

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

Yüksek Lisans Tezi

**Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ÖTEKTİK ALAŞIMLARININ
ÖZ ISILARININ VE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Derya DEDE

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mustafa EROL**

Yozgat 2013

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

Yüksek Lisans Tezi

**Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ÖTEKTİK ALAŞIMLARININ
ÖZ ISILARININ VE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Derya DEDE

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mustafa EROL**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 2012FBE/T33 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2013

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 70110511005 numaralı öğrencisi Derya DEDE'nin hazırladığı “**Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Ötektik Alaşımlarının Öz Isılarının ve Aktivasyon Enerjilerinin İncelenmesi**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 19/08/2013 Pazartesi günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına OY ÇOKLUĞU / OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Recep ŞAHİNGÖZ

Üye : Prof. Dr. Emin ÇADIRLI

Üye : Doç. Dr. Mustafa EROL (Danışman)

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun / / 2013 tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / / 2013

(Ünvanı, Adı Soyadı)

Müdür

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1. Metallerin Öz Isıları	1
1.1.1. Isı Kapasitesi Modelleri	2
1.1.1.1. Dulong-Petit (Klasik) Modeli	2
1.1.1.2. Einstein Modeli	3
1.1.1.3. Debye Modeli	6
1.2. Aktivasyon Enerjisi	12
1.2.1. Kissinger Denklemi	12
1.2.2. Flynn-Wall-Ozawa Denklemi	14
2. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ALAŞIMLARI	17
2.1. Ag-Al Alaşımı	17
2.2. Ag-Cu Alaşımı.	19
2.3. Ag-Nd Alaşımı	21
3. METALİK ALAŞIMLARIN DSC İLE TERMAL ANALİZİ	24
3.1. Isı Akışı-Sıcaklık Eğrileri	24

3.1.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı	25
3.1.2. Erime Sıcaklığı	25
3.1.3. Entalpi	26
3.1.4. Öz Isı (C_p)	28
3.1.5. Kinetik Analiz	29
3.1.5.1. Kissenger Metodu	29
3.1.5.2. Flynn-Wall-Ozawa Metodu	30
4. DENEYSEL SİSTEM VE BİR DENEYİN YAPILIŞI	31
4.1. Deneysel Sistem	31
4.2. Arc Melting Metodu İle Alaşım Hazırlama	32
4.3. DSC Sistemi İle Bir Deneyin Yapılışı	34
4.3.1. Numunenin Hazırlanışı	35
4.3.2. Numunenin Fırına Yerleştirilmesi	35
4.3.3. Sistemin Çalıştırılması	35
4.3.4. Deneyler Esnasında Karşılaşılabilecek Durumlar	36
4.3.5. Sistemin Kapatılması	36
5. SONUÇLAR	37
5.1. Hazırlanan Ötektik Alaşımlar	37
5.2. Isı Akışı-Sıcaklık Eğrileri	38
5.2.1. Erime Sıcaklıkları	40
5.2.2. Entalpi Verileri	42
5.3. Öz Isı Sonuçları	44
5.4. Kinetik Analiz Sonuçları	46
5.4.1. Kissinger Yöntemi İle Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	48
5.4.2. Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	53

TARTIŞMA	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	62

Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ÖTEKTİK ALAŞIMLARININ ÖZ ISILARININ VE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ

Derya DEDE

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2013; Sayfa: 62

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa EROL

ÖZET

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) tekniği malzemelerin termal analizi için kullanılan bir yöntemdir. Sistem; içine referans ve numunenin bulunduğu bir fırın ve ısı akışını kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. Bu çalışmada Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ikili ötektik gümüş alaşımlarının DSC tekniği ile termal analizleri yapıldı. DSC sistemi ile sıcaklık-ısı akışı grafikleri elde edildi. Numune ve referansın arasındaki ısı akışı farkı; entalpi ve erime sıcaklığı gibi özelliklerin tayininde kullanıldı. Isı akışı-sıcaklık grafiği analiz edilerek numunelerin öz ısılarının sıcaklıkla değişimleri incelendi. Aktivasyon enerjisi Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa metotları ile hesaplandı ve karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ag Alaşımları, Entalpi, Öz Isı, Kinetik Analiz, Aktivasyon Enerjisi.

INVESTIGATION OF SPECIFIC HEAT AND ACTIVATION ENERGIES OF Ag-Al, Ag-Cu AND Ag-Nd EUTECTIC ALLOYS

Derya DEDE

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master of Science Thesis**

2013; Page: 62

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa EROL

ABSTRACT

Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique is a thermo-analytical technique used for thermal analysis of materials. System consists of a furnace that is put sample and reference and a computer that controls heat flow. In this study, thermal analysis of Ag-Al, Ag-Cu and Ag-Nd binary eutectic silver alloys were made by DSC technique. Temperature-heat flow graphs were obtained from DSC measurements. The difference of heat flow between the sample and the reference were used to determine enthalpy and melting temperature. By analyzing temperature-heat flow graphs some thermal properties such as temperature change of specific heat values were obtained. Activation energies were calculated by using Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods.

Keywords: Ag Alloys, Enthalpy, Specific Heat, Kinetic Analysis, Activation Energy.

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐması boyunca bana yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Do. Dr. Mustafa EROL'a teŐekkürü bir borç bilir, minnet ve Őükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi destek olan aileme bütün içtenliğimle teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteğinden dolayı sevgili arkadaşım Sefa Burak Kaya AYDIN'a teŐekkürlerimi sunarım.

Alaşımların hazırlanması için sağladıkları imkanlardan dolayı Alman Havacılık ve Uzay Merkezi, Uzay Malzemesi Fiziği Enstitüsü'ne (German Aerospace Center – DLR, Institute of Materials Physics in Space) teşekkür ederim.

ÇalıŐmamızı 2012FBE/T33 kodlu proje ile destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teŐekkürlerimi sunarım.

Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne de analizler süresince verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1: Hazırlanan Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Kompozisyonları ve Ötektik Noktaları	38
Tablo 5.2: Ag-Al, Ag-Cu, Ag-Nd Alaşımlarının Erime Sıcaklıkları	42
Tablo 5.3: Ötektik Kompozisyondaki Ag-Al, Ag-Cu, Ag-Nd Alaşımlarının Entalpi Değerleri	44
Tablo 5.4: Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Öz ısı Değerleri	46
Tablo 5.5: Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı.....	50
Tablo 5.6: Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı	51
Tablo 5.7: Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı	52
Tablo 5.8: Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı	54
Tablo 5.9: Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı	55
Tablo 5.10: Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı	56
Tablo 5.11: Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Ötektik Alaşımlarının Aktivasyon Enerjisi ve Arrhenius Faktörü	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Klasik Teoriye Göre C_v -T Değişimi	3
Şekil 1.2: Klasik, Einstein ve Debye Isı Kapasitesi Modellerinin Karşılaştırılması	11
Şekil 2.1: Ag-Al Alaşımının Faz Diyagramı	18
Şekil 2.2: Ag-Cu Alaşımının Faz Diyagramı	20
Şekil 2.3: Ag-Nd Alaşımının Gschneidner ve Calderwood Tarafından Yorumlanan Faz Diyagramı	22
Şekil 3.1: DSC Ölçümü Sonucunda Elde Edilebilecek Bir Isı Akışı-Sıcaklık Grafiğinin Şematik Gösterimi	24
Şekil 3.2: Isı Akışı-Sıcaklık Grafiğinde Camsı Geçiş Sıcaklığının Tayininin Şematik Gösterimi	25
Şekil 3.3: Isı akışı-Sıcaklık Grafiğinde Erimenin Şematik Gösterimi	26
Şekil 4.1: SEIKO DSC 6300 Sistemi	31
Şekil 4.2: Vakumlu Ark Fırını Şematik Gösterimi	33
Şekil 4.3: Arc Melting Sistemi	34
Şekil 5.1: Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi.	38
Şekil 5.2: Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi	39
Şekil 5.3: Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi	39
Şekil 5.4: Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini	40
Şekil 5.5: Ag-28,41ağ.%Cu Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini	41
Şekil 5.6: Ag-84,25ağ.%Nd Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini	41
Şekil 5.7: Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Entalpi Hesabı	43

Şekil 5.8:	Ag-28,41ağ.%Cu Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Entalpi Hesabı	43
Şekil 5.9:	Ag-84,25ağ.%Nd Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Entalpi Hesabı	44
Şekil 5.10:	Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı-Sıcaklık Eğrisi	45
Şekil 5.11:	Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı-Sıcaklık Eğrisi	45
Şekil 5.12:	Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı-Sıcaklık Eğrisi	46
Şekil 5.13:	Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu	47
Şekil 5.14:	Ag-28,41ağ.%Cu Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu	47
Şekil 5.15:	Ag-84,25ağ.%Nd Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu	48
Şekil 5.16:	Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	50
Şekil 5.17:	Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	51
Şekil 5.18:	Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	52
Şekil 5.19:	Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	54
Şekil 5.20:	Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	55
Şekil 5.21:	Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	56

KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Isı Kapasitesi
c	: Öz Isı
C_V	: Sabit Hacimdeki Isı Kapasitesi
C_P	: Sabit Basıncıdaki Isı Kapasitesi
K	: Kelvin
T	: Sıcaklık
Q	: Isı Enerjisi
n	: Fonon Sayısı
w_E	: Frekans
w_D	: Kesilim Frekansı
ϑ	: Ses Hızı
C_{pc}	: Kalibrantın Isı Kapasitesi
m_c	: Kalibrantın Kütlesi
m_s	: Numunenin Kütlesi
Q_s	: Numune İçin Ölçülen Isı
Q_b	: Boş Kap İçin Ölçülen Isı
Q_c	: Kalibrant İçin Ölçülen Isı
β	: Isıtma Hızı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_p	: Pik Sıcaklığı
E	: Aktivasyon Enerjisi
Z	: Arrhenius Exsponensiyel Faktörü
R	: Gaz Sabiti
M	: Numunenin Gerçek Kütlesi
M_o	: Numunenin İlk Kütlesi
M_f	: Numunenin Son Kütlesi
θ_D	: Debye Sıcaklığı
α	: Reaktant Oranı

1. GİRİŞ

Gündelik hayatımızın hemen her anında çevremizde metallere yapılmış malzemeler görürüz. Metaller elektriği çok iyi iletirler. En iyi iletken metaller bakır, gümüş ve altındır. Altın, platin, gümüş ve bakırdır. Isıtılan metallere birçok özelliği değişir. Metallerin farklı sıcaklıktaki davranışları termal analiz yöntemleri ile incelenmektedir. Termal analiz yöntemleri ile metallere soğurduğu ya da açığa çıkardığı enerjisi, iletkenliği, öz ısı gibi özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

1.1. Metallerin Öz Isıları

Malzemelerin öz ısılarını Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) tekniği ile ölçmek mümkündür. DSC tekniği E.S. Watson ve M.J. O'Neill tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir [1].

DSC; numune ve referansın sıcaklıklarını kontrollü bir şekilde arttırarak aralarındaki ısı akışı değişimini sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmeye, malzemelerin termal analizlerini yapmaya ve soğrulan veya salınan enerji miktarını ölçmeye yarar.

Temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalar olan DSC, faz ve hal değişimi ısı, faz değişimi sıcaklığı, öz ısı ve tepkime ısı gibi termal değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Buradaki geçişler enerji değişimi veya öz ısı değişimlerini içerir.

Aynı miktardaki cisimlerin sıcaklıklarını belirli bir miktar yükseltmek için gereken enerji maddeden maddeye değişmektedir. Bir cismin sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli ısı enerjisine o cismin ısı kapasitesi denir. "C" ile gösterilir. Bu tanıma göre, cisme Q birimlik ısı verildiğinde, cismin sıcaklığı ΔT kadar değişir. O zaman,

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

olur. Herhangi bir cismin ısı kapasitesi, cismin kütlesi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, ısı kapasitesini, birim kütle başına düşen ısı kapasitesi olarak tanımlamak daha uygun olur; buna öz ısı veya özgül ısı denir "c" ile gösterilir.

Isı kapasitesi tanımına göre, m kütleli bir madde ile bu maddenin çevresi arasında oluşan Q ısı enerjisi transferi, sıcaklık değişimi $\Delta T = T_s - T_i$ olmak üzere;

$$Q = mc\Delta T \quad (1.2)$$

olarak ifade edilebilir [2].

Isı kapasitesi, sabit basınç altında (C_p) ve sabit hacim altında (C_v) olmak üzere iki şekilde tanımlanır:

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (1.3)$$

Deneysel çalışmalarda metalik malzemelerin hacimlerini sabit tutmak mümkün olamayacağı için öz ısı kapasitesi sabit basınç altında ölçülür. Öz ısı teorik çalışmalarda ise sabit hacim altında incelenir.

1.1.1. Isı Kapasitesi Modelleri

Malzemelerin ısı kapasitelerini hesaplamak için günümüze kadar üç farklı model önerilmiştir. Bu modeller sırasıyla Klasik, Einstein ve Debye modelleridir.

1.1.1.1. Dulong-Petit (Klasik) Modeli

Örgü titreşimleri için tanımlanan ve 1900'lü yıllara kadar geçerli olan klasik teoriye göre; T sıcaklığında dengede bulunan bir sistemin toplam enerjisindeki her bağımsız

ikinci dereceden terimin ortalaması $\frac{1}{2} k_B T$ 'dir. Harekete eşlik eden toplam enerji;

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.4)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T \quad (1.5)$$

olur. Kristalin N_a tane atomdan oluştuğunu düşünürsek ve her bir atomun üç serbestlik derecesi olacağından toplam örgü enerjisi;

$$\langle E \rangle = 3N_a k_B T \quad (1.6)$$

Sabit hacimdeki ısı kapasitesi;

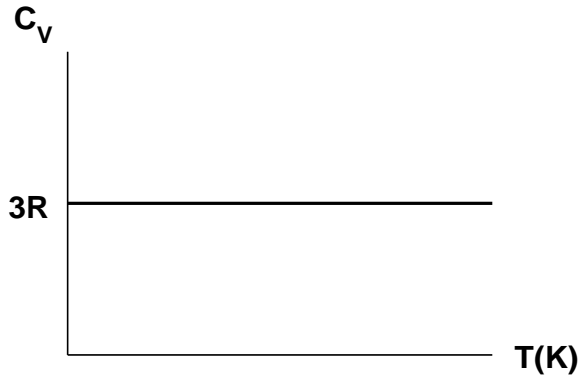
$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (1.7)$$

olduğundan,

$$C_v = 3N_a k_B \quad (1.8)$$

olarak bulunur. Burada C_v sıcaklıktan bağımsızdır.

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K olduğundan; $C_v = 3R \approx 25$ J/mol.K olur.



Şekil 1.1. Klasik Teoriye Göre C_v -T Değişimi

1.1.1.2. Einstein Modeli

Bir katının ısı kapasitesine aynı frekanstaki N tane salıncının yapacağı katkı konusunda ilk başarılı açıklama Einstein tarafından yapıldı: Einstein, N tane atomdan oluşan katının aynı w_E frekansında salınan N tane harmonik salıncıdan oluştuğunu düşünmüştür.

Her bir salıncının enerjisi Plank kanunundan;

$$E = n\hbar w, \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.9)$$

olarak bulunur. Burada n fonon sayısı olup T sıcaklığında ısısal dengedeki fononların sayısı;

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (1.10)$$

ile verilir. Plank dağılımı (fonon sayısı) analizi şu şekilde yapılır:

i) Yüksek sıcaklıklarda; $k_B T \gg \hbar \omega$ olacağından,

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \dots \quad (1.11)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (1.12)$$

olur.

ii) Düşük sıcaklıklarda; $k_B T \ll \hbar \omega$ olacağından,

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \gg 1 \quad (1.13)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (1.14)$$

$$\langle E \rangle = \langle n \rangle \hbar\omega \quad (1.15)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (1.16)$$

Her katıda $3N$ tane kip olacağından;

$$\langle E \rangle = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} \quad (1.17)$$

yazılabilir.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = -3N\hbar w \left(e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1 \right)^{-2} \left(\frac{-\hbar w}{k_B T} T^{-2} e^{\frac{-\hbar w}{k_B T}} \right) \quad (1.18)$$

Einstein ısı kapasitesi teorisi;

$$C_v = \frac{3Nk \left(\frac{\hbar w_E}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar w}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar w_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (1.19)$$

şeklindedir.

Yüksek sıcaklıklarda $kT \gg \hbar w$ ise,

$\frac{\hbar w}{kT} = x$ olsun. Yüksek sıcaklıklarda $x \rightarrow 0$ olur.

$$\lim_{x \rightarrow 0} C_v = 3Nk \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \rightarrow \frac{0}{0} \quad (1.20)$$

Belirsizlik durumu olduğu için türev alınmalıdır:

$$\lim_{x \rightarrow 0} C_v = 3Nk \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2xe^x + e^x x^2}{2(e^x - 1)e^x} \rightarrow \frac{0}{0} \quad (1.21)$$

Yine belirsizlik durumu olduğu için tekrar türev alınır ve $C_v = 3Nk$ olarak bulunur.

$N_a \cdot k_B = R$ olduğu için;

$$C_v = 3R \quad (1.22)$$

olur. Yüksek sıcaklıklarda Einstein modeli klasik model ile uyumludur.

Düşük sıcaklıklarda $kT \ll \hbar w$ ise;

$x = \frac{\hbar w}{kT}$ olsun. Düşük sıcaklıklarda $x \rightarrow \infty$ olur.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_v = 3Nk \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \rightarrow \frac{\infty}{\infty} \quad (1.23)$$

Belirsizlik durumu olduğu için, bu durum ortadan kalkana kadar türev alınır.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_v = 3Nk \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{2e^x} \rightarrow \frac{1}{e^x} \quad (1.24)$$

olarak bulunur. ($x \gg 1$ limit alınmış kabul edilir.)

$$C_v = 3N_a k_B e^{-x} \quad (1.25)$$

$$C_v = 3N_a k_B e^{\frac{-\hbar\omega}{kT}}, \quad N \rightarrow N_a \quad (1.26)$$

Einstein ısı kapasitesi teorisi yüksek sıcaklıklarda klasik teori ile uyum gösterirken, düşük sıcaklarda uyuşmamaktadır. Deneysel sonuçlar da Einstein teorisinin daha başarılı olduğunu göstermiştir.

Einstein modelindeki en büyük aksaklık; fiziksel olarak gerçeklere aykırı bir temele dayanmış olmasıdır. Çünkü model başlangıçta bir katı içerisindeki bütün salınıcılarının frekanslarını eşit kabul etmektedir. Bu kabul bütün parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ediyorsa doğru olabilir. Ancak fiziksel olarak katı içerisinde böyle bir durum düşünülemez.

Deneysel sonuçlar düşük sıcaklıklarda C_v 'nin T^3 ile orantılı olduğunu göstermektedir. Oysaki bu sonucu ne klasik teori ne de Einstein teorisi tam olarak izah edememektedir. Bunun için Debye bir teori geliştirmiştir.

1.1.1.3. Debye Modeli

Debye, aynı Einstein gibi N atomlu bir katı için $3N$ titreşim kipi olduğunu düşünmüş ve bunlara ek olarak salınıcının frekansını sabit değil, k dalga vektörüne bağlı olması gerektiğini varsaymıştır. Ayrıca Debye frekansın sıfırdan sonsuza kadar değil de belli bir frekans aralığında olacağını ve bir kesilim frekansının (ω_D) olması gerektiğini söylemiştir. Çünkü düşük sıcaklıklarda yüksek frekanslar uyarılamaz.

w ile w+dw arasında olan kiplerin sayısı $g(w)dw$ olsun. w ile w+dw arasındaki kipleri enerjisi;

$$E = \int g(w)dw \langle n(w) \rangle \hbar w \quad (1.27)$$

olur. Kip sayısı;

$$g(w) = \frac{dN}{dw} \quad (1.28)$$

dir. Buradaki N sayısı bilirse $g(w)$ hesaplanabilir. Birim hacimdeki K durumlarının sayısı;

$$\left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (1.29)$$

ile verilir. Her bir kutuplanma durumunda K'dan küçük olan kiplerin toplam sayısı $(L/2\pi)^3$ ile K yarıçaplı bir kürenin hacminin çarpımı olarak yazılabilir.

$$N = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi K^3 = \frac{VK^3}{6\pi^2} \quad (1.30)$$

$$g(w) = \frac{dN}{dw} = \frac{d}{dw} \left(\frac{V}{6\pi^2} \right) K^3 = \frac{V}{6\pi^2} 3K^2 \frac{dK}{dw} = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{dw} \quad (1.31)$$

Debye yaklaşığında her kutuplanma durumu için, sürekli bir elastik ortamda olduğu gibi ϑ ses hızının sabit olduğu varsayılır. Dispersiyon bağıntısı $w = 9K$ olduğundan;

$$\frac{dK}{dw} = \frac{1}{9} \quad (1.32)$$

olur.

$$g(w) = \frac{Vw^2}{9^2 2\pi^2} \frac{1}{9} \quad (1.33)$$

olacağından, durum yoğunluğu (kip yoğunluğu);

$$g(w) = \frac{Vw^2}{9^3 2\pi^2} \quad (1.34)$$

olarak bulunur. Kristalde N tane ilkel hücre varsa, toplam akustik kip sayısı da N 'dir. Bu durumda w_D kesme frekansı;

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3} \pi K^3 = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \frac{w^3}{9^3} \quad (1.35)$$

$$w_D^3 = \frac{6\pi^2 9^3 N}{V} \quad (1.36)$$

$$w_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} 9 \quad (1.37)$$

olarak bulunur.

$$E = \int g(w) dw \langle n(w) \rangle \hbar w \quad (1.38)$$

$$E = 3 \int_0^{w_D} g(w) dw \langle n(w) \rangle \hbar w \quad (1.39)$$

$$E = 3 \int_0^{w_D} \frac{vw^2}{9^3 2\pi^2} dw \left(\frac{\hbar w}{e^{kT} - 1} \right) \quad (1.40)$$

$$E = \frac{3v\hbar}{2\pi^2 9^3} \int_0^{w_D} \frac{w^3 dw}{e^{kT} - 1} \quad (1.41)$$

$$\frac{\hbar w}{kT} = x \text{ olsun, } w^3 = \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 x^3 \text{ olur;}$$

$$E = \frac{3v\hbar}{2\pi^2\mathcal{V}^3} \int_0^{x_D} \frac{\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 x^3 \left(\frac{kT}{\hbar}\right) dx}{e^x - 1} \quad (1.42)$$

$$dx = \frac{\hbar}{kT} dw \text{ ve } dw = \left(\frac{kT}{\hbar}\right) dx \text{ ise;}$$

$$E = \frac{3v\hbar}{2\pi^2\mathcal{V}^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (1.43)$$

olur.

$$x = \frac{\hbar w}{kT}, \quad x_D = \frac{\hbar w_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}, \quad \left(\frac{\hbar w_D}{k} = \theta_D\right) \quad (1.44)$$

θ_D , Debye sıcaklığıdır.

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \mathcal{V} \quad (1.45)$$

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (1.46)$$

$$E = \frac{3v\hbar}{2\pi^2\mathcal{V}^3} \int_0^{w_D} \frac{w^3 dw}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1} \quad (1.47)$$

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v \text{ ise;}$$

$$C_v = \frac{3v\hbar}{2\pi\mathcal{V}^3} \int_0^{w_D} w^3 dw \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1}\right) \quad (1.48)$$

$$C_v = \frac{3v\hbar}{2\pi^2\vartheta^3} \int \frac{w^4 e^{\frac{\hbar w}{kT}} dw}{\left(e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1\right)^2} \quad (1.49)$$

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (1.50)$$

$$C_v = \frac{9Nk_B \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (1.51)$$

i) Yüksek sıcaklıklarda $kT \gg \hbar w$,

$$e^{\frac{\hbar w}{kT}} = 1 + \frac{\hbar w}{kT} + \left(\frac{\hbar w}{kT}\right)^2 + \dots \quad (1.52)$$

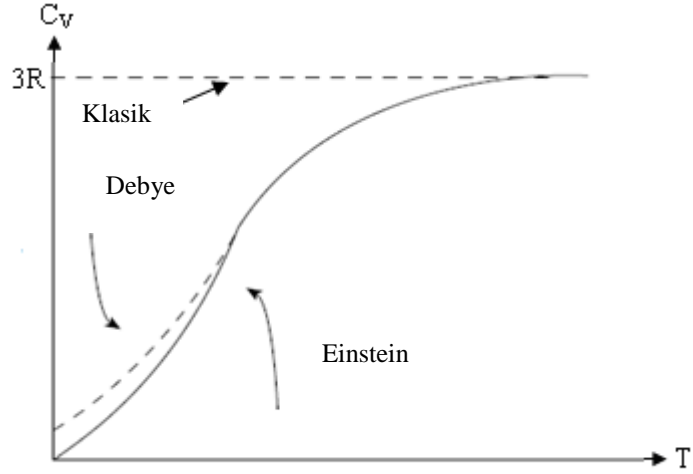
$$E = \frac{3v\hbar}{2\pi^2\vartheta^3} \int \frac{w^3 dw k_B T}{\hbar w} \quad (1.53)$$

Buradan; $E = 3Nk_B T$ (1.54)

olarak bulunur.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad \text{ise,} \quad C_v = 3Nk_B \quad (1.55)$$

bulunur. Yüksek sıcaklıklarda Debye teorisi klasik teori ve Einstein teorisi ile uyumludur.



Şekil 1.2. Klasik, Einstein ve Debye Isı Kapasitesi Modellerinin Karşılaştırılması [3]

ii) Düşük sıcaklıklarda $kT \ll \hbar \omega$,

Enerji denklemi;
$$E = \frac{9}{8} Nk\theta_D + \frac{3}{5} Nk\pi^4 \frac{T^4}{\theta_D^3} \quad (1.56)$$

olur.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{12}{5} Nk\pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.57)$$

elde edilir. Bu bağıntı ‘Debye T^3 kanunu’ adını alır ve yalıtkan katılarda çok düşük sıcaklıklarda elde edilen deneysel sonuçları doğrular [4].

Böylece Debye modeli hem düşük, hem de yüksek sıcaklıklarda deneysel sonuçlarla uyumludur. Yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı ve üzeri) klasik teori deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu için geçerlidir. Isı kapasitesi hemen hemen tüm maddeler için;

$$C_v = 3N_a k_B \quad (1.58)$$

şeklindedir ve değeri 25 J/mol.K’dir.

Düşük sıcaklıklarda (0-200 K) ise kuantum teorisinin kullanılması gerekmektedir. Çünkü klasik teori deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir. Deneysel

çalışmalarda C_v 'nin T^3 ile orantılı olduğu bulunmuştur ve bu durumu en iyi Debye teorisi açıklamaktadır.

1.2. Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjisi; bir kimyasal tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerjidir. Aktivasyon enerjisi hesabı yapmak için yaygın kullanılan iki denklem vardır: Bunlar Kissinger denklemi ve Flynn-Wall-Ozawa denklemidir.

1.2.1. Kissinger Denklemi

Cato Guldberg ve kayınbiraderi Peter Waage 1864 yılında Norvee 'massenwirkung' olarak ifade edilen kütle hareketi kanununu geliştirdiler [5, 6]. Kütle hareketi kanunu kimyasal reaksiyon dengesini tanımlar. Bu kanun Felemene ve Fransızca yayımlandıktan sonra aşağı yukarı 15 yıl sonra Almandada yayımlandığı zaman çok meşhur oldu [7]. Orijinal başlık altındaki bu kapsamlı makaledeki reaksiyon hızı kavramı stokiyometrik tepkimelerin konsantrasyonu ile orantılı bir hız sabiti olarak tanımlandı. Günümüzde bu kavram hız denklemi olarak bilinir. Katıhal reaksiyonlarına uygulandığında reaksiyon hızı ($d\alpha/dt$), reaktant miktarıyla ($f(\alpha)$) orantılı olarak şu şekilde yazılır:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.59)$$

Burada α kalan reaktant oranı, t zaman, $k(T)$ mutlak sıcaklık ve T 'deki orantı faktörü $f(\alpha)$ ise α ' ya bağlı bir fonksiyondur. $f(\alpha)$ 'nın kullanılan belirli bir formu veya fonksiyonu ise 'kinetik model' olarak bilinir.

Kinetik parametrelerin gücü, yarı mrn tahmininde olduğu gibi zaman ve sıcaklık şartlarından kaynaklanan zorluklara rağmen performansı tahmin etme özellikleri ile ilgilidir. Bu zelliklerin en önemlilerinden biri reaksiyon hızının sıcaklıkla nasıl değiştiğinin tespitidir. Eşitliklerin birçoğu sıcaklıkla reaksiyon hızının nasıl değiştiğini tespit etmek içindir [8]. İlk nerilen ve çok yaygın bir şekilde kullanılan ifadelerden biri 1889 yılında Svante Arrhenius tarafından ileri sürülmüştür. Bu eşitlik Arrhenius eşitliği olarak bilinir [9].

$$k(T) = Z \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (1.60)$$

Reaksiyon hızı denklemi ve Arrhenius denklemi; genel oran denklemi içinde yaygın olarak şu şekilde kombine edilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Zf(\alpha) \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (1.61)$$

Eğer genel oran denkleminin türevi alınırsa,

$$d\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = Z \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \frac{d[f(\alpha)]}{dT} + Zf(\alpha) \frac{d[\exp[-E/RT]]}{dt} \quad (1.62)$$

olacaktır. Burada β sabit ısıtma hızı, dT/dt ve $d[\exp[-E/RT]]/dt = \frac{E\beta}{RT^2} \exp[-E/RT]$ 'dir. Ekzotermik reaksiyonun maksimumdaki pik değeri olan $T = T_p$ 'de $d[d\alpha/dt]/dt = 0$ olacağından, Eşitlik (1.62)'de aşağıdaki gibi olur:

$$0 = \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + f(\alpha) \frac{E\beta}{RT_p^2} \quad (1.63)$$

Verilen $f'(\alpha) = d[f(\alpha)]/d\alpha$ özdeşliğinden, $\frac{d[f(\alpha)]}{dt} + \frac{f' d\alpha}{dt}$ elde edilecektir. Bu

Eşitlik (1.63)'e yerleştirilirse;

$$0 = Z \exp\left[-\frac{E\beta}{RT_p}\right] f'(\alpha) + \frac{E\beta}{RT_p^2} \quad (1.64)$$

olur. $\frac{\beta}{T_p^2}$ için çözüm yapılır ve doğal logaritma alınırsa;

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right] = \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] + \ln[-f'(\alpha)] - \frac{E}{RT_p} \quad (1.65)$$

elde edilir. Eğer reaksiyon birinci dereceden ($n=1$) ise, $f'(\alpha)=(1-\alpha)$ olur ve $f'(\alpha)=-1$, $\ln(-f'(\alpha))=0$ olacaktır. Eşitlik (1.65)'i basitleştirilerek;

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right] = \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] - \frac{E}{RT_p} \quad (1.66)$$

ifadesi elde edilir ve bu denklem meşhur Kissinger denklemi olarak bilinir [10].

1.2.2. Flynn-Wall-Ozawa Denklemi

Kinetik analizlerde belirli bir $f(\alpha)$ fonksiyonu kullanılarak herhangi bir reaksiyonu ifade etmek daha uygundur. Fonksiyon değişkeni α ;

$$\alpha = \frac{\%m_i - \%m_t}{\%m_i - \%m_f} \quad (1.67)$$

olup buradaki $\%m_i$ başlangıçtaki yüzde kütle, $\%m_t$ belirli bir t zamandaki yüzde kütle ve $\%m_f$ ise son kalan yüzde küttedir ve termogravimetri (TG) analizlerinden elde edilirler.

İzotermal olmayan bozunma kinetiklerindeki reaksiyon hızını tanımlamak için kullanılan en yaygın eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.68)$$

Buradaki t zamanı, T sıcaklığı ve α ise dönüşümün büyüklüğünü göstermektedir. $f(\alpha)$ fonksiyonu ise kinetik modelin matematiksel bir ifadesidir. $k(T)$ 'yi yerine yazarsak Arrhenius eşitliği:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)F(\alpha) \quad (1.69)$$

olarak elde edilir. Buradaki üstel ifadenin katsayısı A ve aktivasyon enerjisi E , Arrhenius parametreleri olup R ise gaz sabitidir.

Lineer ısıtma hızları ile yapılan ve izotermal olmayan deneyler için, $\beta = \frac{dT}{dt}$ olup

Eşitlik (1.69)'daki $\frac{d\alpha}{dt}$ reaksiyon hızı ifadesi;

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.70)$$

olur.

İzotermal olmayan verilerden, reaksiyon modeli seçilmeksizin α 'nın bir fonksiyonu olarak verilerin aktivasyon enerjisi, Flynn ve Wall'ın [11] ve Ozawa'nın [12] Metodu yardımıyla ve Doyle'nin sıcaklık integralinin lineer yaklaşımı $p(x)$ [13] kullanılarak elde edilebilir. Burada $x = E/RT$ olup sadece $20 \leq x \leq 60$ arasında geçerlidir. Bu metodun temel varsayımı, reaksiyon hızının sabit α için yalnızca sıcaklığa bağlı olmasıdır [14]. Bu nedenle E değerinin tek hal bozunmalarında sabit olması beklenir, fakat çoklu adım süreçleri için E değeri görece katkılardan dolayı α ile değişecektir [15]. Farklı ısıtma hızlarındaki (β) deneylerde α 'nın sabit değerlerine uygun sıcaklık ölçümlerini ihtiva eden Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metoduna göre, herhangi bir α değerindeki aktivasyon enerjisi (E) aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1.71)$$

Burada $g(\alpha) = \int f(\alpha) / d\alpha$, $f(\alpha)$ formundaki integraldir.

Böylece, sabit α için $\log \beta - 1/T$ eğrisi birkaç farklı ısıtma hızı için elde edilen verilerle çizilebilir ve elde edilecek olan doğrunun eğimi aktivasyon enerjisi hakkında bilgi verir:

$$\text{Eğim} = \frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} = 0,4567 \left(\frac{E}{R} \right) \quad (1.72)$$

Bu metot kinetik modelden bağımsız olarak aktivasyon enerjisinin $E = E(\alpha)$ formunda hesaplanmasını sağlar [16].

2. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ALAŞIMLARI

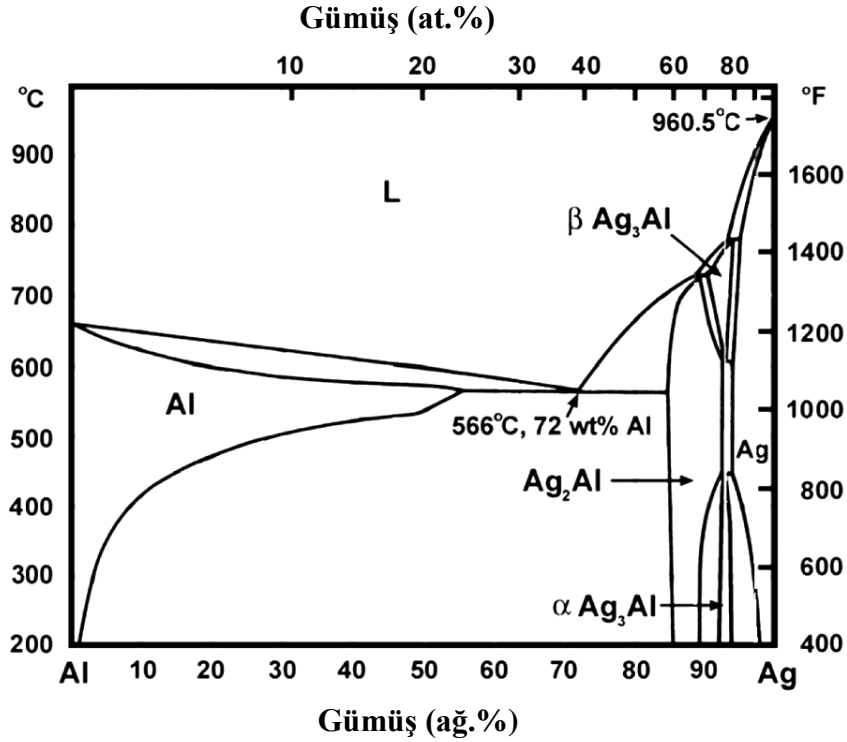
Gümüş alaşımları endüstride ve elektronikte sıkça tercih edilen alaşımlardır. Çok iyi iletken olması ve yumuşak olması nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Saf gümüş elektrik ve ısıyı çok iyi iletir ve kolay paslanmaz. Atmosferde donuklaşır, parlaklığını kaybeder. Çok yumuşak bir malzeme olduğu için, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Bu nedenle daha sert metallerle kolay alaşım yapar. Gümüşün kadmiyum ve çinko ile yaptığı alaşımlar daha yavaş parlaklığını kaybederken, bu alaşıma antimon ve kalay eklenirse parlaklığı ve dayanıklılığı artar. Bakır ile yaptığı alaşım daha sert bir alaşım elde etmemizi sağlar. Gümüşün farklı metallerle daha birçok alaşımı vardır. Bu alaşımlar endüstride ve sanayide saf gümüşten daha fazla kullanılır.

2.1. Ag-Al Alaşımı

Ag-Al bazlı alaşımlar genellikle kolay döküm ve kolay işleme özellikleri nedeniyle teknolojiye çok kullanılır. Bu alaşım sistemi çökelme kinetiğini ve tabaka şekilli döküm mekanizmasını anlamamıza yardımcı olur [17]. Ag-Al alaşımlarında faz ayrışması sırasında Guinier-Preston bölgesi olarak adlandırılan yarı kararlı çökeltiler oluşur [18]. Klasik bekletilerek katılaştırılmış Ag-Al alaşımları daha çok ilgi çeker. Al ve Ag atomları birbirlerine yakın yarıçap değerine sahiptirler ve Guinier-Preston bölgeleri küresel bir şekle sahiptir ve matriks yapı ile uyumludur [19, 20].

Alüminyum-Gümüş alaşımı beyaz bir alaşımdır. Saf alüminyuma göre çok daha serttir. Ötektik faz içeren bir alaşımdır. Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren metallerin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşıma denir.

Ag-Al alaşımına ait ikili faz diyagramı Şekil 2.1’de verilmiştir:



Şekil 2.1. Ag-Al Alaşımının Faz Diyagramı [21]

Çökeltme katılaşması gösteren alaşımlar arasında Al-Ag sistemi çok yaygın olarak çalışılan bir alaşımdır. Ag-Al sisteminde çökeltme katılaşmasının oluşmasına yol açaan kuvveti açaıklayan faz diyagramı Şekil 2.1’de görölmektedir [22]. Çökeltme katılaşmasının oluşmasına neden olan sebep, ötektik sıcaklık civarındaki Al iãindeki geniş Ag katı çözünlörlük bölgese ve sıcaklık azaldıkça gümüşün katı çözünlörlüğündeki ani düşmedir. Sonuç olarak, at.%23Ag’ye kadar olan Al alaşımında, Ag yüksek sıcaklıkta tutulabilir ve alaşımdaki gümüşlerin tamamı katı çözelti durumunda olacaktır. Soğutulmaya bağlı olarak gümüş aşırı doymuş bir katı çözeltide tutulabilir ki bu durum alaşımda ilave sertleşmeye neden olur [23].

Walker ve Guinier, iki farklı aşamaya sahip Al-Ag alaşımlarının katılaşma evresini incelemiştir [24]. Katı çözünlörlük bölgeseinden hızlı katılaştırma sırasında, gümüş atomları hemen hemen küresel şekilli küçük topaklar halinde bir araya gelirler. Bu topakların boyutu soğutma hızına bağlıdır; hızlı bir şekilde soğutulmuş numunedeki topaklar tipik olarak 100 Ag atomundan oluşacaktır. Tavlanma ile bulk malzemeden

ve küçük topraklardan ayrılan gümüş atomlarını kendine çeken topraklar büyürler.

Süreç devam ettikçe toprakların sayıları azalır ve ortalama boyutları artar. Ancak bu başlangıç fazı ile birleşmiş katılaşmanın bir limiti de vardır. Sonuçta topraklar çok büyük olacaklar ve geniş yer kaplayacaklardır. İlave tavlama katılaşmayı yavaşlatacaktır.

Al-Ag katılaşma sürecinin ikinci bir bölümü de vardır. Artan sıcaklığa uzun süre maruz kalmış gümüş, Ag_2Al oluşturmak için alüminyum ile reaksiyona girecektir. Walker ve Guinier tüm Ag atomlarının bu durumda bu intermetalik fazın zorunlu olarak oluşması gerektiğini belirtmişlerdir. Büyüme, alaşımdaki (111) düzlemlerine dik olarak büyüyen Ag_2Al oluşmasıyla karakterize edilirken, Ag toprakları çekirdek olarak iş görür.

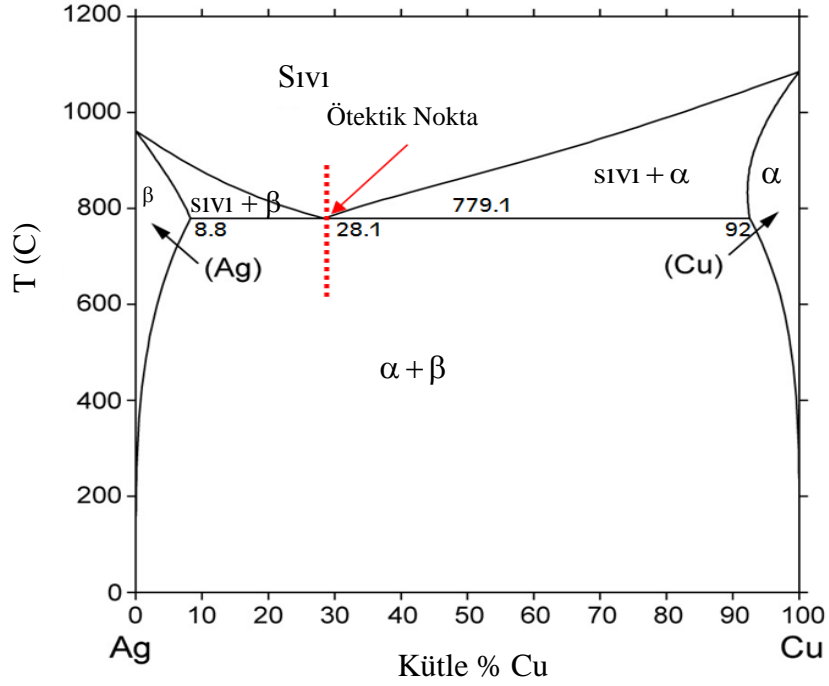
İki katılaşma olayı için gerekli zaman ve sıcaklığın ilk kapsamlı çalışması 1952'de Köster ve Braumann tarafından yapıldı [25]. İki katılaşma mekanizmasını gösteren en iyi veri Al-10ağ.%Ag alaşımlarında elde edildi. 200 ve 250°C de yapılan çalışmalarda katılaşmada iki defa artış gözlemlendi. Birisi çok kısa süreli gözlemlendi ve aşırı doymuş çözültiden Guinier-Preston (G-P) bölgelerinin oluşumuna sebep oldu. İkincisi ise Ag_2Al tabakalarının büyümesine sebep oldu [26].

2.2. Ag-Cu Alaşımı

Ag-Cu alaşımları, yüksek elektriksel iletkenlik özelliklerinin yanında yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilir. Gümüş-bakır alaşımının asıl kullanım alanları, normalden yüksek sıcaklıklarda çalışan elektrik makineleri veya üretim sırasında yüksek sıcaklığa maruz kalan malzemelerdir. Özellikle komütatör parçaları, rotor çubukları ve benzer uygulamalar için tasarlanan gümüş-bakır alaşımı sıkı çekme veya haddelenmiş (Haddelene; birbirine ters olarak dönen iki merdanenin arasından geçirilerek bir metalin inceltmesi ve levha haline getirilmesi işlemidir) çubuklar haline bulunabilmektedir. Gümüş-bakır alaşımlarına, yumuşak lehimleme, gümüş lehim, pirinç kaynağı veya normal kaynak uygulanabilir [27].

Ag-Cu alaşımları dayanıklılık ve iyi elektriksel iletkenliği sebebiyle çok çalışılmaktadır [28-29]. Ag-Cu alaşımı ötektik faz içeren bir alaşımdır.

Ag-Cu alaşımına ait ikili faz diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir:



Şekil 2.2. Ag - Cu Alaşımının Faz Diyagramı [30]

Ag-Cu faz diyagramının ötektik çizgisi altındaki herhangi bir sıcaklık değerinde, gümüşün belirli bir miktarı bakır içerisinde α fazını oluşturur. Bakırın belirli bir miktarı da gümüş içerisinde β fazını oluşturur. α fazı için çözünebilirlik sınırı Şekil 2.2’deki 92 noktasına kadar artmakta, daha sonra yukarıya doğru azalarak sıfıra (saf bakırın erime sıcaklığı, 1085°C) ulaşmaktadır. 779,1°C’nin altında bulunan ve α ile $\alpha + \beta$ faz bölgelerini birbirinden ayıran çözünebilirlik sınırına solvüs eğrisi adı verilir. α ile $\alpha + \beta$ bölgelerini ayıran çözünebilirlik çizgisine de solidüs denir. Sıvı ile sıvı + α bölgelerini ayıran çözünebilirlik çizgisine de likidüs denir.

Ag-Cu faz diyagramı üzerinde β fazı için çözünebilirlik sınırı da gösterilmiştir. β ile $\alpha + \beta$ arasındaki çözünebilirlik sınır çizgisine solvüs, β ile sıvı + β bölgelerini ayıran çizgisine de solidüs adı verilir. Ag-Cu faz diyagramı üzerinde üç farklı ikili faz bölgesi mevcuttur: sıvı + β , sıvı + α , $\alpha + \beta$ faz bölgesi içerisinde, sıcaklık ve bileşim ne olursa olsun α ve β fazları bir arada bulunurlar.

Gümüşe, bakır ilave edildiği zaman alaşımın tamamen sıvı olduğu sıcaklık değeri,

likidüs çizgisi boyunca azalır. Demek ki bakırın erime sıcaklığı, gümüş ilavesi ile düşmektedir. Aynı olay bakıra gümüş ilave edildiği zaman da gerçekleşir. Yani gümüşün erime sıcaklığı da bakırın ilavesi ile azalmaktadır.

Likidüs sınır çizgileri, ötektik noktada birleşir. Dikkat edilirse ötektik çizgi, ötektik nokta üzerinden geçmektedir. Bu ötektik nokta $779,1^{\circ}\text{C}$ de % 71,9 Ag faz içeren Ag-Cu ötektik alaşımını göstermektedir. Sıvı bir fazdan, direk olarak $\alpha + \beta$ ikili katı fazlarına dönüşümün gerçekleştiği bu noktaya ötektik nokta, bu nokta üzerindeki alaşıma da ötektik alaşım (% 71,9 Ag - % 28,1 Cu) adı verilir.

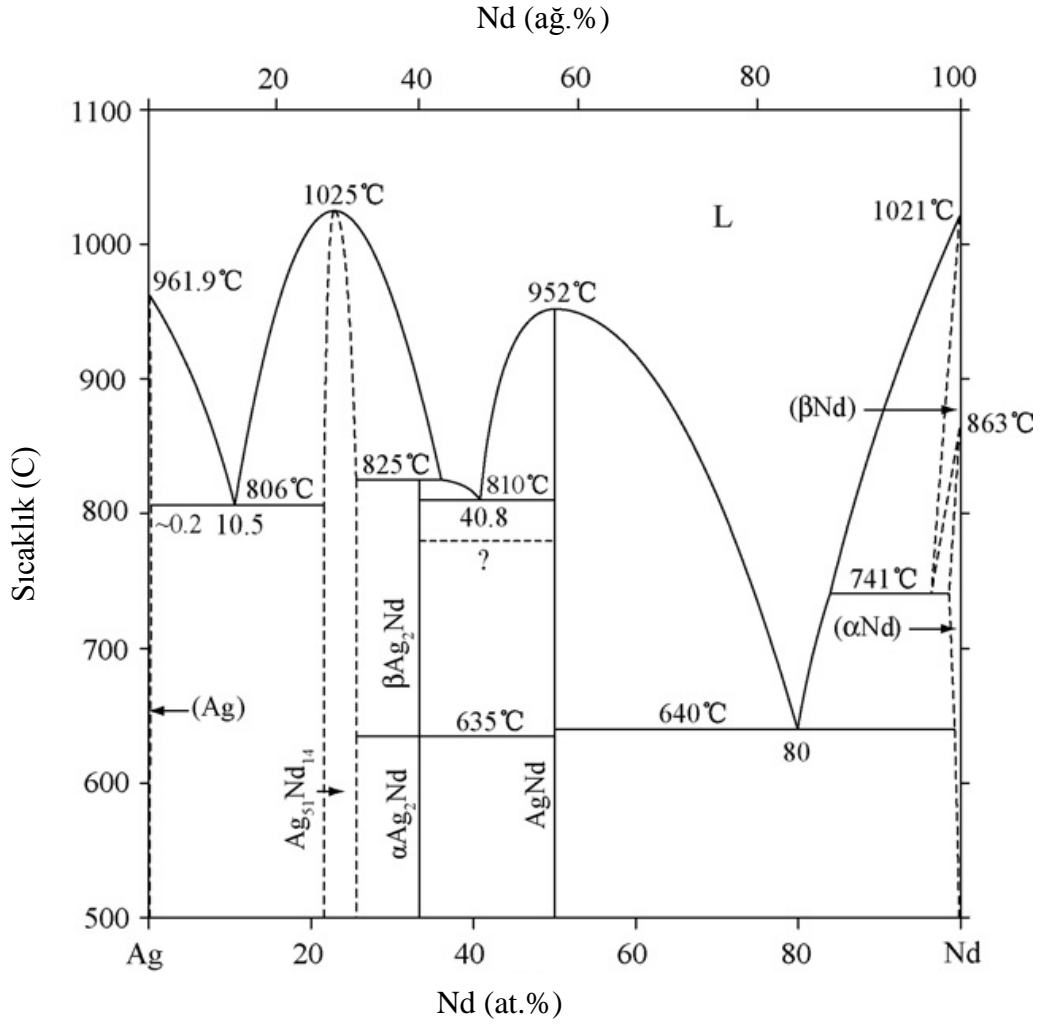
Ötektik bileşimdeki bir sıvı, yavaşça ötektik sıcaklığına ($779,1^{\circ}\text{C}$) soğutulduğunda, tek sıvı faz aynı anda iki katı faza ($\alpha + \beta$) dönüşmektedir. Diğer bir ifade şekliyle; Ötektik bileşimdeki $\alpha + \beta$ katı fazları, oda sıcaklığından yavaşça ötektik sıcaklığına ısıtıldığında, iki katı faz aynı anda tek bir sıvı faza dönüşecektir.

Saf metaller (bu örnekte saf bakır ve saf gümüş) sabit bir sıcaklıkta katılırlar. Saf bakır 1085°C 'deki sabit sıcaklıkta katılır. Bu katılma bölgesinin başlangıç noktasında katı tanecikleri çekirdeklenmeye başlar ve büyürler. Katılma bölgesinin sonunda çok az sıvı, katı tanecikleri arasında kalır. Ne zaman ki sıcaklık 1085°C 'nin altına düşer, yapı tamamen katı faza dönüşür.

% 71,9 Ag faz içeren sıvı faz, bakırca zengin katı α fazına ve gümüşçe zengin katı β fazına dönüşürken ötektik reaksiyon esnasında difüzyon meydana gelir. Ötektik katılma bölgesinde difüzyon sebebiyle iki farklı atom yerlerinin yeniden dağılımı söz konusu olduğu için, ötektik sıcaklıkta (779°C) yatay bir sıcaklık duraksaması oluşmaktadır. Ötektik reaksiyonun tamamlanmasından sonra alaşım, α ve β katı eriyik fazlarına sahip olacaktır [31].

2.3. Ag-Nd Alaşımı

Gümüş-Neodyum alaşımları oldukça sert bir alaşımdır. Ag-Nd alaşımına ait ikili faz diyagramı Şekil 2.3'de verilmiştir. Ag-Nd alaşımı da ötektik faz içeren bir alaşımdır.



Şekil 2.3. Ag-Nd Alaşımının Gschneidner ve Calderwood Tarafından Yorumlanan Faz Diyagramı [32]

Ag-Nd sistemi, üç katı çözeltili fazından (fcc (Ag), α Nd ve β Nd fazları) ve dört intermetalik bileşikten ($\text{Ag}_{51}\text{Nd}_{14}$, $\alpha\text{Ag}_2\text{Nd}$, $\beta\text{Ag}_2\text{Nd}$ ve AgNd fazları) oluşmaktadır. Ag-Nd'nin yapısı kimyasal analizler, metalografi, X-ışını saçılması ve DTA analizleriyle ilk olarak Ferro ve arkadaşları tarafından incelendi [33]. Bu çalışma sonucunda 3 stokiometrik bileşik fazı bulundu: $\text{Ag}_{51}\text{Nd}_{14}$ (erime noktası= $1025 \pm 10^\circ\text{C}$), Ag_2Nd ($831 \pm 5^\circ\text{C}$ 'deki peritektik oluşum) ve AgNd (erime noktası= $960 \pm 10^\circ\text{C}$). Ferro ve arkadaşları [33] ayrıca ergitme reaksiyonunu (725°C 'deki $\beta\text{Nd} \leftrightarrow \text{L} + \alpha\text{Nd}$) ve üç tane de ötektik reaksiyonu da belirlemişlerdir: $803 \pm 5^\circ\text{C}$ 'deki $\text{L}(10,5\text{at.}\% \text{Nd}) \leftrightarrow (\text{Ag}) + \text{Ag}_{51}\text{Nd}_{14}$, $810 \pm 5^\circ\text{C}$ 'deki $\text{L}(40,8\text{at.}\% \text{Nd}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Nd} + \text{AgNd}$ ve $630 \pm 5^\circ\text{C}$ 'deki $\text{L}(79,5\text{at.}\% \text{Nd}) \leftrightarrow \text{AgNd} + \alpha\text{Nd}$. Ferro ve arkadaşları [33] bileşimdeki orta bölge kompozisyonlarında $783 \pm 5^\circ\text{C}$ ve $650 \pm$

10°C'deki açıklanamayan termal etkileri de gözlemişlerdir.

Stapf ve Gebhardt [34] üç bileşik fazı (Ag_3Nd , Ag_2Nd ve $AgNd$ fazları) ve üç ötektik reaksiyonu rapor etmişlerdir: 805°C'de $L(\sim 10at.\%Nd) \leftrightarrow (Ag) + Ag_3Nd$, 810°C'de $L(41at.\%Nd) \leftrightarrow Ag_2Nd + AgNd$ ve 650°C'de $L(80at.\%Nd) \leftrightarrow AgNd + \alpha Nd$ Mulokozi ve arkadaşları da [35] 620°C'de polimorfik bir geçişe sahip olan Ag_2Nd fazını buldular.

Gschneidner ve arkadaşları [36] X-ışınları parametrik metodunu kullanarak ($L \leftrightarrow (Ag) + Ag_{51}Nd_{14}$) reaksiyonunu ve ötektik sıcaklığını $808 \pm 3^\circ C$ olarak buldular. fcc (Ag) çözelti fazında katı çözünürlüğünü 0,2-0,25at.%Nd olarak tespit ettiler. Mcmasters ve arkadaşları [37] X-ışını toz saçılma metodunu kullanarak $Ag-Nd$ sistemindeki gümüşçe zengin stokiometrik fazın $Ag_{51}Nd_{14}$ olduğunu buldular. Bu durum Kline ve Bailey [38] tarafından $Ag_{51}Nd_{14}$ tipi birim hücre olarak tasvir edilmiştir. Ayrıca Ferro ve Delfino [39] Ag_3Nd üzerine $Ag_{51}Nd_{14}$ stokiometrisinin tercih sebeplerini araştırdılar.

Gschneidner ve arkadaşları [36], Ferro ve arkadaşları [33], Stapf ve Gebhardt [34], ve Mulokozi ve arkadaşları [35], Gschneidner ve Calderwood [40] tarafından belirlenen verilere dayanarak Ferro ve arkadaşları [33] ergime reaksiyon verileri üzerinde bazı değişmelerle $Ag-Nd$ faz diyagramını düzenlediler.

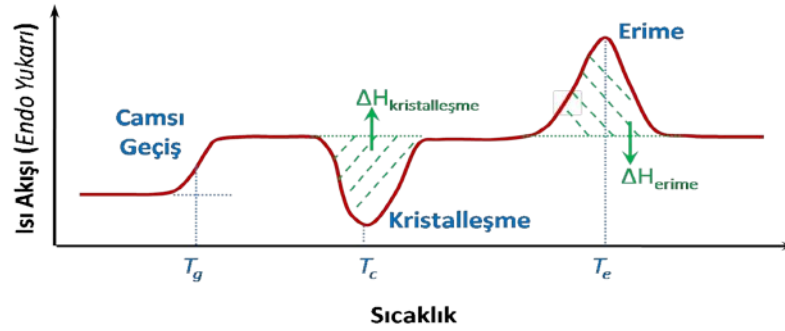
Ek olarak, Fitzner ve Kleppa [41] $Ag_{51}Nd_{14}$ ve $AgNd$ faz oluşumlarının standart entalpilerini ve yüksek-sıcaklık doğrudan sentez kalorimetri ile 1200°C'de sıvı faz karışımının entalpisini ölçtüler. Aynı metotla Meschel ve Kleppa [42] ise Ag_2Nd faz oluşumunun standart entalpisini ölçtüler. Mulokozi ve arkadaşları [43] DSC ile 893 K sıcaklığında Ag_2Nd alaşımının atomlarının ısı dönüşümünü 122 J/mol olarak buldular. Ivanov ve Lukashenko [44, 45] 1346 K ve 1363 K'de bileşenlerin aktivitelerini ve sıvı faz oluşum Gibbs serbest enerjilerini Knudsen akış metodunu kullanarak ölçtüler [46].

3. METALİK ALAŞIMLARIN DSC İLE TERMAL ANALİZİ

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği malzemelerin termal analizini yapmak için kullanılan bir yöntemdir. DSC; biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayar düzeneğinden oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans, test boyunca inert ortamda aynı hızda ısıtılır ve ısı akışının hızı ölçülür. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. Test sırasında numunenin reaksiyona girmemesi için inert gaz kullanılır. DSC ölçümü sonunda sıcaklık-ısı akışı grafiği elde edilir.

3.1. Isı Akışı-Sıcaklık Eğrileri

DSC ölçümü sonucunda Şekil 3.1'de şematik olarak gösterildiği gibi sıcaklık-ısı akışı grafiği elde edilir. Bu grafik incelenerek; malzemenin camsı geçiş sıcaklığının tayini, erime ve kristalleşme sıcaklığı, entalpi, C_p hesabı ve kinetik analiz yapılabilir [47].



Şekil 3.1. DSC Ölçümü Sonucunda Elde Edilebilecek Bir Isı Akışı-Sıcaklık Grafiğinin Şematik Gösterimi [47]

3.1.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı

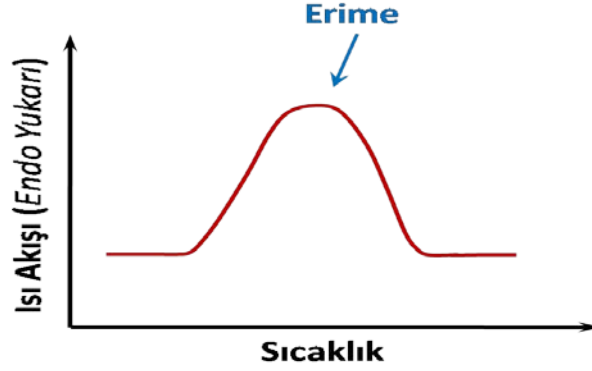
Camsı geçiş sıcaklığı, polimerik malzemelerde görülen özelliklerden birisidir. Maddeler camsı geçiş sıcaklığının sınırında, camsı özelliklerini kaybeder ve viskoz özellik kazanmaya başlar. Camsı geçiş sıcaklığı erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür. Sıcaklık-ısı akışı grafiğinden camsı geçiş sıcaklığı tayin edilebilir. Numuneyi ısıttığımız zaman belli bir sıcaklıkta ısı akışı Şekil 3.2'deki gibi kaymaya uğrar [47]. Bu kaymanın başlangıç ve bitiş noktası seçilerek arada kalan alanın camsı geçiş sıcaklığı tayin edilir.



Şekil 3.2. Isı Akışı-Sıcaklık Grafiğinde Camsı Geçiş Sıcaklığının Tayininin Şematik Gösterimi [47]

3.1.2. Erime Sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında numunedeki moleküllerinin hareketliliği artar molekül zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve kristal yapı oluşturmaya başlar. Kristalleşen numuneler daha yüksek sıcaklığa ısıtılırsa ayrı bir ısı geçiş noktasına ulaşılır. Kristalleşme sırasında açığa çıkan enerjinin ölçülmesi gibi, erime için gereken ısı enerjisi de DSC ile ölçülebilir. Erime olayının DSC ile elde edilecek olan şematik eğrisi Şekil 3.3'de verilmiştir [47].



Şekil 3.3. Isı Akışı-Sıcaklık Grafiğinde Erimenin Şematik Gösterimi [47]

Erime sıcaklığı malzemeler için ayırt edici bir özelliktir. DSC ile bir numunenin erime sıcaklığını bulmak için ölçüm yapıldıktan sonra elde edilen ısı akışı-sıcaklık grafiği üzerinden erime piki civarında Kesim 5.1.1’de anlatılacağı gibi hesaplamalar yapılarak erime sıcaklığı bulunur.

3.1.3. Entalpi

Maddenin yapısında depoladığı her türden enerji toplamına entalpi denir. Sabit basınç altında yürüyen kimyasal reaksiyonlardaki ısı alışverişine reaksiyonun iç entalpi değişimi veya kısaca reaksiyon entalpisi denir ve ΔH ile simgelenir. Isı akışı-sıcaklık eğrisi hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için de kullanılabilir.

Sabit hacim altında yürüyen fiziksel ve kimyasal olaylardaki ısı alışverişi;

$$Q_V = \Delta U \quad (3.1)$$

şeklinde verilir ve bu iç enerji değişimine eşittir. Sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişi için termodinamiğin birinci yasasının $\Delta U = Q + W$ ifadesinden;

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V \quad (3.2)$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (3.3)$$

eşitliği yazılabilir. Buradaki Q_P sabit basınç altında yürüyen olaylarda ki ısı alışveriştir.

Son bağıntı, A ile B hali arasında sabit P basıncında yürüyen bir olay için yeniden düzenlenirse,

$$Q_p=(U_B-U_A)+P(V_B-V_A) \quad (3.4)$$

veya,

$$Q_p=(U_B+PV_B)-(U_A+PV_A) \quad (3.5)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (3.5)'den elde edilen;

$$H=U+PV \quad (3.6)$$

şeklindeki yeni hal fonksiyonuna entalpi adı verilir. Buradan;

$$Q_p=H_B-H_A=\Delta H \quad (3.7)$$

yazılabilir. Böylece, sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişi entalpi değişimine eşit olarak ortaya çıkmaktadır. Entalpi ve iç enerji arasındaki $H=U+PV$ bağıntısından, sabit basınç altındaki entalpi, iç enerji ve hacim değişimleri arasında;

$$\Delta H=\Delta U+P\Delta V \quad (3.8)$$

eşitliği yazılabilir.

1 mol ideal varsayılan bir gazın sıcaklığını sabit basınç altında 1 Kelvin yükseltmek için verilmesi gerekli ısı sabit basınç altında molar ısınma ısısı, C_p olarak tanımlanır. Buradan n mol gazın sıcaklığını T_1 'den T_2 'ye ΔT kadar yükseltmek için sabit basınç altında verilmesi gereken ısı ise;

$$\Delta H=Q_p=nC_p (T_2-T_1)=nC_p\Delta T \quad (3.9)$$

olur. Entalpi bir hal fonksiyonudur. Bir sistemin iki hali arasındaki entalpi farkı, sistemin yalnızca ilk ve son haline bağlı olup arada izlenen yola bağlı değildir. Bir döngü için, yani bir sistemin herhangi bir halinden çıkılıp çeşitli basamaklar

izlendikten sonra yine o haline geri dönülmesinde iç enerji gibi entalpi değişimi de sıfırdır [48].

3.1.4. Öz Isı (C_p)

Katılar ısıtılınca sıcaklıkları artar, sıcaklıkları düşünce de dışarıya ısı verirler, bu yüzden katıların belli bir öz ısı (C_p) vardır ve büyüklüğü katının kütlesine bağlıdır [49].

C_p ölçümü yapmak diğer analizlere göre daha zor olur ve zaman alır. Bir C_p ölçümü yapmak için üç ayrı analiz yapılması gerekir. Analizler numunenin erime sıcaklığına bağlı olarak uzun ya da kısa sürebilir. Polimerlerin erime sıcaklıkları düşük olduğundan deney süresi de genelde kısa olur. Yüksek erime sıcaklığına sahip metallerde ise deney süresi uzundur.

DSC ile C_p ölçümü yapmak için üç farklı analiz yapmak gerekir:

1. DSC'nin her iki kabı da boş olan ölçüm,
2. DSC'nin bir kabı boş, diğerinde öz ısı bilinen referans numunesinin olduğu ölçüm,
3. DSC'nin bir kabı boş, diğerinde numune olan ölçüm.

Bu üç basamak göz önüne alınarak, ilk aşamada boş kabın ısı akışı-sıcaklık eğrisini elde etmek için iki alümina boş kap, DSC fırınının numune ve referans kısmına konularak ölçüm yapılır. Daha sonra numune kısmındaki boş kaba standart malzeme olan safir konularak standart malzeme eğrisi elde edilir ve son olarak da numune kısmına numune konularak numune ısı akışı-sıcaklık eğrisi elde edilmelidir.

Üç ölçümde aynı sıcaklık ve aynı ısıtma hızında alınmalıdır. Kapların cinsi üç ölçümde de aynı olmalıdır. Ölçümler ayrı ayrı ve titizlikle yapılmalıdır. Tüm ölçümler tamamlandıktan sonra C_p değerleri aşağıdaki ifade yardımıyla hesaplanabilir:

$$C_p = C_{pc} \times \frac{m_c(Q_s - Q_b)}{m_s(Q_c - Q_b)} \quad (\text{J/g.C}) \quad (3.10)$$

Burada Q_b , Q_s ve Q_c sırasıyla boş, numune ve kalibrant için ölçülen ısılardır ve miliwatt (mW) birimindedirler. m_s numunenin kütlesi, m_c ise kalibrantın (safir) kütlesidir. Kütlelerin birimi gramdır. C_{pc} kalibrantın öz ısısıdır.

3.1.5. Kinetik Analiz

DSC sistemi ile kinetik analiz yapılarak malzemelerin aktivasyon enerjileri hesaplanır. Aktivasyon enerjisi; malzemenin kimyasal tepkimeye girmeden önce aşması gereken enerji değeridir. Her kimyasal tepkime kendine özgü bir aktivasyon enerjisine sahiptir.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için DSC sistemi ile üç veya daha fazla ölçüm yapmak gerekir. Aynı kaplarla, aynı ağırlıkta numuneler kullanılarak, aynı sıcaklığa çıkılır. Bu ölçümler arasındaki tek fark her deneyin ısıtma hızı farklı olur. Ör;

1. 5°C/dak.
2. 10°C/dak.
3. 15°C/dak.
4. 20°C/dak.

Deneyler tamamlandıktan sonra Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yönteminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

3.1.5.1. Kissinger Metodu

Kissinger metodu, termal analiz ile kinetik parametrelerin saptanması için en popüler yaklaşımlardan birisidir. Kissinger piki, DSC’de yaygın olarak bulunan, kolay uygulanabilir bir yaklaşım olarak yerini alır, çok küçük boyutlu numuneler için geçerlidir ve kullanım süresi, güvenlik ve ulaşım amaçlı testler ile ilgili kinetik parametreleri (E ve Z) hızlı ve kolay bir şekilde bulmamızı sağlar. Sanchez-Jimenez ve arkadaşları Kissinger metodu ile ilgili literatürde 2000’den fazla atıf almıştır.

Kissinger yöntemi miligram mertebesinde kullanılan malzemenin, birden fazla ısıtma hızında ısıtıldığı bir dizi deneye dayanır, reaksiyonun egzotermik piki kaydedilir.

Egzotermik pik sıcaklığı (T_p), sürekli bir dönüşüm noktası olarak alınan her bir ısıtma hızında ölçülür. β ısıtma hızı olmak üzere, $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ 'ye karşı $\frac{1}{T_p}$ grafiği çizilir ve verilerle elde edilen çizginin eğimi $-E/R$ 'ye eşit olur. Eksendeki kesişim yeri $\ln \frac{ZR}{E}$ olur. Burada E aktivasyon enerjisidir, Z Arrhenius eksponensiyel faktörü ve R gaz sabitidir (8,314 J/mol K). Reaksiyon için genellikle birinci derece tepkime (n=1) kabul edilir [50]. Kissinger denkleminin türetimi Kesim 1.3.1'de verilmiştir.

3.1.5.2. Flynn-Wall-Ozawa Metodu

Yaklaşık 10 mg ağırlıktaki numunelerin DSC ile deneyleri tamamlandıktan sonra Flynn-Wall-Ozawa metodu ile de aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında bir dizi deney yapılır (en az 3 en fazla 10 deney). Deneyler sonucunda reaksiyonların egzotermik pikleri kaydedilir ve her bir pik sıcaklığı (T_p) kaydedilir. β ısıtma hızı olmak üzere $\ln \beta$ 'ye karşı $\frac{1}{T_p}$ grafiği çizilir. Grafikten elde edilen eğrinin eğimi $-0,4567E/R$ 'ye eşit olur. Burada E aktivasyon enerjisi ve R gaz sabitidir. Eğim değeri, R gaz sabiti ile çarpılır ve 0,4567'ye bölünerek E aktivasyon enerjisi bulunur. Flynn-Wall-Ozawa denkleminin türetimi Kesim 1.3.2'de verilmiştir.

4. DENEYSEL SİSTEM VE BİR DENEYİN YAPILIŞI

4.1. Deneysel Sistem

Bu çalışmada SEIKO DSC 6300 sistemi kullanıldı. Sistem bir DSC cihazı, azot ve argon tüpleri, gaz kontrol ünitesi, transformatör, bilgisayar ve yazıcıdan oluşur. DSC sistemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. SEIKO DSC 6300 Sistemi

SEIKO DSC 6300 cihazının çalışma sıcaklık aralığı; oda sıcaklığı ile 1600°C arasındadır. Cihazın diferansiyel termal analiz ısı akışı heat flux tipindedir. Heat Flux tipi DSC’de numune kabı ve referans kabı aynı fırın içine yerleştirilir, numunede hal veya faz değişimi gerçekleştiğinde referans ile numune arasında sıcaklık farkı oluşur. Bu fark ortadan kalkana kadar numune ısıtılır ve ısı akışı-sıcaklık verileri kaydedilir. Sıcaklık programlama hızı 0,01-50 °C/dakika arasındadır. Analiz sonrası soğutma hızı 1000°C’den 50°C’ye düşüşü 30 dakika içinde gerçekleşir. Sistemin fırını sayesinde, numune ve referans bilgisayarda ayarlar yapıldıktan sonra istenen sıcaklıklara ısıtılabilir. Transformatör voltajı 110 volta düşürmek için kullanılır. Gaz akış göstergesi sistemde gaz olup olmadığını kontrol etmek için kullanılır.

Sistemde inert gaz sağlayan iki adet tüp bulunmaktadır: Bunlardan biri Azot, diğeri Argon gazı ile doludur. Sistemdeki tüpler sayesinde numune ortamına reaktif gaz gönderilir. Argon yüksek sıcaklıklar için yapılan analizlerde tercih edilmektedir. Bu

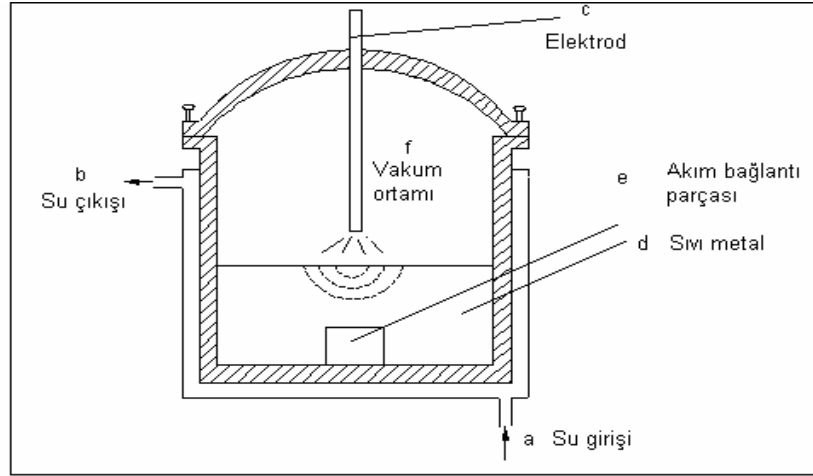
gazların sisteme verilmesinin kontrolü yazılımdan otomatik olarak yapılır. Gaz akışı sıcaklık programı ile eşzamanlı programlanabilmekte ve ayrıca otomatik temizleme programı da bulunmaktadır. Elde edilen verilerin rapor formatı tamamen kullanıcının istediği şekilde ayarlanabilmekte ve Word, Excel gibi Windows dosyaları halinde kaydedilebilmektedir.

Ölçüm sonucunda verilerin kağıda dökülmüş haline termogram denir. Termogram üzerinde endotermik/egzotermik reaksiyon, varsa camsı geçiş noktası (T_g), erime noktası, kristalizasyon noktası, termal dekopozisyon gibi termal reaksiyonlar tespit edilebilir ve reaksiyon enerjileri ile reaksiyon sıcaklıkları termogram üzerinde gösterilebilir. Sistemde 1. ve 2. dereceden türev, baseline düzeltmesi, pürüzsüzleştirme ve farklı termogramların tek pencerede gösterilmesi gibi veri işlemleri yapılabilir. Analiz sırasında iki eğri aynı anda termogramda izlenebilir, hafızaya kaydedilebilir ve veri işleme fonksiyonları uygulanabilir.

4.2. Arc Melting Metodu İle Alaşım Hazırlama

Birden fazla metalin birlikte ergitilerek karıştırılması yoluyla alaşım elde edilmesi işlemi çeşitli usullerle yapılmaktadır. Enerji kaynağı olarak katı, sıvı ve gaz yakıt veya elektrik enerjisi kullanılmasına bağlı olarak imal edilen çeşitli fırın türleri vardır. Elektrik fırınları, elektrik enerjisinin ısıya dönüştürülmesi esasına dayanan fırınlardır.

Arc melting metodunda ısı, iki hareketli elektrot arasında bir elektrik arkının oluşması ile meydana gelmektedir. Bu yöntem, eriyen elektrot ile ergiyen malzeme arasında oluşan darbeli ark sayesinde, metal ergitme fırınlarında kullanılmaktadır. AC ve DC arklar kullanılabilir ve ark voltajının ani düşüşü, düşük değerlerde olduğundan (bazen 50 V'un altında) gerekli sıcaklığı meydana getirmek için çok yüksek akımlara ihtiyaç duyulur. Şekil 4.2'de elektrik ark fırınının elemanları şematik olarak gösterilmektedir (Edneral 1979).



Şekil 4.2. Vakumlu Ark Fırını Şematik Gösterimi [51]

Ark, hareketli elektrot ve eriyen malzeme arasında darbelidir. Darbe ergeme esnasında ark boyunu korumakta yardımcı olur. Bu olay genellikle bir tristörlü motor vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Ergime olması için, metal ile temas içinde bulunan hareketli bir elektrot sayesinde, ark darbeleri hale gelir. Hareketli elektrot arkın korunması için kontrol edilir ve ark uzunluğunu ayarlar. Eğer ark sönerse, hareketli elektrot, tekrardan ark oluşturması için metale temas ettirilir [51].

Arc melting yöntemi ile bir alaşım hazırlamak için, önce vakumlanmış şekilde bekletilen numune tutucu bölgenin kapağının açılabilmesi için iç bölgeye argon gazı verilir (back filling) ve kapak açılır. Numune tutucu aşağıya indirilir, numunelerin yerleştirileceği tutucu temizlenir ve alaşımı oluşturacak malzemeler yerleştirilir. Numune tutucu bakırdan yapılmış 12 adet haznesi bulunan bir plakadır, yuvarlaktır ve hazneler yarı küreseldir. Haznelerden birine, sistemdeki oksijeni üzerine toplayıp diğer numunelerin oksitlenmesini engellemek için saf titanyum yerleştirilir. Diğer 11 hazneye de asıl numuneler cımbızla yerleştirilir, tutucu sabitlenir ve numuneler karışmaması için kodlanır. Eritme yapılmadan önce sistem uzun süre (yaklaşık 1 gün) vakumlanır ve iç bölgedeki basıncın değerinin 10^{-6} mBar'a kadar düşmesi beklenir. Tutucu ve eritme pedalının iğnesinin soğutulması amacıyla su soğutması düzeneği açılır. Eritme işlemi öncesi sisteme 980 mBar argon verilir.



Şekil 4.3. Arc Melting Sistemi

Eritmeye başlamadan önce şu adımlar izlenmelidir: Güvenlik amaçlı gözlük takılır. Ark pedalı yavaşça yukarı kaldırılır ve emniyet silindiri alınır, pedala elektrik verilir. Eritme pedala ayakla basarak yapılır. İlk ark kenardan alınır ve eritmeye ark ucundaki oksidi alması bakımından titanyum ile başlanır. Her erime sonrası iğne tekrar titanyuma getirilir ve iğnenin ucu oksitlerden temizlenir. İğne, hazneler arası hareket ettirilirken ara yollardan gidilir ve bu sırada elektriği azaltmak için ayak pedaldan yavaşça çekilir. Eritme sırayla yapılır, tutucu tabakanın çok ısınmaması için birbirinden uzak numuneler sırayla eritilir. Eritme sonrası su soğutma sistemi kapatılır. Ortam tekrar vakumlanır, vakumlama sonrası vidalar dengeli bir şekilde çıkarılarak sistem dikkatlice açılır.

4.3. DSC Sistemi İle Bir Deneyin Yapılışı

DSC sistemi ile bir deneye başlamadan önce numune hazırlanır, fırına yerleştirilir ve sistem çalıştırılır.

Seiko DSC 6300 cihazı ile deneysel bir numunenin ısı akışı-sıcaklık grafiği, camlı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, entalpi değeri, öz ısı değeri (C_p) ve aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Grafik üzerindeki herhangi bir noktanın ısı akışı ve sıcaklık değeri belirlenebilir.

Kesim (3.1.4)'de verilen gerekli ölçümler yapıldıktan sonra öz ısının sıcaklık ile değişimi elde edilebilir. Bu grafikten faydalanılarak numunenin herhangi bir sıcaklıktaki öz ısısı hesaplanır.

Farklı ısıtma hızlarında DSC ile en az üç ölçüm alınarak kinetik analiz yapıp aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

4.3.1. Numunenin Hazırlanışı

Bu çalışmada arc melting yöntemi ile hazırlanan; Ag-28ağ.%Al, Ag-28,41ağ.%Cu, Ag-84,25ağ.%Nd kompozisyonlu Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ötektik alaşımlarından kesilen numuneler öncelikle etanol ile yıkanır ve kurulanır. Eğer numune düz değilse, düz bir zemin elde etmek için zımparalanmalıdır. Zımparalanan numune tekrar yıkanıp kurulanmalıdır. Tüm bu işlemler yapıldıktan sonra numunenin kütlesi hassas terazide ölçülerek çıkılacak olan sıcaklığa göre uygun numune kabına yerleştirilir. Numune kütlesi yaklaşık 10 mg olmalıdır.

4.3.2. Numunenin Fırına Yerleştirilmesi

Hazırlanan numune kaplarını fırına yerleştirmek için fırın asansörü açılır. Numune kabı sağda, boş kap solda olacak şekilde kaplar fırına yerleştirilir ve fırın asansörü kapatılır. Kapların içine numune yerleştirilirken dikkat edilmelidir. Numune kaba temiz bir yüzeyde ve mümkün olduğu kadar tabana iyi yayılacak şekilde yerleştirilmelidir.

4.3.3. Sistemin alıştırılması

DSC sistemini çalıştırmadan önce sisteme gaz verilir. Basınç ayarı 3 Bar'a ayarlanır. Transformatör ve DSC cihazı açılır. Cihaz hazır olana kadar beklenir ve yazılım açılır. Burada numuneye ait bilgiler (numunenin ağırlığı, adı, kullanılan gaz, kullanılan kap), ölçüm sıcaklık aralığı ve tarama hızı girilir. Tarama hızının yüksek

girilmesi zararlıdır, 20 ila 50 derece arası uygundur. Isıtma ve soğutma komutları girilir. Tüm bilgiler eksiksiz yazıldıktan sonra deney başlatılır.

4.3.4. Deney Esnasında Karşılaşılabilecek Durumlar

Deney esnasında fırının normalden fazla ısınması, aşırı gaz kokusu duyulması, cihazdan farklı bir ses gelmesi gibi durumlarla karşılaşılabılır. Bu gibi durumlarda bilgisayar ekranında devam eden ölçüm sayfası kapatılmalıdır. Eğer cihaz kapanmazsa cihazın arkasında bulunan düğme yardımıyla cihaz kapatılabilir, elektrik bağlantısı kesilir.

Cihazın fırını dışarıda ve korumasızdır. Deney esnasında cihaza fazla yaklaşılmalıdır, sıcak fırının suyla teması kesinlikle engellenmelidir. Bir damla su dahi fırının çatlamasına sebep olabilir. Fırın asansörü, sıcaklık 100°C'nin altına düşmeden açılmamalıdır, aksi halde fırının çatlamasına neden olunur.

4.3.5. Sistemin Kapatılması

Deney tamamlandıktan sonra cihazı kapatmadan önce cihazın sıcaklığının 100°C'nin altına düşmesi beklenir. Uygun sıcaklığa düşülünce yazılım penceresi kapatılır. Pencere kapanınca cihazda otomatik olarak kapanır.

5. SONUÇLAR

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) bir termal analiz yöntemidir. Termal analiz; sıcaklık değişimi ile numunenin özelliklerinde gerçekleşen değişimlerin analiz edilmesidir ve malzemelerin karakterizasyonu için büyük önem taşır.

Bu çalışmada öncelikle Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımları Kesim 4.2’de anlatıldığı şekilde arc melting metodu ile hazırlandı. Bu alaşımlardan 10 mg civarında kesilerek numuneler hazırlandı. Sağlıklı sonuçlar alabilmek için numuneler krozelerin tabanına iyi yayılacak şekilde zımparalandı. Numune krozeye yerleştirilmeden önce etanol ile temizlendi ve kurutuldu. DSC ile bir analize başlamadan önce analiz yapılacak numune, cihazın haznelere (kroze, kap) Kesim 4.3.1’de anlatıldığı şekilde yerleştirilmelidir. Fırına yerleştirilirken numune sağda, boş kap ise solda olacak şekilde kondu ve fırın asansörü kapatıldı. Alümina kaplar 1500°C’ye kadar ısıtılabilir ve numunelerle reaksiyona girmedikleri için ölçümlerde alümina kaplar tercih edildi.

5.1. Hazırlanan Ötektik Alaşımlar

Bölüm 2’de Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımları ve faz diyagramlarına ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir. Bu kesimde ise alaşımların kompozisyonları verilecektir.

Ag-Al alaşımı: Yoğunluğu 10,50 gr/cm³ olan gümüşten 1,47 gr ve yoğunluğu 2,70 gr/cm³ olan alüminyumdan 0,57 gr kullanıldı. Arc melting cihazındaki 8 mm çapında ve 7 mm derinliğindeki yarı küresel haznelere hazırlanan Ag ve Al elementleri yerleştirildi. Arc melting metodu ile Ag-28ağ.%Al ötektik alaşımı (ötektik sıcaklığı 566°C) elde edildi.

Ag-Cu alaşımı: Yoğunluğu 10,50 gr/cm³ olan gümüşten 2,52 gr ve yoğunluğu 8,93 gr/cm³ olan bakırdan 1,00 gr kullanıldı. Arc melting cihazındaki haznelere hazırlanan Ag ve Cu elementleri yerleştirildi. Arc melting metodu ile Ag-28,41ağ.%Cu ötektik alaşımı (ötektik sıcaklığı 779,1°C) elde edildi.

Ag-Nd alaşımı: Yoğunluğu 10,50 gr/cm³ olan gümüşten 0,41 gr ve yoğunluğu 7,00 gr/cm³ olan neodyumdan 2,19 gr kullanıldı. Arc melting cihazındaki haznelere

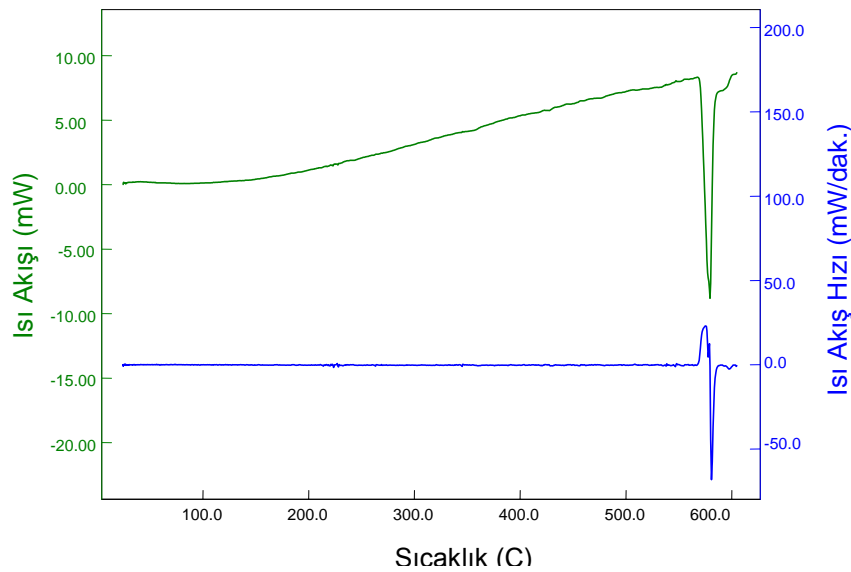
hazırlanan Ag ve Nd elementleri yerleştirildi. Arc melting metodu ile Ag-84,25 ağırlık %Nd ötektik alaşımı (ötektik sıcaklığı 640°C) elde edildi.

Tablo 5.1. Hazırlanan Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Kompozisyonları ve Ötektik Noktaları

Alaşım Sistemi	Hazırlanan Kompozisyon (Ağırlıkça)	Hazırlanan Kompozisyon (Atomik)	Ötektik Nokta Sıcaklığı (°C)
Ag-Al	Ag-28ağırlık % Al (Ötektik)	Ag-60,86at. % Al (Ötektik)	566,0 [21]
Ag-Cu	Ag-28,41ağırlık % Cu (Ötektik)	Ag-40,25 at. % Cu (Ötektik)	779,1 [30]
Ag-Nd	Ag-84,25ağırlık % Nd (Ötektik)	Nd-20at. % Ag (Ötektik)	640,0 [32]

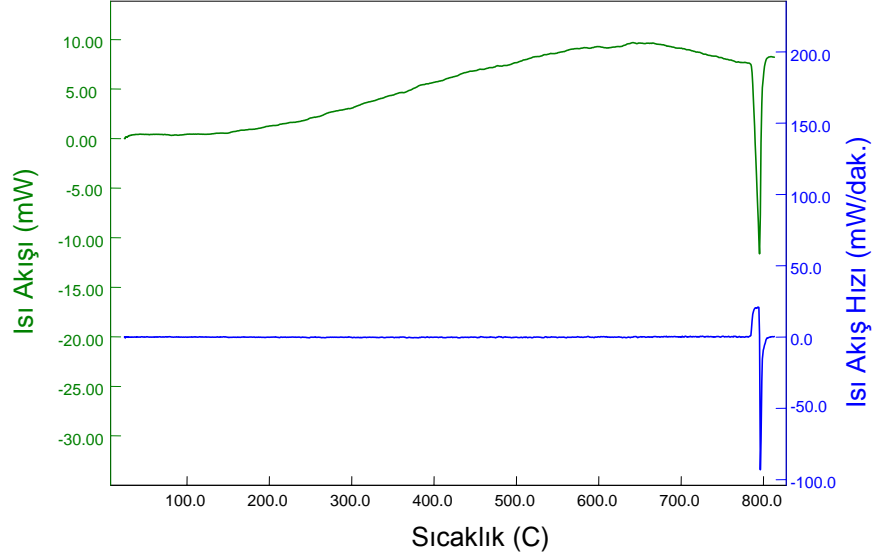
5.2. Isı Akışı-Sıcaklık Eğrileri

Bu çalışmada bazı ikili gümüş alaşımlarının (Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd) termal özellikleri incelendi, analizler SEIKO DSC 6300 sistemi ile yapıldı. Analizler tamamlandıktan sonra ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edildi. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarına ait ısı akışı-sıcaklık eğrileri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’ de verilmiştir.



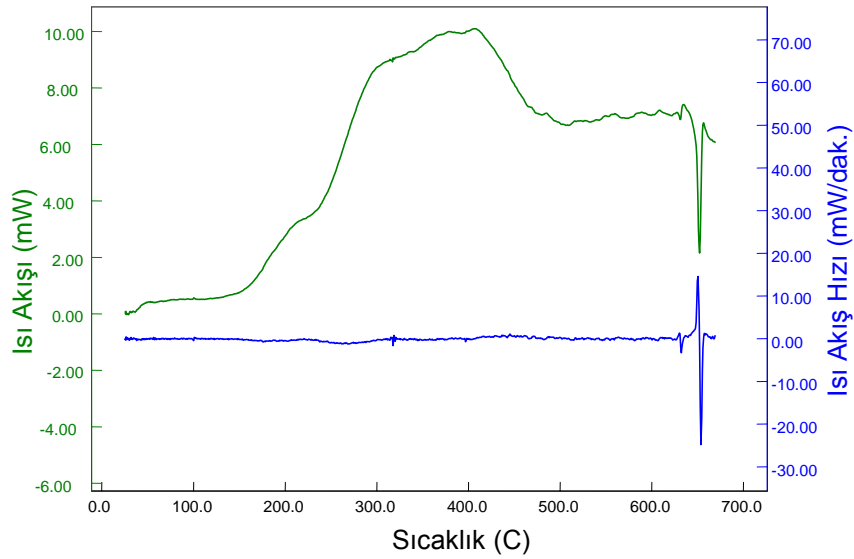
Şekil 5.1. Ag-28ağırlık %Al Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi

Şekil 5.1’de 25°C’den 610°C’ye kadar ısıtılan ötektik bileşimdeki Ag-Al alaşımına ait ısı akışı-sıcaklık ve ısı akış hızı-sıcaklık eğrisi verilmiştir. Ölçüm için 7,2 mg Ag-Al alaşımı kullanıldı. Ölçüm sırasında argon gazı ve alümina kap kullanıldı.



Şekil 5.2. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi

Şekil 5.2’de 25°C’den 820°C’ye kadar ısıtılmış ötektik bileşimdeki Ag-Cu alaşımına ait ısı akışı-sıcaklık eğrisi ve ısı akış hızı-sıcaklık eğrisi verilmiştir. Ölçüm için 8,2 mg Ag-Cu alaşımı kullanıldı. Ölçüm sırasında argon gazı ve alümina kap kullanıldı.

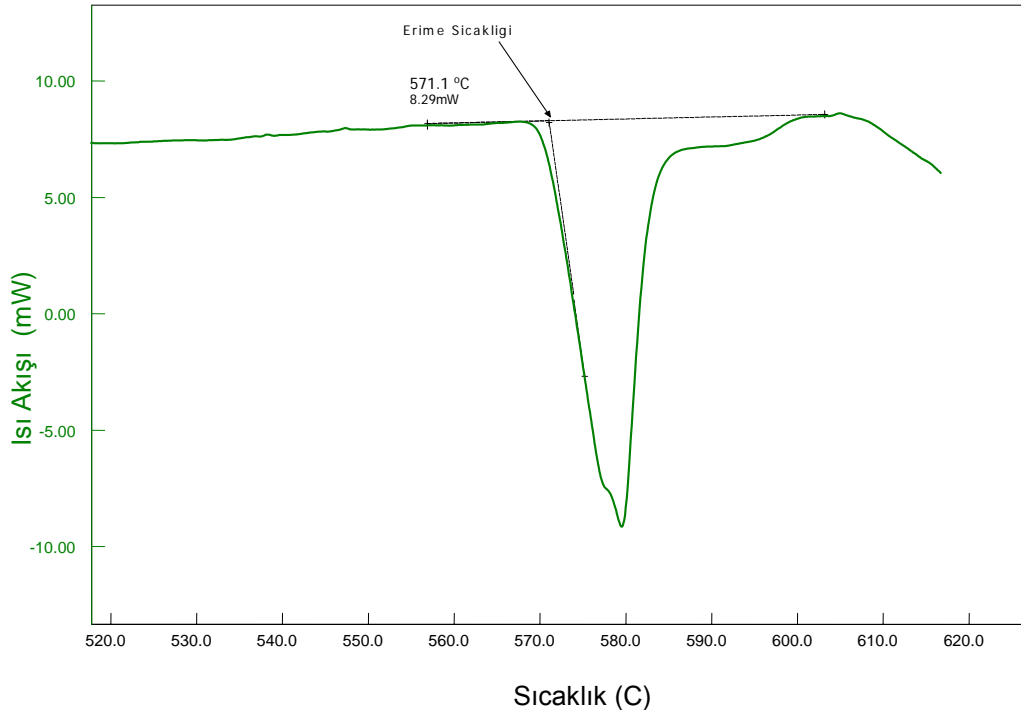


Şekil 5.3. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisi

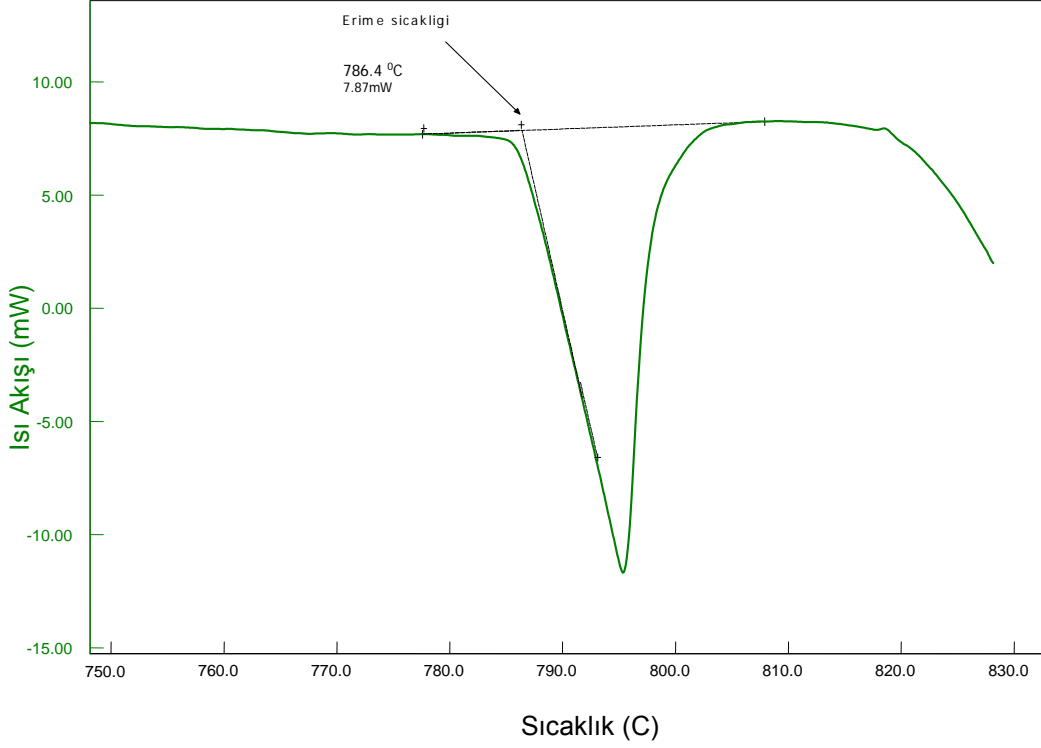
Şekil 5.3’de 25°C’den 680°C’ye kadar ısıtılmış ötektik bileşimdeki Ag-Nd alaşımına ait ısı akışı-sıcaklık eğrisi ve ısı akış hızı-sıcaklık eğrisi verilmiştir. Ölçüm için 5,4 mg Ag-Cu alaşımı kullanıldı. Ölçüm sırasında argon gazı ve alümina kap kullanıldı.

5.2.1. Erime Sıcaklıkları

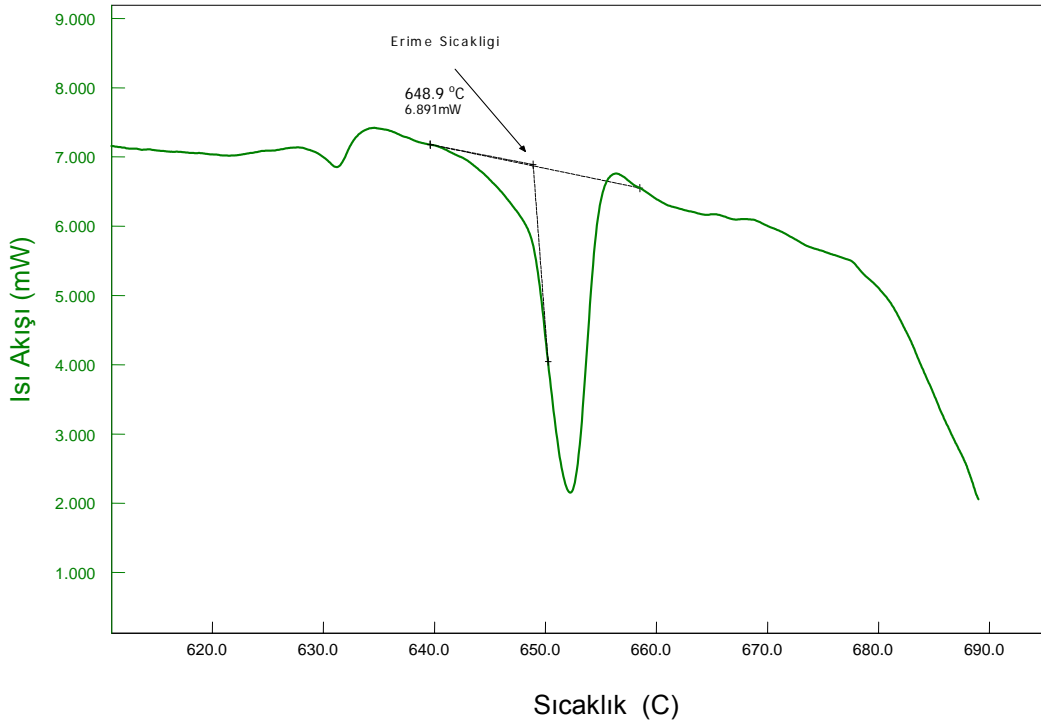
DSC sistemi ile ölçüm yapılan bir numunenin erime sıcaklığını bulabilmek için ısı akışı-sıcaklık grafiği üzerinde önce ısı akış hızı eğrisinin(Türev) döndüğü nokta, sonra türevin tepe noktasının eğriye kestiği nokta bulundu. Eğriye teğetler çizildi ve kesişim noktasında erime sıcaklığı bulundu. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarının erime sıcaklıklarının tayini sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Erime sıcaklıkları sırasıyla; 571,1°C, 786,4°C ve 648,9°C olarak tespit edildi.



Şekil 5.4. Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini



Şekil 5.5. Ag-28,41at.%Cu Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini



Şekil 5.6. Ag-84,25at.%Nd Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Erime Sıcaklığı Tayini

Alaşımların erime sıcaklıkları ve literatürle karşılaştırmaları Tablo 5.2’de verilmiştir.

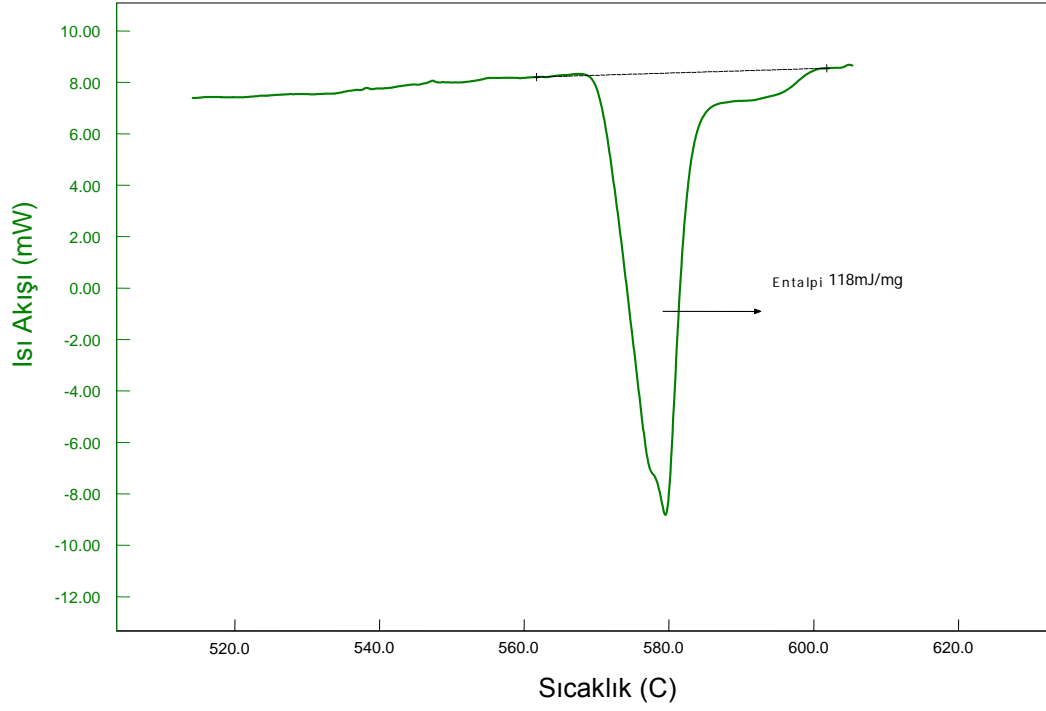
Tablo 5.2. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Erime Sıcaklıkları

Alaşım Sistemi	Kompozisyon (Ötektik)	Erimenin Başladığı Nokta (°C)	Erime Sıcaklığı (°C) (Bu alışma)	Erime Sıcaklığı (°C) (Literatür)
Ag-Al	Ag-28ağ.%Al	560	571,9	566,0 [21]
Ag-Cu	Ag-28,41ağ.%Cu	776	786,4	779,1 [30]
Ag-Nd	Ag-84,25ağ.%Nd	639	648,9	640,0 [32]

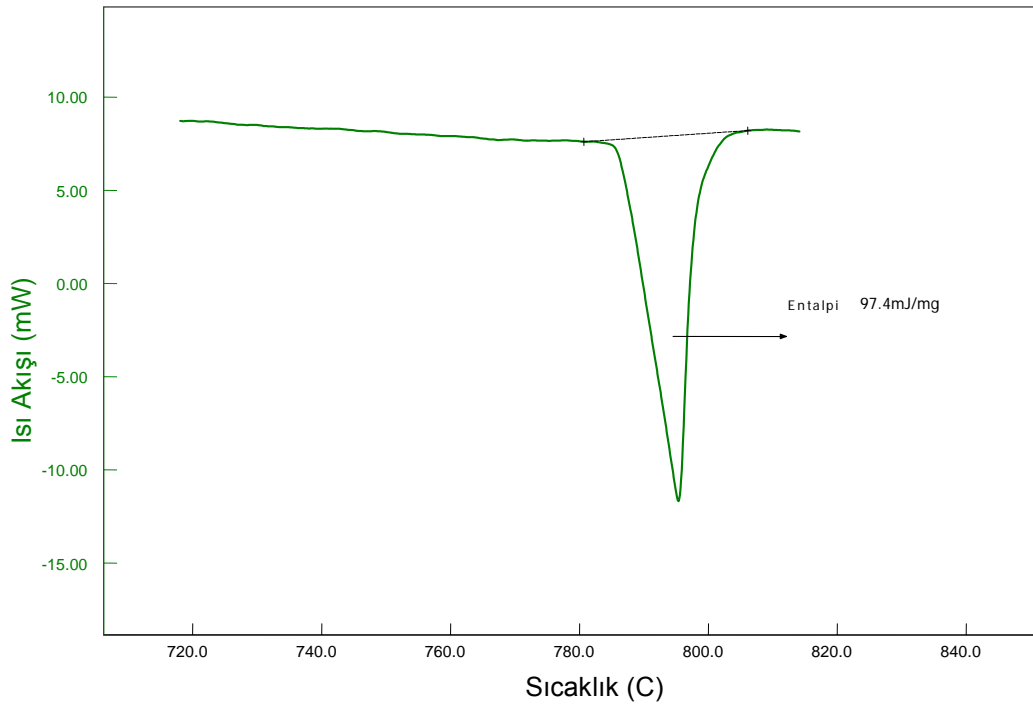
Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ötektik alaşımlarının erimeye başladığı sıcaklık değerleri literatür ile uyumludur.

5.2.2. Entalpi Verileri

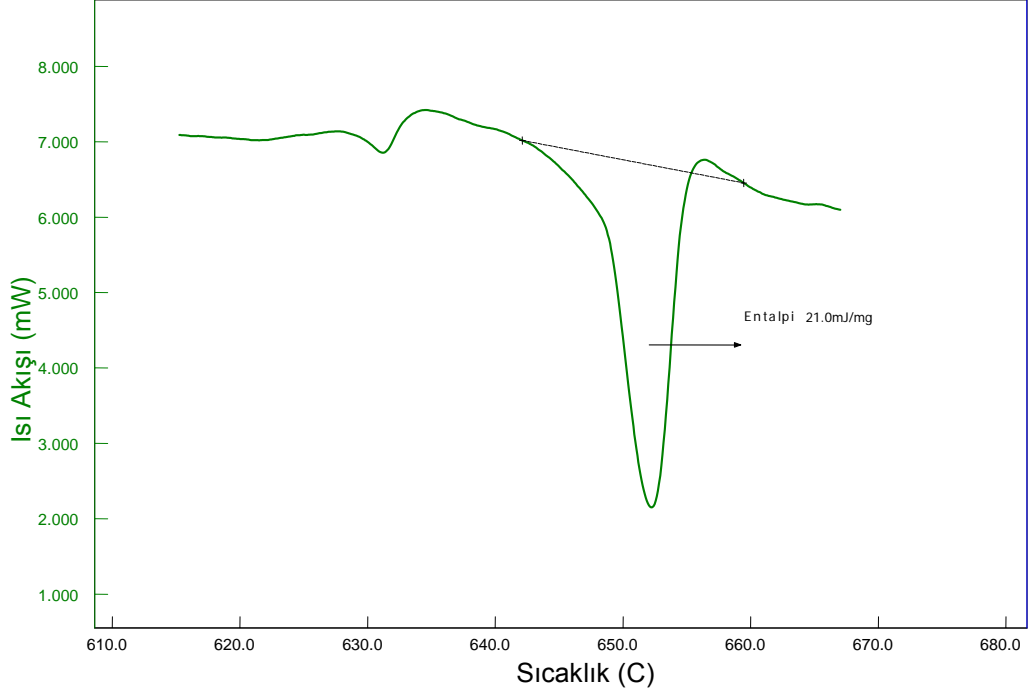
Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd ötektik alaşımlarının entalpilerini hesaplamak içinde ısı akışı-sıcaklık eğrilerinden yararlanıldı. Ölçüm yapılan numunenin ısı akışı-sıcaklık grafiği üzerinde erime bölgesinden önce ve sonra iki nokta belirlendi. Arada kalan bölgenin alanı integrasyon yöntemi ile hesaplanarak buradan entalpi değeri hesaplanmıştır. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarının entalpi verilerinin tespiti sırasıyla Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’de gösterilmiştir. Elde edilen entalpi değerleri Tablo 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.7. Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Entalpi Hesabı



Şekil 5.8. Ag-28,41ağ.%Cu Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinden Entalpi Hesabı



Şekil 5.9. Ag-84,25ağ.%Nd Alaşımına Ait Isı Akışı-Sıcaklık Eğrisinde Entalpi Hesabı

Şekillerde de görüldüğü gibi Ag-Al ile Ag-Nd alaşımları için hesaplanan entalpi değerleri arasında yaklaşık altı kat fark vardır.

Tablo 5.3. Ötektik Kompozisyondaki Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Entalpi Değerleri

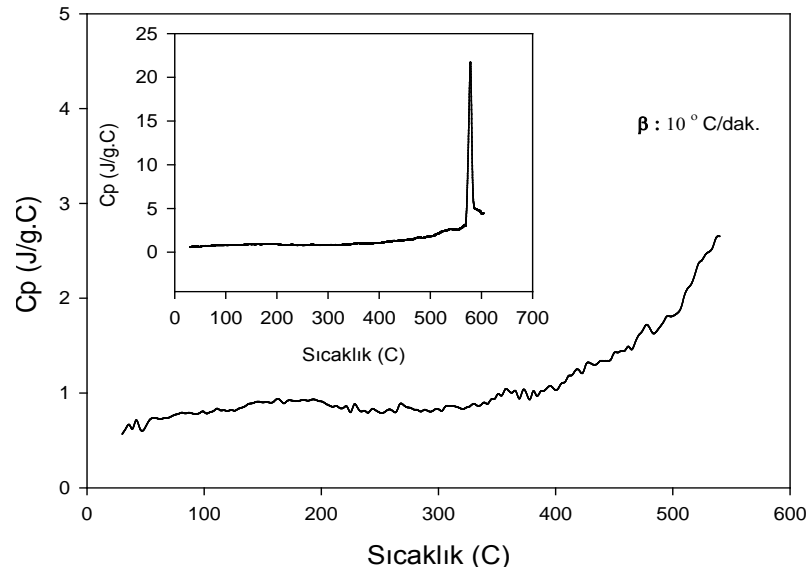
Alaşım Sistemi	Kompozisyon (ötektik)	Entalpi (J/g)
Ag-Al	Ag-28ağ.%Al	118,0
Ag-Cu	Ag-28,41ağ.%Cu	97,4
Ag-Nd	Ag-84,25ağ.%Nd	21,0

5.3. Öz Isı Sonuçları

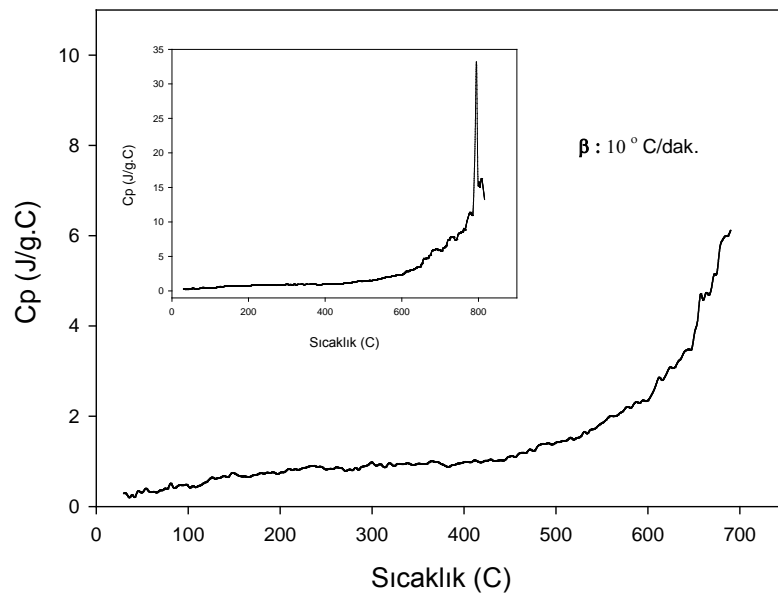
Ötektik kompozisyondaki Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarının öz ısıları hesaplanırken Kesim 3.1.4'de anlatıldığı gibi deneyler yapıldı. Eşitlik (3.10) kullanılarak öz ısıları (C_p) yazılım yoluyla hesaplandı. Numunelerin öz ısılarını hesaplayıp analizlerini yapabilmek amacıyla ısı akışı-sıcaklık eğrilerinden yararlanıldı. Ölçümler Ag-Al alaşımı için 25°C ile 610°C arasında, Ag-Cu alaşımı için 25°C ile 820°C arasında ve Ag-Nd alaşımı için 25°C ile 680°C arasında yapıldı

ve DSC eğrileri elde edildi. Referans olarak safir kullanıldı. Analizlerde argon gazı ve numune kabı olarak da alümina kap kullanıldı. Alümina kap numunelerle reaksiyona girmediğinden ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu için tercih edildi.

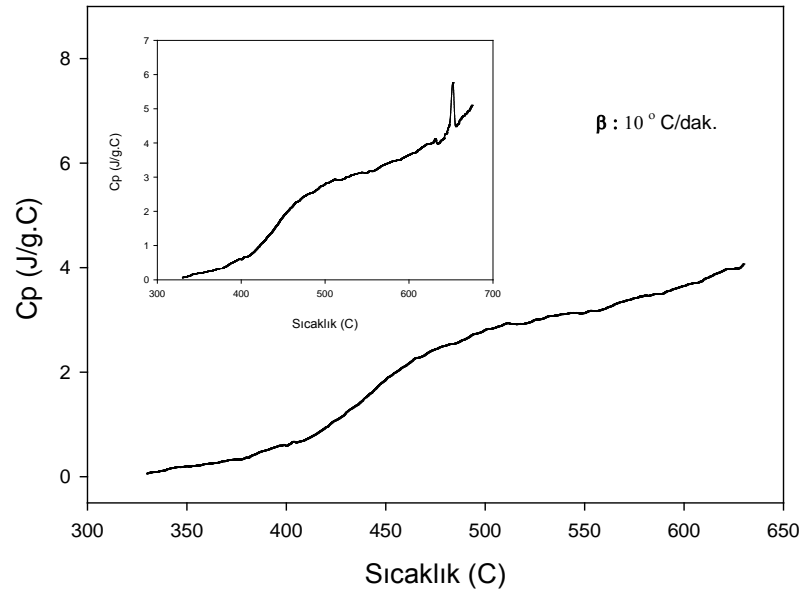
Ölçümler 10°C/dak. ısıtma hızları için yapıldı. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımları için öz ısının sıcaklıkla değişimi sırayla Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.10. Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı-Sıcaklık Eğrisi



Şekil 5.11. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı -Sıcaklık Eğrisi



Şekil 5.12. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımına Ait Öz Isı-Sıcaklık Eğrisi

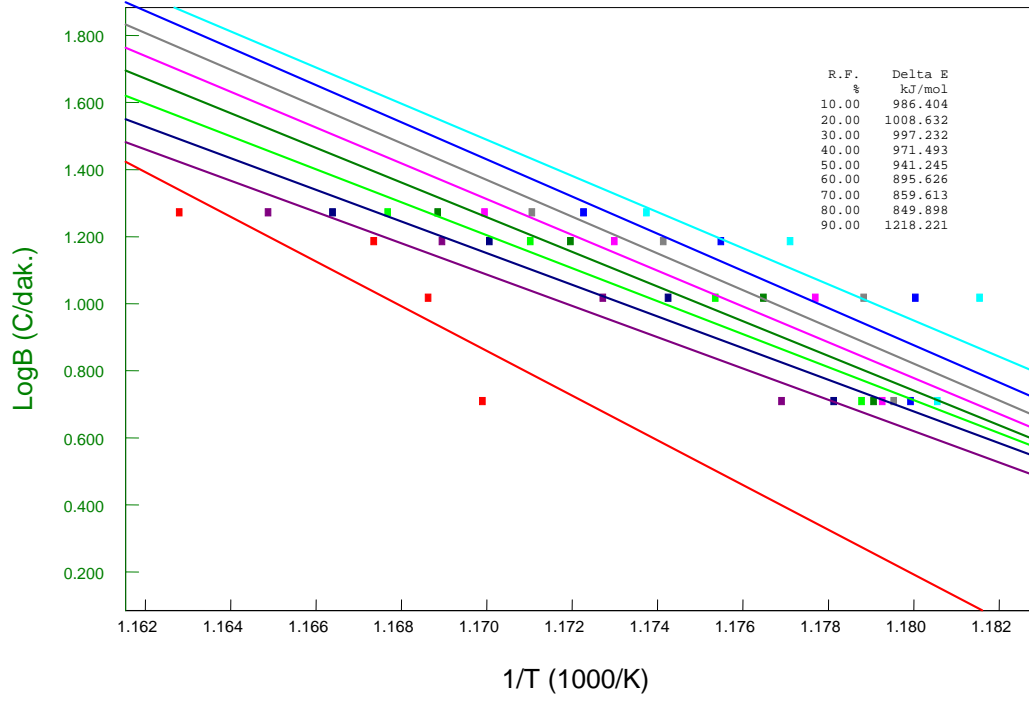
Tablo 5.4. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Alaşımlarının Öz ısı Değerleri

Alaşım Kompozisyonu	Ölçüm Sıcaklık Aralığı (°C)	β Isıtma Hızı (°C/dak.)	T _m (°C)	C _p (J/g.C)
Ag-28ağ.%Al	25-610	10	571,1	2,60
Ag-28,41ağ.%Cu	25-820	10	786,4	1,79
Ag-84,25ağ.%Nd	25-680	10	648,9	4,09

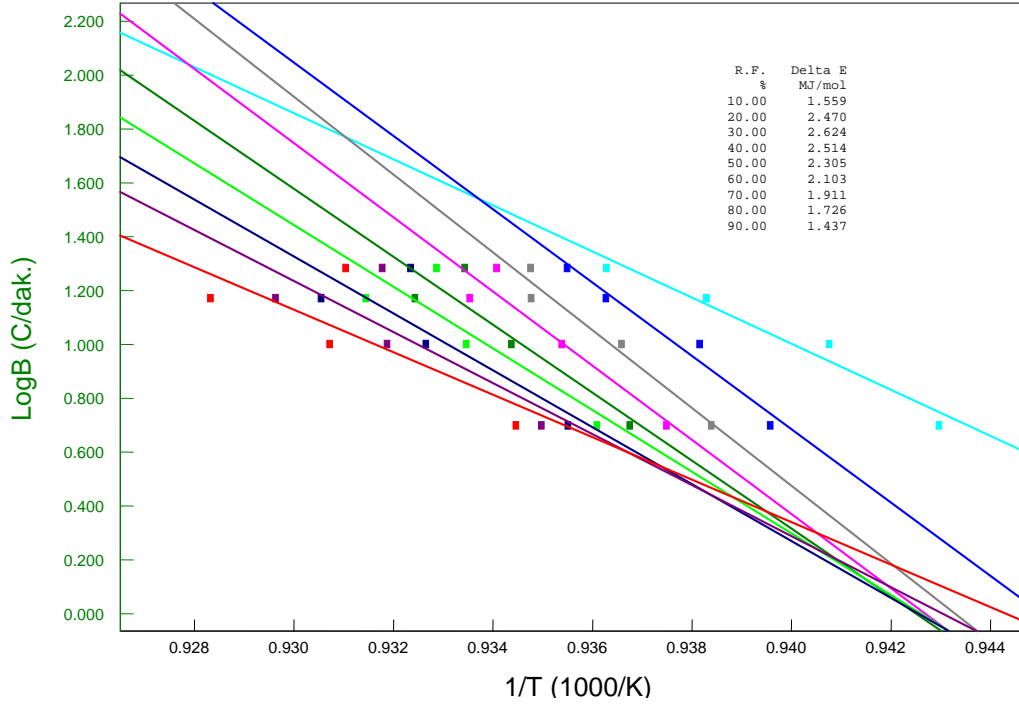
5.4. Kinetik Analiz Sonuçları

Kinetik analiz, malzemelerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için uygulanan önemli ve pratik bir yöntemdir. Alaşımların kinetik analizi de SEIKO DSC 6300 cihazı ile yapıldı. Kinetik analiz için aynı alaşıma ait yaklaşık 10 mg ağırlığındaki numuneler, dört ısıtma hızında analiz yapıldı.

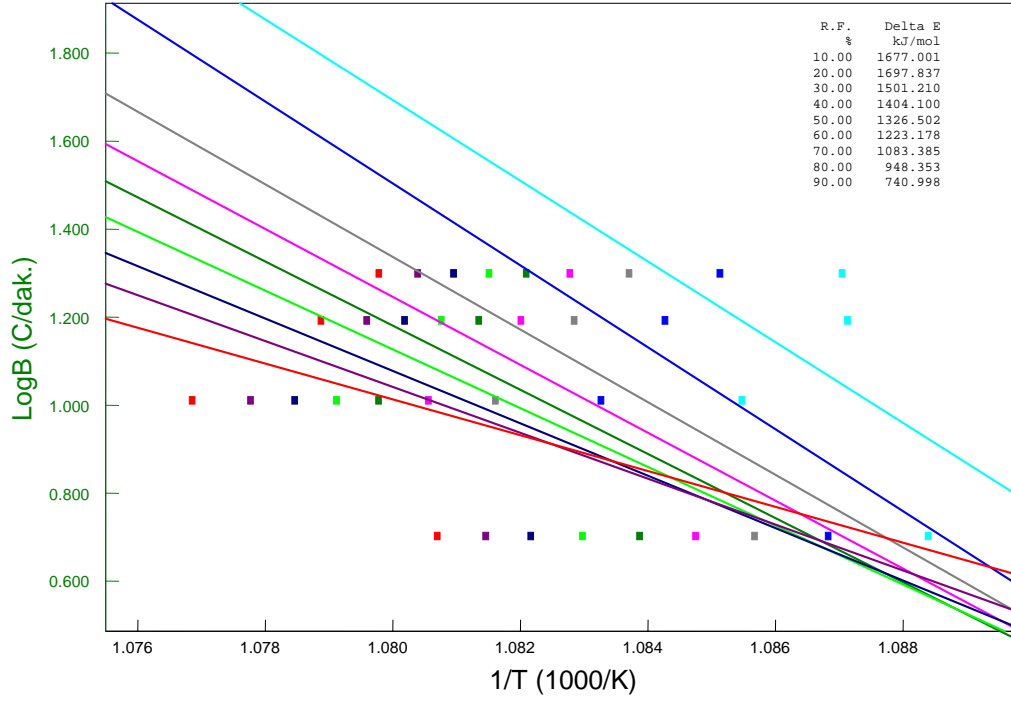
Kinetik analiz sonucunda DSC cihazı teorik detayları Kesim 3.1.5.1’de anlatılan $\log \beta$ ’nın $1/T$ ’ye göre değişim grafiğini verir. Grafik üzerinde reaksiyon oranına (reaction fraction) karşı aktivasyon enerji değişimi gösterilir. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarına ait $\log \beta - 1/T$ grafikleri sırasıyla Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’te verilmiştir.



Şekil 5.13. Ag-28ağ.%Al Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu



Şekil 5.14. Ag-28,41ağ.%Cu Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu



Şekil 5.15. Ag-84,25ağ.%Nd Alaşımına Ait Kinetik Analiz Sonucu

Kinetik analiz ile aktivasyon enerjisi hesaplanırken Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa metotları kullanıldı.

5.4.1. Kissinger Yöntemi İle Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Kesim 1.3.1’de Eşitlik (1.66) olarak elde edilen Kissinger deklemini;

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{ZR}{E} \right] - \frac{E}{RT_p} \quad (5.1)$$

şeklindedir. Bu denklem düzenlenirse;

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = -\frac{E}{RT_p} + \ln \left[\frac{ZR}{E} \right] \quad (5.2)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada $\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = y$ ve $\frac{1}{T_p} = x$ dersek,

$$y = -\frac{E}{R}x + \ln \left[\frac{ZR}{E} \right] \quad (5.3)$$

olur. Bu denklem $y=mx+n$ şeklindeki doğru denklemi olarak düşünülebilir. Buradaki m doğrunun eğimidir ve

$$m=-\frac{E}{R} \quad (5.4)$$

dir. y 'ye karşı x 'in grafiği çizildiğinde eğim bulunur. Burada R sabit (gaz sabiti= $8,314 \text{ J/mol.K}$) ve m 'de (eğim) bilindiğine göre aktivasyon enerjisi E hesaplanabilir.

Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımları için Kissinger yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı sırasıyla Tablo 5.5, Tablo 5.6 ve Tablo 5.7'de yapılmıştır. Alaşımların eğimlerinin bulunuşu Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir.

Eşitlik (5.3)'de verilen:

$$y=-\frac{E}{R}x+\ln\left[\frac{ZR}{E}\right] \quad (5.5)$$

denkleminde yararlanarak Z Arrhenius faktörü de bulunabilir. $x=0$ için:

$$y=\ln\left[\frac{ZR}{E}\right] \quad (5.6)$$

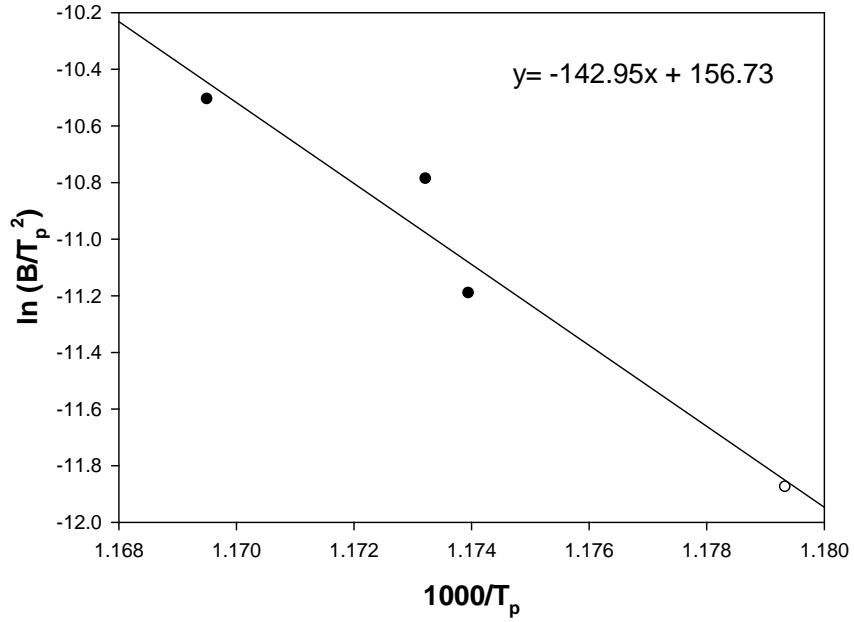
olur, burada Z ;

$$Z=\frac{Ee^y}{R} \quad (5.7)$$

olarak bulunur. R gaz sabiti, E aktivasyon enerjisi bilindiğine göre, aktivasyon enerjisi hesaplaması grafiklerinde eğrinin y eksenini kestiği nokta da y değerini verdiği göre Z arhenius faktörü hesaplanabilir.

Tablo 5.5. Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	T_p^2 (K ²)	$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] \left(\frac{1}{\text{°C dak.}} \right)$	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)
5	574,93	847,93	718985,3	-11,8762	1,179343
10	578,82	851,82	725597,3	-11,1922	1,173957
15	579,35	852,35	726500,5	-10,7879	1,173227
20	582,06	855,06	731127,6	-10,5066	1,169509



Şekil 5.16. Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

$$E = m \times R = 142,95 \times 8,314 = 1188,49 \text{ J/mol} \quad (5.8)$$

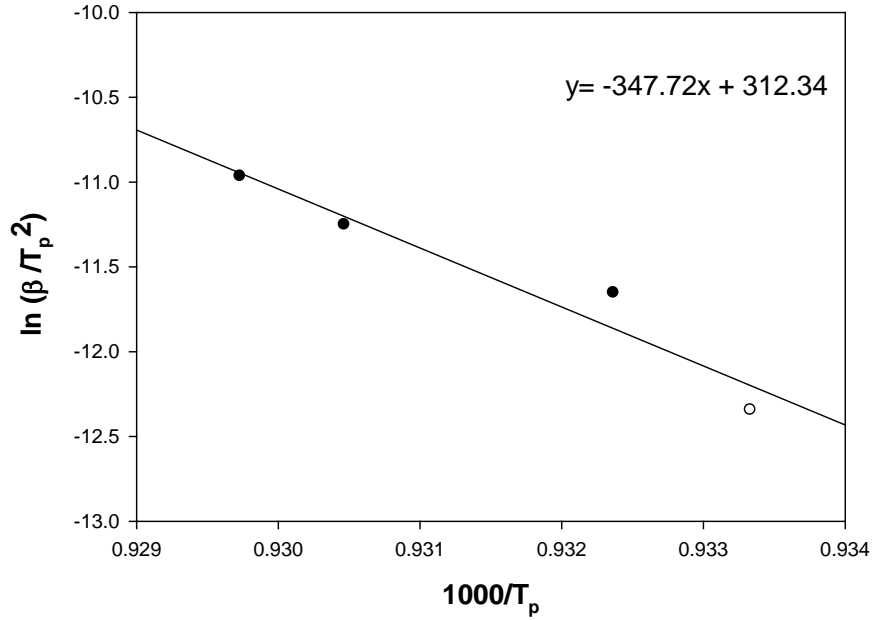
olarak bulunur. Buradan Arrhenius faktörü;

$$Z = \frac{Ee^y}{R} = \frac{1188,49 \cdot e^{-10,23}}{8,314} = 0,0052 \text{ 1/dak.} \quad (5.9)$$

olarak hesaplanır.

Tablo 5.6. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	T_p^2 (K ²)	$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right]$ ($\frac{1}{\text{°C dak.}}$)	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)
5	798,43	1071,43	1147962	-12,3441	0,933332
10	799,54	1072,54	1150342	-11,653	0,932366
15	801,73	1074,73	1155045	-11,2516	0,930466
20	802,58	1075,58	1156872	-10,9655	0,929731



Şekil 5.17. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Eğim=347,72 olarak hesaplandı.

$$E=m \times R=347,72 \times 8,314=2890,94 \text{ J/mol} \quad (5.10)$$

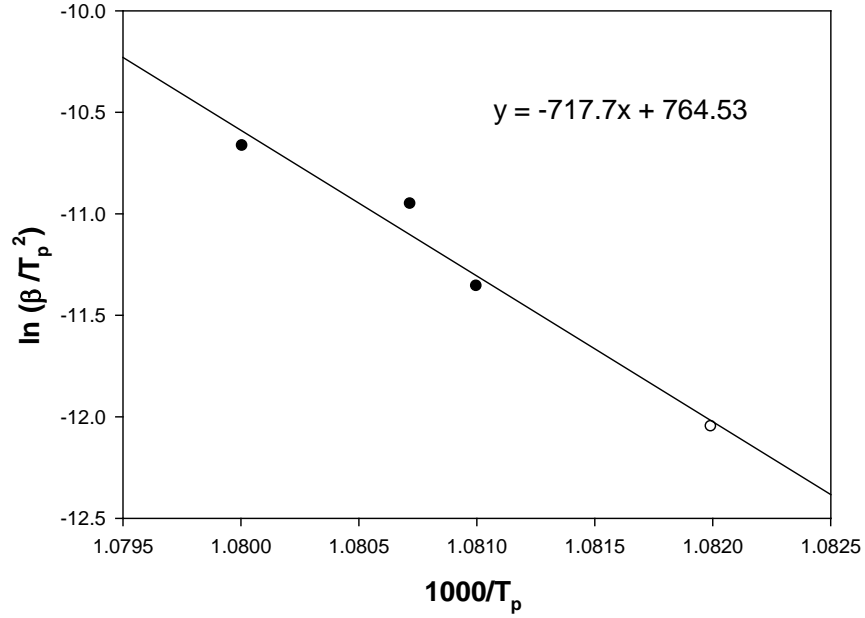
olarak bulunur. Buradan Arrhenius faktörü;

$$Z=\frac{Ee^y}{R}=\frac{2890,94.e^{-10,68}}{8,314}=0,0080 \text{ 1/dak.} \quad (5.11)$$

olarak hesaplanır.

Tablo 5.7. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Kissinger Yöntemi İle Aktivasyon Enerjisi Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	T_p^2 (K ²)	$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] \left(\frac{1}{\text{°C dak.}} \right)$	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)
5	651.22	924.22	854182.6	-12.0485	1.081993
10	652.07	925.07	855754.5	-11.3572	1.080999
15	652.31	925.31	856198.6	-10.9522	1.080719
20	652.92	925.92	857327.8	-10.6658	1.080007



Şekil 5.18. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Kissinger Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Eğim=717,7 olarak hesaplandı.

$$E=m \times R=717,7 \times 8,314=5966,96 \text{ J/mol} \quad (5.12)$$

olarak bulunur. Buradan Arrhenius faktörü;

$$Z=\frac{Ee^y}{R}=\frac{5966,96.e^{-10,23}}{8,314}=0,0259 \text{ 1/dak.} \quad (5.13)$$

olarak hesaplanır.

Kissinger metodu ile elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius faktörü Tablo 5.11’de verilmiştir.

5.4.2. Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Kesim 1.3.2’de Eşitlik (1.71) olarak elde edilen Flynn-Wall-Ozawa deklemini;

$$\log\beta=\log\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right]-2,315-0,4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5.14)$$

şeklindedir. Bu denklem;

$$\log\beta=-0,4567\left(\frac{E}{RT}\right)+\log\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right]-2,315 \quad (5.15)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada $\log\beta=y$ ve $\frac{1}{T}=x$ dersek;

$$y=-0,4567\frac{E}{R}x+\left[\log\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right]-2,315\right] \quad (5.16)$$

olur. Bu denklem $y=mx+n$ doğru denklemi şeklinde yazılabilir. Buradaki m eğrinin eğimidir ve

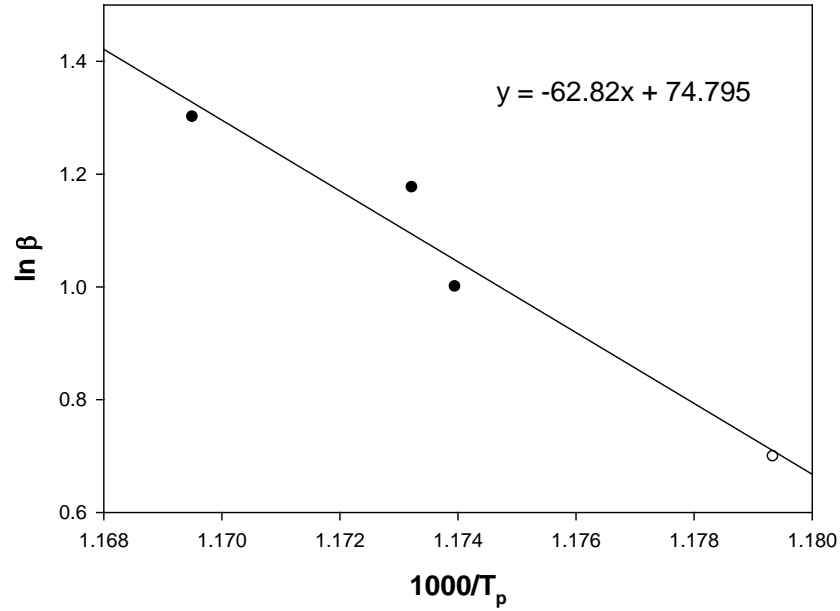
$$m=-0,457\frac{E}{R} \quad (5.17)$$

olur. y 'ye karşı x 'in grafiği çizildiğinde eğim bulunur. Burada R sabit (gaz sabiti=8,314 J/mol.K) ve m 'de bilindiğine göre aktivasyon enerjisi E hesaplanabilir.

Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımları için aktivasyon enerjisi hesabı sırasıyla Tablo 5.8, Tablo 5.9 ve Tablo 5.10’de yapılmıştır. Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de verilmiştir.

Tablo 5.8. Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerji Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)	$\ln \beta$ (°C/dak.)
5	574,93	847,93	1,179343	0,69897
10	578.82	851.82	1.173957	1
15	579,35	852,35	1,173227	1,176091
20	582,06	855,06	1,169509	1,30103



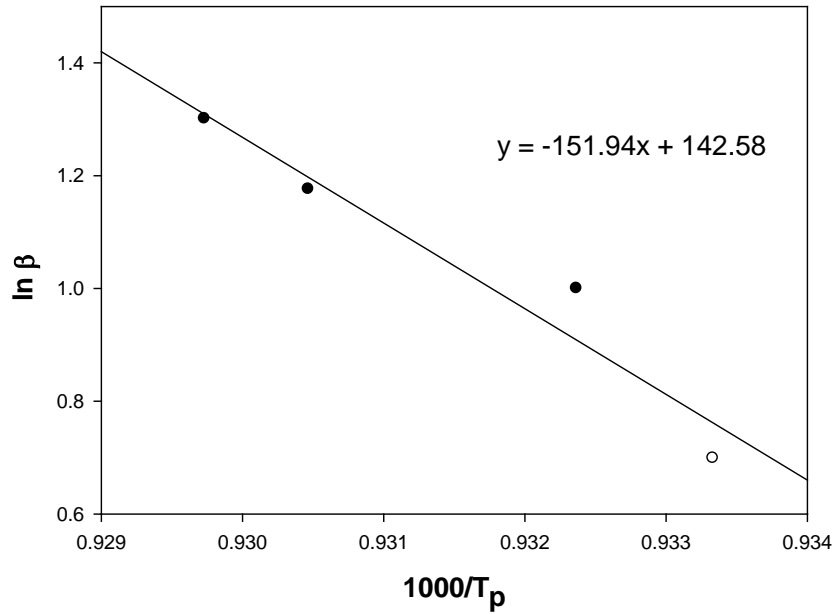
Şekil 5.19. Ag-28ağ.%Al Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

$$E = \frac{m \times R}{0,457} = \frac{62,82 \times 8,314}{0,457} = 1142,9 \text{ J/mol} \quad (5.18)$$

olarak bulunur.

Tablo 5.9. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerji Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)	$\ln \beta$ (°C/dak.)
5	798.43	1071.43	0.933332	0.69897
10	799,54	1072,54	0,932366	1
15	801,73	1074,73	0,930466	1,176091
20	802.58	1075.58	0.929731	1.30103



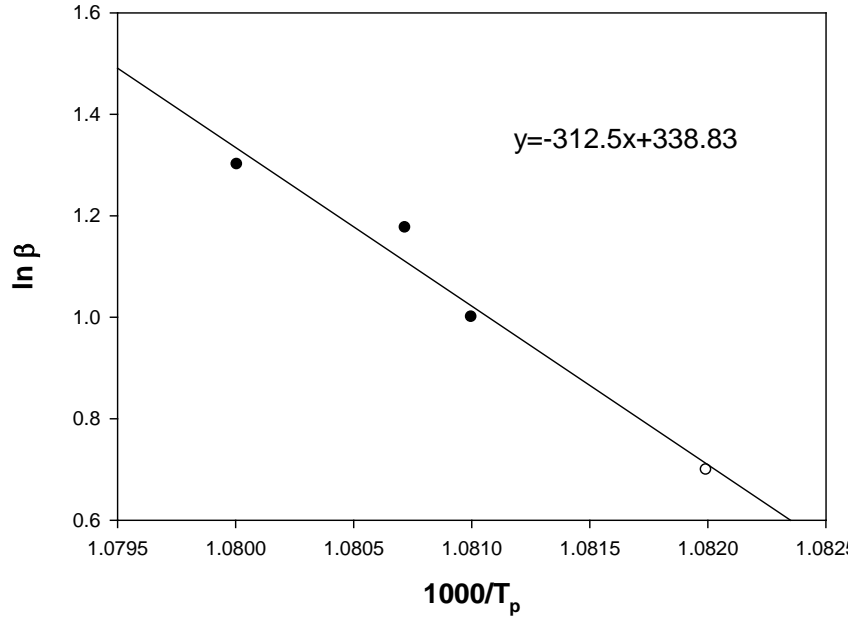
Şekil 5.20. Ag-28,41ağ.%Cu Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

$$E = \frac{m \times R}{0,457} = \frac{151,94 \times 8,314}{0,457} = 2764,18 \text{ J/mol} \quad (5.19)$$

olarak bulunur.

Tablo 5.10. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi İle Aktivasyon Enerji Hesabı

β (°C/dak.)	T_p (°C)	T_p (K)	$\frac{1000}{T_p}$ (1/°C)	$\ln \beta$ (°C/dak.)
5	651.22	924.22	1.081993	0.69897
10	652.07	925.07	1.080999	1
15	652.31	925.31	1.080719	1.176091
20	652.92	925.92	1.080007	1.30103



Şekil 5.21. Ag-84,25ağ.%Nd Ötektik Alaşımının Flynn-Wall-Ozawa Metodu İle Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

$$E = \frac{m \times R}{0,457} = \frac{312,5 \times 8,314}{0,457} = 5685,18 \text{ J/mol} \quad (5.20)$$

olarak bulunur.

Tablo 5.11. Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Ötektik Alaşımlarının Aktivasyon Enerjisi ve Arrhenius Faktörü

Alaşım Sistemi	Aktivasyon Enerjisi (E) Kissinger Metodu (J/mol)	Aktivasyon Enerjisi (E) Flynn-Wall-Ozawa Metodu (J/mol)	Arrhenius Faktörü (Z) (1/dak.)
Ag-Al	1188,49	1142,90	0,0052
Ag-Cu	2890,94	2764,18	0,0080
Ag-Nd	5966,96	5685,18	0,0259

Tablo 5.11’de görüldüğü gibi aktivasyon enerjisi hesabı sonucunda Kissinger metodu ve Flynn-Wall-Ozawa metodu birbirleri ile uyumludur.

TARTIŞMA

Bazı metallerin termal analizini yapabilmek için yüksek sıcaklıklara ($>1000^{\circ}\text{C}$) çıkabilen DSC cihazı gerekir. DSC ile metallerin termal analizi yapılırken malzeme hakkında birçok bilgi elde edilir, malzemelerin öz ısı, aktivasyon enerjisi, entalpisi, erime sıcaklığı, varsa camsı geçiş sıcaklıkları bulunabilir. Malzeme hakkında elde edilen bilgiler sayesinde gerek sanayi ve teknolojik gerekse de günlük hayattaki ihtiyaçlara çözümler bulunabilmektedir.

Bu çalışmada Ag-28ağ.%Al, Ag-28,41ağ.%Cu ve Ag-84,25ağ.%Nd ötektik alaşımları arc melting yöntemi ile elde edildi. SEIKO DSC 6300 sistemi kuruldu, deneylere başlamadan önce deneme deneyleri yapıldı ve sistem test edildi.

Bu çalışmada, ötektik kompozisyondaki Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd alaşımlarının öz ısıları ve aktivasyon enerjileri araştırıldı, entalpileri ve erime sıcaklıkları bulundu. Önce numunelerin inert ortamda DSC analizleri tamamlandı. Aktivasyon enerjileri Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa metotları ile hesaplandı. Öz ısının sıcaklıkla değişimleri tespit edildi. Her bir alaşım için ısı akışı-sıcaklık, öz ısı-sıcaklık değişimleri incelendi. Sonuçların literatürle uyumluluğu araştırıldı.

Alaşımlar için yüksek sıcaklıklarda öz ısı ve aktivasyon enerjisi hesapları yapmak oldukça zordur. Her bir numune için uygun kap tespit etmek, numunelerin yüksek sıcaklıklardaki davranışlarını araştırmak ve muhtemel riskli durumlara karşı tedbir almak gerekmektedir. Örneğin Ag-Cu alaşımı alümina kap ile reaksiyona girmekte ve kabın tabanına yapışmaktadır. Bunu önlemek için her deneyde kap tabanına ince bir alfa alümina tozu serpilerek deneyler yapıldı. Neodyumca zengin Ag-Nd alaşımı ise çok çabuk oksitlenmektedir, mutlaka inert ortamda deney yapılmalıdır. Numune oksitlerden arındırılarak iyice temizlenip fırına yerleştirilse de yerleştirme esnasında dahi oksitlenmektedir. Numune vakumlu ortamda bekletilmeli ve deneyler inert ortamda yapılmalıdır.

Gelecek çalışmalarda; kurulmuş olan sistemler, yeni alaşımlar ve malzeme grupları incelenecektir.

KAYNAKLAR

1. United States Patent Office, Patent No:3,263,484, Patented August 2, 1966.
2. Serway, R.A., For Scientists with Modern Physics, s. 530,1992.
3. Linder, B., Thermodynamics and Introductory Statistical Mechanics, 2004.
4. Korkmaz, S., Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ Metalik Camının Mekanik, Termal, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2011.
5. Guldberg, C.M., Waage, P., Studier Over Affiniteten (Studies of affinity), in: Avhandlingar Norske Videnskaps-Akademi (Proceedings of the Norwegian Academy of Science and Letters), pp. 35–45, 1864.
6. Guldberg, C.M., Waage, P., Studier Over Affiniteten (The Study of Affinity), in: The Law of Mass Action-A Centenary Volume 1864–1964, Universitetsforlaget, Diet Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, pp. 7–17, 1864.
7. Guldberg, C.M., Waage, P., Ueber Die Chemische Affinitate (About Chemical Affinity), J. Prakt. Chem., 19, 69–114, 1879.
8. Flynn, J.H., The Temperature Integral-Its Use And Abuse, Thermochem. Acta, 300, 83–92, 1997.
9. Arrhenius, S., Uber Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion Von Rohrzucker Durch Sauren (On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar By Acids), Z. Phys. Chem., 4, 226–248, 1889.
10. Blaine, R.L., Kissinger, H.E., Homer Kissinger And the Kissinger Equation, Thermochemica Acta, 540, 1– 6, 2012.
11. Flynn, J.H., Wall, L.A.: General Treatment of the Thermogravimetry of polymers, J. Res. Natl. Bur. Std., A Phys. Chem., 70, 487-523, 1966.
12. Ozawa, T.: A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881-1886, 1965.
13. Doyle, C. D.: Estimating Isothermal Life From Thermogravimetric Data, J. Appl. Polym. Sci., 6, 639-642, 1962.
14. Vyazovkin, S.: Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-the Light at the end of the Tunnel?, Thermochem. Acta, 355, 155-163, 2000.
15. Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N.: Kinetic Methods to Study Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Anhydride Cure, Macromol. Chem. Phys., 200, 2294-2303. 1999.

16. Zelic J., Ugrina L., Jozic D., Application of Thermal Methods in The Chemistry of Cement: Kinetic Analysis of Portlandite From Non-Isothermal Thermogravimetric Data, PTconf, The First International Proficiency Testing Conference, 420-429, October 11-13, 2007.
17. Mahmoud, M.A., Graiss, G., J. Mater. Sci. 37, 2215, 2002.
18. Marquis, E.A., Leonard, F., Bartelt, N.C., Microsc. Microanal. 13, 2, 2007.
19. Zhou, M., et. al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17, 461–467, 2007.
20. Erol, M., et al., Containerless Solidification of Ag–Al and Ag–Cu Eutectic Alloys In a drop tube, Journal of Alloys and Compounds, 575, 96–103, 2013.
21. ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, 3, s. 2–28, 1992.
22. Massalski, T.B., Editor, Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1, p. 4. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986).
23. Carter, D.H., et al., Age Hardening In Beryllium-Aluminum-Silver Alloys, Acta Mater., 44, 4311–4315, 1996.
24. Walker, C.B., Guinier, A., Acta metal, Mater, 1, 568, 1953.
25. Von Werner Köster and F. Braumann, Z. Metall, 43, 193, 1952.
26. Carter, D.H., et. al., Age Hardening In Beryllium-Aluminum-Silver Alloys, Acta Mater., 44, 4311–4315, 1996.
27. Reeves, E.A., Handbook Of Electrical Installation Practice , 1991.
28. Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, Acta Mater, 43, 1517, 1995.
29. Y. Sakai, H.J. Schneider-Muntau, Acta Mater. 45, 1017, 1997.
30. Ohashi, K., et. al., Microstructural control of a precipitate-hardenable Al-Ag alloy using severe plastic deformation, Materials Science Forum, 426-432, 2637 – 2642, 2003.
31. Uzun, H., Faz Diyagramları ve Dönüşümleri, Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 9-21.
32. Wang, S.L., et. al., Thermodynamic assessments of the Ag–Gd and Ag–Nd systems, Journal of Alloys and Compounds, 476, 245–252, 2009.
33. Ferro, R., et. al., J. Less-Common Met. 35, 39–44, 1974.
34. Stapf, I., Gebhardt, E., J. Less-Common Met. 58, 47–53, 1978.
35. Mulokozi, A.M., Stapf, I., Gebhardt, E., J. Less-Common Met. 57, 39–45, 1978.

36. Gschneidner Jr., K.A., McMasters, O.D., Alexander, D.G., Venteicher, R.F., Metall.Trans., 1, 1961–1971, 1970.
37. McMasters, O.D., Gschneidner Jr., K.A., Venteicher, R.F., Acta Crystallogr. B26, 1224–1229, 1970.
38. Bailey, D.M., Kline, G.R., Acta Crystallogr. B27, 650–653, 1971.
39. Ferro, R., Delfino, S., J. Less-Common Met., 68, 23–29, 1979.
40. Gschneidner Jr., K.A., Calderwood, F.W., Bull. Alloy Phase Diag. 6, 1, 21-23, 1985.
41. Fitzner, K., Kleppa, O.J., Metall. Mater. Trans. A 25A, 1495–1500, 1994.
42. Meschel, S.V., Kleppa, O.J., J. Alloys Compd., 376, 73–78, 2004.
43. Mulokozi, A.M., Stapf, I., Jehn, H., J. Less-Common Met. 90, 75–82, 1983.
44. Ivanov, M.I., Lukashenko, G.M., J. Less-Common Met., 133, 181–192, 1987.
45. Ivanov, M.I., Lukashenko, G.M., Zh. Fiz. Khim. 57, 9, 2344–2345, 1983.
46. Wang, S.L., et. al., Thermodynamic assessments of the Ag–Gd and Ag–Nd systems, Journal of Alloys and Compounds, 476, 245–252, 2009.
47. <http://www.polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc/>, Haziran, 2013.
48. Erdik, E., Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, s. 579,2007.
49. Durlu, T.N., Katıhal Fiziğine Giriş, s. 66,1996.
50. Blaine, R.L., Kissinger, H.E., Homer Kissinger and the Kissinger equation, Thermochemica Acta, 540, 1– 6, 2012.
51. <http://www.belgeler.com/blg/on8/kk-boyutlu-bir-elektrik-ark-ergitme-firininin-retimi-ve-optimizasyonu-production-and-optimisation-of-small-sized-electric-arc-melting-furnace>, Haziran, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

21.06.1990 tarihinde Muğla'nın Fethiye ilçesinde doğan Derya DEDE, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Çatalarık İlköğretim Okulu'nda ve İbrahim Gül Lisesi'nde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2011 yılında başarıyla bitirmiştir.

2011 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Mustafa EROL danışmanlığında hazırladığı “Ag-Al, Ag-Cu ve Ag-Nd Ötektik Alaşımlarının Öz Isılarının ve Aktivasyon Enerjilerinin İncelenmesi” başlıklı teziyle yüksek lisans öğrenimini 2013 yılında tamamlamıştır.

İletişim Bilgileri

Adres: Çatalarık mahallesi 1300 nolu sokak No:57/A Fethiye/MUĞLA

E-posta: derya_fethiye@hotmail.com