

4258

SAYDAM ORGANİK MADDELERİNİN KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİN
ÖLÇÜMÜ

NECMETTİN MARAŞLI

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü'ne
Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak Sunulmuştur

Eylül-1988

Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma, Jürimiz tarafından ..Fizik.....
anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

19/9/1988

Başkan : Doç.Dr. Mehmet GÜNÜZ


Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKKURT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Coşkun ÖNEM.

ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim
üyelerine ait olduğunu onaylarım.

20/9/1988


Enstitü Müdürü v.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Necmettin MARAŞLI

Baba Adı : Mustafa

Anne Adı : Hatice

Doğum Yeri : Sarız/Kayseri

Doğum Tarihi : 1965

İlk öğrenimini Kayseri ili Sarız ilçesine bağlı Oğlakkaya köyünde, orta ve lise öğrenimini Devlet Parasız Yatılı Okulu Kütahya Kılıçarslan Lisesi'nde tamamladı. Yüksek öğrenimini Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümünü bitirerek yaptı. 1987 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümüne araştırma görevlisi olarak girdi. Halen bu göreve devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bana tez çalıŐma konusunu veren ve çalıŐmalarım sűresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Doç.Dr.Mehmet GŪNDŪZ'e teŐekkűrű bir borç bilir, minnet ve Őűkranlarımı sunarım. Ayrıca kompűtűr programını alıŐtırtmasında bana yardımcı olan Sayın Hamza ŐİŐMAN'a ve bu tezi daktilo eden Sayın İhsan SARIASLAN'a en içten teŐekkűrlerimi sunarım.

ÖZET

SAYDAM ORGANİK MADDELERDE KATI-SIVI YÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Necmettin Maraşlı. EÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kayseri.

Bu çalışmanın amacı, saydam organik maddelerde, örnek olarak Succinonitrile ve Camphene'de katı-sıvı yüzey enerjilerini ölçmektir.

Çalışmada denge halindeki katı-sıvı arayüzeyi, katı-sıvı yüzey enerjisi, ve eğrilik aşırı soğuması ile ilgili temel kavramlar ve aralarındaki ilişkiler tartışıldı. Tane arayüzey oluk metodu incelendi ve denge halindeki katı-sıvı arayüzey durumunda deneysel olarak σ_{ks} yüzey enerjisini ölçmek için bu metodun en faydalı ve güçlü metod olduğu görüldü.

Denge halinde katı-sıvı arayüzeyi elde etmek için sıcaklık gradyenti sistemi planlanıp yapıldı. Sıcaklık gradyenti sistemi ile 400 °C kadar 8-10 saat süre ile çok farklı değerlerde sabit sıcaklık gradyentleri elde edilebilir. Deney süresince sıcaklıklar kaydedildi ve oluk şekillerinin fotoğrafları çekildi. Tane arayüzey oluk şekilleri, katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin keşistiği yerde oluşmaktadır. Tane arayüzey oluşu bölgesinde kararlı durum için ısı akısını çözen bir komputer programı geliştirildi. Oluk şekilleri kullanılarak komputer programı ve maksimum oluk derinliği metodu ile Gibbs-Thomson sabitleri Succinonitrile ve Camphene için hesaplandı. Her iki metod da benzer Γ değerleri verdi.

Succinonitrile için katı-sıvı yüzey enerjisi, hesaplanan Γ değeri ve hacim başına entropi değişimi kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerin daha önce başka araştırmacılar tarafından bulunan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca σ_{ks} hesaplaması ile oluk şekillerinden tane arayüzey enerjisi σ_{gb} de hesaplandı.

Sonuç olarak sıcaklık gradyenti sistemi ile elde edilen oluk şekillerinden faydalanarak, pek çok saydam organik maddenin yüzey enerjisi hesaplanabilir.

ABSTRACT

THE MEASUREMENT OF SOLID-LIQUID SURFACE ENERGY IN TRANSPARENT ORGANIC MATERIALS

Necmettin Maraşlı. EÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kayseri.

This work was undertaken to measure the solid-liquid surface energies for transparent materials, namely succinonitrile and camphene. Basic concepts of the equilibrated solid-liquid interface, solid-liquid surface energy, σ_{SL} , and the curvature undercooling relation have been discussed. The grain boundary groove method have been presented and found to be the most useful and powerful technique for measuring the solid-liquid surface energy experimentally for an equilibrated solid-liquid interface.

To obtain the equilibrated solid-liquid interface, a temperature gradient system was constructed. It has been shown that the temperature gradient system can give wide range of stable temperature gradients up to 400 °C for 8-10 hours. Temperature of the sample was measured and the photographs of the grain boundary grooves were taken during the run.

The grain boundary grooves were produced by the intersection of the grain boundary with the solid-liquid interface. A numerical method was developed to solve the steady state heat flow in the region of the grooves. The groove shapes were used to calculate the Gibbs-Thomson Constant, Γ by the numerical method and the maximum groove depth method for succinonitrile and camphene. The both methods gave similar Γ values.

The solid-liquid surface energy, σ_{SL} , was calculated from the Gibbs-Thomson constant, Γ , and the related entropy change per unit volume, ΔS , for succinonitrile. The present σ_{SL} value agree reasonable well with the previous results. Furthermore, using the solid-liquid surface energy allowed grain boundary energy, σ_{gb} , to be calculated.

In conclusion it appears that the grain boundary groove technique, using the temperature gradient system can be used to obtain solid-liquid surface energies in a wide variety of transparent materials.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ONAY	ii
ÖZGEÇMİŞ	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
BÖLÜM-I.GİRİŞ	1
I-1.Gibbs Serbest Enerjisi ve Denge	1
I-2.Sürücü Kuvvet	5
I-3.Aşırı Soğuma	6
I-3.1.Kinetik Aşırı Soğuma	6
I-3.2.Difüzyon Aşırı Soğuması	7
I-3.3.Eğrilik Aşırı Soğuması	7
I-4.Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Tayini	7
I-5.Saf Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisi	10
I-6.Küresel Olmayan Yüzeyler İçin Gibbs-Thomson Sabiti ..	11
I-7.Sonuç	13
BÖLÜM-II.KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME METODLARI	14
II-1.Giriş	14
II-2.Grain Boundary Groove (Tane Arayüzey Oluşu) Metodu...	14
II-2.1. $K_k=K_s$ İçin Tane Arayüzey Oluşu Metodu	16
II-2.2. $K_k \neq K_s$ İçin Tane Arayüzey Oluşu Metodu	19
II-3.Sonuç	27

BÖLÜM-III.DENEY SİSTEMİ VE DENEY TEKNİĞİ	28
III-1.Giriş	28
III-2.Sıcaklık Gradyenti Sistemi	29
III-2.1.Isıtıcı Sistem	29
III-2.2.Soğutucu Sistem	31
III-2.3.Numune Hazırlama	31
III-3.Sıcaklık ve Sıcaklık Gradyentini Ölçme Sistemi....	36
III-4.Oluk Şekillerinin Fotoğrafını Çekme Sistemi	42
BÖLÜM-IV.KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN NÜME- RİK METOD	45
IV-1.Giriş	45
IV-2.Tane Arayüzey Oluşu Şekli	46
IV-3.Tane Arayüzey Bölgesinde Isı Akışı Problemi	47
IV-3.1.Fiziksel Durum	47
IV-3.2.Problemin Matematiksel Formüllendirilişi	48
IV-4.Isı Akışı Probleminin Kompütür Metodu İle Çözümü ...	52
IV-5.Gibbs-Thomson Sabitinin Tayini	54
IV-5.1. $K_s = K_k$ Durumu	56
IV-5.2. $K_s \neq K_k$ Durumu	59
IV-6.Sonuç	61
BÖLÜM-V.SONUÇ VE TARTIŞMA	65
V-1.Giriş	65
V-2.1.Katıfazın Sıcaklık Gradyentinin Ölçümü	65
V-2.2.Düzeltilme (Çarpım) Faktörünün Hesabı	69
V-2.3.Maksimum Oluk Derinliğinin Ölçümü	69
V-3.Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Seçimi	73
V-4.Gibbs-Thomson Sabitinin Hesaplanması	73
V-4.1.Gibbs-Thomson Sabitinin $T = \frac{h_0^2 G}{2}$ Denkleminden Hesap- lanması	73
V-4.2.Gibbs-Thomson Sabitinin Kompütür Metodu İle Hesap- lanması	74
V-5.Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Hesaplanması	75
V-6.Tane Arayüzey Enerjisinin Hesabı	76
V-7.Tartışma	76
V-8.Metodun Uygulama Sahaları	80
V-9.Sonuç ve Yorum	81
KAYNAKLAR	87
EKLER	91
EK-1	91
EK-2	92
EK-3	93
EK-4	95

I-GİRİŞ

Katı-sıvı yüzey enerjisi, katılaşma teorisi, çekirdeklenme teorisi, termodinamik ve katı-sıvı faz dönüşümlerinde önemli bir faktördür ve maddelerin yoğunluk, iletkenlik, entropi, öz direnç, erime sıcaklığı gibi fiziksel parametrelerindedir. Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ; katı-sıvı arayüzeyinde yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tarif edilir[1]. Yüzey enerjisi σ_{ks} izotropik ise birim uzunluğa düşen yüzey gerilimine nümerik olarak eşittir[1,2] . Katı-sıvı faz dönüşümlerini anlamak ve katı-sıvı yüzey enerjisini elde etmek için sırayla Gibbs serbest enerjisi, denge, sürücü kuvvet ve aşırı soğumaları anlamak gerekir.

I.1.GİBBS SERBEST ENERJİSİ VE DENGE

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta meydana gelen değişimlerin dengesi, sistemin Gibbs serbest enerjisi ile tayin edilir. Bir sistemin Gibbs serbest enerjisi, (G),

$$G= H-TS \quad (1.1)$$

denklemleriyle ifade edilir. Burada T, mutlak sıcaklık, S, sistemin entropisi ve H entalpidir. Entalpi H,

$$H= E + PV \quad (1.2)$$

olarak ifade edilir. Burada E, sistemin iç enerjisi, P basınç ve V hacimdir. İç enerji, sistemdeki atomların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinden meydana gelmektedir. Kinetik enerji; katı ve sıvıdaki atomik titreşimler ile atom veya moleküllerin dönme ve öteleme enerjilerinden meydana gelmektedir. Oysa ki potansiyel enerji, sistemdeki atomlar arası etkileşme veya bağlanma enerjilerinden oluşmaktadır.

Faz dönüşümlerinde alınan veya verilen ısı, sistemin iç enerjisindeki ve aynı zamanda sistemin hacmindeki değişmeye bağlı olacaktır. Böylece sabit basınç da alınan ya da verilen ısı, entalpideki değişimle ifade edilir. Katı ve sıvı faz dönüşümlerinden bahsedildiği zaman, PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçüktür ve genelde $H \approx E$ dir. Gibbs, serbest enerji ifadesindeki diğer faktör, sistemdeki atom ve moleküllerin rastgeleliğinin bir ölçüsü olan entropidir.

Bir sistem kararlı durumda iken onun dengede olduğu söylenir. Klasik termodinamiğe göre sabit basınç ve sıcaklıkta kapalı bir sistem, Gibbs serbest enerjisinin minimum değerine sahip ise denge durumundadır. Matematiksel olarak bir denge

$$(\partial G)_{T,P} = 0 \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Gibbs serbest enerjisi tanımından görülebileceği gibi (1.1) denklemi **KARARLI DENGE** durumunda, düşük entalpi ile yüksek entropi arasında en uygun uyuma olacaktır. Bu suretle düşük sıcaklıklarda katı faz kuvvetli atomik bağa sahip olacağından iç enerji çok düşüktür ve kararlıdır. Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi hakimdir.

Denklem (1.3) ile ifade edilen denge tanımı Şekil-1.1 de gösterildiği gibi grafikte ifade edilebilir. Şekil-1.1 deki B durumu kararlı denge durumudur ve bu durumda atomların düzenindeki küçük değişimler sonucu ortaya çıkan Gibbs serbest enerjisindeki değişiminin sıfır olacağını ortaya koyar. Yani denklem (1.3)ü sağlar. Bununla beraber yine Şekil-1.1 deki A durumunda serbest enerji yöresel olarak minimumdur, fakat sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek minimum değere sahip değildir. Böyle durumları kararlı denge durumlarından ayırt etmek için **YARI**

KARARLI DENGE DURUMLARI olarak adlandırılır. $\partial G \neq 0$ olduğu ara durumlar **KARARSIZ DURUMLARDIR**[3].

Bir sistemin başlangıç durumunun Gibbs serbest enerjisi G_1 ve son durumunun Gibbs serbest enerjisi G_2 olsun. Bir faz dönüşümünün meydana gelmesi için sistemin başlangıç durumu, son durumundan daha az kararlı olmalıdır. Yani $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ şartını sağlamalıdır. Katı-sıvı faz dönüşümü ve ara yüzeyin dengesi için çoğu kez G nin sıcaklık (T) ile değişimine bakılır. Sıcaklık ve basınç değişken olduğu zaman Gibbs serbest enerjindeki değişme, klasik termodinamiğin aşağıdaki sonuçlarından elde edilebilir. Sabit kütleli ve sabit konsantrasyonlu bir sistem için

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.4)$$

şeklinde yazılır. Sabit basınç da $dP=0$ olduğundan

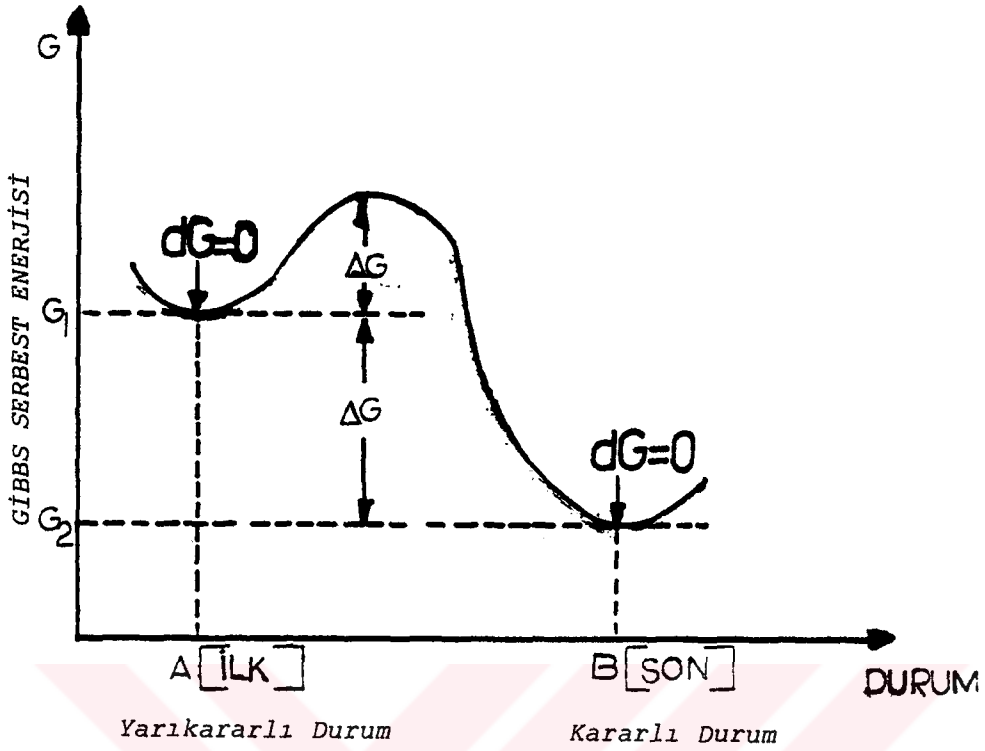
$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad (1.5)$$

olur. Bu saf bir katı veya sıvı ısıtıldığı zaman Gibbs serbest enerjisinin azalacağını ifade eder. Bütün sıcaklıklarda sıvının entalpisi (iç enerjisi), katının iç enerjisinden daha büyüktür. Bundan dolayı düşük sıcaklıklarda $G_s > G_k$ dır. Burada G_s , sıvının Gibbs serbest enerjisi ve G_k katının Gibbs serbest enerjisidir.

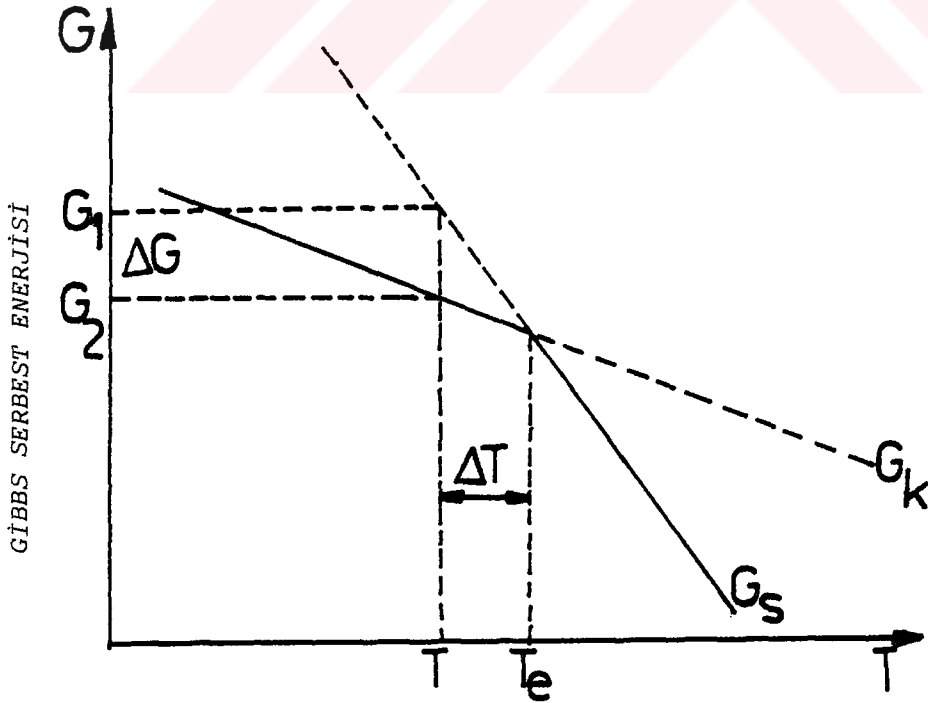
Şekil-1.2 den görüldüğü gibi sıvının serbest enerjisindeki azalma, katının serbest enerjisindeki azalmadan çok daha hızlıdır. Çünkü sıvı fazın entropisi

$$\left[\left(\frac{dG}{dT}\right)_{sp} = -S\right]$$

katı fazın entropisinden daha büyüktür. T_e nin üzerindeki sıcaklıklarda katı faz düşük serbest enerjiye sahip olacağından kararlı denge durumundadır. Oysa T_e nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı faz daha düşük serbest enerjiye sahiptir ve bu yüzden sıvı faz denge durumundadır (Şekil-1.2). T_e de her iki fazın Gibbs serbest enerjisi eşittir ve bu sebepten hem katı hem de sıvı faz denge durumundadır. Bu yüzden T_e denge erime sıcaklığıdır. Bir sıvı erime sıcaklığı T_e nin altında ΔT kadar aşırı soğutu-



Şekil-1.1. Bir sistemin yarıkararlı denge durumundan kararlı denge durumuna geçişi.



Şekil-1.2. Katı-sıvı arayüzeyine yakın bölgede Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi (G_s ve G_k 'nın eğrilikleri ihmal edilmiştir).

lursa sıvı aniden katılaşmaz. Sıvı aşırı soğutulmuş sıvı olarak kalır. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller kendiliğinden katılaşmaya bırakılmadan bir kaç °C den 300 °C üzerine kadar aşırı soğutulabilir[4,5]. T_e nin altında ΔT kadar bir sıcaklıkta bir sıvının katı faza geçmesi için sıvıdaki atomların veya moleküllerin bir kısmı çekirdeklenme veya (benzer katı yapıyı oluşturan) atom gruplarını oluşturmak için bir araya gelmelidir. Şekil-1.2 de gösterildiği gibi katı-sıvı faz dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır ve Gibbs serbest enerjisindeki azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.

I-2.SÜRÜCÜ KUVVET

Eğer bir sıvı katılaşmadan önce erime sıcaklığı T_e den ΔT kadar aşırı soğutulursa katılaşma, serbest enerjideki ΔG azalmasıyla ilgili olacaktır. Serbest enerjideki azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir. Katılaşmadan dolayı serbest enerjideki azalmanın miktarı aşağıda gösterildiği gibi elde edilebilir.

Bir T sıcaklığında katı ve sıvının Gibbs serbest enerjileri

$$\begin{aligned} G_s &= H_s - TS_s \\ G_k &= H_k - TS_k \end{aligned} \quad (1.6)$$

olarak yazılır. O zaman T sıcaklığında serbest enerjideki azalma

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_s - G_k = H_s - TS_s - (H_k - TS_k) \\ \Delta G &= H_s - H_k - T(S_s - S_k) \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad (1.7)$$

olarak elde edilir. Denge erime sıcaklığı T_e de katı ve sıvının Gibbs serbest enerjileri eşittir. Yani $\Delta G=0$ dır. Bu sebepten

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ olup} \\ \Delta S &= \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{L}{T_e} \text{ dır.} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Burada L erime özısıdır. Küçük sıcaklık farklılıkları için sıvı ve ka-

tının spesifik ısıları arasındaki fark ($C_p^s - C_p^k$) önemsizdir. Bu sebepten ΔH ve ΔS yaklaşık olarak sıcaklığa bağlı değildir. Denklem (1.7) ile denklem (1.8) den küçük sıcaklık farklılıkları için

$$\begin{aligned}\Delta G &\approx \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &\approx L - T \frac{L}{T_e} = \frac{L(T_e - T)}{T_e} \\ \Delta G &\approx \frac{L\Delta T}{T_e} = \Delta T \cdot \Delta S \text{ dır.} \quad (1.9)\end{aligned}$$

Bu denklem katılaşmada sürücü kuvvetle ilgili olan enerji değişimini verir. Katılaşma yani bir maddenin sıvı durumundan katı durumuna geçmesi denge erime sıcaklığında oluşmaz. Fakat denge erime sıcaklığının altında bir T_1 sıcaklığında oluşur. Bu sebepten yeni bir katı-sıvı arayüzeyi oluşturmak için büyük enerjiye ihtiyaç vardır. Bu aşırı soğuma yani T_e ile T_1 arasındaki sıcaklık farkı

$$T_e - T_1 = \Delta T \approx \Delta T_k + \Delta T_d + \Delta T_r \quad (1.10)$$

ile ifade edilir[6].

I.3.AŞIRI SOĞUMA

I-3.1.KİNETİK AŞIRI SOĞUMA, ΔT_k

Bütün maddelerde katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza doğru atomların transferi için bir enerji engeli vardır. Şayet atomlar sıvıdan katı faza çok sık atlıyorsa ve bu ancak arayüzey sıcaklığının, denge sıcaklığının altına düşürülmesi ile mümkün oluyorsa katı büyür ki bu suretle katılaşma olur. Bu tür katılaşmayı sağlayan aşırı soğumaya **KİNETİK AŞIRI SOĞUMA** denir. Kinetik aşırı soğuma, atomların iletilmesini devam ettirmek için gereklidir. Eğer katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısından fazla ise o zaman erime olayı olur. Bir katı-sıvı sisteminde katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısına eşit ise katı-sıvı sistemi dengededir. Bu ifadeden $\Delta T_k = 0$ dır (saf ve çok bileşikli sistemlerin denge şartı).

I-3.2. DİFÜZYON AŞIRI SOĞUMASI, ΔT_d

Difüzyon aşırı soğuması[6,7], sıvı fazdaki konsantrasyon gradiyentinden dolayı meydana gelir ve:

$$\Delta T_d = m(C_{s\infty} - C_{sr}) \quad (1.11)$$

olarak ifade edilir. $C_{s\infty}$; düzlemsel katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının konsantrasyonu, C_{sr} : eğrilmiş arayüzeydeki sıvının konsantrasyonudur ve m sıvının sıcaklıkla değişim hızını gösteren eğimdir. Denklem (1.11) den görülebileceği gibi saf maddeler için $C_{s\infty} = C_{sr}$ olduğundan difüzyon aşırı soğuması $\Delta T_d = 0$ dır. Eğer çok bileşikli sistem denge durumunda katı ve sıvının konsantrasyonu homojen oluyorsa konsantrasyon değişimi sıfır olacaktır. Bu sebepten denklem (1.11) den

$$\Delta T_d = 0 \quad (\text{çok bileşikli sistemlerin sadece denge durumunda})$$

$$\Delta T_d = 0 \quad (\text{saf maddelerin her hali için})$$

olur. Netice olarak denge halinde, toplam aşırı soğuma eğrilik aşırı soğumasına eşittir. Matematiksel olarak denklem (1.10) dan saf ve çok bileşikli sistemlerin denge durumu için $\Delta T = \Delta T_r$ dir. Yüzey enerjilerini ölçmenin en uygun durumu denge şartı olduğundan ve denge şartında toplam aşırı soğumanın eğrilik aşırı soğumasına eşit olmasından, eğrilik aşırı soğumasının iyi anlaşılması ve ΔT_r ile σ_{ks} arasındaki bağlantının elde edilmesi gereklidir.

I.3.3. EĞRİLİK AŞIRI SOĞUMASI, ΔT_r

Bu çoğunlukla Gibbs-Thomson etkisi olarak bilinir ve bir katı-sıvı arayüzeyin yüzey enerjisinden ileri gelmektedir. Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} , dengedeki eğri arayüzeyin mekaniksel ve kimyasal denge şartlarını birleştirmek suretiyle elde edilir ve bu eğrilik aşırı soğuması ile ilgilidir. Bu bölümde saf maddeler ve ikili sistemler için $\Delta T_r, \sigma_{ks}$ elde edilecektir ve aynı zamanda $\sigma_{sk}, \Delta T_r$ üzerine küresel olmayan eğrilğin etkisi tartışılacaktır.

I-4. KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİ σ_{ks} NİN TAYİNİ

Katı-sıvı arayüzeyi eğrilmişse bir ek enerji terimi (σ_{ks}) vardır ki, bu ihmal edilemez. Eğrilmiş bir arayüzeyin mekaniksel ve kimyasal denge

şartlarını birleştirmek suretiyle, σ_{ks} terimini kapsayan eğrilik aşırı soğuması ile ilgili bir denklem çıkartılabilir. Kimyasal dengeyi anlamak için ve σ_{ks} ye ilişkin denklem elde etmek için kimyasal potansiyeli tanımlamak gerekir. Genellikle kimyasal potansiyel, bütün sistemin serbest enerjisindeki değişim olarak tanımlanır. Şayet sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin çok küçük dn_A molü, kafi derecede büyük bir faza ilave edilirse, sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır ve bu sebepten sistemin toplam serbest enerjisi dG' kadar artacaktır. Şayet dn_A kafi derecede küçükse, dG' ilave edilen A nın miktarıyla orantılı olacaktır[3]. Böylece

$$dG' = \mu_A dn_A \quad (\text{T.P.n}_B \text{ sabit}) \quad (1.12)$$

yazılır. μ_A sabiti A nın kısmi molar serbest enerjisi veya fazdaki A'nın kimyasal potansiyeli olarak adlandırılır. Bu sebepten dn_A , konsantrasyonu önemli ölçüde değişmeyecek kadar küçük olmalıdır. O halde J türü içindeki i türünün kimyasal potansiyeli

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{\text{T.P.n}_j} \quad (1.13)$$

olarak ifade edilir. Bundan dolayı fazların özelliklerine dikkatle baktığımızda, tek bileşenli bir sistemde i türünün kimyasal potansiyeli; sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bir mol i nin ilave edilmesiyle ortaya çıkan sistemin serbest enerjisindeki artışa eşittir. Yani $\Delta G = \mu_i$ dir [8]. Tek bileşenli sistemin serbest enerjisindeki artış i nin molar serbest enerjisidir. O halde

$$g_i = \mu_i \quad (1.14)$$

Eğrilmiş bir arayüzeyin çevresiyle yarı kararlı denge durumunda olduğunu farz edelim. O zaman her bir fazın kimyasal potansiyeli arayüzeyin her iki taraf üzerinde denge sağlar. Yani

$$\mu_{ikr} = \mu_{is\infty} \quad (\mu_{isr} = \mu_{is\infty}) \quad (1.15)$$

Eğrilmiş bir arayüzeyin iç yüzeyindeki basınç, yüzey geriliminden dolayı dış yüzeydeki basınçtan daima daha büyük olacaktır. (Şekil-1.3). Madde transferi olmayan mekaniksel dengeyi göz önüne alalım.

$$(P_k - P_s) dV = \sigma_{ks} dA \quad (1.16)$$

olarak yazılır. P_k ; katının basıncı, P_s ; sıvının basıncı, dV ; hacim değişimi ve dA ; yüzey değişimidir.

Küresel bir yüzey için

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4 \pi r^2 dr$$

$$A = 4 \pi r^2 \Rightarrow dA = 8 \pi r dr \text{ olup,}$$

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \text{ olduğundan}$$

$$\Delta P = P_k - P_s = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} \text{ ve buradan}$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{ks}}{r} \quad (1.17)$$

elde edilir. Denklem (1.17) yüzey enerjisi ile, eğrilik yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu denklemden de faydalananarak σ_{ks} ile, r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

I-5.SAF MADDELERİN KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİ

Saf bir maddenin molar hacmi, denklem (1.14)ü kullanarak şöyle ifade edilebilir[7],

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.18)$$

Saf bir maddenin fazları arasındaki molar serbest enerji değişimi yani sürücü kuvvet (1.17) ve (1.18) denklemlerinden (sıkıştırılamayan katı için)

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} V dP \quad (1.19a)$$

$$\Delta g = V (P_k - P_s) = V \Delta P \text{ ise}$$

$$\Delta g = \frac{2\sigma_{ks}}{r} V \quad (1.19b)$$

olarak ifade edilir.

Denklem (1.9) dan veya Şekil-1.4 den

$$\Delta g = \Delta T_r \Delta S \quad (1.19c)$$

O halde saf maddeleri için katı-sıvı yüzey enerjisini ihtiva eden eğrilik aşırı soğumasını(1.19b) ve (1.19c) denklemlerinden

$$\begin{aligned} \Delta T_r \Delta S &= \frac{2\sigma_{ks}}{r} V \\ \Delta T_r &= \frac{2\sigma_{ks}}{r\Delta S} V \text{ olur. Burada } \Delta S^* = \frac{\Delta S}{V} \text{ olarak alınırsa} \\ \Delta T_r &= \frac{2\sigma_{ks}}{r\Delta S^*} \end{aligned} \quad (1.20)$$

elde edilir. σ_{ks} ; katı-sıvı yüzey enerjisi, r ; eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* ; birim hacim başına etkin entropi değişimidir.

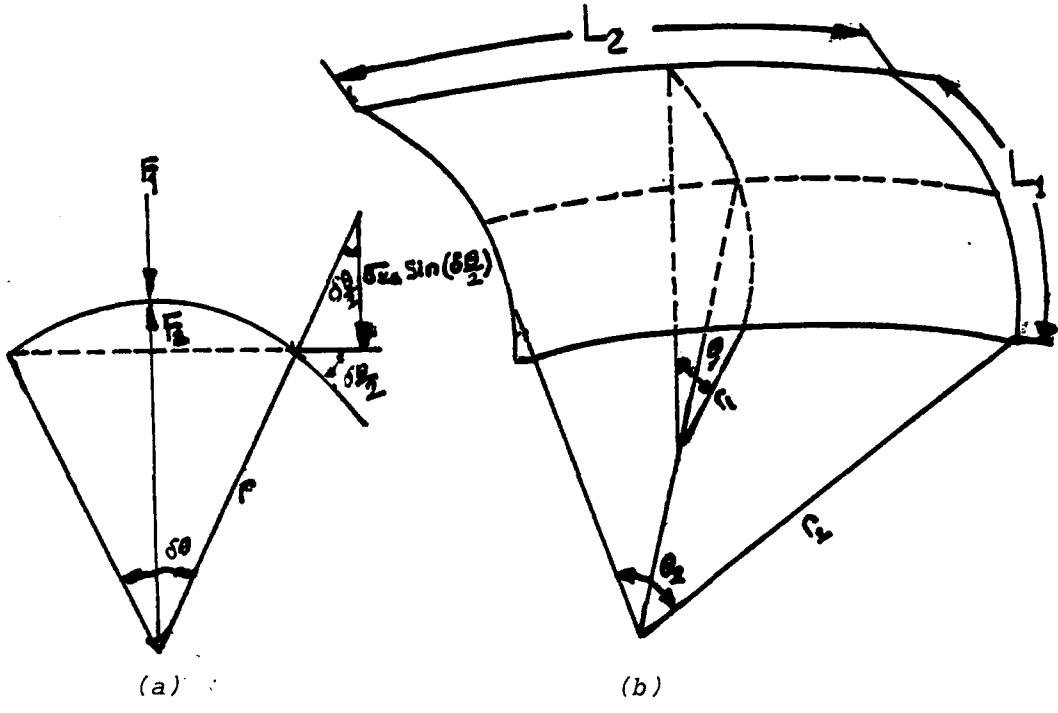
I-6.KÜRESEL OLMAYAN YÜZEYLER İÇİN GİBBS-THOMSON DENKLEMİ

Şimdiye kadar olan tartışmalarda küresel yüzeyler gözönünde bulunduruldu. Şimdi ise konuyu küresel olmayan yüzeyleri kapsamına alacak şekilde genişleteceğiz. Başlangıçta ifade edildiği gibi yüzey enerjisi: arayüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjidir ve birim uzunluğa düşen yüzey gerilimine nümerik olarak eşittir[1].

Şekil-1.5a da gösterilen silindirik bir yüzeyin $\delta\theta$ kesitini gözönüne alalım. Yüzey geriliminden dolayı içeriye yönelik $F_1 = 2\sigma_{SL} \sin(\frac{\delta\theta}{2})$ kuvveti vardır. Bu kuvvet karşı yöndeki basınç farkından doğan dışa yönelik $F_2 = r\Delta P\delta\theta$ kuvvetine eşit olmalıdır. Böylece $\delta\theta \rightarrow 0$ iken

$$2\sigma_{ks} \delta\theta = \Delta P.r.\delta\theta \text{ veya } \Delta P = \frac{2\sigma_{ks}}{r} \quad (1.21)$$

olur. Şimdi iki yönlü eğriliği gözönünde bulunduralım (Şekil-1.5b). r_1 , r_2 eğriliklerin yarıçapları olup, iki basınç farkı toplanacaktır.Şöyleki



Şekil-1.5. Küresel olmayan yüzeyler için Gibbs-Thomson Denkleminin çıkarılmasında kullanılan diyagramlar.

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ dir.} \quad (1.22)$$

Böylece kimyasal potansiyeldeki artma (denklem 1.19b)

$$\mu_{kr} - \mu_{k\infty} = V\Delta P \text{ yani } \Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) V_s \quad (1.23)$$

olur. Katı ve sıvı yüzeyi küresel olmadığı zamanlarda eğrilik aşırı soğuması denklemi; $\Delta T_r = \frac{2}{r} \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} V_s$ denkleminde $\frac{2}{r}$ yerine $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ konularak (Ek-1)

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) V_s \quad (1.24)$$

elde edilir [7,9]. $r_1=r_2$ olduğu durumda yani katı-sıvı yüzeyinin küresel olduğu durumda eğrilik aşırı soğuması

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks} V_s}{r \Delta S} \text{ olur. } \Delta S^* = \frac{\Delta S}{V_s} \text{ olarak alınır}$$

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.25)$$

I-7.SONUÇ

Denklem (1.25) eğrilmiş bir arayüzeyde erime noktasındaki etkileşmeyi ifade eden ve dengedeki katı-sıvı arayüzeyinden faydalanarak katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek için kullanılan bir methodur. Denklem (1.25) karşılaştırma ve eritmedeki katı-sıvı arayüzeyinin durumunu incelemek için çok kullanışlı olan Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir. Gelecek bölümde denklem (1.25) den faydalanarak σ_{ks} nin nasıl hesaplandığını, farklı maddelere çok sayıda ilim adamı tarafından nasıl uygulandığı üzerinde durularak, konuya daha açıklık getirilecektir.

II-KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME METODLARI

II.1.GİRİŞ

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni teorik ve deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Saf maddelerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek pek kolay olmadığı gibi saf olmayan maddelerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek daha zordur. Aslında katı-sıvı yüzey enerjisinin hemen hemen bütün ölçümleri ya çekirdeklenme veya kristal büyütme deneylerini doğrudan doğruya yorumlamak suretiyle ya da teorik yaklaşımlarla yapılmıştır.

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni ölçmek için pek çok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır[10-20]. Ancak bunların içinde katı-sıvı yüzey enerjisini sağlıklı olarak ölçmeye yarayan metod; tane arayüzey oluşu metodudur[21].

II-2.GRAIN BOUNDARY GROOVE (TANE ARAYÜZEY OLUŞU) METODU

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni sağlıklı olarak ölçmeye yarayan metod; Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını kapsayan "Grain boundary groove" (tane arayüzey oluşu) metodudur. Bu oluk, denge durumunda katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeylerinin kesiştiği yerde oluşmaktadır (Şekil-2.1). Gibbs-Thomson denklemi, eğrili bir arayüzeyin mekaniksel ve kimyasal denge durumlarından faydalanarak formülize edilir.Şayet konsantrasyon, basınç, sıcaklık gradiyenti gibi diğer değişkenler sabit kalıyorsa; maddenin normal erime sıcaklığı T_e nin altında bir T_r sıcak-

lığında r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip katı-sıvı arayüzeyi için yani dengedeki oluk şekli için Gibbs-Thomson denklemi birinci bölümden görüleceği gibi

$$T_e - T_r = \Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.1)$$

olarak elde edilir. ΔS^* , birim hacim başına etkin entropi değişimi ve σ_{ks} katı-sıvı yüzey enerjisidir. Eğer dengedeki tane arayüzey oluşunun bilinen r_1 ve r_2 değerleri için ΔT_r ölçülür ve ΔS^* ayrıca bilinirse katı-sıvı yüzey enerjisi doğrudan Gibbs-Thomson denkleminden tayin edilir.

Deneysel tekniklerin çoğu doğrudan veya dolaylı olarak Gibbs-Thomson denklemini içermektedir[21]. Tane arayüzey oluşu metodu deneysel olarak σ_{ks} yi ölçmek için en uygun metoddur. Çünkü oluk şekli, saf maddelerde, alaşımlarda, saydam veya saydam olmayan maddelerde farklı yollarla elde edilebilir. Dolayısı ile oluk şekline ait maddenin yüzey enerjisi bu metodla elde edilir. Bu oluklar uygulanan bir sıcaklık gradiyentinde düzlemsel katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişmesiyle oluşur. Tane arayüzey oluşundan uzaklaştıkça ($5h < x < -5h$ şekil-2.1) oluşun eğriliği yok olur. Yani, $\frac{dx}{dy} = 0$. Böylece arayüzey düzlemsel hale gelir. x - y düzleminde oluşun tabanına doğru arayüzey eğriliğinin artışı (eğrilik yarıçapının küçülmesi) Gibbs-Thomson denklemine göre azalan arayüzey sıcaklığını dengeler. Oluşun çevresindeki arayüzey üzerindeki her bir noktanın bölgesel eğriliği $\left(\frac{2}{r}\right) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ile verilir. Burada r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarıdır. Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olduğu durumda $r_2 = \infty, \frac{1}{r_2} = 0$ olur. Geriye kalan eğrilik $\frac{1}{r_1}$, normal donma noktasından eğrilik aşırısı soğumasına bağlılığı Gibbs-Thomson denklemiyle

$$T(\infty, 0) - T(x, y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{sL}}{\Delta S^* r} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilebilir (I.bölüm).

Uygulanan sabit sıcaklık gradiyentinde dengeye gelmiş tane arayüzey oluk şeklini; $K_s = K_k$ durumu için Bölling ile Tiller[22] ve $K_k \neq K_s$ durumu için Nash ve Glicksman[23], Gündüz ve Hunt[24] (2.2) denklemini kullanarak teorik olarak incelemiştirlerdir. Aynı zamanda Jones ile Chadwick [25,26], Jones[27,28], Schaefer ve arkadaşları[29], Nash ve Glicksman[23]

Gündüz ve Hunt[24], Hardy [30] katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} nin deneysel ölçümü için (2.2) denklemini kullanmışlardır. K_k , katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ve K_s sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısıdır.

II-2.1. $K_k=K_s$ İÇİN TANE ARAYÜZEY OLUŞU METODU

Katı fazın ısı iletkenliği K_k ve sıvı fazın ısı iletkenliği K_s birbirine eşit olduğu zaman tane arayüzey oluşunun etrafındaki sıcaklık dağılımı y nin lineer bir fonksiyonudur ve bu sıcaklık dağılımı arayüzeyin şeklinden bağımsızdır (Şekil-2.2). Bu y eksenini boyunca bir lineer sıcaklık gradientini verir. Yani $\Delta T_r = G \cdot y$ dir. Bu sebepten ΔT_r denklem (2.2) in integre edilmesi ile elde edilir. Katı-sıvı yüzey enerjisinin izotropik olduğu özel durum için denklem (2.2) Bollig ve Tiller[22] tarafından

$$\Delta T_r = Gy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} y'' [1+y'^2]^{-3/2} \quad (2.3a)$$

veya

$$y [1+y'^2]^{3/2} = K^2 y'' \quad (2.3b)$$

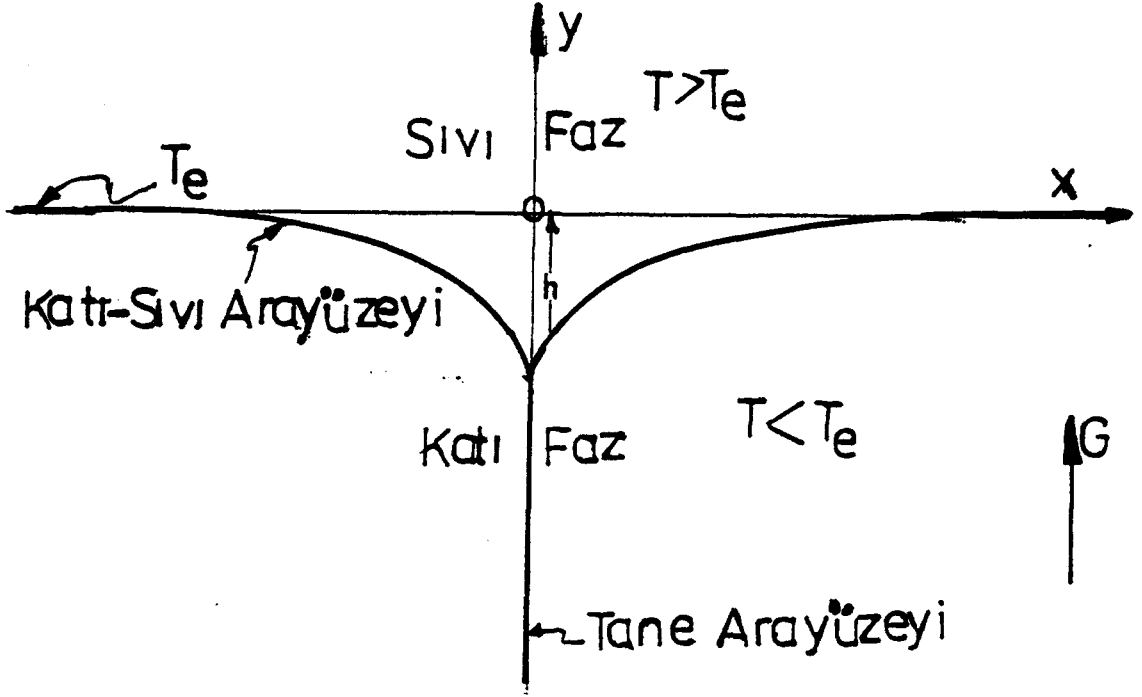
yazılarak çözüldü. Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{2G\Delta S^*}$ dir. Denklem (2.3b) nin birinci integrasyonu

$$\frac{y^2}{2} = -K^2 [1+y'^2]^{-1/2} + K^2 B \quad (2.4)$$

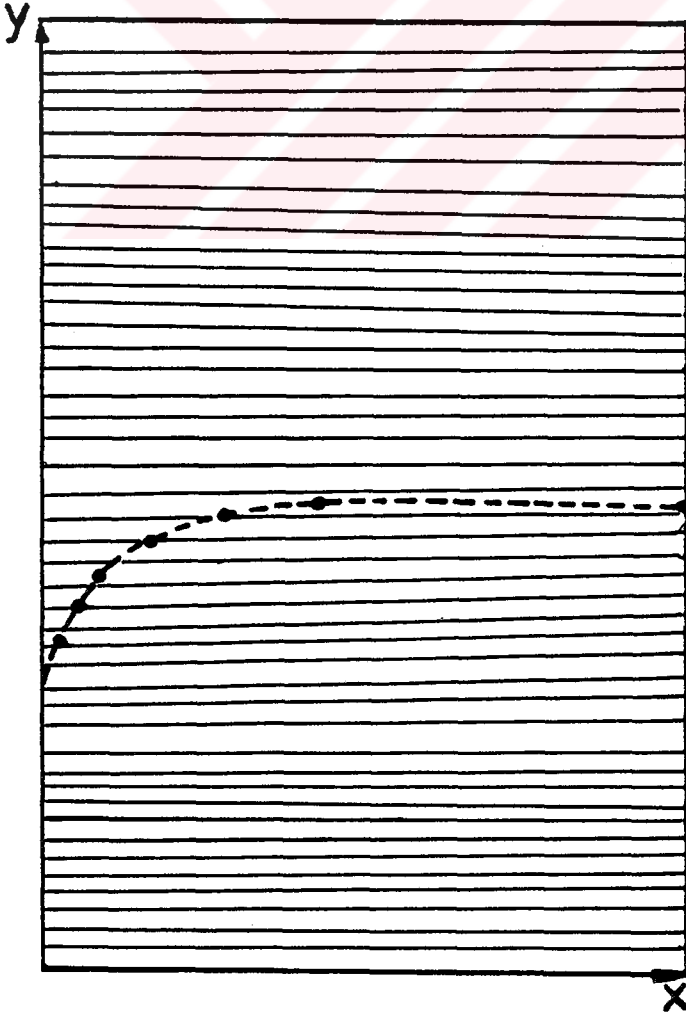
verir. Burada B integrasyon sabitidir. Bollig ve Tiller, bu denklemi $B > 1$, $B=1$ ve $B < 1$ için çözmüşler ve her bir duruma ait arayüzey şeklini temsil eden değerleri elde etmişler. Eğer katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} izotropik ise o zaman $y=0$ iken $y'=0$ olur ve denklem (2.4) den görülebileceği gibi $B=1$ olur. Böylece arayüzey şekli $x=0$ da $y'=\infty$ karşı

$$x=f(y)=K \ln \left[\frac{2K+K^2-y^2}{y} \right] - (4K^2-y^2)^{1/2} + K[\sqrt{2}-\ln(\sqrt{2}+1)] \quad (2.5)$$

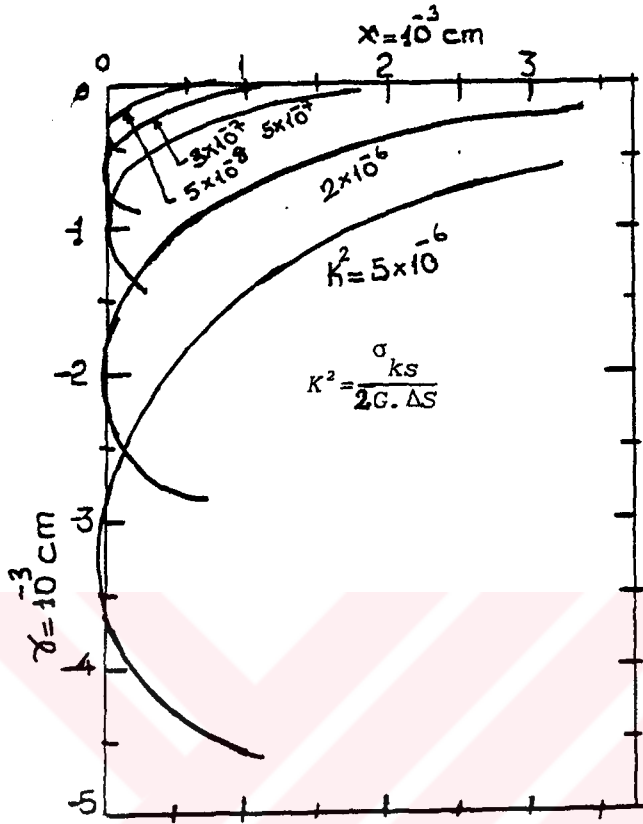
ile ifade edilir. Bu arayüzey şekli K nın değişen değerleri için Şekil-2.3 de gösterilmiştir.



Şekil-2.1. Denge halindeki tane arayüzey oluk şeklinin (Grain Boundary Groove) şematik gösterimi.



Şekil-2.2. $R=K_s/K_k=1$ için oluk bölgesindeki ısı dağılımı (eşsıcaklık eğrilerinin gösterimi).



Şekil-2.3. İzotropik σ_{ks} için K 'nın farklı değerlerine karşılık gelen oluk profili (Kaynak 22 den alındı).

$K_k=K_s$ için tane arayüzeyini veren denklem (2.3b), aynı zamanda Schaefer ile arkadaşları[29] tarafından boyutsuz koordinatlarda integre edilmiş ve şu sonuç

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{-\eta}{1-(1-\eta^2)^{1/2}} \right] - (1-\eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \left(\tan \frac{\xi}{2} \right) + \cos \xi \quad (2.6)$$

elde edilmiştir. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$ ve $\xi = \frac{(\pi-\psi)}{4}$ dir. Oluk derinliği

$h=2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur.

$\psi=0$ durumunda $\xi = \pi/4$ olup

$$h_0 = \left(\frac{2\sigma_{ks}}{G\Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

olur. G deney esnasında, h_0 , tane arayüzey oluşundan (Şekil-2.1) ölçülebilir ve ΔS^* ayrıca bilinirse o zaman katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} , denklem (2.7) den elde edilir. Metodun hassasiyeti G ve h_0 değerlerinin ölçümüne bağlıdır. Neticede küçük sıcaklık gradiyenti kullanılır. Çünkü sıcaklık gradiyentinin küçük olması halinde oluk derinliği büyük olacağından h_0 daha hassas olarak ölçülür.

Schaefer ile arkadaşları[29] aynı zamanda bu metodla ısı iletkenlik katsayıları yaklaşık olarak eşit olan çok saf succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerjisini 8.94 ± 0.48 erg/cm² olarak elde etmişler. Bu değer Jones ve Chadwick[25] in aynı metodla tesbit ettiği Succinonitrile'in yüzey enerjisi $\sigma_{ks}=28+5$ erg/cm² değerinden oldukça farklıdır. Bu farkın kullanılan ΔS^* değerinden ileri geldiği anlaşıldı. Jones ve Chadwick ΔS^* değerini 8.5 cal/mol K⁰[31] ve Schaefer ve arkadaşları ΔS^* değerini 2.68 cal/mol K⁰[32] olarak almışlar. Jones ve Chadwick'in çalışmasında ΔS^* değeri 2.68 cal/mol K⁰ olarak alındığı zaman Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerjisi 9 ± 2 erg/cm² olarak elde edilir ki bu da Schaefer ile arkadaşlarının elde etmiş olduğu değere oldukça yakındır.

II-2.2. $K_k \neq K_s$ İÇİN TANE ARAYÜZEY OLUŞU METODU

Katı ve sıvı fazların ısı iletkenliklerinin eşit olduğu kabulü ile tayin edilen arayüzey enerji değerlerine çoğu zaman şüphe ile bakılmakta-

dır. Bolling ile Tiller analizi sadece K_k ve K_s 1 birbirine eşit olan sistemlere uygulanabilir. Bolling ve Tiller analizine göre; $K_k=K_s$ ise sıcaklık dağılımı lineerdir. Fakat katı ve sıvı fazın ısı iletkenlikleri eşit değilse yani $K_k \neq K_s$ ise arayüzeydeki sıcaklık dağılımında ve sıcaklık gradiyentinde bir lineerlik söz konusu olamaz (Şekil-2.4).

Nash ile Glicksman[22] bu zorluğu ortadan kaldırmak için Bolling-Tiller analizini ısı iletkenlik katsayılarının farklılığının etkilerini kapsamına alacak şekilde genişletti. Problem $\eta = \frac{Y}{\lambda}$ ve $\mu = \frac{X}{\lambda}$ boyutsuz koordinatlarda formülize edilmiştir (Şekil-2.5). Nash ile Glicksman uygun sınır ve sıcaklık dağılımı şartları ile $x(\mu)$ eksenini boyunca periyodik olarak oluşan paralel tane arayüzeyleri ile kesişen bir katı-sıvı arayüzeyini ele alarak arayüzeye ait komputür çözümleri elde etmişlerdir [22] (Şekil-2.5). Elde edilen oluk şeklinin, ısı iletkenlikleri oranı $R = \frac{K_k}{K_s}$, y eksenini ile oluk üzerindeki bir noktanın yaptığı açı ψ ve θ 'ya

$$\theta^2 = \sigma_{ks} [\lambda^2 \Delta S G_k]^{-1} \quad (2.8)$$

şeklinde bağlı olduğunu ifade ettiler (Şekil-2.6). G_k ; katı fazın sıcaklık gradiyenti, λ ; bir hücre genişliğinin yarısı (Şekil-2.7) ve θ kompleks boyutsuz bir parametredir. θ ; entropi değişimine, katı-sıvı yüzey enerjisine uygulanan sıcaklık gradiyentine ve tane arayüzeylerinin fiziksel aralığına bağlıdır.

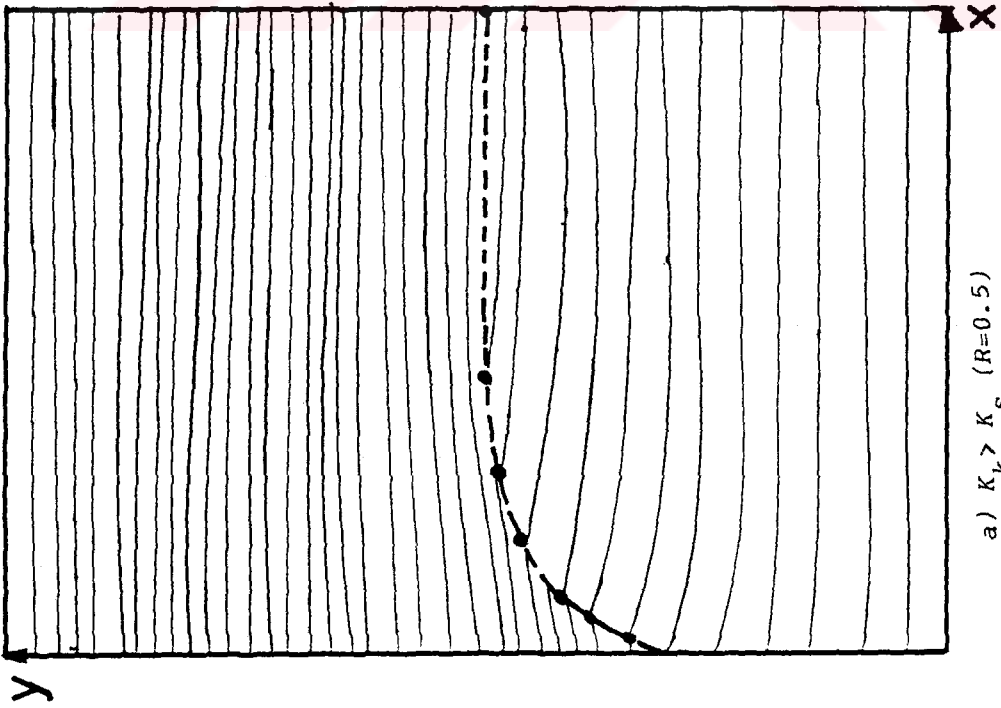
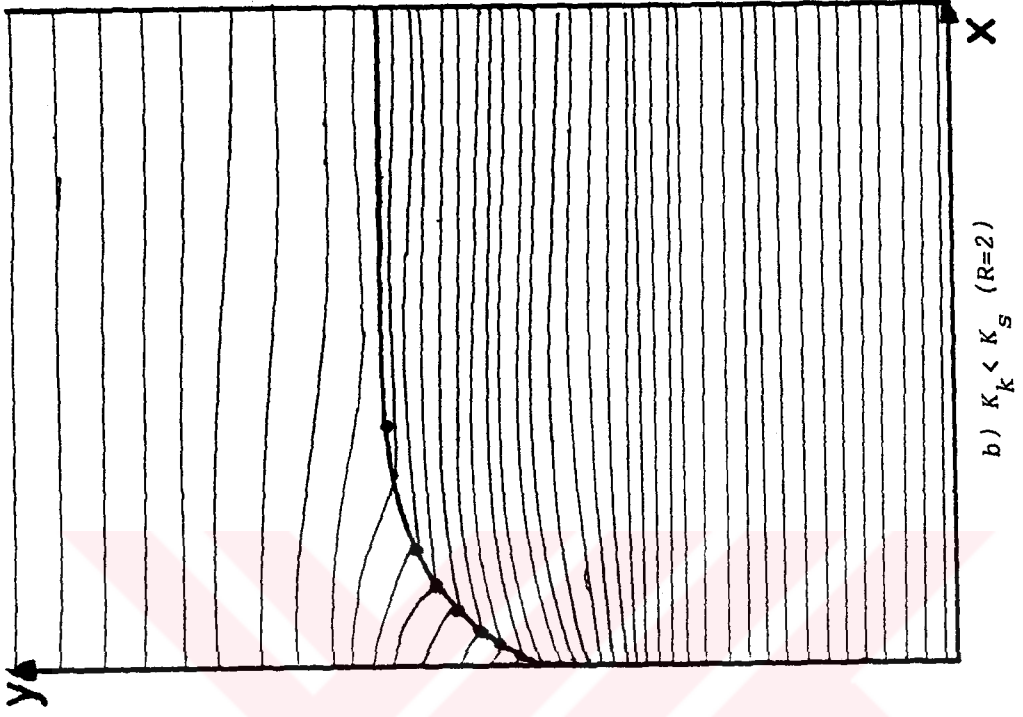
Arayüzeyinin profili; ψ ve boyutsuz koordinat δ ile karakterize edilebilir (Şekil-2.7). Boyutsuz koordinat

$$\delta = \frac{d}{\lambda} \quad (2.9a)$$

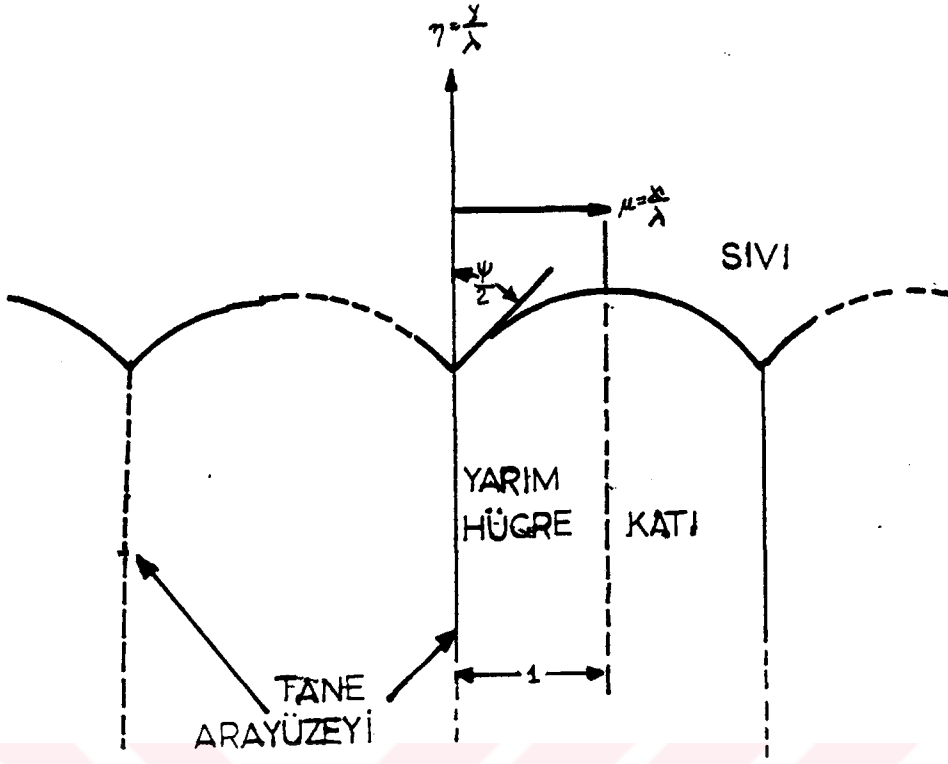
olarak tanımlanmıştır. d ; orjinden açı ortay boyunca arayüzeye olan uzaklıktır (Şekil-2.7).

Nash ile Glicksman metodu: Isı iletkenlikleri farklı olan sistemlere teorik olarak uygulanabilir. Fakat aşağıdaki sebepler Nash ve Glicksman metodunun tane arayüzey oluşuna uygulanmasını güçleştirmektedir.

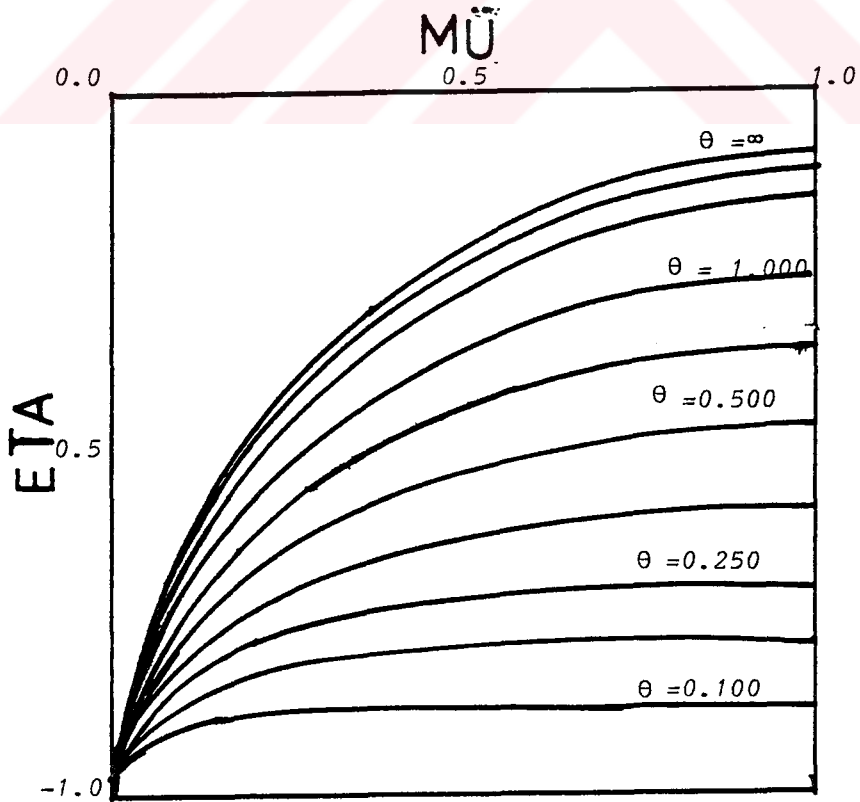
a) Aynı R ve ψ değerleri için gözlenen her bir oluk şekline ait sayısal olarak hesaplanmış özdeş tane arayüzey oluğu profili elde edilmelidir.



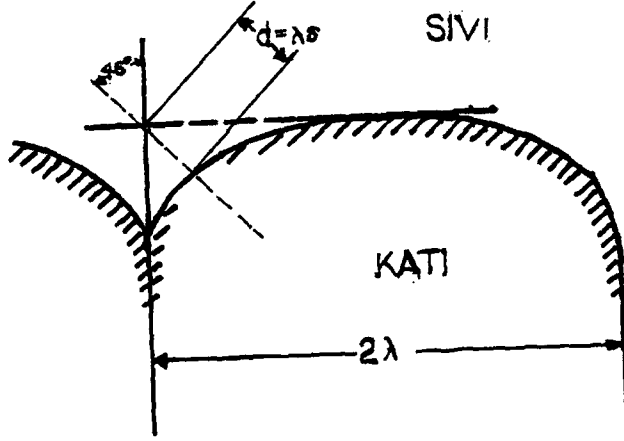
Şekil-2.4. $R=0.5$ ve $R=2$ için oluk oluk bölgedeki ısı dağılımı (eşsıcaklık eğrilerinin gösterimi).



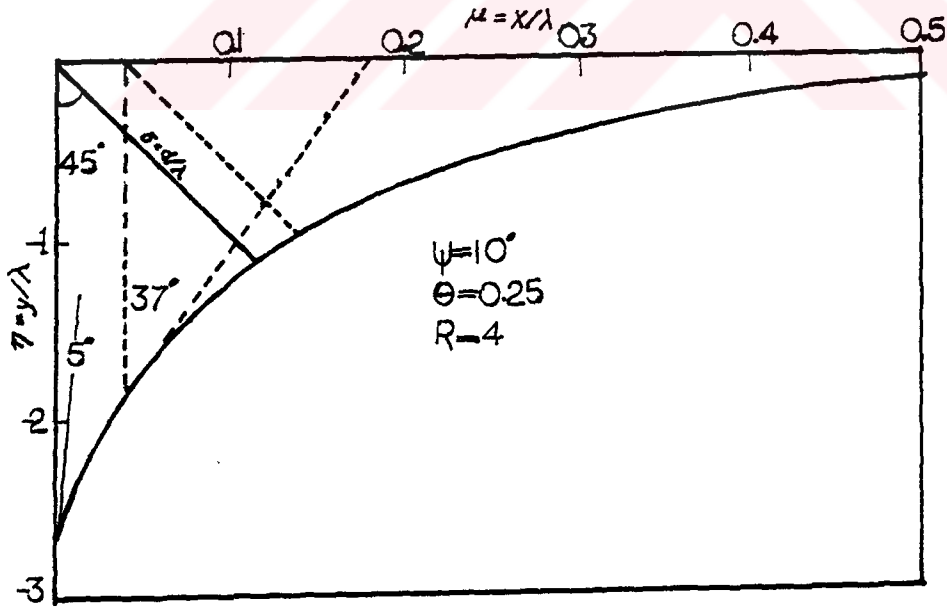
Şekil-2.5. Periyodik tane arayüzey şekillerinin şematik gösterimi (Kaynak 23'den alındı).



Şekil-2.6. Farklı θ değerleri için kompüterle elde edilen tane arayüzey oluk şekilleri (Kaynak 23'den alındı).



Şekil-2.7a. λ ve d parametrelerinin tanımı için kullanılan şekil (Kaynak 23'den alındı).



Şekil-2.7b. Tane arayüzey oluk şeklinin ψ ve d 'ye bağlılığını gösteren şekil (Kaynak 30'dan alındı).

b) Aynı R ve ψ değerleri için δ 'ya bağlı olarak ayrı ayrı θ değerleri bulunmalı ve δ nın ψ 'ye bağıllığı bilinmelidir.

c) Hassas σ_{ks} ölçümü için δ ;0.25 den küçük fakat 0.05 den büyük olmalıdır (Şekil-2.8).

Bu şartları sağlamak için katı fazın sıcaklık gradiyenti G_k , uygun λ ve d değerlerini elde edecek şekilde deneysel olarak ayarlanabilir olmalıdır. λ nın d'ye göre çok büyük olması durumunda bütün hesaplar düzeltilmelidir ve katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ; λ nın bir fonksiyonu olarak tanımlanmalıdır (Şekil-2.9). Bu şartları yerine getirmek de oldukça zordur.

Şimdiye kadar Nash ve Glicksman metodunun birkaç uygulaması; Nash ve Glicksman tarafından kurşun için[23]Hardy tarafından buz-su için [30] ve Jones tarafından muhtelif saydam organik maddeler için[25-28] yapılmıştır

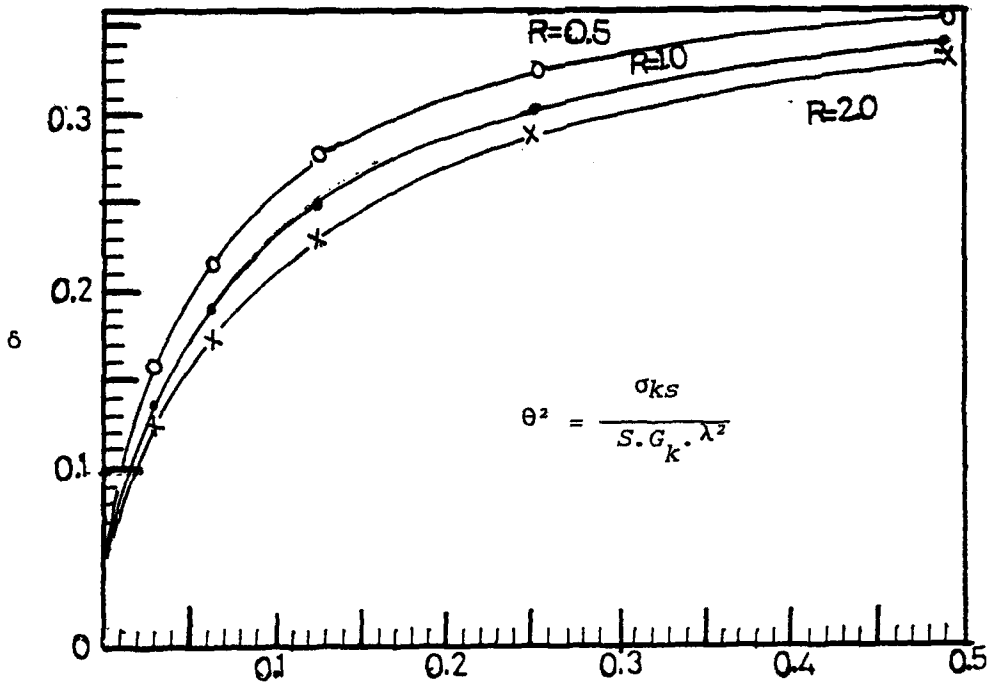
İkili alaşımlarda denge halinde tane arayüzey oluşu elde etmek için Gündüz ve Hunt[24] tarafından bir deneysel sistem dizayin edilmiştir.Deney sistemi 600 °C 'ye kadar ± 0.1 °C dahilinde sabit bir radyal sıcaklık gradiyentini kapsayacak şekilde geliştirilmiştir.

Radyal ısı akışı sistemi kullanılarak farklı deneylerle katı fazların ısı iletkenliklerini ve tek yönlü katılaştırma metodu ile sıvı fazların ısı iletkenliklerini ölçmüşler. Gündüz ile Hunt[24] uygun sınır ve sıcaklık dağılımı şartlarıyla K_k , K_s ve G değerlerini kullanarak; deneysel olarak elde ettikleri tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanarak ısı akışı problemini nümerik olarak çözmüşlerdir. Gündüz ve Hunt[24], (2.2) denklemini oluk için y yönünde integre ettiler (Şekil-2.10).

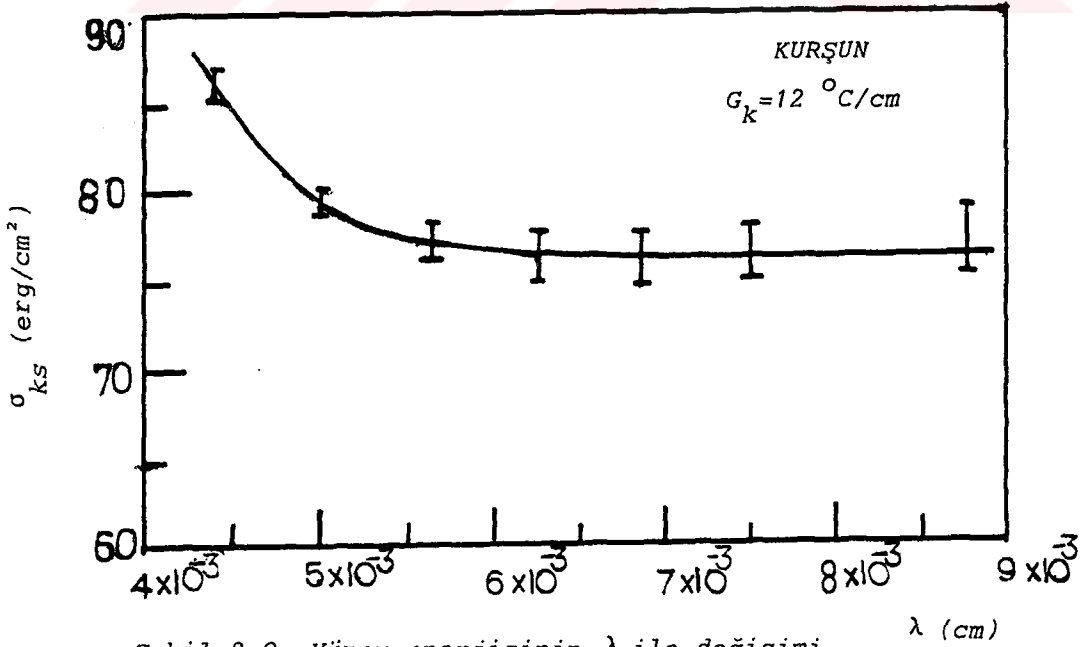
$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \quad (2.10)$$

Burada $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} = r \Delta T_r$ olup Gibbs-Thomson sabitidir[24].

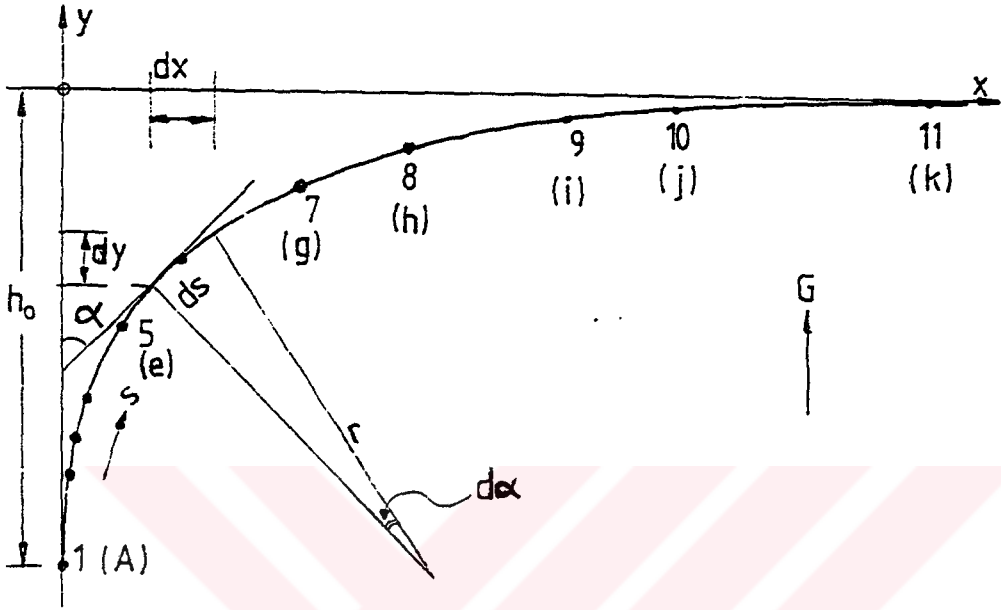
Düzlemsel yüzey ile oluşun herhangi bir noktası arasındaki sıcaklık farkını hesaplamak için farklı sonluluklar metodunu kullanmışlar. Gündüz



Şekil-2.8. R 'nin üç değeri için δ 'ya karşılık gelen θ değerleri (Kaynak 23'den alındı).



Şekil-2.9. Yüzey enerjisinin λ ile değişimi.



Şekil-2.10. Oluk şeklinden faydalanarak σ_{ks} hesaplamada kullanılan α , $d\alpha$, ds , x , y ve koordinatların şematik gösterimi.

ve Hunt [24] tarafından sunulan nümerik metod; dengedeki oluk şeklini tahmin etmekten ziyade denge durumunda oluşan oluk şeklinden faydalana-
rak $\Gamma = r \cdot \Delta T_r$ tayin eder. Sıcaklık Gradyenti, G_k , fazların ısı iletken-
lik katsayıları K_k , K_s ve oluk koordinatları tesbit edildikten sonra,uy-
gulananan sıcaklık gradyentinde dengeye gelmiş her bir tane arayüzey oluk
şekli için Γ değeri nümerik metoddan elde edilir. Buradan katı-sıvı yü-
zey enerjisi $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ den elde edilir.

II-3.SONUÇ

Bu metod, katı-sıvı yüzey enerjisini elde etmek için R , G_s , ΔS değerleri bilindiği takdirde denge halindeki her tane arayüzey oluşuna uygulanabi-
lir. Bunun için de esas problem, öncelikle denge halinde tane arayüzey
oluk şeklini elde etmektir. Bunlar bize göstermektedir ki tane arayüzey
oluk metodu saf maddelerin, alaşımların, saydam veya saydam olmayan mad-
delerin yüzey enerjilerinin ölçülmesinde başarı ile kullanılabilir. Gelecek bölümde saydam organik maddelerin yüzey enerjilerini ölçmeye ve denge halinde oluk şeklini elde etmeye yarayan deney sistemi tartışılacaktır.

III-DENEY SİSTEMİ VE DENEY TEKNİĞİ

III-1.GİRİŞ

Önceki bölümlerden de anlaşılacağı gibi katı-sıvı yüzey enerjisi, σ_{ks} nin hassas ve güvenilir ölçümünü yapmak için madde sabit sıcaklık ve sabit sıcaklık gradiyentinde uzun müddet tutulmalı, katı-sıvı dengesi sağlanmalı, sıcaklık gradiyenti ve oluk koordinatları hassas olarak ölçülmelidir. Bu özellikleri sağlayacak olan bir deney sisteminde en önemli faktörler şu şekilde sıralanabilir:

a) Deney sistemi, sabit sıcaklık gradiyentinde katı-sıvı denge halinde oluk şekillerini elde etmeyi sağlamalıdır.

b) Deney sistemi, sıcaklık gradiyenti ve oluk koordinatlarının hassas olarak ölçülmesini sağlamalıdır. Başka bir ifadeyle saydam organik maddelerle çalışıldığında, denge halinde oluşan oluk şekillerinin fotoğrafları çekilebilmeli ve sıcaklık gradiyenti hassas ölçülebilmelidir.

Bu bölümde yukardaki şartları sağlayan bir deney sistemi tanıtılıp, bu deney sistemi ile saydam organik maddelerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmede kullandığımız tane arayüzey olukları elde edilecek ve bu olukların σ_{ks} ölçümünde kullanımı anlatılacaktır.

Deney sistemi başlıca

- i) Sıcaklık gradiyenti sistemi
- ii) Sıcaklık ve sıcaklık gradiyentini ölçme sistemi
- iii) Oluk şekillerinin fotoğrafını çekme sistemi olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir.

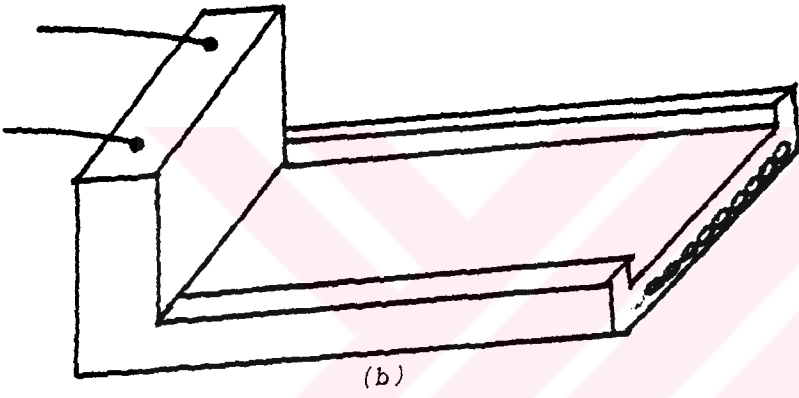
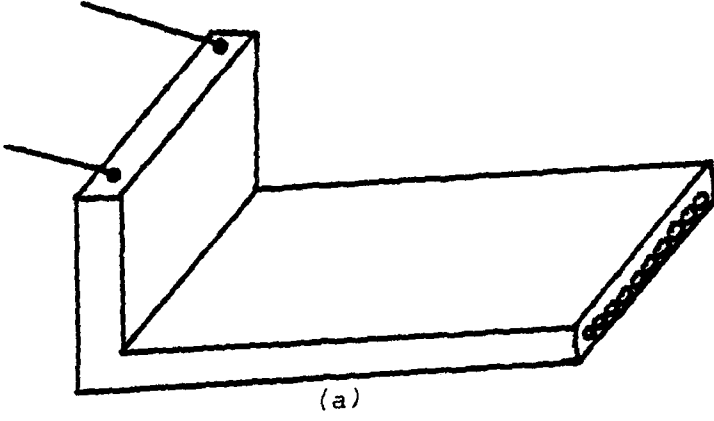
III-2.SICAKLIK GRADİYENTİ SİSTEMİ

Sabit bir sıcaklık gradiyentinin elde edilebilmesi için bir ısıtıcı sistem ile bir de soğutucu sistem olmalıdır ve bunlar deney süresince sabit kalmalıdır.

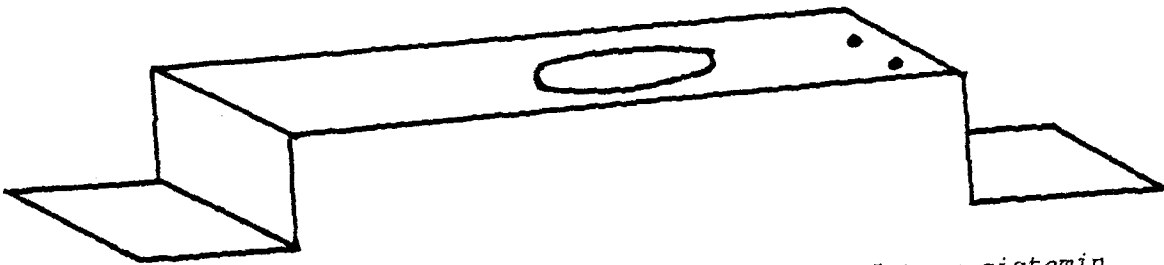
III-2.1.İSITICI SİSTEM

Şekil-3.1 den de görüleceği gibi ısıtıcı sistem iki parçadan meydana gelmiştir. Sistem önce döküm potası yapımında kullanılan kalıp malzemesinden ve alçıdan da yapıldı. Ancak ısıtma esnasında bu malzemelerde çatlaklıkların oluşmasından dolayı kullanılmaktan vazgeçildi. Çünkü çatlaklıklar sonucu ısıtıcı teller açığa çıkmakta ve bu da homojen ısı elde etmeyi engellemektedir. Bu sebepten sistemin her iki parçasının yapımında sabun taşı (paraphilite) kullanıldı. Bu malzeme ısıtılmadan önce rahat bir şekilde işlenebildiğinden istenilen şekilde bir ısıtıcı elde etmek mümkündür. Bu sebepten alt ve üst parçaları birbirinin içine sıkıca geçecek şekilde yapıldı, alt parçanın tabanına ve üst parçanın içine 1.2 mm lik matkap uçları ile 0.5 mm lik mesafelerle delikler açıldı. Bu deliklerden geçirilen direnç telleri ile ısıtıcı sistemin tabanı ve üst parçanın alt yüzünde ısıtıcı levhalar oluşturuldu. Alt ve üst parçanın dirençleri birbirine seri olarak bağlanarak dirençli bir ısıtıcı elde edildi. Üst ısıtıcı levha alt ısıtıcı levhaya sıkı şekilde geçmektedir (Şekil-3.1). İçinde numune bulunan cam lamlar ile ısıtıcı levhaların iyi kontak yapması için levha yüzeyleri gayet düzgün yapıldı.

Mikroskoba yerleştirilen ve gerektiğinde mikroskoptan ayrılabilen 2 mm kalınlığında çelikten bir tabla hazırlanmıştır (Şekil-3.2) ve ısıtıcı bu tabla üzerine yerleştirildi. Direnç uçları ısıtıcı levhadan ayrıldığı noktadan itibaren bakır tellere sarılarak seramik izole edicilerle ve geri kalan kısımları da plastik borularla kaplamak sureti ile izole



Şekil-3.1. Isıtıcı sistem: a)Üst kısım, b)Alt kısım.



Şekil-3.2. Üzerine numuneyle birlikte ısıtıcı ve soğutucu sistemin yerleştirildiği tabla.

edilerek tabla üzerinde olan seramik fişlere bağlandı.

Isıtıcı sistem doğrudan D.C. güç kaynağına bağlanarak ısıtma sağlanabilir. Güç dalgalanmalarını, dolayısıyla ısı değişimlerini önlemek için D.C.güç kaynağı regülatöre bağlandı. Tablo-3.1 ve Şekil-3.3 de ısıtıcıya verilen güç ve bu güç girişine karşılık ulaşılan sıcaklık gösterilmektedir. Bu tablo ve şekilden görülebileceği gibi 400 °C ye kadar saydam maddelerin incelenmesi yapılabilir.

Yüksek sıcaklıkta ısı akışını kontrol etmeyi ısıtıcıya yakın mesafelerdeki mikroskop merceklere ve metalik tabla engellemektedir. Bu sebepten 100 °C den daha düşük erime sıcaklığına sahip olan maddelerle çalışma daha uygun olacaktır. Çünkü bu tür numunelerde sıcaklık, erime noktasının bir hayli üstüne çıkarılarak yüksek sıcaklık gradientleri, G, elde edilebilir ve G nin oluk şekline etkisi incelenebilir.

III-2.2.SOĞUTUCU SİSTEM

Soğutucu sistem şekil olarak ısıtıcı sistem ile aynıdır. Soğutucu Alüminyumdan yapılmış olup, alt soğutucunun yanları ve arkasının iç yüzeylerine (içinden su geçen) ve ayrıca üst soğutucu parçanın üstüne de bakır boru lehimlenmiştir (Şekil 3.4). Alüminyum iyi bir ısı ileticisi olduğundan ve lehimleme yoluyla bakır boru ile iyi kontak yaptığından soğutucunun her tarafının aynı soğuklukta olması sağlanmıştır. Soğutucu sistem ile ısıtıcı sistemin aynı kalınlıkta olmasına bilhassa dikkat edilmelidir, aksi takdirde fotoğraf çekilirken odaklamada zorluklar çıkar.

Soğutucu sistem ile ısıtıcı sistem arasına, hazırlanan numune kalıbı yerleştirilir. Numune kalıbının hazırlanışı aşağıda izahedilecektir.

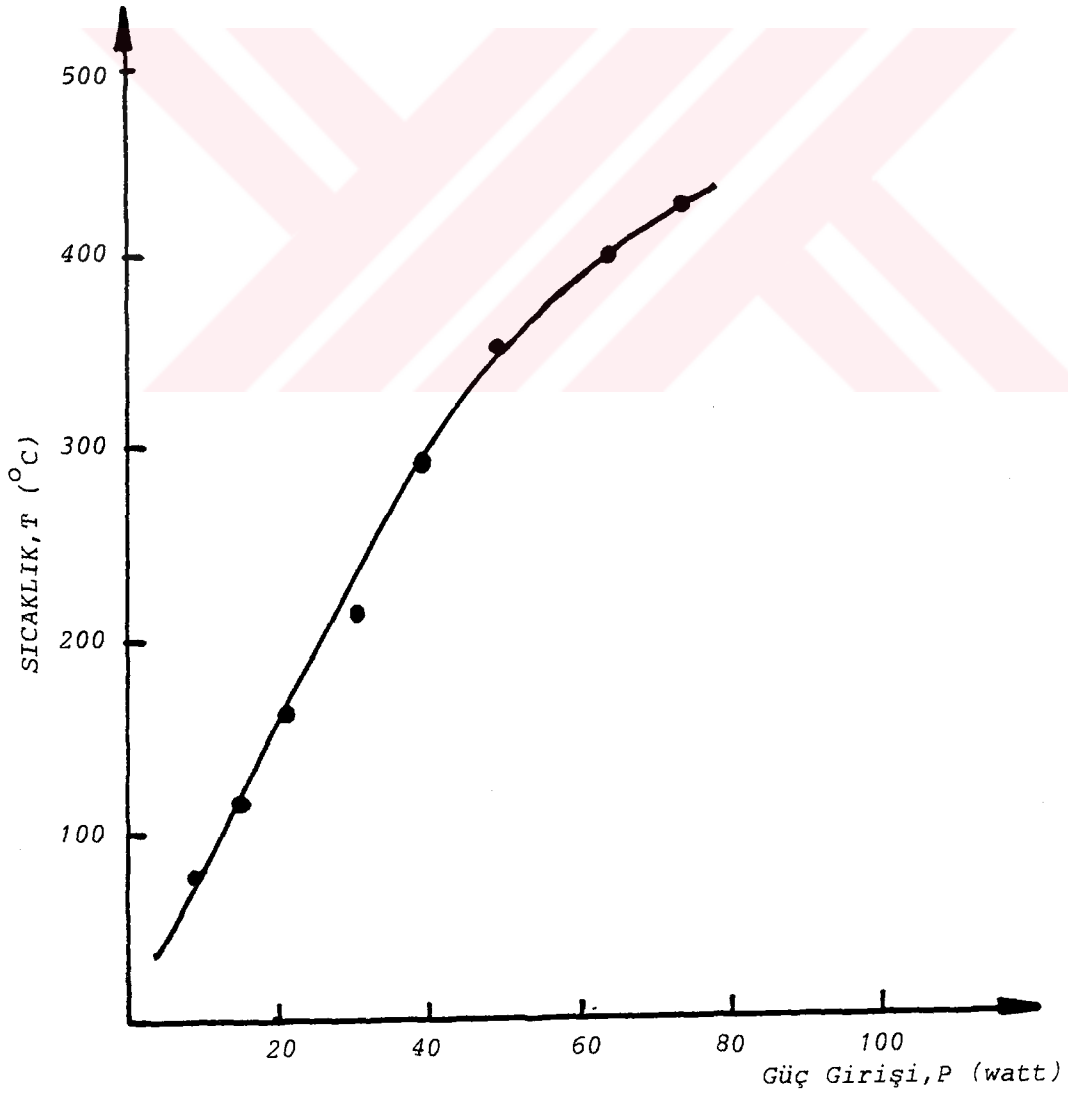
III-2.3.NUMUNE HAZIRLAMA

Katı-sıvı denge halini sağlayabilmek ve tane arayüzey oluklarını mikroskopta gözleyebilmek için numune kalıbının yeterince ince olması gerekir. Bu çalışmada iki türlü numune kalıbı hazırlandı.

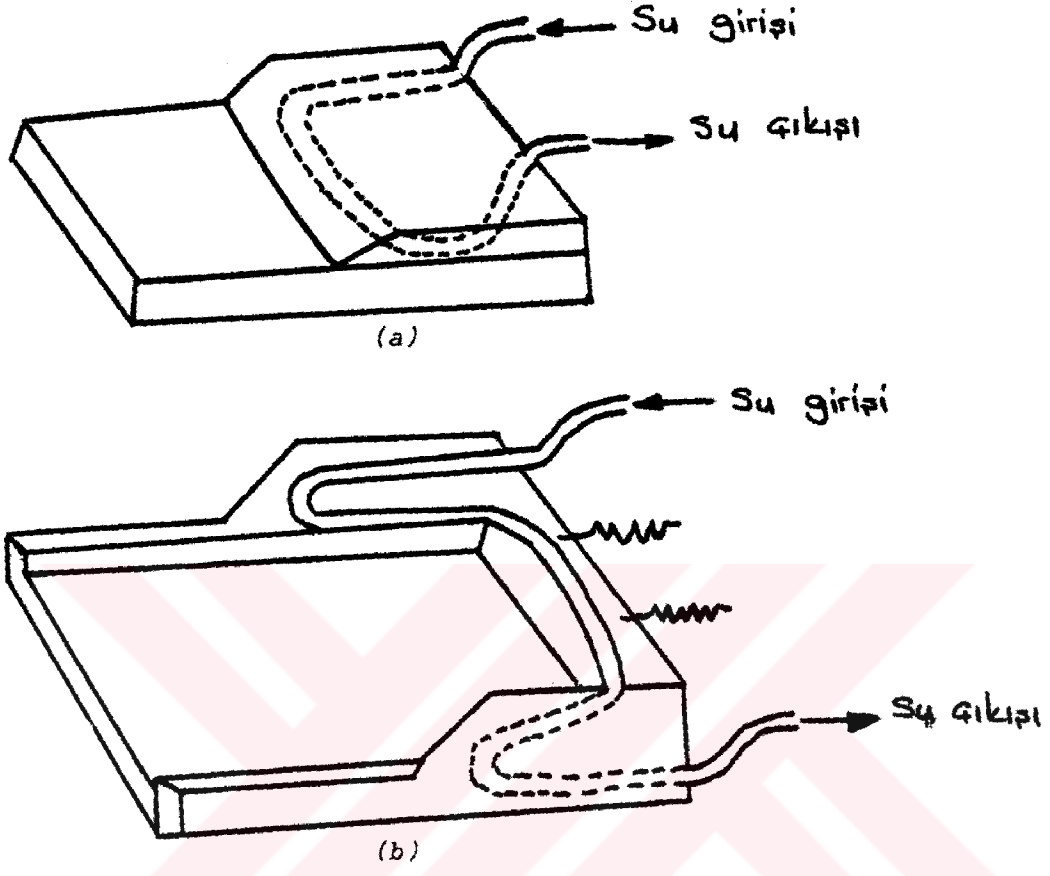
a) Şekil-3.5a da açık olarak gösterildiği gibi 3 mm genişliğinde olacak

Tablo-3.1. Isıtıcı sistemde güç girişine karşılık elde edilen sıcaklık değişimi.

$T(^{\circ}C)$	48.25	79.5	118.5	163.75	215.25	292.25	352.50	400
P (watt)	4	7.5	14	20	29.85	38.5	48	63



Şekil-3.3. Isıtıcı sistemde güç girişine karşılık sıcaklık değişimi.



Şekil-3.4. Soğutucu sistem: a)Üst kısım, b)Alt kısım.

şekilde 24x32x0.1 ebatındaki cam lamın üç tarafına yapıştırıcı sürülür. Daha sonra hazırlanan kağıt parçası yapıştırıcılara değmeyecek şekilde sabitleştirilir. Uçları oksijen kaynağı ile birleştirilerek hazırlanan termokupllardan üç tanesi Şekil-3.5a da gösterildiği gibi her iki termokupl arası 3 veya 5 mm olacak şekilde cam lam üzerine yerleştirilir ve ikinci bir cam lam, birinci cam lam üzerine kapatılır. İki cam lam arasındaki yapıştırıcının her iki cam lam ile iyi bir kontak kurması için üstteki cam lam üzerine çok hafif olarak bastırılır. Eğer yapıştırıcı ile cam lamlar iyi temas etmezse doldurulacak olan madde sıvı halde iken sızma yaparak dışarı akar ve deney istenilen amaca ulaşamaz. Daha sonra iki cam lam arasındaki kağıt çekilir. Böylece üç tarafı kapalı iki cam lam arasında üç termokupl bulunan ve arasına madde doldurulacak olan kısım hazır hale gelmiş olur. Kullanılan yapıştırıcının tam mukavemetini kazanması için en az üç saat ve en fazla birgün beklenir.

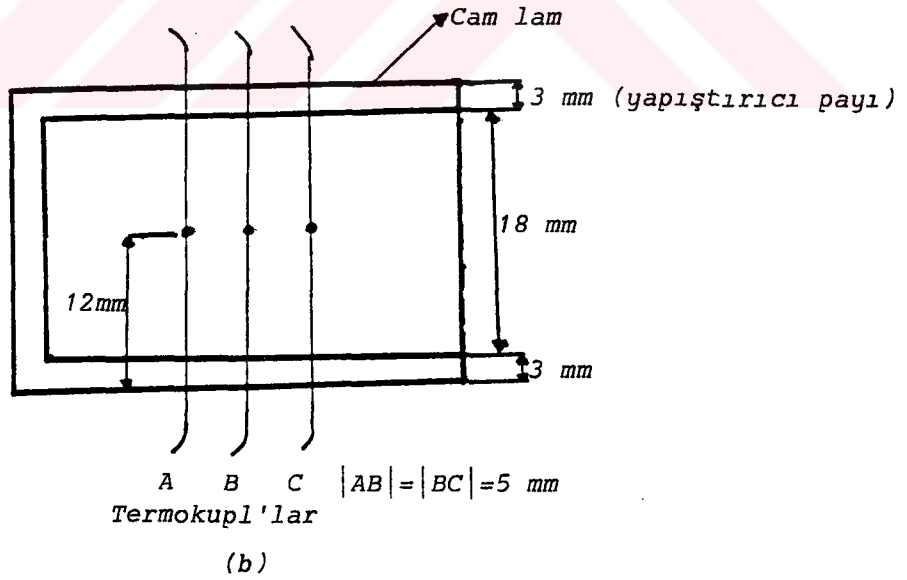
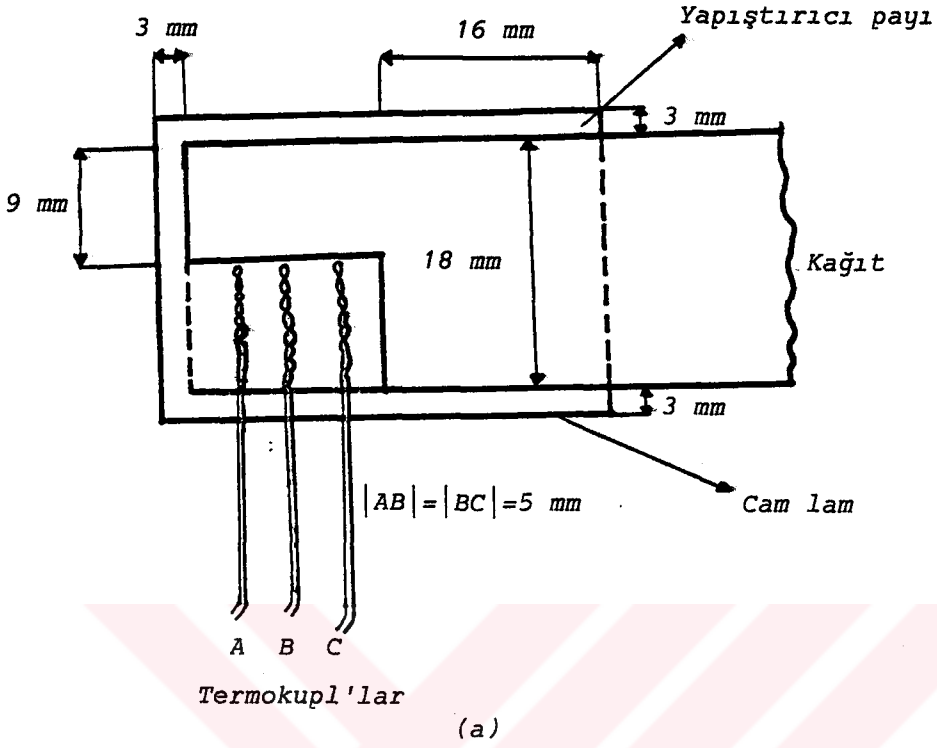
b) Birinci yolla hazırlanan numunelerde termokupllar birbirine sadece uç noktalarda değil, daha gerilerde de değdiğinden termokuplların aynı sıcaklık eğrisi üzerinde olmasına rağmen bu olayın sıcaklık gradiyentini ölçmeye etkisi olabileceği düşünülerek, termokuplların uçları ayrı ayrı tarafta olacak şekilde hazırlandı (Şekil-3.5b). Sonraki hazırlanan numune kalıbının, ilk hazırlanan numune kalıbından tek farkı, Şekil-3.5a ile Şekil-3.5b nin mukayesesinden de görülebileceği gibi termokupl uçlarının ayrı ayrı tarafta yer almasıdır.

Numune kalıbı hazırlanırken şu hususlara dikkat edilmelidir:

1) Cam lamlar arasındaki boşluğun kalınlığı bu kağıt kalınlığından daha fazla olmamalıdır. Aradaki boşluğun kalınlığı arttıkça kılıcılık olayı etkisini kaybeder ve bu yüzden numune kalıbını doldurmakta zorluk çıkar.

2) Cam lamların yüzeylerinin kirlenmemesine dikkat edilmeli, aksi takdirde cam lam üzerinde kalan kirler katı-sıvı denge halinde tane arayüzey oluşunun oluşmasına ve olukların gözlenmesine engel teşkil eder.

Temiz olarak hazırlanan termokupllı numune kalıbı organik madde ile beraber fırına (etüve) konur. Organik maddenin erimesi ve numune kalıbının ısınması sağlanır. Isınan numune kalıbının açık olan ucunun bir kenarı



Şekil-3.5. Numune kalıbı hazırlamanın şematik gösterimi.

erimiş maddeye değdirilerek sıvı haldeki madde kılıcallık etkisiyle numune kalıbına dolar. Sıvı haldeki madde ile doldurulan numune kalıbı sıcak ortamdan alınarak, sıvı haldeki maddenin katılaşması için beklenir. Numune kalıbını doldururken hava boşluğunun kalmamasına dikkat edildi. Aksi takdirde katı-sıvı arayüzeyi denge durumunda düzlemsel olmaz. Numune kalıbı içindeki sıvı madde katılaştıktan sonra, cam lamaların yüzeyi jiletle kazındı ve metil alkolle temizlendi. Cam lam yüzeylerinde organik madde kaldığı zaman katı-sıvı denge halinde oluşan tane arayüzey oluklarını gözlememiz zor olacaktır. Bunun için temiz olmasına dikkat edildi. Numune kalıbı ne kadar temiz olarak hazırlanırsa deney o kadar sıhhatli olur.

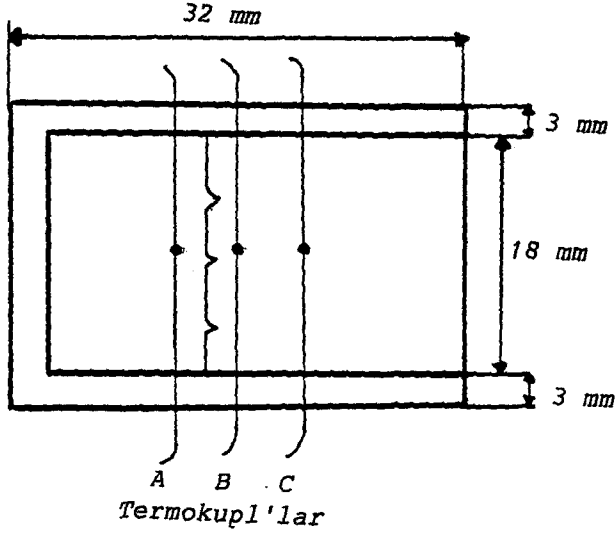
Madde ile doldurulan numune kalıbının alt ve üst yüzeylerine 0.1 mm kalınlığında boşluk kalacak şekilde tekrar cam lam kondu. Bunu yapmaktaki maksat numune üzerinde düşey yönde ısı akışını engellemek ve sadece yatay yönde ısı akışını sağlamaktır (Şekil-3.6).

Numune kalıbını hazırlamada kullanılacak olan yapıştırıcının seçimi önemlidir. Yani her çeşit yapıştırıcı kullanılmaz. Yapıştırıcı seçerken yüksek sıcaklığa dayanıklı ve diğer maddelerle reaksiyona girmeyen yapıştırıcıları seçmek çalışma açısından faydalı olur. Bu çalışmada 260 °C sıcaklığa dayanıklı ve diğer maddelerle reaksiyona girmeyen silikon yapıştırıcı ile çekomastik yapıştırıcı kullanıldı. Silikon yapıştırıcı, çekomastik yapıştırıcıdan sıcaklığa karşı daha fazla dayanıklı olduğu tesbit edildi.

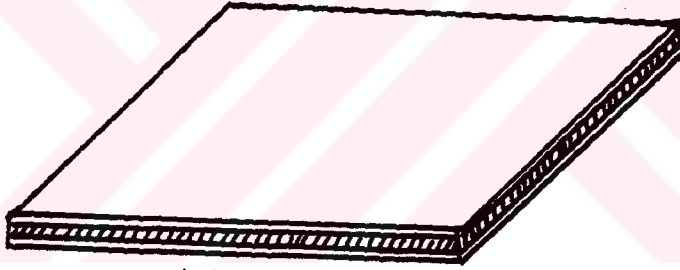
III-3.SICAKLIK VE SICAKLIK GRADİYENTİNİ ÖLÇME SİSTEMİ

Sistemin sıcaklığı ve sıcaklık gradiyenti termokupl ile ölçüldüğünden sıcaklık gradiyentinin ölçülmesine geçmeden önce termokuplların tanıtılması faydalı olacaktır.

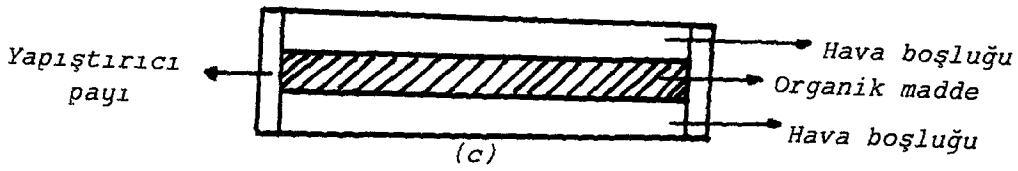
Termokupllar endüstride, fırınların ve ısıtılan maddelerin sıcaklıklarının ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan alet ve fırınlarda kullanılır. En yaygın kullanılanları ise Chromel-Alümel, Platin-Platinrodyum Termokupllarıdır. Düşük sıcaklıklarda ise Chromel-Alümel Termokupllarının kullanılması daha uygundur.



(a)



(b)



(c)

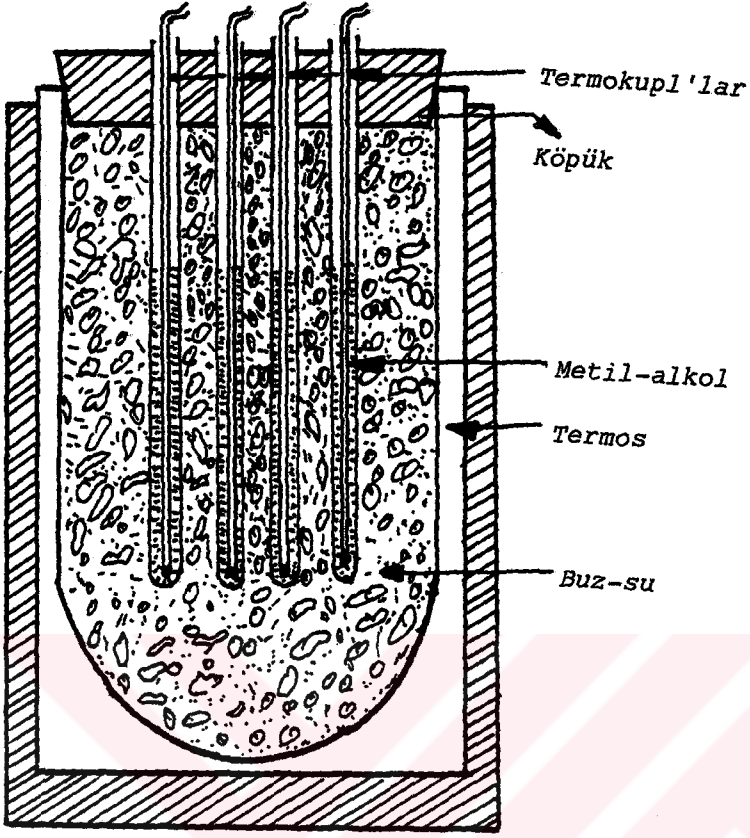
Şekil-3.6. Mikroskop altında incelenen numune kalıbının şematik gösterimi: a)Üstten görünüşü, b)Genel görünüşü, c)Önden görünüşü.

Bu çalışmamızda 0.17 mm kalınlığındaki Chromel-Alümel termokuplları kullanılmıştır. Sıcak bölgede olan uç nokta oksijen kaynağı ile birleştirdi ve diğer uçlarda buz-su karışımı içinde olan ince cam borulara yerleştirildi (Şekil-3.7). Buz-su karışımının sıcaklığının, termokupl uçlarına aynı şekilde etki etmesi için ince cam borulardan hazırlanmış borular içine metil alkol kondu. Metil alkol içine gelen uçlar izole edilmiş bakır telle temas ettirildi ve bakır telin diğer uçları da 893A-AC-DC model hassas voltmetreye bağlandı. Termokupllar sıcaklığı potansiyel olarak vermektedir (Ek-2). Termokupl ile sıcaklığı doğru olarak ölçebilmek için termokuplın potansiyel farkını hassas olarak ölçmek gerekir. Kullandığımız 893A-AC-DC model voltmetre 1 μ Volt'luk potansiyel farkını ölçebildiğinden ölçülen sıcaklıklar gerçek sıcaklıklardır.

Termokupl ile ölçme yapılırken dikkat edilecek başka bir husus da termokuplların kalibre edilmesidir. Termokupllar genellikle erime noktası bilinen bir maddeye göre kalibre edilirler. Yani kullanılacak termokupl ile önce erime noktası bilinen maddenin erime sıcaklığı ölçülür. Eğer termokupl ile okunan, erime sıcaklığı bilinen sıcaklıkla hata sınırları içerisinde (genellikle ± 0.5 °C) aynı ise termokupl yeni sıcaklık ölçmelerinde kullanılabilir. Deneyde kullanılan Chromel-Alümel termokuplları Succinonitrile'in erime noktasına göre kalibre edilmiştir ve Succinonitrile'in erime noktası 57.19 °C olarak bulunmuştur. Succinonitrile'nin gerçek erime noktası 57.15 olduğundan sıcaklıklar hata sınırları içindedir. Sonuç olarak Chromel-Alümel termokuplları yeni sıcaklıklar ölçümünde veya sıcaklık gradiyenti ölçümünde kullanılabilir.

Hazır numune kalıbı sıcaklık gradiyenti sistemine; kapalı ağzı ısıtıcı sisteme, açık ağzı soğutucu sisteme gelecek şekilde ve tablaya tam paralel olacak şekilde yerleştirilir. Kapalı kısmın ısıtıcı sistem tarafına konmasının sebebi; madde eritilince numune kalıbından dışarıya akmasını önlemek içindir. Numune içine yerleştirilen termokuplların diğer uçları buz-su termosundaki, içinde metil alkol bulunan ince cam borulara yerleştirildi. Bu uçlar ince cam borudan da izole edilmiş bakır tellerle 893A-AC-DC hassas voltmetreye bağlandı.

Bu çalışmada sıvı fazın sıcaklık gradiyentinden ziyade katı fazın sıcaklık gradiyenti ölçüldü. Çünkü sabit bir sıcaklıkta katı-sıvı arayüzeyin



Şekil-3.7. Termokupl için soğuk referans noktasının şematik gösterimi.

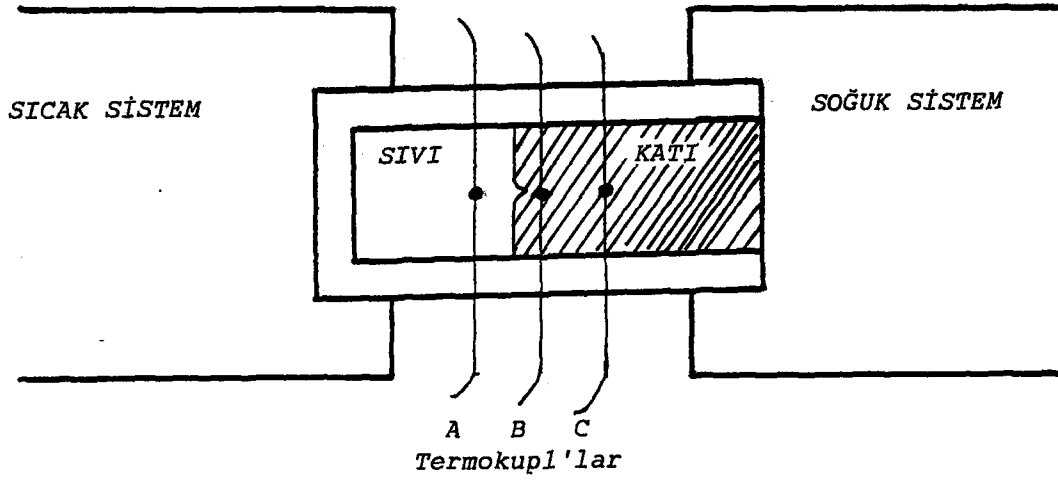
denge durumunda oluşan oluk şekillerinin eğrili katı faz içerisine doğrudur. Bu sebepten arayüzey enerjisinin tayininde katı fazın sıcaklık gradiyenti, G_k kullanılır.

Sıcaklık gradiyenti

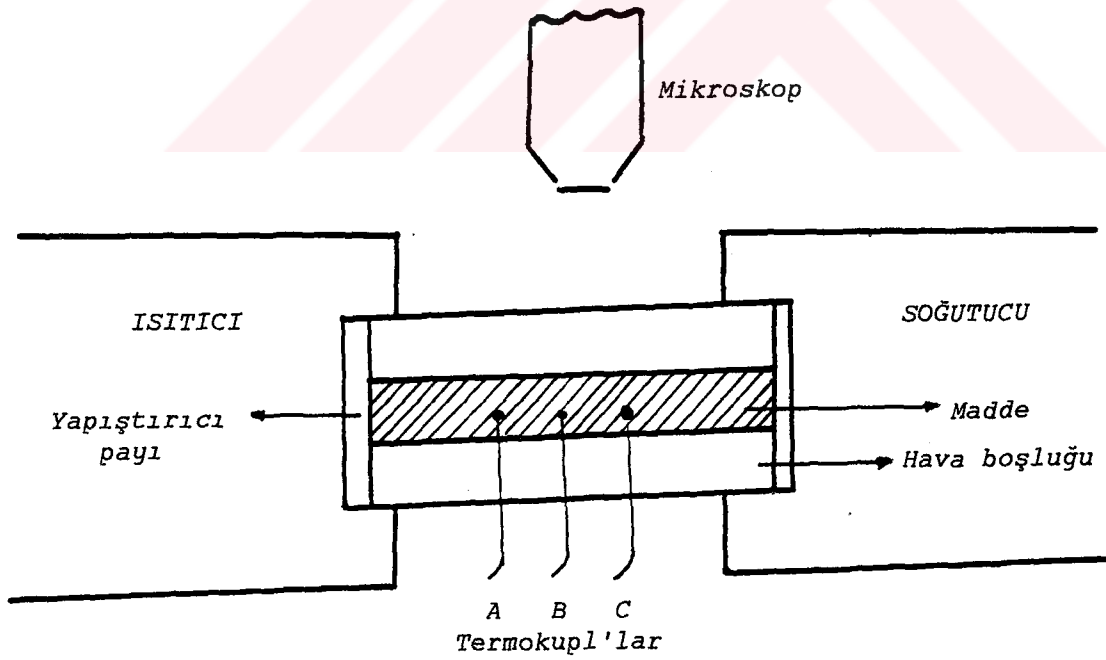
$$G_k = \frac{\Delta T}{\Delta X} = \frac{T_A - T_B}{X_A - X_B} \quad (3.1)$$

ifadesinden tayin edilir. Bunun için de T_A , T_B , X_A ve X_B değerlerinin çok hassas olarak ölçülmesi gerekir. X_A, X_B numune kalıbı içindeki termokupllarının buldukları konumların X koordinatları ve T_A , T_B A ve B termokupllarının buldukları yerin sıcaklığıdır.

Sıvı faz katı faza göre daha saydam olduğundan termokuplların koordinatlarını sıvı faz içinde belirlemek daha kolay ve hassas olmaktadır. Bunun için DC güç kaynağından numune kalıbı içindeki madde eriyinceye kadar ısıtıcı sisteme kademe kademe voltaj verildi. Numune kalıbı içindeki üç termokuplın sıvı faz içinde kalıncaya kadar madde eritildi. Sıvı faz içinde bulunan termokupllar mikroskoptan ayrı ayrı odaklanarak numune içinde buldukları yerin X koordinatları X_A , X_B ve X_C mikroskop tablası üzerinde bulunan kumpastan okundu. Daha sonra DC güç kaynağının voltajı biraz düşürülerek katı-sıvı arayüzeyinin termokupllardan en az ikisinin katı faz içinde kalacak şekilde dengeye gelmesi sağlandı. Yani madde erime noktası altındaki sabit bir sıcaklıkta tutularak termokupllardan ikisinin katı faz içinde olacak şekilde katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır. Bu çalışmada A termokupl sıvı faz içinde, B ve C termokuplları katı faz içinde yer alacak şekilde katı-sıvı denge durumu sağlandı (Şekil-3.8). Denge halinde iken A termokupl ile sıvı içinde, B ve C termokuplları ile katı içinde zamanla sıcaklık dalgalanmasının olmadığı yani sıcaklığın sabit kaldığı gözlemlendi. Sistem dengede iken katı faz içindeki B ve C termokupllarının buldukları yerin voltajları V_A ve V_B 893A-AC-DC hassas voltmetre ile ölçüldü. Ölçülen potansiyeller milivolt mertebesinde ölçüldü. Chromel-Alümel termokuplları için hazırlanan milivolt'a karşılık gelen sıcaklık (°C) tablosundan (Ek-2) B ve C termokupllarının buldukları yerin sıcaklıkları T_B ve T_C tesbit edildi. Ölçülen T_B , T_C , X_B ve X_C değerleri denklem (3.1) de yerine konularak katı fazın sıcaklık gradiyenti bulundu.



Şekil-3.8. Katı fazın sıcaklık gradiyentinin ölçülmesinin şematik gösterimi.



Şekil-3.9. Katı-sıvı denge durumunda oluşan oluk şekillerinin kaydedilmesinin şematik gösterimi.

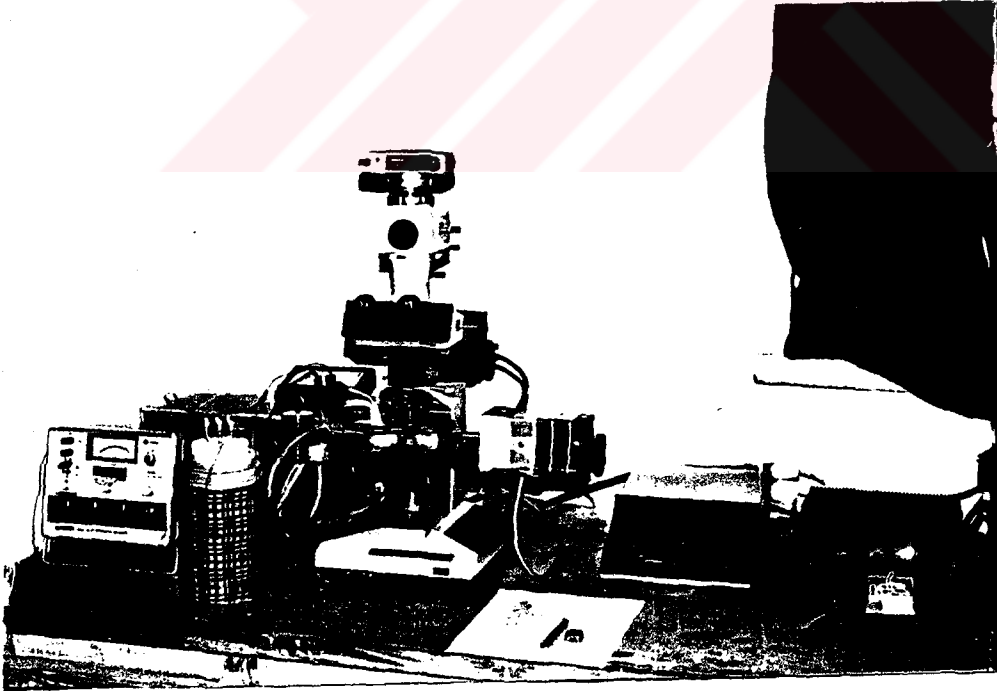
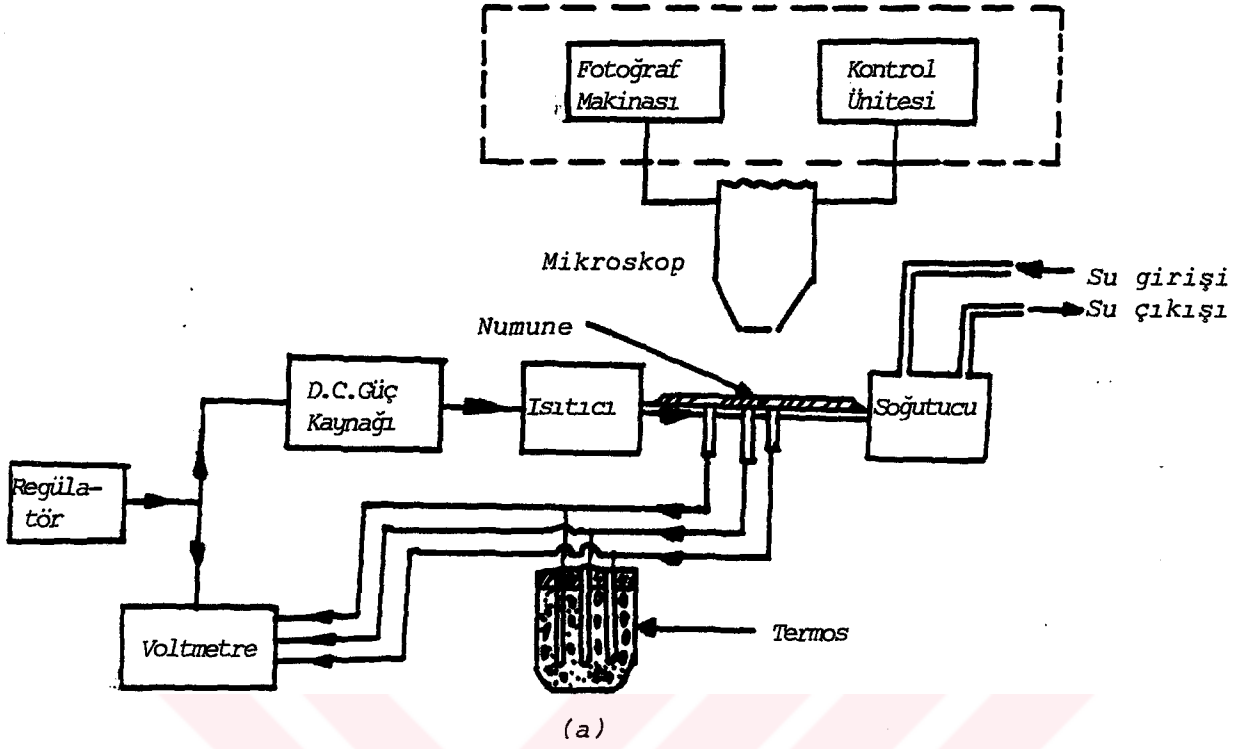
Sıcaklık gradiyenti ölçümünde termokuplların buldukları yerin X koordinatlarını tesbit ederken, termokuplların sıvı faz içinde olmasına dikkat edildi. Çünkü termokupllar katı faz içinde iken mikroskoptan odaklama yapmanın çok zor olduğu görüldü. Bu denge halinde iken tane arayüzey oluk şekilleri BH-2 Olympus Metal Mikroskobu ile fotoğraf çekerek tesbit edildi.

III-4.OLUK ŞEKİLLERİNİN FOTOĞRAFINI ÇEKME SİSTEMİ

Fotoğraf çekme sistemi, fotoğraf çekme kontrol ünitesi ile üzerine fotoğraf makinası monte edilmiş BH-2 Olympus Metal Mikroskobundan oluşmaktadır (Şekil-3.10). Fotoğraf çekme ünitesi ile üzerine fotoğraf makinası monte edilmiş BH-2 Olympus Mikroskobu birbirine doğrudan bağlanmıştır. BH-2 Olympus Metal Mikroskobunun 5, 10, 20, 50 ve 100 lük büyütme objektivleri vardır. Katı-sıvı arayüzeyi denge halinde iken tane arayüzey oluk şekilleri mikroskoptan odaklanarak 5, 10 ve 20 lik objektivlerle fotoğrafları çekildi. 50 lik ve 100 lük objektivlerle fotoğrafların çekilebilmesi için objektivlerin numune yüzeyine çok yaklaşması gerekmektedir. Bu halde sıcak numuneden soğuk olan metal objektive doğru ısı akışı olmakta ve dolayısıyla katı-sıvı denge hali bozulmaktadır. Bunun için de 10 luk ve 20 lik objektivlerle tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğraflarının çekimi tercih edildi.

Fotoğraf çekme sistemi ile farklı hızlarda fotoğraf çekmek mümkündür(6, 8,10,12,16,20,25,32,40,50,64,80,100,125,160,200,250,320,400,500,640,800,1000,1280,1600,2000,2560,3200 ASA). Ancak katı-sıvı arayüzeyi dengede olduğundan yani katı-sıvı arayüzeyi hareketsiz kaldığından fotoğraflar 125 ASA ile çekildi.

Çekilen oluk fotoğraflarının negativi arandizörde, arandizörün maksimum büyütmesi kadar büyütüldü ve baskısı yapıldı. Aynı zamanda 0.01x100 mm lik mikrometrenin negativi aynı büyütmede arandizörde büyütülerek baskısı yapıldı. Arandizörde büyütülerek baskısı yapılan oluk fotoğraflarının üzerine, aynı büyütmede baskısı yapılan 0.01x100 mm lik mikrometrenin yardımı ile büyütmeleri işaretlendi. Üzerine büyütmeleri işaretlenen ve sıcaklık gradiyentleri yazılan denge halindeki tane arayüzey oluk şekillerinin tekrar fotoğrafları çekildi. Çekilen bu fotoğraflar arandizörde tekrar büyütülerek, tane arayüzey oluk şekli grafik kağıdı üzerine düşü-



Şekil-3.10. Kullanılan deney sistemi: a) Blok diyagramı, b) Dışardan komple görünüşü.

rümlere koordinatları işaretlendi. Tane arayüzeyinde olduğu gibi mikrometrelik cetvelinde aynı büyütme ile fotoğrafları çekilerek büyütme tesbit edildiğinden koordinatların gerçek boyutları hassas olarak tesbit edildi.

Böylece katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} nin ölçümünde kullanılan G_s ve oluk koordinatları hassas olarak ölçülmüş oldu. G_s ve oluk koordinatları bilgisayar programına (Ek-4) verilerek, Gibbs-Thomson sabiti bulundu. Gibbs-Thomson sabitinin tesbit edilmesi ve ΔS nin ayrıca bilinmesiyle $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ ifadesinden katı-sıvı yüzey enerjisi, σ_{ks} , tayin edilir.

IV-KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN NÜMERİK METOD

IV-1.GİRİŞ

Bu bölümün amacı, sıcaklık gradiyentinde dengeye gelmiş bir "tane arayüzey oluşu" için Gibbs-Thomson sabiti $\Gamma = \frac{\Delta T_r}{2/r}$ ni tayin etmek ve $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ den katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni hesaplamak için gerekli olan bir nümerik metodu elde etmektir.

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni ölçmeye yarayan birçok teknikler vardır [7,19-30,33-40]. Bütün deneysel teknikler doğrudan veya dolaylı olarak Gibbs-Thomson denkleminde dayanmaktadır. Tane arayüzey oluk metodunun en cazib yönü makroskobik sistemlerin yüzey enerjilerini elde etmek için doğrudan uygulanabilir olmasıdır. Çünkü bu metod özellikle saf maddelere kolaylıkla uygulanabildiği kadar çok bileşikli sistemlere de rahatlıkla uygulanabilmektedir. Yani oluk şekli, farklı tekniklerle çok bileşikli sistemler için elde edilebilir[7,33-40] .

Oluk şekli, Bolling ve Tiller metodunu[22] kullanarak Jones ile Chadwick [25,26], Jones[27] ve Schaefer ile arkadaşları[29] tarafından muhtelif saydam maddelerin arayüzey enerjileri tayin edilmiştir. Bolling ve Tiller metodu yalnız katı ve sıvı fazların ısı iletkenlikleri eşit olan sistemlere uygulanabilir. Yani Bolling ve Tiller metodu $K_k = K_s$ durumu için uygulanır. Çoğu maddeleri özellikle metalik sistemlerin genelde katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlikleri eşit değildir. Katı ve sıvı

fazlarının ısı iletkenlikleri eşit olmayan maddelere Bolling ve Tiller metodunu uygulamakla makul bir sonuç elde edilemez. Bu sebepten katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlikleri eşit olmayan sistemlerin katı-sıvı yüzey enerjisini: tane arayüzey oluşu metodundan tayin etmek için yeni bir metod geliştirilmesi gerekir. $K_k = K_s$ durumunda katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ni belirlemek için Nash ile Glicksman[23] bir metod geliştirdi. Fakat Nash ile Glicksman[23] metodunu, denge halindeki tane arayüzey oluşuna uygulamak karışık ve zordur. Nash ve Glicksman'ın belirttiği gibi bu metodu uygulayabilmek için θ^2 nin çok hassas olarak belirtilmesinde oluk parametresi δ nın 0.25 den küçük 0.05 den büyük olmasını sağlayabilmek için deneysel şartların ayarlanabilir olması gerekir. Bu da çok zordur. Bu çalışmada denge haline gelmiş tane arayüzey oluşunu tahmin etmekten ziyade, denge halinde arayüzey sıcaklığını ölçmek için basit nümerik metod kullanılmıştır. Bu nümerik metod oluk şekli civarındaki ısı akışı problemini çözme esasına dayanmaktadır. Isı akışı problemi komputür metodu ile nümerik olarak çözülür. Böylece sıcaklık gradiyenti G ve büyütme faktörünün bilinmesiyle, uygulanan sabit bir sıcaklık gradiyentinde dengeye gelmiş tane arayüzey oluşu için Gibbs-Thomson sabiti, Γ elde edilir. Ayrıca entropi değişimi ΔS bilindiği vakit katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ; Gibbs-Thomson sabiti $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ den tayin edilir.

IV-2. TANE ARAYÜZEY OLUŞU ŞEKLİ

Oluklar, katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesiştiği yerde oluşur (Şekil-2.1). Oluk şekli

- a) Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}
- b) Arayüzey sıcaklığı $T_e(x,y)$
- c) Arayüzey kesişim noktasında yüzey geriliminin dengelenmesinden oluşan açığa bağlı olacaktır.

Oluk şekli, arayüzey üzerindeki bir noktanın bölgesel eğriliğine bağlı olarak Gibbs-Thomson denkleminde termodinamik kanunları ile ifade edilebilir. Oluk etrafındaki arayüzey üzerinde bulunan herbir noktanın bölgesel eğriliği

$$\left(\frac{2}{r}\right) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

ile ifade edilir[22,23], r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarıdır. Tane arayüzeyi düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyi ile kesiştiği zaman $r_2 = \infty$ olur ve geriye kalan eğrilik $\frac{1}{r_1}$ dir. Bu eğriliğe bağlı aşırı soğuma, ΔT_r

$$\Delta T_r = T_1(\infty, 0) - T_1(x, y) = \frac{1}{r(x, y)} \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} \quad (4.1a)$$

olarak ifade edilir. Burada $T_1(x, y)$ arayüzeyin sıcaklığı ve $T_1(\infty, 0)$, sıfır eğrili arayüzeyin denge sıcaklığıdır, yani maddenin normal şartlardaki erime sıcaklığıdır.

Şayet $T_1(x, y)$ biliniyor ve kesin sınır şartları tesbit edilmişse o zaman Gibbs-Thomson sabiti, $\Gamma = \Delta T_r r(x, y)$ ifadesinden tesbit edilir. Bunun için de denklem (4.1a) nın nümerik olarak çözülmesi, bir başka deyişle tane arayüzey bölgesinde ısı akışının sayısal olarak çözülmesi gerekmektedir.

IV-3. TANE ARAYÜZEY BÖLGESİNDE ISI AKIŞI PROBLEMİ

IV-3.1. FİZİKSEL DURUM

Problemin matematiksel formülünü vermeden önce fiziksel durumun modelini gözönüne almak gerekir. Sabit sıcaklık gradiyentinde tane arayüzey oluşu için denge durumu sağlanmışsa

a) Katı ve sıvı fazın konsantrasyonu düzgün olacağından sıvı fazın ısı iletkenliği K_s ve katı fazın ısı iletkenliği K_k sabit olacaktır.

b) Eş sıcaklık eğrileri her tane arayüzey oluşunun çevresinden başka diğer yerlerde düzlemsel arayüzeye paralel olmalıdır. O halde düzlemsel arayüzey ile oluk arasındaki sıcaklık farkı, Gibbs-Thomson denkleminden

$$\Delta T = \frac{\Gamma}{r(x, y)} \quad \left[\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} \right] \quad (4.1b)$$

ile ifade edilir. Aynı zamanda arayüzey üzerinde

$$T_k = T_s \text{ dir.} \quad (4.2a)$$

Burada T_k , katı-sıvı arayüzey üzerinde katı fazın sıcaklığı ve T_s , katı-sıvı arayüzeyi üzerinde sıvı fazın sıcaklığıdır.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s K_s = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_k K_k \quad (4.2b)$$

akı korunumudur. $\frac{\partial T}{\partial n}$, katı-sıvı arayüzeyinde yüzeyin normali doğrultusundaki sıcaklık gradiyentidir ve K_k , K_s katı, sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarıdır. Isı akışı

$$\alpha \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.2c)$$

denklemleri ile verilir. α , sistemin ısı dağılım katsayısıdır. Denge durumunda ısı akışı zamandan bağımsızdır. Yani $\frac{dT}{dt} = 0$ dir. 0 zaman

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0 \quad (4.2d)$$

c) Çalışmada oluk şekli düzlemsel olarak elde edildiğinden z den bağımsızdır. Bundan dolayı taneli arayüzey oluk şekli iki boyutta ifade edilir. Oluk şekli simetrik olduğundan sadece şeklin yarısını gözönüne alırız. ΔT nin tesbit edilmesiyle yukardaki sınır şartları için denklem (4.1b) den Gibbs-Thomson sabiti bulunur. Katı ve sıvı fazların ısı iletkenlikleri farklı ise ΔT , konumun lineer bir fonksiyonu olmaz. 0 zaman $K_k \neq K_s$ için ΔT , nümerik olarak tesbit edilmelidir.

IV-3.2. PROBLEMİN MATEMATİKSEL FORMÜLENDİRİLİŞİ

Problemin nümerik çözümü, Gibbs-Thomson denklemini Lineer denklem sistemi halinde ifade etmekle yapılabilir. Bunun için denklem (4.1b) den

$$-\int_0^{-y} \Delta T dy = \Gamma \int_0^{-y} \frac{1}{r} dy \quad (4.3)$$

olarak yazılır. $\int_0^{-y} \Delta T dy$, sonlu farklılıklar metodu ile nümerik olarak hesaplanır. Yamuk kuralını kullanarak

$$\int_0^y \Delta T dy = \int (y_1 - y_2) \times \left(\frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}\right) \quad (4.4)$$

olarak elde edilir.

Tane arayüzey oluk şekli bölgesindeki ısı akışı probleminin matematiksel formülize edilmesine geçmeden önce, problemi Şekil-4.1 de gösterilen örgü noktaları ile izah edelim. Örgü sistemi problemin bütün fiziksel şartlarını sağlamaktadır. Örgü sistemi üzerindeki ilk sütun $K=1$ ve son sütun $K=L$ arayüzeyden oldukça uzak olduğundan, eğriliğin sıcaklığa etkisi ihmal edilecektir. Başka bir ifadeyle, bu noktalarda eş sıcaklık çizgileri arayüzeyle paralel olacaktır (Şekil-2.4). İlk satır ($j=1$) oluk şekli üzerine yerleştirilmiştir. Son satır ($j=w$), oluktan oldukça uzaktaki arayüzeyle dik bulunmaktadır. Bu sebepten bu noktada eş sıcaklık çizgileri arayüzeyle paraleldir. Yani $\frac{dT}{dx} = 0$ dır.

Bir örgü noktası (grid) için ısı akışı problemi, ilgili diğer dört komşu örgü noktasına bağlı olarak nümerik çözüm elde edilir ve bu çözüm bütün örgü noktası için tekrarlanırsa sıcaklık dağılımı elde edilir. Isı akışı probleminin alan ve sınır şartlarına bağlı bir nümerik çözümünü elde etmek için problem N tane lineer denklem ile ifade edilmelidir. N tane lineer denklemin sınır ve geometri şartları yazılarak çözülmesiyle alan probleminin çözümü elde edilir. Alan problemi ile alakalı cebirsel denklemleri elde etmenin iki metodu vardır. Bunlar a) Taylor açılım metodu, b)Kutu metodudur.

İlk metod, Lineer denklemlerin bir Taylor açılımını elde etmektir(Ek-3). İkinci metod; şekil-4.2a da gösterildiği gibi bir nokta etrafında bir kutu çizmeyi ve kutu için akı korunum bağıntısını yazmayı gerektirir.

Genel ısı akışı denklemi

$$j = KA \frac{dT}{dx \text{ veya } dy} = KAG \quad (4.5)$$

ile verilir. Burada K ısı iletkenlik katsayısı, A ısı akışına dik yüzeyi ve $\frac{dT}{dx}$ veya $\frac{dT}{dy}$ sıcaklık gradiyentini ifade etmektedir.

Kutu üzerinden x yönünde birim yüzeyden geçen ısı akışı

$$J_x = \underbrace{K \left(\frac{h_N + h_S}{2} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{T_E - T_O}{h_E} \right)}_{\text{giren ısı akışı}} - \underbrace{K \left(\frac{h_N + h_S}{2} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{T_O - T_W}{h_W} \right)}_{\text{çıkan ısı akışı}} \quad (4.5a)$$

y yönünde kutunun birim yüzeyinden geçen ısı akısı

$$J_y = K \left(\frac{h_w + h_E}{2} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{T_s - T_o}{h_s} \right) - K \left(\frac{h_w - h_E}{2} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{T_o - T_N}{h_N} \right) \quad (4.5b)$$

şeklinde yazılır. T_N, T_E, T_s, T_w, T_o ; N, E, S, W ve O örgü noktalarının sıcaklıklarını; h_N, h_E, h_s, h_w ; N, E, S ve W örgü noktalarının, kutunun orjinindeki O örgü noktasına olan uzaklıklarını ifade etmektedir (Şekil-4.2b).

Akı korunumundan; toplam giren ısı, toplam çıkan ısıya eşit olmalıdır ve buradan

$$J_x + J_y = 0 \quad (4.6a)$$

yazılır. Denklem (4.5a) ve (4.5b) den

$$(T_E - T_o)AK - (T_o - T_w)BK + (T_N - T_o)CK - (T_o - T_s)DK = 0 \quad (4.6b)$$

olur. Burada

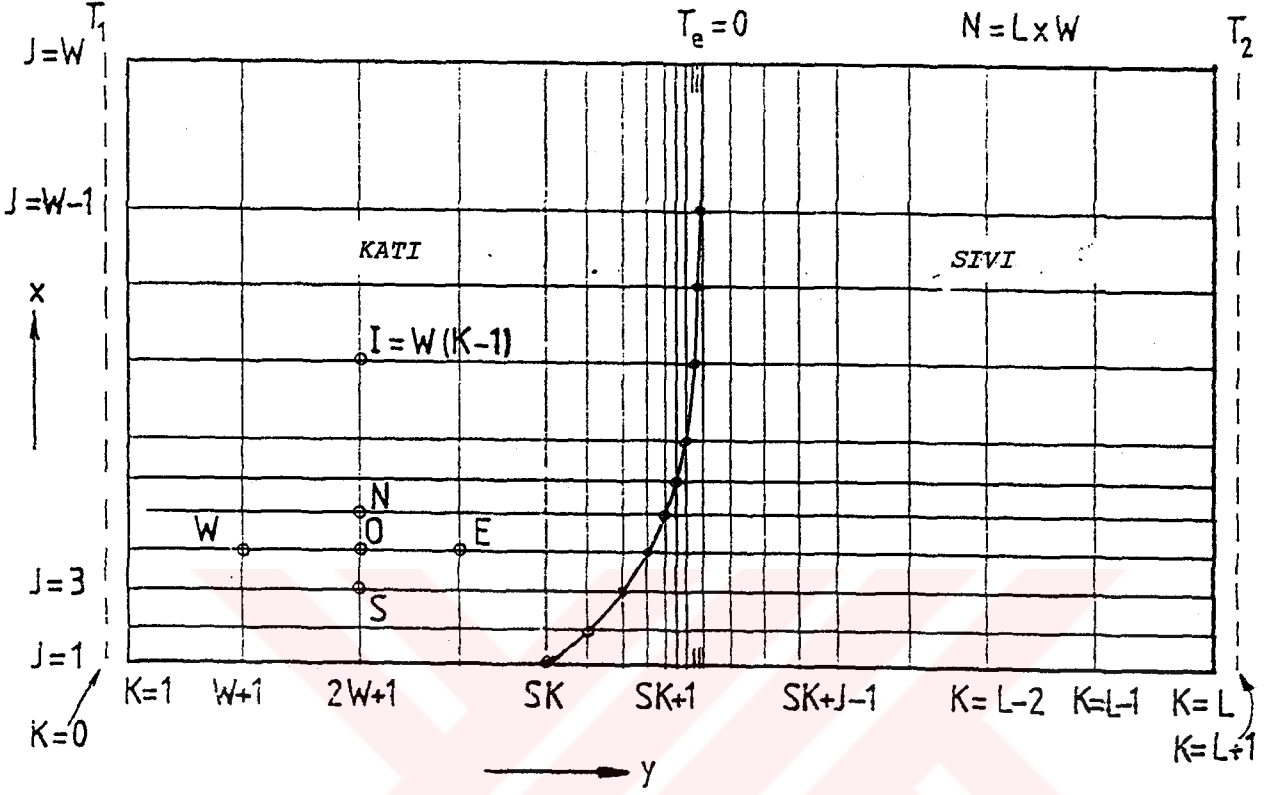
$$A = \frac{h_N + h_s}{h_E}, \quad B = \frac{h_N + h_s}{h_w}, \quad C = \frac{h_w + h_E}{h_N}, \quad D = \frac{h_w + h_E}{h_s} \text{ dir.}$$

Şayet kutu başka bir ifadeyle örgü noktaları katı veya sıvı faz içinde iseler, K kutunun her tarafında aynı olacağından dolayı denklem (4.6b)

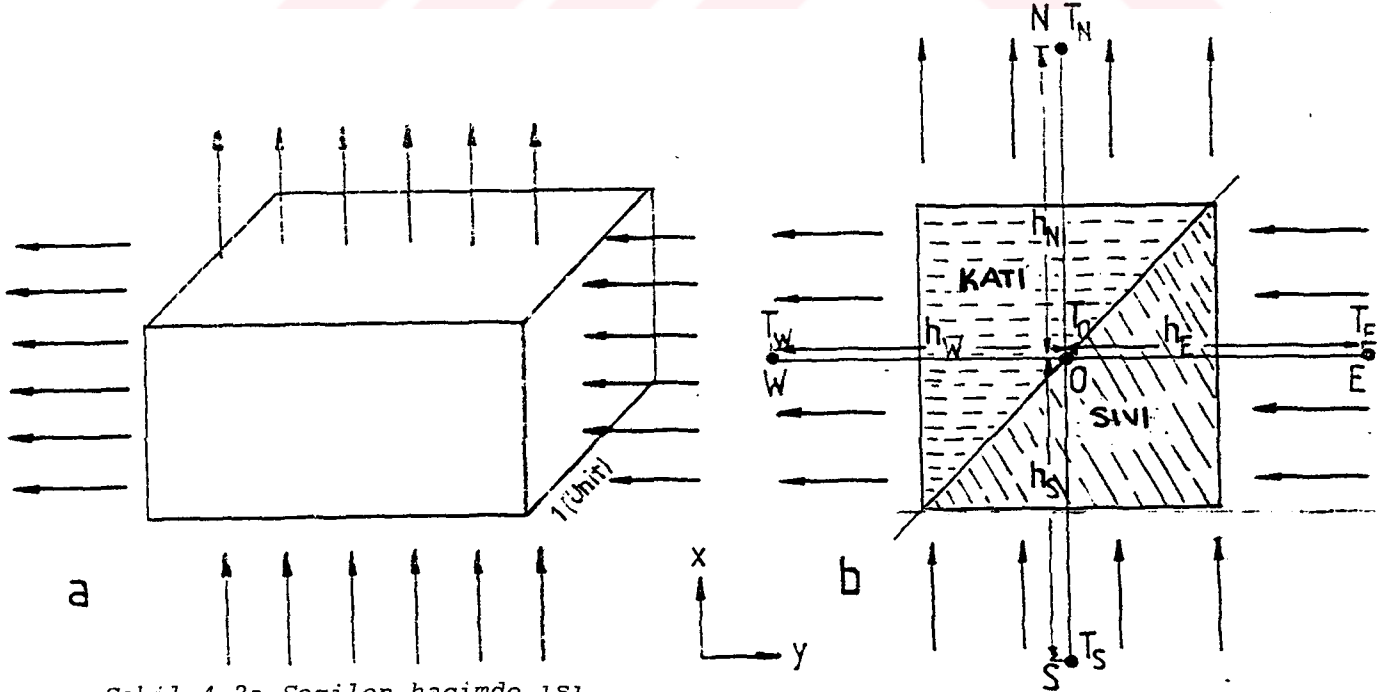
$$AT_E + BT_w + CT_N + DT_s - T_o(A+B+C+D) = 0 \quad (4.6c)$$

olarak yazılır. Kolaylıkla görülebileceği gibi Taylor açılım metodu ile elde edilen denklem (Ek-3.4)(Bkz.Ek-3) ile kutu metodu ile elde edilen denklem (4.6c) aynıdır.

Eğer kutunun orjini katı-sıvı arayüzeyinde ise, kutunun bir kısmı sıvı fazda diğer kısmı katı fazda olacağından, K kutunun her tarafında aynı olmayacaktır. Bu sebepten denklem (4.6c) arayüzeydeki örgü noktaları için uygulanamaz. Fakat ısı akışı denklemi, arayüzeydeki örgü noktaları için aynı yolla tekrar ifade edilebilir.



Şekil-4.1. Kompüter metodunda kullanılan tane arayüzey oluşu bölgesinde seçilen örgü noktalarının şematik gösterimi.



Şekil-4.2a. Seçilen hacimde ısı akısı dengesi.

Şekil-4.2b. Sonlu farklılıklar metodunda kullanılan merkezi (O) ve en yakın komşu örgü noktalarının gösterimi.

x yönünde kutunun birim yüzeyinden geçen ısı akışı

$$J_x = K_s \left(\frac{h_s + h_N}{2} \right) \left(\frac{T_E - T_O}{h_E} \right) - K_k \left(\frac{h_s + h_N}{2} \right) \left(\frac{T_O - T_W}{h_W} \right) \quad (4.5a')$$

y yönünde kutunun birim yüzeyinden geçen ısı akışı

$$J_y = K_s \left(\frac{h_E + h_W}{2} \right) \left(\frac{T_S - T_O}{h_S} \right) - K_k \left(\frac{h_E + h_W}{2} \right) \left(\frac{T_O - T_N}{h_N} \right) \quad (4.5b')$$

(4.5a') ve (4.5b') denklemleri ve akı korunumundan N, E, S, W ve O noktalarının sıcaklıklarına bağlı olarak (Şekil-4.4b)

$$A'T_E + B'T_W + CT_N + D'T_S - T_O(A' + B' + C' + D') = 0 \quad (4.7)$$

elde edilir. Burada $A'=A$, $C'=C$, $B' = \left(\frac{h_N + h_S}{h_E} \right)R$, $D'=DR$ ve $R = \frac{K_s}{K_k}$ dir.

Sabit bir sıcaklık gradiyentinde oluşan tane arayüzey bölgesindeki ısı akışı problemi yukardaki sınır şartlarıyla çözülebilir.

IV-4. ISI AKIŞI PROBLEMİNİN KOMPUTÜR METODU İLE ÇÖZÜMÜ

Denklem (4.2c) gibi kısmi dif denklemler, (KDD) veya Lineer olmayan herhangi bir denklem bilgisayar metodu ile çözülmek istendiği zaman, problem lineer denklemlerle ifade edilir. Bu, her bir örgü noktası için denklem (4.6c) yi yazarak tane arayüzey oluşu bölgesindeki ısı akışı problemi için yapılabilir. Diğer taraftan ilk örgü noktasından son duruma kademe kademe hareket edebilen kutu içinde yapılabilir. Fakat merkezi örgü noktası ilk satır ($j=1$), son satır ($j=w$), ilk sütun ($K=1$) ve son sütun ($K=L$) üzerinde ise o zaman S, N, W ve E noktaları mevcut olmayacaktır. Böylece denklem (4.6c) yi aşağıdaki geometrik sınır şartları için ifade etmek gerekir (Şekil-4.1).

Denklem (4.6c) den, en yakın dört komşu noktasının sıcaklığına bağlı olarak merkezi örgü noktasının sıcaklığı

$$T_O = \frac{AT_E + BT_W + CT_N + DT_S}{E} \quad (4.8)$$

olarak ifade edilebilir. $E=A+B+C+D$, $A = \frac{A_1}{h_E}$, $A_1 = h_s + h_N$, $B = \frac{A_1}{h_w}$, $C = \frac{C_1}{h_N}$, $C_1 = h_w + h_E$ ve $D = \frac{C_1}{h_s}$ dir.

Merkezi örgü noktası oluktan oldukça uzaktaki son satır ($j=w$) üzerinde seçildiği zaman eğriliğin etkisi ihmal edileceğinden, eş sıcaklık çizgileri arayüzeyle paralel olacaktır. Yani $\frac{dT}{dx} = 0$ dir. Bu sebepten genel olarak son satır ($j=w$) üzerindeki sıcaklık

$$T_o = \frac{AT_E + BT_w + DT_s}{E} \quad (4.8a)$$

olarak yazılır. Burada $E=A+B+C$, A ve B önceden ifade edildiği gibidir ve $D = \frac{2C_1}{h_s}$ dir.

Merkezi örgü noktası oluk'un simetri eksenini, ilk satır ($j=1$) üzerinde seçildiği zaman

$$T_o = \frac{AT_E + BT_w + CT_N}{E} \quad (4.8b)$$

olur. Burada $E=A+B+D$, $A = \frac{h_s + h_N}{h_E}$, $B = \frac{h_s + h_N}{h_w}$ ve $D = 2\left(\frac{h_w + h_E}{h_s}\right)$ dir.

Merkezi örgü noktası, katı faz içindeki ve düzlemsel arayüzey ile oluk'-dan oldukça uzaktaki ilk sütun ($K=L$) üzerinde ise eğriliğin etkisi ihmal edilecektir ve eş sıcaklık çizgileri düzlemsel arayüzeyle paralel olacaktır. Hatta bu noktalarda sıcaklık konumun lineer fonksiyonu olarak ifade edilecektir. Bu sebepten ilk sütun üzerindeki merkezi örgü noktasının sıcaklığı

$$T_o = \frac{AT_1 + BT_w + CT_N + DT_s}{E} \quad (4.8c)$$

ile verilir. $E=A+B+C+D$ ve T_1 ; sıfırıncı sütunun sıcaklığı olup, $T_1 \neq 0$ dir.

Merkezi örgü noktası sıvı faz içindeki ve arayüzeyden oldukça uzaktaki son sütun ($K=L$) üzerinde ise

$$T_O = \frac{AT_E + BT_2 + CT_N + DT_S}{E} \quad (4.8d)$$

olarak yazılabilir. $E=A+B+C+D$ ve $T_2; (L+1)$. sütunun sıcaklığıdır ve sıfırdan farklıdır.

Arayüzey üzerindeki merkezi örgü noktası ($K=S_1, J=S_2$) için

$$T_O = \frac{AT_E + BT_W + CT_N + DT_S}{E} \quad (4.8e)$$

ile ifade edilir. Burada $E=A+B+C+D$ dir ve A,B,C,D denklem (4.7) için tanımlandığı gibidir.

Böylece yukardaki sınır şartları ile N tane bilinmeyen, sıcaklık değişkeni ihtiva eden N örgü noktası için N tane lineer cebir denklemi elde edilir. Genellikle denklemlerin sayısı çok fazladır, fakat denklemleri çözmek için birçok direkt veya iterative (indirekt) metodlar uygulanabilir[41-44].

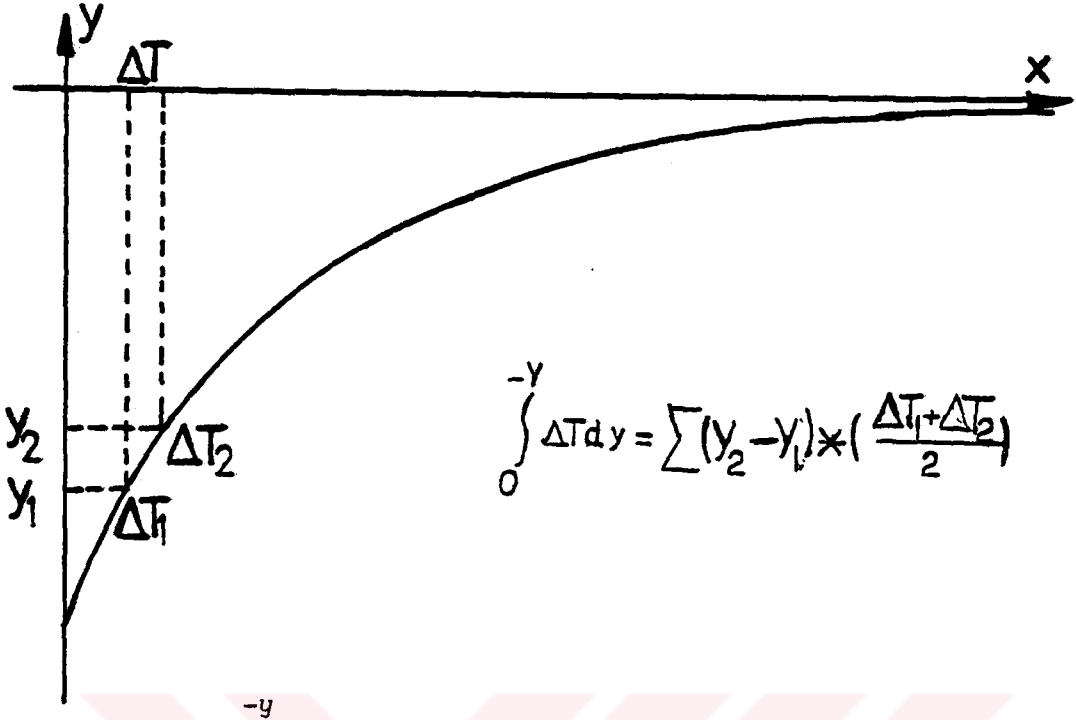
IV-5.GIBBS-THOMSON SABİTİNİN TAYİNİ

Gibbs-Thomson sabiti; Γ , denklem (4.1b) den

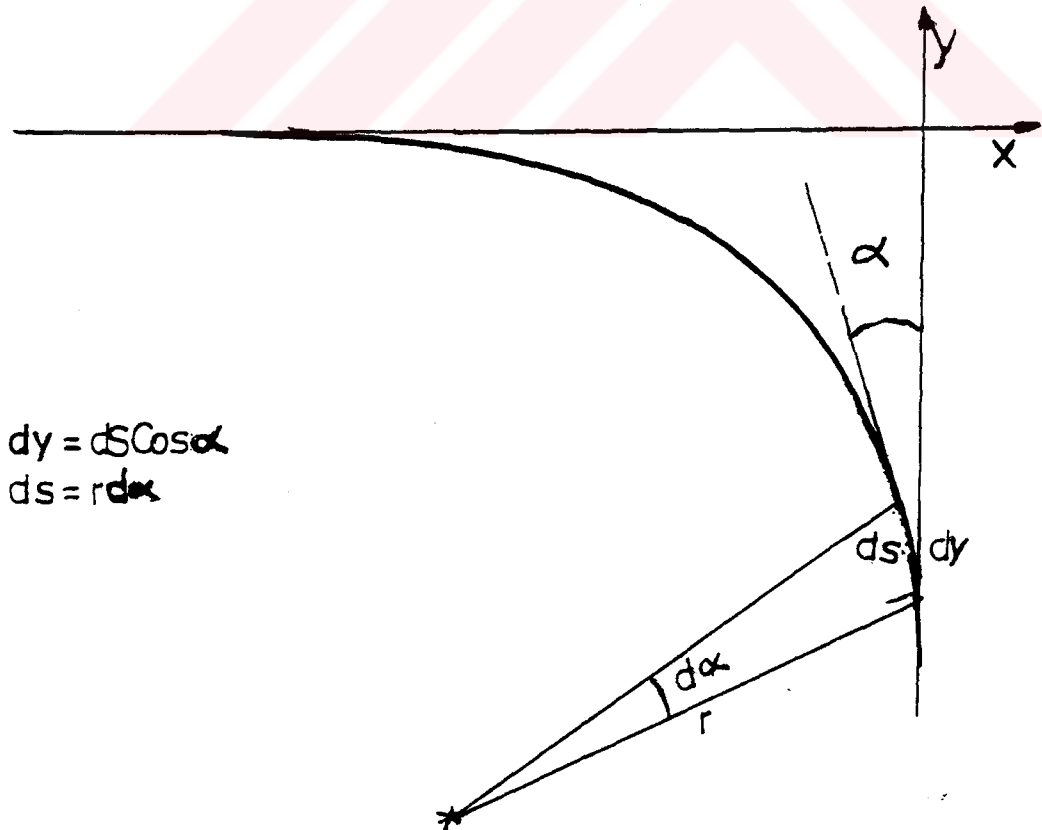
$$\Gamma = \frac{\int_0^{-y} \Delta T dy}{\int_0^{-y} \left(\frac{1}{r}\right) dy} \quad (4.9)$$

olarak yazılır. Önceden de belirtildiği gibi $\int_0^{-y} \Delta T dy$ integrali, yamuk kuralını kullanarak farklı sonluluklar metodu ile nümerik olarak hesaplanabilir (Şekil-4.3). Aynı zamanda Gibbs-Thomson sabitinin tayininde $\int_0^{-y} \left(\frac{1}{r}\right) dy$ integrali mümkün olduğu kadar doğru olarak hesaplanmalıdır. Bu integral şekil-4.4 den faydalanarak, $dy=ds \cdot \cos \alpha$, $ds=r d\alpha$, $dy=r \cdot \cos \alpha d\alpha$ olup,

$$\int_0^{-y} \left(\frac{1}{r}\right) dy = \int_0^{\alpha} \left(\frac{1}{r}\right) r \cos \alpha d\alpha = (1 - \sin \alpha) \quad (4.10)$$



Şekil-4.3. $\int \Delta T dy$ integralinin yamuk kuralı ile hesaplanmasında kullanılan basitleştirilmiş diyagram.



Şekil-4.4. $d\alpha$, ds ve dy 'nin hesaplanması.

olarak bulunur. Denklem (4.9) ve (4.10) dan Gibbs-Thomson sabiti

$$\Gamma = \frac{-\int_0^y \Delta T dy}{(1 - \sin \alpha)} \quad (4.11)$$

olur. Bu denklemden de görülebileceği gibi Γ nın tayininde oluk açısı α nın çok hassas olarak ölçülmesi gerekir. Arayüzey üzerindeki bir noktada eğim çizmekle α yı ölçmek zordur ve hatalı ölçülebilir. Bu sebepten α , Taylor açılımı ile daha doğru olarak tesbit edilir ve bu eğim çiziminden daha kullanışlıdır. α , aşağıdaki şekilde Taylor açılımı ile rahatça ve daha doğru olarak tesbit edilir.

Oluk üzerindeki herhangi bir noktada Taylor açılımı (Şekil-4.5)

$$x_1 = x_2 + (y_1 - y_2) \frac{dx}{dy} + \frac{(y_1 - y_2)^2}{2} \frac{d^2x}{dy^2} + \dots \quad (4.12a)$$

$$x_3 = x_2 + (y_3 - y_2) \frac{dx}{dy} + \frac{(y_3 - y_2)^2}{2} \frac{d^2x}{dy^2} + \dots \quad (4.12b)$$

olarak ifade edilir. Üçüncü dereceden ve daha yüksek dereceden terimler ihmal edilir ve ikinci dereceden terimler (4.12a ve 4.12b) arasında yok edilir. O zaman oluk açısı (Şekil-4.5) den

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{dx}{dy} \right)$$

olarak elde edilir. Denklem (4.12a ve 4.12b) den

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \tan^{-1} \left[\frac{(Y_1/Y_2) * X_2 - (Y_2/Y_1) * X_1}{Y_1 - Y_2} \right] \quad (4.13)$$

yazılır. Burada $Y_1 = y_1 - y_2$, $Y_2 = y_3 - y_2$; $X_1 = x_1 - x_2$ ve $X_2 = x_3 - x_2$ dir.

IV.5.1. $K_s = K_k$ DURUMU

Arayüzey üzerindeki bir noktanın tesbit edilen sıcaklığı ve koordinatlarına bağlı olarak Gibbs-Thomson sabitini veren matematiksel formülü çıkarmaya geçmeden önce, $K_k = K_s$ durumunu gözönünde bulundurmak, Γ ve σ_{ks} değerleri hakkında kısa bir fikir verme bakımından faydalı olacaktır.

Katı ve sıvı fazın ısı iletkenlikleri birbirine eşit olduğu zaman düzlemsel arayüzey ile oluk arasındaki sıcaklık farkı (aşırı soğuma) ΔT , konumun lineer bir fonksiyonudur. Tane arayüzey oluşu bölgesinde sıcaklık gradiyentinin sabit olduğunu farz edelim. 0 zaman eğrilik aşırı soğuması

$$\Delta T = -G.y \quad (4.14)$$

ile ifade edilir. (4.11) ve (4.14) denklemlerinden

$$\Gamma = \frac{G \int_0^y y dy}{(1 - \sin \alpha)}$$

olur ve bu denklemin integralinin sonucu

$$\Gamma = \frac{G^2 y^2}{2(1 - \sin \alpha)} \quad (4.15a)$$

olur. y ve α değerlerinin ölçülmesiyle denklem (4.15a) den Gibbs-Thomson sabiti doğrudan tayin edilir. $\alpha = 0$ için $y = h_0$ olur. Bu halde denklem (4.15a)

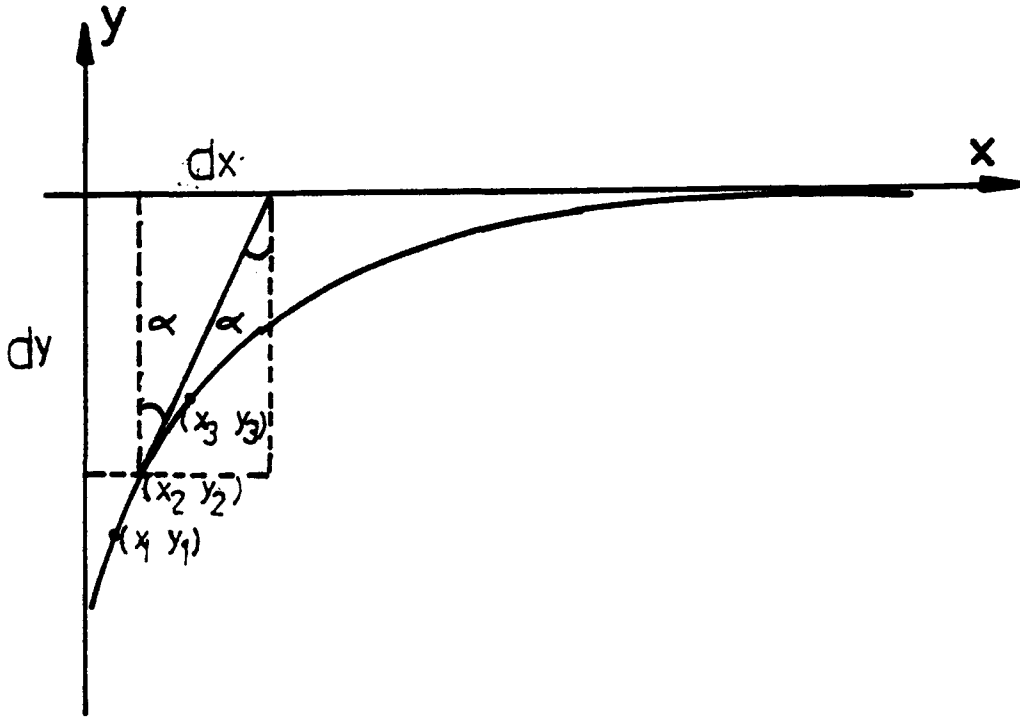
$$\Gamma = \frac{G h_0^2}{2} \quad (4.15b)$$

haline gelir. h_0 ın ölçülmesi ve G nin bilinmesiyle $K_k = K_s$ durumu için Gibbs-Thomson sabiti hesaplanır ve hesaplanan Gibbs-Thomson sabiti

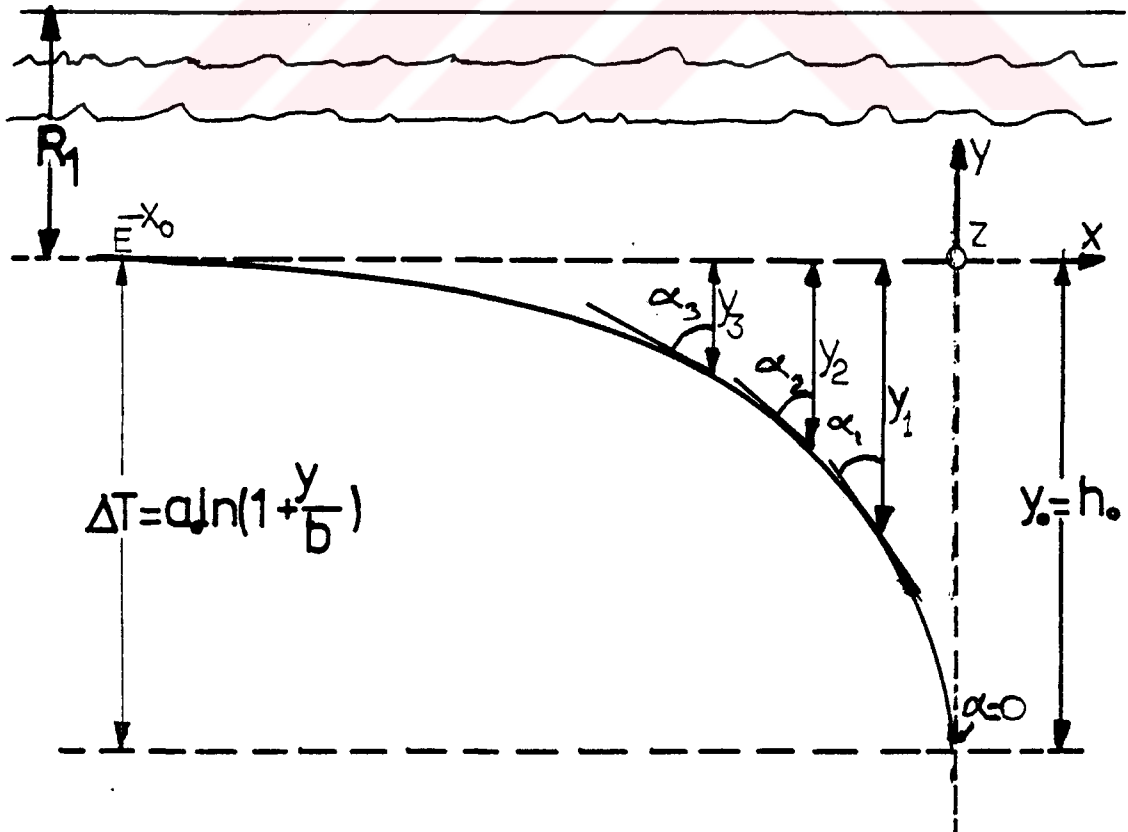
$\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ den katı-sıvı yüzey enerjisi bulunur.

$\alpha = \frac{\pi}{2}$ iken $y=0$ dır (Şekil-4.6). Denklem (4.15) $\Gamma = \frac{0}{0}$ olur ki matematiksel olarak belirsizdir. Bu da katı-sıvı yüzey enerjisinin ölçümü için istenmeyen bir durumdur. $K_s = K_k$ durumunda Gibbs-Thomson sabiti genellikle ölçülen α, y ve G değerlerini denklem (4.15a) da kullanarak hesaplanır.

Teorik olarak Gibbs-Thomson sabiti, denge halindeki oluk üzerindeki bütün noktalarda aynı olması gerekir. Fakat ölçümdeki hatalar özellikle tane arayüzey oluklarının kesişim noktaları ve düzlemsel arayüzey üzerindeki noktalardaki ölçüm hataları; Γ da büyük hatalara sebep olmaktadır.



Şekil-4.5. Oluk açısının Taylor açılımı ile ölçümünün gösterimi.



Şekil-4.6. $K_k = K_s$ için ΔT , x_0 , α_i , y_i ve h_0 'ın tayini.

IV-5.2. $K_s \neq K_k$ DURUMU

Önceden de ifade edildiği gibi fazların ısı iletkenlikleri farklı ise eğrilik aşırı soğuması ΔT , konumun lineer bir fonksiyonu olmayacaktır. Bu sebepten $\Delta T \neq Gy$ dir. ΔT ve aynı zamanda Gibbs-Thomson sabiti, Γ ; nümerik olarak hesaplanmalıdır. Arayüzey üzerindeki herhangi bir noktanın, arayüzey sıcaklığı ve koordinatlarına bağlı olarak Gibbs-Thomson sabitini veren bir matematiksel formülü elde etmek için düzlemsel arayüzey şartı, $\Delta T=0$ iken $y=0$ dan faydalanılır. Fakat uygulamada $\Delta T=0$ iken $y=0$ şartı olmayabilir (Şekil-4.7). Bundan dolayı Gibbs-Thomson sabiti

$$-\int_0^{-y} \Delta T dy = \Gamma (\sin \alpha_e - \sin \alpha) \quad (4.16)$$

ile ifade edilir. $\alpha_e \neq \Pi/2$ ve $\Delta T = \Delta T' + \Delta T_0$ dir. $\Delta T'$; $y=0$ daki aşırı soğuma, ΔT_0 ; $y=0$ dan $y=y_0$ a kadar aşırı soğumadır ve sabittir. Genel olarak $\int \Delta T dy$ integrali Şekil-4.7 den faydalanarak

$$\int_{y_1}^{y_3} (T_0 - T_1) dy = \int_{y_1}^{y_3} (T_3 - T_1) dy + \int_{y_1}^{y_3} (T_0 - T_3) dy = \Gamma (\sin \alpha_3 - \sin \alpha_1)$$

olarak yazılır. Burada

$$\int_{y_1}^{y_3} (T_0 - T_3) dy = \int_{y_1}^{y_3} \Delta T_0 dy = \Delta T_0 (y_3 - y_1) \text{ dir.}$$

Dolayısıyla

$$\Delta T_0 = \left[\frac{\Gamma (\sin \alpha_3 - \sin \alpha_1) - \int_{y_1}^{y_3} (T_3 - T_1) dy}{y_3 - y_1} \right] \quad (4.17a)$$

olarak elde edilir. Benzer yolla

$$\Delta T_0 = \left[\frac{\Gamma (\sin \alpha_3 - \sin \alpha_2) - \int_{y_1}^{y_3} (T_3 - T_2) dy}{y_3 - y_2} \right] \quad (4.17b)$$

olarak elde edilir. Denklem (4.17a) ve (4.17b) den Gibbs-Thomson sabiti, Γ ;

$$\Gamma_y = \frac{(B_1^* Y_2 - B_2 Y_1)}{[Y_2 (\sin \alpha_3 - \sin \alpha_1) - Y_1 (\sin \alpha_3 - \sin \alpha_2)]} \quad (4.18a)$$

olarak yazılır. Burada $B_1 = \int_{Y_1}^{Y_3} (T_3 - T_1) dy$, $B_2 = \int_{Y_2}^{Y_3} (T_3 - T_2) dy$, $Y_1 = y_3 - y_1$, $Y_2 = y_3 - y_2$ dir.

Benzer yolla x konumu için Gibbs-Thomson sabiti

$$\Gamma_x = \frac{(C_1 X_2 - C_2 X_1)}{[X_2 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_3) - X_1 (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_3)]} \quad (4.18b)$$

ile verilir (Şekil-4.8). $C_1 = \int_{X_1}^{X_3} (T_3 - T_1) dx$, $C_2 = \int_{X_2}^{X_3} (T_3 - T_2) dx$, $X_1 = x_3 - x_1$ ve $X_2 = x_3 - x_2$ dir.

Tartışıldığı gibi B_1 , B_2 , C_1 ve C_2 yamuk kuralı ile ve α Taylor açılımı ile hesaplanır. Böylece $R = \frac{K_S}{K_L}$ için her bir oluk şekline ilişkin Gibbs-Thomson sabiti denklem (4.18a) ve (4.18b) den nümerik olarak hesaplanır.

Isı akışı problemini çözmek için bir kompütür programı geliştirilmiştir (Ek-4). Yani direkt veya indirekt metod ile Şekil-4.1 deki her bir örgü noktasındaki tane arayüzey oluşu bölgesinin bağıl sıcaklığını hesaplamak; hesaplanan arayüzey sıcaklığı, sıcaklık gradiyenti G , ısı iletkenlik katsayıları oranı R ve oluk koordinatlarını kullanarak, denklem (4.18a) ve (4.18) den Gibbs-Thomson sabiti bu kompütür programıyla elde edilir.

Teorik olarak dengeye gelmiş tane arayüzey oluşu üzerindeki her bir noktaya ilişkin Γ değerleri aynı olmalıdır. Fakat tane arayüzey oluşu ile tane sınırının kesiştiği nokta yakınında veya düzlemsel arayüzeye yakın noktalardaki küçük ölçüm hataları y ve α değerlerinin gerçek değerinden çok farklı olmasına sebep olmaktadır. Arayüzey eğriliği sifıra yaklaşırken yani $\alpha: \frac{\pi}{2}$ ye yaklaşırken y sifıra yaklaşmaktadır. $\pm 0.1 \mu m$ lik hata, Gibbs-Thomson sabitinde % 20 den daha büyük hata ortaya çıkarmaktadır ve y sifıra yaklaşırken hata miktarı % 100 den daha büyük olabilmektedir. Tane arayüzey oluşu ile tane sınırının kesiştiği yere yakın noktalarda (a,b) veya düzlemsel arayüzeye yakın noktalarda (j,k) ölçülen α değerleri hassas değildir. Bu sadece koordinat hatalarından değil aynı zamanda

oluk dibindeki safsızlık birikintileri ve düzlemsel arayüzeyinin nereden başladığının kesin olmayışından ileri gelmektedir. Bu sebepten denge durumundaki tane arayüzey oluşu için nümerik metotla güvenilir Γ değerlerini elde etmek için başlangıç noktası (c) ve bitiş noktası (1) seçilerek hesaplamalar yapılmıştır, (Şekil-2.10.),

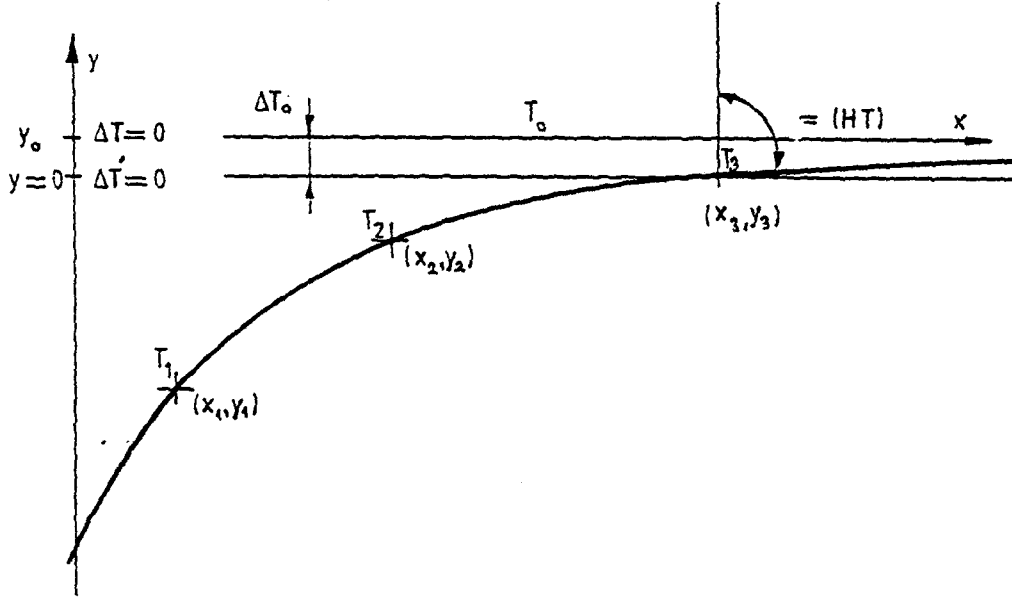
Direkt ve indirekt metotlarla nümerik olarak hesaplanan Γ değerleri üçüncü ondalıktan sonra bile uyum içerisindedir. Böylece Γ için doğrudan hesaplanan değerler, indirekt metot ile hesaplanan değerler aynıdır. Keza Γ_x ve Γ_y değerleri arasında iyi bir uyum vardır. Γ_x ve Γ_y arasındaki fark $R = \frac{K_S y}{K_k}$ değerinden tamamen bağımsızdır. Hem $R < 1$ hem de $R > 1$ için Γ_x değerleri Γ_y değerlerinden önemsenmeyecek kadar küçüktür. Ancak R değerleri büyüdükçe Γ değerleri küçülmektedir (Tablo-4.1).

Γ_x hesaplamak için düzlemsel arayüzey tane arayüzeyi gibi ya da tane arayüzeyi bir düzlemsel arayüzey gibi kullanılabilir (Şekil-4.8). Şekil-4.7 ve Şekil-4.8 in mukayesesinden, düzlemsel arayüzey yerine tane arayüzey seçildiği durumda, oluk derinliğinin çok büyük olacağı yani denge durumunun sağlanamamış olacağından, düzlemsel arayüzey yerine tane arayüzey seçiminin doğru olmayacağı görülebilir. Bu sebepten katı-sıvı yüzey enerjisini hesaplamak için Gibbs-Thomson sabitinin tayininde Γ_y değerleri kullanılır.

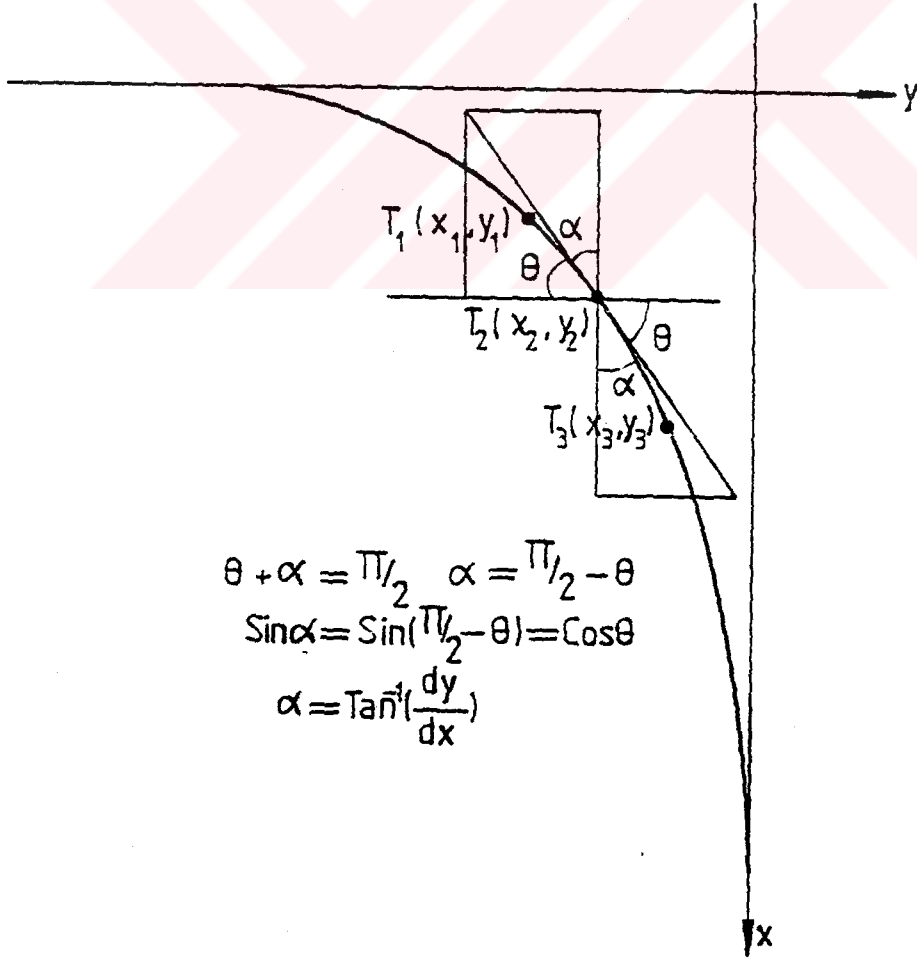
IV-6.SONUÇ

Kısaca tartışıldığı gibi sıcaklık gradiyenti (G), ısı iletkenlik katsayıları oranı (R), oluk büyütme faktörü ve arayüzey koordinatlarını kullanarak, denge halindeki tane arayüzey oluklarına ait Gibbs-Thomson sabitinin tayininde kullanılmak üzere bir kompütür programı geliştirilmiştir. Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} nin doğruluğu, Gibbs-Thomson sabitinin doğruluğuna bağlıdır. Bu yüzden herbir madde ve herbir oluk için Gibbs-Thomson sabiti mümkün olduğu kadar hassas olarak hesaplandı.

Gelecek bölümde, saydam organik maddelerin Camphen ve Succinonitrile için denge halindeki tane arayüzey oluk şekillerine ait bu değerlerin ölçümü tartışılacak ve bu saydam organik maddeler için Gibbs-Thomson sabiti elde edilecek, Gibbs-Thomson sabiti $\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S}$ den bu maddelerin katı



Şekil-4.7. ΔT_0 , $\Delta T'$ ve T_0 , T_1 , T_2 ... sıcaklıkların şematik gösterimi.



Şekil-4.8. x ekseninin y eksenini ve y ekseninin x eksenini kullanarak gösteren diyagram.

-sıvı yüzey enerjileri elde edilecektir. Bu çalışmada elde edilen yüzey enerjilerinin değerleri ile daha önce farklı metodlarla elde edilen Camphen ve Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerji değerlerinin karşılaştırılması yapılacaktır.



Tablo-4.1. Gibbs-Thomson sabiti Γ 'nin katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları oranı R ile değişimi.

$R = \frac{K_s}{K_k}$	$J_i - J_s$	$\Gamma_x \cdot 10^{-6} (\text{Kcm})$	$\Gamma_y \cdot 10^{-6} (\text{Kcm})$
0.1	2-9	5.259	5.840
	3-9	6.861	7.930
	4-9	7.787	8.775
0.5	2-9	5.011	5.445
	3-9	6.546	7.433
	4-9	7.436	8.240
1	2-9	4.820	5.144
	3-9	6.310	7.665
	4-9	7.178	7.845
1.5	2-9	4.697	4.951
	3-9	6.161	6.833
	4-9	7.015	7.598
5	2-9	4.291	4.360
	3-9	5.677	6.127
	4-9	6.488	6.850
10	2-9	4.128	4.110
	3-9	5.467	5.835
	4-8	6.262	6.541

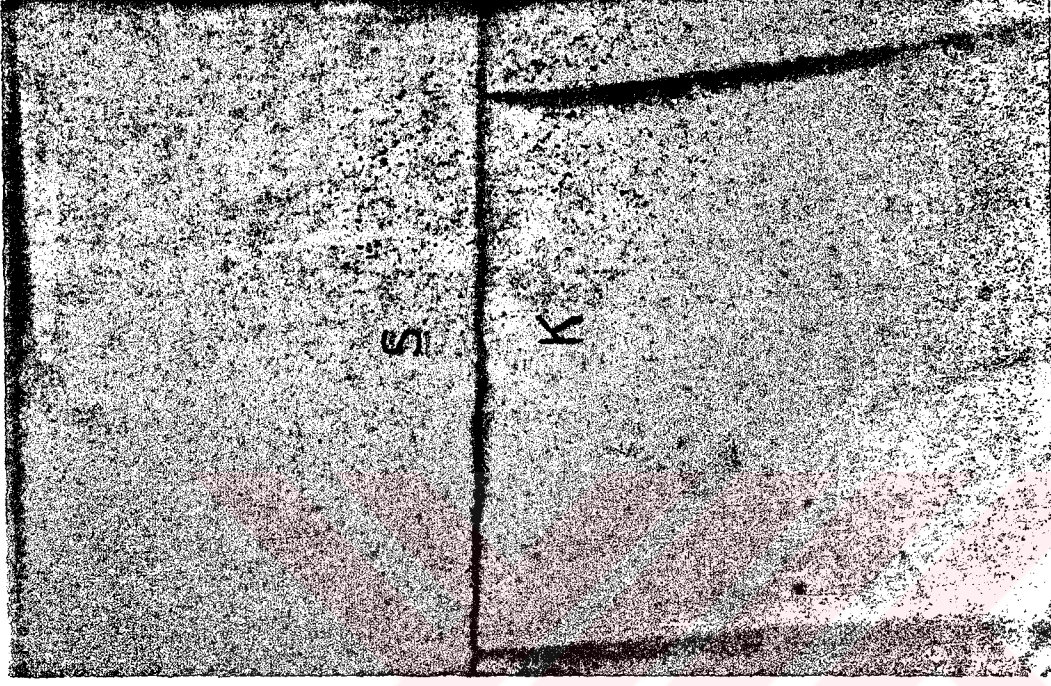
V-SONUÇ VE TARTIŞMA

V-1.GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı, sıcaklık gradiyenti deney sistemini kullanarak saydam maddelerde (Succinonitrile ve Camphen) denge halinde oluk şekillerini elde etmek ve bu oluk şekillerinden faydalanarak bu maddelerin katı-sıvı yüzey enerjilerini ölçmektir. Bunun içinde numunenin sabit bir sıcaklık gradiyentinde uzun müddet tutulması, katı-sıvı denge halinin sağlanması, katı-sıvı denge durumunda oluşan oluk şekillerinin fotoğraflarının çekilmesi gerekmektedir. Bu şartları sağlayacak deney sistemi bölüm-III de anlatıldı. Bu bölümde de deney sistemi ile yapılan deneyleri IV.bölümde tartışılan metodlarla değerlendirilip tartışması yapılacaktır.

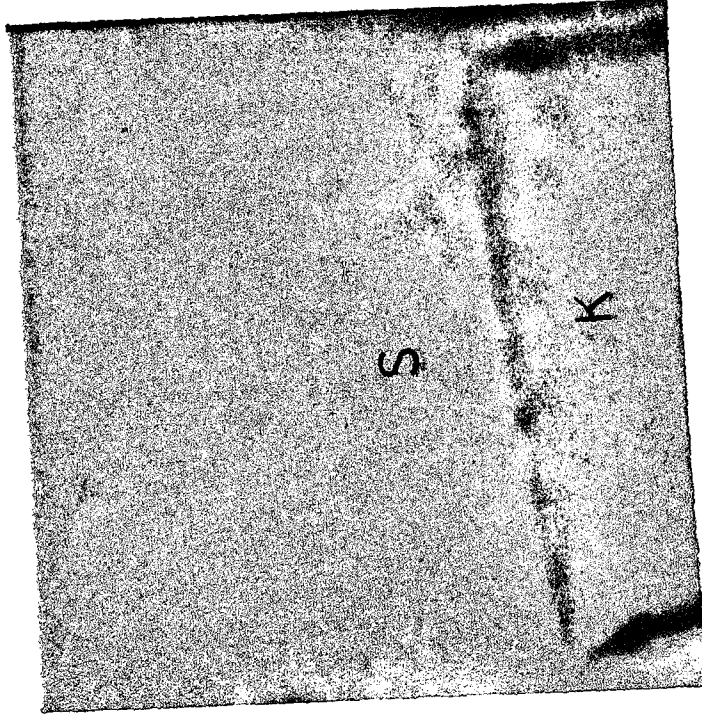
V-2.1.KATI FAZIN SICAKLIK GRADİYENTİNİN ÖLÇÜMÜ

Bölüm-III.3.de izah edildiği gibi termokupl'lardan en az ikisinin katı faz içinde kalacak şekilde katı-sıvı denge durumu sağlandı(Şekil-5.1). Termokupl'larla sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı durumda ölçüm yapıldı. Sıcaklık arttığında katı-sıvı arayüzeyi erir(Şekil-5.2.). Sıcaklık azalırsa o zaman katı-sıvı arayüzeyi katılaştır(Şekil-5.3). Termokupl'ların buldukları yerin X koordinatları X_A, X_B, X_C ve potansiyelleri V_A, V_B, V_C tespit edildi. Ek-2 deki tablodan V_A, V_B ve V_C potansiyellerine karşılık gelen T_A, T_B, T_C sıcaklıkları $^{\circ}C$ olarak okundu. Katı faz içindeki B ve C termokupl'larının X_B, X_C, T_B, T_C değerleri denklem(3.1)de konarak katı fazın sıcaklık gradiyenti hassas olarak ölçüldü. Bu sebepten G öl-



(b)

arayüzeyi ve oluk şekilleri.



(a)

Şekil-5.1. Sabit sıcaklıkta denge halindeki katı-sıvı arayüzeyi ve oluk şekilleri.

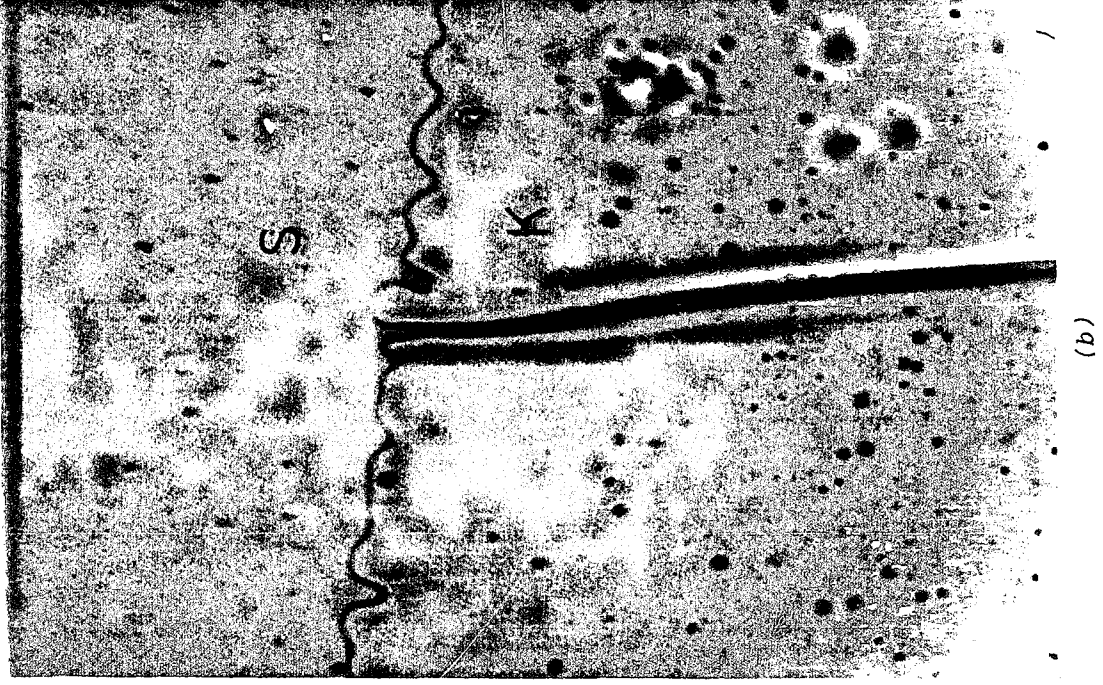


(b)

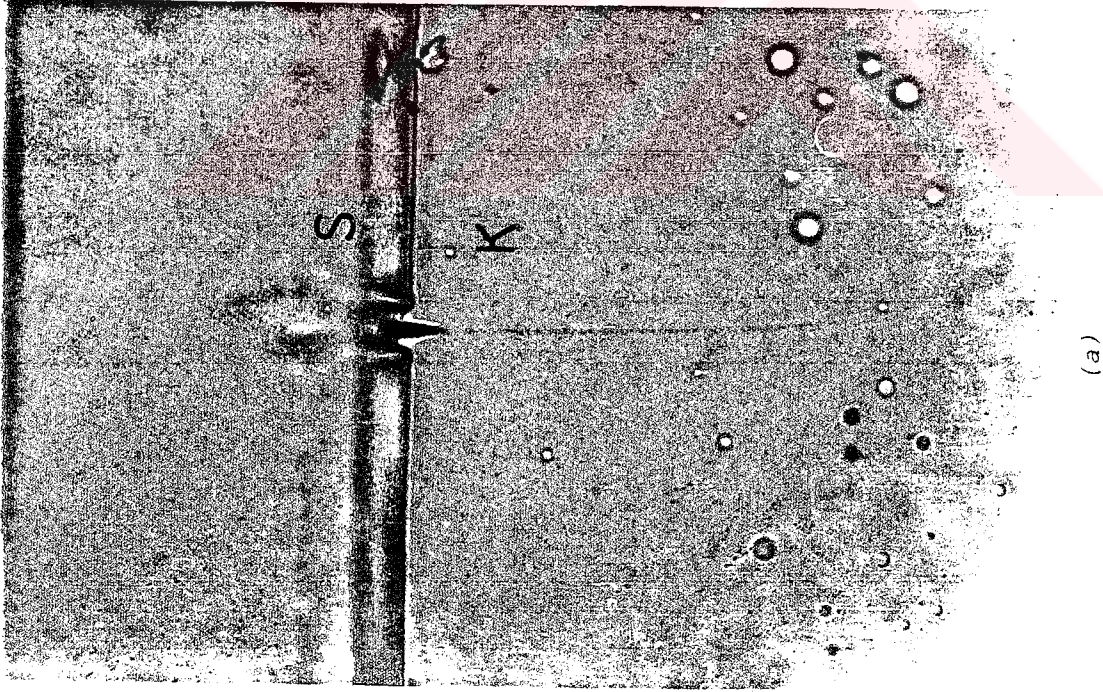


(a)

Şekil-5.2. Küçük bir sıcaklık artışında denge halindeki kati-sıvı arayüzeyinin aldığı hâl (Erime).



(b)



(a)

Şekil-5.3. Küçük bir sıcaklık azalmasında denge halindeki katı-sıvı arayüzeyinin aldığı hâl (Katılaşma).

çimünden gelebilecek hatalar yok denecek kadar azdır.

V-2.2.DÜZELTME (ÇARPIM) FAKTÖRÜNÜN HESABI

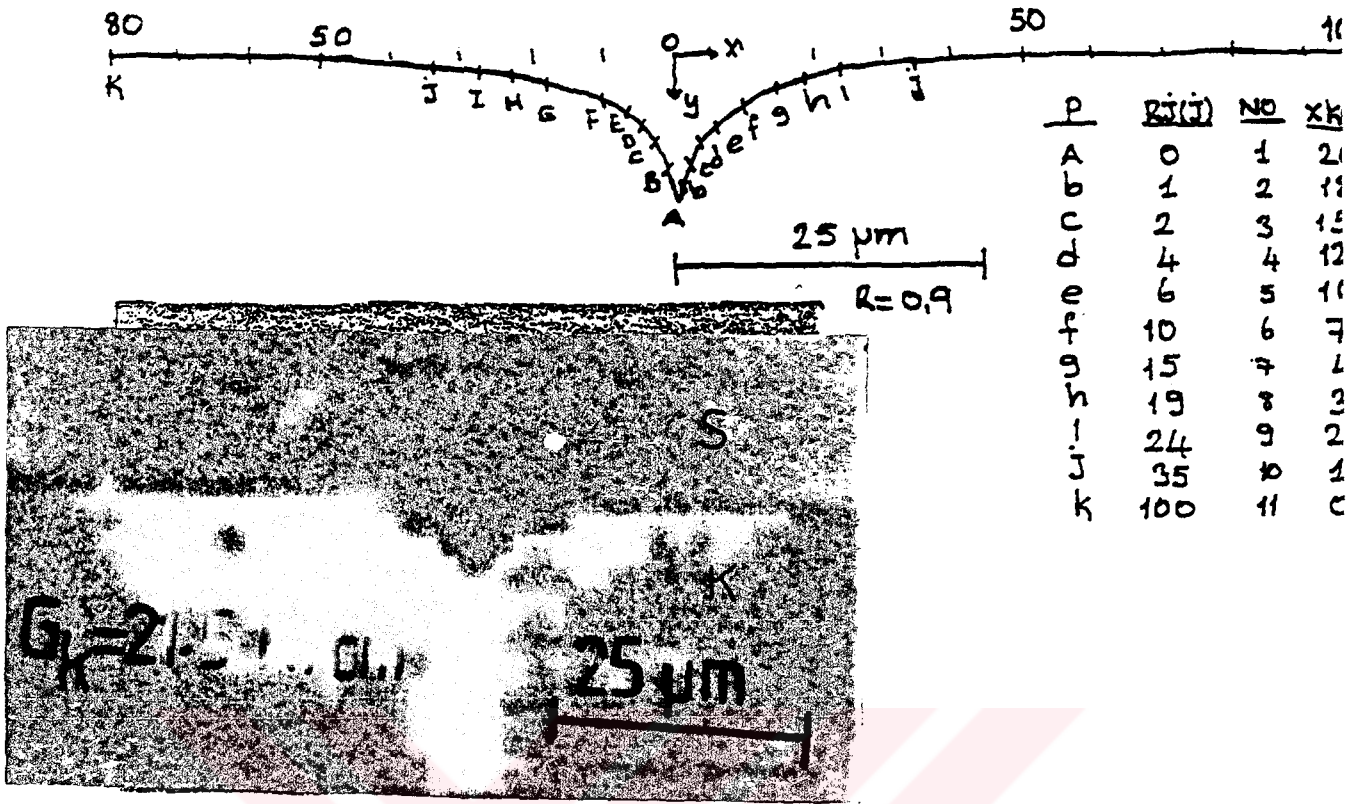
1 mm=0.01x100 mm lik objectiv mikrometrenin 10 luk ve 20 lik Olympus objectivlerle fotoğrafı çekildi. Bunların negatifleri arandizörde aynı oluk fotoğraflarında yapıldığı gibi maksimum büyütme ile büyütülerek baskısı yapıldı. 10 luk ve 20 lik objectivlerle çekilen cetvelin arandizörde büyütülerek yapılan baskılarında 100 µm, sırayla 42 mm ve 84 mm ye karşılık geldi. 100 µm 42 mm ve 100 µm 84 mm ye karşılık gelirse 50 µm ve 25 µm 21 mm ye karşılık gelir. 10 luk objectivlerle çekilen fotoğrafların üzerinde 21 mm işaretlendi ve 50 µm yazıldı. 20 lik objectivle çekilen fotoğrafların üzerinde 21 mm işaretlendi ve 25 µm yazıldı. Aynı fotoğraflar üzerine sıcaklık gradientleri de yazıldı, bunların tekrar fotoğrafı çekildi. Çekilen fotoğrafların negatifleri arandizörde büyütülerek grafik kağıdı üzerine düşürüldü ve oluk şekillerinin görüntüleri çizildi(Şekil-5.4 ve 5.5). Grafik kağıdı üzerinde büyütme miktarı tespit edildi. Bu çalışmada grafik kağıdı üzerinde koordinatları belirlemede 25 µm 44 mm ye karşılık geldi. Buradan büyütme (çarpım) faktörü 0.0000568 olarak tespit edildi.

Bu çarpım faktörüyle, milimetrik kağıt üzerinde mm olarak okunan mesafeler çarpıldığında gerçek büyüklükler cm cinsinden elde edilmektedir.Çarpım faktörü, oluk şekillerinin fotoğrafı çekildiği gibi tespit edildiğinden çarpım faktörleri gerçek boyutları doğru ve hassas olarak vermektedir. Hesaplamalarda çarpım faktöründen gelecek hatalarda önemsenmeyecek kadar azdır.

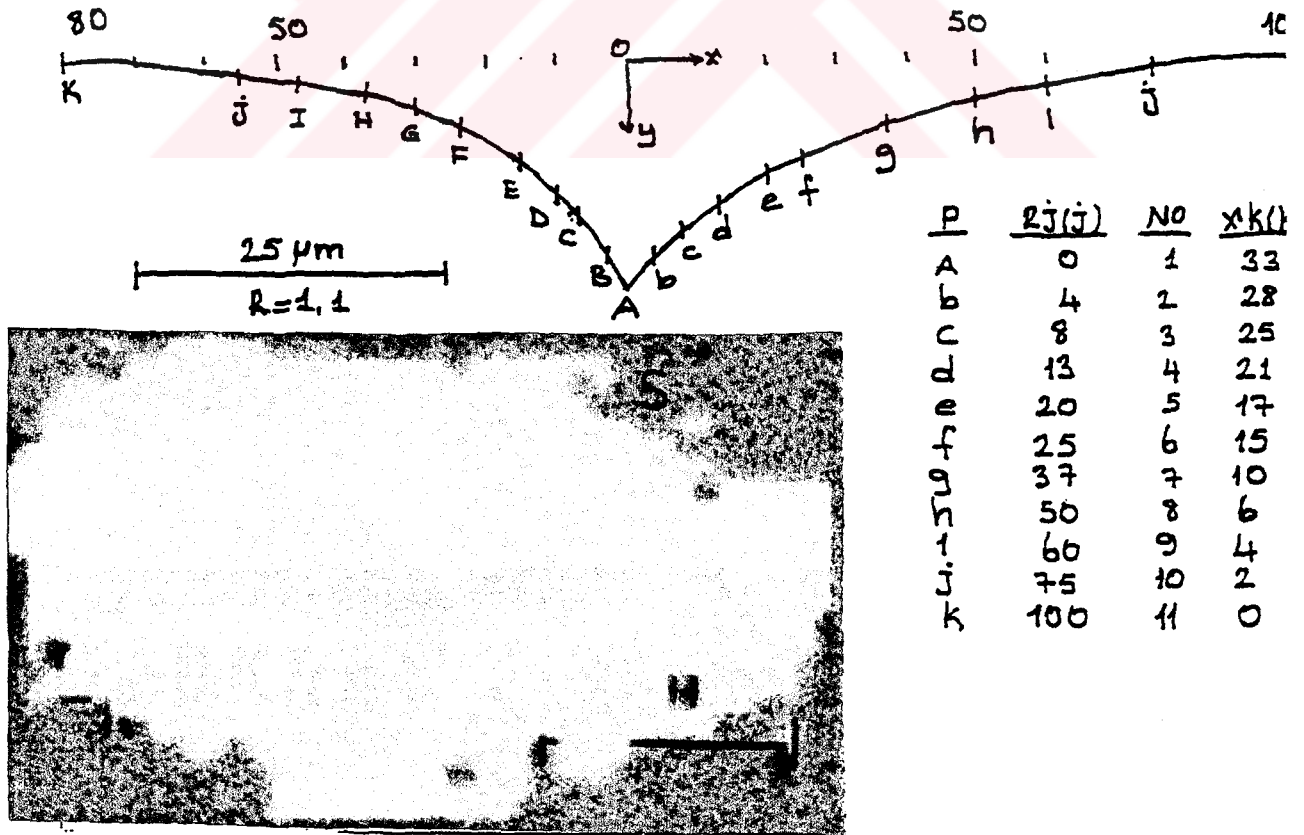
V-2.3.MAKSİMUM OLUK DERİNLİĞİ, h_0 NİN ÖLÇÜMÜ

Maksimum oluk derinliği, h_0 ın ölçümü Şekil-5.4 ve Şekil-5.5 de görüldüğü gibi, oluk derinliği milimetrik kağıt üzerinden okundu ve okunan bu değer çarpım faktörü ile çarpılarak tespit edildi.

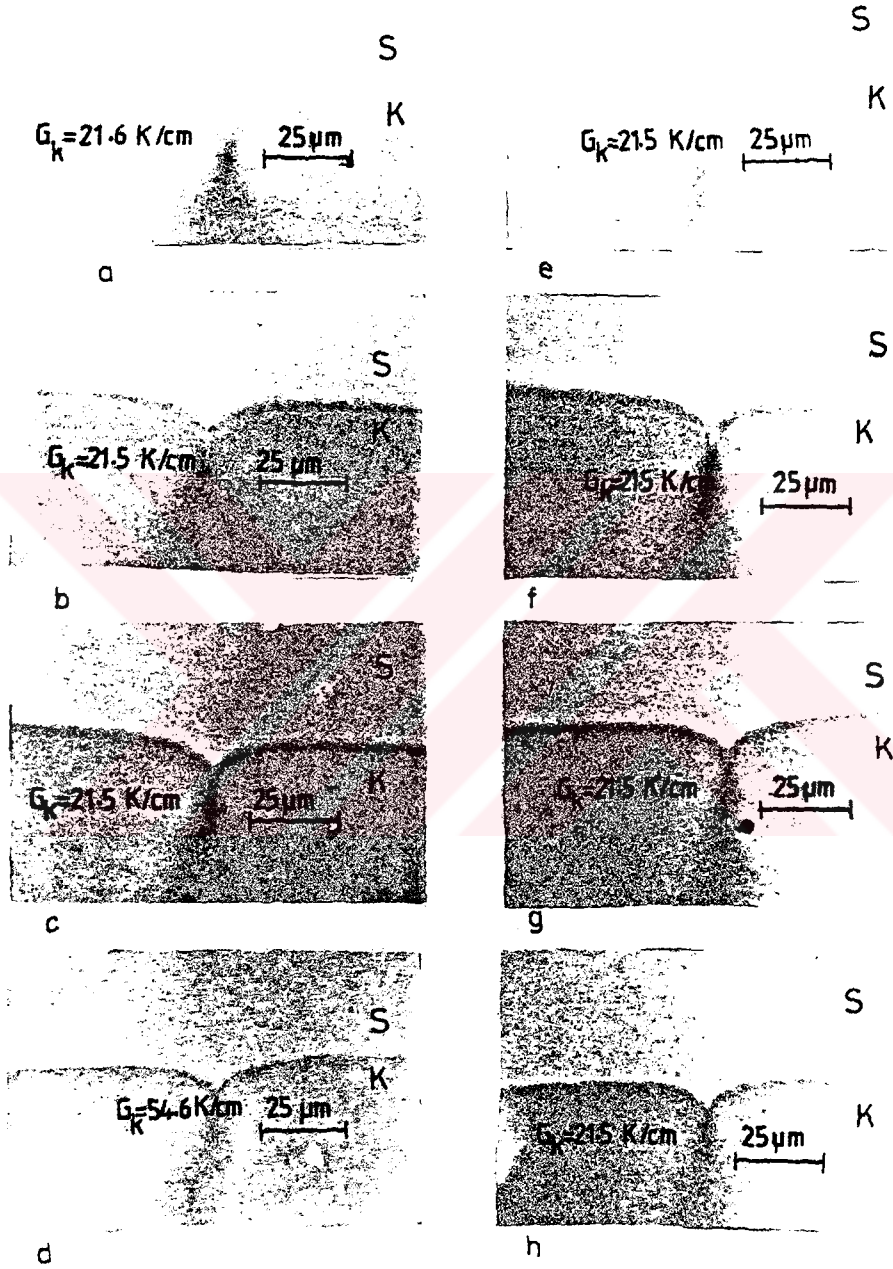
Denge halindeki Succinonitrile ve Camphen oluk şekilleri (Şekil-5.4, Şekil-5.5, Şekil-5.6, Şekil-5.7) için ölçülen h_0 değerleri tablo-5.1 ve tablo-5.2 de verilmiştir. Succinonitrile ve Camphen için ölçülen h_0 de-



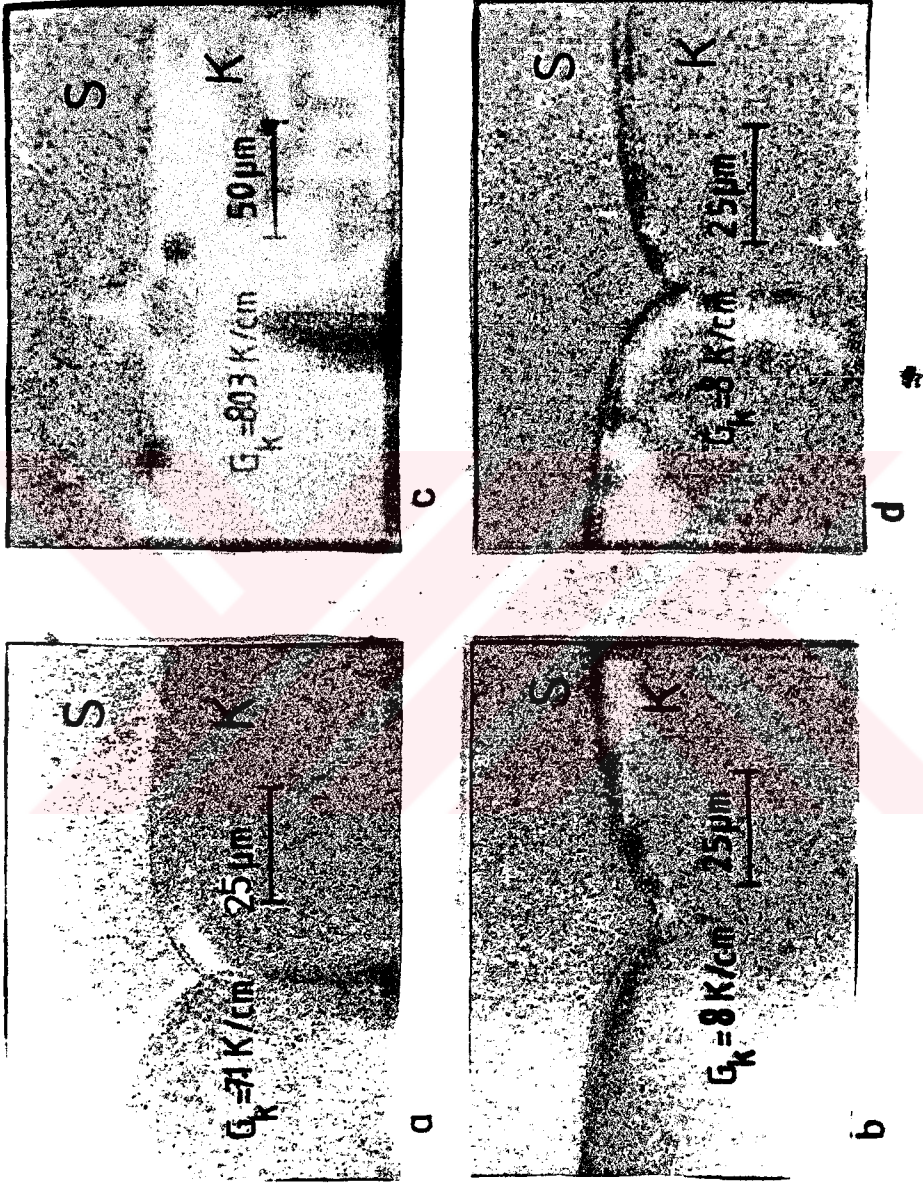
Şekil-5.4. Denge halindeki oluk şeklinin koordinatlarının, x, y , maksimum oluk derinliği h_0 nin ve düzeltme (çarpım) faktörünün tayini (Succinonitrile).



Şekil-5.5. Denge halindeki oluk şeklinin koordinatlarının x, y , maksimum oluk derinliği h_0 nin ve düzeltme (çarpım) faktörünün tayini (Camphen).



Şekil-5.6. Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan denge halindeki oluk şekilleri.



Şekil-5.7. Camphen'in katı-sıvı yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan denge halindeki oluk şekilleri.

ğerleri denklem(4.15b)de kullanılarak Γ değerleri tayin edildi(tablo-5.1 ve tablo-5.2). Hesaplanan Γ değerlerinden faydalanarak Succinonitrile için σ_{ks} değerleri elde edildi ve tablo-5.1 de verilmiştir.

V-3.TANE ARAYÜZEY OLUK ŞEKLİNİN ŐEĒİMİ

Sıcaklık artışı olduğu zaman erime (şekil-5.2), azaldığı zaman katılaşma olmaktadır(şekil-5.3). Her iki durumda da denge halinde oluk şekli elde edilememektedir. Numune sabit sıcaklıkta tutularak katı-sıvı denge durumu sağlandığı zaman yani sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı denge durumu elde edildiğı zaman katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin keşiştiğı yerde denge halinde oluk şekli oluşmaktadır. Katı-sıvı yüzey enerjisini hesaplamada kullanılacak oluk şekilleri şu özellikleri sağlamalıdır.

- Sıcaklık dalgalanması olmamalı
- Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı
- Oluk şekli simetrik olmalı
- Tane arayüzeyler katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı
- Katı-sıvı denge hali sağlanmış olmalı.

Bu özellikleri sağlayan oluk şekillerinin fotoğrafları çekilerek hesaplamalar yapıldı (şekil-5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7).

V-4.GİBBS THOMSON SABİTİ, Γ NİN HESAPLANMASI

Bu çalışmada Gibbs-Thomson sabiti

$$i : \text{denklem (4.15b), } \Gamma = \frac{h_0^2 G}{2}$$

ii: Kompütür metodu

olmak üzere iki yoldan hesaplandı.

V-4.1.GİBBS-THOMSON SABİTİNİN, $\Gamma = \frac{h_0^2 G}{2}$ DENKLEMİNDEN HESAPLANMASI

$K_s = K_k$ durumunda Gibbs-Thomson sabiti denklem(4.15a)dan

$$\Gamma = \frac{Gy^2}{2(1-\sin\alpha)} \quad (5.1)$$

olarak yazılır. Tane arayüzey oluk açısı, $\alpha=0$ olduğu zaman maksimum oluk derinliği $y=h_0$ olacaktır. O zaman Gibbs-Thomson sabiti

$$\Gamma = \frac{G.h_0^2}{2} \quad (5.2)$$

olur. Şekil-5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7 de gösterilen Succinonitrile ve Camphen maddelerine ait oluk şekilleri için Gibbs-Thomson sabiti, $K_s=K_k$ ve $\alpha=0$ için denklem(5.2)den hesaplandı ve değerleri tablo-5.1 ve tablo-5.2 de verildi. Tabiki bu değerler $R=1$ ve $\alpha=0$ kabulü ile hesaplandığı için gerçek değerler değildir. Ama bu değerler yine de Γ ve σ_{ks} büyüklüğü hakkında bir bilgi verir. Succinonitrile ve Camphen için h_0 ile hesaplanan değerler de oldukça güvenilirdir. Çünkü bu maddelerin katı-sıvı ısı iletkenlik katsayıları oranı 1 e çok yakındır (Succinonitrile için $R=K_s/K_k=0.9$ [28] ve Camphen için $R=1.1$ [28]). Gibbs-Thomson sabitinin hassas ölçümü kompütür metodu ile yapıldı.

V-4.2.GİBBS-THOMSON SABİTİNİN KOMPÜTÜR METODU İLE HESAPLANMASI

Bölüm-IV.5 de ifade edildiği gibi, ısı iletkenlik katsayıları oranı, R , sıcaklık gradiyenti, G , oluk büyütme faktörü ve arayüzey koordinatlarını kullanarak, dengedeki katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin keşimiyle oluşan oluk şekilleri için Gibbs-Thomson sabitinin hassas ölçümünde kullanılmak üzere geliştirilmiş bir kompütür programı mevcuttur. (Ek-4).

Bu çalışmada, Succinonitrile ve Camphen'e ait elde edilen ve şekil-5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7 de gösterilen her bir oluk şekli üzerinde alınan noktalar için Gibbs-Thomson sabiti mevcut kompütür programı ile tayin edildi. Teorik olarak oluk üzerinde alınan her nokta için Gibbs-Thomson sabitinin aynı değere sahip olması gerekir. Ancak oluk dibindeki safsızlık birikintileri ve düzlemsel arayüzeyin nereden başladığının kesin olmayışından, tane arayüzey oluşu için bu bölgede güvenilir Γ değerlerini elde etmek kolay değildir. Bunun için bir başlangıç noktası (C) ve bir de bitiş noktası (I) alınarak oluşum hem sağ hem de sol tarafı için hesap-

lamalar yapıldı (şekil-5.4 ve şekil-5.5). Bu işlem seçilen oluk şekilleri için ayrı ayrı yapıldı. Böylece şekil-5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7 deki Succinonitrile ve Camphen'e ait oluk şekillerinin sağ ve sol tarafları için Γ_x ve Γ_y değerleri hesaplandı (tablo-5.3 ve tablo-5.4). Hesaplanan bu Γ_x ve Γ_y değerlerinin istatistik ortalaması alınarak, Camphen ve Succinonitrile için $\bar{\Gamma}_x$ ve $\bar{\Gamma}_y$ değerleri tespit edildi (tablo-5.3 ve tablo-5.4).

Tablo-5.5 de Camphen ve Succinonitrile için hem kompütür ile hem de yaklaşımla bulunan Ortalama Gibbs-Thomson sabitleri gösterilmektedir. Tablo-5.5 den görülebileceği gibi kompütür programı ile elde edilen $\bar{\Gamma}$ değerleri ile denklem(5.2)den hesaplanan $\bar{\Gamma}$ değerleri arasında büyük sapma yoktur. Bu da Camphen ve Succinonitrile maddelerinin R değerlerinin 1'e çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

V-5.KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİ σ_{ks} NİN HESAPLANMASI

Katı-sıvı yüzey enerjisinin doğruluğu büyük ölçüde Gibbs-Thomson sabitinin doğruluğuna bağlıdır. Succinonitrile ve Camphen için hem kompütür hem de denklem(5.2) ile hesaplanan Gibbs-Thomson sabitlerinin ortalama değerleri (tablo-5.5) ve erime noktasındaki entropi değişimi ΔS değerleri

$$\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} \quad (5.3)$$

denkleminde kullanarak bu maddelerin katı-sıvı yüzey enerjileri hesaplandı. Succinonitrile'in erime noktasındaki entropi değişimi $\Delta S=1.422 \times 10^6$ erg/Kcm [7,29], olduğundan katı-sıvı yüzey enerjisi denklem(5.3)den hesaplandı (tablo-5.6).

Daha önce Succinonitrile için Jones ve Chadwick[25], Jones [28], Scheafer ve arkadaşları[29] deneysel çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada elde edilen yüzey enerjileri ile yukarıdaki bilimadamlarının deneysel çalışmalarının sonucu tablo-5.6 da verilmiştir.

V-6. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİ σ_{gb} NİN HESABI

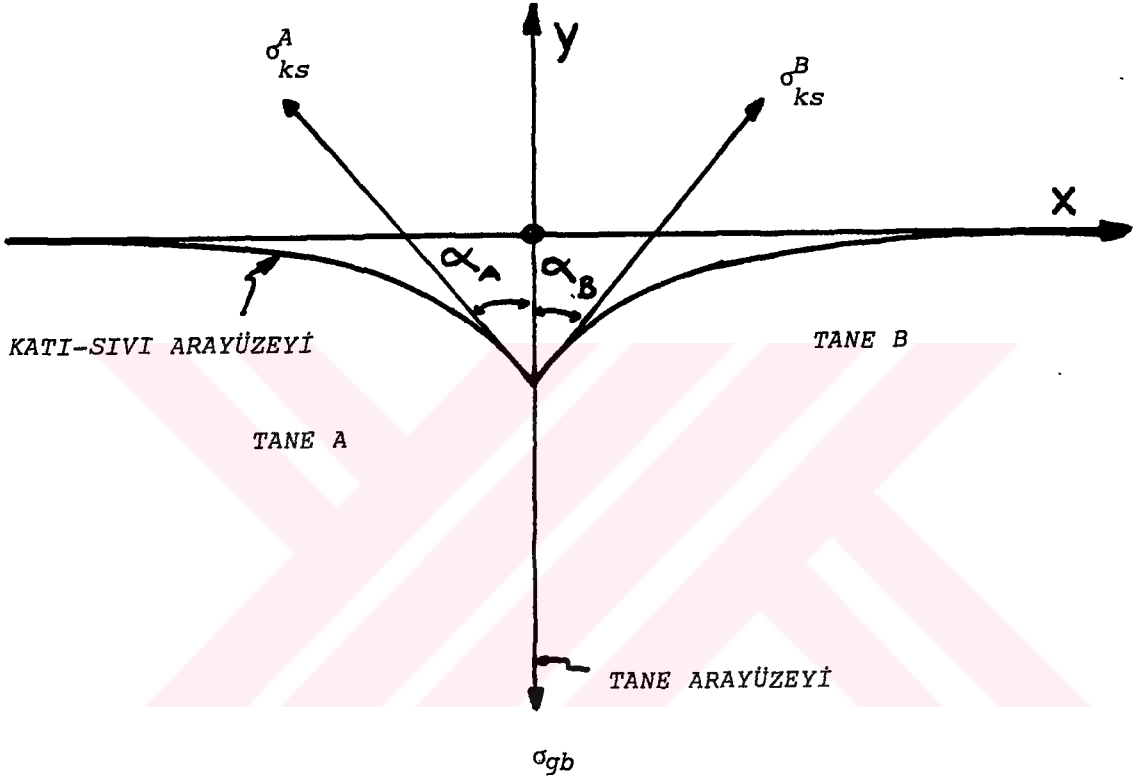
Tane arayüzey enerjisi, σ_{gb} , katı-sıvı yüzey enerjisi, σ_{ks} ve oluk açısı α bilindiği takdirde tane arayüzey oluk metodu ile hesaplanabilir. Katı-sıvı arayüzeyi dengede olduğundan şekil-5.8 den

$$\sigma_{gb} = \sigma_{ks}^A \cos \alpha_A + \sigma_{ks}^B \cos \alpha_B \quad (5.4)$$

yazılabilir. α_A ve α_B oluk dibi teğetlerinin y eksenine ile yapmış olduğu açılar, σ_{ks}^B , σ_{ks}^A olukun sağ ve sol tarafının katı-sıvı yüzey enerjileri ve σ_{gb} tane arayüzey enerjisidir. Bu çalışmada α_A , α_B , σ_{ks}^A ve σ_{ks}^B kompüter programından şekil-5.4 ve 5.6 daki Succinonitrile'e ait oluklar için hesaplandı. Hesaplanan α_A , α_B , σ_{ks}^A , σ_{ks}^B değerlerini denklem(5.4)de yerine koyarak her bir oluk için tane arayüzey enerjisi hesaplandı. Hesaplanan tane arayüzey enerjisinin istatistik ortalaması alınarak Succinonitrile için tane arayüzey enerjisi tayin edildi (tablo-5.7).

V-7. TARTIŞMA

Lamlar ve sıcaklığa dayanıklı sliikon yapıştırıcılarla ince levhalar halinde hazırlanan 300 μm kadar kalınlıkta numune kalıplarını kılıçallık etkisiyle farklı erime sıcaklıklarındaki çok çeşitli erimiş saydam madde doldurulabilir. Numune kalıplarının üzerinde bırakılan ince boşluklarla da hava akışı önlenerek ısı akışı kontrol edilmek suretiyle sabit sıcaklıkta numuneler incelenebilir. Piyasada 800 $^{\circ}\text{C}$ kadar dayanan silikon yapıştırıcıları olduğundan 400-500 $^{\circ}\text{C}$ kadar erime sıcaklığına sahip maddelerin katışması incelenebilir ve yüzey enerjilerini ölçmek için denge halinde tane arayüzey oluk şekilleri elde edilebilir. Eğer numunedeki maddenin üzerine ilave bir lam ile boşluk oluşturulmazsa numune etrafındaki hava akışı ısı akışını etkileyerek sıcaklık dengesini, dolayısıyla denge halindeki katı-sıvı arayüzeyini bozar ve denge halinde oluk şeklini elde etmeyi engeller. Denge halinde arayüzey elde edilemeyeceğinden yapılan ölçümler sağlıklı olamaz. Güvenilir σ_{ks} elde edebilmek için şekil-5.1 de görülen şekilde denge halinde katı-sıvı arayüzeyinin elde edilmesi gerekir. Eğer herhangi bir şekilde sıcaklık artması olursa şekil-5.2 de görüldüğü gibi erimeler olacak ve denge şartı bozulacaktır. Bu halde denge bozulmakta, oluklar çok derin olmaktadır. Bu olukların



Şekil-5.8. Katı-sıvı arayüzey enerjisinden tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan diyagram.

kullanılması ile yapılacak hesaplamalar da çok hatalı olmaktadır. Eğer sıcaklık azalırda o zaman da şekil-5.3 de görüldüğü gibi denge şartı bozulmakta, hemen oluk civarından başlamak üzere katılaşıma olmaktadır ve oluk derinliği büyümektedir. Bu şekildeki olukların kullanımı ile yapılan σ_{ks} hesaplamaları da hatalı olacaktır.

Ayrıca numune yapımında kullanılan yapıştırıcılar deneyde kullanılan en yüksek sıcaklıkta bile özelliğini kaybetmemeli ve numune ile reaksiyona girmemelidir. Yapıştırıcı numune ile reaksiyona girdiğinde numune saflığını kaybeder. Yapıştırıcıdan ileri gelen safsızlıklar maddenin ısı iletkenlik katsayısını ve ısı akışını etki etmekte ve safsızlıklar tane arayüzeylerinde toplandıklarından oluğa doğrudan etki ederek oluk şeklini bozmaktadır. Bütün bu etkiler de ölçümlere etki etmekte ve sonuçların hatalı olmasına sebep olmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan silikon yapıştırıcı 300 °C ye kadar sıcaklıktan etkilenmemekte ve maddelerle reaksiyona girmemektedir. Kullanılan Succinonitrile ($T_e=57.15$) ve Camphen ($T_e=52$) SIGMA markaları, saflıkta olup bu tür deneysel çalışmalarda kullanılmaya elverişlidir. Çalışmada sıcaklık 2-4 saat gibi süreler için sabit tutulabilmektedir ve bu sürede denge halinde oluk şekilleri elde etmeye yetmektedir. Denge halinde katı-sıvı arayüzeyi elde etmenin başlangıcında çok sayıda (5-10 kadar) oluk şekli oluşmasına rağmen zamanla yalnız tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik iki üç oluk şekli kalmakta ve bunlarda zamanla kaybolmamaktadır. İşte bu şekilde denge haline gelmiş, herhangi bir safsızlık etkisinde kalmayan şekil-5.6 ve şekil-5.7 deki gibi oluk şekillerinin fotoğrafları çekilerek bunlardan ölçmeler yapılmıştır.

Şekil-5.4 ve şekil-5.6 da verilen Succinonitrile'e ait oluk şekillerinden elde edilen ölçmelerle $R=1$ durumu için Γ , σ_{ks} değeri hesaplandı ve sonuçlar tablo-5.1 de verildi. Tablo-5.1 den de görüleceği gibi G_k değeri arttıkça h_0 değeri küçülmektedir. Bununla beraber G_k 'sı en yüksek olan şekil-5.6d oluşuna ait Γ değeri yine de hata sınırları içinde şekil-5.6'daki diğer oluk şekillerine ait Γ değerleri ile uyusmaktadır. Benzer yolla şekil-5.7 de verilen Camphen'e ait oluk şekillerinden elde edilen ölçmeleri kullanarak denklem(5.2) yardımı ile Γ değerleri elde edildi. Tablo-5.2 den görüleceği gibi Camphen'e ait Γ değerlerindeki

sapmalar, Succinonitrile'e göre daha azdır. Buna da muhtemelen sebep, Camphen'e ait oluk şekillerinin daha küçük G değerlerinde elde edildiğinden daha hassas olmasıdır.

Şekil-5.3 ve 5.6 da verilen Succinonitrile'e ait oluk şekillerinden elde edilen ölçümlerin kompütüre verilmesiyle elde edilen Γ ve σ_{ks} değerleri tablo-5.3 de verildi. Tablo-5.3 den görüleceği gibi Γ_x ve Γ_y değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu da bu tür çalışmalarda yani x koordinatı y den çok küçük olmadığı hallerde Γ_y gibi Γ_x de σ_{ks} hesaplamasında kullanılabilceğini gösterir. Tablo-5.3 ile tablo-5.1 in karşılaştırılmasından görüleceği gibi kompütürle hesaplanan Γ değerleri denklem (5.2) ile hesaplanan Γ değerlerinden daha küçüktür ve sapmalar azdır.

Şekil-5.4 ve şekil-5.7 deki oluklara ait verilerle denklem (5.2) den ve kompütür metodu ile elde edilen ve tablo-5.2 ve tablo-5.4 de verilen Γ değerleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görülür. Ancak Camphen için olukların sağ tarafına ait Γ değerleri sol tarafına göre biraz daha büyüktür. Buna da sebep muhtemelen Camphen için σ_{ks} nin izotropik olmamasıdır.

Kompütür ve denklem(5.2) yardımı ile elde edilen Γ değerlerinin karşılaştırılmasından görüleceği gibi sonuçlar birbirine oldukça yakındır. Bu da R=1 durumunda olan denge halindeki oluk şekilleri için beklenen sonuçtur. Eğer R değeri 1 den çok farklı olsa idi o zaman kompütür ile hesaplanan Γ değerleri ile denklem (5.2) den elde edilen Γ değerleri oldukça farklı olurdu. Tablo-5.5 den görüleceği gibi R≠1olan Succinonitrile ve Camphen gibi benzer maddelerin tane arayüzey oluşu metodu ile yüzey enerjilerinin hesaplanması için denklem (5.2) de kullanılabilir. Kompütür metodu ve denklem (5.2) ile oluk şekillerinden Γ değerleri hesaplanabilir. Ancak σ_{ks} nin hesaplanabilmesi için, ΔS , hacim başına entropi değişiminin de bilinmesi gerekir. Camphen için literatürden ΔS bulunamadığından σ_{ks} değeri de elde edilemedi. Succinonitrile için hesaplanan Γ ve bilinen $\Delta S=1.422 \times 10^6$ erg/Kcm değerlerinin kullanılmasından Succinonitrile ait katı-sıvı yüzey enerjisi kompütür metodu ile

$\sigma_{ks}=16.67 \pm 3.72$ erg/cm² ve denklem (5.2) ile

$\sigma_{ks}=19.68 \pm 4.55$ erg/cm² olarak elde edildi. Bu çalışmada elde edilen

σ_{ks} değerlerini daha önce başka araştırmacıların sonuçlarıyla beraber

tablo-5.6 da verildi. Bu çalışmada elde edilen σ_{ks} değerleri, Jones ve Chadwick[25] , Jones[28] tarafından elde edilen değerlere göre % 40-50 daha küçük olmasına rağmen Scheafer ve arkadaşlarının sonucuna göre % 100 kadar büyüktür. σ_{ks} deki bu farklar nümerik hesaplamalardan ileri gelmektedir. Çünkü bu çalışmada kullanılan nümerik hesaplamalarla Scheafer ve arkadaşlarının σ_{ks} hesaplamak için kullandığı oluk şekline uygulandığında (tablo-4.1) $\sigma_{ks}=9.2 \text{ erg/cm}^2$ olarak elde edildi. Bu da Scheafer ve arkadaşlarının sonucu $\sigma_{ks}=8.94 \pm 0.5 \text{ erg/cm}^2$ sonucu ile çok uyusmaktadır. Sonuçlardaki farklılık büyük bir ihtimalle Scheafer ve arkadaşlarının az sayıda olukla çalışmasından ve büyük bir ihtimalle G_k ölçümündeki hatadan gelmektedir. Jones[28], Jones ve Chadwick[25]e ait sonuçlardan farklılığı ise araştırmacıların oluk şekillerinin yeterince dengede olduğu şüphe yaratmaktadır[25,28].

Bu çalışmada Succinonitrile için yalnız dokuz ve Camphen için yalnız beş adet oluk şekli için hesaplamalar verilmiş ise de her bir madde için 20 den fazla oluk şekli elde edildi ve yalnız tam denge halindeki-ler kullanıldı. Böyle olmasına rağmen yine de σ_{ks} hesaplamalarında % 20 ye varan sapmalar vardır. Bizdeki bu sapmalar bilhassa fotoğraflar üzerindeki ve oluk bölgesinden uzaktaki, $\frac{dx}{dy}=0$ bölgesinin belirlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bahsedilen bu belirsizliklerin azaltılmasıyla daha hassas sonuçlar elde edilebilir.

σ_{ks} bilindiğinde ayrıca denge halindeki tane arayüzey oluk şekillerinden tane arayüzey enerjisi σ_{gb} de hesaplanabilir. σ_{gb} nin hassaslığı büyük ölçüde σ_{ks} nin doğru olarak ölçülmesine bağlıdır. α_A ve α_B in değerleri genellikle 15° den küçük olduğundan, $\text{Cos}\alpha$ değerleri 1 e çok yakındır ve bu da sonucu pek etkilemez (denklem-5.4).

V-8.METODUN UYGULAMA SAHALARI

Tane arayüzey oluşu metodu, katı-sıvı yüzey enerjilerini deneysel olarak hesaplamada kullanılan en elverişli methodur. Bu metod, farklı tekniklerle [21-40] elde edilen tane arayüzey oluk şekilleri için saf ve saydam maddelere uygulanabildiği kadar çok bileşikli ve saydam olmayan maddelere de rahatlıkla uygulanabilmektedir[7,24]. Bu çalışmada kullandığımız deney sistemi ile kullanılan yapıştırıcının sıcaklığa karşı

dayanıklılığına bağlı olarak erime noktası 400 °C ye kadar olan pek çok saf ve saydam organik maddeler için elde edilen oluk şekillerinden faydalanılarak Gibbs-Thomson sabiti, r ve eğer hacim başına etkin entropi değişimi ΔS de biliniyorsa katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ile tane arayüzey enerjisi σ_{gb} hesaplanabilir.

V-9.SONUÇ VE YORUM

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} nin ölçümü kolay değildir ve farklı metodlarla hatta aynı metodla ölçülen katı-sıvı yüzey enerji değerleri arasındaki değişim oldukça büyüktür (tablo-5.5). Makroskobik sistemlerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçümünde tane arayüzey oluşu metodu en kullanışlı metoddur.

Bu çalışmada Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerjisinin deneysel ölçümü tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanarak $\alpha = 0$, $R=1$ kabulü ve kompütür metodu olmak üzere iki yoldan hesaplandı (tablo-5.1 ve tablo-5.3). Aynı zamanda Camphen için Gibbs-Thomson sabiti her iki yoldan hesaplandı (tablo-5.2 ve tablo-5.1) Camphen'in erime noktasındaki entropi değişimi ΔS değerine literatürlerde rastlanamadığından Camphen'in katı-sıvı yüzey enerjisi hesaplanamadı. Ayrıca Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerjisinden faydalanarak Succinonitrile için tane arayüzey enerjisi σ_{gb} hesaplandı (tablo-5.6).

Şimdiye kadar deneysel olarak ölçülen Succinonitrile'in katı-sıvı yüzey enerji değerleri ile bu çalışmada ölçülen enerji değerleri tablo-5.5 de verildi. Tablo-5.5 den görüleceği gibi bu çalışmada deneysel olarak her iki yolla ölçülen yüzey enerjisi daha önce ölçülmüş en düşük değer ile en büyük değer arasında bir değerdir.

$K_s = K_k$ için elde edilen yüzey enerjisi ile kompütür metodu ile elde edilen yüzey enerjisi birbirine yakın değerlerdir (tablo-5.1 ve tablo-5.2). Bunun sebebi, Succinonitrile için ısı iletkenlik katsayıları oranı ($R = \frac{K_s}{K_k} = 0.9$) nın bire çok yakın oluşudur.

Tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanarak katı-sıvı yüzey enerjisini ölçme metodunda en önemli faktörler denge halinde oluk şeklini elde edebilmek, sıcaklık gradiyentini hassas olarak ölçebilmek, oluk şekillerini

kaydedebilmek ve oluk koordinatlarını tespit etmektir. Bu şartları sağlayan dizayn edilmiş deneyle, makroskobik sistemlerin katı-sıvı yüzey enerjisi tane arayüzey oluşundan hesaplanır.

Katı-sıvı denge durumunda oluk şekli elde edebilmek ve sıcaklık gradyentini ölçebilmek için dizayn edilmiş deney sistemi, sabit sıcaklıkta denge halinde oluşan oluk şekillerinin fotoğraflarını çekebilmekte ve sıcaklık gradiyentini hassas olarak ölçebilmektedir. Denge halinde oluşan oluk şekillerinden faydalanarak katı-sıvı yüzey enerjisinin deneysel ölçümü hassas olarak yapılabilmektedir. Bu sistemle farklı erime sıcaklıklarındaki bir çok saf ve saydam maddenin denge halinde katı-sıvı arayüzeyleri elde edilerek oluşan tane arayüzey oluk şekillerinden Gibbs-Thomson sabiti, Γ ve katı-sıvı yüzey enerjisi, σ_{ks} hesaplanabilir.

Tablo-5.1. Şekil-5.4 ve 5.6 da gösterilen Succinonitrile'e ait oluk şekillerini kullanarak $R=1$ ve $\alpha=0$ için hesaplanan h_0 , Γ ve σ_{ks} değerleri.

Oluk No	$h_0 \cdot 10^{-3}$ (cm)	G(K/cm)	$\Gamma \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	σ_{ks} (erg/cm ²)
a	1.0714	21.6	1.234	17.55
b	1.0714	21.5	1.234	17.55
c	1.0714	21.5	1.234	17.55
d	0.8333	54.6	1.895	26.95
e	1.1900	21.5	1.522	21.64
f	1.0714	21.5	1.234	17.55
g	1.0714	21.5	1.234	17.55
h	0.9524	21.5	0.975	13.87
Şekil-5.4	0.8333	21.5	1.895	26.95
ORTALAMA	1.018 ± 0.114	-	1.38 ± 0.32	19.68 ± 4.55

Tablo-5.2. Şekil-5.5 ve 5.7 deki Camphen'e ait oluk şekillerini kullanarak $R=1$ ve $\alpha=0$ için hesaplanan h_0 , Γ ve σ_{ks} değerleri.

Oluk No	$h_0 \cdot 10^{-3}$ (cm)	G(K/cm)	$\Gamma \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	σ_{ks} (erg/cm ²)
a	1.429	7.1	0.745	-
b	1.548	8	0.958	-
c	1.309	8.03	0.688	-
d	1.430	8	0.818	-
Şekil-5.5	1.430	8	0.818	-
ORTALAMA	1.429 ± 0.085	-	0.805 ± 0.09	-

Tablo-5.3. Şekil-5.4 ve Şekil-5.6 daki oluk şekillerini kullanarak kompitür metodu ile Succinonitrile için hesaplanan Γ ve σ_{ks} değerleri.

Oluk No	OLUĞUN A KISMI (OLUĞUN SOL TARAFI)				OLUĞUN B KISMI (OLUĞUN SAĞ TARAFI)			
	$\Gamma_x \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	$\Gamma_y \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	σ_{ks}^A (erg/cm ²)		$\Gamma_x \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	$\Gamma_y \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	σ_{ks}^B (erg/cm ²)	
a	1.082	1.123	15.97		1.027	1.173	16.68	
b	1.077	1.178	16.75		1.007	0.925	13.15	
c	0.892	0.782	11.12		1.047	0.987	14.03	
d	1.8012	1.5014	21.35		1.306	1.456	20.70	
e	1.016	1.370	19.48		1.191	1.289	18.33	
f	1.124	1.232	17.51		1.009	1.135	16.11	
g	1.471	1.116	15.86		1.236	0.897	12.49	
h	0.768	0.851	12.10		1.152	0.922	13.11	
Şekil-5.4	1.847	1.754	24.94		1.930	1.438	20.44	
ORTALAMA	1.230 ± 0.36	1.211 ± 0.28	17.23 ± 4.06		1.212 ± 0.27	1.134 ± 0.21	16.06 ± 2.98	

$$\sigma_{ks} = \Gamma_y \cdot S, \quad \bar{\Gamma}_y = 1.173 \pm 0.25 \text{ Kcm}, \quad \bar{\sigma}_{ks} = 16.67 \pm 3.72$$

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n} \pm S_x, \quad S_x = \left(\frac{\sum X^2 - n\bar{X}^2}{n-1} \right)^{1/2}$$

Tablo-5.4. Şekil-5.5 ve şekil-5.7 deki oluk şekillerini kullanarak kompütür metodu ile Camphen için hesaplanan $\bar{\Gamma}$ değerleri.

Oluk No	OLUĞUN A KISMI(OLUĞUN SOL TARAFI)		OLUĞUN B KISMI(OLUĞUN SAĞ TARAFI)	
	$\Gamma_x \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	$\Gamma_y \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	$\Gamma_x \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	$\Gamma_y \cdot 10^{-5}$ (Kcm)
a	1.164	1.136	0.989	1.548
b	0.710	1.656	0.814	0.921
c	0.741	0.601	0.524	0.623
d	0.755	0.801	0.795	0.832
Şekil-5.5	0.693	0.725	0.889	0.917
ORTALAMA	0.813 ± 0.18	0.984 ± 0.38	0.822 ± 0.12	0.968 ± 0.309

$$\bar{\Gamma}_y = 0.976 \pm 0.347 \text{ Kcm}$$

Tablo-5.5. Kompütür metodu ve denklem(5.2)den Succinonitrile ve Camphen için hesaplanan $\bar{\Gamma}$ değerleri.

	Denklem(5.2)den hesaplanan $\bar{\Gamma} \cdot 10^{-5}$ (Kcm)	Kompütür Metodu ile hesaplanan $\bar{\Gamma} \cdot 10^{-5}$ (Kcm)
Succinonitrile	1.38 ± 0.32	1.173 ± 0.25
Camphen	0.805 ± 0.09	0.976 ± 0.347

Tablo-5.6. Succinonitrile için ölçülen α_{ks} değerleri.

Madde	α_{ks} (erg/cm ²)	Kaynak
Succinonitrile	28 ± 5	[25]
	28 ± 4	[28]
	8.94 ± 0.5	[29]
	19.68 ± 4.55	Bu çalışma
	16.67 ± 3.72	Bu çalışma

Tablo-5.7. Succinonitrile için elde edilen tane arayüzey enerjisi.

Oluk No	σ_{ks}^A (erg/cm ²)	α_A^0	σ_{ks}^B (erg/cm ²)	α_B^0	σ_{gb} (erg/cm ²)
a	15.97	11.309	16.68	11.309	32.02
b	16.75	11.309	13.15	11.309	29.32
c	11.12	7.590	14.03	11.309	24.78
d	21.35	11.309	20.70	11.309	41.23
e	19.48	5.710	18.33	11.800	37.33
f	17.51	8.930	16.11	7.590	33.26
g	15.86	5.710	12.49	11.309	28.03
h	12.10	11.309	13.11	11.309	24.72
Şekil-5.4	24.94	5.710	20.44	7.590	45.08
ORTALAMA	17.23 ± 4.06	-	16.06 ± 2.98	-	32.86 ± 6.73

KAYNAKLAR

1. D.P.Woodruff: "The Solid-Liquid Interface". Cambridge University Press,2-25(1973).
2. R.K.Trivedi: "In Lectures On The Theory of Phase Transformation", Metallurgical Society and American Ins.Mining and Pet.Eng.65(1977).
3. D.A.Porter ve K.E.Easterling: "Phase Transformation in Metals and Alloys",Van Nostrand Reinhold(UK) Co.Ltd.1-17(1984).
4. D.Turnbul: "Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals",Journal of Applied Physics,21,1022(1950).
5. D.Turnbul: "Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin",J.Chem.Phys.,18,768(1950).
6. M.H.Burden ve J.D.Hunt: "Cellular and Dendritic Growth-II", Journal of Crystal Growth,22,109-116(1974).
7. M.Gündüz: "Measurement of Solid-Liquid Surface Energies",D.Phil. Thesis,Oxford(1983).
8. D.R.Gaskell: "Introduction to Metallurgical Thermodynamic",Mc.Graw-Hill,105-157(1973).

9. M.Gündüz: "Calculation of Solid-Liquid Surface Energies For Pure Materials and Binary Alloys", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 3-18(1986).
10. D.Turnbul: "Kinetics of Heterogeneous Nucleation", *The Journal of Chemical Physics*, 18, 2, 198(1950).
11. D.Turnbul: "Microscopic Observation of Solidification of Small Metal Droplets", *Journal of Applied Physics*, 21, 804(1950).
12. D.Turnbul: "Kinetic of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets", *J.Chem.Phys.*, 20, 411(1952).
13. Robert E.Reed-Hill: "Physical Metallurgy Principles", University Series in Basic Engineering. D.Van Nostrand Company, Second Editions 480-488.
14. Robert E.Reed-Hill: "Physical Metallurgy Principles", University Series in Basic Engineering, D.Van Nostrand Company, Second Editions Pg.488-489.
15. D.Turnbul ve JC.Fisher: "Rate of Nucleation in Condensed Systems", *Journal of Chemical Physics*, 17, 71(1949).
16. J.W.Christain: "The Theory of Transformation in Metals and Alloys", Part I, Second Edition Pergamon Press, 180(1975).
17. Y.Miyazawa ve G.M.Pound: "Homegeneous Nucleation of Crystalline Gallium From Liquid", *Journal of Crystal Growth*, 23, 45-57(1974).
18. V.P.Sikripov: In "Crystal Growth and Materials", (ed.E.Kaldis and H. Schell), Pg.327, Amsterdam, North Holland, 1977.
19. M.J.Stowell: "The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead From Supercooling Data", *A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics*, 22, 1(1970).
20. O.Söhnel: "Electrolyte Crystal-Aqueous Solution Interfacial Tensions from Crystallization Data", *Journal of Growth*, 57, 101-108(1982).

21. M.Gündüz: "Methods to Determine Solid-Liquid Surface Energies-I", E. Ü.Fen Bilimleri Dergisi,2,231-248(1986).
22. G.F.Bolling ve W.A.Tiller: "Growth from the Melt.I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals",J.Appl.Phys.,31,8,1345(1960).
23. G.E.Nash ve M.E.Glicksman: "A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies",Phil.Mag.,24,577(1971).
24. M.Gündüz ve J.D.Hunt: "The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in The Al-Cu,Al-Si and Pb-Sn Systems", Acta Metall,33,1651 (1985).
25. D.R.H.Jones ve G.A.Chadwick: "Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies of Transparent Materials",Phil.Mag.,22, 291(1970).
26. D.R.H.Jones ve G.A.Chadwick: "Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies",Phil.Mag.,24,995(1971).
27. D.R.H.Jones: "Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient",Rev.Sci. Inst.,41,1509(1970).
28. D.R.H.Jones: "The Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies from the shapes of Grain Boundary Grooves",Phil.Mag.,27,569(1972).
29. R.J.Schaefer,M.E.Glicksman ve J.D.Ayers: "High-Confidence measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material",Phil.Mag.,32,725 (1975).
30. S.C.Hardy: "A Grain Boundary Groove Measurement of Surface Tension Between Ice and Water",Phil.Mag.,35,471(1977).
31. A.Van de Vloed: Bull.Soc.Chim.Belg.,48,229(1937).
32. G.A.Wulff ve E.F.Westrum: J.Phys.Chem.,67,2376(1963).
33. N.Eustathopoulos: "Energetics of Solid-Liquid Interfaces of Metals and Alloys",International Metals Review,28,189(1983).

34. D.R.H.Jones: "Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces", J.Materials Science,9,1-17(1974).
35. W.M.Ketcham ve P.V.Hobbs: "An Experimental Determination of The Surface Energies of Ice",Phil.Mag.,19,1161(1969).
36. Richard C.Sill ve Adam.S.Skapski: "Metod for Determination of The Surface Tension of Solids,from Their Melting Points in Thin Wedges", J.Chem.Phys.,24,644(1956).
37. C.J.Coombes: "The melting of Small Particles of Lead and Indium",J. Phys.F: Metals Phys.,2,441(1972).
38. R.H.Ewing: "The Free Energy of The Crystal - Melt Interface from The Radial distribution Function", Journal of Crystal Growth,11,221-224(1971).
39. A.Skapski,R.Billups ve A.Rooney: "Capillary Cone Metod for Determination of Surface Tension of Solids",J.Chem.Phys.,24,1350(1956).
40. A.A.Skapski: "A Theory of Surface Tension of Solids-I,Applications to Metals",Acta Metallurgica,4,576(1956).
41. F.G.Curtis: "Applied Numerical Analysis (Addison-Westley Pub.Co.,) 78(1980).
42. O.E.Myers: "Analtical Metods in Conduction Heat Transfer (Mc Graw Hill Book Co.,) Pg.256(1971).
43. B.Carnahan,H.A.Luther ve J.O.Wilkes: "Applied Numerical Metods", (Jhon Wiley and Sons),Pg.270(1969).
44. J.D.Hunt ve D.G.McCartney: "Numerical Finite Difference Mode for Steady State Cellular Array Growth",Acta Metal,35,89(1987).

EK-1

 $\frac{dA}{dV}$ NİN HESABI

Anayön doğrultusunda l_1 ve l_2 yay uzunluklarına sahip bir arayüzey elemanını düşünelim. Şayet eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 seçilirse o zaman $l_1 = r_1 \alpha_1$ ve $l_2 = r_2 \alpha_2$ olur (şekil-1.5b). Eğer birim eleman dr ile gösterilirse

$$dA = (r_1 + dr) (r_2 + dr) \alpha_1 \alpha_2 - r_1 r_2 \alpha_1 \alpha_2 \approx (r_1 + r_2) \alpha_1 \alpha_2 dr \quad (\text{Ek-1.1})$$

ve

$$dV = (r_1 \alpha_1) (r_2 \alpha_2) dr = r_1 r_2 \alpha_1 \alpha_2 dr \quad (\text{Ek-1.2})$$

olur. (Ek-1.1) ve (Ek-1.2) denklemleri taraf tarafa bölünürse

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (\text{Ek-1.3})$$

elde edilir. Bu da küresel olmayan anayüzeyin eğriliğini verir. Küresel yüzeyler için $r_1 = r_2$ dir ve

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \text{ dir.}$$

Silindirik yüzeyler için $r_2 = \infty$ dur. Yani

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{r} \text{ dir.}$$

CHROMEL-ALUMEL Termokupllar İçin Kalibrasyon Tablosu.

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(+)0	0:00	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28	0.32	0.36
10	0.40	0.44	0.48	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.72	0.76
20	0.80	0.84	0.88	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.12	1.16
30	1.20	1.24	1.28	1.32	1.36	1.40	1.44	1.49	1.53	1.57
40	1.61	1.65	1.69	1.73	1.77	1.81	1.85	1.90	1.94	1.98
50	2.02	2.06	2.10	2.14	2.18	2.23	2.27	2.31	2.35	2.39
60	2.43	2.47	2.51	2.56	2.60	2.64	2.68	2.72	2.76	2.80
70	2.85	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	3.10	3.14	3.18	3.22
80	3.26	3.30	3.35	3.39	3.43	3.47	3.51	3.56	3.60	3.64
90	3.68	3.72	3.76	3.81	3.85	3.89	3.93	3.97	4.01	4.05
100	4.10	4.14	4.18	4.22	4.26	4.31	4.35	4.39	4.43	4.47
110	4.51	4.55	4.60	4.64	4.68	4.72	4.76	4.80	4.84	4.88
120	4.92	4.96	5.01	5.05	5.09	5.13	5.17	5.21	5.25	5.29
130	5.33	5.37	5.41	5.45	5.49	5.53	5.57	5.61	5.65	5.69
140	5.73	5.77	5.81	5.85	5.89	5.93	5.97	6.01	6.05	6.09
150	6.13	6.17	6.21	6.25	6.29	6.33	6.37	6.41	6.45	6.49
160	6.53	6.57	6.61	6.65	6.69	6.73	6.77	6.81	6.85	6.89
170	6.93	6.97	7.01	7.05	7.09	7.13	7.17	7.21	7.25	7.29
180	7.33	7.37	7.41	7.45	7.49	7.53	7.57	7.61	7.65	7.69
190	7.73	7.77	7.81	7.85	7.89	7.93	7.97	8.01	8.05	8.09
200	8.13	8.17	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37	8.41	8.46	8.50
210	8.54	8.58	8.62	8.66	8.70	8.74	8.78	8.82	8.86	8.90
220	8.94	8.98	9.02	9.06	9.10	9.14	9.18	9.22	9.26	9.30
230	9.34	9.38	9.42	9.46	9.50	9.54	9.59	9.63	9.67	9.71
240	9.75	9.79	9.83	9.87	9.91	9.95	9.99	10.03	10.07	10.11
250	10.16	10.20	10.24	10.28	10.32	10.36	10.40	10.44	10.48	10.52
260	10.57	10.61	10.65	10.69	10.73	10.77	10.81	10.85	10.89	10.93
270	10.98	11.02	11.06	11.10	11.14	11.18	11.22	11.26	11.30	11.34
280	11.39	11.43	11.47	11.51	11.55	11.59	11.63	11.67	11.72	11.76
290	11.80	11.84	11.88	11.92	11.96	12.01	12.05	12.09	12.13	12.17
300	12.21	12.25	12.29	12.34	12.38	12.42	12.46	12.50	12.54	12.58
310	12.63	12.67	12.71	12.75	12.79	12.83	12.88	12.92	12.96	13.00
320	13.04	13.08	13.12	13.17	13.21	13.25	13.29	13.33	13.37	13.41
330	13.45	13.50	13.54	13.58	13.62	13.67	13.71	13.75	13.79	13.83
340	13.88	13.92	13.96	14.00	14.04	14.09	14.13	14.17	14.21	14.25
350	14.29	14.34	14.38	14.42	14.46	14.50	14.55	14.59	14.63	14.67
360	14.71	14.75	14.80	14.84	14.88	14.92	14.97	14.01	15.05	15.09
370	15.13	15.18	15.22	15.26	15.30	15.34	15.39	15.43	15.47	15.51
380	15.55	15.60	15.64	15.68	15.72	15.76	15.81	15.85	15.89	15.94
390	15.98	16.02	16.06	16.10	16.14	16.19	16.23	16.27	16.31	16.35
400	16.40	16.44	16.48	16.52	16.57	16.61	16.65	16.69	16.74	16.78

EK-3

TAYLOR AÇILIM METODU

Katı-sıvı denge durumunda oluşan tane arayüzey oluklarının örgü noktasının sıcaklığı (şekil-4.2b) Taylor açılım metoduyla

$$T_E = T_O + h_E T'_x + \frac{h_E^2}{2} T''_x + \dots \quad (\text{Ek-3.1a})$$

$$T_w = T_O - h_w T'_x + \frac{h_w^2}{2} T''_x + \dots \quad (\text{Ek-3.1b})$$

$$T_O = T_O + h_s T'_y + \frac{h_s^2}{2} T''_y + \dots \quad (\text{Ek-3.1c})$$

$$T_N = T_O - h_N T'_y + \frac{h_N^2}{2} T''_y + \dots \quad (\text{Ek-3.1d})$$

elde edilebilir. Burada $T'_x = \frac{dT}{dx}$, $T''_x = \frac{d^2T}{dx^2}$, $T'_y = \frac{dT}{dy}$, $T''_y = \frac{d^2T}{dy^2}$, h_E , h_w , h_N , h_s , E,w,N,s noktalarının "O" noktasına olan uzaklıklarıdır. Denklem (Ek-3.1a) ve (Ek-3.1b) den

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{T_E - T_O}{h_E} \right) &= T'_x + \frac{h_E}{2} T''_x \\ \left(\frac{T_w - T_O}{h_w} \right) &= T'_x + \frac{h_w}{2} T''_x \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{T_E - T_O}{h_E} \right) + \left(\frac{T_w - T_O}{h_w} \right) = \frac{1}{2} (h_E + h_w) T''_x \quad (\text{Ek-3.2a})$$

elde edilir. Benzer olarak denklem (Ek-3.1c) ve (Ek-3.1d) den

$$\left(\frac{T_N - T_O}{h_N} \right) + \left(\frac{T_s - T_O}{h_s} \right) = \frac{1}{2} (h_N + h_s) T''_y \quad (\text{Ek-3.2b})$$

elde edilir. Eğer denklem (Ek-3.2a) $(h_N + h_s)$ ile ve denklem (Ek-3.2b), $(h_E + h_w)$ ile çarpılır ve taraf tarafa toplanırsa

$$\left[\frac{T_E - T_O}{h_E} + \frac{T_W - T_O}{h_W} \right] (h_N + h_S) + \left[\frac{T_N - T_O}{h_N} + \frac{T_S - T_O}{h_S} \right] (h_E + h_W) = \frac{1}{2} (h_E + h_W) (h_S + h_N) (T''_x + T''_y) \quad (\text{Ek-3.3})$$

elde edilir.

Denge durumunda $T''_x + T''_y = 0$ olacağından denklem (Ek-3.3)

$$AT_E + BT_W + CT_N + DT_S - T_O (A+B+C+D) = 0 \quad (\text{Ek-3.4})$$

olarak yazılır. Burada $A = \frac{h_N + h_S}{h_E}$, $B = \frac{h_N + h_S}{h_W}$, $C = \frac{h_E + h_W}{h_N}$ ve $D = \frac{h_E + h_W}{h_S}$ dir.

Görüleceği gibi denklem (Ek-3.4), kutu metodu ile elde edilen denklem (4.6c) ile aynıdır.

EK-4

Denge halindeki tane arayüzey bölgesinde kararlı ısı akısının çözümü (Program Gibbs-Thomson sabiti, Γ 'yi hesaplamada da kullanılır).

```

20 DEFINT N,W,L,S,I,K,J:INPUT"FILE":F#:INPUT"RA":RA
23 READ W,L,SK:DATA 11,23,3: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 GOSUB2220:INPUT"2 COR XK":ZK:IN
PUT"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:N
EXT ELSE GOTO40
30 INPUT"DIRECT=1,INDIRECT=2,CALCULATE A=3":J
32 IF J=1 GOTO 70
34 IF J=2 GOSUB3220:GOTO330
36 IF J=3 GOSUB3220:GOTO6010
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:NEXTJ
43 PRINT"RJ(J)","-X(J)":FOR J=1 TO W:PRINTRJ(J),XK(J+SK-1):NEXT
45 FOR K=W+SK TO L:Y(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(S1+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):GOTO200
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:GOTO320
260 IF J=W THEN HS=RJ(W):RJ(W-1):A1=2*HS:C=0:D=C1*2/HS:GOTO320
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:GOTO440
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+3)=B
480 FOR KK=1 TO W:II=I-W-1+KK:IF II<1 OR B(KK)=0 GOTO 520
500 Z=P(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-I:PR
INT 3 1018,A:Z: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-1+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 GOSUB680:GOTO6010
680 I=0:A=3
700 IF N-I>60 THEN KK=60 ELSE KK=N-I
720 OPEN"R",1,F#: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#
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*(TR):C#=C#+MKI*(PT)
1380 LSET A#=C#
1400 PUT 1,2:CLOSE
1420 RETURN
1860 OPEN"R",1,F#:FIELD 1,255 AS A#:C#=""
1862 A=W:GOSUB1870:A=L:GOSUB1870:A=SK:GOSUB1870:A=G:GOSUB1870
1864 A=RA:GOSUB1870:A=T1:GOSUB1870:A=T2:GOSUB1870:A=TH:GOSUB1870
1866 A=9J:GOSUB1870
1868 LSET A#=C#:PUT 1,1:CLOSE:RETURN
1870 C#=C#+MKS*(A):RETURN
2220 OPEN"R",1,F#:FIELD 1,255 AS A#:GET 1,1:C#=A#:CLOSE
2222 I=0:GOSUB2230:W=A:GOSUB2230:L=A:GOSUB2230:SK=A:GOSUB2230:G=A
2224 GOSUB2230:RA=A:GOSUB2230:T1=A:GOSUB2230:T2=A:GOSUB2230:TH=A
2226 GOSUB2230:SJ=A
2228 GOTO7240

```

```

2230 A=CVS(MID*(C$,I#4+1,4));I=I+1;RETURN
2240 PRINT"W,L,SK,B,RA,T1,T2,TH,SJ";W;L;SK;G;RA;T1;T2;TH;SJ
2320 C#="";OPEN"R",1,F#
2340 FIELD 1,255 AS A#
2360 GET 1,2;C#=#
2400 I=1;FOR K=1 TO L;XK(K)=CVS(MID*(C$,I#4-3,4));I=I+1;NEXT
2420 FOR J=1 TO W;RJ(J)=CVS(MID*(C$,4#I-3,4));I=I+1;NEXT
2460 CLOSE;RETURN
3220 I=0;A=3
3240 IF N-I#60 THEN KK#60 ELSE KK#N-I
3260 C#=""; OPEN"R",1,F#
3280 FIELD 1,255 AS A#
3300 GET 1,A
3320 C#=#;FOR K=1 TO KK;I=I+1
3340 Y(I)=CVS(MID*(C$,K#4-3,4));NEXT;CLOSE
3360 A=A+1;IF N#>I GOTO3240
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);GOTO3540
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;GOTO3660
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
3740 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(1,6)
-(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;GOTO6010
4200 INPUT"FILE";F#;GOSUB2220;GOSUB3220;GOTO3380
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#;GOSUB2220;GOSUB3220
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;Y2=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 R=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 GOSUB4540
6065 Y=XK(SK+W-1)-XK(SK+J-1);B=B/Y
6070 C=(SIN(HT)-SIN(T4))/Y;PRINTB;C;
6075 Y=RJ(W)-RJ(J);D=D/Y;E=(COS(T4)-COS(HT))/Y;PRINTD,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 R=(XY*(S1)-X3*Y3)/(X4*(S1)-X3*X3);PRINT"AY=";B;(A+B)/2;INPUT"NEW RES=1,ITER
ATIVE=2,CHANGE START=3,NEW DATA=4";J;IF J=1 THEN GOTO6000
6095 IF J=2 GOTO 3380
6097 IF J=4 GOTO25
6100 INPUT"START J";H;INPUT"END J";HH;GOTO6015

```

T. C.

Yükseköğretim Kurulu
Dokümanjasyon Merkez