

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al-Cu-Ag VE Sn-Ag-In ALAŞIMLARININ KATI-SIVI VE
KATI-KATI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ**

**Tezi Hazırlayan
Yavuz OCAK**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU**

**Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Nisan 2010
KAYSERİ**

Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU danışmanlığında **Yavuz OCAK** tarafından hazırlanan “**Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In Alaşımlarının Katı-Sıvı ve Katı-Katı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

12.04.2010
(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Üye : Prof. Dr. Hüsnü Salih GÜDER

Üye : Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Üye : Doç. Dr. Mehmet ARI

Üye : Doç. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 04/05/2010 tarih ve 2010/15-02 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

04. / 05. / 2010..

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, aksiliklerin üst üste geldiği dönemlerde bile güleryüzlü yaklaşımlarıyla çözüm üreten fedakarlık ve anlayış abidesi sayın hocam Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca deneysel çalışmaların yapıldığı Katihal Araştırma laboratuvarının oluşumunda ve gelişiminde çok büyük katkıları olan ve tez çalışmam sırasında aksiliklerin üst üste geldiği dönemlerde güleryüzlü yaklaşımlarıyla çözüm üreten ve fikirleriyle desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI'yada teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Dr. Sezen AKSÖZ'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (Proje No: 105T481) ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBD-585) teşekkür ederim.

Ayrıca; tez çalışmam boyunca sonsuz sabır ve sevgisiyle beni destekleyen eşim Şeyma OCAK'a ve bu günlere gelmemdeki temel dayanağım olan annem ve babama da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Al-Cu-Ag VE Sn-Ag-In ALAŞIMLARININ KATI-SIVI VE KATI-KATI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Yavuz OCAK

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Nisan 2010
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada, radyal ısı akış metodu üçlü metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek amacıyla ilk defa kullanıldı. Numune üzerinde çap doğrultusunda sabit sıcaklık gradyenti oluşturmak için numune merkezden ısıtılırken, numunenin dış yüzeyinin sıcaklığı soğutmalı-ısıtmalı kapalı devre akışkan sistemi kullanılarak soğutma kazanından sıcaklığı -20 derece olan etilen glikol çözeltisi dolaştırılarak soğutuldu ve merkezi ısıtıcı telin etrafında ince bir sıvı eritildi. Numune sabit sıcaklık gradyentinde yeterli süre bekletildi ve bu sürenin sonunda numune hızlı bir şekilde soğutuldu. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşımlarına ait dengeye gelmiş tane arayüzey oluk şekilleri ani soğutulmuş numune üzerinden gözlemlendi. Gözlenen her bir oluk şekli için sıcaklık gradyenti ölçüldü ve tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafları çekildi. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşımlarının katı fazlarının ısısal iletkenlikleri radyal ısı akış sistemi kullanılarak ölçüldü. Aynı alaşımlar için sıvı fazın ısısal iletkenliğinin katı fazın ısısal iletkenliğine oranı ise Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak tespit edildi. Katı Al çözeltisi, katı Ag₂Al çözeltisi, katı Sn çözeltisi ve katı Ag₃Sn fazlarına ait ortalama Gibbs-Thomson katsayıları mevcut nümerik metotla hesaplandı. Ötektik Al-Cu-Ag sıvısıyla dengede olan katı Al çözeltisi ve katı Ag₂Al çözelti fazları ile ötektik Sn-Ag-In sıvısıyla dengede olan katı Sn çözeltisi ve katı Ag₃Sn fazları için katı-sıvı arayüzey enerjileri Gibbs-Thomson denkleminde belirlendi. Aynı zamanda bu katı fazlar için tane arayüzey enerjileri de gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Arayüzeyler; Kristal büyüme; Faz dönüşümleri; Ötektik alaşımlar; Isı iletimi.

**THE MEASUREMENT OF SOLID-LIQUID AND SOLID-SOLID
INTERFACIAL ENERGIES OF Al-Cu-Ag AND Sn-Ag-In ALLOYS**

Yavuz OCAK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, April 2010

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

ABSTRACT

In present work, the radial heat flow technique has been applied to observe the grain boundary groove shapes in the ternary metallic alloys for the first time. A radial temperature gradient on the sample has been established by heating from center with a single heating wire and cooling the outside of sample at minus 20 celsius degree with a heating/refrigerating circulating bath containing an aqueous ethylene glycol solution and a thin liquid layer has been melted around the central heating wire. The sample has been annealed in a very stable temperature gradient for enough time and at the end of annealing period the sample has been quenched rapidly. The equilibrated grain boundary groove shapes in the Al-Cu-Ag and Sn-Ag-In alloys have been observed from the quenched sample. The temperature gradients for observed groove shapes have been measured and the photographs of the grain boundary groove shapes have been taken. The thermal conductivity of solid phases in the Al-Cu-Ag and Sn-Ag-In alloys have been measured by using the radial heat flow apparatus. Thermal conductivity ratios of the eutectic liquid to the solid for same alloys have also been determined by using a Bridgman type directional solidification apparatus. The average values of the Gibbs-Thomson coefficients for solid Al solution, solid Ag₂Al solution, solid Sn solution and solid Ag₃Sn have been determined with the present numerical method. The solid-liquid interfacial energies for solid Al solution and solid Ag₂Al solution in equilibrium with eutectic Al-Cu-Ag liquid and solid Sn solution and solid Ag₃Sn in equilibrium with eutectic Sn-Ag-In liquid have been determined from Gibbs-Thomson equation. The grain boundary energies for these solid phases have also been determined from the observed grain boundary groove shapes.

Keywords: Interfaces, Crystal growth, Phase transformations, Eutectic alloys, Heat conduction.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
1. BÖLÜM	
KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Temel Kavramlar	1
1.2.1. Arayüzeyin Tanımı	1
1.2.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki	3
1.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge	6
1.2.4. Katılma için Sürücü Kuvvet	9
1.2.5. Faz ve Bileşen Kavramları.....	10
1.3. Faz Diyagramları.....	11
1.3.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları.....	12
1.3.2. Üçlü Ötektik Faz Diyagramları.....	13
1.4. Sıvı-Katı Dönüşümü İçin Alt Soğumalar.....	17
1.4.1. Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k).....	18
1.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s).....	18
1.4.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r).....	19
1.5. Eğrili Bir Arayüzey İçin Laplace Denklemi	20
1.5.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	22
1.5.2. İki Bileşenli Sistemler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	23
1.6. Küresel Olmayan Katı-Sıvı Arayüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	28
1.7. Arayüzey Enerjisinin Yönetime Bağlılığı.....	30

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN

ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Giriş.....	34
2.2. Teorik Yaklaşımlar.....	34
2.3. Deneysel Çalışmalar	38
2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri	38
2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme	38
2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme.....	42
2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri	45
2.3.3. Dihedral Açılı Ölçümü Deneyleri	46
2.3.3.1. Üç Fazın Denge Durumu	46
2.3.3.2. İki Fazın Denge Durumu.....	48
2.3.4. Gibbs-Thomson Denklemine Doğrudan Uygulamasını İçeren Deneyler.....	49
2.3.4.1. Skapski Metodu.....	50
2.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu	52
2.3.4.3. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu	53
2.3.4.4. Tane Arayüzey Oluşu Metodu.....	54
2.3.4.4.a. Bolling ve Tiller Metodu.....	55
2.3.4.4.b. Nash ve Glicksman Metodu.....	59
2.3.4.4.c. Gündüz ve Hunt Tekniği	63
2.3.4.4.d. Büyük, Engin ve Maraşlı Tekniği	66
2.4. Sonuç.....	75

3. BÖLÜM

DENEYSEL SİSTEMLER VE BİR DENEYİN YAPILIŞI.....	76
3.1. Giriş.....	76
3.2. Deneysel Sistemler.....	77
3.2.1. Vakumlu Eritme Fırını	77
3.2.2. Döküm Fırını	79
3.2.3. Radyal Isı Akışı Fırını	81
3.2.3.1. Dış Isıtıcı Sistem	81
3.2.3.2. Merkezi Isıtma Sistemi	86

3.2.3.3. Soğutucu Sistemi.....	88
3.2.3.4. Pozitif Basınç Sistemi	89
3.2.3.5. Sıcaklık Kontrol Sistemi	91
3.2.4. Kontrollü Katılaştırma Fırını	94
3.2.4.1. Isıtıcı Sistem.....	95
3.2.4.2. Soğutucu Sistem.....	95
3.2.4.3. Sürücü Sistem	97
3.3. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü İçin Bir Deneyin Yapılışı.....	97
3.3.1. Numune Kalıbının Hazırlanması.....	97
3.3.2. Numune Kalıbının Döküm Fırınına Yerleştirilmesi	101
3.3.3. Alaşımın Hazırlanması.....	101
3.3.4. Alaşımın Dökümünün Yapılması.....	103
3.3.5. Numunelerin Erime Sıcaklıklarının Tayini (Kalibrasyon).....	104
3.3.6. Numunenin Radyal Isı Akış Fırınına Yerleştirilmesi	106
3.3.7. Radyal Isı Akış Fırınında Bir Deneyin Yapılışı.....	107
3.3.8. Radyal Isı Akış Fırınında Katı-Sıvı Arayüzeyinin Dengeye Getirilmesi.....	108
3.4. Metalografik İşlemler.....	109
3.4.1. Numunenin Kesilmesi.....	109
3.4.2. Numunelerin Zımparalanması.....	111
3.4.3. Numunelerin Parlatılması.....	113
3.4.4. Numunelerin Dağlanması.....	116
4. BÖLÜM	
DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	118
4.1. Giriş.....	118
4.2. Isısal İletkenlik Ölçümü	119
4.2.1. Katı Fazın Isısal İletkenlik Ölçümü	119
4.2.2. Katı Fazın Isısal İletkenlik Ölçümündeki Hata Analizi	126
4.2.3. Sıvı Fazın Isısal İletkenliği	129
4.3. Tane Arayüzey Oluklarının Gözlenmesi.....	138
4.4. Sıcaklık Gradyenti.....	144
4.5. Büyütme Çarpanı.....	145
4.6. Tane Arayüzey Oluk Koordinatlarının Tesbiti	147

4.6.1. Oluk Koordinatları İçin Geometrik Düzeltme	148
4.7. Gibbs – Thomson Katsayıları	150
4.8. Erime Entropisi	153
4.9. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi	156
4.10. Tane Arayüzey Enerjisi.....	158
4.11. Sonuç ve Tartışma.....	159
 KAYNAKLAR	 164
 EKLER.....	 177
EK-1. Gibbs-Thomson Katsayısı Γ 'nın Hesaplanmasında Kullanılan Program [18].....	177
EK-2. Al-Cu-Ag Alaşımında Al çözelti Fazı için Kullanılan Faz Diyagramı [167].....	181
EK-3. Al-Cu-Ag Alaşımında Ag_2Al çözelti Fazı için Kullanılan Faz Diyagramı [167]	181
EK-4. Sn-Ag-In Alaşımında Sn Çözeltisi ve Ag_3Sn Fazları için Kullanılan Faz Diyagramı [168].....	182
ÖZGEÇMİŞ	183

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
σ_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{kk}	Katı-katı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{gb}	Tane 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.)
C_{sr}	Eğrilmiş arayüzeydeki sıvı bileşimi	(% ağ.)
$C_{s\infty}$	Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde sıvı bileşimi	(% ağ.)
$C_{k\infty}$	Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde katı bileşimi	(% ağ.)
T	Sıcaklık	(K)
T_E	Denge erime sıcaklığı	(K)
T_k	Katının sıcaklığı	(K)
T_s	Sıvının sıcaklığı	(K)
T_c	Kritik sıcaklık (Katılaşma sıcaklığı)	(K)
T_o	Ötektik sıcaklığı	(K)
G	Gibbs serbest enerjisi	(J)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi	(J)
g	Molar Gibbs serbest enerji	(J/mol)
G_s	Sıvının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
G_k	Katının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
E	Sistemin iç enerjisi	(J)
H	Entalpi	(J)
H_k	Katının entalpisi	(J)
H_s	Sıvının entalpisi	(J)
L	Erime gizli ısı	(J)
ΔT	Alt soğuma	(K)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
ΔT_k	Kinetik alt soğuması	(K)
ΔT_s	Çözünürlük alt soğuması	(K)
ΔT_r	Eğrilik alt soğuması	(K)
k	Dengesel taksim oranı	--
K_k	Katının ısısal iletkenliği	(W/m K)
K_s	Sıvının ısısal iletkenliği	(W/m K)
m_s	Sıvılık eğrisinin eğimi	(K / % at)
h_o	Oluk derinliği	(m)
r	Eğrilik yarıçapı	(m)
r^*	Kritik yarıçap	(m)
A_{ks}	Katı-sıvı arayüzey alanı	(m ²)
n	Atom sayısı	--
N_a	Avagadro sabiti	(6.02x10 ²³ mol ⁻¹)
k_B	Boltzmann sabiti	(1.38 10 ⁻²³ J / K)
h	Planck sabiti	(6.62 10 ⁻³⁴ J.s)
R	Gaz sabiti	(8.31 J /mol K)
P_b	Sıcaklık kontrolcüsündeki band aralığı	(%)
T_D	Türev zaman sabiti	(s)
T_I	İntegral zaman sabiti	(s)
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)
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	Hacim	(m ³)
V_k	Katının molar hacmi	(m ³ /mol)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
Ω_s	Atomların molar hacmi	(m ³ /mol)
V_s	Sıvının molar hacmi	(m ³ /mol)
L	Yay uzunluğu	(m)
μ	Kimyasal potansiyel	(J/mol)
γ	Yüzey gerilimi	(N/m)
X	Aktivasyon katsayısı	(J)
θ	Islatma (temas) açısı	(°)
Φ	Dihedral açısı	(°)
λ	Hücre genişliği	(m)
α	A bileşence zengin faz	--
β	B bileşence zengin faz	--
δ_{ij}	Kronecker Delta	--
ρ_k	Katının yoğunluğu	(gr/cm ³)
ρ_s	Sıvının yoğunluğu	(gr/cm ³)
I_{hom}	Homojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
I_{het}	Heterojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.a. Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m^2).....	67
Tablo 2.1.b. Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m^2).....	71
Tablo 2.2.a. İkili organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2)	72
Tablo 2.2.b. İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2).	74
Tablo 2.3. Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2)... ..	74
Tablo 3.1. Şönt direncinin ölçüm verileri.	88
Tablo 3.2. Bazı zımpara kâğıtları ve tane büyüklükleri [79].	111
Tablo 3.3. Parlatmada kullanılan çözelti ve kumaşlar.	115
Tablo 3.4. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşım sistemlerine uygulanan dağlayıcılar.	117
Tablo 4.1. Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu ötektik alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.....	122
Tablo 4.2. Al-%16.42 at.Ag-%4.97 at.Cu alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri	122
Tablo 4.3. Ag_2Al -%28.3 at. CuAl_2 alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.	123
Tablo 4.4. Sn-%2.1at. In alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.....	124
Tablo 4.5. Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.	125
Tablo 4.6. Ag-%23.7at. Sn-%2.1at. In alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.....	126
Tablo 4.7. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde Al fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri, oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.....	134
Tablo 4.8. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde Ag_2Al fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri, oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.....	134
Tablo 4.9. Sn-Ag-In alaşım sisteminde Sn fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri, R oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.....	136
Tablo 4.10. Sn-Ag-In alaşım sisteminde Ag_3Sn fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri ve R oranlarının değerleri.. ..	137

Tablo 4.11. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözeltili fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.	151
Tablo 4.12. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_2Al çözeltili fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.	152
Tablo 4.13. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltili fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.	152
Tablo 4.14. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_3Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.	153
Tablo 4.15. Al-Cu-Ag sistemde katı Al çözeltili fazının bazı fiziksel özellikleri.	154
Tablo 4.16. Al-Cu-Ag sistemde katı Ag_2Al çözeltili fazının bazı fiziksel özellikleri.	155
Tablo 4.17. Sn-Ag-In sisteminde katı Sn çözeltili fazının bazı fiziksel özellikleri.	155
Tablo 4.18. Sn-Ag-In sisteminde katı Ag_3Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.	156
Tablo 4.19. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde katı Al çözeltilisi ve katı Ag_2Al çözeltili fazları için elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile benzer katılar için önceki çalışmalarda elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	162
Tablo 4.20. Sn-Ag-In alaşım sisteminde katı Sn çözeltilisi ve katı Ag_3Sn fazları için elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile benzer katılar için önceki çalışmalarda elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	163

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Eğrili katı-sıvı arayüzeyi [3]	3
Şekil 1.2.	Katı-sıvı arayüzey şekli ile basınçlar arasındaki ilişki [1]	3
Şekil 1.3.	Bir çerçeve içerisine sıkıştırılmış sıvı film.	4
Şekil 1.4.	Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [7]	7
Şekil 1.5.	Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	9
Şekil 1.6.	İkili ötektik faz diyagramı [11]	12
Şekil 1.7.	A-B-C sistemi için üçlü faz diyagramı [13].....	14
Şekil 1.8.	A-B-C üçlü sistemi için ölçekli faz diyagramı.	15
Şekil 1.9.	A-B-C üçlü ötektik sistemin üç boyutlu faz diyagramı [14].	16
Şekil 1.10.	A-B-C üçlü ötektik sistemin iki boyutlu faz diyagramı.....	16
Şekil 1.11.	Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.	17
Şekil 1.12.	Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [16].....	19
Şekil 1.13.	Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi.....	23
Şekil 1.14.	İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi	25
Şekil 1.15.	Molar serbest enerji-Bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi.	25
Şekil 1.16.	Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık (solidus) ve sıvılık (liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi.	26
Şekil 1.17.	Küresel olmayan yüzeyler için Gibbs-Thomson denkleminin çıkarılmasında kullanılan diyagram [1,19].	29
Şekil 1.18.	(a) Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. (b) Kristalin üç boyutlu denge şekli. [8].....	31
Şekil 1.19.	Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi [21].	31
Şekil 2.1.	Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin embriyo yarıçapına bağlılığı [8].....	41
Şekil 2.2.	Heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi [57].....	43
Şekil 2.3.	Aktivasyon enerjisinin ve çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişimi [8]..	44
Şekil 2.4.	Kristal büyütmesi katı-sıvı arayüzey morfolojileri: (a) Düzlemsel, (b) Hücrel, (c) Dendritik.	45

Şekil 2.5.	Dengedeki üç fazın kesişiminin şematik gösterimi [8].	47
Şekil 2.6.	Farklı sistemlerin üçlü dengesinin şematik gösterimi.	48
Şekil 2.7.	Katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişiminde oluşan oluk şekli.	49
Şekil 2.8.	Skapski tarafından kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi [77].	51
Şekil 2.9.	Sıcaklık gradyenti bölgesel erimesinin şematik gösterimi [87].	53
Şekil 2.10.	Sabit sıcaklık gradyentinde katı içinde hareketsiz kalan sıvı damlacıklarının şematik gösterimi.	54
Şekil 2.11.	Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.	55
Şekil 2.12.	Bolling-Tiller metoduyla izotropik için elde edilen arayüzey şekilleri [88].	57
Şekil 2.13.	Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [90].	58
Şekil 2.14.	Nash ve Glicksman metodu için periyodik tane arayüzey oluk şekilleri [89].	59
Şekil 2.15.a.	λ ve d parametrelerinin elde edildiği tane arayüzey oluk şekli [89].	61
Şekil 2.15.b.	Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi [89].	61
Şekil 2.16.	R 'nin üç farklı değeri için δ 'nın θ ile değişimi [89].	62
Şekil 2.17.	Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [94].	62
Şekil 2.18.	y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [18].	65
Şekil 3.1.	Vakumlu eritme fırınının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi [157]	78
Şekil 3.2.	Döküm fırınının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi [157].	80
Şekil 3.3.	Radyal ısı akış sisteminin (a) Blok diyagramı, (b) Fotoğrafı.	82
Şekil 3.4.	Radyal ısı akış fırınının şematik gösterimi.	83
Şekil 3.5.	Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin şematik gösterimi.	85
Şekil 3.6.	Pirinçten yapılan soğutma kapağının (a) Şematik gösterimi, (b) Fotoğrafı.	85
Şekil 3.7.	Numuneyi merkezden ısıtma sistemi.	87
Şekil 3.8.	Şönt direncinin deneysel ölçüm devresi.	87
Şekil 3.9.	Soğutucu sistem.	89
Şekil 3.10.	Pozitif basınç sistemi.	90

Şekil 3.11. Sıcaklık kontrol ve ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	92
Şekil 3.12. Isısal iletkenlik ölçüm deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna konumları.	93
Şekil 3.13. Salınım periyodunun tespiti.	94
Şekil 3.14. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi [159].	96
Şekil 3.15. Grafitten yapılmış olan pota, huni ve numune kalıbının fotoğrafı.	98
Şekil 3.16. Radyal ısı akış tekniğinde kullanılan numune kalıbının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi.	99
Şekil 3.17. Numune yapımında kullanılan aletlerin fotoğrafları. a)Torna tezgahı, b) Sütunlu matkap, c) Masaüstü matkap.	100
Şekil 3.18. (a) Döküm fırınına yerleştirilmek üzere hazırlanan ve (b) etrafına cam pamuğu sarılan numune kalıbının fotoğrafı.	101
Şekil 3.19. Alaşımı oluşturan metallerin tartılmasında kullanılan hassas terazi.	102
Şekil 3.20. (a) Al-Cu-Ag ötektik alaşımının yapımında kullanılan metaller, (b) Sn-Ag-In ötektik alaşımının yapımında kullanılan metaller.	102
Şekil 3.21. Grafitten yapılmış a) Pota, b) Huninin şematik gösterimi.	103
Şekil 3.22. Kalibrasyon potasının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi.	105
Şekil 3.23. Alaşımların erime sıcaklığının tayininde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.	105
Şekil 3.24. Sıcaklık değişimlerinin kaydedilmesinde kullanılan Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi.	106
Şekil 3.25. Erime sıcaklığında termal çiftlerin kalibrasyonu.	106
Şekil 3.26. Merkezi ısıtıcı tel, akım taşıyıcı bakır çubuklar, numune kalıbı ve iç soğutma kazanı.	107
Şekil 3.27. Dengeye gelmiş numunenin enine kesitinin gösterimi.	109
Şekil 3.28. Numune kesme cihazı.	110
Şekil 3.29. Boyuna kesilen numunenin şematik gösterimi.	111
Şekil 3.30. Numuneleri zımparalamada kullanılan bazı zımpara kâğıtları.	112
Şekil 3.31. Numune kesme cihazı ile kesilmiş numunedeki yüzey durumu (A, B, C tabakaları zımparalama işlemiyle oluşan şekil değişikliklerini D ise orijinal iç yapıyı göstermektedir) [79].	112
Şekil 3.32. Otomatik parlatma robotu.	113

Şekil 3.33. Numunelerin parlatılmasında kullanılan (a) Kumaşlar ve (b) Süspansiyonlar.....	114
Şekil 3.34. Ultrasonik temizleme cihazı.....	115
Şekil 4.1. Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu, Al-%16.42 at.Ag-%4.97 at.Cu, saf Al, saf Ag ve saf Cu katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	123
Şekil 4.2. Ag_2Al -%28.3 at. $CuAl_2$, saf Al, saf Ag ve saf Cu katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	124
Şekil 4.3. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In, Sn-%2.1at. In, saf In, saf Sn ve saf Ag katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	125
Şekil 4.4. Ag-%23.7at. Sn-%2.1at. In, Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In saf In, saf Sn ve saf Ag katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	126
Şekil 4.5. Alaşımın erime sıcaklığındaki termal çiftlerin kalibrasyon eğrisi.....	128
Şekil 4.6. Grafit numune kalıbının üst-alt enine ve boyuna kesit görünüşünün (a) Şematik gösterimi, (b) Fotoğrafi.....	130
Şekil 4.7. (a) Numune potası ve üst desteğin silikon yapıştırıcı ile birleşiminin fotoğrafi, (b) Numune potası ve alt-üst desteklerin şematik gösterimi.....	131
Şekil 4.8. Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu alaşımının soğuma eğrisi.....	132
Şekil 4.9. Ag_2Al -%28.3 at. $CuAl_2$ alaşımının soğuma eğrisi.....	133
Şekil 4.10. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In alaşımının soğuma eğrisi.....	135
Şekil 4.11. Dengeye gelmemiş tane arayüzey oluk şekli.....	138
Şekil 4.12. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.....	140
Şekil 4.13. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_2Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.....	141
Şekil 4.14. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.....	142
Şekil 4.15. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_3Sn fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.....	143
Şekil 4.16. Sıvı kalınlığının şematik gösterimi.....	145
Şekil 4.17. Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı.....	146

- Şekil 4.18. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Ag_3Sn fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının tespitinin şematik gösterimi..... 147
- Şekil 4.19. a) Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları x ve y ile ölçülen koordinatları x' ve y' arasındaki bağıntının şematik gösterimi.
 b) Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi: Burada B tane arayüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. C ise tane arayüzey oluşunun HİDC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. $AB = b$, $CG = ED = a$ ve $AG = d$, c) Tane arayüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yerdeğiştirmesinin şematik gösterimi [58]..... 149
- Şekil 4.20. Tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi. 158

1. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. Giriş

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} ; sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde katı-sıvı arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi, yoğunluk, öz direnç, erime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik vb. gibi maddelerin temel fiziksel sabitlerinden birisidir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi, katı-sıvı faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde ve katılaştırma teorisinde önemli bir rol oynamaktadır [1]. Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde gerekli olan temel kavramlar, sıvı-katı dönüşümündeki alt soğumalar, ikili ve üçlü faz diyagramları hakkında genel bilgiler verilecektir. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinin ve anizotropik arayüzey enerjisinin katı-sıvı denge şartlarına etkileri açıklanacaktır. Son olarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde kullanılan genel bir eğrilik alt soğuma denklemi (Gibbs-Thomson denklemi) elde edilecektir.

1.2. Temel Kavramlar

Bu kesimde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde gerekli olan temel kavramlar tartışılacaktır. Bu kavramlar; arayüzeyin tanımı, arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki, Gibbs serbest enerjisi ile denge durumu ilişkisi ve sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvettir.

1.2.1. Arayüzeyin Tanımı

Arayüzey iki fazı birbirinden ayıran sınıra denir. Katı faz ile sıvı fazın beraber dengeye gelmesiyle katı-sıvı arayüzeyi oluşur. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyi oluşturan fazların arayüzeye olan etkilerini tanımlamakta fayda vardır. Arayüzey komşu

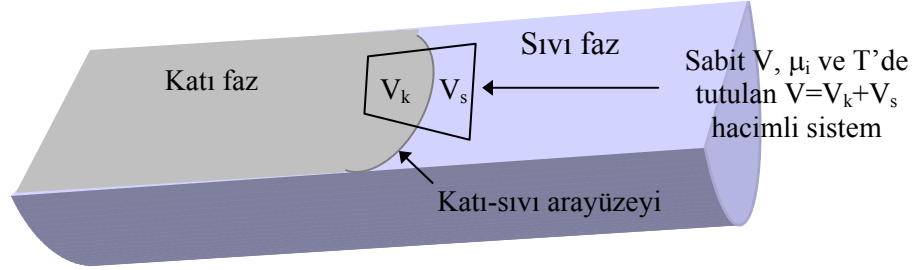
fazların özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların her biri kendi içerisinde homojendir. İki komşu fazın kendi içerisinde homojen olduğu (yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüze kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olamayacağını ortaya koymuştur [2]. Eğer fazların kütle yoğunlukları aynı ise atomik etkileşimlerden dolayı arayüzeyde enerji sürekli olamaz. Her bir fazdaki denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşimlerden dolayı her bir faz kendi içerisinde homojen fakat arayüze yakın bölgelerde homojen değildir. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelmektedir. Geçiş tabakasının kalınlığı keyfi olmayıp kimyasal denge şartından yani denge durumunda her bir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [3].

Gibbs komşu fazlar arasındaki yüzeye geçiş tabakası yerine arayüzey adını vererek olaya yeni bir yaklaşım kazandırdı [2]. Her bir faz bu geometrik yüzeye kadar kendi içerisinde homojendir. Dolayısıyla her bir faz için homojen fazların termodinamiği kullanılabilir. İki fazın V_k ve V_s hacimlerinin tayin edilebilmesi için arayüzeyin konumunun kesin olarak bilinmesi gerekir. Arayüzeyin şekli arayüzey özelliklerini belirlediği için arayüzeyin şeklinin bilinmesi gerekir. Arayüzey, komşu fazların birbiri ile temas ettiği geçiş yüzeyinde oluşur. Eğer arayüzey düz ise (eğrilik sıfır ise) arayüzeyin gerçek konumunun bilinmesine gerek yoktur. Çünkü arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirmede arayüzey alanında herhangi bir değişiklik olmaz. Fakat eğrili bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü farklı eğrilige sahip arayüzeylerin alanları farklı olacağından arayüzey özellikleri de farklı olacaktır [3].

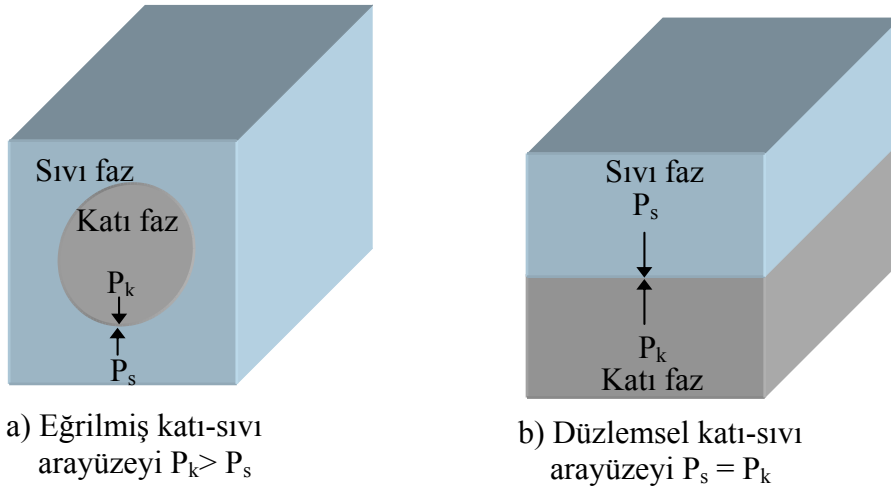
Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı geçiş tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilecek boyutlarda ise arayüzeyin yerleşim konumu çok önemlidir. Fakat eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok büyük ise arayüzeyin yerleşiminden dolayı gelebilecek hata ihmal edilebilir [3].

Gibbs, tek bileşenli bir sistemde arayüzeydeki atom yoğunluğunun sıfır olduğunu öne sürmüştür ($N_s = 0$). Böyle bir arayüzeyin yerleşimi için $N_1 + N_2 = N$ olmalıdır. Burada N sistemdeki parçacıkların toplam sayısı, N_1 ve N_2 ise her bir faz içindeki parçacıkların sayısıdır. İki bileşenli sistemlerde arayüzeydeki atom yoğunluğu sıfır değildir. Dolayısıyla iki bileşenli bir sisteme ait katı-sıvı arayüzeyi için $N_1 + N_2 + N_s = N$ olmalıdır. Çok bileşenli bir sistem için arayüzey, ana bileşenin yüzey yoğunluğunun sıfır olacağı şekilde

yerleştirilir. Bütün ekstensif (sistemin kütlesine bağlı olan) termodinamik özellikler, hacim ve yüzeyden ileri gelen katkıların toplamı olarak tanımlanabilir [3].



Şekil 1.1. Eğrili katı-sıvı arayüzeyi [3].



Şekil 1.2. Katı-sıvı arayüzeyi şekli ile basınçlar arasındaki ilişki [1].

1.2.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki

Arayüzey enerjisi (σ_{ks}) sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi (γ) ise, birim uzunluk başına düşen yüzey gerilim kuvvetidir [3,4]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi birbirine eşit değildir, çünkü arayüzey enerjisi yönelime bağlıdır. Yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi arasındaki ilişki [5,6],

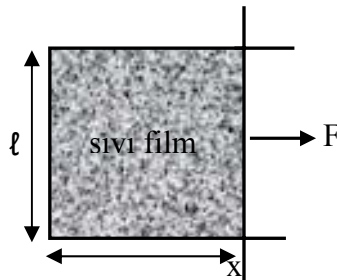
$$\gamma_{ij} = \delta_{ij} \sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (i, j=1,2) \quad (1.1)$$

olarak ifade edilir. Burada δ_{ij} Kronecker delta ifadesidir ve değeri; $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ ise $\delta_{ij} = 0$ 'dır. $\partial \sigma / \partial \varepsilon_{ij}$ ifadesinin hesaplanmasında arayüzeyin yönelimi sabit kabul edilmiştir [4]. Arayüzey enerjisi izotropik (yönelimden bağımsız) ise yani $\partial \sigma / \partial \varepsilon_{ij} = 0$ ise yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Burada i ve j yönelime karşılık gelmektedir. Şimdi bu sonucu akışkanlar ve katı malzemeler için ayrı ayrı inceleyelim:

Akışkanlardaki yüzey gerilme kuvvetini zihnimize canlandırmak için Şekil 1.3'de görüldüğü gibi uzunluğu ℓ olan dikdörtgen bir çerçeve içinde bir tarafı hareket edebilen saf bir maddenin sıvı filmini düşünelim [5]. Bir taraftan sıkıştırılan sıvı diğer taraftan dx kadar hareket ettirildiğinde yapılan iş

$$W = 2 \gamma_{xx} \ell dx \quad (1.2)$$

olacaktır. Yüzey gerilimi (γ_{xx}) çerçevenin hareketli ucuna normal olarak yönelmiştir. Bu ifadedeki 2 çarpanı ise filmin iki yüzeyini simgelemektedir. Gerilme öncesi ve sonrası yüzey düzeninin aynı olacağına ve σ yüzey enerjili denge düzenine eşit olacağına dikkat edilmelidir.



Şekil 1.3. Bir çerçeve içerisine sıkıştırılmış sıvı film.

Film basınç uygulanmasıyla sıkıştırıldığında, hacimsel bölge (bulk) içindeki atomlar yüzeye doğru hareket eder ve denge düzeni ve yoğunluğunu koruyabilmek için yüzey alanı artar. Sıvı fazlarda denge düzenini koruyabilmek için atomik hareketlilik artacaktır. Filmin kalınlığı sıvı içindeki hacimsel gerilmeyi önleyecek şekilde ayarlanır. Uzatılmış film

yüzeyi de hacimsel bölge ile aynı düzende olduğu için $\partial\sigma/\partial\varepsilon_{ij} = 0$ olacaktır. Fazladan $2 \ell dx$ yüzey alanı oluşturmak için σ enerjisi harcanır. Böylece, yüzey enerjisinin tanımından filmi uzatırken yapılan iş:

$$W = 2 \sigma \ell dx \quad (1.3)$$

olarak yazılır. Denklem (1.2) ile Denklem (1.3) eşitlenirse $\gamma_{xx} = \sigma$ olacaktır. Benzer hesaplamalar y yönünde de yapıldığında $\gamma_{yy} = \sigma$ olacağı açıktır. Yüzey gerilimi (γ) birbirlerine dik x ve y yönlerindeki yüzey gerilimlerinin ortalaması olarak tanımlanır.

$$\gamma = \frac{\gamma_{xx} + \gamma_{yy}}{2} = \sigma \quad (1.4)$$

Böylece akışkan-akışkan arayüzeyi için yüzey gerilimi ve arayüzey enerjisi birbiriyle özdeştir.

Şimdi, atom ilavesi veya atomlar arasındaki mesafenin artırılmasıyla meydana gelen katılardaki yüzey değişimi göz önüne alalım. Katıların gerilmeye karşı gösterdikleri dirençten dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyle aynı dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki farkı inceleyebilmek için iki örnek üzerinde duralım [6]. İlk olarak iki boyutlu düzlemde atomların denge düzenini düşünelim. İki boyutlu örgüde atomların mutlak sıfırdaki denge mesafesi ile kristalin hacimsel bölgesinin yapısındaki denge mesafesi birbirinden farklıdır, çünkü komşu atom sayıları farklıdır. Eğer bu iki boyutlu düzlem, arayüzey düzlemi olursa örgü mesafelerinin eşit olabilmesi için düzlem kenarlarına kuvvet uygulanmalıdır. Bu yüzey kuvvetleri, atomik mesafelerin hacimsel bölgesinin yapısındaki mesafelere göre daha kısa veya daha uzun olmasına bağlı olarak gerilme şeklinde veya basınç kuvveti şeklindedir. Atomlar arası mesafelerin düzenlemelerinden dolayı yüzeyden uzaklaşıp diğer tabakalara doğru gidildikçe uygulanan kuvvet azalacaktır. Yüzey düzlemlerinden uzaklaştıkça arayüzeyi dengede tutmak için yüzeye dik küçük bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. Katı yüzeyindeki bütün bu kuvvetlerin toplamının birim uzunluktaki değeri yüzey gerilimini verir. İkinci olarak, en yakın

etkileşim modelindeki en yakın komşu mesafelerini düşünelim. Bu mesafeler en düşük enerji dağılımı ile belirlenir. Böyle bir durumda yüzey dağılımı örgü hacminin tam bir genişletilmiş halidir. Eğer böyle bir kristal tersinir olarak farklı iki yüzeye bölünürse gerekli olan enerji yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey enerjilerinin toplamına eşit olacaktır. Yüzey şekillenimi hacim içinde yer alan atomların şekillenimi ile tamamen aynı ise yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber; gerçek kristallerde dislokasyon gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen esneklik (relaksasyon) olmasına rağmen yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Katılar için yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi birbirinden farklıdır. Yüzey gerilimi ikinci dereceden bu tensörün bileşkesi, yüzey enerjisi ise skaler bir büyüklüktür.

Özet olarak, yüzey gerilimi ile yüzey enerjisinin eşit olup olmaması yüzeydeki atomların dağılımlarına ya da atomların başlangıç durumuna geri dönmesi için gerekli olan durulma zamanına bağlıdır. Bu zaman, sıvılarda küçük olduğundan sıvılar için yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşittir [7]. Katılarda bu süre uzun olduğundan katılar için yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi birbirinden farklıdır.

Katı-sıvı arayüzeyinin uzun süre (2-10 gün) dengede tutulması durumunda ise yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki fark çok küçüktür. Böylece, arayüzeyin denge şeklini esas alan deneysel çalışmalar, arayüzeyin hareketli olduğu diğer dinamik deneysel çalışmalara tercih edilmektedir. Bu yüzden arayüzey enerjisinin hesaplanmasında tane arayüzey oluk metodu tercih edilmektedir.

1.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge

Katı-sıvı faz dönüşümleri sabit sıcaklık ve sabit basınçta oluşan bir faz dönüşümü olup sistemin kararlılığı sistemin Gibbs serbest enerjisiyle tanımlanır. Gibbs serbest enerjisi,

$$G = H - TS \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir [8]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü) olup,

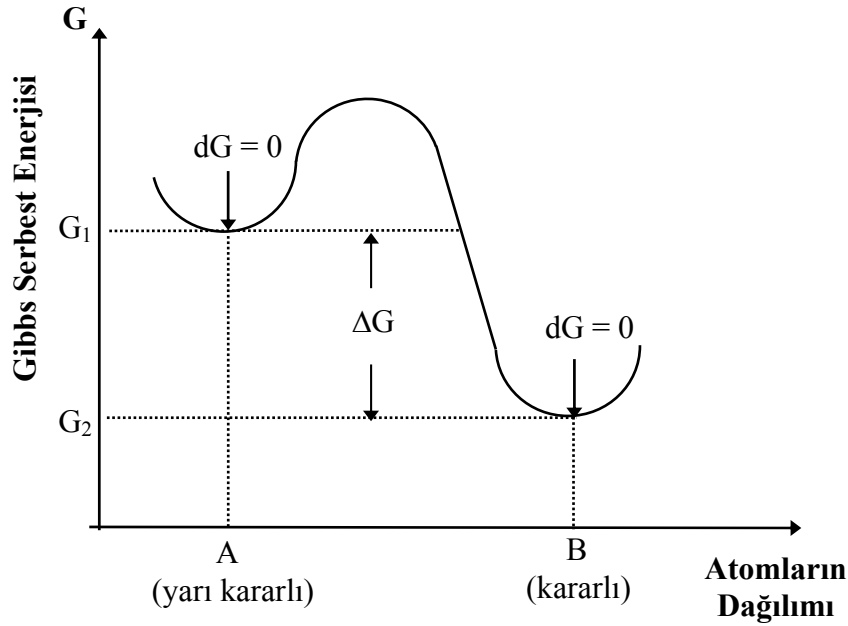
$$H = E + PV \quad (1.6)$$

şeklinde. Burada P basınç, V hacim ve E sistemin iç enerjisidir. İç enerji sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşur. Kinetik enerji; katıdaki atomların titreşim enerjisinden ve sıvıdaki atomların titreşim, öteleme ve dönme enerjilerinden ileri gelir. Potansiyel enerji; atomların bağ enerjilerinden ve birbirleri ile olan etkileşme enerjilerinden oluşur. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \cong E$ olur.

Klasik termodinamiğe göre sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bulunan yalıtılmış bir sistemin Gibbs serbest enerjisi minimum değerde ise bu sistemin dengede olduğu söylenir. Yani yalıtık bir sistemin denge durumu için Gibbs serbest enerjisi matematiksel olarak,

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 1.4'de atomların dizilişine göre Gibbs serbest enerjileri görülmektedir.



Şekil 1.4. Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [8].

Şekil 1.4'den görüldüğü gibi (1.7) denklemini A ve B durumları sağlamaktadır. B durumunda sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek en küçük değerine sahip olduğundan sistem **kararlı denge** durumundadır denir. A durumunda da Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfırdır, fakat mümkün olabilecek minimum değerden büyüktür. Bu durumu kararlı denge durumundan ayırt etmek için A noktasına **yarı kararlı denge** durumu adı verilir. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise **kararsız** durumlar denir [8].

Bir sistemde faz dönüşümünün olabilmesi için son durumun Gibbs serbest enerjisinin ilk durumun Gibbs serbest enerjisinden küçük olması gerekir. Yani faz dönüşümünün olabilmesi için $\Delta G < 0$ olmalıdır. Sistemin ilk durumunun Gibbs serbest enerjisi G_1 ve son durumunun Gibbs serbest enerjisi G_2 ise; sistemin ilk durumdan son duruma geçebilmesi için $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ olmalıdır. Sistem kararlı denge durumuna ulaşabilmek için yüksek enerjili durumdan (G_1) düşük enerjili duruma (G_2) geçmek isteyecektir.

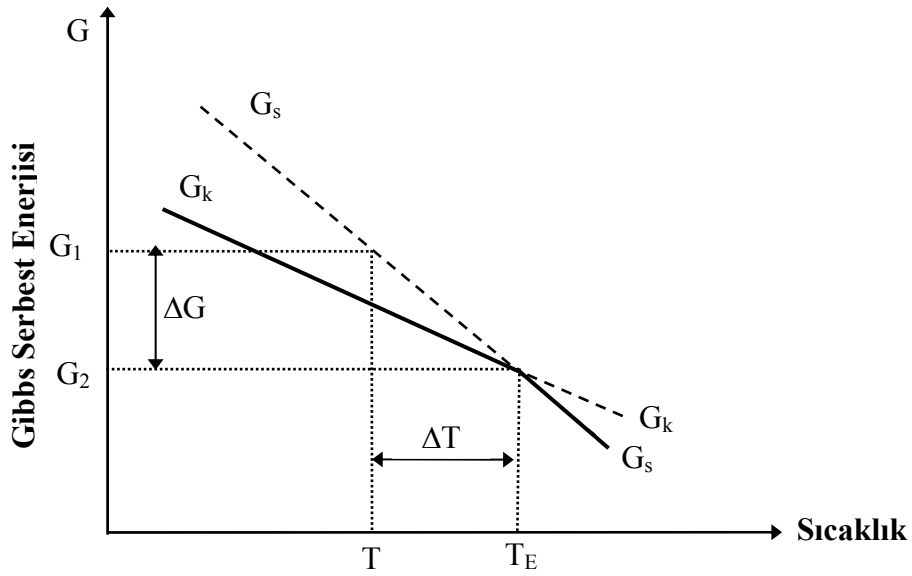
Sabit kütleli ve sabit bileşimli bir sistem için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamiğe göre,

$$dG = -S dT + VdP \quad (1.8)$$

şeklinde elde edilir. Sabit basınçta $dP = 0$ olduğundan,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.9)$$

olur. Buradan sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Sıvı fazın entropisinin büyük olmasından dolayı Şekil 1.5'den görüldüğü gibi sıvının Gibbs serbest enerjisi katının Gibbs serbest enerjisinden daha hızlı azalmaktadır. Erime sıcaklığına (T_E) kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha küçüktür. Bu yüzden katı faz kararlı denge durumundadır. T_E erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise sıvının serbest enerjisi katının serbest enerjisinden daha küçüktür. Dolayısıyla erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıvı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığında her iki fazın Gibbs serbest enerjileri birbirlerine eşittir. Böylece erime sıcaklığında katı ve sıvı faz dengede birlikte bulunurlar.



Şekil 1.5. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.

Eğer bir sıvı denge erime sıcaklığı T_E 'nin altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa, sıvının T_E sıcaklığında aniden katıya dönüşeceği beklenebilir. Oysa bu her zaman mümkün değildir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller sıvı fazdan katı faza geçerken soğuma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının birkaç derece altında katılaşabildikleri gibi erime sıcaklığının $300\text{ }^\circ\text{C}$ altında dahi katılaşabilirler [9,10]. Bunun sebebi; ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için büyük miktarda bir enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri için T_E 'nin altında ΔT kadar bir sıcaklık değişimine ihtiyaç vardır. Bu sıcaklık düşmesi sırasında sıvıdaki atom veya moleküller katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını (embriyoyu) oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 1.5'de gösterildiği gibi sıvı-katı faz dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.

1.2.4. Katılaşma için Sürücü Kuvvet

Bir sıvı Şekil 1.5'de görüldüğü gibi ΔT kadar soğutulursa Gibbs serbest enerjisinde $\Delta G = G_1 - G_2$ kadarlık bir değişim oluşacaktır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşma için gerekli olan sürücü kuvveti sağlar [8]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki gibi elde edilebilir. Sabit basınç altında katı ve sıvı fazların erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan erime sıcaklığına

kadar Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin lineer olduğu kabul edilerek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri,

$$G_s = H_s - T S_s \text{ ve } G_k = H_k - T S_k \quad (1.10)$$

veya

$$\Delta G = G_k - G_s = H_k - H_s - T(S_k - S_s) = \Delta H - T\Delta S \quad (1.11)$$

şeklinde elde edilir. Burada k ve s indisleri katı ve sıvı fazları göstermektedir. Saf bir maddenin faz dönüşüm sıcaklığında (yani T_E 'de) $G_k = G_s$ olacağından $\Delta G = 0$ olur. Buna göre denklem (1.11) 'den,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} = \frac{L}{T_E} \quad (1.12)$$

yazılabilir. Burada ΔS erime entropisi ve L gizli erime veya katılma ısısıdır. Sonuç olarak herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim (1.11) ve (1.12) denklemlerinden,

$$\begin{aligned} \Delta G &\cong \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &\cong L - \frac{LT}{T_E} = \frac{L(T_E - T)}{T_E} = \frac{L\Delta T}{T_E} = \Delta T \Delta S \end{aligned} \quad (1.13)$$

olarak elde edilir. Denklem (1.13)'e sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya **sürücü kuvvet** denir [8]. Saf maddeler için erime sıcaklığındaki entalpi değişimi erime gizli ısısına eşittir, yani $\Delta H = L$ şeklindedir.

1.2.5. Faz ve Bileşen Kavramları

Faz, homojen maddenin bir parçası olarak tarif edilebilir. Bir fazın mekanik olarak bölünmesiyle özellikleri bakımından birbiriyle aynı olan küçük parçalar oluşur. Fazlar arasındaki temel fark, atomik dizilişlerindeki ve kristal yapılarındaki farklılıktır. Bir faz, farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapıları hep aynıdır. Bir faz tek bir maddeden oluşmak zorunda değildir. Örneğin gazlar bir başka gaz ile istenilen oranda karıştırılarak tek faza sahip yeni bir gaz oluşturulabilir. Sıvı veya katıların fazlarının sayısı

ise birbiri içerisindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Örneğin zeytinyağı ve su birbirleri ile karışmazlar. Zeytinyağı üstte su altta olmak üzere iki farklı faz oluştururlar. Bununla beraber alkol ve su birbirleri içerisinde hangi oranda karıştırılırlarsa karıştırılsın çözümler ve bunların karışımından tek bir faz oluşur. Benzer şekilde su ve tuz karıştırılırsa tek fazlı bir karışım elde edilir. Fakat su içerisine atılan tuz miktarı çözünürlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve bu sefer iki fazlı bir karışım elde edilir [11]. Bir alaşım sistemi için herhangi bir sıcaklık ve bileşimde tek bir sıvı faz vardır fakat pek çok katı faz olabilir [12].

Faz sistemleri tek bileşenli, iki bileşenli (ikili), üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi içerisindeki bileşenlerin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom ve molekül şekil sayısıdır. Bu ifadeyi örneklerle açıklayalım. Buz, su ve su buharı tek bileşenli bir sistemdir. Su bileşeninin (H_2O) oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucunda oluşmuş olması suyun tek bileşen olması gerçeğini değiştirmez. Çünkü normal şartlar altında oksijen ve hidrojenin birbirinden ayrılması mümkün değildir. Bakır-Çinko metalik alaşım sistemi iki bileşenli bir sistemdir. Bakır-Çinko metalik alaşım sisteminin farklı kristal yapıya sahip altı farklı fazı vardır fakat bütün fazlar bakır ve çinkonun cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir [11].

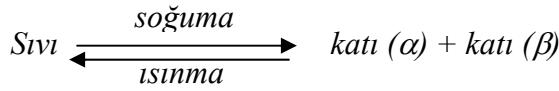
1.3. Faz Diyagramları

Faz diyagramları, maddenin farklı basınç, sıcaklık ve bileşimdeki mikroyapısını gösteren bir haritadır [11]. Bu üç özelliği tek bir diyagramda göstermek hem zor hem de çok kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-sıcaklık, basınç-bileşim ve sıcaklık-bileşim şeklinde ayrı ayrı ele alınırlar. Faz diyagramları tek bileşenli maddeler için çizilebildiği gibi ikili ve üçlü alaşım sistemleri için de çizilebilirler. Genellikle ikili ve üçlü sistemlerde katı-sıvı geçişlerinde basıncın etkisi ihmal edilir [13].

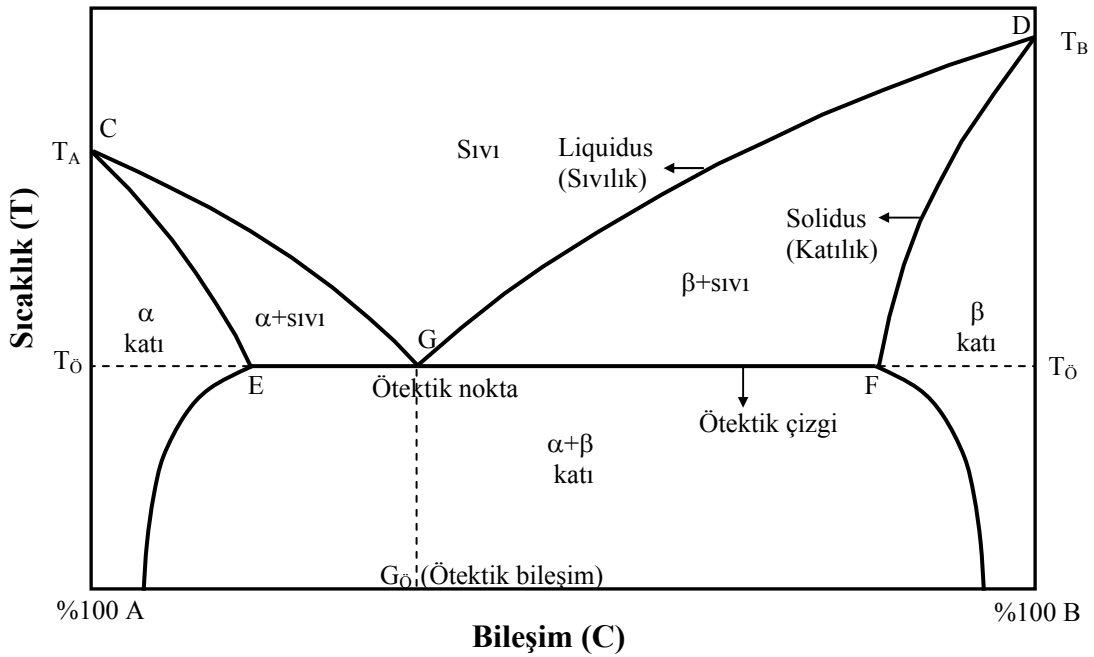
Bu çalışmada metalik üçlü ötektik alaşım sistemleri çalışıldığı için özellikle üçlü alaşımların katı-sıvı geçişlerinde sıcaklık-bileşim (ötektik) faz diyagramları üzerinde durulacaktır. Bununla beraber üçlü ötektik alaşım sistemlerinin temelini oluşturan ve model teşkil eden ikili ötektik faz diyagramları üzerinde de kısaca durulacaktır.

1.3.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları

Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren metallerin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşımdır. Örneğin saf haldeyken alüminyumun erime sıcaklığı 660 °C, silisyumun erime sıcaklığı 1430 °C'dir. Al-Si alaşımının ötektik erime sıcaklığı ise 577 °C'dir. *Ötektik nokta*; faz diyagramında V şeklinde olan sıvılık (liquidus) eğrilerinin tabanındaki noktadır. Ötektik noktaya karşılık gelen bileşime ise *ötektik bileşim* denir. Ötektik bileşime sahip bir alaşım, saf maddelerde olduğu gibi ötektik sıcaklıkta aniden erir [11]. İkili alaşımlarda ötektik bileşimdeki sıvı faz soğutulursa aynı anda iki farklı katı faz elde edilir. Yani sıvı alaşımın katılaştırılması neticesinde α ve β katı fazlarının karışımı elde edilir. Böylece ötektik reaksiyon,



şeklinde tanımlanır [11]. Metalik ikili alaşımların sıcaklık-bileşim faz diyagramlarında yatay eksen bileşim, dikey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Yatay eksen A ve B gibi iki saf metalin mümkün olan bütün bileşim değişimlerini göstermektedir.



Şekil 1.6. İkili ötektik faz diyagramı [11].

Yatay eksenin başlangıcında % 100 oranında A maddesi, sonunda ise % 100 oranında B maddesi vardır. Bileşim ya ağırlıkça orana göre ya da atomik orana göre belirlenir. Faz diyagramlarında sıcaklık birimi olarak $^{\circ}C$ veya K kullanılır.

Şekil 1.6'da ikili ötektik faz diyagramı verilmektedir. Şekilde A noktası saf haldeki A maddesinin erime sıcaklığını, B noktası ise saf haldeki B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. G noktası ötektik noktadır. CG ve DG eğrileri sıvılık (liquidus) eğrileridir ve bu eğrilerin üzerinde sadece sıvı faz vardır. CE ve DF eğrileri ise katılık (solidus) eğrileridir ve bu eğrilerin altında sadece katı faz vardır. EF doğrusu ise ötektik çizgidir ve bu çizginin altında α ve β fazlarına ait katı fazlar birlikte bulunur.

1.3.2. Üçlü Ötektik Faz Diyagramları

Faz diyagramları çok bileşenli sistemler arasında denge durumunda termodinamik bilgiler sağladığı gibi faz dağılımları hakkında nitelikli bilgiler de sağlar. Malzemelerin faz ilişkileri ise bileşimdeki her bir fazın kimyasal potansiyelini ve farklı bileşimlerde oluşabilecek fazların termodinamik özelliklerini göstermektedir.

Son yıllarda bir çok deneysel parametre ve termodinamik hesaplamalar kullanılarak ileri bilgisayar programları yardımıyla çok bileşenli sistemlerin faz diyagramları çizilebilmektedir.

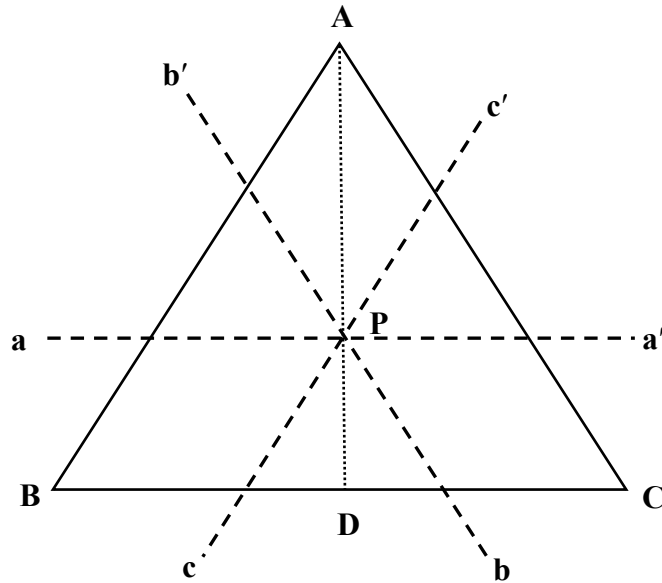
Üç bileşenli fazların bileşim diyagramları üç eşit açılı eksenler üzerinde gösterilir. Üçlü faz diyagramları, malzemelerin katılma davranışları hakkında bilgi veriyor olması nedeniyle özellikle metalografide pratik bir uygulama alanı oluşturmuştur. Bu nedenle malzeme bilimcileri tarafından sıkça kullanılır [13].

Üçlü faz diyagramı hakkında bilinmesi gereken ilk şey diyagramdaki herhangi bir noktanın nasıl okunması gerektiğidir. Üçlü faz diyagramlarında herhangi bir noktanın bileşim karşılığı belirlenirken şu noktalara dikkat edilir;

- Eşkenar diyagramlarda üçgenin köşeleri bileşimdeki her bir fazın % 100 olduğu noktaları göstermektedir. Şekil 1.7'de A , B , ve C bileşenlerinden oluşan bir üçlü faz

diyagramı verilmiştir. Şekilde verilen üçgenin üst köşesi saf A maddesini göstermektedir.

- Bir köşenin karşısındaki çizgi, o köşede bulunan malzemenin hiç olmadığı bölgeleri göstermektedir. Örneğin $B-C$ çizgisi üzerinde hiç A maddesi yoktur.
- Şekil 1.7'deki üçgenin herhangi bir kenar çizgisi üzerinde sadece çizginin uç kısmındaki maddeler vardır. Örneğin $A-C$ çizgisi sadece A ve C maddelerinden oluşan alaşımın bileşim oranındaki değişimini göstermektedir. Bu çizgi üzerinde hiç B maddesi yoktur.
- Diyagram üzerinde herhangi bir noktanın bileşim oranı belirlenirken, nokta hangi köşeye daha yakınsa o köşeyi temsil eden malzemenin daha çok içerdiği anlamına gelir.



Şekil 1.7. A-B-C sistemi için üçlü faz diyagramı [13].

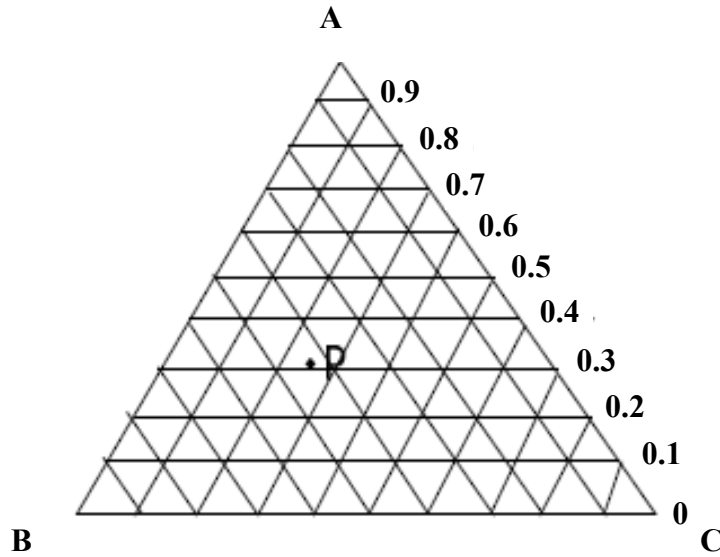
Şekil 1.7'de P noktasından geçecek şekilde üçgenin kenarlarına paralel çizgiler çizilmiştir. Bu çizgiler P noktasının ifade ettiği bileşim oranının bulunabilmesine yardımcı olurlar. Burada $a-a'$ çizgisi A maddesinin P noktasındaki $B-C$ alaşımına katkı oranını, $b-b'$ çizgisi B maddesinin P noktasındaki $A-C$ alaşımına katkı oranını ve $c-c'$ çizgisi C maddesinin P noktasındaki $A-B$ alaşımına katkı oranını hesaplamada kullanılan yardımcı çizgilerdir.

Örneğin; A maddesi düşünüldüğünde, P noktası için A 'nın $B-C$ alaşımına katkı oranı;

$$\frac{B-C \text{ kenarından } a-a \text{ çizgisine olan düşey uzaklık (PD)}}{B-C \text{ kenarından } A \text{ köşesine olan düşey uzaklık (AD)}}$$

şeklinde hesaplanır. Benzer hesaplamalar diğer bileşenler için de yapılarak herbir bileşenin P noktasındaki bileşime katkısı bulunabilir.

Bunun yanı sıra ölçekli diyagramlar (Gibbs diyagramları) kullanılarak da faz diyagramı üzerinde herhangi bir noktanın bileşim oranı hesaplanabilir. Mol (atomik) kesirlerine göre hazırlanmış bir ölçekli faz diyagramı Şekil 1.8'de verilmiştir. Alaşımı oluşturan maddelerin mol kesirleri toplandığında 1 olduğu görülmektedir.

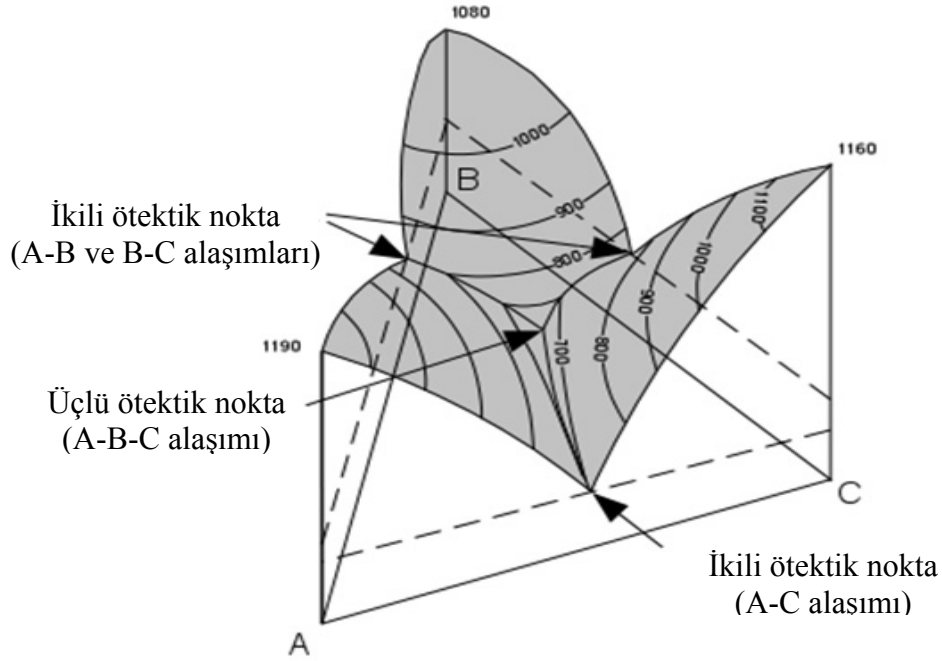


Şekil 1.8. A-B-C üçlü sistemi için ölçekli faz diyagramı.

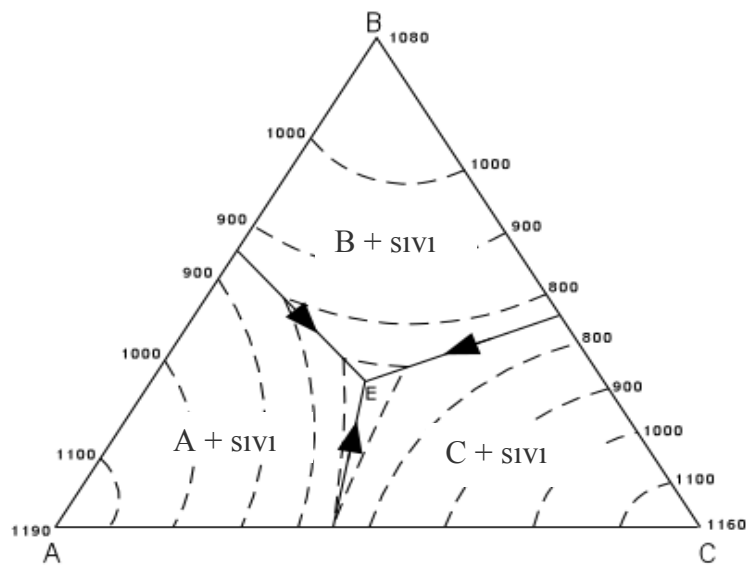
Şekil 1.8'de verilen ölçekli faz diyagramı kullanılarak P noktasındaki alaşımın içindeki A , B ve C bileşenlerinin oranlarını tespit etmek daha kolay olmaktadır ($A=0.31$, $B=0.43$ ve $C=0.26$).

Şekil 1.9'da ise üçlü $A-B-C$ ötektik sisteminin üç boyutlu faz diyagramı verilmiştir. Şekilde yatay eksenlere olan uzaklıklar yardımıyla bileşimler, düşey eksenlere olan uzaklıklar yardımıyla da sıcaklık değerleri okunabilmektedir. Burada koyu renkle gösterilen üst bölgelerde bulunan çizgiler eşsıcaklık (izoterm) eksenlerini göstermektedir. Bu eksenler

üzerinde hareket edildiğinde sıcaklık değişimi olmazken, bileşim oranında değişim olmaktadır. Ayrıca Şekil 1.9'da her bir ikili sistemin ve bu ikili sistemlerin birleşmesinden oluşan üçlü sistemin ötektik noktaları da gösterilmiştir. Burada üzerinde sıcaklık değerleri yazmayan eğriler **sınır eğrileri** olarak adlandırılır. Bu eğriler farklı bileşim oranlarını göstermektedir. Şekil 1.9'da üç boyutlu gösterilen üçlü faz diyagramının iki boyutlu gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir.

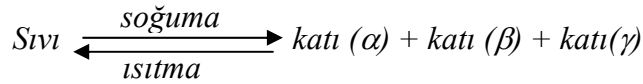


Şekil 1.9. A-B-C üçlü ötektik sistemin üç boyutlu faz diyagramı [14].



Şekil 1.10. A-B-C üçlü ötektik sistemin iki boyutlu faz diyagramı.

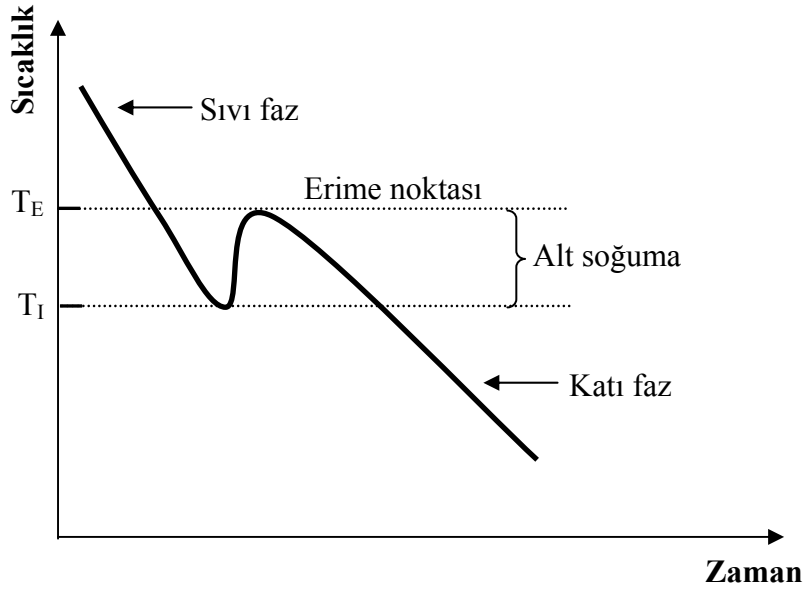
İki boyuta indirgenen faz diyagramları oluşturulurken üç boyutlu faz diyagramında gösterilen sınır eğrileri ve izoterm çizgilerine sadık kalınır. Burada E harfinin olduğu nokta üçlü ötektik bölgeyi göstermektedir. Üçlü ötektik bileşimdeki sıvı faz soğutulursa aynı anda üç farklı faz (veya iki-üç intermetalik faz) elde edilir. Yani sıvı alaşımın katılaştırılması neticesinde α , β ve γ katı fazlarının karışımı elde edilir. Böylece üçlü ötektik reaksiyon,



şeklinde tanımlanır [14].

1.4. Sıvı-Katı Dönüşümü İçin Alt Soğumalar

Herhangi bir maddenin katılaşması T_E erime sıcaklığında olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_I sıcaklığında gerçekleşebilir. Maddelerin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmasının sebebi, çekirdeklenme olayının olması için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasındandır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.

Bu enerji, ΔT sıcaklık farkından sağlanmakta olup bu farka **alt soğuma** denir [15]. Alt soğuma arayüzey eğrilğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Katılaşma için gerekli olan toplam alt soğuma,

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_k + \Delta T_s + \Delta T_r \quad (1.14)$$

olarak ifade edilir. Buradaki ΔT_k kinetik alt soğuması, ΔT_s çözünürlük alt soğuması ve ΔT_r ise eğrilik alt soğumasıdır.

1.4.1. Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k)

Bütün malzemelerde atomların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişini engelleyen bir enerji engeli vardır. Eğer arayüzey denge sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvıdan katıya geçen atomların sayısı katıdan sıvıya geçen atomların sayısından fazla olur. Bu durumda katı faz büyür, yani katılaşma olur. Bu durumun aksine katıdan sıvıya geçen atomların sayısı sıvıdan katıya geçen atomların sayısından daha fazla ise sıvı faz büyür ve erime olur.

Atomların geçişlerini sürdürmeleri için gerekli olan bu alt soğumaya kinetik alt soğuma denir. Bir katı-sıvı arayüzeyinde katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısına eşit ise katı-sıvı arayüzeyi dengededir. Katı-sıvı arayüzeyi dengede ise; sistem ister saf, isterse çok bileşenli olsun kinetik aşırı soğuma, $\Delta T_k = 0$ olur.

1.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s)

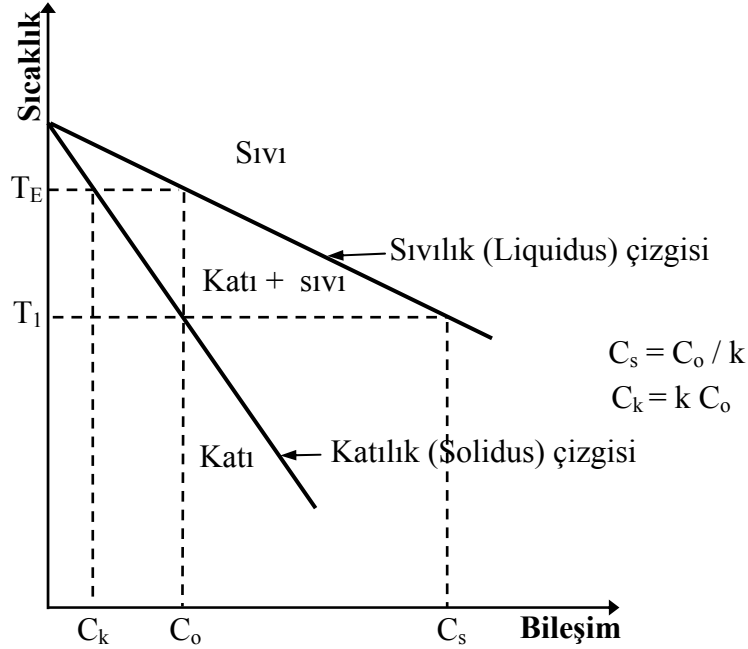
Çözünürlük alt soğuması, katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimindeki farklılıktan (bileşim gradyenti) meydana gelir. Çözünürlük alt soğuması (Şekil 1.12.) [16];

$$\Delta T_s = T_E - T_I = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (1.15)$$

olarak ifade edilir.

Burada C_s sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimi, C_o eğrili arayüzey üzerindeki sıvının bileşimi, m_s liquidus eğimi ve k dağılım katsayısıdır. Tek bileşenli sistemler için, yani saf malzemeler için, $C_o = C_s$ olduğundan $k=1$ 'dir. Bu yüzden saf malzemeler için

çözünürlük alt soğuması $\Delta T_s = 0$ olur. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda, sistem ister iki isterse daha fazla bileşenli olsun, sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_s = 0$ olur [15].



Şekil 1.12. Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [16].

Sonuç olarak katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda toplam alt soğuma sadece eğrilik alt soğumasına eşittir, yani $\Delta T = \Delta T_r$ olur.

1.4.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r)

Eğrilik alt soğuması genellikle Gibbs-Thomson alt soğuması olarak adlandırılır. Bu alt soğuma katı-sıvı arayüzey eğriliğinden meydana gelmektedir. Eğrili bir arayüzeyin mekanik ve kimyasal dengesi göz önüne alınarak eğrilik alt soğuması ΔT_r ,

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.16)$$

olarak verilir [15]. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r_1 ve r_2 ise arayüzeyin eğrilik yarıçaplarıdır. Küresel bir katı-sıvı arayüzeyinin eğrilik yarıçapları $r_1 = r_2 = r$ olduğundan (1.16) denklemini,

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (1.17)$$

şeklini alır.

1.5. Eğrili Bir Arayüzey İçin Laplace Denklemi

Bir sistemin dengede olabilmesi için o sistemin mekanik, termal ve kimyasal olarak dengede olması gerekir. Katı-sıvı arayüzeyi hareket etmediği zaman mekanik dengededir. Katı-sıvı arayüzeyin sıcaklığı sabit bir sıcaklıkta tutulduğu zaman katı-sıvı arayüzeyi termal dengededir. Bu kesimde ise arayüzeyin kimyasal dengesi üzerinde durulacaktır. Kimyasal denge halinde fazların kimyasal potansiyelleri eşit olmalıdır.

Kimyasal potansiyel; sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisindeki değişimdir. Şimdi kimyasal potansiyeli matematiksel olarak tarif edelim. Sabit basınç ve sıcaklıktaki çok küçük bir miktar A maddesi, yeterince büyük bir faza ilave edilirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A yeterince küçükse sistemin serbest enerjisi ilave edilen A maddesinin miktarıyla orantılı olarak artar [8]. Böylece kimyasal potansiyel,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.18)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. Tek bileşenli bir sistemde kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta i türünün içine bir mol yine i türünden bir madde katıldığındaki serbest enerjideki artıştır. Yani $\Delta G = \mu_i$ 'dir ve tek bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin değerindeki artış basit olarak i nin molar serbest enerjisidir [17]. Böylece,

$$g_i = \mu_i \quad (1.19)$$

dir. Burada g_i , molar serbest enerji ve μ_i ise i bileşeninin kimyasal potansiyelidir. Şekil 1.2'de gösterildiği gibi sabit V hacimli iki faza ve fazları birbirinden ayıran bir arayüzeye sahip bir sistemi göz önüne alalım. Bu durumda kimyasal denge nedeniyle sabit sıcaklıkta

fazların kimyasal potansiyelleri birbirine eşittir. Eğrilmiş bir arayüzeyin iç yüzeyindeki basınç yüzeydeki gerilim sayesinde dış yüzeydeki basınçtan devamlı olarak daha büyük olacaktır (Şekil 1.2a). Denge durumunda serbest enerji yüzeyin şeklindeki herhangi bir sonsuz küçük değişim için kararlıdır. Bu durumda

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (1.20a)$$

veya

$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (1.20b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik arayüzey enerjileri için sabittir. $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (1.20b)'de kullanıldığında zaman,

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (1.21)$$

elde edilir. Burada P basıncı, k katı fazı, s sıvı fazı, dV hacim değişimini ve dA eğrilik etkisi nedeniyle yüzeyin değişimini göstermektedir. Eğrilmiş arayüzeyi küresel kabul edersek,

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (1.22)$$

olduğundan ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından,

$$\frac{dA}{dV_k} = \frac{2}{r} \quad (1.23)$$

elde edilir. (1.23) denklemi (1.21)'de yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \quad \Rightarrow \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (1.24)$$

elde edilir [18]. Bu denkleme **Laplace denklemi** denir. Bu denklem arayüzey enerjisi ile eğrilmiş arayüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} ile, r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

1.5.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

Saf maddelerin yani tek bileşenli bir sistemin molar hacim denklemi (1.8) ve (1.19) dan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad (1.25)$$

olarak tanımlanır. Tek bileşenli maddeler için katı ve sıvı fazlar arasındaki molar serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v dP \quad (1.26.a)$$

ile verilir. Burada g_{kr} katı fazın eğrisel bir arayüzeyi için molar serbest enerjisi ve $g_{s\infty}$ ise sıvı fazın düzlemsel bir arayüzeyi için molar serbest enerjisidir. Sabit hacimde,

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (1.26.b)$$

olur. (1.24) ve (1.26) denklemleri kullanılarak molar serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (1.27)$$

şeklinde yazılır. Katı ve sıvının denge sıcaklığına eğriliğin etkisi Şekil 1.13'de görülmektedir. Eğrilmiş arayüzey üzerindeki sıcaklık denge sıcaklığından ΔT kadar düşüktür. Şekil 1.13'den Δg ifadesi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (1.28)$$

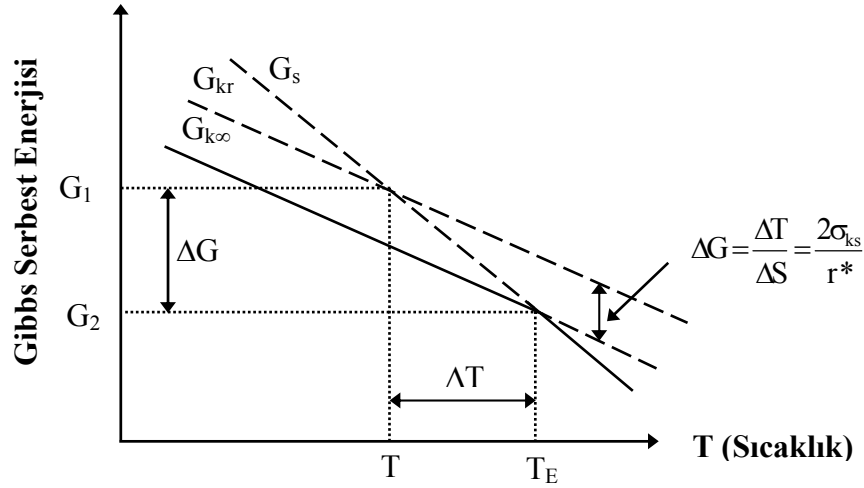
olarak tanımlanır. Denklem (1.28) ve (1.26.b) birbirine eşitlenir ve gerekli düzenleme yapılırsa tek bileşenli maddeler için eğrilik aşırı soğuması denklemi,

$$\Delta T_r \Delta S = V \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{V \Delta P}{\Delta S} = \frac{V}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{V}} \quad (1.29)$$

olur. Buradan,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.30)$$

elde edilir. Burada; σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi, r eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına düşen entropi değişimidir. Denklem (1.30) **Gibbs-Thomson denklemi** olarak bilinir.



Şekil 1.13. Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi.

1.5.2. İki Bileşenli Sistemler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjisi, tek bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjilerindeki gibi basit değildir. İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjileri, Şekil 1.14'de görüldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonudur. (1.18) denkleminde hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1.31)$$

olarak yazılabilir. Burada n_A ve n_B atomların sayısı, μ_A ve μ_B ise sırasıyla A ve B bileşenlerinin kimyasal potansiyelleridir.

Sabit bileşim ve sıcaklıkta sıkıştırılmayan küresel bir katı için yüzeyin eğriliğinden meydana gelen molar serbest enerji,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} &= n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} &= n_A V_k^A + n_B V_k^B \end{aligned} \quad (1.32)$$

olarak ifade edilir. Burada V_k^A ve V_k^B , A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir. Denklem (1.32)'den faydalanarak serbest enerji değişimi,

$$\begin{aligned} \Delta g &= n_A \int_{P_s}^{P_k} V_k^A dP + n_B \int_{P_s}^{P_k} V_k^B dP \\ \Delta g &= (n_A V_k^A + n_B V_k^B) \Delta P \\ \Delta g &= V_k \Delta P \end{aligned} \quad (1.33)$$

şeklinde bulunur. Sıkıştırılmayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (1.24) denkleminde faydalanarak,

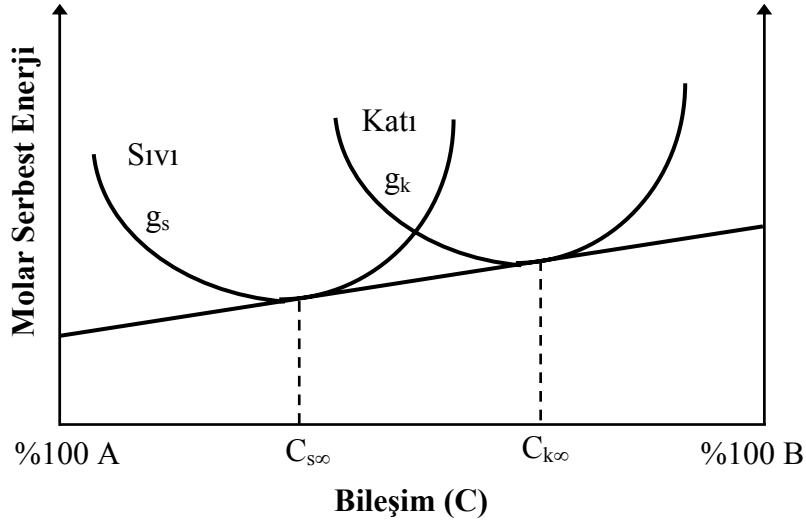
$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} V_k \quad (1.34)$$

şeklinde elde edilir. Burada V_k katının molar hacmi olup

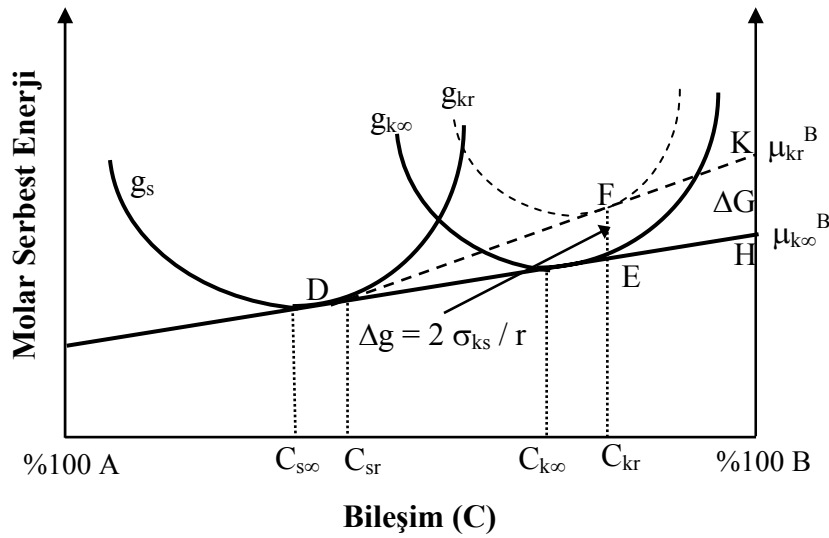
$$V_k = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (1.35)$$

şeklinde tanımlanır. İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşimindeki değişim Şekil 1.14'de gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$ ve g_{kr} değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrilerin ortak eğiminden elde edilir. Yani katı-sıvı arayüzeyinde $T_k = T_s$ olduğu için her noktanın

kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır. Şekil 1.15'den görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{sr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki



Şekil 1.14. İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi.



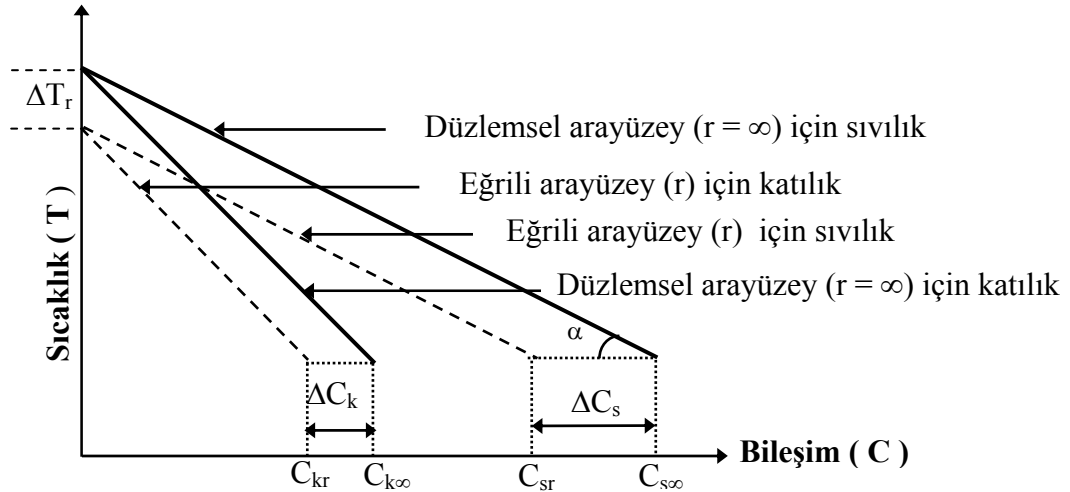
Şekil 1.15. Molar serbest enerji-Bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi.

bağıntı Şekil 1.15 ve Şekil 1.16'dan elde edilebilir. Dolayısıyla ΔT_r ; katı ve sıvı fazların bileşimleri, sıvılık (liquidus) eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir.

Şekil 1.16'dan sıvı bileşimdeki değişim $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 1.15) çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{D}HK \sim \overset{\Delta}{D}EF$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (1.36)$$

eşitliği tanımlanır. Burada μ_{kr} eğrilmiş bir arayüzeyin, $\mu_{k\infty}$ ise düzlemsel arayüzeyin kimyasal potansiyelleridir.



Şekil 1.16. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık (solidus) ve sıvılık (liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi.

$C_{s\infty}$ ve $C_{k\infty}$ sırasıyla düzlemsel arayüzeydeki sıvı ve katı fazların denge bileşimleridir. İki bileşenli bir madde için sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin kimyasal potansiyeli,

$$\mu_A = \mu_0 + R T \ln(XC) \quad (1.37)$$

şeklinindedir [19]. Burada μ_0 saf A maddesinin kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, X aktivasyon katsayısı ve C ise A maddesinin bileşimidir. Böylece sabit basınç ve sıcaklıkta serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (1.38)$$

olarak verilir [19]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.39)$$

olur. Buradan,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.40)$$

elde edilir. Böylece denklem (1.34), (1.36) ve (1.40)'dan faydalanarak sıvı bileşimindeki değişim,

$$\Delta C_s = \frac{2 \sigma_{ks}}{r RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.41)$$

olarak elde edilir. Sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden ileri gelen sıvı bileşimindeki değişim (ΔC_s); Şekil 1.16'daki sıvılık (liquidus) eğimi kullanılarak sabit bileşimindeki sıcaklık değişimi olarak ifade edilebilir; yani, $\Delta T_r = m_s \Delta C_s$ 'dir. Böylece eğrilik alt soğuması, fazların bileşimi, sıvının eğimi, denge sıcaklığı, eğrilik yarıçapı ve katı-sıvı arayüzey enerjisi cinsinden,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k}{r RT} \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.42)$$

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli maddeler için entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (1.43)$$

olarak tanımlanır [18]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimleri ve m_s sıvının eğimidir. (1.43) denklemi (1.42) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} v_k \quad (1.44)$$

elde edilir. Bu denklem daha önce tek bileşenli maddeler için elde ettiğimiz denklem (1.30) ile aynı yapıdadır. Denklem (1.44) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmekte kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir.

Şimdiye kadar anlatılan konularda arayüzey enerjilerinin tayininde kullanılan Gibbs-Thomson denklemini çıkartırken arayüzeyin küresel olduğu ve arayüzey enerjisinin izotropik olduğu yani yönelime bağlı olmadığı kabul edildi. Literatürdeki çalışmalara geçmeden önce arayüzeyin küresel olmama durumunu ve kristalografik yönelimlerin arayüzey enerjisine etkilerini açıklamada fayda vardır.

1.6. Küresel Olmayan Katı-Sıvı Arayüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

Arayüzey enerjisini şimdiye kadar hep küresel yüzeyler için incelemiştik. Bu kesimde ise Gibbs-Thomson eşitliğini küresel olmayan bir yüzey için elde edeceğiz [5,18]. Şekil 1.17'de eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 , yay uzunlukları L_1 ve L_2 olan bir yüzey elemanını göz önüne alalım. Şekilden görüleceği gibi $L_1 = r_1 \theta_1$ ve $L_2 = r_2 \theta_2$ 'dir.

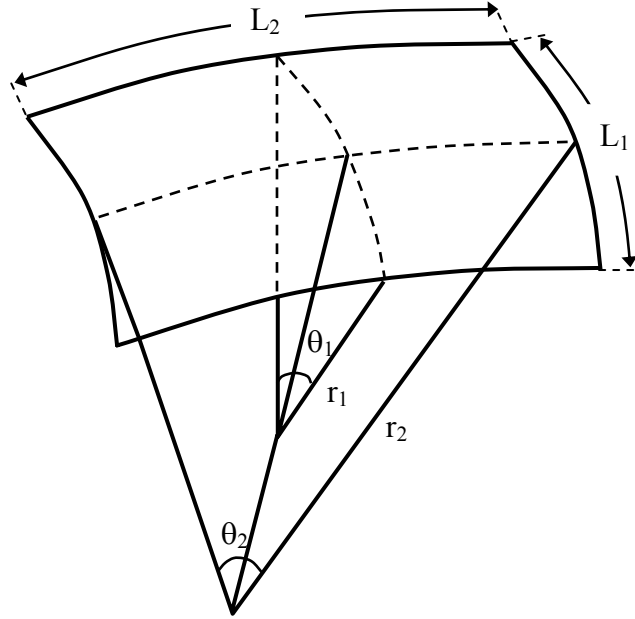
Eğer yüzey elemanı bir dr kadar yer değiştirirse yüzey alanındaki değişim,

$$\begin{aligned} dA &= (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 - \theta_1 \theta_2 r_1 r_2 \\ dA &= (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr + \theta_1 \theta_2 dr^2 \end{aligned} \quad (1.45)$$

şeklinde elde edilir. Diğer terimlerle kıyaslandığında dr^2 terimi çok küçük olduğu için diğer terimlerin yanında ihmal edilebilir.

Böylece (1.45) denklemi,

$$dA \cong (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.46)$$



Şekil 1.17. Küresel olmayan yüzeyler için Gibbs-Thomson denkleminin çıkarılmasında kullanılan diyagram [1,18].

şeklini alır. Yüzey elemanın dr kadar yer değiştirmesi sonucunda hacimdeki değişim dV ,

$$\begin{aligned} dV &= (r_1 \theta_1)(r_2 \theta_2) dr \\ dV &= r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr \end{aligned} \quad (1.47)$$

olur. Elde edilen dA ve dV terimleri (1.21) denkleminde ($\Delta P dV = \sigma_{ks} dA$) yerine yazılırsa,

$$\Delta P r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr = \sigma_{ks} (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.48)$$

elde edilir. Buradan,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.49)$$

olur. (1.49) denklemini (1.26.b) denkleminde yerine yazarsak,

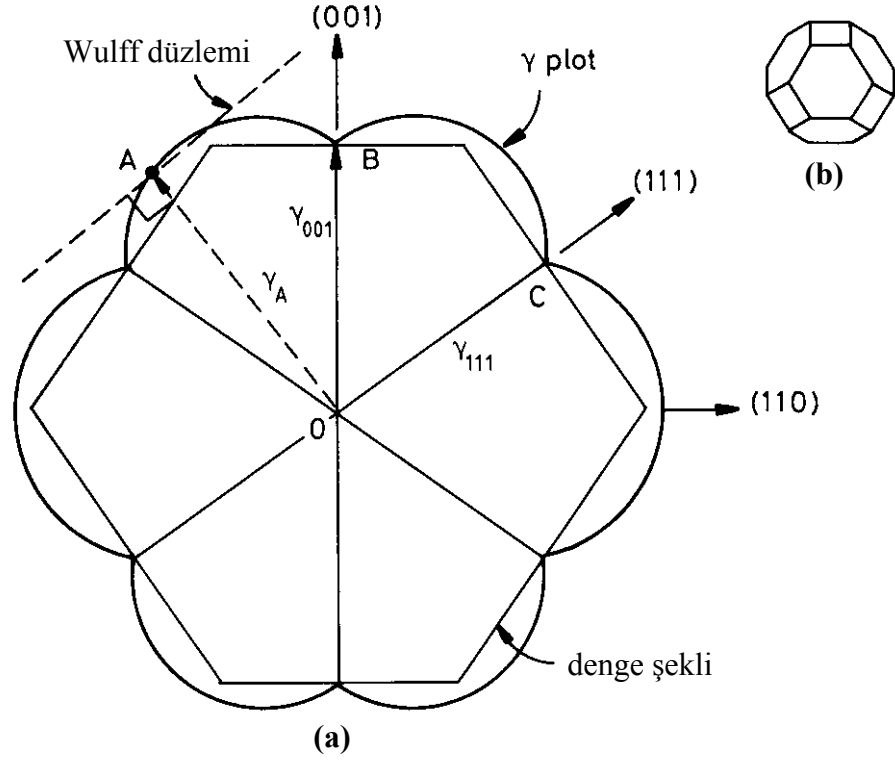
$$\Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) V \quad (1.50)$$

bulunur. Burada $(1/r_1 + 1/r_2)$ 'nin yerine $2/r$ alınır (1.28), (1.30), (1.34) ve (1.42) denklemlerinden küresel yüzey için eğrilik aşırı soğuma denklemi elde edilir. Görüldüğü gibi küresel olmayan yüzeyler için elde edilen Gibbs-Thomson denklemi $r_1 = r_2 = r$ şartında küresel yüzeyler için elde edilen denklemi sağlamaktadır.

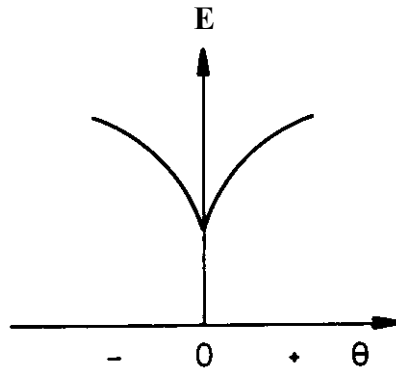
1.7. Arayüzey Enerjisinin Yönetime Bağlılığı

Kristal yapıdaki katılar için arayüzey enerjisi, yüzeyin kristalografik yönelimiyle değişmektedir. Yönetime bağlılık teorik olarak ilk defa sıfır Kelvin (0 K) sıcaklıkta en yakın komşu bağların hesaba katıldığı çift etkileşim modeliyle gösterilmiştir. Bu durumda, eğer bağ enerjisi sabitse, arayüzeyin birim alanını oluşturabilmek için gerekli olan tersinir iş, arayüzeyde birim alanda bozulan toplam bağ sayısı ile doğru orantılıdır. Farklı arayüzey yönelimleri için birim alandaki atom sayısı ve her bir atom için paralel düzlemlerdeki atomlarla yapılan bağ sayıları farklı olacağından, yüzey enerjisi yönelimin bir fonksiyonudur. Yönetime yüzey enerjisindeki değişim genelde kutupsal bir diyagramla gösterilir. Şekil 1.18'de gösterilen bu diyagram γ -eğrisi veya Wulff-eğrisi olarak adlandırılır. Arayüzey enerjisinin yönetime değişiminden ileri gelen bazı sonuçları inceleyelim: İlk olarak diyagramdaki sivri uçları yükselten düşük indisli yönelimler (sürekli $d\sigma/d\theta$) için yüzey enerjisi minimumu gözlenmiştir. Yönelim biraz değiştirilirse arayüzey enerjisi de değişecektir. Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi Şekil 1.19'da gösterilmiştir [8]. Sivri uç yöneliminde olmayan yüzeyler düşük arayüzey enerjili yönelimlere doğru dönme eğilimi gösterirler. Böylece σ arayüzey enerjisi, tork terimi olarak adlandırılan $d\sigma/d\theta$ terimiyle yüzeye dönme etkisi yapacaktır. Bu tür tork terimleri katılar için çok önemli olup farklı fazların dengede olduğu durumlarda hesaba katılmalıdır. Teorik olarak, yüzey entropisi etkilerinden dolayı sıcaklık arttıkça sivri uçların birçoğunun kaybolmasına rağmen, 0 K'de sivri uçlar bütün yönelimlerde oluşur ve yüksek sıcaklık değerlerinde sadece düşük indisli yönelimlerde sivri uçlar oluşur. Katı-sıvı arayüzeyin kaba olduğu düşük erime entropisine sahip malzemelerde düşük indisli yönetime sahip

sivri uçlar yok olur. Bu durum saf succinonitrile [20] ve saf pivalik asit [21] için gözlenmiştir.



Şekil 1.18. (a) Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. (b) Kristalin üç boyutlu denge şekli. [8].



Şekil 1.19. Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi [21].

Anizotropik yüzeyler için sabit T, V ve μ 'de yapılan iş;

$$W_s = \int_s \sigma dA \quad (1.51)$$

olarak verilir [22]. Buradaki $W_s = F - G$ 'dir. Burada F Helmholtz Serbest enerjisidir. Yönelimle değişen yüzey enerjisi için denklem (1.51) aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmelidir:

$$W_s = \int_s \delta (\sigma dA) = \min. \quad (1.52)$$

Kristalin denge şekli γ -eğrisinden elde edilecek bir Wulff yapısı ile belirlenebilir. γ -eğrisinde orijinden yüzeye doğru çizilen vektörlere yüzeye temas noktalarında dik düzlemler çizilir. Bütün bu düzlemlerin en iç kısmındaki zarf kristalin denge şeklini verir (Şekil 1.18). Orijinden veya kristal içindeki simetri noktalarından kristal yüzeyine olan mesafe o yönelimdeki arayüzey enerjisi ile orantılı olacaktır. Böylece kristalin denge şekli, önemli yönelimler için bağıl yüzey enerjisinin bir ölçüsü olacaktır. γ -eğrisi bilindiği takdirde denge şekli bulunacaktır, fakat bu olayın tersi doğru değildir, yani, denge şekli bilinen yapılarda bazı özel kabuller yapılmadıkça γ -eğrisi çizilemez. Böylece arayüzey enerjilerinin bağıl değeri, kristalin denge şeklinden deneysel olarak bulunabilir.

Anizotropik yüzey enerjisi için diğer önemli bir yaklaşım da tersinir iş ifadesiyle verilir:

$$dW_k = \sigma dA + A d\sigma(\theta) \quad (1.53)$$

Denklem (1.24) ile verilen Laplace denklemi, arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu durumlar için,

$$\Delta P = \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \quad (1.54)$$

ile verilir [5]. Burada, $K=K_1+K_2$ dir. 1 ve 2 alt indisleri eğrilik ve yönelimdeki iki temel eğriliğe karşılık gelmektedir. Örnek olarak, bir bileşenli bir sistemin denge erime noktası,

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma}{\Delta S_v} \right) K \quad (1.55)$$

ifadesi kullanılarak anizotropik arayüzey enerjisi için Gibbs-Thomson bağıntısı,

$$\Delta T = \left[\frac{1}{\Delta S_v} \right] \left[\left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \right] \quad (1.56)$$

ile verilir. Buradan da anlaşılacağı gibi, alt soğuma, arayüzey eğriliğinin ve yönelimin bir fonksiyonudur. Bu ifade $\gamma = \sigma$ için de geçerlidir. Arayüzey enerjisi ve yüzey gerilimi birbirinden farklı değerde olduğunda bu ifade daha da karmaşık olacaktır. Bu karmaşık durum için hassas bir Gibbs-Thomson ifadesi henüz türetilmemiştir.

Malzemelerin yoğunluk, öz direnç ve erime sıcaklığı gibi ayırt edici temel fiziksel özelliklerinden birisi olan katı-sıvı arayüzey enerjisi; faz geçişlerinde, termodinamikte ve çekirdeklenme teorilerinde önemli rol oynamaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi genelde, arayüzey enerjisinin izotropik yani yönelimden bağımsız olduğu kabul edilerek ve katı-sıvı arayüzeyinin denge şartlarını göz önüne alarak türetilen denklemler kullanılarak elde edilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak elde etmek oldukça zordur. Metalik alaşımların denge durumlarında elde edilen tane arayüzey oluk şekilleri kullanılarak Gibbs-Thomson denkleminden katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjileri hesaplanabilir.

Bu bölümde katı-sıvı arayüzeyinin denge durumu üzerinde duruldu ve temel kavramlar verildi. İkinci bölümde ise katı-sıvı arayüzey enerjisi tayininde kullanılan teorik ve deneysel metotlar sınıflandırılacak ve bütün bu metotlardan elde edilen sonuçlar tablolar halinde verilecektir.

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}), katı-sıvı arayüzeyinde birim arayüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır [1]. Arayüzey enerjisi maddelerin temel fiziksel özelliklerinden birisi olup, termodinamikte, faz dönüşümlerinde, çekirdeklenme ve kristal büyütme gibi katılaştırma teorilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan teorik ve deneysel metotlar sınıflandırılarak açıklandı ve bu çalışmalarda elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri tablolar halinde verildi. Tablo 2.1.a'da saf metaller, Tablo 2.1.b'de saf organik malzemeler, Tablo 2.2.a'da ikili organik alaşımlar, Tablo 2.2.b'de ikili metalik alaşımlar ve Tablo 2.3'de üçlü metalik alaşımlar için katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri verildi.

Katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlemek için yapılan çalışmaları teorik ve deneysel çalışmalar olmak üzere iki grupta toplayabiliriz.

2.2. Teorik Yaklaşımlar

Katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemek için yapılan bazı önemli teorik çalışmalar bu kesimde anlatıldı. Teorik çalışmalarda elde edilen arayüzey enerjisi değerleri Tablo 2.1a, Tablo 2.1.b, Tablo 2.2.a ve Tablo 2.2.b'de verildi ve deneysel çalışmalarda elde edilen verilerle de kıyaslandı.

Turnbull [9], erime entalpisi ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin orantılı olduğunu ileri sürdü ve bu iki nicelik arasındaki ilişkiyi veren yeni bir deneysel formül önerdi;

$$\sigma_{ks} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_k^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (2.1)$$

Buradaki τ katsayısı erime noktasının yaklaşık yüzde yirmi altındaki bir alt soğumada metaller için 0.45 (özellikle sıkı paketlenmiş yapıya sahip metaller için) ve metalik olmayan malzemeler için 0.34 olarak hesaplandı. V_k katı fazın molar hacmi ve N_a ise Avagadro sayısıdır. Turnbull tarafından hesaplanan σ_{ks} değeri günümüzde metaller için elde edilen değerden daha küçüktür.

Skapski metodu [23], katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan teorik modeller arasında en bilinenidir. Skapski metodu saf maddelerin erime noktasında geçerli olup, en yakın komşu atomların birbirine bağlanma yaklaşımına dayanır. Bu metotta saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_k} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V_k} \sigma_{sb} \quad (2.2)$$

ile verilir. Buradaki m en yakın komşu atomlar arası tesir kesiti, L_f erime gizli ısısı, Ω_k katı içerisindeki bir mol atomun alanı, $\Delta V/V_k$ molar hacmin bağıl değişimi, σ_{sb} ise sıvı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu modelde katı-sıvı arayüzey enerjisini bulabilmek için Skapski kabulü olarak bilinen,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (2.3)$$

kabulü yapılır. Buradaki σ_{kb} katı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu kabulün birçok durum için fiziksel bir ispatı olmamasına rağmen, bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un homojen çekirdeklenme teorisi ile elde ettiği sonuçlarla uyum gösterdiği Tablo 2.1.a ve Tablo 2.1.b'de görülmektedir.

Zadumkin [24] ise erime sırasında elektron-iyon çekirdeği etkileşimi ve erime noktasındaki hacim değişimine (ve dolayısıyla da yoğunluk değişimine) dayanan bir yaklaşımla saf malzemeler için katı-sıvı arayüzey enerjini tespit etmiştir. Atomik boyutta düzgün bir katı-sıvı arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisi ile bir katı-buhar

arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisinin aynı olduğunu kabul etti. Bu metotta entropinin katı-sıvı arayüzey enerjisine bir katkısının olmadığı düşünüldü. Bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un elde ettiği sonuçlarla uyumlu olduğu bilinmektedir.

Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf [25] herhangi bir fiziksel dayanakları olmamasına rağmen $\sigma_{ks} = \sigma_{gb}/2$ olduğunu kabul ederek geniş açılı tane arayüzey şekillerine sahip maddeler için hesaplanmış olan tane arayüzey enerjilerinden katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Miller ve Chadwick [26] ise saf metaller için tane sınır yapısının değişmediğini ve σ_{gb} 'nin sabit olduğunu kabul ederek Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf'un kabulünde olduğu gibi erime sıcaklığında $\sigma_{ks}/\sigma_{gb} = 0.45$ olduğunu kabul edip katı-sıvı arayüzey enerjisini elde ettiler.

Ewing [27] şimdiye kadar anlatılan teorik modellerden farklı olarak katı-sıvı arayüzey enerjisine entropinin katkısını da dahil eden yeni bir yaklaşım geliştirdi. Bu yaklaşımla denge sıcaklığında, tek atomlu bir maddenin katı-sıvı arayüzeyi hesaplandı. Bu yaklaşımda toplam arayüzey enerjisi, kristal ve eriyiğin katkılarının toplamı olarak ifade edilir;

$$\sigma_{ks} = \frac{nL_f}{4N_a} - T_E S_{ks} \cdot \quad (2.4)$$

Buradaki n yüzeydeki atom sayısı, N_a Avogadro sayısı, L_f erime gizli ısı, T_E erime sıcaklığı ve S_{ks} ise entropidir. Denklem (2.4)'deki ilk terim en yakın komşu etkileşmesinden, ikinci terim ise hacimsel bölgedeki sıvının radyal dağılım fonksiyonundan gelen entropi katkısıdır. Kristal etrafındaki sıvının entropisindeki azalma nedeniyle ikinci terim ortaya çıkmaktadır.

Waseda ve Miller [28], Ewing yaklaşımını kullanarak, pek çok metalin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit ettiler. Elde ettikleri sonuçların homojen çekirdeklenme verileriyle uyumlu olduğunu gösterdiler.

Eustathopoulos ve arkadaşları [29-34] ise ana bileşenin A olduğu A-B ikili katı çözelti sisteminde atomik olarak düzgün olmayan arayüzey için tabakalı en yakın komşu etkileşim modelini kullandılar. Bu metotta erimiş B bileşeni ile temas halindeki A katısının denge durumu göz önüne alınarak katı A matrisi içerisindeki küçük B sıvı damlacıklarının şekillerinden yararlanıldı. Denge durumunda katı-sıvı arayüzey enerjisi için türetilen ifade yardımıyla bazı ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Warren [35] arayüzey enerjisine hem kimyasal katkıyı hem de yapısal katkıyı hesaba katarak ikili sistemlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplayabilmek amacıyla benzer bir metot geliştirmiştir. Bu metotta bir fazın molar serbest enerjisinin denge durumunda bileşimin bir fonksiyonu olacağı kabul edildi. Katı A matrisi içinde B sıvısı veya B sıvısı içinde de A katısı difüze olacağı düşünüldü. Bu dağılımın kimyasal kompozisyonda (dolayısıyla da molar serbest enerjide) ve arayüzey yapısında bir değişim oluşturacağı dikkate alındı ve ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Miedema ve den Broeder [36] ile Nason ve Tiller [37] saf malzemelerin ve ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için benzer bir metot geliştirdiler. Bu metotta ikili alaşım sistemleri için A bileşenin katı, B bileşenin ise sıvı olduğu kabul edildi. İkili faz diyagramlarından da rahatça görülebileceği üzere; ne katı ne de sıvı faz tek bir bileşenin fonksiyonu değildir. Her iki faz da daima iki bileşenin fonksiyonudur. Böylece σ_{ks} değerinin güvenilir bir şekilde elde edilebilmesi için, bileşenlerinin etkisi dikkatlice incelenmelidir.

Grànasy ve Tegze [38], kristal ile temasta olan sıvıdaki entropi kaybını hesaba katan bir bağ modeli geliştirmişlerdir. Hesaplamış oldukları katı-sıvı arayüzey enerjisi verilerini aşırı soğuma ve dihedral açı ölçümü deneyleriyle karşılaştırmışlardır.

Utigard [39], metallerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini erime ısısı ve buharlaşma ısısı gibi termodinamik özelliklerine bağlı olduğunu ileri sürmüştür.

Jiang ve arkadaşları [40], Gibbs-Thomson denklemini baz almış ve Turnbull'un deneysel denklemini geliştirmişlerdir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için kristalin erime entalpisi ve erime entropisine bağlı bir model geliştirmişlerdir.

Jones [41], metallerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerji değerlerini alt soğuma verilerinden bulmuş ve bağ modellerinden hesaplanan verilerle karşılaştırmıştır.

Digilov [42] ise yarı-deneysel bir model geliştirmiş ve metalik elementlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini bularak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Lu ve arkadaşları [43], Turnbull'un yaklaşımını baz almış ve erime entalpisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu kabul ederek birçok metalik elementin katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir.

2.3. Deneysel Çalışmalar

Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için yapılan çalışmaları dört grup altında toplayabiliriz: klasik çekirdeklenme deneyleri, kristal büyütme deneyleri, dihedral açı ölçümü deneyleri ve Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren deneyler. Bu kısımda bu deneysel çalışmalar ayrıntıları ile verilecek ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel olarak belirlenmesinde kullanılan en yaygın ve güvenli metot hakkında geniş bilgiler verilecektir.

2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri

Katılaştırmak üzere soğumaya bırakılan herhangi bir sıvı, erime sıcaklığına düşünce hemen katılaşmaz. Soğuma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta katılaşır. Sıvı içerisinde önce aynı moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu katıya benzer bir yapı oluşur, bu yapıya embriyo (çekirdekçik) denir. Embriyonun etrafında büyüme meydana gelir ve katılaşma başlar. Bu olaya **çekirdeklenme** denir. İki çeşit çekirdeklenme vardır: homojen ve heterojen çekirdeklenme.

2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, içerisinde hiçbir yabancı madde olmayan bir sıvıda oluşan embriyo etrafında çekirdeklenerek katılaştırmanın başlaması olup çok nadiren gerçekleşen bir durumdur. Aşırı soğutulmuş sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkına **sürücü kuvvet** denir ve homojen çekirdeklenme için büyük bir sürücü kuvvete ihtiyaç duyulur [44]. Homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji yani sürücü kuvvet hacimsel serbest enerjideki azalma ve yüzey enerjisindeki artmanın toplamı olarak ifade edilir ve

$$\Delta G = -V_k \Delta G_v + A_{ks} \sigma_{ks} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. Buradaki 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,

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_E} \quad (2.6)$$

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,

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{ks} \quad (2.7)$$

ile verilir. ΔG 'nin r 'ye göre değişimi Şekil 2.1'de verilmiştir [8]. 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, yani homojen çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjidir. Çekirdeklenme kritik yarıçapta başladığı için embriyonun yarıçapı r^* olur. ΔG 'nin eğiminin kritik yarıçaptaki değeri sıfır olduğundan, $d\Delta G/dr = 0$ şartı denklem (2.7)'de uygulandığında kritik yarıçap,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_v} \quad (2.8a)$$

şeklinde elde edilir. Denklem (2.7), denklem (2.8a)'da yerine yazılarak embriyonun yarıçapı,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks} T_E}{L\Delta T} \quad (2.8b)$$

olarak bulunur. Şekil 2.1.'den de 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 (2.8b)'yi, denklem (2.7)'de yerine yazarak şu şekilde bulunur:

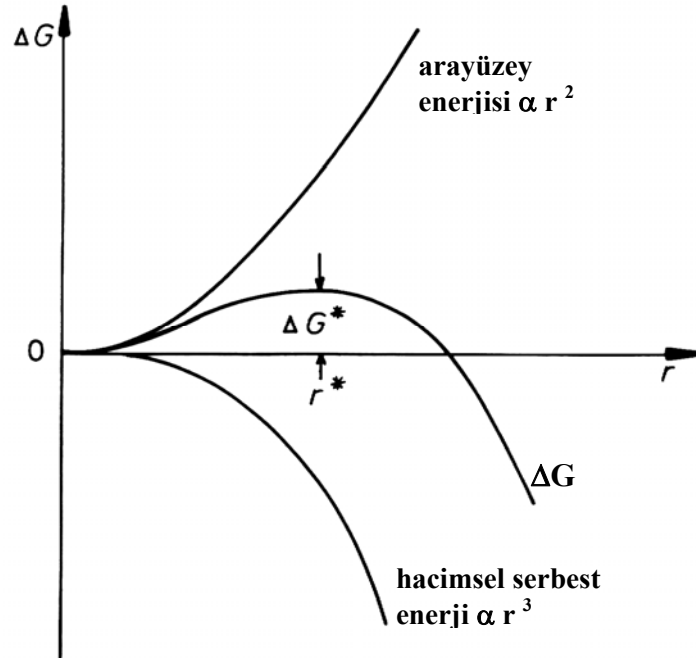
$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16 \pi \sigma_{ks}^3}{3 (\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma_{ks}. \quad (2.9)$$

Denklem (2.9)'dan σ_{ks} 'nin artmasıyla veya ΔT 'nin azalmasıyla kritik yarıçap değerinin artacağı anlaşılmaktadır.

Klasik çekirdeklenme teorisinin temelleri Volmer ve Weber [45] tarafından atılmıştır. Bu çalışmada yoğunlaştırılmış buhar ile oluşturdukları sıvı damlacıklarının çekirdeklenme kinetiğini incelemiştir. Turnbull [46-49] ve Becker ve Döring [50] yaptıkları çalışmalarla çekirdeklenme teorilerine temel oluşturmuşlardır. Daha sonra Turnbull ve Fisher [51], Becker ve Döring yaklaşımını kullanarak bir sıvı içerisinde katının çekirdeklenme hızının belirlenmesi için yeni bir teori geliştirmişlerdir. Bu teori çekirdeklenme kinetiğini tasvir etmek ve arayüzey enerjisini tahmin etmek için kullanılmıştır. Turnbull [46-49,51] homojen çekirdeklenme hızını (I_{hom}) alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçmüştür. Erime sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında, sıvının birim hacimdeki homojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{\text{hom}} = N_v \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT}\right) \quad (2.10)$$

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.



Şekil 2.1. Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin embriyo yarıçapına bağlılığı [8].

Çekirdeklenme sırasında çözünmeyen parçacıkları ortadan kaldırmak için sıvı damlacıkları 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 [47,48,53]. Daha sonraki deneyler ise mikroskop altında katılaşma sıcaklığını gözlemleyerek gerçekleştirilmiştir [54,55]. Homojen çekirdeklenme deneyleri ile elde edilen bazı saf metal, organik veya inorganik alaşımlar için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri bölüm sonundaki Tablo 2.1.a ve Tablo 2.1.b'de verilmiştir.

Homojen çekirdeklenme teorisinin eksiklikleri şunlardır:

- Katı-sıvı arayüzey enerjisi erime sıcaklığının altında ($0.81 T_E$) ölçülmektedir.
- Yüzey entropisinin bilinmesi gerektiği halde bu teoride arayüzey enerjisi tayin edilirken yüzey entropisi genellikle bilinmemektedir.

- c) Katı-sıvı arayüzey enerjisi çekirdek içerisindeki bütün yönelimlerin ortalaması alınarak hesaplanmaktadır.
- d) Homojen çekirdeklenme şartlarını sağlamak oldukça zordur, hatta mümkün değildir.
- e) Sıvı damlacığının boyutları azaltıldığında yüksek miktarda alt soğuma gerekmektedir.

Sonuç olarak, bu şartlar altında 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 arayüzeyinin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir [56].

2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme

Sıvı içerisinde bulunan yabancı atomların üzerinde, şapka şeklinde çekirdekçiklerin oluşmasıyla heterojen çekirdeklenme başlar. Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye göre çok daha sık rastlanılan ve çekirdeklenme hızının büyük olduğu bir çekirdeklenme türüdür. Şematik olarak Şekil 2.2'de görülen heterojen çekirdeklenmede, bir alt cisim üzerinde oluşan çekirdeğin küresel bir yapıda olduğu kabul edilir.

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

$$\sigma_{sa} = \sigma_{ka} + \sigma_{ks} \cos\theta \quad (2.11)$$

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

Heterojen çekirdeklenme teorisi için serbest enerji ifadesi,

$$\Delta G_{het} = \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{ks} \right) \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2.12)$$

olarak ifade edilir. Kritik yarıçapta $d\Delta G/dr = 0$ şartı denklem (2.12)'ye uygulanarak kritik yarıçap,

$$r_{\text{het}}^* = \frac{2\sigma_{\text{ks}}}{\Delta G_{\text{v}}} \quad (2.13)$$

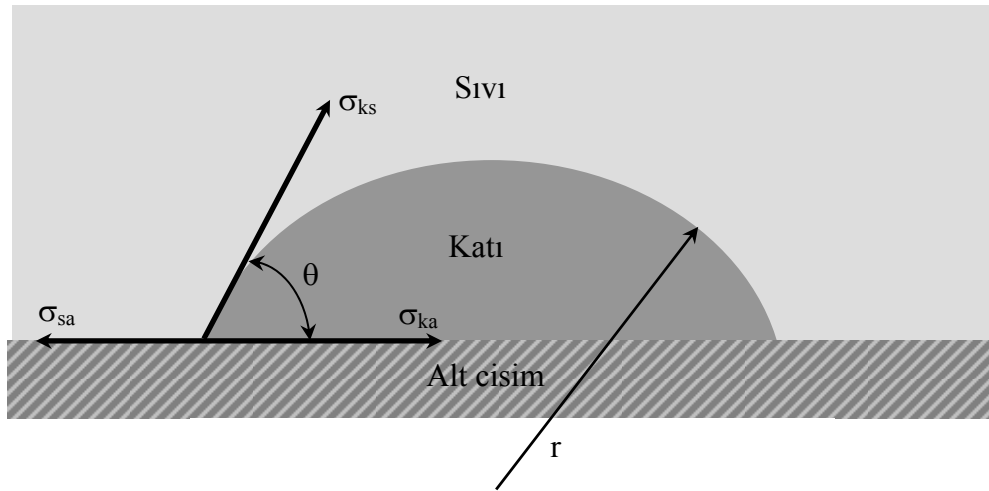
olarak bulunur ve Denklem (2.12)'de yerine yazılırsa,

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3\Delta G_{\text{v}}^2} f(\theta) \quad (2.14)$$

elde edilir. Burada $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ olup, temas açısı faktörü olarak adlandırılır. Denklem (2.9) ve (2.14) birbirine eşitlenirse,

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta) \quad (2.15)$$

elde edilir [8].



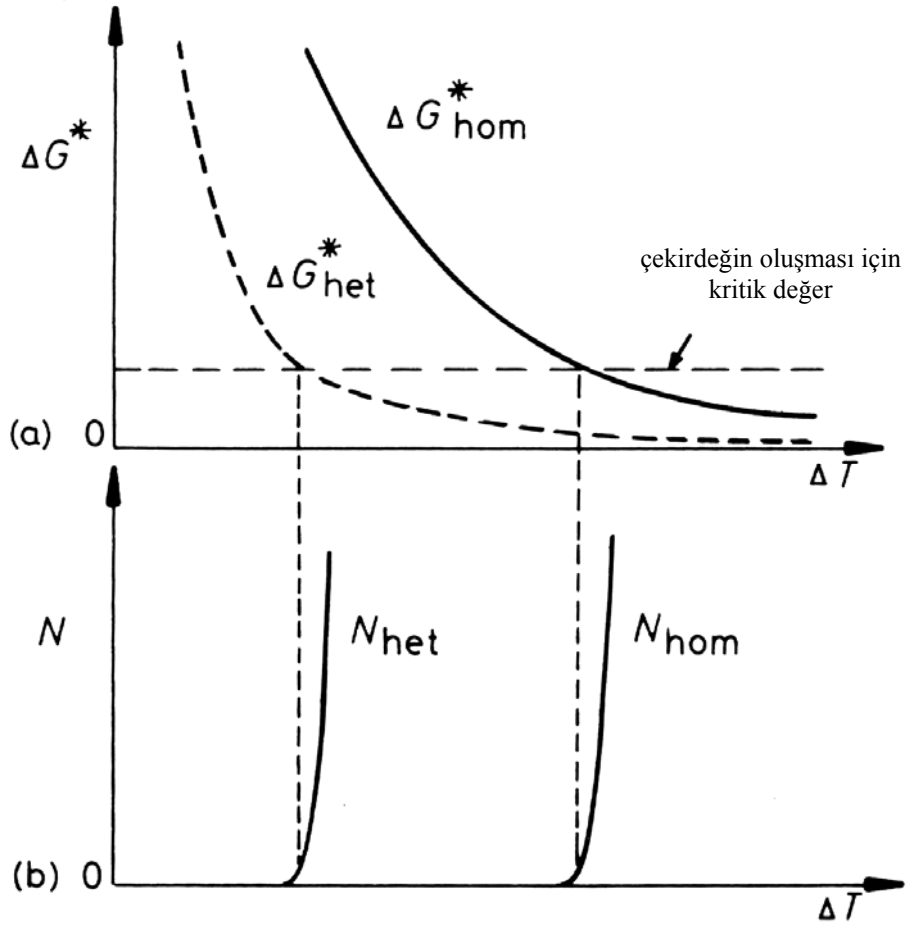
Şekil 2.2. Heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi [8].

Buradan da anlaşılacağı gibi heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerji engelini 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 $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$ olur ki; bu durumda çekirdeklenme yok demektir. $\theta = 180^\circ$ olduğunda $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$

olur, bu durumda ise çekirdeklenme homojendir ve çekirdekçiğin alt cisimle hiçbir teması yoktur. Turnbull ve Fisher [51] heterojen çekirdeklenme hızını,

$$I_{\text{het}} = N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT} f(\theta)\right) \quad (2.16)$$

olarak elde etmişlerdir. Burada N_s alt cisimle temas halinde bulunan birim yüzeydeki atom sayısı, ΔG_D katı-sıvı arayüzeyini geçmek için gerekli olan difüzyon enerjisi ve ΔG_v ise birim hacimdeki enerji değişimidir. Şekil 2.3'de aktivasyon enerjisinin ve çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişimi görülmektedir.



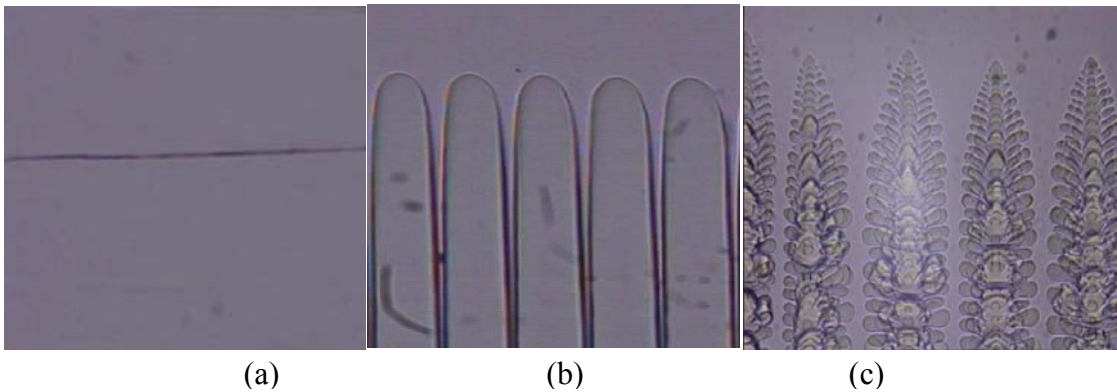
Şekil 2.3. Aktivasyon enerjisinin ve çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişimi [8].

Homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri ile katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde birçok zorluklar vardır. Son yıllarda Maraşlı ve Hunt [58] homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test etmek için Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Maraşlı ve Hunt [59] ölçmüş oldukları arayüzey enerjilerini kullanarak ilk defa homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test ettiler. Klasik çekirdeklenme teorilerinin deneysel sonuçlarla uyum göstermediğini ortaya koydular. Sonuç olarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri kullanılarak elde edilen arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilir olmadığı anlaşıldı.

2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri

Kristal büyümesi esnasında arayüzeyde Şekil 2.4'de görüldüğü gibi düzlemsel, hücrel 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 hücrel veya dendritik yapılar gözlenebilir.

Mullins ve Sekerka [60] morfolojik kararlılık teorisini kullanarak bazı maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini elde ettiler. Morfolojik kararlılık teorisi Hardy ve Coriel [61,62] ile Hardy ve arkadaşları [63] tarafından buz-su sistemine uygulandı ve elde edilen sonuçlar ve diğer metotlarla elde edilen sonuçların neredeyse yarısına eşit çıktığı tespit edildi. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde bu metodun kullanılmasının güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 2.4. Kristal büyümesi katı-sıvı arayüzey morfolojileri: (a) Düzlemsel, (b) Hücrel, (c) Dendritik.

Kotler ve Tarshis [64] dendritik olarak büyütülen malzemelerde dendrit uçlarının parabolik olduğunu kabul edip buz-su sistemi için katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Aynı metotla Kotler ve Tarshis [65] ve benzer bir metotla da Trivedi [66] beyaz fosfor için katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmüşlerdir.

Jordan ve Hunt [67] Pb-Sn sisteminde ötektik olarak büyütülen sistemler için lameller arası mesafeyi ve ötektik alt soğumayı ölçtüler. Jackson ve Hunt [68] ötektik teorisini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin ettiler. Jordan ve Hunt'ın elde ettikleri katı-sıvı arayüzey 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 arayüzey enerjisinin tayininde başarılı olamadılar.

Yakın zamanda Maraşlı ve Hunt [58] Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Ölçülen bu arayüzey enerji değerlerini kullanarak Kim ve arkadaşları [69] ötektik büyütme teorisinin deneyle uyumlu olduğunu ortaya koydular.

Sonuç olarak; katılaştırma teorilerinden elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilirliği elde edilen sonuçların diğer deneysel sonuçlarla tutarlılığına bağlıdır. Bu nedenle bundan sonraki kesimde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılan diğer deneysel teknikler üzerinde de durulacaktır.

2.3.3. Dihedral Açılı Ölçümü Deneyleri

Bu metotta denge halindeki üç fazın veya iki fazın geometrik şekilleri yardımıyla dihedral açı ölçülerek katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenmektedir.

2.3.3.1. Üç Fazın Denge Durumu

Şekil 2.5.a veya 2.5.b'deki gibi dengedeki üç fazın kesişiminden oluşan bir yapıyı düşünelim. Şekil 2.5.a'da denge durumu için arayüzey enerjisinin izotropik olduğunu kabul ederek,

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\sigma_{13}}{\sin \theta_2} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \theta_1} \quad (2.17)$$

yazılabilir. Fakat arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu düşünülürse üçlü fazın denge şartı Herring'in tork terimi [70] dikkate alınarak yeniden düzenlenmelidir.

Şekil 2.6.a'da gösterildiği gibi, katı-sıvı arayüzeyi ve tane arayüzeyinin kesişiminden oluşan bir sistem için denge durumunda,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cos\left(\frac{\theta_{ks}}{2}\right) \quad (2.18a)$$

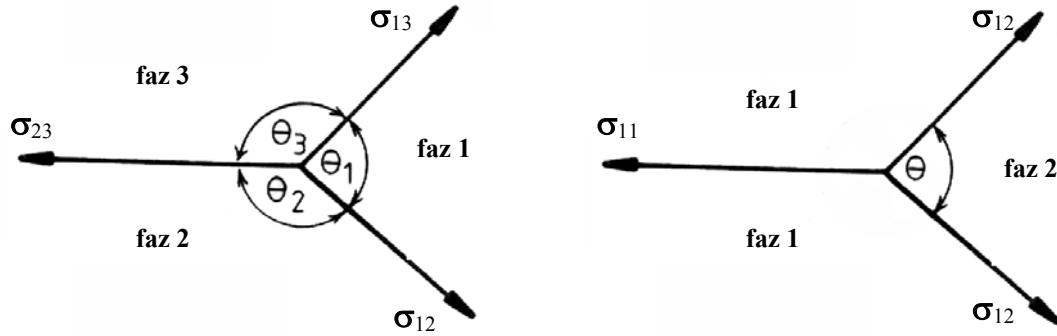
olur. Benzer şekilde Şekil 2.6.b'de görülen katı-buhar sistemi için,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{kb} \cos\left(\frac{\theta_{kb}}{2}\right) \quad (2.18b)$$

yazılabilir. Şekil 2.6.c'de görülen katı-sıvı-buhar sisteminin denge durumu ise,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \cos\phi \quad (2.18c)$$

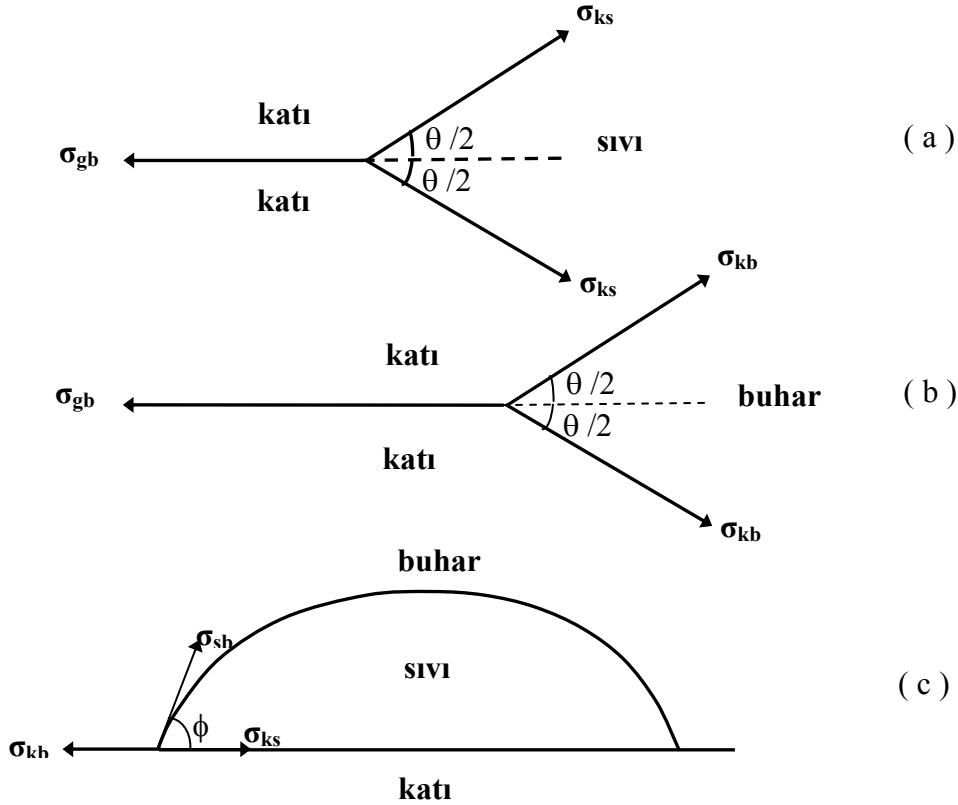
şeklinde yazılabilir. Burada σ_{gb} , σ_{ks} , σ_{kb} ve σ_{sb} ifadeleri sırasıyla tane arayüzey, katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar arayüzey enerjileridir.



(a) Şekil 2.5. Dengedeki üç fazın kesişiminin şematik gösterimi [8].

Geniş açılı tane arayüzeyleri düşünülerek θ_{ks} , θ_{kb} ve ϕ açıları ve σ_{gb} , σ_{kb} ve σ_{sb} arayüzey enerjileri ölçülerek σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.18)'den hesaplanabilir. Ketcham ve Hobbs [71] buz-su sistemi için σ_{ks} değerini 33 ± 3 mJ/m² olarak elde etmişlerdir. Bu değer daha önce doğrudan metotlarla elde edilen değerlerden

daha düşüktür. Suzuki ve Kuroiwa [72], 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 [73] 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 arayüzeyi ve katı yüzey tamamen saftır, fakat θ_{ks} açısının ölçümünde sıvı faz tane arayüzeyini safsızlaştırır ve σ_{gb} elde edilemez. Bu metotta açı ölçümünden gelebilecek hatanın yüksek olması nedeniyle ve aynı zamanda arayüzey enerjisinin de bilinmesi gerektiğinden, bu metot ile açı ölçümü pek fazla yapılamamıştır.

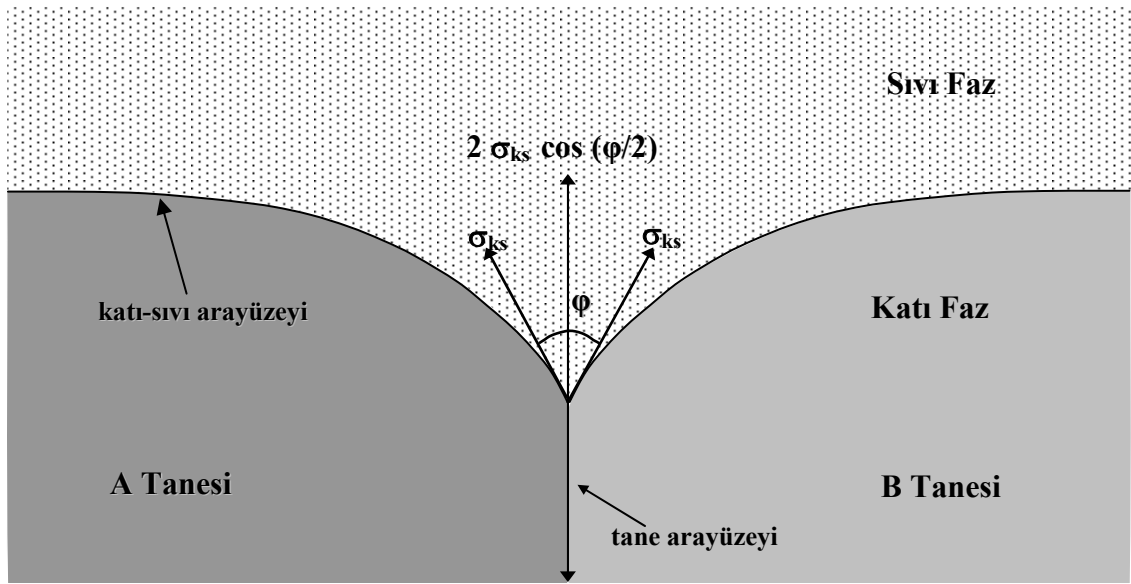


Şekil 2.6. Farklı sistemlerin üçlü dengesinin şematik gösterimi.

2.3.3.2. İki Fazın Denge Durumu

İki fazın denge durumu göz önüne alınarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi taneler arasında oluşan dihedral açının (ϕ) ölçülmesine ve tane arayüzey enerjisinin bilinmesine dayanmaktadır.

Glicksman ve Vold [74,75] saf bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisini bu metotla elde etmişlerdir. Bu çalışmalarda katı-sıvı arayüzeyi, metalin ince filminin elektron mikroskobu altında doğrudan gözlenmesiyle elde edildi. Numune, karbon tabakalar arasında 200 Å kalınlığında ince bizmut tabakasından oluşmaktadır. Numune elektron mikroskobunun ısıtıcı sistemine yerleştirildi ve numune üzerine radyal sıcaklık gradyenti uygulandı. Tork terimi ihmal edilerek ($\theta = 0$) bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisi 61.3 mJ/m^2 olarak belirlendi.



Şekil 2.7. Katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişiminde oluşan oluk şekli.

Bu metodun uygulanabilmesi oldukça zordur. Çünkü pek çok malzeme yüksek sıcaklıklarda, özellikle elektron mikroskobu içerisindeki yüksek vakum ortamında hızlı bir şekilde buharlaşmakta ve arayüzeyin denge durumunda olduğu söylenememektedir. Bu metot henüz başka malzemelere ve alaşımlara uygulanamamıştır.

2.3.4. Gibbs-Thomson Denklemine Doğrudan Uygulamasını İçeren Deneyler

Gibbs-Thomson denklemine doğrudan uygulamasıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlendiği metotlar çok kullanılan ve güvenilen deneysel metotlardır.

Gibbs-Thomson denklemi, eğrili bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını birlikte göz önünde bulundurarak elde edilir. Bileşim, basınç ve sıcaklık gradyenti gibi değişkenler sabit kalmak şartıyla denge sıcaklığının (T_E) altındaki

herhangi bir T_r sıcaklığında r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip olan bir katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi,

$$\Delta T_r = T_E - T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir [3]. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1 , r_2 , ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiğinde, o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilebilir.

Tek fazlı yani saf bir maddenin erime sıcaklığında kendi sıvısı ile dengede tutulması oldukça zordur. Çünkü dengedeki bir arayüzeyde, sıcaklıktaki küçük bir değişim ya tamamen katılaşmaya ya da tamamen erimeye sebep olabilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere Gibbs-Thomson denklemini elde etmekteki zorluklardan birincisi katı-sıvı arayüzeyini dengede tutma zorluğudur.

Küçük r değerlerinde, sistemi içerisinde bulunduran kabın duvarlarından ileri gelen yüzey kuvvetleri katı-sıvı arayüzey enerjilerini etkiler. r_1 ve r_2 değerlerinin büyük olduğu durumlarda ($\geq 1 \mu\text{m}$) ise yüzey kuvvetleri genellikle önemsizdir. r_1 ve r_2 değerlerinin büyük olması demek katı faz üzerindeki sıcaklık gradyentinin küçük olması demektir. Küçük sıcaklık gradyentinde sistemi dengede tutmak oldukça zordur.

Son zamanlarda bu güçlüklerin üstesinden gelerek, katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminde doğrudan tayin etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu deneysel teknikler gelecek kesimlerde incelenecektir.

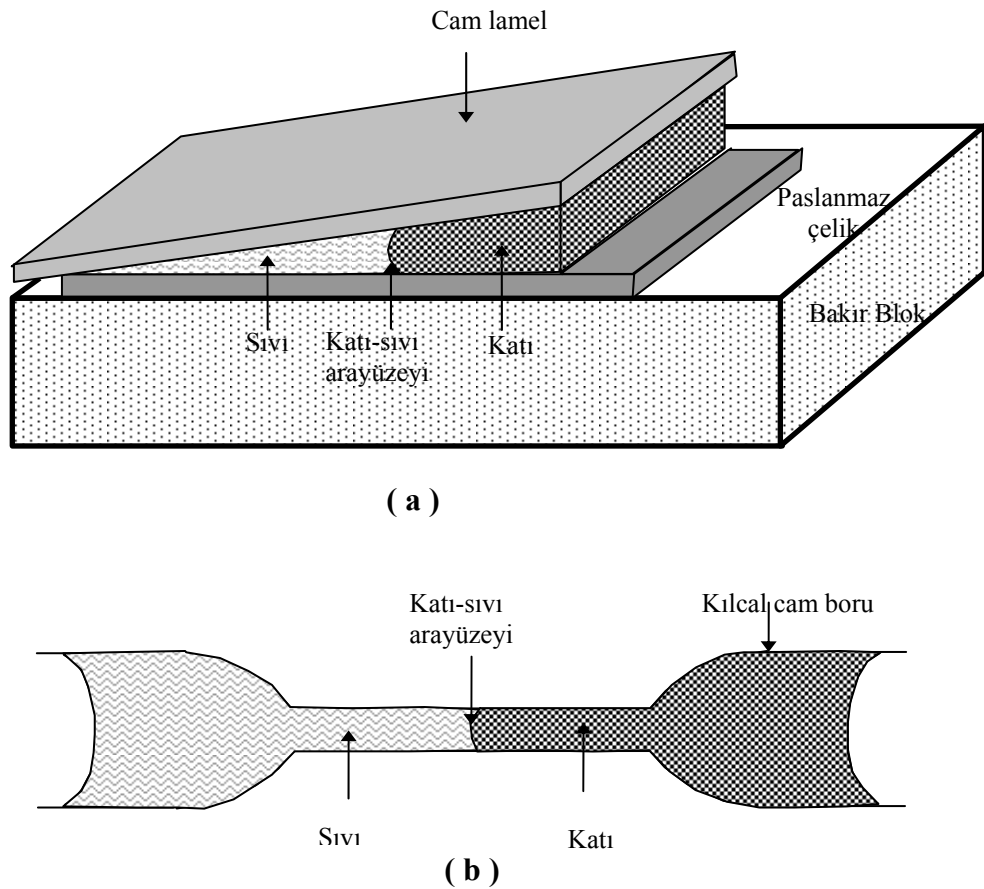
2.3.4.1. Skapski Metodu

Skapski ve arkadaşları [76-78], kılcallık etkisini gözlemek ve dolayısıyla da σ_{ks} , ΔT , r_1 ve r_2 değerlerini ölçmek için, kama şeklini andıran bir deney düzeneği kurdu. Şekil 2.8'de gösterilen bu düzenek ile sistemin sabit bir sıcaklıkta kalması sağlandı. Sıcaklık düştüğünde, katı, dengeyi sağlayabilmek için artan katı-sıvı arayüzey eğriliği kadar büyüdü. Benzer şekilde, sıcaklık arttığında da erime oldu. Böylece, Skapski metodunda sıcaklık daima sabit kaldı ve sistemdeki sıcaklık gradyenti sıfır oldu. Skapski metoduyla

saydam organik maddelerden myristik asit, stearik asit, laurik asit, buz-su ve benzen maddelerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri başarılı bir şekilde ölçüldü.

Numune içerisinde hava kabarcıklarının veya safsızlıkların bulunması katı-sıvı sisteminin basıncının düşmesine sebep olur. Dolayısıyla sistemin erime sıcaklığı değişir. Skapski ve arkadaşları [77] 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 kullandılar (Şekil 2.8b).

Skapski metoduyla saf saydam maddelerin katı-sıvı arayüzey enerji değerleri güvenilir bir şekilde elde edilebilmesine rağmen saf olmayan maddeler ve alaşım sistemleri için bu metot uygun değildir. Eğer madde yeterince saf değilse madde içerisindeki safsızlıklar kama şeklinin çok ince olan kısmına veya silindirin çok ince kısmına dolar. Bu ise erime noktasının düşmesine neden olur. Böylece ΔT_r ve dolayısıyla da σ_{ks} değerleri hatalı ölçülmüş olur.



Şekil 2.8. Skapski tarafından kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi [77].

2.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu

Küçük kristallerin erime sıcaklıkları ölçülerek de katı sıvı arayüzey enerjisi ölçülebilmektedir. Yalıtılmış küçük bir katı ısıtıldığında, katı-buhar arayüzeyinde zar şeklinde ince bir sıvı tabakası oluşur. Başlangıçta sıvı zar ana fazın özelliklerine sahip olamayacak kadar incedir fakat sıvı kalınlığı kritik değere ulaştığı zaman ana fazın özelliklerine sahip olur ve halâ büyük miktarı oluşturan katı tarafından denge sağlanır. Sıvısıyla dengede bulunan küçük bir kristal için Gibbs-Thomson denklemi,

$$T_E - T_r = \frac{2T_E}{L} \left[\frac{\sigma_{ks}}{\rho_k (R-t)} + \frac{\sigma_{sb}}{R} \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_s} \right) \right] \quad (2.20)$$

olarak ifade edilir [67]. Burada R katı kristalin başlangıç yarıçapı, t kritik sıvı kalınlığı, ρ_k ve ρ_s ise sırasıyla katı ve sıvı yoğunluklarıdır.

Bu metotla Wronski [79] kalay için, Sambles [80] altın için, Coombes [81] bizmut ve kurşun için, Kanig [82] 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. Erimenin başlangıcı elektron kırınımıyla veya buharlaşma hızındaki değişiklik ile kontrol edilmiştir. Sonuç olarak bizmut haricindeki diğer metaller için (2.20) denkleminin literatürle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

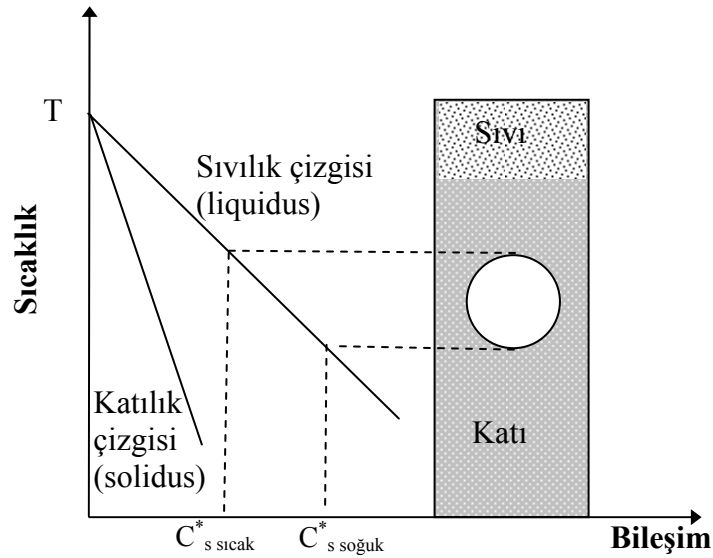
Bu metoda benzer diğer bir metot da Kubelka ve Prokscha [83] tarafından ileri sürüldü. Kubelka ve Prokscha silika jel gibi gözeneklerde kalmış buz, katı benzen ve etilen dibromit'in erime sıcaklıklarındaki değişimi ölçtüler. Benzer deneyler Puri ve arkadaşları [84,85] tarafından yapılmıştır. Jones [86] bu verileri kullanarak benzen için σ_{ks} 'yi tekrar hesaplayarak sonuçları analiz etti. Bu metodun aşağıdaki nedenlerden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için pek güvenilir olmadığına karar verildi:

- 1) Herhangi bir malzemenin bir deneyde elde edilen σ_{ks} değeri başka bir deneyde elde edilen değerlerle uyum göstermemektedir.
- 2) Bir ucu kapalı olan ince kılcal borudaki buhar basıncının ihmal edilemeyecek kadar büyük olması R ölçümünde hataya sebep olmaktadır.

3) Yüzey kuvvetlerinin madde üzerine etki etme ihtimali çok büyüktür.

2.3.4.3. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu

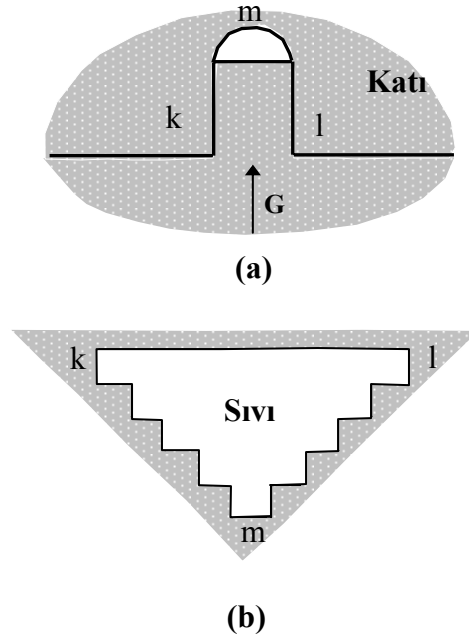
Erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta, saf olmayan bir katının içerisinde çok sayıda sıvı damlacıkları bulunmaktadır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi katı içerisine hapsolan sıvı damlacıklarının büyüklüğü yaklaşık 1-100 μm arasındadır.



Şekil 2.9. Sıcaklık gradyenti bölgesel erimesinin şematik gösterimi [87].

Bu damlacıklar uygulanan sıcaklık gradyentinden dolayı sıcak bölgeye doğru hareket ederler (Şekil 2.10). Sıvı damlacıklarının hareketi sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam eder. Bazen sıcaklık gradyentine dik doğrultudaki tane sınırı ile sıvı damlacığı arasındaki etkileşme nedeniyle Şekil 2.10'da görüldüğü gibi bazı sıvı damlacıkları hareketsiz kalırlar. Denge durumunda damlacıklar tamamen düzenli olmalıdır. Bu durumda sıvı damlacığının şekli Gibbs-Thomson denklemiyle ifade edilir ve katı-sıvı arayüzey enerjisi Gibbs-Thomson denkleminde elde edilebilir.

Daha önce bu metod kullanılarak hiçbir sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi hesaplanmamıştır. Bu metodun kullanılmamasının sebebi; geometrik simetrisinin olmayışı ve damla şekillerinin matematiksel olarak ifade edilememesidir. Aynı zamanda denge durumunun sağlanıp sağlanmadığı hususunda şüpheler vardır.



Şekil 2.10. Sabit sıcaklık gradyentinde katı içinde hareketsiz kalan sıvı damlacıklarının şematik gösterimi.

2.3.4.4. Tane Arayüzey Oluğu Metodu

Bu metotta katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde dengede tutulur ve denge durumunda oluşan tane arayüzey oluk şekillerinden katı-sıvı, katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tayin edilir. Tane arayüzey oluk metodu saydam ve saydam olmayan maddelerin arayüzey enerjilerinin ölçümünde başarı ile uygulanabilmektedir. Bu metodun en cazip yönü makroskobik sistemlerin arayüzey enerjilerini elde etmek için doğrudan uygulanabilir olmasıdır. Bu metot yukarıda da bahsettiğimiz gibi deneysel olarak katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede kullanılan en güvenilir metottur.

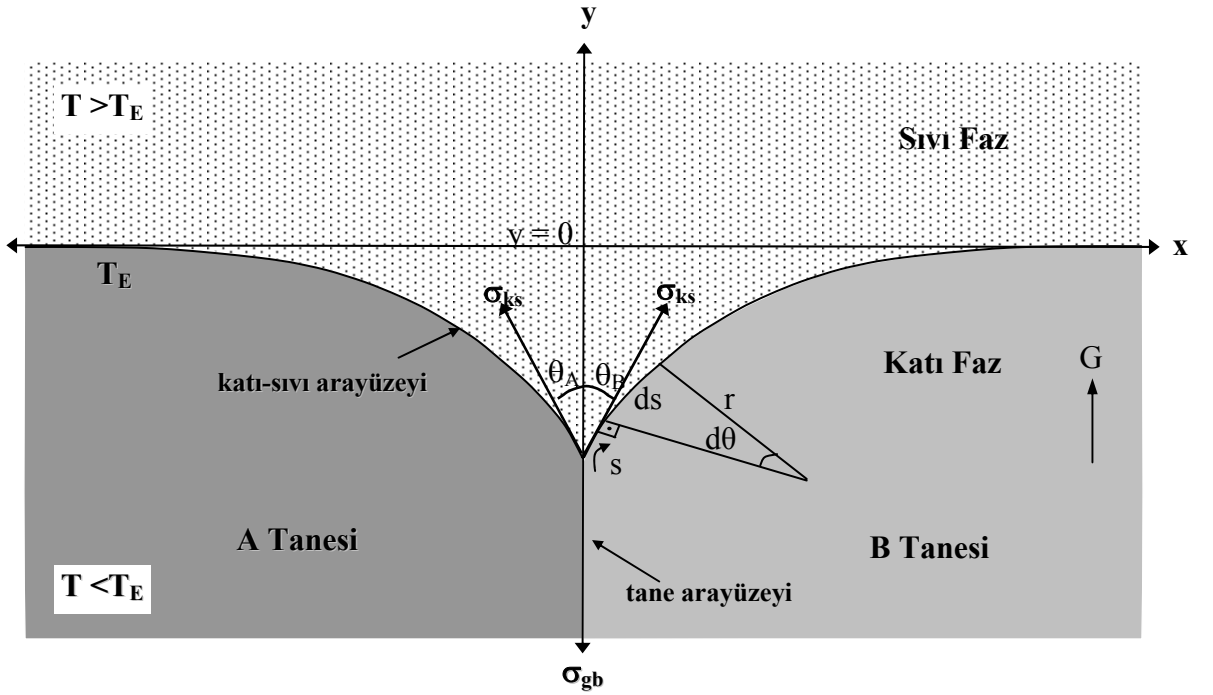
Şekil 2.11'de sabit bir sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi verilmiştir. Arayüzey üzerinde, oluk şeklinden çok uzak noktalarda oluk eğriliği sıfır olur ve arayüzey düzlemsel hale gelir. Gibbs-Thomson denklemine göre oluşun tabanına doğru arayüzey eğriliğinin artması (eğrilik yarıçapı r 'nin azalması), arayüzeyin sıcaklığındaki azalmayla dengelenir. Oluk bölgesinde arayüzey üzerindeki her bir noktanın bölgesel eğriliği $1/r = 1/r_1 + 1/r_2$ ile verilir. Burada r_1 ve r_2 oluşun eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyinin düzlemsel tane arayüzey ile

kesiştği durumda $r_2 = \infty$ 'dur, yani $1/r_2 = 0$ olur. Eğrilik yarıçapı $r_1 = r$ alındığında Gibbs-Thomson denklemi,

$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^* r} \quad (2.21)$$

olur. Burada ΔS^* birim hacim başına erime entropisi, ΔT_r ise eğrilik altoğumasıdır.

Sabit bir sıcaklık gradyentinde, katı-sıvı arayüzeyinde dengede oluşan tane arayüzey oluk şeklini Bolling ve Tiller [88] $K_K = K_S$ için, Nash ve Glicksman [89] ise $K_K \neq K_S$ için iki boyutta teorik olarak hesapladılar. Burada K_K katı fazın, K_S ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır.



Şekil 2.11. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.

2.3.4.4.a. Bolling ve Tiller Metodu

Bolling ve Tiller [88], hem katı-sıvı arayüzey enerjisinin izotropik olduğunu kabul edip, hem de katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumları göz önüne alarak, tane arayüzey oluk şekillerini teorik olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada, oluk bölgesinde, sıcaklık dağılımının arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak y 'nin

lineer bir fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda, y -ekseni boyunca sıcaklık gradyenti lineer olur ve $\Delta T = Gy$ şeklinde yazılır. Bu nedenle ΔT_r denklem (2.21)'in integre edilmesi ile şu şekilde elde edilir:

$$\Delta T_r = Gy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} y'' \left[1 + (y')^2 \right]^{-3/2} \quad (2.22.a)$$

Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ yazılırsa, denklem (2.7a),

$$y = K^2 y'' \left[1 + (y')^2 \right]^{-3/2} \quad (2.22.b)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem integre edilince,

$$\frac{y^2}{2} = -K^2 \left[1 + (y')^2 \right]^{-1/2} + K^2 B \quad (2.23)$$

elde edilir. Bu ifadede B integrasyon sabitidir. Bolling ve Tiller bu denklemi $B > 1$, $B = 1$ ve $B < 1$ durumları için ayrı ayrı çözümler yaparak her bir durum için arayüzey oluk şekillerini elde etmişlerdir. Arayüzey enerjisinin izotropik olduğu durumda $y = 0$ ise $y' = 0$ olur ki, denklem 2.23'den $B = 1$ elde edilir. Böylece oluğun şekli ($x = 0$ 'da $y' = \infty$),

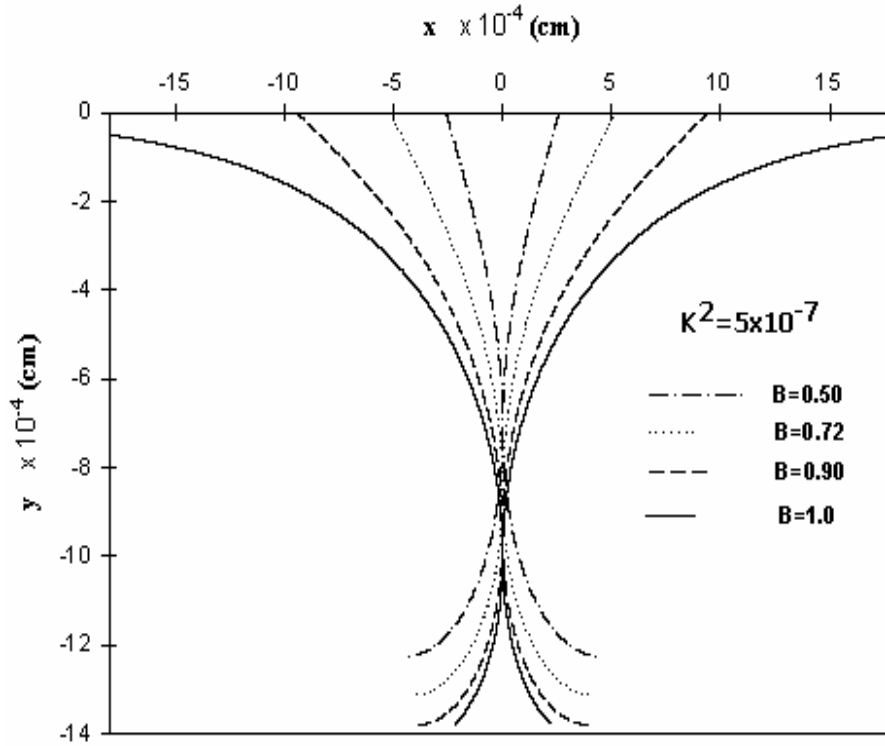
$$x = f(y) = K \ln \left[\frac{2K + (4K^2 - y^2)^{-1/2}}{y} \right] - (4K^2 - y^2)^{-1/2} + K \left[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1) \right] \quad (2.24)$$

formülü ile ifade edilir ve buradan elde edilen oluk şekilleri K^2 'nin farklı değerleri için Şekil 2.12'de gösterilmiştir.

Schaefer ve arkadaşları [90] dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için denklem 2.8.a'yı $K_K = K_S$ durumu için incelemişler ve boyutsuz koordinatlarda bu denklemin integre edilmesini yaparak,

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\eta}{1 - (1 - \eta^2)^{1/2}} \right] - (1 - \eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \left(\tan \frac{\xi}{2} \right) + \cos \xi \quad (2.25)$$

eşitliğini elde etmişlerdir.



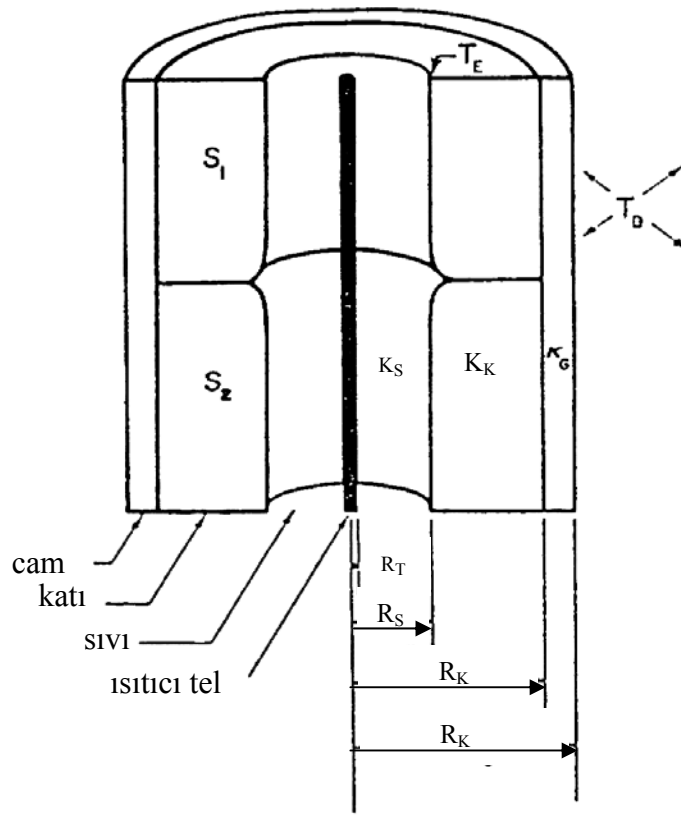
Şekil 2.12. Bolling-Tiller metoduyla izotropik σ_{ks} için elde edilen arayüzey şekilleri [88].

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 açısı, h_0 oluk derinliğidir. $h_0 = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\Psi = 0$ durumu için $\xi = \pi/4$ olacağından oluk derinliği,

$$h_0 = \left(\frac{2 \sigma_{ks}}{G \Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

elde edilir. ΔS^* bağımsız olarak bilinir veya bulunursa ve G ile h_0 da ölçülürse, katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.26)'dan hesaplanabilir. Bu metodun güvenilirliği G ve h_0 değerlerinin ne kadar hassas ölçüldüğüne ve denge durumunun sağlanıp sağlanmadığına bağlıdır. Sıcaklık gradyenti arttıkça, oluk derinliği azalır. Düşük sıcaklık gradyentinde arayüzeyi elde edip kontrol etmek zorlaşmaktadır. Yüksek sıcaklık gradyentinde ise oluk ebatları küçüleceğinden oluk derinliğinin ölçümü güvenilir olmayacaktır.

Schaefer ve arkadaşları [90], Bolling ve Tiller tarafından ortaya atılan teorik yaklaşımı kullanarak, saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için Şekil 2.13'deki gibi bir deneysel teknik geliştirdiler. 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 soğutulurak sabit bir sıcaklık gradyenti elde edilmiş ve uzun süre dengede tutularak tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenmiştir.



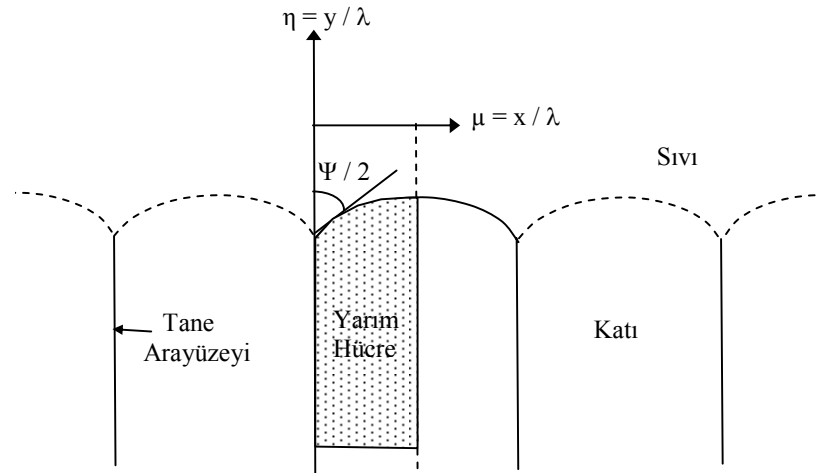
Şekil 2.13. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [90].

Gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden, oluk derinliği ve sıcaklık gradyenti ölçülerek saf succinonitrile'nin katı-sıvı arayüzey enerjisi $8.94 \pm 0.48 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde edilmiştir. Bu değer Jones ve Chadwick'in [91] aynı metotla succinonitrile için elde ettiği $28 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ değerinden oldukça farklıdır. Bu farkın her iki çalışmada kullanılan ΔS^* entropi değerinden kaynaklandığı görülmüştür, aslında sonuçlar birbiriyle uyumludur.

2.3.4.4.b. Nash ve Glicksman Metodu

Çoğu malzemelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları birbirine eşit değildir, dolayısıyla da arayüzeydeki sıcaklık dağılımı düzgün değildir. Bolling ve Tiller metodunda, katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu kabul edilerek arayüzey enerjisi bulunduğundan dolayı bu metotla elde edilen arayüzey enerjisi değerlerine şüphe ile bakılmaktadır.

Nash ve Glicksman [89], katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olmadığı durumlar için de katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirleyebilmek amacıyla yeni bir metot geliştirmişlerdir. Geometrik detayları Şekil 2.14'de görülen bu metotta taneler eğriliğin olmadığı noktalardan yani hücrenin orta noktasından tane arayüzeyine paralel çizgilerle ikiye bölündü.



Şekil 2.14. Nash ve Glicksman metodu için periyodik tane arayüzey oluk şekilleri [89].

Şekil 2.14'de, λ tek bir tanenin genişliğinin yarısı olup, boyutsuz koordinatlarda $\eta = y / \lambda$ ve $\mu = x / \lambda$ olarak tanımlanmıştır. Arayüzey şekli, $R = K_s / K_k$ 'nin, Ψ 'nin ve θ 'nin fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Burada R sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı, Ψ dihedral açı ve θ ise,

$$\theta^2 = \frac{\sigma_{ks}}{\lambda^2 \Delta S^* G_K} \quad (2.27)$$

olarak tanımlanan kompleks boyutsuz bir parametredir. G_K katı fazın sıcaklık gradyentidir. Buradaki θ parametresi entropi değişimine, katı-sıvı arayüzey enerjisine, uygulanan sıcaklık gradyentine ve tane boyutuna bağlıdır. Arayüzeyin şekli, Ψ ve boyutsuz δ mesafesi ile belirlenir ve δ ;

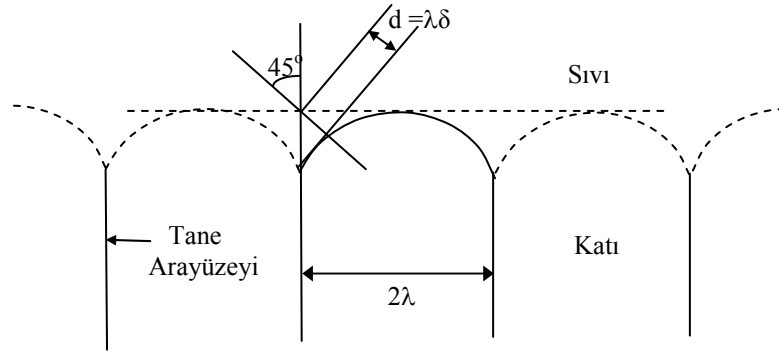
$$\delta = \frac{d}{\lambda} \quad (2.28)$$

ifadesiyle verilir. Burada d , Şekil 2.15.a ve Şekil 2.15.b'de gösterildiği gibi, açıortay boyunca orijinden arayüze kadar olan çizgisel mesafedir.

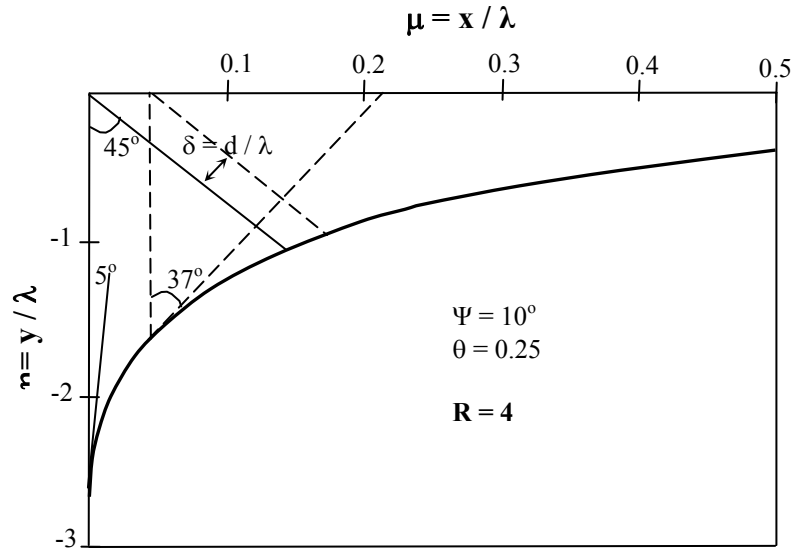
Nash ve Glicksman metodu kullanılarak benzer oluk şekilleri elde edilebilir ve katı-sıvı arayüzey enerjisi nümerik olarak hesaplanabilir. Bunun için aynı R ve $\mu = x/\lambda$ değerleri için nümerik olarak elde edilmiş özdeş tane arayüzey oluk profili elde edilmelidir. δ 'ya karşılık gelen θ değerleri teorik çizimden belirlenmelidir (Şekil 2.16). Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.27)'den elde edilir.

Bolling ve Tiller metodunda ortaya çıkan temel deneysel zorluklar Nash ve Glicksman tarafından teorik olarak çözülmüştür. Bu metot, kurşun için Nash ve Glicksman [89], buz-su için Hardy [92] ve değişik saydam organik maddeler için Jones [70] tarafından kullanılmıştır.

Nash ve Glicksman [89] kurşun sisteminde Morris [93] tarafından elde edilen tane arayüzey oluk şekline kendi metotlarını uyguladılar. Morris çalışmasında, kurşun sisteminde tane arayüzey oluk şekillerini elde edebilmek için numuneyi sabit bir sıcaklık gradyentinde (12 °C/cm) bir saat tuttuktan sonra sistemi aniden katılaştırmış ve metalografik işlemlerle tane arayüzey oluk şekillerini gözleyerek katı-sıvı arayüzey enerjisini 76 mJ/m² olarak elde etmiştir. Bu sonuç kurşun için Stowell [55] tarafından homojen çekirdeklenme teorisi ile elde edilen 74±3 mJ/m² sonucu ile uyumludur.



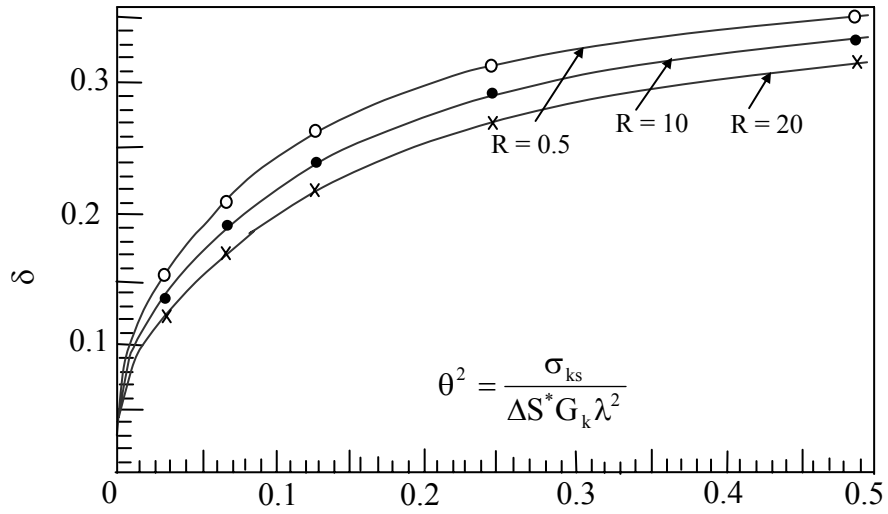
Şekil 2.15.a. λ ve d parametrelerinin elde edildiği tane arayüzey oluk şekli [89].



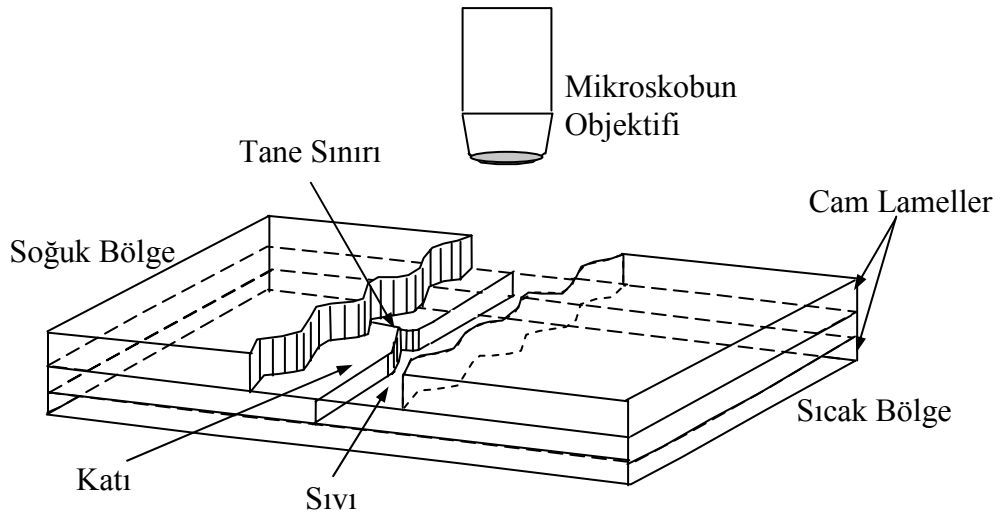
Şekil 2.15.b. Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi [89].

Jones [94] ise saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Şekil 2.17'de görülen deneysel sistemi kurmuştur.

Hardy [92] bu metodu buz-su sistemine uygulamış ve buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisini, $29.1 \pm 8 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [70] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodu kullanılarak aynı R değeri için elde edilen $44.0 \pm 10 \text{ mJ/m}^2$ değerinden çok farklıdır. Her iki ölçüm arasındaki fark G_K ve δ değerlerinin ölçümünde yapılan hatalarla izah edilebilir.



Şekil 2.16. R'nin üç farklı değeri için δ 'nın θ ile değişimi [89].



Şekil 2.17. Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [94].

Nash ve Glicksman metodu katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları eşit olmayan sistemlere uygulanabilir. Fakat denge durumunda gözlenmiş tane arayüzey oluk şekillerine uygulanması oldukça karmaşık ve zordur. Nash ve Glicksman, katı-sıvı arayüzey enerjisi değerini güvenilir bir şekilde elde edebilmek için θ^2 'nin belirlenmesinde δ değerinin 0.25'den küçük, fakat 0.05'den büyük olması gerektiğini söylemişlerdir. Aksi takdirde bu yöntemle katı-sıvı arayüzey enerjisi güvenilir sonuçlar vermemektedir.

Singh ve Glicksman [21], Schaefer ve arkadaşlarının [90] geliştirmiş oldukları deneysel metodu kullanarak anizotropik yapıya sahip pivalik asidin simetrik tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiş ve katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçların diğer organik malzemeler için elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

2.3.4.4.c. Gündüz ve Hunt Tekniği

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 [90] tarafından geliştirilen deneysel tekniğin metalik sistemlere uygulamasını Gündüz ve Hunt [18,95,96] 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 ekseni boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile ısıtılmış ve numunenin dış kısmı da soğutma sistemi ile soğutularak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Numune, merkezden, ısıtıcı tel etrafında 0.1-1 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritilmiştir. Numune sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (7-14 gün) dengede tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Denge süresince numune üzerindeki sıcaklık $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 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 olukları gözlenmiştir.

Gündüz ve Hunt [18,95,96] tarafından deneysel olarak elde edilen tane arayüzey oluklarının ısı akış problemi, sınır koşulları ve sıcaklık dağılım şartları ile nümerik

olarak çözülmüştür. Yani, Şekil 2.18'den de görüleceği gibi, Gibbs-Thomson denklemi y yönünde integre edilerek,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \quad (2.29)$$

elde edilir. Denklem (2.29)'un sağ tarafı $ds = r d\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 2.18 için denklem (2.29)'un sağ tarafı aşağıdaki şekilde hesaplanır:

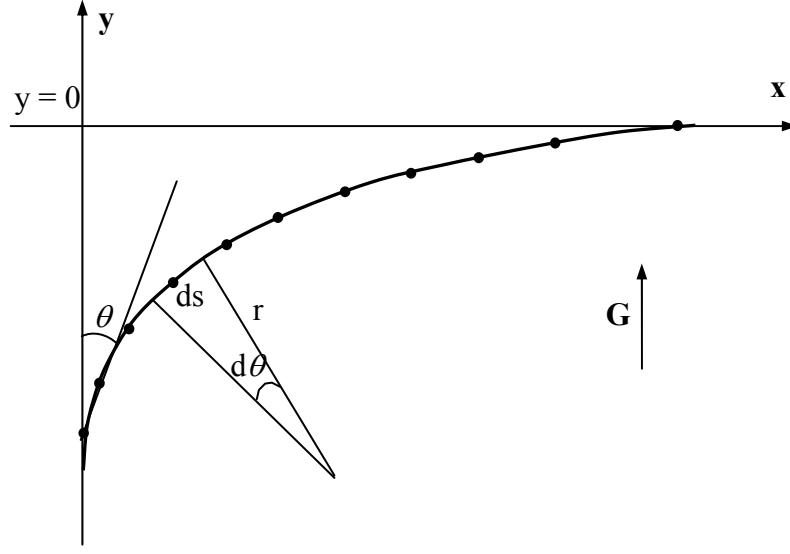
$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = \int_0^y \frac{1}{r} ds \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{1}{r} r d\theta \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \cos \theta d\theta = (1 - \sin \theta) \quad (2.30)$$

Denklem (2.30)'u, denklem (2.29)'da yerine yazarsak,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma(1 - \sin \theta) \quad (2.31)$$

elde edilir. Eğer eğrilik alt soğuması ΔT_r , konumun (y 'nin) bir fonksiyonu olarak biliniyorsa denklem (2.31)'in sol tarafı nümerik olarak hesaplanır. Gibbs-Thomson katsayısını bulabilmek için $\int_0^{-y} \Delta T_r dy$ integrali, Trapezium kuralını kullanarak, sınırlı fark metodu (finite difference method) ile çözülmüştür. Denklemin sağ tarafı y ile arayüzey arasındaki açı θ 'nın değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Gündüz ve Hunt [18, 95,96] gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirmiştir. Bu nümerik metot ile Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için tane arayüzeyinin oluk koordinatlarını, katı fazın sıcaklık gradyentini G_K , katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları oranı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [18,95,96] Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili ötektik sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Maraşlı ve Hunt [58] bu tekniği erime sıcaklığı 600°C 'nin üzerindeki ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için geliştirmiş ve ilk defa bir peritektik sisteme uygulamışlardır.



Şekil 2.18. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [18].

Maraşlı ve Hunt [58] aynı zamanda ilk defa farklı fazlara ait tane arayüzey oluklarını birlikte gözleyerek katı-katı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt [58] ayrıca ötektik bileşimde çalışmak suretiyle katı-sıvı arayüzeyinin çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini göstermiş ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Aynı deneysel tekniği kullanarak, Keşlioğlu ve arkadaşları [97-99] da Al-Ti peritektik ve Al-Zn ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Benzer şekilde Akbulut ve arkadaşları [100] In-Bi-Sn üçlü metalik alaşımın, Ocak ve arkadaşları [101] da Al-Cu-Ag üçlü metalik alaşımın katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Maraşlı ve arkadaşları [102,103] Jones'un deneysel sistemine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden succinonitrile ve succinonitrile – carbon tetrabromür sistemleri için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Bayender ve arkadaşları [104,105] ise saydam organik malzemeler için kurulmuş olan bu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden camphen ve pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Uçkan [106] da aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan succinonitrile - karbon tetrabromür ve succinonitril - etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti. Büyük ve arkadaşları

[107] succinonitrile (SCN)–(D)camphor (DC), Akbulut ve arkadaşları [108] succinonitrile (SCN)–pyrene (PY), Ocak ve arkadaşları [109] dichlorobenzene (DCB)-succinonitrile (SCN) ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarda Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen bilgisayar programı kullanarak bu Gibbs-Thomson katsayıları bulunmuş ve daha sonra da katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır.

2.3.4.4.d. Büyük, Engin ve Maraşlı Tekniği

Son zamanlarda Büyük ve arkadaşları [57] saydam olmayan metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için yeni bir deneysel teknik geliştirdiler. Bu teknikte tek bir katı faz büyütme için ikili ötektik faz diyagramının tek fazlı bölgelerinde çalışılmıştır. Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırınında düşey olarak bulunan numunenin, üst kısmı ısıtılmakta, alt kısmı ise ısıtmalı/soğutmalı akışkan dolanım sistemiyle sıcaklığı düşük sıcaklıkta tutulan su havuzunda tutularak numune üzerinde sabit lineer bir sıcaklık gradyenti uygulandı. Numunenin küçük bir kısmı eritildi ve 3-6 saat lineer sıcaklık gradyentinde ısıtılma tabii tutuldu. Aynı zamanda ısıtılma işlem esansında denge durumunda bulunan katı ve sıvı fazların sıcaklık gradiyentlerini doğrudan ölçerek sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranını belirlediler.

Büyük ve arkadaşları elde ettikleri tane arayüzey oluk şekillerinden Gibbs-Thomson katsayısını Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen nümerik metot ile hesaplamıştır. Bu metotla elde edilen sonuçların Gündüz ve Hunt tarafından uygulanan radyal ısı akış metoduyla elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Deneysel sonuçlardan Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını ile mikroyapıların gözlemlendiği gibi tane arayüzey oluk şekillerinin de çok kısa bir sürede (birkaç saat) gözlemlenebileceği sonucuna ulaşılmıştır, fakat bu metotla sadece tek faz bölgesinde çalışılabilmektedir. Tek faz bölgesinde çalışılarak aynı anda tane arayüzey oluk şekli gözlemlenmekte ve sıcaklık gradyenti ölçülebilmektedir. Çok fazlı bölgede (ötektik nokta) ölçülen sıcaklık gradyentinin hangi faza ait olduğu bilinemediği için bu bölgede çalışılamamaktadır. Bu yüzden her bir faz için ayrı ayrı deney yapılması gerekmektedir.

Tablo 2.1.a Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m^2).

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Altın (Au)	121	[23]	132	[10]	MA
	110	[24]	190 ± 100	[29]	IA
	127	[25]	270 ± 10	[80]	ESA
	148	[26]	137	[112]	KÇT
	167.7	[28]			
		[36]			
	200	[40]			
	294	[42]			
	141	[43]			
	150	[110]			
Alüminyum (Al)	188				
	97	[24]	93	[10]	KÇT
	113	[25]	108	[112]	KÇT
	141	[28]	115	[113]	MDS
	154	[36]	131-153	[114]	ESA
	109	[42]	158 ± 30	[115]	DA
	110	[43]			
	121	[111]			
Antimon (Sb)	164	[110]			
	83	[25]	101	[10]	MA
	115.5	[28]	130	[112]	KÇT
		[36]			
	136	[42]			
	114	[43]			
	109	[110]			
Bakır (Cu)	189				
	128	[23]	177	[10]	KÇT
	132	[24]	270 ± 150	[29]	
	141	[25]	178	[112]	KÇT
	227.7	[28]	237 ± 26	[31]	DA
	263	[36]	200	[54]	KÇT
	184	[42]	186	[116]	
	200	[43]			
Bizmut (Bi)	249	[110]			
	68	[25]	55-80	[54]	ESA
	59.2	[28]	54.4	[9]	KÇT
	74	[36]	60.2	[117]	KÇT
	66	[40]	61.3	[72]	TAO
	45	[43]	74 ± 3	[75]	DA
	97	[110]	88	[112]	KÇT
	63	[42]	54	[114]	
		79.3	[118]	KÇT	

Tablo 2.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Civa (Hg)	25	[24]	24.4	[9]	KÇT
	21.8	[28]	31.2	[119]	ÇD
	30	[36]	23	[117]	KÇT
	21	[42]	31	[112]	KÇT
	21	[43]			
Çinko (Zn)	67	[24]	87 ± 15	[119]	DA
	85	[42]	87	[116]	
Demir (Fe)	185	[24]	240	[10]	KÇT
	255	[25]	277	[112]	KÇT
	264	[28]	204	[114]	MA
	326	[36]	227	[112]	KÇT
	227	[42]			
	186	[43]			
Galyum (Ga)	268	[110]			
	41	[24]	56	[10]	KÇT
	58	[25]	67.7	[53]	ÇD
	52.6	[28]	40.4	[54]	KÇT
	58	[36]	77	[112]	KÇT
	46	[42]			
Germanyum (Ge)	61	[43]			
	216	[25]	181	[10]	KÇT
	202	[28]	251	[54]	KÇT
	273	[36]	300	[112]	KÇT
	271	[42]	165	[120]	
	201	[43]			
Gümüş (Ag)	385	[110]			
	101	[23]	126	[10]	KÇT
	85	[24]	143	[54]	KÇT
	107	[25]	128	[112]	KÇT
	156.9	[28]			
		[36]			
	184	[42]			
	129	[43]			
	137	[111]			
	136	[110]			
170					
Hafniyum (Hf)	231	[42]	229	[116]	
İndiyum (In)	34	[28]	30.8	[54]	KÇT
	48	[36]	36	[112]	KÇT
	34	[42]			
İridyum (Ir)	328	[42]	322	[116]	
	60	[24]	54.5	[121]	KÇT
		[25]	61.3	[36]	KÇT
	44	[28]	65	[48]	KÇT

Tablo 2.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Kalay (Sn)	53.6	[36]	59	[54]	KÇT
		[42]	49.5-61.3	[67]	
	66	[43]	62 ± 10	[79]	ESA
	50		75	[112]	KÇT
	62		70.6	[118]	KÇT
Kobalt (Co)	219	[25]	234	[10]	MA
	303.6	[28]	238	[112]	KÇT
	345	[36]			
	242	[42]			
	248	[43]			
Krom (Cr)	321	[110]			
	295	[42]	230	[116]	
Ksenon (Xe)	9.5	[42]	9.95	[122]	
Kurşun (Pb)	32	[23]	46	[29]	MA
	26	[24]	40	[117]	
	50.2	[28]	33	[48]	KÇT
	62	[36]	69	[53]	KÇT
	66	[40]	34-42.70	[67]	
	42	[42]	76	[93]	
	36	[43]	74 ± 3	[53]	
	34.6	[67]	60	[112]	KÇT
	55	[88]	40 ± 17	[123]	ESA
	49	[110]	150-160	[124]	IA
Lityum (Li)	27	[23]	30	[124]	KÇT
	25	[25]			
	36.1	[28]			
	38	[42]			
	29.7	[111]			
Mangan (Mn)	244	[25]	206	[9]	MA
	250.5	[28]	216	[112]	KÇT
	183	[36]	162	[116]	
	184	[42]			
	206	[43]			
Molibden (Mo)	212	[110]			
	324	[42]	315	[116]	
Nikel (Ni)	250	[24]	255	[10]	MA
	270	[25]	300	[112]	KÇT
	325.2	[28]	325.88	[118]	MDS
	356	[36]			
	252	[42]			
	283	[43]			
Niobyum (Nb)	350	[110]			
	283	[42]	262	[116]	

Tablo 2.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²))

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Osmiyum (Os)	398	[42]	402	[116]	
Paladyum (Pd)	185	[25]	209	[10]	MA
	252.1	[28]	207	[112]	KÇT
	302	[36]			
	211	[42]			
	211	[43]			
	289	[110]			
Platin (Pt)	230	[24]	240	[10]	MA
	261	[25]	239	[112]	KÇT
	312	[28]			
	334	[36]			
	236	[42]			
	243	[43]			
	317	[110]			
Renyum (Re)	395	[42]	463	[116]	
Rodyum (Rh)	271	[42]	279	[116]	
Rutenyum (Ru)	313	[42]	329	[116]	
Selenyum (Se)	32	[28]	21	[112]	KÇT
	74	[42]	76	[116]	
Silikon (Si)	331.5	[28]	400	[125]	
	411	[42]			
Sodyum (Na)	15	[23]	20	[124]	KÇT
	16	[25]			
	22	[28]			
	21	[42]			
	20	[111]			
Talyum (Tl)	41	[42]			
Tantal (Ta)	335	[42]	335	[116]	
Teknesyum (Tc)	289	[42]	330	[116]	
Tellür (Te)	72	[28]	125	[112]	KÇT
	91	[42]	127	[116]	
Titanyum (Ti)	212	[28]	202	[112]	KÇT
	271	[36]			
	193	[42]			
	235	[110]			
Tungsten (W)	447	[42]	436	[116]	
Vanadyum (V)	273	[42]	242	[116]	
Zirkonyum (Zr)	219	[28]	193	[112]	KÇT
	242	[36]	158	[116]	
	171	[42]			
	216	[101]			

Tablo 2.1.b Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²).

Organik Madde	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Benzene	35	[40]	22	[56]	
	20.7	[42]	22 ± 2	[91]	KÇT
			44 ± 10	[126]	TAO
			5	[127]	
Beyaz Fosfor			20.4	[128]	
			10.5 ± 2	[91]	KÇT
			0.93±0.05	[64]	
			0.7	[66]	
			12±2	[126]	TAO
Camphene			12.6	[128]	
			5.3 ± 0.9	[91]	TAO
			5.99	[105]	TAO
			4.43 ±	[105]	
			0.49	[126]	TAO
Diphenyl			6 ± 1		
			20	[91]	
			50 ± 10	[126]	TAO
			24	[128]	KÇT
Dibromobenzene (DBB)			24.7 ± 3.7	[129]	TAO
Etylene Dibromide			35 ± 7	[77]	TAO
Karbon Tetrabromür (CTB)			10-20	[126]	TAO
			10.7- 21.8	[128]	KÇT
Lauric asit			100 ± 15	[77]	
			99 ± 5	[77]	
Myristic asit			116 ± 10	[76]	
Naphtaline	79	[40]	69	[82]	
			61 ± 11	[126]	TAO
			30.1	[128]	KÇT
Neopentylglycol (NPG)			7.9 ± 1.2	[130]	TAO
Aminomethylpropanediol (AMPD)			8.4 ± 1.27	[131]	TAO
Pyrene (PY)			21.9±3.3	[132]	TAO
Pivalic asit (PVA)			2.67	[104]	
			2.54 ±	[99]	TAO
			0.21	[127]	FDŞ
			2.84		
Stearic asit			135, 180	[77]	
			180 ± 10	[77]	
Succinonitrile (SCN)	8.02	[36]	28 ± 5	[91]	
			7.86 ±	[71]	
			0.79	[90]	TAO
			8.94 ± 0.5	[126]	TAO
			28 ±	[127]	FDŞ
			8.9		

Tablo 2.1.b nin devamı (Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri) (mJ/m²).

Organik Madde	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Su (H ₂ O)	16	[5]	41	[91]	TAO
	38-50	[9]	32.1	[9]	KÇT
	39	[28]	28.3	[54]	KÇT
	52	[40]	16	[61]	DBM
	25	[63]	20 ± 2	[61]	
	10-21	[69,111]	20	[64]	DBM
			45 ± 15	[71]	
				[71]	TAO
			33 ± 3	[71]	KÇT
			15-32	[75]	KÇT
			26.1	[92]	TAO
			29.1 ± 0.9	[126]	TAO
			44 ± 10	[128]	KÇT
			30.8	[133]	
			33.4		

Tablo 2.2.a İkili organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Organik Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Deneysel		
			Değer	Ref.	Metot
AMPD-NPG	AMPD	NPG	8.5 ± 1.3	[134]	TAO
SCN-CBr ₄	SCN	SCN-CBr ₄	8.8 ± 0.8	[103]	TAO
SCN-PY	SCN	SCN-PY	9.5 ± 0.9	[108]	TAO
SCN-Etanol	SCN	SCN-Etanol	5.7 ± 0.5	[106]	TAO
SCN-DC	SCN	SCN-DC	7.8 ± 0.7	[135]	TAO
SCN-DC	DC	SCN-DC	10.7 ± 0.11	[136]	TAO
SCN-DCB	SCN	SCN-DCB	7.9 ± 0.8	[137]	TAO
SCN-PY	PY	SCN-PY	21.9 ± 3.3	[108]	TAO
SCN-DBB	DBB	SCN-DBB	23.9 ± 3.6	[129]	TAO
SCN- <i>p</i> DCB	<i>p</i> DCB	SCN- <i>p</i> DCB	29.2 ± 4.4	[138]	TAO

Tablo 2.2.b İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Al-Cu	Al	AlCu			160.0 ± 19.2	[55]	TAO
					163.4 ± 21.2	[95]	TAO
					153.9 ± 20.0	[139]	TAO
	CuAl ₂	AlCu			88.4 ± 10.6	[55]	TAO
					87.8 ± 11.4	[95]	TAO
					86.6 ± 11.3	[139]	TAO
Al-Mg	Al	AlMg			149.2 ± 19.4	[96]	TAO
Al-Ni	Al	AlNi			171.6 ± 20.6	[55]	TAO
	NiAl ₃	AlNi			69.2 ± 8.3	[55]	TAO
Al-Si	Al	AlSi			168.9 ± 21.9	[95]	TAO
	Si	AlSi			352.4 ± 45.8	[95]	TAO
Al-Sn	Al	Sn	227	[35]	157 ± 18	[34]	DA
					237 ± 30	[115]	DA
Al-Ti	Al	AlTi			174.6 ± 20.9	[55]	TAO
	Al	AlTi			170.7 ± 16.2	[97]	TAO
Al-Ag	Al	AlAg			166.3 ± 21.6	[140]	TAO
Al-Ag	ξ	AlAg			64.7 ± 8.4	[140]	TAO
Al-Zn	AlZn	β			106.9 ± 9.6	[99]	TAO
	Zn	AlZn			93.5 ± 8.4	[97]	TAO
Bi-Cd	Bi	BiCd	54.4	[9]	72.1 ± 10.1	[141]	TAO
			79.3	[118]	74 ± 1	[75]	
			60.2	[54]			
			59.2	[28]			
			68	[25]			
			66	[44]	81.2 ± 11.4	[142]	TAO
Bi-Cd	Cd	BiCd	81	[44]			
			85	[44]			
			85	[44]			
			65.5	[31]			
C-Cu	C	Cu	3930	[35]			
C-Ni	C	Ni	2120	[35]			
Cd-Sn	Sn	CdSn			171.7 ± 14.8	[143]	TAO
Cd-Zn	Cd	CdZn			125.9 ± 12.9	[144]	TAO
Co-Cu	Co	Cu	405	[35]			
Cu-Pb	Cu	Pb	339	[35]	232 ± 25	[34]	DA
					237 ± 26	[145]	DA
Cu-Sn	Sn	CuSn			109.9 ± 10.9	[146]	TAO
Fe-Ag	Fe	Ag			1370 ± 315	[29]	MFD
Fe-Pb	Fe	Pb	1080	[35]			
	Bi	BiIn			54.0 ± 6.5	[147]	TAO
In-Bi	In	InBi			40.4 ± 4.9	[148]	TAO
	In ₂ Bi	InBi			47.8 ± 5.7	[149]	TAO

Tablo 2.2.b nin devamı (İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri) (mJ/m²)

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		Metot
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Pb-Cd	Pb	Cd			80.3 ± 7.5	[150]	TAO
	Cd	Pb			184.3 ± 23.5	[150]	TAO
Pb-Sn	Pb	PbSn			56.3 ± 7.3	[88]	TAO
	Sn	PbSn			132.4 ± 17.2	[88]	TAO
Sb-Sn	Sn ₃ Sb ₂	SbSn			22.7 ± 2.7	[151]	TAO
Sn-Ag	Sn	SnAg			113.4 ± 14.7	[140]	TAO
W-Cu	W	Cu	1130	[35]			
W-Ni	W	Ni	715	[35]			
Zn-Bi	Zn	Bi			148	[63]	
					85 ± 15	[119]	DA
Zn-In	Zn	In			122	[63]	
					87 ± 15	[119]	DA
Zn-Al	Zn	ZnAl			103.3 ± 13.4	[139]	TAO

Tablo 2.3. Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		Metot
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Al-Cu-Ag	Al	AlCuAg			67.1 ± 12.8	[152]	TAO
					137.4 ± 12.8	[153]	TAO
In-Bi-Sn	Ag ₂ Al	AlCuAg			145.9 ± 17.5	[154]	TAO
	Sn	InBiSn			144.4 ± 17.3	[155]	TAO
	In ₂ Bi	InBiSn			49.6 ± 6	[156]	TAO

KÇT: Klasik Çekirdeklenme Teorisi (Nucleation Theory), **MDS:** Moleküler Dinamik Simulasyonu (Molecular Dynamic Simulation), **ESA:** Erime Sıcaklığındaki Alt Soğuma (Depression of Melting Point), **DA:** Dihedral Açısı (Dihedral Angle), **MA:** Maksimum Altsoğuma (Maximum Undercooling), **IA:** Islatma Açısı Metodu (Wetting Angle=Contact Angle), **TAO:** Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method), **ÇD:** Çok Damla (Polydispersed Droplets), **FDS:** Fazların Denge Şekli (Phase Equilibrium Shape), **DBM:** Dendritik Büyütme Metodu (Dendritic Growth Method), **MFD:** Multifaz Dengesi (Multiphase Equilibrium).

2.4. Sonuç

Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmekte kullanılan teorik ve deneysel metotlar anlatılmıştır. Anlatılan metotlardan en güvenilir ve kullanışlı olanı tane arayüzey oluk metodudur. Tane arayüzey oluk metodunun en cazip yönü makroskopik sistemlerin arayüzey enerjilerini elde etmek için doğrudan uygulanabilir olmasıdır. Bu metot Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içermektedir. Metotla saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi tespit edilebildiği gibi çok bileşenli sistemlerin de arayüzey enerjileri elde edilebilmektedir. Tane arayüzey oluk metodu saydam organik maddeler için kullanılabilirdiği gibi saydam olmayan metalik alaşım sistemleri içinde kullanılabilir. Tane arayüzey oluk metodu, herhangi bir $R = K_S / K_K$ değeri için elde edilen tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanarak katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılan tek metottur. Bu metotta saydam olmayan maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini elde etmek oldukça zordur. Bu zorluk Gündüz ve Hunt [95] tarafından geliştirilen metotla giderilmiştir. Bu metot Maraşlı ve Hunt [58] tarafından yüksek sıcaklıktaki metalik alaşım sistemlerine uygulanmıştır.

Bu tez çalışmasında tane arayüzey oluk metodu kullanılarak Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü alaşım sistemlerinin katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilmiştir. Al-Cu-Ag alaşım sistemi iyi dökülebilirliği, yüksek mukavemet ve aşınma dayanımı özellikleri ile endüstride birçok yerde kullanılmaktadır. Özellikle enerji, telekomünikasyon ve tesisat kabloları olarak enerji, haberleşme, inşaat, otomotiv endüstrisi, elektronik sektörlerinde, beyaz eşya ve elektrikli ev aletleri üretiminde, yüksek mukavemet istenen havacılık sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sn-Ag-In alaşım sistemi ise teneke yapımında, kaplamacılıkta, lehim ve kimyasal madde yapımında kullanılmaktadır. Aynı zamanda otomotiv endüstrisinde motor yataklarında, kaporta, radyatör, yağ ve hava filtrelerinde kullanılmaktadır. Uçak ve gemi endüstrisi ile elektronik ve elektrik sanayisinde de geniş bir kullanım alanı vardır. Bunların yanında, matbaacılıkta, mutfak malzemeleri ve cam endüstrisinde de kullanılmaktadır. Kalay alaşımları döküme elverişli akıcılığa sahip olduğundan, basınçlı döküm ve lehim malzemesi olarak da kullanılırlar. Bir sonraki bölümde saydam olmayan metalik alaşım sistemlerinde tane arayüzey oluklarını gözlemek ve katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmek için Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen deneysel tekniğin ayrıntıları ve bir deneyin yapılışının her bir aşaması kapsamlı bir şekilde anlatılacaktır.

3. BÖLÜM

DENEYSEL SİSTEMLER VE BİR DENEYİN YAPILIŞI

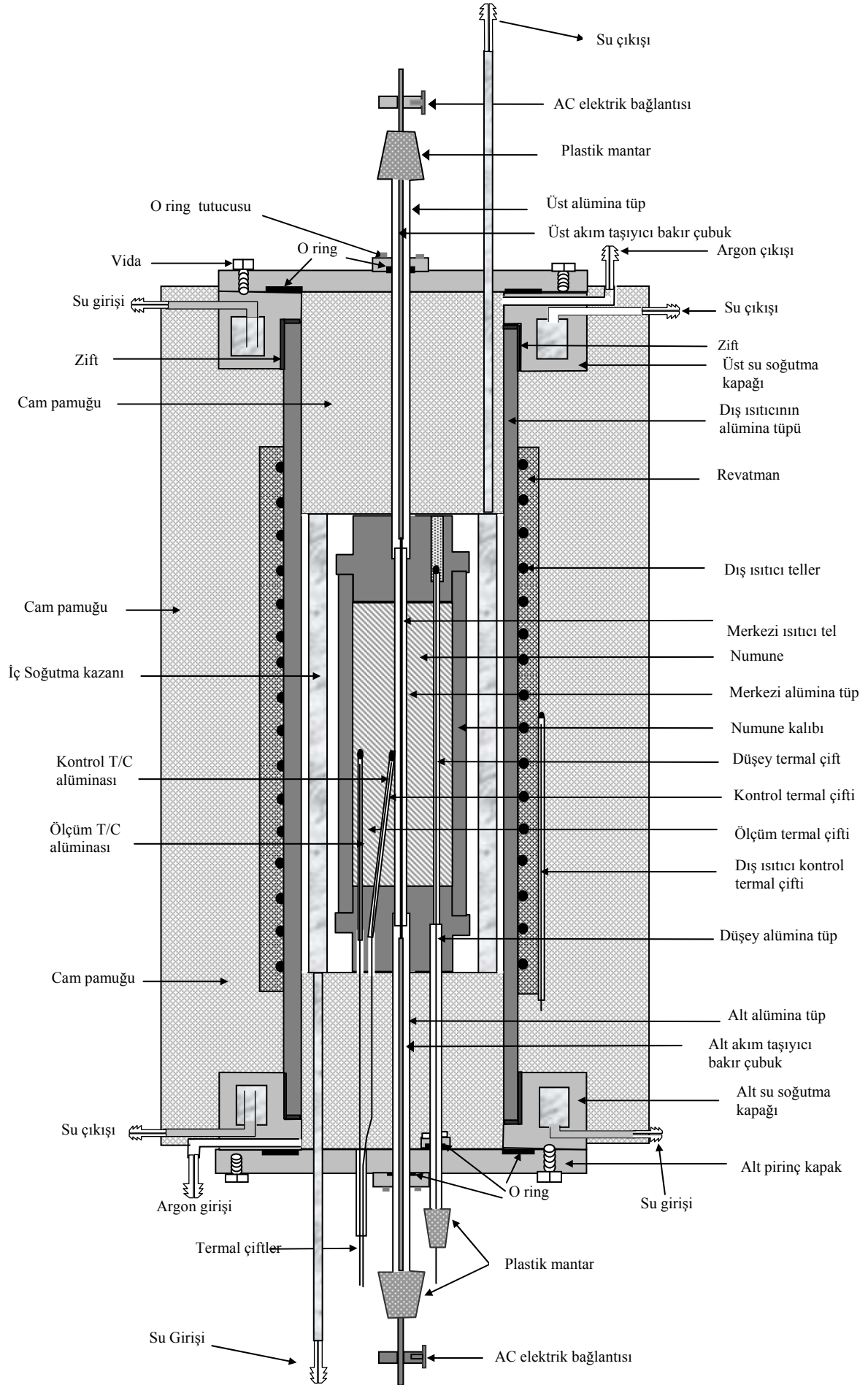
3.1 Giriş

Malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesi için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesinde en çok kullanılan deneysel metot tane arayüzey oluk metodudur.

Tane arayüzey oluk metodu, Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içermektedir. Bu metot ilk defa Scheafer ve arkadaşları tarafından [90] saydam organik maddelere uygulanmış ve daha sonra da Gündüz ve Hunt tarafından metalik alaşımlara [95-96] uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt ikili metalik alaşımların tane arayüzey oluklarını gözlemek amacıyla yeni bir deneysel teknik geliştirmişler ve aynı zamanda tane arayüzey olukları civarındaki ısı akış problemini de çözmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt, [58] ise bu deneysel sistemi yüksek sıcaklıklar için yeniden düzenlemiş ve bu teknikle katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü yanında katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünün de yapılabileceğini göstermişlerdir.

Tane arayüzey oluk metoduyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülebilmesi için aşağıda belirtilen deneysel şartların yerine getirilmesi gerekir. Gerek duyulan deneysel şartlar;

1. Katı-sıvı arayüzey enerjisi ölçülecek alaşımı oluşturan maddelerin yeterince saf olması gerekir. Aksi takdirde safsızlıkların tane arayüzey oluk şeklini birikmesi oluk derinliğinin belirlenebilmesini zorlaştırır.
2. Katı-sıvı arayüzeyinin her iki tarafını meydana getiren katı ve sıvı fazlar homojen olmalı, yani temizlenme tamamlanarak katı içerisinde sıvı damlacıklarının kalmaması gerekir.



Şekil 3.4. Radyal ısı akış fırınının şematik gösterimi.

3. Numune boyunca sıcaklık dağılımının homojen olması ve dolayısıyla ısı akışına dik doğrultudaki sıcaklık gradyentinin önemsenmeyecek kadar az olması gerekir.
4. Katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulur.
5. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için numune üzerindeki sıcaklık kontrolü çok iyi olmalıdır.
6. Sıvı kalınlığının yeterince ince olması ve ani soğutma esnasında tane arayüzey oluk şekillerinin denge durumunun bozulmaması gerekir.

Bu tez çalışmasında Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen deneysel teknik, ilk defa üçlü metalik alaşımlara (Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In) uygulandı. Bu bölümde Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü alaşım sistemlerinin, ısıl iletkenlikleri, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri tespitinde kullanılacak deneysel sistemin ayrıntıları verildi.

3.2. Deneysel Sistemler

Bu tez çalışmasında; vakumlu eritme fırını, döküm fırını, doğrusal katılaştırma fırını ve radyal ısı akış fırını olmak üzere dört ayrı fırın kullanıldı. Bu kesimde, tezin gerçekleşmesinde kullanılan bu deneysel sistemler hakkında bilgi verildi.

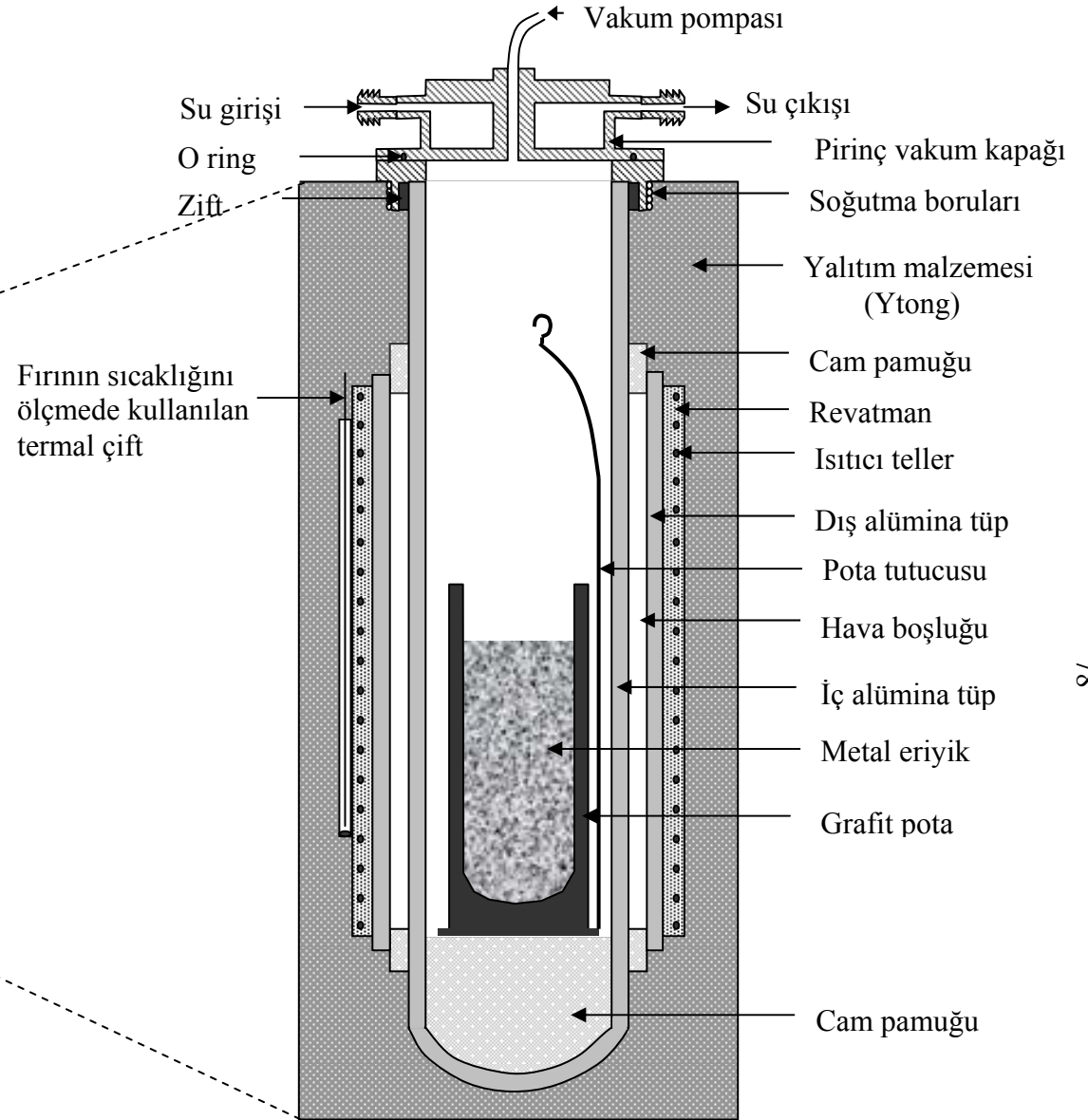
3.2.1. Vakumlu Eritme Fırını

Vakumlu eritme fırını, alaşım yapılacak metallerin vakumlu ortamda oksitlenmeden eritilmesinde kullanılır. Şekil 3.1.a'da fotoğrafı ve Şekil 3.1.b'de şematik gösterimi verilen vakumlu eritme fırını, iç içe geçmiş iki alümina tüp, vakum pompası, sıcaklık kontrolcüsü, varyak (transformatör) ve soğutma sisteminden oluşur [157].

İçteki alümina tüpün iç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm ve uzunluğu 700 mm olup bir ucu kapalıdır ve bu alümina tüpün içinde vakumlu ortam sağlanır. Dış alümina tüpün ebatları ise 80×90×500 mm olup her iki ucu da açıktır.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Vakumlu eritme fırınının (a) Fotoğrafi, (b) Şematik gösterimi [157].

Dış alümina tüpün etrafına 1.2 mm kalınlığındaki Kanthal A1 telinden (FeCrAl alaşımından yapılmış tel) 80 sarım yapılmıştır. Isıtıcı telin toplam direnci 28.1 Ω olarak ölçülmüştür. Isıtıcı tellerin birbirine değmemesi için sarımların arasını dolduracak şekilde, tellerin etrafı revatman ile sıvanmıştır. Revatman ısındıkça sertleşen iyi bir yalıtım malzemesidir.

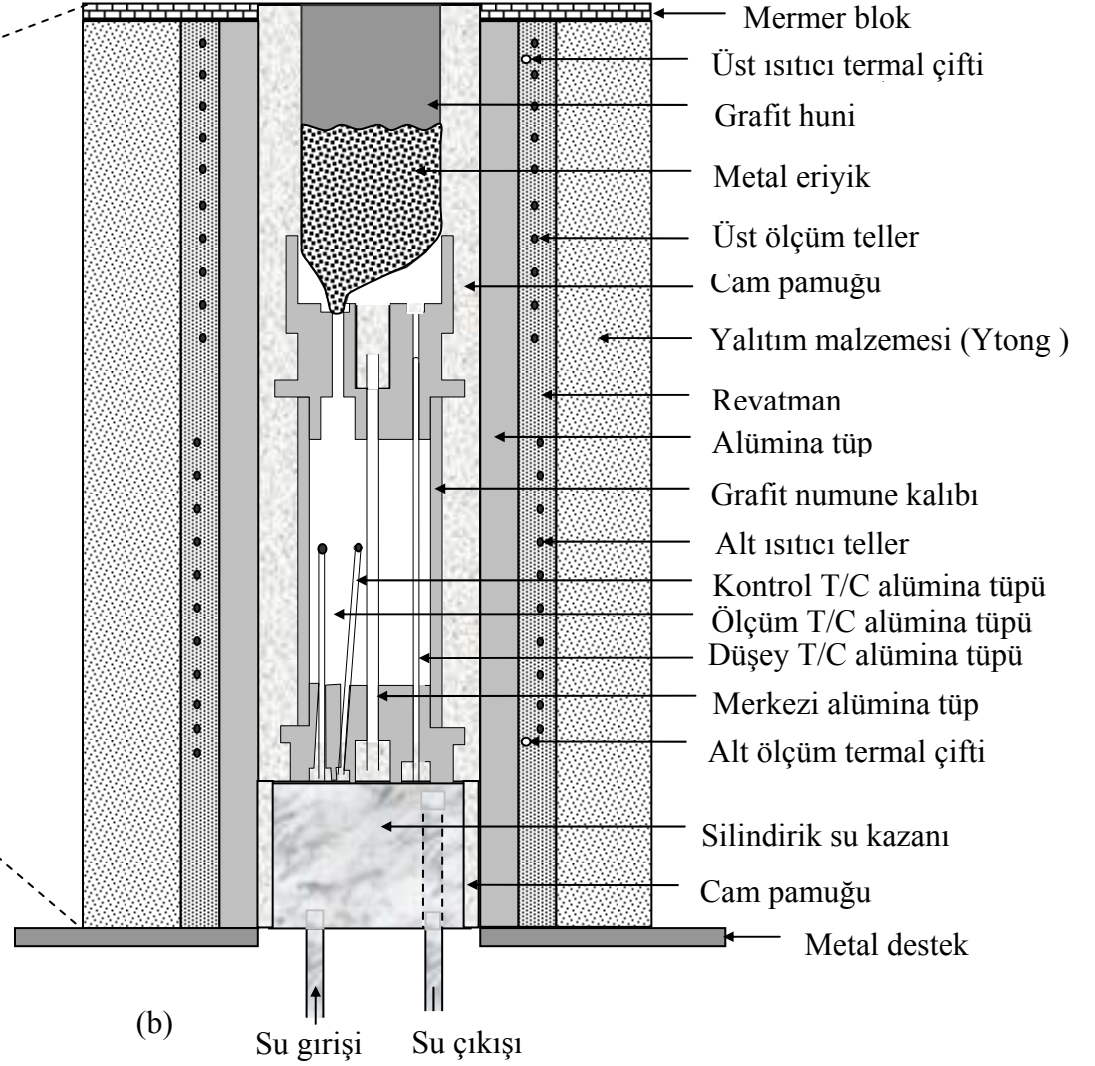
Fırının ısı kaybını önlemek için alümina tüplerin etrafına gaz beton (Ytong) tuğlası yerleştirilmiştir. Vakumlu ortam oluşturabilmek için bir ucu kapalı alümina tüpün açık ucuna vakum pompasını bağlayacak şekilde pirinçten bir soğutma sistemi yapılmıştır. Vakumlama esnasında hava sızmaması için iç alümina tüp ile pirinç soğutma sisteminin arası zift ile yalıtılmıştır. Fırın ısıtıldığında ziftin erimemesi için ise soğutma sisteminden sürekli su dolandırılmıştır. Fırının sıcaklığı, sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edilmektedir. Vakumlu eritme fırını 1100 °C'ye kadar çıkabilmektedir ve sıcaklığı ± 2 °C hassaslıkta kontrol edebilmektedir. Eritme işlemi vakum pompası yardımıyla 10^{-3} mbar basınç altında yapılmaktadır.

3.2.2. Döküm Fırını

Döküm fırını, eriyik haldeki alaşımın özel numune kalıbı içerisine dökümünün yapılması ve alaşımın kalıp içerisinde tek yönlü (doğrusal) olarak katılaştırılmasında kullanılmaktadır. Döküm fırınının fotoğrafı Şekil 3.2.a'da ve şematik gösterimi Şekil 3.2.b'de verilmiştir. Döküm fırını; iki ucu açık alümina, alt ısıtıcı, üst ısıtıcı ve soğutma kazanından oluşmaktadır. İç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm ve uzunluğu 750 mm olan alümina tüpün etrafındaki farklı iki bölgeye ısıtıcı teller sarılarak birbirinden bağımsız iki ısıtıcı bölge oluşturulmuştur. Isıtıcı tel olarak 1,2 mm kalınlığında Kanthal A1 teli kullanılmıştır. Alt ve üst ısıtıcıların dirençleri sırasıyla 34.028 Ω ve 28.725 Ω olarak ölçülmüştür. Isıtıcı tellerin birbirine dokunarak kısa devre olmaması için sarımların arasını dolduracak şekilde tellerin etrafı revatman ile sıvanmıştır. Alt ve üst ısıtıcıların sıcaklıklarını ölçmek için ısıtıcı tellere yakın mesafelere iki adet yalıtılmış K-tipi termal çift yerleştirilmiştir. Alümina tüpün alt tarafına 40 mm çapında ve 160 mm uzunluğunda silindirik bir su kazanı yerleştirilmiştir. Alümina tüpün etrafı ise ısı yalıtımı amacıyla gaz beton (Ytong) tuğlası ile kaplanmıştır. Döküm fırını 1100 °C'ye kadar çıkabilmekte ve sıcaklığı ± 2 °C hassaslıkta kontrol edebilmektedir.



(a)



Şekil 3.2. Döküm fırınının (a) Fotoğrafi, (b) Şematik gösterimi [157]

3.2.3. Radyal Isı Akış Fırını

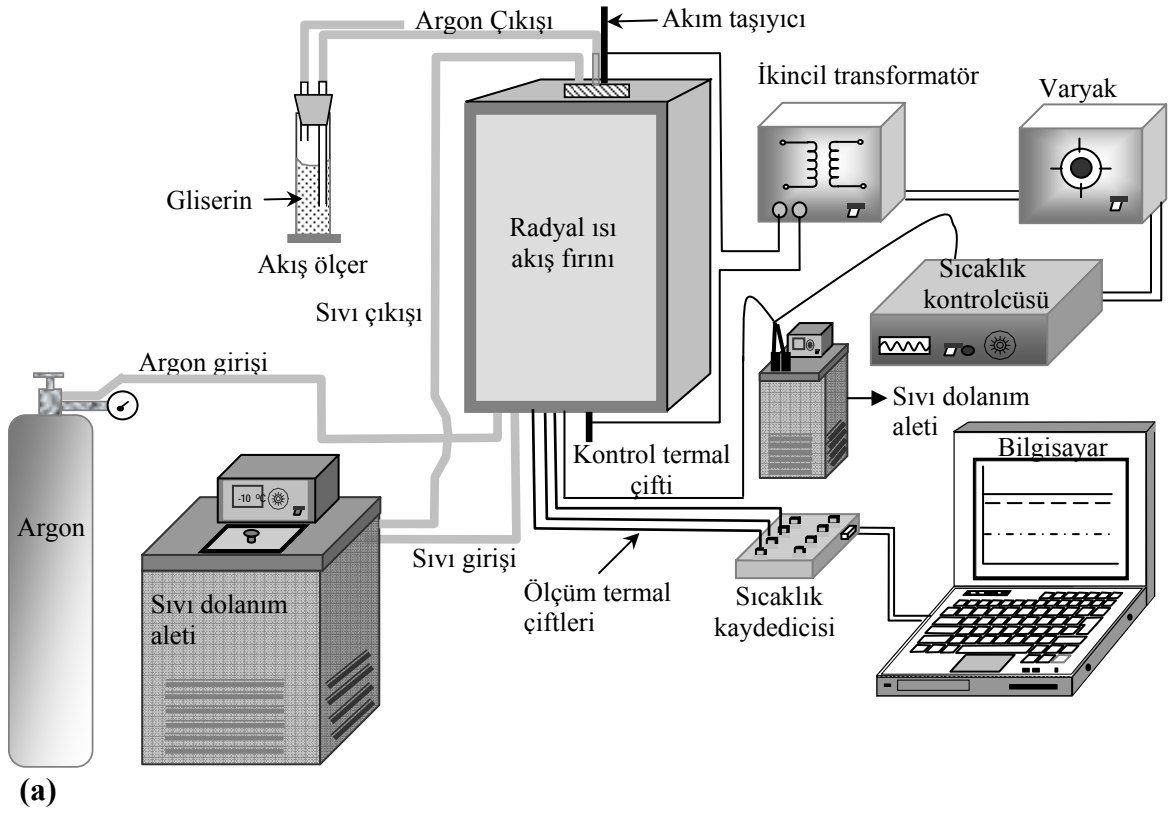
Bu tez çalışmasında hem düşük hem de yüksek erime sıcaklığına sahip alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünün yapılabileceği yeni bir radyal ısı akış sistemi kurulmuştur. Yapılan yeni radyal ısı akış sisteminin Şekil 3.3.a'da blok diyagramı Şekil 3.3.b'de fotoğrafı ve Şekil 3.4'de şematik gösterimi verilmiştir.

Kurulan radyal ısı akış düzeneği; dış ısıtıcı sistem, merkezi ısıtma sistemi, soğutma sistemi, pozitif basınç sistemi ve sıcaklık kontrol sisteminden oluşan beş ana başlıkta incelendi. Dış ısıtıcı sistem, numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ayarlama amacıyla kullanılmaktadır. Merkezi ısıtma sistemi, silindirik numuneyi merkezden ısıtarak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek için kullanılır. Soğutma sistemi, deney süresince içerisinde su geçirilen bir soğutma kazanından oluşup, sıcaklık gradyentinin artırılması ve numunenin dış yüzeyinin sabit sıcaklıkta tutulabilmesi amacıyla kullanılır. Pozitif basınç sistemi, deney sırasında yüksek sıcaklıklarda grafit numune kalıbının oksijenle birleşerek erozyona uğramaması için fırının argon ortamında tutulması amacıyla kullanılır. Sıcaklık kontrol sistemi ise deney süresince numunenin sıcaklığını sabit tutmak ve katı-sıvı arayüzeyinin hareket etmesini engellemek için kullanılır.

3.2.3.1. Dış Isıtıcı Sistem

Radyal ısı akış fırınında dış ısıtıcı sistem, 80x90x600 mm ebatlarında alümina tüpün etrafına 1,2 mm çapında Kanthal A1 teli sarılarak oluşturuldu. Isıtıcı tel, tüpün tam orta kısmında 30 cm'lik homojen sıcak bir bölge elde edilecek şekilde ve sarımlar arası mesafelerin eşit olmasına dikkat edilerek sarıldı. Telin çok sıkı sarılmasına ve sarımların birbirlerine temas etmemesine özen gösterildi. Elektrik bağlantısı için hazırlanan dört kat akım kolunun her iki ucu katlanarak alüminaya sıkıca sabitlendi.

Isıtıcı tel elle sarılarak her sarımdan sonra tellerin birbirlerine temas edip etmediği kontrol edildi. Fırının orta noktasının sıcaklığını ölçmekte kullanılacak termal çifti yerleştirmek amacıyla hazırlanan bir ucu oksijen kaynağıyla kapatılan 1,2 mm çapındaki alümina boru kapalı ucu fırının tam orta noktasına gelecek şekilde revatmanla sabitlendi.



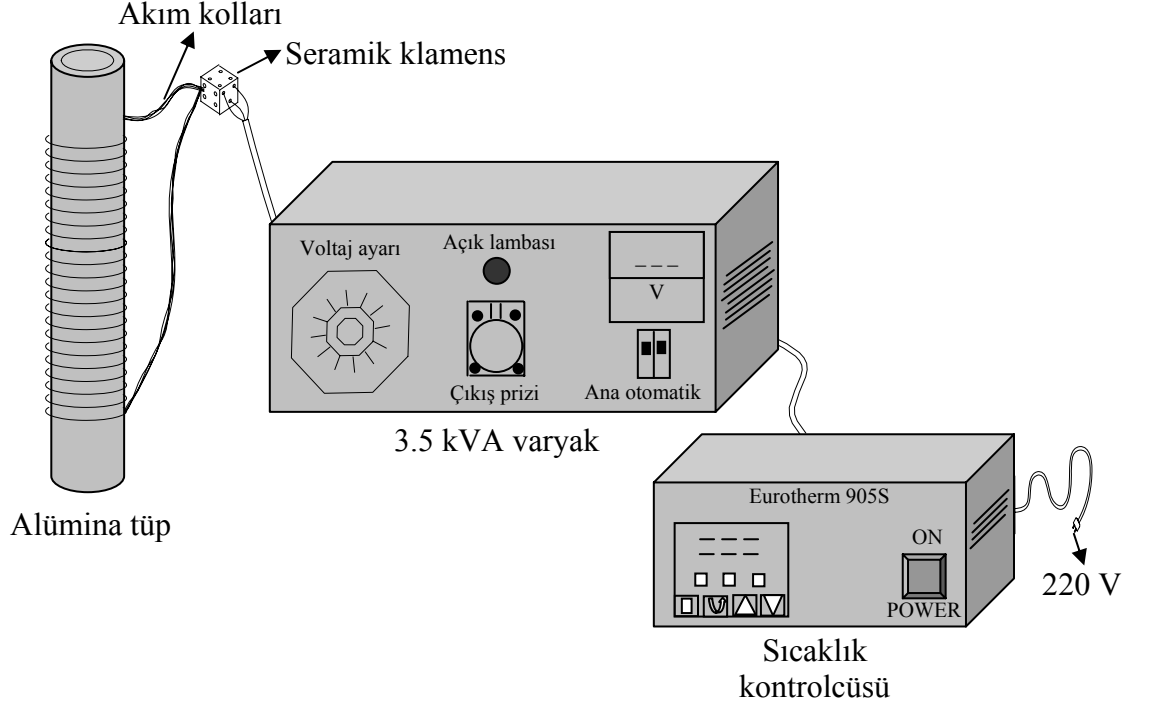
Şekil 3.3. Radyal ısı akış sisteminin (a) Blok diyagramı, (b) Fotoğrafi.

Ayrıca alümina tüp etrafına sarılan ısıtıcı tellerin birbirlerine temas etmesini engellemek amacıyla üzerleri de revatmanla kaplandı.

Tüpün etrafına sarılan Kanthal A1 telinin kaç metre olacağı, kaç sarım elde edileceği ve sarımlar arası boşluğun ne kadar olacağı şu şekilde hesaplandı. Kullanacağımız telin direncinin 28 Ω civarında olması halinde fırının istenilen sıcaklığa rahatça çıkacağı ve 2.65 mm çapındaki Kanthal A1 telinin 1 metresinin direncinin $R_1=0.26 \Omega$ olduğu bilinmektedir. Isıtıcı olarak sarılan 1,2 mm çapındaki Kanthal A1 telinin 1 metresinin direnci (R_2) ise aşağıdaki orandan bulunur:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\rho \frac{\ell}{A_1}}{\rho \frac{\ell}{A_2}} \Rightarrow R_2 = 1.268 \Omega \quad (3.1)$$

Bir metresi 1.268 Ω olan telden toplam direnci 28 Ω olan ısıtıcı elde edebilmek için 22 m tel kullanılmalıdır. Alümina tüpün çapı net 90 mm olarak ölçüldüğüne göre, tüp etrafına her bir sarımda 0.2826 m tel kullanıldı. Bir sarım için 0.2826 m tel gerektiğine göre 22 m tel kullanılarak yaklaşık 77 sarım yapılabildi. Bu 77 sarım hiç boşluk bırakılmadan sarılsa $77 \times 1.2 = 92$ mm yer kaplar. 30 cm'lik bölgede $30 - 9.2 = 20.8$ cm boşluk kalır. Böylece sarımlar arasında bırakılacak boşluklar yaklaşık 4 mm olarak bulundu. Sonuçta dış ısıtıcı sistem, 1.2 mm çapındaki Kanthal A1 teli kullanılarak sarımlar arası yaklaşık 4 mm olacak şekilde 77 sarımdan oluşmaktadır. Dış ısıtıcı telin direnci teorik olarak 27.81 Ω hesaplandı ve ohmmetre ile de 28.5 Ω olarak ölçüldü. Isıtıcı tel sarılıp akım kolları hazırlanan alümina tüp alt ve üst kapaklar yardımıyla fırına yerleştirilebilecek hale getirildi. Akım kolları seramik klamens yardımıyla 3 cm çapındaki kabloyla kontrolcüye bağlı olan 3.5 kVA'lik varyağa bağlandı. Dış ısıtıcının sıcaklığı Eurotherm 905S model sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edildi. Dış ısıtıcıya sabit bir güç verebilmek için 3.5 kVA'lik bir varyak kullanıldı. Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin elektrik bağlantısının şematik gösterimi Şekil 3.5'de gösterildi. Isıl işlem esnasında grafit numune kalıbının erozyona uğramaması için numunenin bulunduğu ortamın vakumlu ya da argon gazı ortamında olması gerekir. Bu amaçla alümina tüpün uç kısımlarını kapatacağımız kapakların sızdırmaz olması gerekir.



Şekil 3.5. Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin şematik gösterimi.

Alt ve üst kapaklarla alümina tüpün uçları arasındaki boşluk zift ile izole edildi. Deney esnasında ziftin eriyerek argon gazının sızmasını engellemek için alt ve üst kapaklardan sürekli su geçirildi ve soğutuldu. Isıtıcı teli sarılmış ve akım kolları hazırlanmış alümina tüp pirinçten yapılan soğutma kapaklarına sabitlendi. Pirinç kapaklar, iç içe geçmiş iki silindir ve bir diskten oluşmaktadır. İç içe geçirilmiş borular disk üzerine gümüş kaynağı ile lehimlendi. Diskin ortası alümina boruya uygun şekilde delindi. Bu kapakların pirinçten yapılmasının sebebi; pirincin oksitlenmemesi ve suyu kazanın dışına terletmemesidir. Su geçirilerek soğutulan kapakların şematik gösterimi Şekil 3.6'da gösterildi.



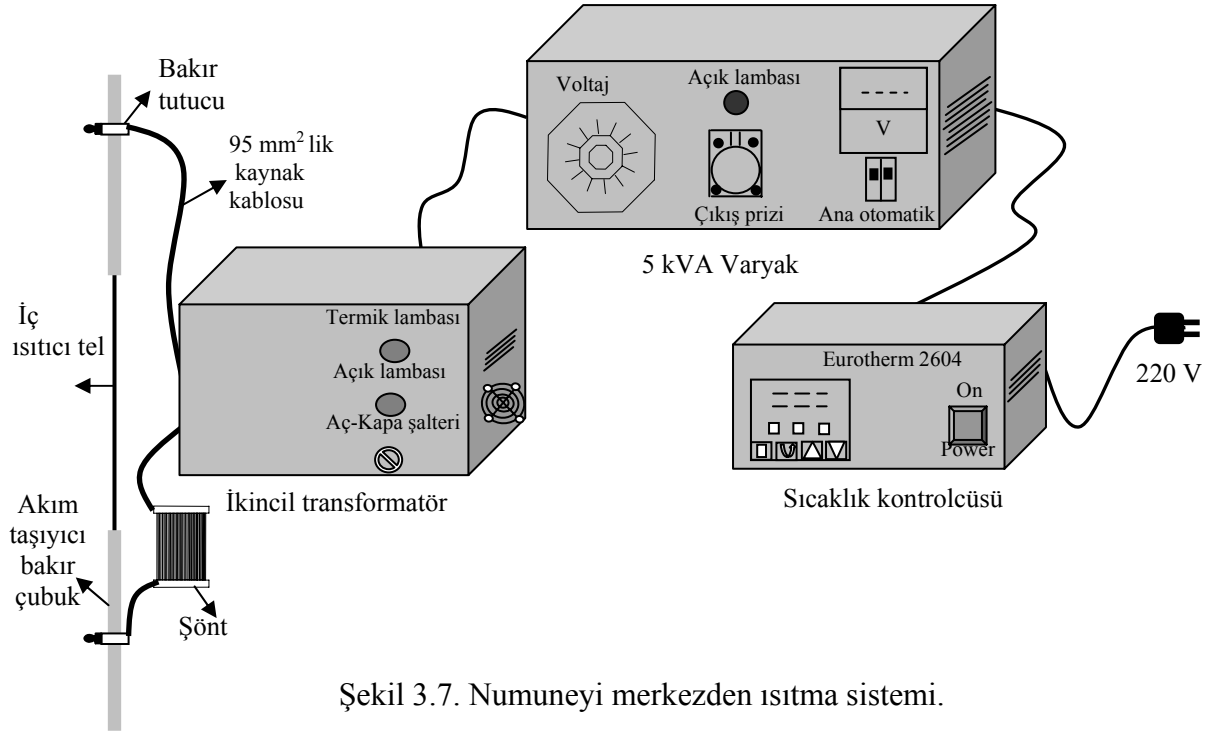
Şekil 3.6. Pirinçten yapılan soğutma kapağının (a) Şematik gösterimi, (b) Fotoğrafi.

3.2.3.2. Merkezi Isıtma Sistemi

Silindirik numuneyi merkezden ısıtıp, radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek amacıyla Şekil 3.7’de gösterilen merkezi ısıtıcı sistem hazırlandı. Radyal ısı akış fırınında numuneyi merkezden ısıtmak için 1,7 mm çapında Kanthal A1 teli kullanıldı. Numune boyunca ısı dağılımını kontrol etmek amacıyla merkezi ısıtıcı telin boyu numune boyundan 8-10 mm fazla yapıldı. Gerektiğinde akım taşıyıcı bakır çubuklar aşağı-yukarı hareket ettirilerek düşey doğrultuda ısı dağılımının homojen olması sağlandı. Merkezi ısıtıcı telin her iki ucuna 1,6 mm’lik paftayla 1 cm boyunda vida yolu açıldı. Yaklaşık 40 cm boyunda ve 6 mm çapındaki akım taşıyıcı bakır çubuklara da 1,6 mm’lik klavuz ile 1 cm derinliğinde yuva açıldı. Numunenin merkezinden geçirilen merkezi ısıtıcı telin uçlarına akım taşıyıcı bakır çubuklar vidalandı. Alt ve üst bakır çubukları yalıtım için 8x10x400 mm ebatlarındaki alümina borular numune kalıbına tutturuldu.

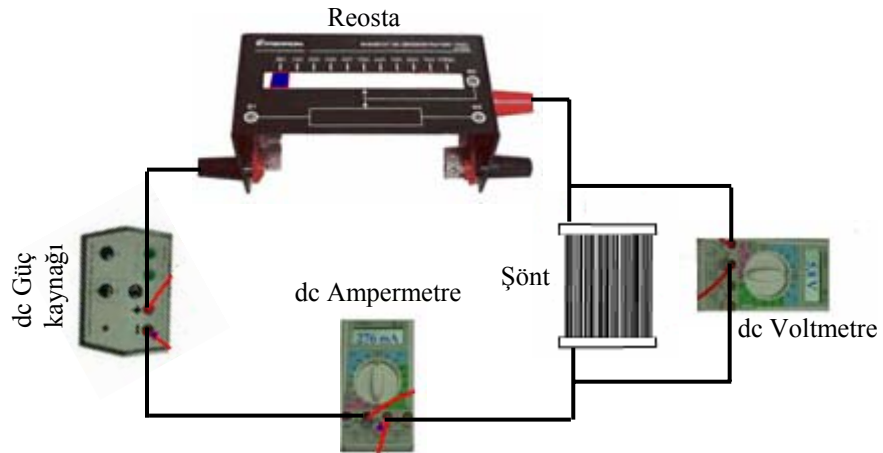
Merkezi ısıtıcı tele sabit bir güç vermek için merkezi ısıtıcı ile Eurotherm 2604 model kontrolcü arasına birbirine seri olacak şekilde 5 kVA’lık bir varyak ve 250 A’lik bir ikincil transformatör bağlandı. İkincil transformatör devrede yüksek akım - düşük voltaj sağlaması amacıyla kullanıldı. Deney esnasında merkezi ısıtıcı tel üzerinden çok yüksek akım geçeceği için ikincil transformatör ile bakır çubuklar arasında 200 A’e dayanıklı 95 mm² kesit alanına sahip elektrik kabloları bağlandı. Numune fırına yerleştirildikten sonra bakır çubuklar ikincil transformatör ile beslendi. Merkezi ısıtıcının şematik gösterimi Şekil 3.7’de verildi.

Merkezi ısıtıcı tele verilen giriş gücünü tayin etmek için merkezi ısıtıcı telden geçen akım değerinin ölçülmesi gerekir. Tellerin her biri 2,5 mm çapında ve 20 cm uzunluğundadır. Şönt direncinin hassas bir şekilde ölçülebilmesi için Şekil 3.8’de görülen devre kuruldu. Şönt için ölçülen voltaj değerleri ve hesaplanan şönt direnci Tablo 3.1’de gösterildi. Merkezi ısıtıcı tel üzerindeki akım çok yüksek olduğundan ve ısıtıcı telin direnci sıcaklıkla değişeceğinden dolayı bu akımın değeri doğrudan multimetre ile ölçülememektedir. Isıtıcı tel üzerindeki akımı tayin etmek için toplam direnci belirli olan ve ısıtıcı tele akım taşıyan kablo üzerine seri olarak bağlanan bir şönte ihtiyaç duyulmaktadır. Şönt, iki adet dikdörtgen bakır lama arasına 30 adet Kanthal A1 telinin gümüş kaynağı ile paralel olarak lehimlenmesi ile yapıldı.



Şekil 3.7. Numuneyi merkezden ısıtma sistemi.

Yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucunda şönt için ortalama şönt direnci $R_{\text{şönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega$ olarak bulundu. Şönt direncinin tespit edilmesiyle ısıtıcı tele verilen gücün hesaplanması kolaylaştı. Şöntün uçları arasındaki potansiyel fark ölçülüp dirence bölünerek devreden geçen akım bulundu. Bu akım değeri ısıtıcı telin iki ucu arasındaki potansiyel fark ile çarpılarak ısıtıcı tele verilen toplam güç hesaplandı.



Şekil 3.8. Şönt direncinin deneysel ölçüm devresi.

Tablo 3.1 Şönt direncinin ölçüm verileri.

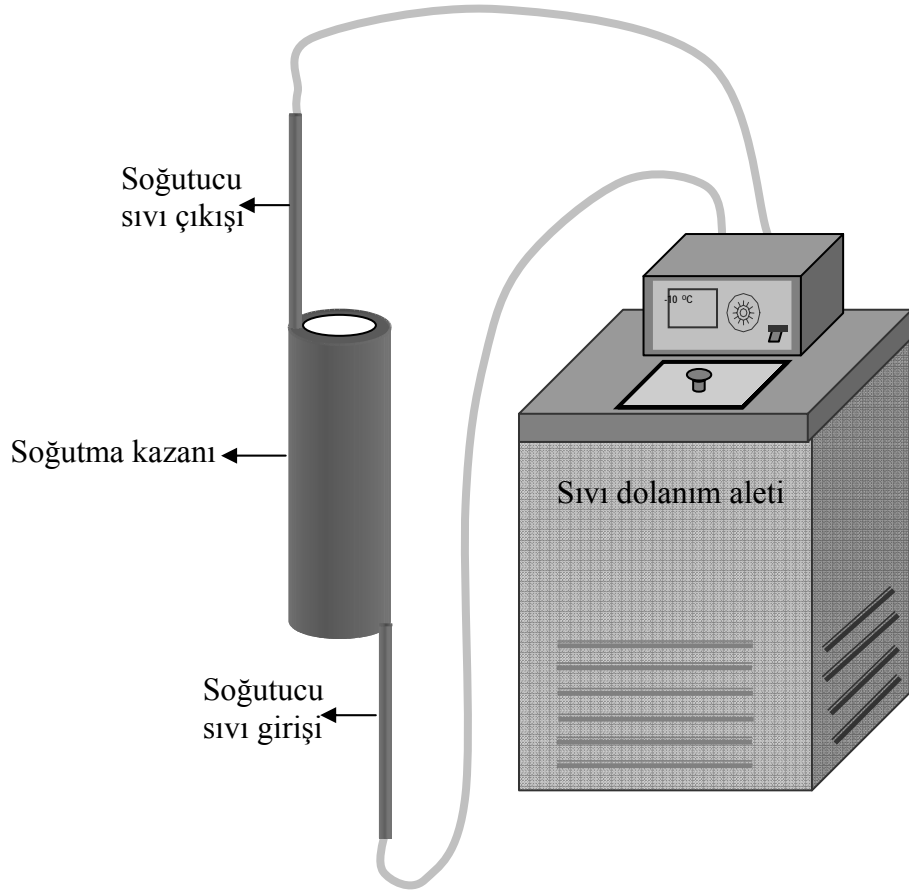
Sıra No	$V_{\text{şönt}}$ (mV)	$I_{\text{şönt}}$ (mA)	$R_{\text{şönt}}$ (m Ω)
1	0.037	20.045	1.846
2	0.056	30.020	1.865
3	0.075	40.120	1.869
4	0.095	50.200	1.892
5	0.114	60.192	1.894
6	0.133	70.318	1.891
7	0.152	80.336	1.892
8	0.170	90.367	1.881
9	0.189	100.383	1.883
10	0.209	110.471	1.892
11	0.253	133.806	1.891
12	0.274	144.824	1.892
13	0.296	156.060	1.897
14	0.317	167.154	1.896
15	0.338	178.350	1.895
16	0.359	189.520	1.894
17	0.380	200.648	1.894
18	0.403	211.837	1.902
19	0.423	223.037	1.897
20	0.466	245.284	1.900
21	0.508	267.328	1.900
22	0.550	289.566	1.899
23	0.593	311.936	1.901
24	0.635	334.168	1.900
25	0.677	356.486	1.899
26	0.720	378.956	1.900
27	0.763	401.218	1.902
28	0.848	445.896	1.902
29	0.933	490.502	1.902
30	1.018	520.045	1.846

$$R_{\text{şönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega$$

3.2.3.3. Soğutucu Sistemi

Numunenin dış yüzeyini soğutarak numune üzerindeki sıcaklık gradyentini artırabilmek için soğutma sistemi kullanıldı. Soğutma kazanı iç çapları 45 mm ve 68 mm olan ve boyları 200 mm olan iki paslanmaz çelik borunun iç içe geçirilerek alt ve üstüne disk kaynatılmasıyla yapıldı. Şematik olarak Şekil 3.9'da görülen soğutma sisteminde, su soğutma kazanına alt girişten girerek kazanı doldurmakta ve çıkıştan tahliye olmaktadır. Bu su devir daim sistemi daha önce şebeke suyu ile sağlanıyordu. Şebeke suyunun yaz aylarındaki sıcaklığı 18-20 °C arasında olmaktadır. Erime sıcaklığı 100 °C ve üzerinde olan metalik alaşımlarda şebeke suyuyla soğutma yapılarak katı-sıvı arayüzeyi hareket

etmeden katılaştırılabildi. Fakat erime sıcaklığı 100 °C'nin altında olan metalik alaşımlarda şebeke suyuyla ani soğutma yapılamadığı sonucuna varıldı. Dolayısıyla soğutmanın etkin olabilmesi için soğutma kazanından geçecek sıvının sıcaklığının daha düşük ve kontrol edilebilir olması gerekmektedir. Bunun için soğutma kazanına PolyScience dijital kontrollü ısıtmalı/soğutmali akışkan dolanım sistemi bağlanmıştır. Bu sistem 13 litre sıvı kapasitesiyle birlikte, geçirilen sıvının sıcaklığını -40°C ile 200°C aralığındaki bir sıcaklıkta kontrol edebilmektedir. Ayrıca 11-24 litre/dakika basınç hızına, 8-18 litre/dakika emiş hızına sahiptir. Şekil 3.9'da soğutucu sistemin şematik gösterimi verildi.

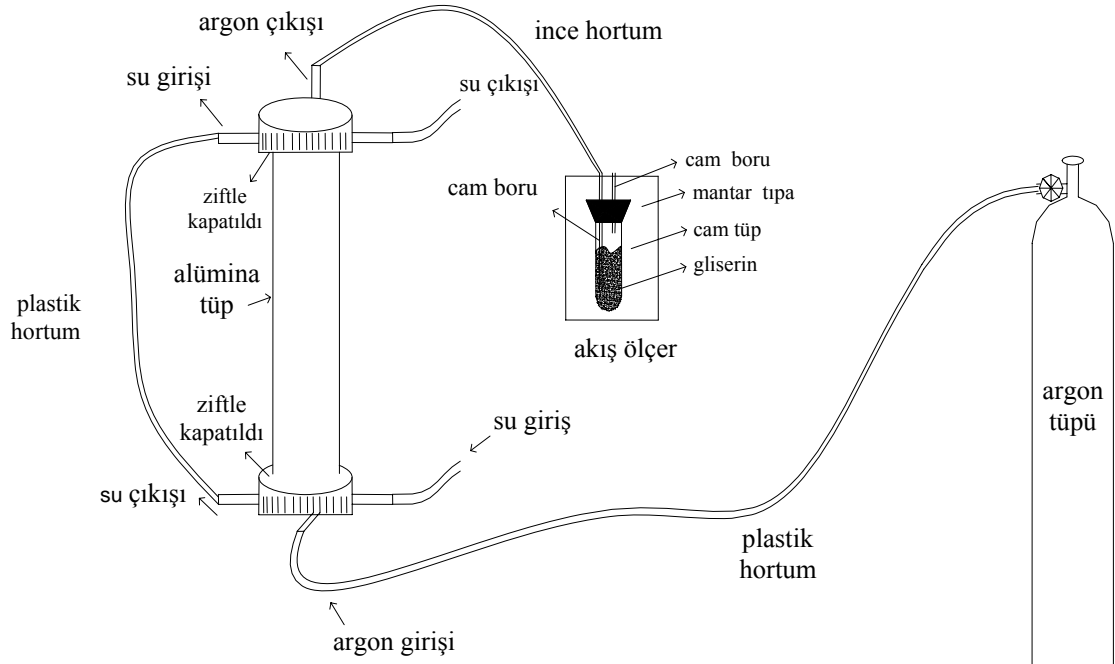


Şekil 3.9. Soğutucu sistem.

3.2.3.4. Pozitif Basınç Sistemi

Numune deney esnasında ısıl işlem görürken, yüksek sıcaklıklarda grafit numune kalıbının erozyona uğramaması için argon ortamında tutulması gerekmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda grafit oksijenle daha rahat tepkimeye girmekte ve deforme

olmaktadır. Deney esnasında fırının içerisine oksijen girdiği zaman (özellikle 400 °C'nin üzerinde) oksijen grafit ile reaksiyona girerek karbondioksit ve karbon monoksit gazları oluşturmakta ve grafit numune kalıbının dış yüzeyi erozyona uğramaktadır. Numune kalıbının erozyona uğraması ise numune üzerindeki sıcaklık dağılımının bozulmasına neden olmaktadır. Bu istenmeyen durumun oluşmaması için deney boyunca sistemin içerisindeki basıncın açık hava basıncından büyük olması gerekir yani sistem pozitif bir basınç altında tutulmalıdır. Alümina tüpün ortasında bulunan numuneyi sürekli argon ortamında tutmak için şematik olarak Şekil 3.10'da görülen pozitif basınç sistemi kuruldu. Pozitif basınç sisteminde, alt kapaktan argon girerek sisteme dolmakta ve böylece numune sürekli argon ortamında tutulmaktadır. Üst kapağın argon çıkışından tahliye olan argon, akış ölçere verilerek ortamdaki argon kontrol edilmektedir. Akış ölçerde argon çıkışı gözleniyorsa ve çıkan argon miktarı uzun süre değişmiyorsa, sızdırmazlık sağlanmış demektir. Eğer argon miktarında azalma varsa, argon başka bir boşluktan dışarı sızıyor anlamına gelmekte ve bu sızıntıyı engellemek için tedbir almaktadır.



Şekil 3.10. Pozitif basınç sistemi.

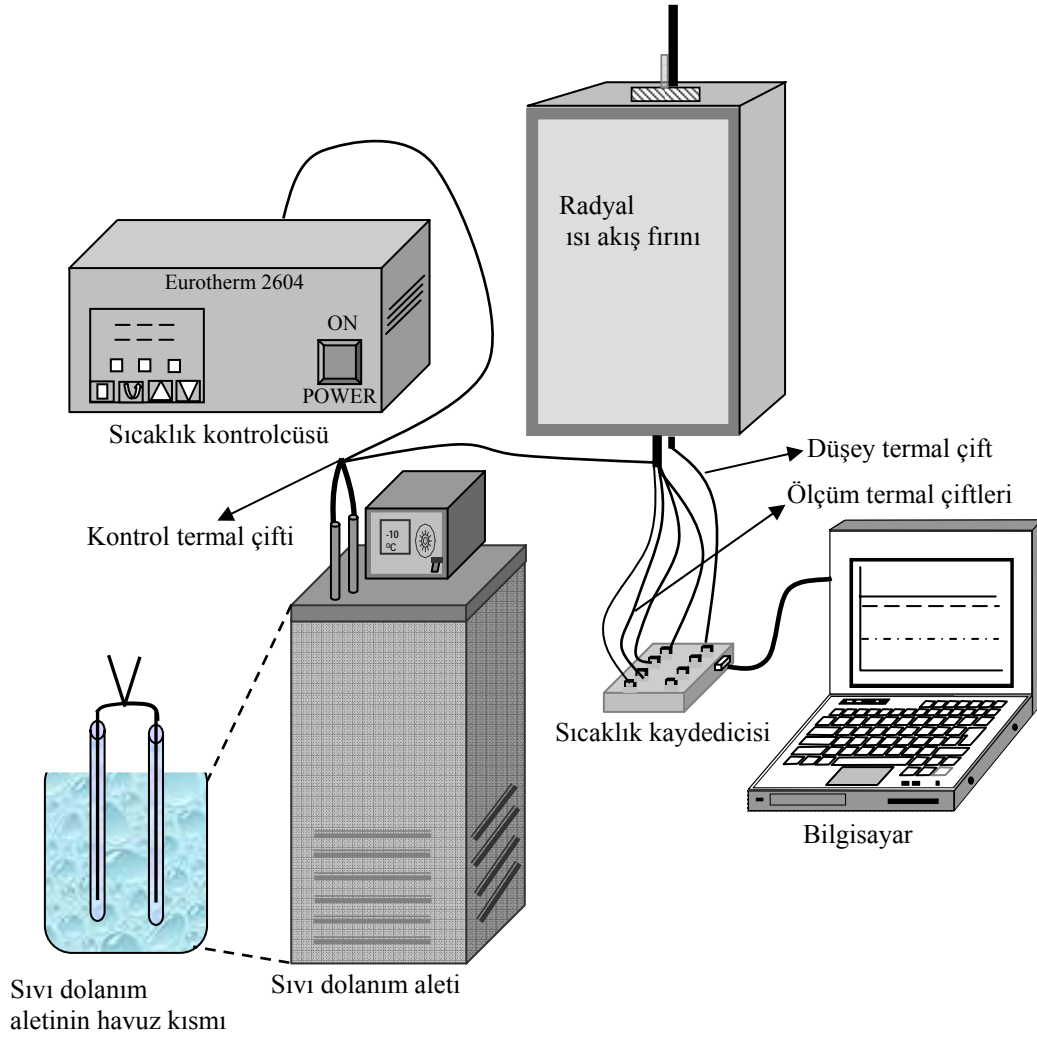
3.2.3.5. Sıcaklık Kontrol ve Ölçüm Sistemleri

Radyal ısı akış fırınında sıcaklık ölçümleri için K tipi termal çiftler kullanıldı. K tipi termal çift 0.5 mm kalınlığında ve 100 cm uzunluğundadır. K tipi termal çiftin yeterince kalın olması deney esnasında kıvrılıp bükülmeyi mümkün olduğu kadar engellemektedir. Etrafının yalıtımlı olması da büyük bir avantaj sağlamaktadır. Deneylerde kullanılan K tipi termal çiftlerden biri kontrolcü, biri düşey sıcaklık ölçümü ve en az ikisi de ölçüm içindir. Düşey termal çift ise numune boyunca hareket edebilecek şekilde yerleştirilmiştir.

Kontrol termal çiftinin birleştirilmiş ucu sıcaklığı ölçülecek bölgeye yerleştirilirken diğer ucu sıcaklığı 0°C olan antifrizli su havuzunun içindeki cam boruların içlerine yerleştirildi. Deney süresince termal çiftin uçlarının 0°C sıcaklığı hızlı algılaması için cam tüplerin içerisine etil alkol dolduruldu ve antifrizli suyun sıcaklığı ısıtılmalı veya soğutmalı kapalı devre akışkan dolanım sistemi yardımıyla 0°C de tutuldu. Düşey ve ölçüm termal çiftleri ise Pico TC08 model Sıcaklık Kaydedicisi (Data Logger) ve dizüstü bilgisayara bağlantıları yapılarak sıcaklıkları zamanın fonksiyonu olarak bilgisayara kayıt edildi.

Sıcaklık kontrol ve ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.11'de gösterildi. Arayüzey deneylerinde iki tane ölçüm termal çifti kullanılırken, ısısal iletkenlik ölçümü deneylerinde ise dört tane ölçüm termal çifti kullanıldı. Isısal iletkenlik ölçümü deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içinde konumları şematik olarak Şekil 3.12'de gösterildi. Burada r_1 , r_2 , r_3 ve r_4 mesafeleri ise ölçüm termal çiftlerinin numunenin merkezine olan uzaklıklarını göstermektedir.

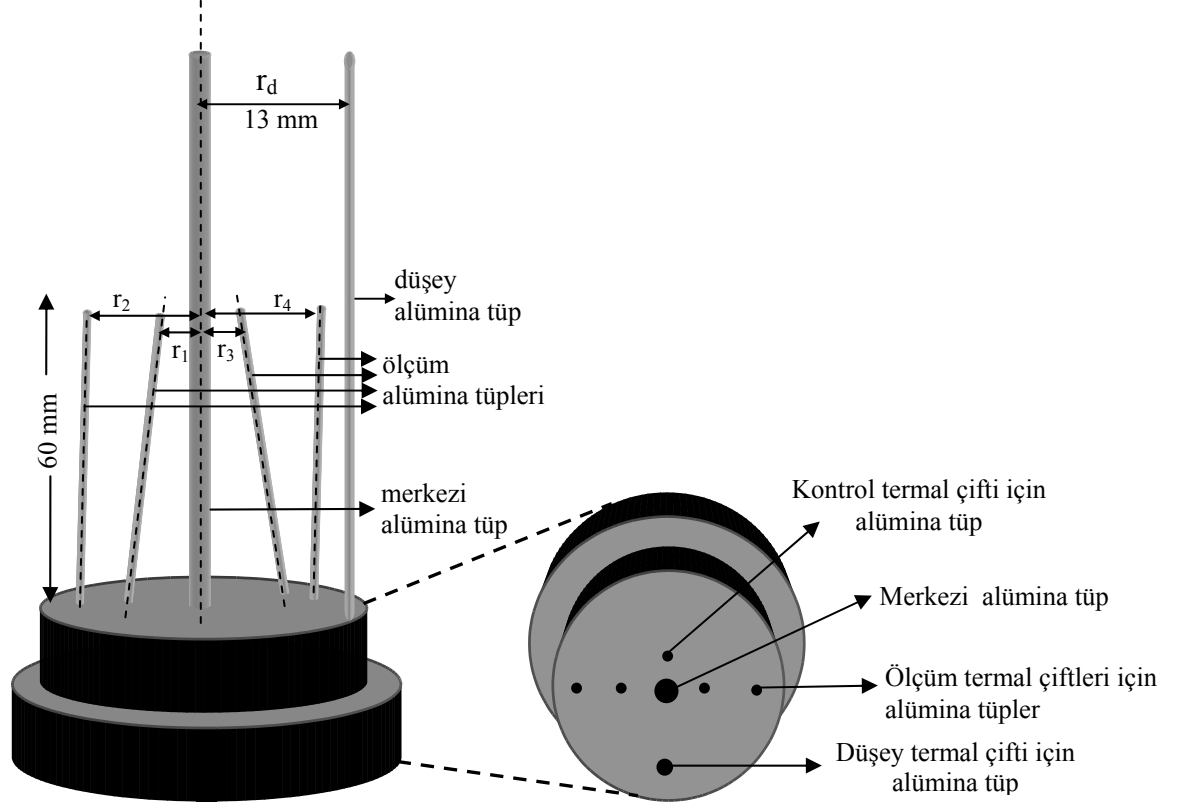
Katı-sıvı arayüzeyinin denge durumuna gelebilmesi için sıcaklık kontrolünün çok iyi sağlanması gerekmektedir. Keskin bir katı-sıvı arayüzeyinin elde edilebilmesi, sıvı tabakasının oldukça ince olmasına ve ani soğutma esnasında arayüzeyin hareket etmemesine bağlıdır. Sıcaklığın deney süresi boyunca sabit olması, katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme süresini azaltmaktadır.



Şekil 3.11. Sıcaklık kontrol ve ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

Radyal ısı akış sisteminde merkezi ısıtıcı telin sıcaklığı Eurotherm 2604 tipi sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edildi. Eurotherm 2604 tipi kontrolcü numunenin sıcaklığını ± 0.01 °C hassasiyetle kontrol edebilmektedir. Bu kontrolcü ile sıcaklık programlanabilmekte, zaman sabitleri ayarlanabilmekte, ramp özelliği ile istenilen hızda ısıtılıp soğutulabilmekte ve çıkış gücü ayarlanabilmektedir.

İyi bir sıcaklık kontrolü sağlamak için her deneyden önce salınım periyodu ölçülerek kontrolcünün PID parametreleri (zaman sabitleri) hesaplanmalıdır. Burada P bant aralığını, I integral sabitini, D ise türev sabitini göstermektedir. Her deneyde alıştırma, deney yapılacak sıcaklık, kontrol termal çiftinin merkezi ısıtıcı tele olan uzaklığı gibi deneysel etkenlerin değişmesiyle her bir sistem için PID parametreleri yeniden bulunmalıdır.



Şekil 3.12. Isısal iletkenlik ölçüm deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna konumları

Kontrolcünün PID parametreleri şöyle bulunur. Numune kademeli olarak erime sıcaklığının $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ altına kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta numunenin ısıyı çekmesi için yaklaşık 2-3 saat beklenir. Kontrolcüde salınımı elde edebilmek için kontrolcünün T_D ve T_I değerleri sıfıra indirilir ve P_B değeri yüksek bir değere ayarlanır. Sistem kararlı hale geldikten sonra salınım elde edilene kadar P_B değeri yavaş yavaş düşürülür.

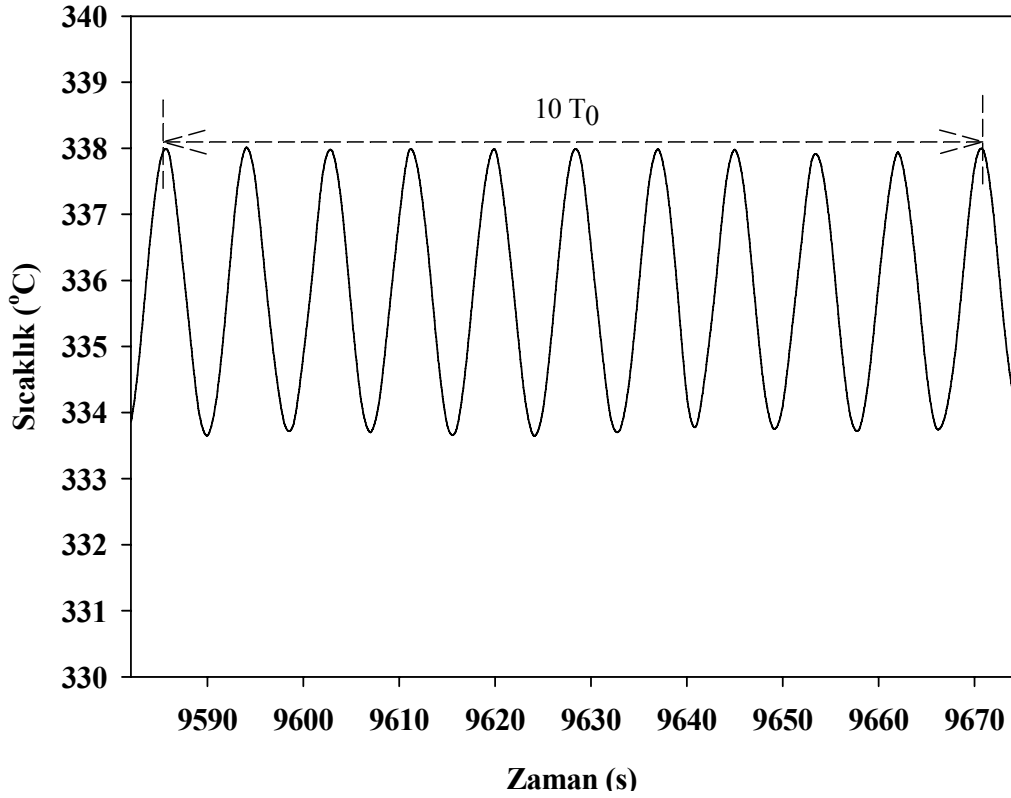
Salınımın başladığı bant aralığı değeri P_o 'dır. Salınım sıcaklık kaydedicisi ile kaydedilir. Tam bir salınım cinsinden bulunur. Şekil 3.13'de herhangi bir ötektik kompozisyon için sıcaklık kaydedicisi ile elde edilmiş salınım periyodunun bulunuşu gösterilmiştir.

Bulunan salınım periyodundan (T_o) ve bant aralığı değerinden (P_o) faydalanarak zaman sabitleri (PID parametreleri) Ziegler-Nicholls metodu [157] ile hesaplanır.

$$P_B = 1.67 \times P_o$$

$$T_I = 0.5 \times T_o$$

$$T_D = 0.12 \times T_o$$



Şekil 3.13. Salınım periyodunun tespiti.

İyi bir sıcaklık kontrolü için bu sabitlerin, her deneyde, numunenin erime sıcaklığının yaklaşık 10 °C altındaki bir sıcaklıkta yeniden ölçülmesi gerekmektedir.

3.2.4. Kontrollü Katılaştırma Fırını

Kristal büyütme çalışmalarının yaklaşık % 40'nın yapıldığı Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını ile özellikle mühendislik alanında gerilime dayanıklı malzeme üretiminde yararlanılmaktadır [158]. Sıcak döküm fırınında elde edilen numunelerin, değişik sıcaklık gradyenti ve hızlarda katılaştırılması, kontrollü katılaştırma fırını yardımıyla yapılmaktadır.

Bu fırında numune tutucusuna yerleştirilen numuneler, sürücü sistem vasıtasıyla sıcak bölgeden soğuk bölgeye çekilirken, kalıp içerisindeki sıvı alaşım, en alt kısımdan başlayarak katılaşmakta ve katı-sıvı arayüzeyi yukarı yönde ilerlemektedir.

Şekil 3.14'de şematik olarak gösterilen kontrollü katılaştırma fırını ile 1100 °C sıcaklığa kadar çıkılabilmektedir. Ayrıca bu fırına takılan numune içerisinde 10 ile 100 °C/cm

arasında bir sıcaklık gradyenti elde edilebilmektedir. Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını başlıca ısıtıcı sistem, soğutucu sistem ve sürücü sistem olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Bu kesimde Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırınının yukarıda bahsedilen kısımları detaylı bir şekilde incelenecektir.

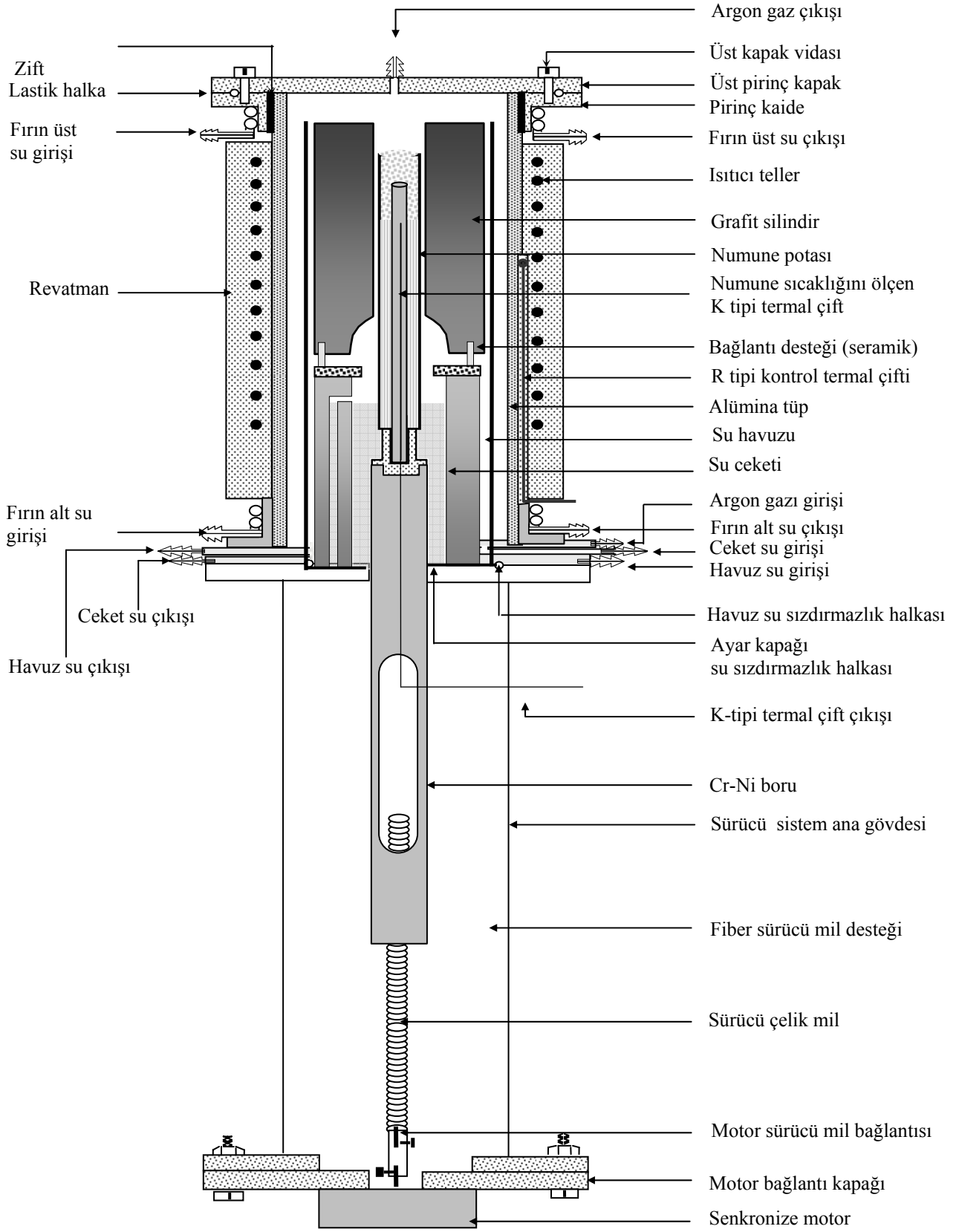
3.2.4.1. Isıtıcı Sistem

Isıtıcı sistem, yüksek sıcaklıklara dayanıklı iç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm, uzunluğu 800 mm olan iki ucu açık alümina tüp etrafına 1 mm çapında, toplam direnci 25 Ω olan Kanthal A1 telinden 300 mm sarılarak yapılır.

Alümina tüp ile pirinç kapaklar arasındaki boşluk 180 °C'ye dayanıklı zift ile doldurulur ve böylece numunenin argon atmosferinde kalması sağlanır. Dolgu ziftinin erimesini önlemek için kapakların içerisinden sürekli su dolanımı yapılır. Fırının sıcaklığını kontrol etmek için 0.5 mm çapında yalıtılmış, metal kaplı *K*-tipi termal çift sıcak bölgenin tam ortasına yerleştirilir. Ayrıca üst bölgede pirinç kapak ile pirinç kaide arasından hava sızmaması için lastik halka (O ring) yerleştirilir. Kontrollü katılaştırma fırınının sıcaklığı ± 0.1 °C hassasiyetinde Eurotherm 2604 sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edilir.

3.2.4.2. Soğutucu Sistem

Soğutma sistemi, fırın içerisinde sıcaklık gradyenti oluşturmak amacıyla tasarlanmıştır. Yeterli uzunlukta katılaştırılarak ısı işleme tabi tutulan numune, çok hızlı bir şekilde soğutma bölgesine (iç su havuzuna) çekilerek ani soğutma (quench) sağlanmaktadır. Soğutucu sistemi, 290 ve 300 mm uzunluğunda 23 ve 33 mm çaplara sahip iç içe geçmiş iki pirinç borudan oluşmaktadır. Pirinç boruların alt kısmı yaklaşık 10 mm kalınlığında, 100 mm çapında dairesel pirinç parçaya kaynatılmıştır. Dolayısıyla soğutucu sistem iç içe geçmiş iki silindirin (iç ve dış silindir) oluşturduğu bir havuzdan yapılmıştır. Havuzlardaki suyun sıcaklığı, ± 0.01 °C hassasiyetinde -40 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında çalışabilen Poly Science 9702 model dijital kontrollü ısıtmalı/soğutmalı akışkan dolanım sistemi ile kontrol edilmektedir.



Şekil 3.14. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi [159].

Dolanım sisteminden gelen akışkan (antifrizli su) ilk olarak havuzun taban kısmından girmekte, havuzda belli bir seviyeye kadar birikmekte ve sonrada fırını terk ederek dolanım sistemine geri dönmektedir. Böylece havuz ve içerisindeki akışkanın sürekli soğuk kalması sağlanabilmektedir. Dolanım sisteminin akışkan tankı 13 litre hacmindedir ve bu tank içerisindeki akışkan belli bir sıcaklık aralığında (-40 °C ile 200 °C) hem ısıtılıp hem de soğutulabilmektedir. Ayrıca dolanım sisteminin tankında bulunan akışkanın, fırın içerisinde istenilen hızda dolanımı sağlanabilmekte yani dolanım sisteminin akışkanı pompalama hızı ayarlanabilmektedir.

3.2.4.3. Sürücü Sistem

Farklı katılaştırma hızları elde etmek amacı ile kullanılan sürücü sistem, 540 mm boyunda ve 40 mm çapında pirinç gövde içerisinde bulunan, dış çapı 12 mm, iç çapı 10 mm, uzunluğu 650 mm olan Cr-Ni borudan oluşmaktadır. Üzerinde cetvel ölçeği bulunan sürücü sistemin alt kısmında, değişik katılaştırma hızları sağlayan sürücü mile bağlı senkronize motor bulunmaktadır. Pirinç gövde içerisindeki Cr-Ni borunun, alt ucu fiberglastan yapılmış mil yuvasına, üst ucu da numune tutucusuna sabitlenir. Cr-Ni borunun kenarlarından su sızıntılarını önlemek amacıyla lastik halkalar kullanılır.

Pirinç gövde içerisine yerleştirilmiş Teflon, 65 mm uzunluğundadır. Fiberglas'ın bir ucu 12 mm çapındaki Cr-Ni boruya sıkı bir şekilde geçebilmesi için delinir. Diğer ucuna ise sürücü milin içinde hareket edebilmesi için 20 mm çapında 30 mm uzunluğunda pirinç blok üzerine yerleştirilir. Bu parçanın merkezine 3 mm çapında metrik diş açılır. Sürücü mil çelikten yapılmış olup buna da 3 mm'lik metrik diş açılır. Numune bu çelik mil vasıtasıyla motor devir hızına bağlı olarak, soğuk bölgeye doğru çekilip, düşey doğrultuda kontrollü olarak katılması sağlanmaktadır. Soğutucu sistemin şematik gösterimi Şekil 3.14'de verilmiştir.

3.3. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü İçin Bir Deneyin Yapılışı

3.3.1. Numune Kalıbının Hazırlanması

Şekil 3.15'de fotoğrafı görülen pota, huni ve numune kalıbı gibi malzemelerin yapımı için Morgan marka grafitler kullanıldı. Deneylerde incelenecek olan alaşımların dökümünün yapılabilmesi amacıyla yüksek sıcaklığa dayanıklı özel grafitten hazırlanan numune kalıbının şematik gösterimi Şekil 3.16'da verildi. Numune kalıbı 40 mm

çapındaki grafit çubukların tornada işlenmesi ile yapıldı. Numune kalıbı olarak grafit kullanmamızın sebebi ise ısı iletkenliğinin metallerinkine yakın olması, çoğu metal ile etkileşmeye girmemesi ve kolay işlenebilir bir malzeme olmasıdır.



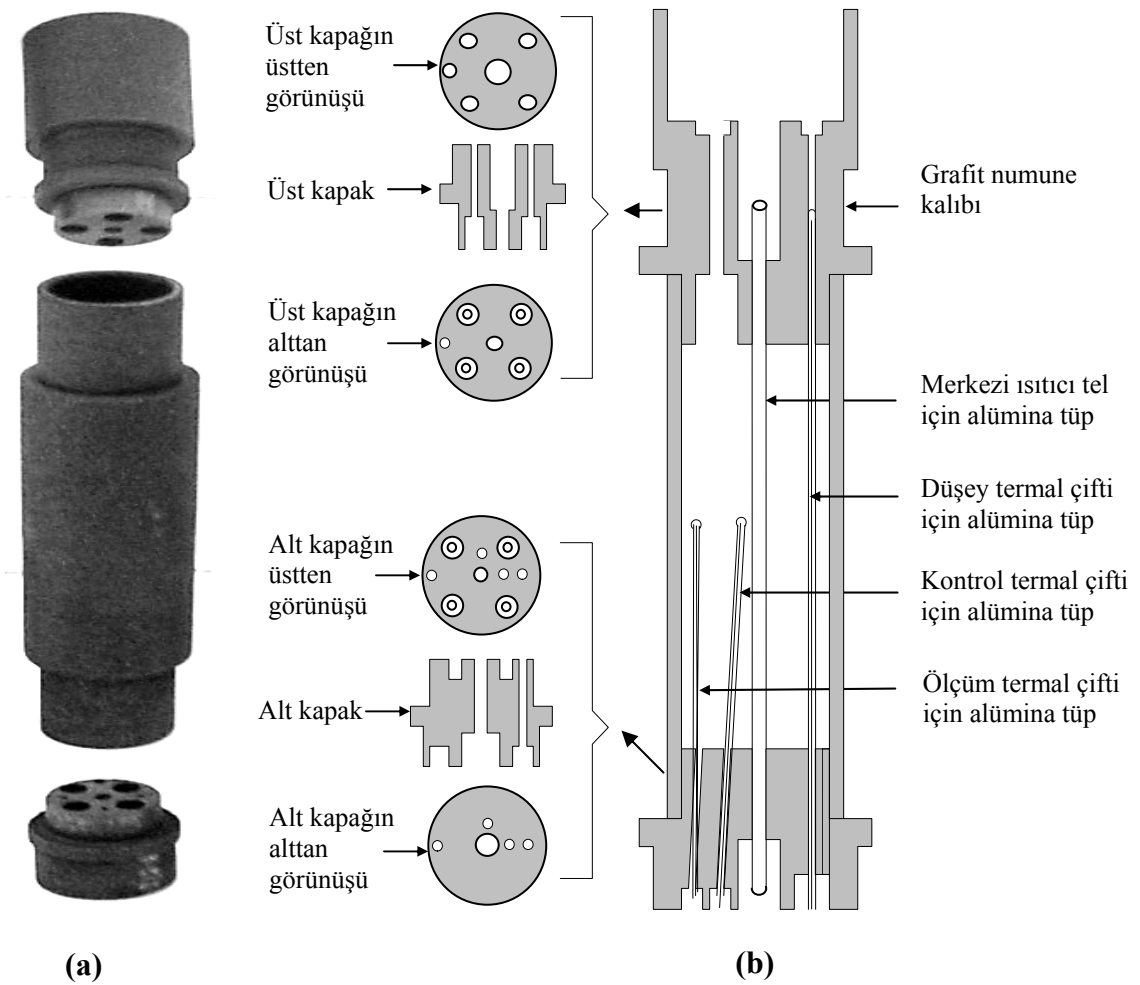
Şekil 3.15. Grafitten yapılmış olan pota, huni ve numune kalıbının fotoğrafı.

Numune kalıbı; alt kapak, üst kapak ve silindirik boru şeklinde üç parçadan oluşmaktadır. Bu parçalar ayrı ayrı yapılıp sonunda birleştirilerek numune kalıbı oluşturulur. Alt ve üst kapaklar silindirik boruyu kırmayacak bir sıkılıkta geçecek şekilde yapılır. Kapaklar gevşek girecek şekilde yapılırsa döküm anında sıvı sızmaktadır. Çok sıkı yapılması halinde ise kapaklar silindirik boruya geçerken boruyu çatlatmaktadır. Silindirik borunun iç çapı 30 mm, dış çapı 40 mm ve boyu 160 mm olacak şekilde yapılmıştır. Numune kalıbının alt ve üst kapakları birbirine simetrik ölçülerde yapılmıştır fakat üst kapağın üst tarafında döküm esnasında sıvının taşmasını engelleyecek olan havuz kısmı vardır.

Döküm yapıldıktan sonra havuz kısmı kesilip atılmakta ve numune kalıbının alt ve üst kapakları simetrik hale gelmektedir. Alt kapağa merkezi alümina tüp için 3 mm çapında, düşey termal çift için 2 mm çapında, ölçüm ve kontrol termal çiftleri için 1.2 mm çapında delikler açılır. Alt kapağa ölçüm ve kontrol termal çiftleri için açılan delikler 3-4 derece açılı delinmiş olup bu deliklere yerleştirilen alüminaların uçları merkezi alüminaya yaklaşık 1 mm mesafededir. Üst kapağa ise aynı şekilde merkezi alümina ve düşey termal çift delikleri açıldı. Üst kapağın havuz kısmına döküm esnasında sıvı alışı kalıba dolmasını kolaylaştıracak 6 mm çapında dört delik açıldı. Kalıba döküm

yapılan alaşımın katılaştıktan sonra kalıp içerisinde sabitlenmesini sağlamak amacıyla alt ve üst kapakların iç taraflarına dörder tane boşluk açıldı.

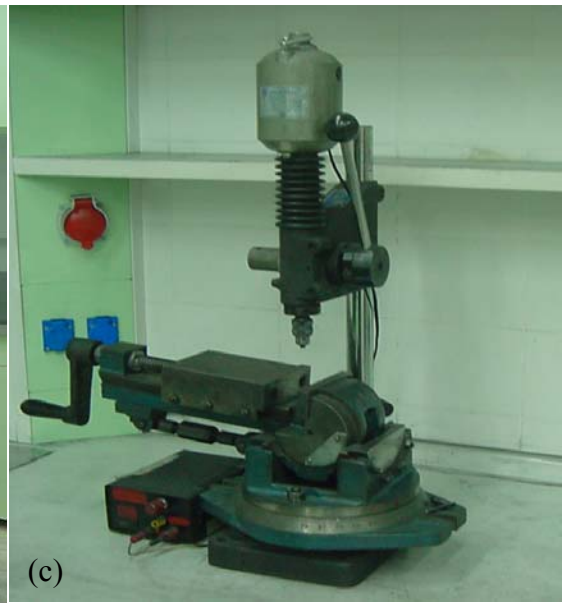
Numune kalıbının ayrıntıları Şekil 3.16’da gösterildi. Bu grafitleri işlemede kullanılan aletlerin fotoğrafları ise Şekil 3.17’de verildi. Ölçüm ve kontrol termal çiftlerinin alüminalarının uç tarafları oksijen kaynağı ile birleştirilerek deney esnasında termal çiftler ile sıvı alaşımın temas etmemesi sağlandı.



Şekil 3.16. Radyal ısı akış tekniğinde kullanılan numune kalıbının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi.

Hazırlanan numune kalıbının alt kapağına alümina borular sıkı bir şekilde yerleştirildi. Alüminaların merkezi alüminaya olan uzaklıkları hassas bir şekilde ölçüldü ve kaydedildi. Merkezi alümina ve düşey termal çift için sabitlenen alümina üst kapaktaki konumlarına denk gelecek şekilde alt ve üst kapaklar silindirik boruya çok dikkatli bir

şekilde geçirildi. Tek yönlü katılaştırma esnasında alümina boruların etrafında boşluk oluşmaması için her bir alümina borunun içerisine dökümden sonra çıkartmak üzere uygun kalınlıklarda teller yerleştirildi. Merkezi alümina borunun ve düşey termal çiftin alümina borusunun kapaklara giren uçları cam pamuğu ile tıkanarak döküm esnasındaki muhtemel sızmaların önüne geçildi.



Şekil 3.17. Numune yapımında kullanılan aletlerin fotoğrafları. (a) Torna tezgahı, (b) Sütunlu matkap, (c) Masaüstü matkap.

3.3.2. Numune Kalıbının Döküm Fırınına Yerleştirilmesi

Şekil 3.18’de görüldüğü gibi hazırlanan numune kalıbının etrafı radyal soğumaları engellemek amacıyla cam pamuğu ve yanmaz iplerle sarıldı. Numune kalıbı iki tel ile bağlanarak kalıbın döküm fırınının içerisine rahat girip çıkarılması sağlandı. Bu tel yardımıyla numune kalıbı döküm fırını içerisine yerleştirildi. Bir kılavuz tel yardımıyla huni havuz kısmındaki deliklerden birine yerleştirildi. Grafit huninin etrafı sıvı alaşımın taşmaması için cam pamuğu ile sıkıca tıkandı. Böylece numune kalıbımız döküme hazır hale getirildi.

3.3.3. Alaşımın Hazırlanması

Hazırlanacak olan alaşımın bileşimiyle ilgili bilgiler faz diyagramından tespit edilir. Alaşımın bileşimi tespit edilirken ve bileşimlerin kütle hesabı yapılırken faz diyagramı dikkatli bir şekilde incelenmelidir. Alaşımında kullanılan malzemelerin saf olmasına özellikle dikkat edilmelidir.

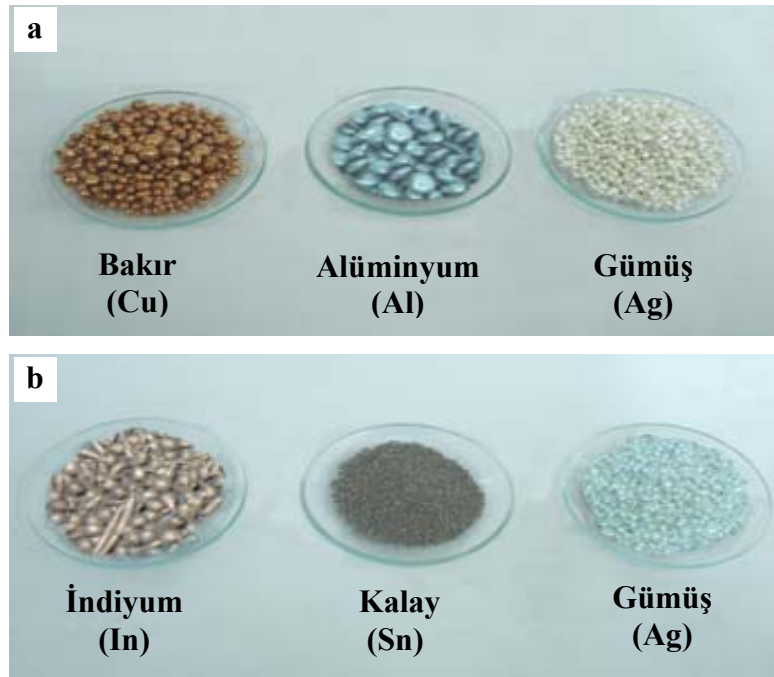


Şekil 3.18. (a) Döküm fırınına yerleştirilmek üzere hazırlanan ve (b) etrafına cam pamuğu sarılan numune kalıbının fotoğrafı.

Saf olmayan malzemelerle alaşım hazırlandığında safsızlıklar arayüze birikmekte ve arayüze çizgisini kapatmakta ve oluk őkillerinin iyi görünmesine engel olmaktadır. Bu tez çalışmasında alaşımın hazırlanması için %99.99 saflıkta alüminyum, %99.9 saflıkta bakır, %99.9 saflıkta gümüş, %99.9 saflıkta kalay ve %99.9 saflıkta indiyum kullanıldı. Bileşenler, uygun oranlarda 0.1 mg'a duyarlı AND GX-600 tipi hassas terazi ile tartıldı (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Alaşımı oluşturan metallerin tartılmasında kullanılan hassas terazi.

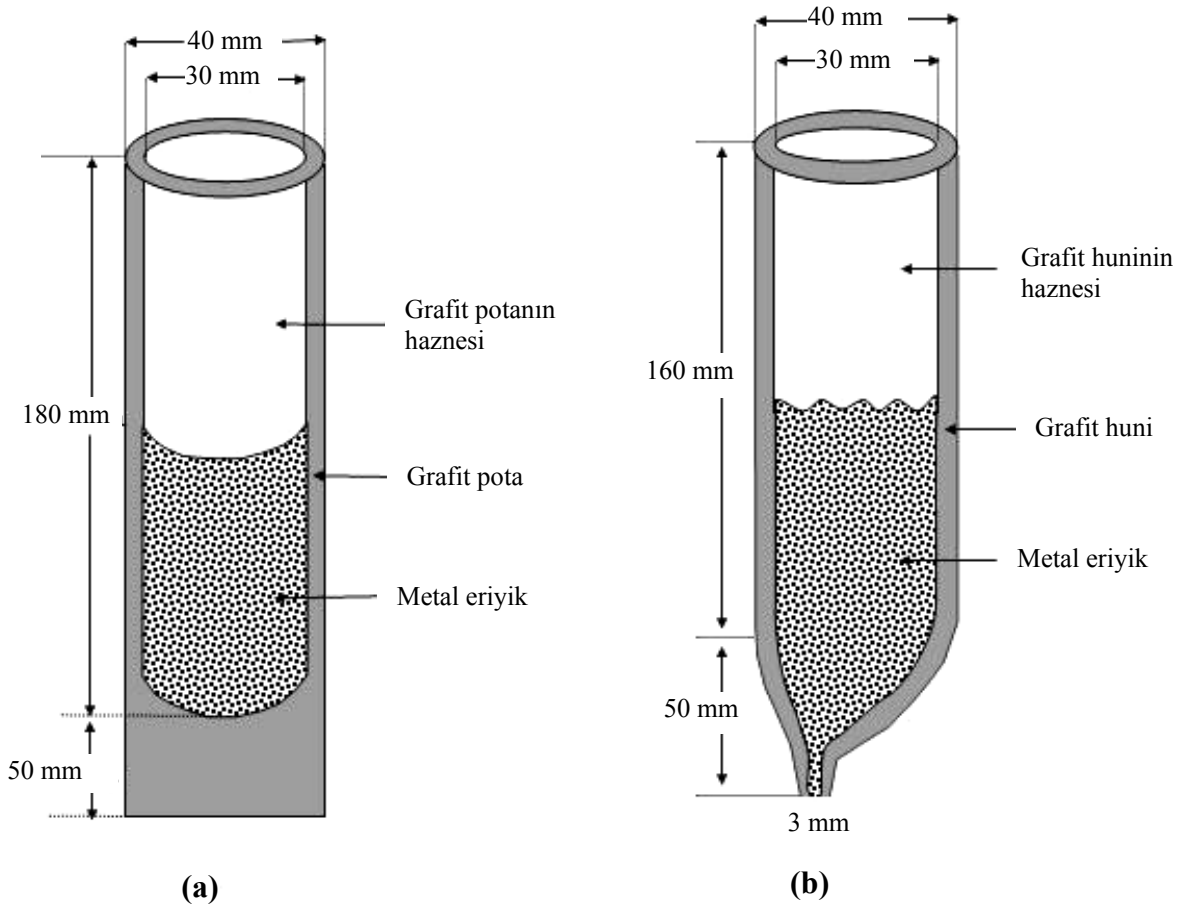


Şekil 3.20. (a) Al-Cu-Ag ötektik alaşımının yapımında kullanılan metaller, (b) Sn-Ag-In ötektik alaşımının yapımında kullanılan metaller.

Şekil 3.20’de alaşım yapımında kullanılan malzemeler gösterildi. Şekil 3.21.a’da vakumlu eritme fırınında alaşımı oluşturacak metalleri eritmede kullanılan grafit pota ve Şekil 3.21.b’de ise döküm fırınında döküm yapmak amacıyla kullanılan grafit huni görülmektedir. Grafit potanın içerisi iyice temizlenerek erime sıcaklığı düşük olan metal alta, yüksek olan metal ise üste gelecek şekilde potaya yerleştirildi. Pota bir tel yardımıyla vakumlu eritme fırınına indirilerek vakumlu eritme fırını ısıtıldı. Eritilen metaller grafit karıştırıcı ile karıştırılarak alaşımın homojen olması sağlandı. Sıvı alaşım, Şekil 3.21.b’de şematik olarak gösterilen huni yardımıyla döküm fırınındaki numune kalıbına döküldü.

3.3.4. Alaşımın Dökümünün Yapılması

Sıvı haldeki alaşım, vakumlu eritme fırınından tel yardımıyla çıkarılarak maşa ile sıkıca tutulur. Katılaşmaya meydan vermemek için hızlı bir şekilde döküm fırınına yerleştirilen numune kalıbına huni yardımıyla dökülür.



Şekil 3.21. Grafitten yapılmış (a) Pota, (b) Huninin şematik gösterimi.

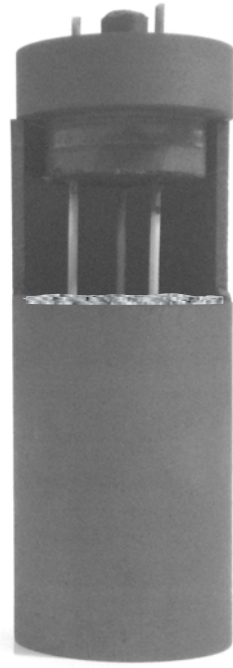
Numune kalıbı üzerine yerleştirilen huni çıkarılır ve ince bir grafit çubuk ile sıvı alaşım tekrar karıştırılarak numune kalıbı içerisinde bulunabilecek hava kabarcıklarının dışarıya çıkması sağlanır. Döküm fırınının alt ısıtıcısı kapatılır, üst ısıtıcı çalışır haldeyken numune kalıbının altında bulunan soğutma kazanından su geçirilerek tek yönlü katılaştırma başlatılır. Tek yönlü katılaştırmanın amacı numune kalıbının hiç boşluk kalmayacak şekilde tamamen doldurulmasıdır. Katılama esnasında boşlukların oluşmaması ve numunenin üstten katılmasını önlemek için alaşım grafit çubukla sık sık karıştırılır. Katılama tamamlandıktan sonra üst ısıtıcı da kapatılarak fırının soğuması beklenir. Fırın tamamen soğuduktan sonra dökümü yapılan numune fırından çıkarılır ve havuz kısmı kesilip atılır. Böylece simetrik hale gelen numune, radyal fırına yerleştirilecek hale getirilmiş olur.

3.3.5. Numunelerin Erime Sıcaklıklarının Tayini (Kalibrasyon)

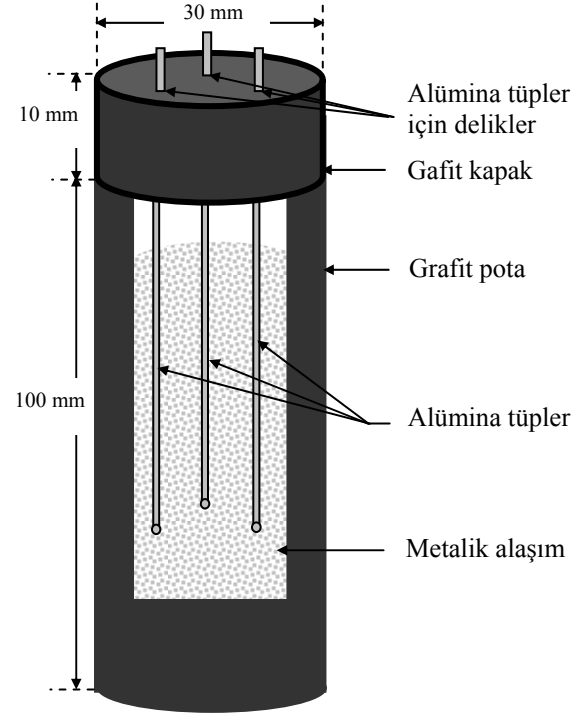
Radyal ısı akış fırınında yapılacak deneylere başlamadan önce numunenin erime sıcaklığının tayin edilmesi gerekir. Bunun için şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 3.22'de verilen 100 mm boyunda ve 30 mm çapında silindir şeklindeki grafit pota hazırlanır. Hazırlanan grafit pota döküm fırını içine uygun tel tutucularla yerleştirilerek döküm fırını alaşımın faz diyagramından tahmin edilen erime sıcaklığının yaklaşık 50 °C üzerine kadar ısıtılır.

Vakum fırınında hazırlanan eriyik haldeki alaşımın bir kısmı ısıtılan bu pota içine dökülerek pota üzerine, içindeki alaşımın sıcaklık değişimini okuyabilmek için yerleştirilecek termal çiftlerin konulduğu eşit boyutta ve eşit uzaklıktaki üç alümina tüpün bulunduğu 10 mm boyunda 30 mm çapındaki grafit kapak yerleştirilir (Şekil 3.22). Böylece şematik gösterimi Şekil 3.23'de verilen sıcaklık ölçüm düzeneği kurulur.

Döküm fırınının alt ve üst ısıtıcıları kapatılarak alaşım kendiliğinden çok yavaş bir şekilde soğumaya bırakılır. Soğutulan alaşım içindeki sıcaklık değişimi Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi vasıtasıyla bilgisayar ortamına kaydedilir ve kaydedilen soğuma eğrisinden alaşımın erime sıcaklığı belirlenir. Kullanılan sıcaklık kaydedicisinin fotoğrafı Şekil 3.24'de verilmektedir.

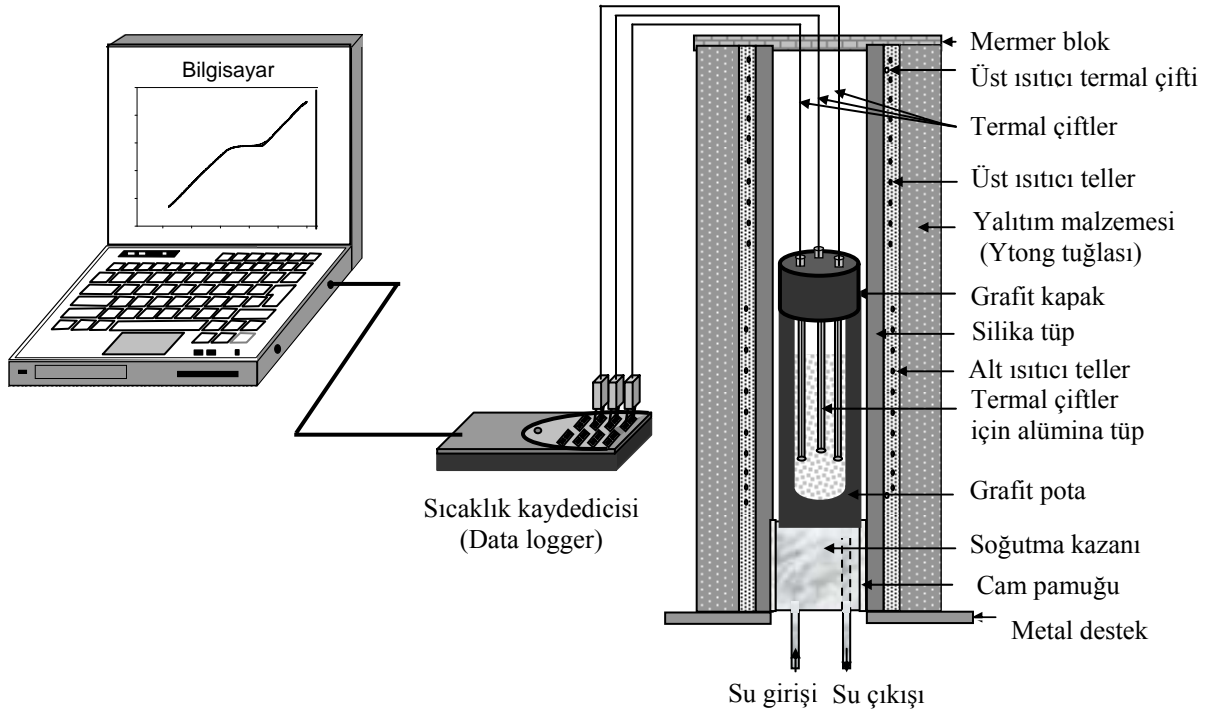


(a)



(b)

Şekil 3.22. Kalibrasyon potasının (a) Fotoğrafı, (b) Şematik gösterimi.

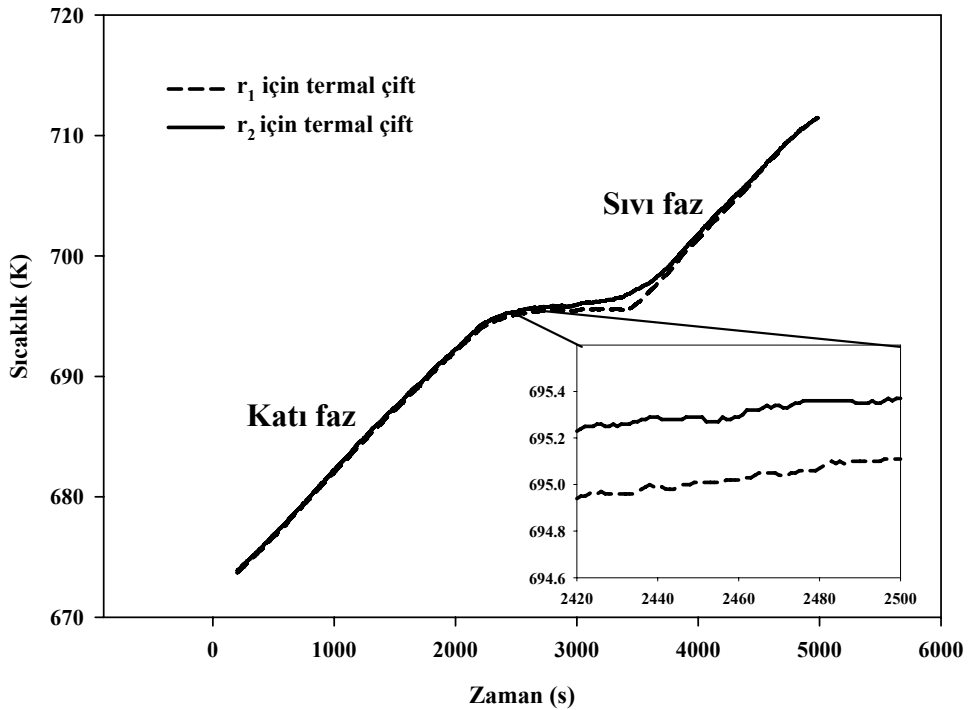


Şekil 3.23. Alaşımın erime sıcaklığının tayininde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.



Şekil 3.24. Sıcaklık değişimlerinin kaydedilmesinde kullanılan Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi.

Şekil 3.25’de herhangi bir alaşım sistemi için termal çiftler yardımıyla elde edilen ısınma eğrisi verilmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi termal çiftler arasında 0.5 K kadar sıcaklık farkı bulunmaktadır.

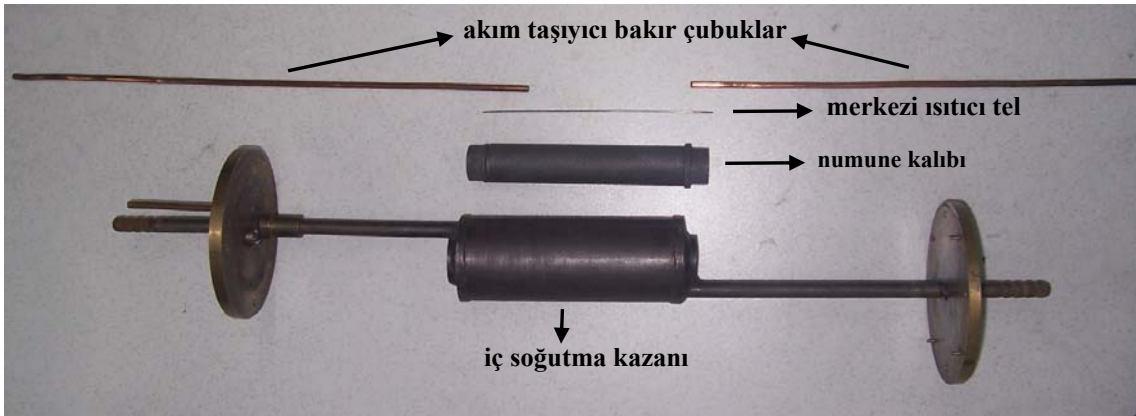


Şekil 3.25. Erime sıcaklığında termal çiftlerin kalibrasyonu.

3.3.6. Numunenin Radyal Isı Akış Fırınına Yerleştirilmesi

Soğutma kazanının radyal ısı akış fırınına yerleştirmeden önce sırasıyla şu işlemler yapılır. Önce merkezi ısıtıcı tel numune kalıbı içerisine takılır. Numune kalıbı soğutma

kazanının içerisine yerleştirilir ve merkezi ısıtıcı telin uçlarına bakır çubuklar vidalanır. Daha sonra bakır çubukların yalıtımı için kullanılan alümina tüpler numune kalıbına sabitlenir. Termal çiftler de numune içerisine yerleştirilip sabitlendikten sonra sistem, radyal ısı akış fırınına yerleştirilir. Merkezi ısıtıcı tel, akım taşıyıcı bakır çubuklar, numune kalıbı ve soğutma kazanı Şekil 3.26’da gösterilmiştir.



Şekil 3.26. Merkezi ısıtıcı tel, akım taşıyıcı bakır çubuklar, numune kalıbı ve iç soğutma kazanı.

Muhtemel argon sızıntılarını engellemek için boruların etrafı parafilm ile tıkanır. İç kazan (ve numune) yavaşça kaldırılarak alt kapak vidalarıyla fırına tutturulur. Daha sonra üst kapak vidalanır. İç soğutucu kazanın su giriş ve çıkış hortumları bağlanarak kelepçeyle sıkıştırılır. Bakır akım taşıyıcı çubuklara varyak girişleri bağlanır. Numune kalıbı içerisine yerleştirilen kontrol, düşey ve ölçüm termal çiftlerinden, düşey termal çifti numune boyunca hareket edebilecek şekilde yerleştirilir.

Ölçüm ve düşey termal çiftleri ise Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisine bağlanır. Kontrol termal çifti kontrolcüye bağlanır ve bağlı uçlar 0 °C’deki antifrizli suyun içerisinde alkol doldurulmuş olan cam tüplere daldırılır. Havuz içerisindeki antifrizli suyun sıcaklığı ± 0.01 °C hassasiyetinde -40 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında çalışabilen Poly Science 9702 dijital kontrollü ısıtmalı/soğutmalı akışkan dolanım sistemi ile kontrol edilerek sistem deney yapılacak duruma getirilir.

3.3.7. Radyal Isı Akış Fırınında Bir Deneyin Yapılışı

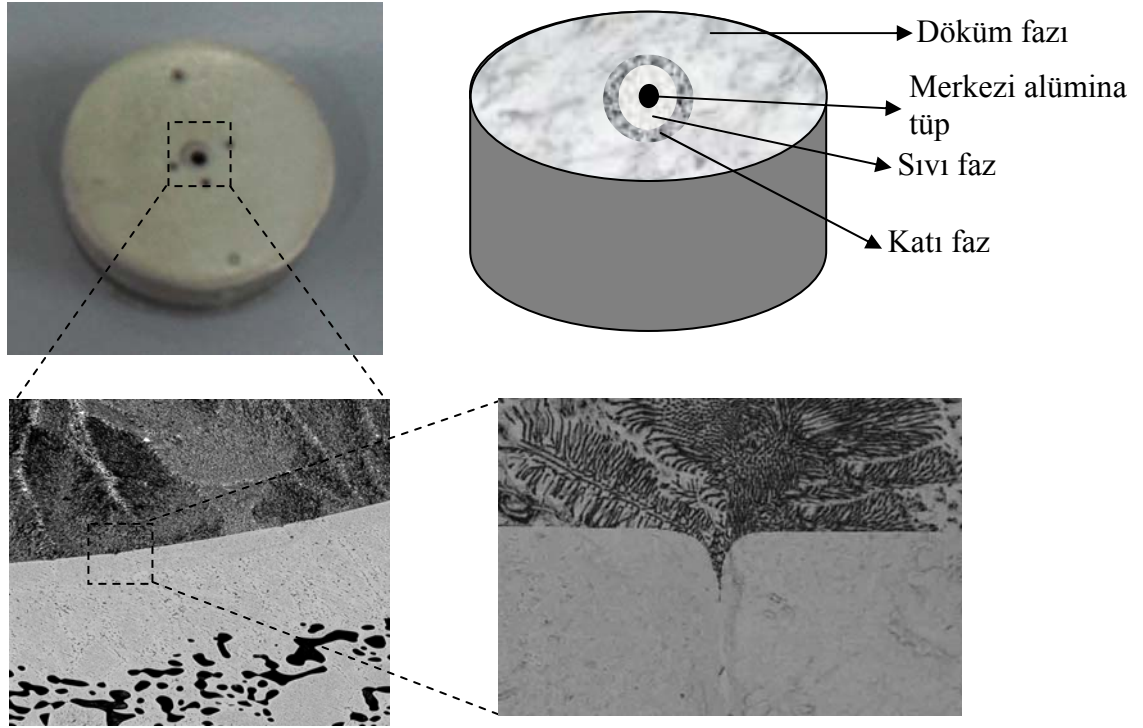
Deneye başlamadan önce iç soğutucu kazandan su geçirilmeye başlanır. Yukarıda detayları anlatılan pozitif basınç sisteminde argon kaçağı olup olmadığı kontrol edilir.

Varyak en düşük güç seviyesinde açılır ve numune yavaş yavaş ısıtılır. Her kademedede numunenin ısıyı çekmesi beklenir ve her bir termal çiftin ölçtüğü sıcaklıklar, şönt'ün uçları arasındaki potansiyel fark, akım taşıyıcı bakır çubukların uçları arasındaki potansiyel fark ve düşey termal çiftin ölçtüğü sıcaklık değerleri ölçülür. Numune içindeki sıcaklıklar ve numune üzerinde düşey doğrultudaki sıcaklık dağılımı kontrol edilir. Deney esnasında veriler Hewlett Packard 34401 A model multimetre ile hassas bir şekilde ölçülür. Merkezi ısıtıcı tel yukarı-aşağı hareket ettirilerek düşey doğrultudaki sıcaklık dağılımı kontrol edilir ve sıcaklığın numunenin orta kısmında maksimum olması sağlanır. Sabit sıcaklık gradyenti numunenin merkezden ısıtılması ve dış yüzeyinin de su ile soğutulmasıyla elde edilir. Numunenin sıcaklığı erime sıcaklığına yaklaştıkça çok yavaş artırılarak erime sıcaklığına 0.01 °C/dakika ile çıkılmalıdır. Sistem önceden tespit edilen erime sıcaklığında yaklaşık 3-15 gün boyunca dengede tutulur. Sistemin dengeye gelebilmesi için sıcaklık kontrolünün çok iyi olması gerekir. Bunun için ± 0.01 °C sıcaklık kontrolü sağlayan Euroterm 2604 model kontrolcü kullanılır. Bu süre boyunca katı faz içerisinde bulunan sıvı damlacıklarının temizlenerek katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır. Şönt'ün uçları arasındaki potansiyel farkı ölçülüp dirence bölünür ve devreden geçen akım bulunur. Bu akım değeri ısıtıcı tel üzerindeki potansiyel farkıyla çarpılarak ısıtıcı tele verilen toplam güç hesaplanır. Sabah ve akşam olmak üzere günde iki defa fırının bütün parametrelerinin ölçümü alınarak sistem sürekli gözetim altında tutulur. Bu sürenin sonunda gerekli ölçümler alındıktan sonra sisteme verilen güç aniden kesilir, numune ani soğumaya tabi tutularak deney sonlandırılır.

3.3.8. Radyal Isı Akış Fırınında Katı-Sıvı Arayüzeyinin Dengeye Getirilmesi

Numune uzun süre sabit bir sıcaklık gradyentinde tutularak denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey olukları elde edilir. Alaşımların erime sıcaklıkları kalibrasyon deneyleriyle hassas bir şekilde ölçülür. Silindirik numune merkezdeki alümina borunun içine yerleştirilen merkezi ısıtıcı tel ile ısıtılır. Numune içindeki sıcaklıklar (merkezi alüminaya yaklaşık 1 mm yakınlıkta konumlandırılan ince alümina borular içine yerleştirilen) termal çiftler ile ölçülür. Bu konumdaki üç termal çiftten birisi Euroterm 2604 sıcaklık kontrolcüsüyle sıcaklığı uzun süre ± 0.01 °C hassaslıkta ölçmek için, diğer ikisi de numune içinde farklı noktalarda sıcaklık ölçümü yapmak için kullanılır. Deneylerde, merkezdeki alümina borunun etrafında 1-2 mm kalınlığında sıvı

tabakası elde edilir. Ani soğutma esnasında katı-sıvı arayüzeyinin hareket ederek oluk şekillerinin yok olmaması için özellikle sıvı bölgenin geniş olmamasına dikkat edilir. Dengeye gelmiş bir numunenin enine kesitinin şematik gösterimi Şekil 3.27'deki gibi olmalıdır.



Şekil 3.27. Dengeye gelmiş numunenin enine kesitinin gösterimi.

3.4. Metalografik İşlemler

Katı-sıvı arayüzeyinde oluşan mikroyapıyı gözlemleyebilmek için numune metalografik işlemlere tabi tutulur. Bunun için ani soğutulmuş numune radyal ısı akışı fırınından çıkarılır. Numunelerin kesilmesi, zımparalanması, kalıplanması, parlatılması, ultrasonik temizlenmesi ve dağlanması gibi metalografik işlemler sonunda, açığa çıkan mikroyapıların fotoğrafları görüntü analiz sistemi ile çekilir. Bu süreçler aşağıda ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

3.4.1. Numunenin Kesilmesi

Metal numuneleri istenilen boyutlarda kesmek için Metacut-M 250 kesme aleti ve 250 mm çaplı, 1.5 mm kalınlığında Dimos-M elmas kesici kullanıldı. Şekil 3.28'de numune

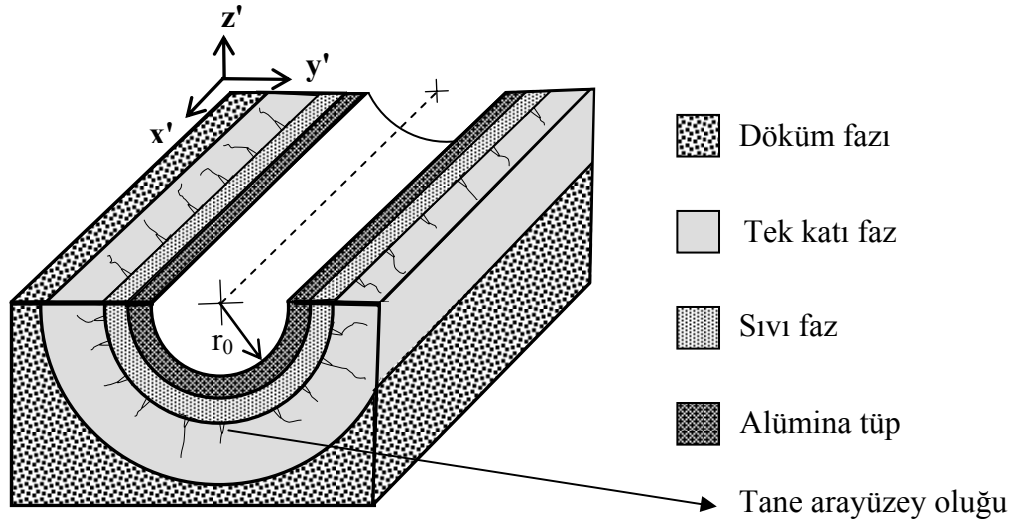
kesme cihazının fotoğrafı verildi. Burada dikkat edilmesi gereken husus, kesme esnasında numunede herhangi bir yapı değişiminin oluşmasına engel olmaktır.



Şekil 3.28. Numune kesme cihazı.

Örneğin düşük erime sıcaklığına sahip bir malzeme (In-Bi-Sn ötektik alaşımı $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erimektedir) kesim esnasında ısınabilir ve eriyebilir. Keski kullanarak yapılan kesme işlemlerinde ise yapıda bozulmalar olabilir. Prensipte olarak, numune yapısında minimum yapı değişimi yapan ve en az ısı oluşturan kesme tekniğinin kullanılması gerekir. Radyal ısı akış fırınından çıkarılan numunenin grafit kalıbı, numuneye zarar vermeyecek şekilde itina ile çıkarılır. Kumpas ile numune boyu ölçülür ve numune enine 2.5 cm 'lik dilimler halinde, numunedeki tane yapısına zarar vermeden ve en az ısı oluşturacağı düşünülen Metacut-M 250 kesme aleti ile yavaş yavaş kesilir.

Aynı yöntemle enine kesilen parçaların bazıları da boyuna kesilir. Enine ve boyuna kesitleri alınan numune, kalıplama ve zımparalamaya hazır hale gelmiş olur. Radyal ısı akış fırınından çıkarılarak boyuna kesilen numunenin şematik gösterimi Şekil 3.29'da gösterilmiştir.



Şekil 3.29. Boyuna kesilen numunenin şematik gösterimi.

3.4.2. Numunelerin Zımparalanması

Numunelerin zımparalanması silisyum karbür (SiC) taneleri ve magnetit tozu içeren zımpara kâğıtlarıyla yapıldı. Kullanılan zımpara kâğıtları ve tane büyüklükleri Tablo 3. 2'de verildi.

Tablo 3.2. Bazı zımpara kâğıtları ve tane büyüklükleri [160].

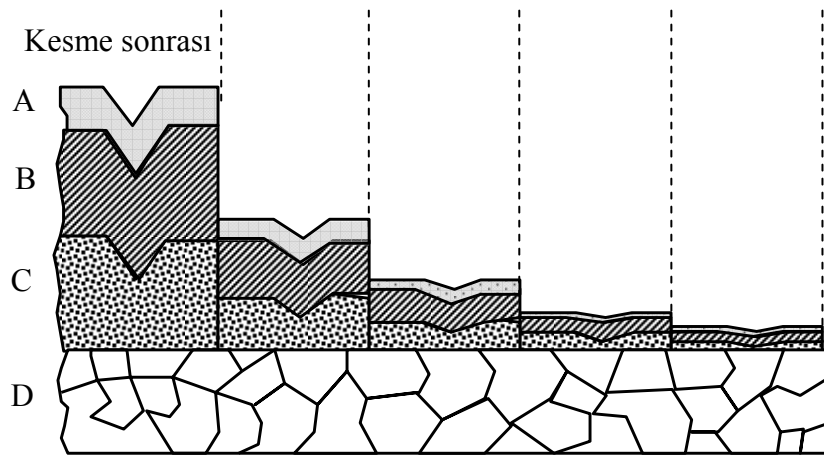
Zımpara Tane No (Grid)	Tane Boyutu (μm)
80	210-177
150	105-88
180	88-74
240	53-45
320	37-31
400	31-27
600	22-18
800	15-11
1000	
1200	
2500	

Zımpara kâğıtlarında birim alana düşen tane sayısı (grid) arttıkça mikron cinsinden tane boyutu azalmaktadır. 80-600 gridler kaba, 800-2500 gridler ise ince zımpara olarak sınıflandırılır. Numuneler, 80 gridlik zımpara kâğıdından başlayarak 2500 gride kadar, kabadan inceye doğru kademeli olarak zımparalanır. Numunelerin zımparalanmasında kullanılan bazı zımpara kâğıtlarının fotoğrafı Şekil 3.30’da verilmektedir.



Şekil 3.30. Numuneleri zımparalamada kullanılan bazı zımpara kâğıtları.

Her bir numune kaba zımparalarla 10-15 dakika, ince zımparalarla ise 20-25 dakika süreyle zımparalandı. Numune yüzeyinde zımparalama işlemiyle oluşan şekil değişikliğinin şematik gösterimi Şekil 3.31’de verildi.



Şekil 3.31. Numune kesme cihazı ile kesilmiş numunedeki yüzey durumu (A, B, C tabakaları zımparalama işlemiyle oluşan şekil değişikliklerini D ise orijinal iç yapıyı göstermektedir) [79].

3.4.3. Numunelerin Parlatılması

Zımparalama ve parlatma işlemleri Struers TegraPol-15 tipi otomatik parlatma robotu ile yapıldı. Otomatik parlatma robotunun fotoğrafı Şekil 3.32’de verildi. Öncelikle parlatma robotunun disklerine farklı tane büyüklüklerine sahip zımparalar takıldı. Cihazın su modu açılarak numunelere sulu zımparalama yapması sağlandı. Böylelikle numunenin hem ısınması engellendi hem de homojen bir temas sağlandı. Zımparalamanın düzgün ve itinalı yapılması fotoğraf çekmede odaklama kolaylığı sağlamaktadır.

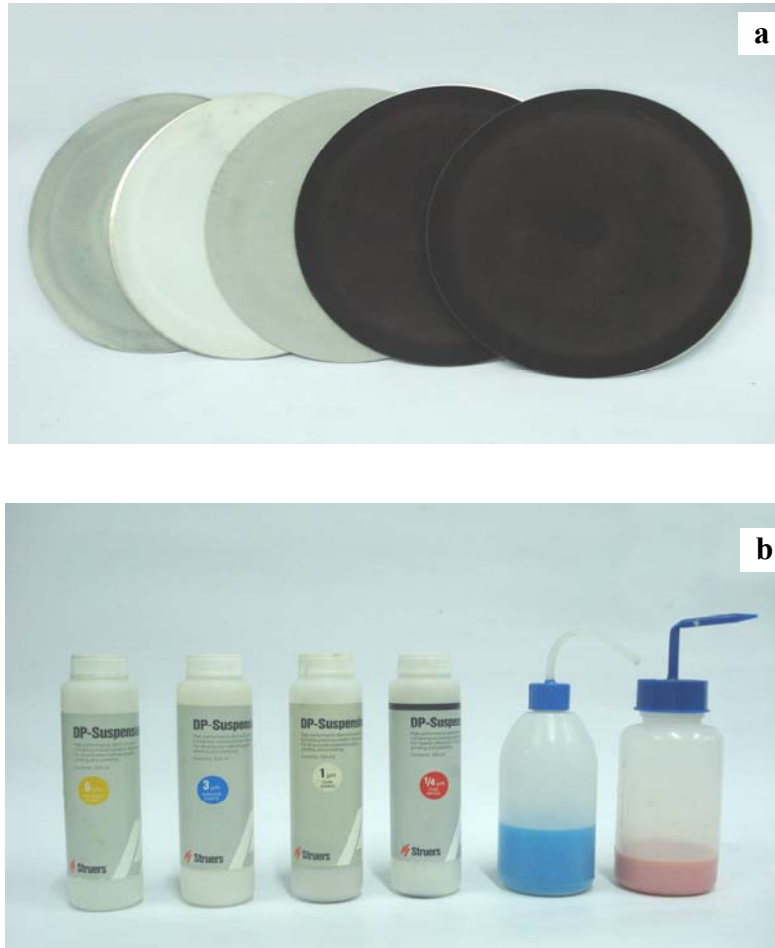


Şekil 3.32. Otomatik parlatma robotu.

Her bir zımparalama kademesinden sonra numune yüzeyinin düz olmasına ve derin çiziklerin giderilmiş olmasına dikkat edildi. Daha sonra dönüş hızı ve basınç kuvveti ayarlanabilen otomatik parlatma robotunun disklerine, parlatılacak numuneye uygun parlatma kumaşları takıldı. Kaba ve ince parlatma için farklı tane büyüklüğüne sahip elmas süspansiyonlar kullanıldı. Numunelerin parlatılmasında kullanılan parlatma kumaşları ve parlatma süspansiyonlarının fotoğrafları Şekil 3.33’de verildi.

Parlatma işleminde kullanılan elmas süspansiyonlar sırasıyla 6 μm , 3 μm , 1 μm , 0.25 μm ve 0.05 μm tane büyüklüğüne sahip elmas çözeltilerdir. Parlatma sırasında her bir elmas süspansiyon için ayrı metal diskler üzerine yapıştırılmış parlatma kumaşları

kullanıldı. Numune ile parlatma kumaşı arasında yumuşak bir temas sağlamak ve nem miktarını ayarlamak amacıyla elmas süspansiyon ile birlikte Struers Depif yağlayıcı (lübrیکant) kullanıldı. Parlatma sırasında disk dönerken ıslaklık azaldıkça, numune yüzeyine parlaticı çözeltiler yapışabilmekte ve yüzeyde leke oluşturabilmektedir. Disk üzerindeki kumaşın kurumaması için zaman zaman çözelti veya yağlayıcı ilavesi yapıldı. 6 μm , 3 μm ve 1 μm 'lik parlatma çözeltileri kullanılırken numune üzerine her numunede farklı olmak üzere 20-50 N kuvvet uygulandı. 0.25 μm ve 0.05 μm 'lik parlatma çözeltileri kullanılırken uygulanan kuvvetin büyüklüğü azaltıldı.



Şekil 3.33. Numunelerin parlatılmasında kullanılan
(a) Kumaşlar, (b) Süspansiyonlar.

Numuneler her bir çözelti ile ortalama 5-10 dakika parlatıldı. Parlatma sırasında elmas çözeltinin disk üzerinde homojen dağılmasına dikkat edildi. Her aşama sonunda numune bol damıtık su ile yıkandı ve ultrasonik temizleme işlemine tabi tutuldu. Her bir parlatma kademesi değişiminde 5-10 dakika süreyle ultrasonik temizleme yapılarak

numunenin yüzeyinde biriken kirlilikler temizlendi. Numunelerin ultrasonik temizlenmesinde Şekil 3.34’de gösterilen Struers Metason 120 tipi ultrasonik temizleme cihazı kullanıldı.



Şekil 3.34. Ultrasonik temizleme cihazı.

Ultrasonik temizleme cihazının haznesine su dolduruldu. Haznedeki su içine yerleştirilen behere saf su konuldu. Numune bu behere cımbız yardımıyla yerleştirildi. Numune yüzeyi 5-10 dakika süreyle ultrasonik sistemle temizlendi. 0.05 μm ’lik çözelti ile yapılan parlatma kademesinin sonunda disk üzerine saf su sıkılarak numune iyice temizlendi. Artık numune yüzeyi dağlanmaya hazır duruma geldi. Tablo 3.3’de bu tez çalışmasında kullanılan çözelti ve kumaşların özellikleri verildi.

Tablo 3.3. Parlatmada kullanılan çözelti ve kumaşlar.

Çözeltinin Tane Büyüklüğü	Çözeltinin Özelliği	Parlatma Kumaşı	Kullanılan Yağlayıcı
6 μm	Struers Elmas Çözelti Monokristal, Samex	Struers Polifloc3 200 mm çapında	Struers Depif Mavi renkli
3 μm	Struers Elmas Çözelti Monokristal, Samte	Struers Polifloc3 200 mm çapında	Struers Depif Mavi renkli
1 μm	Struers Elmas Çözelti Monokristal, Samno	Struers Polifloc3 200 mm çapında	Struers Depif Mavi renkli
0.25 μm	Struers Elmas Çözelti Polikristal, Sapuq	Struers Policel2 200 mm çapında	Struers Depif Mavi renkli
0.05 μm	Struers Alümina Çözelti	Struers Policel2 200 mm çapında	Damıtık Su

3.4.4. Numunelerin Dağlanması

Her ne kadar parlatma sonucunda numunenin yüzeyi düzgün, pürüzsüz ve ayna gibi parlak olsa da numune yüzeyinde renk farklılığı (kontrast) oluşturmadan mikroskopta inceleme yapmak mümkün değildir. Mikroyapı analizi için numunenin dağlanması gerekmektedir. Dağlama, tane sınırlarının açığa çıkarılması, fazların tayin edilmesi ve dislokasyonların belirlenmesi gibi durumlarda yapılmaktadır [160]. Dağlama sonucunda mikroyapı karakteristikleri ortaya çıkarılır. Metalografide elektrolitik dağlama ve kimyasal dağlama olmak üzere iki çeşit dağlama vardır. Elektrolitik dağlama ile yüzeyden atom tabakaları atılır. Bunun için belirli bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji, ısı veya yüksek voltaj uygulanarak sağlanabilir [160]. Kimyasal dağlama işlemi, yüzeyi istenen kalitede temizlenmiş ve pürüzsüz hale getirilmiş numunenin, dağlama çözeltisine uygun sürelerde daldırılmasıyla yapılmaktadır. Dağlama işleminde en önemli nokta metalik malzeme için uygun dağlama çözeltisini seçmektir. Dağlama işlemi sonunda parlatılmış yüzey, çözeltinin etkisiyle renk değiştirir ve donuklaşır. Dağlamanın yeterli olup olmadığına numuneye mikroskopla bakılarak karar verilir. Dağlama neticesinde katı bölge matlaşırken sıvı bölge sedefsi bir renge dönüşür.

Bu tez çalışmasında, numunelerin tane sınırlarını ve mikroyapı özelliklerini ortaya çıkarmak için numune yüzeyine uygun bir reaktif tespit edilerek kimyasal dağlama tekniği uygulandı.

Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşım sistemleri için metalografi kitaplarından faydalanarak uygun dağlayıcı çözeltiler hazırlandı. Çözelti bileşenlerinin oranları değiştirilerek mikro yapıyı en iyi ortaya çıkaran dağlayıcılar tespit edildi. Çalışılan alaşım sistemleri ve bu alaşım sistemlerine uygun dağlama çözeltileri ve dağlama süreleri Tablo 3.4'de verildi.

Bu bölümde deneysel sistem detaylarıyla tanıtıldıktan sonra bir deneyin yapılış aşamaları ve numune üzerinde yapılan metalografik işlemler anlatıldı. Bir sonraki bölümde ise bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar verilecek ve elde edilen sonuçların literatürdeki yeri ve önemi tartışılacaktır.

Tablo 3.4. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşım sistemlerine uygulanan dağlayıcılar.

Alaşım Sistemi	Bulunan Fazlar	Dağlama Çözeltisi	Dağlamannın Uygulanması
Al-Cu-Ag	Al	1.25 ml Nitrik asit 0.75 ml Hidroklorik asit 0.25 ml Hidroflorik asit 47.75 ml Su	Oda sıcaklığında ve çözeltiye daldırarak. Dağlama süresi: 30 s
	Ag ₂ Al	14 ml Sülfirik asit 2.5 gr. Molibdik asit 50 ml Su	Oda sıcaklığında ve çözeltiye daldırarak. Dağlama süresi: 10 s
Sn-Ag-In	Sn	10 ml Asetik asit 10 ml Nitrik asit 80 ml Gliserin	Oda sıcaklığında ve çözeltiye daldırarak. Dağlama süresi: 5 s
	Ag ₃ Sn	10 ml Asetik asit 10 ml Nitrik asit 80 ml Gliserin	Oda sıcaklığında ve çözeltiye daldırarak. Dağlama süresi: 10 s

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, ikili metalik alaşım sistemlerinde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek amacıyla Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen tane arayüzey oluk tekniğinin üçlü metalik ötektik alaşımlara ilk uygulaması yapılmıştır. Dolayısıyla tezin amacı doğrultusunda Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü metalik alaşım sistemlerine ait tane arayüzey oluk şekilleri gözlemlendi ve bu alaşım sistemlerine ait katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanılarak belirlendi.

Hazırlanan silindirik numune radyal ısı akış fırınında merkezden ısıtıcı tel ile ısıtılıp, dış kısmı ise kapalı devre akışkan-soğutmalı sistemle soğutularak numune üzerinde radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulup numune merkezden eritildi ve sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre tutularak katı-sıvı arayüzeyi dengeye getirildi. Daha sonra numune aniden soğutularak katı-sıvı arayüzeyinin o anki haliyle katılaşması sağlandı. Ani soğutulan numune çeşitli metalografik işlemlerden geçirildi ve gözlenen tane arayüzey oluklarının fotoğrafları görüntü analiz sistemi ile çekildi. İkinci etapta dengeye gelmiş katı ve sıvı fazların denge sıcaklıklarındaki ısısal iletkenlikleri ölçüldü. Gözlenen oluk şekillerinin koordinatları, katı fazın sıcaklık gradyenti ve ısısal iletkenlikleri kullanılarak katı fazlara ait Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri belirlendi.

Bu bölümde ölçülen parametreler ayrıntıları ile izah edilecek, deneysel ölçümlerin hata analizi yapılacak ve elde edilen sonuçların literatürdeki benzer verilerle mukayesesi yapılacaktır.

4.2. Isısal İletkenlik Ölçümü

Gibbs-Thomson katsayısının Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen numerik metotla belirlenebilmesi için, dengeye gelmiş sıvı fazın ısısal iletkenliğinin katı fazın ısısal iletkenliğine oranı olan $R = K_s/K_k$ değerinin bilinmesi gerekir. Katı fazın ısısal iletkenliğini radyal ısı akış metoduyla ölçmek mümkündür. Sıvı fazın ısısal iletkenliğini radyal ısı akışı metoduyla ölçebilmek için en az 10 mm kalınlığında sıvı oluşturmak gerekir. Bu kadar kalın bir sıvı halinde sıvı içerisinde konveksiyon yoluyla ısı iletimi oluşacağından dolayı, sıvı fazın ısısal iletkenliğini radyal ısı akış tekniği ile ölçmek pek makul görülmemektedir.

Erime sıcaklığında, yani denge sıcaklığında, sıvı fazın ısısal iletkenliğinin katı fazın ısısal iletkenliğine oranı (R) doğrusal katılaştırma tekniği ile belirlenip katı fazın erime sıcaklığındaki ısısal iletkenliği de radyal ısı akışı metodu ile ölçülür ise, sıvı fazın ısısal iletkenliği ölçülen bu değerlerden elde edilir.

4.2.1. Katı Fazın Isısal İletkenlik Ölçümü

Alaşımın katı fazlarının ısısal iletkenliklerinin bulunmasında kullanılacak pek çok metot olmasına rağmen, bunlar arasında en kullanışlı ve hassas sonuç vereni radyal ısı akış metodudur. Radyal ısı akış metodu Mc Elroy ve Moore tarafından sınıflandırılarak incelenmiştir [161].

Bu tez çalışmasında Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü metalik alaşımlarında katı fazların ısısal iletkenliklerinin ölçümünde silindirik radyal ısı akış metodu kullanılmıştır. Bu metotta numune, ekseni boyunca merkezden ince bir tel ile ısıtılır ve numunenin dış kısmı soğutularak numune üzerinde radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulur. Daha sonra numunenin, belirlenen sıcaklıkta kararlı hale gelmesi için beklenir. Kararlı durumda numune üzerindeki farklı noktalara ait sıcaklıklar zamana bağlı olarak termal çiftler yardımıyla veri kaydedicisi kullanılarak kaydedilir. Numune içerisindeki termal çiftlerin konumlarının görünüşü Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Bu çalışmada ısı iletkenlik katsayısını ölçmek için kullandığımız silindirik numune kalıbının şematik gösterimi ise Şekil 3.16’da verilmiştir.

Radyal ısı akış sisteminde numune üzerindeki sıcaklığın kararlı olduğu durumda numune üzerindeki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan faydalanarak,

$$G_K = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{A K_K} = -\frac{Q}{2 \pi r \ell K_K} \quad (4.1)$$

ile ifade edilir. Burada Q ısıtıcı tele verilen toplam giriş gücü, K_K katı fazın belirlenen sıcaklıktaki ısısal iletkenliği, A ısı akışına dik yüzeyin alanı, r katı-sıvı arayüzeyinin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklığı ve ℓ ise ısıtıcı telin boyudur. Katı fazın ısısal iletkenliğini elde edebilmek için denklem (4.1)'in integrali alınır,

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{Q}{2 \pi \ell K_K} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \quad (4.2)$$

olur. Buradan iki nokta arasındaki sıcaklık farkı,

$$T_1 - T_2 = \frac{Q}{2 \pi \ell K_K} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (4.3)$$

şeklinde elde edilir. Buradaki r_1 ve r_2 termal çiftlerin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 ise sırasıyla 1. ve 2. termal çiftlerin r_1 ve r_2 konumlarındaki sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısısal iletkenliği,

$$K_K = \frac{1}{2 \pi \ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (4.4)$$

olarak elde edilir. Buradaki deneysel sabitlerden oluşan $\frac{1}{2 \pi \ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$ terimi, a_0 olarak yazılırsa,

$$K_K = a_0 \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (4.5)$$

olur. Katı fazın ısısal iletkenliğini deneysel olarak hassas bir şekilde ölçebilmek için özellikle aşağıda belirtilen noktalara dikkat edildi.

Öncelikle Q , ℓ , r_1 , r_2 , T_1 ve T_2 gibi deneysel parametreler hassas olarak ölçüldü. Yarıçapı büyük bir numune kullanmak suretiyle termal çiftler arasındaki mesafe artırılarak sıcaklık farkı ölçümünden kaynaklanan hatalar en aza indirildi. Ayrıca dış

soğutucu kazandan soğuk akışkan geçirilerek sıcaklık gradyenti artırıldı. Özellikle Sn-Ag-In ötektik alaşımının erime sıcaklığı 217.5°C olduğundan gerek tane arayüzey oluklarının gözlenmesi gerekse ısısal iletkenlik ölçümünde numune üzerinde büyük sıcaklık gradyenti oluşturmak amacıyla Poly Science 9702 model soğutmalı/ısıtmalı kapalı devre akışkan sistemi kullanılarak, soğutma kazanından sıcaklığı -5°C olan antifirizli akışkan dolandırıldı.

Her bir kararlı hal sıcaklığında en az iki saat beklenilerek numune üzerindeki sıcaklığın kararlı hale gelmesi sağlandıktan sonra Hewlett Packard 34401A model multimetre ile $\pm 1 \mu\text{V}$ hassaslıkta, ısıtıcı tel ve şönt üzerindeki voltaj düşmeleri ve her bir termal çiftin bulunduğu noktalarda okuduğu sıcaklık değerleri Pico TC-08 model veri kaydedicisi (data logger) ile bilgisayara aktarılarak kaydedildi. Bu işlemler hem ısıtma hem de soğutma esnasında yapıldı. Numune boyunca düşey sıcaklıklar da düşey termal çift ile ölçüldü.

Katı fazının ısısal iletkenlik ölçümünde altı adet K tipi termal çift kullanıldı. Bunlardan biri kontrolcü, biri düşey sıcaklık ölçümü ve diğer dört tanesi ise sıcaklık ölçümü içindir. Isısal iletkenliği ölçmek için hazırlanan numune kalıbında, ölçüm termal çiftleri arasındaki mesafenin mümkün olduğu kadar büyük olmasına dikkat edildi. Silindirik numune kalıbının iç çapı 30 mm, boyu ise 120 mm olacak şekilde ayarlandı. Önceden belirlenen bileşimlerde hazırlanan alaşımlar Kesim 3.2.1'de anlatıldığı gibi vakumlu eritme fırınında eritilip homojen hale gelmesi için bir kaç defa karıştırıldı ve döküm fırınında erime sıcaklığının yaklaşık 50 °C üzerinde hazır bekletilen numune kalıbına dökümü yapıldı. Numune aşağıdan yukarıya doğru soğutulup doğrusal olarak katılaştırıldı ve döküm tamamlandıktan sonra, numune döküm fırınından çıkarılıp radyal ısı akış fırınına yerleştirildi. Belirlenen bileşimlerde hazırlanan alaşımların ısısal iletkenliği, radyal ısı akış sistemi ile sıcaklığın fonksiyonu olarak Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşım sistemlerinde 40-50 °C aralıklarla ölçüldü.

Radyal ısı akış fırınından çıkarılan numune termal çiftlerin ölçüm aldığı noktadan kesilerek bu bölge parlatıldı. Numune içinde ölçüm alınan bölgelerde herhangi bir boşluk olup olmadığı gözlemlendikten sonra r_1 , r_2 , r_3 ve r_4 mesafeleri görüntü analiz sistemiyle $\pm 10 \mu\text{m}$ hassaslıkta ölçüldü. Böylece a_0 katsayısı belirlendi.

Ölçülen değerler Denklem 4.5’de kullanılarak belirlenen bileşimdeki alaşımların katı fazının ısısal iletkenlikleri tespit edildi. Al-Cu-Ag alaşımı için sonuçlar Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3 ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de, Sn-Ag-In alaşımı için elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6 ile ve Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verildi. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi Al-Cu-Ag alaşımındaki katı Al çözelti fazının erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri, grafiğin uzantısı alınarak belirlendi.

Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu ve Al-%16.42 at.Ag-%4.97 at.Cu alaşımlarının erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri sırasıyla 118.19 W/Km ve 140.92 W/Km olarak elde edildi.

Tablo 4.1. Al-%16.57at. Ag-%11.87at. Cu ötektik alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.

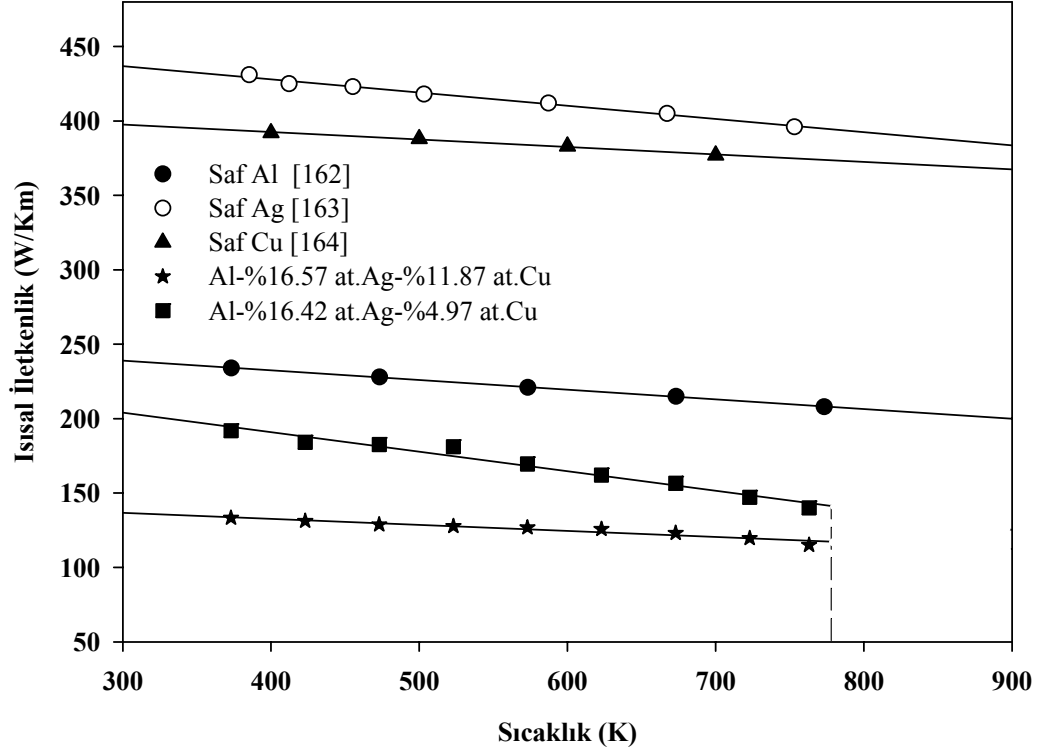
T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
373.2	98.5	2.2	52.1	111.9	372.8	371.6	1.2	133.3 ± 9.3
423.2	125.4	2.7	66.3	180.3	422.5	420.4	2.1	131.2 ± 9.2
473.2	143.2	3.7	75.7	280.8	473.0	469.8	3.2	128.8 ± 9.0
523.2	164.8	4.2	87.1	367.6	523.0	518.8	4.2	127.8 ± 8.9
573.2	185.1	4.7	97.8	459.8	573.0	567.6	5.4	126.9 ± 8.8
623.2	206.5	5.2	109.2	567.5	624.3	617.6	6.7	125.7 ± 8.8
673.2	222.6	6.2	117.7	724.7	676.8	668.0	8.8	123.1 ± 8.6
723.2	244.6	6.2	129.3	801.5	726.1	716.0	10.1	119.6 ± 8.4
773.2	263.9	6.6	139.5	924.8	767.8	756.1	11.7	118.3 ± 8.3

$$r_1 = 3.40 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 12.10 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 13.50 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{şönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.49 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Tablo 4.2. Al-%16.42at. Ag-%4.97at. Cu alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
373.2	60.1	3.1	31.8	97.2	372.6	371.8	0.8	191.9 ± 13.4
423.2	74.8	3.8	39.5	150.2	422.4	421.0	1.4	184.2 ± 12.8
473.2	85.8	4.9	45.3	224.5	472.4	470.4	2.0	182.5 ± 12.7
523.2	100.4	5.5	53.1	294.0	522.6	519.9	2.7	181.1 ± 12.6
573.2	114.6	6.3	60.6	381.6	573.6	569.9	3.7	169.6 ± 11.8
623.2	128.1	7.0	67.7	473.9	624.8	620.0	4.8	162.2 ± 11.3
673.2	141.2	7.7	74.6	576.1	677.0	670.1	6.9	156.6 ± 10.9
723.2	157.0	8.5	82.9	706.2	727.4	719.5	7.9	147.2 ± 10.3
773.2	168.7	9.0	89.2	803.4	767.5	758.0	9.5	141.5 ± 9.9

$$r_1 = 3.10 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 12.10 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 13.20 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{şönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.64 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$



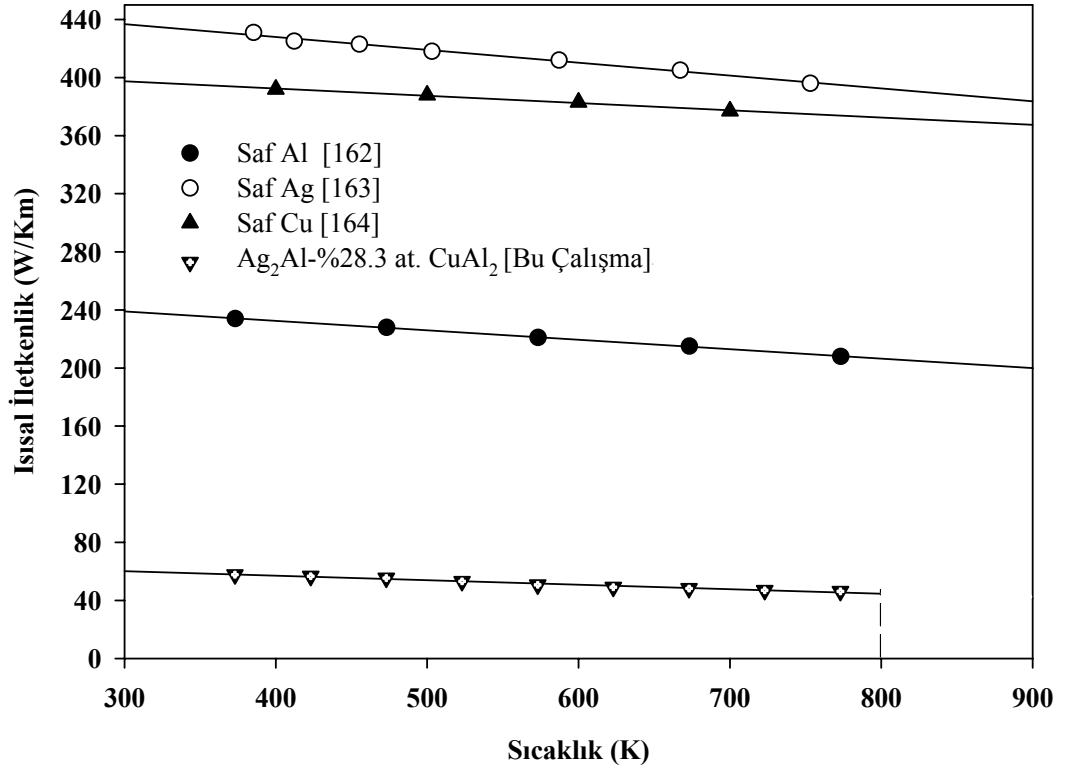
Şekil 4.1. Al.57 at.Ag-%11.87 at.Cu, Al-%16.42 at.Ag-%4.97 at.Cu, saf Al, saf Ag ve saf Cu katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi Al-Cu-Ag alaşımındaki katı Ag_2Al fazının erime sıcaklığındaki ısısal iletkenliği, grafiğin uzantısı alınarak belirlendi. Ag_2Al -%28.3 at.CuAl₂ alaşımının erime noktasındaki ısısal iletkenliği 46.0 W/Km olarak elde edildi.

Tablo 4.3. Ag_2Al -%28.3 at.CuAl₂ alaşımında katı fazın ısısal iletkenli ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
373.2	95.6	1.8	50.5	93.0	373.6	371.2	2.4	57.7 ± 4.0
423.2	122.6	2.3	64.8	150.9	424.6	420.6	4.0	56.7 ± 3.9
473.2	147.9	2.9	78.2	227.5	480.9	474.7	6.2	55.4 ± 3.8
523.2	173.2	3.3	91.5	305.8	526.9	518.3	8.6	53.1 ± 3.7
573.2	186.8	4.6	98.7	458.1	571.0	557.4	13.6	50.7 ± 3.5
623.2	206.7	5.1	109.2	557.2	626.2	609.1	17.0	49.1 ± 3.4
673.2	229.9	5.5	121.5	674.4	673.2	652.1	21.1	48.2 ± 3.3
723.2	255.6	6.0	165.1	816.0	722.9	696.8	26.1	46.9 ± 3.2
773.2	277.7	6.5	146.8	952.6	775.0	774.1	30.9	46.3 ± 3.2

$$r_1 = 3.16 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 10.11 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 12.30 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{şönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.50 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$



Şekil 4.2. Ag₂Al -%28.3 at. CuAl₂, saf Al, saf Ag ve saf Cu katı fazların ısısal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.

Sn-Ag-In alaşımında katı Sn çözeltisi (Sn-%2.1at. In) ve ötektik katı (Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In) fazlarının erime sıcaklığındaki ısısal iletkenlikleri Şekil 4.3'den yararlanılarak 58.40 W/Km ve 62.50 W/Km olarak bulundu. Her bir sıcaklık için elde edilen ısısal iletkenlikleri de Tablo 4.4'de ve Tablo 4.5'de detaylı olarak verildi.

Tablo 4.4. Sn-%2.1at. In alaşımında katı fazın ısısal iletkenlik ölçüm verileri.

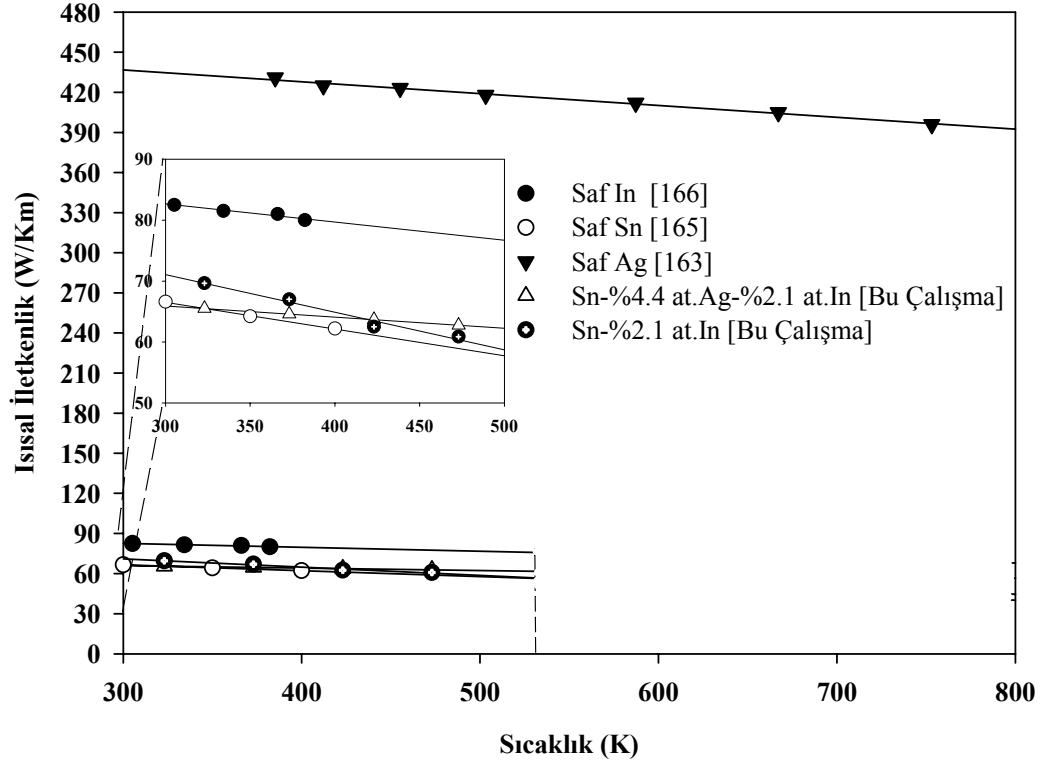
T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
323.2	37.5	1.9	19.8	38.3	323.8	323.0	0.8	69.6 ± 4.8
373.2	57.1	2.7	30.2	82.1	374.1	372.3	1.8	66.9 ± 4.6
423.2	73.2	3.7	38.7	142.4	423.5	420.2	3.3	62.5 ± 4.3
473.2	87.5	5.2	46.2	237.7	474.8	469.0	5.8	60.8 ± 4.2

$$r_1 = 2.90 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 11.50 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 15.00 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{sönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Tablo 4.5. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In alaşımında katı fazın ısıl iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
323.2	38.6	0.9	20.4	13.4	322.3	321.8	0.5	66.2 ± 4.6
373.2	59.2	1.4	31.3	44.1	371.8	370.8	1.0	65.1 ± 4.5
423.2	77.1	1.8	40.7	72.9	421.2	419.4	1.8	64.2 ± 4.4
473.2	94.8	2.3	50.1	115.7	472.4	469.5	2.9	62.7 ± 4.3

$$r_1 = 2.90 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 12.50 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 15.00 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{çönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$



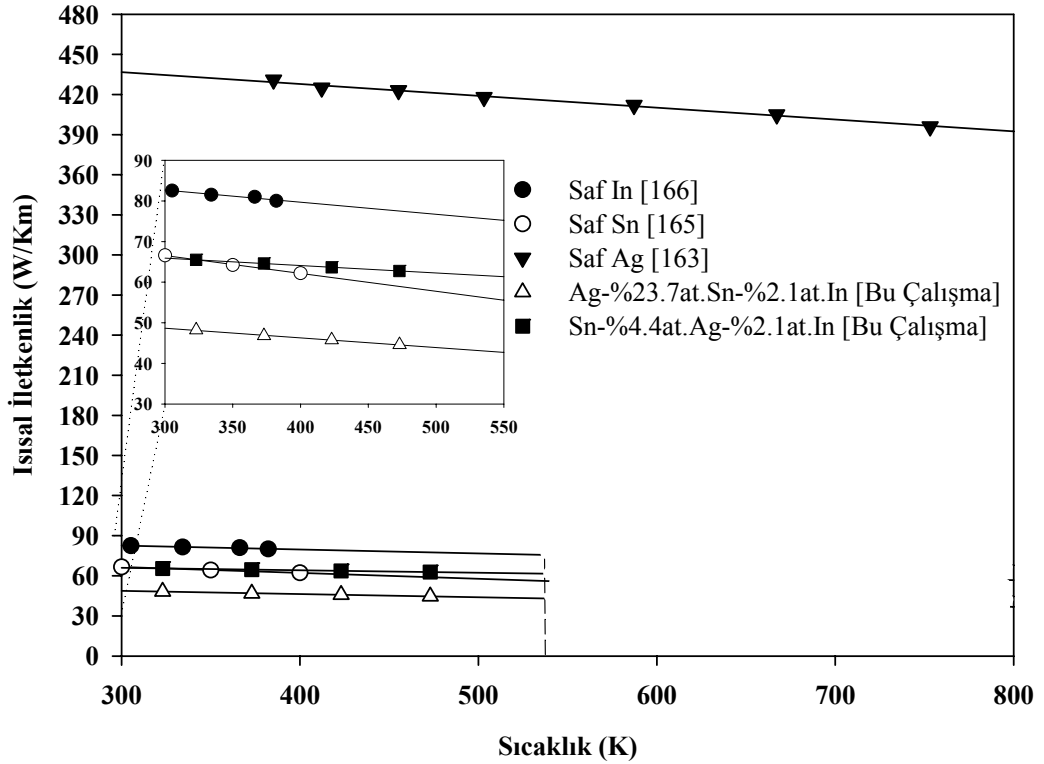
Şekil 4.3. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In, Sn-%2.1at. In, saf In, saf Sn ve saf Ag katı fazların ısıl iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.

Benzer şekilde Sn-Ag-In alaşımındaki katı Ag₃Sn (Ag-%23.7at. Sn-%2.1at. In) fazının erime sıcaklığındaki ısıl iletkenliği Şekil 4.4'den 44.48 W/Km olarak elde edildi. Ölçülen her sıcaklık için elde edilen ısıl iletkenlikleri Tablo 4.6'da detaylı olarak verildi.

Tablo 4.6. Ag-%23.7at.Sn-%2.1at.In alaşımında katı fazın ısısıl iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
323.2	27.5	1.1	14.5	16.2	323.9	323.3	0.6	48.2 ± 3.3
373.2	42.8	1.3	22.6	28.3	374.7	373.6	1.1	46.7 ± 3.2
423.2	55.1	2.3	29.1	66.7	424.7	422.2	2.5	45.7 ± 3.1
473.2	66.4	2.8	35.1	97.2	474.8	471.2	3.6	44.6 ± 3.1

$$r_1 = 3.20 \pm 0.01 \text{ mm}, r_2 = 12.70 \pm 0.01 \text{ mm}, \ell = 13.00 \pm 0.05 \text{ cm}, R_{\text{sönt}} = (1.893 \pm 0.013) 10^{-3} \Omega, a_0 = 1.68 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$



Şekil 4.4. Ag-%23.7at. Sn-%2.1at. In, Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In, saf In, saf Sn ve saf Ag katı fazların ısısıl iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.

4.2.2. Katı Fazın Isısıl İletkenlik Ölçümündeki Hata Analizi

Katı fazın ısısıl iletkenliği ölçülürken güç ölçümünden, ısıtıcı telin boyunun ölçümünden, termal çiftlerin konumlarının merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden ve sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan deneysel hatalar olabilir. Dolayısıyla katı fazın ısısıl iletkenlik ölçümündeki muhtemel toplam hata,

$$\left| \frac{\Delta K_K}{K_K} \right| = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| \quad (4.6)$$

olarak ifade edilebilir. Burada Q ısıtıcı elemente verilen toplam giriş gücü, T ölçüm termal çiftlerinin okuduğu sıcaklık, ℓ ısıtıcı elementin boyu, r_1 ve r_2 sıcaklık ölçümü yapılan noktaların konumları olarak ifade edilir. Isıtıcı tele verilen toplam giriş gücü,

$$Q = V_{\text{ısıtıcı}} I = V_{\text{ısıtıcı}} \left(\frac{V_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right) \quad (4.7)$$

denkleminde hesaplanır. Burada $V_{\text{şönt}}$ şöntün, $V_{\text{ısıtıcı}}$ merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimdir ve $R_{\text{şönt}}$ ise şöntün direncidir. Güç ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hatalar, şöntün direncinin, şöntün uçları arasındaki ve merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimin ölçümünden kaynaklanan hataların toplamıdır ve

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| = \left| \frac{\Delta R_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{ısıtıcı}}}{V_{\text{ısıtıcı}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{şönt}}}{V_{\text{şönt}}} \right| \quad (4.8)$$

şeklinde yazılabilir. Şöntün ve ısıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel farkı Hewlett Packard 34410A model multimetre ile % 1'er hata ile ölçüldü. Şöntün direnci ise Hewlett Packard 34410A model multimetre ile yaklaşık % 1 hata ile ölçüldü. Böylece güç ölçümünden gelebilecek toplam yüzde hata yaklaşık olarak % 3 olarak tespit edildi.

Isıtıcı telin boyunun ölçümünden ve termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden gelebilecek hata,

$$\left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right|; \quad \left| \frac{\Delta r}{r} \right| = \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln(r_2 / r_1)} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln(r_2 / r_1)} \right| \quad (4.9)$$

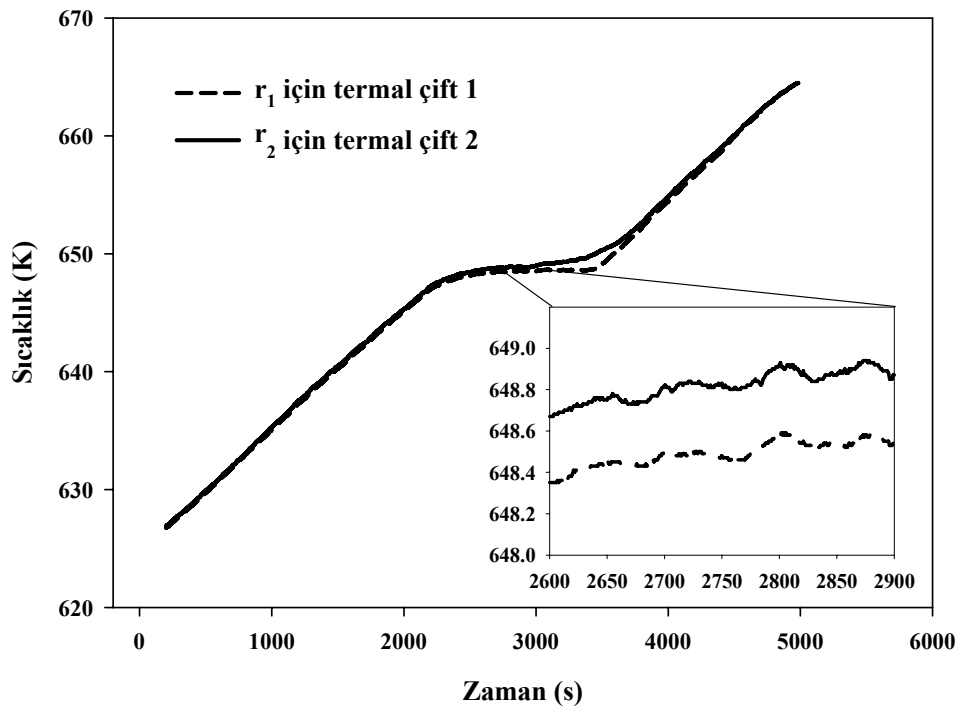
olarak ifade edilebilir. Isıtıcı telin boyunu ölçerken kullandığımız cetvelle en fazla ± 0.5 mm hatayla ölçümler yapılabilir. Deneylerde kullandığımız ısıtıcı tellerin boyları en fazla 150 mm olduğundan merkezi ısıtıcı telin boyunun ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 0.4 olacaktır. Sıcaklık ölçümü yapan termal çiftlerin numune içindeki konumlarının fotoğrafı Olympus DP12 model dijital kamera monte edilmiş Olympus BX51 model optik mikroskobu ve bilgisayardan oluşan görüntü analiz sistemiyle

çekildi. r_1 ve r_2 mesafeleri de bu fotoğraflardan Adobe Photoshop CS2 programıyla $\pm 10 \mu\text{m}$ hassasiyetle ölçüldü. Belirtilen mesafeler genelde 2 mm ve 10 mm arasında olduğundan mesafe ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 0.1-% 0.5 olacaktır. Dolayısıyla ısıtıcı telin boyunun ve termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 1 olmaktadır.

Sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata,

$$\left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| = \left| \frac{\Delta T^*}{T_1 - T_2} \right| \quad (4.10)$$

olup, ΔT^* Şekil 4.5’de görüldüğü gibi erime sıcaklığını belirlerken termal çiftlerin birbirlerine göre okudukları sıcaklık farkıdır yani okuma hatası olup yaklaşık 0.1 K aralığındadır ve $\Delta T = T_1 - T_2$ ise alaşımların erime sıcaklığına yakın kararlı durum sıcaklığında birbirlerinden r_1 ve r_2 uzaklıklarında bulunan termal çiftlerin okuduğu sıcaklık farkları Tablo 4.1-6’den da görüldüğü gibi alüminyum esaslı üçlü alaşımda 11.7 K, gümüş esaslı üçlü alaşımda 30.9 K ve kalay esaslı üçlü alaşımda ise 5.8 K’dir. Dolayısıyla sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 3’dür.



Şekil 4.5. Alaşımın erime sıcaklığındaki termal çiftlerin kalibrasyon eğrisi.

Sonuç olarak güç ölçümünden % 3, ısıtıcı telin boyunun ve termal çiftlerin konumlarının merkeze olan uzaklığının ölçümünden % 1 ve sıcaklık farklarının ölçümünden de % 3 hata gelebileceğinden, katı fazın ısısal iletkenlik ölçümünden gelebilecek toplam deneysel hata yaklaşık % 7 olur.

4.2.3. Sıvı Fazın Isısal İletkenliği

Sıvı fazın ısısal iletkenliği sıvı içerisindeki konveksiyon nedeniyle radyal ısı akış fırınında ölçülemez. Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında sıvı fazın ısısal iletkenliğinin katı fazın ısısal iletkenliğine oranı (R oranı) ölçülebilir. Katı fazın ısısal iletkenliği bilinen bir numunenin R oranı da ölçüldüğü takdirde sıvı fazın ısısal iletkenliği hesaplanır.

Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında kararlı durumda büyütülen bir kristal için,

$$VL \cong K_K G_K - K_S G_S \quad (4.11)$$

olarak verilir [15]. Burada V büyütme hızı, L erime gizli ısı, K_K katı fazın ısısal iletkenliği, K_S sıvı fazın ısısal iletkenliği, G_K katı fazın sıcaklık gradyenti ve G_S ise sıvı fazın sıcaklık gradyentidir. Çok düşük büyütme hızları için $VL \ll K_K G_K$ olduğundan denklem (4.11),

$$K_K G_K \cong K_S G_S \quad (4.12)$$

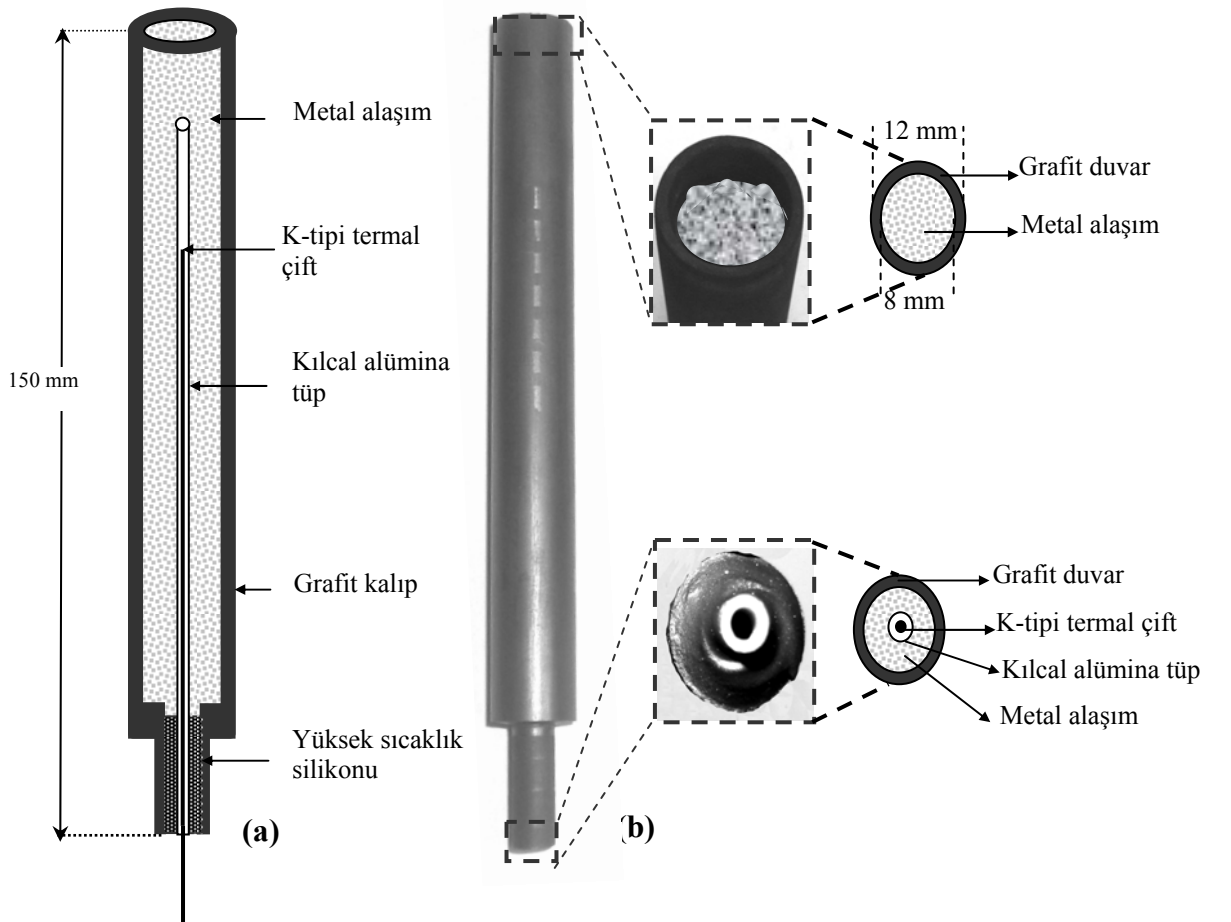
olur. Buradan,

$$R = \frac{K_S}{K_K} = \frac{G_K}{G_S} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_K}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_S} \quad (4.13)$$

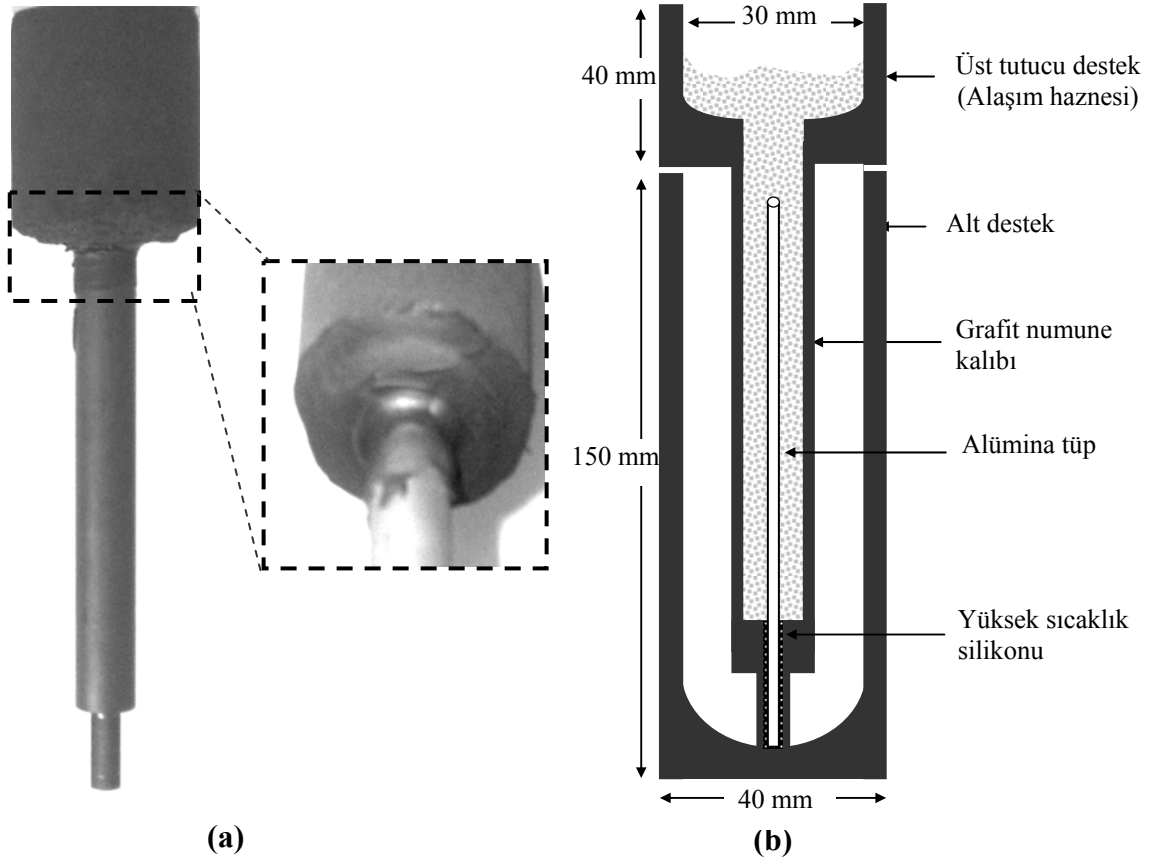
elde edilir [18]. Katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızları (yani dT/dt oranları) sıcaklık kaydedicisi ile kaydedilen doğruların eğiminden hesaplanıp denklem (4.13)'de yerlerine yazılarak R oranı tespit edilir.

Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında R oranını tespit etmek için kullanılan grafitten yapılmış silindirik numune kalıbının iç çapı 8 mm, dış çapı 12 mm ve uzunluğu da 160 mm'dir. Kalıp içerisine Şekil 4.6'da gösterildiği gibi tam orta noktaya gelecek şekilde bir ucu kapalı bir adet alümina tüp yerleştirildi.

Şekil 4.7'de gösterilen huni yardımıyla döküm yapılmaya hazır hale getirildi. Hassas bir şekilde tartılan yüksek saflıktaki malzemelerden vakumlu eritme fırınında hazırlanan sıvı alaşım, döküm fırınındaki grafitten hazırlanmış numune kalıbının içerisine döküldü. Numune, kısım 3.2.4'de detayları açıklanan Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirildi. Fırının sıcaklığı alaşımın erime sıcaklığının 100–150 °C üzerinde bir sıcaklığa çıkartılarak sistemin dengeye gelmesi yani sıcaklık dağılımının kararlı hale gelmesi sağlandı.



Şekil 4.6. Grafit numune kalıbının üst-alt enine ve boyuna kesit görünüşünün (a) Şematik gösterimi, (b) Fotoğrafı.



Şekil 4.7. (a) Numune potası ve üst desteğin silikon yapıştırıcı ile birleşiminin fotoğrafı, (b) Numune potası ve alt-üst desteklerin şematik gösterimi.

Sıvı halde bulunan numune 2 mm/dk'lık senkronize motorla, soğutma havuzuna doğru sabit bir hızla çekilerek kontrollü olarak katılaştırıldı. Numunenin merkez noktasının sıcaklığı alümina borunun içerisine yerleştirilen K tipi termal çift ile Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi yardımıyla bilgisayara kaydedildi.

Al-Cu-Ag alaşım sisteminde Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu alaşımının soğuma eğrisi Şekil 4.8'de verildi. Şekil 4.8'den Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu alaşımının R değeri 0.73 olarak elde edildi.

Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu alaşımında katı fazın erime sıcaklığındaki ısısal iletkenliği Şekil 4.1'deki grafiğin uzantısından $K_{K(ötektik)} = 118.19 \text{ W/Km}$ olarak elde edildi.

Böylece deneysel olarak elde edilen R ve $K_{K(\text{ötektik})}$ değerleri,

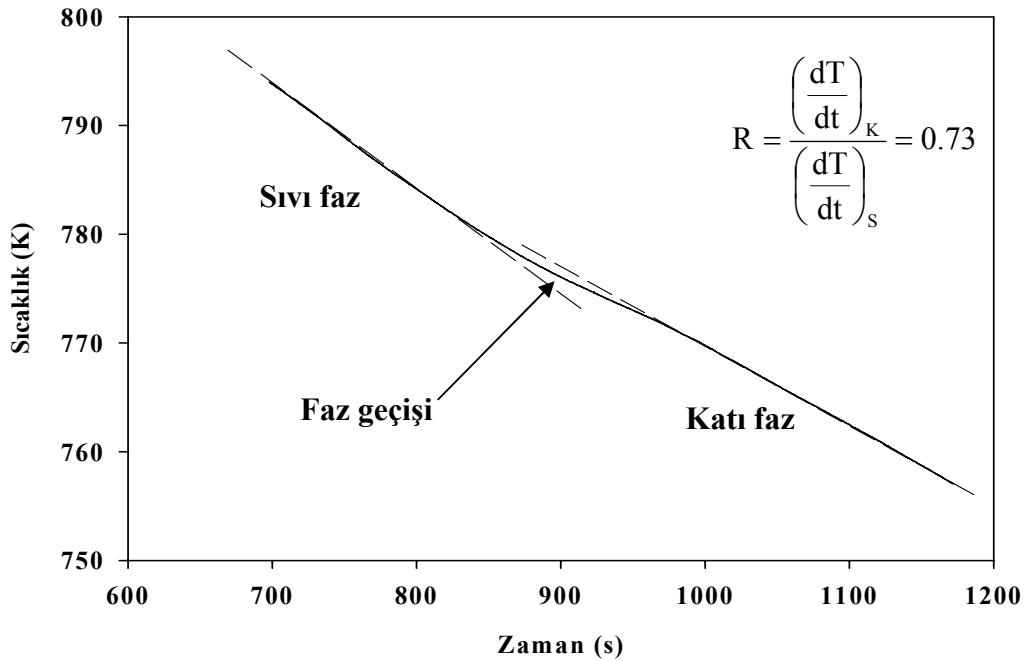
$$R_{\text{ötektik}} = \frac{K_{S(\text{ötektik})}}{K_{K(\text{ötektik})}} \quad (4.14)$$

denkleminde yerine yazılarak Al-Cu-Ag ötektik sıvısının ötektik sıcaklıktaki ısısal iletkenliği $K_{S(\text{AlCuAg ötektik})} = 86.28 \text{ W/Km}$ olarak elde edildi.

Katı Al çözelti fazının (Al-%16.42 at.Ag-%4.97 at.Cu) ısısal iletkenliği Şekil 4.1'deki grafiğin uzantısından 140.92 W/Km elde edildi. Ölçülen bu değerler,

$$R_{\text{Alçözelti}} = \frac{K_{S(\text{AlCuAg ötektik})}}{K_{K(\text{Alçözelti})}} \quad (4.15)$$

formülünde yerine yazılarak ötektik Al-Cu-Ag sıvıyla dengede bulunan katı Al çözelti fazının ısısal iletkenlik oranı olan $R_{\text{Al}} = 0.61$ olarak hesaplandı.



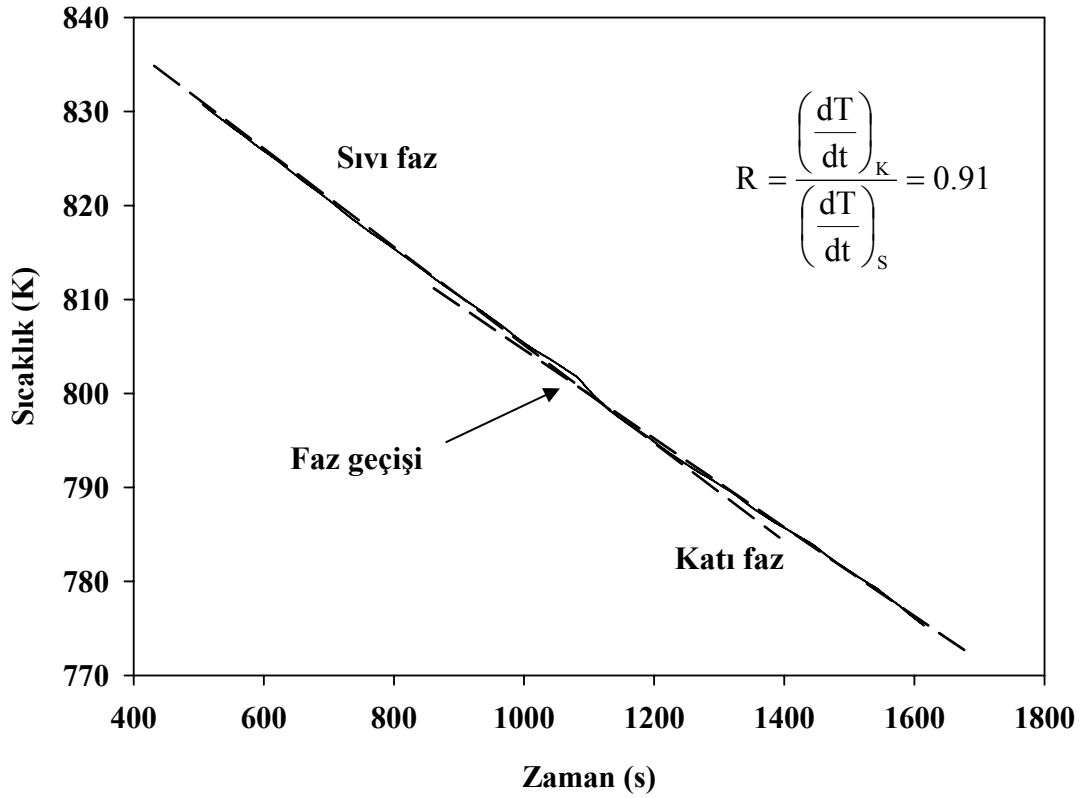
Şekil 4.8. Al-%16.57 at.Ag-%11.87 at.Cu alaşımının soğuma eğrisi.

Benzer işlemler Al-Cu-Ag alaşımında katı Ag_2Al çözeltisi için yapıldı. Ag_2Al -%28.3 at. CuAl_2 alaşımının soğuma eğrisi Şekil 4.9'da verildi. Şekil 4.9'dan Ag_2Al -%28.3 at. CuAl_2 alaşımının R değeri 0.91 olarak elde edildi.

Ag₂Al-%28.3 at.CuAl₂ alaşımında katı fazının erime sıcaklığındaki ısısıl iletkenliği Şekil 4.2'den 46.0 W/Km olarak belirlendi. Ölçülen bu değerler,

$$R_{Ag_2Al_{\text{çözelti}}} = \frac{K_{S(\text{ötektik})}}{K_{K(Ag_2Al_{\text{çözelti}})}} \quad (4.16)$$

formülünde yerine yazılarak ötektik sıvının (CuAl₂-%23.6 at. Ag₂Al) ısısıl iletkenliği 42.0 W/Km olarak hesaplandı.



Şekil 4.9. Ag₂Al-%28.3 at. CuAl₂ alaşımının soğuma eğrisi.

Al-Cu-Ag alaşım sistemi için elde edilen Al fazına ait ısısıl iletkenlikleri, R oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi Tablo 4.7'de detaylı olarak verildi.

Ayrıca Al-Cu-Ag alaşım sistemi için elde edilen Ag₂Al fazına ait ısısıl iletkenlikleri, R oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi de Tablo 4.8'de detaylı olarak verildi.

Tablo 4.7. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde Al fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısıl iletkenlikleri, oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K (W/Km)	R=K _S /K _K	
Al-Cu-Ag	Ötektik Sıvı (Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu)	775.09	86.28	0.73	
	Ötektik Katı (Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu)		118.19		
	Ötektik Sıvı (Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu)	775.09	86.28	0.61	
	Katı Al çözeltili (Al-%16.42 at. Ag-%4.97 at. Cu)		140.92		
	Ötektik Sıvı [152] (Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu)	775.09	55.36	0.36	
	Katı Al çözeltili [152] (Al-%16.42 at. Ag-%4.97 at. Cu)		152.99		
	Al-Cu	Ötektik Sıvı [95] Al-%17.3 at. Cu	821.00	58.10	0.43
		Katı Al çözeltili [95] Al-%2.5 at. Cu		135.90	

Tablo 4.8. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde Ag₂Al fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısıl iletkenlikleri, oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.

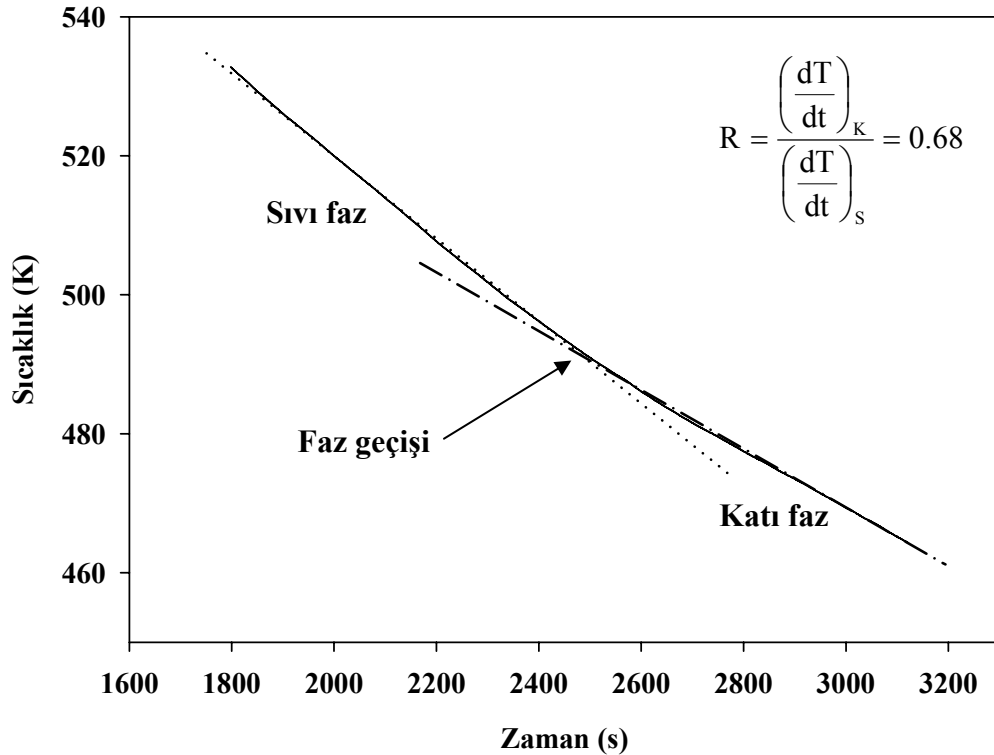
Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K (W/Km)	R=K _S /K _K
Al-Cu-Ag	Ötektik Sıvı [152] (Al-16.57 at.%Ag-11.87 at.%Cu)	775.09	55.40	1.42
	Katı Ag ₂ Al [152] (Ag-38.60 at.%Al-2.93 at.%Cu)		38.90	
	Ötektik Sıvı (CuAl ₂ -23.6 at.%Ag ₂ Al)	799.35	42.00	0.91
	Katı Ag ₂ Al çözeltili (Ag ₂ Al -28.3 at.% CuAl ₂)		46.00	

Sn-Ag-In alaşım sisteminde ötektik fazın (Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In) soğuma eğrisi Şekil 4.10'da verildi. Şekil 4.10'dan ötektik (Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In) sıvı fazın ısısal iletkenliğinin ötektik katı (Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In) fazın ısısal iletkenliğe oranı 0.68 olarak tayin edildi. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In alaşımında katı fazının erime sıcaklığındaki ısısal iletkenliği Şekil 4.3'deki grafiğin uzantısından $K_{K(\text{ötektik})} = 62.50$ W/Km olarak elde edildi. Böylece deneysel olarak elde edilen R ve $K_{K(\text{ötektik})}$ değerleri, denklem (4.14)'de yerine yazılarak Sn-Ag-In ötektik sıvısının ötektik sıcaklıktaki ısısal iletkenliği $K_{S(\text{SnAgIn ötektik})} = 42.50$ W/Km olarak elde edildi.

Katı Sn çözeltili fazının (Sn-%2.1 at. In) ısısal iletkenliği ise Şekil 4.3'deki grafiğin uzantısından 58.40 W/Km elde edildi. Ölçülen bu değerler,

$$R_{\text{Sn çözeltili}} = \frac{K_{S(\text{SnAgIn ötektik})}}{K_{K(\text{Sn çözeltili})}} \quad (4.17)$$

formülünde yerine yazılarak ötektik Sn-Ag-In sıvısıyla dengede bulunan katı Sn çözeltili fazının ısısal iletkenlikleri oranı $R_{\text{Sn}} = 0.73$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.10. Sn-%4.4at. Ag-%2.1at. In alaşımının soğuma eğrisi.

Sn-Ag-In alaşımından elde edilen Sn fazına ait ısısıl iletkenlikleri, R oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi Tablo 4.9’da detaylı olarak verildi.

Tablo 4.9. Sn-Ag-In alaşım sisteminde Sn fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısıl iletkenlikleri, R oranları ve bundan önceki çalışmalarla mukayesesi.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K (W/Km)	R=K _S /K _K
Sn-Ag-In	Ötektik Sıvı (Sn-%4.4 at.Ag-%2.1 at.In)	490.65	42.50	0.68
	Ötektik Katı (Sn-% 4.4 at.Ag-%2.1 at.In)		62.50	
	Ötektik Sıvı (Sn-%4.4 at.%Ag-%2.1 at.In)		42.50	0.73
	Katı Sn özeltisi (Sn-%2.1 at.In)		58.40	
In-Bi-Sn [155]	Ötektik Sıvı (In-%21.23 at.Bi-%19.04 at.Sn)	332.15	28.07	0.96
	Ötektik Katı (In-%21.23 at.Bi-%19.04 at.Sn)		29.24	
	Ötektik Sıvı (In-%21.23 at.Bi-%19.04 at.Sn)		28.07	0.89
	Katı Sn özeltisi (Sn-%40.14 at.In-%16.11 at.Bi)		31.56	
Sn-Cu [146]	Ötektik Sıvı (Sn-%1.3 at.Cu)	500.15	44.76	0.76
	Ötektik Katı (Sn-%1.3 at.Cu)		58.90	
	Ötektik Sıvı (Sn-%1.3 at.Cu)		44.76	0.75
	Katı Sn		59.88	
Sn-Pb [95]	Sıvı (Sn-%26.1 at.Pb)	456.0	32.2	0.62
	Katı (Sn-%1.4 at.Pb)		52.3	
	Katı (Sn-%26.1 at.Pb)		40.1	

Sn-Ag-In alaşım sisteminde katı Ag_3Sn fazına ait ısısıl iletkenliği ve R değerini hesaplamak için ötektik alaşıma ait değerler kullanılmıştır. Sn-Ag-In alaşımında ötektik bileşime ait değerler Tablo 4.9’da verilmiştir.

Buradan katı Ag_3Sn (Ag-23.7 at.%Sn-2.1 at.%In) fazının ısısıl iletkenliği Şekil 4.4’deki grafiğin uzantısından 44.48 W/Km olarak elde edildi. Ölçülen bu değerler,

$$R_{Ag_3Sn} = \frac{K_{S(SnAgIn \text{ tektik})}}{K_{K(Ag_3Sn)}} \quad (4.18)$$

formülünde yerine konularak tektik Sn-Ag-In sıvısıyla dengede bulunan katı Ag_3Sn fazının ısısıl iletkenlikleri oranı $R_{Ag_3Sn} = 0.95$ olarak hesaplandı.

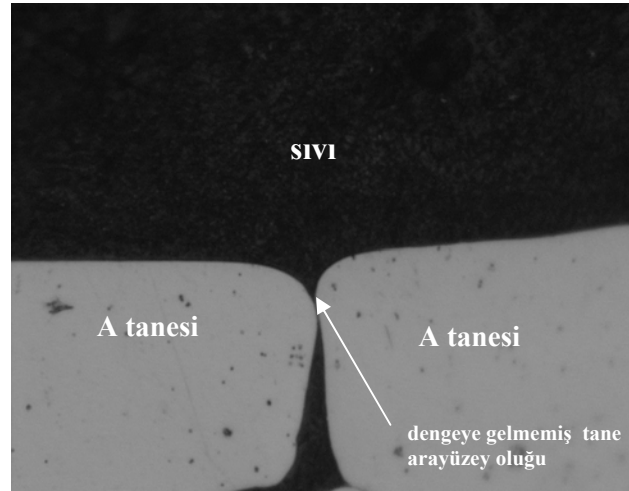
Sn-Ag-In alaşım sistemi için elde edilen her bir faza ait ısısıl iletkenlikleri ve R oranları Tablo 4.10’da detaylı olarak verildi.

Tablo 4.10. Sn-Ag-In alaşım sisteminde Ag_3Sn fazına ait katı ve sıvı fazların ötektik erime sıcaklığındaki ısısıl iletkenlikleri ve R oranlarının değerleri.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K (W/Km)	R= K_S/K_K
Sn-Ag-In	tektik Sıvı (Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)	490.65	42.50	0.68
	tektik Katı (Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)		62.50	
	tektik Sıvı (Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)	490.65	42.50	0.95
	Katı Ag_3Sn (Ag-%23.7 at. Sn-%2.1 at. In)		44.48	

4.3. Tane Arayüzey Oluklarının Gözlenmesi

Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için katı faz içerisinde bulunan sıvı damlacıklarının tamamen sıvı bölgeye geçmesi gerekir. Bu olay bazı alaşımlar için uzun zaman almakta ve alaşımların katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme süresi 3–15 günü bulmaktadır. Dengeye gelme süresinin uzun olmasına sebep olan faktörlerden birisi yeterli sıcaklık gradyentinin oluşmamasıdır. Numune üzerinde sabit sıcaklık gradyenti oluşturmak için numune merkezden ısıtılırken, numunenin dış yüzeyi Poly Science 9702 model soğutmalı/ısıtmalı kapalı devre akışkan sistemi kullanılarak soğutma kazanından sıcaklığı -20°C olan antifirizli akışkan dolandırılarak soğutulur. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesini olumsuz yönde etkileyen ve tane arayüzey oluklarının yapısını bozan faktörlerden bir diğeri ise sıcaklık dalgalanmasıdır. Arayüzeyin dengeye gelebilmesi ve simetrik yapıdaki olukların gözlenebilmesi için deney süresince numune üzerindeki sıcaklık değişiminin $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'den büyük olmaması gerekir. Şekil 4.11'de henüz denge durumuna gelmemiş tane arayüzey oluğu gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Dengeye gelmemiş tane arayüzey oluk şekli.

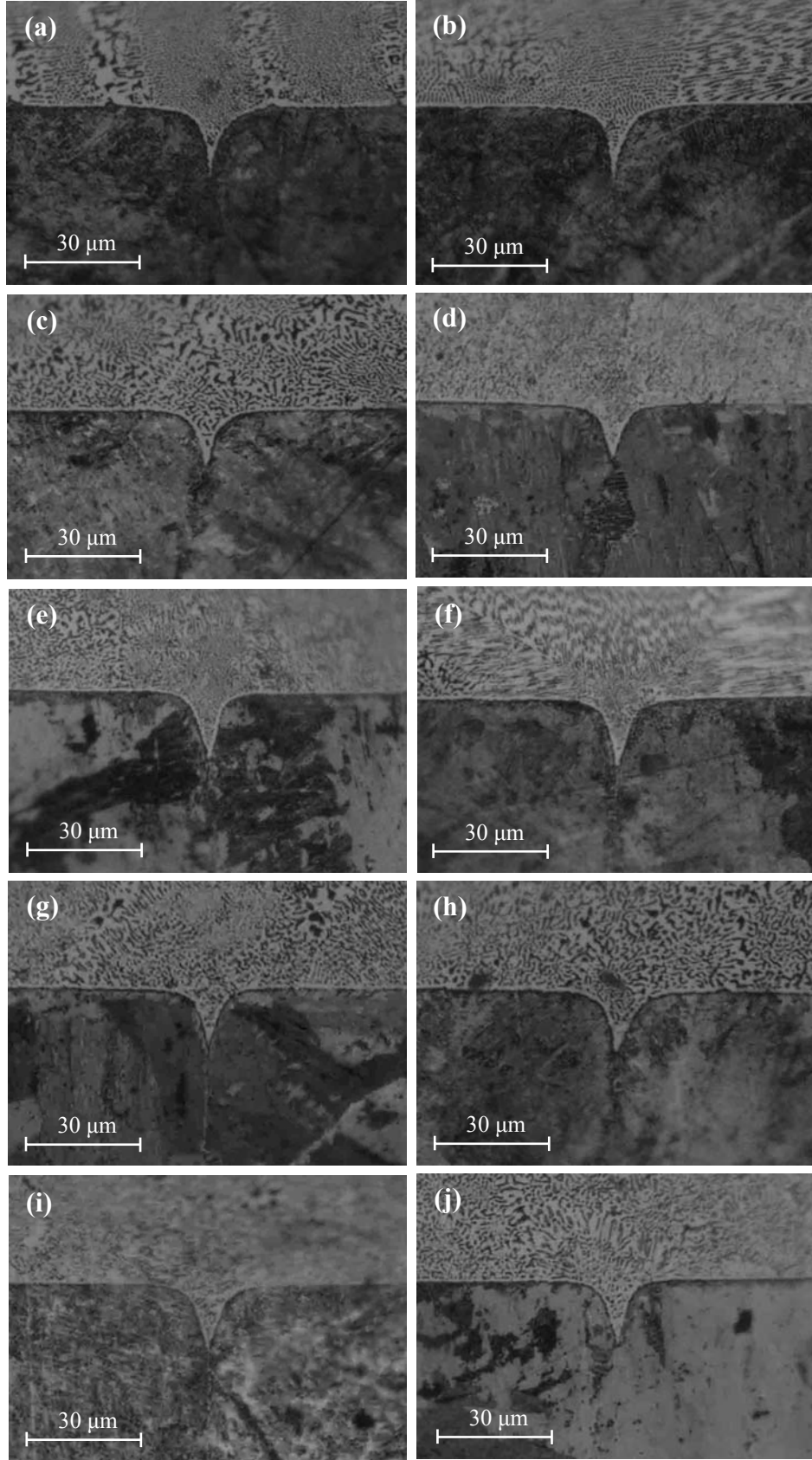
Katı-sıvı arayüzeyini dengeye getirmek için belirli sıcaklık gradyentinde yeterince bekletilen numune, sistemi besleyen gücün aniden kesilmesiyle ani soğutmaya maruz bırakıldı. Burada dikkat edilmesi gereken husus, gücün kesilmesi esnasında ani sıcaklık değişimlerine meydan vermemektir. Ani soğutmanın etkin olması için sıvı tabakası çok ince olmalıdır. Dolayısıyla hızla soğutulan numune o anki haliyle katılaştırıldı.

Oluk fotoğraflarının gözlenmesi için 2.5 cm boyunda kesilen numuneler parlatılıp tane sınırının gözlenebilmesi için uygun dağlayıcılar ile dağlandı.

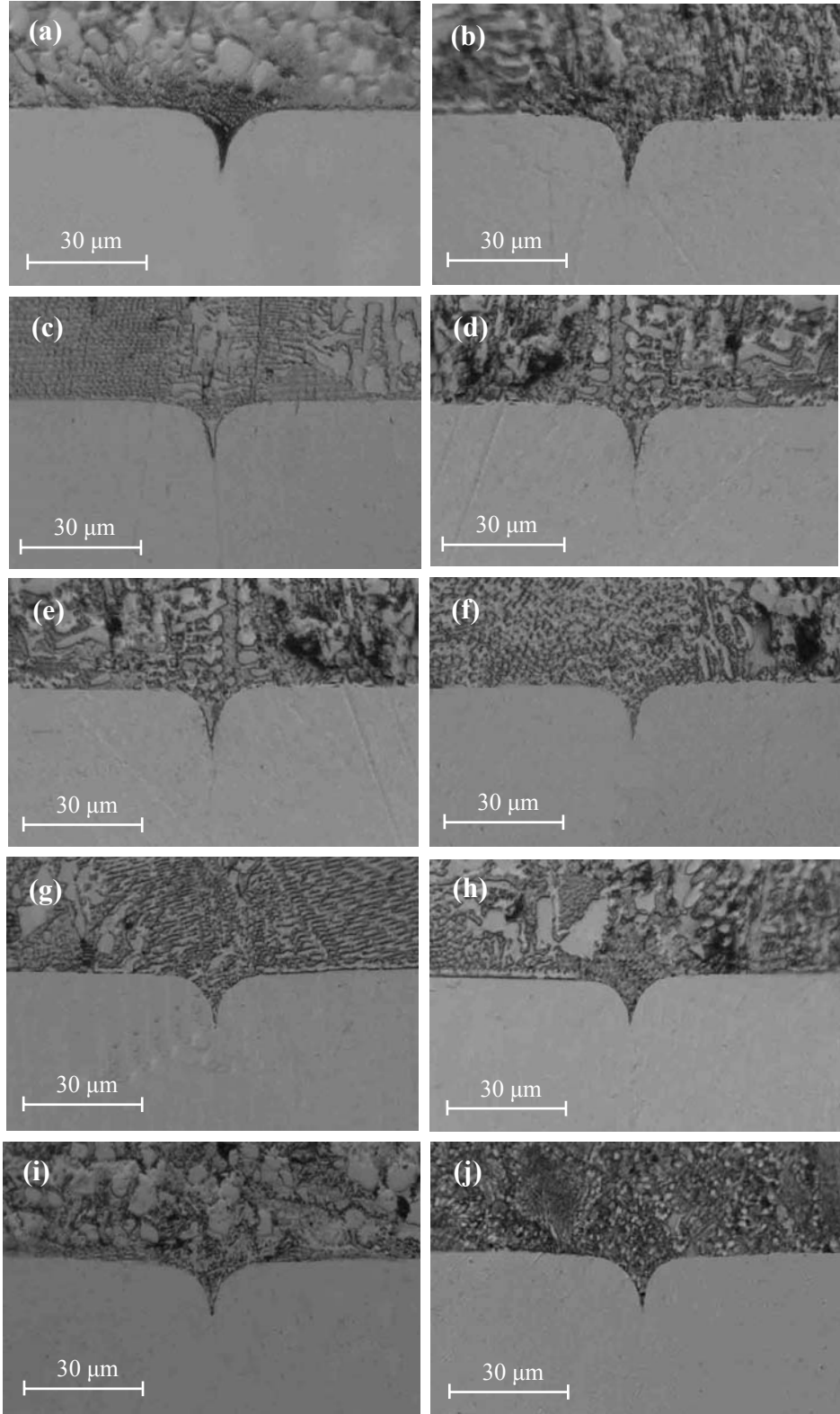
Katı-sıvı arayüzey enerjisini belirleyebilmek için, elde edilen tane arayüzey oluklarının koordinatları, dengeye gelmiş sıvı fazın ısısal iletkenliğinin katı fazın ısısal iletkenliğine oranı ve katı fazın sıcaklık gradyenti değerleri kullanılarak Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen numerik modellerle Gibbs-Thomson katsayılarının belirlenmesi gerekmektedir. Gibbs-Thomson katsayısının güvenilir bir şekilde hesaplanabilmesi için ise tane arayüzey oluklarının seçilmesinde bazı hususlara dikkat edilmelidir ki bu hususlar,

- Öncelikle katı-sıvı arayüzeyi dengeye gelmiş olmalı
- Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı
- Tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı
- Tane arayüzey oluklarının arayüzey çizgisi belirgin olmalı ve oluklar simetrik olmalıdır.

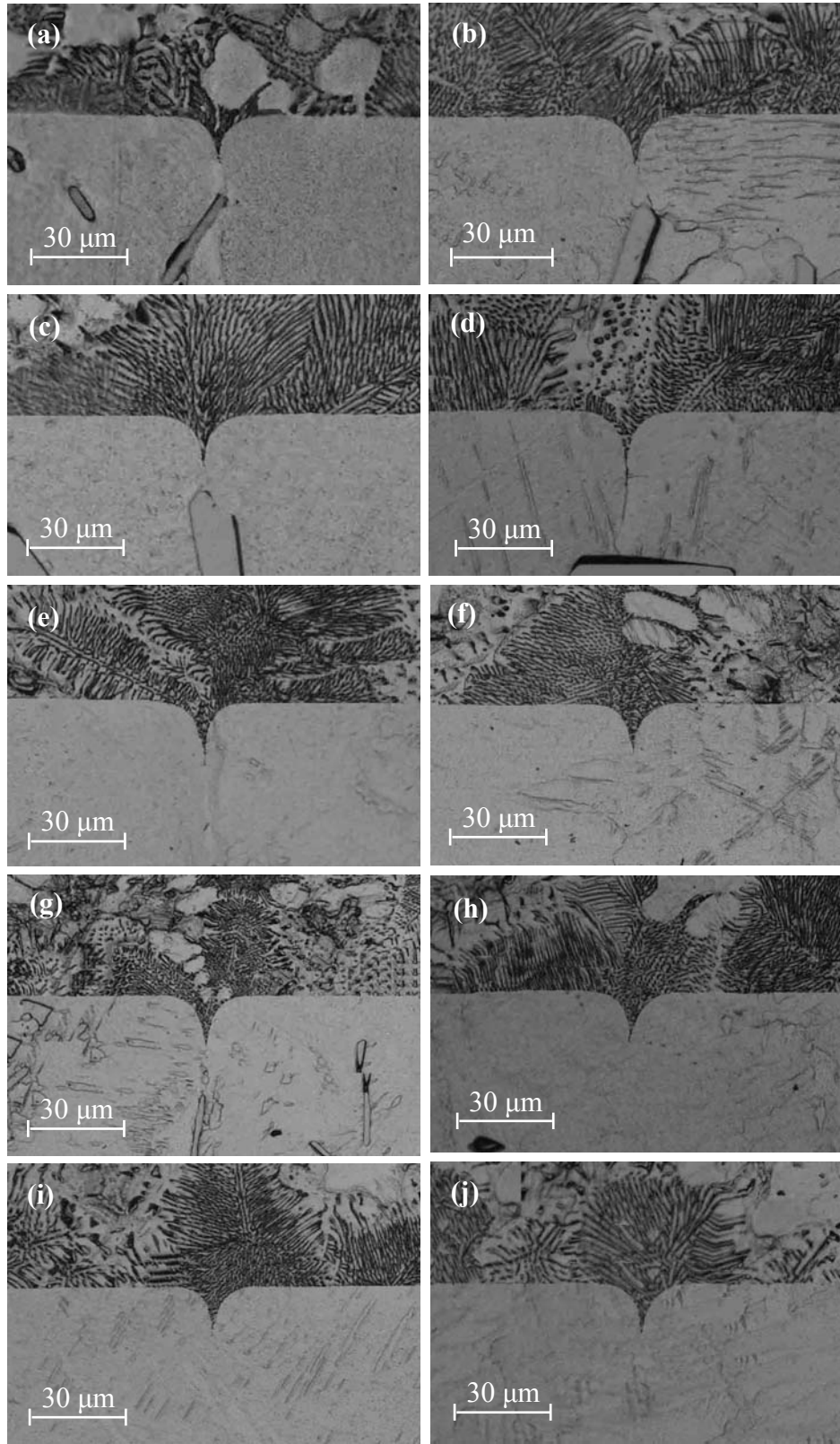
Yukarıda bahsedilen şartların sağlanmasıyla, istenilen özellikte elde edilen olukların fotoğraflarının çekilmesi işleme geçildi. Tane arayüzey oluk şekilleri, bilgisayar bağlantılı Olympus DP12 model dijital kamera monte edilmiş Olympus BX51 model optik mikroskobundan oluşan görüntü analiz sistemi vasıtasıyla çekildi ve bilgisayara kaydedildi. Olukların koordinatlarının belirlenmesinde kullanılacak fotoğraflar 50×'lik objektifle, sıvı kalınlıklarının ölçümünde kullanılacak fotoğraflar ise 5×'lik objektifle çekildi. Gibbs-Thomson katsayılarının bulunması için büyütme faktörlerinin de hesaplanması gerekmektedir. Büyütme faktörlerinin hesaplanmasında kullanacağımız mikrometrenin fotoğrafları da 50×'lik ve 5×'lik objektifle çekildi. Al-Cu-Ag sisteminde Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözeltili fazı ve CuAl_2 -23.6 at.%Ag₂Al ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag₂Al çözeltili fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verildi. Ayrıca Sn-Ag-In sisteminde Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltili ve katı Ag₃Sn fazlarına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları ise Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verildi.



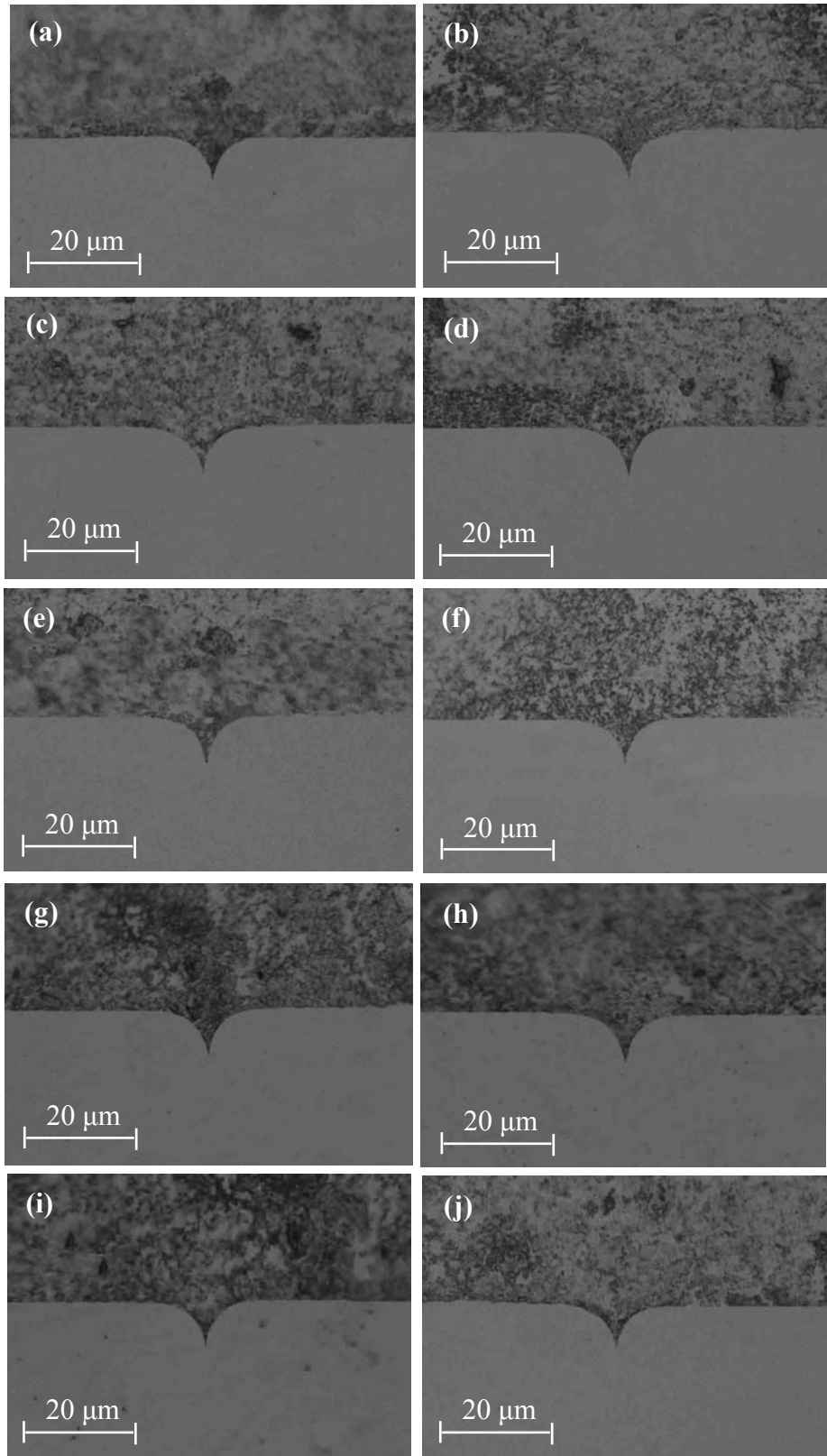
Şekil 4.12. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.



Şekil 4.13. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag₂Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.



Şekil 4.14. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözelti fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.



Şekil 4.15. Sn-Ag-In ötektik sıvısı dengeye gelmiş katı Ag₃Sn fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları.

4.4. Sıcaklık Gradyenti

Genellikle maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısısal iletkenliklerinin (K_K , K_S) farklı olması, katı fazın sıcaklık gradyentinin sıvı fazın sıcaklık gradyentinden farklı olmasına neden olur. Tane arayüzey oluk şekillerini oluşturan tanelerin katı olması ve tane arayüzey eğriliğinin katı faza doğru olması, arayüzey enerjilerinin ölçümünde katı fazın sıcaklık gradyentinin ölçülmesini gerektirir. Katı ve sıvı fazlarının ısısal iletkenlikleri aynı olan maddelerde her iki fazın sıcaklık gradyenti eşit olacağından her iki faza ait sıcaklık gradyenti de kullanılabilir.

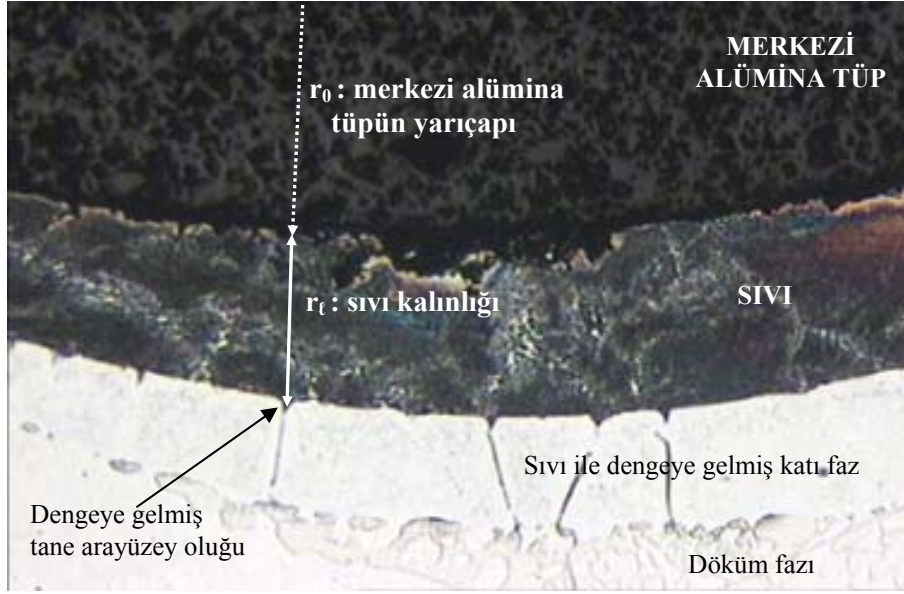
Radyal ısı akışı uygulanan silindirik bir numune için kararlı durumdaki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan faydalanarak (4.1) denklemi ile ifade edilir. Merkezi ısıtıcı tele verilen güç (Q), (4.7) denklemiyle bulunur. Bu ifadedeki $R_{\text{şönt}}$ radyal ısı akış fırını kurulurken ölçülmüştü ve değeri $1.893 \pm 0.013 \cdot 10^{-3} \Omega$ idi. ℓ deneye başlamadan önce, $V_{\text{ısıtıcı}}$ ve $V_{\text{şönt}}$ ise doğrudan deney sırasında ölçülür.

Katı fazın erime sıcaklığındaki ısısal iletkenliği ya literatürden alınır ya da deneysel olarak ölçülür. r ise Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, merkezi alümina tüpün yarıçapı (r_0) ile sıvı kalınlığının (r_ℓ) toplamıdır.

$$r = r_0 + r_\ell \quad (4.19)$$

Alümina tüpün yarıçapı (r_0) bilinmekte olup, görüntü analiz sistemiyle de ölçülerek doğruluğu kontrol edilir. Sıvı kalınlığı ise görüntü analiz sistemi yardımıyla ölçülür.

Katı-sıvı arayüzeyinde oluşan her bir oluğun fotoğrafının çekimi esnasında sıvı kalınlıklarının tespitinde kullanılacak fotoğraflar da $5\times$ 'lik objektifle çekilir ve sıvı kalınlıkları Adobe Photoshop CS2 programı ile ölçülür. Katı-sıvı arayüzeyindeki olukların sıvı kalınlıkları birbirlerinden farklı olacağından, aynı deneyde bile farklı oluklar için elde edilen sıcaklık gradyentleri birbirinden farklılık gösterir. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü ötektik alaşımları için yapılan her bir deneyde Denklem 4.1'den hesaplanan sıcaklık gradyenti değerleri Gibbs-Thomson katsayılarının hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 4.16. Sıvı kalınlığının şematik gösterimi.

Sıcaklık gradyenti ölçümlerinde yapılabilecek deneysel hata,

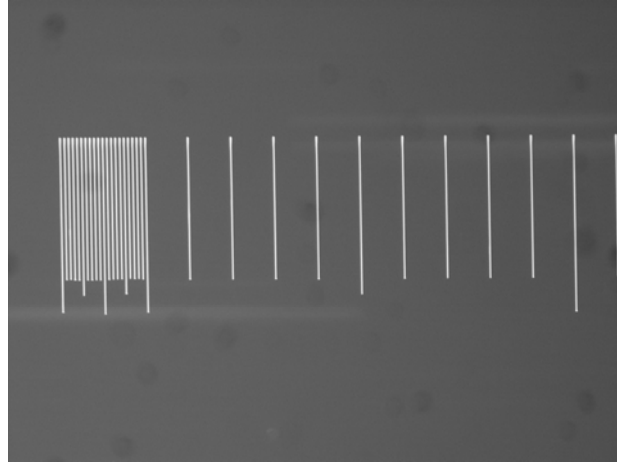
$$\left| \frac{\Delta G_K}{G_K} \right| = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r}{r} \right| + \left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln r_2 / r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln r_2 / r_1} \right| \quad (4.20)$$

ifadesinden bulunur. Kesim 4.2.2’de izah edildiği gibi güç ölçümünden % 3, ısıtıcı telin boyunun ve termal çiftlerin konumlarının merkeze olan uzaklığının ölçümünden yaklaşık % 1, sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 3 idi. Katı–sıvı arayüzeyinin numunenin merkezine olan uzaklığı yaklaşık 2 mm olduğundan sıvı kalınlığının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 0.5’dir. Böylece sıcaklık gradyentinin ölçümü esnasında yapılması muhtemel toplam deneysel hata yaklaşık % 8 olur.

4.5. Büyütme Çarpanı

Görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme miktarının belirlenmesi gerekir. Büyütme çarpanı, 10 µm’lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan mikrometrenin (gratiküla) fotoğrafı yardımıyla hesaplanır. Görüntü analiz sistemindeki Olympus DP12 model dijital kamera kare pikseli olduğundan yani x ve y yönlerindeki çözünürlükleri aynı

olduğundan, çekilen fotoğrafların x ve y doğrultularındaki büyütmesi aynıdır. (x,y) doğrultularında hesaplanan büyütme miktarları ölçülen koordinatlar ile çarpılır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, ölçüm yapılacak fotoğraf hangi objektif ile çekilmiş ise gratiküla fotoğrafının da aynı objektif ile çekilmesidir. Mikrometrenin fotoğrafı Şekil 4.17’de gösterildi. Oluk fotoğrafında belirlenen x, y koordinatları büyütme faktörü ile çarpıldı ve gerçek koordinatlar elde edildi.



Şekil 4.17. Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı.

Büyütme çarpanının hesaplanması Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşım sistemleri için şu şekilde yapıldı. Olukların fotoğrafları 50×’lik objektif ile çekildiği için mikrometrenin fotoğrafı da 50×’lik objektif ile çekildi. Önce mikrometrenin 50×’lik objektif ile çekilen fotoğrafı Adobe Photoshop CS2 programında açıldı. Bu fotoğraf üzerinde 70 µm mesafenin 172.8 mm geldiği ölçüldü. Basit bir orantı kurularak büyütme çarpanının 0.00004051 cm olduğu hesaplandı. Büyütme miktarının hesaplanmasında yapılabilecek muhtemel hata % 0.5’dir.

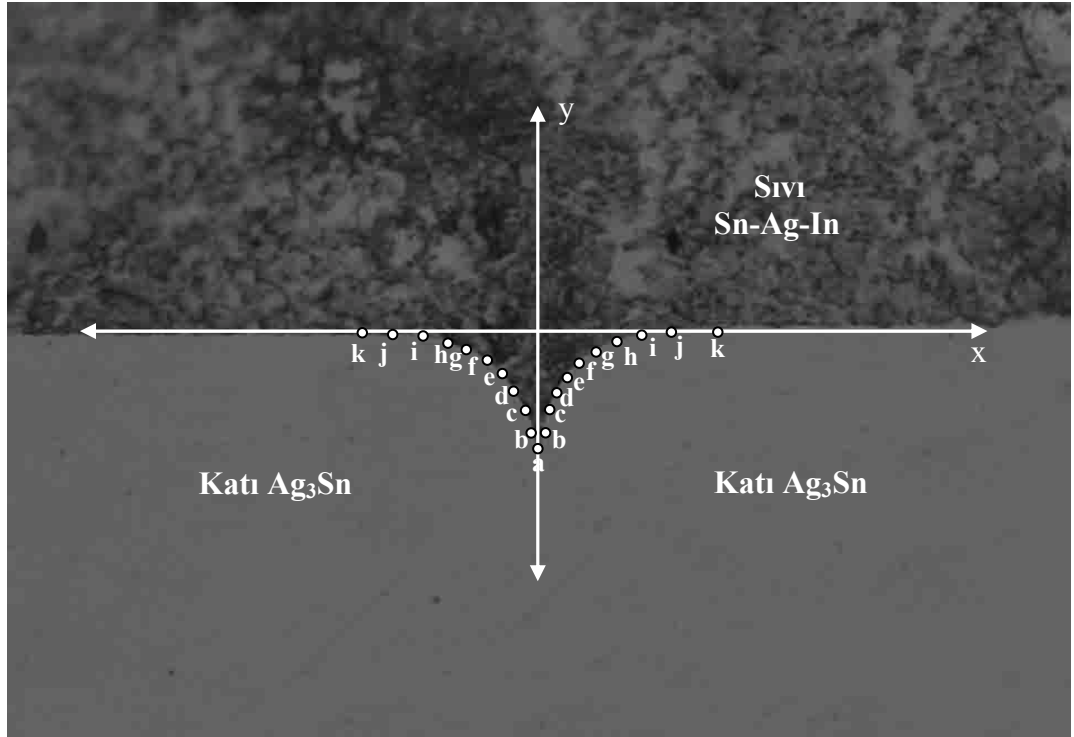
Büyütme çarpanı bilgisayarda okunan oluk koordinatlarının değeri ile çarpıldığında gerçek değer cm cinsinden elde edilmelidir. Çünkü bilgisayar programı cm üzerine yazılmıştır. Bu yüzden büyütme çarpanının birimi cm olacak şekilde elde edildi.

4.6. Tane Arayüzey Oluk Koordinatlarının Tesbiti

Oluk koordinatlarının hassas olarak okunması çok önemlidir. Oluk koordinatlarındaki yanlış okumalar Gibbs-Thomson katsayısının dolayısıyla katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerinin yanlış hesaplanmasına sebep olur.

Görüntü analiz sistemiyle çekilen tane arayüzey oluk fotoğraflarından olukların koordinatları Adobe Photoshop CS2 programıyla ölçüldü. Koordinat ölçümü Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, oluk fotoğrafının üzerine x ve y referans eksenleri çizilerek yapıldı.

Olukların y eksenine göre mümkün olduğu kadar simetrik olması istenilen bir özelliktir. Oluğun her iki tarafında 11'er adet nokta seçildi ve bu noktaların referans sistemine göre koordinatları milimetrenin onda biri hassasiyetinde okundu. Noktaların koordinatlarının ölçümünde yapılacak olan küçük hatalar, Gibbs-Thomson katsayısının değerini de etkileyeceğinden koordinat ölçümünde mümkün olduğu kadar titiz davranıldı.



Şekil 4.18. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Ag_3Sn fazına ait tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının tespitinin şematik gösterimi.

4.6.1. Oluk Koordinatları İçin Geometrik Düzeltme

Tane arayüzey oluk şeklinin gerçek koordinatları olan x ve y , ortogonal x , y , z eksenleri üzerinden ölçülür. Burada x eksenini katı-sıvı arayüzeyine paralel, y eksenini katı-sıvı arayüzeyine normal ve z eksenini ise x ve y eksenlerine dik olarak alırız.

Hızlı soğutulmuş üç boyutlu numunede katı-sıvı arayüzeyini x , y , z gerçek ortogonal koordinatlarda kesmek mümkün değildir. Boyuna veya enine kesilerek metalografik işlemlerle parlatılmış bir numunede katı-sıvı arayüzeyinde bulunan bir oluğun ölçülmüş x' ve y' koordinatları gerçek x ve y koordinatlarına Şekil 4.19.a'daki gibi dönüştürülür. Maraşlı ve Hunt [58] hem boyuna hem de enine kesilmiş numunelerin koordinatlarının geometrik olarak düzeltilmesi için bir metot geliştirdiler. Böylece birbirine paralel düzlemlerdeki oluk şekillerini göz önüne alarak ölçülen x' ve y' koordinatlarını x ve y gerçek koordinatlarına dönüştürdüler.

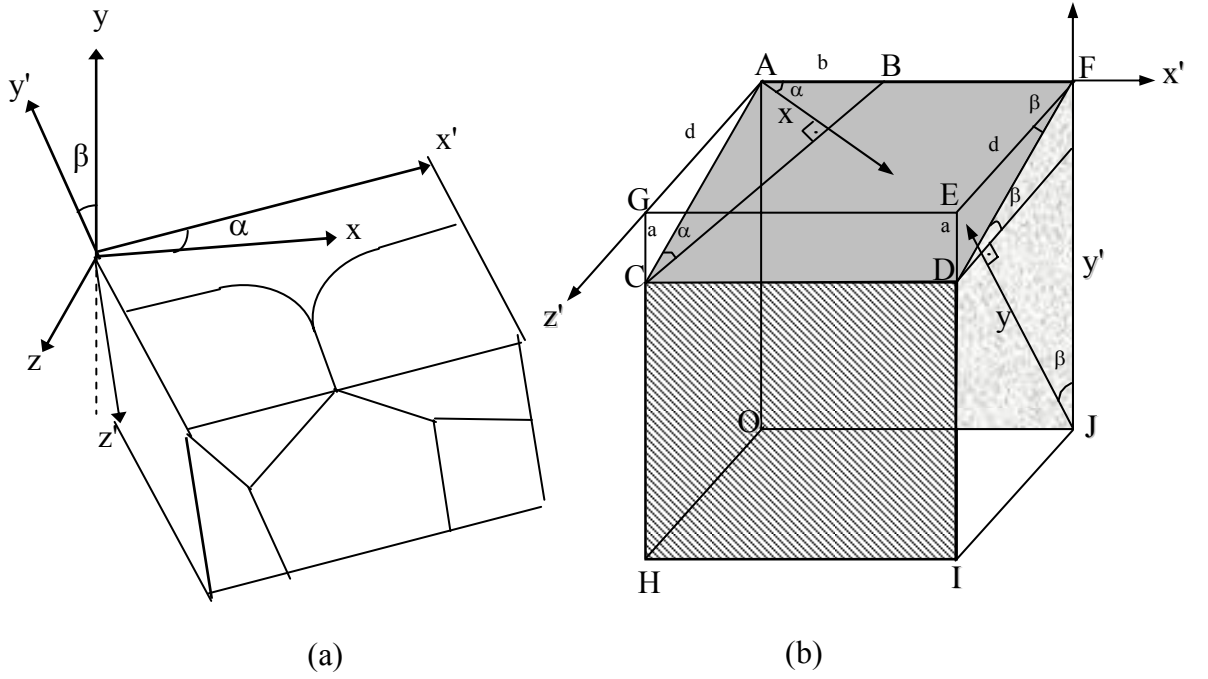
Tane arayüzey oluk şeklinin birbirine paralel iki ayrı düzlemdeki pozisyonları Şekil 4.19.b'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, z eksenini boyunca düzlemler arası mesafe d , oluk üzerinde x' eksenini boyunca olan yerdeğiştirme b ve y' eksenini boyunca olan yer değiştirme ise a 'dır. x' ve x eksenleri arasındaki açı α , y' ve y eksenleri arasındaki açı da β 'dir. Şekildeki ABC üçgenine dikkat ederek, x' ve x arasındaki bağıntı,

$$x = x' \cos \alpha = x' \frac{\sqrt{a^2 + d^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + d^2}} \quad (4.21)$$

olarak, y' ve y arasındaki bağıntı da

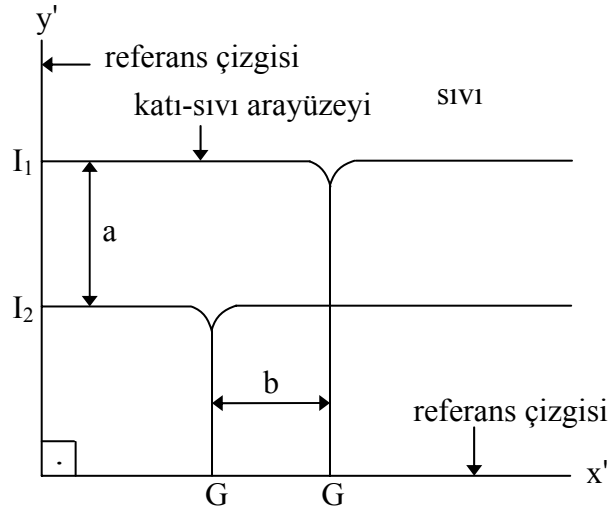
$$y = y' \cos \beta = y' \frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}} \quad (4.22)$$

olarak yazılabilir [58]. Şekil 4.19.b, denklem (4.21) ve (4.22)'den de görüleceği gibi α ve β sıfır olduğunda a ve b 'de sıfır olmakta yani ikinci düzlemdeki katı-sıvı arayüzeyi ve tane arayüzey oluşu birinci düzlemle çakışmaktadır. Denklem (4.21) ve (4.22)'den anlaşılacağı gibi a , b ve d ölçülürse, ölçülen x' ve y' koordinatları gerçek koordinatlar olan x ve y 'ye dönüştürülebilir [1,58].



(a)

(b)



(c)

Şekil 4.19. **a)** Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları (x ve y) ile ölçülen koordinatları (x' ve y') arasındaki bağıntının şematik gösterimi.

b) Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi: Burada B tane arayüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. C ise tane arayüzey oluşunun HİDC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. $AB = b$, $CG = ED = a$ ve $AG = d$,

c) Tane arayüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yer değiştirmesinin şematik gösterimi [58].

Bu tez çalışmasında a, b ve d mesafeleri ölçülerek, x' ve y' koordinatları gerçek x ve y koordinatlarına dönüştürüldü. Bu işlem aşağıdaki şekilde yapıldı. Numune üzerine tane arayüzey oluşu civarında birbirine dik iki referans çizgisi (0.1 mm kalınlığında, 0.1 mm derinliğinde) Şekil 4.18.c'deki gibi çizildi ve numune yüzeyi parlatılıp dağlandı. Oluğun referans çizgileriyle birlikte fotoğrafları çekildi. Dijital mikrometre (çözünürlük 1 µm) ile numunenin kalınlığı birçok değişik noktadan ölçülerek ortalama numune kalınlığı (d₁) tespit edildi. Kalınlık ölçümünden sonra ince bir zımpara ile numune yüzeyinden 40-50 µm'lik ince bir tabaka zımparalanarak numune parlatıldı ve aynı oluşun tekrar fotoğrafı çekildi. Benzer şekilde mikrometre ile numunenin kalınlığı birçok değişik noktadan tekrar ölçüldü ve ikinci tabakanın ortalama yüksekliği de (d₂) tespit edildi. Numune kalınlıkları arasındaki fark hesaplanarak d = d₁ - d₂ bulundu. Her iki durumdaki tane arayüzey oluk şekli fotoğrafları Adobe Photoshop CS2 programında üst üste getirilerek arayüzeyin x' ve y' eksenleri boyunca yer değiştirmeleri bulundu. Dolayısıyla a, b ve d mesafeleri bulunarak oluk koordinatları için geometrik düzeltme yapılmış oldu.

Tane arayüzey oluklarının koordinatları, hassasiyeti ± 10 µm olan bilgisayar bağlantılı Olympus DP12 model dijital kamera monte edilmiş Olympus BX51 tipi optik mikroskobundan oluşan görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen fotoğraflardan ölçüldü. Geometrik düzeltme yapılacak olan numunelerin kalınlıkları (2 - 2.5 cm) ise hassasiyeti ± 1 µm olan dijital mikrometre ile ölçüldü. Tane arayüzey oluklarının koordinatlarının ölçümünden gelebilecek hata % 0.2'den daha küçük olmaktadır.

4.7. Gibbs–Thomson Katsayıları

Katı-sıvı arayüzey enerjisi Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilir. Gibbs-Thomson denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (4.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r eğrilik yarıçapı ve ΔT_r eğrilik alt soğumasıdır.

Gündüz ve Hunt, Gibbs-Thomson denklemini nümerik olarak çözdüler ve gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirdiler [95]. Q Basic programlama dilinde yazılan ve Gibbs-Thomson katsayısının

hesaplanmasında kullanılan program Ek-1’de verildi. Herhangi bir tane arayüzey oluk şekli için ısısal iletkenliklerinin oranı ($R=K_s/K_k$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_k) ve oluk koordinatları biliniyorsa ölçülen her bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısı Gündüz ve Hunt [95] tarafından yazılan bilgisayar programı ile hesaplanabilir.

Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanmasındaki deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü ve oluk koordinatının belirlenmesindeki hataların toplamı olup yaklaşık % 8 olarak tespit edildi.

Bu tez çalışmasında Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al ve Ag_2Al çözelti fazları, Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltisi ve katı Ag_3Sn fazlarına ait tane arayüzey oluk şekillerinden herbirinde on adet oluk şekli kullanılarak Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı ve bu değerler de Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de verildi. Tablolarda verilen α oluğun bulunduğu düzlemdeki x' eksenini ile ortogonal düzlemdeki x eksenini arasındaki açıları, β ise oluğun bulunduğu düzlemdeki y' eksenini ile ortogonal düzlemdeki y eksenini arasındaki açıları göstermektedir.

Tablo 4.11. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{SOL} \times 10^{-7}$ (Km)	$\Gamma_{SAG} \times 10^{-7}$ (Km)
a	16.6	23.4	18.0	2.3	2.3
b	17.5	14.5	14.8	2.4	2.3
c	11.9	24.1	28.2	2.2	2.3
d	15.6	11.5	10.6	2.4	2.4
e	13.2	7.3	9.2	2.2	2.2
f	17.7	5.7	11.2	2.0	2.2
g	15.8	6.8	11.2	2.3	2.3
h	18.8	17.8	16.1	2.3	2.2
i	13.8	17.6	15.9	2.4	2.4
j	12.8	10.3	8.1	2.4	2.4
				$\bar{\Gamma} = (2.3 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ Km}$	

Tablo 4.12. Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_2Al çözelti fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{\text{SAĞ}} \times 10^{-8}$ (Km)
a	18.3	23.5	17.8	3.5	3.7
b	18.5	15.0	15.2	3.6	3.3
c	20.0	24.1	28.2	3.7	3.6
d	16.9	11.2	10.9	3.8	3.7
e	19.8	7.3	8.9	3.7	3.6
f	13.2	6.3	11.2	3.6	3.8
g	18.5	5.7	12.0	3.3	3.4
h	18.3	17.6	16.1	3.7	3.7
i	17.6	18.2	16.5	3.3	3.4
j	19.0	10.9	9.2	3.2	3.4

$\bar{\Gamma} = (3.5 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ Km}$

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'den de görüldüğü gibi Gibbs-Thomson katsayılarının istatistiksel ortalaması deneysel hatalarıyla beraber Al-Cu-Ag ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Al ve katı Ag_2Al çözeltisi fazları için sırasıyla $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ Km}$ ve $(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ Km}$ olarak elde edildi.

Tablo 4.13. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözelti fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{\text{SAĞ}} \times 10^{-8}$ (Km)
a	6.9	18.9	12.0	8.8	8.9
b	6.8	16.7	12.3	8.5	8.9
c	5.9	18.7	14.3	8.9	8.5
d	5.1	8.9	11.9	8.6	8.7
e	7.6	9.2	13.3	8.8	8.8
f	5.5	12.6	13.6	8.4	8.3
g	5.6	15.0	11.2	8.3	8.1
h	6.2	13.8	13.3	8.1	8.0
i	4.9	18.4	13.8	8.6	8.7
j	4.9	13.8	14.5	8.2	8.1

$\bar{\Gamma} = (8.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ Km}$

Tablo 4.14. Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_3Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{SOL} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{SAĞ} \times 10^{-8}$ (Km)
a	6.6	18.9	12.0	10.3	10.5
b	6.4	16.7	12.3	10.6	10.5
c	5.6	18.7	14.3	10.5	9.7
d	6.8	8.9	11.9	9.9	10.2
e	6.1	9.2	13.3	10.2	10.5
f	6.7	12.6	13.6	10.6	10.5
g	7.2	15.0	11.2	10.6	10.5
h	7.7	13.8	13.3	9.7	10.5
i	6.5	18.4	13.8	9.8	9.8
j	5.6	13.8	14.5	9.8	10.2
				$\bar{\Gamma} = (10.2 \pm 0.8) \times 10^{-8} \text{ Km}$	

Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'den de görüldüğü gibi Gibbs-Thomson katsayılarının istatistiksel ortalaması deneysel hatalarıyla beraber Sn-Ag-In ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Sn çözültisi ve katı Ag_3Sn fazları için sırasıyla $(8.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ Km}$ ve $(10.2 \pm 0.8) \times 10^{-8} \text{ Km}$ olarak elde edildi.

4.8. Erime Entropisi

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilebilmesi için birim hacim başına erime entropisinin (ΔS_f) bilinmesi gerekir. İkili metalik alaşımlarda birim hacim başına erime entropisi,

$$\Delta S_f = \frac{RT_E}{m_s V_K} \frac{C_K - C_S}{(1 - C_S)C_S} \quad (4.24)$$

formülü ile verilir [15]. Burada R gaz sabiti, T_E alaşımın erime sıcaklığı, m_s faz diyagramından (Ek-2, Ek-3, Ek-4) hesaplanan sıvılık eğrisinin eğimi, V_K molar hacim, C_K katı fazın bileşimi ve C_S 'de sıvı fazın bileşimidir.

Molar hacim, örgü parametreleri ve birim hücre başına düşen atom sayısı kullanılarak bulunur. V_K molar hacmi,

$$V_K = V_C N_a \frac{1}{n} \quad (4.25)$$

formülü ile elde edilir. Burada V_C birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır.

Bu tez çalışmasında üçlü metalik alaşımlarda ötektik sıvıyla dengeye gelmiş katı fazın birim hacim başına düşen erime entropileri, üçlü faz diyagramından çizilmiş olan yalancı ikili faz diyagramlarından faydalanarak hesaplandı. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In üçlü metalik alaşımlarının yalancı ikili faz diyagramları Ek-2, Ek-3, Ek-4'de verildi. Tablo 4.15'de Al-Cu-Ag sisteminde katı Al çözelti fazının, Tablo 4.16'da ise katı Ag_2Al çözelti fazının bazı fiziksel özellikleri verilmektedir. Ayrıca Sn-Ag-In sisteminde katı Sn çözeltisi ve katı Ag_3Sn fazlarına ait bazı fiziksel özellikler de sırasıyla Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de verilmiştir.

Denklem 4.26'dan entropi değişiminin hesabında yapılması muhtemel hatalar,

$$\left| \frac{\Delta(\Delta S_f)}{\Delta S_f} \right| = \left| \frac{\Delta T_E}{T_E} \right| + \left| \frac{\Delta V_K}{V_K} \right| + \left| \frac{\Delta m_s}{m_s} \right| + \left| \frac{\Delta f(C_K, C_S)}{f(C_K, C_S)} \right| \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir.

Tablo 4.15. Al-Cu-Ag sistemde katı Al çözelti fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Al-Cu-Ag
Katı fazın kompozisyonu C_K	Katı Al çözeltisi [167] (Al-%16.42 at. Ag-%4.97 at. Cu)
Sıvı fazın kompozisyonu C_S	Ötektik sıvı [167] (Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu)
Katı Al çözeltisi için $f(C)^a$ değeri	0.35 [167]
Erime Sıcaklığı, T_E (K)	775.09 [167]
Katı Al çözeltisinin molar hacmi, $V_{Al} \times 10^{-6}$ (m^3)	9.81
Katı Al çözeltisinin sıvılık eğimi, m_s (K/at.fr)	389.06 [167]
Katı Al çözeltisinin entropi değişimi, ΔS_f (J/K m^3)	0.6×10^6

Burada ; $f(C)^a = \frac{C_K - C_S}{(1 - C_S) C_S}$

Tablo 4.16. Al-Cu-Ag sistemde katı Ag_2Al çözelti fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Al-Cu-Ag
Katı fazın kompozisyonu C_K	Katı Ag_2Al çözeltisi [167] (Ag_2Al -%28.3 at. $CuAl_2$)
Sıvı fazın kompozisyonu C_S	Ötektik sıvı [167] ($CuAl_2$ -% 23.6 at. Ag_2Al)
Katı Ag_2Al çözeltisi için $f(C)^a$ değeri	2.67 [167]
Erime Sıcaklığı, T_E (K)	799.35 [167]
Katı Ag_2Al çözeltisinin molar hacmi, $V_{Ag_2Al} \times 10^{-6}$ (m^3)	10.1 [154]
Katı Ag_2Al çözeltisinin sıvılık eğimi, m_S (K/at.fr)	426.02 [167]
Katı Ag_2Al çözeltisinin entropi değişimi, ΔS_f (J/K m^3)	4.12×10^6

Tablo 4.17. Sn-Ag-In sisteminde katı Sn çözelti fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Sn-Ag-In
Katı fazın kompozisyonu C_K	Katı Sn çözeltisi [168] (Sn-%2.1 at. In)
Sıvı fazın kompozisyonu C_S	Ötektik sıvı [171] (Sn -%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)
Katı Sn çözeltisi için $f(C)^a$ değeri	1.068 [168]
Erime Sıcaklığı, T_E (K)	490.65 [168]
Katı Sn çözeltisinin molar hacmi, $V_{Sn} \times 10^{-6}$ (m^3)	16.1 [95]
Katı Sn çözeltisinin sıvılık eğimi, m_S (K/at.fr)	161.024 [168]
Katı Sn çözeltisinin entropi değişimi, ΔS_f (J/K m^3)	1.67×10^6

Erime sıcaklığı ± 0.5 °C hassaslıkta ölçülebildiğine göre $\left| \frac{\Delta T_E}{T_E} \right| \approx \% 0.1$ olur. Katı fazın

örgü parametreleri de binde bir hassasiyetle belirlendiğinden $\left| \frac{\Delta V_K}{V_K} \right| \approx \% 0.05$ olur. Katı

ve sıvı fazın bileşimlerini belirlemedeki hata ise % 0.5'dir. En büyük ölçüm hatası

sıvılık eğrisinin eğiminin hesaplanmasından gelmektedir ki bu ise % 4 civarındadır [96]. Böylece entropi değişimi hesabında yapılması muhtemel hata yaklaşık % 5 civarındadır.

Tablo 4.18. Sn-Ag-In sisteminde katı Ag_3Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Sn-Ag-In
Katı fazın kompozisyonu C_K	Katı Ag_3Sn [168] (Ag-%23.7 at. Sn-%2.1 at. In)
Sıvı fazın kompozisyonu C_S	Ötektik sıvı [168] (Sn-4.4 at.%Ag-2.1 at.%In)
Katı Ag_3Sn için $f(C)^a$ değeri	-16.59 [168]
Erime Sıcaklığı, T_E (K)	490.65 [168]
Katı Ag_3Sn 'nin molar hacmi, $V_{Ag_3Sn} \times 10^{-5}$ (m^3)	8.90 [169]
Katı Ag_3Sn 'nin sıvılık eğimi, m_S (K/at.fr)	-1352 [168]
Katı Ag_3Sn için entropi değişimi, ΔS_f (J/K m^3)	5.6×10^5

4.9. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi

Katı-sıvı arayüzey enerjisi, Gibbs-Thomson denkleminin termodinamik ifadesi olan

$$\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S_f} \quad (4.27)$$

denklemini ile tanımlanır. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı ve σ_{ks} ise katı-sıvı arayüzey enerjisidir. Γ ve ΔS_f değerlerinin bilinmesiyle katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} Denklem 4.27'den elde edildi. Γ 'nin hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata % 8, ΔS_f 'nin hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata ise % 5'dir. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata yaklaşık % 13 olur.

Gibbs-Thomson katsayısı ve entropi değişim değerleri kullanılarak Al-Cu-Ag sisteminde ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözeltisi ve katı Ag_2Al çözelti fazları için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve literatürle karşılaştırması deneysel hatalarıyla birlikte Tablo 4.19'da verildi. Al-Cu-Ag alaşımında katı Al çözelti fazı için elde edilen sonuçlar literatürdeki deneysel sonuçlar ile kıyaslandığında hemen

hemen hepsiyle uyum için de olduğu fakat Bulla ve arkadaşları [152] tarafından bulunan değerlerle uyuşmadığı gözlenmiştir. Bulla ve arkadaşları [152] tarafından Al-Cu-Ag sisteminde katı Al çözeltisi için Gibbs-Thomson katsayısı (Γ) $4.4 \times 10^{-8} - 8.1 \times 10^{-8}$ Km aralığında bulunmuştur ve Γ hesabındaki istatistiksel değişim %85 civarındadır. Bu ise oldukça yüksek bir deneysel hata oranıdır. Tablo 4.19'dan da görüleceği gibi Bulla ve arkadaşları tarafından katı Al çözeltisi için elde edilen ortalama Γ değeri, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla ve literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslandığında üç kat daha küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle Bulla ve arkadaşları tarafından bulunan Al-Cu-Ag alaşımında katı Al çözelti fazı için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi güvenilir değildir.

Al-Cu-Ag alaşımında katı Ag_2Al çözelti fazı için elde edilen sonuçlara bakıldığında da Bulla ve arkadaşları [152] tarafından yapılan çalışma ile uyuşmadığı gözlenmektedir. Bulla ve arkadaşları tarafından hesaplanan Gibbs-Thomson katsayısının istatistiksel değişimi %95 olarak görülmektedir. Bu sonuç oldukça yüksek bir deneysel hata oranı verdiğinden Bulla tarafından elde edilen değerler güvenilir olmayıp bu çalışmada elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerinden beş kat daha küçüktür.

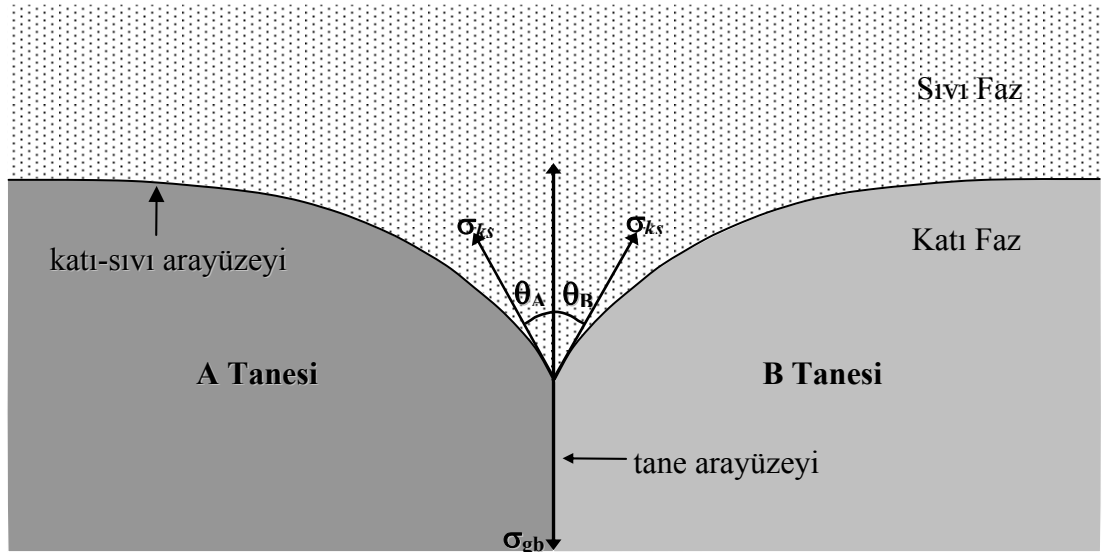
Ayrıca Sn-Ag-In sisteminde ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltisine ait katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve bu sonuçların bundan önceki çalışmalarla mukayesesi Tablo 4.20'de verilmiştir. Sn-Ag-In alaşımında katı Sn çözelti fazı için elde edilen sonuçlar daha önceden yapılmış deney sonuçları ile kıyaslandığında uyum için de olduğu görülmektedir. Sn-Ag-In sisteminde ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş diğer katı Ag_3Sn fazı için hesaplanan değerler daha önceden literatürde yapılmış bir çalışma olmadığı için kıyaslanamamıştır. Fakat Turnbull [9] tarafından geliştirilen denklem (2.1) kullanılarak katı Ag_3Sn fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi $64.1 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ olarak hesaplanır. Elde ettiğimiz deneysel sonuç ise $(57.1 \pm 6.9) \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ dir. Katı Ag_3Sn fazı için katı-sıvı arayüzey enerjisi Turnbull [9] yaklaşımından hesaplanan değerle elde ettiğimiz sonuç birbirine çok yakın çıkmıştır.

4.10. Tane Arayüzey Enerjisi

Denge durumundaki katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluşundan faydalanarak tespit edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinden faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir [58]. Şekil 4.20’de gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos \theta_A + \sigma_{ks}^B \cos \theta_B \quad (4.28)$$

şeklindedir. Burada θ_A ve θ_B katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenini ile yaptığı açılarıdır.



Şekil 4.20. Tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.

Eğer arayüzeyin her iki tarafındaki taneler aynı ise tane arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cos \theta \quad (4.29)$$

olur. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata % 13 ve tane arayüzey oluk açılarının ölçümünden de yaklaşık % 1 standart sapma olduğundan tane arayüzey enerjilerinin hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata yaklaşık % 14 olur.

Al-Cu-Ag sistemindeki katı Al çözeltilisi ve katı Ag_2Al çözeltili fazlarının tane arayüzey enerjileri Tablo 4.19'da ve Sn-Ag-In sistemindeki katı Sn çözeltilisi ve katı Ag_3Sn fazlarının tane arayüzey enerjileri ise Tablo 4.20'de verildi. Elde edilen sonuçlar deneysel hatalarıyla birlikte Tablo 4.19 ve Tablo 4.20'de gösterildi ve ayrıca literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırması aynı tablolarda verildi.

4.11. Sonuç ve Tartışma

Katı-sıvı arayüzey enerjisi, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta birim arayüzeyi oluşturmak için gerekli enerji olarak tanımlanabilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi maddelerin özelliklerini belirleyen erime sıcaklığı, erime entalpisi, özgül ısı gibi fiziksel bir parametre olup faz dönüşüm olaylarında büyük bir öneme sahiptir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak tespit etmek için en yaygın kullanılan metot tane arayüzey oluk metodudur. Bu metotta, numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturularak kısmen eritilen numune bu sıcaklık gradyentinde yeterince tutularak arayüzeyin dengeye gelmesi sağlanır. Denge durumunda arayüzeyde oluşan tane arayüzey olukları gözlenir ve bu olukların geometrisinden yararlanılarak katı-sıvı arayüzey enerjisi hesaplanır.

Bu tez çalışmasında, ikili metalik alaşım sistemlerinde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek amacıyla Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen tane arayüzey oluk metodu ilk defa üçlü metalik ötektik sistemlere uygulandı. Dolayısıyla tezin amacı doğrultusunda Al-Cu-Ag sisteminde Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözeltilisi ve $CuAl_2$ -% 23.6 at. Ag_2Al ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_2Al çözeltili fazlarına ait tane arayüzey oluk şekilleri ve Sn-Ag-In sisteminde Sn -%4.4 at. Ag-%2.1 at. In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltilisi ve katı Ag_3Sn fazlarına ait tane arayüzey oluk şekilleri radyal ısı akışı metoduyla gözlemlendi. Sonuçların literatür ile uyumu tekniğin üçlü metalik alaşımlara güvenle uygulanabileceğini gösterdi.

Aynı zamanda katı fazların erime sıcaklıklarındaki ısısal iletkenlikleri radyal ısı akışı metoduyla ve ötektik sıvı fazların erime sıcaklıklarındaki ısısal iletkenlikleri Bridgman tipi doğrusal katılaştırma metoduyla ölçülerek literatüre kazandırıldı.

Ölçülen tane arayüzey oluk koordinatları, katı fazın sıcaklık gradyenti ve ısısal iletkenlikleri oranı kullanılarak Al-Cu-Ag sisteminde Al-%16.57 at. Ag-%11.87 at. Cu ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Al çözeltisi ve CuAl_2 -% 23.6 at. Ag_2Al ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Ag_2Al çözeltisi ve Sn-Ag-In sisteminde Sn -%4.4 at. Ag-%2.1 at. In ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn çözeltisi ve katı Ag_3Sn fazlarına ait Gibbs-Thomson katsayıları Gündüz ve Hunt'ın nümerik modeliyle hesaplandı.

Ayrıca katı Al çözeltisi, katı Ag_2Al çözeltisi, katı Sn çözeltisi ve katı Ag_3Sn fazlarının birim hacim başına düşen erime entropileri yalancı ikili faz diyagramlarından hesaplanarak bu katı fazların katı-sıvı arayüzey enerjileri Gibbs-Thomson denkleminde ve tane arayüzey enerjileri ise tane arayüzey oluşunun tabanındaki kuvvetlerin dengesinden hesaplandı. Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In ötektik sistemlerinde elde edilen deneysel sonuçlar literatürdeki benzer katı fazlar için elde edilen verilerle mukayese edildi ve elde edilen sonuçların literatürdeki deneysel verilerle uyumlu olduğu gözlemlendi.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar SCI indeksine giren dergilerde makale olarak yayınlanmıştır.

- Y. Ocak, S. Akbulut, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, E. Çadırılı, H. Kaya, “Experimental determination of interfacial energies for Ag_2Al solid solution in the CuAl_2 - Ag_2Al system”, *Chinese Physics B*, 18 (2009), 3952.
- K. Keşlioğlu, Y. Ocak, S. Akbulut , N. Maraşlı, “Determination of Interfacial Energies for Solid Al Solution in Equilibrium with the Al-Cu-Ag Liquid”, *Metals and Materials International*, 16, (2010),51.
- Y. Ocak, S. Aksöz, N. Maraşlı and K. Keşlioğlu, “Experimental determination of thermal conductivity and solid-liquid interfacial energy of solid Ag_3Sn intermetallic in the Sn-Ag-In ternary alloy”, *Intermetallics*, 2010, (Baskıda).
- Yavuz Ocak, Sezen Aksöz, Necmettin Maraşlı, Kazım Keşlioğlu, “Thermal Conductivity and Interfacial Energies of Solid Sn Solution in the Sn-Ag-In Ternary Alloy”, *Metals and Materials International*, 2010, (Baskıda).

Yukarıda da belirtildiği gibi metalik alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlemek oldukça zor ve zaman isteyen bir işlemdir. Bu çalışmada radyal ısı akış metodu ile erime sıcaklığı 150-700 °C aralığında olan çoklu metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçülebileceği gösterildi.

Radyal ısı akış metoduyla katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde katı-sıvı arayüzey enerjisinin izotropik yani yönelimden bağımsız olduğu kabul edildi. Oysaki katı-sıvı arayüzey enerjisi yöneline bağlıdır yani anizotropiktir. Gelecekteki çalışmalarda radyal ısı akış metoduyla;

- Gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden katı-sıvı arayüzey enerjisinin yöneline bağlılığı yani anizotropisi,
- Isısal iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin yanı sıra bileşimle değişimi,
- Isısal iletkenliğin kristal yapılara göre değişim göstermesi,
- Kristal büyütme hızının ısısal iletkenliğe etkisi,

gibi konular ayrıca incelenebilir.

Tablo 4.19. Al-Cu-Ag alaşım sisteminde katı Al çözeltisi ve katı Ag_2Al çözelti fazları için elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile benzer katılar için önceki çalışmalarda elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.

Sistem	Katı faz	Sıvı faz	T_E (K)	Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma \times 10^{-8}$ (K m)	Katı-svı arayüzey enerjisi $\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	Tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Al-Cu-Ag	Al çözeltisi (Al-%16.42at. Ag-%4.97at. Cu)	Ötektik Sıvı (Al-%16.57at. Ag- %11.87at.Cu)	775.09	23.0 ± 0.20 [Bu Çalışma]	137.40 ± 17.86 [Bu Çalışma]	268.20 ± 37.55 [Bu Çalışma]
	Al çözeltisi [152] (Al-%16.42at. Ag-%4.97at. Cu)	Ötektik Sıvı [152] (Al-%16.57at. Ag- %11.87at.Cu)	775.09	6.3 ± 0.14 [152]	67 ± 15 [152]	-----
	Ag_2Al çözeltisi (Ag_2Al -%28.3 at. $CuAl_2$)	Ötektik Sıvı ($CuAl_2$ -% 23.6 at. Ag_2Al)	799.35	3.5 ± 0.3 [Bu Çalışma]	145.9 ± 18.96 [Bu Çalışma]	271.4 ± 38.00 [Bu Çalışma]
	Ag_2Al çözeltisi [152] (Ag-%38.60at. Ag- %2.93at.Cu)	Ötektik Sıvı [152] (Al-%16.57at. Ag- %11.87at.Cu)	775.09	2.4 ± 0.6 [152]	28 ± 7 [152]	-----
Al-CuAl ₂	Al çözeltisi [95] (Al-%2.5 at. Cu)	Ötektik Sıvı [95] (Al-%17.3 at. Cu)	821.0	24.1 ± 0.19 [95]	163.40 ± 21.24 [95]	324.70 ± 45.46 [95]
Al-Si	Al [95] (Al-%1.59 at. Si)	Ötektik sıvı [95] (Al-%12.1 at. Si)	850.0	19.6 ± 0.16 [95]	168.95 ± 21.96 [95]	336.50±47.11 [95]
Al-Mg	Al [96] (Al-%18.9 at. Mg)	Ötektik sıvı [96] (Al-%37.4 at. Mg)	723.0	13.0 ± 0.10 [96]	149.20 ± 19.40 [96]	295 ± 41 [96]
Al-NiAl ₃	Al [58] (Al-%0.023 at. Ni)	Ötektik sıvı [58] (Al-%3.06 at. Ni)	913.0	18.6 ± 0.13 [58]	171.56 ± 20.58 [58]	336.50±47.11 [58]

Tablo 4.20. Sn-Ag-In alaşım sisteminde katı Sn çözeltilisi ve katı Ag₃Sn fazları için elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile benzer katılar için önceki çalışmalarda elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.

Sistem	Katı faz	Sıvı faz	T _E (K)	Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma \times 10^{-8}$ (K m)	Katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	Tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Sn-Ag-In	Sn çözeltilisi (Sn-%2.1 at. In)	Ötektik Sıvı (Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)	490.65	8.5 ± 0.7 [Bu Çalışma]	142.2 ± 18.5 [Bu Çalışma]	273.0 ± 38.2 [Bu Çalışma]
	Ag ₃ Sn (Ag-23.7 at.%Sn-2.1 at.%In)	Ötektik Sıvı (Sn-%4.4 at. Ag-%2.1 at. In)	490.65	10.2 ± 0.8 [Bu Çalışma]	57.1 ± 7.4 [Bu Çalışma]	109.6 ± 15.3 [Bu Çalışma]
Sn-In-Bi	Sn çözeltilisi [155] (Sn%40.14at.In%16.11at.Bi)	Ötektik Sıvı [155] (In-%21.23at.Bi%19.04at.Sn)	332.15	7.68 ± 0.61 [155]	144.4 ± 18.7 [155]	284.6 ± 39.8 [155]
Sn-Pb	Sn çözeltilisi [95] (Sn-%1.45 at.Pb)	Ötektik Sıvı [95] (Sn-%26.1 at.Pb)	456.15	7.85 ± 0.73 [95]	132.43 ± 17.2 [95]	262.8 ± 36.8 [95]
Sn-Cu	Sn [146]	Peritektik sıvı [146] (Sn-%1.30 at.Cu)	500.15	8.7 ± 0.6 [146]	113.1 ± 13.6 [146]	222.4 ± 28.9 [146]

KAYNAKLAR

1. Maraşlı, N., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy, Ph.D. Thesis, Oxford University, UK, 1994.
2. Gibbs, J. W., Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
3. Trivedi, R. and Hunt, J. D., The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading, 191-226, New York, 1993.
4. Woodroff, D. P., The Solid-Liquid Interface, 4, Cambridge University Press, UK, 1973.
5. Trivedi, R., "Lectures in the Theory of Phase Transformations", 65, Editör Aaronson, H. I., Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng., 1975.
6. Mullins, W. W., Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics, 17, Editör Robertson, W. D. and Gjostein, N. A., Metals Park, American Soc. for Metals, 1963.
7. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, New York, 1967.
8. Porter, D. A., Easterling, K. E., Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand and Reinhold, 1-17, 217-223, New York, 1984.
9. Turnbull, D. J., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, Journal of Applied Physics, 21, 1022-1029, 1950.
10. Turnbull, D. J., Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, Journal of Chemical Physics, 18, 768-775, 1950.
11. John, V. B., Understanding Phase Diagrams, 2-3, Macmillan Press, London, 1974.
12. Callister, W. D., Material Science and Engineering, Chapter 9, Wiley, Chichester, 1997.
13. <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol212/ternaryphdiag.htm>
14. <http://www.chemeng.ed.ac.uk/~jskillin/teaching/sepprocs/2004-05/ohs/triangle.pdf>
15. Burden, M. H. and Hunt, J. D., Cellular and Dendritic Growth II, J. of Crystal Growth., 22, 109-116, 1974.

16. Flemings, M. C., *Solidification Processing*, 267-280, McGraw Hill, New York, 1974.
17. Gaskell, D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamic*, 105-157, McGraw-Hill, 1973.
18. Gündüz, M., *Measurement of Solid-Liquid Surface Energies*, Ph. D. Thesis, Oxford University, UK, 1984.
19. Christian, J. W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, 180, Pergamon Press, 1975.
20. Huang, S. C., and Glicksman, M. E., *Acta Metall.*, 29:717, 1981
21. Singh, N.B., Glicksman, M.E., *Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid*, *J. Crystal Growth.*, 98, 573-580, 1989.
22. Yost, F. G., Hosking, F. M., Frear, D. R., *The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading*, 205, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
23. Skapski, A. S., *A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals*, *Acta Met.*, 4, 576-582, 1956.
24. Zadumkin, S. N., *Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary*, *Fiz. Met. Metalloved*, 13, 24, (İngilizce Tercümesi *Phys. Metals Metallography*, 22), 1962.
25. Kotze, I. A. and Kuhlmann-Wilsdorf, D., *A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt*, *J. Appl. Phys. Letters.*, 9, 96, 1966.
26. Miller, W. W. and Chadwick, S. A., *On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relation to Grain Boundary Melting*, *Acta Metall.*, 15, 607, 1967.
27. Ewing, R. H., *The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function*, *J. of Crystal Growth.*, 11, 221-224, 1971.
28. Waseda, Y. and Miller, W.A., *Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data*, *Trans. Japan. Inst. Met.*, 19, 546-552, 1978.
29. Eustathopoulos, N., *Energetic of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys*, *Inter. Met. Rewiew.*, 28, 4, 189-209, 1983.

30. Eustathopoulos, N., Joud, J. C., and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire I. Applications, *J. Chim. Phys.*, 69, 1599-1609, 1972.
31. Eustathopoulos, N., Joud, J. C. and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire II. Applications, *J. Chim. Phys.*, 71, 777-787, 1974.
32. Coudurier, L., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Concentration Profiles Across Solid-Liquid Interfaces Binary Metallic Systems, *Fluid Phase Equib.*, 4, 71-79, 1980.
33. Passerone, A. and Eustathopoulos, N., Equilibrium Structural Transitions of Solid-Liquid Interfaces in Zinc Based Alloys, *Acta Met.*, 30, 1349, 1982.
34. Camel, D., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Chemical Absorption and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys, *Acta Met.*, 28, 239-247, 1980.
35. Warren, R., Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, *J. Mater. Sci.*, 15, 2489-2496, 1980.
36. Miedema, A. R. and den Broeder, F. J. A., On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, *Kolloid-Zeitschrift*, 70, 14-20, 1979.
37. Nason, D. and Tiller, W. A., Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, *Surf. Sci.*, 40, 109-124, 1973.
38. Grànàsy, L. and Tegze, M., Solid-Liquid Interfacial Free Energy, *Materials Science and Engineering*, A133, 577-580, 1991.
39. Utigard, T., Surface and Interfacial Energies of Metals, *Z. Metallkd.* 84, 11, 792-795, 1993.
40. Jiang, Q., Shi, H. X. and Zhao, M., Free Energy of Crystal-Liquid Interface, *Acta Mater.*, 47, 7, 2109-2112, 1999.
41. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations Versus Measurements, *Materials Letters*, 53, 364-366, 2002.
42. Digilov, R. M., Semi-Emprical Model for Prediction of Crystal-Melt Interfacial Tension, *Surface Science*, 555, 68-74, 2004.

43. Lu, H. M., Wen, Z., and Jiang, Q., Nucleus-Liquid Interfacial Energy of Elements, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 278, 160-165, 2006.
44. Flemings, M. C., Döküm ve Katılaştırma Tekniği, Tercüme: M. Başaran, 322-331, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1976.
45. Volmer, M., Weber, A., Keimbildung in übersöttingten Gebilden, Z. Phys. Chem., 119, 227, 1926.
46. Turnbull, D., J. App. Phys., 21, 804, 1950.
47. Turnbull, D., J. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets, J. Chem. Phys., 20, 411-424, 1952.
48. Turnbull, D., The Subcooling of Liquid Metals, Journal of Applied Physics, 20, 817, 1949.
49. Turnbull, D., Kinetics of Heterogeneous Nucleation, Journal of Chemical Physics, 18, 198-203, 1950.
50. Becker, R., Döring, W., Kinetics Behandlung der Keimbildung inübersöttingte Dömpfen, Ann. Phys., 24, 719, 1953.
51. Turnbull, D., Fisher, J. C., Rate of Nucleation in Condensed System, J. Chem. Phys., 17, 71, 1949.
52. Udin, H., Shaler A. J., and Wulff, J., Trans. AIME, 185-186, 1949.
53. Miyazawa, Y. and Pound, G. M., Homogeneous Nucleation of Crystalline Gallium from Liquid Gallium, J. of Crystal Growth., 23, 45, 1974.
54. Skripov, V. P., Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in Crystal Growth and Materials, (Ed. E. Kaldis and H. Schell) 327, North Holland, Amsterdam, 1977.
55. Stowell, M. J., The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead form Supercooling Data, Phil. Mag., 22, 1-6, 1970.
56. Jones, D. R. H., Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces, J. Metals Sci., 9, 1-17, 1974.
57. Engin, S., Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Doğrusal Büyütme Tekniği İle Ölçümü. 2009.
58. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, Acta Mat., 44, 1085-1096, 1996.

59. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., The Use of Measured Values of Surface Energies to Test Heterogeneous Nucleation Theory, *J. of Crystal Growth*, 191, 558-562, 1998.
60. Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, *J. of Appl. Phys.*, 36, 323, 1963.
61. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability of Cylindrical Ice Crystals, *J. of Crystal Growth.*, 5, 329-337, 1969.
62. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability and The Ice-Water Interfacial Free Energy, *J. of Crystal Growth.*, 3, 4, 569-573, 1968.
63. Hardy, S. C., Coriell, S. R. and Sekerka, R. F., A non-linear Analysis of Experiments on the Morphological Form Aqueous Solutions, *J. of Crystal Growth.*, 11, 53-67, 1971.
64. Kotler, G. R., and Tarshis, L. A., *J. Crystal Growth*, 34, 603, 1968.
65. Kotler, G. R. and Tarshis, L. A., Sc. Laboratory, Dearborn, Michigan, USA, 1968.
66. Trivedi, R., *Acta Met.*, 18, 287, 1970.
67. Jordan, R. M. and Hunt, J. D., The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl Systems, *Met. Trans.*, 2, 3401-3410, 1971.
68. Jackson, K. A. and Hunt, J. D., Lamellar and Rod Eutectic Growth Karbon-Hexaocletan, *AIME*, 236, 1129-1142, 1966.
69. Kim, K. B., Liu, J., Maraşlı, N. and Hunt, J. D., The Effect of Different Atomic Volumes in The Three Phases During Lamellar Eutectic Growth. A Comparison of Experiment and Theory in the Al-Al₂Cu System, *Acta Met.*, 43, 6, 2143-2147, 1995.
70. Jones, D. R. H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
71. Ketcham, W. M. and Hobbs, P. V., An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice, *Phil. Mag.*, 19, 1161-1173, 1969.
72. Suzuki, S. and Kuroiwa, D., Grain Boundary Energy and Grain Boundary Groove Angles in Ice, *J. Glacial*, 11, 265-277, 1972.

73. Knight, C. A., Experimental on the Contact Angle of Water on Ice, *Phil. Mag.*, 23, 153-165, 1971.
74. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Determination of Absolute Solid-Liquid Interfacial Free Energies in Metals, *Acta Met.*, 17, 1-4, 1969.
75. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Establishment of Error Limits of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bismuth, *Scripta Met.*, 5, 493-498, 1971.
76. Sill, R. C. and Skapski, A. S., Method for Determination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges, *J. of Chem. Phys.*, 24, 644-651, 1956.
77. Skapski, A. S., Billups, B. and Rooney, A., Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids, *J. of Chem. Phys.*, 26, 1350, 1957.
78. Skapski, A. S., Billups, B. and Casavant, D., Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene, *J. of Chem. Phys.*, 31, 1431, 1959.
79. Wronski, C. R. M., The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin, *Brit. J. of Appl. Phys.*, 18, 1731-1737, 1967.
80. Sambles, J. R., 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, *Proc. R. Soc.*, A324, 339-351, 1971.
81. Coombes, C., The Melting of Small Particles of Lead and Indium, *J. of Phys. F.*, 2, 441, 1971.
82. Kanig, G. V., Untersuchungen Uber Schmelz-und Gefriervorgange in Konzentrierten Losungen und Gesattigten Gelen *Kolloid-Zeitschrift*, 173, 97-117, 1960.
83. Kubelka, P. and Prokscha, R., Eine Neue Methode Zur Bestimmung der Oberflachenspannung Van Kristallen, *Z. Kolloid.*, 109, 79, 1944.
84. Puri, B. R., Sharma, L.R. and Lakhampal, M. L., Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapour Pressures, *J. of Chem. Phys.*, 58, 289-292 1954.
85. Puri, B. R., Singh, D. D. and Myer, Y. P., Freezing Points of Liquids Adsorbed on Porous Solids, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 530-534, 1957.
86. Jones, D. R. H., Ph. D. Thesis, Cambridge University, UK, 1970.

87. Allen, D. J. and Hunt, J. D., Solidification and Casting of Metals, 39, Metal Society, 1979.
88. Bolling, G.F. and Tiler, W.A., Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, J. Appl. Phys., 31, 8, 1345-1350, 1960.
89. Nash, G. E. and Glicksman, M. E., A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies”, Phil. Mag., 24, 577-592, 1971.
90. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E. and Ayers, J.D., High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, Phil. Mag., 32, 725-743, 1975.
91. Jones, D. R. H. and Chadwick, G. A., Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies of Transparent Materials, Phil. Mag., 22, 291-300, 1970.
92. Hardy, S. C., A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, Phil. Mag., 35, 471-484, 1977.
93. Morris, L. R., Ph. D. Thesis University of Toronto, 1967.
94. Jones, D. R. H., Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, Rev. Sci. Inst., 41, 1509-1511, 1970.
95. Gündüz, M. and Hunt, J. D., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems, Acta Mat., 33, 9, 1651-1672, 1985.
96. Gündüz, M. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg Systems, Acta Mat., 37, 1839-1845, 1989.
97. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya, H. and Çadırılı, E., Solid-Liquid Interfacial Energy in the Al-Ti System , Mat. Letters, 58, 24, 3067-3073, 2004.
98. Keşlioglu, K., Marasli N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with The Zn-Al Eutectic Liquid, Metallurgical and Materials Transactions A, 35a (12), 3665-3672, 2004.
99. Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of the Eutectoid β phase in the Al-Zn Eutectic System, Mat. Science and Engineering A, 369, 1-2, 294-301, 2004.

100. S. Akbulut, Y. Ocak, N. Maraşlı, K. Keşlioğlu, H. Kaya, E. Çadırılı., Determination Of Interfacial Energies Of Solid Sn Solution In The In–Bi–Sn Ternary Alloy, *Materials characterization*, 60 (2009) 183-192.
101. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Interfacial energies of solid Ag_2Al solution in the $CuAl_2$ - Ag_2Al system, *Chinese Physics B* in press.
102. Maraşlı, N., Şişman, H. ve Gündüz, M., Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, *Marmara Üniv. Fen Bil. Dergisi*, 7, 41-48, 1990
103. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K. and Arslan, B., Solid–Liquid Interface Energies in the Succinonitrile and Succinonitrile–Carbon Tetrabromide Eutectic System” *J. of Crystal Growth*, 247, 3-4, 613-622, 2003.
104. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Şişman, H. and Gündüz M., Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *J. of Crystal Growth.*, 194, 119-124, 1998
105. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı E. and Gündüz, M. Solid-Liquid Surface Energy of Campene, *Mat. Sci.Eng.*, A-270, 343-348, 1999.
106. Uçkan, A., İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.
107. Keşlioğlu K., Büyük U., Erol M., Maraşlı N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with the Succinonitrile-(D) Camphor Eutectic Liquid, *Journal of Materials Science* 41, 7939-7943, 2006.
108. Akbulut S., Ocak Y., Büyük U., Erol M., Keşlioğlu K., Maraşlı N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Pyrene-Succinonitrile Monotectic System, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 8403-8412, 2006.
109. Ocak Y., Akbulut S., Büyük U., Erol M., Keşlioğlu K., Maraşlı N., Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Succinonitrile in Equilibrium with Succinonitrile Dichlorobenzene Eutectic Liquid, *Thermochemica Acta*, 445, 86-91, 2006.
110. Granasy, L. and Tegze, M., *Mater. Sci. Forum*, 77, 243-256, 1991.
111. Ewing, R. H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distributions Function-Further Calculations, *Phil. Mag.*, 25, 779-784, 1972.

112. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations versus Measurements, *Materials Letters* 53, 364-366, 2002.
113. Morris, J. R., Lu, Z. Y. and Ho, K. M., *Interface Sci.*, 10, 143-148, 2002.
114. Quinson, J. F., Brun, M. and Eyraud, C., Liquid to solid phase transformation of divided aluminium, *J. of Chem. Phys.*, 76, 10, 857-865, 1979.
115. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud J. C. and Desre, J., Tension Interfaciale Solide-liquide des Systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In, *J. of Crystal Growth.*, 33, 105, 1976.
116. Vinet B., Magnusson L., Fredriksson H. and Derse P., *J. Colloid Interf. Sci.*, 255, 363, 2002.
117. Skripov, V. P., Koverda V. P. and Batorin G. T., *Chem. Abstr.* 80, 149504, 1974.
118. Prepezko, J. H., Rasmussen, K. H., Anderson, I. E. and Loper, C. R., Undercooling of Low-melting metals and Alloy, *Solidification and Casting of Metals*, 169, Metals Society, London, 1979.
119. Passerone, A., Sangiorgi, R, Eustathopoulos, N. and Derse, P., *Met. Sci.* 13, 359, 1979.
120. Kumikov, V. K. and Khokonov, K. B., *J. Appl. Phys.*, 54, 1346, 1983.
121. Hollomon, H. and Turnbull D., *Prog. Met.Phys.* 4, 333, 1953.
122. Stalder I., Bilgram, J. H., The measurement of the solid-liquid surface free energy of xenon, *J. Chem. Phys.* 118, 7981, 2003.
123. Coombes, C. J., *J. Phys. F (Met. Phys.)* 2, 441, 1972.
124. Taylor, J. W., The Surface Energies of the Alkali Metals, *Phil. Mag.*, 46, 867-876, 1955.
125. Liu, R. P., Volkman T. and Herlach D. M., *Acta Mater.* 49, 439, 2001.
126. Hoyt, J. J., Asta, M. and Karma, A., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5530, 2001.
127. Jones, D. R. H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
128. Thomas, J. D. and Staveley, A. K., A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids, *J. of Chem. Soc.*, 4569, 1952.

129. Büyük, U., Yüceer, K., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., Measurements of Solid–Liquid Interfacial Energies in The Organic Monotectic Alloys, *Surface Review and Letters*, 16, 203–214, 2009.
130. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid–liquid interfacial energy of neopentylglycol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 555–562, 2008.
131. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid–liquid interfacial energy of aminomethylpropanediol, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 065309- 065317, 2008.
132. Akbulut, S., Ocak, Y., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-liquid interfacial energy of pyrene, *Journal of Applied Physics* 100, 123505-123511, 2006.
133. Hobbs, P. V., Ketcham, W. M., and Riehl, N., et. al. (eds.), *Physics of Ice*, Plenum Pres, New York, p. 95, 1965.
134. Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Determination of interfacial energies in the aminomethylpropanediol-neopentylglycol organic alloy, *Applied Surface Science* 255, 3594–3599, 2009.
135. Keşlioğlu, K., Büyük, U., Erol, M. and Maraşlı, N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with the Succinonitrile –(D) Camphor Eutectic Liquid SCN-%15 (D) Camphor *Journal of Material Science* (yayına kabul edildi)
136. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid D Camphor Solution in Equilibrium with Succinonitrile D Camphor Eutectic Liquid, *Scripta Materialia*, 55, 3, 235-238, 2006.
137. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Succinonitrile in equilibrium with Succinonitrile Dichlorobenzene Eutectic Liquid, *Thermochimca Acta*, 445 (1), 86-91, 2006.
138. Pehlivanoğlu, T., Büyük, U., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., Interfacial energies of *p*-dichlorobenzene–succinonitrile alloy, *Thermochimica Acta* 463, 44–52 2007.

139. Büyük, U., Engin, S., Maraşlı, N., Novel experimental technique to observe equilibrated grain boundary groove shapes in opaque alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 213–219, 2009.
140. Engin, S., Büyük, U., Maraşlı, N., Determination of interfacial energies in the Al–Ag and Sn–Ag alloys by using Bridgman type solidification apparatus, *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 138–143, 2009.
141. Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N., Gündüz, M., Experimental determination of solid–liquid interfacial energy for solid Cd in Bi–Cd liquid solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 385, 207–213, 2004.
142. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Çadırlı, E., Kaya, H., Interfacial energy of solid In_2Bi intermetallic phase in equilibrium with In–Bi eutectic liquid at 72°C equilibrating temperature, *Materials Characterization*, 59, 1101–1110, 2008.
143. Çimen, S., İkili Alaşımlarda Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
144. Pamuk, H., Cd-Zn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
145. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud, J. C. and Desre, J., *J. Chim. Phys.*, 71, 1465, 1974.
146. Kaygısız, Y., Ocak, Y., Aksöz, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Çadırlı, E., Kaya, H., Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn in the Sn–Cu Alloy, *Chemical Physics Letters*, 484, 219–224, 2010.
147. Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Kaya, H., Çadırlı, E., Interfacial energy of solid bismuth in equilibrium with Bi–In eutectic liquid at 109.5°C equilibrating temperature, *Metals and Materials International*, 14, 177–187, 2008.
148. Maraşlı, N., Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Kaya, H., Çadırlı, E., Measurement of solid-liquid interfacial energy in the In–Bi eutectic alloy at low melting temperature, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19, 506102, 2007.

149. Erol, M., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Solid-liquid interfacial energy of bismuth in the Bi–Cd eutectic system, *Scripta Materialia* 51, , 131–136, 2004.
150. Saatçi, B., İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
151. Kaygısız, Y., Ocak, Y., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn_3Sb_2 in the Sn–Sb peritectic system, *Kovove Materialy - Metallic Materials*, 2010.
152. Bulla, A., Carreno-Bodensiek, C., Pustal, B., Berger, R., Bührig-Polaczek, A., Ludwig, A., Determination of the solid-liquid interface energy in the Al-Cu-Ag system, *Metall. Mater. Trans. A* 38, 1956, 2007.
153. Keşlioğlu, K., Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Determination of interfacial energies for solid Al solution in equilibrium with the Al-Cu-Ag liquid, *Metals and Materials International*, 2010.
154. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Experimental determination of interfacial energies for Ag_2Al solid solution in the CuAl_2 - Ag_2Al system, *Chinese Physics B*, 18, 3952-3958, 2009.
155. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırılı, E., Determination of interfacial energies of solid Sn solution in the In-Bi-Sn ternary alloy, *Materials Characterization*, 60, 183-192, 2009.
156. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırılı, E., Determination of Solid-Liquid Interfacial Energies in the In-Bi-Sn Ternary Alloy, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41, 175302-175312, 2008.
157. Keşlioğlu, K., Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, (2002).
158. Eurotherm 900 EPS (Enhanced Programmer Controllers) Series Handbook, Eurotherm Limited, 1990.
159. Çadırılı, E., İkili Metalik Alaşımlarda Doğrusal Katılaştırma, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
160. Geçkinli, A.E., Metalografi, I. Kısım, İTÜ Kütüphanesi, (1989).

161. Mc Elroy, D. L. and Moore, J. P. "Radial Heat Flow Methods for the Measurements of the Thermal Conductivity of Solids", (R. P. Tye. Ed.), Vol. 1, Chapter 4, 185-239, Academic Press, London, 1969.
162. Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., Klemens PG, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Vol.1. p. 149, New York, Washington, 1970.
163. Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., Klemens PG, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Vol.1. p. 408, New York, Washington, 1970.
164. Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., Klemens PG, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Vol.1. p. 39-40, New York, Washington, 1970.
165. Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., Klemens PG, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Vol.1. p. 60, New York, Washington, 1970.
166. Touloukian, Y.S., Powell R.W., Ho, C.Y., Klemens PG, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Vol.1. p. 498, New York, Washington, 1970.
167. Witusiewicz, V.T., Hecht, U., Fries, S.G., Rex, S., The Ag–Al–Cu system: II. A thermodynamic evaluation of the ternary system, *J. Alloys Compd.* 387, 217-227, 2005.
168. Liu, X. J., Inohana, Y., Takaku, Y., Ohnuma, I., Kamuma, R., Ishida, K., Moser, Z., Gasior, W., Pstrus, J., Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria and Surface Tension in the Sn-Ag-In System, *J. Electron. Mater.* 31, 11, 2002.
169. Zou, H.F., Yang, H.J, Tan, J., Zhang, Z.F., Preferential growth and orientation relationship of Ag₃Sn grains formed between molten Sn and (001) Ag single crystal, *J. Mater. Res.* 24, 6, 2009.

EKLER

EK-1. Gibbs-Thomson Katsayısı Γ ' nin Hesaplanmasında Kullanılan Program [18].

```

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

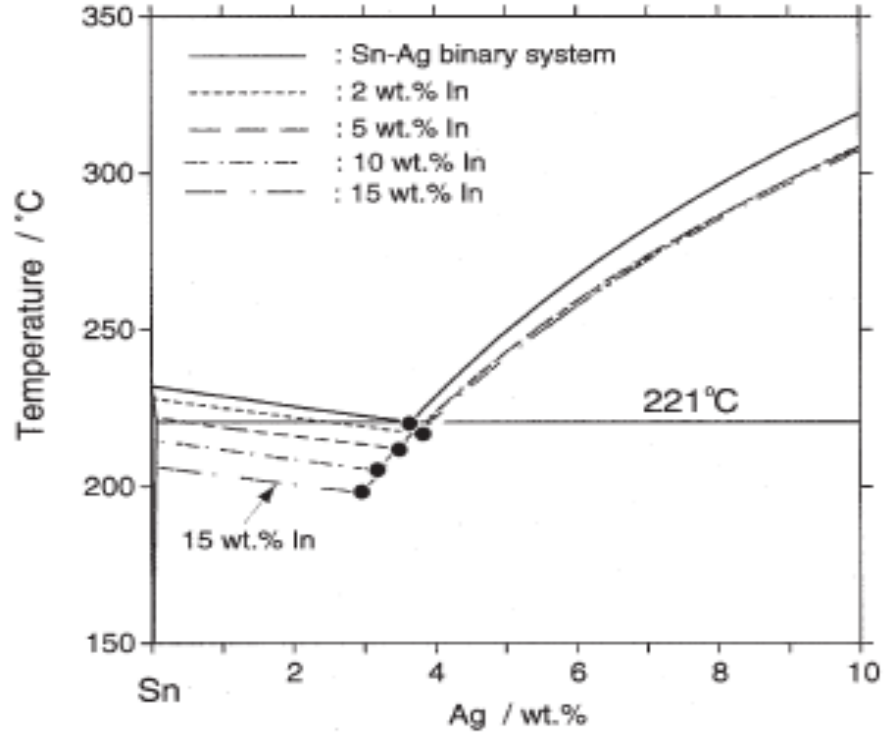
```

```

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 -4. Sn-Ag-In Alaşımında Sn Çözeltisi ve Ag₃Sn Fazları için Kullanılan Faz Diyagramı [168].



ÖZGEÇMİŞ

Adı : Yavuz
Soyadı : OCAK
Doğum Yeri : KAYSERİ
Doğum Tarihi: 1982

İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 2000 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2004 yılında mezun oldu. 2006 yılında “İkili Saydam Ötektik Alaşımın Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü” başlıklı tez çalışması ile Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora programına başladı. 2007 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Adres: Erciyes Üniversitesi
Fen Fakültesi Fizik Bölümü
38039 Kayseri – TÜRKİYE

Tel: +90(352) 4374901 # 33110

E-posta: yavuzocak@erciyes.edu.tr