

152603

T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

SCN- CBr<sub>4</sub> ORGANİK ALAŞIMLARININ DOĞRUSAL KATILAŞTIRILMASI  
VE MİKROYAPI PARAMETRELERİNİN KATILAŞTIRMA PARAMETRELERİNE  
BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

SEBAHATTİN TOPALOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ


DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. EMİN ÇADIRLI


HAZİRAN 2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Refik KAYALI 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Emis ÇADIRLI 

Üye: Trd. Doç. Dr. Mustafa BAYRAZ 

ONAY:

Bu tez, 31/08/2004 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu' nun kararıyla kabul edilmiştir.

...28/12.../2004



Doç. Dr. Aydın TOPÇU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### SCN- CBr<sub>4</sub> ORGANİK ALAŞIMLARININ DOĞRUSAL KATILAŞTIRILMASI VE MİKROYAPI PARAMETRELERİNİN KATILAŞTIRMA PARAMETRELERİNE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

TOPALOĞLU, Sebahattin

Niğde Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI

Haziran 2004, 67 Sayfa

Bu çalışmanın amacı dört farklı Succinonitrile-Karbontetrabromür (SCN-CBr<sub>4</sub>) organik alaşımları için sabit sıcaklık gradyenti ( $G=7.5$  K/mm) ve farklı büyütme hızlarında ( $V=6.5-103.5$   $\mu\text{m/s}$ ) mikroyapı parametreleri ( $\lambda_1, \lambda_2, R$ )`nin katılaştırma parametreleri ( $V$  ve  $C_0$ )`a göre nasıl bir değişim gösterdiğini araştırmaktır. Onun için mikroyapı parametreleri olan, birincil dendrit kollar arası mesafe,  $\lambda_1$ , ikincil dendrit kollar arası mesafe,  $\lambda_2$  ve dendrit uç yarıçapı,  $R$  ölçüldü. Sonra SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımları için mikroyapı parametrelerinin büyütme hızına ve bileşime bağlılığı lineer regrasyon analizi ile tespit edildi. Bulunan sonuçlar literatürdeki mevcut teorik modellerle ve benzer deneysel çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler; Doğrusal katılaştırma, Birincil dendrit kollar arası mesafe, İkincil dendrit kollar arası mesafe, Dendrit uç yarıçapı, Organik alaşımlar.

## SUMMARY

# DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF SCN- CBr<sub>4</sub> ORGANIC ALLOYS AND INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURAL PARAMETERS DEPENDING ON THE SOLIDIFICATION PARAMETERS

TOPALOĞLU, Sebahattin

Niğde University

Institute of Science and Engineering

Department of Physics

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI

June 2004, 67 page

The purpose of this work is to investigate how the microstructural parameters ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  and R) vary as a function of the solidification parameters (V and  $C_0$ ) for four different concentrations of the Succinonitrile (SCN)- Carbon tetrabromide (CBr<sub>4</sub>) alloys with a constant temperature gradient ( $G=7.5$  K/mm) and different growth rates ( $V=6.5-103.5$   $\mu\text{m/s}$ ). Therefore the microstructure parameters; primary dendrite arm spacing,  $\lambda_1$ , secondary dendrite arm spacing,  $\lambda_2$  and dendrite tip radius, R were measured. Then the dependence of the microstructure parameters on using the growth rates and compositions parameters for SCN- CBr<sub>4</sub> alloys were determined by linear regression analysis. Finally the obtained results were compared with the current theoretical models and previous experimental results.

Keywords; Directional solidification, Primary dendrite arm spacing, Secondary dendrite arm spacing, Dendrite tip radius, Organic alloys.

## TEŞEKKÜR

Bana bu tez alıőmasını veren, alıőmalarım boyunca yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI' ya teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana tez çalıőmam süresince büyük katkı sağlayan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan KAYA' ya da teşekkür ederim. Tüm öğrenim hayatımda bana maddi ve manevi her türlü yardımda bulunan değerli aileme ve bu tez yazımında bana yazım desteği sağlayan arkadaşım Turgay'a teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xv
BÖLÜM 1. TEMEL KAVRAMLAR.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1. Faz Dönüşümleri.....	1
1.2. Çekirdeklenme .....	3
1.2.1. Homojen çekirdeklenme .....	3
1.2.2. Heterojen çekirdeklenme .....	6
1.3. Katılaştırma .....	8
1.3.1. Saf metallerin katılaştırılması .....	9
1.3.2. Alaşımların katılaştırılması .....	11
1.3.2.1. Alaşımların düzlemsel cephede katılaştırılması.....	11
1.3.2.2. Hücrel katılaştırma .....	12
1.3.2.3. Dendritik katılaştırma .....	14
BÖLÜM 2. DENDRİTİK KATILAŞTIRMA İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..	
2.1. Giriş.....	16
2.2. Birincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Teorik Modeller .....	16
2.2.1. Hunt modeli (Minimum dendrit ucu aşırı soğuması kriteri).....	16
2.2.2. Kurz- Fisher modeli .....	17
2.2.3. Trivedi modeli.....	17

2.2.4. Hunt- Lu modeli.....	17
2.2.5. Bouchard- Kirkaldy modeli .....	18
2.3. İkincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Yaklaşımlar.....	19
2.4. Dendrit Uç Yarıçapı İçin Teorik Modeller .....	20
2.5. Kararlılık Analizi ( Marjinal Kararlılık Kriteri).....	20
2.6. Literatür Taraması.....	23
2.6.1. Birincil dendrit kollar arası mesafelerin ölçülmesi.....	23
2.6.2. İkincil dendrit kollar arası mesafelerin ölçülmesi.....	25
2.6.3. Dendrit uç yarıçapının ölçülmesi .....	26
2.6.4. $\lambda_2/R$ oranının teorik değeri ve bazı deneysel çalışmalar.....	27
2.6.5. $\Delta T$ ile ilgili deneysel çalışmalar.....	28
2.7. Sonuç.....	29
<b>BÖLÜM 3. DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>30</b>
3.1. Giriş.....	30
3.2. İkili Organik Alaşım Seçimi .....	30
3.3. Sıcaklık Gradyenti Sistemi .....	30
3.4. Sıcaklık Dağılımı .....	32
3.5. Numune Hazırlama .....	33
3.5.1. İkili organik alaşımın hazırlanması.....	33
3.5.2. Numune kalıbı hazırlama.....	34
3.5.3. Numune kalıbının doldurulması .....	34
3.6. DeneY Sisteminin Kuruluşu ve DeneYin Yapılışı .....	36
3.7. Katılaştırma ve Mikroyapı Parametrelerinin Ölçümü.....	36
3.7.1 Katılaştırma parametrelerinin ölçümü .....	36
3.7.1.1. Sıcaklık gradyentinin ölçümü .....	37
3.7.1.2. Katılma hızının ölçümü .....	37
3.7.2. Mikroyapı parametrelerinin ölçümü .....	37
3.7.2.1. Birincil dendrit kollar arası mesafe ölçümü.....	38
3.7.2.2. İkincil dendrit kollar arası mesafe ve ölçümü.....	38
3.7.2.3. Dendrit uç yarıçapı ve ölçümü.....	39

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR.....	41
4.1. Giriş.....	41
4.2. Sonuç.....	49
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE YORUM .....	51
5.1. Giriş.....	51
5.2. Elde Edilen Sonuçların Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması .....	51
5.2.1. Birincil dendrit kol mesafeleri ile ilgili karşılaştırmalar.....	51
5.2.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile karşılaştırmalar .....	52
5.2.3. Dendrit uç yarıçapı ile karşılaştırmalar.....	52
5.3. Teorik Modellerle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması.....	54
5.3.1. Birincil dendrit kol mesafelerinin teorik modellerle karşılaştırılması .....	54
5.3.2. İkincil dendrit kol mesafelerinin Trivedi-Somboonsuk modeli ile karşılaştırılması .....	57
5.3.2.1. İkincil dendrit kol mesafeleri ile Bouchard- Kirkaldy modelinin karşılaştırılması	58
5.3.3. Dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması.....	59
5.4. Sonuçlar .....	61
KAYNAKLAR .....	63



## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No</u></b>	<b><u>Tablo Üst Yazısı</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 2.1.	Pivalik asit ( PVA) için deney ve teörin karşılaştırılması.....	28
Tablo 4.1.	Sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan Dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin aritmetik ortalama ve standart sapmaları.....	46
Tablo 4.2.	SCN- CBr4 alaşımalarının mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve alaşım bileşimi $C_0$ ' a bağımlılığının deneysel sonuçları.....	49
Tablo 5.1.	Farklı malzeme ve alaşım sistemlerinde mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre değişimini inceleyen deneysel çalışmaların sonuçları .....	53
Tablo 5.3.	Farklı malzeme ve alaşım sistemleri için elde edilmiş orantı ve sabitleri.....	60

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Şekil Alt Yazısı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	T sıcaklığındaki çekirdeklenme için sürücü kuvvetler .....	3
Şekil 1.2.	Sabit sıcaklıkta çekirdeklenmeye karşı serbest enerji engelini gösterimi	4
Şekil 1.3.	Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi .....	5
Şekil 1.4.	Çekirdeklenme hızı ile aşırı soğuma miktarı arasındaki değişim .....	7
Şekil 1.5.	Büyüme ve çekirdeklenme hızının aşırı soğumaya göre değişimi.....	8
Şekil 1.6.	Katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi .....	9
Şekil 1.7.	Saf bir metal için sıcaklık ile molar serbest enerjinin değişimi .....	10
Şekil 1.8.	Eşeksenli dendritik tane yapısı.....	10
Şekil 1.9.	Düzlemsel arayüzey .....	11
Şekil 1.10.	Düzlemsel katılaşmadan hücresele katılaşmaya geçiş.....	12
Şekil 1.11	Kararlı hücresele katılaşma yapısına geçiş .....	13
Şekil 1.12.	Hücresele katılaşma ile ilgili sıcaklık ve çözünen dağılımı.....	14
Şekil 1.13.	Katılaşma hızı artarken hücresele arayüzey yapısının dendritik yapıya geçişi, $V_a < V_b < V_c < V_d$ a) Düşük hızlarda büyüyen düzgün hücre, b) $<100>$ dendritik yönelimde büyüyen hücresele-dendritik yapı, c) Köşeli hücre yapısı, d) Yana doğru ikincil kolların başlangıcı .....	15
Şekil 1.14.	Dendritik katılaşma yapısı. ....	15
Şekil 2.1.	Lineer kararlılık analizinden beklenen dendrit uç yarıçapının fonksiyonu olarak dendrit uç aşırı soğumasında kararlı ve kararsız bölgeler (Langer ve Müller-Krumbhaar, 1977) .....	21
Şekil 3.1a.	Deneysel düzenek ve sıcaklık gradyenti sisteminin şematik görünüşü ....	31
Şekil 3.1b.	Sıcaklık gradyenti sisteminin fotoğrafı .....	32
Şekil 3.2.	Beş termal çiftli numune kalıbının numune ile dolmuş hali.....	32
Şekil 3.3.	Numune sıcaklık dağılım grafiği.....	33
Şekil 3.4.	Numune kalıbının hazırlanma safhaları .....	35
Şekil 3.5.	Birincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü .....	38
Şekil 3.6.	İkincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü .....	39
Şekil 3.7.	Dendrit uç yarıçapının gösterimi a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü.....	40
Şekil 4.1.	Sabit sıcaklık gradyentinde ( $G=7.5$ K/mm) doğrusal katılaşdırılmış SCN- ağı %5 $CBr_4$ alaşımına ait mikroyapı görüntüleri; a) Katı- sıvı düzlemsel arayüzeyi; b) $V:6.6\mu\text{m/s}$ ; c) $V:12.2\mu\text{m/s}$ d) $V:28.4\mu\text{m/s}$ ; e) $V:49.6\mu\text{m/s}$ ; f) $V:103.4\mu\text{m/s}$ .....	42
Şekil 4.2.	Sabit sıcaklık gradyentinde ( $G=7.5$ K/mm) doğrusal katılaşdırılmış SCN- ağı %10 $CBr_4$ alaşımına ait mikroyapı görüntüleri;	

	a)Katı- sıvı düzlemsel arayüzeyi; b) V:7.2 $\mu$ m/s; c) V:13.7 $\mu$ m/s d) V:35.4 $\mu$ m/s ; e) V:70.6 $\mu$ m/s; f) V:102.6 $\mu$ m/s.....	43
Şekil 4.3.	Sabit sıcaklık gradyentinde (G=7.5 K/mm) doğrusal katılaştırılmış SCN- ağ %20 CBr <sub>4</sub> alaşımına ait mikroyapı görüntüleri;	
	a)Katı- sıvı düzlemsel arayüzeyi; b) V:7.0 $\mu$ m/s; c) V:13.4 $\mu$ m/s d) V:33.3 $\mu$ m/s ; e) V:63.1 $\mu$ m/s; f) V:99.8 $\mu$ m/s.....	44
Şekil 4.4.	Sabit sıcaklık gradyentinde (G=7.5 K/mm) doğrusal katılaştırılmış SCN- ağ %40 CBr <sub>4</sub> alaşımına ait mikroyapı görüntüleri;	
	a)Hücrel bileşimdeki arayüzeyi; b) V:6.5 $\mu$ m/s; c) V:12.6 $\mu$ m/s d) V:32.7 $\mu$ m/s ; e) V:56.8 $\mu$ m/s; f) V:103.5 $\mu$ m/s.....	45
Şekil 4.5.	SCN-CBr <sub>4</sub> alaşım sistemlerine ait sabit sıcaklık gradyenti (G=7.5 K/mm) artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri.	
	a) Birincil dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi b)İkincil dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi c)Dendrit uç yarıçapının V' ye göre değişimi.....	47
Şekil 4.6.	SCN-CBr <sub>4</sub> alaşım sistemlerine ait sabit sıcaklık gradyenti (G=7.5 K/mm) Ve sabit katılaştırma hızlarında artan bileşime göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri.	
	a) Birincil dendrit kol mesafesinin C <sub>0</sub> ' a göre değişimi b)İkincil dendrit kol mesafesinin C <sub>0</sub> ' a göre değişimi c)Dendrit uç yarıçapının C <sub>0</sub> ' a göre değişimi .....	48
Şekil5.1a,b	Sabit sıcaklık gradyentinde SCN- ağ%5,10 CBr <sub>4</sub> bileşimindeki deneysel dendrit birincil kol mesafesinin teorik modellerle karşılaştırılması .....	54
Şekil5.1c,d	Sabit sıcaklık gradyentinde SCN- ağ%20,40 CBr <sub>4</sub> bileşimindeki deneysel dendrit birincil kol mesafesinin teorik modellerle karşılaştırılması .....	55
Şekil 5.1e.	Sabit sıcaklık gradyentinde dört farklı bileşimdekiSCN-ağ%CB <sub>r4</sub> alaşımının Hunt- Lu nümerik modeli ile karşılaştırılması .....	55
Şekil5.2a-d.	Sabit sıcaklık gradyentinde dört farklı bileşimdeki SCN- CBr <sub>4</sub> alaşımının birincil dendrit kol mesafeleri ile Bouchard- Kirkaldy modelinin karşılaştırılması.....	56
Şekil 5.3a-d.	İkincil dendrit kol mesafeleri için dört farklı bileşimdeki SCN- CBr <sub>4</sub> alaşımının Trivedi- Somboonsuk modeli ile karşılaştırılması .....	57
Şekil 5.4a-d.	İkincil dendrit kol mesafeleri için dört farklı bileşimdeki SCN- CBr <sub>4</sub> alaşımının Bouchard- Kirkaldy modeli ile karşılaştırılması .....	58
Şekil 5.5a-d.	Dendrit uç yarıçapı için dört farklı bileşimdeki SCN- CBr <sub>4</sub> alaşımının teorik modellerle karşılaştırılması.....	59
Şekil 5.6.	SCN- CBr <sub>4</sub> alaşımında katılaştırma hızına bağlı olarak elde edilen $\lambda_2/R$ değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması .....	61

## SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Anlamları	Birimleri
a, b, c	Üstel katsayılar.....	---
C	Bileşim.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>0</sub>	Çözünen bileşimi.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>1</sub> <sup>*</sup>	Sıvının çözünen bileşimi.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>1</sub>	Dengedeki sıvının bileşimi.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>s</sub> <sup>*</sup>	Dengedeki katının bileşimi.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>s</sub>	Katının çözünen bileşimi.....	(% ağı. veya % at.)
C <sub>p</sub>	Öz ısı.....	erg/g.K
D	Difüzyon sabiti.....	cm <sup>2</sup> /s
D <sub>L</sub>	Sıvı içindeki çözünen dağılım katsayısı.....	cm <sup>2</sup> /s
d	Yumuşak bölge derinliği.....	cm
d <sub>0</sub>	Kılcallık uzunluğu.....	cm
E	Sistemin iç enerjisi.....	erg/mol
F	Helmoltz serbest enerjisi.....	erg/mol
G	Sıcaklık gradyenti.....	K/cm
G	Gibbs serbest enerjisi.....	erg/mol
G <sub>c</sub>	Çözünen gradyenti.....	%mol/cm
G <sub>v</sub>	Birim hacimdeki serbest enerji.....	erg/mol.cm <sup>3</sup>
H	Entalpi.....	erg/mol
k	Boltzman sabiti.....	erg/cm <sup>3</sup>
L	Erime gizli ısı.....	erg/mol
L <sub>v</sub>	Birim hacimdeki erime gizli ısı.....	erg/mol.cm <sup>3</sup>
l <sub>s</sub>	Çözünen difüzyon uzunluğu.....	cm
m <sub>l</sub> , m	Likudus eğimi.....	(K/%ağı. veya K/% at.)
n <sub>1</sub>	Toplam birincil dendrit kollar sayısı.....	---
n <sub>2</sub>	Toplam ikincil dendrit kollar sayısı.....	---
p	Basınç.....	atm
R	Dendrit uç yarıçapı.....	cm
r <sub>1</sub> , r <sub>n</sub>	Korelasyon katsayıları.....	---
r	Yarıçap.....	cm
r <sup>*</sup>	Kritik yarıçap.....	cm
r <sub>1</sub> , r <sub>2</sub>	Eğrilik yarıçapı.....	cm
S	Entropi.....	erg/mol.K
T	Sıcaklık.....	K
T <sub>c</sub>	Kritik sıcaklık.....	K
T <sub>e</sub>	Denge erime sıcaklığı.....	K
V	Katılaştırma hızı.....	cm/s
V	Hacim.....	cm <sup>3</sup>
X	Boyuna kesit üzerindeki N adet ikincil dendrit kol arasındaki toplam mesafe.....	cm
γ	Arayüzey enerjisi.....	erg/cm <sup>2</sup> .mol

Simgeler	Anla	Birimleri
$\Gamma$	Gibbs-Thomson..sabiti.....	K.cm
$\sigma^*$	Kararlılık sabiti.....	---
$\lambda$	Hücreler arası mesafe.....	cm
$\lambda_1$	Birincil dendrit kollar arası mesafe.....	cm
$\lambda_2$	İkincil dendrit kollar arası mesafe.....	cm
$\Delta G$	Gibbs serbest enerjisi.....	erg/mol
$\Delta G_v$	Oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjisi.....	erg/mol
$\Delta G_D$	Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi.....	erg/mol
$\Delta H_f$	Ergim entalpisi.....	erg/cm <sup>3</sup>
$\Delta T$	Aşırı soğuma.....	K
$\Delta T_c$	Eğrilik aşırı soğuması.....	K
$\Delta T_k$	Kinetik aşırı soğuma.....	K
$\Delta T_s$	Çözünen aşırı soğuma.....	K

Kısaltmalar	Anlamları
PVA	Pivalik asit
SCN	Succinonitrile
ETH	Etanol
ACE	Aseton
ağ	Ağırlıkça
at	Atomik olarak
mV	Milivolt
$\mu V$	Mikrovolt

## I.BÖLÜM

### Giriş

Katılaştırma olayı, sıvıdan katıya bir faz dönüşüm olayıdır. Katılma olayında katılaştırılan malzemenin bileşimi ( $C_0$ ), sıcaklık gradyenti ( $G$ ) ve katılaştırma hızı ( $V$ ) kontrol edilebilmektedir.  $C_0$ ,  $G$ ,  $V$  parametreleri " **katılaştırma parametreleri** " olarak bilinir. Katılaştırma parametrelerine bağlı olarak  $\lambda_1$ , (birincil dendrit kollar arası mesafe),  $\lambda_2$ , (ikincil dendrit kollar arası mesafe) ve  $R$ , (dendrit uç yarıçapı) değerleri değişmektedir. Bu değerler de " **mikroyapı parametreleri** " olarak bilinir.

Bu çalışmanın amacı sabit sıcaklık gradyentinde  $C_0$ ,  $V$ ' yi değiştirerek malzemeye ait olan mikro yapı parametreleri ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $R$ )' nin değişimini incelemek ve aralarında nasıl bir korelasyon olduğunu açığa çıkarmaktır. Katılma olayını daha iyi analiz edebilmek için katılaştırmayı yakından ilgilendiren faz dönüşümleri, çekirdeklenme ve katılaştırma kavramlarını incelemek gerekir. Aşağıda bu kavramlar açıklanmıştır.

#### 1.1 .Faz Dönüşümleri

Faz dönüşümü, bir fazdan başka bir faza değişim olarak tanımlanabilir. Örneğin, sıvı-katı, katı-sıvı veya katı-katı gibi. Malzemedeki, basınç, bileşim ve sıcaklıktaki herhangi bir değişim faz dönüşümünün oluşumuna neden olabilmektedir. Faz dönüşümü için malzeme içindeki sıcaklık değişimleri en önemli faktördür.

Faz dönüşümünün, gerçekleşmesinin nedeni, alaşımın ilk durumunun, son durumuna göre daha kararsız olmasıdır. Bir fazın kararlılığının ölçütü termodinamik yoldan belirlenebilir. Sabit bir sıcaklık ve basınç altında oluşan faz dönüşümlerinde sistemin bağlı kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ( $G$ ) ile bulunur (Porter 1992).

Bir sistemin Gibbs serbest enerjisi,

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

bağıntısı ile tanımlanır. Burada H sistemin entalpisi, T mutlak sıcaklığı ve S entropisidir. H daha açık yazılırsa

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

Burada E sistemin iç enerjisi, P basınç ve V hacim olarak verilir. İç enerji sistemdeki atomların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşur. Kinetik enerji, katı ya da sıvıdaki atomik titreşimlerden ve katı ya da gazdaki atom veya moleküllerin öteleme ve dönme enerjilerinden oluşur. Buna karşın potansiyel enerji, etkileşimlerden ve sistemdeki atomların bağ enerjilerinden oluşur. Eğer bir dönüşüm ya da kimyasal reaksiyon oluşursa, soğurulan veya verilen ısı sistemin iç enerjisindeki değişime bağlıdır. Bununla birlikte, denklem 1.2' de görüldüğü üzere PV terimine de bağlı olacaktır. Ancak katılaştırma işlemi yoğun fazları (katı,sıvı) kapsadığından PV terimi çok küçük olacağından ihmal edilebilir, yani  $H \approx E$  olarak alınabilir.

Bir sistemin en kararlı olduğu yani sonsuza dek bir değişim isteği göstermediği zaman "dengededir" denir. Başka bir ifade ile katı ve sıvı fazların dengede olduğu durumda sistem dengededir yani katı ve sıvı fazların serbest enerjileri birbirine eşittir.

Klasik termodinamik kanunlarının bir sonucu olarak sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistem (yani sabit kütle bileşim) Gibbs serbest enerjisinin mümkün olan en küçük değerine sahip olduğunda kararlı dengede olacaktır. Bunun matematiksel ifadesi

$$\Delta G = 0 \quad (1.3)$$

olarak verilir. Denklem (1.1)' de G'nin tanımında görüldüğü üzere bir durumun en kararlı hali, en düşük entalpi değerlerinin yüksek entropi değerleri ile uyuşmasında elde edilir. Düşük sıcaklıklarda, katı faz daha kararlıdır. Çünkü katı fazda kuvvetli bağlar mevcut olduğundan düşük iç enerjiye (entalpiye) sahip olur. Buna karşın yüksek sıcaklıklarda, fazlardaki atomların hareketinin daha serbest olması TS teriminin daha etkin kılacağından sıvı veya gaz fazlar daha kararlı olur. Eğer ısıtma veya soğutma süreçleri çok yavaş olarak gerçekleştirilirse, denge sıcaklığına yakın sıcaklıkta faz dönüşümü gerçekleştirilir. Sıvı-katı faz dönüşümünün başlaması ve devam etmesi için gerekli kriter

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (1.4)$$

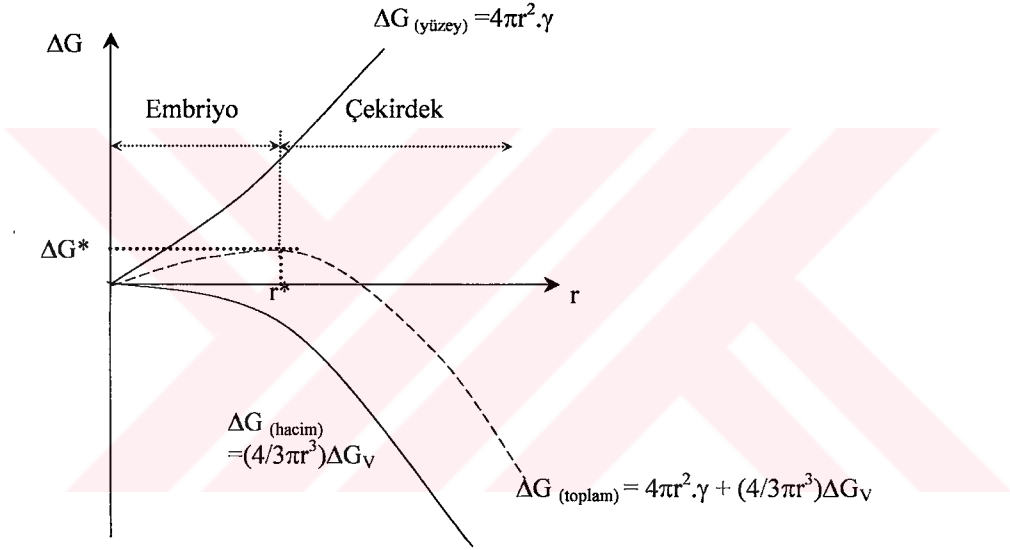




$$\Delta G = \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta G_V + (4\pi r^2) \gamma \quad (1.5)$$

Burada  $\Delta G_V$  negatiftir ve tanım olarak, oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjideki değişimdir. İkinci terim ise parçacık başına düşen yüzey enerjisindeki toplam artıştır. Burada  $\gamma$  birim alan başına düşen katı-sıvı yüzey enerjisidir.

Kritik yarıçap ( $r^*$ ) civarındaki çok küçük parçacıkların sahip olduğu toplam yüzey enerjisi toplam hacimsel serbest enerji değişiminden daha büyüktür ve birim parçacık başına düşen enerji parçacık büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer bu iki enerji (yüzey ve hacim enerjisi)'nin  $r$ 'ye göre grafiği çizilip toplanırsa şekil 1.2' deki eğri elde edilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma$  genellikle yöne ve sıcaklığa bağlı değildir.



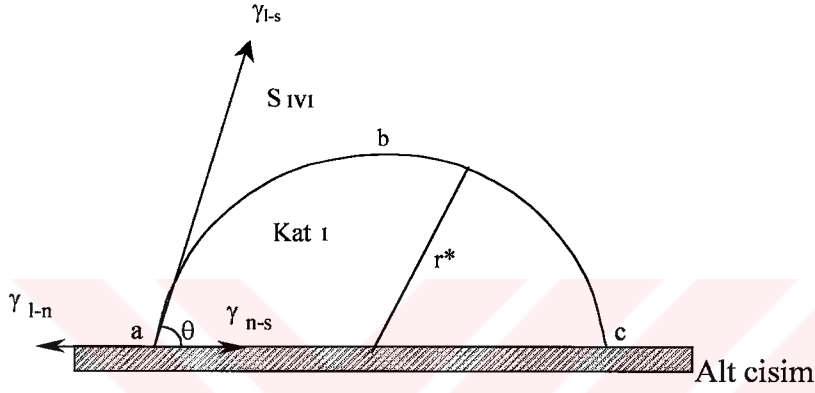
**Şekil 1.2.** Sabit sıcaklıkta çekirdeklenmeye karşı serbest enerji engelinin gösterimi

Şekil 1.2' de görüldüğü gibi parçacık başına serbest enerji  $r^*$  kritik yarıçapında  $\Delta G^*$  değerinde artış gösterir. Kritik yarıçap ( $r^*$ ) değerinde serbest enerji maksimum olmaktadır.  $r > r^*$  için toplam serbest enerjideki azalış sebebiyle parçacık büyüklüğü kendiliğinden artış gösterir ve (1.5) denklemindeki hacimsel serbest enerji terimi baskın olmaya başlar.  $r > r^*$  için serbest enerjide azalma olmasından dolayı parçacığın büyüklüğünde azalma olur. Bir parçacığın çekirdeklenmesi için serbest enerji engelinin aşılması gerekir. Bu kritik yarıçap basınç düşen aktivasyon serbest enerjisi

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta H_f)^2} \right) \quad (1.6)$$

$$G_v = \left( \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_e} \right) \quad (1.7)$$

olduğu bilirse ve (1.7) denkleminde yerine yazılıp düzenlenirse (1.8) denklemi elde edilir.



Şekil 1.3. Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi

$$G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_e^2}{3(\Delta H_f \Delta T)^2} \quad (1.8)$$

Buna karşılık gelen kritik yarıçap değeri

$$r^* = \frac{2\gamma T_e}{\Delta H_f \Delta T} \quad (1.9)$$

olur. Burada  $\Delta H_f$ , ergime entalpisindeki değişim miktarı,  $\Delta T$ , alt soğumaki değişim miktarı,  $T_e$ , dengedeki ergime sıcaklığı,  $\gamma$  ise birim alan başına düşen katı-sıvı arayüzey enerjisidir.  $G^*$  ve  $r^*$ 'nin her ikisinde artan aşırısoğuma miktarı ile azalmaktadır. Homojen çekirdeklenme hızı  $I_{\text{hom}}(\dot{N})$  olarak gösterilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\dot{N} = I_{\text{hom}} = \frac{nkT}{h} \exp \left[ - \frac{\left( \frac{16\pi\gamma^3 T_e^2}{3(\Delta H_f \Delta T)^2} \right) + \Delta G_D}{kT} \right] \quad (1.10)$$

Burada,  $n$  birim hacim başına düşen atomların sayısı,  $k$ , Boltzman sabiti,  $h$ , Planck sabiti ve  $\Delta G_D$  difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisidir.

### 1.2.2. Heterojen çekirdeklenme

Bu zamana kadar kritik büyüklükteki atomlardan oluşan küresel kümelerin düzeni göz önünde tutularak incelenmiş ve çekirdeklenmenin analizi yapılmıştır. Bununla birlikte çekirdek için kümenin tam bir küre olması gerekli değildir. Şekil 1.3' te küre kabuğu biçimli çekirdek gösterilmiştir. Bu şekildeki ac çizgisi boyunca kararlı alt cisim (çekirdekleyici madde) üzerindeki abc çizgisinin küre kabuğu biçimindeki embriyo yüzeyinin genişlemesi vasıtasıyla küme çekirdeklenmeye uğrar. Çekirdek biçimi bu yolla daha az küresel atom ihtiva edecektir.

Küre kabuğu biçimindeki düzenli başlayan heterojen çekirdeklenme için gerekli aşırısoğuma, homojen çekirdeklenmedeki kadar büyük olmayacaktır. Yani daha küçük aşırı soğumalarla heterojen çekirdeklenme sağlanabilmektedir. Her iki durumdaki çekirdeklenme için gerekli olan kritik yarıçap aynıdır, fakat alt cisimden dolayı sürücü kuvvet ve enerji engeli heterojen çekirdeklenme için daha düşüktür. Heterojen çekirdeklenme için enerji değişimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G = \pi r^2 \left[ (2 + \cos \theta)(1 + \cos \theta)^2 \right] \left( \gamma - \frac{\Delta G_v r}{3} \right) \quad (1.11)$$

Burada

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_e} \quad (1.12)$$

olduğu hatırlanır ve denklem 1.11'in  $r$ ' ye göre türevi alınıp sıfıra eşitlenirse buradan

$$r^* = \frac{2\gamma T_e}{\Delta H_f \Delta T} \quad (1.13)$$

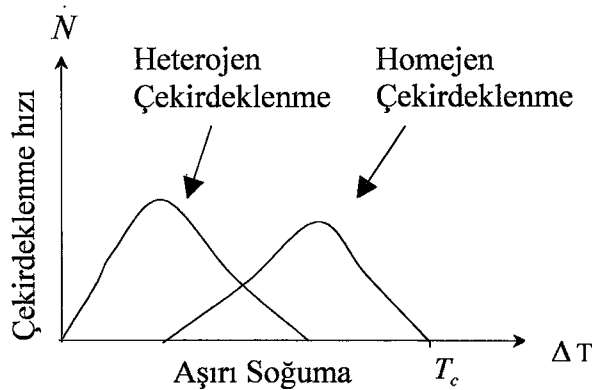
bulunur. Bulunan bu  $r^*$  değeri denklem 1.11' de yerine yazılırsa

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_e^2}{3(\Delta H_f \Delta T)} \left[ \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (1.14)$$

bulunur. Böylece heterojen çekirdeklenmeye ait serbest enerji engeli  $[(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)] / 4$  faktörü kadar homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerjiden daha azdır.  $\theta$ , ıslanma (temas) açısı sıfıra giderken çekirdeklenmeye karşı serbest enerji engeli ortadan kalkar ve büyüme için alt cisim etkili olmaya başlar. Heterojen çekirdeklenme için ilgili bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilir.

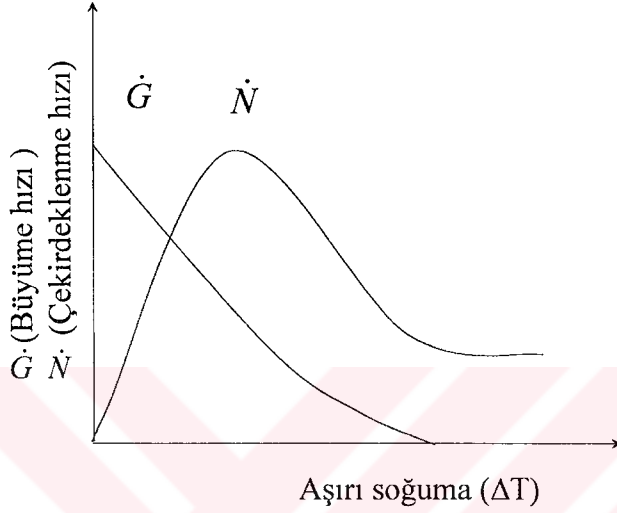
$$\dot{N} = I_{\text{het}} = \left[ \frac{nkT}{h} \exp - \left( \frac{(2 + \cos \theta)^2 (1 - \cos \theta)^4 \pi \gamma^3 T_e^2}{3 \Delta H_f \Delta T k T} \right) + \frac{\Delta G_D}{kT} \right] \quad (1.15)$$

Pratikte oluşturulan heterojen çekirdeklenme süreçlerinde katılaştırılacak malzeme içerisinde genellikle katalizör olarak bilinen çekirdekleyici maddeler (kalıp duvarı veya oksit gibi safsızlık parçacıkları) kullanılır. Parçacık-sıvı arayüzeyi enerjisi ( $\gamma_{l-n}$ ) ile parçacık-katı arayüzeyi enerjisi ( $\gamma_{n-s}$ )'nin serbest hale geçmesiyle bu enerjilerin tamamı ( $\gamma$ ), çekirdek-sıvı arayüzeyi oluşturmak için harcanır. Yeni faz çekirdeğinin oluşum enerjisinde, çekirdekleyici yabancı maddenin önemli bir rolü vardır. Şekil 1.4' te çekirdeklenme hızının, aşırı soğumanın bir fonksiyonu olarak değişim grafiği verilmiştir. Eğrinin biçimi,  $\Delta G^*$  faktörünün kontrol edilmesiyle maksimum değere ulaşmaktadır, maksimum değerden sonra sıcaklığın artmasıyla çekirdeklenme hızı azalarak sıfıra yaklaşmaktadır.



**Şekil 1.4** Çekirdeklenme hızı ile aşırı soğuma miktarı arasındaki değişim.

Burada  $\Delta T = (T_c - T)$  ve  $T_c$  kritik sıcaklıktır. Negatif üstel olduğu için artan soğuma miktarı ile  $\dot{N}$  (çekirdeklenme hızı) artmakta, belli bir aşırı soğuma değerinden sonra ise azalmaktadır. Eğer arayüzeydeki atomların sayısı, arayüzeyin karşı tarafına atlayan atomların sayısından daha düşükse o zaman büyüme hızı difüzyon süreciyle kontrol edilir. Yeni bir fazın büyüme ve çekirdeklenme hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimi şekil 1.5' te gösterilmiştir.



**Şekil 1.5** Büyüme ve çekirdeklenme hızının aşırı soğumaya göre değişimi.

Belli bir aşırı soğuma değerinden sonra  $\dot{N}$  maksimum değere ulaşır sonra artan sıcaklıkla azalır. Buna karşı büyüme hızı  $\dot{G}$  artan sıcaklıkla daima artar. Seramik, polimer ve metal gibi birçok malzeme, çekirdeklenme vasıtasıyla katılaşırlar ve yukarıda verilen katılma kinetiği ile büyüme süreçlerini sürdürürler.

### 1.3. Katılaştırma

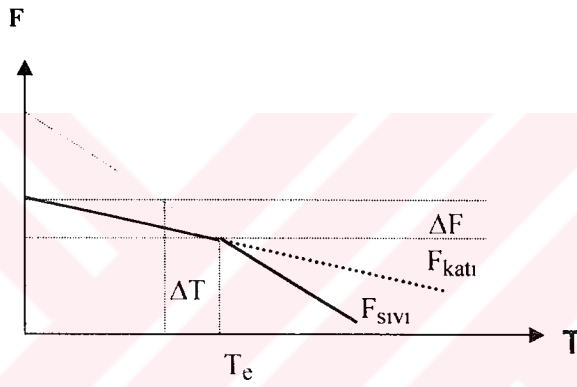
Mol başına düşen serbest enerjiye Helmholtz serbest enerjisi denir ve bir fazın başka bir faza göre karalı olup olmadığını belirler ve aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$F = E - TS \quad (1.16)$$

burada E fazın iç enerjisidir. Enerji miktarına göre atomlar faz değiştirebilirler. Atomlar arasındaki kohesif (yapıştırıcı) kuvvetler büyüktür ve iç enerji negatiftir. Entropi herhangi bir fazdaki atomların sıralanmasındaki düzensizlik ölçüsüdür. Katı bir kristalde atomların termal

titreşimlerinden dolayı entropi artış gösterir. Sıvıda ise yapısal düzensizlik ve termal titreşimden dolayı entropi yüksek olup düzensiz atomik yapı oluşmaktadır.

Şekil 1.6' da sıcaklık ile bir metalin katı ve sıvı fazlarının serbest enerjilerinin değişimi şematik olarak gösterilmektedir.  $T = 0 \text{ K}$ ' de  $F = E$  ve katı atomlar arası kohezyon kuvveti büyük olduğundan iç enerji küçük olup, bundan dolayı serbest enerjide küçük olacaktır. Sıcaklık artışıyla TS terimi nispeten önemli olmaya başlar ve  $S > 0$  olduğundan serbest enerji azalır; ancak sıvının entropisi katının entropisinden daha büyüktür ve sıvı fazın serbest enerjisindeki azalış artan sıcaklıkla katı fazinkinden daha hızlıdır. Bundan dolayı iki fazın serbest enerji eğrileri denge erime sıcaklığında kesişir. Yüksek sıcaklıklarda ise katı faz, sıvı fazdan daha düşük enerjiye sahip olduğundan katı faz kararlı durumdadır.



Şekil 1.6. Katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi (Robert1965)

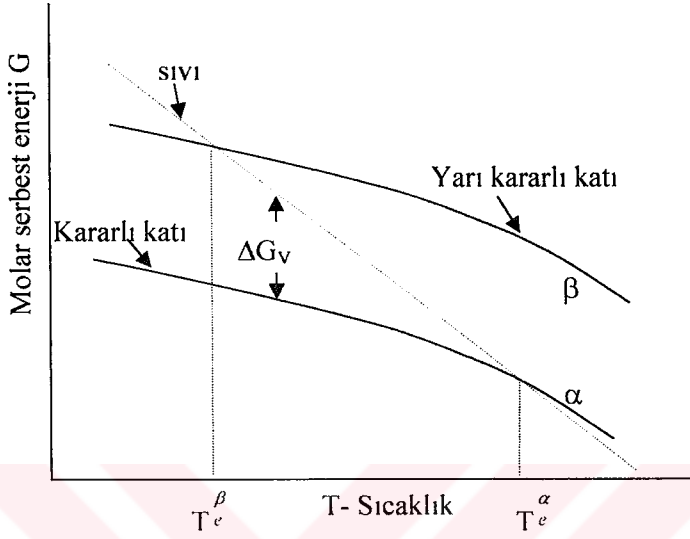
### 1.3.1. Saf metallerin katılaştırılması

İlk olarak dengedeki saf metali ele alalım. Bir saf metalin sıvı-katı fazlarının sıcaklık ile serbest enerji değişimleri Şekil (1.7)' de gösterilmektedir. Düşük serbest enerjiye sahip fazda belirli sıcaklık bölgesinde (katının sıcaklığı  $< T_e$  ve sıvının sıcaklığı  $> T_e$ ) katı ve sıvı faz bir arada dengede ise serbest enerjileri eşit olup bu iki fazın sıcaklıkları dengesel erime sıcaklığı ( $T_e$ )' dir. Bu dengesel erime sıcaklığı ( $T_e$ )' nin basınca göre değişimini veren bağıntıya "Clapeyron eşitliği" adı verilir.

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta P} = T_e \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (1.16)$$

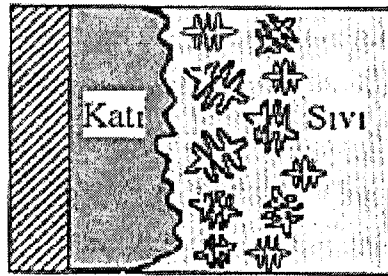
Burada,  $\Delta P$  basınçtaki değişimi,  $\Delta H$ , entalpideki değişimi,  $\Delta T_e$ , basınç değişiminden ileri gelen sıcaklık değişimi,  $\Delta V$  ise, sıvı ve katı fazları arasındaki molar hacim farkıdır (Edwards.

L. Endean, 1990). Eriyik metalin çok yavaş soğutulması durumunda, bütün metalde sıcaklık üniform şeklinde ise, katılaşıma bölgesinin tam ortasındaki bir noktada katılaşıma başlar ve çekirdekler sıvı içine dağılır. Her bir çekirdek tercihli bütün yönlerde büyüyerek irileşir ve sonuçta eşeksenli dendritik tane yapısını oluşturur.



Şekil 1.7. Saf bir metal için sıcaklık ile molar serbest enerjinin Değişimi.(Elliot, 1983)

Eğer sıvı tamamen üniform şeklinde hızlı bir şekilde soğutulursa, aşırı soğuma büyük olacak ve eriyikte çok daha fazla çekirdek oluşacaktır. Şekil (1.8)' de bu durumdaki eşeksenli dendritik tane yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Saf metallerin katılaştırılmasında olduğu gibi değişik bileşimdeki alaşım sistemlerinde doğrusal olarak katılaştırılabilmektedir.



Şekil 1.8. Eşeksenli dendritik tane yapısı



### 1.3.2. Alaşımın katılaştırılması

Metaller ve metalik alaşımlar daha fazla işlenebilirlik (ısıtma işlemi, haddelenme, dövülme vs.) iyi ısıtma ve elektriksel iletim özelliğine sahiptir. Mühendislik uygulamalarında en çok kullanılan ve üzerinde durulan malzemeler alaşım sistemleridir. Katılaştırma yapılarına göre alaşımların (organik, metalik, kompozit vs.) katılaştırılması

a- Düzlemsel cephede katılaştırma b- Hücresel katılaştırma c- Dendritik katılaştırma olarak üç kısımda inceleyebiliriz.

#### 1.3.2.1. Alaşımların düzlemsel cephede katılaştırılması

Alaşımların düzlemsel cephede kontrollü olarak katılaştırılması pratikte tek kristallerin büyütülmesinde, malzemeleri saflaştırmada (örneğin; bölgesel arıtma) ve kontrollü büyütülen malzemede homojen bileşim elde etmede kullanılır. Bu tür katılaştırmanın en önemli ticari uygulaması, yarı iletken kristallerin büyütülmesidir. Diğer bir uygulama ise, oksit lazer sistemleri ve diğer optik uygulamalar için büyütülmesidir. Örneğin alüminyum oksitler, tantal oksitler.

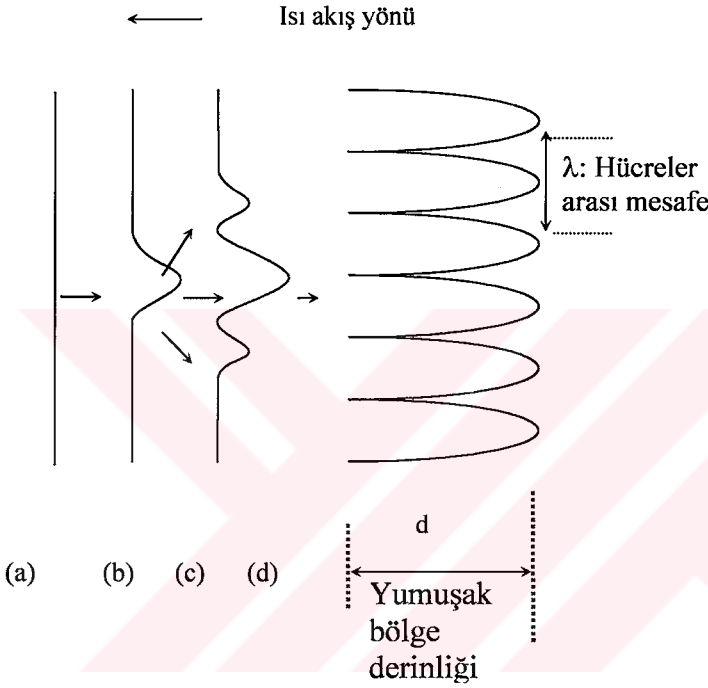
Metal-metal alaşımların düzlemsel cephede katılaştırılmış kristalleri araştırmada çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bir çok metalin ve metale olmayan inorganiklerin sıvı eriyiklerinden katılaştırılması esnasında arayüzeyin dengede olduğunun kabul edilmesi iyi bir yaklaşıktır. Yani katılaştırmada, katı-sıvı içinde büyük bileşim gradyanları olabilir, fakat arayüzeyden geçişte atomların aktarılmasına karşı sadece ihmal edilebilir bir direnç mevcuttur. Yapısal aşırı soğuma teorisi, başlangıçta düzlemsel cephede, arayüzeyin önünde katı ve sıvının hangisinin termodinamik olarak kararlı olduğu sorusu ile ilgilidir. Kararlı olan sıvı ise arayüzeyin düzlemsel kaldığı, kararlı olan katı ise arayüzeyin bozulduğu kabul edilir. Şekil (1.9)' da kararlı bir arayüzeyin düzlemsel olarak katılaştırılması görülmektedir.



Şekil 1.9. Düzlemsel arayüzey



Düzlemsel cephede katılaştırmada başlıca üzerinde durulan problem, başlangıçta arayüzeyin nerede düzlemsel olduğu ve sonradan küçük bir dalgalanmanın nerede teşekkül ettiği. Bu dalgalanmanın büyüüp büyüemeyeceği katı-sıvı yüzey enerjisine, arayüzey kinetiğine, çözünen ve ısı alanların karşılıklı etkileşmesine bağlıdır. Şekil (1.10)' da arayüzey yapısının bozularak hücreSEL biçime değişimi gösterilmiştir. Sıcaklık gradyentinin artırılmasıyla bu bozulma eğilimi azalma göstermektedir. Kararlı arayüzeyin detaylı analizi Mullins ve Sekerka tarafından yapılmıştır.(Mullins, Sekerka, 1963)



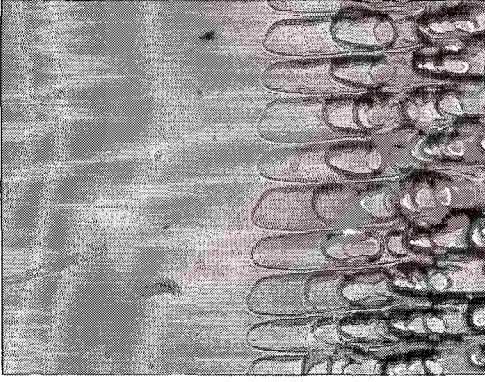
**Şekil 1.10.** Düzlemsel katılaştırmadan hücreSEL katılaştırmaya geçiş.(Porter, Easterling, 1984)

### 1.3.2.2. HücreSEL katılaştırma

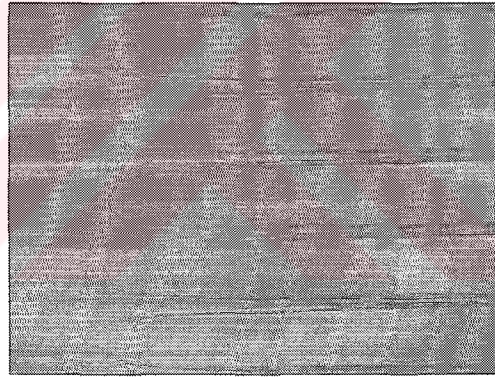
Şekil (1.10)' da olduğu gibi, düzlemsel arayüzey ile katılaştıran bir alaşım düşünelim. İlk katılaştıran kısmın konsantrasyonu, ortalama  $C_0$  konsantrasyonunun altında oluşur, dolayısıyla bir kısım çözünen madde sıvı içine itilir. Katılaştırmaya ilerledikçe sıvı içine itilmiş çözünen madde arayüzeyde artar. Çözünence zenginleşen arayüzeyde, arayüzey sıcaklığı düşer. Eğer arayüzeydeki sıcaklık gradyenti kritik sıcaklık gradyentinden düşük ise katılaştıran arayüzeyin önündeki sıvı katılaştırmaya denge sıcaklığının altında olur. Eğer arayüzeyin önündeki sıcaklık gradyenti kritik sıcaklık gradyentinden daha büyük ise arayüzey sıcaklığı normal sıcaklığın üstünde olacak ve katılaştıran kısım tekrar erimeye başlayacaktır. Eğer düzlemsel arayüzeyin

önündeki sıcaklık gradyenti yavaş yavaş kritik sıcaklığın altına düşürülürse düzlemsel arayüzeyde ilk çıkıntılar (dalgalanmaların) oluştuğu görülür. Şekil (1.10b)' de görüleceği üzere çıkıntılardan sıvının içine doğru itilen çözünen maddeler, çıkıntının ön ve yanlarında toplanıp bu bölgeleri çözünen maddelerce zenginleştirerek arayüzey sıcaklığını likudus denge sıcaklığının altına düşürürler.

Bu sebepten katı-sıvı arayüzeyi kararsız hale gelir ve arayüzey sıcaklığının en düşük olduğu yerlerden yeni çıkıntılar oluşur (Şekil 1.10d). Bu çıkıntılar tarafından itilen çözünen maddeler çıkıntılar arasında toplanırlar ve bu bölgeleri çözünen maddelerce zenginleştirirler bu durumda çıkıntılar sıvının içine doğru hücreler halinde ilerler ki bu katılma biçimine “**Hücrel katılma**” denir (Şekil 1.11 a,b). Hücrenin uçlarındaki sıcaklık, hücrenin gerisinden daha yüksektir, bu sebepten dolayı hücrenin gerisi ön kısmına nazaran çözünen madde yönünden daha zengindir. Bu durum sıcaklığın ve bileşimin bir fonksiyonu olarak Şekil (1.12)' de gösterilmiştir.

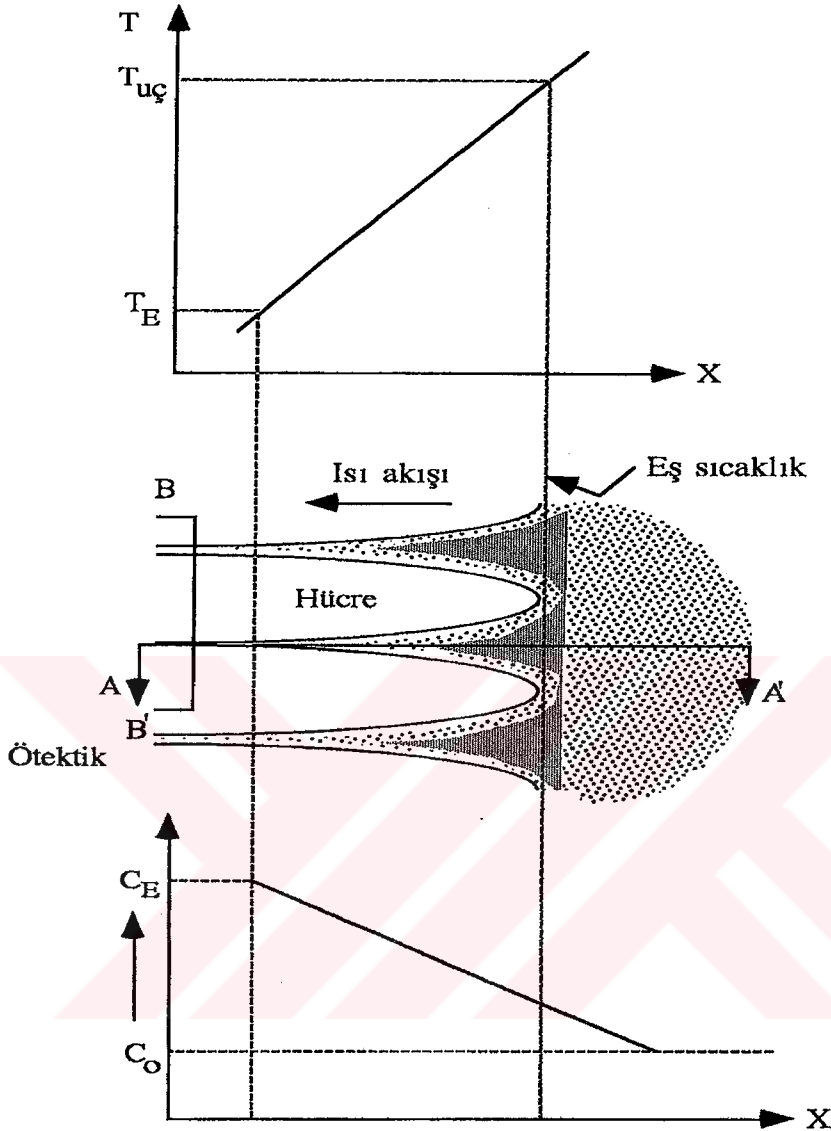


a )



b )

Şekil 1.11a-b. Kararlı hücrel katılma yapısına geçiş



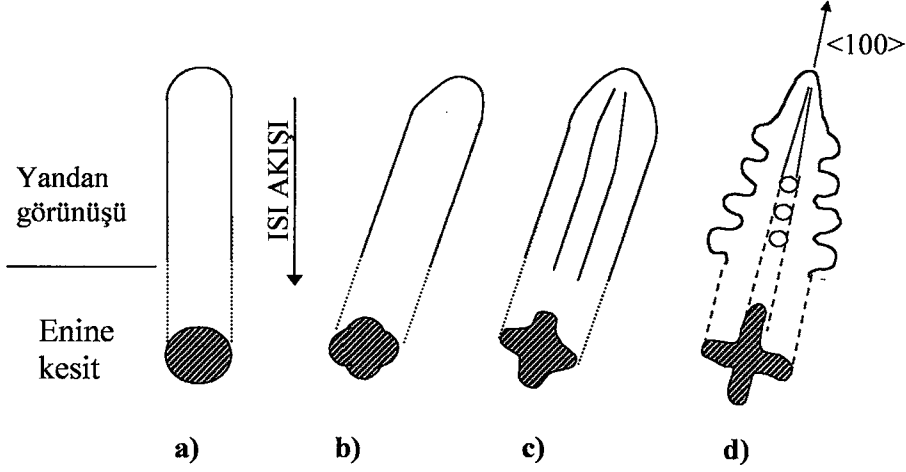
**Şekil 1.12.** Hüresel katılaştırma ile ilgili sıcaklık ve çözünen dağılımı.(Porter ve ark. 1984)

### 1.3.2.3. Dendritik katılaştırma

Alaşımın katılaştırılmasında dendritik büyüme çok yaygın görülmektedir. Dendritik yapılar genellikle katılaştırma hızının kritik hızdan büyük olduğu durumlarda oluşur, diğer ifadeyle dendritik yapılar negatif sıcaklık gradyentlerinde oluşmaktadır. Alaşımda çözünen miktarının artması kritik hız değerini düşürür, dolayısı ile katılaştırılarak üretilen çoğu ticari malzemede dendritik yapı gözlemlenir. Dendritik katılaştırma, hüresel katılaştırmanın bir sonraki aşamasıdır, yani eriyik içindeki bileşim gradyentleri yapısal aşırı soğumaya neden olur. Bu aşırı soğuma ise arayüzeyin bozularak hüresel hale geçmesine bu durumda çözünen

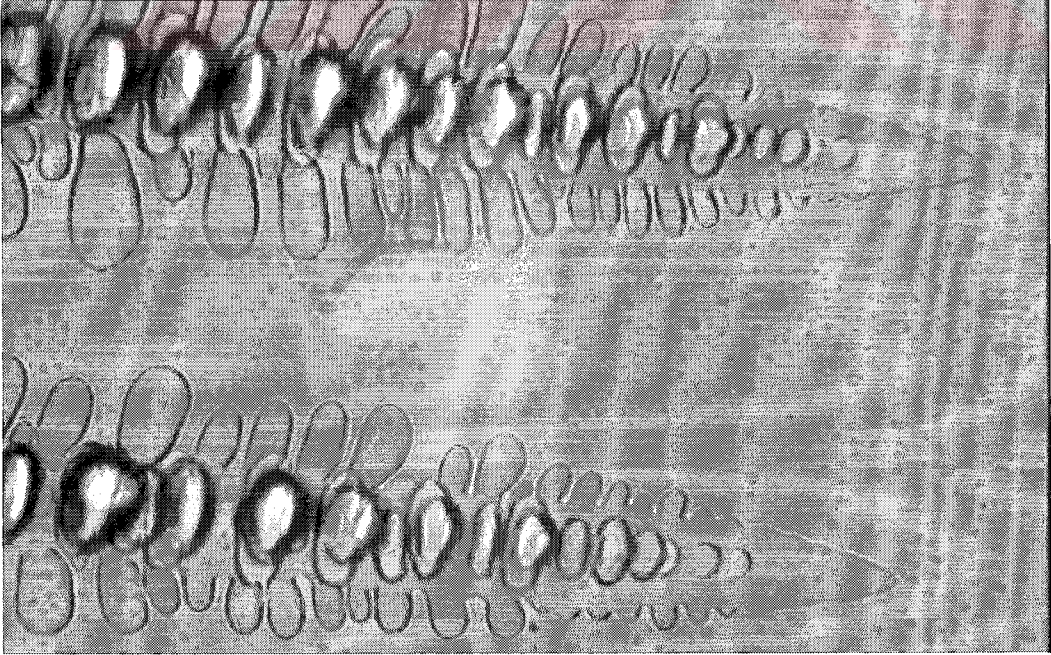


miktarının yanlara doğru itilmesine imkan tanıdığından yapısal aşırı soğumayı daha da arttırır (Şekil 1.13).



**Şekil 1.13.** Katılma hızı artarken katı-sıvı arayüzey büyüme yapısının hüreselden dendritik yapıya geçişi,  $V_a < V_b < V_c < V_d$  a) Düşük hızlarda büyüyen düzgün hücre, b)  $<100>$  dendritik yönelimde büyüyen hüresel-dendritik, c) Köşeli hücre, d) Yana doğru ikincil kolların başlangıcını gösteren dendrit hücre. (Flemings, 1974)

Neticede birincil (ana) kollara dik ikincil kollar oluşur ve büyür. Bu çam ağacına benzer yapı “Dendritik katılma yapısı” olarak bilinir (Şekil 1.14).



**Şekil 1.14.** Dendritik katılma yapısı

## BÖLÜM 2

### DENDRİTİK KATILAŞTIRMA İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

#### 2.1. Giriş

Bu bölümde katılaştırma parametreleri ( $V, C_0$ ) ile dendritik mikroyapı parametreleri ( $\lambda_1, \lambda_2, R$ ) arasında nasıl bir bağıntı olduğunu tespit etmek için ileri sürülen teorik modelleri ve deneysel çalışmaları gözden geçireceğiz.

#### 2.2. Birincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Teorik Modeller

Literatürde birincil dendrit kollar arası mesafe ( $\lambda_1$ ) için teorik modeller; Hunt(1979), Kurz-Fisher (1981), Trivedi (1984) , Hunt-Lu (1996) ve Bouchard-Kirkaldy (1997) tarafından sunulmuştur. Birincil dendrit kol mesafesi ( $\lambda_1$ ) için verilen bu modelleri sırayla inceleyelim.

##### 2.2.1. Hunt modeli (Minimum dendrit ucu aşırı soğuması kriteri)

Komşu hücreler arasındaki difüzyon alanın karşılıklı etkileşimi yaklaşımını kullanarak küresel bir dendrit cephesinde katılaştırma parametreleri ( $G, V, C$ ) ile  $\lambda_1$  arasındaki ilişkiyi minimum aşırı soğuma kriteri ile tanımlanan dendritler için Hunt, Bower ve arkadaşları(1996) aşağıdaki şekilde vermiştir.(Hunt 1990, Hunt 1991, Burden ve Hunt ,1974, Laxmanan, 1985)

$$\lambda_1 = 2.83 [m(k-1)D\Gamma]^{0.25} C_0^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.1)$$

burada,  $m$  likudus eğimi,  $k$  çözünen dağılım katsayısı,  $D$  sıvıdaki difüzyon katsayısı,  $\Gamma$  ise Gibbs-Thomson (kılcallık sabiti) katsayısıdır.

### 2.2.2. Kurz-Fisher modeli (Marjinal kararlılık kriteri)

Kurz-Fisher (1981), izole edilmiş dendrit yada hücre için marjinal denge kriterini kullanarak, hücrenin yada dendritin şeklinin elipsoid olduğu tahmininde bulunup, düşük hız ( $V < V_{cs}/k$ ) ve yüksek hız ( $V > V_{cs}/k$ ) bölgeleri için kendi sonuçlarını daha kullanılır hale getirmişlerdir. (Burada  $V_{cs}$ , düzlemsel arayüzeyin kararsız hale geçiş hızıdır.)

$V > V_{cs}/k$  değeri için;

$$\lambda_1 = 4.3 \left[ m(k-1)D\Gamma / k^2 \right]^{0.25} C_o^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.2)$$

ile verilir.

### 2.2.3. Trivedi modeli

Trivedi (1984) tarafından geliştirilmiş ve  $\lambda_1$ 'i  $G$ ,  $V$  ve  $C_o$ 'ın fonksiyonu olarak elde etmiştir. Trivedi modeli, Hunt modelinin düzeltilmiş halidir ve bu modelde marjinal (sınırsal) kararlılık kriteri kullanılmıştır.

Bu modele göre  $\lambda_1$ ;

$$\lambda_1 = 2.83 \left[ m(k-1)D\Gamma L \right]^{0.25} C_o^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.3)$$

biçiminde ifade etmiştir. Burada  $L$  harmonik patürbasyona bağlı olan bir sabittir.

$\lambda_1$  için yüksek büyüme hızlarında bu modeller birbirine benzerdir ve bunlar arasındaki tek fark önlerindeki sabittir.

### 2.2.4. Hunt-Lu modeli

Hunt ve Lu, nümerik bir model kullanarak hücrenel veya dendritik düzendeki büyümeler için incelemelerde bulunmuşlar ve elde ettikleri analitik ifadeleri nümerik sonuçlara uygun hale getirmişlerdir. Hunt-Lu (1996), modeline göre konveksiyonun yokluğunda, boyutsuz birincil dendrit kol mesafesi aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$\lambda_1 = 0.07798 V'^{(a-0.75)} (V' - G')^{0.75} G'^{-0.6028} \quad (2.4)$$

Burada;  $\lambda' = \lambda \Delta T_o / \Gamma k$ ,  $G' = G \Gamma k (\Delta T_o)^2$ ,  $V' = V \Gamma k / D \Delta T_o$

$$\Delta T_o = mC_o(k-1)/k \quad \text{ve} \quad a = 1.131 - 0.1555 \log G - 0.007589(\log G')^2.$$

Birincil dendrit kolları için ileri sürülen modellerden çıkarılmış sonuç aşağıdaki ilişki ile verilir (ilk dört model).

$$\lambda_1 \propto \Delta T_o^a V^{-b} G^{-c} \quad (2.5)$$

Burada  $\Delta T_o$ , alaşımın donma aralığı,  $V$ , dendrit ucunun hızı ve  $G$ , termal gradyentdir. Hunt. (1979) ve Kurz ve Fisher, (1981) teoriksel tahminleri ile  $a=b=0.25$  ve  $c=0.5$  ile verilir. Deneysel değerlerin pozitif katsayıları  $b$  ve  $c$ 'nin değişimleri 0.19-0.75 ve 0.3-0.56 arasında bulunur.

### **Bouchard-Kirkaldy modeli**

Bouchard ve Kirkaldy (1996,1997) kararlı ve kararsız ısı akışı durumlarında sıcaklık gradyenti ve büyütme hızının bir fonksiyonu olarak birincil dendrit kol mesafeleri için yeni bir model önermişlerdir. Bu model, kararsız durumda büyütülen birincil kol mesafeleri için geliştirilmiş ve daha sonra kararlı durumlar için modifiye edilerek aşağıdaki denklem (2.6)'daki gibi ifade edilmiştir.

$$\lambda_1 = a_1 \left( \frac{16C_o^{1/2} G_o \varepsilon \Gamma D}{(1-k)mGV} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Burada  $G_o \varepsilon$  karakteristik bir parametredir ve  $600 \times 6 \text{ K cm}^{-1}$  olarak ifade edilmiştir.  $a_1$  ise birincil dendrit kol mesafeleri için kalibrasyon faktörüdür (Bouchard ve Kirkaldy, 1997)

### 2.3. İkincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Yaklaşımlar

İkincil dendrit kol mesafesi için literatürde iki yaklaşıma rastlanmıştır. Langer ve Müller-Krumbhaar (1980), bir dendrit gövdesinin her iki kenarı boyunca oluşan kararsızlıkların (çıkıntılarının) detaylı bir nümerik analizini yapmışlar ve  $\lambda_2/R = 2$  oranını kestirmişlerdir. Trivedi ve Somboonsuk (1984) bu teorik değeri kullanarak göz önüne alınan durum için (küçük peclet sayıları için)  $\lambda_2$ ' nin değişimini aşağıdaki bağıntıyla ifade etmişlerdir.

$$\lambda_2 = (8\Gamma DL / kV\Delta T_o)^{0.5} \quad (2.7)$$

Bouchard ve Kirkaldy, (1997) bir Mullins ve Sekerka, (1964) tipi kararlı ve kararsız ısı akışları için büyüme hızının bir fonksiyonu olarak ikincil dendrit kol mesafeleri için bir ifade elde etmişlerdir.

$$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[ \frac{4\Gamma_{SL}}{C_0(1-k)^2 \rho L} \left( \frac{D_L}{V_L} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

Burada  $a_2$  alaşım bileşimlerinin bağlı olduğu bir ölçü faktörü,  $\Gamma_{SL}$ , sıvı- katı yüzey enerjisi,  $\rho$ , yoğunluk,  $L$ , gizli ısı ve  $V_L$ , büyüme hızıdır.

İkincil dendrit kol mesafesi ile ilgili olarak Bouchard ve Kirkaldy (1997), Mullins ve Sekerka(1965) modellerine benzer ve büyüme hızı ile bileşime bağlı bir model geliştirmişlerdir. Bu model, denklem (2.9)' da verildiği gibidir.

$$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left( \frac{4\Gamma}{C_0(1-k)^2 T_F} \left( \frac{D}{V} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.9)$$

Burada  $a_2$  ikincil dendrit kol mesafeleri için kalibrasyon faktörüdür,  $T_F$ , çözünenin erime sıcaklığıdır.



## 2.4. Dendrit Uç Yarıçapı (R) İçin Teorik Modeller

Dendrit uç yarıçapının katılaştırma hızı(V) ve alaşımın bileşimi( $C_0$ ) arasındaki ilişkiyi bulmak için 3 tane model geliştirilmiştir. Bunlar şu şekilde verilmiştir.

Hunt modeline (1979) göre;

$$R = [2\Gamma D / m(k-1)]^{0.5} C_0^{-0.5} V^{-0.5} \quad (2.10)$$

Kurz-Fisher (1981) modeline göre;

$$R = 2\pi [\Gamma D / m(k-1)]^{0.5} C_0^{-0.5} V^{-0.5} \quad (2.11)$$

Trivedi modeline (1984) göre;

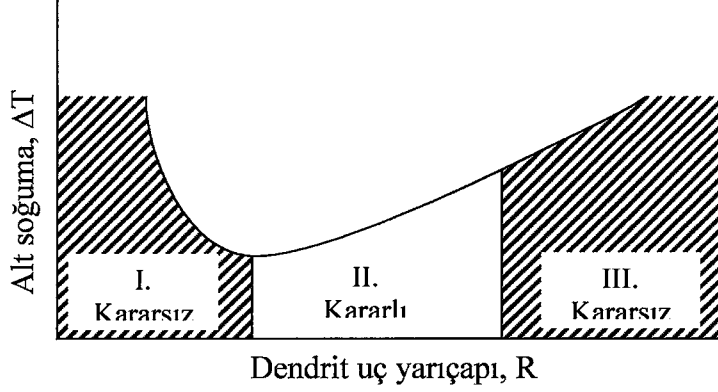
$$R = [2k\Gamma D / m(k-1)]^{0.5} C_0^{-0.5} V^{-0.5} \quad (2.12)$$

ifadeleri bulunmuştur. Bu ifadelerden de görüleceği üzere teorik modeller benzerdir ve bunlar arasındaki fark önlerindeki sabit kadardır.

## 2.5. Kararlılık Analizi(Marjinal Kararlılık Kriteri)

Langer ve Müller-Krumbhaar(1977) dendrit uç bölgesine lineer kararlılık analizini uygulamışlardır. Langer ve Müller-Krumbhaar(1977) dendrit ucuna yakın bölgelere birinci derece düzeltmeli İvantsov parabolüne etkiyen pertürbasyonların amplifikasyon hızı üzerinde çalışarak elde ettikleri kararlı ara yüzeyin yarıçapını belirlemişlerdir. Kararlı ve kararsız arayüzeyin yarıçapları şematik bir şekilde aşırı soğumanın bir fonksiyonu olarak şekil 2.1'de verilmiştir. 1.bölge kararsız bir bölgedir ve tüm yarıçap değerleri, aşırı soğumanın minimum olduğu yarıçap değerinden küçüktür. 3. bölge yine kararsız bir bölge olup nedeni ise kritik değerden yüksek dendrit uç yarıçap değerinin kılcallık etkisinin oldukça azalmasından dolayı dendrit ucunun bölünmesine neden olmasıdır. Böylece, kararlı büyüyen dendrit arayüzeyinin yarıçap değerleri belirli bir aralıkta olacağı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte kararlı aralık içerisinde yan kolların etkisinden dolayı yarıçap değerlerinin kararsız olabileceği tartışılmıştır. Yan kolların oluşumu,dendrit ucunun kararlılığını etkiler ve uç yarıçap en yüksek

kararlı değeri alana dek artar. Dendrit ucunun en yüksek kararlı yarıçap değerini seçmesi işlemine **marjinal kararlılık kriteri** denir.



**Şekil 2.1.** Linear kararlılık analizinden beklenen dendrit uç yarıçapının fonksiyonu olarak dendrit uç aşırı soğumasında kararlı ve kararsız bölgeler Langer Müler-Krumbhaar (1977)

Langer ve Müller-Krumbhaar marjinal dentritik büyüme için düşük hızdaki dentrit uç yarıçapının,

$$R = \left[ \frac{I_D d_o}{2\sigma^*} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

olduğunu bulmuşlardır. Burada  $\sigma^*$  kararlılık sabiti (selection constant),  $d_o$  kılcallık uzunluğu ve  $I_d$  çözünen difüzyon uzunluğunu ifade etmektedir. Çözünen difüzyon uzunluğu ;

$$I_D = \frac{2D}{V} \quad (2.14)$$

ifadesine eşittir . Yine burada  $D$ , Çözünen difüzyon katsayısı ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ),  $V$ , Büyütme hızı ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )' dır. Çözünen kılcallık uzunluğu ise;

$$d_o = \frac{\gamma}{\Delta S k \Delta T_o} \quad (2.15)$$

eşittir. Burada  $\Delta T_o$  aşırı soğuma sıcaklığı ( $\Delta T_o = \frac{mc_o(1-k)}{k}$ ) ve  $\Gamma$  ise Gibbs-Thomson

katsayı ( $\Gamma = \frac{\gamma}{\Delta S}$ )' dır. (Bayender ve ark; 1998).  $\Delta T_o$  ve  $\Gamma$  ifadelerinin açık şekli denklem

(2.13)' de yerine yazılırsa;

$$d_o = \frac{\Gamma}{mc_o(1-k)} \quad (2.16)$$

olur.(Trivedi ve Somboonsuk; 1985, Akamatsu ve ark; 1995).Denklem (2.11)'nin her iki tarafının da karesi alınır daha sonra denklem (2.12) ve (2.14) bu ifade de yerine yazılırsa, kararlılık sabiti ifadesi;

$$\sigma^* = \frac{D\Gamma}{VR^2 mc_o(1-k)} \quad (2.17)$$

olarak bulunur Billia ve Trivedi (1993). Yukarıdaki denklem marjinal kararlılık teorisinin temelini teşkil eder ve verilen bir sistemde  $VR^2$ 'nin belirli bileşim ve sıcaklık gradyentinde sabit değer alması beklenir. Dendrit ucunda çözünen akı dengesi

$$mG_c = -(V/D)mC_t(1-k) \approx -(V/D)k\Delta T_o, \quad (2.18)$$

ile elde edilir. Bu denklemde uç aşırı soğumanın küçük olduğu varsayılmıştır.Bu yaklaşım sadece düşük hızlarda dendritik büyüme için geçerlidir. Yukarıdaki ifadenin denklem (2.13)'de yerine koyulması ile,

$$mG_c = \frac{\Gamma}{\sigma^* R^2} \quad (2.19)$$

elde edilir. Bu sonuç Mullins ve Sekerka tarafından düzlemsel arayüzey kararlılığı için elde ettikleri ifadeye benzer. Çözünen etkisinde elde edilen nötral kararlılık koşulu yukarıdaki eşitliğin sol tarafına eşit olup sağ tarafta kılcallık etkisi ile dengelenmiştir. Denklem (2.16)'in sol tarafının daha genel ifadesi  $mG_c-G$ 'dir. Bununla birlikte, düşük hızlarda dendrit büyümesinde,  $mG_c \gg G$ , sıcaklık gradyenti terimi ihmal edilebilir. Fakat oldukça yüksek hızlarda sıcaklık gradyenti terimi önemli olur.

Marjinal kararlılık kriterinin en büyük eksikliği izotropik kılcallık etkisinden dolayı 1. derece düzeltme bulunan parabolik dendrit cephe şekli kabulü ile dendrit ucunun lineer kararlılık analizine dayanmasıdır. Arayüzey izotermal ise parabolik dendrit ucu için kararlı bir çözüm verir. Langer ve Müller-Krumbhaar (1977) parabolik dendrit şekline kararlılık analizini

uygulamak için birinci derece düzeltmeleri ele almışlardır. İzotropik arayüzeysel enerji kabulünde kılcallık etkisinin dahil edilmesi tekil pertürbasyon problemine dönüşür. Dolayısı ile küçükte olsa izotropik kılcallık etkisi bu modele eklenirse kararlı dendrit büyüme probleminin çözümü yoktur. Bu nedenle, anizotropik arayüzey özelliği de dahil edilerek kararlı büyüme modeli elde edilmeye çalışılmaktadır (Billia ve Trivedi; 1993).

## 2.6. Literatür Taraması

Hücrel ve dentritik katılaşmalar birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki amaç kontrol edilebilen katılaşma hızı(V), sıcaklık gradyenti(G) ve alaşımın bileşimi(C<sub>0</sub>) parametreleri yardımıyla birincil kollar arası mesafesi( $\lambda_1$ ) ikincil kollar arası mesafe( $\lambda_2$ ), dendrit uç yarıçapı (R) ve yumuşak bölge derinliği (d) parametrelerini ölçmek ve bunlar arasında ilişkiler kurabilmektir. Bu alanda yapılan deneysel ve teorik çalışmalar mevcuttur.[Sombonsuk ve ark.,1984 ,Huang ve ark,1993, Taha,1979, Grugel ve Zhou, 1989, Seetheraman ve ark,1989, Trivedi ve Mason,1991, Cattaneo ve ark,1994, Tewari ve ark,1994, Cleyne,1984, Han ve Trivedi,1984, Schmidbauer ve ark,1993, De Cheveigne ve ark,1985, Dey ve Sekhar,1993, Liu ve Kikaldy,1994, Bilia ve Trivedi,1993, Çadırlı ve ark.,2000, Trivedi ve SombonSuk,1984, Huang ve Glikzman,1981, Glikzman ve Sing,1986].

### 2.6.1. Birincil dendrit kollar arası mesafelerin ölçülmesi

Somboonsuk, Mason ve Trivedi (1984), succinonitrile- %5.5 mol aseton maddeleri ile sabit bir sıcaklık gradyenti ve kontrol edilmiş büyüme hızlarında incelemeler yapmışlar ve birincil dendrit kollar arası mesafe ile büyüme hızı arasında  $\lambda_1 \propto V^{-0.37 \pm 0.01}$  bağıntısının olduğunu bulmuşlardır. Hızın 1  $\mu\text{m/s}$ ' den daha küçük olduğu durumlarda, hız azalırken birincil dendrit kollar arası mesafelerin de aniden azaldığını görmüşler. Sıcaklık gradyentinin birincil dendrit kollara olan etkisini incelemişler ve birincil dendrit kollar ile sıcaklık gradyenti arasında  $\lambda_1 \propto G^{-a}$  bağıntısı olduğunu ve G arttıkça  $\lambda_1$ ' in azaldığını gözlemişler. Hız değeri değiştikçe a' nın değerinin değiştiğini (Hız 10  $\mu\text{m/s}$ ' de iken  $a = 0.53 \pm 0.02$  değerini, hız 65  $\mu\text{m/s}$ ' de iken  $a = 0.43 \pm 0.02$  değerini ) bulmuşlar.

Huang ve ark. (1993), succinonitrile- %2.5 ağ ethanol maddelerini kullanarak üç farklı sıcaklık gradyentinde ve bunlara bağlı olarak farklı katılaşma hızlarında yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak çalışmalar yapmışlar. Birinci durumda sıcaklık gradyentini

4.8 K/mm'de sabit tutarak ve 3-54.2  $\mu\text{m/s}$  aralığında değişen katılaştırma hızlarında ölçümler yaparak birincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüşler ve  $\lambda_1 \propto 470 V^{-0.421}$  bağıntısını bulmuşlardır. Bu bağıntı diğerleriyle pek uyum sağlamamaktadır. İkinci durumda bu defa sıcaklık gradyentini 10.8 K/mm' de sabit tutarak ve 3-50  $\mu\text{m/s}$  aralığında değişen katılaştırma hızlarında ölçümler yaparak birincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüşler ve  $\lambda_1 \propto 470 V^{-0.254}$  bağıntısını bulmuşlardır. Üçüncü durumda ise sıcaklık gradyentini 7.8 K/mm'de sabit tutarak ve 3-50  $\mu\text{m/s}$  aralığında değişen katılaştırma hızlarında ölçümler yaparak yine birincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçerek ve bu defada  $\lambda_1 \propto 470 V^{-0.331}$  bağıntısını bulmuşlardır.

Taha (1979), succinonitrile-%2.5 ağ. benzil maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 1.6-9.5 K/mm aralığındaki sıcaklık gradyentlerini ve 56-92  $\mu\text{m/s}$  aralığındaki değişen büyüme hızlarındaki birincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüş ve  $\lambda_1 \propto k G^{-0.5} V^{-0.25}$  ( $k=25 \pm 6$ ;  $17 \pm 2 \mu\text{m}^{3/4} \text{K}^{1/2} \text{s}^{-1/4}$ ) bağıntısını bulmuştur.

Grugel-Zhou (1989), succinonitrile-%1.4 ağ. su maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak 140  $\mu\text{m/s}$  sabit katılaştırma hızında çalışmalar yaparak birincil dendrit kollar arası mesafeler ile sıcaklık gradyenti arasında  $\lambda_1 \propto G^{-0.5}$  bağıntısı ile belirtildiği gibi bir ilişki bulunduğunu tesbit etmişlerdir.

Taha (1979), pivalik asit-%0.076 ağ. aseton maddeleri ile 0.3 K/mm sabit sıcaklık gradyentinde yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 1.5-20  $\mu\text{m/s}$  aralığındaki değişen katılaştırma hızlarında ölçümler yaparak birincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüş ve  $\lambda_1 \propto kG^{-0.5} V^{-0.25}$  ( $k=23 \pm 3 \mu\text{m}^{3/4} \text{K}^{1/2} \text{s}^{-1/4}$ ) bağıntısını bulmuştur.

Pryds ve ark.(1999) Fe-12C<sub>r</sub>-nc alaşımları için birincil dendrit mesafeleri ile hız arasındaki ilişkiyi incelemişler ve  $\lambda_1 = K_1 V^{-n}$ ,  $n=0.25-0.48$  bağıntısını bulmuşlardır. Ayrıca

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\text{ort}}} = 1.84 \text{ ve } \frac{\lambda_{\text{ort}}}{\lambda_{\min}} = 1.82 \text{ bulmuşlardır.}$$

Birincil dendrit kollar arası mesafeler,  $\lambda_1$ , üzerinde yapılan bütün incelemelerde artan sıcaklık gradyenti ve büyüme hızıyla dendrit mesafelerinin azaldığı gözlenmiştir. Kısaca, bütün çalışmaların yaklaşık olarak birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmüştür.

## 2.6.2. İkincil dendrit kollar arası mesafelerinin ölçülmesi

Trivedi ve Somboonsuk (1984), succinonitrile- %4 ağırlık aseton sisteminde doğrusal katılaştırma metodunu kullanılarak, 6.7 K/mm sabit sıcaklık gradyentinde hızı aniden 0' dan 3.4  $\mu\text{m/s}$ ' ye çıkarmışlar ve arayüzeyin düzlemsel yapıdan dendritik yapıya geçtiğini gözlemişlerdir. Daha sonra hızı 5.8  $\mu\text{m/s}$ ' ye çıkararak ikincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüşler. Bu mesafelerin artan büyüme hızlarında doğrusal olarak azaldığını gözlemişlerdir.

Somboonsuk, Mason ve Trivedi (1984), succinonitrile- %5.5 mol aseton maddeleri ile 6.7 K/mm sabit sıcaklık gradyentinde yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak ikincil dendrit kollar arası mesafelerin hız ile doğrusal olarak azaldığını bulmuşlar. 0.2-100  $\mu\text{m/s}$  aralığındaki değişen katılaştırma hızlarında ölçümler yaparak  $\lambda_2 \propto V^{-0.56 \pm 0.02}$  bağıntısını bulmuşlardır.

Seetharaman, Fabietti ve Trivedi (1989), Karbontetrabromür- Hekzakloratan ( $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ ) maddelerinde, 3 K/mm değerindeki sıcaklık gradyentini ve 0.2-20  $\mu\text{m/s}$  aralığındaki büyüme hızlarını kullanarak  $\text{CBr}_4$ - %10.5 ağırlık  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ve  $\text{CBr}_4$ - %7.9 ağırlık  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  bileşimleri için ikincil dendrit kollar arası mesafeleri ölçmüşler. Ölçülen mesafenin her iki bileşimde de artan büyüme hızları ile doğrusal olarak azaldığını gözlemişlerdir. İkincil dendrit kollar arası mesafeler ile büyüme hızı arasında  $\text{CBr}_4$  için  $\lambda_2 \propto V^{-0.44 \pm 0.11}$  ve  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  için  $\lambda_2 \propto V^{-0.45 \pm 0.025}$  bağıntılarını bulmuşlardır.

Trivedi ve Mason (1991), pivalik asit-%0.82 ağırlık etanol ve pivalik asit-%0.92 ağırlık etanol bileşimleri arasında, 0.3-80  $\mu\text{m/s}$  arasındaki büyüme hızlarında ve 0.85-2.26 K/mm arasındaki sıcaklık gradyentlerinde, yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak ikincil dendrit kollar arası mesafelerin artan büyüme hızlarında doğrusal olarak azaldığını ölçmüşler ve  $\lambda_2 \propto V^{-0.58 \pm 0.02}$  bağıntısını bulmuşlardır.

Esaka-Kurz (1985), succinonitrile-%1.3 ağırlık aseton bileşimi için, 1.6-250  $\mu\text{m/s}$  arasındaki büyüme hızlarında ve 1.6-9.7 K/mm arasındaki sıcaklık gradyentlerinde, yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak ikincil dendrit kollar arası mesafe ile büyüme hızı arasında  $\lambda_2 \propto V^{-0.51}$  bağıntısını bulmuşlardır.

Garcia ve ark.(2000) Al esaslı alaşım sistemleri üzerine çalışmışlar ve aşağıdaki bağıntıları elde etmişlerdir.

Al-ağ.%4.5 Cu için  $\lambda_2 = 29.9V_L^{-2/3}$  ve Al-ağ.%15 Cu için  $\lambda_2 = 21.9V_L^{-2/3}$

Huang ve ark (1993) succinonitrile-%2.5 ag. etanol'u sabit sıcaklık gradyentinde doğrusal olarak katılaştırmışlardır. Bu araştırmalarda birincil mesafeler  $\lambda_{min}$  ile  $\lambda_{max}$  hızın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Dene üç ayrı sıcaklık gradyentinde yapılmıştır. G=4.8 K/mm için  $\lambda_{min} = 470V^{-0.42}$ ,  $\lambda_{max} = 3965.6V^{-0.66}$  ve V=3-54.2  $\mu\text{m/s}$  aralığındadır. G=10.8 K/mm için  $\lambda_{min} = 230.0V^{-0.254}$ ,  $\lambda_{max} = 1151.6V^{-0.430}$  ve V=3-50  $\mu\text{m/s}$  aralığındadır. G=7.8 K/mm için  $\lambda_{min} = 300.0V^{-0.331}$ ,  $\lambda_{max} = 1941.6V^{-0.497}$  ve V=1-50  $\mu\text{m/s}$  aralığındadır.

Ding ve ark.(1993) succinonitrile-1.0 ag.% aseton için G=4.0 K/mm ve V=1-400  $\mu\text{m/s}$  aralığında  $\lambda_{max} = 706.5V^{-0.350}$  olarak verilmiştir. SCN-4.0ağ.% Aseton için G=2.2 K/mm ve V=1-100 dahilinde ortalama birincil mesafeler,  $\lambda_{max} = 995.5V^{-0.228}$ ,  $\lambda_{min} = 297.6V^{-0.174}$  ile verilmiştir.

Yapılan deneylerin çoğunda ikincil dendrit kollar arası mesafelerin, artan büyüme hızı ve bileşim ile azaldığı, bununla beraber sıcaklık gradyenti ile değişmediği gözlenmiş ve ayrıca bütün çalışmaların birbirleri ile yaklaşık uyum içinde oldukları görülmüştür.

### 2.6.3. Dendrit uç yarıçapının ölçülmesi

Somboonsuk, Mason ve Trivedi (1984), succinonitrile- %5.5 mol aseton maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 6.7 K/mm sabit sıcaklık gradyentinde, 0.4-100  $\mu\text{m/s}$  arasındaki değişen hızlarda çalışarak, katılma hızı ile uç yarıçapı arasında  $R\alpha V^{-0.53 \pm 0.02}$  bağıntısını elde etmişlerdir.

Trivedi ve Mason (1991), pivalik asit-etanol maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 0.85-2.26 K/mm aralığındaki sıcaklık gradyentlerini ve 0.3-80  $\mu\text{m/s}$  aralığındaki değişen büyüme hızlarında dendrit uç yarıçaplarını ölçmüşlerdir. Hızın artırılması ile uç yarıçapının doğrusal azaldığını gözlemişler ve bu azalmayı  $R \propto V^{-0.54 \pm 0.03}$  bağıntısı ile ifade etmişlerdir.



Seetharaman. Fabietti ve Trivedi (1989), karbontetrabromür-hekzakloratan maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 3 K/mm sabit sıcaklık gradyenti ve 0.2-20 µm/s arasındaki değişen hızlarda dendrit uç yarı yarıçaplarını ölçmüşler. Artan büyüme hızı ile uç yarıçaplarının doğrusal olarak azaldığını gözlemişlerdir. Hız ile uç yarıçapı arasında CBr<sub>4</sub> için  $R \propto V^{-0.53 \pm 0.03}$  ve C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> için  $R \propto V^{-0.47 \pm 0.03}$  bağıntılarını tespit etmişlerdir.

Catteneo, Ovequoz ve Bertorello (1994), succinonitrile-%2 ağ. su maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, 2.4-3.3 K/mm arasındaki değişen sıcaklık gradyentlerin de ve 0.76-105 µm /s aralığındaki değişen büyüme hızlarında dendrit uç yarıçaplarını ölçmüşler ve hızındaki artışa bağlı olarak uç yarıçapının azaldığını ve bu azalmayı da  $R \propto V^{-0.425}$  bağıntısıyla ifade etmişlerdir.

Esaka-Kurz (1985), Succinonitrile-%1.3 ağ. Aseton maddeleri ile yatay doğrusal katılaştırmametodunu kullanarak, 1.6-9.7 K/mm arasındaki değişen sıcaklık gradyentlerinde ve 1.6-250 µm/s aralığındaki değişen büyüme hızlarında dendrit uç yarıçaplarını ölçmüşler ve büyütme hızıyla, dendrit uç yarıçapı arasında  $R \propto V^{-0.53}$  bağıntısına bağlı olarak bir azalmanın olduğunu bulmuşlardır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, büyüme hızındaki artış ile dendrit uç yarıçapının azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

#### 2.6.4. $\lambda_2/R$ oranının teorik değeri ve bazı deneysel çalışmalar

Agandin ve ark (1996) ilk ikincil kol mesafesi  $\lambda_2$  ve dendrit uç yarıçapı R arasındaki bağıntıyı

$$\lambda_2 = \rho_1 \cdot R \quad (2.20)$$

olarak buldular. Burada R dendrit uç yarıçapıdır. saf succinonitrile katılaştırması için  $\rho_1 \approx 3$  bulundu.  $\lambda_f$  dendrit ucundan dolayı birincil yan kol mesafesi ve  $\lambda_2$  arasındaki ilişki



$$\lambda_f = \rho_1 \cdot \lambda_2 \quad (2.21)$$

bulunmuştur. Somboonsuk ve ark. (1984) ve Esaka (1986,1985) buldukları  $2.2 \pm 0.03$  ve  $2.2 \pm 0.2$  değerleri Langer ve Müller-Krumbhaar (1978)'ın bulduğu teorik sonuçla uygundur.

Saf pivalik asitin eritmeden sonraki büyütmesi Glicksman ve Sing (1989) tarafından elde edildi ve eritmede ve eriyikte yüzeysel gerilim anizotropisinin aynı olduğu beklendi.

$$\frac{\lambda}{\rho} \approx 6 \pm 1 \quad (2.22)$$

Tablo 2.1` de değişik organik sistemler için bulunan değerler verilmiştir. Bu değerlerin yaklaşık olarak saf PVA sistemindeki ile aynı olduğu gözlemlendi.

**Tablo 2.1.** Pivalik asit (PVA) için deney ve teorinin karşılaştırılması ve  $\text{NH}_4\text{Br}$  için alınan sonuçlar

	$\epsilon_4$	$\left(\frac{\lambda}{\rho}\right)_{\text{Deney}}$	$\left(\frac{\lambda}{\rho}\right)_{\text{Teorik}}$	$\sigma^*_{\text{deney}}$	$\sigma^*_{\text{teori}}$	$\sigma^*_{\text{kararlı}}$
PVA	$0.006 \pm 0.002$	6	3	$0.05 \pm 0.02$	$0.022 \pm 0.07$	0.06
$\text{NH}_4\text{Br}$	$0.016 \pm 0.004$	5.2	3.7	$0.081 \pm 0.02$	$0.083 \pm 0.025$	0.06
PVA/ $\text{NH}_4\text{Br}$	$0.38 \pm 0.16$	1.2	0.81	$0.6 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.1$	1.0

### 2.6.5. $\Delta T$ ile ilgili deneysel çalışmalar

Rubinstein ve Glicksman (1991) pivalik asit üzerine çalışmışlar ve büyütme hızının aşırı soğuma üzerindeki lineer bağımlılığını

$$V = \Delta T^{1.94} \quad (2.23)$$

Bağıntısı ile göstermişlerdir.  $r$ 'nin  $\Delta T$  ile ilişkisi ise

$$r = \Delta T^{-1.86} \quad (2.24)$$

elde edilmiştir.

## 2.7. Sonuç

Bu bölümde zet olarak katılaştırma parametreleri ile yapı parametreleri arasındaki ilişkileri inceleyen belli başlı teorik modeller ve deneysel çalışmalar derlendi. Yapılan bu deneysel çalışmaların tamamında yapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel olarak azaldığı araştırmacıların elde ettikleri bağıntılardan anlaşılmaktadır. Elde edilen bir çok bağıntı birbirleri ile yaklaşık olarak uyum içinde olup sadece üstel değerlerinde küçük farklılıklar vardır. Bu da katılaştırma parametreleri ile yapı parametreleri arasında belirgin bir ilişkinin olduğunu göstermektedir.

Deneysel çalışmalarla ilgili elde edilen sonuçlar bölüm 4 ve 5’ de ayrıntılı olarak incelenecektir.



## BÖLÜM 3

### DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1. Giriş

Bu bölümde deney sistemi tanıtılacak, ayrıca mikroyapı parametrelerini ölçmede kullanılan mekanizmalar tanıtılıp, bu mekanizmalara bağlı olarak hesaplamaların nasıl yapıldığı anlatılacaktır.

Saydam organik maddelerin doğrusal katılaştırılmasına ilişkin uygulanacak deney sisteminde en önemli özellikler aşağıdaki gibi olmalıdır.

- 1) Sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızı deney süresince sabit kalmalıdır.
- 2) Sistem, mikroyapı parametrelerinin ( $\lambda_1, \lambda_2, R$ ) hassas olarak ölçülmesini sağlamalı ve katılma anı gerektiğinde fotoğraflarla tespit edilebilmelidir.

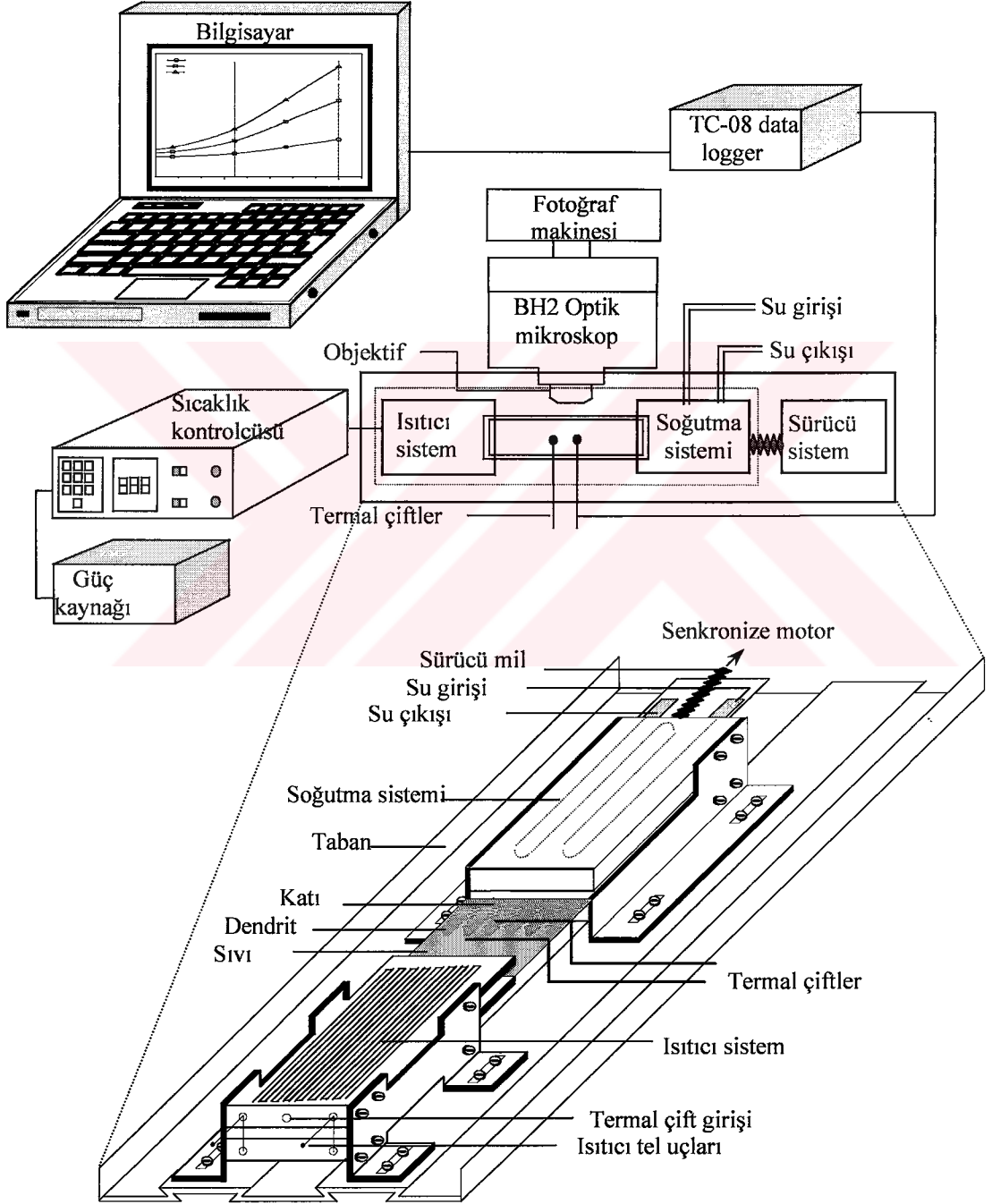
#### 3.2. İkili Organik Alaşım Seçimi

Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini katılma anında, atomik seviyede katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen olaylar belirler. Saydam organik malzemeler, metallere nazaran katı-sıvı arayüzeyini katılma anında doğrudan gözleme imkanı verdiği için daha iyi inceleme imkanı sağlarlar. Bu tez çalışmasında dört farklı bileşimde SCN-CBr<sub>4</sub> organik alaşımı kullanılmıştır.

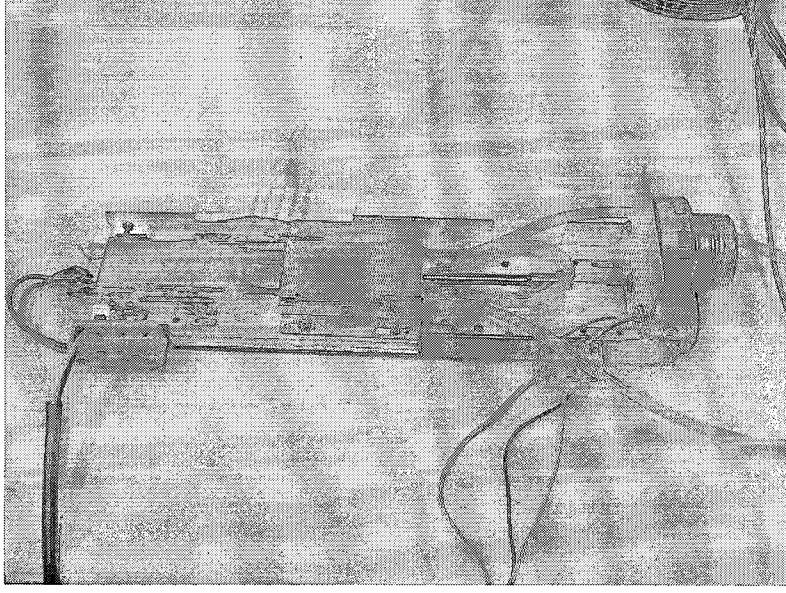
#### 3.3. Sıcaklık Gradyenti Sistemi

Sıcaklık gradyenti sistemi; ısıtıcı, soğutucu ve numune tutucu - sürücü sistem olmak üzere üç kısımdan oluşur. (Üstün, 2003)

Deneylerimizde 1, 2, 5, 10, 20 devir/dakikalık senkronize (eş zamanlı) sürücü motorlar kullanıldı. Sürücü motorun dairesel hareketiyle vidanın dönmesi sağlandı ve numune yatağının böylelikle hareket etmesi, dolayısıyla numunenin soğuk bölgeye çekilmesiyle de katılaşmanın başlatılması sağlandı (şekil.3.1a).



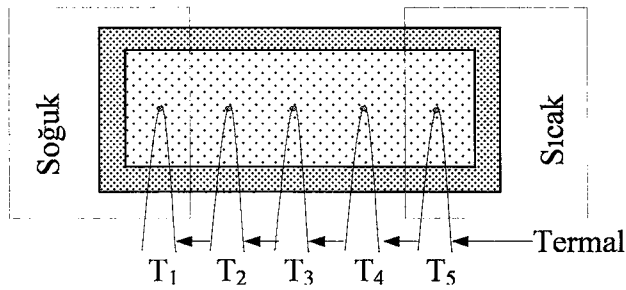
**Şekil 3.1a.** Deneysel düzenek ve sıcaklık gradyenti sisteminin şematik görünüşü



Şekil 3.1b.Sıcaklık gradyenti sisteminin fotoğrafı

### 3.4. Sıcaklık Dağılımı

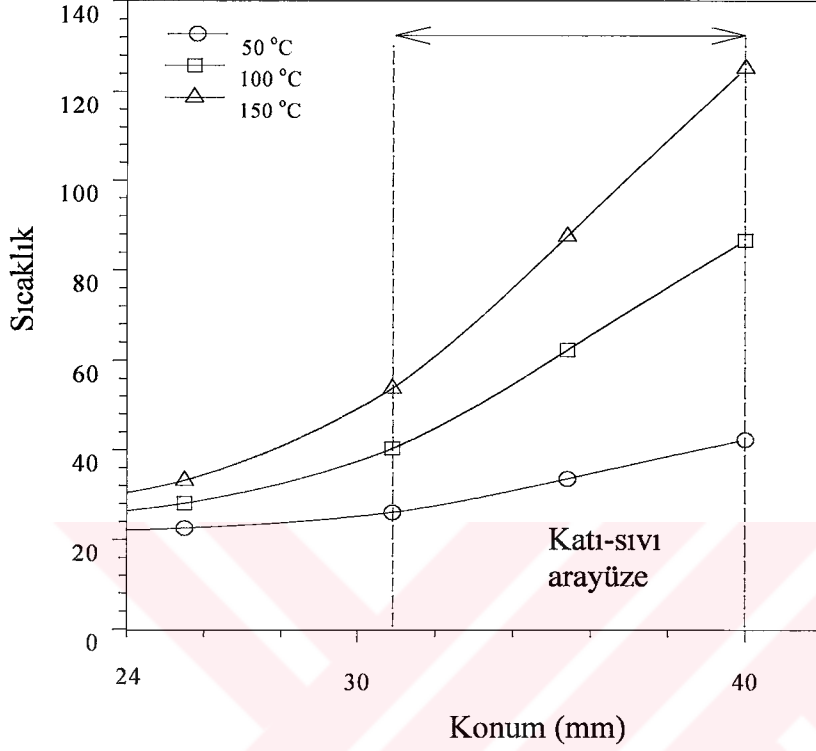
Deneydeki ölçümlerin güvenilirliği için, numune kalıbı üzerinde sıcaklığın lineer olduğu bölgeyi tesbit etmeli, yani numune kalıbı üzerindeki çalışma alanımızı belirlemeliyiz. Bunun için bir numune kalıbına eşit aralıklarla 5 termal çift yerleştirildi ve değişik sıcaklıklarda numunenin sıcaklık dağılımları incelendi..



Şekil 3.2. Beş termal çiftli numune kalıbının numune ile dolmuş hali

Numune istenilen sıcaklıkta dengede tutularak kararlı hale geldikten sonra beş termal çiftin ölçmüş olduğu  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  değerleri TC-0.8 data logger ve bilgisayar kullanılarak kaydedildi ve termal çiftlerin numune içindeki konumlarına göre sıcaklık dağılım grafiği çizildi.  $T_1$  soğutucu sistemin içinde bulunan termal çiftin,  $T_5$  ise ısıtıcı sistemin içinde

bulunan termal çiftin ölçmüştüğü sıcaklık değerleridir. Sıcaklığın lineer olduğu bölge Şekil (3.2)' de 2. ve 4. termal çiftlerin arasında kalan bölgedir.



Şekil 3.3. Numune sıcaklık dağılım grafiği

### 3.5. Numune Hazırlama

Numune hazırlama; üç aşamadan oluşur. İkili organik alaşımın hazırlanması, numune kalıbının hazırlanması ve numune kalıbının doldurulmasıdır.

#### 3.5.1. İkili organik alaşımın hazırlanması

İkili alaşımların bileşenleri olarak %99.9 saflığa sahip succinonitrile ve %99.9 saflığa sahip  $CBr_4$  malzemeleri kullanılmıştır. Organik alaşımların konacağı cam şişeleri, sterilize etmek için su ve alkole yıkandı ve kurumaları için önceden ısıtılmış etüv içinde bir süre bekletildi.

İkili organik alaşım olarak seçilen succinonitrile-%5, 10, 20, 40  $CBr_4$  alaşımları, bileşenlerinin ağırlıkça yüzdeleri ayrı ayrı hesaplandı ve daha sonra bileşenler  $\pm 0.001$  g. hassasiyetteki terazide tartılarak ısıya dayanıklı cam şişeler içine kondu. 100 °C ısıtılmış

etüvde alaşımlar eritildi ve alaşımların homojen olmasını sağlamak için cam şişeler iyice çalkalandı.

### **3.5.2. Numune kalıbı hazırlama**

İnce numune kalıpları hazırlamak için yüksek ısıya dayanıklı 24 mm × 50 mm × 0.1mm boyutlarında cam lameller kullanıldı. Amaç iki cam lameli arasında çok ince boşluk bırakacak şekilde yapıştırmak ve içine kılcallık olayı ile inceleyeceğimiz organik alaşımı etüv içinde çektirmektir. Lamel üzerinde leke olmaması için alkolle temizlendi. Aksi halde bu lekeler katılaştırmayı ve ısı akışını olumsuz olarak etkileyecektir.

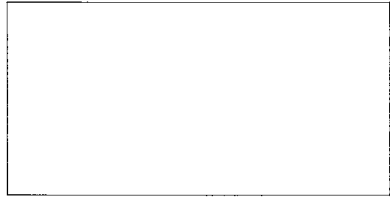
Temizlenen bu lamellerin uzun kenarları ile kısa kenarlarından birinin köşe kısımlarına yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve organik alaşım ile reaksiyona girmeyen silikon yapıştırıcı sürerek, daha önceden hazırlanan termal çiftler, kaynak noktaları lamelin tam ortasına gelecek şekilde 10 mm mesafeyle simetrik olarak yerleştirildi ve diğer lamelde köşeler birbiri üzerine gelecek şekilde kapatıldı. Numune kalınlığının numune kalıbı boyunca homojen olması için üzerine lamelleri kırmayacak şekilde düz bir ağırlık bırakıldı ve kurumaması için beklenildi. Bu işlem sırasında dikkat etmemiz gereken bazı noktalar vardır:

1. Silikon yapıştırıcı lamel kenarlarından içeriye ne fazla sürülmeli ne de az sürülmelidir. Fazla sürülürse numuneyi inceleme alanımız daralır ve deneyden verimli sonuç alınmaz. Az sürülürse sistemin ısı artıca zamanla silikon özelliğini kaybetmeye başlar ve numune dışarıya sızar ya da numune içerisine dışardan hava girer ve düzenli ısı akışını bozar.
2. Lameller arası mesafenin 100-150 µm kalınlığından fazla olmaması gerekir, çünkü kalınlığın artması durumunda hem kılcallık olayı azalarak numune kalıplarının dolması zorlaşmakta hem de katılma esnasında düşey yönde katmanlı katılma yapıları gözlenmektedir. Bunlar istenmeyen durumlardır.

### **3.5.3. Numune kalıbının doldurulması**

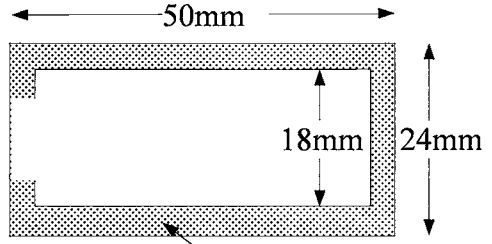
Temiz olarak hazırlanan numune kalıbı kuruduktan sonra, numune ile beraber etüve koyuldu ve ısınmaları sağlandı. Erimiş olan numunedan yeterli miktarda etüv içindeki saat camına dökerek (numunenin numune kalıbına temas etmesi için), ısınan numune kalıbının açık kenarının numuneye temas ettirilmesiyle numunenin kılcallık yoluyla numune kalıbına tam dolması ve numune kalıbının içinde hava kabarcığının kalmaması sağlandı.





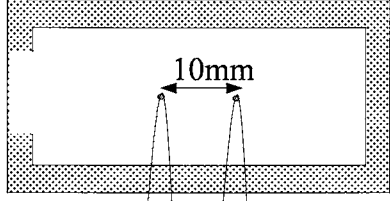
Lamel

a)



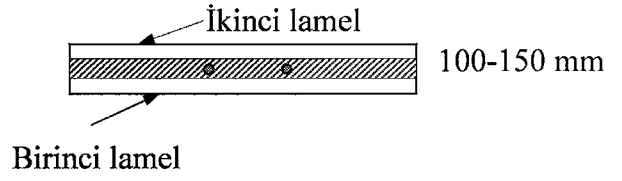
Silikon yapıştırıcı

b)



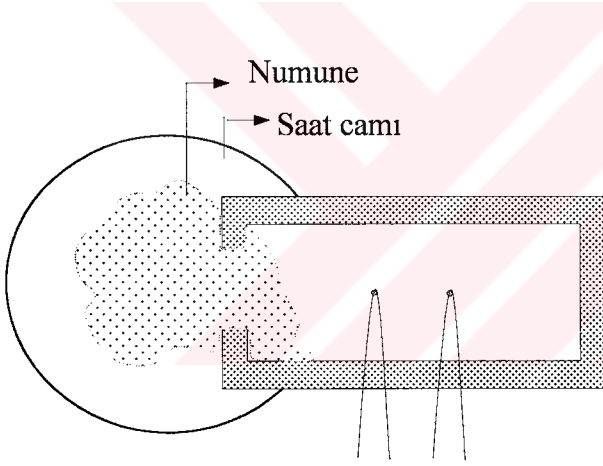
Termal çiftler

c)



Birinci lamel

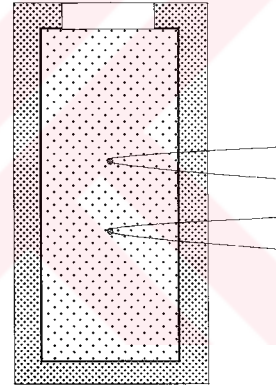
d)



Numune

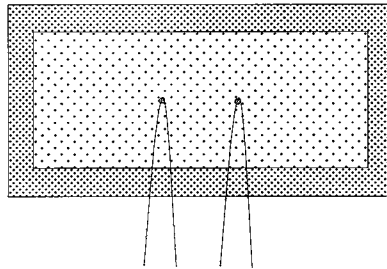
Saat camı

e)



Numune ile doldurulmuş hali

f)



İncelemeye hazır numune kalıbı

g)

Şekil 3.4. Numune kalıbının hazırlanma safhaları

### 3.6. Deney Sisteminin Kuruluşu ve Deneyin Yapılışı

Sıcaklık gradyenti sistemi TC-0.8 Data logger, bilgisayar sıcaklık kontrolcüsü ve diğer ekipmanlar Olympus BH2 marka mikroskop birbirine bağlanarak deney düzeneği hazırlandı. Bu sistemde 35 mm'lik 400 ASA'lık siyah-beyaz film kullanılarak katılaştırma olayı gözlenip, katılaştırma fotoğrafları çekildi.

Fotoğrafların gerçek koordinatlarını bulabilmek için fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüne bölünmesi gerekir. Büyütme faktörü, 10  $\mu\text{m}$ ' lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan mikrometre (gratiküla) yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçüm yapılacak fotoğraf hangi objektif ile çekilmiş ise gratikülanın fotoğrafı da aynı objektif ile çekilmelidir. Fotoğraf üzerinden ölçülen değerler büyütme faktörüne bölündüğünde gerçek değerler elde edilmiştir. Bu çalışmada mikroyapıların fotoğrafları x2,5, x5, x10 ve x20' lik objektifler ile çekilmiştir.

### 3.7. Katılaştırma ve Mikroyapı Parametrelerinin Ölçümü

Dendritik yapı  $\lambda_1$  (birincil dendrit kollar arası mesafe),  $\lambda_2$  (ikincil dendrit kollar arası mesafe), R (dendrit uç eğrilik yarıçapı) parametreleri ile karakterize edilmektedir. Dendritik yapının oluşması için ya saf maddelerde bir sıcaklık gradyenti (Trivedi,1984) ya da alaşım sisteminde en azından bir çözünen gradyentinin (Hunt-Lu,1996) olması gerekmektedir. Alaşım sistemlerinin doğrusal katılaştırılması için G (sıcaklık gradyenti) ve V (katılma hızı) gibi katılaştırma parametrelerinin kontrol edilmesi ve kararlı hale getirilmesi oldukça önemlidir. Böylece alaşım sistemlerine ait mikroyapı parametreleri ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , R), sıcaklık gradyenti ve katılma hızı vasıtasıyla kontrol edilebilmektedir.

#### 3.7.1. Katılaştırma parametrelerinin ölçümü

Şekil (3.1a)' daki deney düzeneği kurulduktan sonra sisteme giriş verilerek ısınması sağlanmış, soğutucu sisteme su verilmiştir. Sistemin termal şartları bilgisayar ve ekipmanları ile kontrol edilmektedir.

### 3.7.1.1. Sıcaklık gradyentinin ölçümü

Sistem termal dengeye geldikten sonra katılaştırma başlatılmıştır. Katılaştıran arayüzey numune içinde bulunan 1.termal çiftte ulaştığı anda hem  $T_1$  hemde  $T_2$  sıcaklığı yaklaşık eş zamanlı olarak bilgisayar' a bağlı TC-0.8 Data logger vasıtasıyla kaydedildi. Sonra sıcaklık gradiyenti aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$G = \frac{\Delta T}{\Delta X} = \frac{T_2 - T_1 (K)}{X_2 - X_1 (mm)} \quad (3.1)$$

Burada  $T_1$  ve  $T_2$  sırasıyla birinci ve ikinci termal çiftlerin ölçmüş olduğu sıcaklıklar,  $X_2 - X_1$  ise birinci ve ikinci termal çiftleri arasındaki mesafedir.

### 3.7.1.2. Katılma hızının ölçümü

Katılma hızını bulmak için şu yöntem izlenir: Katılma başlatıldıktan sonra arayüzey birinci termal çiftte geldiğinde kronometre çalıştırılır, arayüzey ikinci termal çiftte geldiğinde kronometre durdurulur ve geçen zaman farkı saniye cinsinden hesaplanır. Birinci ve ikinci termal çiftler arasındaki mesafe önceden bilindiğinden;

$$V = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_2 - X_1}{t_2 - t_1} \quad (3.2)$$

bağıntısından katılma hızı  $\mu\text{m/s}$  cinsinden hesaplandı.

### 3.7.2. Mikroyapı parametrelerinin ölçülmesi

Dendritik yapılar için kararsız birincil kol mesafelerinin bulunduğu aralık dendritik yok olması mekanizması olarak bilinir. Bu mekanizmaya göre oluşan bölgesel (local) mesafe kararlı mesafeden daha küçük ise dendritik yok olması gözlenir. Eğer bu bölgesel mesafe kararlı mesafeden daha büyük ise bu durumda dendrit uç kısmı yarılarak yeni bir dendrit oluşur. Bu mekanizmada uç yarıma mekanizması (tip-splitting) olarak bilinir. Dendrit yok

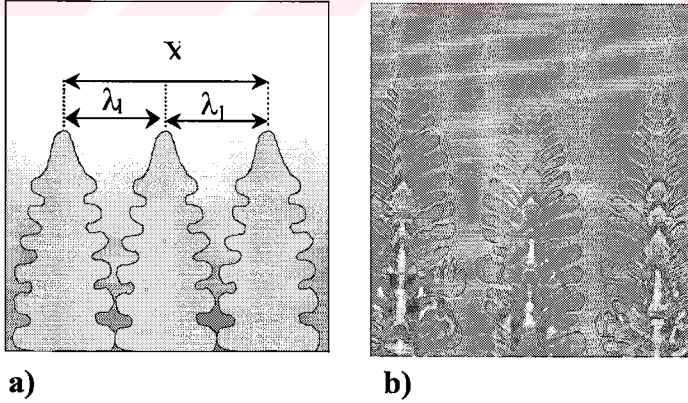
olması oluşmadan hemen önceki bölgesel mesafe  $\lambda_{\min}$ , uç yarılmaması oluşmadan hemen önceki bölgesel mesafe de  $\lambda_{\max}$  olarak ölçülmüştür. Diğer bir mekanizma ise ikincil koldan üçüncül kol uzaması mekanizmasıdır. Bu mekanizmada birincil dendrit kollar arası mesafe kritik kararlı mesafeden daha büyükse bölgesel olarak ikincil koldan üçüncül kol gelişerek büyür ve üçüncül kol oluştuğunda zamanla birincil kolun yerini alır. Mikroyapı görüntüleri  $A_3$  boyutundaki kağıtlar üzerine projeksiyonları alınarak sırasıyla  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve R değerleri ölçülmüştür. Şimdi bunları daha detaylı görelim.

### 3.7.2.1. Birincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçümü

Birincil dendrit kolları arası mesafe en yakın iki dendrit gövdesinin merkezden merkeze olan mesafesi olarak bilinir. Toplam birincil kollar arası mesafe, toplam aralık sayısına bölünerek gerçek değerlere yakın mesafeler elde edilir.

$$\lambda_1 = \frac{X}{n_1 - 1} \quad (3.3)$$

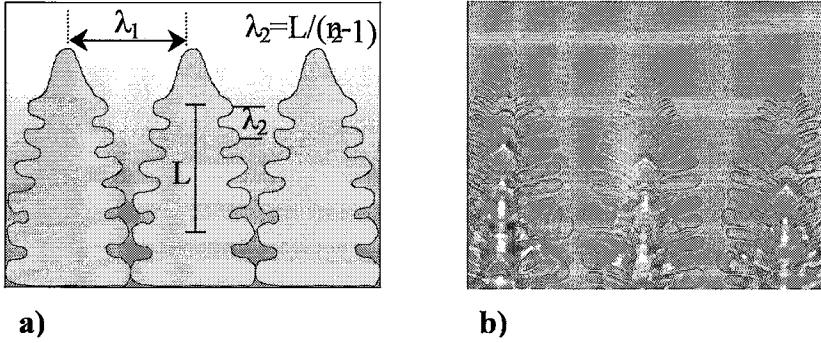
Burada X birincil dendritler arasındaki toplam uzunluk,  $n_1$  ise birincil dendrit kollarının sayısıdır.



**Şekil 3.5.** Birincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü

### 3.7.2.2. İkincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçüm

İkincil dendrit kolları arası mesafe olarak bilinen  $\lambda_2$ , şekil (3.7)' de görüldüğü gibi ana dendrit gövdesine dik olarak yana doğru büyüyen ikincil kollar arasındaki mesafedir.



**Şekil 3.6.** İkincil dendrit kollar arası mesafenin ölçümü a) Şematik  
b) Organik malzemedeki görüntüsü

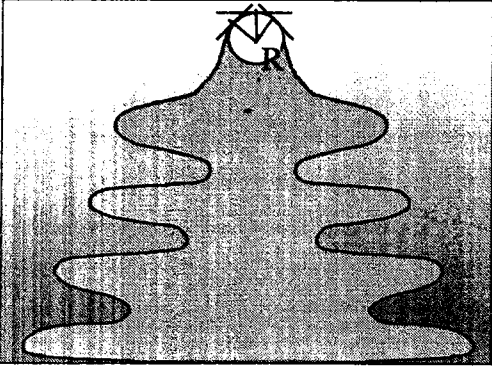
Bu mesafe numunenin boyuna kesitindeki görüntülerinden alındı. Ölçüm ise, dendrit ucuna yakın kısımdaki en az 5-10 ikincil kol arasındaki toplam mesafe, toplam aralık sayısına bölünmesi ile hesaplandı.

$$\lambda_2 = \frac{L}{n_2 - 1} \quad (3.4)$$

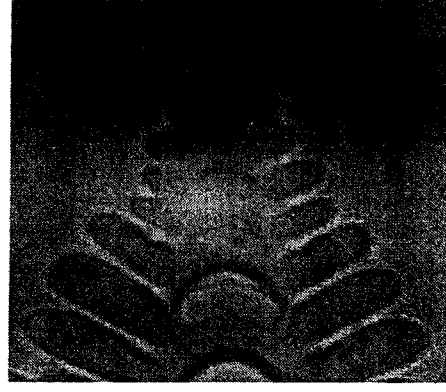
Burada L ikincil dendritler arasındaki toplam uzunluk,  $n_2$  ise ikincil dendrit kollarının sayısıdır ve mümkün olduğunca fazla dendrit üzerinde ölçüm yapılarak bunların ortalaması alındı.

### 3.7.2.3. Dendrit uç yarıçapı ve ölçümü

Bir dendrit başlıca birincil kol( $\lambda_1$ ), ikincil kollar( $\lambda_2$ ) ve bir uç kısımdan oluşmaktadır. Şekil (3.7)'de şematik olarak çizilen bir dendrit yapısında görüldüğü gibi uç kısım, parabolik biçime sahiptir. Bu uç kısma birkaç noktadan teğetler çizilip, teğetlerin eğri ile temas noktalarından çizilen diklerin kesim noktası o uç eğrisine ait çemberin merkezini vermektedir. Çemberin yarıçapı R, dendrit uç yarıçapı olarak bilinir. Dendrit yarıçapı da yine numunenin boyuna kesitinden en uygun dendritlerin uçlarından alındı.



a)



b)

Şekil 3.7. Dendrit uç yarıçapının gösterimi a)Şematik b)Organik malzemedeki görüntüsü

## BÖLÜM 4

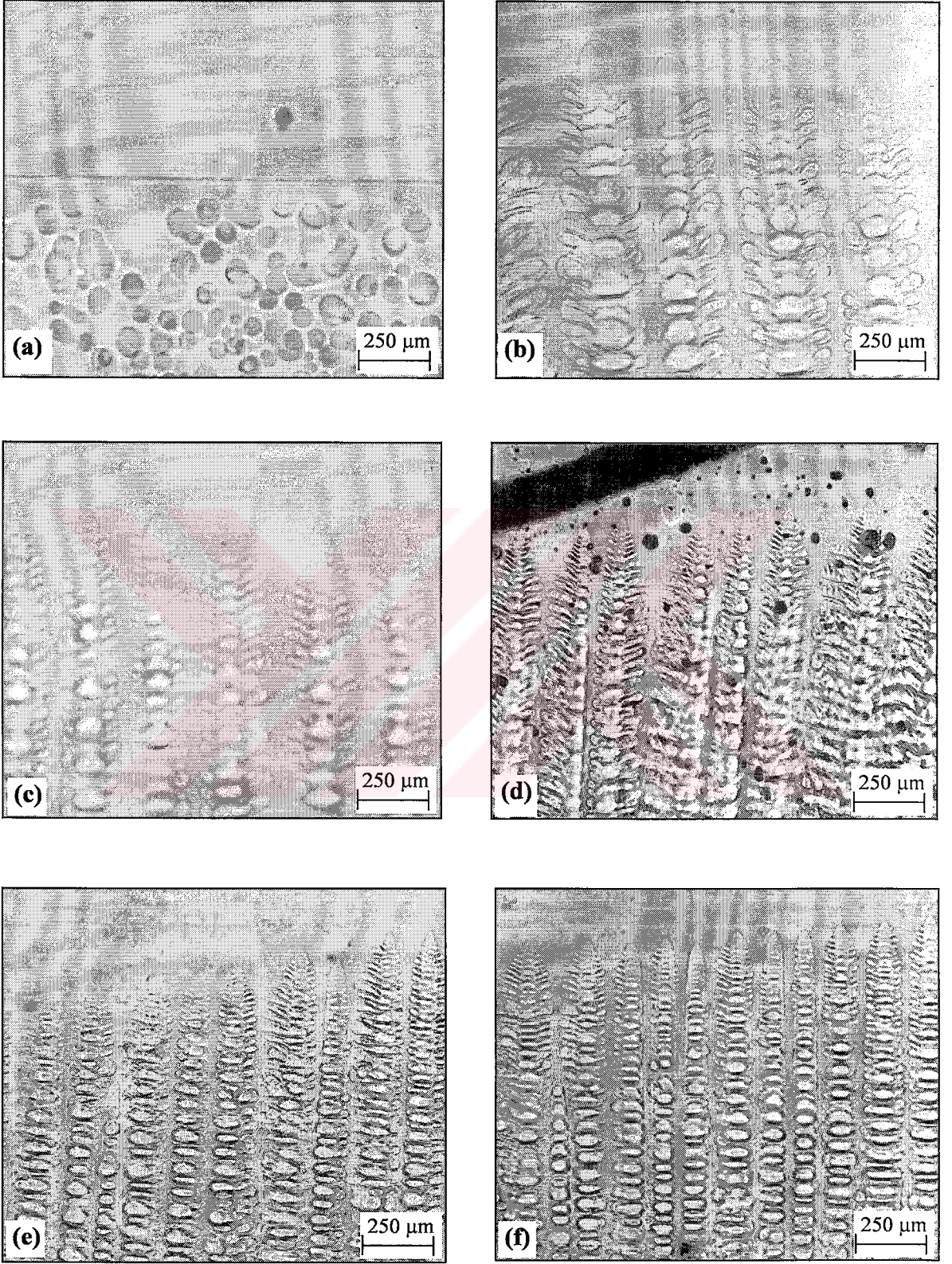
### SONUÇLAR ve HESAPLAMALAR

#### 4.1. Giriş

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş ve istatistik hesaplamaları yapılmıştır. Deney esnasında elde edilen mikroyapıların fotoğrafları çekilmiş (şekil 4.1-4.4) bu fotoğrafların projeksiyonlarından alınan ölçümler, tablo ve grafiklerle verilmiştir. Mikroyapı parametreleri ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve R) sabit sıcaklık gradyentinde beş farklı katılaştırma hızında ele alınmıştır. Mikroyapı parametreleri ile katılaştırma parametreleri (V,  $C_0$ ) arasındaki değişimin grafikleri çizilerek, değişim bağıntarı lineer regrasyon analizi ile elde edilmiştir.

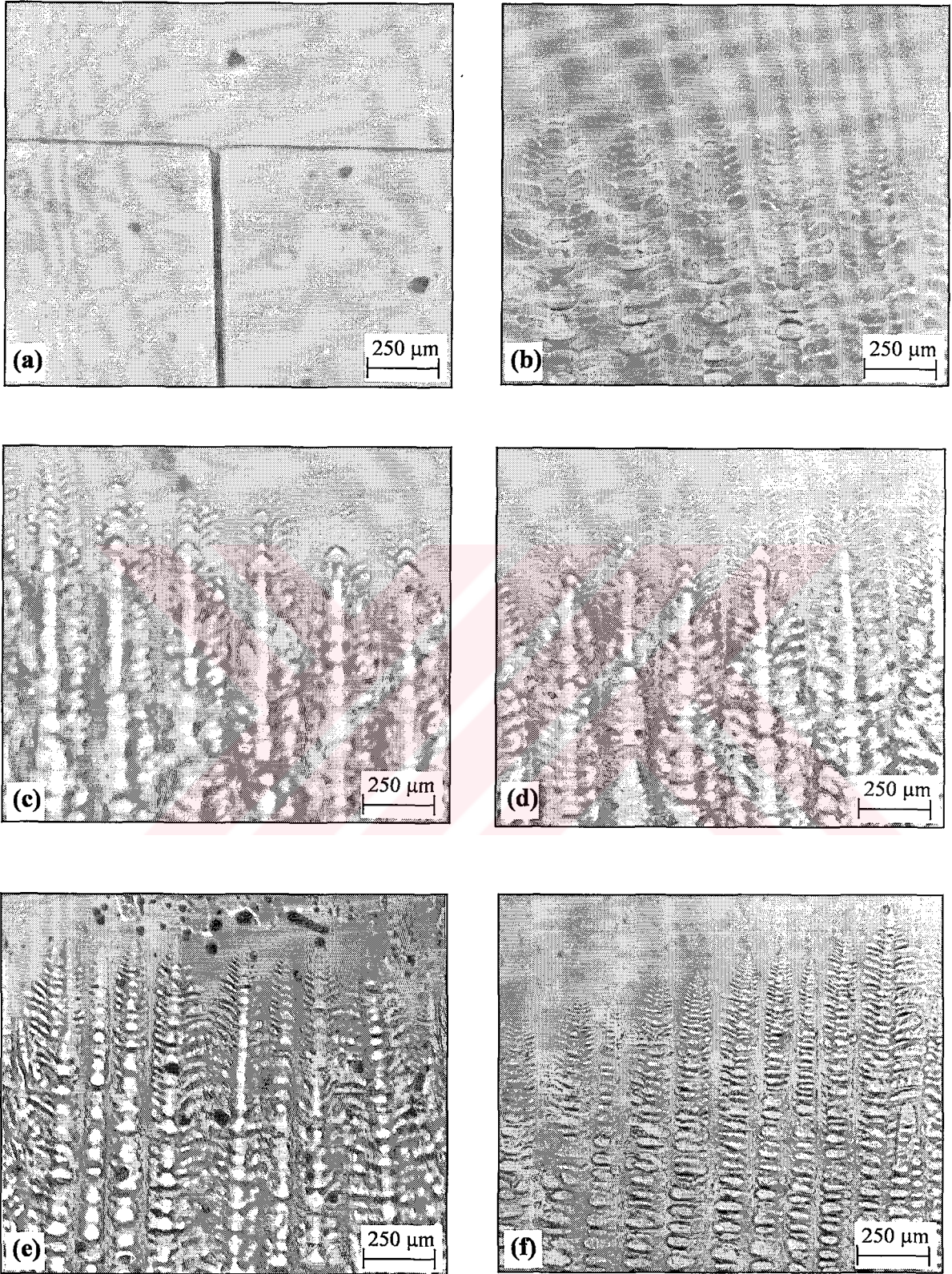
SCN-ağ.% (5,10,20,40) CBr<sub>4</sub> alaşımlarına ait elde edilen görüntüler, Şekil 4.1-4.4'de verilmiştir. Şekil 4.1' den şekil 4.4' e kadar olan mikroyapı görüntülerine bakıldığında, sabit sıcaklık gradyentinde artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametrelerinin azaldığı görülmektedir. Bunun yanısıra, sabit sıcaklık gradyenti ve sabit katılaştırma hızlarında artan bileşime bağlı olarak, birincil dendrit kol mesafeleri,  $\lambda_1$ ' in arttığı, fakat ikincil dendrit kol mesafelerinin,  $\lambda_2$  ve dendrit uç yarıçapı, R' nin azaldığı görülmektedir.





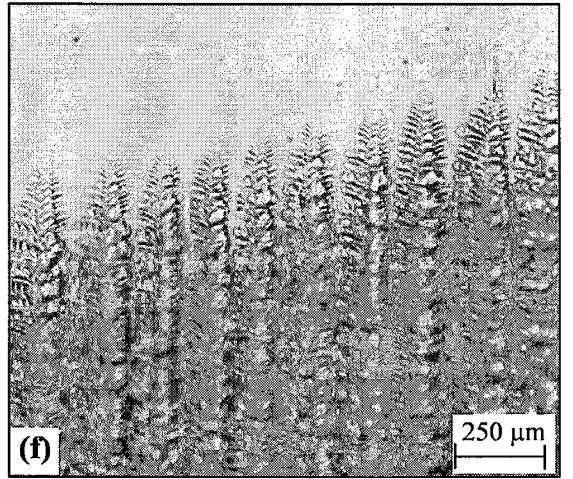
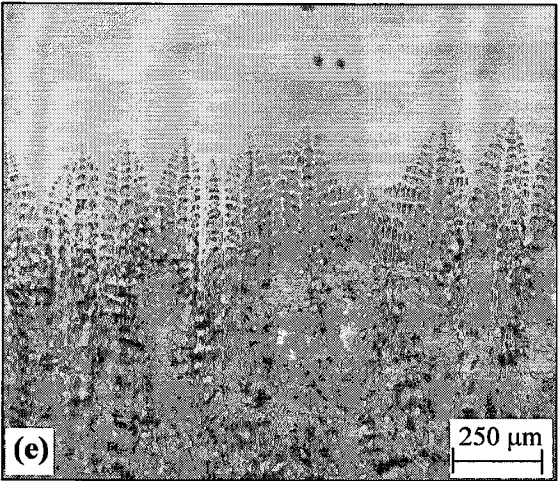
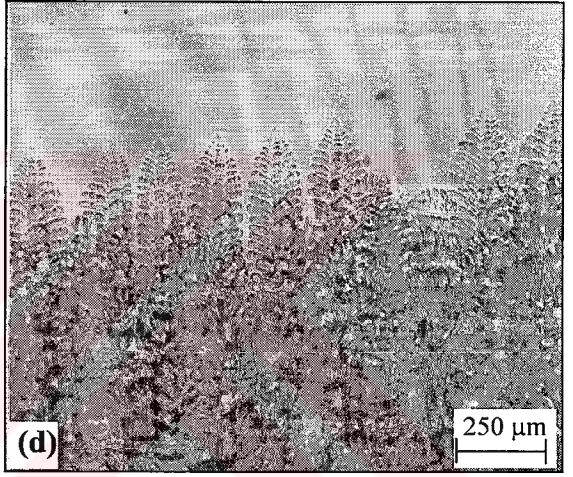
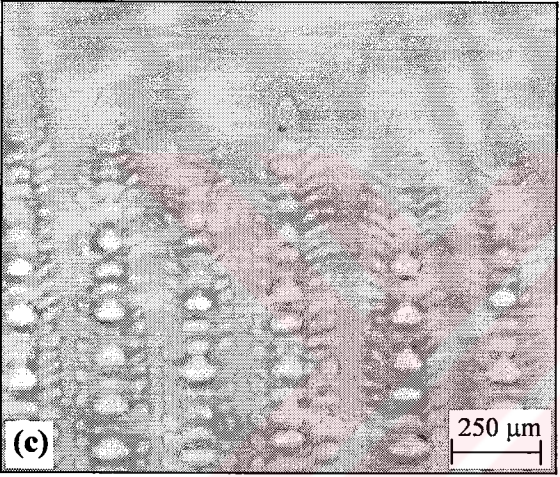
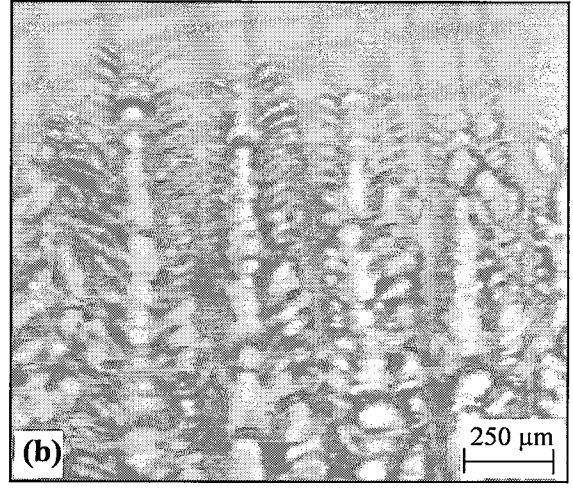
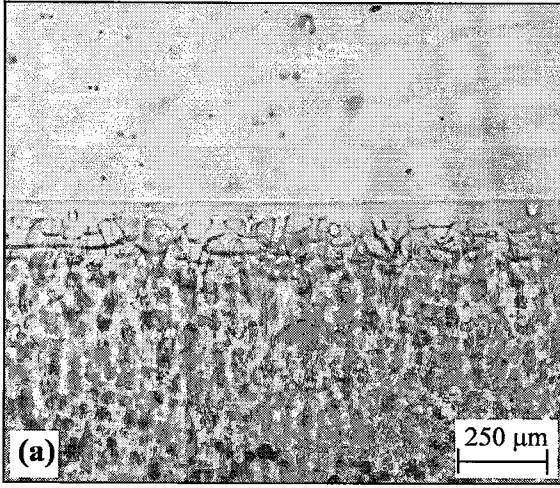
Şekil 4.1 Sabit sıcaklık gradyentinde (7.5 K/mm) doğrusal katılaştırılmış SCN-ağ. % 5 CBr<sub>4</sub> alaşımına ait mikroyapı görüntüleri; (a) Katı-sıvı düzlemsel arayüzeyi, (b) V:6.6 μm/s (c) V:12.2 μm/s, (d) V:28.4 μm/s, (e) V:49.6 μm/s, (f) V:103.4 μm/s.





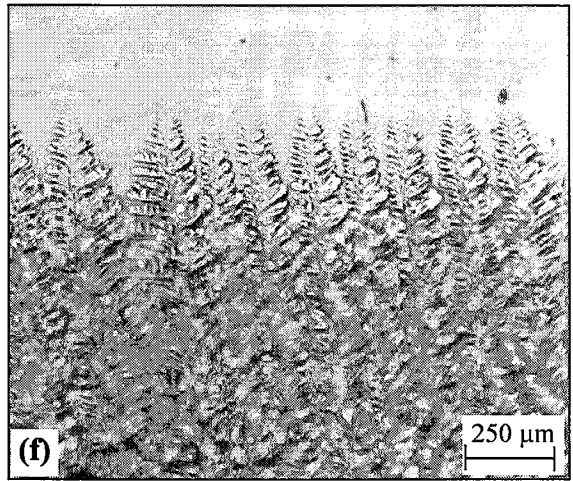
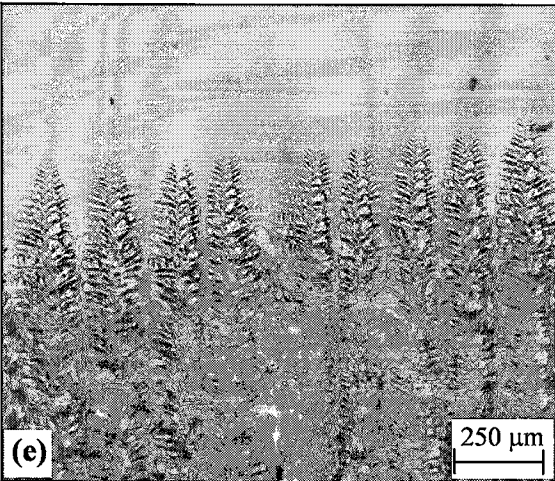
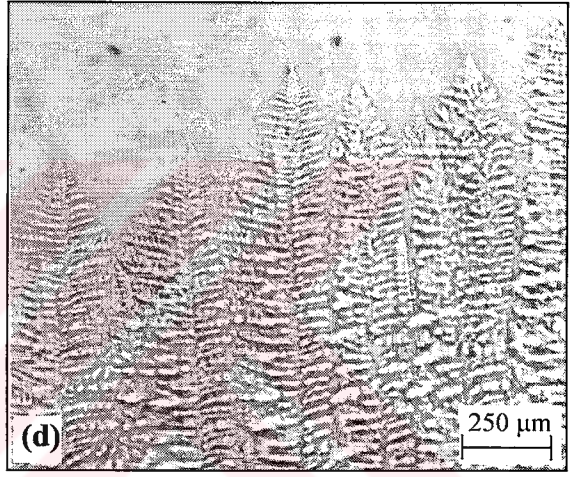
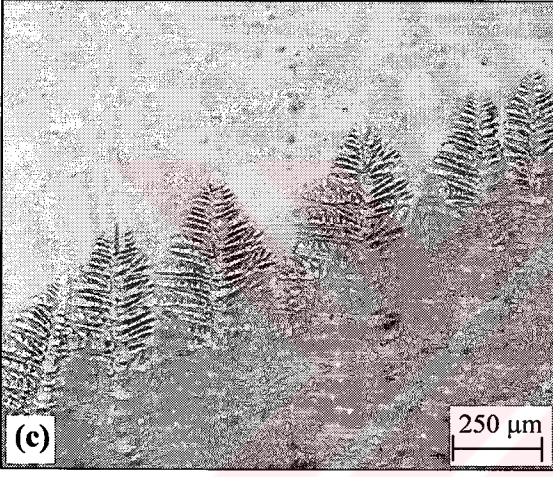
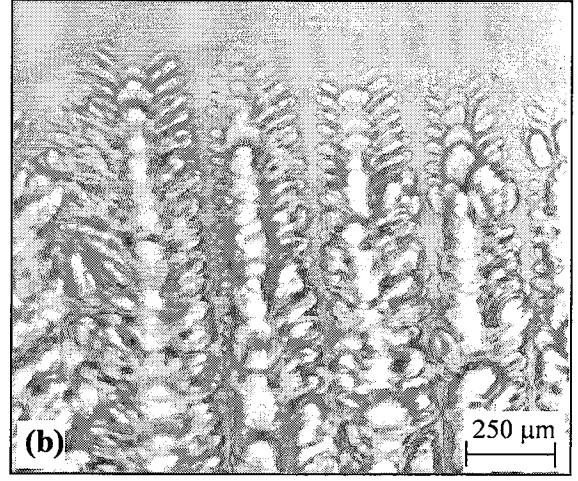
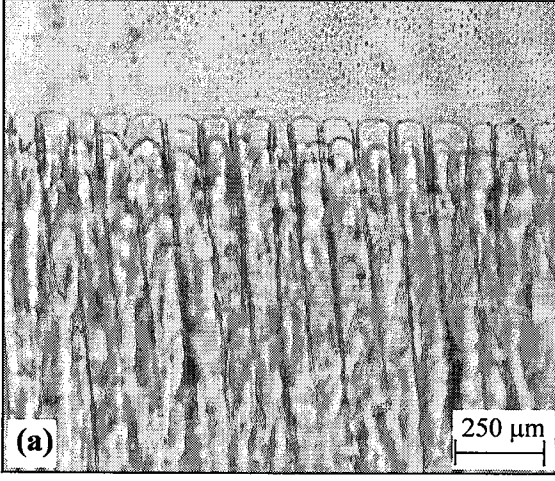
Şekil 4.2 Sabit sıcaklık gradyentinde (7.5 K/mm) doğrusal katılaştırılmış SCN-ağ. % 10 CBr<sub>4</sub> alaşımına ait mikroyapı görüntüleri; (a) Katı-sıvı düzlemsel arayüzeyi, (b) V:7.2 μm/s, (c) V:13.7 μm/s, (d) V:35.4 μm/s, (e) V:70.6 μm/s, (f) V:102.6 μm/s.





Şekil 4.3 Sabit sıcaklık gradyentinde ( $7.5 \text{ }^\circ\text{K/mm}$ ) doğrusal katılaştırılmış SCN-ağ. % 20  $\text{CBr}_4$  alaşımına ait mikroyapı görüntüleri; (a) Katı-sıvı düzlemsel arayüzeyi, (b)  $V:7.0 \text{ } \mu\text{m/s}$ , (c)  $V:13.4 \text{ } \mu\text{m/s}$ , (d)  $V:33.3 \text{ } \mu\text{m/s}$ , (e)  $V:63.1 \text{ } \mu\text{m/s}$ , (f)  $V:99.8 \text{ } \mu\text{m/s}$ .





Şekil 4.4 Sabit sıcaklık gradyentinde (7.5 K/mm) doğrusal katılaştırılmış SCN-ağ. % 40 CBr<sub>4</sub> alaşımına ait mikroyapı görüntüleri; (a) Hüresel biçimdeki arayüzeyi, (b) V:6.5 µm/s, (c) V:12.6 µm/s, (d) V:32.7 µm/s, (e) V:56.8 µm/s, (f) V:103.5 µm/s.

SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımlarına ait mikroyapı fotoğraflarının projeksiyonlarından ölçülen mikroyapı parametreleri Tablo 4.1' de verilmektedir.

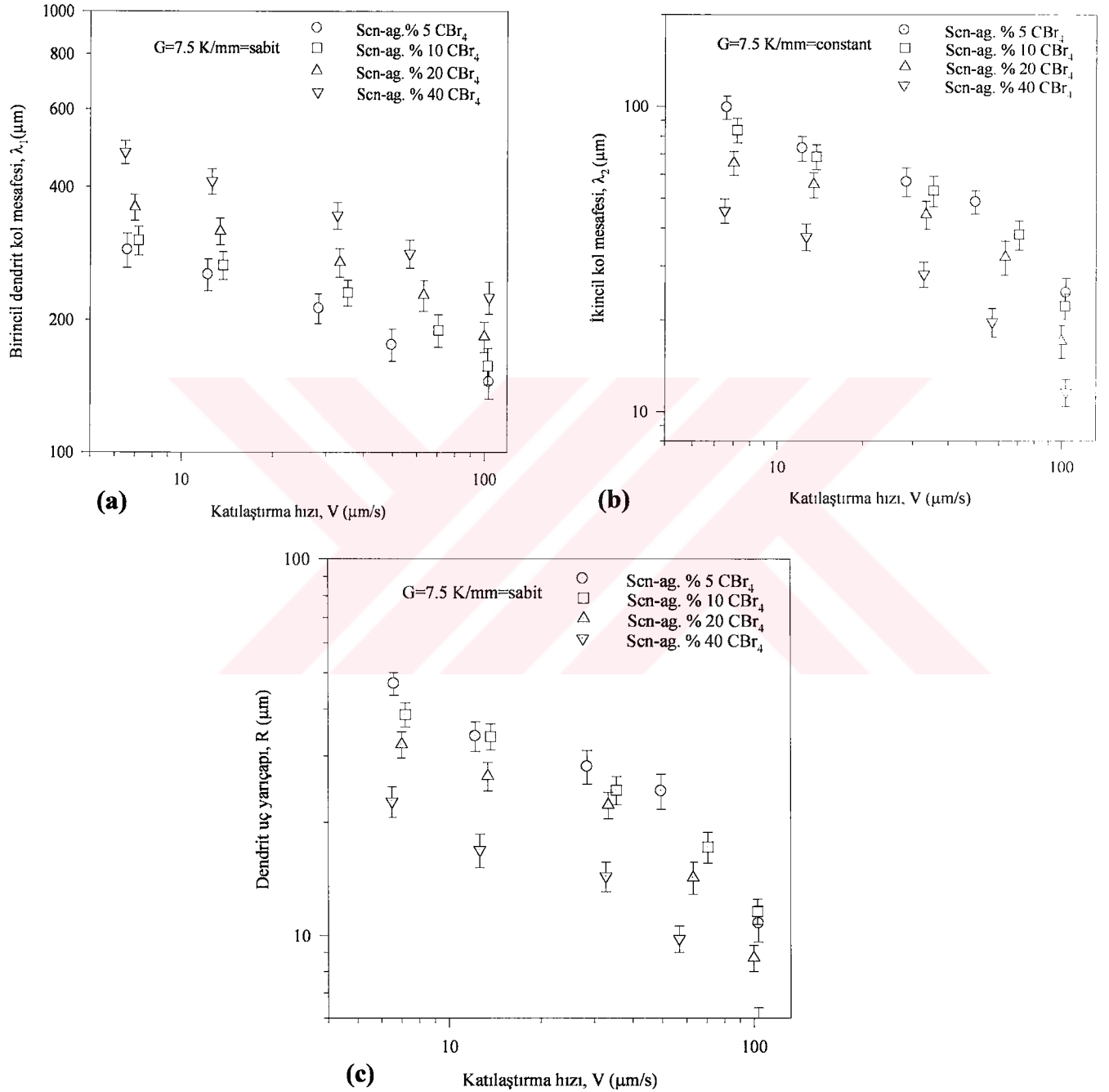
Tablo 4. 1. Sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin aritmetik ortalama ve standart sapmaları.

SCN- ağı.% 5 CB <sub>4</sub>						
G (K/mm)	V (µm/s)	λ <sub>1</sub> max (µm)	λ <sub>1</sub> (µm)	λ <sub>1</sub> min (µm)	λ <sub>2</sub> (µm)	R (µm)
7.5	6.6	437.2±44.6	288.1±25.8	210.5±19.6	99.3±8.6	46.8±3.2
	12.2	375.3 ±39.3	253.5±20.8	176.1±17.3	73.2±6.8	33.9±3.1
	28.4	313.5±32.1	212.7±16.4	156.5±14.9	56.8±6.2	28.1±2.9
	49.6	269.1±25.8	176.9±14.7	130.6±12.2	48.7±4.3	24.2±2.6
	103.4	222.8± 22.9	145.4±12.8	108.2±9.8	24.6±2.8	10.8±1.2
SCN- ağı.% 10 CB <sub>4</sub>						
7.5	7.2	458.5±44.2	302.5±22.6	221.0±19.7	83.7±7.7	38.7±2.9
	13.7	394.4±38.8	266.5±19.3	185.0±17.9	68.6±6.4	33.8±2.7
	35.4	325.5±31.9	230.8±15.6	159.50±14.4	53.1±6.1	24.3±2.1
	70.6	279.2±29.6	189.3±15.9	130.0±12.6	38.1±4.2	17.2±1.6
	102.6	241.7±24.3	157.1±14.8	117.50±10.8	22.2±2.1	11.6±0.9
SCN- ağı.% 20 CB <sub>4</sub>						
7.5	7	535.4±51.2	360.6±24.3	262.4±24.8	65.4±5.9	32.2±2.6
	13.4	481.7±42.8	317.5±22.2	231.5±22.4	55.6±5.3	26.5±2.3
	33.3	405.5±39.9	270.7±19.9	197.3±17.1	44.3±4.6	22.2±1.8
	63.1	336.2±32.7	227.2±18.3	157.5±14.4	32.1±4.1	14.3±1.4
	99.8	280.0±26.1	183.5±14.5	126.1±11.7	17.1±2.1	8.7±0.7
SCN- ağı.% 40 CB <sub>4</sub>						
7.5	6.5	675.5±60.1	480.0±29.2	337.9±29.6	45.6±4.2	22.7±2.1
	12.6	590.2±55.8	412.5±27.8	289.2±28.1	37.5±3.8	16.9±1.7
	32.7	485.1±47.2	345.1±23.9	241.0±22.8	28.2±2.7	14.4±1.3
	56.8	428.5±41.3	282.6±20.6	206.4±19.2	19.7±2.1	9.8±0.8
	103.5	332.6±29.8	225.8±18.8	155.5±13.8	11.6±1.2	5.9±0.5

Tablo 4.1' den de görüldüğü gibi, artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametreleri azalmaktadır. Yine Tablo 4.1' den bileşim arttıkça birincil dendrit kol mesafelerinin arttığı, fakat ikincil dendrit kol mesafelerinin ve dendrit uç yarıçapının azaldığı görülmektedir.

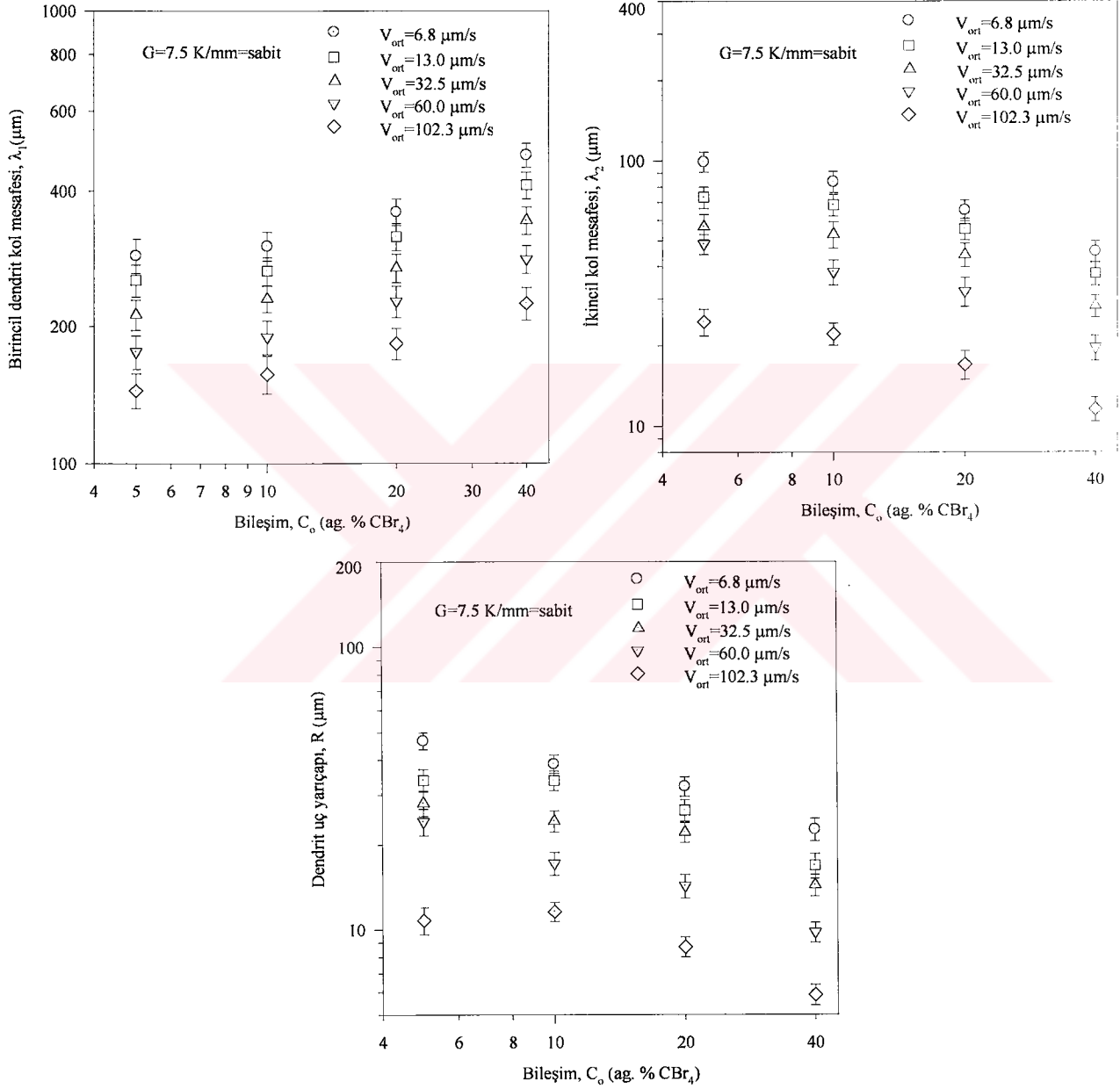


Tablo 4.1' deki deneysel sonuçlar kullanılarak, artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri Şekil 4.5' de verilmektedir. Şekil 4.5' de artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametrelerinin ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , R) azaldığı açıkça görülmektedir.



**Şekil 4.5.** SCN-CBr<sub>4</sub> alaşım sistemlerine ait sabit sıcaklık gradyentinde ( $G=7.5$  K/mm) artan katılaştırma hızına göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri; (a) Birincil dendrit kol mesafesinin  $V$ 'ye göre değişimi (b) İkincil dendrit kol mesafesinin  $V$ 'ye göre değişimi, (c) Dendrit uç yarıçapının  $V$ 'ye göre değişimi.

Tablo 4.1' deki deneysel sonuçlar kullanılarak, sabit sıcaklık gradyenti ( $G=7.5$  K/mm) ve sabit katılaştırma hızlarında artan bileşime göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri Şekil 4.6' de verilmektedir. Şekil 4.6' dan artan bileşime göre mikroyapı parametrelerinin ( $\lambda_1, \lambda_2, R$ ) azaldığı açıkça görülmektedir.



**Şekil 4.6.** SCN- $CBr_4$  alaşım sistemlerine ait sabit sıcaklık gradyenti ( $G=7.5$  K/mm) ve sabit katılaştırma hızlarında artan bileşime göre mikroyapı parametrelerinin değişim grafikleri; (a) Birincil dendrit kol mesafesinin  $C_0$ 'ye göre değişimi (b) İkincil dendrit kol mesafesinin  $C_0$ 'ye göre değişimi, (c) Dendrit uç yarıçapının  $C_0$ 'ye göre değişimi.



**Table 4.2.** SCN- $CBr_4$  alaşımlarının mikroyapı ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve R) parametrelerinin katılaştırma hızı V'ye ve alaşım bileşimi  $C_0$ 'a bağımlılığının deneysel sonuçları.

Sistem	Bağıntı	Sabit (k)	Korelasyon katsayısı (r)
SCN- ağ. %5 $CBr_4$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_1 V^{-0.25}$ $\lambda_2 = k_2 V^{-0.46}$ R = $k_3 V^{-0.47}$	$k_1 = 4.68 \times 10^2 \mu m^{1.25} s^{-0.25}$ $k_2 = 2.47 \times 10^2 \mu m^{1.46} s^{-0.46}$ $k_3 = 1.20 \times 10^2 \mu m^{1.47} s^{-0.47}$	$r_1 = -0.995$ $r_2 = -0.967$ $r_3 = -0.943$
SCN- ağ. %10 $CBr_4$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_4 V^{-0.23}$ $\lambda_2 = k_5 V^{-0.45}$ R = $k_6 V^{-0.43}$	$k_4 = 4.88 \times 10^2 \mu m^{1.23} s^{-0.23}$ $k_5 = 2.21 \times 10^2 \mu m^{1.45} s^{-0.45}$ $k_6 = 0.98 \times 10^2 \mu m^{1.43} s^{-0.43}$	$r_4 = -0.979$ $r_5 = -0.948$ $r_6 = -0.969$
SCN- ağ. %20 $CBr_4$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_7 V^{-0.24}$ $\lambda_2 = k_8 V^{-0.45}$ R = $k_9 V^{-0.46}$	$k_7 = 5.89 \cdot 10^2 \mu m^{1.24} s^{-0.24}$ $k_8 = 1.18 \cdot 10^2 \mu m^{1.45} s^{-0.45}$ $k_9 = 0.87 \cdot 10^2 \mu m^{1.46} s^{-0.46}$	$r_7 = -0.982$ $r_8 = -0.933$ $r_9 = -0.947$
SCN- ağ. %40 $CBr_4$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{10} V^{-0.27}$ $\lambda_2 = k_{11} V^{-0.47}$ R = $k_{12} V^{-0.45}$	$k_{10} = 7.94 \cdot 10^2 \mu m^{1.27} s^{-0.27}$ $k_{11} = 1.22 \cdot 10^2 \mu m^{1.47} s^{-0.47}$ $k_{12} = 0.56 \cdot 10^2 \mu m^{1.45} s^{-0.45}$	$r_{10} = -0.988$ $r_{11} = -0.967$ $r_{12} = -0.959$
Sabit parametreler	Bağıntı	Sabit (k)	Korelasyon katsayısı (r)
V=6.8 $\mu m/s$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{13} C^{0.25}$ $\lambda_2 = k_{14} C^{-0.37}$ R = $k_{15} C^{-0.33}$	$k_{13} = 1.82 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{-0.25}$ $k_{14} = 1.89 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.37}$ $k_{15} = 0.83 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.33}$	$r_{13} = 0.954$ $r_{14} = -0.987$ $r_{15} = -0.986$
V=13.0 $\mu m/s$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{16} C^{0.24}$ $\lambda_2 = k_{17} C^{-0.32}$ R = $k_{18} C^{-0.34}$	$k_{16} = 1.64 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{-0.24}$ $k_{17} = 1.32 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.32}$ $k_{18} = 0.65 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.34}$	$r_{16} = 0.960$ $r_{17} = -0.949$ $r_{18} = -0.920$
V=32.5 $\mu m/s$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{19} C^{0.23}$ $\lambda_2 = k_{20} C^{-0.33}$ R = $k_{21} C^{-0.30}$	$k_{19} = 1.40 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{-0.23}$ $k_{20} = 1.04 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.33}$ $k_{21} = 0.48 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.30}$	$r_{19} = 0.975$ $r_{20} = -0.933$ $r_{21} = -0.941$
V=60.0 $\mu m/s$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{22} C^{0.23}$ $\lambda_2 = k_{23} C^{-0.42}$ R = $k_{24} C^{-0.42}$	$k_{22} = 1.16 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{-0.23}$ $k_{23} = 0.98 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.42}$ $k_{24} = 0.47 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.42}$	$r_{22} = 0.980$ $r_{23} = -0.975$ $r_{24} = -0.993$
V=102.3 $\mu m/s$ G=7.5 K/mm	$\lambda_1 = k_{25} C^{0.21}$ $\lambda_2 = k_{26} C^{-0.36}$ R = $k_{27} C^{-0.30}$	$k_{25} = 0.98 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{-0.21}$ $k_{26} = 0.47 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.36}$ $k_{27} = 0.19 \cdot 10^2 \mu m (wt.\%)^{0.30}$	$r_{25} = 0.985$ $r_{26} = -0.970$ $r_{27} = -0.893$

#### 4.2. Sonuç

SCN- $CBr_4$  organik alaşımı için mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre değişimi incelendi ve aralarındaki bağıntı logaritmik grafiklerde yapılan lineer regrasyon analizi ile belirlendi. Buna göre sabit sıcaklık gradyentinde katılaşma hızının artmasıyla mikroyapı parametrelerinin azaldığı görülmüştür. Mikroyapı parametreleri ve katılaştırma parametreleri arasındaki bağıntılarda regrasyon katsayılarının negatif olması orantının ters

olduğunu gösterir.  $\lambda_1$  ile  $V$  arasındaki ilişkiye bakılırsa  $V$  'nin yaklaşık  $-1/4$ . kuvveti ile değişmekte  $\lambda_2$  ve  $R$  ise  $V$  'nin yaklaşık  $-1/2$ . kuvveti ile değişim göstermektedir.

Sabit katılma ve sıcaklık gradyentinde  $\lambda_1$  ile  $C_0$  'in değişimine bakılırsa  $\lambda_1$   $C_0$  'ın  $-1/4$ . kuvveti ile değişim göstermekte  $\lambda_2$  ve  $R$  ise  $C_0$  'ın  $-1/3$ . kuvveti ile değişim göstermektedir. Bu elde edilen deneysel sonuçlar 5. bölümde diğer araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ve teorik modeller ile karşılaştırılması yapılacak ve yorumlanacaktır.



## BÖLÜM 5

### TARTIŞMA VE YORUM

#### 5.1. Giriş

Bu bölümde çeşitli araştırmacılar tarafından benzer katılaştırma şartları altında değişik maddeler ile yaptıkları katılaştırma deneylerinin ile sonuçları bizim elde ettiğimiz deneysel sonuçla karşılaştırılacaktır. ( $\lambda_1$ ) için ileri sürülen teorik modeller (Hunt modeli, Trivedi modeli, Kurz-Fisher modeli ve Hunt-Lu modeli ,Bouchard- Kirkaldy modeli), ( $\lambda_2$ ) için ileri sürülen teorik modeller (Trivedi-Somboonsuk modeli Bouchard- Kirkaldy modeli) ve R için ileri sürülen teorik modeller (Hunt modeli, Trivedi modeli ve Kurz-Fisher modeli ) ile bizim elde ettiğimiz deneysel sonuçlar karşılaştırılacaktır.

#### 5.2. Elde Edilen Sonuçların Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

##### 5.2.1. Birincil dendrit kol mesafeleri ile ilgili karşılaştırmalar

Elde ettiğimiz deneysel sonuçlara bakıldığında SCN-CBr<sub>4</sub> organik alaşımı için birincil dendrit kol mesafesi ile katılaştırma hızının üstel değeri 0.23-0.27 arasında değişmekte ve teorik

olarak bu değer 0.25 olarak verilmektedir. Tablo5.1'deki literatürde bulunan değerler ile karşılaştırıldığında Taha (1979), Çadırılı ve ark.(2000) Huang ve ark.(1993)'nın elde ettikleri 0.25 değeri ile oldukça uyum içindedir. Birincil dendrit kol mesafesi ile  $C_0$  arasındaki üstel değerlerin teorik değeri 0.25 olup bizim elde ettiğimiz 0.21-0.25 aralığı içindeki değerle ile oldukça uyumludur. Buna ilaveten Somboonsuk ve ark. (1984)'nın elde ettikleri 0.27 üstel değeri ile uyuşmaktadır.

### **5.2.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile ilgili karşılaştırmalar**

Farklı bileşimdeki SCN- $CBr_4$  organik alaşımı için elde ettiğimiz ikincil dendrit kol mesafeleri ile katılaştırma hızı arasındaki üstel değerler 0.45-0.47 arasında değişim göstermektedir.

Bu sonuçlar Tablo5.1'deki literatürde verilen Seetharaman ve ark.(1989)'nın  $CBr_4$ -  $C_2Cl_6$  sistemi için elde ettikleri 0.44-0.45 üstel değerleri ile uyumludur ve Çadırılı ve ark (1999)'nın saf PVA sistemi için elde ettikleri 0.42-0.43 üstel değerleri ile uyumludur.Yine bu üstel değerler Esaka ve ark.(1985)'nın SCN-ACE sistemi için elde etmiş oldukları 0.51 üstel değeri ile uyumludur.

### **5.2.3. Dendrit uç yarıçapı ile ilgili karşılaştırmalar**

Dendrit uç yarıçapı R ile katılaştırma hızı V arasındaki üstel değerler 0.43-0.47 arasında değişmektedir. Teorik modellerin ileri sürdüğü değer ise 0.50 olup elde ettiğimiz sonuçlarla oldukça uyumludur. Tablo5.1'de ki literatürde verilen Seetharaman ve ark. (1989), Langer-Müller Krumbhaar (1980), Çadırılı ve ark. (1999)'nın buldukları sırasıyla 0.47, 0.43, ve 0.50 değerleri ile oldukça uyumludur.

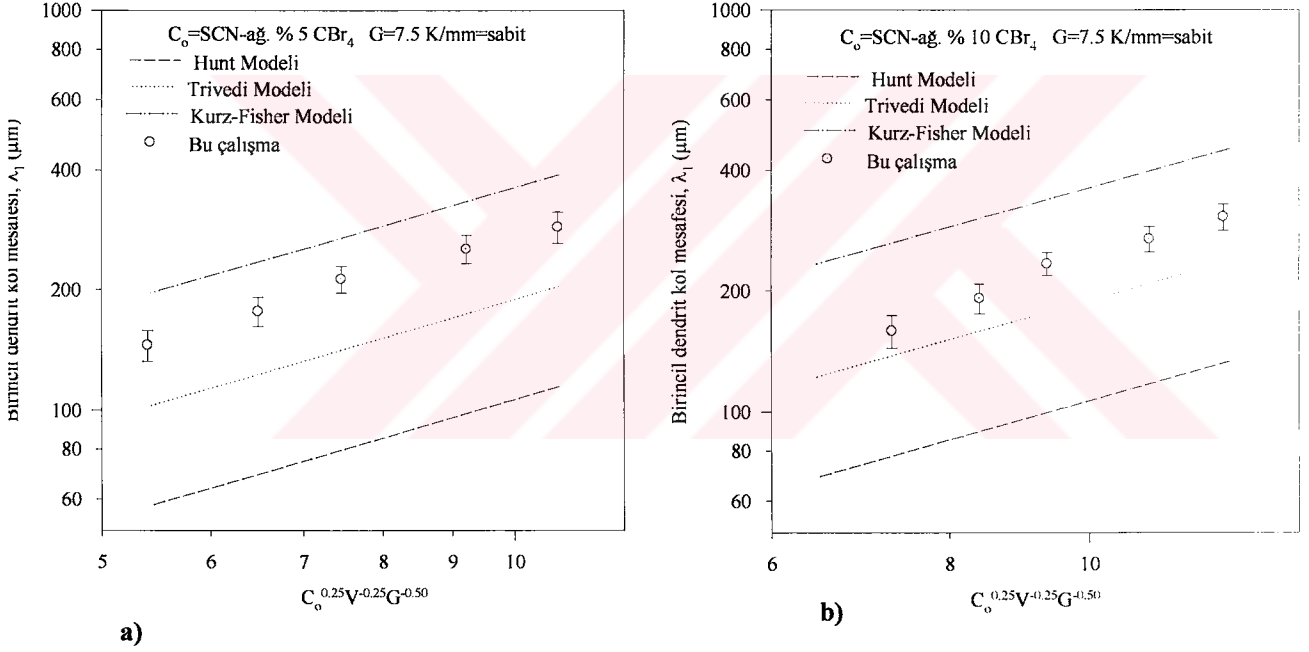
**Tablo 5.1.** Farklı malzeme ve alaşım sistemlerinde mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre değişimini inceleyen deneysel çalışmaların sonuçları.

Sistem	Sıcaklık Gradyenti G(K/mm)	Katılaştırma Hızı V (µm/s)	Üstel bağımlılığı	Kaynak
KCl-5mol%CsCl	3	13-130	$\lambda_1 = kV^{-0.42}$	Schmidbauer ve ark,1993
KCl-5mol%CsCl	3	5.2-52	$\lambda_1 = kV^{-0.53}$	Schmidbauer ve ark,1993
SCN-%1.3 ağ ACE	2	7.25-11.35	$\lambda_1 = kV^{-0.58}$	Schmidbauer ve ark,1993
CBr <sub>4</sub>	7	7-100	$\lambda_1 = kV^{-0.55}$	DeCheveigne ve ark,1985
SCN-%2.5 ağ ETH	4.8	3-54	$\lambda_1 = 470V^{-0.42}$	Huang ve ark,1993
SCN-%2.5 ağBenzil	6-9.5	56-92	$\lambda_1 = kG^{-0.50} V^{-0.25}$	Taha,1979
SCN-% (0.15-5) ağ ACE	3.8	48-225	$\lambda_1 = kG^{-0.50} V^{-0.25}$	Taha,1979
SCN-%1.4 ağ SU	6.24	140	$\lambda_1 = kG^{-0.50}$	Gruger ve Zhou,1989
Salol	5.4	5-75	$\lambda_1 = k(GV)^{-0.50}$	Dey ve Sekhar,1993
SCN-(0.001-0.004)mol%Salol	6-15	60-160	$\lambda_1 = 0.16G^{-1/3} V^{-1/3} X_o^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy,1994
SCN-(0.001-0.004)mol%ACE	6-15	60-160	$\lambda_1 = 0.17G^{-1/3} V^{-1/3} X_o^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy,1994
SCN-(0.001-0.004)mol%ETH	6-18	60-160	$\lambda_1 = 0.25G^{-1/3} V^{-1/3} X_o^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy,1994
SCN-%4 ağ ACE	6.7	1-100	$\lambda_1 = kV^{-0.37}$	Billia ve Trivedi,1993
Camphen	6.94	6.6-116.5	$\lambda_1 = kV^{-0.25}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$\lambda_1 = kG^{-0.47}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$\lambda_1 = k(GV)^{-0.31}$	Çadırılı ve ark,2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$\lambda_1 = kV^{-0.32}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$\lambda_1 = kG^{-0.36}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$\lambda_2 = k(GV)^{-0.34}$	Çadırılı ve ark,1999
SCN-%2.5 ağ ETH	4.8	3-54.2	$\lambda_1 \alpha 470V^{-0.421}$	Huang ve ark,1993
SCN-%2.5 ağ ETH	7.8	3-50	$\lambda_1 \alpha 470V^{-0.331}$	Huang ve ark,1993
SCN-%2.5 ağ ETH	10.8	3-50	$\lambda_1 \alpha 470V^{-0.254}$	Huang ve ark,1993
PVA-%0.076 ağ ACE	0.3	1.5-20	$\lambda_1 \alpha kG^{-0.50} V^{-0.25}$	Taha,1979
SCN-%5.5 mol ACE	—	—	$\lambda_1 \alpha V^{-0.27}$	Somboonsuk ve ark,1984
SCN-%5.5 mol ACE	—	10	$\lambda_1 \alpha G^{-0.53}$	Somboonsuk ve ark,1984
SCN-%5.5 mol ACE	—	65	$\lambda_1 \alpha G^{-0.43}$	Somboonsuk ve ark,1984
SCN-%4 ağ ACE	6.7	3.4-5.8	$\lambda_2/V = 2$	Trivedi ve ark,1984
SCN-% 5.5 ağ ACE	—	—	$\lambda_2 \alpha V^{-0.56}$	Somboonsuk ve ark,1984
CBr <sub>4</sub> -% 10.5 ağ C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.2-20	$\lambda_2 \alpha V^{-0.44}$	Seetharaman ve ark,1989
CBr <sub>4</sub> -% 7.9 ağ C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.2-20	$\lambda_2 \alpha V^{-0.45}$	Seetharaman ve ark,1989
PVA-% 0.82 ağ ETH	0.85-2.26	0.3-80	$\lambda_2 \alpha V^{-0.58}$	Trivedi ve mason,1991
SCN-%1.3 ağ ACE	1.6-9.7	1.6-250	$\lambda_2 \alpha V^{-0.51}$	Esaka ve Kurz,1985
PVA-% 0.91 ağ ETH	1.5	1-100	$\lambda_2 \alpha V^{-0.58}$	Seetharaman ve ark,1989
SCN-%4 ağ ACE	6.7	1-100	$\lambda_2 = kV^{-0.56}$	Billia ve Trivedi,1993
Camphen	6.94	6.6-116.5	$\lambda_2 = kV^{-0.24}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$\lambda_2 = kG^{-0.48}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$\lambda_2 = k(GV)^{-0.31}$	Çadırılı ve ark,2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$\lambda_2 = kV^{-0.45}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$\lambda_2 = kG^{-0.29}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$\lambda_2 = k(GV)^{-0.42}$	Çadırılı ve ark,1999
SCN-%5.5 mol ACE	6.7	0.2-100	$\lambda_2 \alpha V^{-0.56}$	Somboonsuk ve ark,1984
Al-%4.5 ağ Cu	—	—	$\lambda_2 = 29.9 V^{-2/3}$	Garcia ve ark,2000
Al-%15 ağ Cu	—	—	$\lambda_2 = 21.9 V^{-2/3}$	Garcia ve ark,2000
CBr <sub>4</sub> -% 10.5 ağ C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.1-100	$R \alpha V^{-0.53}$	Seetharaman ark,1989
CBr <sub>4</sub> -%7.9 ağ C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.1-100	$R \alpha V^{-0.47}$	Seetharaman ark,1989
PVA-%0.82 ağ ETH	0.85-2.26	0.3-80	$R \alpha V^{-0.54}$	Trivedi ve mason,1991
SCN-%1.3 ağ ACE	1.6-9.7	1.6-250	$R \alpha V^{-0.53}$	Esaka ve Kurz,1985
SCN-%2 ağ Su	2.4-3.3	0.76-105	$R \alpha V^{-0.43}$	Langer ve ark,1980
PVA-%0.91 ağ ETH	1.5	1-100	$R \alpha V^{-0.54}$	Seetharaman ve ark,1989
Camphen	6.94	6.6-116.5	$R = kV^{-0.24}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$R = kG^{-0.50}$	Çadırılı ve ark,2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$R = k(GV)^{-0.30}$	Çadırılı ve ark,2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$R = kV^{-0.50}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$R = kG^{-0.46}$	Çadırılı ve ark,1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$R = k(GV)^{-0.50}$	Çadırılı ve ark,1999
SCN-%5.5 mol ACE	6.7	0.4-100	$R \alpha V^{-0.53}$	Somboonsuk ve ark,1984
CBr <sub>4</sub> -Hekzaklorat	3	0.2-20	$R \alpha V^{-0.53}$	Seetharaman ve ark,1989
CBr <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.2-20	$R \alpha V^{-0.47}$	Seetharaman ve ark,1989
SCN-%2 ağ Su	2.4-3.3	0.76-105	$R \alpha V^{-0.425}$	Catteneo ve ark,1994

### 5.3. Teorik modellerle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

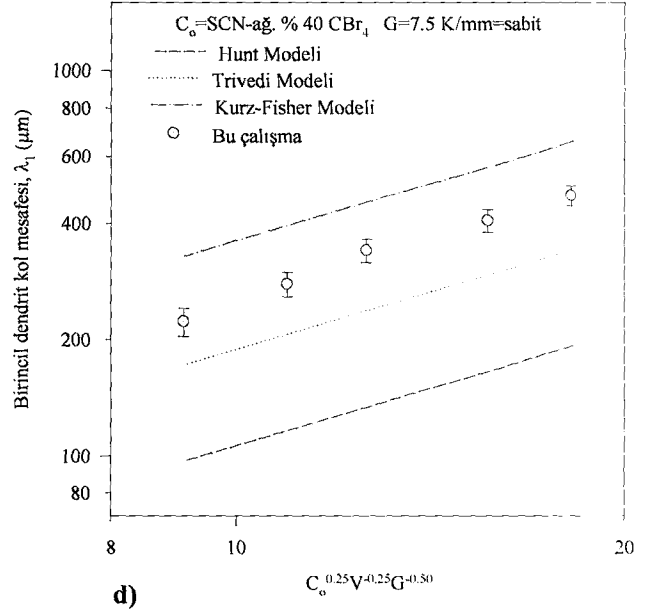
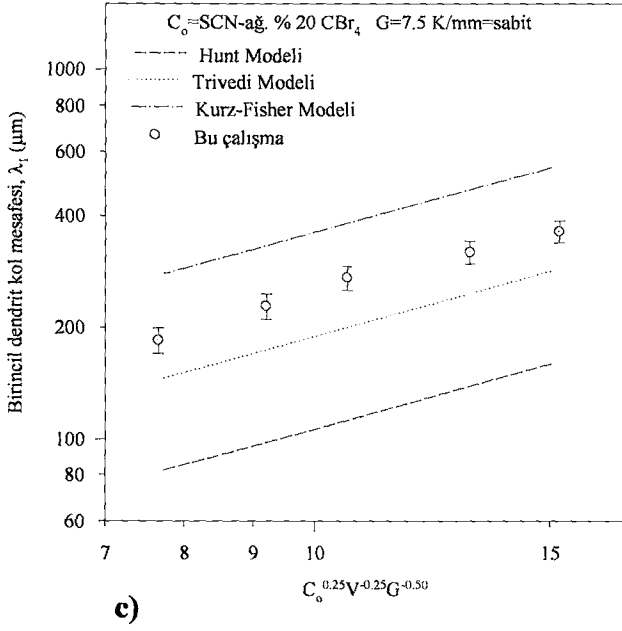
#### 5.3.1. Birincil dendrit kol mesafelerinin teorik modellerle karşılaştırılması

Şekil (5.1a, b)' de bu çalışmada kullanılan ağırlıkça %5 ve %10 CBr<sub>4</sub> içeren SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımları için ölçülen  $\lambda_1$  değerleri ile Hunt modeli (1979), Kurz-Fisher modeli (1981), Trivedi modeli (1984) karşılaştırılmıştır. Şekil (5.1a, b)' de görüldüğü gibi ölçülen deneysel  $\lambda_1$  değerleri Hunt modeli (1979) ile Kurz-Fisher modeli (1981)'nin kestirdiği değerler arasında kalmaktadır. Ancak Trivedi ve Kurz- Fisher modelinden hesaplanan değer bizim değerlerle daha iyi örtüşmektedir. Hunt modeli çalışılan alaşım sistemi için elde edilen deneysel değerlerden biraz küçük çıkmıştır.



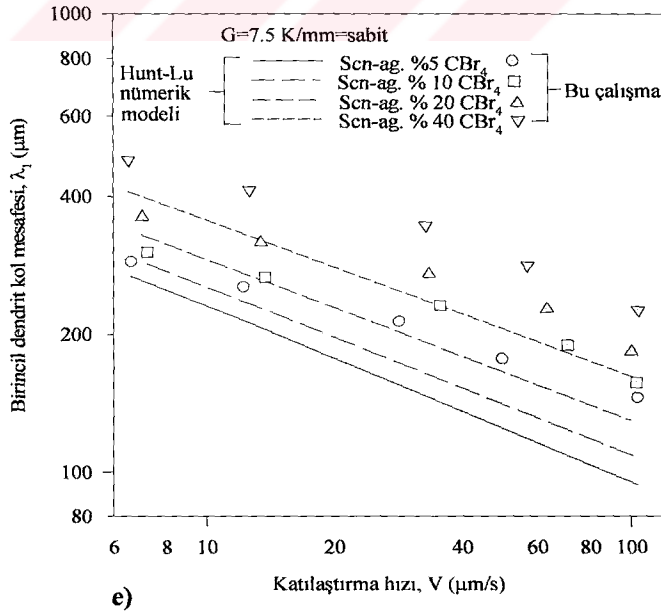
**Şekil 5.1a, b.** Sabit sıcaklık gradyentinde SCN-ağ % 5, 10 CBr<sub>4</sub> bileşimindeki alaşım sistemleri için elde edilen deneysel birincil dendrit kol mesafesinin teorik modellerle karşılaştırılması.

Şekil (5.1c, d)' de yine bu çalışmada ağırlıkça %20 ve %40 CBr<sub>4</sub> içeren SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımları için ölçülen  $\lambda_1$  değerleri ile Hunt modeli, Kurz-Fisher modeli, Trivedi modeli karşılaştırılmıştır. Şekil (5.1c, d)' de görüldüğü gibi ölçülen  $\lambda_1$  değerleri Hunt modeli ile Kurz-Fisher modelinin kestirdiği değerler arasında kalmaktadır. Özellikle yüksek bileşimdeki SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımları için Trivedi modelinin kestirdiği değerler bizim deneysel değerle daha uyumludur.



**Şekil 5.1c, d.** Sabit sıcaklık gradyentinde SCN-agg. % 20, 40 CBr<sub>4</sub> alaşım sistemleri için elde edilen deneysel birincil dendrit kol mesafesinin teorik modellerle karşılaştırılması.

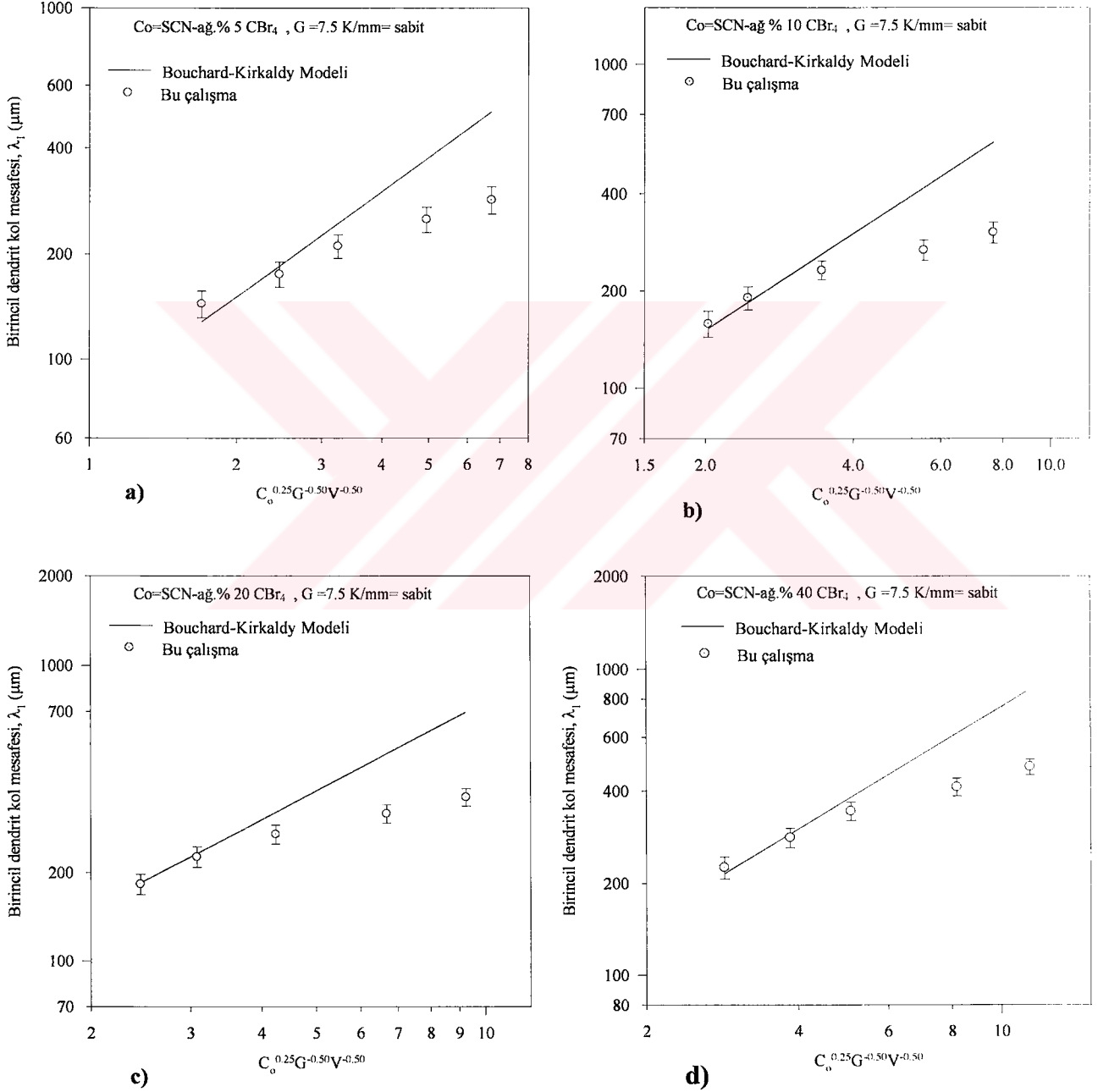
Şekil 5.1e' den görüleceği gibi özellikle düşük hızlarda ( $V < 20 \mu\text{m/s}$ ) Hunt- Lu nümerik modelinden hesaplanan değerler yaklaşık bir uygunluk göstermekte ancak artan katılma hızlarında bu uyum azalmaktadır.



**Şekil 5.1e** Sabit sıcaklık gradyentinde dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımının Hunt-Lu nümerik modeli ile karşılaştırılması.



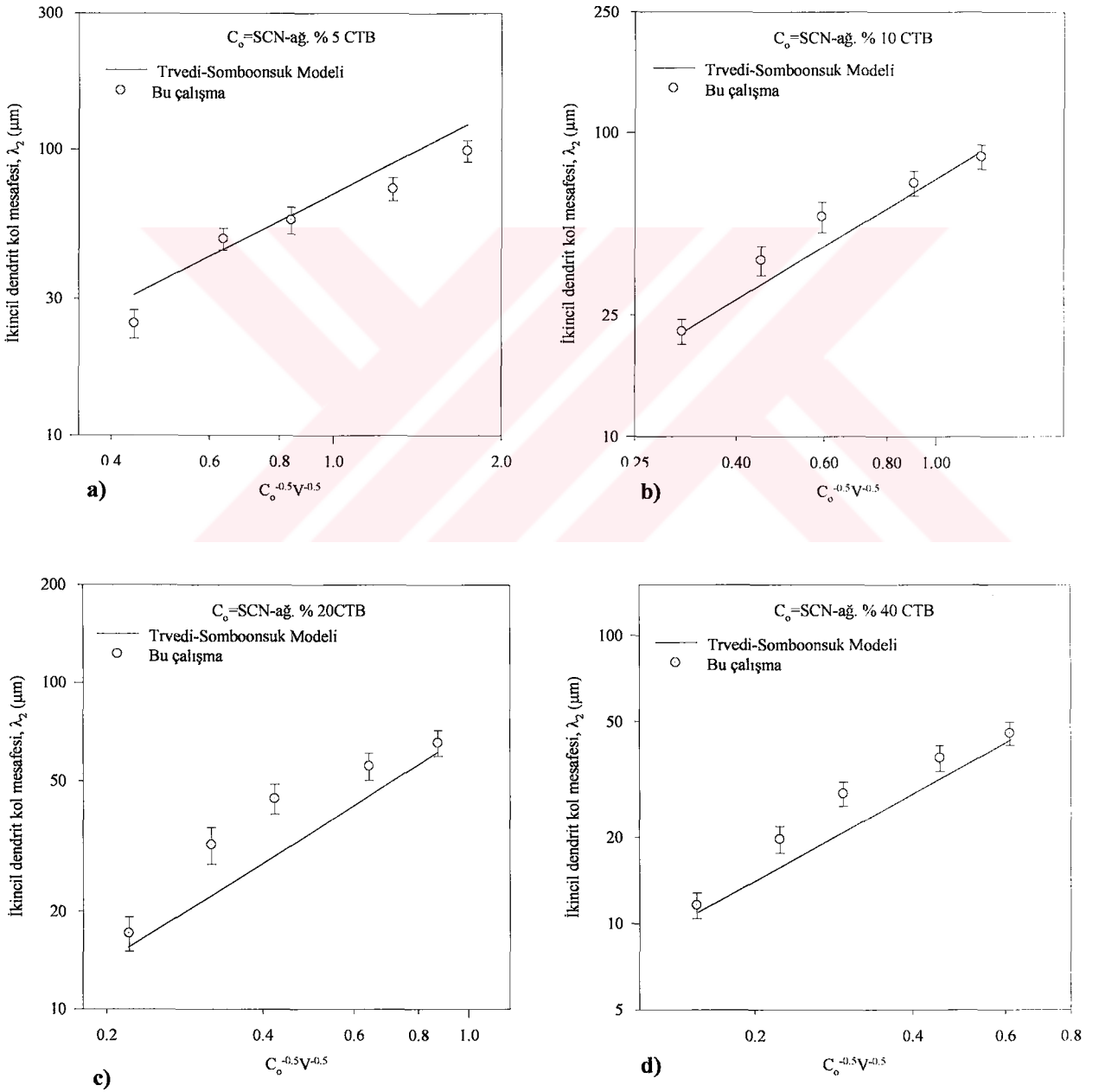
Şekil (5.2a-d)' de bu çalışmada kullanılan dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımları için ölçülen  $\lambda_1$  değerleri ile Bouchard-Kirkaldy modeli (1997) karşılaştırılmıştır. Her dört grafikte görüldüğü gibi dört farklı bileşimde ölçülen  $\lambda_1$  değerleri özellikle 30 $\mu$ m/s katılma hızının üstündeki hızlar için modelin öngördüğü değerler ile örtüşmektedir; ancak bu hız değerinin altındaki hızlar için uyum azalmaktadır.



**Şekil 5.2a- d.** Sabit sıcaklık gradyentinde dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımlarının birincil dendrit kol mesafeleri ile Bouchard- Kirkaldy modelinin karşılaştırılması.

### 5.3.2. İkincil dendrit kol mesafelerinin Trivedi- Somboonsuk modeli ile karşılaştırılması

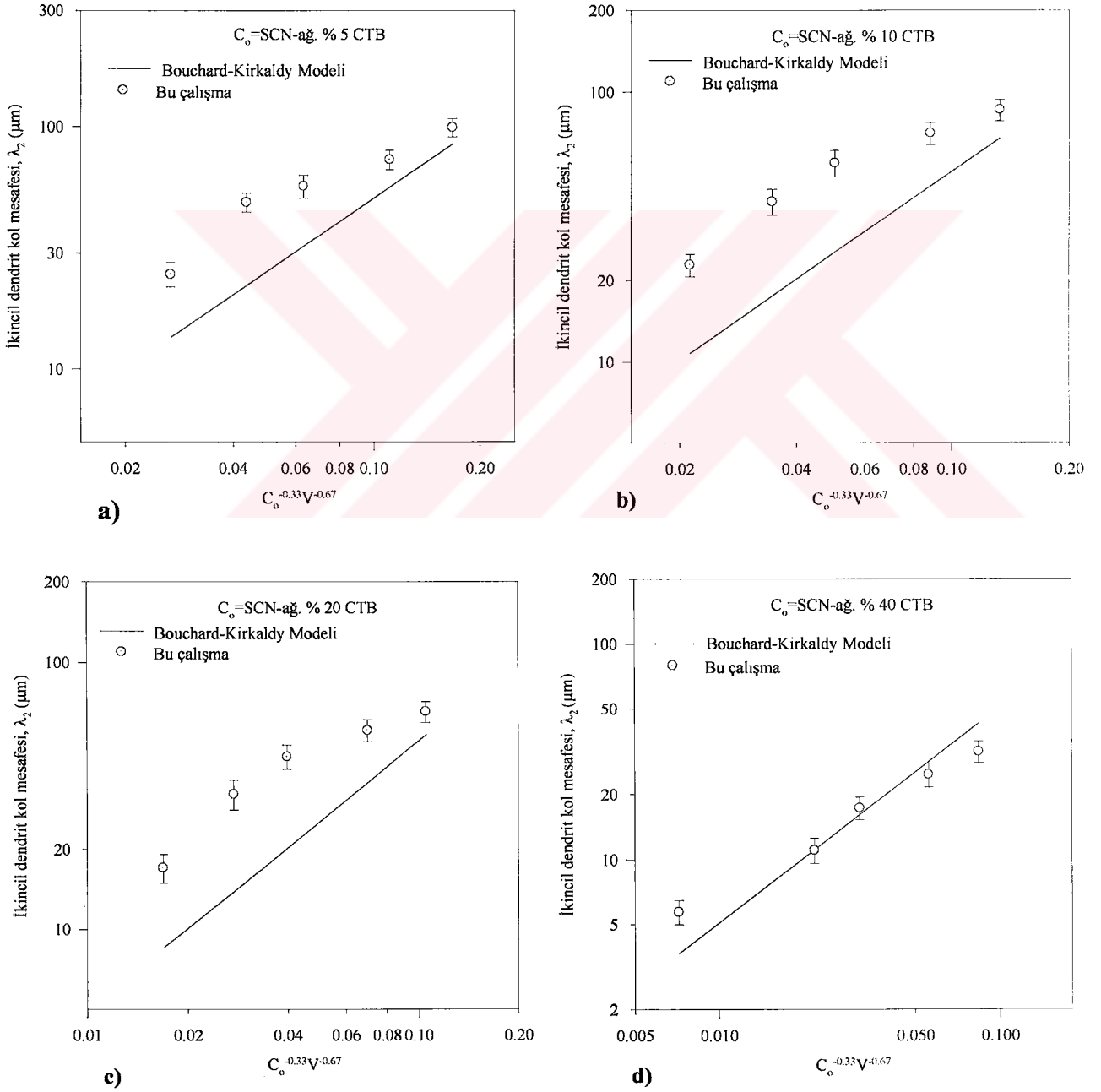
Şekil (5.3a-d)' de bu çalışmada kullanılan dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımı için ölçülen  $\lambda_2$  değerleri ile Trivedi- Somboonsuk modeli ile elde edilen  $\lambda_2$  değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil (5.3a-b)' de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen  $\lambda_2$  değerleri Trivedi- Somboonsuk modeli elde edilen  $\lambda_2$  değerleri ile oldukça iyi örtüşmekte, ancak şekil 5c ve d' de ki %20 ve %40 CBr<sub>4</sub> içeren alaşımlar için bu uyum biraz azalmaktadır



**Şekil 5.3a-d.** İkincil dendrit kol mesafeleri için dört farklı bileşimdeki SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımının Trivedi- Somboonsuk modeli ile karşılaştırılması.

### 5.3.2.1. İkincil dendrit kol mesafeleri ile Bouchard- Kirkaldy modelinin karşılaştırılması

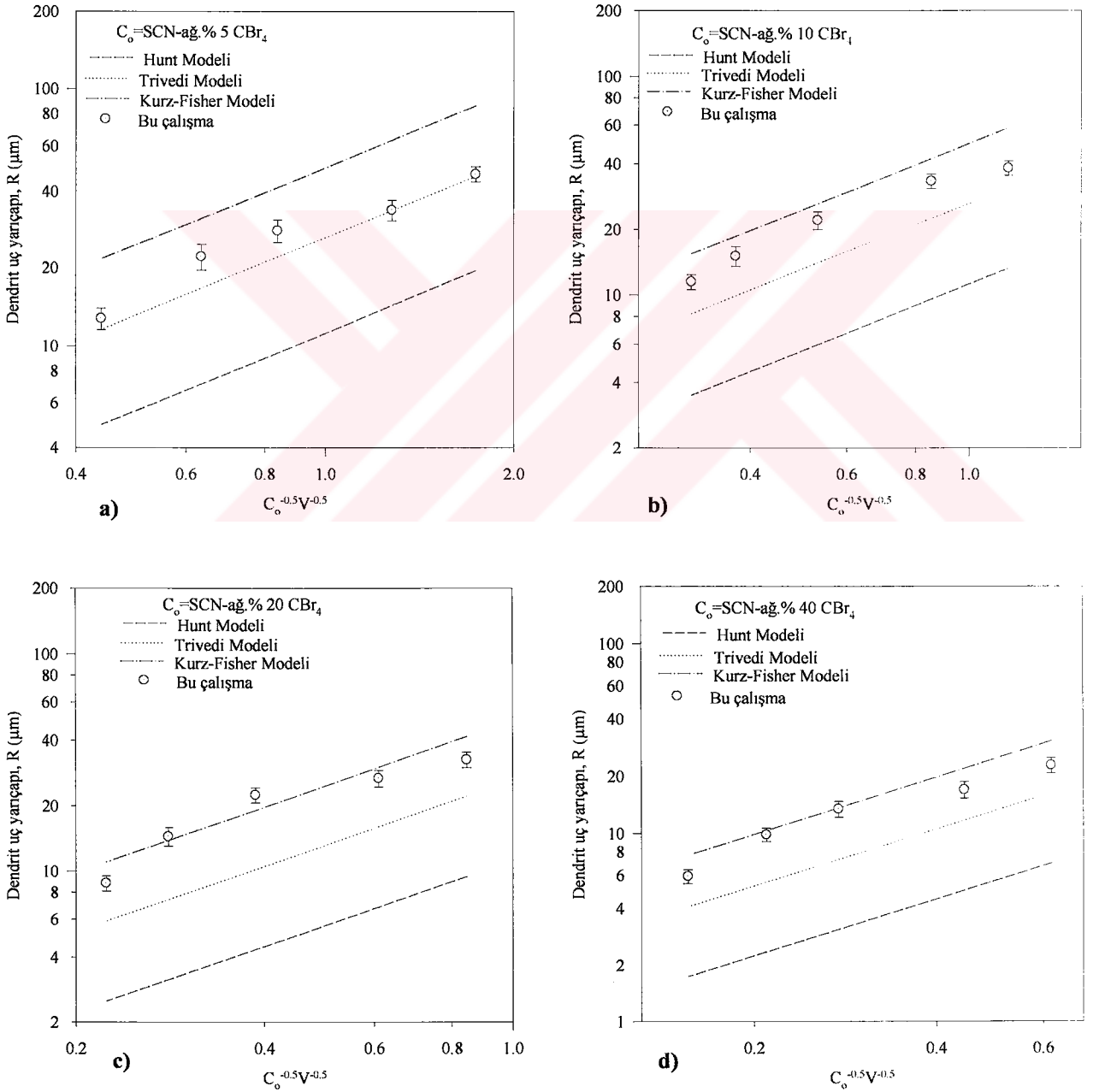
Şekil (5.4a-d)' de bu çalışmada kullanılan dört farklı bileşimdeki SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımları için ölçülen  $\lambda_2$  değerleri Bouchard- Kirkaldy modeli (1997) ile karşılaştırılmıştır. Şekillere bakıldığında % 5, 10, 20 'lik bileşimlerde elde ettiğimiz değerler Bouchard-Kirkaldy modelinin kestirdiği değerlerden yüksek hızlar için ( $V > 15 \mu\text{m/s}$ ) büyüktür, ancak  $V=15 \mu\text{m/s}$ ' den küçük hızlar için öngördüğü değerlerle uyumludur. %40 CBr<sub>4</sub> içeren bileşimde ise elde edilen deneysel değerler bu modelden hesaplanan  $\lambda_2$  değerleri ile iyi uyum içindedir.



**Şekil 5.4a-d.** İkincil dendrit kol mesafesi için dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımının Bouchard- Kirkaldy modeli ile karşılaştırılması.

### 5.3.3. Dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması

Şekil (5.5a-d)' de bu çalışmada kullanılan dört farklı bileşimdeki SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımları için ölçülen dendrit uç yarıçapı değerleri teorik modellerle karşılaştırılmıştır. Şekillere bakıldığında % 5 ve % 10' luk bilemlerdeki elde ettiğimiz değerler Kurz- Fisher ve Trivedi modellerinin kestirdiği değerler arasında kalmıştır. Ancak Hunt modelinden hesaplanan R değerleri biraz düşük çıkmıştır. %20 ve %40 CBr<sub>4</sub> içeren bileşimlerde özellikle Kurz- Fisher modelinden hesaplanan R değerleri bizim değerlerle çok iyi uyum içindedir..



Şekil 5.5a-d. SCN-CBr<sub>4</sub> alaşımlarında deneysel R değerlerinin teorik modeller ile karşılaştırılması.

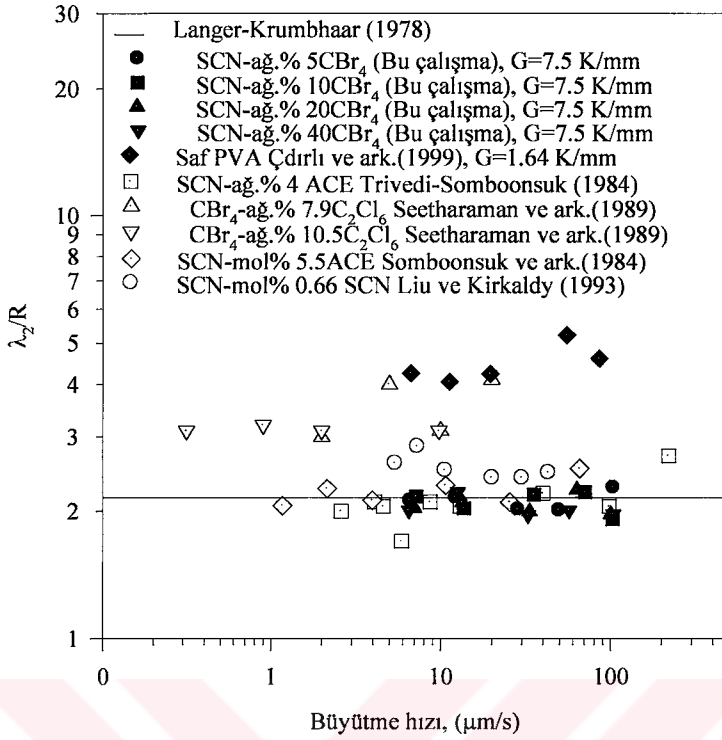
Literatürde şu ana kadar  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , R değerleri ile ilişkin olarak birçok model geliştirilmiş ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Buna ilaveten ilk defa Langer Müller- Krumbhaar(1980) tarafından ileri sürülen  $\lambda_2/R$  oranının 2.1 olması gerektiği belirtilmiştir. Tablo 5.2’ de literatürdeki  $\lambda_2/R$  değerleri verilmiştir.

**Tablo 5.2** Farklı sistemlerde deneysel hesaplanan değerleri  $\lambda_2/R$  oranı sabitleri

Sistem	Formül	Kaynak
Teorik değer	$\lambda_2/R = 2.10$	Langer Müller- Krumbhaar(1980)
SCN-ağ.%3.61 ACE	$\lambda_2/R = 2.45$	Üstün, 2003
SCN- ağ.%2 Camphor	$\lambda_2/R = 2.28$	Üstün, 2003
PVA- ağ.%0.82 Ethanol	$\lambda_2/R = 3.8$	Trivedi ve Mason,1991
SCN	$\lambda_2/R = 3.0$	Huang ve Glicksman,1981
PVA	$\lambda_2/R = 7.0$	Glicksman ve Sing,1986
SCN-Acetone	$\lambda_2/R = 2.0$	Trivedi ve ark,1984
CBr <sub>4</sub> -ağ.%10.5 C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$\lambda_2/R = 3.18$	Seetharaman ve ark ,1989
CBr <sub>4</sub> - ağ.%7.9 C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$\lambda_2/R = 3.47$	Seetharaman ve ark ,1989
PVA	$\lambda_2/R = 4.64$	Çadırlı ve ark ,1999
SCN- 5.6 ağ.% H <sub>2</sub> O	$\lambda_2/R = 2.8$	Liu ve ark ,2002
NH <sub>4</sub> Cl- ağ.%70 H <sub>2</sub> O	$\lambda_2/R = 4.02$	Hansen ve ark,2002
SCN	$\lambda_2/R = 3.0$	Hansen ve ark,2002
Camphane	$\lambda_2/R = 3.33$	Çadırlı ve ark ,2000
Al- ağ.%15 Cu	$\lambda_2/R = 2.8$	Gündüz ve Çadırlı,2002
PVA	$\lambda_2/R = 6.0$	Glicksman ve Sing,1989
SCN-ağ.% (5-40) CBr <sub>4</sub>	$\lambda_2/R = 2.08$	Bu çalışma

Tablo 5.2’ den görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen  $\lambda_2/R=2.08$  değeri özellikle teorik modelin kestirdiği 2.1 değeri ile diğer araştırmacıların Üstün (2003), Trivedi ve ark.(1984), Liu ve ark. (2002) deneysel değerleri ile oldukça iyi uyumludur.

Şekil (5.6)’ da değişik araştırmacılar tarafından elde edilen  $\lambda_2/R$  oranlarının artan katılaştırma hızlarına göre değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi teorik değerler 2.1’ dir. Bizim bu çalışmada SCN-CBr<sub>4</sub> alaşım sistemi için elde ettiğimiz değerler hem teorik değerlerle hem de grafikte görülen diğer araştırmacıların (Trivedi ve Somboonsuk, 1984, Gündüz ve Çadırlı, 2002, Somboonsuk ve ark.,1984, Seetharaman ve ark.,1989, Liu ve Kirkaldy, 1993) elde ettikleri değerler ile uyum içindedir.



**Şekil 5.6.** SCN- CBr<sub>4</sub> alaşımlarında katılaştırma hızına bağlı olarak elde edilen  $\lambda_2/R$  değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması.

#### 5.4. Sonuç

1) Bu tez çalışmasında SCN-CBr<sub>4</sub> organik alaşım sistemi doğrusal olarak katılaştırılmış ve katılaştırma parametrelerinin ( $V$ ,  $C_0$ ) mikroyapı parametreleri ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $R$ ) üzerine etkileri incelenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlara bakıldığında katılaştırma parametrelerinin artmasıyla mikroyapı parametrelerinin azaldığı görülmüştür.

2) Birincil dendrit kol mesafeleri için elde edilen üstel değerler Taha (1979), Çadırılı ve ark (2000), Huang ve ark.(1993)' nin deneysel değerleri ile karşılaştırılmış ve bunlarla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen  $\lambda_1$  değerleri Trivedi ve Kurz- Fisher modellerinden elde edilen  $\lambda_1$  değerleri ile oldukça iyi uyum içinde, ancak Hunt modelinden elde edilen  $\lambda_1$  değerlerinden biraz küçük olduğu gözlenmiştir. Bouchard- Kirkaldy modeli ile hesaplanan  $\lambda_1$  değeri yüksek hızlar için ( $V > 30 \mu\text{m/s}$ ) oldukça uyumlu, ancak bu hızların altındaki hızlar için biraz sapma göstermektedir.

3) İkincil dendrit kol mesafelerinin üstel değerleri ise Seetharaman ve ark (1989), Çadırılı ve ark (1999), Esaka ve ark (1985)' nin değerleri ile karşılaştırılmış ve bu değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Trivedi- Somboonsuk modelinden hesaplanan  $\lambda_2$  değeri bu çalışmadaki SCN-% ağ (5-10) CBr<sub>4</sub> bileşimleri için ölçülen  $\lambda_2$  değerleri ile oldukça uyum içindedir. Buna ilaveten Bouchard-Kirkaldy modeliyle kestirilen  $\lambda_2$  değeri özellikle küçük hızlarda ( $V < 15 \mu\text{m/s}$ ) bu çalışmadaki  $\lambda_2$  değerleri ile uyumludur. Ancak hız arttıkça uyum azalmaktadır. Hem  $\lambda_1$  hem de  $\lambda_2$  için Bouchard- Kirkaldy modelinin bu deneysel  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Özellikle  $\lambda_1$  için yüksek hızlarda ( $V > 30 \mu\text{m/s}$ ),  $\lambda_2$  içinde düşük hızlarda ( $V < 15 \mu\text{m/s}$ ) daha iyi uyumlu olduğu görülmüştür.

4) Dendrit uç yarıçapı için elde edilen üstel değerler Seetharaman ve ark (1989), Langer Müller- Krumbhaar (1980), Çadırılı ve ark (1999)' nin elde ettikleri değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Elde edilen deneysel R değerleri teorik modellerle karşılaştırıldığında özellikle Kurz- Fisher ve Trivedi modelleri ile uyum içinde olduğu, ancak Hunt modelinin kestirdiği değerlerden biraz düşük çıktığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında SCN-CBr<sub>4</sub> organik alaşımları için yapılan doğrusal katılaştırmada elde edilen sonuçlar hem teorik modellerle hem de literatürdeki benzer deneysel çalışmalarla uyumludur.

Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz ki  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve R için elde ettiğimiz deneysel sonuçlar katılma olayının mekanizmasını anlamak için ileri sürülen teorik modelleri desteklemektedir. Bu açıdan düşünüldüğünde bu tez çalışması değerli bilgiler verebilir.



## KAYNAKLAR

- Akamatsu, S., Faivre, G., Ihle, T., 1995, Symmetry-Broken Double Fingers and Seaweed Patterns in Thin-Film Directional Solidification of a Nonfaceted Cubic Crystal, *Physical Review E*, Vol.51, pp.4751-4773.
- Askeland, D.R., 1990, *The Science and Engineering of Materials*, Chapman and Hall.,London, pp.218-233.
- Bayender, B., Maraslı, N., Çadırılı, E., Şişman, H., Gündüz, M., 1998, Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *Journal of Crystal Growth*, Vol.194(1), pp.119-124.
- Beckermann, C., Wang, C.Y., 1994, Incorporating Interfacial Phenomena in Solidification Models, *JOM*, January, pp.42-43.
- Bennett, M.J, Brown, R.A., 1989, Cellular Dynamics During Directional Solidification: Interaction of Multiple Cells, *Phys. Rev. B*, Vol.39, p.11705.
- Billia, B., Trivedi R., 1993, Pattern Formation in Crystal Growth, Ed.D.T.J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science Publishers B.V.,Amsterdam, Netherlands, pp.901-920.
- Billia, B., Trivedi R., 1993, Pattern Formation in Crystal Growth, Ed.D.T.J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science Publishers B.V.,Amsterdam, Netherlands, pp.918-929.
- Billia, B., Trivedi R., 1993, Pattern Formation in Crystal Growth, Ed.D.T.J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science Publishers B.V.,Amsterdam, Netherlands, pp.1022-1025.
- Billia, B., Trivedi R., 1993, Pattern Formation in Crystal Growth, Ed.D.T.J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science Publishers B.V.,Amsterdam, Netherlands, pp.1026-1046.
- Bouchard, D., Kirkaldy, J.S., 1996, Scaling of Intragranular Dendritic Microstructure in Ingot Solidification *Metall. Mater. Trans.*, Vol.27B, pp.101-113.
- Bouchard, D., Kirkaldy, J.S., 1997, Prediction of Dendrite Arm Spacings in Unsteady- and Steady-State Heat Flow of Unidirectionally Solidified Binary Alloys, *Metall. Mater. Trans.*, Vol.28B, pp.651-663.

- Bower, T.F., Brody, H.D., Flemings, M.C., 1966, Trans. A.I.M.E., 236, p.624.
- Burden, M.H., Hunt, J.D., 1974, Cellular and Dendritic Growth II, J. Cryst. Growth, Vol.22, p.109.
- Cattaneo, C.A., Evequoz, O.P, Bertorello, H.R., 1994, Cellular and Dendritic Solidification in Succinonitrile–Water System, Scripta Metall. , Vol.31, No: 4, pp.461–466.
- Clyne, T.W., 1984, Materials Science and Engineering, Vol.65 , p.111.
- Çadırlı, E., Maraşlı, N., Bayender, B., Gündüz. M., 1999, Investigation of the Structure Parameters According to the Solidification Parameters for Pivalic Acid, Journal of Materials Science, Vol.34, pp.5533-5541.
- Çadırlı, E., Maraşlı, N., Bayender, B., Gündüz. M., 2000, Dependency of the Microstructure Parameters on The Solidification Parameters for Camphene, Materials Research Bulletin, Vol.35, pp.985-995.
- De Cheveigne, S., Guthman, C., M Lebrun, M., 1985, Nature of Transition of The Solidification Front of A Binary Mixture From A Planar to A Cellular Morphology, J Crystal Growth, Vol 73, pp.242-244.
- Dey, N., Sekhar, J. A., 1993, Interface Configurations During The Directional Growth of Salol-I Morphology, Acta Metall, Vol 41, No:2, pp.409-424.
- Dougherty, A., Gollub, J., 1988, , Steady-State Dendritic Growth of NH<sub>4</sub>Br From Solution, Physical Review A Vol. 38, pp.3043-3046.
- Dougherty , A., 1991, Surface Tension Anisotropy and the Dendritic Growth of Pivalic Acid, J. Crystal Growth, Vol. 110, pp.501-508.
- Edwards, L., Edean, M., 1990, Manufacturing with Materials , The Open University Press, pp.86-87.
- Elliott, R., 1983, Eutectic Solidification Processing Crystal Crystalline and Glassy Alloys , Butterworths, London, p.3.
- Elliot, R.,1983, Eutectic Solidification Processing Crystal Crystalline and Glassy Alloys, Butterworths, London, pp.60-64.
- Esaka, H., Kurz, W., 1985, Columnar Dendrite Growth: Experiments on Tip Growth, Journal of Crystal Growth, Vol.72, pp.578-584.
- Flemings, M.C., 1974, Solidification Processing , Mc. Graw-Hill, New York, p.74.
- Flemings, M.C., 1974, Solidification Processing , M. Graw Hill, ed.4, pp.108–150. [Türkçesi: Başaran, M., 1976, Döküm ve Katılaştırma Tekniği , İTÜ 3.]
- Fuchs, A., H., 1982, Dedriten Morphologie, Hamburg , pp.3-13.

- Gandin, C.H., Eshelman, M., Trivedi, R., 1996, Orientation Dependence of Primary Dendrite Arm Spacing, *Metall. Trans. A*, Vol.27, pp.2727-2739.
- Glicksman, M.E., Sing, N.B, 1986, in:Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys, Eds. M.E. Fine and E.A. Starke Jr. (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 44-61
- Grugel, R. N., Zhou, Y., 1989, Primary Dendrite Spacing and The Effect of Off-Axis Heat Flow, *Met.Trans.*, Vol.20A, pp.969–973.
- Gündüz M., 1984, The Measurement of the Solid-Liquid, Surface Energy, Ph.D. Thesis Oxford University, pp.1-3.
- Gündüz, M., Çadırlı, E., 2002, Directional Solidification of Aluminium-Copper Alloys. *Materials Science and Engineering A*, Vol.327, pp.167-185.
- Han, S.H., Trivedi, R., 1994, Primary Spacing selection in Directionally Solidified Alloys, *Acta Metall*, Vol 42, No:1, pp.25-41.
- Hansen, G., Liu, S., Lu, S.Z., Hellawell, A., 2002, Dendritic Array Growth in the Systems  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{CH}_2\text{CN}]_2 - \text{H}_2\text{O}$ : Steady State Measurements and Analysis, *Journal of Crystal Growth*, Vol.243, pp.731-739.
- Huang, W., Geying, X., Zhou, Y., 1993, Primary Spacing Selection of Constrained Dendritic Growth, *J. Of. Cryst. Growth*, Vol.134, pp.105–115.
- Huang, S.C., Glicksman, M.E., 1981, Fundamentals of Dendritic Solidification-I. Steady-State Tip Growth, *Acta Metall.*, Vol.29, pp.717-734.
- Hughel, T.J., Bolling, G.F., 1971, Solidification, American Society for Metals, Philadelphia, pp.312-313.
- Hunt, J.D., 1979, Solidification and Casting of Metals, The Metal Society, London, p.3.
- Hunt, J.D., 1990, A Numerical Analysis of Time Dependent Isolated Dendritic Growth for Conditions Near the Steady State, *Acta Metall.*, Vol.38, p.411.
- Hunt, J.D., 1991, A Numerical Analysis of Dendritic and Cellular Growth of a Pure Material Investigating the Transition From Array to Isolated Growth, *Acta Metall.*, Vol.39, pp.2117-2133.
- Hunt, J.D., Lu, S.-Z., 1996, Numerical Modeling/ Dendritic Array Growth: Spacing and Structure Predictions, *Metallurgical and Materials Transactions A.*, Vol.27A, pp.611-623.
- Hunt, J.D, 2001, Pattern Formation in Solidification, *Science and Tecnology of Advanced Materials* Vol.2, pp.147-155.
- Kaplan, B., 1987, Hücresel ve Dendritik Katılma, Yüksek Lisans Tezi , pp.1-11.

- Karma, A., Rappel, W.J., 1996, Numerical Simulation of Three-Dimensional Dendritic Growth, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.77, p.4050.
- Kurz, W., Fisher, D.J., 1981, Dendritic Growth and Limit of Stability Tip Radius and Spacing, *Acta Metall.*, Vol.29, pp.11-20.
- Kurz, W., Fisher, D.J., 1989, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, p.16.
- Langer, J.S., Müller-Krumbhaar, H., 1977, Theory of dendritic Growth-I. Elements of a Stability Analysis, *Acta Metall.*, Vol.26, pp.1681-1687.
- Langer, J.S., Müller-Krumbhaar, H., 1980, Sidebranching Instabilities in a Two Dimensional Model of Dendritic Solidification, *Acta Metallurgica*, Vol 29, pp.145-157.
- Laxmanan, V., 1985, Dendritic Solidification-I. Analysis of Current Theories and Model, *Acta Metall.*, Vol.33, pp.1023-1035.
- Laxmanan, V., 1985, Dendritic Solidification-II. A Model for Dendritic Growth Under an Imposed Thermal Gradient, *Acta Metall.*, Vol.33, p.1037.
- Liu L.X., Kirkaldy J.S., 1993, Relationship Between Free and Forced Velocity of Cellular Dendrites, *Scripta Metallurgica et Metaterialia*, Crystal Growth, Vol 29, pp.801-806.
- Liu, L.X., Kirkaldy, J.S., 1994, Systematic of Thin Film Cellular-Dendrites and The Cell to Dendrite Transition in Succinonitrile-Salol, Succinonitrile-Acetone, J. Crystal Growth, Vol 140, pp.115-122.
- Liu, S., Lu, S.Z., Hellawell, A., 2002, Dendritic Array Growth in the Systems  $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  and  $[\text{CH}_2 \text{CN}]_2\text{-H}_2\text{O}$ : the Detachment of Dendrite Side Arms Induced by Deceleration, *Journal of Crystal Growth*, Vol 243, pp.740-750.
- Ma, D., 2002, Modeling of Primary Spacing Selection in Dendrite Arrays During Directional Solidification, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 33B, pp.223-233.
- Makhonen, L., 2000, Spacing in Solidification of Dendritic Arrays, *Journal of Crystal Growth*, Vol.208, pp.772-778.
- Marescaa, M.J., Perez de Heluaneb, S., Gervasonic, J.L., Bertorello, H.R., 2002, Evaluation of the stability of free dendrites. Applications to water and succinonitrile, *International Journal of Hydrogen Energy*, HE1388, pp.1-7.
- McFadden, G.B., Wheeler, A.A., Braun, R.J., Coriell, S.R., Sekerka, R.F., 1993, *Phys. Rev. E*, Vol.48, p.2016.
- Mullins, W.W., Sekerka, R.F., 1963, Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow , *J.App.Phys.*, pp.34,323.
- Mullins, W.W., Sekerka, R.F., 1963, Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow , *J.App.Phys.*, Vol.34, pp.323-329.

- Osorio, W.R., and Garcia, A., 2002, Modeling Dendritic Structure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys As a Function of Solidification Conditions, *Mat. Sci. Eng. A* 325 pp.103-111.
- Pines, V., Zlatkowski, M., Chait, A., 1990, Time Development of a Perturbed-Spherical Nucleus in a Pure Supercooled Liquid II. Nonlinear Development, *Phys. Rev. A*, Vol.42, p.6137.
- Porter, A.D., Easterling, K.E., 1984, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, New York, pp.1-17 .
- Porter, D.A., Easterling, K.E., 1984, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co.Ltd, U.K., pp.217-223.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., 1992, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman and Hall, 2<sup>nd</sup> Ed., London, pp.1-11.
- Pryds, N.H, Juhl, T.W., Pedersen, A.S, 1999, The Solidification Characteristics of Laser Surface- Remelted Fe-12Cr- nC Alloys, *Metall. Mater. Trans.*, Vol.30A, p.1817.
- Robert, M.B., Robert, B.G., Arthur, P., 1965, *Structure and Properties of Alloys*, , Mc Graw- Hill, New York, pp.68-73.
- Rubinstein, E.R., Glicksman, M.E., 1991, Dendritic Growth Kinetics and Steucture I. Pivalic Acid, *J. Crystal Growth*, Vol.112, pp.84-96.
- Rutter, J.W., Chalmers, B.A., 1953, Prismatic Substructure Formed During Solidification of Metals, *Can. J. Physics*, Vol.31, pp.15-39.
- Quaresma, J.M.V, Santos C. A, Garcia A, 2000, Correlation between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys, *Metall. Mater. Trans.*, Vol.31A, p.3167.
- Sato, By T., Kurz, W., Ikawa, K., 1987, Experiments on Dendrite Branch Detachment in The Succinonitrile-Camphor Alloy, *Transaction of Japan Institute of Meatals*, Vol.28, pp.1012-1021.
- Seetharaman, V., Fabietti, L.M., Trivedi, R., 1989, Dendritic Growth in The Carbon Tetra Bromide and Hexachlorethane System , *Met. Trans.* Vol.20, pp.2567–2570.
- Sekerka, R.F., Seidensticker, R.G., Hamilton, D.R., 1967, Investigation of Desalination by Freezing, Westinghouse Research Laboratory Report, Ch.3.
- Schmidbauer, W., Wilke, T., Asmuss, W., 1993, In Situ Observation of Growth Morphologies in Systems With High Melting Temperatures, *J. Crystal Growth*, Vol.128, pp.240-246.
- Singh, N.B.,Glicksman, M.E., 1989, Free Dendritic Growth in Viscous Melts: Cylohexanol, *Journal of Crystal Growth*, Vol 98, pp.534-540.



- Somboonsuk, K., Mason, J.T., Trivedi, R., 1984, Interdendritic Spacings; Part1: Experimental Studies, Metallurgical Transaction A, Vol.15A, pp.967–975.
- Taha, M.A., 1979, Some Observations on The Dendritic Morphology and Dendrite Arm Spacings, Metall. Science, Vol.1, p.9.
- Taha, M. A., 1979, Some Observations on The Dendritic Morphology and Dendrite Arm Spacings, Metall Science, Vol.9, pp.9-12.
- Tewari, S.N., Shah, R., Song, H., 1994, Effect of Magnetic Field on The Microstructure, Metall. Trans. Vol.25A , pp.1535-1544.
- Tiller, W.A., Jackson, K.A., Rutter, J.W., Chalmers, B., 1953, Acta Metall., Vol.1, p.428.
- Trivedi, R., 1984, Interdendritic Spacing: Part II. A. Comparison of Theory and Experiment, Metallurgical Transactions A., 15A, p.977.
- Trivedi, R., Somboonsuk, K., 1984, Constrained Dendritic Growth and Spacing, Materials Science and Engineering, Vol.65, pp.65-74.
- Trivedi, R., Somboonsuk, K., 1984, Constrained Dendritic Growth and Spacing, Materials Science Eng., Vol.65, p.967.
- Trivedi, R., Somboonsuk, K., 1985, Pattern Formation During The Directional Solidification of Binary Systems, Acta Metall., Vol.33, No.6, p.1061-1068.
- Trivedi, R., 1990, Directional Solidification of Alloys, Principles of Solidification and Materials Processing, Ed. Trivedi, R., Sekhar, J.A., Mazumdar, J., Proceedings of Indo-US Workshops, Hyderabad, India, Vol.1, pp.33-65.
- Trivedi, R., Mason, J.T., 1991, The Effect of Interface Attachment Kinetics on Solidification Interface Morphologies, Met.Trans., Vol.22A, pp.235–249.
- Verhoeven, D.J., 1975, Fundamentals of Physical Matallurgy, New York., p.217-229.
- Walker, D.J., Mullis, A.M., 2001, A Mechanism for the Equalisation of Primary Spacing During Cellular and Dendritic Growth, J.Materials Science, Vol.36, p.865.
- Woodruff, D.P., 1973, The solid- liquid interface, Cambridge Solid State Science Series, London, pp.21-31.