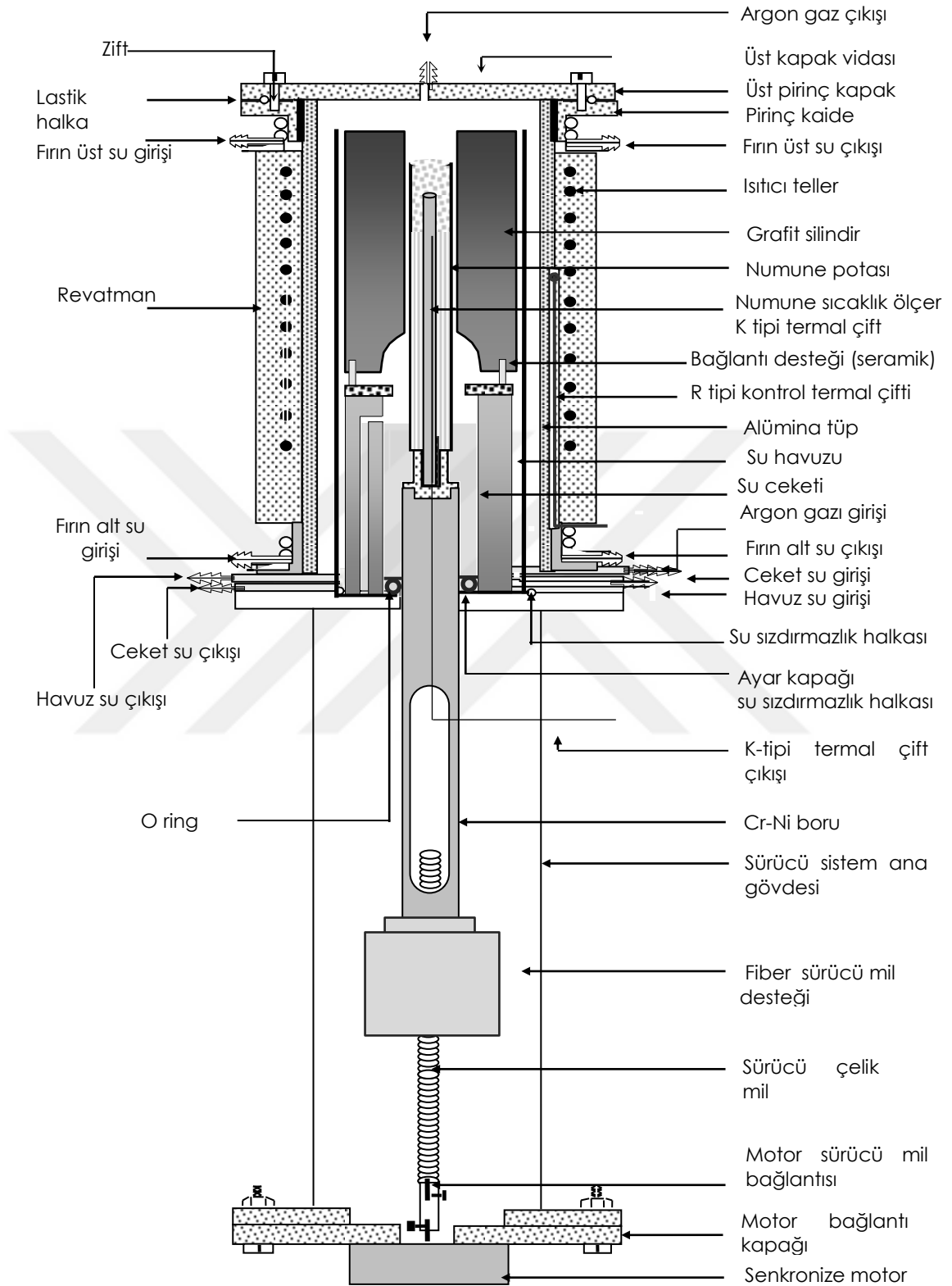
şekil 3.6'daki şematik çizimden görüleceği üzere, argon gazı fırının girişinde, bir akış ölçer ve hava kurutucudan geçmekte çıkışında ise başka bir akış lerden geçmektedir. Bu sayede hem fırına giren argon gazı nemden arındırılmıştır hem de giriş ve çıkıştan gaz akışı kontrol edilebilmektedir.

3.1.4. Bridgman Tipi Kontrollü Doğrusal Katılaştırma Fırını

Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırını, numunelerin farklı katılaştırma hızlarında ve farklı sıcaklık gradyanında katılaştırılabilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Doğrusal katılaştırma ve tek kristal üretimi konusunda en çok kullanılan sistem Bridgman tipi düzeneklerdir. Uygulamada döküm işlemi için birçok teknik kullanılabilmesine rağmen Bridgman metodu özellikle mühendislik alanında çekme gerilimine dayanıklı malzeme üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil3.11) [139].

Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında genellikle çapı 200 mm'den daha küçük olan malzemeler tek boyutta büyütülebilmektedir [140]. Eğer çapı 10 mm'den daha büyük numunelerin sıvı fazın ısı iletkenlik değerleri radyal ısı fırınında ölçülecek olursa konveksiyon etkisinden dolayı güvenilir sonuçlar elde edilemez. Bu nedenle kontrollü doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak, küçük çaplı numunelerin düşük hızlarda ($v \leq 10 \mu\text{m/s}$) doğrusal katılaştırma deneyleri yapılarak, sıvı fazın katı fazın ısısal iletkenliğine oranı $K_s/K_k = G_k/G_s$ elde edilir. G_k ve G_s değerleri, doğrudan katılaştırma eğrisinden elde edilir ve daha önceden ölçülmüş olan K_k değeri kullanılarak, sıvı numunenin ısısal iletkenliği K_s elde edilir [103]. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında kullanılan, başlıca sistemler ve bu sistemlerin kullanım amaçları Tablo 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi [139].

Tablo 3.2. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında kullanılan başlıca sistemler ve kullanım amaçları.

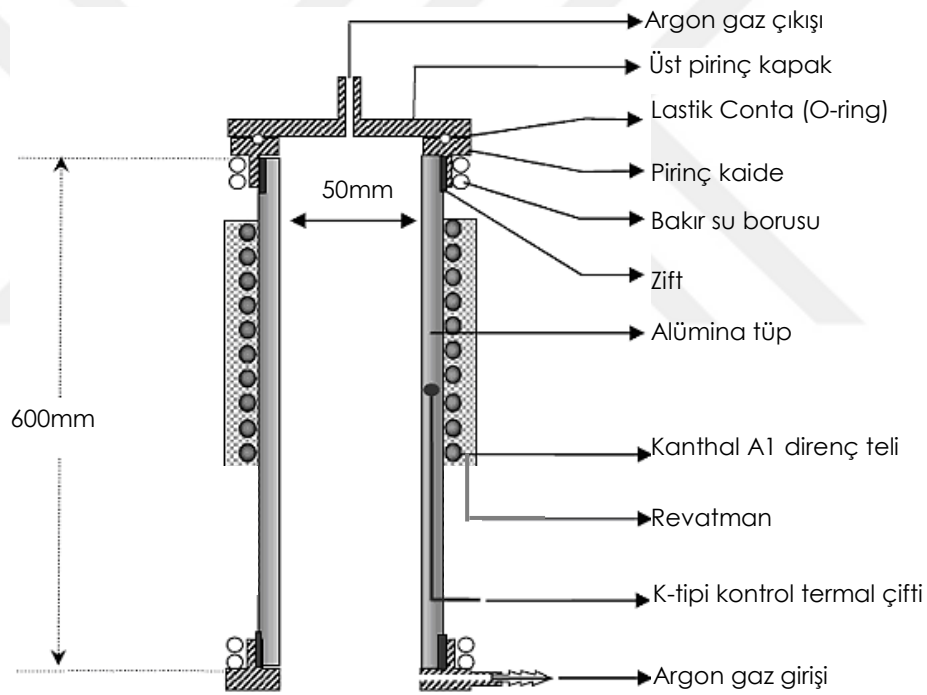
Doğrusal Katılaştırma Fırınına Oluşturan Sistemler	Kullanım Amacı
Motor bağlantılı sürücü sistem	Farklı katılaştırma hızlarını sağlamak
Isıtıcı sistem	Fırın içerisinde sıcaklık gradyenti oluşturmak
Soğutucu sistem	Fırın içerisinde sıcaklık gradyenti oluşturmak
Termal çiftler ve ölçüm sistemi	Numunelerin istenilen konumlarda sıcaklıklarının ölçülmesi ve sıcaklık kontrollerinin yapılması
Pozitif basınç sistemi	Argon gaz akışını kontrol etmek ve fırın içerisindeki oksitlenmeyi engellemek

Şekil 3.11’de Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının şematik çizimi görülmektedir. Fırında yer alan tutucuya yerleştirilen numuneler, sürücü sistem aracılığıyla ısıtıcı bölgeden soğutucu bölgeye, belirlenen sabit hızla çekilirken içerideki sıvı alaşım en alt kısımdan başlayarak katılaşmakta ve katı-sıvı ara yüzeyi yukarı doğru sabit sıcaklık gradyenti altında ilerlemektedir. Numuneler fırına yerleştirilmeden önce fırın sıcaklığı istenilen değere kadar yükseltilir.

Daha sonra numunenin en üst kısmı havuz seviyesine gelecek şekilde yerleştirilir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra, sürücü sistem vasıtasıyla numune sabit bir hızda yukarı doğru sürülerek numunenin alt ucunun seviye suyu hizasına gelmesi sağlanır. Bu esnada seviye suyu açılarak havuzun dolması sağlanır. Fırın sıcaklığı kararlı hale geldiğinde, katılaştırma işlemi başlar ve numune aşağıdan yukarıya doğru katılaşır. İstenilen katılaşma seviyesine gelindiğinde numune aniden katılaştırılır. Aniden katılaştırma işleminde, numune alt kısımdan başlayarak en üst kısma kadar su içerisinde geçirilmiş ve homojen olarak soğutulmuş olur.

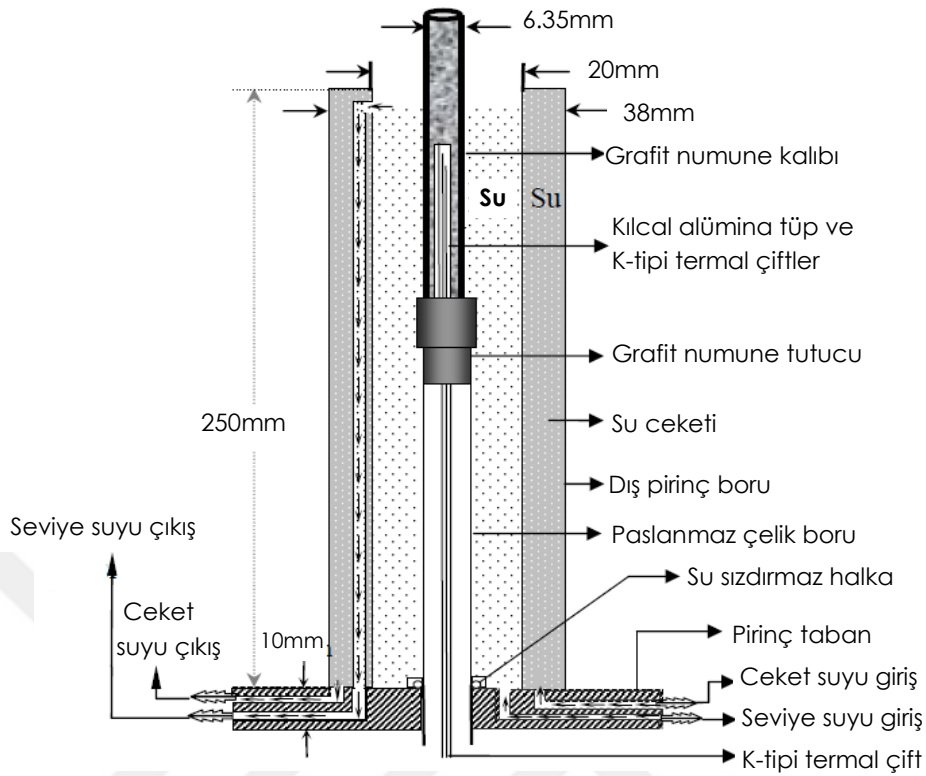
Şekil 3.12’de şematik çizimi yer alan doğrusal katılaştırma fırınındaki ısıtıcı sistemde, iç çapı 50 mm ve uzunluğu 600 mm olan silindirik alümina tüp kullanılmıştır. Isıtıcı sistem, doğrusal katılaştırma fırınındaki dış alümina tüpün üst bölgesine yer almaktadır. Alümina tüpün dış yüzeyi seramik yalıtımlı 1mm kalınlığında Kanthal A1 ısıtıcı teli ile

sarılıdır. Isıtıcı teller elektrik yalıtımı için revatman ile sıvalıdır. Isıtıcı sisteme 3.5 kVA'lık GER-MAK marka varyak güç sağlamaktadır. Isıtıcı telin toplam direnci yaklaşık 25Ω 'dur. Alümina tüpün iki ucunda pirinçten yapılmış dairesel kesitli kaideler bulunmakta ve aralardaki boşluklar $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dayanıklı zift ile doludur. Böylece numune argon atmosferinde kalmaktadır. Alümina tüp ile kaideler arasındaki ziftin aşırı ısınarak erimesini engellemek ve pirinç kaideleri soğuk tutmak için kaideler içinden sürekli olarak su geçmektedir. Üst kısımda pirinç kapak ile pirinç kaide arasında hava sızdırmasını önlemek için lastik conta (O-ring) bulunmaktadır. Fırının sıcaklık kontrolü, $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ hassasiyetindeki Eurotherm marka 815S model sıcaklık kontrolcüsü ile yapılmaktadır.



Şekil 3.12. Doğrusal katılaştırma fırınındaki ısıtıcı sistemin şematik gösterimi [140].

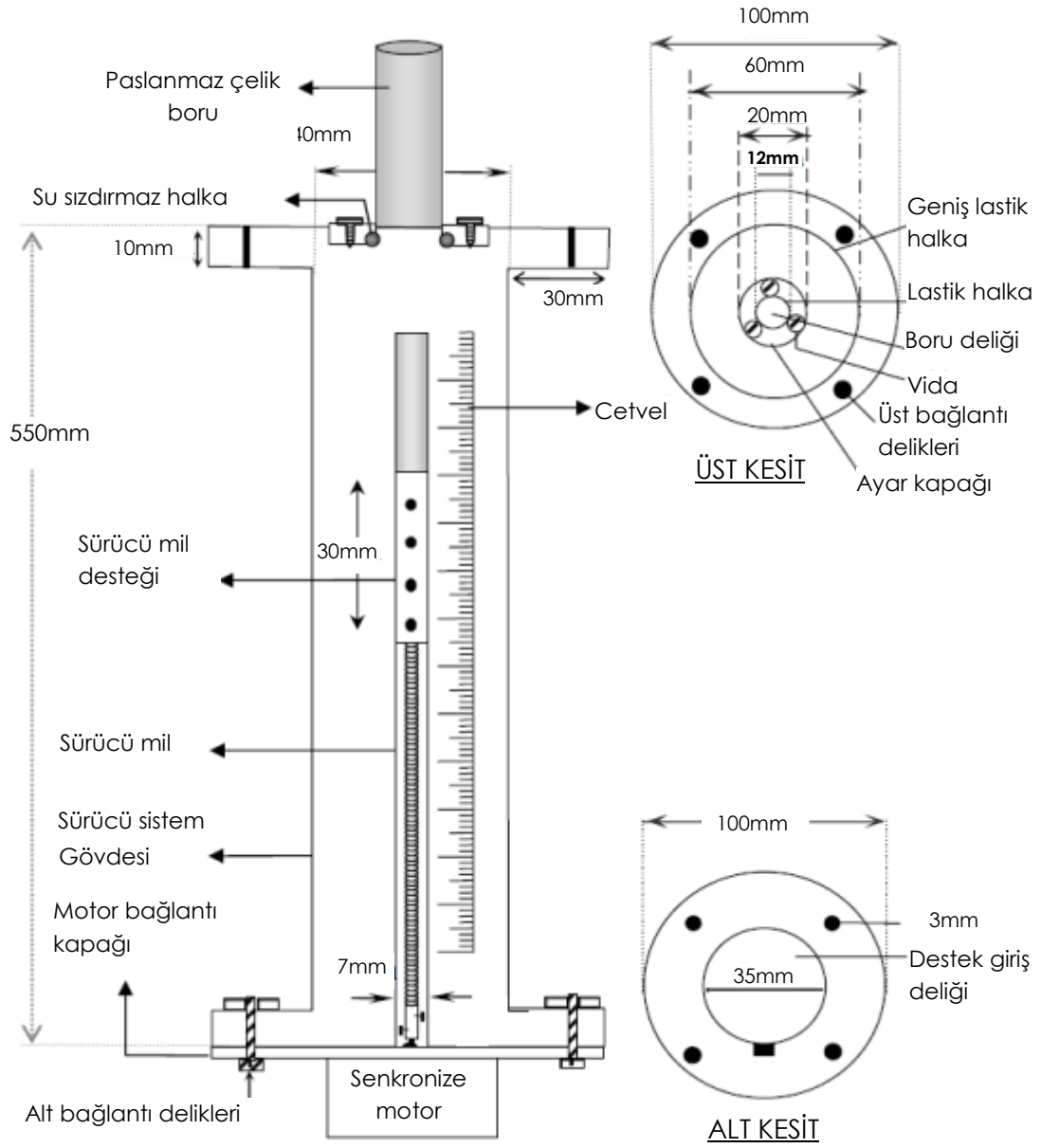
Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının iç kısmında sıcaklık gradyenti oluşturmak amacıyla bir de soğutucu sistem bulunmaktadır. Şekil 3.13'te şematik çizimi gösterilen soğutucu sisteminin kullanılış amacı hem senkronize motorla sürülen numunenin belirlenen seviyeye kadar katılaştırılması hem de yeterince katılaştırılan numunenin, aniden su havuzuna çekilmek suretiyle çok hızlı bir şekilde katılaştırılmasıdır.



Şekil 3.13. Doğrusal katılaştırma fırınındaki soğutucu sistemin şematik gösterimi [140].

Soğutucu sistem, iç çapı 20 mm uzunluğu 250 mm ve dış çapı 38 mm olan iç içe geçmiş iki adet silindirik pirinç borudan oluşmaktadır. Soğutucu sistem, ısıtıcı sistem ile sürücü sistem arasındaki bölgeye yerleştirilmiştir. Numunenin soğutulması su ile yapılmaktadır. Sürekli soğutma için iki su girişi ve iki de su çıkışı vardır. İç içe geçmiş pirinç borular arasında su ceketi, içteki boruda ise numuneyi soğutmakta kullanılan su seviye kontrollü su havuzu bulunmaktadır. Numune aşağı çekildikçe su seviyesinde değişme olmaması için iç borudan dışarı su çıkış yolu yapılmış sürekli olarak belli bir ritimde su takviyesi yapılarak su seviyesi bu çıkıştan gözlenmektedir. Ceket suyu numunenin soğutulmasında kullanılan havuz suyu sıcaklığının sabit tutulması ve ani katılaştırmayı gerçekleştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

Şematik çizimi Şekil 3.14'te yer alan sürücü sistem, farklı hızlarda katılaştırma deneyleri yapabilmek amacıyla tasarlanan bir sistemdir.



Şekil 3.14. Doğrusal katılaştırma fırınındaki sürücü sistemin blok ve kesit görünüşleri [140].

Sürücü sistem, dış çapı 12 mm, iç çapı 10mm, uzunluğu 650 mm olan paslanmaz çelik boru ve bu boruyu çevreleyen, boyu 550 mm, çapı 40 mm olan pirinç gövdeden oluşmaktadır. Pirinç gövdenin üzerinde katılaştırma mesafelerini ayarlamak için bir de cetvel ölçęi bulunmaktadır. Pirinç gövdenin alt kısmında ise farklı çekme hızlarını ayarlamak için sonsuz dişli sürücü mile bağlantılı bir senkronize motor bulunmaktadır. Alaşımın doğrusal katılaştırma deneylerinde kullanılan sürücü sistemle beş farklı

hızda katılaştırma gerçekleştirilmiştir. Motor hızları ve birim dönüşümleri Tablo 3.3'te yer almaktadır.

Tablo 3.3. Farklı katılaştırma hızları ve birim dönüşümleri (3 mm'lik sonsuz vida için).

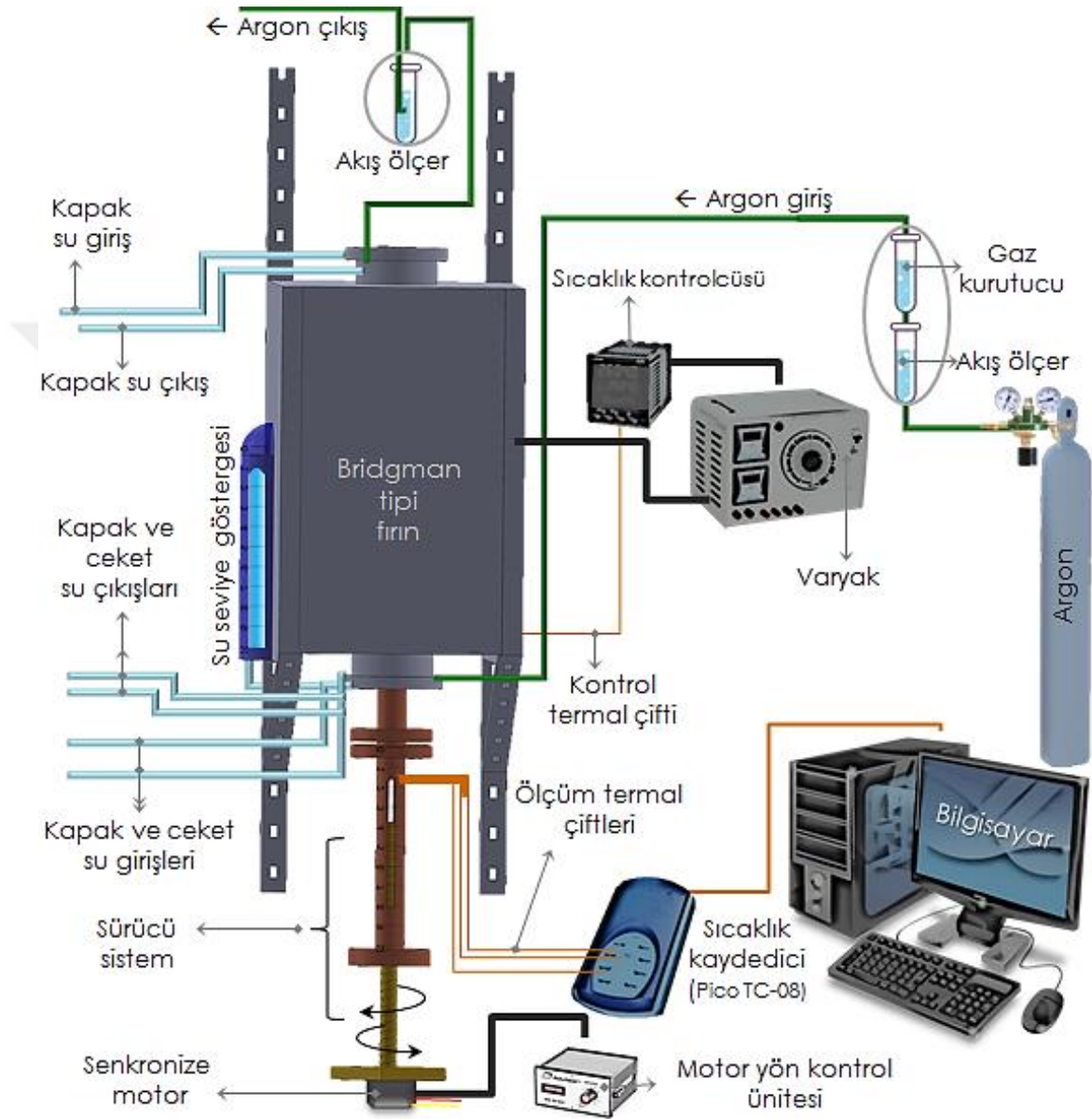
Motor hızı (devir/dakika)	Motor hızı ($\mu\text{m/s}$)
1	8.30
2	16.62
5	41.03
10	83.10
20	167.50

Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırını ana gövde, numune yerleştirilmiş olan soğutucu ve sürücü sistemin fotoğrafı Şekil 3.15'te yer almaktadır.



Şekil 3.15. a) Doğrusal katılaştırma fırını ana gövdesi b) soğutucu ve sürücü sistemlerin dış görünüşü.

Mikroyapılarını incelemek için alaşımların farklı hızlarda üretiminin yapıldığı ve sıvı alaşımın ısısal iletkenlik değerlerini belirlemede kullanılan, doğrusal katılaştırma ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.16'da yer almaktadır.



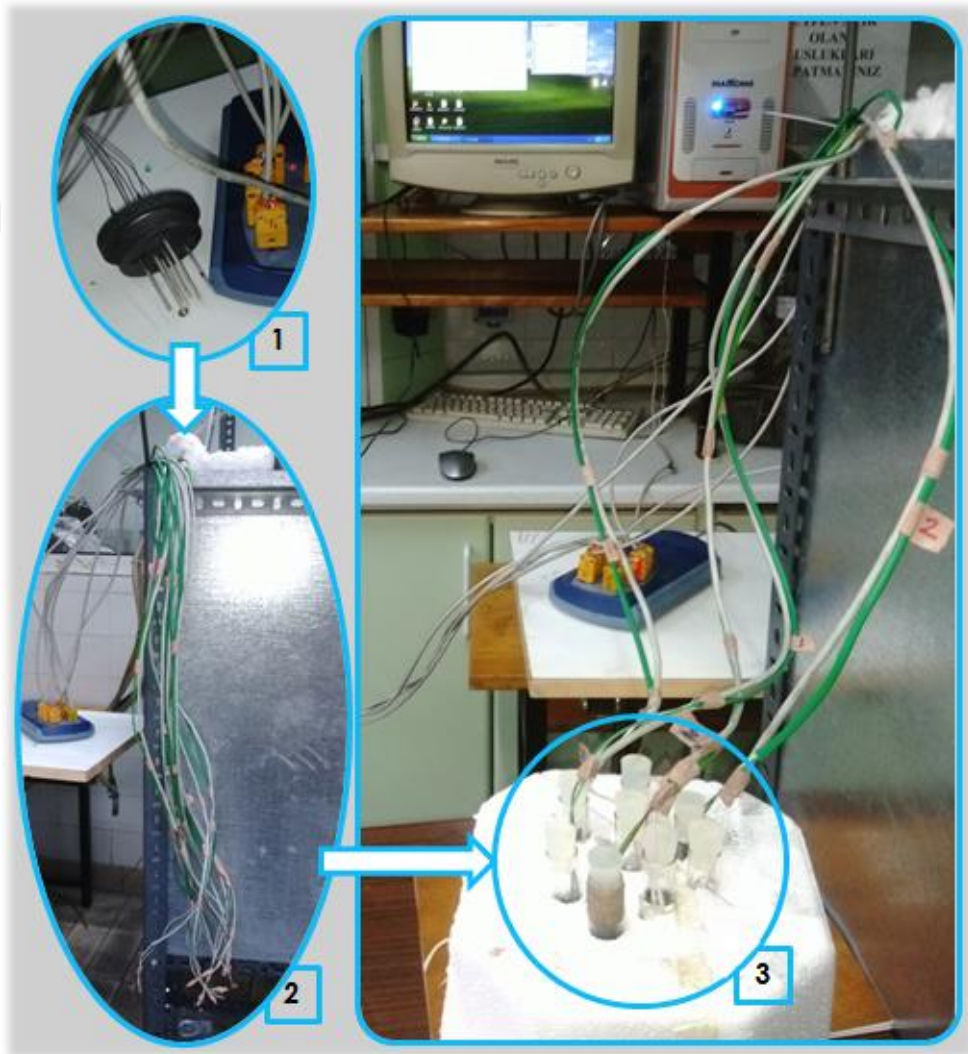
Şekil 3.16. Doğrusal katılaştırma ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

3.2. Termal Çiftlerin Kullanımı ve Kalibrasyonu

Termal çiftler endüstride fırınların, ısıtılıp soğutulan ve eritilen maddelerin sıcaklıklarının ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan alet, sistem ve fırınlarda kullanılır. En yaygın kullanılanları Chromel-Alumel, Platin-Platin/Rodyum termal

çiftlerdir. Yüksek sıcaklıklarda (>1000 °C) ve uzun sürelerde (>30 gün) Platin-Platin/rodyum R veya S tipi termal çiftleri, düşük sıcaklıklarda (<1000 °C) ise Chromel-Alumel K-tipi termal çiftleri daha yaygın olarak kullanılır [140].

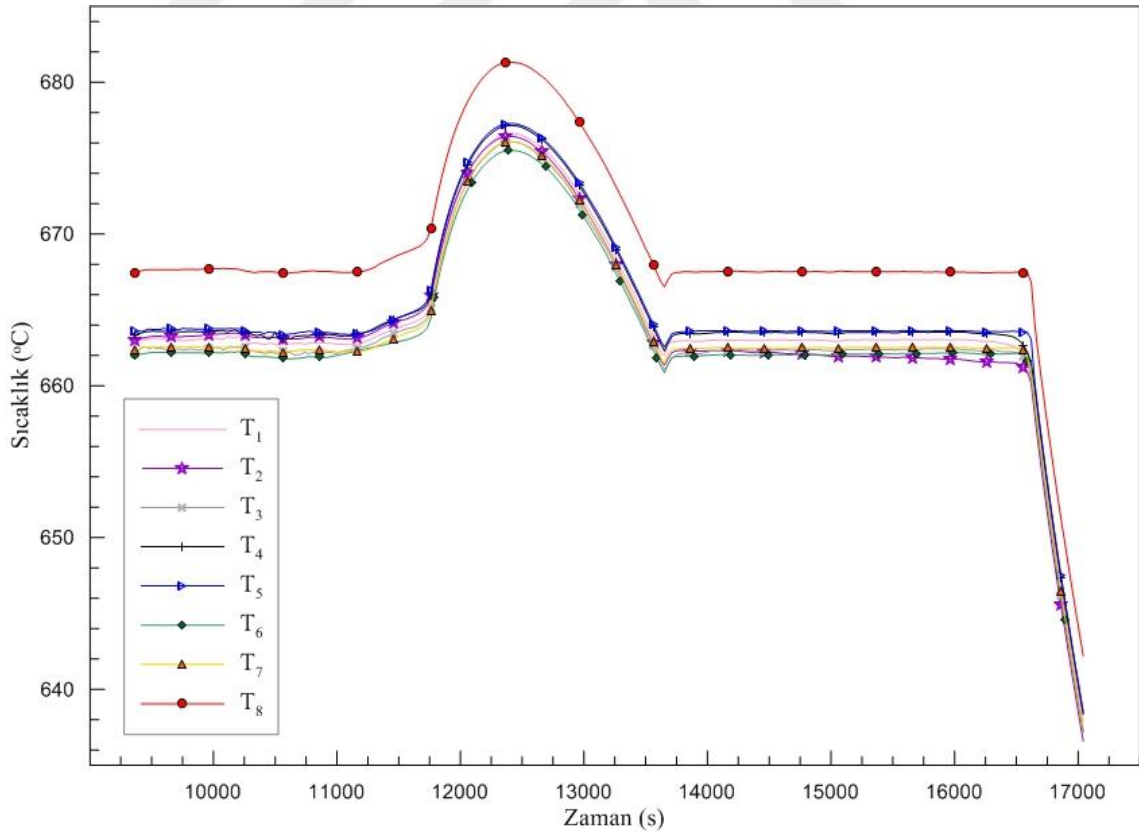
Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü alaşım deneylerinde, 0.25 mm, 0.5 mm ve 0.75 mm çapında K-tipi termal çiftler kullanılmıştır. Termal çiftler ile ölçüm yapılırken termal çiftlerin kalibre edilmesi gerekmektedir. Termal çiftler genellikle erime/katılaşma sıcaklıkları iyi tanımlanmış bir maddeye göre kalibre edilirler. Deney sistemlerinde kullanılacak olan termal çiftler ile ilk önce erime noktası bilinen bir maddenin erime sıcaklığı ölçülür. Eğer termal çiftler vasıtasıyla ölçülen erime sıcaklığı değeri ile önceden bilinen sıcaklık değeri arasındaki fark hata sınırları içinde ise termal çiftler yeni sıcaklık ölçümlerinde kullanılabilirler.



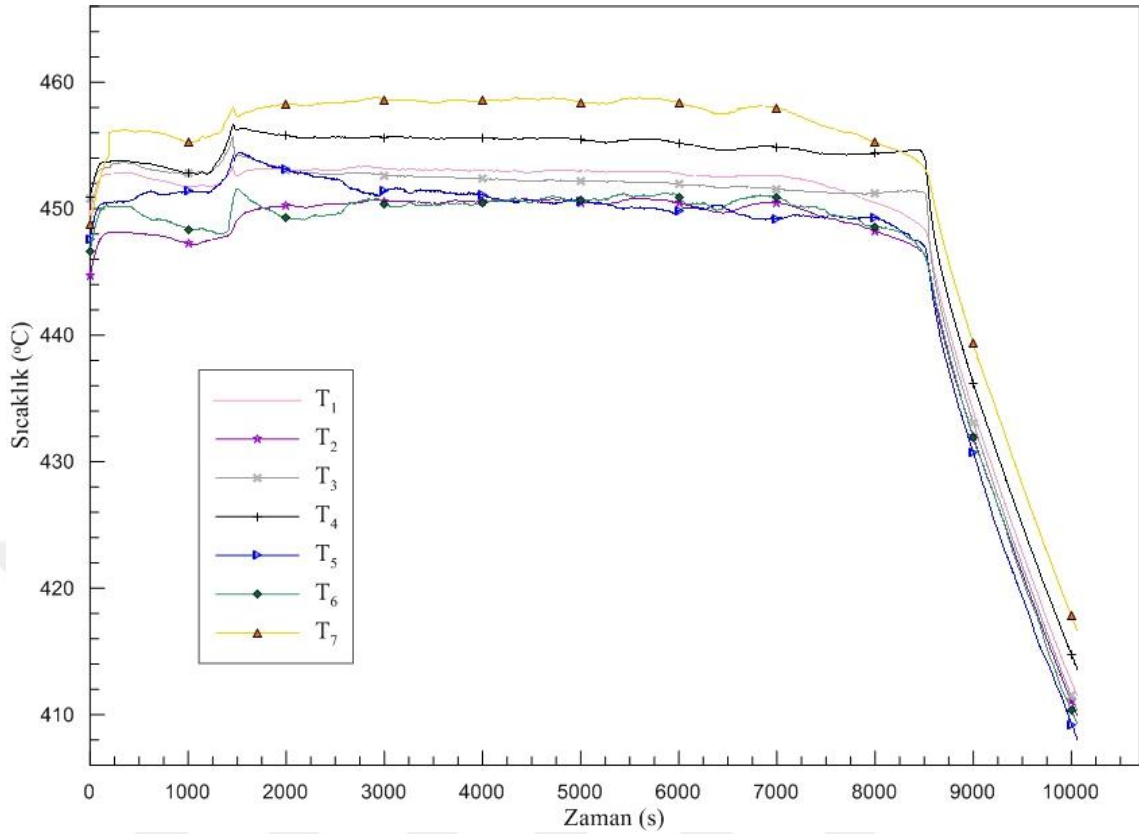
Şekil 3.17. Termal çift kalibrasyon ölçüm sistemi ve deney aşamalarının fotoğrafı.

Şekil 3.17’de fotografik gösterimi yer alan kalibrasyon işlemi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, termal çiftlerin uç kısmı ince alümina tüpler içerisine yerleştirilerek sıcak bölgede bulunan numune içerisine daldırılmıştır. İkinci aşamada, termal çiftlerin diğer uçları birleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise birleştirilen termal çiftlerin uçları, buz-su karışımı içerisine yerleştirilmiş olan ince cam tüplere konulmuştur. Buz-su karışımı sıcaklığının, termal çiftlere iletimini artırmak için cam tüplerin içerisine metil alkol konulmuştur. Alkol içerisinde kalan kısımlar yalıtılmış ve yalıtımlı kabloların soket bağlantılı diğer uçları ise bilgisayar bağlantılı sıcaklık kaydedicisine bağlanmıştır.

Çalışmalarımızda 8 adet termal çift kullanılarak saf Al ile yapılan, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.18’de ve 7 adet termal çift kullanılarak Al-Mg ikili alaşım ile yapılan kalibrasyon eğrisi ise Şekil 3.19’da görülmektedir.



Şekil 3.18. Saf Al ile gerçekleştirilen termal çift kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.19. Al-Mg alaşımı ile gerçekleştirilen termal çift kalibrasyon eğrisi.

3.3. Alaşımların Belirlenmesi

Kısa ve orta vadede, yüksek sıcaklıkta ısıl enerji depolama ve atık ısı geri kazanımı yöntemleri enerji verimliliğini artırmak için önemli bir yere sahiptir. Bu tür çözümleri uygulamak çok önemlidir ve mevcut enerji santrallerinde bile, yüksek sıcaklıkta ısı enerjisi depolama kullanabilir [5]. Isı enerjisi depolama sistemleri de ısıl enerji donanımlarının etkin kullanımını artırma potansiyeline sahiptir. Böylece, enerjideki arz ve talep arasındaki uyumsuzluğun düzeltilmesini sağlamaktadır. Gizli ısı depolama yöntemi, diğer ısı depolama yöntemlerine göre üstün ve istenilen özelliklere sahiptir. Çünkü genellikle ısı depolama kapasiteleri yüksek ve ısı depolama malzemesinin faz değiştirme sıcaklığı, sabit sıcaklıkta ısı depolamak için uygundur.

Isı enerjisi depolamak amacıyla, birçok faz değişim malzemesi kullanılmaktadır. Metal ve metal alaşım faz değişim malzemeleri, günümüze kadar çok yaygın olarak kullanılmamıştır. Metaller, yüksek ısıl iletkenlikleri ve yüksek sıcaklıktaki fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle, çalışmalarda ilgi uyandırmaya başlamışlardır. Metaller

ve metal alaşımları geniş bir yelpazede erime sıcaklıklarına sahiptir ve organiklere kıyasla çok daha keskin erime geçişi sergilerler. Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan en umut verici metallere arasında inko, Magnezyum, Alüminyum ve Alüminyum alaşımları bulunur [19]. Ayrıca bu deneysel çalışma kapsamında Alüminyum alaşımlarını tercih etmemizde elbette mevcut laboratuvar altyapısının uygunluğu ve önceki deneyimler de etkin olmuştur.

Al, Mg ve Si elementlerinin fiziksel özellikleri Tablo 3.4'te görölmektedir. Alaşımlar, alaşımı meydana getiren her bir elementten farklı özellik gösterebilirler.

Tablo 3.4. Saf Al, Mg ve Si elementlerinin bazı fiziksel özellikleri [141].

Fiziksel Özellikler	Al	Mg	Si
Erime Noktası (°C)	660.32	649	1412
Kaynama Noktası (°C)	2520	1090	3270
Yoğunluk (g/cm ³)	2.70	1.74	2.34
Isıl iletkenlik 0-100 °C (W/mK)	238	155.50	138.5
Ortalama öz ısı 0-100 °C (J/kgK)	917	1038	729
Direnç @20 °C (μΩcm)	2.67	4.20	10 ³ -10 ⁶
Genleşme katsayısı 0-100°C (1/10 ⁶ K)	23.50	26	7.6

Bu çalışmada, mikroyapı, ısıl iletkenlik ve katı sıvı arayüzey enerjilerinin incelenmesi amacıyla Al-Mg ve Al-Si-Mg alaşımları çalışılmıştır. Al-Mg ve Al-Si-Mg ötektik alaşımları sanayide ve ısıl enerjisi depolamada yaygın olarak kullanılan faz değişim malzemeleridir [19]. Alaşımlar faz diyagramlarından yararlanılarak hazırlanmıştır. Al-Mg ikili alaşımın faz diyagramı Şekil 3.20'de, Al-Si-Mg üçlü alaşımının faz diyagramı ise Şekil 3.21'de görölmektedir.

3.4. Isıl iletkenlik ve Ara Yüzey Enerjisi Deneyleri

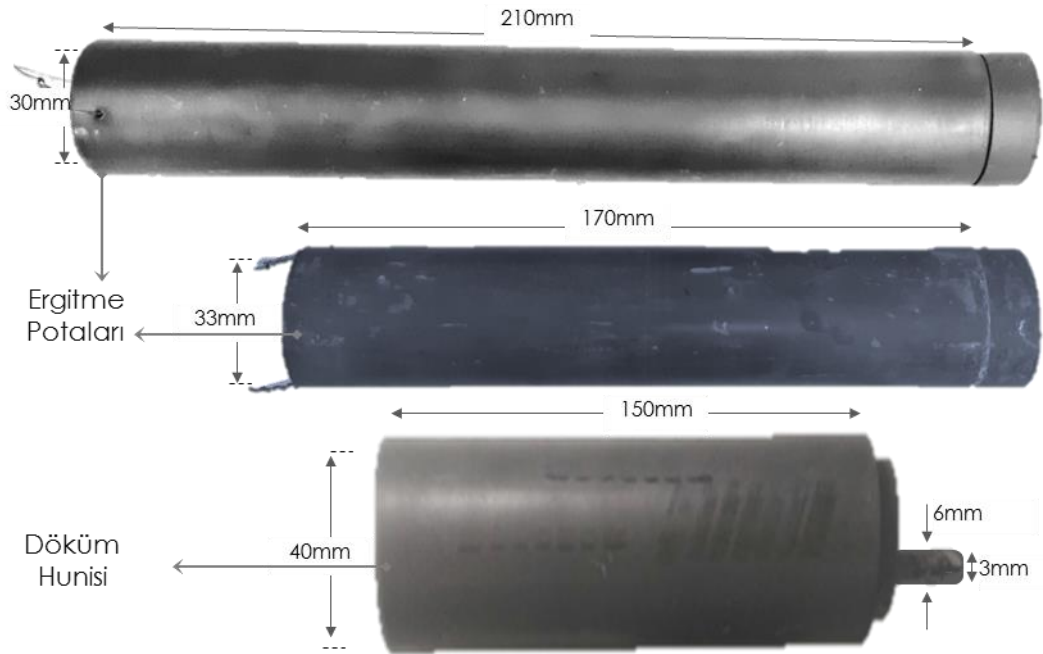
Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımların ısıl iletkenlik ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin incelenmesi için radyal ısı akışı fırını ölçüm düzeneği kullanılmıştır. Numune kalıpları ve potaları grafit malzemeden laboratuvarımız bünyesinde bulunan torna atölyesinde (Şekil 3.22) üretilmiştir.



Şekil 3.22. Laboratuvarımız bünyesinde bulunan torna atölyesinin görüntüleri a) Büyük torna, b) Küçük torna c) Eğimli matkap (solda), düşey sütunlu matkap (sağda).

Hazırlanacak olan alaşım için Şekil 3.23’de görüntüleri verilen, iç çapları 30 mm ve 33 mm boyları sırasıyla 210 mm ve 170 mm olan iki farklı ergitme potası kullanılmıştır. Döküm hunisi için iç çapı 40 mm ve uzunluğu 150 mm grafit silindir kullanılmıştır. Döküm hunisinde eriyik haline gelen alaşımın numune kalıbına akması için tasarlanmış 6 mm’lik boşaltma sistemi de bulunmaktadır. Boşaltım kısmına 50 mm uzunluğunda 6 mm çapındaki grafit çubuğun içerisi 3 mm’lik matkapla delinmiş ve bu grafit içerisine 40 mm uzunluğunda 3 mm çapında alümina boru tutturulmuştur. Döküm hunisi ile

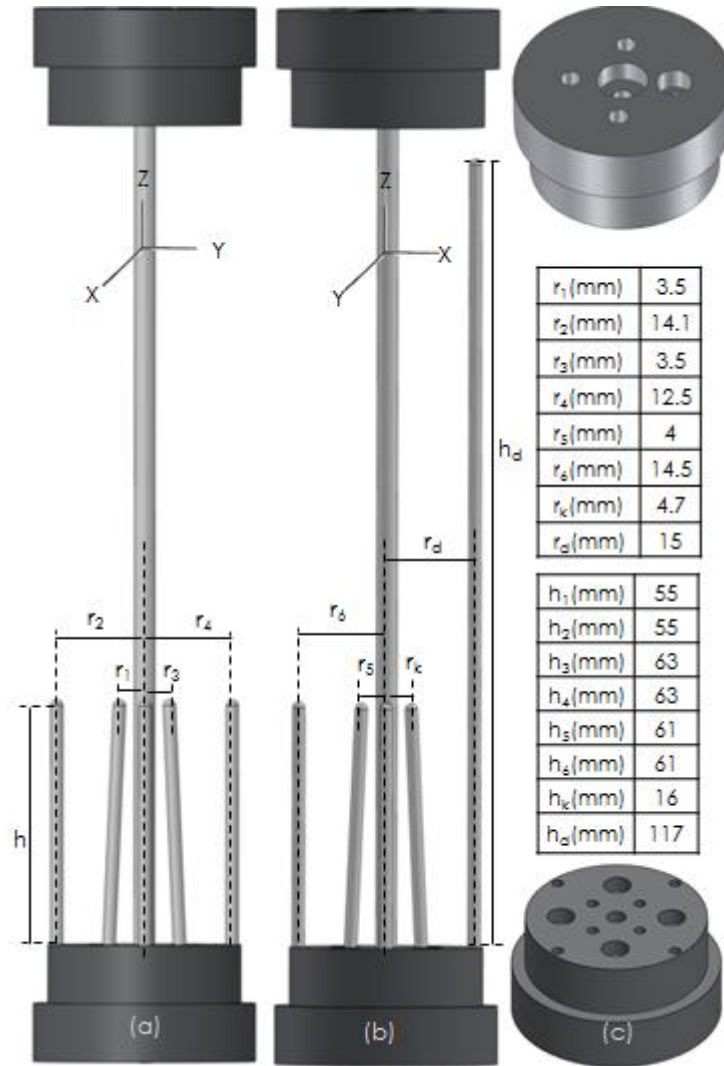
numune kalıbının ara kısmına alaşımın taşmaması için iç çapı 38 mm, yüksekliği 30 mm olan grafit bilezik konumlandırılmıştır.



Şekil 3.23. Deneysel olarak kullanılan ergitme potaları ve döküm hunisinin görüntüleri.

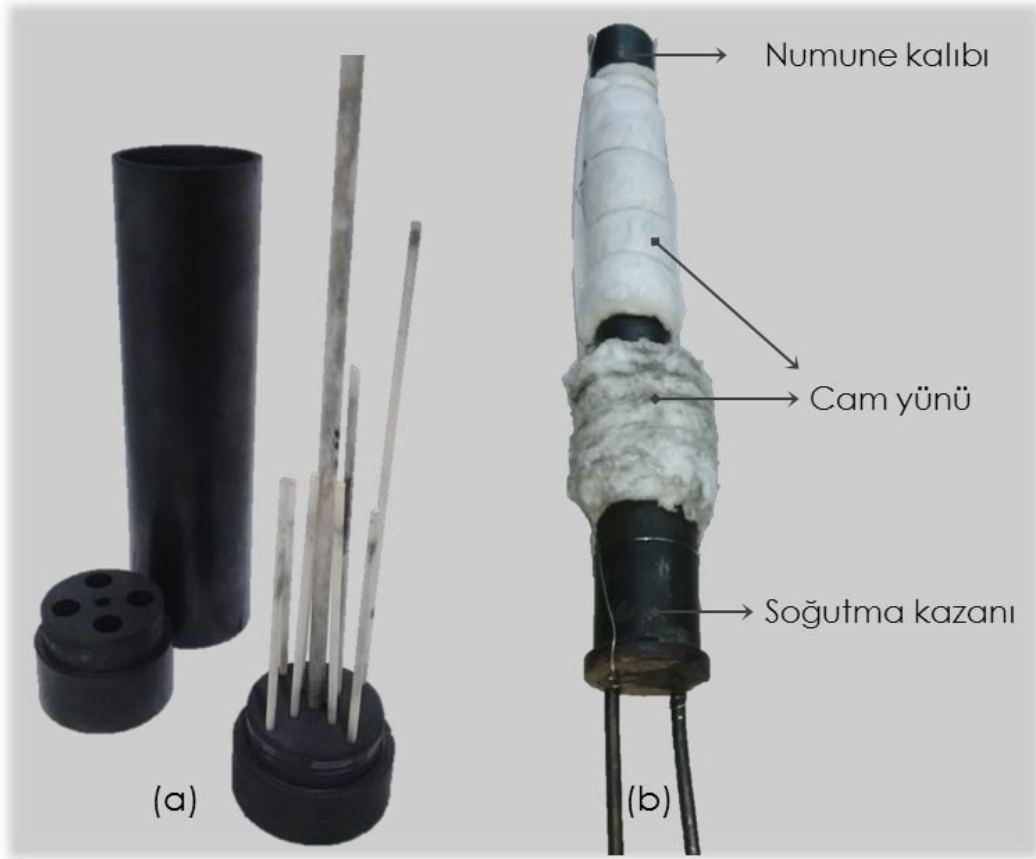
Şekil 3.24'te ayrıntılı çizimi verilen numune kalıbı, boyu 170 mm ve çapı 38 mm'lik silindirin içerisi 33 mm'lik matkap ucu ile iki tarafı açık olacak şekilde delinmiş ve bu silindirin uçlarına sıkıca girecek şekilde işlenmiş 38 mm çapında grafitten yapılmış alt ve üst kapaklardan oluşmuştur. Alt ve üst kapağın üzerine içinden merkezi ısıtıcı teli geçireceğimiz iki ucu açık alümina tüp için merkezi delikler açılmıştır. Alt kapağa, ısı iletkenlik ve arayüzey enerjisinin incelenmesi için kullanılacak olan ölçüm termal çiftlerinin gireceği, merkeze yakın olanlar eğimli olacak şekilde, üç adet eğimli üç adet düşey olmak üzere 6 adet 2.1 mm çapında delik açılmıştır. Numune boyunca sıcaklık dağılımını ölçebileceğimiz bir adet düşey ve bir adette kontrol termal çifti için olmak üzere 2 adet daha delik açılmıştır. Alt kapak üzerinde termal çiftler için kullanılan toplam 8 adet delik açılmıştır. Bu deliklere termal çiftlerin yerleştirilmesi amacıyla kullanılan, numune içerisinde kalacak kısımları oksijen kaynağı ile kapatılmış alümina tüpler sıkıca geçirilmiştir. Sıkıca geçirilen kısımları sızıntı olmaması için yüksek sıcaklığa (1500 °C) dayanıklı Natrium Silikat bazlı sızdırmazlık macunu (sealant) ile sıvanmıştır. Alümina tüplerin açık olan tarafları, metal eriyik ve kirlilik girmemesi için,

döküm işleminden sonra açılmak üzere, cam pamuğu ile kapatılmıştır. Üst kapak 3.5 mm'lik matkap uçlarıyla simetrik olarak delinmiş 4 adet eriyik akıtma ve hava çıkış deliklerinden oluşmaktadır. Üst kapaktaki 1 adet delik 6.5 mm çapında matkap ucuyla döküm hunisinin akıtma ucu girecek şekilde 5 mm derinliğinde genişletilmiştir.



Şekil 3.24. a) Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneylerinde kullanılan örnek bir numune kalıbının çizimi ve termal çiftlerin konumları b) z-ekseni etrafında 90° döndürülmüş görünümü c) alt, üst kapakların çizimi ve ölçüler.

Hazırlanan numune kalıbı ergitme fırınına yerleştirilmek üzere, en alt kısımda bulunan soğutma kazanı temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Kalıbın üst kısmına eriyik taşmasını engelleyecek olan bilezik ve döküm hunisi yerleştirilerek, gerekli bölgeler cam yünü ile sarılarak döküme hazır hale getirilmiştir (Şekil3.25).



Şekil 3.25. a) Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneylerinde kullanılan numune kalıbından, b) döküm için hazırlanmış halinden, örnek görüntüler.

Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımları için, %99.99 saflıkta Al, %99.98 saflıkta Si ve %99.98 saflıkta Mg, kullanılmıştır. 5-15mm'lik parçalar halinde olan Al, direk olarak kullanılmış, külçe şeklinde olan Al ise ergitme potasına sığacak şekilde kesilerek hazırlanmıştır. Yine külçe şeklinde olan Magnezyum, ergitme potasına sığacak şekilde kesilerek hazırlanmış, talaş şeklinde olan Mg parçaları ise preslenerek pellet haline getirilerek kullanılmıştır. 6 mm boyutunda ve daha küçük Si parçaları da direk olarak kullanılmıştır. Alaşım için kullanılan metallerin fotoğrafı Şekil 3.26'da görülmektedir.



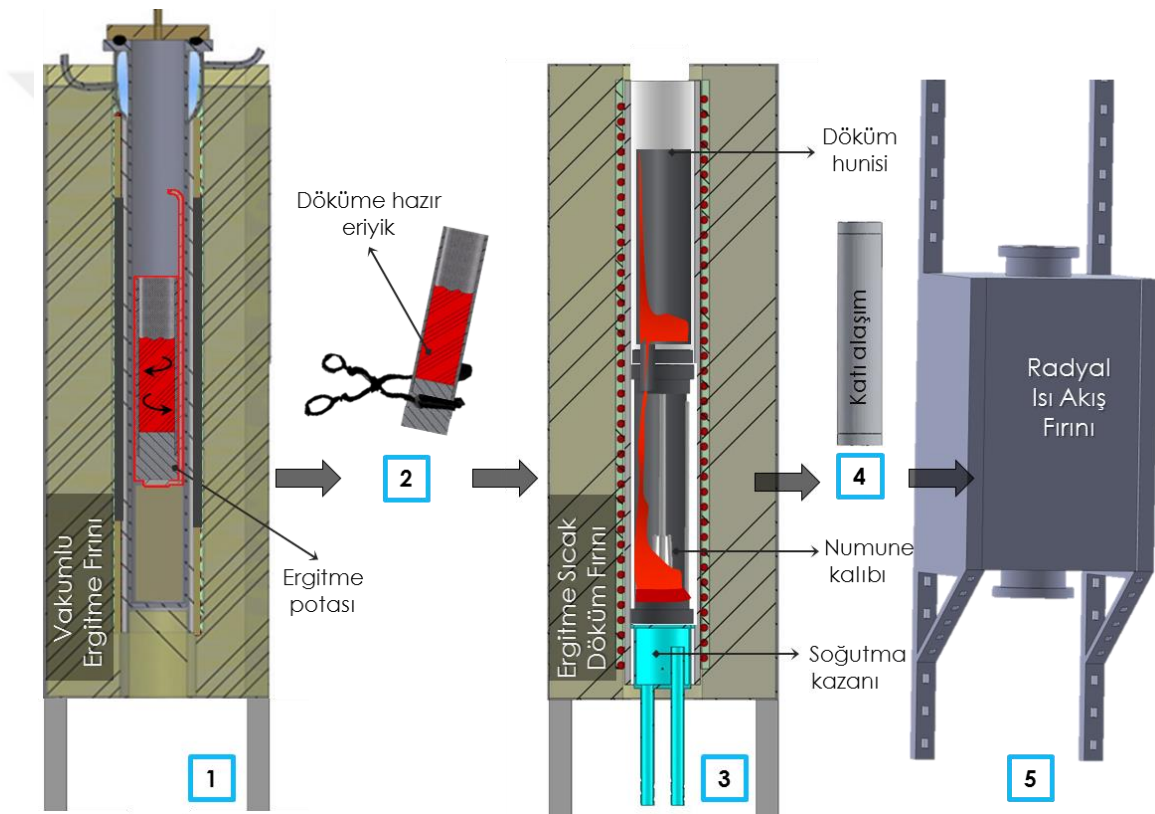
Şekil 3.26. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan metallerin görüntüleri.

Alaşımlardaki Al, Si ve Mg oranları faz diyagramları yardımıyla belirlenerek, deneylerde kullanılacak olan numune kalıpları ve potalarının boyutları göz önünde bulundurulmuş, buna göre hesaplamalar yapılmış ve hassas terazi yardımıyla alaşımı oluşturacak malzemeler tartılmıştır. Tartım işlemi gerçekleştirilen Mg metali, alüminyum folyolara sarılarak sıvı Al içine indirilerek hava ile teması engellenmiştir.

Bu işlemlerden sonra Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımların döküm işlemine geçilmiştir. Şekil 3.27’de şematik çizimi verilen döküm işlemi, beş temel aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, ergitme hunisi içerisine önce Al metali konulmuş, kapak suyu açılıp önceden ısıtılarak vakuma alınan vakumlu ergitme fırını içerisine yerleştirilmiştir. Al eridiğinde, ikili alaşım için alüminyum folyoya sarılı Mg eklenerek eriyik içerisine daldırılmış, fırın tekrar vakuma alınmıştır. Üçlü alaşım için ise Mg eklenmeden önce Si de eklenmiş daha sonra alüminyum folyoya sarılı Mg eklenerek eriyik içerisine daldırılmıştır. Birkaç defa karıştırma işlemi yapılarak homojen alaşım eriyiği hazırlanmıştır.

İkinci aşamada, ergitme hunisi vakumlu ergitme fırınından çıkarılarak, sıcak döküm fırını içerisine yerleştirilmiş önceden ısıtılıp hazır hale getirilmiş olan, ısıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi ölçümleri için hazırlanan numune kalıbına döküm gerçekleştirilmiştir.

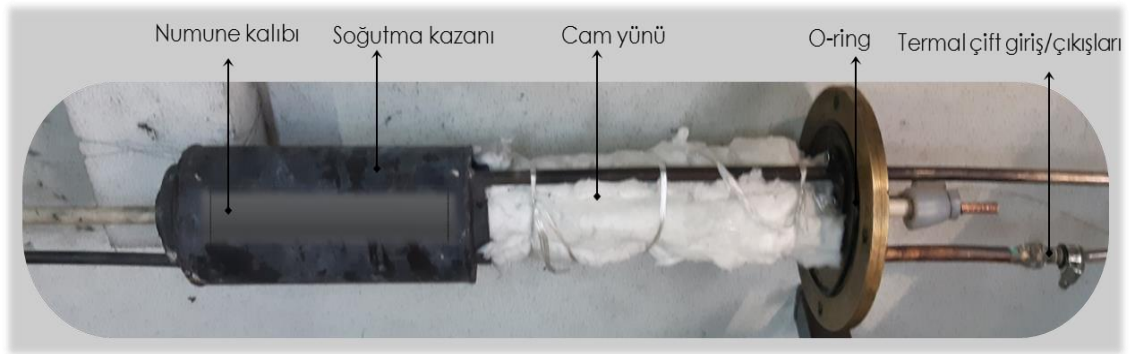
Üçüncü aşamada, döküm hunisi çıkarıldıktan sonra numune kalıbının tam olarak dolması ve içerisinde hava boşluğu kalmaması için bir ucu kapatılmış alümina çubuk ile numune kalıbının üst deliklerinden alaşım kontrol edilmiştir. Kalıpların tam dolduğundan emin olunduktan sonra, alt ısıtıcı varyak kapatılarak, soğutma suyu açılmış ve numune potası içindeki alaşım aşağıdan yukarıya doğru katılaştırılmıştır. Kalıp içerisindeki sıvı alaşımın üst kısmının da katılaşp katılaşmadığı kontrol edilmiştir. Böylece üst kısmın da tamamen katılaşmasından sonra üst ısıtıcının varyağı da kapatılarak sistem kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.27. Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi deneyleri için kullanılacak alaşımların dökümünde işlem basamaklarının şematik çizimi.

Dördüncü aşamada, katılaşp soğuyan alaşım ergitme sıcak döküm fırınından çıkarılmış, radyal ısı akışı fırınına yerleştirilmek üzere hazırlık aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada, 0.5 mm çaplı, K tipi yalıtımlı termal çiftler önceden hazırlanan alümina tüplere, alümina tüplerin açık kısımlarına yerleştirilen cam yünleri çıkarılarak yerleştirilmiştir. Termal çiftler kullanılmadan önce sağlamlaştırılmış ve ohmmetre yardımıyla kontrolleri yapılmıştır. Daha sonra termal çiftlerin kalibrasyonları yapılarak deneyde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Termal çiftler deney sistemine yerleştirilmeden önce

sabitlenmişlerdir. Böylece termal çiftlerin kayarak aşağı düşmesi ve aralarındaki mesafenin deney esnasında değişmesi ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Radyal ısı akışı fırınına yerleştirilmek üzere hazır hale getirilen numunenin görüntüsü Şekil 3.28’de verilmiştir.



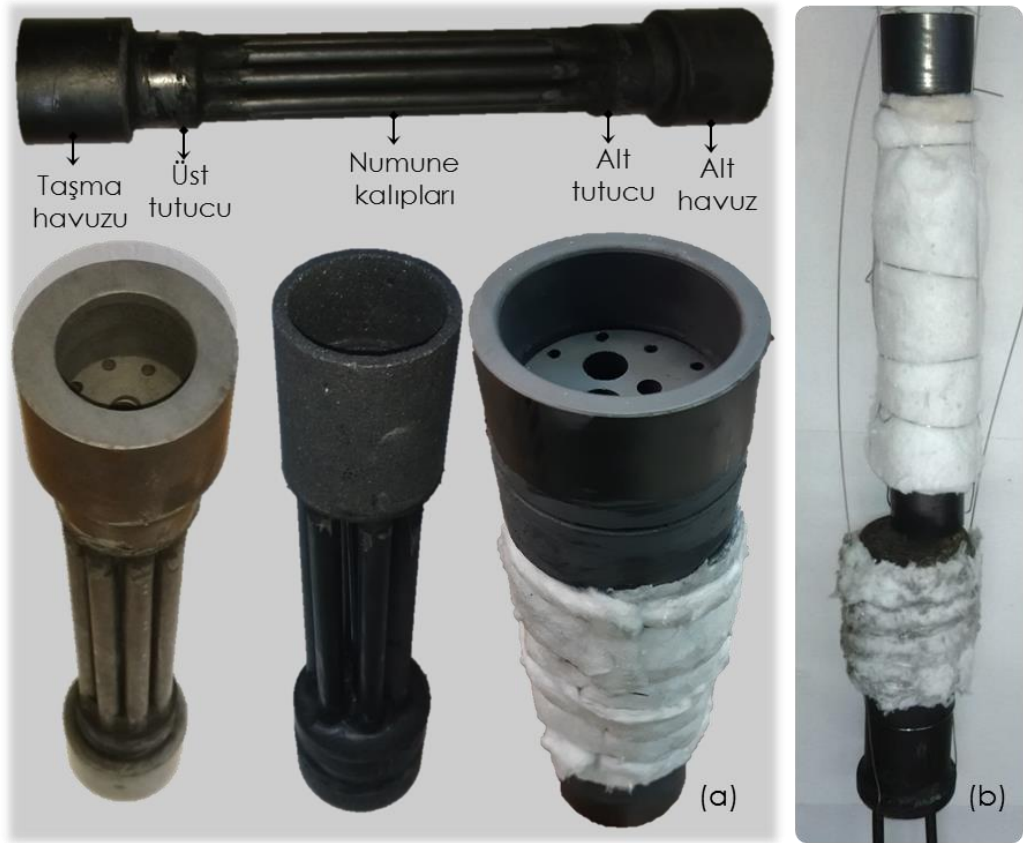
Şekil 3.28. Radyal ısı akışı için hazırlanan örnek bir numunenin görüntüsü.

Beşinci ve son aşamada numune, radyal ısı akışı fırınına yerleştirilmiş, termal çift bağlantıları yapılmış ve merkezi ısıtıcı element monte edilmiştir. Şekil 3.6’da şematik çizimi verilen radyal ısı akışı fırınıyla kurulan ölçüm sistemi çalıştırılarak ısıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi incelemelerinde kullanılacak veriler bilgisayar ortamında kayıt altına alınmıştır.

3.5. Kontrollü Doğrusal Katılaştırma Deneyleri

Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımların mikroyapı ve sıcaklık gradyenti hesaplamaları için Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma deney düzeneği kullanılmıştır. Ergitme potası ve döküm hunisinin üretim aşamaları bir önceki kesimde anlatıldığı gibi aynı işlemler uygulanmıştır. Ancak doğrusal katılaştırma deney düzeneği için numune kalıpları farklı şekilde üretilmiştir.

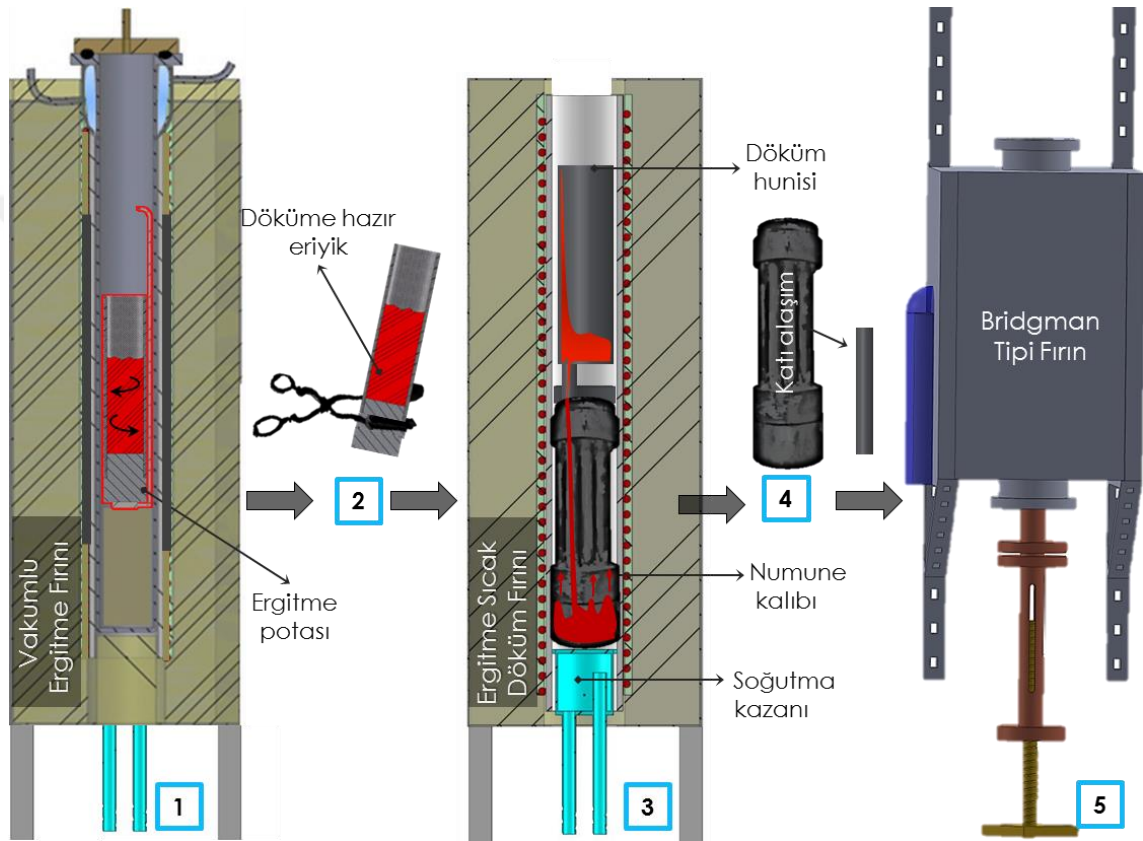
Alaşımlar için, iki farklı ölçüde kalıplar kullanılmıştır. Birincisi, boyları 170 mm dış çapı 12.6 mm ve iç çapı 9.5 mm olan grafit kalıplar, ikincisi ise boyları 160 mm dış çapı 10 mm ve iç çapı 8 mm olan grafit kalıplardır. Kalıplar torna tezgâhında üretilirken kırılmaması için Şekil 3.29’da teknik çizimi verilen pirinç gövdeden imal edilen tutucu içerisine yerleştirilerek işlenmiştir.



Şekil 3.30. a) Doğrusal katılaştırma deneylerinde kullanılan numune kalıbından, b) döküm için hazırlanmış halinden, örnek görüntüler.

Numune potaları hazırlandıktan sonra, döküm işlemi için hazır hale getirilmiş, ertitme sıcak döküm fırınına yerleştirilmiştir. Bir önceki kesimdeki işlem aşamaları takip edilerek vakumlu ertitme fırınında hazırlanan eriyik, ertitme döküm fırınındaki numune kalıbına boşaltılmıştır. Numune kalıplarının alt kısımdan yukarıya doğru dolarak içerisinde boşluk kalmaması ve döküm hatalarından arınmış olması sağlanmıştır. ertitme sıcak döküm fırınında numune kalıplarının dolum işlemi ve kalıpların şematik çizimi Şekil 3.31’de verilmiştir.

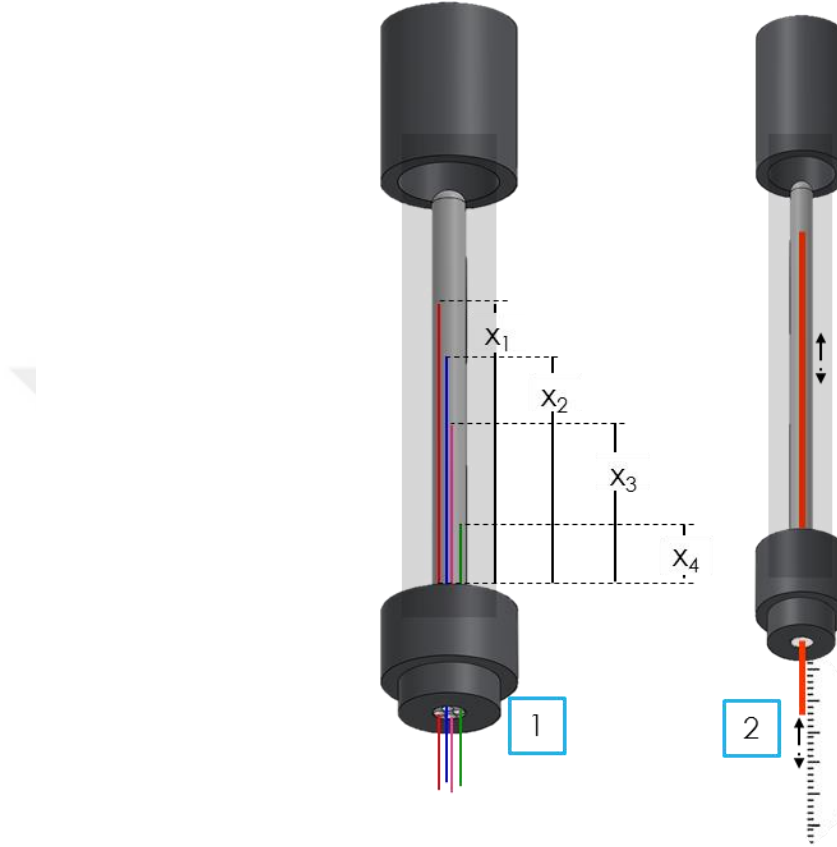
Şekil 3.32’de işlem basamakları şematik olarak gösterilmiş olan deneyin üçüncü aşamasında kalıpların tam dolduğundan emin olunduktan sonra, alt ısıtıcı varyak kapatılarak, soğutma suyu açılmış ve numune potası içindeki alaşım aşağıdan yukarıya doğru katılaştırılmıştır. Kalıp içerisindeki sıvı alaşımın üst kısmının katılaşp katılaşmadığı kontrol edilmiştir. Böylece üst kısmın da tamamen katılaşmasından sonra üst ısıtıcının varyağı da kapatılarak sistem kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.32. Doğrusal katılaştırma deneyleri için kullanılacak alaşımların dökümünde işlem basamaklarının şematik çizimi.

Dördüncü aşamada, Sıcak döküm fırınından çıkarılan katılaşmış alaşım, kalıpların tutucudan dikkatli bir şekilde ayrılması ve termal çiftlerin yerleştirilmesi işleminden sonra, Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirilmek üzere hazır hale getirilmiştir. Termal çiftler numune kalıplarına yerleştirilirken iki farklı tür yerleştirme işlemi yapılmıştır (Şekil 3.33). Birincisi, dört delikli alümina tüpler içerisine 0.25 mm çaplı K-tipi termal çiftler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dört termal çift arasında belirli düşey uzaklıklar ayarlanarak sabitlenmiştir. İkincisinde ise 0.5 mm çaplı tek termal çift ve 1 mm çaplı tek delikli alümina tüp kullanılmıştır. Bu termal çift

sabitlenmemiş, deney esnasında aşağı yönlü çekilerek konumlar arasındaki sıcaklık gradyenti hesaplanmaktadır.



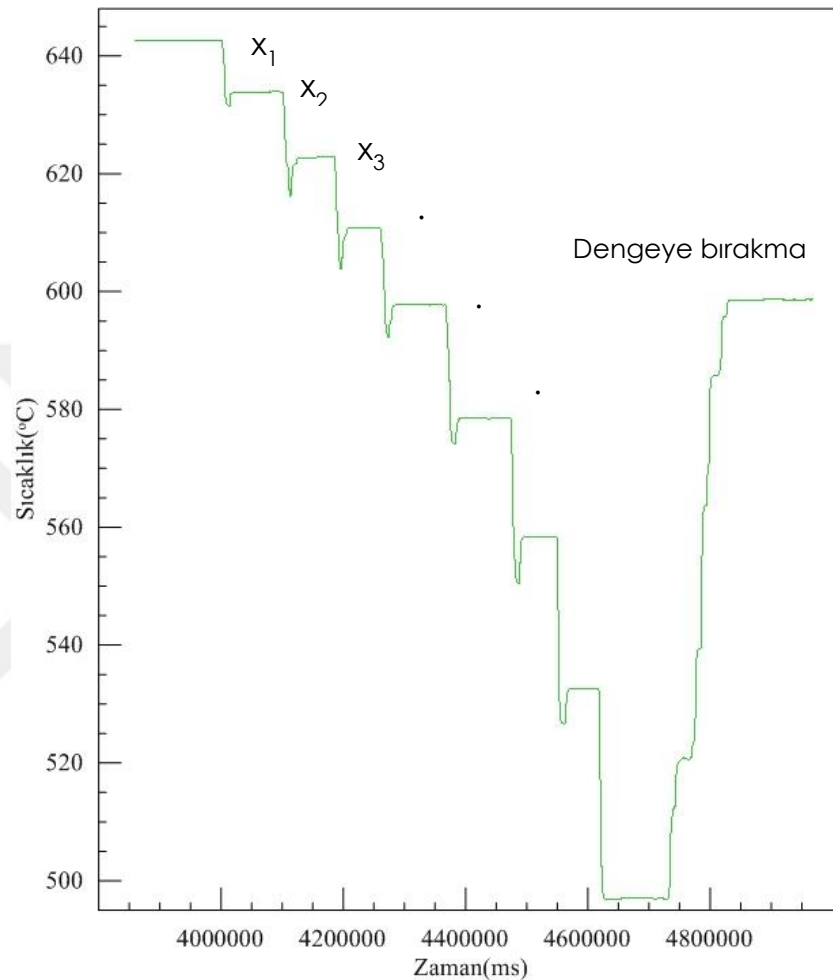
Şekil 3.33. Doğrusal katılaştırma deneylerinde termal çiftlerin yerleşiminin şematik gösterimi.

Beşinci ve son aşamada fırın içerisine numune yerleştirilmiş, Şekil 3.16'da şematik çizimi gösterilen doğrusal katılaştırma deney düzeneği çalıştırılarak, hem doğrusal katılaştırma işlemi gerçekleştirilmiş hem de deney sırasında alınan veriler bilgisayar ortamına kaydedilerek saklanmıştır. Termal çiftlerden dördüncüsü alta en yakın olan, genellikle sıcaklık gradyenti hesaplamalarında kullanılmamış, bu termal çift alt kısma çok yakın olduğu için numunenin eriyip erimeğini kontrol etmek amaçlı kullanılmıştır.

$$G_{12} = \frac{\Delta T_{12}}{\Delta x_{12}} = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1}, G_{23} = \frac{\Delta T_{23}}{\Delta x_{23}} = \frac{T_3 - T_2}{x_3 - x_2}, G_{13} = \frac{\Delta T_{13}}{\Delta x_{13}} = \frac{T_3 - T_1}{x_3 - x_1} \quad (3.1)$$

Her ölçüm için G_{12} , G_{23} ve G_{13} olarak adlandırılan üç farklı sıcaklık gradyenti, termal çiftler arası sıcaklık farkının termal çiftler arası mesafeye bölünmesiyle elde

edilmektedir. Tek termal çift kullanılarak yapılan deneylerde de benzer şekilde sıcaklık gradyanları elde edilmiştir. Şekil 3.34'de tek termal çift ile yapılan bir deneyde, belirli konumlarda kayıt altına alınan sıcaklığın zamanla değişimi grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.34. Belirlenen konumlarda sıcaklığın zamanla değişimi grafiği.

3.6. Metalografik İşlemler

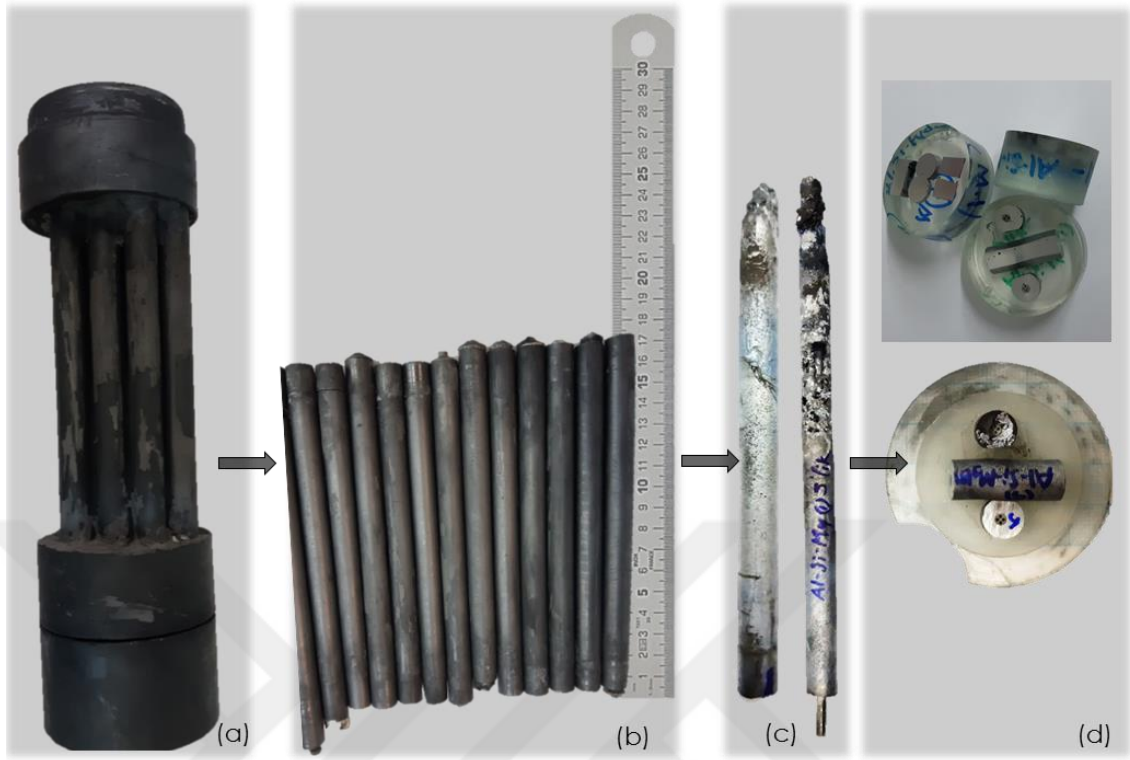
Isıl iletkenlik, arayüzey enerjisi ve doğrusal katılaştırma deneyleri yapılan numuneler fırınlardan çıkarılarak metalografik işlemlerden geçirilir. Isıl iletkenlik, arayüzey enerjisi ve doğrusal katılaştırma deneylerinde elde edilen numunelerin metalografik işlemleri kalıplanması, zımparalanması, mekanik olarak parlatılması, kimyasal olarak dağlanması işlemlerinden oluşmaktadır. Numunenin metalografik işlemlerinden sonra hesaplama ve görüntü alma aşamasına geçilmektedir.

Fırınlardan çıkarılan numuneler, ilk önce grafit kalıplardan dikkatlice ayrılmış ve kesim işlemi için işaretlemeler yapılmıştır. Alaşımlar, arayüzey oluklarının ölçülmesi, termal çift konumlarının tekrar ölçülmesi ve mikroyapı incelemeleri için hem boyuna hem de enine kesilerek gerekliliğe göre parçalara ayrılmıştır. Kesme işlemleri numune yapısını bozmayacak en uygun yöntemle, Struers marka minitom model kesme cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.35). Şekil 3.36'da doğrusal katılaştırma deneylerinde kullanılarak incelenen numunelerden, Şekil 3.37'de ısı iletkenlik ve arayüzey deneylerinde kullanılarak incelenen numunelerden görüntüler yer almaktadır.

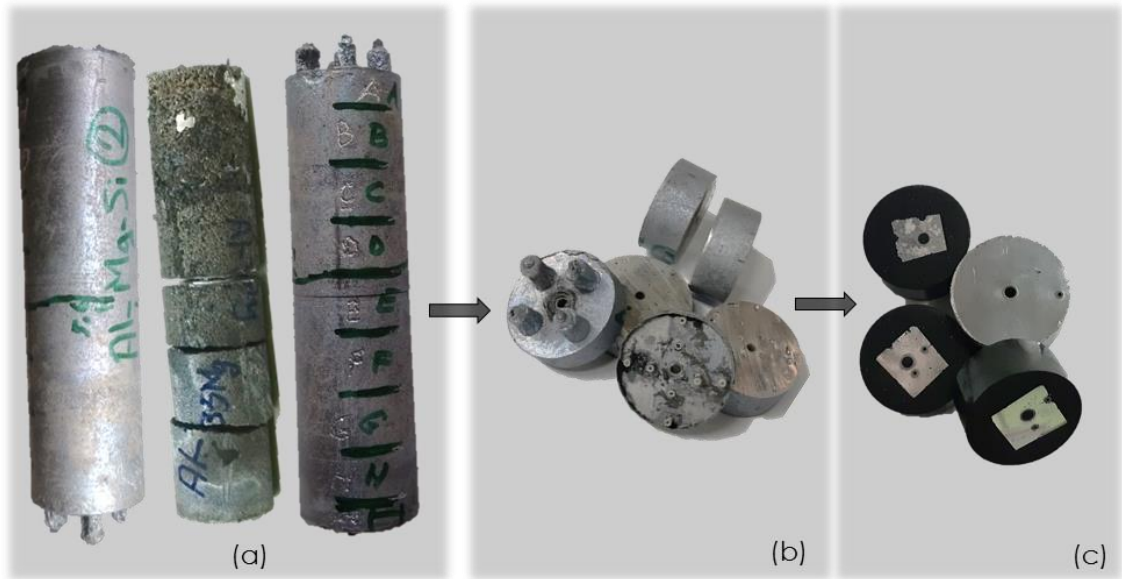
Katı-sıvı ara yüzeyi belirlenen numunelerden, doğrusal katılaştırmada, ani soğutulmuş noktası açıkça görülecek şekilde boyuna ve enine kesitleri parlatılacak yüzeyleri alta gelecek şekilde kalıplara yapıştırılmıştır. Dengeye bırakılıp oluk şekilleri elde edilen numunelerinde benzer şekilde merkezi alüminaya yakın oluk kısımları altta kalacak şekilde kalıplara yapıştırılmıştır. Uygun şekilde kodlamalar yapılarak numunelerin karışmaması sağlanmıştır. Daha sonra soğuk kalıplama malzemesi olan (Epoxy-resin) uygun ölçülerde hazırlanarak kalıp kutusuna dökülmüş ve katılaşmaya bırakılmıştır. Numunelerin enine ve boyuna kesitlerinin kalıplanmasının nedeni zımparalama ve parlatma sırasında elde tutmada güçlük çekmemek içindir.



Şekil 3.35. Numunelerin kesilme işleminde kullanılan kesme cihazı.

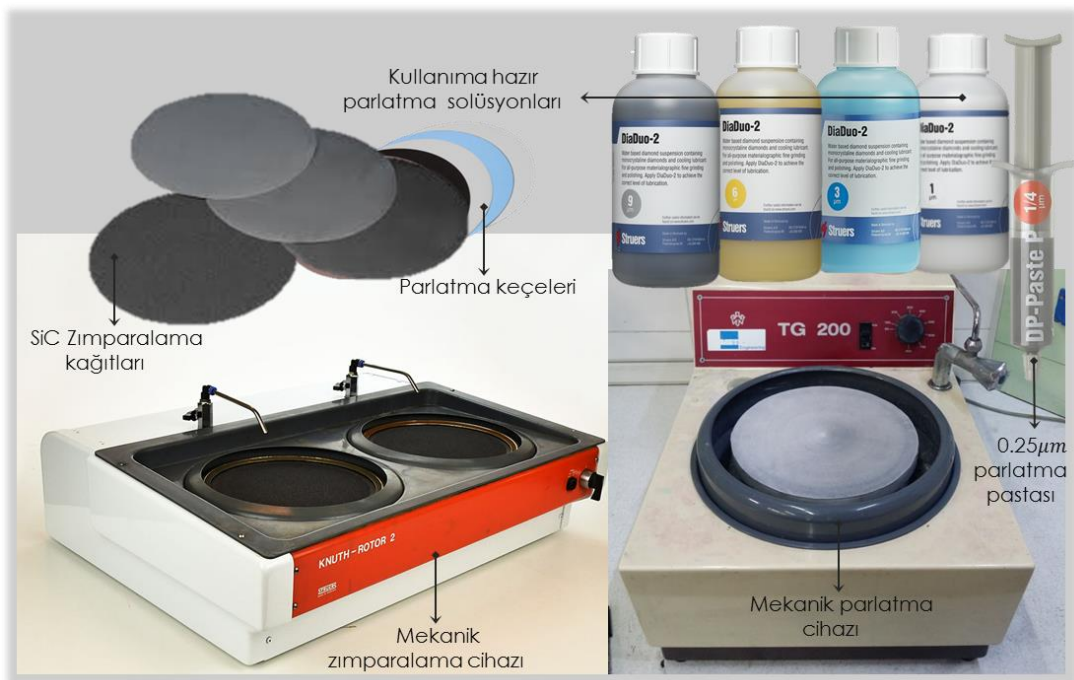


Şekil 3.36. Doğrusal katılaştırma deneylerinde alaşımların a) döküm sonrası halinin b) alt üst tutucudan ayrılmış halinin c) kalıplardan çıkarılmış d) kesilerek soğuk kalıplara alınmış halinin, görüntüleri.



Şekil 3.37. Isıl iletkenlik ve arayüzey enerjisi alaşımlarının a) kalıptan çıkarılmış b) kesilme sonrası c) soğuk kalıba alınmış, görüntüleri.

Numuneler sırasıyla 600, 1000, 1200, 2400 ve 4000 grid numaralı zımpara kağıtları ile her biri yeterli süre tutularak zımparalanmıştır. Her zımparanın numune yüzeyinde oluşturduğu şekil bozukluğu ve çizikleri minimuma indirmek amacı ile grid numarası küçük olandan büyük olana doğru zımparalama yapılmıştır. Zımparalama cihazında, zımparalama işlemi sırasında numune yüzeyinin ısınmasını önlemek ve numune yüzeyi ile zımpara arasında daha iyi bir temas sağlamak amacıyla su soğutması kullanılmıştır. Parlatma işlemi için, dönüş hızı ayarlanabilen mekanik parlatma cihazı kullanılmıştır. Üzerlerine parlatma kumaşları ve keçeleri yapıştırılan yuvarlak parlatma diskleri mekanik parlatma cihazına takılmıştır. Kumaş ve keçelere sırasıyla 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm hazır solüsyonlar püskürtülerek parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. En ince parlatma işlemi ise 0.25 μm tane büyüklüğüne sahip Struers marka elmas pasta kullanılarak yapılmıştır. Her bir solüsyon ve pasta için ayrı kumaşlar kullanılmıştır. Şekil 3.38’de zımparalama ve parlatma işlemlerinde kullanılan malzemeler ve cihazların fotografik görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.38. Parlatma işlemlerinde kullanılan sarf malzemeleri ve cihazların görüntüleri.

Parlatılan her bir numuneye, ultrasonik temizleme ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Ayrıca numune yüzeyleri alkol ile kimyasal olarak ta temizlenerek, basınçlı hava ile kurutularak, metal mikroskobunda parlatma kontrolleri yapılmıştır.

Bütün bu işlemlerden geçen numune yüzeyi oldukça pürüzsüz bir hale gelmektedir bu her ne kadar istenilen bir durum olsa da numuneyi bu şekilde incelemek mümkün değildir. Çünkü yüzeyi pürüzsüz hale gelen numune her bölgesinden ışığı eşit şekilde dağıtacağından dolayı numunedeki mikro yapılar mikroskop altında ayırt edilemez. Bu nedenle yapıda kontrast oluşturulması amacıyla dağlama işlemi gerçekleştirilir. Mikro yapıların ve oluk şekillerinin ortaya çıkarılabilmesi için uygulanan bu yönteme genel olarak dağlama (Etching) denilmektedir [143].

Dağlama işleminde dikkat edilmesi gereken husus, dağlama çözeltisinin numuneye uygun seçilip seçilmediğidir. Numuneye uygun olarak seçilen ve hazırlanan çözeltiyi uygulamadaki diğer bir önemli nokta ise çözeltiyi uygulama süresidir. Doğru dağlayıcı hazırlayarak doğru sürede uygulanmadığı takdirde numune yüzeyinde yanmalar meydana gelebilmektedir. Genellikle dağlama işlemi numuneyi dağlama çözeltisine daldırarak yapılmaktadır. Dağlama işlemi sonunda parlatılmış yüzey çözeltinin etkisi ile matlaşır. Bu durum dağlamanın gerçekleşmiş olduğunu gösterir. Dağlamanın yeterli olup olmadığına mikroskopla bakılarak karar verilir. Dağlama, tane sınırlarının açığa çıkarılması, fazların tayin edilmesi ve dislokasyonların belirlenmesi gibi işlemlerde kullanılmaktadır [140]. Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarına uygulanan dağlama çözeltisi ve dağlama süreleri Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Alaşımlara uygulanan dağlama çözeltisi, uygulama şekli ve süresi.

Alaşım	Dağlama Çözeltisi	Uygulama
Al-Mg	<u>Keller çözeltisi [144]</u>	Oda sıcaklığında 15-20 s süresince Çözeltiye daldırarak
	1 mL Hidroflorik asit 1.5 mL Hidroklorik asit	
Al-Si-Mg	2.5 mL Nitrik asit 95 mL Saf Su	Oda sıcaklığında 30-35 s süresince Çözeltiye daldırarak

3.7. Numunelerin Kimyasal Analizi ve Görüntü Alma İşlemleri

Numunelerin mikroyapı ve olukların fotografik görüntüleri ile EDX analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)’nde bulunan Zeiss marka Gemini 500 model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM)’nde bulunan

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.39’da analizler için kullanılan FESEM mikroskobunun fotoğrafı yer almaktadır. Bu cihazla biyolojik, metal, polimer, tekstil ve benzeri malzemelerden birçok örnekler incelenip analizi yapılabilmektedir. Cihaz 2 milyon kat büyütme oranına sahiptir ve 0.6 nm çözünürlüğe ulaşabilmektedir.



Şekil 3.39. Numunelerin FESEM görüntülerinin alındığı ve EDX analizlerinin yapıldığı cihazın görünüşü.

Önceden parlatılıp dağlanarak hazırlanan numunelerden soğuk kalıba alınmış olanlar kaplama ünitesine yerleştirilmiş ve yüzeyleri yaklaşık 10-40 nm inceliğinde altın tabaka ile kaplanarak vakum altına alınmıştır. Soğuk kalıba alınmayan numuneler ise direkt olarak alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunun vakum haznesi içindeki numune tablası kısmına yerleştirilmiştir. Numunelerin gerekli görülen kısımlarının kimyasal analizleri yapılmıştır ve istenilen büyütmelerde yeterince fotoğraf çekilmiştir.

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR, TARTIŞMA VE YORUM

4.1. Giriş

Bu bölümde, ısı enerjisi depolamak amacıyla kullanılan, faz değişim malzemeleri, Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarının mikroyapı, ısıl iletkenlik ve katı sıvı arayüzey enerjilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir dizi deneylerden elde edilen sonuçlar fotografik görüntüler, grafik ve tablolar şeklinde verilecektir. Gerçekleştirilen hesaplamalar detaylı bir şekilde anlatılacak ve sonuç verileri karşılaştırmalı olarak tartışılacaktır.

4.2. Mikroyapılar

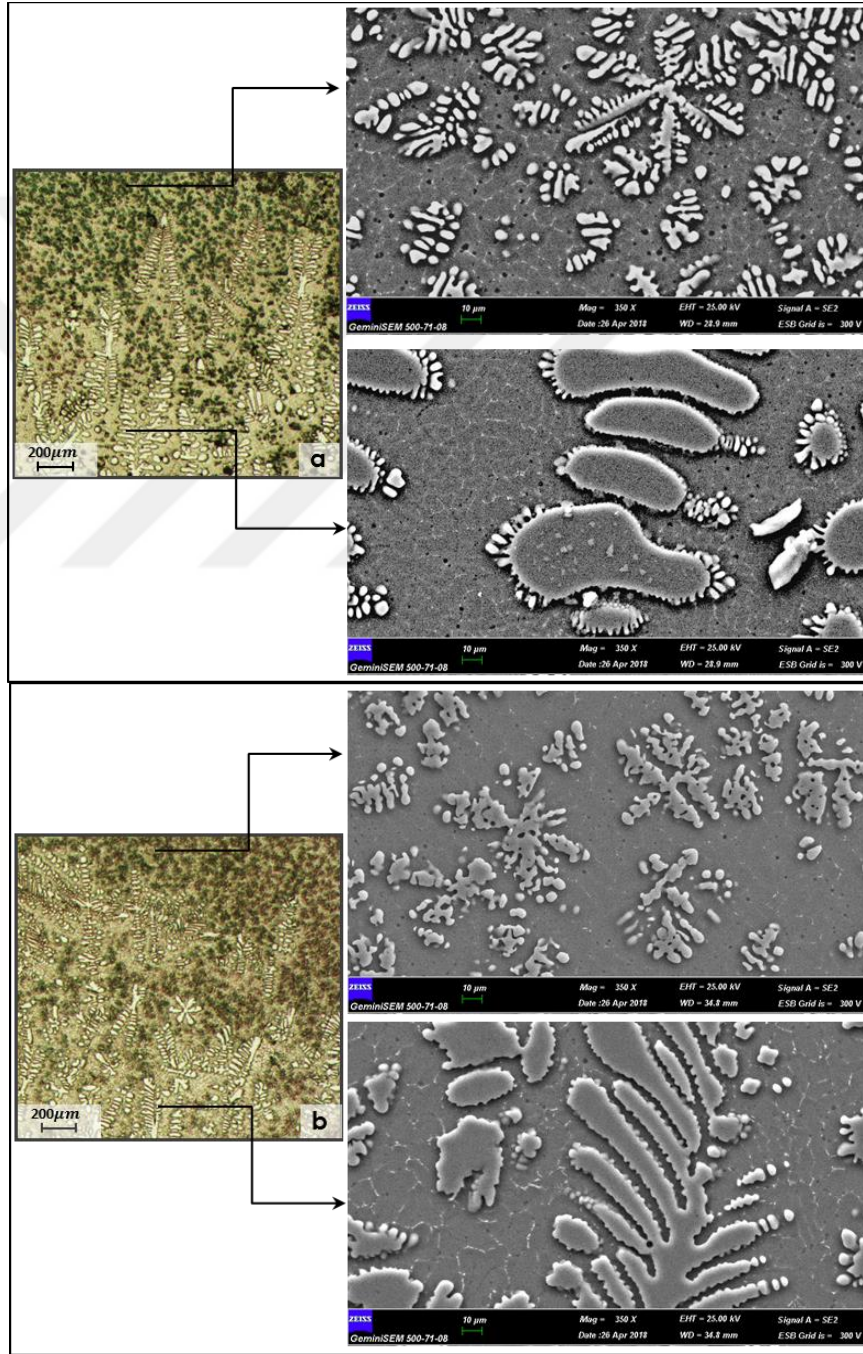
4.2.1. Giriş

Isı enerjisi depolamada kullanılan faz değişim malzemeleri Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarının mikroyapı incelemeleri için Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılmıştır. Alaşımların sabit sıcaklık gradyaninde farklı katılaştırma hızlarında deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin enine ve boyuna kesitleri alınarak parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin dağlanmasından sonra görüntü alınması için hazır hale gelmiştir.

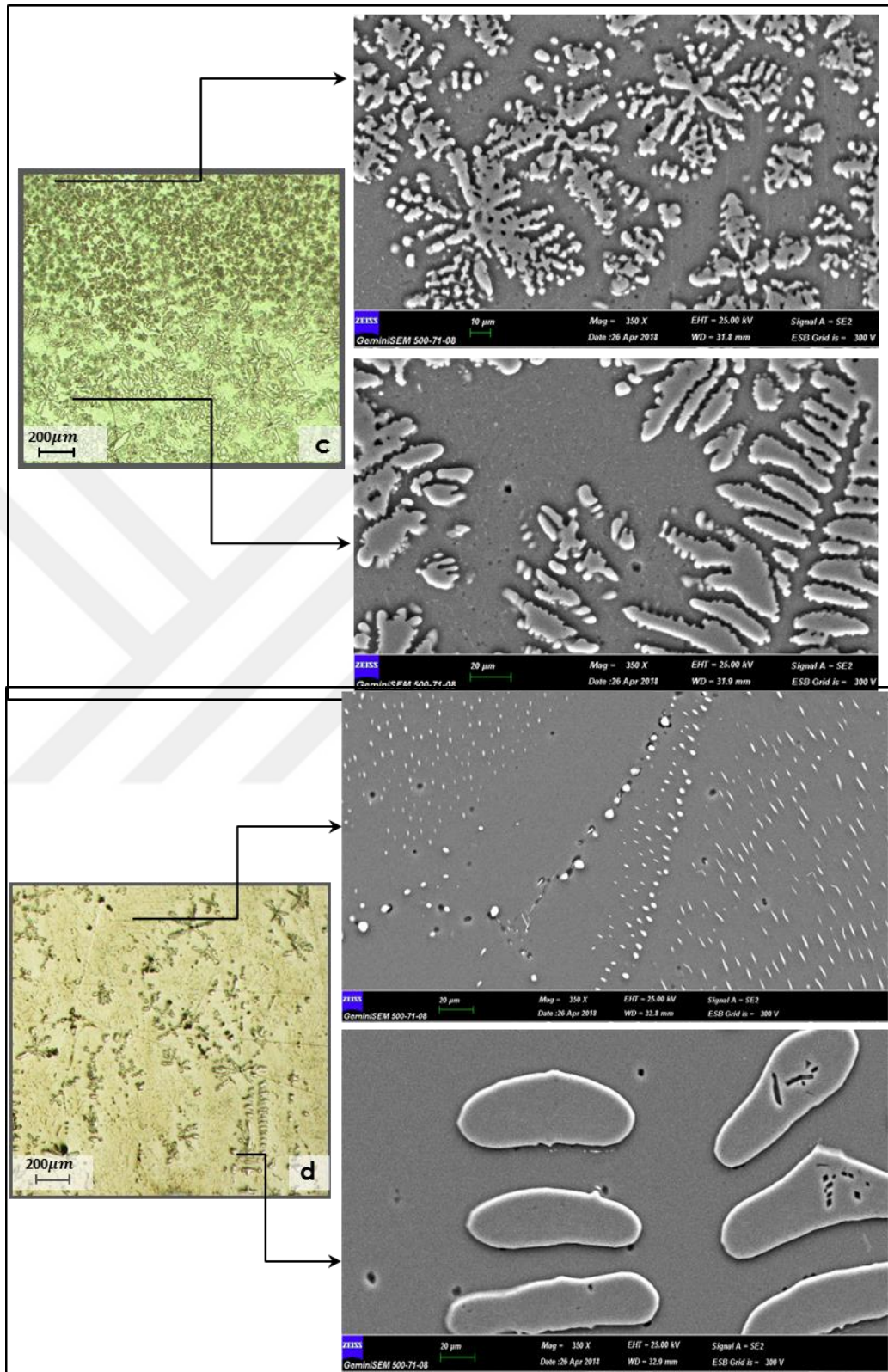
Numunelerin mikroyapı incelemeleri için optik mikroskop yardımıyla yeterince görüntüleri çekilmiştir ancak gerekli görülen bölgelerden özellikle fazların analizi için SEM görüntüleri de alınmıştır. Al-Mg ikili alaşımı sabit sıcaklık gradyaninde Tablo 3.3'te verilen dört farklı katılaştırma hızında, Al-Si-Mg alaşımı ise yine sabit sıcaklık gradyaninde beş farklı hızda kontrollü olarak doğrusal katılaştırılmıştır.

4.2.2. Al-Mg Alaşımının Mikroyapıları

Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait görüntüler Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görülmektedir. Katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgelerde optik mikroskopla alınan görüntüler solda yer almaktadır. Daha detaylı SEM görüntüleri sıvı bölgeye yakın olanlar üstte katı bölgeye yakın altta yer almaktadır.



Şekil 4.1. Al-ağ.%35Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri a) $8.3 \mu\text{m/s}$ katılma hızında b) $16.6 \mu\text{m/s}$ katılma hızında.

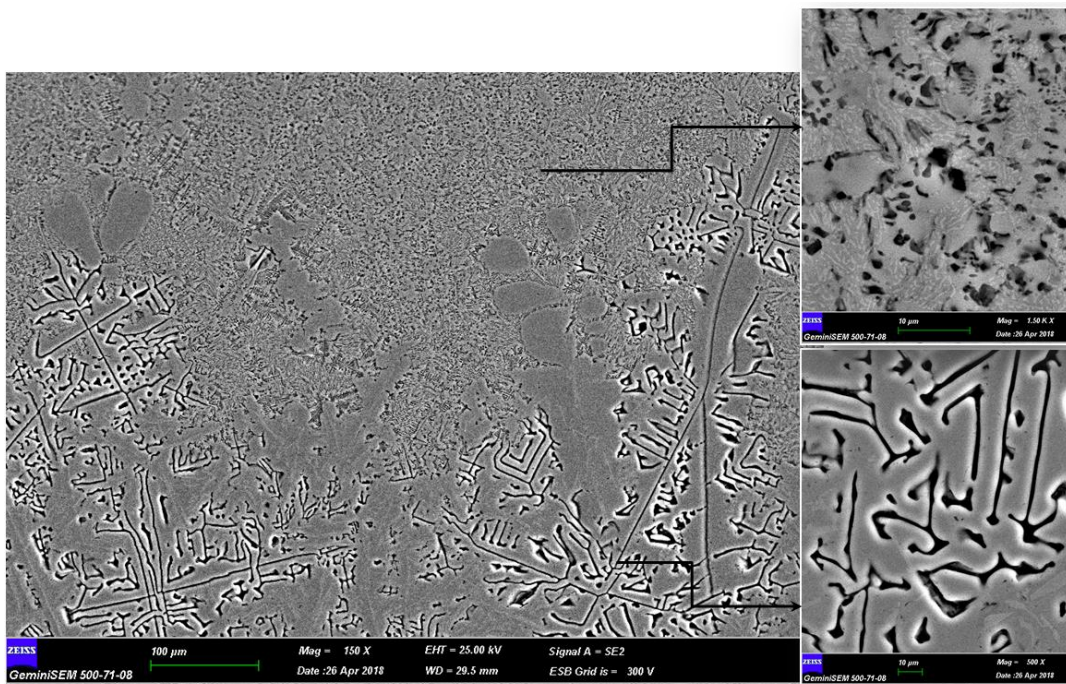


Şekil 4.2. Al-ağ.%35Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri c) 41.03 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında d) 83.10 $\mu\text{m/s}$ katılma hızında.

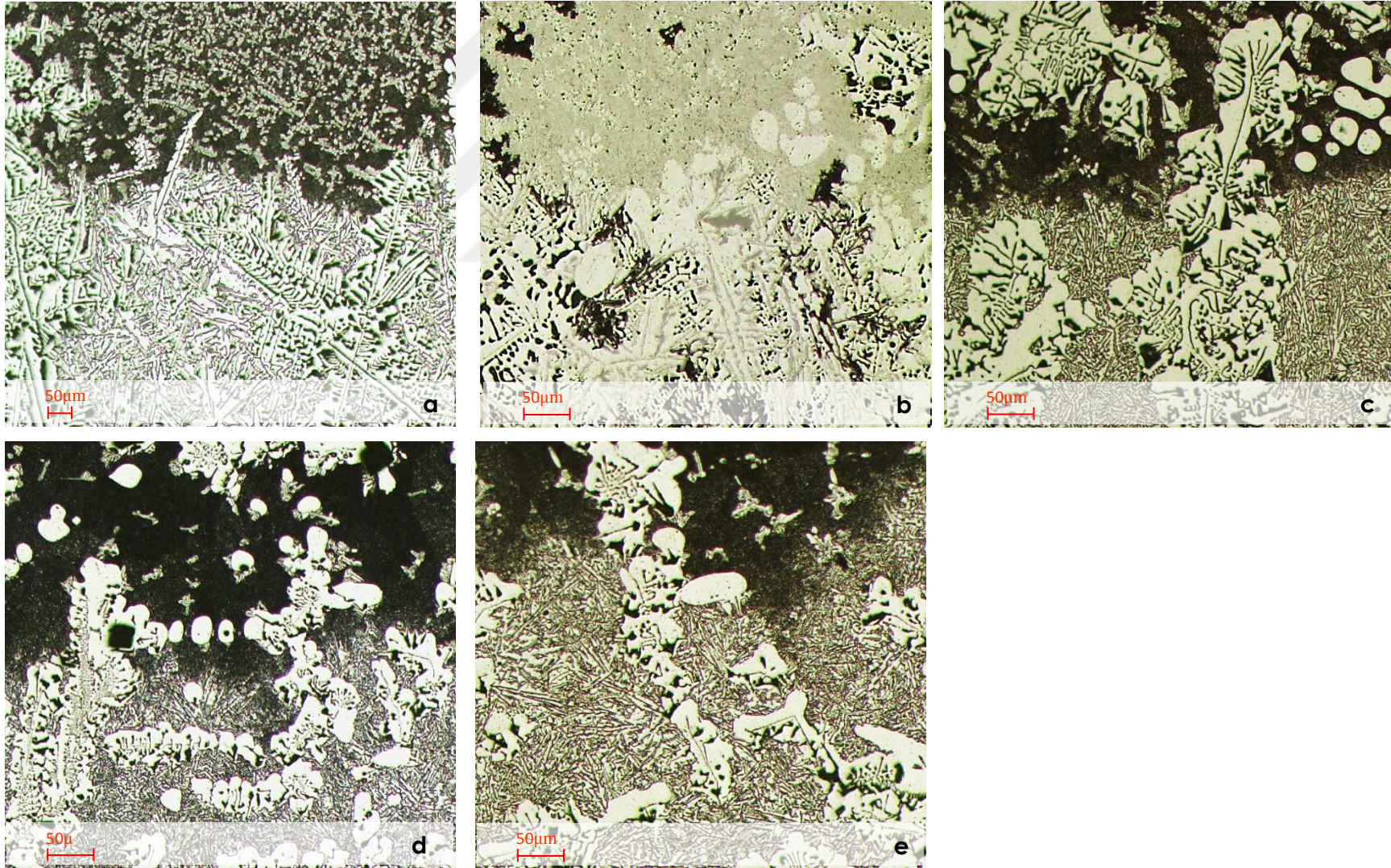
Katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgelerden alınan görüntüler incelendiğinde, daha düşük hızlarda yapılan katılaştırma deneylerinde (8.3 $\mu\text{m/s}$, 16.6 $\mu\text{m/s}$ ve 41.03 $\mu\text{m/s}$) benzer mikroyapılar gözlenirken, katılaştırma hızı arttığında (83.10 $\mu\text{m/s}$) mikroyapının değiştiği gözlenmektedir. 8.3 $\mu\text{m/s}$, 16.6 $\mu\text{m/s}$ ve 41.03 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızlarında çok düzenli olmayan dendritik yapılar daha belirgindir ancak katılaştırma hızı arttığında dendritik yapı dağınıklaşmaktadır (Şekil 4.1a,b ve Şekil 4.2c). 83.10 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızına çıkıldığında mikroyapı karakteristiğinin değiştiği dendritik büyümenin çok daha seyrek olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.2d).

4.2.3. Al-Si-Mg Alaşımının Mikroyapıları

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşıma ait görüntüler Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülmektedir. Şekil 4.3'te katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgeden örnek bir SEM görüntüsü, katı ve sıvı bölgenin detaylı görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.4'te görüntüler katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgelerden optik mikroskopla alınmıştır. Doğrusal katılaştırma deneyleri sabit sıcaklık gradyenti ve beş farklı hızda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Al-Mg ikili ötektik alaşımın aksine katılaştırma hızı değiştiğinde mikro yapı karakteristiği değişmemektedir. Ancak katılaştırma hızının artışı ile mikro yapılar küçülmektedir.



Şekil 4.3. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 4.4. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımının boyuna kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri a) $8.3 \mu\text{m/s}$ b) $16.6 \mu\text{m/s}$ c) $41.03 \mu\text{m/s}$ d) $83.10 \mu\text{m/s}$ e) $167.50 \mu\text{m/s}$, katılaşma hızında.

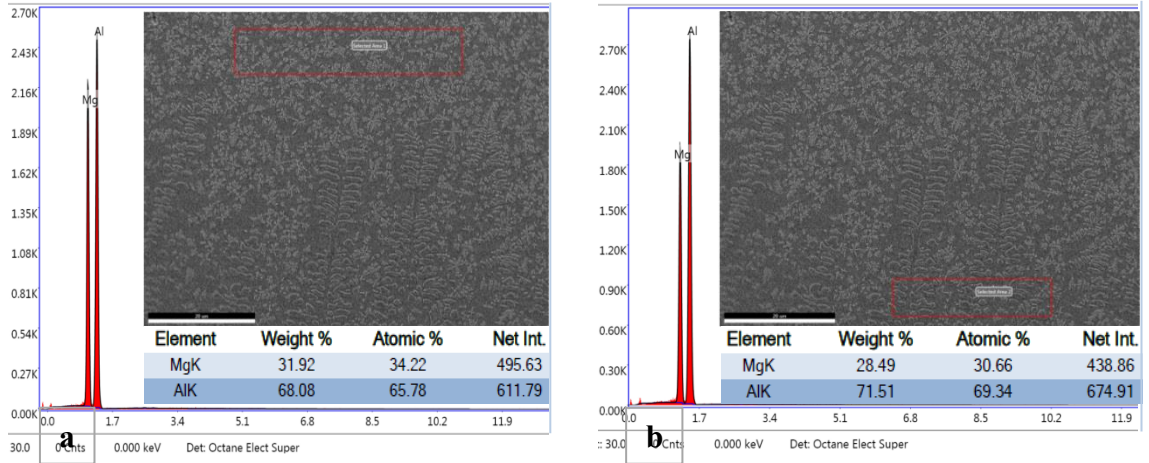
4.2.4. Mikroyapılar İçin EDX Analizi

4.2.4.1. Al-Mg ikili ötektik alaşımın EDX analizi

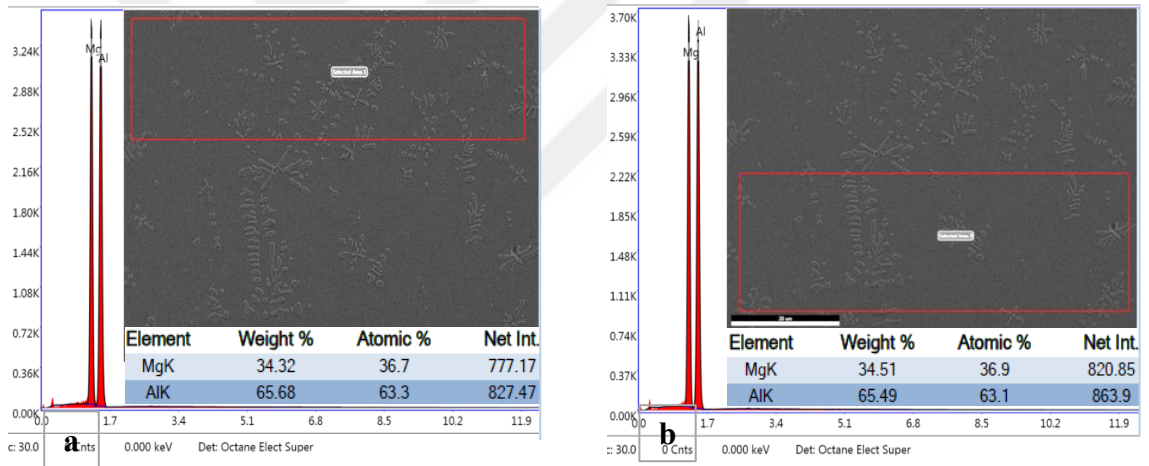
Al-Mg ikili ötektik alaşım için en düşük ($8.3 \mu\text{m/s}$) ve en yüksek ($83.1 \mu\text{m/s}$) katılaştırma hızları ile gerçekleştirilen deneylerden alınan numunelerin katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgelerden geniş alan taramalı EDX analizleri yapılmıştır. En düşük katılaştırma hızında ($8.3 \mu\text{m/s}$) katılaştırılan numunenin Şekil 4.5a'da sıvı bölgeye yakın kısımdan alınan sonuçlar, Şekil 4.5b'de dendritik büyümenin daha fazla olduğu katı bölgeye yakın kısımdan alınan sonuçlar ve ölçüm pikleri yer almaktadır. Yine en yüksek katılaştırma hızında ($83.1 \mu\text{m/s}$) katılaştırılan numunenin Şekil 4.6a'da sıvı bölgeye yakın kısımdan alınan sonuçlar, Şekil 4.6b'de dendritik büyümenin daha fazla olduğu katı bölgeye yakın kısımdan alınan sonuçlar ve ölçüm pikleri yer almaktadır. Şekillerden görüleceği üzere dendritik büyümenin fazla olduğu bölgeler ötektik noktadan biraz daha uzaklaştığı gözlenmektedir. Katılaştırma hızının en yüksek olduğu numunenin analiz sonuçları ötektik noktaya çok yakın bir noktada olduğu görülmektedir. $83.1 \mu\text{m/s}$ büyütme hızında dendritik büyüme oldukça dağınık gözlenmektedir. Bu sonuçlardan Al-Mg alaşımı için ötektik noktadan uzaklaştıkça dendritik büyümenin daha baskın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Mg elementinin yanma ve oksitlenme gibi çalışma güçlüğü göz önüne alındığında ötektik noktaya oldukça yakın alaşımların elde edilebilmesi çalışmalarımızı başarıya ulaştırmıştır.

Ötektik yapıların daha ince ve küçük boyutlu olmasından dolayı alaşımların daha detaylı görüntüleri alınarak fazların yapısının incelenmesi gerekmektedir. Bazen daha detaylı optik mikroskop görüntüleri bu yapıları incelemek için yeterli olurken bazen de numunelerin SEM görüntülerinin alınması gerekmektedir. Düzenli ve ölçülebilir ötektik yapıların hıza bağlı olarak mikro yapı boyutlarının nasıl değiştiğinin incelenmesi için ötektik mesafe ölçümleri, bu detaylı görüntülerden gerçekleştirilebilmektedir. Ancak farklı katılaştırma hızlarında ötektik mesafeler ölçülse bile hıza bağlı olarak mikro yapı karakteristiğinin değişmesi katılaştırma hızı ile mikro yapı parametreleri arasındaki korelasyonu ortaya çıkarmayacaktır.

Al-Mg ikili ötektik alaşımın geniş bölge EDX analizlerinden sonra ötektik mikro yapıların incelenmesi amacıyla numunelerin daha detaylı görüntülerinin alınması işlemine geçilmiştir.

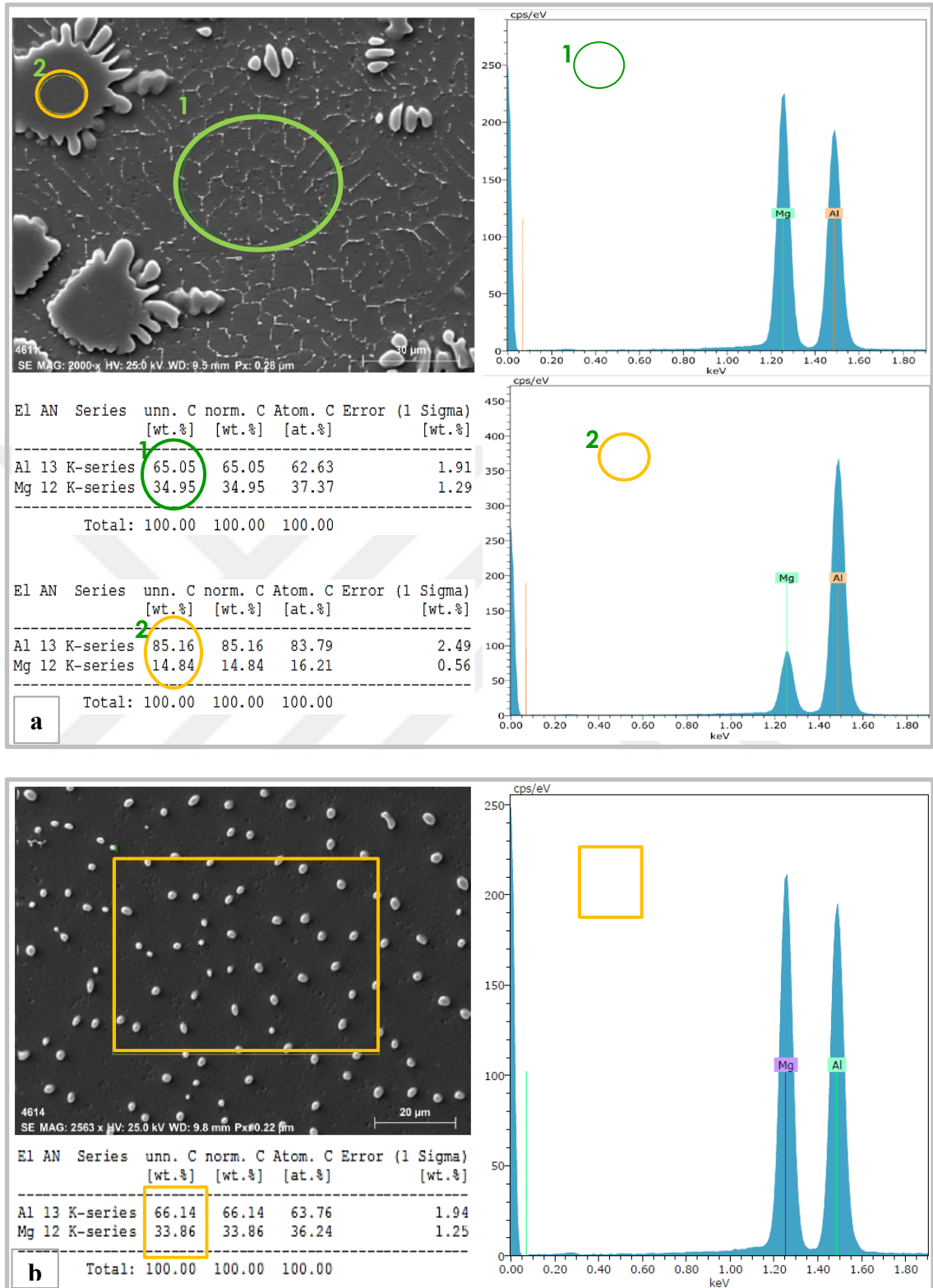


Şekil 4.5. Boyuna kesilmiş Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait geniş bölge EDX analizleri (8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında) a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan.

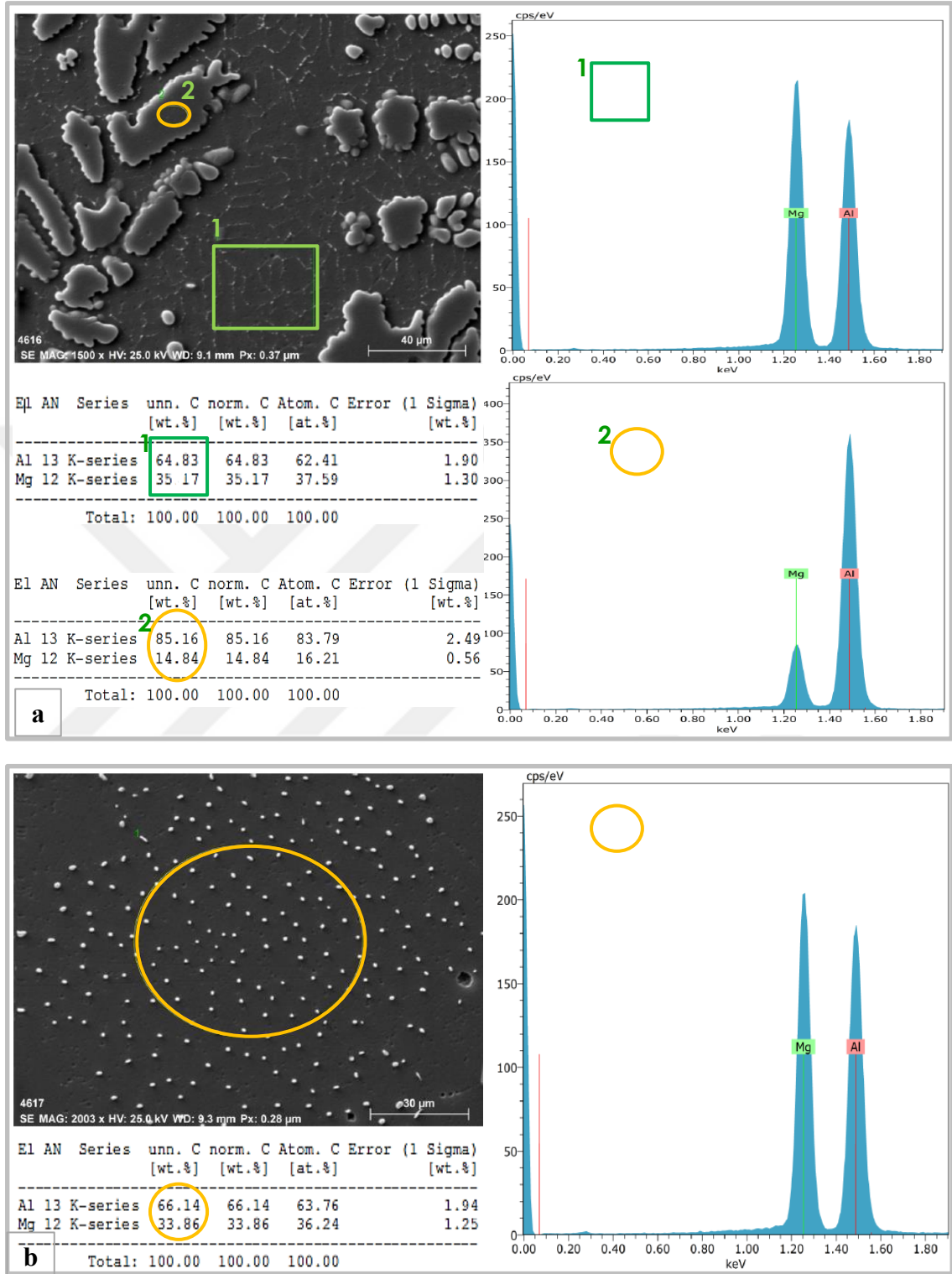


Şekil 4.6. Boyuna kesilmiş Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait geniş bölge EDX analizleri (83.1 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında) a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan.

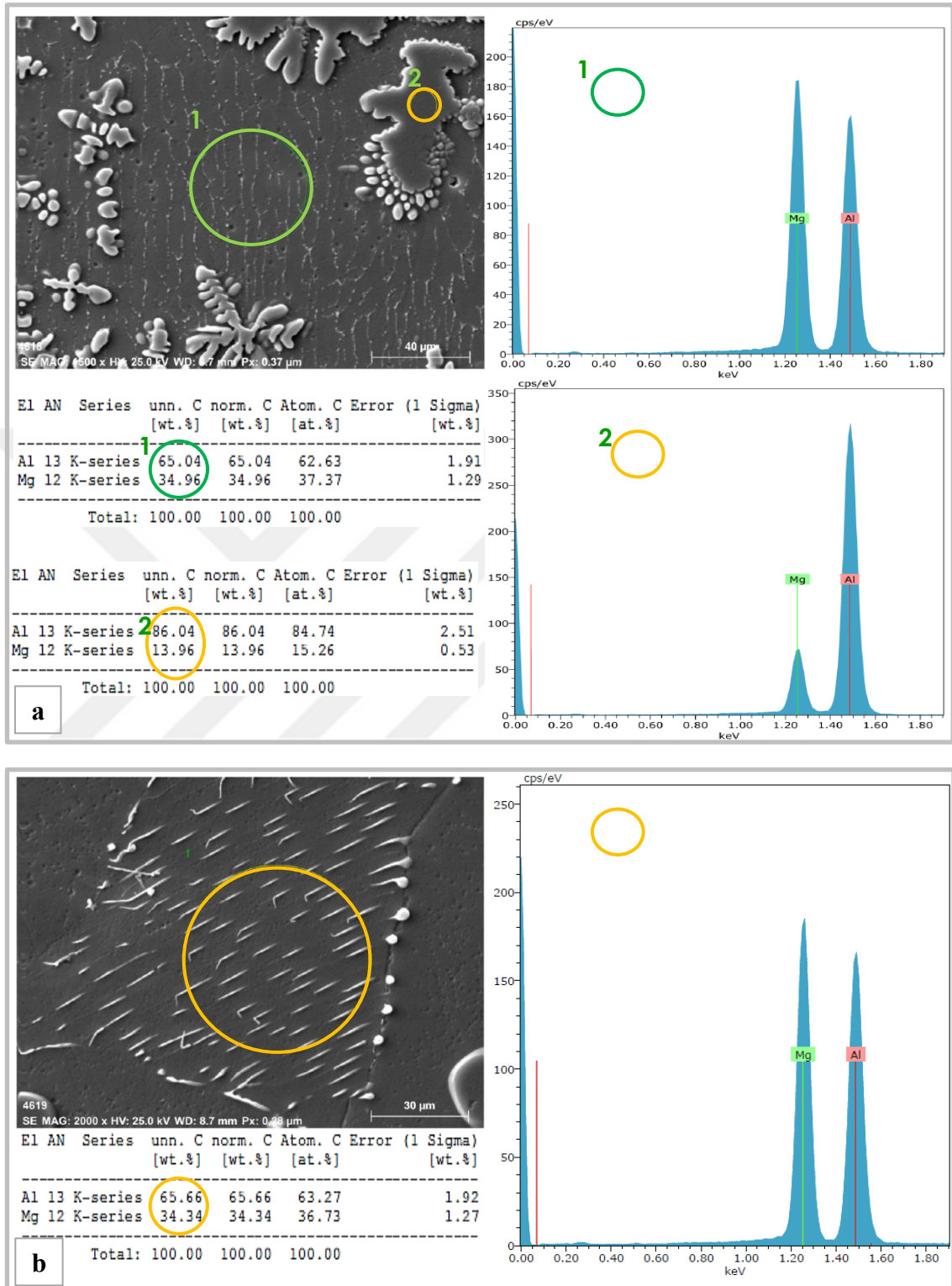
Al-Mg ikili ötektik alaşımın ötektik yapılarının tespiti için boyuna kesilen numunelerin detaylı incelemelerinde ilk üç hızda (8.31, 16.62 ve 41.03 $\mu\text{m/s}$) yapılan doğrusal katılaştırma deneylerinden elde edilen numunelerde dendritik tek fazın aralarında hüresel ve çubuksu olmak üzere iki farklı ötektik yapı gözlenmiştir. En yüksek hızda (83.10 $\mu\text{m/s}$) doğrusal olarak katılaştırılan numunede ise hüresel ötektik yapı oluşmamış sadece çubuksu ötektik yapı gözlenmiştir. Bu yapıların Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10'da verilen EDX analizleri ve ölçüm piklerinden de görüleceği üzere Al-ağ.%35Mg ötektik alaşımının kontrollü olarak doğrusal olarak katılaştırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



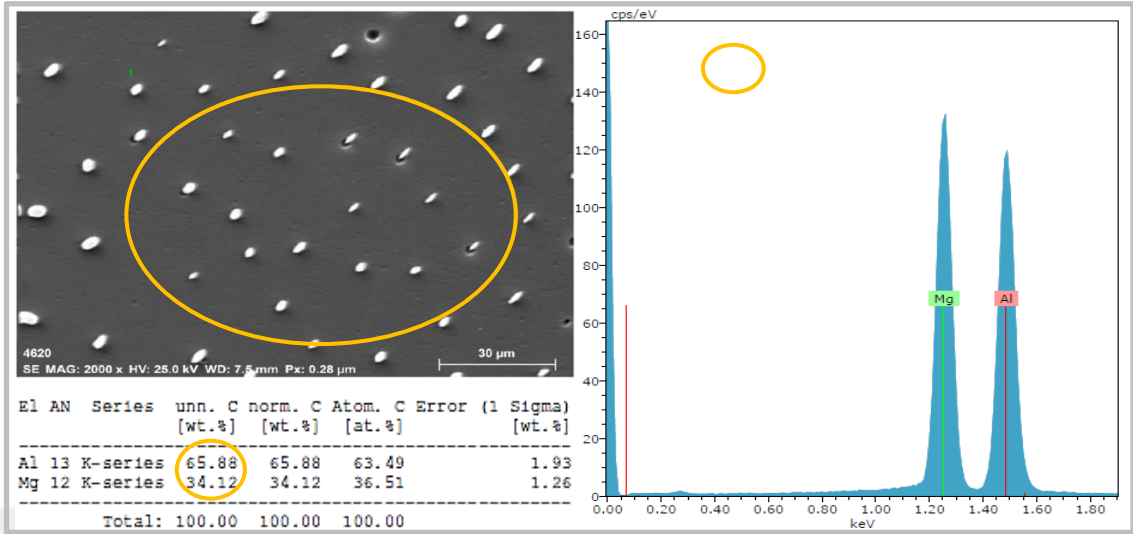
Şekil 4.7. 8.3 μs katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hüresel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi (enine kesit).



Şekil 4.8. 16.6 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hüresel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi (enine kesit).



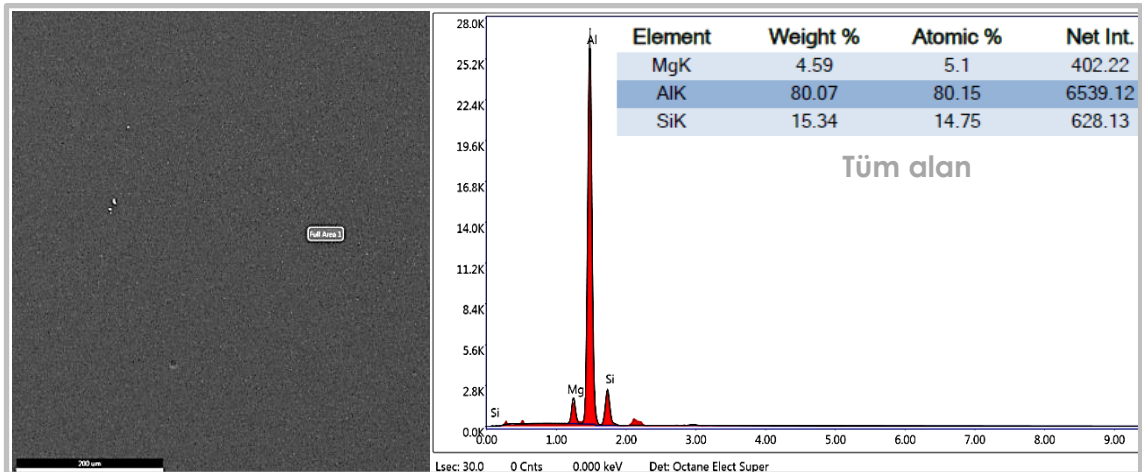
Şekil 4.9. 41.03 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait detaylı EDX analizleri a) 1 hüresel ötektik mikro yapı analizi, 2 dendritik mikroyapı analizi (boyuna kesit) b) çubuksu mikro yapı bölgesi (boyuna kesit).



Şekil 4.10. 83.10 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait çubuksu ötektik mikro yapının detaylı EDX analizi (enine kesit).

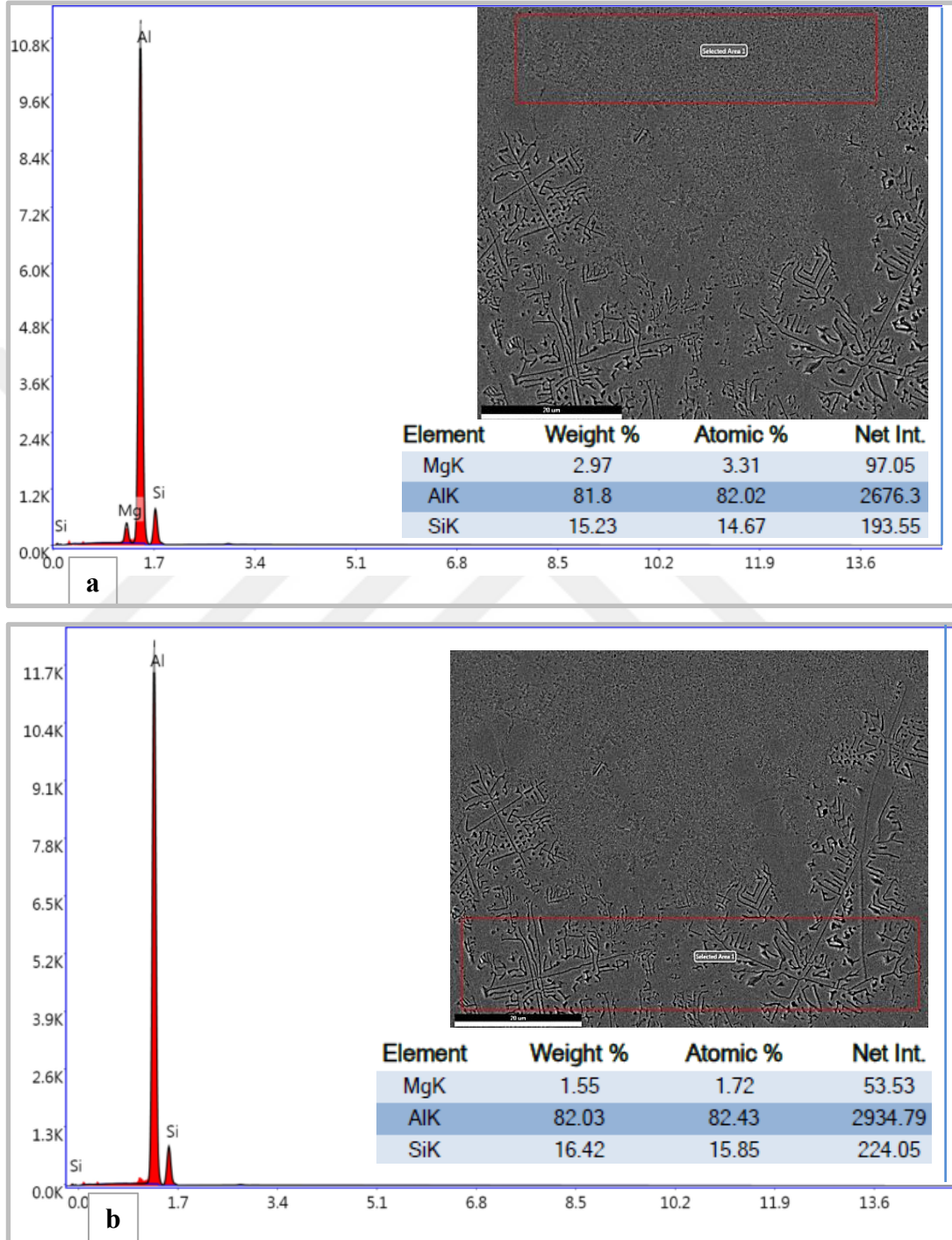
4.2.4.2. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın EDX analizi

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşım için en düşük 8.31 $\mu\text{m/s}$ ve en yüksek 167.50 $\mu\text{m/s}$ olmak üzere beş farklı katılaştırma hızında doğrusal katılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin katı-sıvı ara yüzeyine yakın bölgelerden geniş alan taramalı EDX analizleri yapılmıştır. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı incelendiğinde katılaştırma hızı değiştiğinde mikro yapıların karakteristiğinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Geniş alan görüntüsü alınan alaşımın tüm alanı tarayacak şekilde EDX analizi yapılmıştır (Şekil 4.11). Tüm alan taramasından da görüleceği gibi Al-Si-Mg alaşımı ötektik noktaya yakın olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşıma geniş alan EDX analizi (8.3 $\mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında).

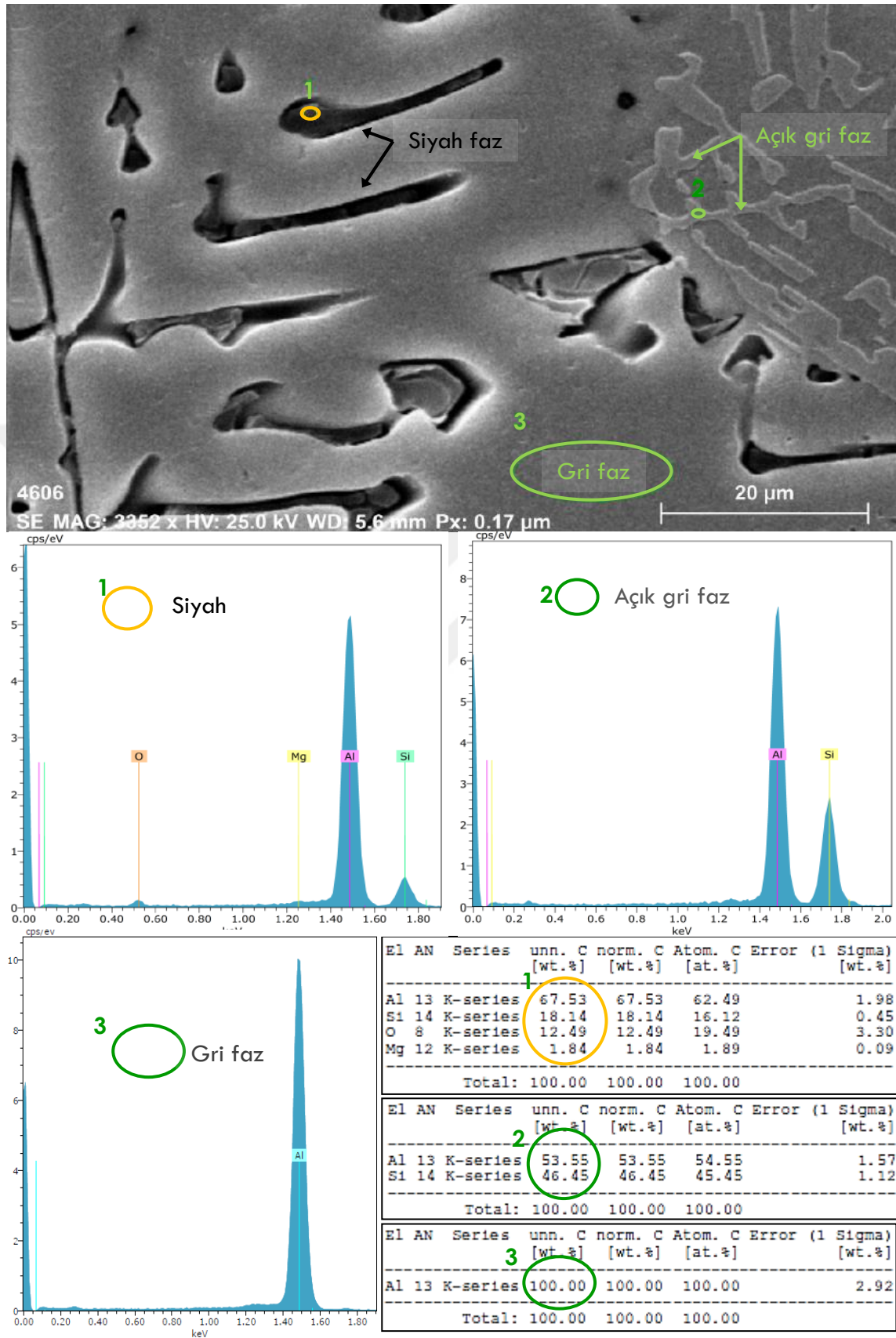
Şekil 4.12’de ise doğrusal olarak katılaştırılan numunenin katı ve sıvı bölgelerine yakın alanlardan EDX analizleri ve ölçüm pikleri yer almaktadır.



Şekil 4.12. $8.3 \mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşıma ait detaylı EDX analizi a) sıvı bölgeye yakın kısımdan b) katı bölgeye yakın kısımdan (boyuna kesit).

Geniş alan EDX analizleri ötektik yapıda fazların tespiti için yeterli olmamaktadır. Fazların tespit edilmesi ve mikro yapıların incelenmesi için detaylı SEM görüntüleri alınan numunelerin, daha sonra detaylı EDX analizi işlemine geçilmiştir. Yakın görüntüleri alınan numunelerde genellikle üç farklı faz tespit edilmiştir. Kontrollü doğrusal katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında görülen fazların EDX analizleri Şekil 4.13'te yer almaktadır. Şekil üzerinde üç farklı faz için numaralandırma yapılmıştır ve bu numaralar hem ölçüm piklerinin üzerinde hem de elementlerin % oranlarını gösteren tablolar üzerinde belirtilmiştir.

Isı enerjisi depolamada kullanılan faz değişim malzemeleri Al-Mg ikili ötektik alaşımı ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımının hem geniş bölge hem de detaylı olarak görüntülenmesi ve fazların tespiti için gerekli EDX analizlerinin sonuçları burada verilmiştir. Görüntüleri alınan ve kimyasal analizleri gerçekleştirilen numunelerin daha sonra mikro yapılarının ölçüm işlemine geçilmiştir.



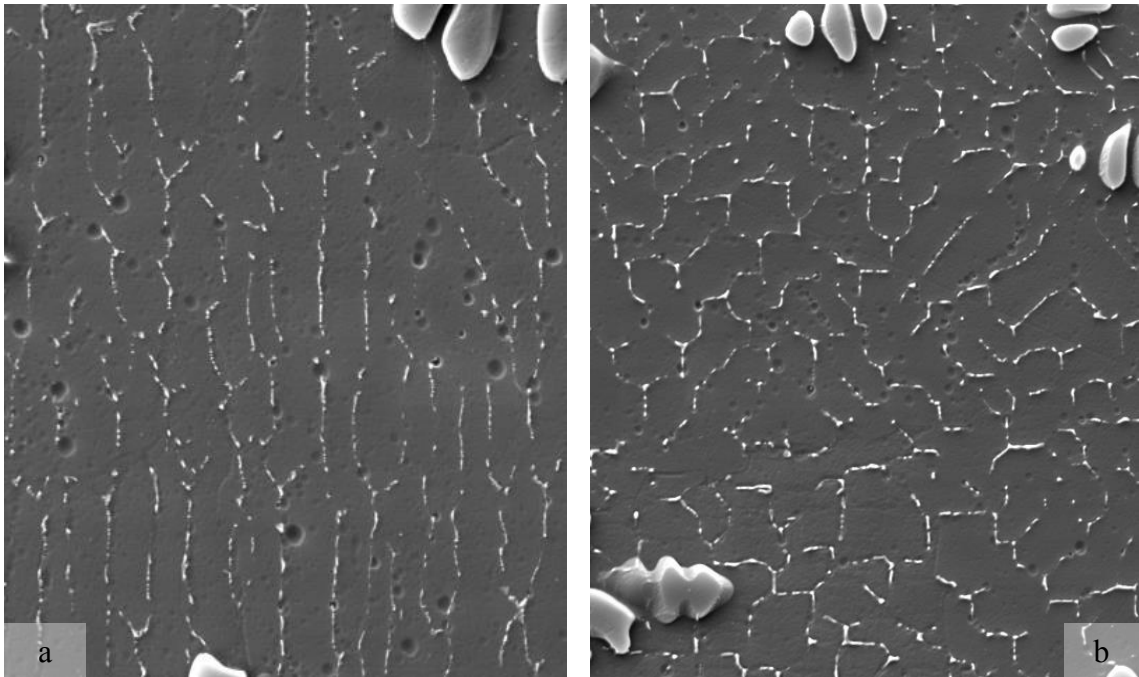
Şekil 4.13. Doğrusal olarak katılaştırılan Al-Si-Mg üçlü alaşımında fazların EDX analizi (8.31 μ m/s katılaştırma hızında, boyuna kesit görüntüsü).

4.2.5. Mikro Yapı Mesafelerinin Ölçülmesi

Ötektik mesafe ölçümlerinin hassas yapılabilmesi amacıyla ötektik sistemlere ait mikro yapıların fotoğrafları mümkün olduğunca büyütülerek çekilmiştir. Görüntü alma işlemlerinde kullanılan objektiflerin düzeltme çarpanı hesaplanmıştır. Adobe Photoshop programı yardımıyla ölçülen mikroyapı değerleri düzeltme çarpanı hesaba katılarak gerçek ötektik mikroyapı değerleri hesaplanmıştır. Ötektik mesafelerin ölçülmesinde numunelerin hem enine hem de boyuna kesitleri mesafe ölçümüne uygun olarak kullanılmıştır. Bütün ölçümlerde quench (ani soğutma, suya daldırma) yapılan katı-sıvı ara yüzeyine yakın (1-5 mm) bölgelerden alınan görüntüler kullanılmıştır.

4.2.5.1. Al-Mg İkili Ötektik Alaşımı

Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımda ötektik mesafelerin ölçümü için detaylı çekilen optik mikroskop görüntüleri ve SEM görüntüleri kullanılmıştır. İlk üç katılaştırma hızında ($8.3 \mu\text{m/s}$, $16.6 \mu\text{m/s}$ ve $41.03 \mu\text{m/s}$) gözlenen hücrel ötektik yapıda hücreler arası mesafe ölçümleri boyuna kesitlerden alınmaktadır. Şekil 4.14'ten görüleceği gibi enine kesitte hücrel yapı daha net gözlenmekte ancak boyuna kesitte hücreler arası mesafe daha düzenli ve ölçülebilir bir şekilde gözlenmektedir.

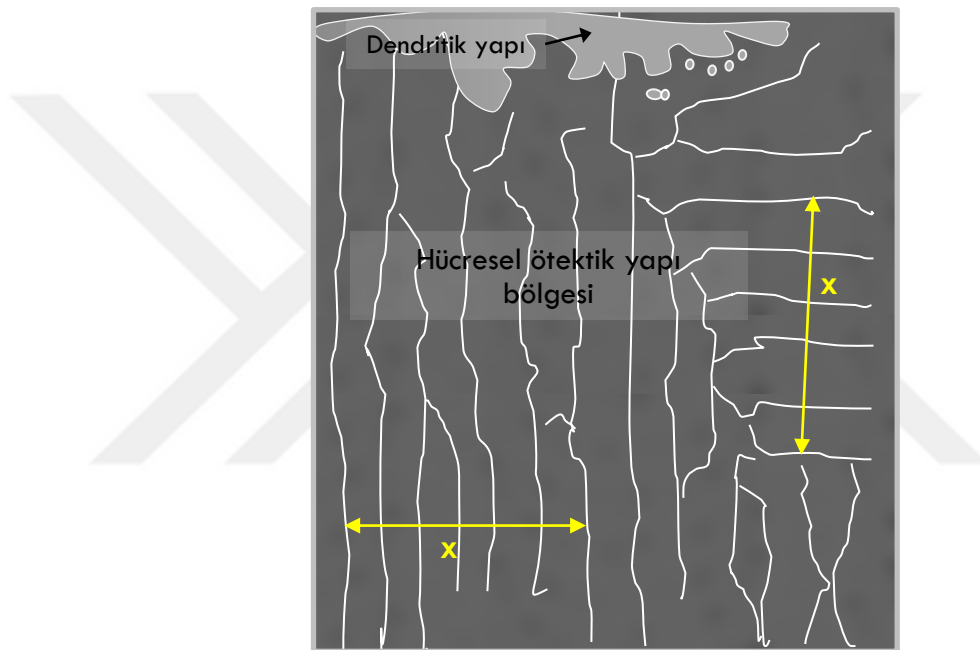


Şekil 4.14. Doğrusal olarak katılaştırılan Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında hücrel ötektik yapıların a) boyuna ve b) enine kesit görüntüsü.

Numunenin boyuna kesitindeki düzenli bölgelerden Şekil 4.15’de şematik çizimi verilen kesişim metoduyla [145], bir numuneye ait en az 5-10 hücre içeren 10-20 farklı bölgeden ölçüm yapılarak hesaplanmıştır. x hücrelerin toplam genişliği olmak üzere, λ_{eh} ötektik hücreler arası mesafe,

$$\lambda_{eh} = \frac{x}{N_h - 1} \quad (4.1)$$

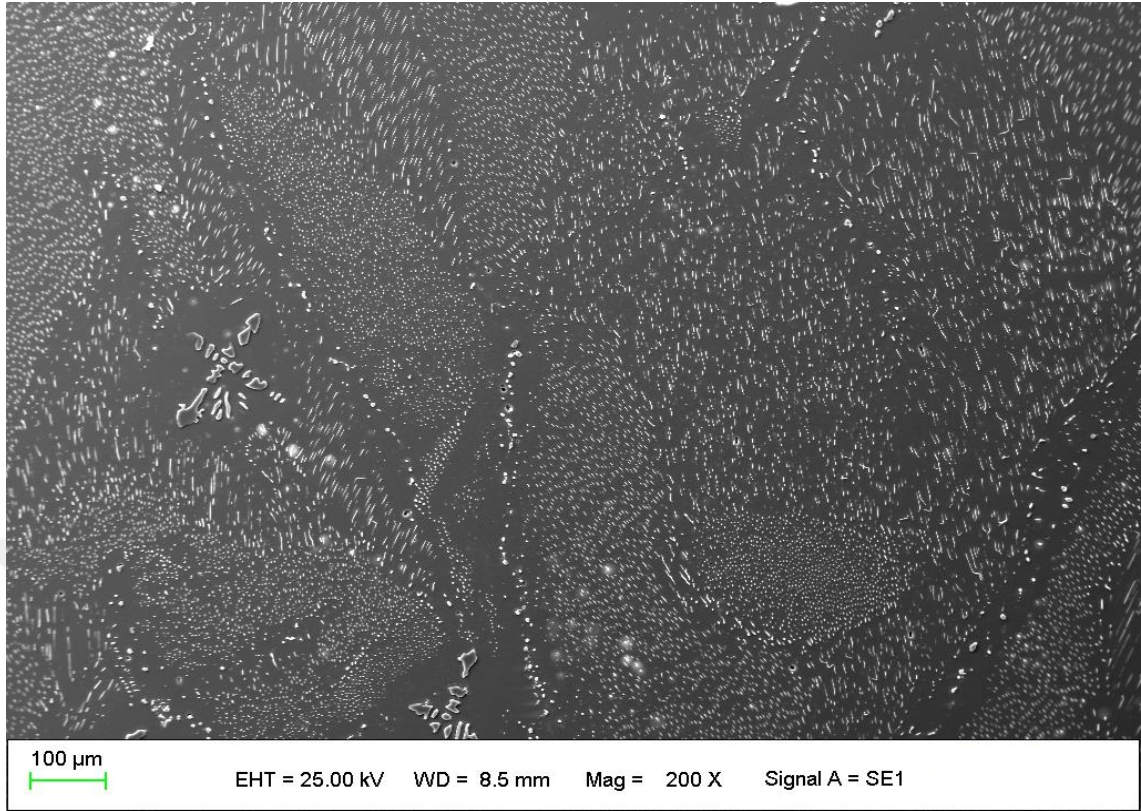
formülünden hesaplanmıştır. Burada N_h , hücre sınırlarının sayısıdır.



Şekil 4.15. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında hücrel ötektik mesafe ölçümü.

Al-Mg alaşımında gözlenen başka bir tür yapı ise çubuksu ötektik yapıdır. Çubuksu ötektik mikro yapılar dört farklı katılaştırma hızında da ($8.3 \mu\text{m/s}$, $16.6 \mu\text{m/s}$, $41.03 \mu\text{m/s}$ ve $83.10 \mu\text{m/s}$) gözlenmiştir. $83.10 \mu\text{m/s}$ katılaştırma hızında tek fazlı dendritik yapıların arasında hücrel ötektik yapı oluşmamış sadece çubuksu ötektik yapı gözlenmiştir.

Şekil 4.16’da kontrollü doğrusal katılaştırılmış Al-ağ.%35Mg alaşımında çubuksu ötektik yapıya ait SEM görüntüsünden bir örnek fotoğraf yer almaktadır. Numunede geniş bir bölgeden alınan fotoğrafta çubuksu yapıların farklı yönelimler gösterdiği görülmektedir. Aynı zamanda numunenin quench yapılan katı-sıvı ara yüzeyine çok yakın dendritik büyümenin oldukça seyrek olduğu bölgeden alınmış bir fotoğraftır.



Şekil 4.16. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında çubuksu ötektik yapıya ait örnek bir SEM görüntüsü.

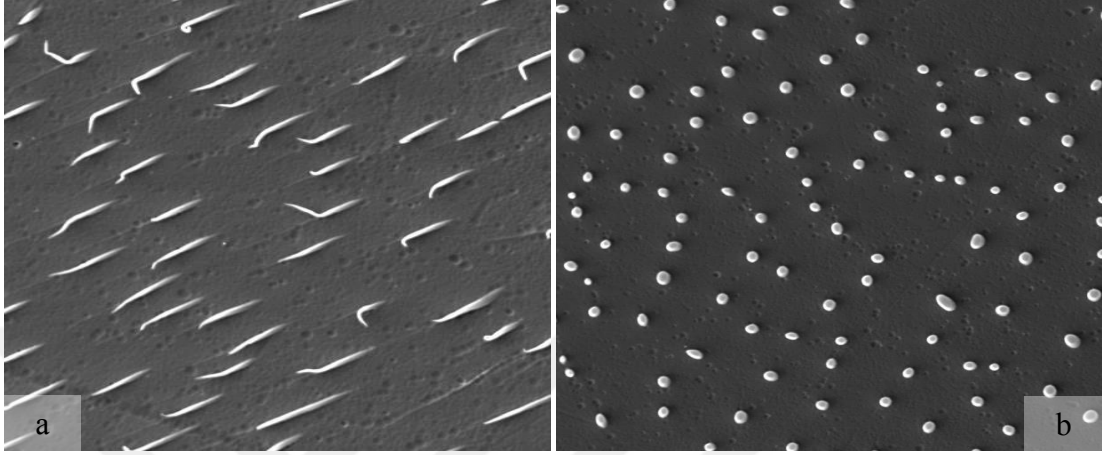
Şekil 4.17’de görüldüğü gibi belirli bir düzenle yerleşmemiş olan ve rasgele dağılım gösteren çubuksu ötektik yapılar numunelerin enine kesitlerinden net bir şekilde gözlenmektedir. Boyuna kesitten çubuklar arası mesafe ölçümü tam doğru sonuç vermeyeceğinden ölçümlerde enine kesit görüntüleri kullanılmıştır.

Ölçümlerin güvenilirliği için oldukça çok fotoğraf çekilerek dört farklı hız ($8.3 \mu\text{m/s}$, $16.6 \mu\text{m/s}$, $41.03 \mu\text{m/s}$ ve $83.10 \mu\text{m/s}$) için hesaplamalar yapılmıştır. Yine optik mikroskopla çekilen görüntülerin büyütme faktörleri her bir objektif için hesaplanmıştır. Çubuksu ötektik mesafe ölçümlerinde her bir hız için yaklaşık 5-15 arası fotoğraf kullanılmıştır.

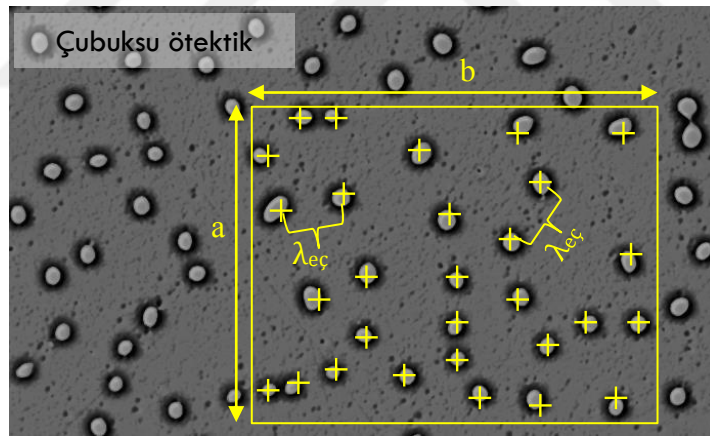
Gelişigüzel dizilimdeki çubuksu yapının en yakın komşu mesafelerinin ortalaması [108],

$$\lambda_{e\zeta} = 0.5 \sqrt{\frac{A}{N_{\zeta}}} \quad (4.2)$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada $\lambda_{e\zeta}$, ötektik çubuklar arası mesafe, A , kare veya dikdörtgenel bölgenin alanı ve N_{ζ} ise seçilen bölgedeki çubukların sayısı. Şekil 4.18’de şematik olarak gösterilen ölçüm yöntemi Alan metodu olarak bilinmektedir (Ek.3).

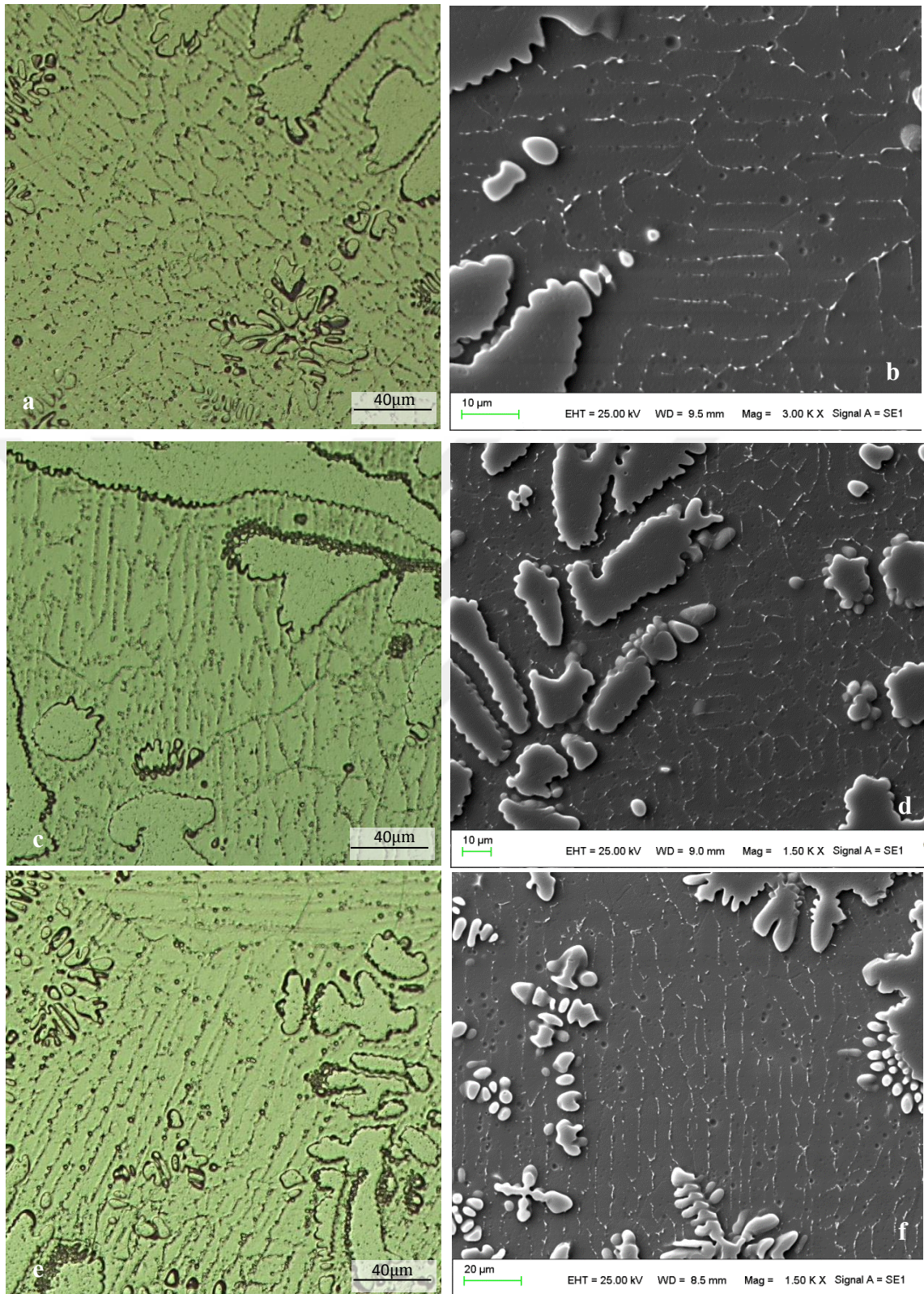


Şekil 4.17. Doğrusal olarak katılaştırılan Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında çubuksu ötektik yapıların a) boyuna ve b)enine kesit görüntüsü.

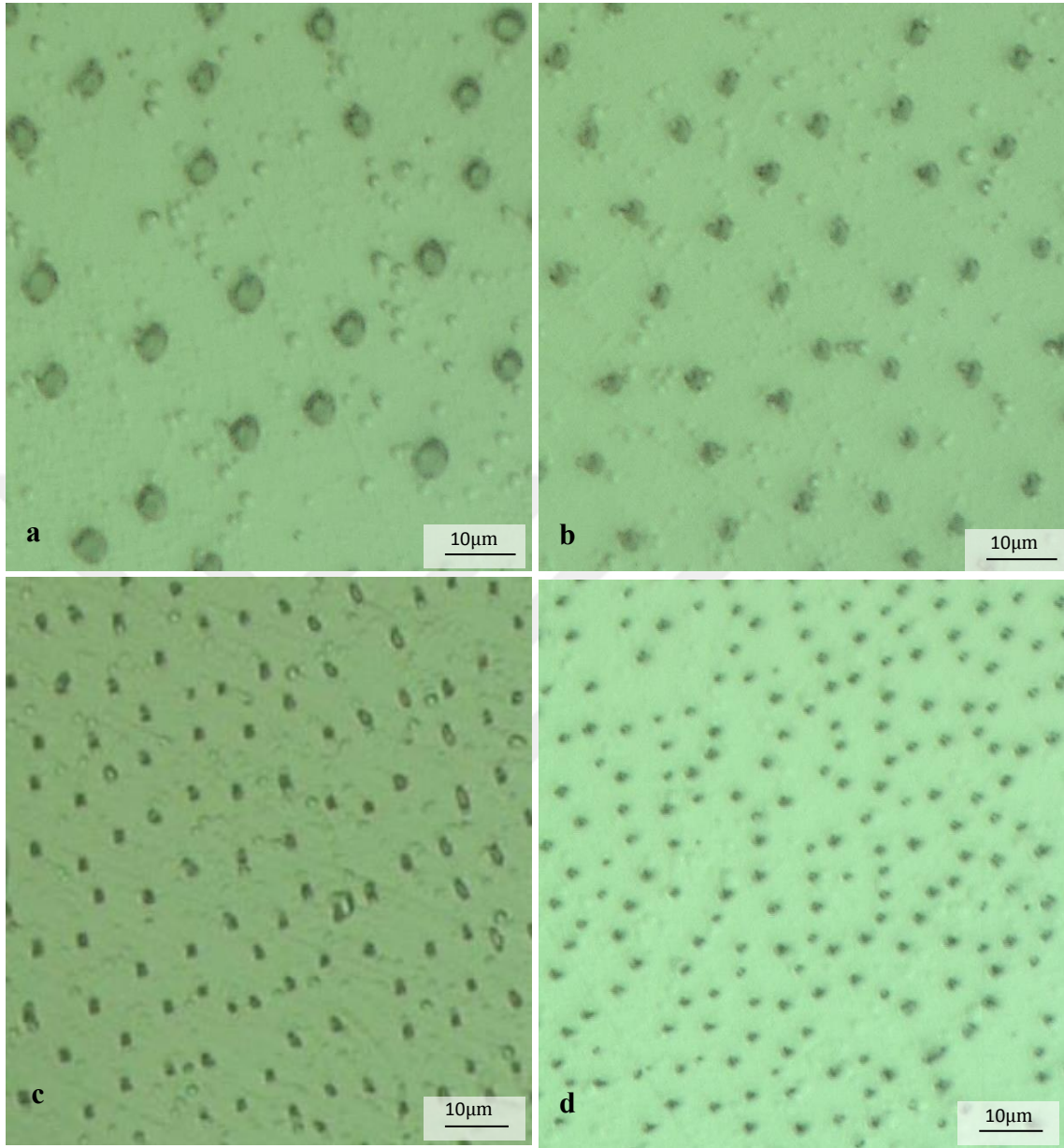


Şekil 4.18. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında alan metoduyla çubuksu ötektik mesafelerin ölçümü ($A = a \times b$).

Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında $8.3 \mu\text{m/s}$, $16.6 \mu\text{m/s}$ ve $41.03 \mu\text{m/s}$ katılaştırma hızlarında kontrollü olarak doğrusal katılaştırılan numunelerden hüresel ötektik yapıya ait optik mikroskop ve SEM görüntülerinden örnekler Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.20’de ise $8.3 \mu\text{m/s}$, $16.6 \mu\text{m/s}$, $41.03 \mu\text{m/s}$ ve $83.10 \mu\text{m/s}$ katılaştırma hızlarında kontrollü olarak doğrusal katılaştırılan numunelerden alınan çubuksu yapılara ait optik mikroskop görüntüleri yer almaktadır. Bu şekillerden de görüleceği gibi sabit sıcaklık gradyeninde yapılan deneylerde katılaştırma hızının artışı ile mikro yapı boyutları küçülmektedir.



Şekil 4.19. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında farklı katılaştırma hızlarında hüresel ötektik yapıya ait boyuna kesit görüntüleri, a) $8.3 \mu\text{m/s}$ (optik) b) $8.3 \mu\text{m/s}$ (SEM), c) $16.6 \mu\text{m/s}$ (optik) d) $16.6 \mu\text{m/s}$ (SEM) e) $41.03 \mu\text{m/s}$ (optik) f) $41.03 \mu\text{m/s}$ (SEM).



Şekil 4.20. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında farklı katılaştırma hızlarında çubuksu ötektik yapıya ait optik mikroskopla çekilen enine kesit görüntüleri, a) 8.3 $\mu\text{m/s}$ b) 16.6 $\mu\text{m/s}$ c) 41.03 $\mu\text{m/s}$ d) 83.10 $\mu\text{m/s}$.

Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımının kontrollü olarak doğrusal katılaştırılması ve metalografik işlemlerden sonra çekilen optik mikroskop ve SEM fotoğrafları incelendiğinde bir hücreli bir de çubuksu fazın ötektik büyüdüğü görülmüştür. Tablo 4.1'de Al-ağ.%35Mg ötektik alaşım sistemi için sabit sıcaklık gradyanında, farklı katılaştırma hızlarında üretilen numunelerden ölçülen ötektik mesafelerin ortalama değerleri verilmiştir.

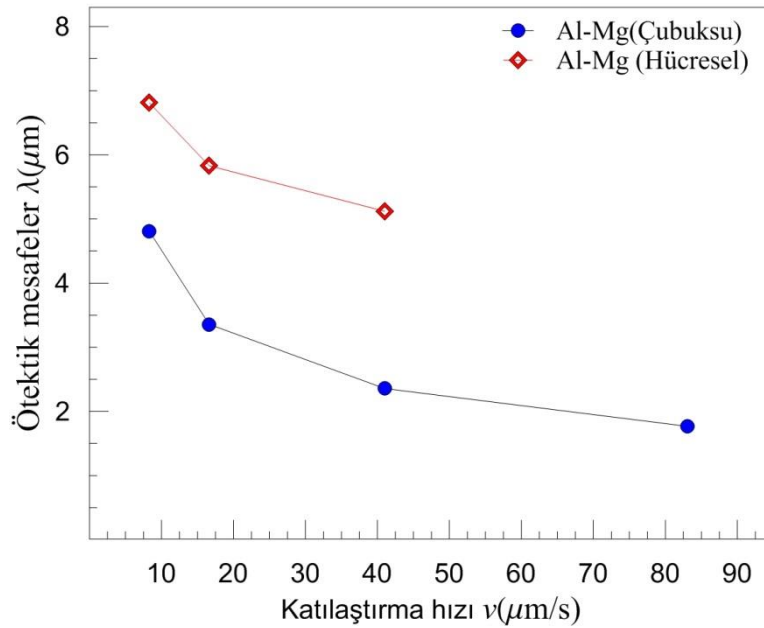
Tablo 4.1. Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımında sabit sıcaklık gradyanında farklı katılaştırma hızlarında ötektik mesafeler.

Alaşım	Katılaştırma Parametreleri		Ötektik Mesafeler	
	v ($\mu\text{m/s}$)	G_k (K/mm)	λ_{eh} (μm)	$\lambda_{eç}$ (μm)
Al-ağ.%35Mg	8.31	12.52±0.22	6.81±0.44	4.81±0.18
	16.62		5.84±0.28	3.36±0.16
	41.03		5.12±0.23	2.36±0.18
	83.10		-	1.77±0.12

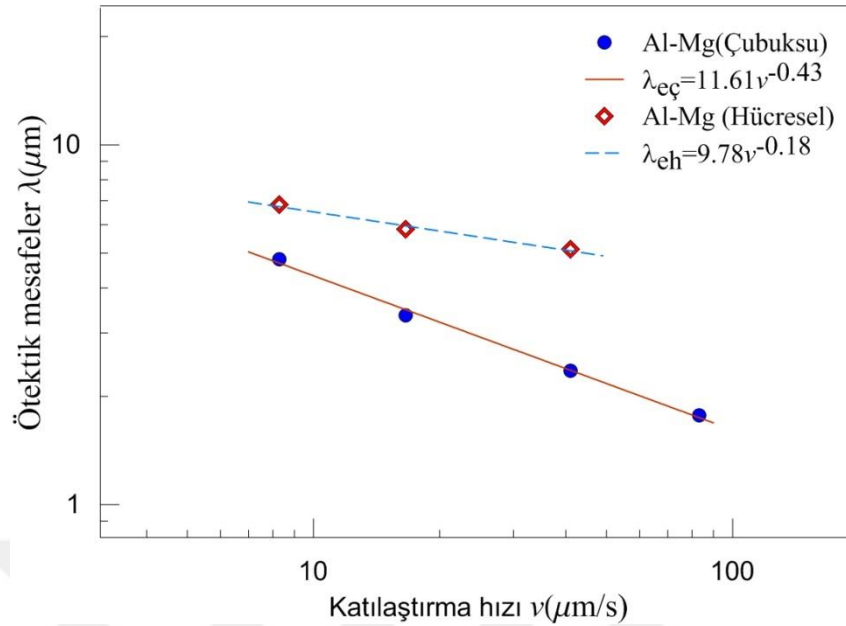
λ_{eh} : hücresele ötektik mesafe (boyuna kesit), $\lambda_{eç}$: çubuksu ötektik mesafe (enine kesit).

Al-ağ.%35Mg ikili ötektik alaşımının ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı olarak değişimi grafiği çizdirilerek Ek.2’de verilen lineer regresyon analizi kullanılarak katılaştırma hızı ile ötektik mesafeler arasındaki bağıntı çıkarılmıştır.

Şekil 4.21’de katılaştırma hızına bağlı ötektik mesafelerin değişimi yer almaktadır. Şekil 4.22’de ise logaritmik ölçekte elde edilen grafik ve regresyon analizi ile elde edilen bağıntılar görülmektedir. Buradan da görüleceği gibi katılaştırma hızı ile ötektik mesafeler üstel olarak azalmaktadır.



Şekil 4.21. Al-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği ($G=12.52\pm 0.22$ K/mm).



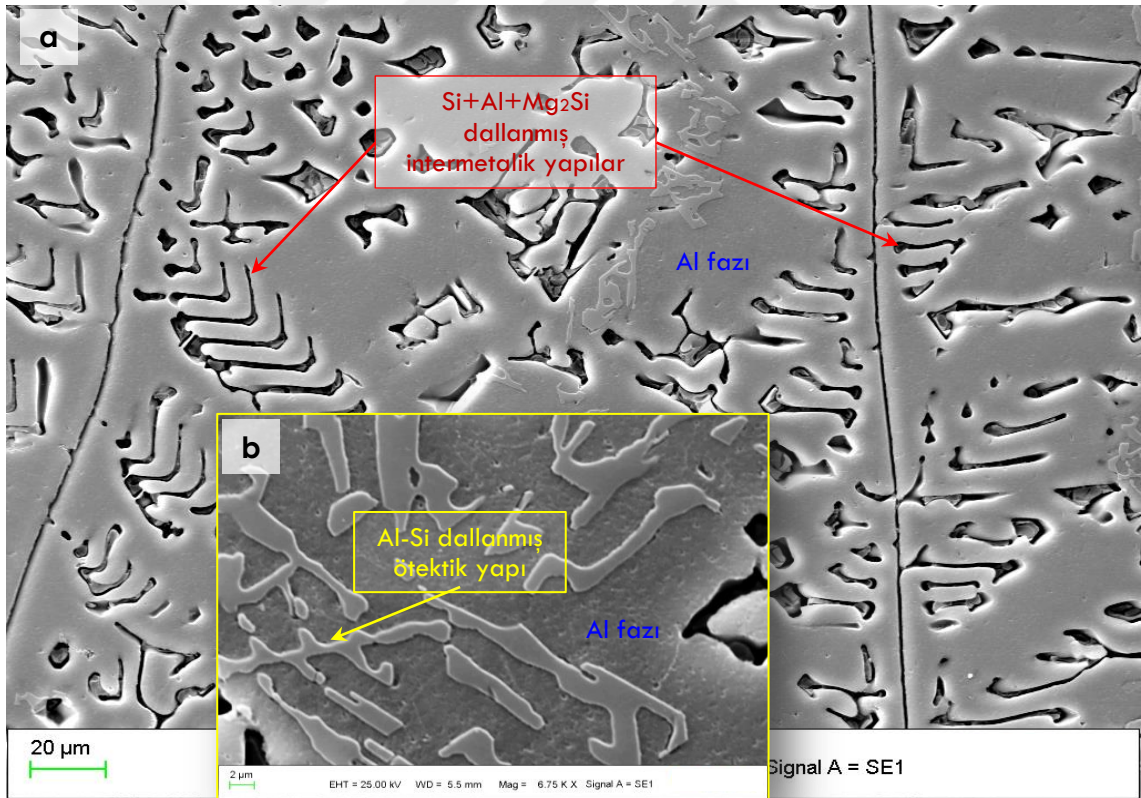
Şekil 4.22. Al-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği (logaritmik ölçek) ve elde edilen bağıntılar ($G=12.52\pm 0.22$ K/mm).

Tablo 4.1, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 incelendiğinde hücrese ötektik mesafe değerleri çubuksu ötektik mesafe değerlerinden daha büyüktür bu doğrultuda artan katılaştırma hızına bağlı olarak hücrese ötektik mesafeler daha yavaş azalmaktadır.

4.2.5.2. Al-Si-Mg Üçlü Ötektik Alaşımı

Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg üçlü ötektik alaşımında da ötektik mesafelerin ölçümü için detaylı çekilen optik mikroskop görüntüleri ve SEM görüntüleri kullanılmıştır. Numunenin boyuna ve enine kesitleri incelendiğinde, Al fazın içerisinde Al-Si ikili bileşiminden oluşan ötektik yapı ve Si+Al+Mg₂Si üçlü bileşiminden oluşan intermetalik yapının oluştuğu gözlenmektedir. Fazların bileşimlerini gösteren EDX analizi sonuçları daha önce Şekil 4.13'te verilmiştir. Al-Si-Mg alaşımında oluşan yapıların detaylı SEM görüntüsü Şekil 4.23'te görülmektedir. Al fazı (koyu gri) üzerinde büyümüş olan hem Si+Al+Mg₂Si üçlü bileşime sahip fazı (siyah renkli) hem de Al-Si ikili bileşime sahip ötektik fazı (açık gri renkli) dallanmış yapılar içermektedir. EDX analizlerinde görülen oksijen yüzey oksitlenmelerinden kaynaklanabilir bu sebeple ötektik mesafelerin oluşumunda oksijen etkili olmamıştır.

Sabit sıcaklık gradyanında katılaştırma hızına bağlı olarak bu yapılarıdaki değişimi araştırmak amacıyla beş farklı katılaştırma hızında (8.31 $\mu\text{m/s}$, 16.62 $\mu\text{m/s}$, 41.03 $\mu\text{m/s}$, 83.10 $\mu\text{m/s}$, 167.50 $\mu\text{m/s}$) numunelerin enine ve boyuna kesitleri incelenmiştir. Numunelerden sağlıklı görüntü alınabilmesi için parlatma ve dağlama işlemleri özenle yapılmıştır. Ötektik kollar arası mesafelerin ölçümleri quench yapılan katı-sıvı ara yüzeyine 1-3 mm uzaklıktaki mesafelerden alınan görüntüler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha önceki kesimlerde de bahsedildiği gibi görüntülerde kullanılan bütün objektifler için büyütme faktörleri belirlenerek boyutların gerçek mesafeleri hesaplanmıştır. Enine kesitlerden ötektik kollar arası mesafelerin ölçümü sağlıklı sonuçlar vermeyeceğinden, ölçümlerde boyuna kesitler kullanılmıştır. Güvenirliği artırmak amacıyla her bir hız için 5-20 kol içeren yapılardan 5-15 arası fotoğraf kullanılarak ölçümler alınmıştır.



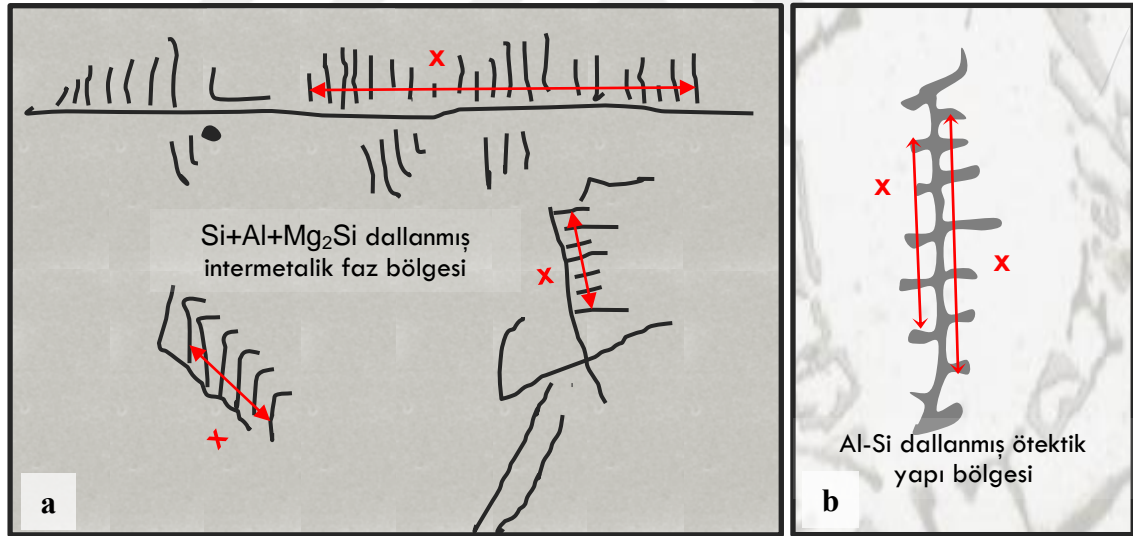
Şekil 4.23. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında mikro yapıların SEM görüntüleri, a) Si+Al+Mg₂Si fazı (siyah renkli) b) Al-Si ötektik fazı (açık gri).

Al-Mg ikili ötektik alaşımındaki ötektik yapıların aksine Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında yapılar daha düzensiz ve dağınık oluşmaktadır. Si+Al+Mg₂Si intermetalik fazın mesafe ölçümleri Şekil 4.24a'da şematik çizimi verilen yöntemle, Al-Si dallanmış ötektik fazın mesafe ölçümleri Şekil 4.24b'de şematik çizimi verilen benzer yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Ötektik kollar arası mesafe,

$$\lambda_{es} = \frac{x}{N_s - 1}, \lambda_{eg} = \frac{x}{N_g - 1} \quad (4.17)$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada λ_{es} , siyah fazda dallanmış kollar arası mesafe, N_s , siyah fazdaki kolların sayısı, λ_{eg} , gri fazda dallanmış kollar arası mesafe, N_g , gri fazdaki kolların sayısıdır, x ise ölçüm yapılan kollar arasındaki toplam mesafedir. x mesafe ölçümleri özellikle düzenli kolların olduğu bölgelerden gerçekleştirilmiştir.

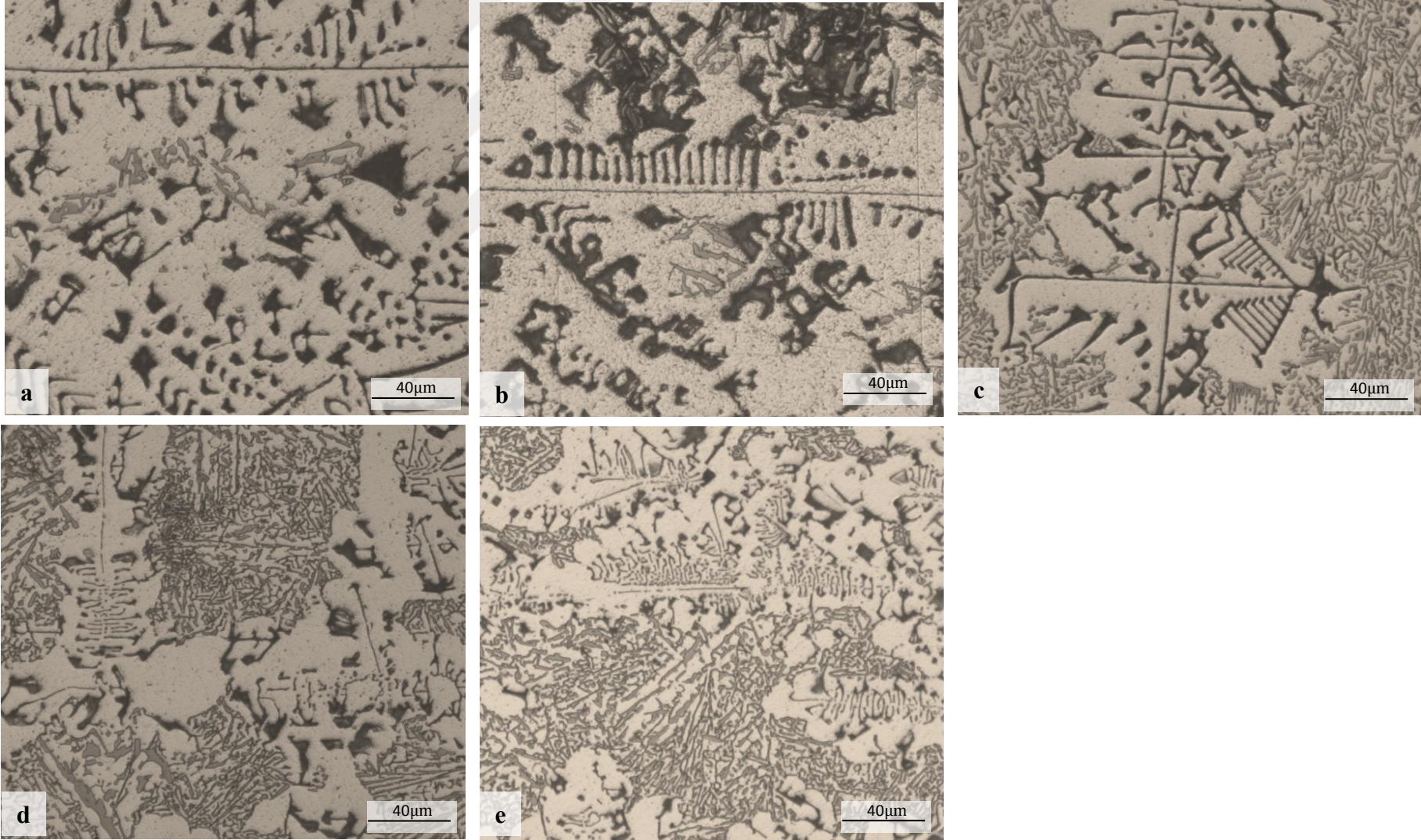


Şekil 4.24. Al-Si-Mg alaşımında ötektik mesafelerin ölçümünün şematik gösterimi a) Al+Si+Mg₂Si fazı (siyah renkli) için b) dallanmış Al-Si ötektik fazı (açık gri) için.

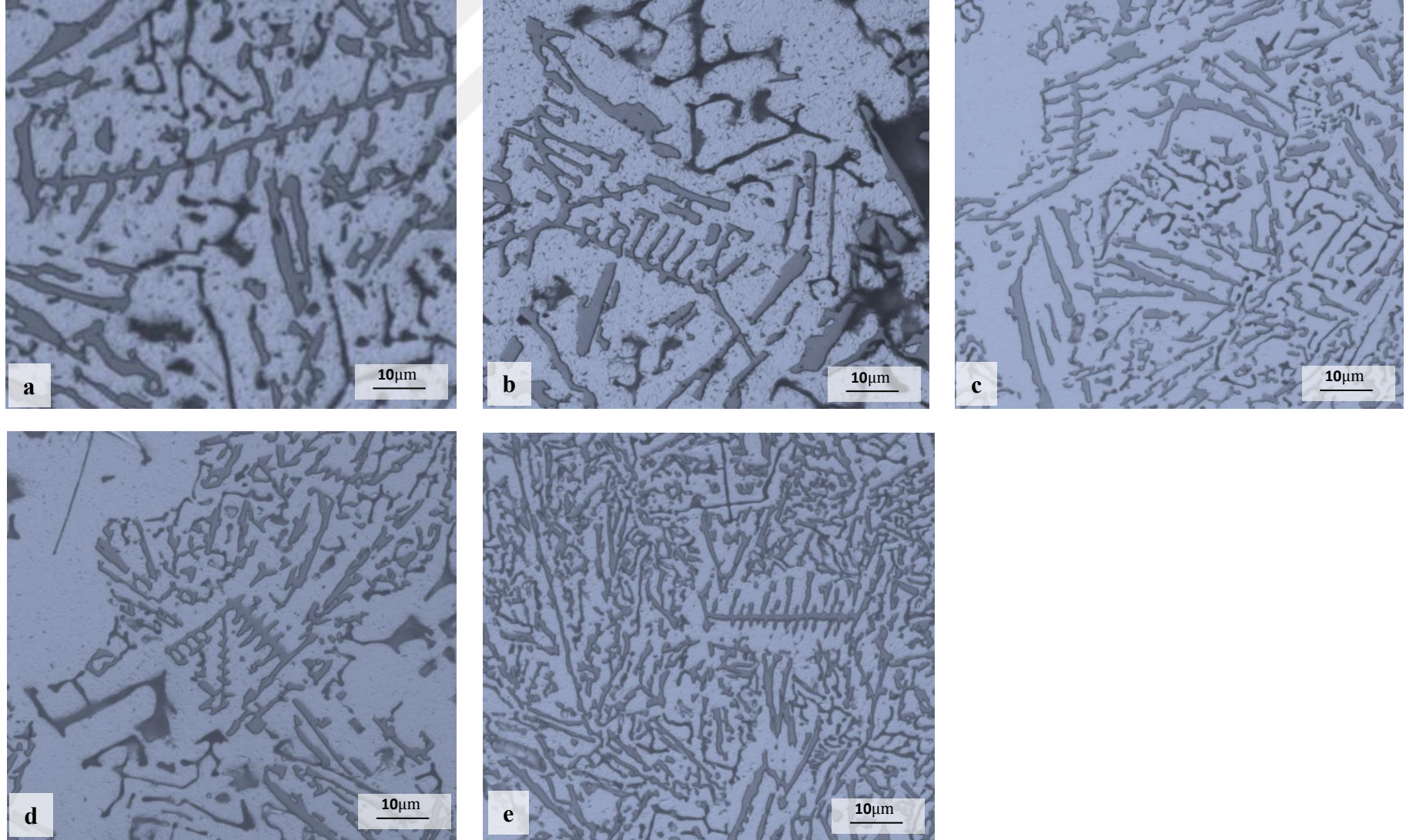
Sabit sıcaklık gradyanında ($G=10.05\pm 0.17$ K/mm), beş farklı katılaştırma hızında ($8.31 \mu\text{m/s}$, $16.62 \mu\text{m/s}$, $41.03 \mu\text{m/s}$, $83.10 \mu\text{m/s}$, $167.50 \mu\text{m/s}$) kontrollü doğrusal katılaştırılan numunelerden alınan örnek görüntüler Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Hem siyah renkli intermetalik faza ait görüntüler hem de açık gri renkli ötektik faza ait görüntüler incelendiğinde katılaştırma hızının artışı ile mikro yapıların küçüldüğü gözlenmektedir.

Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg üçlü ötektik alaşımı için ölçümü yapılan iki faza ait katılaştırma parametreleri ve ötektik mesafeler Tablo 4.2’de verilmiştir. Kontrollü olarak doğrusal katılaştırılan Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg üçlü ötektik alaşımında da ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı olarak değişimi grafiği çizdirilmiştir. Ek.2’de verilen lineer regresyon analizi metodu kullanılarak katılaştırma hızı ile ötektik mesafeler arasındaki bağıntılar hesaplanmıştır.





Şekil 4.25. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında Si+Al+Mg₂Si fazlarına ait dallanmış intermetalik yapılara ait boyuna kesit optik mikroskop görüntüleri, a) 8.31µm/s, b) 16.62µm/s, c) 41.03µm/s, d) 83.10µm/s, e) 167.50 µm/s, katılaştırma hızlarında.



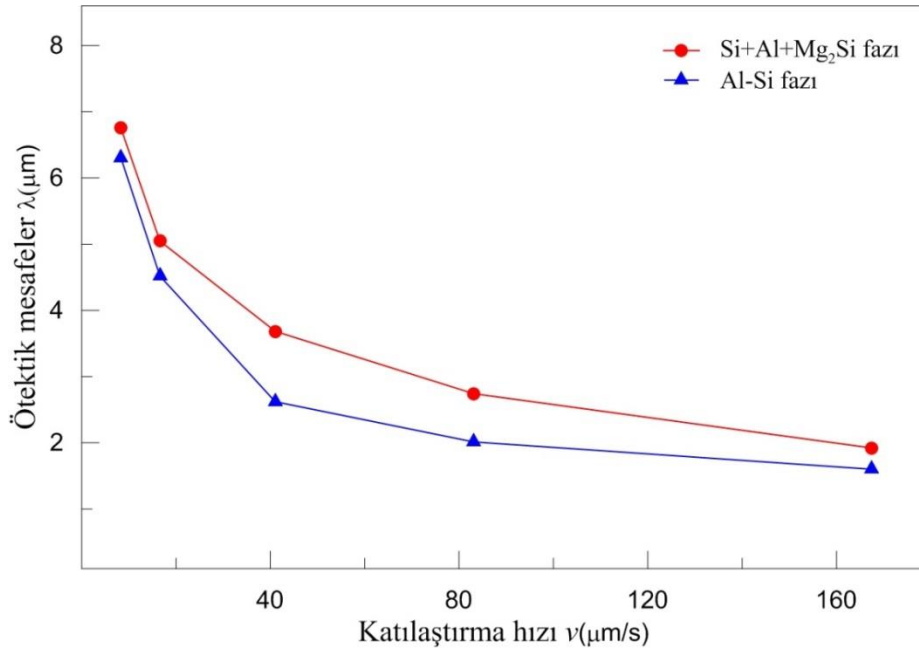
Şekil 4.26. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında Al-Si fazına ait dallanmış ötektik yapılara ait boyuna kesit optik mikroskop görüntüleri, a) 8.31 $\mu\text{m/s}$, b) 16.62 $\mu\text{m/s}$, c) 41.03 $\mu\text{m/s}$, d) 83.10 $\mu\text{m/s}$, e) 167.50 $\mu\text{m/s}$, katılaştırma hızlarında.

Tablo 4.2. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg üçlü ötektik alaşımında sabit sıcaklık gradyeninde farklı katılaştırma hızlarında ötektik mesafeler.

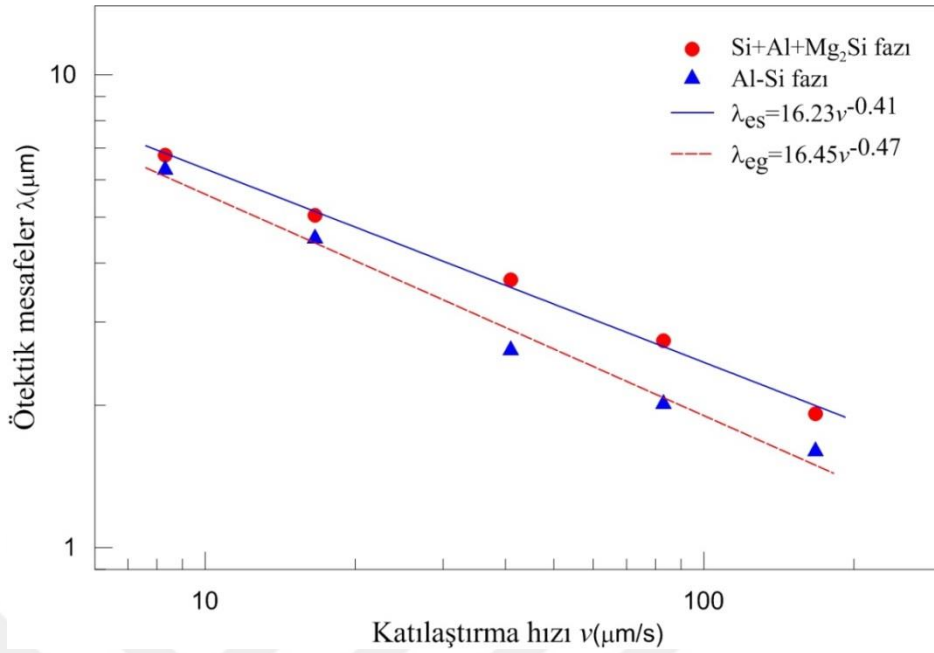
Alaşım	Katılaştırma Parametreleri		Ötektik Mesafeler	
	v ($\mu\text{m/s}$)	G_k (K/mm)	λ_{es} (μm)	λ_{eg} (μm)
Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg	8.31	10.05 \pm 0.17	6.76 \pm 0.57	6.31 \pm 0.60
	16.62		5.05 \pm 0.53	4.52 \pm 0.51
	41.03		3.68 \pm 0.50	2.62 \pm 0.19
	83.10		2.74 \pm 0.30	2.01 \pm 0.20
	167.50		1.92 \pm 0.23	1.60 \pm 0.11

λ_{es} : Siyah fazda ötektik mesafe (boyuna kesit), λ_{eg} : Açık gri fazda ötektik mesafe (boyuna kesit).

Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg üçlü ötektik alaşımı için Şekil 4.27’de katılaştırma hızına bağlı olarak ötektik mesafelerin değişimi yer almaktadır. Şekil 4.28’de ise logaritmik ölçekte elde edilen grafik ve lineer regresyon analizi ile elde edilen bağıntılar görülmektedir. Buradan da görüleceği gibi katılaştırma hızı ile ötektik mesafeler üstel olarak azalmaktadır.



Şekil 4.27. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği ($G=10.05\pm 0.17\text{K/mm}$).



Şekil 4.28. Al-ağ.%13Si-ağ.%35Mg alaşımında ötektik mesafelerin katılaştırma hızına bağlı değişimi grafiği (logaritmik ölçek) ve elde edilen bağıntılar ($G=10.05\pm 0.17\text{K/mm}$).

Tablo 4.2, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 incelendiğinde aynı G ve v değerlerinde Al-Si (açık gri) faza ait ötektik mesafelerin değerleri Si+Al+Mg₂Si (siyah) fazın ötektik mesafelerin değerlerinden daha küçüktür, bu doğrultuda artan katılaştırma hızına bağlı olarak siyah faza ait ötektik mesafeler daha yavaş azalmaktadır.

4.3. Alaşımların Isıl İletkenlikleri

Isıl iletkenlik, malzemelerin temel fiziksel özelliklerinden birisidir. Malzemelerin ısıl iletkenlik değerleri ısıl iletkenlik katsayısı ile ifade edilmektedir ve ısıl iletkenlik katsayısının ölçümü için ölçülecek malzeme üzerinde bir ısı akışı oluşturulması gerekmektedir. Bu ısı akışını belirleyen birçok deneysel metot vardır. Bazı ısı akışı metotlarıyla ilgili özet bilgiler daha önce birinci bölümde verilen, Tablo 1.9'da yer almaktadır.

4.3.1. Katı Alaşımların Isıl İletkenlikleri

Bu deneysel çalışmada ısıl iletkenlik ölçümleri için, silindirik radyal ısı akışı metodu kullanılmıştır. Katı numunelerin ısıl iletkenliklerinin sıcaklık ve bileşimle değişimini incelemek için Gündüz ve Hunt [39] tarafından kurulan başarılı bir deney düzeneği

bulunmaktadır. Laboratuvarımızda bu yöntemle ısı iletkenlik ölçmek için gerekli düzenek mevcuttur. Düzeneğin gerekli kalibrasyon ve optimizasyon işlemleri yapılarak ölçüme hazır hale getirilmiştir.

Ölçümlerimizde kullanacağımız bu yöntemde, numune merkezinden ısıtıcı bir tel geçirilerek radyal doğrultuda ısı akışı sağlanmaktadır (Şekil 4.29). Kararlı bir ısı akışı altında katı malzemelerin, ısı iletkenliği K_k , değeri,

$$K_k = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) Q}{2\pi l \Delta T_{12}} \quad (4.2)$$

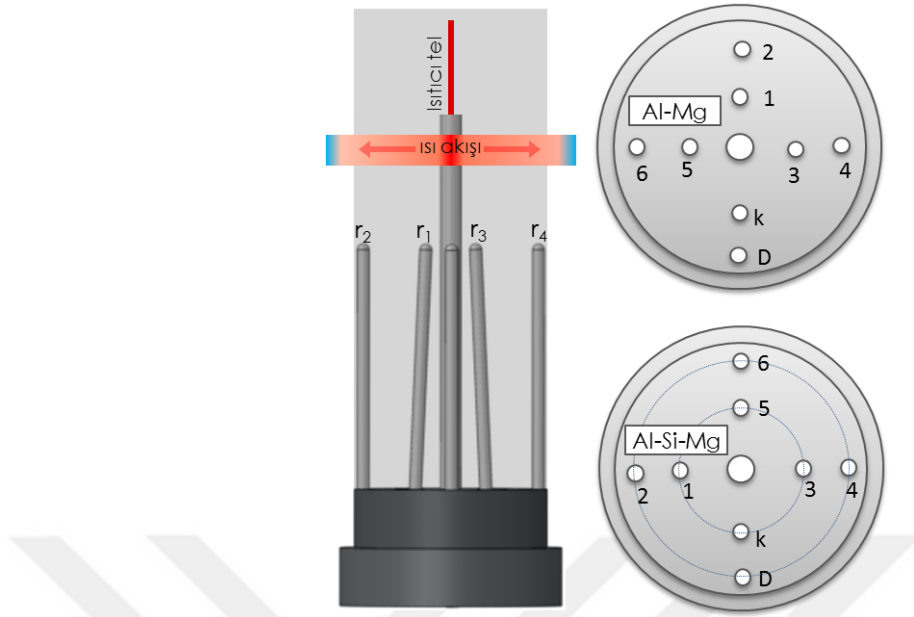
şeklinde elde edilir. Burada r_1 , r_2 ölçüm yapılan noktaların yarıçap değerleri ($r_2 > r_1$), l , silindirik numune merkezinden geçen ısıtıcı elementin boyu, Q ise numune merkezinden sisteme verilen toplam güç değeridir. T_1 , r_1 yarıçapında ölçülen sıcaklık değeri, T_2 , r_2 yarıçapında ölçülen sıcaklık değeri olmak üzere, $T_1 > T_2$ durumunda, sıcaklık farkı,

$$\Delta T_{12} = T_1 - T_2 \quad (4.3)$$

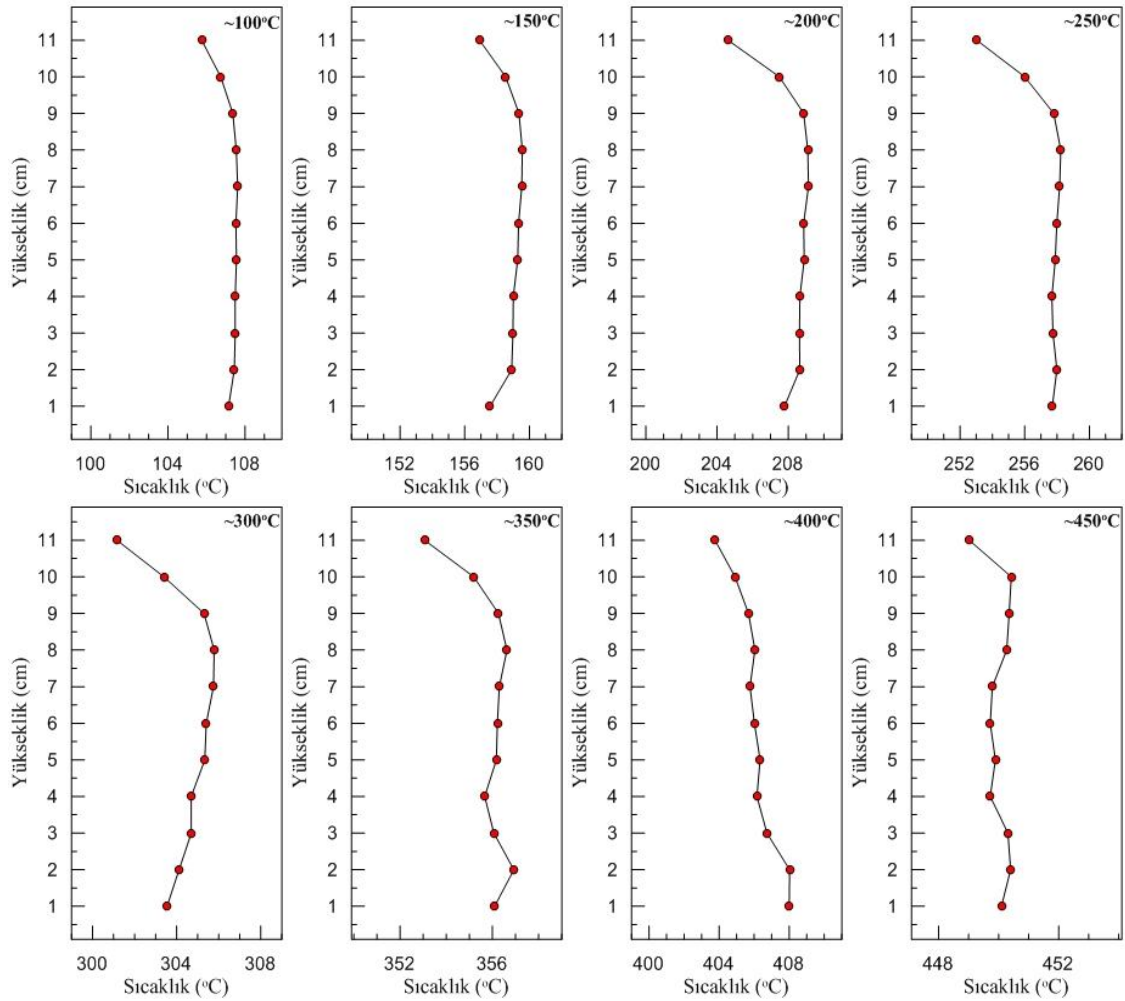
şeklindedir.

Şekil 3.6'daki radyal ısı akışı ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, ısı iletkenlik ölçümleri için radyal doğrultuda 6 adet termal çift kullanılarak deney esnasındaki aksaklıklardan kaynaklanabilecek ölçüm hataları en aza indirilmeye çalışılmıştır.

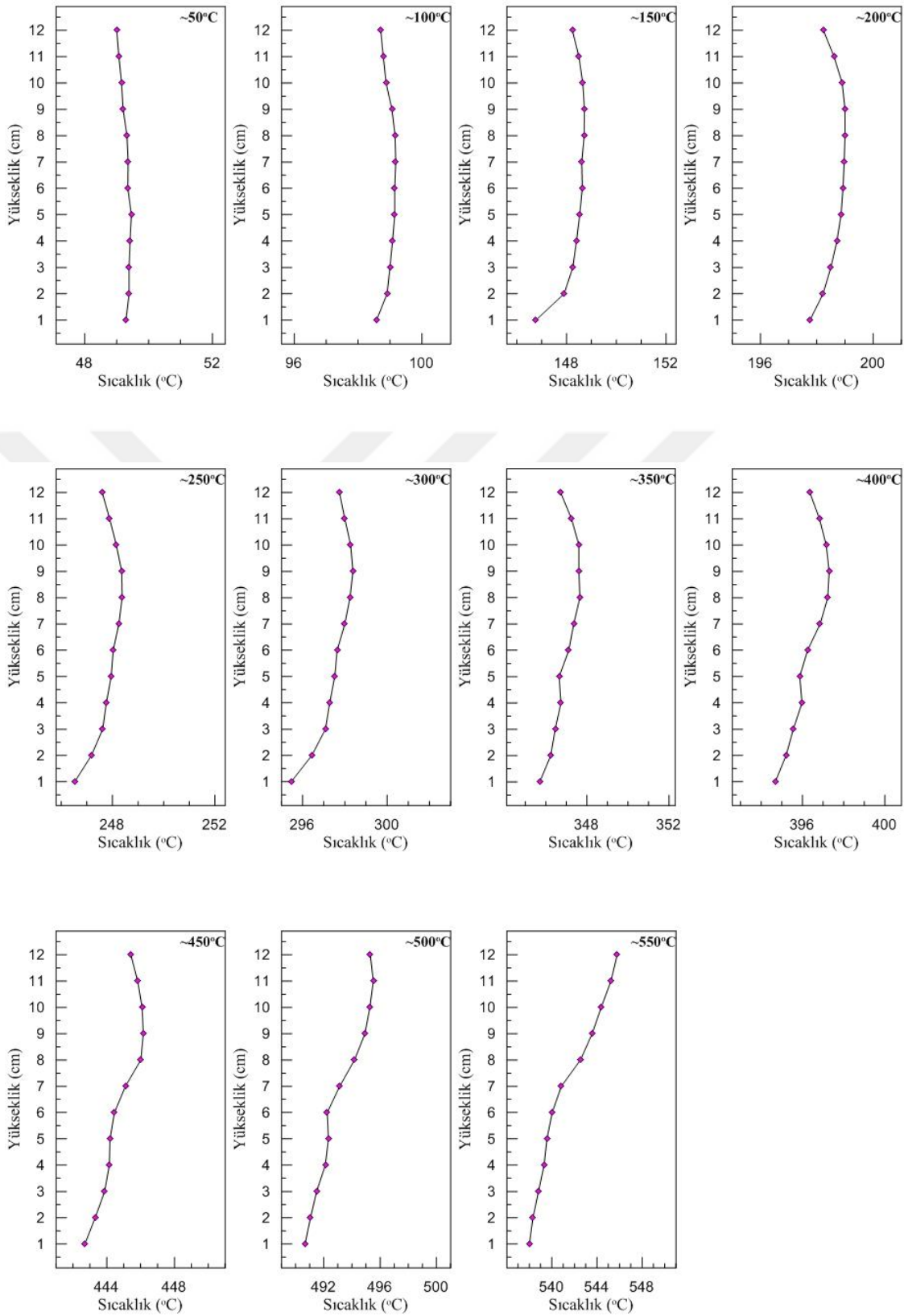
Bir adet düşeyde hareketli termal çift numune boyunca sıcaklık dağılımını tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Bir adet te kontrol termal çifti kullanılmıştır. Radyal ısı akışı fırınında farklı denge sıcaklıkları için düşey termal çift ölçüm sonuçlarının numune yüksekliğiyle değişimi Al-Mg alaşımı için Şekil 4.30'da, Al-Si-Mg alaşımı için Şekil 4.31'de yer almaktadır. Ölçüm termal çiftlerinden alınan ölçümler ve yapılan hesaplamaların sonuçları Al-Mg ikili ötektik alaşımı için Tablo 4.3'te, Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı için Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.29. Radyal ısı akışı metodunda termal çift konumlarının şematik çizimi.



Şekil 4.30. Radyal ısı akışı fırınında Al-Mg alaşımı boyunca sıcaklık dağılımları.



Şekil 4.31. Radyal ısı akışı fırınında Al-Si-Mg alaşımı boyunca sıcaklık dağılımları.

Al-Mg ikili ötektik alaşımın katı haldeki ısı iletkenliğinin hesaplamalarında 1-2 ve 3-4 numaralı termal çiftlerden alınan ölçüm sonuçları kullanılmıştır. 1-2 numaralı termal çift için, A_{012} sabiti,

$$A_{012} = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi l} \quad (4.4)$$

şeklinde ve A_{034} sabiti,

$$A_{034} = \frac{\ln\left(\frac{r_4}{r_3}\right)}{2\pi l} \quad (4.5)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Aynı şekilde Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın katı haldeki ısı iletkenlik katsayısı hesaplamalarında da 1-2 ve 3-4 numaralı termal çiftlerden alınan ölçüm sonuçları kullanılmıştır. A_{012} sabiti ve A_{034} sabiti, sırasıyla Denklem 4.4 ve Denklem 4.5'teki gibidir. Numunenin merkezinden geçirilen ısıtıcı elemente verilen giriş gücü,

$$Q = V \cdot I \quad (4.6)$$

şeklinde dir. Burada I akımı, $I = V/R$ şeklinde, R direnç ve V gerilimi cinsinden ifade edilirse, Denklem 4.6,

$$Q = \frac{V^2}{R} \quad (4.7)$$

şeklini alır. Denklem 4.6'da $V = I \cdot R$ eşitliği yerine yazılırsa,

$$Q = I^2 \cdot R \quad (4.8)$$

yeniden düzenlenmiş olur. Üç ayrı eşitlikten güç değerleri hesaplanarak ortalamaları alınıp giriş gücü Q , değeri belirlenmiştir. 1-2 ve 3-4 numaralı termal çiftlerin, sıcaklık farkları (ΔT) kullanılarak K_k , katı fazın ısı iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiştir. Üç ayrı güç ve iki ayrı sıcaklık farkı değerleriyle hesaplanan 6 adet K_k , ısı iletkenlik katsayılarının standart sapması hesaplanarak, Al-Mg ikili ötektik alaşımı için Şekil 4.32'de, Al-Mg ikili ötektik alaşımı için Şekil 4.33'teki grafikler üzerindeki ısı iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değerleri içerisinde belirtilmiştir. K_k 'nın

standart sapması ortalama $\sim\%5$ olarak bulunmuştur ki bu da r , T , l , I ve V ölçümlerinden gelebilecek hatalar toplamı ile uyumludur.

Tablo 4.3. Al-ağ.%35Mg alaşımına ait katı fazın ısı iletkenlik değeri.

T (°C)	$\overline{\Delta T_{12}}$ (°C)	$\overline{\Delta T_{34}}$ (°C)	\overline{V} (V)	\overline{I} (A)	R (Ω)	\overline{Q} (W)	$\overline{K_k}$ (W/cmK)
100	0.30	0.26	1.07	20.33	0.050	21.77	0.95±0.03
150	0.61	0.54	1.43	27.39	0.050	39.18	0.84±0.02
200	0.96	0.83	1.76	33.70	0.050	59.34	0.81±0.05
250	1.63	1.30	2.12	40.47	0.050	85.84	0.72±0.04
300	2.54	2.44	2.49	46.87	0.050	116.81	0.57±0.03
350	3.81	3.59	2.89	53.69	0.050	155.38	0.51±0.03
400	5.07	4.76	3.29	60.59	0.050	199.70	0.50±0.03
450	6.31	6.20	3.61	66.11	0.050	239.16	0.47±0.04

$$l = 17.1\text{cm}, r_1 = 0.35\text{cm}, r_2 = 1.4\text{cm}, r_3 = 0.33\text{cm}, r_4 = 1.15\text{cm} A_{012} = 0.0129\text{cm}^{-1},$$

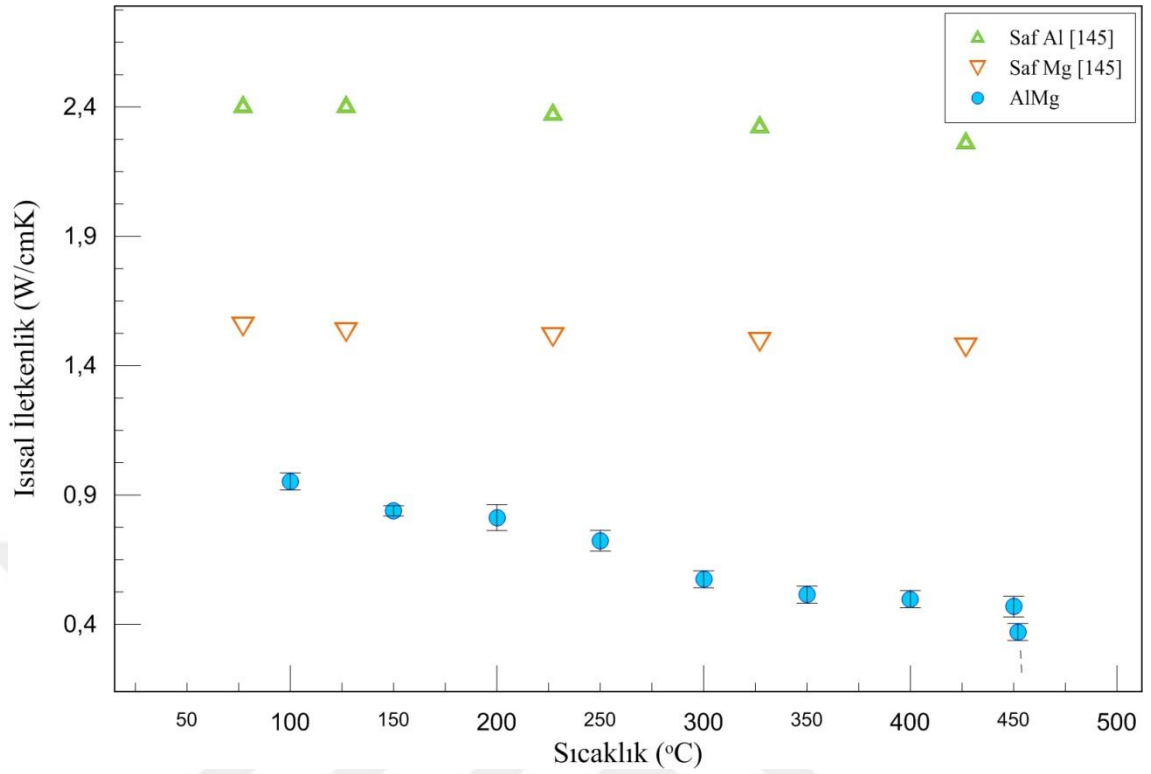
$$A_{034} = 0.0116\text{cm}^{-1}$$

Tablo 4.4. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı fazın ısı iletkenlik değeri.

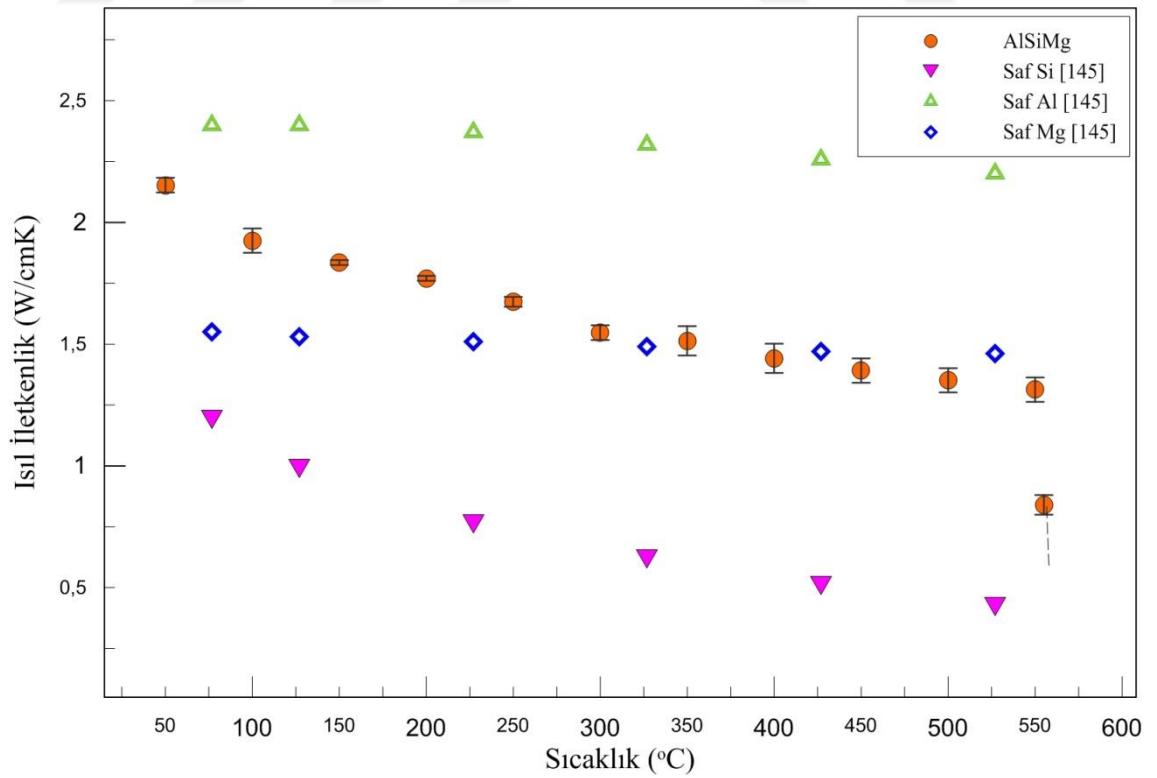
T (°C)	$\overline{\Delta T_{12}}$ (°C)	$\overline{\Delta T_{34}}$ (°C)	\overline{V} (V)	\overline{I} (A)	R (Ω)	\overline{Q} (W)	$\overline{K_k}$ (W/cmK)
50	0.04	0.03	0.53	11.05	0.048	5.85	2.15±0.03
100	0.16	0.15	1.06	21.25	0.048	22.43	1.93±0.05
150	0.29	0.26	1.37	28.30	0.048	38.63	1.83±0.01
200	0.47	0.42	1.71	35.55	0.048	60.79	1.77±0.01
250	0.68	0.64	2.03	41.85	0.048	84.75	1.67±0.02
300	1.02	0.95	2.40	48.60	0.048	116.67	1.55±0.03
350	1.38	1.28	2.80	55.40	0.048	154.96	1.51±0.06
400	1.86	1.72	3.17	62.50	0.048	198.31	1.44±0.06
450	2.32	2.15	3.47	68.85	0.048	239.09	1.39±0.05
500	2.97	2.75	3.88	76.45	0.049	296.82	1.35±0.05
550	4.35	3.99	4.63	90.75	0.049	420.04	1.31±0.05

$$l = 16.3\text{cm}, r_1 = 0.35\text{cm}, r_2 = 1.41\text{cm}, r_3 = 0.35\text{cm}, r_4 = 1.25\text{cm} A_{012} = 0.0136\text{cm}^{-1},$$

$$A_{034} = 0.124\text{cm}^{-1}$$



Şekil 4.32. Al-ağ.%35Mg alaşımına ait ısı iletkenlik katsayısının sıcaklığa bağılı değişimi.



Şekil 4.33. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait ısı iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişimi.

4.3.2. Sıvı Alaşımların Isıl İletkenlikleri

Katı alaşımın ısısal iletkenlik değeri radyal ısı akışı fırınıyla ölçülerek belirlenen bir numunenin, K_k/K_s oranı da soğuma eğrisinden elde edilmek suretiyle sıvı fazının ısısal iletkenliği kolayca hesaplanabilir.

Kararlı durumda Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında büyütülen bir kristal için,

$$VL \cong K_k G_k - K_s G_s \quad (4.9)$$

olarak verilir [147]. Burada V büyütme hızı, L erime gizli ısı, K_k katı alaşımın ısısal iletkenliği, G_k katı fazın katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık gradyenti, K_s sıvı alaşımın katı-sıvı ara yüzeyindeki ısısal iletkenlik değeri ve G_s sıvı alaşımın sıcaklık gradyentidir. Büyütme hızının düşük ($\leq 10 \mu\text{m/s}$) olduğu durumlarda $VL \ll K_k G_k$ 'dir. Bu durumda Denklem 4.9,

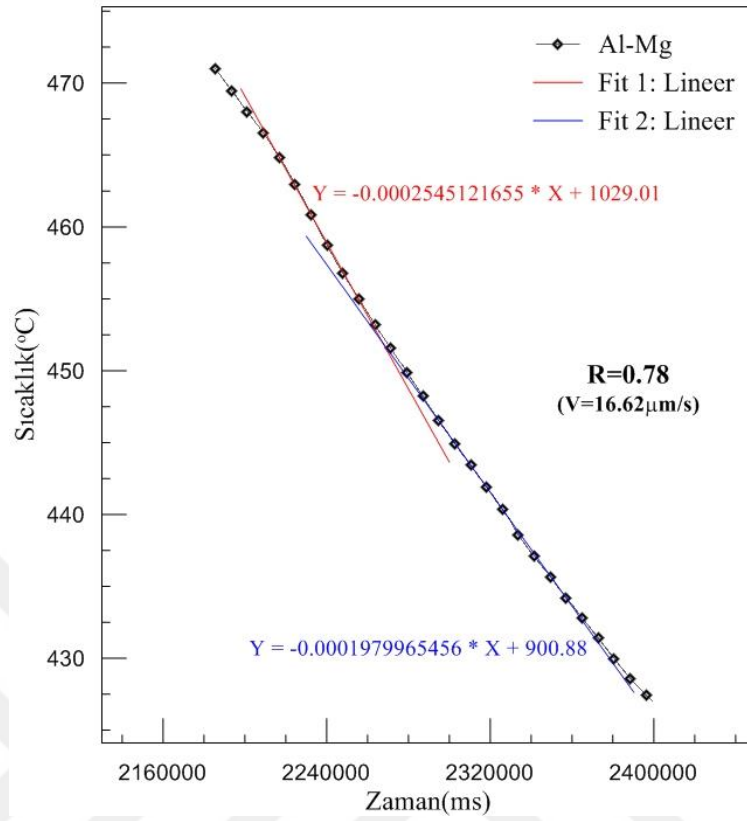
$$K_k G_k \cong K_s G_s \text{ olursa, } G_k/G_s = K_s/K_k \quad (4.10)$$

olur. Buradan R oranı,

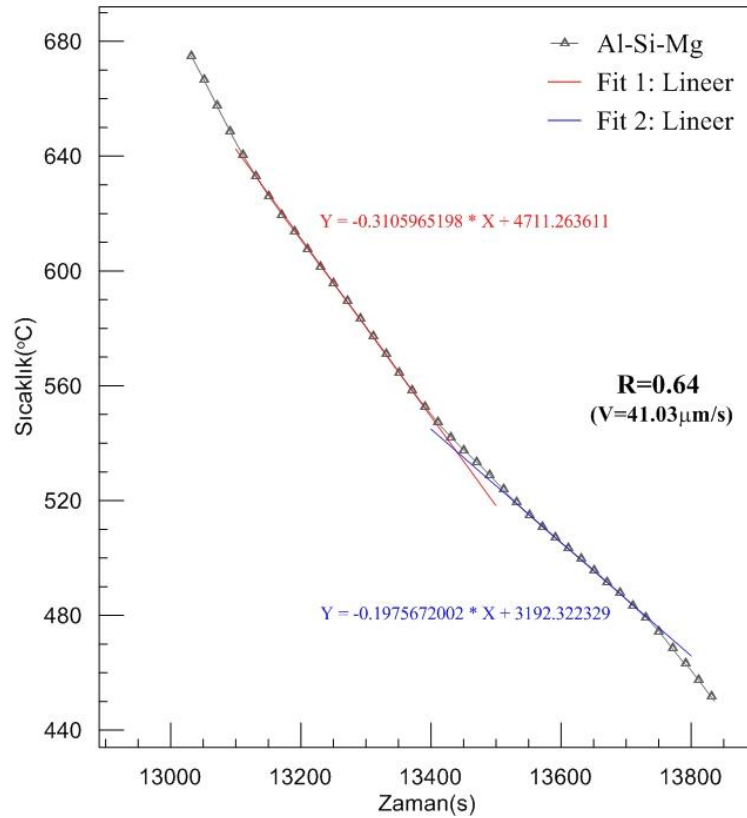
$$R = K_s/K_k = G_k/G_s = \frac{(dT/dt)_k}{(dT/dt)_s} = \dot{T}_k/\dot{T}_s \quad (4.11)$$

şeklinde elde edilir [100]. Katı ve sıvı alaşımlara ait dT/dt oranları yani soğuma hızları deney esnasında sıcaklık kaydedicisi ile kaydedilen eğrilerin eğiminden hesaplanıp Denklem 4.11'de yerlerine yazılarak R oranı belirlenmiştir.

Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait soğuma eğrisi Şekil 4.34'te, Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşıma ait soğuma eğrisi ise Şekil 4.35'te görülmektedir. Sıvı-katı geçiş bölgeleri soğuma eğrisindeki (sıcaklık-zaman grafiğindeki) eğimin değişiminden görülebilmektedir.



Şekil 4.34. Al- ağ.%35Mg alaşımına ait soğuma eğrisi ve R değeri.



Şekil 4.35. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait soğuma eğrisi ve R değeri.

Soğuma eğrilerinin eğimlerinden hesaplanan R oranları ve ötektik katılaşma sıcaklığındaki K_k değerleri kullanılarak elde edilen K_s değerleri Tablo 4.5'te görülmektedir.

Tablo 4.5. Ötektik katılaşma sıcaklığındaki T_e , sıvı alaşımların ısı iletkenlikleri ve R oranları.

Alaşım	\overline{K}_k (W/cmK)	R	K_s (W/cmK)
Al- ağ.%35Mg	0.47	0.78	0.37
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	1.31	0.64	0.84

4.4. Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi

4.4.1 Oluk Şekillerinin Oluşumu

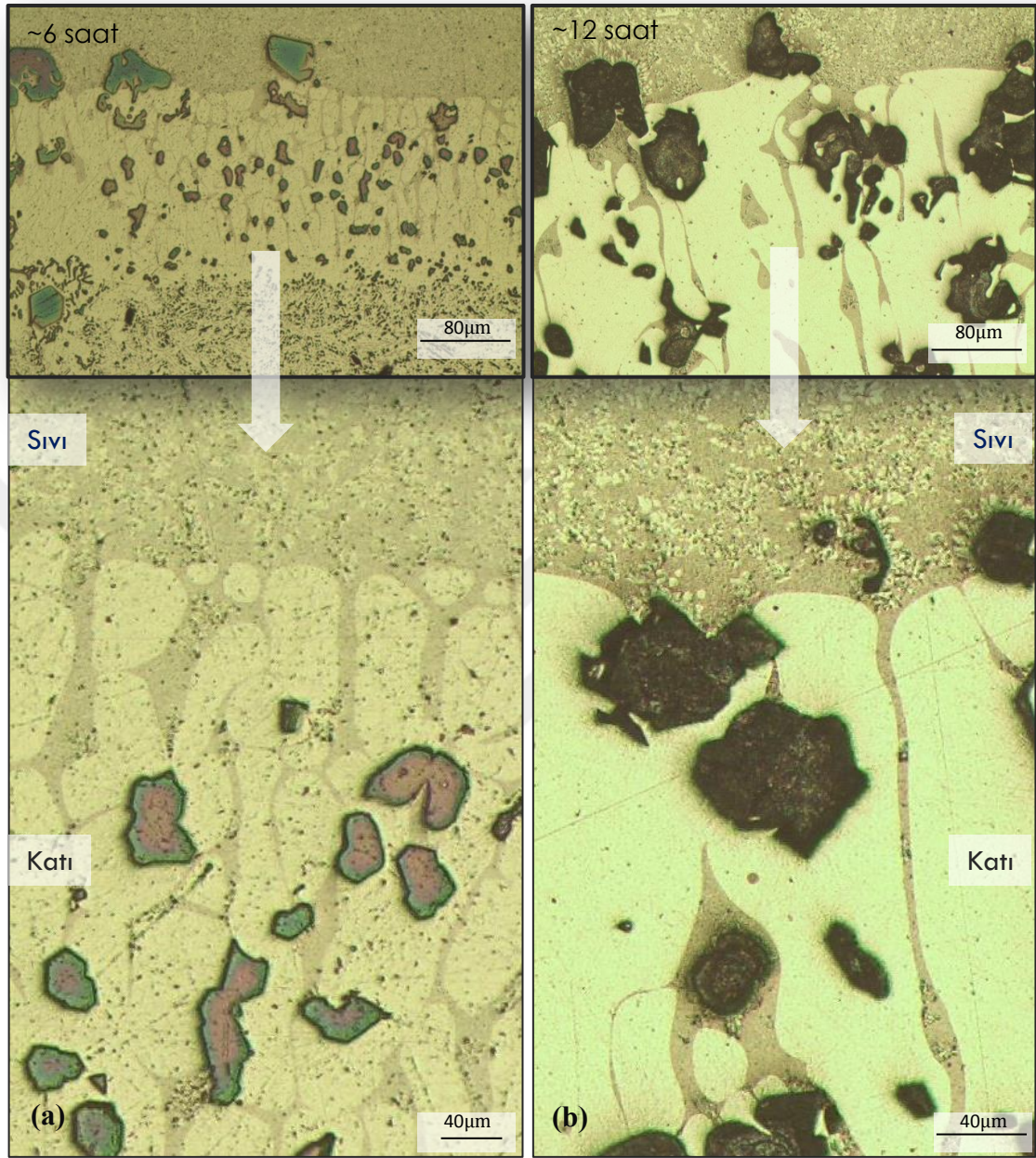
Bir ötektik alaşım numunesi, ötektik sıcaklığın altında tamamen katı, likudus sıcaklığının üzerinde tamamen sıvı, ötektik sıcaklık ile likudus sıcaklığının arasında katı-sıvı karışımı yani hamurumsu bölgeyi oluşturur. Hamurumsu bölge sıcaklık gradyanında tutulunca sıvı damlacıkları ve sıvı kanalcıkları sıcaklık gradyenti doğrultusunda hareket eder ve bu hareket, katı faz ile sıvı faz dengeye gelinceye kadar devam eder. Denge halindeki düzlemsel katı-sıvı ara yüzeyi katı fazdaki tane sınırının keşiştiği yerde ise denge halinde tane sınırı oluk (Grain Boundary Groove, GBG) şekilleri meydana gelir. Denge halindeki bu oluk şekillerinde katı fazın bileşimi (kompozisyonu) homojen hale gelir ve sıvı fazın bileşiminden farklıdır. Denge halindeki oluk şekilleri kullanılarak, katı- sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplamalarında, fazların ısı iletkenliklerinin (K_k , K_s), bileşenlerinin (C_k , C_s), katı fazın katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık gradyanının (G_k), ve oluk koordinatlarının belirlenmesi gerekir.

Deneysel çalışmanın bu aşamasında, dengeye gelmiş oluk fotoğrafları incelenmiştir. İncelenen numunelerin denge haline ulaşmış görüntülerine bakılarak sıvı kalınlığı çok büyük (>2 mm) veya sıvı yok ise bu numunelerin oluk şekilleri incelemeye alınmamıştır. Denge haline ulaşmış numunelerde sıvının kalınlığı, Δr , genellikle küçük ($\Delta r < 2$ mm) olan numunelerin oluk şekilleri ölçümler için kullanılmıştır.

Sabit sıcaklık ve sabit sıcaklık gradyeninde katı-sıvı ara yüzeyi oluşurken meydana gelecek küçük bir sıcaklık dalgalanması olumsuz durumlar meydana getirecek ve katı-sıvı ara yüzey dengesinin oluşmasını engelleyecektir. Ara yüzeyin dengeye gelmesi ve düzgün yapıda olukların oluşması için, sıcaklık dalgalanmalarının oldukça küçük (± 0.1 °C) olması gerekmektedir.

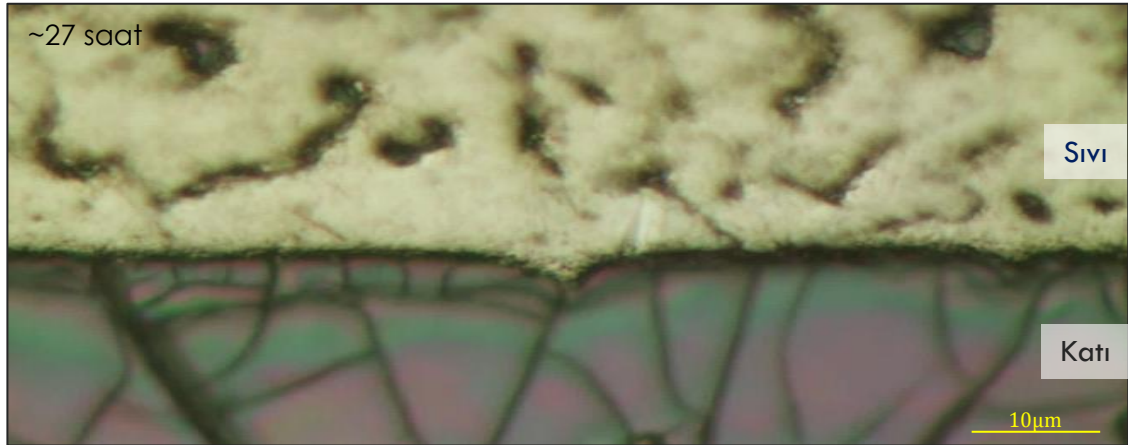
Numunelerin kesim bölgelerindeki yüzeylerden oluk şekilleri elde edilmektedir. Elde edilen oluk şekillerinin koordinatları kesimle elde edilen bu yüzeylere de büyük ölçüde bağlıdır. Tane boyutları ve maksimum oluk derinliği incelendiğinde, denge halindeki oluklar için tane boyutunun oluk derinliğinden en az 5 kat büyük olan oluk şekillerinin tane boyutundan etkilenmediği görülmüştür [100]. Ölçümlerde oluk derinliğinin tane boyutundan en az 5 kat büyük olan oluk fotoğrafları seçilmiştir.

Katı-sıvı ara yüzeyinin dengeye gelmesi için hamurumsu bölge içerisindeki sıvı damlacıklarının tamamen sıvı bölgeye çekilerek temizlenmesi gerekmektedir. Sıcaklık gradyeninin yüksek olması dengeye gelme süresini kısaltmaktadır ancak oluk şekilleri küçüldüğünden dolayı oluk hesaplamaları zorlaşmaktadır. Dolayısıyla numune üzerindeki sıcaklık gradyeninin iyi ayarlanması olukların sağlıklı bir şekilde elde edilmesinde önem arz etmektedir. Şekil 4.36'da Al-Si-Mg alaşımına ait dengeye gelmemiş oluk fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 4.36. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait dengeye gelmemiş katı-sıvı ara yüzey fotoğrafları, dengeye bırakma süresi a) yaklaşık 6 saat, b) yaklaşık 12 saat.

Yapılan birçok deney sonucu deneysel güçlükler aşılmış ve sıcaklık gradyanında uygun değer yakalanarak, oluk şekilleri elde edilmiştir. Dengeye yaklaşık olarak 27 saat tutulan Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait ara yüzey oluk fotoğrafı Şekil 4.37’de yer almaktadır.



Şekil 4.37. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait dengeye gelmiş katı-sıvı ara yüzey oluşunun fotoğrafı.

Belirli bir sıcaklık gradyanında yeterince beklenerek dengeye getirilen numune, gücün aniden kesilmesiyle ani soğumaya bırakılmıştır. Gücün kesilmesi sırasında ani sıcaklık değişimlerinin oluşmamasına dikkat edilmiştir. 3. Bölümde detaylı olarak anlatıldığı gibi ani soğumanın etkin olması amacıyla numune soğutucu bir kazan içerisine yerleştirilmiştir. İçerisinden su geçirilen kazan vasıtasıyla hızla soğutulan numunenin denge anındaki haliyle katılaşması sağlanmıştır.

Oluk fotoğrafları için 15 mm aralıklarla enine kesilen numuneler parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutularak görüntü alma işlemine geçilmiştir. Olukların bilgisayar bağlantılı mikroskop yardımıyla fotoğrafları çekilmiştir. Daha detaylı incelemeler için SEM görüntüleri ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

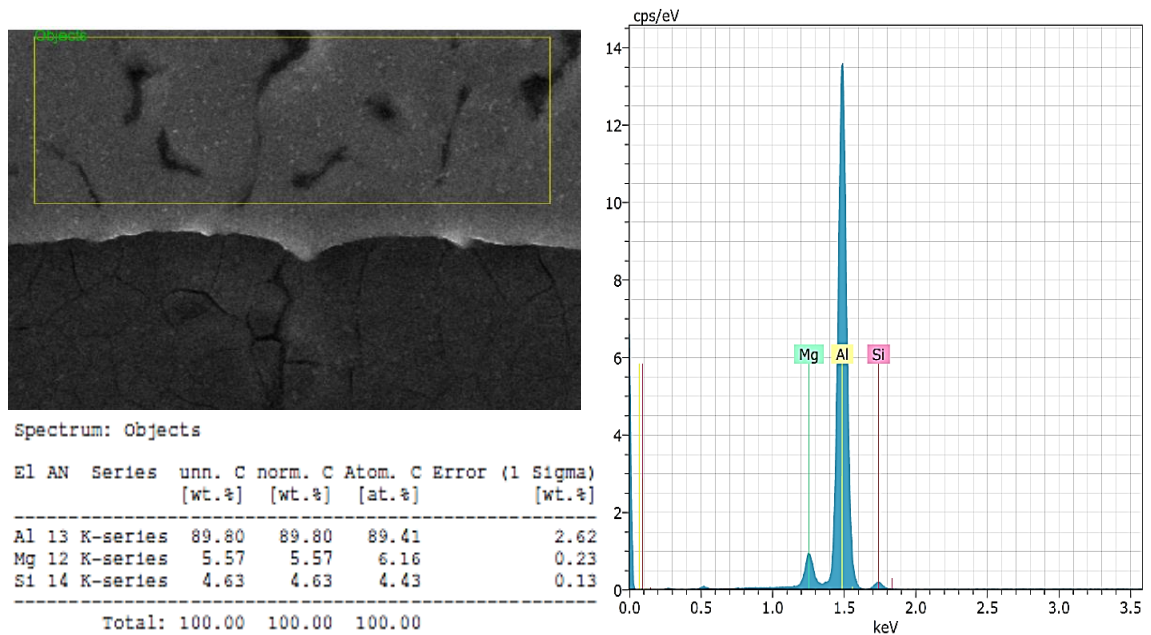
Katı-sıvı ara yüzey enerjisini hesaplamak için Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanması gerekmektedir. Katı-sıvı ara yüzeyi dengeye gelmiş, düzlemsel ve tane sınırı ara yüzeyi katı- sıvı ara yüzeyine dik konumda olmalıdır. Görüntüleri alınan olukların arayüzey çizgileri belirgin ve oldukça simetrik olan olukların fotoğrafları çekilmiştir. Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanması için dengeye gelmiş oluk şekillerinin fotoğraflarının titizlikle çekilmesi önem arz etmektedir. Objektiflerin büyütme faktörlerinin hesaplanması için çekilen fotoğrafların hangi objektiflerle çekildiği bilgisi ve çekilen oluklara numaralar verilerek bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

4.4.2. Katı-Sıvı Ara Yüzey Oluklarının EDX Analizi

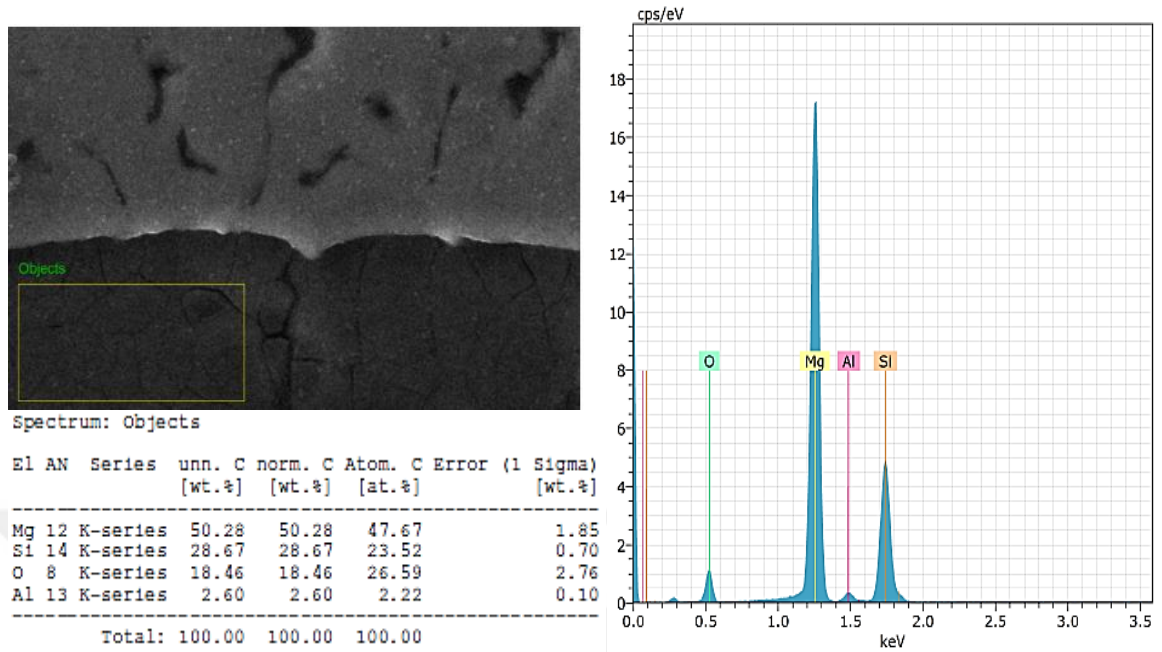
Dengeye gelmiş düzgün katı-sıvı ara yüzeyinde, simetrik oluk şekillerinin hem sıvı bölgesinde hem de katı bölgesinde K_{α} karakteristik pikleri kullanılarak EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Mümkün olduğunca büyük alanlar seçilerek taramalar yapılmıştır.

Numunelerin dağlama etkisiyle yüzeyde farklı fazlar üzerinde farklı etkiler yapacaktır. Dağlamanın yüzeylerin düzgünlüğünü bozması istenmeyen bir durumdur. Bu durum X-ışınları kullanılarak element analizinde ve geri yansıyan elektronları olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz durumlardan etkilenmemek için EDX analizi yapılacak numunelerde dağlama işlemi ya çok az ya da mümkün olduğunca dağlama yapılmamıştır.

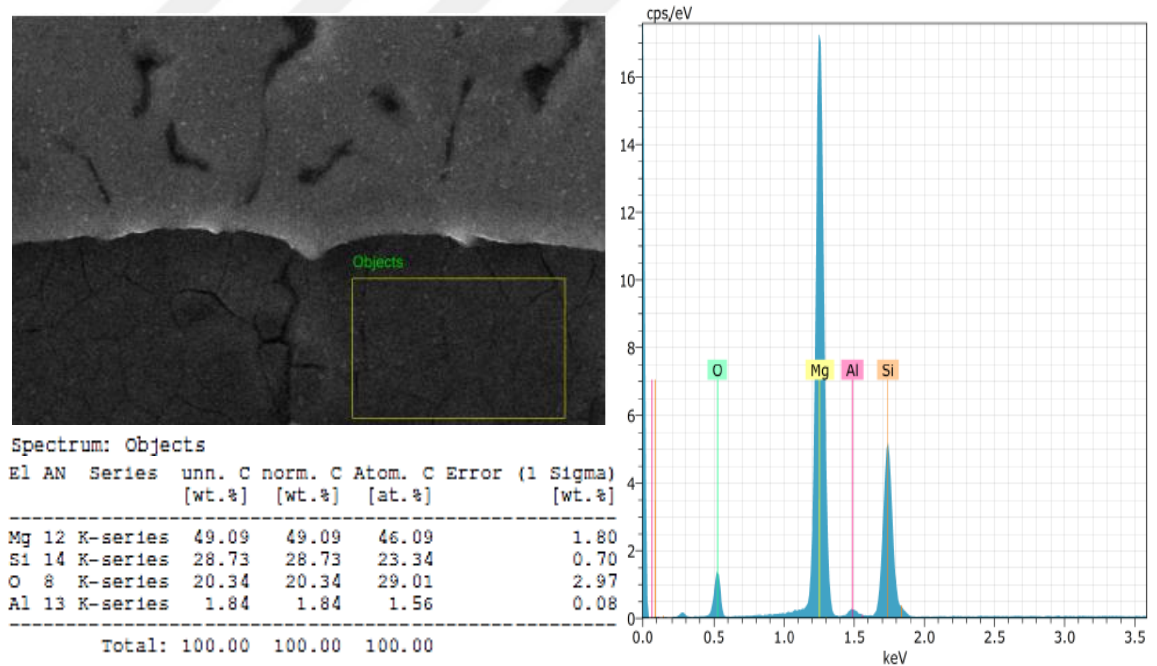
Numunelerin yüzeylerinde kirlilik kalmaması için ultrasonik temizleyicide önce alkolle temizlenmiştir. Daha sonra incelenecek bütün numuneler yine ultrasonik temizleyicide saf su ile yıkanmış ve basınçlı hava ile kurutulmuştur. Oluk analizlerinde kullanılacak numuneler soğuk kalıba alınmadan EDX analizine tabi tutulduğu için analiz öncesi kaplama işlemine gerek kalmamıştır. Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da olukların EDX analiz sonuçları ve ölçüm pikleri yer almaktadır.



Şekil 4.38. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşu sıvı bölgesinin EDX analizi.



Şekil 4.39. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşunda katı bölgenin sol tarafının EDX analizi.



Şekil 4.40. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait katı-sıvı ara yüzey oluşunda katı bölgenin sağ tarafının EDX analizi.

EDX sonuçları incelendiğinde sıvı bölgede oksitlenmenin olmadığı, Mg elementinin daha yoğun olduğu katı kısımlarda hava ile temasından kaynaklı oksitlenmenin olduğu gözlenmektedir. Mg elementinin kolay oksitlenme özelliğinden dolayı numunelerin

parlatma işleminden sonra bile oda sıcaklığında hava ile temasından kaynaklanan oksitlenme oluşabilmektedir. Deney esnasında numune içinde oksitlenme olmadığı düşünüldüğünde Şekil 4.39 ve 4.40'da fazların bileşenleri sırasıyla Mg-ağ.% 40.09 Si-ağ.% 3.57 Al ve Mg-ağ.% 41.54 Si- ağ.% 2.62 Al olmaktadır.

4.4.3. Katı-Sıvı Ara Yüzey Oluklarının Sıcaklık Gradyenti

Genellikle maddelerin katı ve sıvı haldeki ısı iletkenlik katsayıları farklı olmaktadır. Bu durum katı faza ait sıcaklık gradyeninin sıvı faza ait sıcaklık gradyeninden farklı olmasına neden olmaktadır. Ancak katı ve sıvı fazın ısı iletkenlikleri aynı olan maddelerde her iki fazın da sıcaklık gradyenti aynı olmaktadır. Bu durumda her iki faza ait sıcaklık gradyenti de kullanılabilir.

Bu çalışmada katı fazın sıcaklık gradyenti kullanılmıştır. Çünkü katı-sıvı ara yüzeyinde dengeye gelen olukların eğriliği katı fazın içerisine doğru olmaktadır. Katı-sıvı ara yüzey enerjisinin hesabında katı fazın sıcaklık gradyeninin (G_k) bilinmesi gerekmektedir.

Radyal ısı akışı fırınında silindirik bir numune için kararlı durum şartlarında, Fourier kanunundan yararlanarak sıcaklık gradyenti,

$$G_k = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{2\pi r l K_k} \quad (4.12)$$

şeklinde ifade edilir. Q merkezi ısıtıcı tele verilen toplam güç (Denklem 4.5), l ısıtıcı elementin uzunluğu, K_k katı fazın ötektik erime sıcaklığındaki ısı iletkenlik katsayısı ve r oluğun silindir merkezine olan uzaklığıdır.

Oluğun silindir merkezine olan uzaklığı, r ,

$$r = r_0 + r_l \quad (4.13)$$

şeklindedir. Burada, r_0 merkezi alüminanın yarıçapı ve r_l sıvı kalınlığıdır. Oluk fotoğrafları çekilerek bu uzaklıklar hassas bir şekilde ölçülmüştür. Her oluk için ayrı ölçüm yapılmış ve düzeltme faktörleri çekilen objektife göre hesaplanmıştır. Şekil 4.41'de olukların silindir merkezine uzaklığının tespitinde kullanılan ölçüm yönteminin şematik gösterimi yer almaktadır. Çalışmalarımızda dış yarıçapı $r_0 = 2 \text{ mm}$ olan

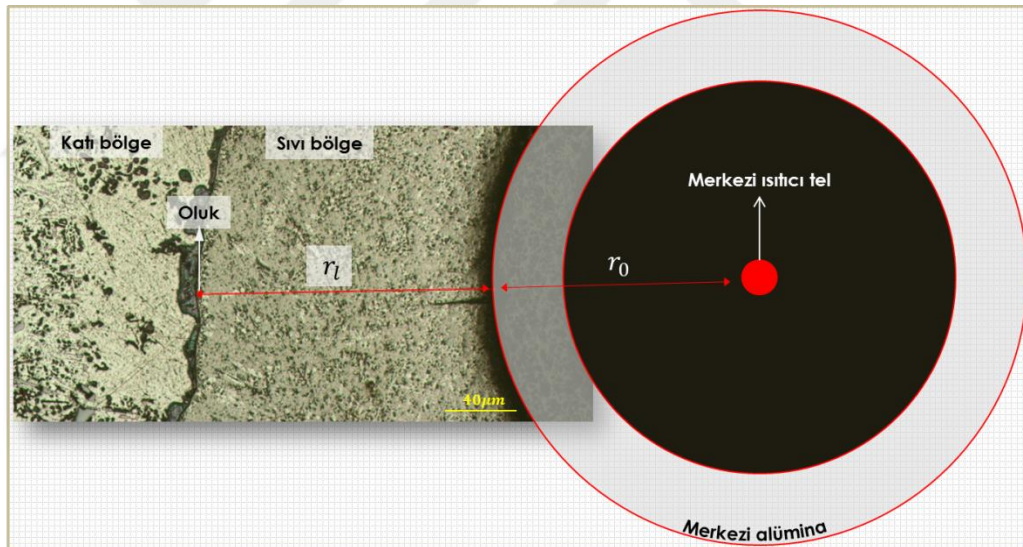
merkezi alümina tüpler kullanılmıştır. Böylece belirlenen oluk için sıvı kalınlığını tespit ettiğimizde, oluğun silindir merkezine olan uzaklığı, r , kolaylıkla tayin edilmektedir. On adet oluğa ait sıvı kalınlıklarını gösteren görüntüler Şekil 4.42’de yer almaktadır. Aynı alaşımdaki farklı olukların sıcaklık gradyenti hesaplanırken Q , K_k ve l değerleri aynı olacağından,

$$b_0 = \frac{Q}{2\pi l K_k} \quad (4.14)$$

şeklinde bir sabit tanımlanabilir. Böylece Denklem 4.14, Denklem 4.12’de yerine yazılırsa, aynı alaşımın farklı oluklarının hesabında,

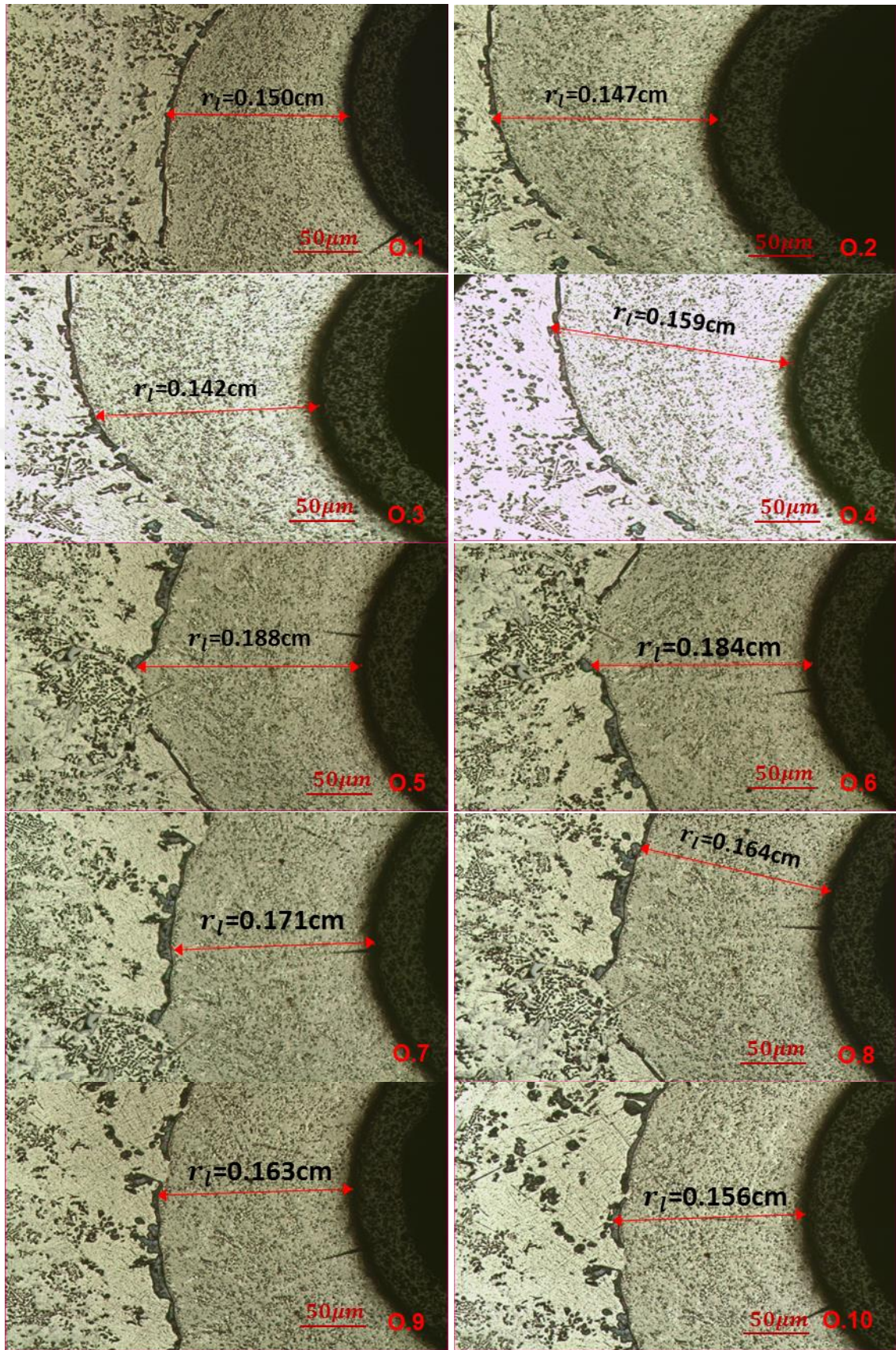
$$G_k = \frac{b_0}{r} \quad (4.15)$$

ifadesi kullanılabilir.



Şekil 4.41. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımındaki dengeye gelmiş bir oluğun merkeze uzaklığının şematik gösterimi.

Büyütme faktörleri de hesaba katılarak ölçülen sıvı kalınlıkları aynı deney içerisinde farklı değerler almaktadır. Olukların sıvı kalınlıklarının farklı olmasının sonucunda sıcaklık gradyenleri de farklılık göstermektedir. Katı fazın ötektik erime sıcaklığındaki ısı iletkenlik katsayısı daha önce radyal ısı akışı fırınıyla tespit edilmişti. Merkezi ısıtıcı telin uzunluğu ölçülmüş ve deney esnasında akım gerilim değerleri kaydedilerek merkezi ısıtıcı tele verilen güç buradan hesaplanmaktadır. Her bir oluk için sıcaklık gradyenti G_k ve olukların merkeze uzaklıkları r değerleri Tablo 4.6’da yer almaktadır.



Şekil 4.42. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait sıvı kalınlıklarının görüntüleri.

Tablo 4.6. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait olukların sıcaklık gradyanları.

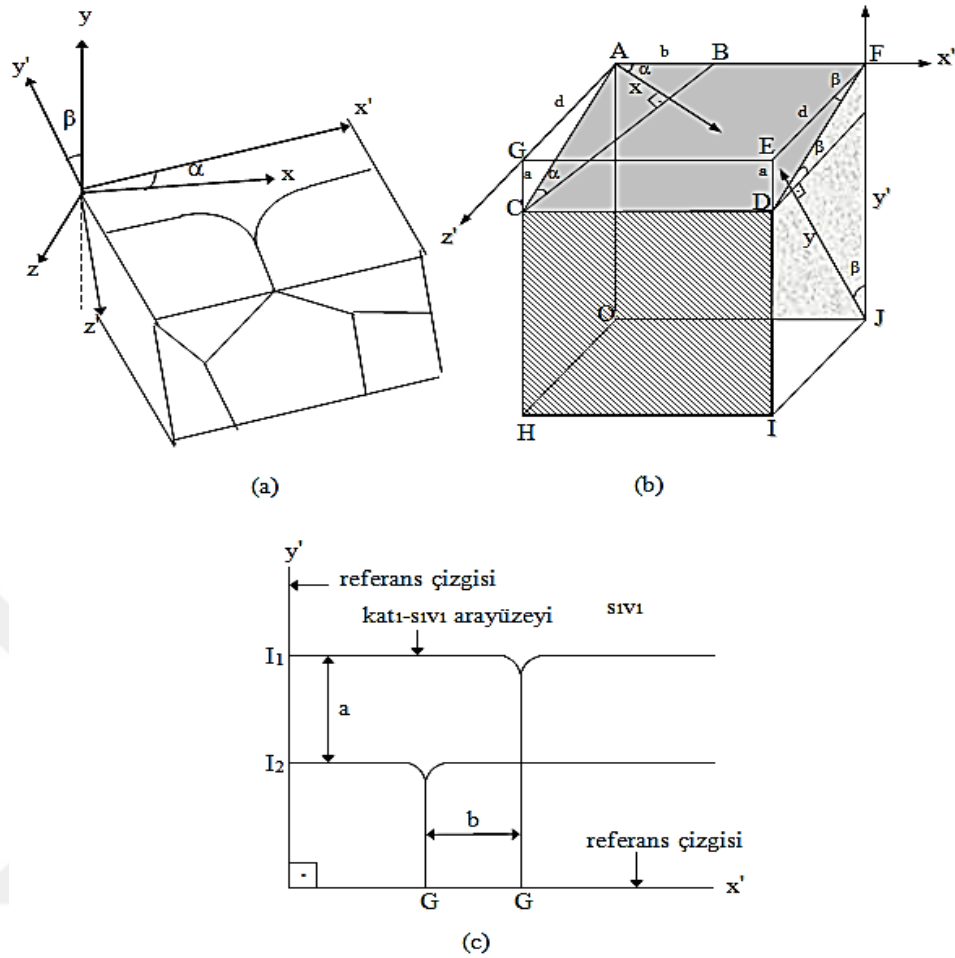
Alaşım	Oluk	$r(\text{cm})$	$G_k(\text{K/cm})$
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	O.1	0.350	9.94
	O.2	0.347	10.03
	O.3	0.341	10.21
	O.4	0.359	9.69
	O.5	0.388	8.97
	O.6	0.384	9.06
	O.7	0.371	9.38
	O.8	0.364	9.56
	O.9	0.363	9.58
	O.10	0.356	9.77
$\bar{Q} = 483.92\text{W}, l = 16.9\text{cm}, K_k = 1.31\text{W/cmK} \rightarrow b_0 = 3.48\text{K}$			

4.4.4. Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi ve Γ 'nın Hesaplanması

Katı-sıvı ara yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanması için olukların gerçek koordinatlarının belirlenmesi gerekmektedir. Gözlenen oluk şekli koordinatları (x' , y') değerlerinden gerçek oluk koordinatları (x , y) değerlerini elde etmek için Gündüz [100], Gündüz ve Hunt [39], Maraşlı [148], Maraşlı ve Hunt [40] farklı metotlar geliştirmişlerdir.

Gündüz ve Hunt metodu, silindirik numunelerin boyuna kesitlerindeki yüzeylerden elde edilmiş olan oluk şekli koordinatlarından (x' , y'), x ve y koordinatlarını elde etmek için kullanılmaktadır. Silindirik numunelerin enine kesit yüzeylerindeki oluk şekilleri için bu metodu uygulamak için her bir oluk bölgesinin katı-sıvı ara yüzeyine yakın katı bölgesindeki katı-sıvı ara yüzeyine paralel yüzey elde edilmesi gerekir [39].

Şekil 4.43'te şematik çizimi yer alan Maraşlı ve Hunt sisteminde ise parlatılan ilk yüzeyden seçilen oluk şekli için oluk şeklinin konumu a_1 , b_1 parametreleri belirlenir. Sonra bu yüzey tekrar bir miktar derinliğe (10-20 μm) inilerek parlatılır ve seçilen oluğun konumu a_2 ve b_2 belirlenir ve bu veriler kullanılarak gözlenen oluk koordinatları (x' , y')' den gerçek (x , y) koordinatları elde edilir.

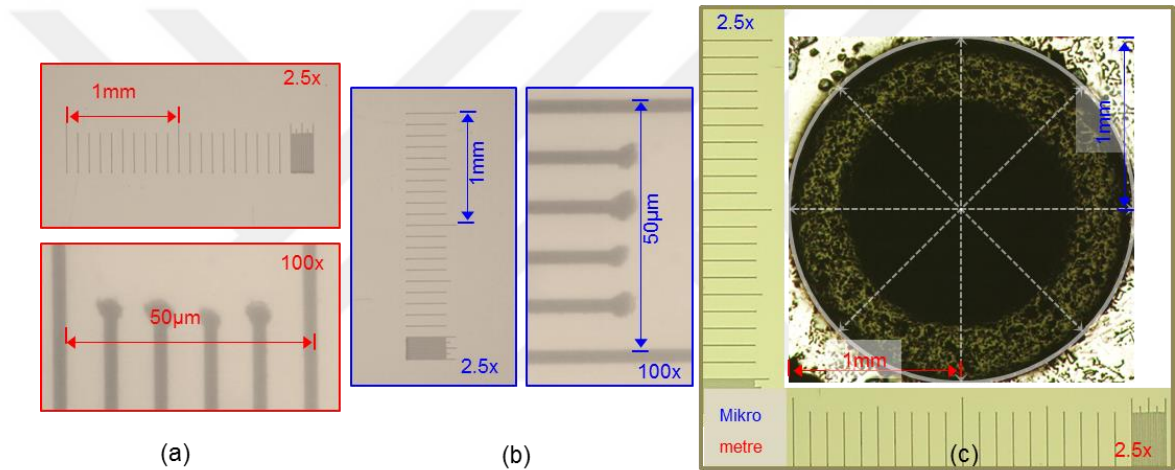


Şekil 4.43. a) Tane ara yüzey oluşunun gerçek koordinatları x ve y ile ölçülen koordinatları x' ve y' arasındaki bağıntının şematik gösterimi. b) Numunenin metalografik incelenmesinin şematik gösterimi: Burada B tane ara yüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. C ise tane ara yüzey oluşunun HIGC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. $AB = b$, $CG = ED = a$ ve $AG = d$, c) Tane ara yüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yer değiştirmesinin şematik gösterimi [40].

Eğer oluk şekilleri için geometrik düzeltme işlemleri yapılamıyorsa, çok sayıda simetrik oluk şekli seçilerek hesaplama yapılmak sureti ile istatistiksel güvenirliliğinin artırılması gerekir.

Denge halindeki oluk şekillerinden Gibbs-Thomson sabiti, Γ 'yı hesaplamak için elde edilen (x', y') koordinatları için gerçek boyutlarının da bilinmesi, yani çekilen fotoğraflardaki büyütme faktörlerinin de bilinmesi gerekir. Eğer oluk fotoğrafları SEM ile çekilmiş ise zaten fotoğrafın üzerinde büyütme miktarı yazılmıştır. Ancak oluk şeklinin fotoğrafı ışık mikroskobu ile çekilmiş ise, aynı objektif ile mikrometrenin

fotoğrafi çekilip, büyütme faktörünün belirlenmesi gerekmektedir. Oluk mesafesinin ölçümlerinde sıklıkla 2.5x objektif kullanılmıştır. Koordinatların belirlenmesinde kullanılan oluk fotoğraflarında ise 100x objektif kullanılmıştır. Yani, görüntü analizlerinde kullanılan büyütmesi en az olan objektif 2.5x ve büyütmesi en fazla olan objektif ise 100x'dir. Bu objektiflerin büyütme faktörlerini belirlemek amacıyla hem yatay hem de düşey konumda mikrometrenin fotoğrafları çekilerek büyütme faktörleri hesaplanmıştır (Şekil 4.44). Ayrıca yatay ve düşey konumda 2.5x objektifle çekilen mikrometrelerin, aynı objektifle çekilen 2mm dış çapa sahip merkezi alümina tüp üzerinde uygulanmış bir örneği de Şekil 4.44'te görülmektedir

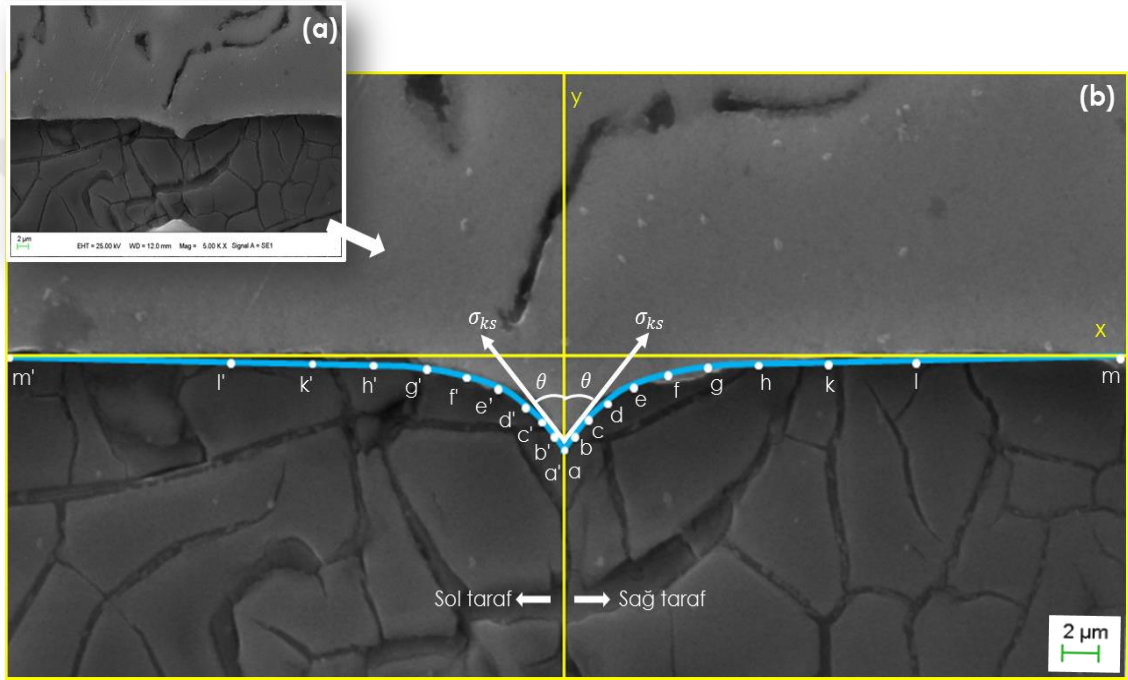


Şekil 4.44. 2.5x ve 100x objektiflerin büyütme faktörü hesabında kullanılan fotoğraflar, a) yatay konumda, b) düşey konumda c) büyütme faktörü hesaplama işleminin merkezi alümina tüpe uygulanmış bir örneği.

Mikroskop yardımıyla çekilen katı-sıvı ara yüzey oluk fotoğraflarının koordinatları Adobe Photoshop CS programıyla ölçülmüştür. Koordinatları belirlenen fotoğraflara GETDATA programıyla x, y eksenleri atanmıştır. y eksenine göre oldukça simetrik olan oluklara, şematik gösterimi Şekil 4.45'te görüldüğü gibi 11 adet nokta alınarak oluk koordinatları belirlenmiştir. Olukların sağ ve sol taraflarına aynı işlemler uygulanmıştır. Koordinatların seçimindeki hatalar Gibbs-Thomson katsayısının hesabında hatalara neden olacağından analizlerde oldukça titiz davranılmıştır.

Koordinatları belirlenen olukların ara yüzey enerjisi ölçümü için, Gündüz ve Hunt [39] tarafından Gibbs-Thomson denkleminin çözümünde nümerik bir metot kullanılmıştır. Çalışmamızda da daha önce Bölüm1'de anlatılan Gündüz ve Hunt metodu kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

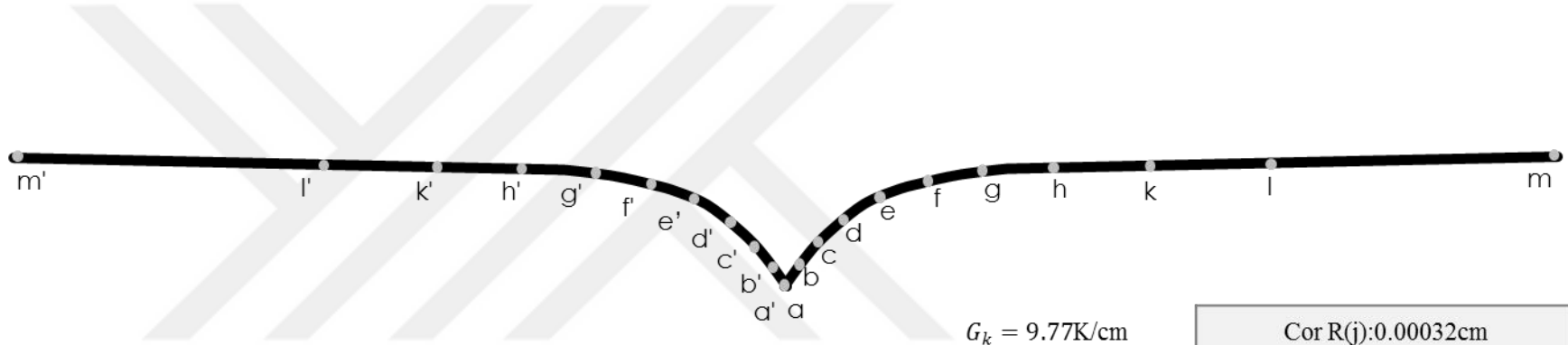
Bu tez çalışmasının amaçlarından biri ısı enerjisi depolama amacıyla kullanılan faz değişim malzemelerinden olan Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımların katı-sıvı ara yüzey enerjisini tayin etmektir. Katı-sıvı ara yüzey enerjisinin tayin edilmesi için gerekli olan Gibbs-Thomson katsayısı Γ 'nın hesaplamalarında kullanılacak değerler, sıcaklık gradyenti G_k , ısı iletkenliklerin oranı R ve oluk koordinatlarının da belirlenmesiyle tamamlanmıştır.



Şekil 4.45. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımında örnek bir oluğun a) SEM görüntüsü b) koordinatların seçiminin şematik gösterimi.

Şekil 4.46'da Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın Γ hesaplarında kullanılan tipik bir oluk şekli ile oluğa ait parametreler yer almaktadır. Burada oluğa ait parametreler sağ ve sol tarafları için ayrı ayrı verilmiştir. Oluk parametreleri Ek-1'de verilen bilgisayar programı yardımıyla nümerik olarak çözülmüştür.

Şekil 4.47'de görüntüleri verilen on adet oluk için olukların sağ ve sol taraflarına 11 adet noktalar konularak koordinatlar atanıp hesaplamalar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Yapılan hesaplamaların sonucunda her bir oluğun sağ ve sol taraflarının Gibbs-Thomson katsayıları tespit edilerek ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Tablo 4.7'de ise Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımına ait Gibbs-Thomson katsayıları görülmektedir.

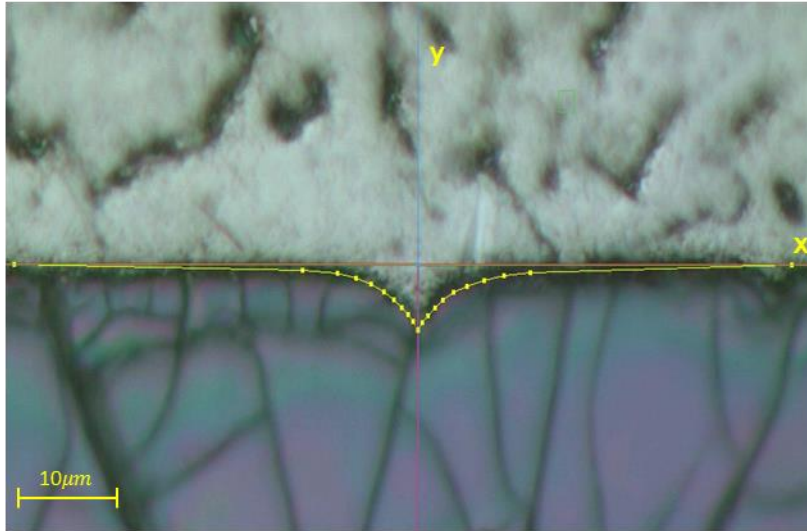


$$G_k = 9.77K/cm$$

$$R=0.64$$

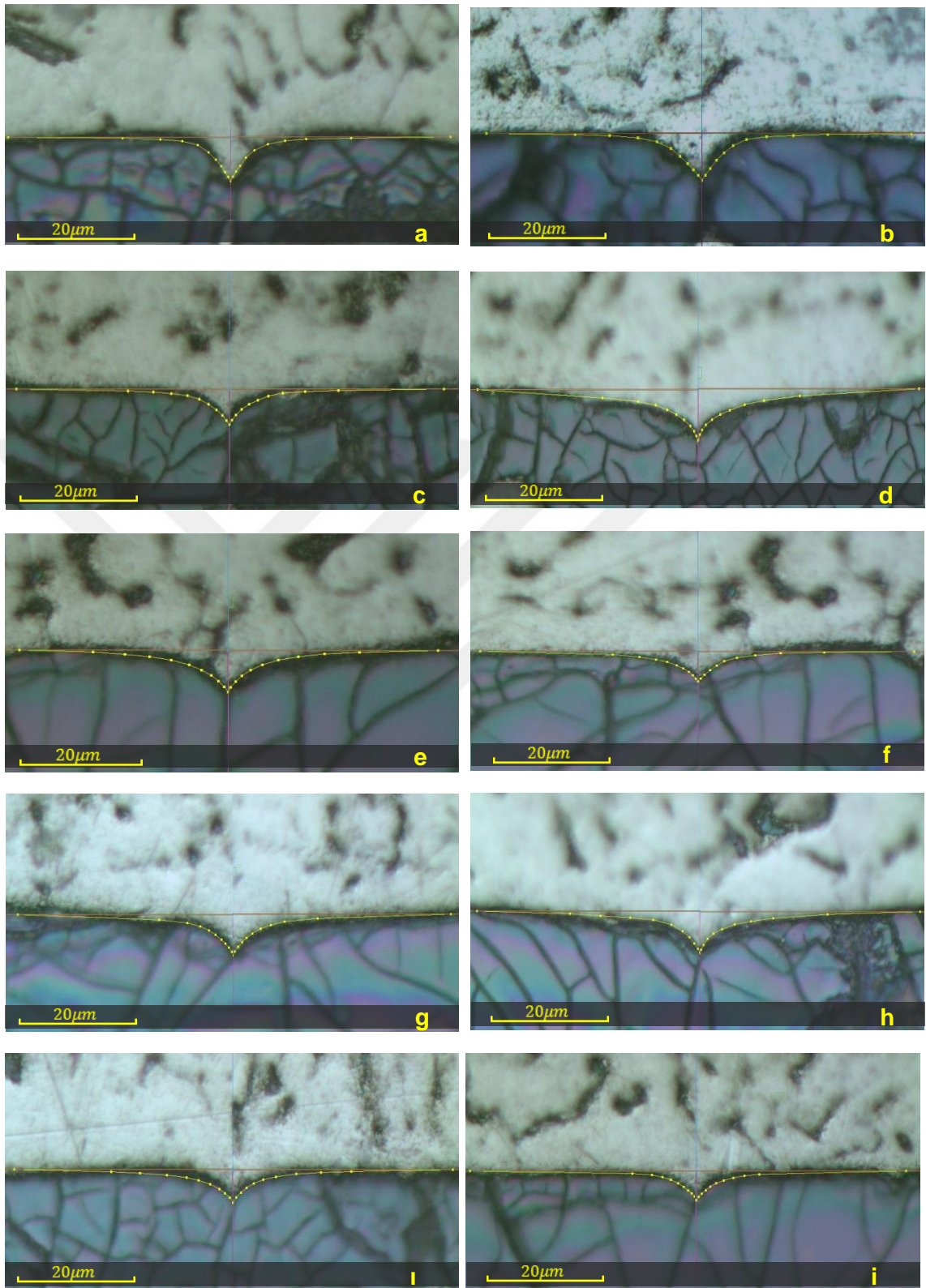
$$\text{Cor } R(j):0.00032cm$$

$$\text{Cor } x(k):0.00032cm$$



Noktalar	x(cm)	-y(cm)	Noktalar	x(cm)	-y(cm)
a	0.00	1.55	a'	0.00	1.55
b	0.14	1.37	b'	0.13	1.35
c	0.32	1.21	c'	0.30	1.18
d	0.55	1.02	d'	0.51	1.02
e	0.81	0.83	e'	0.76	0.83
f	1.16	0.65	f'	1.09	0.65
g	1.60	0.51	g'	1.51	0.46
h	2.16	0.37	h'	2.00	0.32
k	2.81	0.25	k'	2.61	0.21
l	3.67	0.18	l'	3.75	0.13
m	12.24	0.00	m'	13.16	0.00

Şekil 4.46. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımında tipik oluk şekli ve Γ hesaplamalarında kullanılan oluğa ait parametreler.



Şekil 4.47. Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımına ait Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamalarında kullanılan, 10 adet oluk fotoğrafı (oluklara ait G_k değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir).

Tablo 4.7. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımına ait Gibbs-Thomson sabitleri.

R=0.64 Yatay doğrultuda büyütme çarpanı=0.00032cm Düşey doğrultuda büyütme çarpanı=0.00032cm			
Alaşım	Oluk Şekli	Γ_{sol} (cmK $\times 10^{-6}$)	$\Gamma_{sağ}$ (cmK $\times 10^{-6}$)
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	a	2.75	2.69
	b	3.68	2.78
	c	2.61	2.68
	d	2.63	3.01
	e	3.79	3.24
	f	2.42	2.31
	g	3.69	3.94
	h	3.80	3.26
	ı	3.25	2.72
	i	2.58	2.54
$\Gamma_{ort} = (3.02 \pm 0.45) \times 10^{-8} \text{ mK} = (3.02 \pm 0.45) \times 10^{-6} \text{ cmK} = (30.19 \pm 4.5) \text{ nmK}$			

Tablo 4.7’de hesaplanan değerler ara yüzeyde biriken intermetalik fazın (Mg_2Si) ısı iletkenlik üzerine etkisi ihmal edilerek hesaplanmıştır.

Mg_2Si fazın ısı iletkenliği etkilediği düşünüldüğü durumda hesaplamalar yeniden yapılmalıdır. Çünkü dengedeki katı-sıvı arayüzey oluklarının sıcaklık gradyanları, K_s/K_k oranı ve dolayısıyla Gibbs-Thomson sabitleri değişecektir. Burada oluşan fazın kalınlığı ısı iletkenliği etkileyecek kalınlıkta ise o zaman Mg_2Si fazın katı haldeki ısı iletkenlik değerinin de bilinmesi gerekmektedir.

Literatürde Mg_2Si faza ait farklı değerler bulunmaktadır ancak burada ısı iletkenliği, $K_k = 0.26 \text{ W/cmK}$ [149] değeri kullanılmıştır. Bu durum için katı-sıvı arayüzey oluklarının sıcaklık gradyanlarının sonuçları Tablo 4.8’de ve bu sıcaklık gradyanları kullanılarak yeniden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları ise Tablo 4.9’da görülmektedir.

Tablo 4.8. Al-Si-Mg alaşımında olukların sıcaklık gradyenleri ($K_k = 0.26\text{W/cmK}$ için)

Alaşım	Oluk	$r(\text{cm})$	$G_k(\text{K/cm})$
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	O.1	0.350	50.11
	O.2	0.347	50.54
	O.3	0.341	51.43
	O.4	0.359	48.85
	O.5	0.388	45.20
	O.6	0.384	45.67
	O.7	0.371	47.27
	O.8	0.364	48.18
	O.9	0.363	48.31
	O.10	0.356	49.26
$R = \frac{K_s}{K_k} = 3.23, \bar{Q} = 483.92\text{W}, l = 16.9\text{cm}, K_k = 0.26\text{W/cmK} [149] \rightarrow b_0 = 17.53\text{K}$			

Tablo 4.9. Dengedeki katı-sıvı arayüzey oluklarının Gibbs-Thomson sabitleri ($R=3.23$)

R=3.23		($K_k = 0.26\text{W/cmK}$ için)	
Yatay doğrultuda büyütme çarpanı=0.00032cm			
Düşey doğrultuda büyütme çarpanı=0.00032cm			
Alaşım	Oluk Şekli	$\Gamma_{sol} \times 10^{-6} (\text{cmK})$	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-6} (\text{cmK})$
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	a	9.73	9.90
	b	9.32	7.49
	c	7.03	7.07
	d	6.75	7.20
	e	8.67	7.79
	f	7.01	7.13
	g	9.10	9.01
	h	8.94	8.30
	ı	7.66	6.76
	i	6.91	6.73
$\Gamma_{ort} = (7.92 \pm 0.9) \times 10^{-8} \text{mK} = (7.92 \pm 0.9) \times 10^{-6} \text{cmK} = (79.2 \pm 9) \text{nmK}$			

Gibbs-Thomson katsayısı, Γ , katılaştırma teorileri için önemli bir parametredir. Teorilerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilmeleri için deneysel olarak farklı malzemeler için Γ değerlerinin elde edilmesi gerekir. Denklem 4.16'dan görüleceği gibi

oluk metoduyla katı-sıvı arayüzey enerjisi , σ_{ks} 'nin hesaplanabilmesi için denge halindeki oluk şekli sistemi için etkin entropi değişiminin (ΔS_f^*) bilinmesi gerekir. Gibbs-Thomson denklemi,

$$\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S_f^*} \quad (4.16)$$

şeklindedir [49]. Burada ΔS_f^* birim hacim başına ortalama etkin entropi değişimidir.

4.4.5. Etkin Entropi Değişimi

Al-ağ.%35Mg ve Al-ağ.%13Si-Ağ.%5Mg alaşımlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjilerinin denge halindeki oluk metoduyla elde edilebilmesi için bu alaşımların bu bileşimlerdeki denge halindeki oluk şekilleri için etkin entropi değişimlerinin bilinmesi gerekir. Denge halindeki katı-sıvı ara yüzeyindeki, denge halindeki oluk şekilleri için etkin entropi değişimi,

$$\Delta S_f^* = \frac{RT_E}{m_s V_k} \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s} \quad (4.17)$$

olarak verilmektedir [49]. Burada R gaz sabiti, T_E denge erime sıcaklığı (ötektik sıcaklığı), C_k katı faz bileşimi, C_s sıvı faz bileşimi, m_s sıvılık (liquidus) eğrisinin eğimi ve V_k katı fazın mol hacmidir. Molar hacim, V_k değeri, ya atomik kütle ve yoğunluk değerlerinden ya da birim hücre parametreleri ve birim hücredeki molekül sayıları kullanılarak elde edilir. Mol hacmi V_k ,

$$V_k = V_C \times \frac{N_a}{n} \quad (4.18)$$

olarak verilmektedir [49]. Burada, V_C katı fazın birim hücre hacmi, N_a avogadro sayısı, n birim hücredeki atom sayısıdır. Denklem 4.17'deki orantı,

$$f(C) = \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s} \quad (4.19)$$

şeklinde ifade edilirse, birim hacim başına etkin entropi değişimini,

$$\Delta S_f^* = \frac{RT_E}{m_s V_k} f(c) \quad (4.20)$$

şeklinde de yazabiliriz.

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın daha önceki Kesim 4.4.2'deki verilen EDX analizlerinden görüleceği gibi homojen sıvı faz Al-Si-Mg üçlü alaşımından, katı faz ise Mg₂Si +Al alaşımından oluşmaktadır. Tablo 4.10'da faz diyagramından elde edilen (Şekil Ek.4.2) sıvılık eğimi (m_s) ve fazların bileşimi görülmektedir.

Tablo 4.10. Al-Si-Mg ötektik alaşımına ait faz diyagramı parametreleri.

Alaşım Sistemi	Homojen katı faz	Ani soğutulmuş sıvı faz	Denge sıcaklığı T _E °C (K)	Sıvılık eğimi m _s ×10 ² K/atm.fr
Al-Si-Mg	Mg ₂ Si+Al (at.%59.31Mg- at.%38.18Si +at.%2.51Al)	Al-Si-Mg (at.% 81.1 Al-at.%4.8Mg)	554 (827)	-6.77

Tablo 4.11'de Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında denge halinde elde edilen Mg₂Si oluk şekli için termofiziksel parametreler yer almaktadır.

Tablo 4.11. Mg₂Si oluk şekli için termofiziksel parametreler.

Parametre	Değeri (Birimi)	Açıklama
R	8.314×10^7 (erg/mol.K)	Gaz sabiti
T_E	827 (K)	Bu çalışmada ölçülen faz değişim sıcaklığı
m_s	-6.77×10^2 (K/at.fr)	Şekil Ek4.2 faz diyagramından
n	12	Birim hücre başına atom sayısı [150,151]
C_k	at.% 38.18	Si oranı → Bu çalışmadaki EDX analizinden
C_s	at.% 14.1	Si oranı → ŞekilEk4.1a faz diyagramından
N_a	6.02×10^{23} mol ⁻¹	Avogadro sayısı
V_C	0.26×10^{-21} cm ³	FCC yapı için → a:0.639nm [152]
$f(C)$	1.99	Denklem 4.19'dan
V_k	13.08 cm ³ /mol	Denklem 4.18'den

Tablo 4.9'daki verilen, Γ değerleri kullanılarak Denklem 4.20'den etkin entropi değişimi, $\Delta S_f^* = 1.55 \times 10^7$ erg/Kcm³ olarak elde edilir.

4.4.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi

Şekil 4.47'de görüntüleri verilen on adet oluk için olukların sağ ve sol taraflarına 11 adet noktalar konularak koordinatlar atanıp hesaplamalar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Yapılan hesaplamaların sonucunda her bir oluğun sağ ve sol taraflarının Gibbs-Thomson katsayıları tespit edilerek ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Homojen katı fazın Mg₂Si olması durumunda dengeye gelmiş katı-sıvı ara yüzey oluklarının Gibbs-Thomson katsayıları kullanılarak Al-Si-Mg üçlü ötektik sistem için hesaplamalar yapılmıştır. Katı Mg₂Si fazı ile denge halindeki sıvı at.%81.1Al-at.%14.1Si-at.%4.8Mg oluk şekilleri için, yukarıda elde edilen etkin entropi değişimi de kullanılarak,

$$\sigma_{ks} = \Gamma \Delta S_f^* \quad (4.21)$$

denklemden hesaplanan katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri Tablo 4.12 ve 4.13'de yer almaktadır.

Tablo 4.12. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi.

Oluk Şekli	Etkin entropi değişimi ΔS_f^* (x 10 ⁷ erg/Kcm ³)	Gibbs-Thomson sabiti, Γ (x10 ⁻⁶ cmK)	Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} (erg/cm ²)
a	1.55	2.72	42.16
b		3.23	50.07
c		2.65	41.00
d		2.82	43.71
e		3.52	54.48
f		2.37	36.66
g		3.77	58.36
h		3.53	54.72
ı		2.99	46.27
i		2.56	39.68
		→	$\bar{\sigma}_{ks} = 46.71 \pm 6.96$ erg/cm ²

Tablo 4.13. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi (Mg_2Si katı fazın ısı iletkenliğe etkisi dahil edilmiş).

Oluk Şekli	Etkin entropi değişimi ΔS_f^* ($\times 10^7 \text{erg/Kcm}^3$)	Gibbs-Thomson sabiti, Γ ($\times 10^{-6} \text{cmK}$)	Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} (erg/cm^2)
a	1.55	90.89	152.13
b		77.83	130.28
c		65.28	109.28
d		64.59	108.11
e		76.21	127.57
f		65.47	109.59
g		83.85	140.35
h		79.82	133.61
ı		66.76	111.76
i		63.15	105.71
		→	$\bar{\sigma}_{ks} = 122.84 \pm 15.33 \text{ erg/cm}^2$

4.4.7. Katı-Katı (Tane Sınırı) Arayüzey Enerjisi

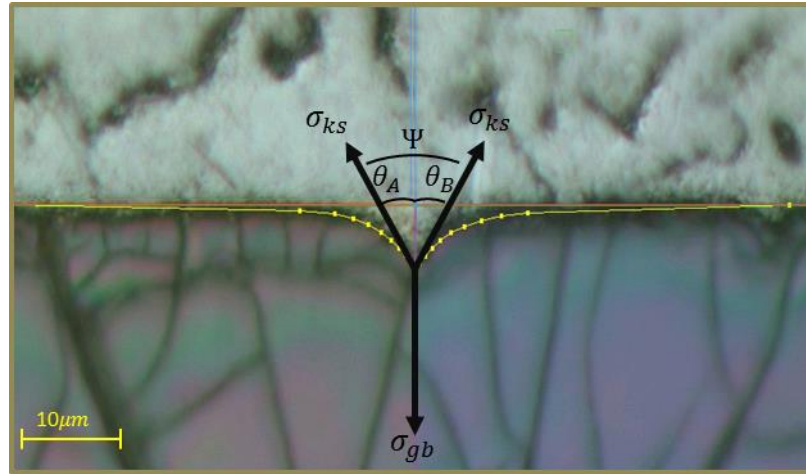
Tane sınırı arayüzey enerjisi, daha önce Bölüm 1’de anlatıldığı gibi, burada Şekil 4.48’de de şematik çizimden görüleceği üzere yüzey gerilim vektörlerinin dengesinden;

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (4.23)$$

şeklinde yazılabilir. Al-Si-Mg alaşımından elde edilen oluk şekilleri simetrik veya simetriğe yakın oldukları için $\theta_A \cong \theta_B = \theta$ alınabilir. Böylece θ açısı;

$$\theta = \frac{\theta_A + \theta_B}{2} \quad (4.24)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır.



Şekil 4.48. Al- Si- Mg alaşımında tane sınırı açısının şematik gösterimi.

Al-Si-Mg alaşımında Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamalarında kullanılan on adet oluk için tane sınırı açıları ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.14. Denge halindeki Al-Si-Mg ötektik alaşımında elde edilen tane sınır enerjileri.

Oluk Şekli	θ (°)	σ_{ks} (erg/cm ²)	σ_{gb} (erg/cm ²)	$\wedge \sigma_{ks}$ (erg/cm ²)	$\wedge \sigma_{gb}$ (erg/cm ²)
a	34.15	42.16	69.78	152.13	251.80
b	39.80	50.07	76.93	130.28	200.18
c	35.20	41.00	67.00	109.28	178.59
d	40.25	43.71	66.72	108.11	165.03
e	34.10	54.48	90.23	127.57	211.26
f	31.84	36.66	62.28	109.59	186.19
g	32.91	59.13	97.99	140.35	235.66
h	33.01	54.72	91.77	133.61	224.08
i	40.62	46.27	70.24	111.76	169.65
i	33.15	39.68	66.44	105.71	177.01
^Mg ₂ Si fazın ısı iletkenlik üzerine etkisi dahil edilmiştir			$\bar{\sigma}_{gb} = 75.94 \pm 12.06$		$\wedge \bar{\sigma}_{gb} = 199.95 \pm 28.25$

4.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

4.5.1. Mikroyapılar

Al-Mg ikili ötektik ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlarının katılaştırma deneyleri Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında gerçekleştirilmiştir. 5-7 cm katılaştırılan numuneler aniden suya daldırılarak quench yapılmıştır. Deneyler Mg elementinin çalışma güçlüğünden dolayı oldukça zahmetli olmuştur. Ancak titiz bir çalışma ile Argon ortamında gerçekleştirilen deneylerden başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Alaşımlar sabit sıcaklık gradyenti ve farklı katılaştırma hızlarında katılaştırılarak mikro yapıların katılaştırma hızına bağlı değişimleri incelenmiştir.

Al-Mg alaşımında katılaştırma hızı mikroyapı türüne etki etmektedir. Düşük katılaştırma hızlarında (8.31, 16.62 ve 41.03 $\mu\text{m/s}$) hücresel ve çubuksu ötektik olmak üzere iki farklı tür mikroyapı gözlenirken, daha yüksek katılaştırma hızında (83.10 $\mu\text{m/s}$) sadece çubuksu mikroyapılar oluşmaktadır. Daha önceki verilen Tablo 4.1 incelendiğinde aynı katılaştırma hızında ve sıcaklık gradyeninde gerçekleştirilen deneylerde hücresel ötektik yapıların boyutları çubuksu ötektik yapılara göre daha büyük olmaktadır.

Al-Si-Mg alaşımında ise bütün katılaştırma hızlarında (8.3, 16.6, 41.03, 83.10 ve 167.5 $\mu\text{m/s}$) αAl faz üzerinde büyümüş biri Al-Si fazı (açık gri) biri de Si+Al+Mg₂Si (siyah) intermetalik fazı olmak üzere iki farklı tür düzensiz ötektik mikroyapılar oluşmuştur. Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi aynı katılaştırma hızında ve sıcaklık gradyeninde gerçekleştirilen deneylerde siyah fazın mikroyapı boyutları açık gri faza göre büyük değerler almaktadır.

Tablo 4.15'de mikro yapıların katılaştırma hızına bağlı elde edilen parametreleri görülmektedir. Literatürle karşılaştırıldığında her iki alaşım içinde bulunan bağıntıların anlamlı olduğu görülmektedir. Katılaştırma hızı arttıkça alaşımların mikroyapı boyutları üstel olarak azalmaktadır. Ancak önceki paragraflarda değerlendirilen büyük boyutlu yapıların hıza bağlı azalma miktarı daha küçük olmaktadır.

EDX analizlerinde görülen oksitlenmeler mikroyapı analizlerinde dikkate alınmamıştır. Çünkü oksitlenmelerin Argon ortamında gerçekleştirilen katılaştırma deney

aşamalarından sonra hava ve su ile temasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yani mikro yapıların ve fazların oluşumunda oksitlenmenin etkisi olmamıştır.

Al-Mg ikili ötektik alaşımı Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımına göre daha fazla oksitlenme eğilimindedir. Isı enerjisi depolamada kullanılacak malzemelerin döngü ömürlerinin uzun olması hem maliyet hem uygulanabilir olması bakımından daha avantajlıdır. Oksitlenme malzemelerin tekrarlanan faz değişimlerinde, güvenilir dönüşebilirliğine olumsuz etki edebilir. Isı enerjisi depolama malzemelerinin alevlenmeye karşı dirençli ve yanmaz özelliğe sahip, yapı malzemeleriyle uyumlu ve oksitlenmeye karşı yüksek dirençli olması istenilen özelliklerdir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımının Al-Mg ikili ötektik alaşımına göre daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15. Bazı ötektik alaşımların katılaştırma parametreleri ve elde edilen ötektik mesafe bağıntıları.

Alaşım (ağ.%)	Katılaştırma Parametreleri		Ötektik Mesafe Bağıntıları		Yapı Türü	Kaynak
	v ($\mu\text{m/s}$)	G_k (K/mm)				
Al-13Si-5Mg	8.31–167.50	10.05±0.17	$\lambda_{eg} = 16.45v^{-0.47}$	$\lambda_{es} = 16.23v^{-0.41}$	Düzensiz ötektik	Bu çalışma
Al-35Mg	8.31–83.10	12.52±0.22	$\lambda_{e\zeta} = 11.61v^{-0.43}$		Çubuksu ötektik	Bu çalışma
Al-35Mg	8.31–41.03	12.52±0.22	$\lambda_{eh} = 9.78v^{-0.18}$		Hücresele ötektik	Bu çalışma
Al-12.95Si-4.96Mg	8.64–165.20	9.39	$\lambda_{Si} = 29.32v^{-0.45}$	$\lambda_{Mg_2Si} = 19.86v^{-0.44}$	Düzensiz ve dendritik ötektik	[114]
Al-7Si-0.6Mg	10–150	-	$\lambda_E = 33.50v^{-0.50}$		Düzensiz ötektik	[153]
Al-12.6Si	8.3–498.7	7.68	$\lambda_e = 10.61v^{-0.50}$	$\lambda_a = 23.44v^{-0.46}$	Düzensiz ötektik	[111]
Al-30Cu-6Mg	9.43–173.3	8.55	$\lambda_{Al_2Cu} = 6.35v^{-0.35}$	$\lambda_{Al-Al_2CuMg} = 3.05v^{-0.31}$	Lamelsele ve lifli ötektik	[154]
Al-33Cu	8.17–487.57	6.20	$\lambda_E = 8.6v^{-0.40}$		Lamelsele ötektik	[155]
Zn-5Al	5.32-250.00	8.50	$\lambda = 9.21v^{-0.53}$		Lamelsele ötektik	[156]
Al-12.7Si	28.00-205.00	12.20	$\lambda_E = 0.214v^{-0.54}$		Düzensiz çubuksu ötektik	[157]

4.5.2. Isıl iletkenlikler

Al-ağ.%35Mg ve Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg alaşımlarının ısı iletkenlikleri radyal ısı akışı yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Radyal fırının düşey sıcaklık dağılımları tespit edilerek numune bu bölgeye yerleştirilerek ölçümler alınmıştır. Her iki alaşımında ötektik erime noktasına kadar sıcaklığa bağlı olarak ısı iletkenlikleri ölçülmüştür. Güvenirliği artırmak amacıyla mümkün olduğunca çok ölçüm alınarak standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Isıl iletkenlik değerleri ölçülürken numunenin merkezinden verilen gücün doğru ölçülmesi çok önemlidir, bunun için hem akım hem de gerilim değerleri saniyede bir sıklıkla kaydedilerek titizlikle ölçülmüştür.

Hem Al-Mg ikili hem de Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında artan sıcaklıkla ısı iletkenlik değerleri azalmaktadır. Al-Mg ikili ötektik alaşımının ısı iletkenlik değerleri saf Al ve saf Mg alaşımlarının ısı iletkenliklerinin arasında değil farklı bir davranış sergileyerek, alaşımı oluşturan metallere daha düşük değerler almıştır. Bazen alaşımlar alaşımı oluşturan metallere farklı davranış sergileyebilirler bu durum literatürde karşılaşılan bir durumdur [99,160]. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı ise alaşımı oluşturan metallere ısı iletkenlikleri arasında değerler almıştır. Tablo 4.16'da bazı alaşımların ısı iletkenlik değerleri ve faz değişim sıcaklıkları verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi ölçülen alaşımların ısı iletkenlik değerleri ve faz değişim sıcaklıkları anlamlı ve literatürle uyum içerisindedir.

Isıl iletkenlik değerleri dikkate alındığında Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımının iletkenliği Al-Mg ikili ötektik alaşımına göre oldukça yüksektir. Bu durumda ısı enerjisi depolamada Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımının kullanımının daha avantajlı olduğu görülmektedir. Ancak faz değişim sıcaklıkları incelendiğinde Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı yüksek sıcaklıkta (~550 °C), Al-Mg ikili ötektik alaşımı ise daha düşük sıcaklıkta (~450 °C) ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılabilirler.

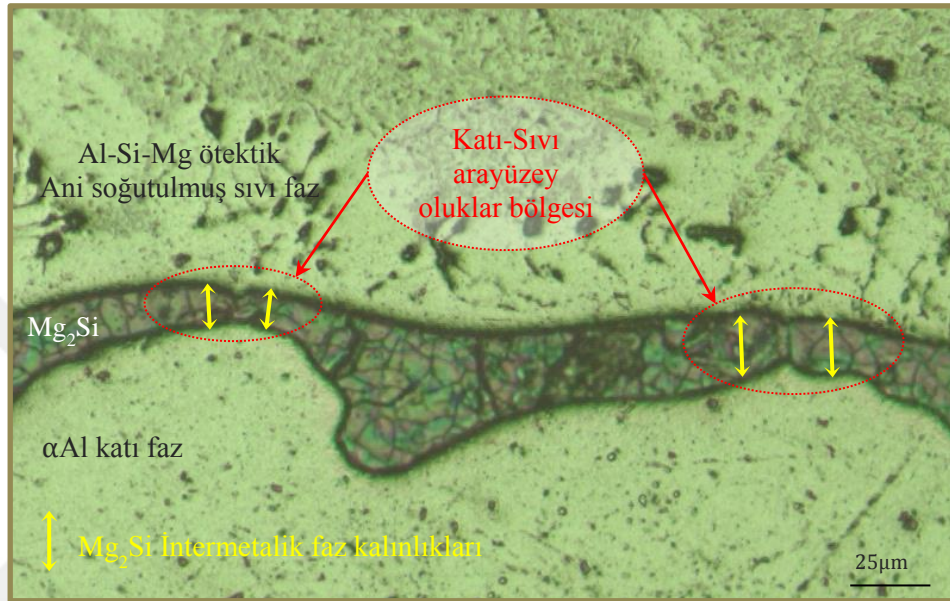
Tablo 4.16. Bazı alaşımların faz değişim sıcaklığına yakın (± 10 °C) sıcaklıklardaki katı ve sıvı haldeki ısı iletkenlik değerleri.

Alaşım	Faz değişim sıcaklığı (°C)	(K_k W/mK)	K_s (W/mK)	Kaynak
Al- ağ.%35Mg	452±0.82	47	37	Bu çalışma
Al-ağ.%13Si-ağ.%5Mg	554±0.94	131	84	Bu çalışma
Al- ağ.%35Mg	450	46	45	[99]
Al- ağ.%34Mg	450	80	50	[158]
Al- ağ.%12.5Si	577	180	70	[158]
Al- ağ.%25Si	577	167	-	[26]
Al- ağ.%30Si	580	140	-	[137]
Al-ağ.%13.2Si-ağ.%5Mg	552	-	-	[135]
Al- ağ.%33.2Cu	548	130	80	[158]
Al-ağ.%30Zn	525	138	84	[103]
Al-ağ.%60Zn	450	108	89	[103]
Mg-at.% 24.9- Zn- at.% 5.1Al	340	59	38	[138]

4.5.3 Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

Arayüzey enerjisi hesaplamaları için kullanılacak katı- sıvı arayüzey olukları radyal ısı akışı fırını kullanılarak elde edilmiştir. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımı dengeye gelirken katı-sıvı ara yüzeyinde intermetalik faz olan Mg_2Si biriktiği gözlenmiştir. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında oluk derinlikleri yaklaşık 5-10 μm boyutunda intermetalik fazın (Mg_2Si) kalınlığı ise ortalama 20 μm olarak ölçülmüştür. İntermetalik faz katı-sıvı ara yüzeyi dengeye gelirken birikmiştir ve yaklaşık 27 saat dengeye bırakıldıktan sonra 20 μm kalınlığa ulaşmıştır. Buradaki fazın ısı iletkenliğe etkisinin ihmal edildiği durumda Gibbs-Thomson katsayısı hesabı yapılmıştır. Bu durum literatürde karşılaşılan bir durumdur [39].

Ancak Şekil 4.49'dan da görüldüğü gibi Mg_2Si intermetalik fazı oluk derinliğine göre daha kalındır. Bu durumda oluşan intermetalik fazın etkisi de dikkate alınarak sıcaklık gradyenleri ve Gibbs-Thomson katsayıları yeniden hesaplanmıştır. İki durum içinde katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane sınırı enerjileri hesaplanmıştır. Böylece Mg_2Si fazın etkisi de değerlendirilmiştir.



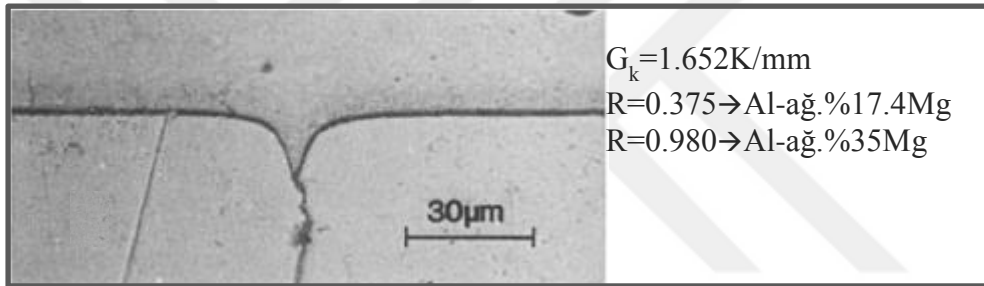
Şekil 4.49. Al- Si- Mg alaşımında katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan intermetalik fazın görünümü.

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımına ait Gibbs-Thomson katsayısı ve arayüzey enerjisi değerlerinin literatürle karşılaştırılması Tablo 4.17'de yer almaktadır. Burada değişik oranlarda Al ile yapılan farklı alaşımların arayüzey enerjisiyle ilgili parametreleri yer almaktadır. Bizim çalışmalarımızda olduğu gibi, bu deneysel çalışmalarda da araştırmacılar benzer şekilde katı-sıvı arayüzey olukları metodunu kullanmışlardır. Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşıma ait olukların Gibbs-Thomson sabiti, etkin entropi değişimi ve katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri literatürle oldukça uyumlu gözükmektedir. Ayrıca hesaplamalarımızdaki standart sapma değerlerinin de deneysel hata sınırları içerisinde olduğu görülmüştür.

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımının katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan Mg_2Si intermetalik fazın ısı enerjisi depolamada nasıl etkileri vardır bunun tekrarlanan döngülerle testleri yapılabilir. Fakat depolama sırasında uzun süre faz değişim sıcaklığında kalındığında yani malzemenin katı ve sıvı fazlarının bir arada dengede bulunduğu durumda

intermetalik fazın oluşacağı görülmüştür. Mg_2Si oluşumu Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımın ısı iletkenlik değerlerini düşürmektedir. Aynı zamanda tekrarlanan faz dönüşümlerinde olumsuz etkiler oluşturabilir. Bu etkilerin de detaylı bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

Al-Mg ikili ötektik alaşımının Ek5'te verilen faz diyagramının sol tarafı için Gündüz ve Hunt [99] tarafından çalışılmış elde edilen oluk şeklinden bir örnek, sıcaklık gradyenti ve R oranı Şekil 4.50'de görülmektedir. Bu çalışmada ise Ek5'te verilen faz diyagramının sağ tarafı için çalışılmış ancak katı sıvı arayüzey olukları elde edilememiştir. Al-Mg ikili ötektik alaşımına ait literatürde elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi ve etkin entropi değişimi değerleri Tablo 4.17'de yer almaktadır.



Şekil 4.50. Al- Mg ikili ötektik alaşımında örnek bir oluk şekli ve oluk parametreleri [99].

Tablo 4.17. Bazı Al alaşımlarının arayüzey enerjisiyle ilgili parametreleri.

Alaşım sistemi	Katı faz	Sıvı faz	Gibbs-Thomson sabiti Γ (Kcm)	ΔS_f^* (10^7erg/Kcm^3)	σ_{ks} (erg/cm^2)	Kaynak
Al-Si-Mg	$\text{Al}_\alpha(\text{Al-ağ}\%2.4\text{Si- ağ}\%1.6\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Si}$	AlSiMg (Al-ağ%13Si-ağ%5Mg)	$(3.02 \pm 0.45) \times 10^{-6}$	1.55	46.71 ± 6.96	Bu çalışma
Al-Si-Mg	$\text{Al}_\alpha(\text{Al-ağ}\%2.4\text{Si- ağ}\%1.6\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Si}$	AlSiMg (Al-ağ%13Si-ağ%5Mg)	$(7.92 \pm 0.90) \times 10^{-6}$	1.55	122.84 ± 15.33	^Bu çalışma
Al-Mg	Al (Al-at% 18.9Mg)	AlMg (Al-at% 37.4Mg)	$(1.30 \pm 0.10) \times 10^{-5}$	1.151×10^6 (j/m^3)	0.149 ± 0.019 (J/m^2)	[99]
Al-Si	Al_α (Al-ağ%1.7Si)	AlSi(Al-ağ%12.5Si)	$(2.01 \pm 0.25) \times 10^{-5}$	0.86	168.95 ± 20.44	[39,100]
	Si (Al-ağ%10Si)	AlSi(Al-ağ%12.5Si)	$(1.75 \pm 0.15) \times 10^{-5}$	2.07	352.41 ± 38.41	[39,100]
Al-CuAl ₂	Al_α (Al-ağ%5.7Cu)	AlCu(Al-ağ%33Cu)	$(2.55 \pm 0.18) \times 10^{-5}$	0.67	163.40 ± 16.18	[39,100]
	CuAl ₂ (Al-ağ%52.5Cu)	AlCu(Al-ağ%33Cu)	$(6.00 \pm 0.54) \times 10^{-6}$	1.59	87.78 ± 10.79	[39,100]
Al-Zn	Al_α (Al-ağ%40Zn)	AlZn(Al-ağ%70Zn)	$(4.18 \pm 0.34) \times 10^{-6}$	3.52	161.58 ± 21.01	[159]
Al-Cu	Al_α (Al-at% 2.5Cu)	AlCu(Al-at% 17.3Cu)	$(2.36 \pm 0.16) \times 10^{-5}$	0.67	160.01 ± 19.20	[40,148]
	CuAl ₂ (Al-at% 32Cu)	AlCu(Al-at% 17.3Cu)	$(5.54 \pm 0.30) \times 10^{-6}$	1.59	88.36 ± 10.60	[40,148]
Al-Zn	Al_α (Al-ağ%5Zn)	AlZn(Al-ağ%10Zn)	$(3.45 \pm 0.57) \times 10^{-6}$	1.09	37.06 ± 0.61	[103]
Al-Zn	Al_α (Al-ağ%20Zn)	AlZn(Al-ağ%40Zn)	$(2.17 \pm 0.49) \times 10^{-6}$	1.99	43.16 ± 0.97	[103]
Al-Zn	Al_α (Al-ağ%30Zn)	AlZn(Al-ağ%59Zn)	$(5.77 \pm 0.65) \times 10^{-5}$	3.01	173.677 ± 1.96	[103]

^ Bu çalışmada Mg₂Si intermetalik fazın ısıl iletkenlik üzerine etkisi dahil edilerek yapılan hesaplamadır.

4.6. Sonuç, Yorum ve İleri Çalışmalar İçin Tavsiyeler

4.6.1. Mikroyapı

Malzemelerin mikroyapı ve homojenlikleri malzemelerin mekanik, fiziksel, elektriksel, kimyasal... özelliklerini etkilemektedir. Daha küçük mikro yapıya ve daha iyi homojenliğe sahip malzemelerin özelliklerinin daha tercih edilir olduğu bilinmektedir. Bu sebepten Bridgman tipi doğrusal katılaştırma yöntemi kullanılarak, farklı katılaştırma hızlarında Al-Mg ikili ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımları doğrusal katılaştırarak farklı mikro yapılarda homojen numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin mikroyapıları optik mikroskop ve SEM ile fazları ise EDX analizi ile detaylı olarak incelenmiştir.

- Katılaştırma hızı mikro yapıların türüne etki etmiştir. Düşük v değerlerinde hücrel mikroyapılar daha baskın iken yüksek v değerlerinde sadece çubuksu mikro yapıların elde edildiği görülmüştür.
- Özellikle Al-Si-Mg üçlü ötektik sisteminde farklı fazların (Al, Si, Mg₂Si) oluştuğu görülmüştür.
- Al-Mg alaşımında, aynı katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyanında, hücrel ötektik yapıların boyutları çubuksu ötektik yapılara göre daha büyük olmaktadır.
- Her iki alaşımda da sabit sıcaklık gradyanında yapılan deneylerde katılaştırma hızı arttıkça alaşımların mikro yapılarının eksponansiyel olarak azaldığı görülmüştür.
- Bridgman tipi doğrusal katılaştırma yöntemiyle malzemelerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ve farklı hızlarda mikroyapıları ve fazları incelenebilir.

4.6.2. Isıl İletkenlik

Radyal ısı akışı metoduyla Al-Mg ikili ötektik ve Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımlara ait katı fazların ısı iletkenliklerinin sırasıyla, 100 °C - ötektik sıcaklığı ve 50 °C - ötektik sıcaklığı aralığında sıcaklığa bağlı olarak değişimleri incelenmiştir.

- Her iki alaşım içinde artan sıcaklıkla ısı iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.

- Radyal ısı akışı metodu farklı katı malzemelerin ısı iletkenliklerinin geniş bir sıcaklık aralığında sıcaklıkla değişimini deneysel olarak incelemek için kullanılabilir.
- Ayrıca doğrusal katılaştırma yöntemiyle ötektik sıcaklıktaki sıvı fazın ısı iletkenlik değerinin katı fazın ısı iletkenlik değerine oranı kullanılarak, malzemelerin ötektik sıcaklıktaki sıvı faz ısı iletkenlikleri de elde edilebilir.

4.6.3. Arayüzey Enerjisi

Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşımında tane arayüzey oluk şekillerini elde etmek için, üçlü alaşım numuneleri sabit sıcaklık gradyanında uzun süre (~30saat) tutulmuştur.

- Denge halinde elde edilen katı-sıvı arayüzeyi ile tane sınırının kesiştiği yerde oluşan oluk şekilleri elde edilmiştir.
- Elde edilen oluk şekillerinden katı fazlarının EDX analizi ile Mg₂Si fazı olduğu görülmüştür.
- Oluk şekillerine Gündüz-Hunt tarafından geliştirilen nümerik metot kullanılarak Gibbs-Thomson katsayıları Γ elde edilmiştir.
- Al-Si-Mg faz diyagramı kullanılarak, faz diyagramının (L+Al+ Mg₂Si) sıvıl eğimi ve Mg₂Si fazına ait molar hacmi kullanılarak Mg₂Si katı faz ile dengede olan üçlü Al-Si-Mg sıvı faza ait etkin entropi değeri ΔS_f^* elde edilmiştir.
- Elde edilen Γ ve ΔS_f^* değeri kullanılarak ilk defa intermetalik Mg₂Si fazına ait katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} hesaplanmıştır. Ayrıca σ_{ks} değerleri kullanılarak Mg₂Si fazına ait tane sınır enerjisi σ_{gb} hesaplanmıştır.
- Elde edilen Γ , ΔS_f^* ve σ_{ks} değerleri literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.
- Radyal ısı akış yöntemi, çok geniş bir sıcaklık aralığında, çok farklı sıcaklık gradyanında ve çok farklı ikili ve çok bileşenli alaşımlara uygulanarak σ_{ks} ve σ_{gb} değerleri elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. KotzÃŠ, J.P., von BackstrÃ¼m, T.W.,Erens, P.J. 2013. High temperature thermal energy storage utilizing metallic phase change materials and metallic heat transfer fluids. **Journal of solar energy engineering**, **135** (3): 035001.
2. Kozak, M.,Kozak, Ő. 2012. Enerji depolama yntemleri. **Sleyman Demirel niversitesi Uluslarası Teknolojik Bilimler Dergisi**, **4** (2): 17-29.
3. Kenisarin, M.M. 2010. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **14** (3): 955-970.
4. Risueño, E., Doppiu, S., Rodríguez-Aseguinolaza, J., Blanco, P., Gil, A., Tello, M., Faik, A.,D'Aguanno, B. 2016. Experimental investigation of Mg-Zn-Al metal alloys for latent heat storage application. **Journal of Alloys and Compounds**, **685** 724-732.
5. Zhang, H., Baeyens, J., Caceres, G., Degreve, J.,Lv, Y. 2016. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. **Progress in Energy and Combustion Science**, **53** 1-40.
6. Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B.,Cabeza, L.F. 2010. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **14** (1): 31-55.
7. Dincer, I.,Rosen, M. 2002. Thermal energy storage: systems and applications, John Wiley & Sons
8. Huggins, R.A. 2016. Energy Storage for Medium-to Large-Scale Applications. Energy Storage (s. 427-471): Springer.
9. Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.,Buddhi, D. 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. **Renewable and Sustainable energy reviews**, **13** (2): 318-345.
10. ztrk, H.H. 2012. GneŐ enerjisi ve uygulamaları, Birsen Yayınevi

11. Medrano, M., Gil, A., Martorell, I., Potau, X., Cabeza, L.F. 2010. State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2— Case studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **14** (1): 56-72.
12. Kakaç, S., Paykoç, E., Yener, Y. 1989. Storage of solar thermal energy. Energy storage systems. NATO ASI Series E: Applied Science, Kluwer Academic Publishers
13. Hasnain, S. 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. **Energy conversion and management**, **39** (11): 1127-1138.
14. Wang, X., Liu, J., Zhang, Y., Di, H., Jiang, Y. 2006. Experimental research on a kind of novel high temperature phase change storage heater. **Energy conversion and management**, **47** (15-16): 2211-2222.
15. Alam, T.E., Dhau, J.S., Goswami, D.Y., Stefanakos, E. 2015. Macroencapsulation and characterization of phase change materials for latent heat thermal energy storage systems. **Applied energy**, **154** 92-101.
16. Cárdenas, B., León, N. 2013. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. **Renewable and sustainable energy reviews**, **27** 724-737.
17. Nomura, T., Okinaka, N., Akiyama, T. 2010. Technology of latent heat storage for high temperature application: a review. **ISIJ international**, **50** (9): 1229-1239.
18. Furbo, S. 2015. Using water for heat storage in thermal energy storage (TES) systems. *Advances in Thermal Energy Storage Systems* (s. 31-47): Elsevier.
19. Fleischer, A.S. 2015. Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications, Springer
20. Şahan, N., Paksoy, H. 2017. Determining influences of SiO₂ encapsulation on thermal energy storage properties of different phase change materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **159** 1-7.

21. Karaipekli, A., Biçer, A., Sarı, A., Tyagi, V.V. 2017. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes. **Energy conversion and management**, **134** 373-381.
22. Saraswat, A., Bhattacharjee, R., Verma, A., Das, M.K., Khandekar, S. 2017. Investigation of diffusional transport of heat and its enhancement in phase-change thermal energy storage systems. **Applied Thermal Engineering**, **111** 1611-1621.
23. Al Ghossein, R.M., Hossain, M.S., Khodadadi, J. 2017. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based silver nanostructure-enhanced phase change materials for thermal energy storage. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, **107** 697-711.
24. Nagasaka, Y., Nagashima, A. 1991. The thermal conductivity of molten NaNO₃ and KNO₃. **International Journal of Thermophysics**, **12** (5): 769-781.
25. Ge, H., Liu, J. 2013. Keeping smartphones cool with gallium phase change material. **Journal of Heat Transfer**, **135** (5): 054503.
26. Fukahori, R., Nomura, T., Zhu, C., Sheng, N., Okinaka, N., Akiyama, T. 2016. Macro-encapsulation of metallic phase change material using cylindrical-type ceramic containers for high-temperature thermal energy storage. **Applied Energy**, **170** 324-328.
27. Farkas, D., Birchenall, C. 1985. New eutectic alloys and their heats of transformation. **Metallurgical Transactions A**, **16** (3): 323-328.
28. Fredriksson, H., Åkerlind, U. 2012. Solidification and crystallization processing in metals and alloys, John Wiley & Sons
29. Glicksmann, M.E. 2011. Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts, Springer New York Dordrecht Heidelberg, London. 540.
30. John, V.B. 1974. Understanding phase diagrams, Springer

31. Atasoy, Ö.A. 2012. Yönlendirilerek Katılaştırılmış Ötektikler (c. 2), İstanbul Teknik Üniversitesi
32. Jackson, K., Hunt, J. 1966. Lamellar and rod eutectic growth carbon hexachloreten. **AIME Met Soc Trans**, **236** 1129-1142.
33. Trivedi, R., Mason, J., Verhoeven, J., Kurz, W. 1991. Eutectic spacing selection in lead-based alloy systems. **Metallurgical Transactions A**, **22** (10): 2523-2533.
34. Dikici, M. 2013. Katıhal Fiziği, Seçkin Yayıncılık
35. Karaoğlu, B. 1996. Katıhal fiziğine giriş, Güven, İstanbul
36. Callendar, H., Nicolson, J. 1897. Experiments on the condensation of steam. Part I. A new apparatus for studying the rate of condensation of steam on a metal surface at different temperatures and pressures. **Assoc. Adv. Sci., Rept. Ann. Meet**, **22** 418-422.
37. Niven, C. 1905. On a method of finding the conductivity for heat. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, **76** (507): 34-48.
38. Powell, R. 1939. Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures. **Proceedings of the Physical Society**, **51** (3): 407-418.
39. Gündüz, M., Hunt, J. 1985. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn systems. **Acta Metallurgica**, **33** (9): 1651-1672.
40. Maraşlı, N., Hunt, J. 1996. Solid-liquid surface energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems. **Acta materialia**, **44** (3): 1085-1096.
41. Laws, F., Bishop, F., McJunkin, P. 1906. A Method of Determining Thermal Conductivity. **Proc. Am. Acad. Arts. Sci.**, **41(22)** 455-464.
42. De Senarmont, H. 1847. Memoir on the conductivity of crystalline substances for heat. **Ann. Chim. Phys**, **3** (21): 457-470.
43. Powell, R. 1953. A simple test for anisotropic materials. **Journal of Scientific Instruments**, **30** (6): 210.

44. Cohen, I., Lustman, B., Eichenberg, J.D. 1961. Measurement of the thermal conductivity of metal clad uranium oxide rods during irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, **3** (3): 331-353.
45. Dumas, J., Mansard, B., Rausset, P. (1962). Uranium Monocarbide Shaping and Irradiation Study (Rapor No): Final Report.
46. Kohlrausch, F. 1898. The Activities at the Physical-Technical Institute in the Year. **Z. Instrumentenkunde**, **18** (5): 138-151.
47. Angell, M. 1911. Thermal conductivity at high temperatures. **Physical Review (Series I)**, **33** (5): 421-432.
48. Worthing, A. 1914. The thermal conductivities of tungsten, tantalum and carbon at incandescent temperatures by an optical pyrometer method. **Physical Review**, **4** (6): 535-543.
49. Robinson, H. 1962. Conductive disk method of measuring the thermal conductivity of insulation. **Bull. Intl. Inst. Refrig. Annexe 1962-1**,
50. Shuttleworth, R. 1950. The surface tension of solids. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, **63** (5): 444.
51. Porter, D.A., Easterling, K.E., Sherif, M. 2009. Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint), CRC press
52. Flemings, M. 1976. Döküm ve Katılaştırma Tekniği (M. Başaran, Çev.)
53. Porter, D., Easterling, K. 1984. Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold Co. **Ltd., UK, 204**
54. Volmer, V., Weber, A. 1926. Keimbildung in übersättigten Gebilden. **Z. Phys.Chem.**, **119** 227.
55. Turnbull, D., Cech, R. 1950. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. **Journal of Applied Physics**, **21** (8): 804-810.
56. Turnbull, D. 1952. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. **The Journal of chemical physics**, **20** (3): 411-424.
57. Turnbull, D. 1949. The subcooling of liquid metals. **Journal of Applied Physics**, **20** 817-824.

58. Turnbull, D. 1950. Kinetics of heterogeneous nucleation. **The Journal of chemical physics**, **18** (2): 198-203.
59. Becker, R., Döring, W. 1953. Kinetics Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen **Ann. Phys.**, **24** 719.
60. Turnbull, D., Fisher, J.C. 1949. Rate of nucleation in condensed systems. **The Journal of chemical physics**, **17** 71-73.
61. Miyazawa, Y., Pound, G. 1974. Homogeneous nucleation of crystalline gallium from liquid gallium. **Journal of Crystal Growth**, **23** (1): 45-57.
62. Skripov, V. 1977. Homogeneous nucleation in melts and amorphous films. **Crystal Growth and Materials, Amsterdam**, **2** 327-378.
63. Stowell, M. 1970. The solid-liquid interfacial free energy of lead from supercooling data. **Philosophical Magazine**, **22** 1-6.
64. Jones, D. 1974. The free energies of solid-liquid interfaces. **Journal of Materials Science**, **9** (1): 1-17.
65. Maraşlı, N., Hunt, J. 1998. The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory. **Journal of crystal growth**, **191** 558-562.
66. Mullins, W.W.a.S., R.F. 1963. Calculation of the Crystal melt interfacial free energy from experimental radial distribution function data. **Journal of Applied Physics**, **36** 323.
67. Hardy, S., Coriell, S. 1969. Morphological stability of cylindrical ice crystals. **Journal of Crystal Growth**, **5** 329-337.
68. Hardy, S., Coriell, S. 1968. Morphological stability and the ice-water interfacial free energy. **Journal of Crystal Growth**, **3** 569-573.
69. Coriell, S., Hardy, S., Sekerka, R. 1971. A non-linear analysis of experiments on the morphological stability of ice cylinders freezing from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, **11** 53-67.
70. Kotler, G., Tarshis, L. 1968. On the dendritic growth of pure materials. **Journal of Crystal Growth**, **3** 603-610.
71. Kotler, G., and Tarshis, L.A. 1968. **Sc. Labratory, Dearborn, Michigan, USA**,

72. Trivedi, R. 1970. Growth of dendritic needles from a supercooled melt. **Acta Metallurgica**, **18** (3): 287-296.
73. Jordan, R., Hunt, J. 1971. The growth of lamellar eutectic structures in the Pb– Sn and Al– CuAl₂ systems. **Metallurgical and Materials Transactions B**, **2** (12): 3401-3410.
74. Ketcham, W., Hobbs, P. 1969. An experimental determination of the surface energies of ice. **Philosophical Magazine**, **19** 1161-1173.
75. Suzuki, S., Kuroiwa, D. 1972. Grain-boundary energy and grain-boundary groove angles in ice. **Journal of Glaciology**, **11** 265-277.
76. Knight, C.A. 1971. Experiments on the contact angle of water on ice. **Philosophical magazine**, **23** (181): 153-165.
77. Glicksman, M., Vold, C. 1969. Determination of absolute solid-liquid interfacial free energies in metals. **Acta Metallurgica**, **17** (1): 1-11.
78. Glicksman, M., Vold, C. 1971. Establishment of error limits on the solid-liquid interfacial free energy of bismuth. **Scripta Metallurgica**, **5** (6): 493-498.
79. Sill, R.C., Skapski, A.S. 1956. Method for the determination of the surface tension of solids, from their melting points in thin wedges. **The Journal of chemical physics**, **24** (4): 644-651.
80. Skapski, A., Billups, R., Rooney, A. 1957. Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids. **26** 1350.
81. Skapski, A., Billups, R., Casavant, D. 1959. Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene. **The Journal of chemical physics**, **31** (5): 1431-1431.
82. Wronski, C. 1967. The size dependence of the melting point of small particles of tin. **British Journal of Applied Physics**, **18** 1731-1737.
83. Sambles, J. (1971). An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.

84. Coombes, C. 1972. The melting of small particles of lead and indium. **Journal of Physics F: Metal Physics**, **2** 441.
85. Kanig, G. 1960. Untersuchungen über Schmelz-und Gefriervorgänge in konzentrierten Lösungen und gesättigten Gelen. **Kolloid-Zeitschrift**, **173** (2): 97-117.
86. Kubelka, P., Prokscha, R. 1944. Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen. **Kolloid-Zeitschrift**, **109** (2): 79-85.
87. Puri, B.R., Sharma, L.R., Lakhanpal, M. 1954. Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapor Pressures. **The Journal of Physical Chemistry**, **58** (4): 289-292.
88. Puri, B.R., Singh, D., Myer, Y. 1957. Freezing points of liquids adsorbed on porous solids. **Transactions of the Faraday Society**, **53** 530-534.
89. Jones, D. (1970). Ph. D., Cambridge, UK.
90. Allen, D.J., Hunt, J.D. 1979. Solidification of Casting of Metals. **Metal Society**, 39.
91. Bolling, G., Tiller, W. 1960. Growth from the melt. I. Influence of surface intersections in pure metals. **Journal of Applied Physics**, **31** (8): 1345-1350.
92. Schaefer, R., Glicksman, M., Ayers, J. 1975. High-confidence measurement of solid/liquid surface energy in a pure material. **Philosophical Magazine**, **32** 725-743.
93. Nash, G., Glicksman, M. 1971. A general method for determining solid-liquid interfacial free energies. **Philosophical Magazine**, **24** 577-592.
94. Hardy, S. 1977. A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water. **Philosophical Magazine**, **35** (2): 471-484.
95. Morris, L.R. (1967). Thesis, Ph. D., University of Toronto.
96. Jones, D. 1973. The measurement of solid-liquid interfacial energies from the shapes of grain-boundary grooves. **Philosophical Magazine**, **27** 569-584.

97. Jones, D. 1970. Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient. **Review of Scientific Instruments**, **41** (10): 1509-1511.
98. Singh, N., Glicksman, M. 1989. Determination of the mean solid-liquid interface energy of pivalic acid. **Journal of crystal growth**, **98** (4): 573-580.
99. Gündüz, M., Hunt, J. 1989. Solid-liquid surface energy in the Al-Mg system. **Acta Metallurgica**, **37** (7): 1839-1845.
100. Gündüz, M. (1984). The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy. Ph.D., Oxford University, Oxford.
101. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Gündüz, M. 1999. Solid-liquid interfacial energy of camphene. **Materials Science and Engineering: A**, **270** (2): 343-348.
102. Bayender, B., Maraşlı, N., Cadirli, E., Şişman, H., Gündüz, M. 1998. Solid-liquid surface energy of pivalic acid. **Journal of crystal growth**, **194** (1): 119-124.
103. Erol, H. (2016). Al-Zn alaşımda bileşim ve sıcaklığın ısısal iletkenliğe, elektriksel iletkenliğe ve katı-sıvı yüzey enerjisine etkisi. Erciyes Üniversitesi.
104. Engin, S. (2009). Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Doğrusal Büyütme Tekniği İle Ölçümü. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
105. De Cheveigne, S., Guthmann, C., Lebrun, M.-M. 1985. Nature of the transition of the solidification front of a binary mixture from a planar to a cellular morphology. **Journal of crystal growth**, **73** (2): 242-244.
106. Gündüz, M., Çadırılı, E. 2002. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering: A**, **327** (2): 167-185.
107. Dey, N., Sekhar, J. 1993. Interface configurations during the directional growth of salol—II. Thermal stress cracking. **Acta metallurgica et materialia**, **41** (2): 425-439.

108. McCarney, D., Hunt, J. 1981. Measurements of cell and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminum alloys. **Acta Metallurgica**, **29** 1851-1863.
109. Tewari, S.N., Shah, R. 1996. Macrosegregation during dendritic arrayed growth of hypoeutectic Pb-Sn alloys: influence of primary arm spacing and mushy zone length. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **27** (5): 1353-1362.
110. Jacobi, H., Schwerdtfeger, K. 1976. Dendrite morphology of steady state unidirectionally solidified steel. **Metallurgical Transactions A**, **7** (6): 811-820.
111. Gündüz, M., Kaya, H., Çadırılı, E., Özmen, A. 2004. Interflake spacings and undercoolings in Al-Si irregular eutectic alloy. **Materials Science and Engineering: A**, **369** (1-2): 215-229.
112. Trivedi, R., Magnin, P., Kurz, W. 1987. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions. **Acta Metallurgica**, **35** (4): 971-980.
113. Cadirli, E., Ülgen, A., Gündüz, M. 1999. Directional solidification of the aluminium-copper eutectic alloy. **Materials Transactions, JIM**, **40** (9): 989-996.
114. Kaygısız, Y., Maraşlı, N. 2015. Microstructural, mechanical and electrical characterization of directionally solidified Al-Si-Mg eutectic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, **618** 197-203.
115. Peres, M., Siqueira, C., Garcia, A. 2004. Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, **381** (1-2): 168-181.
116. Cadirli, E., Gündüz, M. 2000. The directional solidification of Pb-Sn alloys. **Journal of materials science**, **35** (15): 3837-3848.
117. Cadirli, E., Gündüz, M. 2000. The dependence of lamellar spacing on growth rate and temperature gradient in the lead-tin eutectic alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, **97** (1-3): 74-81.

118. Lin, C.-W., Hung, F.-Y.,Lui, T.-S. 2017. Microstructure Evolution and Microstructural Characteristics of Al–Mg–Si Aluminum Alloys Fabricated by a Modified Strain-Induced Melting Activation Process. **Metals**, **8** (1): 3.
119. Liu, Y., Kang, S.,Kim, H. 1999. The complex microstructures in an as-cast Al–Mg–Si alloy. **Materials letters**, **41** (6): 267-272.
120. Kaygısız, Y.,Maraşlı, N. 2017. Hardness and electrical resistivity of Al–13 wt% Mg 2 Si pseudoeutectic alloy. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, **58** (1): 15-21.
121. Verissimo, N.C., Brito, C., Santos, W.L., Cheung, N., Spinelli, J.E.,Garcia, A. 2016. Interconnection of Zn content, macrosegregation, dendritic growth, nature of intermetallics and hardness in directionally solidified Mg–Zn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, **662** 1-10.
122. Brito, C., Costa, T.A., Vida, T.A., Bertelli, F., Cheung, N., Spinelli, J.E.,Garcia, A. 2015. Characterization of dendritic microstructure, intermetallic phases, and hardness of directionally solidified Al-Mg and Al-Mg-Si alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **46** (8): 3342-3355.
123. Hunt, J.,Lu, S.-Z. 1996. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **27** (3): 611-623.
124. Powell, R.,Schofield, F. 1939. The thermal and electrical conductivities of carbon and graphite to high temperatures. **Proceedings of the physical society**, **51** (1): 153-172.
125. Longmire, C. 1957. Method for Determining Thermal Conductivity at High Temperatures. **Review of Scientific Instruments**, **28** (11): 904-906.
126. Saatçi, B., Maraşlı, N.,Gündüz, M. 2007. Thermal conductivities of solid and liquid phases in Pb–Cd and Sn–Zn binary eutectic alloys. **Thermochemica acta**, **454** (2): 128-134.
127. Ari, M., Saatçi, B., Gündüz, M., Payveren, M.,Durmuş, S. 2008. Thermo-electrical characterization of Sn–Zn alloys. **Materials Characterization**, **59** (6): 757-763.

128. Kaya, H., Büyük, U., Engin, S., Çadirli, E., Maraşlı, N. 2010. Measurements of Microhardness and Thermal and Electrical Properties of the Binary Zn-0.7 wt.% Cu Hypoperitectic Alloy. **Journal of electronic materials**, **39** (3): 303-311.
129. Glicksman, M.E. 2010. Principles of solidification: an introduction to modern casting and crystal growth concepts, Springer Science & Business Media.
130. Gündüz M., A.Ş.G., Acer E. , Erol H. 2011. Measurement Solid-Liquid Surface Energies From Grain Boundary Grooves Profiles. **John Hunt** 395-406.
131. K. Mondal , A.K., G. Gupta , B.S. Murty. 2009. Temperature and structure dependency of solid–liquid interfacial energy. **Acta Materialia**, **57** 3422–3430.
132. Z. Jian, N.L., M. Zhu, J. Chen, F. Chang, W. Jie. 2012. Temperature dependence of the crystal–melt interfacial energy of metals. **Acta Materialia**, **60** 3590–3603.
133. Sun, J., Zhang, R., Liu, Z., Lu, G. 2007. Thermal reliability test of Al–34% Mg–6% Zn alloy as latent heat storage material and corrosion of metal with respect to thermal cycling. **Energy conversion and management**, **48** (2): 619-624.
134. Risueño, E., Faik, A., Gil, A., Rodríguez-Aseguinolaza, J., Tello, M., D'Aguanno, B. 2017. Zinc-rich eutectic alloys for high energy density latent heat storage applications. **Journal of Alloys and Compounds**, **705** 714-721.
135. Wei, G., Huang, P., Xu, C., Liu, D., Ju, X., Du, X., Xing, L., Yang, Y. 2016. Thermophysical property measurements and thermal energy storage capacity analysis of aluminum alloys. **Solar Energy**, **137** 66-72.
136. Blanco-Rodríguez, P., Rodríguez-Aseguinolaza, J., Risueno, E., Tello, M. 2014. Thermophysical characterization of Mg–51% Zn eutectic metal alloy: a phase change material for thermal energy storage in direct steam generation applications. **Energy**, **72** 414-420.

137. Wang, Z., Wang, H., Li, X., Wang, D., Zhang, Q., Chen, G., Ren, Z. 2015. Aluminum and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage. **Applied Thermal Engineering**, **89** 204-208.
138. Risueño, E., Faik, A., Rodríguez-Aseguinolaza, J., Blanco-Rodríguez, P., Gil, A., Tello, M., D'Aguanno, B. 2015. Mg-Zn-Al eutectic alloys as phase change material for latent heat thermal energy storage. **Energy Procedia**, **69** 1006-1013.
139. Çadırlı, E. (1997). İkili Metalik Alaşımlarda Doğrusal Katılaştırma. Erciyes Üniversitesi.
140. Acer, E. (2015). İkili Metalik Alaşımlarda Doğrusal Katılaştırma. Erciyes Üniversitesi.
141. Brandes, E., Brook, G., Paufler, P. 1993. Smithells Metals Reference Book. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1992. 1746 Seiten, Preis 150£, ISBN 0-7506-1020-4. **Crystal Research and Technology**, **28** (4): 530-530.
142. Handbook, A. 1992. Alloy phase diagrams. **ASM international**, **3** 2.319.
143. Geçkinli, A.E. 1989. Metalografi, I. Kısım (c. 1391), HTÜ Kütüphanesi, Ankara
144. Vander Voort, G. Metallography, Principles and Practice, ASM International, Materials Park, OH, 1999. **Google Scholar**, 436-450.
145. Ourdjini, A., Liu, J., Elliott, R. 1994. Eutectic spacing selection in Al-Cu system. **Materials science and technology**, **10** (4): 312-318.
146. Touloukian, Y., Powell, R., Ho, C., Klemens, P. 1970. Thermal conductivity at High Temperature. **Metallic Elements and Alloys 1 (IFI/Plenum, New York, 1970)**, 13a-25a.
147. Burden, M., Hunt, J. 1974. Cellular and dendritic growth. II. **Journal of Crystal Growth**, **22** (2): 109-116.
148. Maraşlı, N. (1994). The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy. Ph. D., Oxford University, UK.
149. Birchenall, C.E., Riechman, A.F. 1980. Heat storage in eutectic alloys. **Metallurgical transactions A**, **11** (8): 1415-1420.

150. Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Nishida, I.A., Masumoto, K. 1992. Temperature dependence of thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$. **Materials Transactions, JIM**, **33** (9): 851-855.
151. Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Otsuka, N., Nishida, I.A., Masumoto, K. 1992. Preparation and thermoelectric properties of $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ($x= 0.0\sim 0.4$) solid solution semiconductors. **Materials Transactions, JIM**, **33** (9): 845-850.
152. Vissers, R., van Huis, M.v., Jansen, J., Zandbergen, H., Marioara, C., Andersen, S. 2007. The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys. **Acta Materialia**, **55** (11): 3815-3823.
153. Steinbach, S., Ratke, L. 2007. The influence of fluid flow on the microstructure of directionally solidified AlSi-base alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **38** (7): 1388-1394.
154. Kaygısız, Y. (2014). Doğrusal Katılaştırılmış Alüminyum Esaslı Ötektik Çoklu Alaşımlarda Yapı Parametreleri, Mekanik Ve Elektriksel Özelliklerinin Katılaştırma Hızına Bağlılığının İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
155. Çadırlı, E. 2013. Effect of solidification parameters on mechanical properties of directionally solidified Al-Rich Al-Cu alloys. **Metals and Materials International**, **19** (3): 411-422.
156. Engin, S., Büyük, U., Kaya, H., Maraşlı, N. 2011. Directional solidification and physical properties measurements of the zinc-aluminum eutectic alloy. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, **18** (6): 659-664.
157. Khan, S., Elliott, R. 1996. Quench modification of aluminium-silicon eutectic alloys. **Journal of Materials Science**, **31** (14): 3731-3737.
158. Cheng, X., He, G., Wu, X. 2010. Application and Research Progress of Aluminum-based Thermal Storage Materials in Solar Thermal Power [J]. **Materials Review**, **17** 033.

159. Gündüz, M., Aydemir, Ş.G., Acer, E.,Erol, H. (2011). Measurement of Solid-Liquid Surface Energies from Grain Boundary Groove Profiles. Z. Fan & I. C. Stone (Ed.). John Hunt International Symposium, London.



EKLER

EK-1. Gibbs-Thomson Katsayısını (Γ) Hesaplanmada Kullanılan Program [100].

```

20  DEFINT I-L, N, S, W: INPUT "FILE"; F$: INPUT "RA"; RA
23  READ W, L, SK: DATA 11,23,5: PRINT "W,L,SK,RA"; W; L; SK; RA
24  N = L * W: PRINT "N"; N; : DIM D(253, 12), Y(253), B(23), RJ(11), XK(23)
25  INPUT "FROM DISC=1,ENTER DATA=2"; J: IF J = 1 THEN GOSUB 2220:
    INPUT "2 COR XK"; ZK: INPUT "2 COR RJ"; ZJ: FOR K = 1 TO L: XK(K) =
    XK(K) * ZK: NEXT: FOR J = 1 TO W: RJ(J) = RJ(J) * ZJ: NEXT ELSE GOTO 40
30  INPUT "DIRECT=1,INDIRECT=2,CALCULATE A=3,STOP=4"; J
32  IF J = 1 THEN GOTO 70
34  IF J = 2 THEN GOSUB 3220: GOTO 3380
36  IF J = 3 THEN GOSUB 3220: GOTO 6010
    IF J = 4 THEN STOP
40  INPUT "COR RJ(J)"; C: INPUT "COR XK(K)"; B: INPUT "G"; G: FOR J = 1
    TO W: PRINT "RJ("; J; ")"; : INPUT RJ: RJ(J) = RJ * C: PRINT "X("; J; ")"; :
    INPUT X: XK(J + SK - 1) = -X * B: NEXT J
43  PRINT "RJ(J)", "-X(J)": FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J), XK(J + SK - 1):
    NEXT
45  FOR K = W + SK TO L: XK(K) = 4 * XK(K - 1) - 3 * XK(K - 2): NEXT
50  FOR K = SK TO 1 STEP -1: XK(K) = XK(K + 1) - 1.5 * (XK(K + 2) - XK(K +
    1)): NEXT
55  X = XK(W + SK - 1) - XK(1) * 2 + XK(2): FOR K = 1 TO L: XK(K) = XK(K)
    + X: NEXT
60  T1 = -XK(SK + W - 1) * G: T2 = (XK(L) * 2 - XK(L - 1) - XK(SK + W - 1)) * G /
    RA
65  GOSUB 1860: GOSUB 1280
70  FOR K = 1 TO L: PRINT XK(K); : NEXT
75  PRINT : FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J); : NEXT
100 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
120 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
140 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 200
160 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 200
180 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
200 C1 = HE + HW
220 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * RJ(2): D = 0: C = 2 * C1 / HN: GOTO
    320
260 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = 2 * HS: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
    GOTO 320
280 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
300 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
320 B = A1 / HE: A = A1 / HW
340 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
360 E = A + B + C + D
380 IF K = 1 THEN Y(I) = -A * T1: A = 0: GOTO 440
420 IF K = L THEN Y(I) = -B * T2: B = 0
440 B(1) = A: B(W) = D: B(W + 1) = -E: B(W + 2) = C: B(W + W + 1) = B

```

```

480 FOR KK = 1 TO W: II = I - W - 1 + KK: IF II < 1 OR B(KK) = 0 GOTO 520
500 Z = B(KK) / D(II, 1): Y(I) = Y(I) - Y(II) * Z: FOR JJ = 1 TO W + 1: T = KK +
    JJ - 1: B(T) = B(T) - D(II, JJ) * Z: NEXT
520 NEXT: FOR JP = 1 TO W + 1: D(I, JP) = B(JP + W): B(JP + W) = 0: B(JP) = 0:
    NEXT: B(W + 1) = 0: A = N - 1: PRINT Q; 1018, A; : NEXT
540 NEXT K
560 FOR K = N TO 2 STEP -1: FOR I = K - 1 TO K - W STEP -1: IF I < 1 OR D(K,
    1) = 0 THEN GOTO 580 ELSE Y(I) = Y(I) - Y(K) * D(I, K - I + 1) / D(K, 1)
580 NEXT: NEXT
600 FOR I = 1 TO N: IF D(I, 1) = 0 THEN GOTO 620 ELSE Y(I) = Y(I) / D(I, 1)
620 NEXT
625 GOSUB 680: GOTO 6010
680 I = 0: A = 3
700 IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
720 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
740 FOR K = 1 TO KK: I = I + 1: C$ = C$ + MKS$(Y(I)): NEXT: LSET A$ = C$:
    PUT 1, A: CLOSE : A = A + 1: IF I <> N GOTO 700
760 RETURN
1280 OPEN "R", 1, F$, 255
1300 FIELD 1, 255 AS A$
1320 C$ = "": FOR K = 1 TO L: C$ = C$ + MKS$(XK(K)): NEXT
1340 FOR J = 1 TO W: C$ = C$ + MKS$(RJ(J)): NEXT
1360 C$ = C$ + MKS$(TB): C$ = C$ + MKI$(PT)
1380 LSET A$ = C$
1400 PUT 1, 2: CLOSE
1420 RETURN
1860 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
1862 A = W: GOSUB 1870: A = L: GOSUB 1870: A = SK: GOSUB 1870: A = G:
    GOSUB 1870
1864 A = RA: GOSUB 1870: A = T1: GOSUB 1870: A = T2: GOSUB 1870: A = TH:
    GOSUB 1870
1866 A = SJ: GOSUB 1870
1868 LSET A$ = C$: PUT 1, 1: CLOSE: RETURN
1870 C$ = C$ + MKS$(A): RETURN
2220 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: GET 1, 1: C$ = A$: CLOSE
2222 I = 0: GOSUB 2230: W = A: GOSUB 2230: L = A: GOSUB 2230: SK = A:
    GOSUB 2230: G = A
2224 GOSUB 2230: RA = A: GOSUB 2230: T1 = A: GOSUB 2230: T2 = A: GOSUB
2230 TH = A
2226 GOSUB 2230: SJ = A
2228 GOTO 2240
2230 A = CVS(MID$(C$, I * 4 + 1, 4)): I = I + 1: RETURN
2240 PRINT "W,L,SK,G,RA,T1,T2,TH,SJ"; W; L; SK; G; RA; T1; T2; TH; SJ
2320 C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
2340 FIELD 1, 255 AS A$
2360 GET 1, 2: C$ = A$
2400 I = 1: FOR K = 1 TO L: XK(K) = CVS(MID$(C$, I * 4 - 3, 4)): I = I + 1: NEXT
2420 FOR J = 1 TO W: RJ(J) = CVS(MID$(C$, 4 * I - 3, 4)): I = I + 1: NEXT
2460 CLOSE: RETURN

```

```

3220 I = 0: A = 3
3240 IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
3260 C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
3280 FIELD 1, 255 AS A$
3300 GET 1, A
3320 C$ = A$: FOR K = 1 TO KK: I = I + 1
3340 Y(I) = CVS(MID$(C$, K * 4 - 3, 4)): NEXT: CLOSE
3360 A = A + 1: IF N <> I GOTO 3240
3370 RETURN
3380 FOR I = 1 TO N: D(I, 1) = Y(I): NEXT: TA = 1.5: TB = 1
3440 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
3460 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
3480 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 3540
3500 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 3540
3520 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
3540 C1 = HE + HW
3560 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * HN: D = 0: C = C1 * 2 / HN: GOTO 3660
3600 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = HS * 2: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
GOTO 3660
3620 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
3640 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
3660 B = A1 / HE: A = A1 / HW
3680 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
3700 E = A + B + C + D
3760 D(I, 2) = A: D(I, 3) = B: D(I, 4) = C: D(I, 5) = D: D(I, 6) = E
3780 NEXT J
3800 NEXT K
3820 FOR JJ = 1 TO 100: D(1, 1) = TA * (T1 * D(1, 2) + D(W + 1, 1) * D(1, 3) +
D(2, 1) * D(1, 4)) / D(1, 6) - (TA - 1) * D(1, 1)
3840 FOR I = 2 TO W: D(I, 1) = TA * (T1 * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1,
1) * D(I, 4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): NEXT
3880 I = W + 1
3900 FOR K = 2 TO L - 1: FOR J = 1 TO W
3920 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I,
4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
3960 NEXT
3980 FOR J = 1 TO W - 1
4000 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + T2 * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I, 4) + D(I
- 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
4010 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I, 3) * T2 + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I,
6) - (TA - 1) * D(I, 1)
4020 I = W * (SK - 1) + 1
4040 PRINT "D(I)", "Y(I)", "TB"; TB: FOR K = SK TO W + SK - 1: PRINT D(I, 1), Y(I)
4060 I = I + W + 1: NEXT
4080 TB = TB + 1: NEXT
4100 FOR I = 1 TO N: Y(I) = D(I, 1): NEXT: GOSUB 680: GOTO 6010
4200 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220: GOTO 3380

```

```

4540 K = SK + J - 1: Y1 = XK(K - 1) - XK(K): Y2 = XK(K + 1) - XK(K): X1 = RJ(J
- 1) - RJ(J): X2 = RJ(J + 1) - RJ(J): T4 = ATN(((Y1 / Y2) * X2 - (Y2 / Y1) * X1)
/ (Y1 - Y2)): PRINT (T4 * 180 / (4 * ATN(1))): : RETURN
6000 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220
6010 HT = ATN((RJ(W) - RJ(W - 1)) / (XK(SK + W - 1) - XK(SK + W - 2))): H = 1:
HH = W - 1
6015 X3 = 0: X4 = 0: XY = 0: Y3 = 0: X5 = 0: X6 = 0: YX = 0: Y5 = 0: S1 = 0: S2 = 0
6020 II = (W + SK - 1) * W: FOR J = H TO HH
6030 B = 0: I = (J + SK - 2) * W + J: D = 0
6040 FOR K = J + SK - 1 TO SK + W - 2: JJ = K - SK + 1
6050 Y = Y(II) - (Y(I + W + 1) + Y(I)) / 2: B = B + Y * (XK(K + 1) - XK(K)): D = D
+ Y * (RJ(JJ + 1) - RJ(JJ)): I = I + W + 1: NEXT
6060 GOSUB 4540
6065 Y = XK(SK + W - 1) - XK(SK + J - 1): B = B / Y
6070 C = (SIN(HT) - SIN(T4)) / Y: PRINT B; C
6075 Y = RJ(W) - RJ(J): D = D / Y: E = (COS(T4) - COS(HT)) / Y: PRINT D; E
6077 IF J < 8 THEN S2 = S2 + 1: X5 = X5 + E: X6 = X6 + E * E: YX = YX + D * E:
Y5 = Y5 + D
6080 IF J > 1 OR J = 10 THEN S1 = S1 + 1: X3 = X3 + C: X4 = X4 + C * C: XY =
XY + C * B: Y3 = Y3 + B
6082 NEXT
6085 A = (YX * (S2) - X5 * Y5) / (X6 * (S2) - X5 * X5): PRINT "AX="; A
6090 B = (XY * (S1) - X3 * Y3) / (X4 * (S1) - X3 * X3): PRINT "AY="; B; (A + B) / 2
INPUT "NEW RES=1,ITERATIVE=2,CHANGE START=3,NEW
DATA=4,STOP=5"; J
IF J = 1 THEN GOTO 6000
6095 IF J = 2 THEN GOTO 3380
6097 IF J = 4 THEN GOTO 25
6100 IF J = 3 THEN INPUT "START J"; H: INPUT "END J"; HH: GOTO 6015
STOP

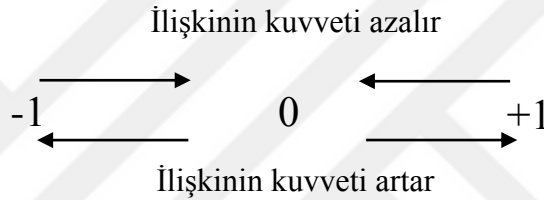
```


EK 2. Regresyon Analizi [E1]

İki değişken arasındaki, değişim ilişkisini gösteren ölçü korelasyon katsayısıdır ve r harfi ile gösterilir. Korelasyon katsayısı;

$$r = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{n}}{\sqrt{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right)\left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right)}} \quad \text{Ek2.1}$$

ile ifade edilir. Değişkenler arasındaki ilişki pozitif ise işareti artı, negatif ise eksi olur. Korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasında herhangi bir değer alabilir ($-1 \leq r \leq +1$). Her iki yönde de 0'dan ± 1 'e yaklaştıkça ilişkinin kuvveti artar. -1 veya +1'den 0'a yaklaştıkça ilişkinin kuvveti azalır, sıfır değerini aldığı anda kaybolur.



İki değişken arasında belirgin bir ilişki olduğunda bu ilişki, dağılım grafiğindeki noktalar arasından geçen uygun bir doğru ile tanımlanabilir. Bu doğruya regresyon doğrusu denir ve matematiksel bir denklem ile gösterilebilir. Bu denklemede regresyon denklemini denir. Regresyon katsayısı, b;

$$b = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{n}}{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right)} \quad \text{Ek2.2}$$

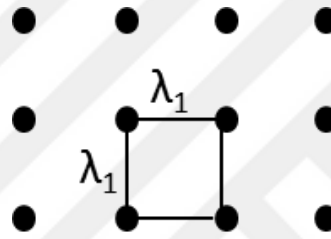
ile ifade edilir. Regresyon doğrusunu çizmeden önce doğrusallıktan sapma değerinin kontrolünün yapılması gerekir. Eğer doğrusallıktan sapma önemli ise iki değişken arasında ilişki doğrusal değildir. Başka bir ifadeyle ilişki $y=a+bx$ doğrusal denklemi ile ifade edilemez. Bu nedenle regresyon doğrusu çizilemez. Burada x; bağımsız değişken, y; bağımlı değişken, a; doğrunun y eksenini kestiği nokta, b ise regresyon katsayısıdır (eğim).

[E1] Sümbüloğlu K., Sümbüloğlu V., Biyoistatistik, Haliboğlu Yayınevi, İstanbul, 1987.

EK 3. Alan Metodu [E2]

Birincil dendrit kollar arası mesafenin doğru bulunabilmesi dendritik yapının düzenine göre ölçüm yapmaya bağlıdır [E2]. Yapıyı meydana getiren dendritlerden birincil kollar arası mesafe ölçülürken prensipte en yakın komşu dendritlerin merkezden merkeze uzaklığı alınır. Ancak uygulamada bu o kadar kolay değildir ve hata yapma olasılığı yüksektir. Alan metoduna göre başlıca üç tipte yapı göz önüne alınmıştır. Bunlar kare düzenli yapı, hegzagonal (altıgen) düzenli yapı ve gelişigüzel düzenli yapıdır. Şimdi her bir yapı için geçerli formülleri elde edelim.

Ek.3.1. Kare Düzen



Şekil Ek.3.1 Kare düzen yapısı

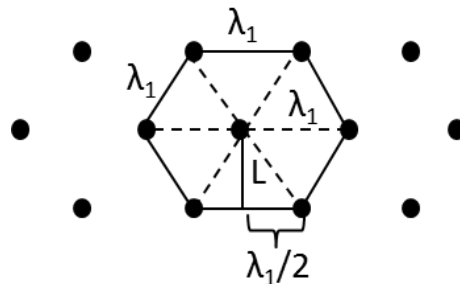
Kare düzendeki bir noktanın kapladığı alan= $(\lambda_1)^2$

Kare düzendeki N_1 noktanın kapladığı alan= $N_1(\lambda_1)^2=A$ ise;

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{A}{N_1}} \quad (\text{Ek.3.1})$$

olarak elde edilir.

Ek 3.2. Hekzagonal Düzen



Şekil Ek.3.2 Hekzagonal düzen yapısı

Şekilde verilen hegzagonal geometriden;

$$L^2 = \lambda_1^2 - \frac{\lambda_1^2}{4} - \frac{3\lambda_1^2}{4} \quad (\text{Ek.3.2})$$

$$L = \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_1 \quad (\text{Ek.3.3})$$

Yazılabilir. Buradan hegzagonal yapının alanı(A_H);

$$A_H = 6 \left(\frac{\lambda_1 L}{2} \right) = \frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda_1^2 \quad (\text{Ek.3.4})$$

biçiminde yazılabilir. Her bir nokta 120° lik açı ile üç hegzagonal düzene komşu olduğundan dolayı her bir noktaya karşılık gelen alan (A_1); $A_H/3$ ' e eşittir. Buradan tek bir noktaya karşılık gelen alan(A_1);

$$A_H = \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_1^2 \quad (\text{Ek.3.5})$$

biçiminde yazılabilir. Hegzagonal düzenlerdeki N_1 noktaya karşılık gelen alan A ile gösterilirse,

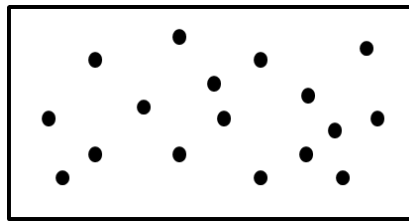
$$A = N_1 \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_1^2 \quad (\text{Ek.3.6})$$

olur. Buradan,

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \sqrt{\frac{A}{N_1}} \quad (\text{Ek.3.7})$$

biçimindeki birincil kollar arası mesafeyi ölçmek için gerekli ifade bulunur.

Ek 3.3. Gelişigüzel Düzen



Şekil Ek 3.3 Gelişigüzel düzen yapısı

Şekilde görülen tamamen gelişigüzel yapı için benzer hesaplamalar yapılabilir. Tamamen gelişigüzel yapı için enyakın komşu mesafelerin ortalamasını λ_r olarak kabul edelim. Bu durumda iki boyutlu tamamen gelişigüzel bir düzende r ve $r+dr$ arasında en yakın komşu mesafelerin bulunma olasılığı $P(r)dr$ olur. Burada olasılık ifadesi integral formda yazılabilir.

$$P(r)dr = \left\{1 - \int_0^r P(r)dr\right\} \cdot 2\pi r P_A dr \quad (\text{Ek.3.8})$$

Burada P_A birim alan başına düşen nokta sayısıdır.

R ve $r+dr$ arasında bir noktanın bulunma olasılığı $2\pi r dr / (1/P_A)$ ' dir. R ve $r+dr$ arasında bulunmayan en yakın komşu mesafelerin bulunma olasılığı $1 - \int_0^r P(r)dr$ ' dir. Buna göre eğer $U = \frac{P(r)}{2\pi r P_A}$ tanımı yapılırsa Denklem Ek 3.8' den,

$\frac{du}{dr} = 2\pi r P_A U$ yazılabilir. Buradan

$$\int_1^U \frac{dU}{U} = \int_0^r 2\pi r P_A dr \quad (\text{Ek.3.9})$$

yazılabilir. İntegral ifadesinin çözümünden,

$$P(r) = 2\pi r P_A e^{-\pi r^2 P_A} \quad (\text{Ek.3.10})$$

elde edilir. Şimdi en yakın komşu mesafelerin ortalaması elde edilebilir.

$$\lambda_r = \int_0^\infty r P(r) dr = \int_0^\infty 2\pi r^2 P_A (e^{-\pi r^2 P_A}) dr \quad (\text{Ek.3.11})$$

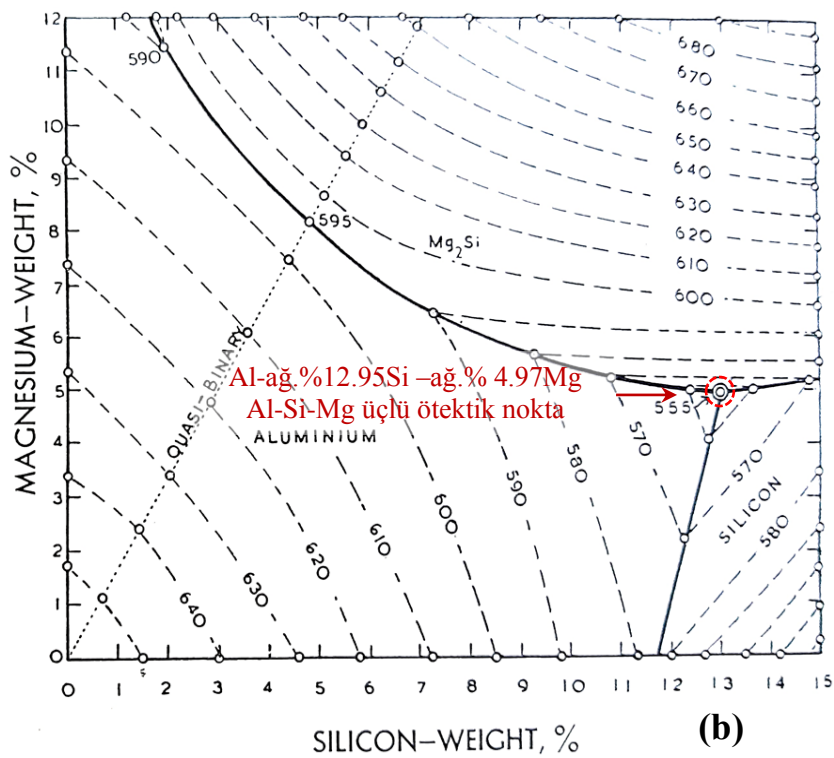
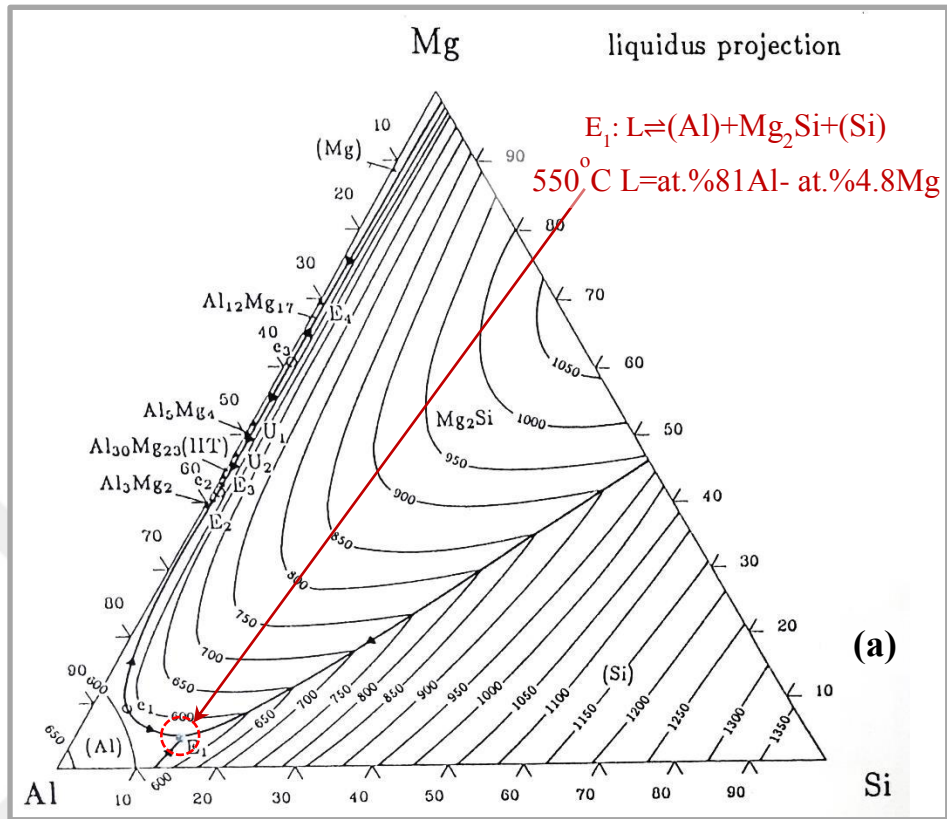
Bu integral ifadesinin çözülmesi ile;

$$\lambda_r = 0.5 P_A^{-1/2} = 0.5 \sqrt{\frac{A}{N_1}} \quad (\text{Ek.3.12})$$

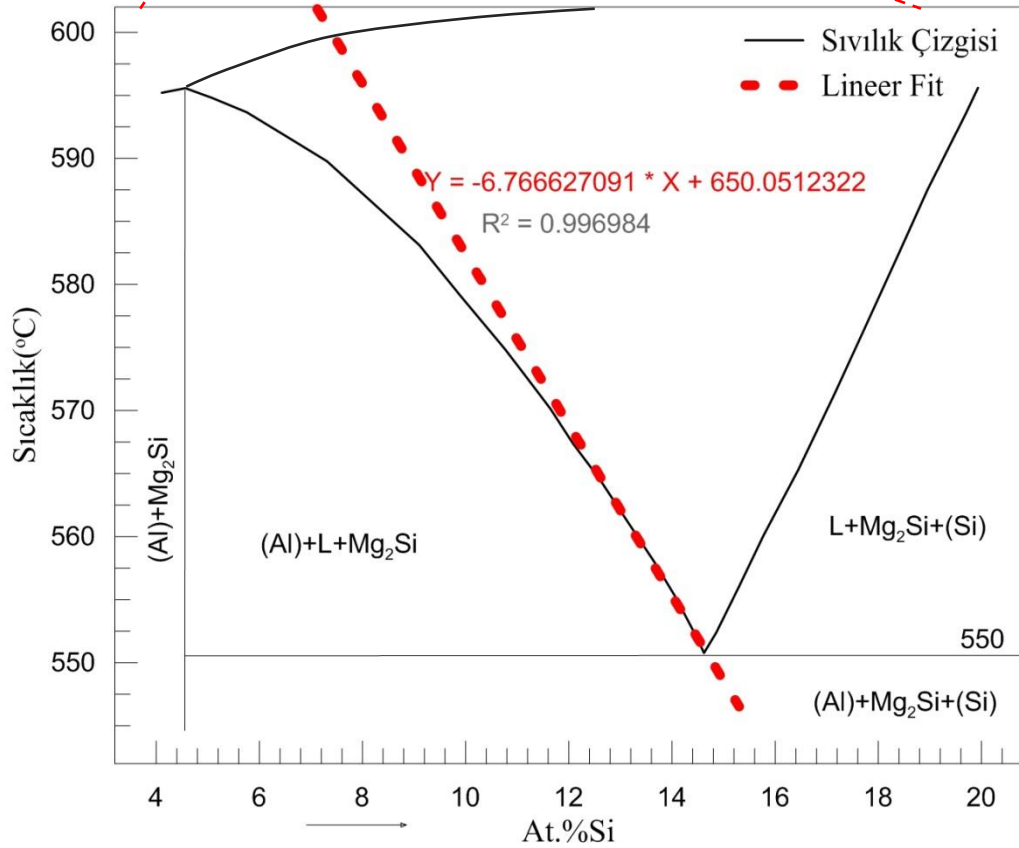
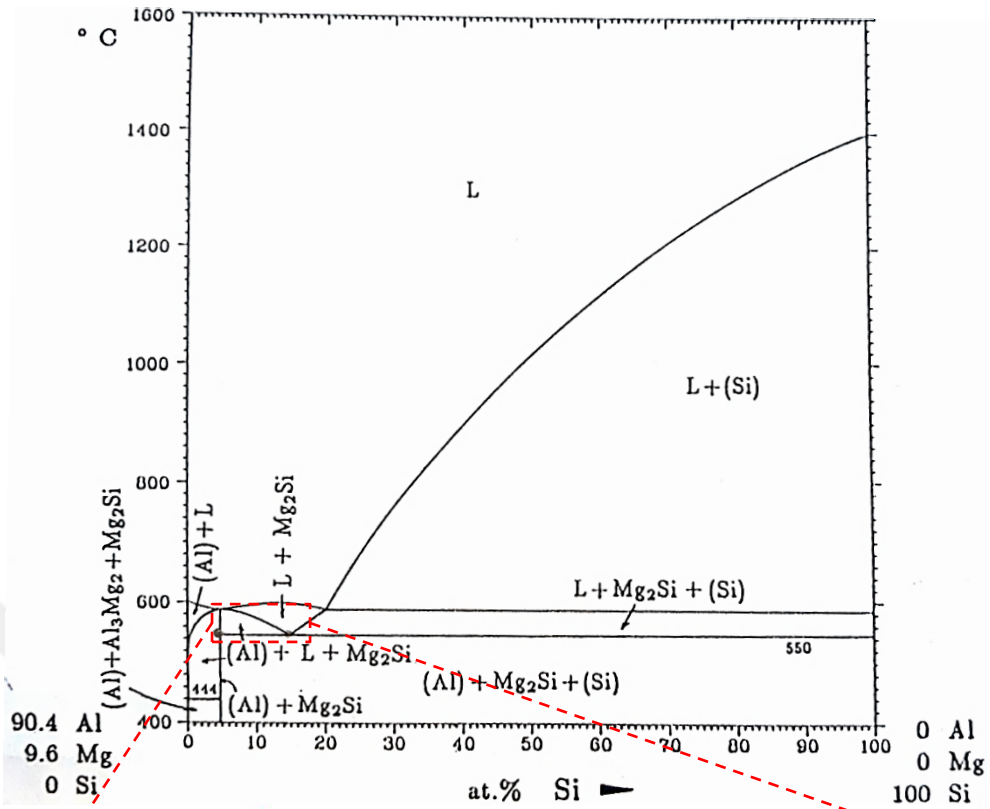
formunda gelişigüzel bir düzende yapı için en yakın komşu mesafelerin ortalaması bulunur.

[E2] Bhat, M.S., Poirier, D.R. and Heinrich, J.C., Permeability for cross flow through columnar-dendritic alloys, Metall. Trans., 26 B, 1049-1056, 1995.

EK 4. Al-Si-Mg Faz Diyagramları [E3]



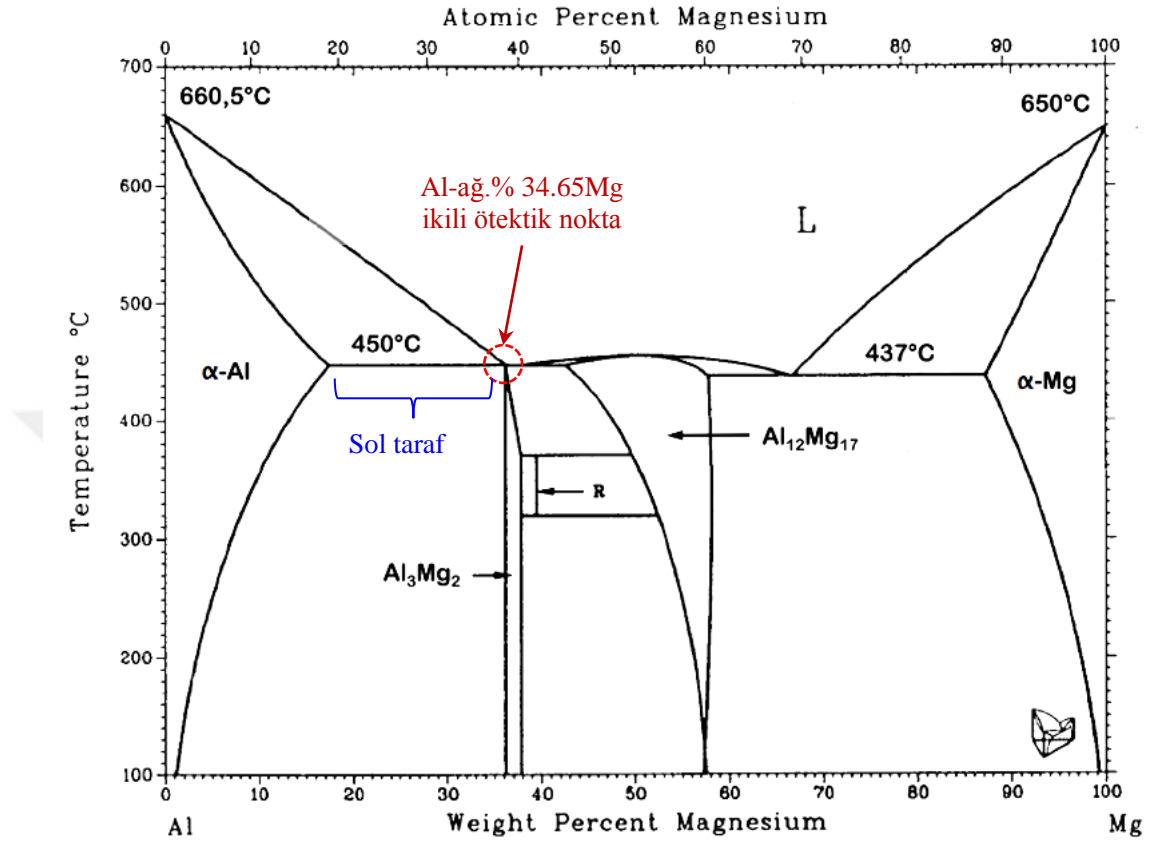
Şekil Ek 4.1 Al-Si-Mg üçlü faz diyagramları [E3].



Şekil.Ek 4.2 Al-Si-Mg üçlü ötektik alaşıma ait faz diyagramı [3] ve sıvılık çizgisi eğimi.

[E3] P.Villars, A. Prince, and H. Okamoto,1995. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, **Volume 4**, ASM International.

EK 5. Al- Mg İkili Faz Diyagramı [E4]



Şekil.Ek 5.1 Al-Mg ikili ötektik alaşıma ait faz diyagramı [E4] .

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Osman KAHVECİ

Doğum Yılı: 1980

Doğum Yeri: Sivas

E-Posta Adresi: kahveci@erciyes.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

- Doktora, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, 2012- 2018.
- Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 2012-2016.
- Lisans, Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 2013-2016.
- Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, 2010-2012
- Lisans, Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik, 1997-2002.

YAPTIĞI TEZLER

- Yüksek Lisans, "Yoğunlaştırıcı Güneş Kolektörüne Tümüleşik Termoelektrik Jeneratör ile Elektrik Enerjisi Üretimi", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği. Kasım, 2016.
- Yüksek Lisans, "Ti/n-GaAs Schottky Engel Diyotların Sıcaklığa Bağlı Akım-Gerilim (I-V-T) Karakteristiklerinin İncelenmesi", ERCİYES ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik. Ocak, 2012.

SCI, SSCI, AHCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

- Kahveci O., Çadirli E., Ari M., Tecer H., Gündüz M., "Measurement and Prediction of the thermal and electrical conductivity of Al-Zr Overhead Line Conductors at Elevated Temperatures", Journal of Materials Research, vol.22, pp.1-10, 2018
- Kahveci O., Akkaya A. , Ayyildiz E., Türüt A., "Comparison of The Ti/n-GaAs Schottky Contacts' Parameters Fabricated Using DC Magnetron Sputtering and Thermal Evaporation", Surface Review and Letters, vol.24, no.3, pp.1-9, 2017.

HAKEMLİ KONGRE/SEMPOZYUM BİLDİRİ KİTAPLARINDA YER ALAN YAYINLAR

- Akkaya A., Esmer L., Kahveci O., Ayyildiz E., "Interface State Density Distribution in Ni/GaN SBDs", 3rd International Conference on Advance in Natural and Applied Sciencesd, ANTALYA, TÜRKİYE, 9-12 Mayıs 2018, pp.136-136.
- Erol H., Erol E. , Kahveci O., Tecer H., Gündüz M., "Electrical and Thermal Conductivity of Al-Zr Heat Resistance Overhead Line Conductor", 8. International Advanced Technologies Symposium, ELAZIĞ, TÜRKİYE, 19-22 Ekim 2017, pp.184-184.
- Kahveci O., Ayyildiz E., "Temperature Dependent Electrical Characteristics of Ti/n-GaAs Schottky Barrier Diodes", International Semiconductor Sience and Technology, AYDIN, TÜRKİYE, 11-13 Mayıs 2015, vol.-, no.-, pp.34-34.
- Akkaya A., Kahveci O., Boyarbay Kantar B., Ayyildiz E., "Pirana çözeltisinin Au/n-GaAs Schottky diyotun elektriksel parametreleri üzerine etkisi", 21. Yoğun Madde Fiziği , ANKARA, TÜRKİYE, 25-25 Aralık 2015.

DESTEKLENEN PROJELER

- "Ti/n-GaAs Schottky Engel Diyotlarının Sıcaklığa Bağlı Akım-Gerilim (I-V-T) Karakteristiklerinin incelenmesi", BAP Y.Lisans, FBY-11-3501, Araştırmacı, 2012.
- "Isı Enerjisi Depolamada Kullanılan Faz Değişim Malzemeleri Al-Mg ve Al-Si-Mg Alaşımlarının Mikroyapı, Isısal iletkenlik ve Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin İncelenmesi.", BAP Doktora, FDK-2014-5285, Araştırmacı, Devam Ediyor.
- "Isıya Dayanıklı Yüksek Gerilim Hattı İletkeni Al-Zr Alaşımlarının Nb ile Katkılanması, Mikro yapı, Isıl İşlem, Çekme Mukavemeti, Elektriksel ve Isısal İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi", BAP Diğer, FOA-2014-5195, Araştırmacı, 2018.
- "Silisyumun Doğrusal Katılaştırılması", BAP Diğer, FOA-2017-7512, Araştırmacı, Devam Ediyor.