

136716

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

SAYDAM ORGANİK ALAŞIMLARIN DOĞRUSAL KATILAŞTIRILMASI
VE MİKROYAPI PARAMETRELERİNİN KATILAŞTIRMA PARAMETRELERİNE
BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

ERKAN ÜSTÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ
136716

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. EMİN ÇADIRLI

ŞUBAT 2003

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

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

Başkan: Doç. Dr. Mahmut Dursun MAT



Üye: Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI (Danışman)



Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan KAYA



ONAY:

Bu tez, 26.02/2003 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu' nun kararıyla kabul edilmiştir.

.26.02/2003



Doç. Dr. Aydın TOPÇU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SAYDAM ORGANİK ALAŞIMLARIN DOĞRUSAL KATILAŞTIRILMASI VE MİKROYAPI PARAMETRELERİNİN KATILAŞTIRMA PARAMETRELERİNE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

ÜSTÜN, Erkan

Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI

Şubat 2003, 104 Sayfa

Bu çalışmanın amacı Succinonitrile-%3,61 ağı. Asetone ve Succinonitrile-%2 ağı. Camphor ikili organik alaşımları için katılaştırma parametreleri (G, V) ile mikroyapı parametreleri ($\lambda_1, \lambda_2, R, d$) arasında nasıl bir ilişki olduğunu araştırmaktır. İlk olarak Succinonitrile-%3,61 ağı. Asetone alaşımı deneysel düzenek için hazırlandı. Daha sonra bu alaşım sistemi yatay doğrusal katılaştırma deney sisteminde sabit büyüme hızında farklı sıcaklık gradyentlerinde ve sabit sıcaklık gradyentinde farklı büyütme hızlarında tek yönlü doğrusal olarak katılaştırıldı.

Katılaştırma esnasında katılaşıma yapıları (dendrit yapıları), dijital kamera (LG-Honeywell CCD) donanımına sahip optik mikroskop üzerine monte edilen yatay doğrusal katılaştırma sistemi vasıtasıyla fotoğrafları kaydedildi. Elde edilen fotoğraflardan bilgisayar yardımı ile $\lambda_{1max}, \lambda_{1min}, \lambda_{1ort}, \lambda_2, R$ ve d ölçümleri yapıldı ve böylece mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyenti ile değişimi incelendi. İlgili bağıntılar Lineer regresyon analizi ile elde edildi.

Benzer olarak, Succinonitrile-%3,61 ağı. Aseton alaşımı için yapılan bu deneysel çalışmalar Succinonitrile-%2 ağı. Camphor alaşımı içinde uygulandı. Bu çalışmada elde edilen bağıntılar artan sıcaklık gradyenti ve büyütme hızına göre mikroyapı parametrelerinin (λ_1, λ_2, R ve d) azaldığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar diğer deneysel sonuçlar, mevcut teoriler ve modellerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmadaki elde edilen sonuçlar hem literatür hem de mevcut teorilerle uyum içindedir.

Anahtar Sözcükler: Doğrusal katılaştırma, Birincil dendrit kol mesafesi, İkincil dendrit kol mesafesi, Dendrit uç yarıçapı, Yumuşak bölge derinliği.

SUMMARY

DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF THE TRANSPARENT ORGANIC ALLOYS INVESTIGATION AND THE MICROSTRUCTURE PARAMETERS DEPENDING ON THE SOLIDIFICATION PARAMETERS.

ÜSTÜN, Erkan

Nigde University
The Institute of Science and Engineering
Department of Physics

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI

February 2003, 104 Pages

The aim of this work was seeking a relationship between solidification parameters (G , V) and microstructure parameters (λ_1 , λ_2 , R and d) for the binary organic alloys of Succinonitrile-3.61wt.% Acetone and Succinonitrile-2wt.% Comphor systems. Firstly, Succinonitrile-3.61wt.% Acetone alloys prepared for the experimental setup. Then it was unidirectionally solidified in a constant growth rate at different temperature gradient and in a constant temperature gradient at different growth rates in the horizontal directional solidification system.

During the solidification, photographs of solidification structures were recorded due to horizontal directional solidification system which was assembled on optical microscope which with a digital camera (LG-Honeywell CCD). λ_{1max} , λ_{1min} , λ_{1ort} , λ_2 , R and d measured from observed photographs with computer and so the variation of microstructure parameters with the solidification rate and the temperature gradient were investigated. The relationships between them were obtained by linear regression analysis.

Similar, experiments were carried out for Succinonitrile-2wt.% Comphor alloy. The obtained relationships showed that the values of λ_1 , λ_2 , R and d decreases as the values of G and V increase. The results compared with the other experimental works, the current theories and models. As a result, our results are in good agreement with both literature and current theories.

Keywords: Directional solidification, Primary dendrite arm spacing, Secondary dendrite arm spacing, Dendrite tip radius, Mushy zone depth.

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalıőmasını veren, çalıőmalarım boyunca yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Emin ÇADIRLI' ya en içten teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalıőmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Hasan KAYA' ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi yönden destek olan aileme ve çalıőmalarım boyunca her konuda yardımcı olan arkadaşım Keziban' a en içten teőekkürlerimi sunarım.

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
1.2. Faz Dönüşümleri.....	1
1.3. Aşırı Soğumalar.....	3
1.3.1. Çözünen yayınımindan ileri gelen aşırı soğuma.....	3
1.3.2. Eğrilik yarıçapından ileri gelen aşırı soğuma.....	4
1.3.3. Kinetik aşırı soğuma	5
1.3.4. Yapısal aşırı soğuma	5
1.4. Çekirdeklenme.....	8
1.4.1. Homojen çekirdeklenme	9
1.4.2. Heterojen çekirdeklenme.....	10
1.5. Katılaştırma	11
1.6. Doğrusal Katılaştırma	12
1.6.1. Saf metallerin katılaştırılması.....	14
1.6.2. Alaşımların katılaştırılması	15
1.6.2.1. Alaşımların düzlemsel cephede katılaştırılması	16
1.6.2.2. Hücresel katılaştırma.....	17
1.6.2.3. Dendritik katılaştırma.....	19
1.7. Sonuç.....	24

BÖLÜM 2. DENDRİTİK KATILAŞTIRMA İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..	
2.1. Giriş	25
2.2. İvantsov Modeli	25
2.3. Kılcallık Etkisi (Modife Edilmiş İvantsov Modeli).....	27
2.4. Birincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Teorik Modeller	28
2.4.1. Hunt modeli (Minimum dendrit ucu aşırı soğması kriteri)	28
2.4.2. Kurz-Fisher modeli (Marjinal kararlılık kriteri).....	29
2.4.3. Trivedi modeli	29
2.4.4. Hunt-Lu modeli	30
2.5. İkincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Yaklaşımlar	30
2.6. Dendrit Uç Yarıçapı (R) İçin Teorik Modeller	30
2.7. Yumuşak Bölge Derinliği (d) İçin Varsayımlar	31
2.8. Kararlılık Analizi (Marjinal Kararlılık Kriteri).....	32
2.9. Literatür Taraması.....	34
2.9.1. Birincil dendrit kollar arası mesafeleri ile ilgili çalışmalar.....	35
2.9.2. İkincil dendrit kollar arası mesafeleri ile ilgili çalışmalar	36
2.9.3. Dendrit uç yarıçapı ile ilgili çalışmalar.....	37
2.9.4. Yumuşak bölge derinliği ile ilgili çalışmalar	38
2.9.5. λ_2/R oranının teorik değeri ve bazı deneysel çalışmalar.....	38
2.9.6. σ^* değerinin teorik değeri ve bazı deneysel çalışmalar.....	39
2.10. Sonuç.....	39
BÖLÜM 3. DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA	40
3.1. Giriş.....	40
3.2. İkili Organik Alaşım Seçimi.....	40
3.3. Sıcaklık Gradyenti Sistemi.....	41
3.3.1. Isıtıcı sistem.....	41
3.3.2. Soğutucu sistem	43
3.3.3. Numune tutucu ve sürücü sistem.....	44
3.4. Termokupl (Termal Çiftler)' lar ve Kullanılışı	46
3.5. Sıcaklık Dağılımı	48
3.6. Numune Hazırlama	49
3.6.1. İkili organik alaşımın hazırlanması.....	49
3.6.2. Numune kalıbının hazırlanması.....	50

3.6.3. Numune kalıbının doldurulması	51
3.7. Deney Sisteminin Kuruluşu ve Deneyin Yapılışı.....	53
3.7.1. Succinonitrile-%3.61 ağı. Aseton alaşımının doğrusal katılaştırma deneyinin yapılması	56
3.7.2. Succinonitrile-%2 ağı. Camphor alaşımının doğrusal katılaştırma deneyinin yapılması	57
3.8. Katılaştırma ve Mikroyapı Parametrelerinin Ölçümü	57
3.8.1. Katılaştırma parametrelerinin ölçümü	57
3.8.1.1. Sıcaklık gradyentinin ölçümü.....	57
3.8.1.2. Katılma hızının ölçümü.....	58
3.8.2. Mikroyapı parametrelerinin ölçülmesi.....	58
3.8.2.1. Birincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçümü.....	59
3.8.2.2. İkincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçümü	60
3.8.2.3. Dendrit uç yarıçapı ve ölçümü.....	61
3.8.2.4. Yumuşak bölge derinliği ve ölçümü	61
3.9. Hesaplamalar	62
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR	63
4.1. Giriş.....	63
4.2. Succinonitrile-%3.61 ağı. Aseton için ölçülen mikroyapı parametreleri ve değerlendirilmesi	63
4.3. Succinonitrile-%2 ağı. Camphor için ölçülen mikroyapı parametreleri ve değerlendirilmesi	72
4.4. Sonuç.....	79
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE YORUM	81
5.1. Giriş.....	81
5.2. Elde Edilen Sonuçların Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması.....	81
5.2.1. Birincil dendrit kol mesafeleri ile karşılaştırmalar	82
5.2.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile karşılaştırmalar	82
5.2.3. Dendrit uç yarıçapı ile karşılaştırmalar	83
5.2.4. Yumuşak bölge derinliği ile ilgili karşılaştırmalar	83
5.3. Teorik Modellerle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması	85
5.3.1. Birincil dendrit kol mesafelerinin teorik modellerle karşılaştırılması	85

5.3.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile Trivedi-Somboonsuk yaklaşımının karşılaştırılması.....	86
5.3.3. Dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması.....	87
5.3.4. Yumuşak bölge derinliğinin yapısal aşırı soğuma kriteri ile karşılaştırılması.....	88
5.4. Farklı Malzeme ve Alaşım Sistemleri İçin Oran ve Sabitlerin Karşılaştırılması.....	88
5.5. Sonuçlar.....	92
KAYNAKLAR.....	95
EK.1.....	101



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Tablo Üst Yazısı</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1.	×2.5, ×5, ×10 ve ×20' lik objektiflerle yatay ve dikey ekseninde çekilen gratikula fotoğraflardan ölçülen değerler ile gerçek değerlerinin karşılaştırılmasından hesaplanan büyütme faktörleri (CCD kamera için)	56
Tablo 4.1a.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton organik alaşımı için sabit katılaştırma hızında farklı sıcaklık gradyentlerinde oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.....	69
Tablo 4.1b.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton organik alaşımı için sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.....	70
Tablo 4.2a.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşımında artan sıcaklık gradyenti G' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri	71
Tablo 4.2b.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşımında artan katılaştırma hızı V' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri	71
Tablo 4.3a.	Succinonitrile-%2 ağ. Camphor organik alaşımı için sabit katılaştırma hızında farklı sıcaklık gradyentlerinde oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.....	76
Tablo 4.3b.	Succinonitrile-%2 ağ. Camphor organik alaşımı için sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.....	77
Tablo 4.4a.	Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımında artan sıcaklık gradyenti G' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri	78

Tablo 4.4b. Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımında artan katılaştırma hızı V^2 ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri	78
Tablo 5.1 Bu alışma için mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre üstel bağıntıları	82
Tablo 5.2 Farklı malzeme ve alaşım sistemlerinde mikroyapı parametrelerinin, katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre değişimini inceleyen deneysel çalışmaların sonuçları.....	84
Tablo 5.3. Farklı malzeme ve alaşım sistemleri için elde edilmiş orantı ve sabitleri a) λ_2/R oran sabitleri b) VR^2 sabit değerleri c) σ^* kararlılık sabiti değerleri	89-90



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sekil Alt Yazısı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Çözünen alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.2.	Alaşım katılaştırılmasında yapısal aşırı soğuma a) Sıvı-katı arayüzeyinin önündeki çözünence zengin tabaka b) Faz diyagramı c) Kararlı arayüzey d) Kararsız arayüzey.....	6-7
Şekil 1.3.	$\Delta G'$ nin r' ye bağlı olarak değişimi (Verhoeven, 1975).....	9
Şekil 1.4.	Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi (Elliot, 1983).....	10
Şekil 1.5.	Katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi (Robert, 1965).....	12
Şekil 1.6.	Doğrusal katılaştırma (Billia ve Trivedi, 1993).....	12
Şekil 1.7.	V hızı G sıcaklık gradyentine maruz kalan başlangıç C_0 çözünen konsantrasyonundaki eriyiğin doğrusal katılaştırma şekli (Billia ve Trivedi, 1993).....	13
Şekil 1.8.	Saf bir metal için sıcaklık ile molar serbest enerjinin değişimi (Elliott, 1983).....	15
Şekil 1.9.	Eşeksenli dendritik tane yapısı.....	15
Şekil 1.10.	Düzlemsel arayüzey.....	16
Şekil 1.11.	Düzlemsel katılaştırmadan hücrel katılaşmaya geçiş (Porter ve Easterling, 1984).....	17
Şekil 1.12.	Kararlı hücrel katılma yapısına geçiş.....	18
Şekil 1.13.	Hücrel katılma ile ilgili sıcaklık ve çözünen dağılımı (Porter ve Easterling, 1984).....	19
Şekil 1.14.	Katılma hızı artarken hücrel arayüzey yapısının dendritik yapıya geçişi, $V_a < V_b < V_c < V_d$ a) Düşük hızlarda büyüyen düzgün hücre, b) $<100>$ dendritik yönelimde büyüyen hücrel-dendritik yapı, c) Köşeli hücre yapısı, d) Yana doğru ikincil kolların başlangıcını gösteren dendrit (Flemings, 1974).....	20
Şekil 1.15.	Dendritik katılma yapısı.....	20
Şekil 1.16.	Bir kalıp içinde dendritik katılma modeli (Hughel ve Bolling, 1971)...	21
Şekil 1.17.	Katılma hızının, $G=3$ K/mm' de doğrusal katılaştırılan Pivalik asit-Etanol sisteminde oluşan hücrel, hücrel-dendritik ve dendritik yapılar etkisi (Trivedi, 1990).....	22
Şekil 1.18.	Yapısal aşırı soğumaya bağlı olarak katılma biçimlerinin değişimi (Edwards ve Endean, 1990).....	23
Şekil 1.19. a)	Dendritik yapı parametreleri olan (λ_1, λ_2, d) gösterimi.....	24
Şekil 1.19. b)	Dendritik yapı parametresi olan dendrit uç yarıçapının (R) gösterimi..	24
Şekil 2.1.	R uç yarıçapında ve V sabit hızla z yönünde büyüyen İvantsov' un parabolik dendrit şekli (Esaka ve Kurz, 1985).....	26

Şekil 2.2.	Lineer kararlılık analizinden beklenen dendrit uç yarıçapının fonksiyonu olarak dendrit uç aşırı soğumasında kararlı ve kararsız bölgeler (Langer ve Müller-Krumbhaar, 1977).....	32
Şekil 3.1.	Isıtıcı bloğu oluşturan parçaların şekilleri a) Üst ve alt ısıtıcı tel yatağı b) Isıtıcı yan duvar tutucu (sağ) c) Isıtıcı yan duvar tutucu (sol) d) Isıtıcı blok.....	42
Şekil 3.2.	a) Soğutucu yan duvar tutucu (sağ) b) Soğutucu yan duvar tutucu (sol) c) Soğutucu blok diyagramı.....	44
Şekil 3.3.	Numune tutucu sisteminin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.4.	a) Sıcaklık gradyenti sisteminin şematik görünüşü.....	46
	b) Sıcaklık gradyenti sisteminin fotoğrafı.....	46
Şekil 3.5.	Termal çiftleri sıfır noktasına (Cold junction) sabitlemek için kullanılan termos.....	47
Şekil 3.6.	Beş termal çiftli numune kalıbının numune ile dolmuş hali.....	48
Şekil 3.7.	Numune sıcaklık dağılım grafiği.....	49
Şekil 3.8.	Numune kalıbının hazırlanma safhaları.....	52
Şekil 3.9.	a) Deney düzeneğinin şematik diyagramı.....	53
	b) Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	53
Şekil 3.10.	Gerçekte daire şeklinde olan alümina borunun görüntü analiz sistemiyle çekilen fotoğrafı.....	54
Şekil 3.11.	5' lik objektif için, X ve Y doğrultularındaki büyütme faktörünün hesabında kullanılan gratikulanın fotoğrafları.....	55
Şekil 3.12.	Dendrit yok olması ve dendrit uç yarılması.....	59
Şekil 3.13.	İkincil koldan üçüncül kol oluşması.....	59
Şekil 3.14.	Birincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü.....	60
Şekil 3.15.	İkincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü.....	60
Şekil 3.16.	Dendrit uç yarıçapının gösterimi a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü.....	61
Şekil 3.17.	Yumuşak bölgenin görünümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü.....	62
Şekil 4.1.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alarım sisteminde sabit katılaştırma hızında ($V=6.5 \mu\text{m/s}$) farklı sıcaklık gradyentlerinde elde edilen katılama yapılarının fotoğrafları a) $G=3.53 \text{ K/mm}$ b) $G= 4.10 \text{ K/mm}$ c) $G=4.60 \text{ K/mm}$ d) $G=5.10 \text{ K/mm}$ e) 5.70 K/mm	64
Şekil 4.2.	Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alarım sisteminde sabit sıcaklık gradyentlerinde ($G=5.70 \text{ K/mm}$) farklı katılaştırma hızlarında elde edilen katılama yapılarının fotoğrafları a) $V=6.5 \mu\text{m/s}$ b) $V=12.5 \mu\text{m/s}$ c) $V=34.2 \mu\text{m/s}$ d) $V=60 \mu\text{m/s}$ e) $V=120 \mu\text{m/s}$	65
Şekil 4.3.	a) Dendrit uç yarılması (tip splitting) [Bu çalışma] b) Dendrit yok olması (dendrit elimination) [Bu çalışma] c) Üçüncül kol büyümesi (growth of tertiary arm) (Akamatsu ve ark., 1995).....	66
Şekil 4.4.	Sabit katılaştırma hızında ($V=6.5\mu\text{m/s}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN-}\%3.61$ ağ. Aseton) organik alarımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin sıcaklık gradyenti G ile değişimi. a) Birincil dendrit kol mesafesinin G' ye göre değişimi b) Mikroyapı parametrelerinin G' ye göre değişimi.....	68
Şekil 4.5.	Sabit sıcaklık gradyenti ($G=5.70 \text{ K/mm}$)ve bileşimde ($C_o=\text{SCN-}\%3.61$ ağ. Aseton) organik alarımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızına bağlı değişimi a) Birincil	

	dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi b) Mikroyapı parametrelerinin V' ye göre değişimi	68
Şekil 4.6.	Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşım sisteminde sabit katılaştırma hızında ($V=6.5 \mu\text{m/s}$) farklı sıcaklık gradyentlerinde elde edilen katılaşma yapılarının fotoğrafları a) $G=1.93 \text{ K/mm}$ b) $G= 2.13 \text{ K/mm}$ c) $G=2.40 \text{ K/mm}$ d) $G=2.74 \text{ K/mm}$ e) 3.01 K/mm	73
Şekil 4.7.	Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşım sisteminde sabit sıcaklık gradyentlerinde ($G=3.1 \text{ K/mm}$) farklı katılaştırma hızlarında elde edilen katılaşma yapılarının fotoğrafları a) $V=6.5 \mu\text{m/s}$ b) $V=12.5 \mu\text{m/s}$ c) $V=34.2 \mu\text{m/s}$ d) $V=60 \mu\text{m/s}$ e) $V=120 \mu\text{m/s}$	74
Şekil 4.8.	Sabit katılaştırma hızında ($V=6.5\mu\text{m/s}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN-}\%2$ ağ. Camphor) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin sıcaklık gradyentine göre değişimi. a) Birincil dendrit kol mesafesinin G' ye göre değişimi b) Mikroyapı parametrelerinin G' ye göre değişimi	75
Şekil 4.9.	Sabit sıcaklık gradyenti ($G=3.01 \text{ K/mm}$)ve bileşimde $C_o=\text{SCN-}\%2$ ağ. Camphor) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızına göre değişimi a) Birincil dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi b) Mikroyapı parametrelerinin V' ye göre değişimi	75
Şekil 5.1a,b	Deneysel birincil dendrit kol mesafesinin teorik modeller (Hunt, 1979, Kurz ve Fisher, 1981, Trivedi, 1984) ile karşılaştırılması ...	85
Şekil 5.1c,d	Deneysel birincil dendrit kol mesafesinin Hunt-Lu nümerik modeli (Hunt ve Lu, 1996) ile karşılaştırılması.....	86
Şekil 5.2.	Deneysel ikincil dendrit kol mesafesinin Trivedi-Somboonsuk yaklaşımı ile karşılaştırılması	87
Şekil 5.3.	Deneysel dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması	87
Şekil 5.4.	Deneysel yumuşak bölge derinliğinin yapısal aşırı soğuma kriteri ile karşılaştırılması	88
Şekil 5.5.	SCN-%3.61 ağ. Aseton ve SCN-%2 ağ. Camphor alaşımlarında sıcaklık gradyentine bağlı olarak elde edilen λ_2/R değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması	91
Şekil 5.6.	SCN-%3.61 ağ. Aseton ve SCN-%2 ağ. Camphor alaşımlarında katılaştırma hızına bağlı olarak elde edilen λ_2/R değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması.....	92

SİMGE VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Anlamları</u>	<u>Birimleri</u>
a,b,c	Üstel katsayılar	---
C	Bileşim	(% ağı. veya % at.)
C _o	Çözünen bileşimi	(% ağı. veya % at.)
C ₁	Sıvının çözünen bileşimi	(% ağı. veya % at.)
C ₁ [*]	Dengedeki sıvının bileşimi	(% ağı. veya % at.)
C _s [*]	Dengedeki katının bileşimi	(% ağı. veya % at.)
C _s	Katının çözünen bileşimi	(% ağı. veya % at.)
C _p	Öz ısı	erg/g.K
D	Difüzyon sabiti	cm ² /s
D _L	Sıvı içindeki çözünen dağılım katsayısı	cm ² /s
d	Yumuşak bölge derinliği	cm
d _o	Kılcılık uzunluğu	cm
D _{th} ⁱ	i fazının sıcaklık difüzyon sabiti	cm/s
E	Sistemin iç enerjisi	erg/mol
F	Helmoltz serbest enerjisi	erg/mol
G	Sıcaklık gradyenti	K/cm
G	Gibbs serbest enerjisi	erg/mol
G _c	Çözünen gradyenti	%mol/cm
G _v ^L	Birim hacimdeki sıvının serbest enerjisi	erg/mol.cm ³
G _v ^S	Birim hacimdeki katının serbest enerjisi	erg/mol.cm ³
H	Entalpi	erg/mol
I _v	Ivantsov sabiti	---
k	Boltzman sabiti	erg/cm ³
k	Çözünen dağılım sabiti	---
K _L	Sıvının ısısal iletkenliği	W/K.cm
K _S	Sıvının ısısal iletkenliği	W/K.cm
L	Erime gizli ısısı	erg/mol
L _v	Birim hacimdeki erime gizli ısısı	erg/mol.cm ³
l	Hücrenin uzunluğu	cm
l _s	Çözünen difüzyon uzunluğu	cm
m _L , m	Likodus eğimi	(K/ % ağı. veya K/ % at.)
n	Arayüzey normalı	---
n [*]	Kritik yarıçaplı çekirdek sayısı	---
n ₁	Toplam birincil dendrit kollar sayısı	---
n ₂	Toplam ikincil dendrit kollar sayısı	---
P	Basınç	atm.
P _{ER}	Dendrit ucunun peçlet sayısı	---

<u>Simgeler</u>	<u>Anlamları</u>	<u>Birimleri</u>
R	Dendrit uç yarıçapı.....	cm
$r_1...r_n$	Korelasyon katsayıları.....	---
r	Yarıçap.....	cm
r^*	Kritik yarıçap.....	cm
r_1, r_2	Eğrilik yarıçapı.....	cm
S	Entropi.....	erg/mol.K
T	Sıcaklık.....	K
T_c	Kritik sıcaklık.....	K
T_e	Denge erime sıcaklığı.....	K
t_f	Bölgesel katılaştırma süresi.....	s
V	Katılaştırma hızı.....	cm/s
V	Hacim.....	cm ³
V_ϕ	Faz sınırından sıvıya yönelmiş büyüme hızı.....	cm/s
V_{cr}	Kritik hız.....	cm/s
X	Boyuna kesit üzerindeki N adet ikincil dendrit kol arasındaki toplam mesafe.....	cm
α	Arayüzeyin difüze edebilirlik kabiliyeti.....	---
γ	Arayüzey enerjisi.....	erg/cm ² .mol
Γ	Gibbs-Thomson katsayısı.....	K.cm
θ	Temas açısı.....	°
Ω	Boyutsuz aşırı doyma.....	---
σ^*	Kararlılık sabiti.....	---
λ	Hücreler arası mesafe.....	cm
λ_1	Birincil dendrit kollar arası mesafe.....	cm
λ_2	İkincil dendrit kollar arası mesafe.....	cm
ΔG	Gibbs serbest enerjisi.....	erg/mol
ΔG_v	Oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjisi.....	erg/mol
ΔG_D	Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi.....	erg/mol
ΔH_f	Ergime entalpisi.....	erg/cm ³
ΔT	Aşırı soğuma.....	K
ΔT_c	Eğrilik aşırı soğuması.....	K
ΔT_k	Kinetik aşırı soğuması.....	K
ΔT_s	Çözünen aşırı soğuma.....	K

Kısaltmalar **Anlamları**

ACE	Aseton
CAMP	Camphor
PVA	Pivalik asit
SCN	Succinonitrile
ETH	Etanol
ağ.	Ağırlıkça
at.	Atomik olarak
mV	Milivolt
μV	Mikrovolt

BÖLÜM 1

TEMEL KAVRAMLAR

1.1. Giriş

Katılma, sıvıdan katıya bir faz dönüşüm olayıdır. Katılma olayında katılaştırılan malzemenin bileşimi (C_0), sıcaklık gradyenti (G) ve katılma hızı (V) kontrol edilebilmektedir. C_0 , G , V parametreleri “**Katılma parametreleri**” olarak bilinir. Katılma parametrelerine bağı olarak λ_1 (birincil dendrit kollar arası mesafe), λ_2 (ikincil dendrit kollar arası mesafe), R (dendrit uç yarıçapı) ve d (yumuşak bölge derinliği) değerleri değişmektedir. Bu değerler de “**Mikroyapı parametreleri**” olarak bilinmektedir.

Bu çalışmanın amacı katılma parametreleri olan G ve V ’yi değiştirerek malzemeye ait olan mikroyapı parametreleri (λ_1 , λ_2 , R , d)’nin değişimini incelemek ve aralarında nasıl bir ilişki olduğunu açığa çıkarmaktır. Katılma olayını daha iyi anlayabilmek için, katılmayı yakından ilgilendiren faz dönüşümleri, aşırı soğumalar, çekirdeklenme ve katılma kavramlarını incelemek gerekir. Şimdi bunları kısaca görelim.

1.2. Faz Dönüşümleri

Faz dönüşümü, sistemdeki bir yada birkaç fazın yeni bir faza dönüşümü ile ilgilidir. Faz dönüşümünün gerçekleşmesinin nedeni, alaşımın ilk durumunun son durumuna göre daha kararsız olmasıdır. Yani; malzemedeki basınç, bileşim ve sıcaklıktaki herhangi bir değişim faz dönüşümünün oluşumuna neden olabilir. Faz dönüşümü için malzeme içindeki sıcaklık değişimleri en önemli faktördür.

Bir fazın kararlılığının ölçütü termodinamik yoldan belirlenebilir. Sabit bir sıcaklık ve basınçta oluşan faz dönüşümlerinde sistemin bağı 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 hacimdir. İç enerji sistemdeki atomların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşur. Kinetik enerji, katı yada sıvıdaki atomik titreşimlerden ve katı yada gazdaki atom veya moleküllerin öteleme ve dönme enerjilerinden meydana gelir. Buna karşın potansiyel enerji, etkileşimlerden ve sistemdeki atomların bağ enerjilerinden oluşur. Eğer bir dönüşüm yada 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, başka bir deyişle $H \cong E$ alınabilir.

Bir sistem en kararlı olduğu yani uzun bir müddet bir değişim isteği göstermediği zaman “dengededir” denir. Klasik termodinamik kanunlarının bir sonucu olarak sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistem (yani sabit kütle ve bileşim) Gibbs serbest enerjisinin mümkün olan en küçük değerine sahip olduğunda kararlı dengede olacaktır ($\Delta G = 0$). Denklem (1.1)' de G' nin tanımında görüldüğü üzere bir durumun en kararlı hali, en düşük entalpi değerinin yüksek entropi değerleri ile uyuşmasında elde edilir. Düşük sıcaklıklarda, katı faz daha karardır. Çünkü katı fazda kuvvetli bağlar mevcut olduğundan düşük iç enerjiye (entalpiye) sahip olur. Buna karşın yüksek sıcaklıklarda, fazlardaki atomların hareketinin daha serbest olması, -TS terimini daha etkin kılacağından sıvı veya gaz fazlar daha karardır olur. Eğer ısıtma veya soğutma süreçleri çok yavaş olarak gerçekleşirse, denge sıcaklığına yakın sıcaklıkta faz dönüşümü gerçekleştirilir. Sıvı-katı faz dönüşümünün başlaması ve devam etmesi için gerekli kriter;

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (1.3)$$

olarak verilir. Burada G_1 ve G_2 ilk ve son durumun serbest enerjileridir. Diğer bir ifadeyle denklem (1.3)' ün gerçekleşmesi için; sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısı, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısından büyük olması gerekir. Bu durumda katı-sıvı arayüzeyi sıvı içine doğru ilerler.

1.3. Aşırı Soğumalar

Sıvıdan katıya dönüşüm için, bir metalin sıcaklığı dengedeki erime sıcaklığı (T_m)'nin altındaki herhangi bir T sıcaklığına kadar indirmek gerekir. Bu esnada sistemin toplam aşırı soğuması ΔT ile gösterilir ve ifade olarak

$$\Delta T = T_m - T \quad (1.4)$$

yazmak mümkündür. Alaşımlarda ΔT 'nin değeri arayüzey eğriliğine, sıvının bileşimine ve sıvıdan katıya geçen atomların enerji engeline bağlıdır (Gündüz, 1984). Yani ΔT bu etkilerden gelen aşırı soğumaların toplamına eşittir. İfade olarak yazarsak ,

$$\Delta T = T_m - T = \Delta T_s + \Delta T_c + \Delta T_k \quad (1.5)$$

Burada;

ΔT_s : Sıvıdaki çözünen yayınımdan ileri gelen aşırı soğuma

ΔT_c : Sıvı-katı arayüzeyinin eğriliğinden ileri gelen aşırı soğuma

ΔT_k : Kinetik aşırı soğuma

Bu aşırı soğumaları şimdi sırayla görelim.

1.3.1. Çözünen yayınımdan ileri gelen aşırı soğuma

Eğer, katı-sıvı arayüzeyi kararlı ise bu durumda katı-sıvı önünde bulunan sıvıdaki çözünen elementin artma veya azalmasına ve likudusun eğimine (m) bağlı olarak bir alt soğuma meydana gelir. Bu alt soğuma difüzyon (çözünen yayınıımı) aşırı soğuması olarak da adlandırılır (Flemings, 1974, Kaplan, 1987). Difüzyon aşırı soğuması kütle iletimine sebebiyet vermektedir. Bu olay faz arayüzeyinin büyümesine sebep olmaktadır. Kısaca bu soğuma malzemedeki mevcut çözünen sayesinde meydana gelen alt soğumadır (Fuchs, 1982).

Eğer C_o bileşimindeki alaşımın katılaştıran sıcaklığı T_o ise ve likudus eğimi m ise Şekilde görüldüğü gibi çözünenin katı-sıvı arayüzeyinden geri dönüp sıvı içine yayınmasıyla C_o hacim bileşimi arayüzey bileşiminden sapma gösterir.

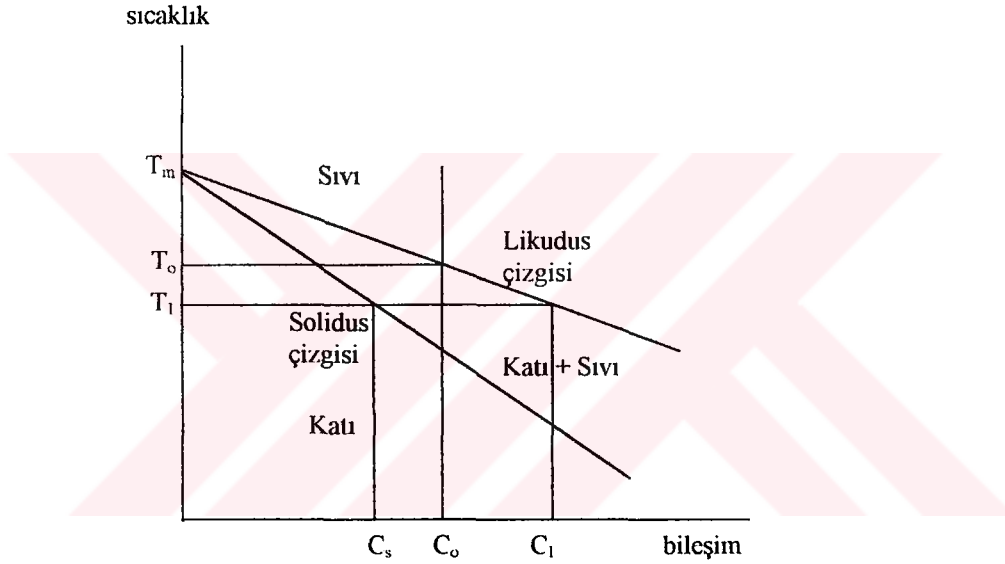
$$\Delta T_s = m (C_o - C_1) \quad (1.6)$$

Burada;

m : Likudus eğimi

C_o : Çözünenin bileşimi

C_1 : Arayüzey bileşimi



Şekil 1.1. Çözünen alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi

1.3.2. Eğrilik yarıçapından ileri gelen aşırı soğuma

Eğrilik yarıçapından ileri gelen aşırı soğuma Gibbs-Thomson etkisi olarak da bilinir. Katı ve sıvı fazlardaki basınç farkından dolayı arayüzey büküldüğü zaman katı-sıvı arayüzeyinde bir yüzey enerjisi oluşur. Bu da eşdeğer olarak katı içindeki atomların kimyasal potansiyellerinin artması olarak düşünülebilir (Kaplan, 1987).

İzotropik yüzey etkileri için eğrilik alt soğuması aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\Delta T_c = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.7)$$

Γ : Gibbs-Thomson katsayısı

r_1, r_2 : Arayüzeyin eğrilik yarıçapıdır.

1.3.3. Kinetik aşırı soğuma

Bütün maddelerde, katı fazdan sıvı faza doğru atomların iletimi için bir enerji engeli vardır. Bunun tersi de doğrudur. Bu ancak, arayüzey sıcaklığının altına düşürülmesi ile mümkündür. Böylece sınırlı bir büyüme hızı, denge sıcaklığının altında bir aşırı soğumaya ihtiyaç gösterir (Fuchs, 1982).

Eğer bir sıvı metal, katılaştırmadan önce denge erime sıcaklığı (T_e)'nin altında aşırı soğutulursa, katılaştırma serbest enerjideki azalmayla ilgili olacaktır. Serbest enerjideki azalma katılaştırmayı sağlayacaktır (Porter ve Easterling, 1984).

Bir katı-sıvı sistemde, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısına eşit ise dengededir, katı-sıvı arayüzeyi sabittir. Eğer, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısından fazla ise, erime olayı olur. Bir katı-sıvı sisteminde, eğer sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısı, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısından fazla ise, katılaşma olayı meydana gelir. Bununla olabilmesi için, arayüzeydeki sıvının denge erime sıcaklığı T_e 'nin altında olması gerekmektedir. Yani,

$$\Delta T_k = T_e - T_i \quad (1.8)$$

olmalıdır. Burada T_i , katı-sıvı arayüzey sıcaklığıdır. Bu aşırı soğuma, atomların faz geçişini sürdürmesi için gereklidir. Kinetik aşırı soğuma, erime noktası yüksek olan kristallerde fazladır. Kinetik aşırı soğumanın büyüklüğü, yüzey doğrultusunun değişimi ve ΔT_k ile büyüme hızı arasındaki bağıntının formunu içine alan, katı-sıvı arayüzey dinamiğine bağlıdır (Kaplan, 1987).

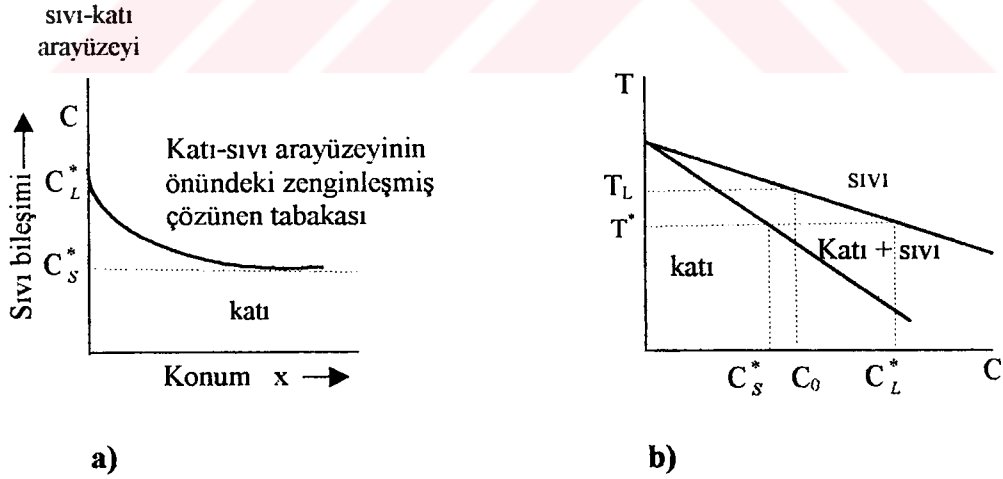
1.3.4. Yapısal aşırı soğuma

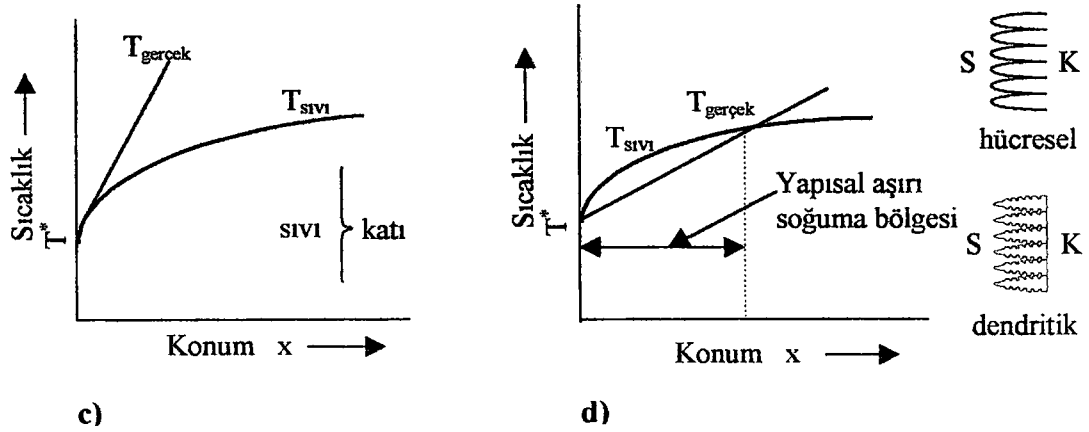
Şekil (1.2), düzlemsel cepheyi kararsız yapan serbest enerji değişiminin nasıl meydana geldiğini göstermektedir. İlerleyen arayüzey önünde, arayüzeydeki sıvı bileşimi C_L^* maksimumunda olan ve arayüzeyden uzaklaştıkça azalan çözünence zengin bir sıvı

tabakası bulunmaktadır (Şekil 1.2a). Çözünen miktarı azaldıkça sıvı sıcaklığı artacağından dengesel sıvı sıcaklığı arayüzeyden uzaklaştıkça artar. Katı-sıvı arayüzeyinde denge olduğu kabul edildiğinden, $x' = 0$ arayüzeyinde bu eğri T^* sıcaklığından geçmelidir. T^* , gerçek arayüzey sıcaklığıdır (Şekil 1.2b).

Faz diyagramı yardımıyla, sıvının dengesel sıvı sıcaklığını arayüzeyden uzaklığın fonksiyonu olarak çizmek kolaydır [Şekil (1.2c) ve Şekil(1.2d)]. Şekil (1.2c)' deki eğriler öyle bir şartı gerçeklemektedir ki arayüzey tam dengesel sıvı sıcaklığının üzerindedir. Bu şekil, düzlemsel cephede kararlı bir katılaştırma için gerekli şartı göstermektedir. Şayet bir kararsızlık, düz arayüzeyde bir çıkıntı oluştursa, bu çıkıntı kendini aşırı soğumuş bir ortam içerisinde bulacak ve tekrar eriyecektir. Şekil (1.2d)' de ise kararsız durumu göstermektedir.

Burada arayüzeyin hemen önünde, sıvının gerçek sıcaklığı kendi dengesel sıvı sıcaklığının altındadır. Bu nedenle, bu sıvı aşırı soğumuş durumdadır. Chalmers ve arkadaşları buna “Yapısal Aşırı Soğuma” demişlerdir (Rutter ve ark., 1953).





Şekil 1.2. Alaşım katılaştırılmasında yapısal aşırı soğuma **a)** Sıvı-katı arayüzeyinin önündeki çözünen zengin tabaka **b)** Faz diyagramı **c)** Kararlı arayüzey **d)** Kararsız arayüzey.

Yapısal ifadesi, aşırı soğumanın bileşim değişiminden ileri geldiğini gösterir. Yapısal aşırı soğuma teorisine göre, arayüzeyde teşekkül eden bir çıkıntı, kendini aşırı soğumuş bir sıvı içinde bularak kaybolmayacak ve dolayısıyla bu aşırı soğuma, arayüzeyde kararsızlık meydana getirecektir. Mullins ve Sekerka (1963) ve diğer birçok araştırmacının daha sonra arayüzey kararlılığı üzerine yaptıkları teorik çalışmalarda belirtilen birçok faktörün yukarıda basit teoride ihmal edilmiş olmasına rağmen bu teoriyle deney arasında tam bir uygunluk mevcuttur (Mullins ve Sekerka, 1963).

$$\frac{G_L}{V} \geq -\frac{m_L C_S^* (1-k)}{k D_L} \quad (1.9)$$

olduğu zaman düzlemsel cephe kararlıdır. Burada;

G_L : Sıvının sıcaklık gradyenti

V : Büyütme hızı

m_L : Likudus eğimi

C_S^* : Katının maksimum bileşimi

D_L : Sıvıdaki difüzyon katsayısı

k : Dengesel taksim oranı (dağılım katsayısı)

Yapısal aşırı soğuma teorisinin 1953 yılında formüle edilmesinden beri, en iyi ispatlar saydam organik maddelerle yapılmış olup, burada düzlemsel arayüzeylerin G_L / V oranı azaldıkça, kıvrılarak "hüresel" hale geçtiği görülmüştür. Yapısal aşırı soğuma teorisi,

başlangıçta düzlemsel cephede olan arayüzeyin önünde, termodinamik olarak sıvı ve katıdan hangisinin kararlı olduğu sorusu ile uğraşır.

1.4. Çekirdeklenme

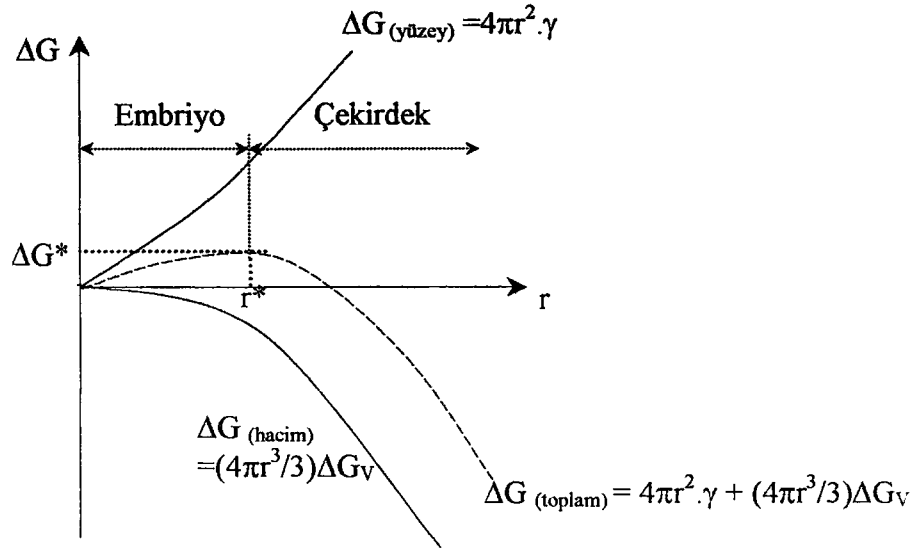
Eğer bir sıvı dengesel erime sıcaklığı (T_e)' nin altındaki bir sıcaklık (T) değerine kadar aşırı soğutulursa, ΔG gibi bir enerji değişimi oluşur ve sıvı fazın kendiliğinden katılaşması beklenir. Katılaşma esnasında atomik düzenleme, kısa - mesafeli düzenden, uzun - mesafeli düzene dönüşür. Diğer bir ifade ile katılaşma olayı, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Sıvı, erime sıcaklığının altına kadar aşırı soğutulduğunda, sıvı içerisindeki atomlar katıya benzer küçük bir bölge oluşturmak için bir araya gelirler. Bu oluşan, r , yarıçapındaki küçük katımsı bölgeye embriyo (nucleus) denir. Embriyonun büyümesi ile toplam serbest enerji azalır ve r^* (kritik yarıçap) yarıçaplı katımsı bir parçacık oluşur. Bu katı parçacığa çekirdek denir. Bu oluşum sırasındaki serbest enerji, Şekil (1.3)' de gösterildiği gibi hacim serbest enerjisi ile yüzey serbest enerjinin toplamından oluşur (Askeland, 1990).

Saf malzemelerde, dengesel katılaştırma sıcaklığının altında soğutulmuş saf bir sıvı, içerisinde küresel bir katı parçacığın oluşması ile malzemenin serbest enerjisindeki değişimi,

$$\Delta G = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta G_v + (4\pi r^2) \gamma \quad (1.10)$$

şeklinde verilir (Verhoeven, 1975).

Burada r çekirdeğin yarıçapıdır, $\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T / T_e$ ifadesi, oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjisindeki değişimdir ve negatiftir. ΔH_f Ergime entalpisindeki değişimi, T_e denge erime sıcaklığını ifade etmektedir. İkinci terim ise parçacık başına düşen yüzey enerjisindeki toplam artıştır. Burada γ birim alan başına düşen katı-sıvı yüzey enerjisidir.



Şekil 1.3. $\Delta G'$ nin r' ye bağlı olarak değişimi (Verhoeven, 1975)

Şekil (1.3)' de görüldüğü gibi ΔG^* , r^* kritik yarıçaplı çekirdeğin oluşması için gerekli olan enerji engelidir. Parçacık başına serbest enerji, r^* kritik yarıçapında ΔG^* değerine kadar artış gösterir. Kritik yarıçap, r^* değerine eriştiğinde serbest enerji maksimum olmaktadır. Eğer embriyo çok küçükse, yani $r < r^*$ ise, embriyonun daha fazla büyümesi için serbest enerji azalacak, büyüme yerine yeniden eriyerek serbest enerjisi düşecektir. Erime sıcaklığının altında bulunan böyle bir sıvı aşırı soğumuş sıvı olarak bilinir. $r = 0$ da, $d(\Delta G) = 0$ dır. 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. $r > r^*$ için toplam serbest enerji azalır. Bu durumda oluşan katımsı parçacık kararlıdır ve büyüyerek daha düşük serbest enerjili hale geçme eğilimindedir. $r > r^*$ olan katımsı parçacık çekirdek olarak bilinir (Askeland, 1990). Çekirdeklenme homojen ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Şimdi sırasıyla bunları tanımlayalım.

1.4.1. Homojen çekirdeklenme

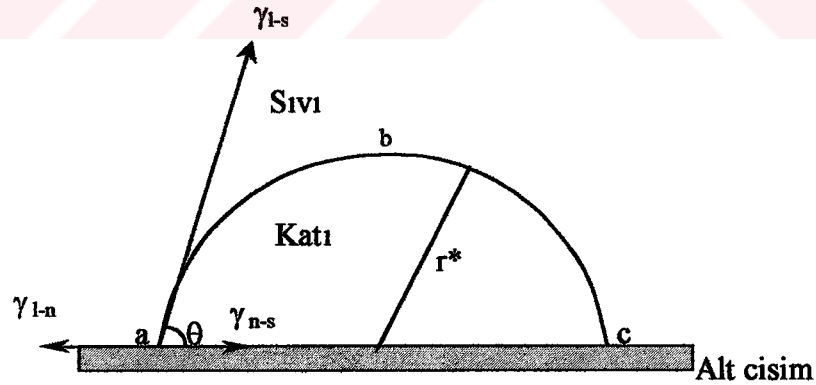
Herhangi bir sıvı denge erime sıcaklığı altına kadar aşırı soğutulursa, kritik yarıçaptan daha büyük yarıçapa sahip bir çekirdek oluşturmak için atomların bir araya gelme ihtimali artar. Yüksek aşırı soğumalarda sıvı ve katı fazlar arasındaki Gibbs serbest enerji farkı artacağından kritik yarıçap azalır. Böyle bir durumda Homojen çekirdeklenmenin, ancak

kritik yarıçaptan daha büyük bir çekirdeğin oluşmasına sebep olan aşırı soğumalarla oluşabileceği görülür. Çok özel hazırlanan laboratuvar deneyleri dışında nadir görülen homojen çekirdeklenme, eriyik içerisinde herhangi bir safsızlık maddesi bulunmaksızın gerçekleşir ve homojen çekirdeklenme için çok yüksek aşırı soğumalara gerek vardır (Askeland, 1990).

1.4.2. Heterojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmede, kritik yarıçaplı bir çekirdeğin oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjisi, arayüzey enerjisine (γ) ve oluşan katının birim hacim başına düşen serbest enerjisindeki (ΔG_v), değişime bağlıdır. Çekirdeklenme genellikle dislokasyonlarda, tane sınırlarında yabancı kütlelerde veya çekirdeklenme süreci için gerekli yüzey enerjisinin azaldığı veya hacim serbest enerji değişiminin arttığı yerlerde heterojen olarak meydana gelir. Bu nedenle heterojen çekirdeklenme, içerisinde safsızlıkların bulunduğu katkılı bir çekirdeklenmedir ve homojen çekirdeklenmeye göre daha düşük aşırı soğumalarda meydana gelir (Woodruff, 1973).

Soğutucu bir yüzey üzerinde (çekirdekleyici madde veya alt cisim) çekirdek oluşumunu tanımlamak amacıyla, Şekil (1.4)' de soğutucu bir yüzey üzerine, küre kabuğu biçimli çekirdek oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi (Elliot, 1983)

Şekil (1.4)' de γ_{l-n} , çekirdek-sıvı arayüzey enerjisi, γ_{n-s} çekirdek-katı arayüzey enerjisi ve γ_{l-s} ' de katı-sıvı arayüzey enerjisini göstermektedir. abc çizgisi boyunca kararlı alt cisim üzerindeki abc çizgisinin küre kabuğu biçimindeki embriyo yüzeyinin genişlemesiyle küme çekirdeklenmeye uğrar (Elliot, 1983). Sonuçta, küre kabuğu biçimindeki heterojen çekirdeklenme için gerekli olan aşırı soğuma, homojen çekirdeklenmedeki kadar büyük olmayacak, yani daha küçük aşırı soğumalarla heterojen çekirdeklenme sağlanacaktır. Her

iki durumdaki çekirdeklenme için gerekli olan kritik yarıçap aynıdır, fakat alt cisimden dolayı sürücü kuvvet ve enerji engeli heterojen çekirdeklenme için daha düşüktür. Metal ve metal alaşımlarının tamamında, katılaşma başlangıcı, heterojen çekirdeklenme sonucu oluşur (Woodruff, 1973, Elliot, 1983).

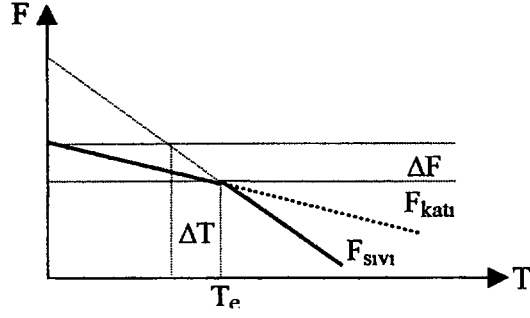
1. 5. Katılaştırma

Bir fazın başka bir faza göre kararlı olup olmadığı mol başına düşen serbest enerji ile belirlenir ve bu serbest enerji Helmholtz serbest enerjisi olarak ifade edilir.

$$F = E - TS \quad (1.11)$$

Burada E , fazın iç enerjisidir. Enerjinin miktarına göre atomlar faz değiştirebilirler. Atomlar arasındaki kohesif (yapııcı) kuvvetler büyüktür ve iç enerji negatiftir. Denklem (1.11)' de ikinci terim sıcaklık (T) ve entropidir (S). Entropi tanım olarak herhangi bir fazdaki atomların sıralanmasındaki düzensizlik ölçüsüdür. Katı bir kristalde atomların termal titreşimlerinden dolayı entropi artışı gösterir. Sıvıda ise yapısal düzensizlik ve termal titreşimin her ikisinden dolayı entropi yüksek olup düzensiz atomik yapı oluşmaktadır.

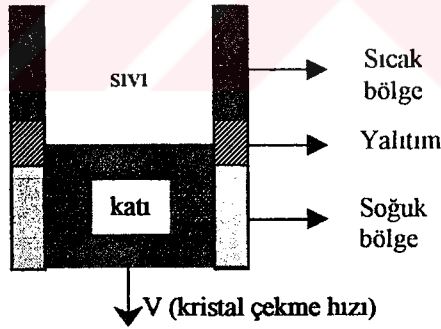
Şekil (1. 5)' de sıcaklık ile bir metalin katı ve sıvı fazlarının serbest enerjilerinin değişimi şematik olarak gösterilmektedir. $T=0$ K' de $F=E$ ve katı atomlar arası kohezyon kuvveti büyük olduğundan dolayı iç enerji küçük olup, bu nedenden dolayı serbest enerjide küçük olacaktır. Sıcaklık artışıyla TS terimi nispeten önemli olmaya başlar ve $S>0$ olduğundan dolayı serbest enerji azalır. Ancak sıvının entropisi katının entropisinden daha büyüktür ve sıvı fazın serbest enerjisindeki azalış artan sıcaklıkla katı fazından daha hızlıdır. Bu nedenden 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. Eğer sistem dengede ise, sıvı ve katının serbest enerjileri birbirine eşittir (Robert, 1965).



Şekil 1.5. Katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi (Robert, 1965)

1.6. Doğrusal Katılaştırma

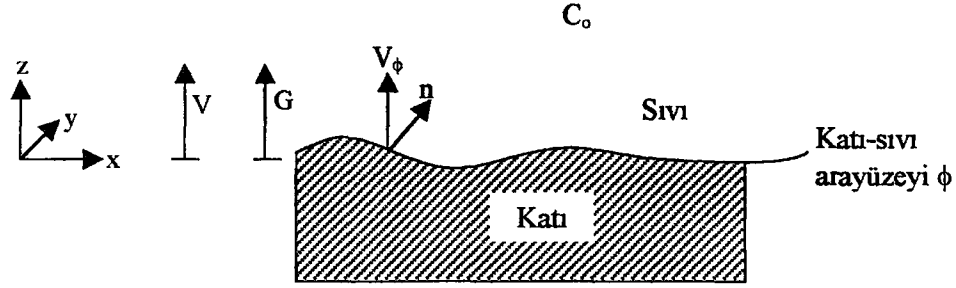
Bir alaşımın doğrusal katılaştırılmasında, numune sabit sıcaklıktaki sıcak ve soğuk bölgelerle temasa maruz kalarak oluşan sabit sıcaklık gradyentinde yerleştirilir (Şekil 1.6). Numune, sabit hızla soğuk bölgeye çekilerek yada termal düzeneğin hareketi ile katılaştırılır. Katılaştıran malzemenin özelliklerini etkileyen mikroyapı parametrelerinin kontrolü, doğrusal katılaştırma yönteminde mümkündür (Billia ve Trivedi, 1993). Bu nedenle doğrusal katılaştırma teknolojide önemli bir yere sahiptir. Şimdi ikili alaşımların doğrusal katılaştırılmasındaki temel bağıntıları ve bu bağıntılar elde edilirken yapılan kabulleri inceleyelim.



Şekil 1.6. Doğrusal katılaştırma (Billia ve Trivedi, 1993).

Katı ve eriyik, katılaştırmanın gerçekleştiği katı-sıvı arayüzeyi ile ayrılır Şekil (1.7). Bu durumda, katı ve sıvı fazı için çözünen ve ısı korunumu denklemlerinin ve faz sınırı için yüzey dengesinin ve katılaştırma yüzeyinin ilerleme şeklinin tanımlanması gerekmektedir. Bu tanımlar yapılırken arayüzeyin matematiksel olarak keskin, katı ve sıvı fazlarının eşit yoğunlukta olduğu, katı içerisinde çözünen difüzyonunun ihmal edildiği ve arayüzeyde sıcaklığın sürekli olduğu kabulleri yapılır.

Ayrıca tüm fiziko kimyasal katsayıların sabit nicelik olduğu ve katıdaki elastik ve plastik etkilerin ihmal edilebilir derecede olduğu varsayılır. Daha etkili varsayım ise, gerçek deneysel ortamlarda uygulanabilirliği kısıtlı olan, sıvı fazda konveksiyonun olmadığı kabulüdür.



Şekil 1.7. V hızı G sıcaklık gradyentine maruz kalan başlangıç C_0 çözünen konsantrasyonundaki eriyiğin doğrusal katılaştırma şekli (Billia ve Trivedi, 1993).

Sabit V hızı ile ilerleyen katılaştırma yüzeyine ilişkin referans sisteminde korunum denklemleri şöyledir;

a) Katı (s) ve sıvı (l) fazında ısı dengesi:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = D_{th}^i \nabla^2 T_i + V \frac{\partial T_i}{\partial z}, \quad (1.12)$$

burada $i=s$ yada l olabilir, T_i ve D_{th}^i sırasıyla i fazındaki sıcaklık ve difüzyon gücüdür.

b) Sıvıdaki çözünen dengesi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + V \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (1.13)$$

burada C ve D sıvıdaki çözünen konsantrasyonu ve difüzyon sabitidir.

c) Arayüzeydeki termal akı dengesi:

Katılaştırma yüzeyinde; ısı korunum denklemi, sıvı ve katıdaki normal sıcaklık gradyentleri ile bölgesel erime gizli ısının oluşumu ile ilgilidir;

$$\left[K_s \vec{\nabla} T_s - K_l \vec{\nabla} T_l \right]_{\phi} \cdot \hat{n} = L \vec{V}_{\phi} \cdot \hat{n}, \quad (1.14)$$

burada L birim hacimdeki erime gizli ısı, \vec{V}_{ϕ} ve \hat{n} faz sınırından sıvıya yönelmiş büyüme hızı ve normal, K_s ve K_l ise sırayla katı ve sıvının termal iletkenliğidir. İlgili niceliklerin katılaştırma yüzeyinde değerlendirilmesi gerektiğinden ϕ indisi kullanılmıştır.

d) Arayüzeyde çözünen akı dengesi:

Çözünen korunumu, katılaştırmada eriyiğe serbest bırakılan çözünen ($k < 1$) yada çözücü ($k > 1$) difüzyonla sıvıya taşınmasını gerektirir,

$$\left[C_s - C \right]_{\phi} \vec{V}_{\phi} \cdot \hat{n} = D \left[\vec{\nabla} C \right]_{\phi} \cdot \hat{n}, \quad (1.15)$$

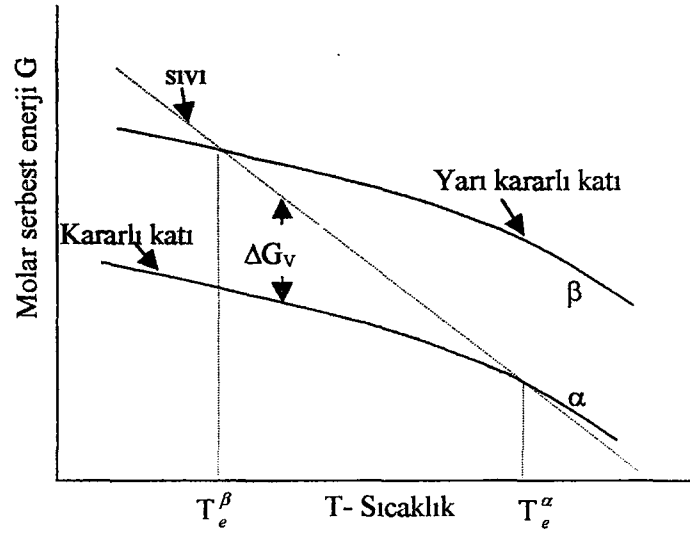
burada C_s katıdaki çözünen konsantrasyonudur.

1.6.1. Saf metallerin katılaştırılması

İlk olarak dengedeki saf metali ele alalım. Bir saf metalin sıvı-katı fazlarının sıcaklık ile serbest enerji değişimleri Şekil (1.8)' 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.

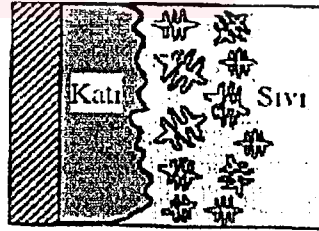
$$\frac{\Delta T_e}{\Delta P} = T_e \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (1.16)$$

Burada, ΔP basınçtaki değişimi, ΔH , entalpideki değişimi, ΔT_e , basınç değişiminden ileri gelen sıcaklık değişimi, ΔV ise, sıvı ve katı fazları arasındaki molar hacim farkıdır (Edwards, Edean, 1990). Eriyik metalin çok yavaş soğutulması durumunda, bütün metalde sıcaklık üniform şeklinde ise, katılma bölgesinin tam ortasındaki bir noktada katılma başlar ve çekirdekler sıvı içine dağılır. Her bir çekirdek tercihli bütün yönlerde büyüyerek irileşir ve sonuçta eşeksenli dendritik tane yapısını oluşturur.



Şekil 1.8. Saf bir metal için sıcaklık ile molar serbest enerjinin değişimi (Elliott, 1983).

Eğer sıvı tamamen üniform şekilde hızlı bir şekilde soğutulursa, aşırı soğuma büyük olacak ve eriyikte çok daha fazla çekirdek oluşacaktır. Şekil (1.9)' da bu durumdaki eşeksensiz dendritik tane yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Saf metallerin katılaştırılmasında olduğu gibi değişik bileşimdeki alaşım sistemlerinde doğrusal olarak katılaştırılabilmektedir.



Şekil 1.9. Eşeksensiz dendritik tane yapısı

1.6.2. Alaşımın katılaştırılması

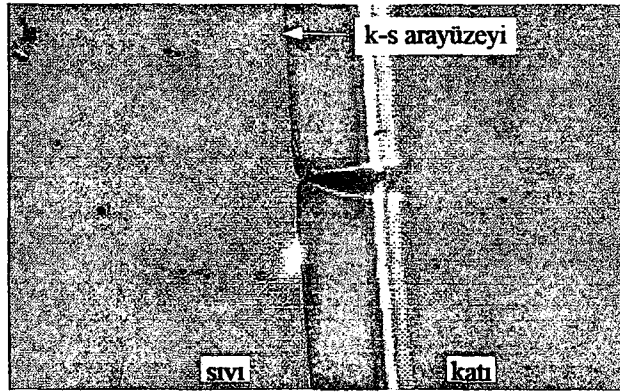
Metaller ve metalik alaşımlar daha fazla işlenebilirlik (ısı işlem, haddelenme, dövülme vs.) iyi ısı ve elektriksel iletim özelliğine sahiptir. Mühendislik uygulamalarında en çok kullanılan ve üzerinde durulan malzemeler alaşım sistemleridir. Katılaştırma yapılarına göre alaşımların (organik, metalik,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

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

1.6.2.1. Alaşımın düzlemsel cephede katılaştırılması

Alaşımın düzlemsel cephede kontrollü olarak katılaştırılması pratikte tek kristallerin büyütülmesinde, malzemeleri saflaştırmada(örneğin; bölgesel arıtma) ve kontrollü büyütülen malzemede homojen bileşim elde etmede kullanılır. Bu cins 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.

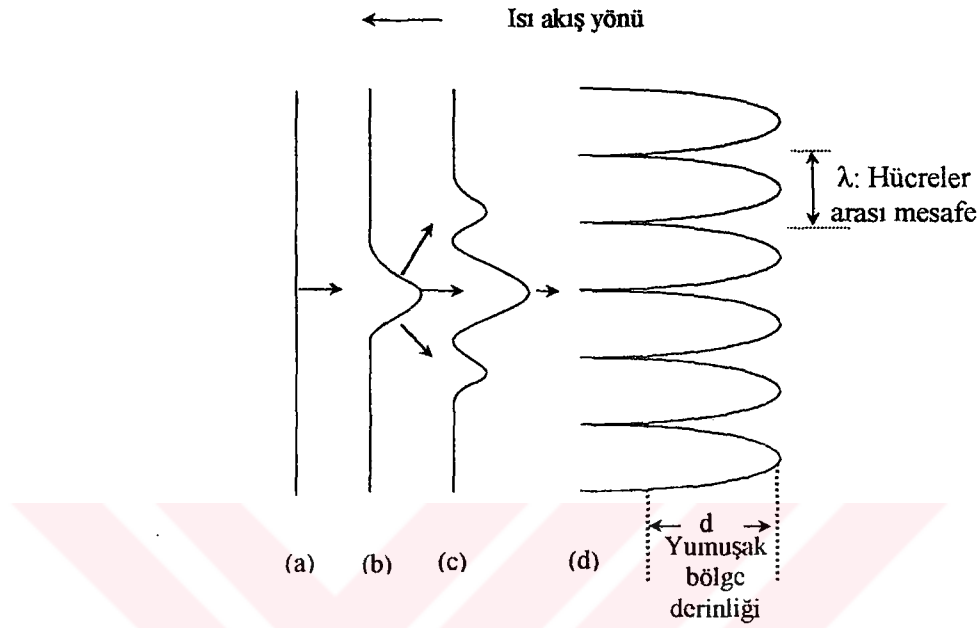
Metal-metal alaşımların düzlemsel cephede katılaştırılmış kristalleri araştırmada çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bir çok metalin ve metalsel olmayan inorganiklerin sıvı eriyiklerinden katılaştırılması esnasında arayüzeyin dengede olduğunun kabul edilmesi iyi bir yaklaşıktır. Yani katılaştırmada, katı-sıvı içinde büyük bileşim gradyentleri 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 ilgilenir. Kararlı olan sıvı ise arayüzeyin düzlemsel kaldığı, kararlı olan katı ise arayüzeyin bozulduğu kabul edilir. Şekil (1.10)' da kararlı bir arayüzeyin düzlemsel olarak katılaştırılması görülmektedir.



Şekil 1.10. 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 (1.11)' de

arayüzey yapısının bozularak hücre sel biçime değişimi gösterilmiştir. Sıcaklık gradyentinin artırılmasıyla bu bozulma eğilimi azalma göstermektedir. Kararlı arayüzeyin detaylı analizi Mullins ve Sekerka (1963) tarafından yapılmıştır.

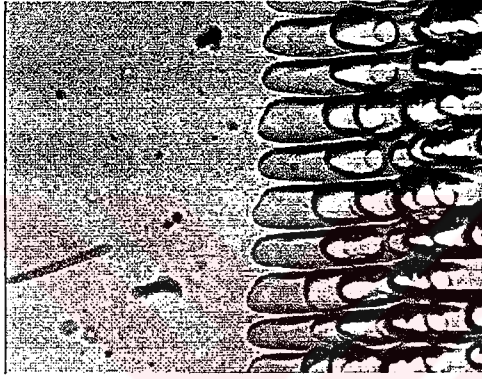


Şekil 1.11. Düzlemsel katılaşmadan hücre sel katılaşmaya geçiş (Porter, Easterling, 1984).

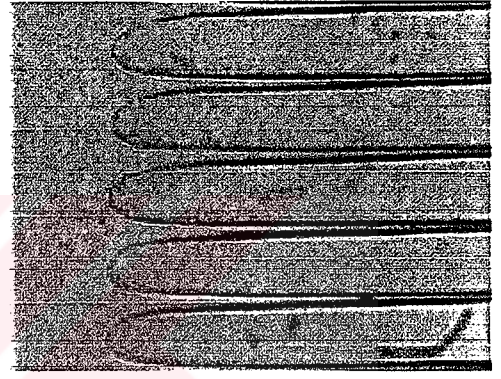
1.6.2.2. Hücre sel katılaştırma

Şekil (1.11)' de olduğu gibi, düzlemsel arayüzey ile katılaşan bir alaşım düşünelim. İlk katılaşan kısmın konsantrasyonu, ortalama C_0 konsantrasyonunun altında olur, dolayısıyla bir kısım çözünen madde sıvı içine itilir. Katılaşma ilerledikçe sıvı içine itilmiş çözünen madde arayüzeyde artar. Çözünence zenginleşen arayüzeyde, arayüzey sıcaklığı düşer. Eğer arayüzeydeki sıcaklık gradyenti kritik sıcaklık gradyentinden düşük ise katılaşan arayüzeyin önündeki sıvı katılaşma denge sıcaklığının altında olur. Eğer arayüzeyin önündeki sıcaklık gradyenti kritik sıcaklık gradyentinden daha büyük ise arayüzey sıcaklığı normal sıcaklığın üstünde olacak ve katılaşan kısım tekrar erimeye başlayacaktır. Eğer düzlemsel arayüzeyin önündeki sıcaklık gradyenti yavaş yavaş kritik sıcaklığın altına düşürülürse düzlemsel arayüzeyde ilk çıkıntılarının (dalgalanmalarının) olduğu görülür. Şekil (1.11b)' 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 1.11d). 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 “**Hücresele katılma**” denir (Şekil 1.12 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 (1.13)’ de gösterilmiştir.

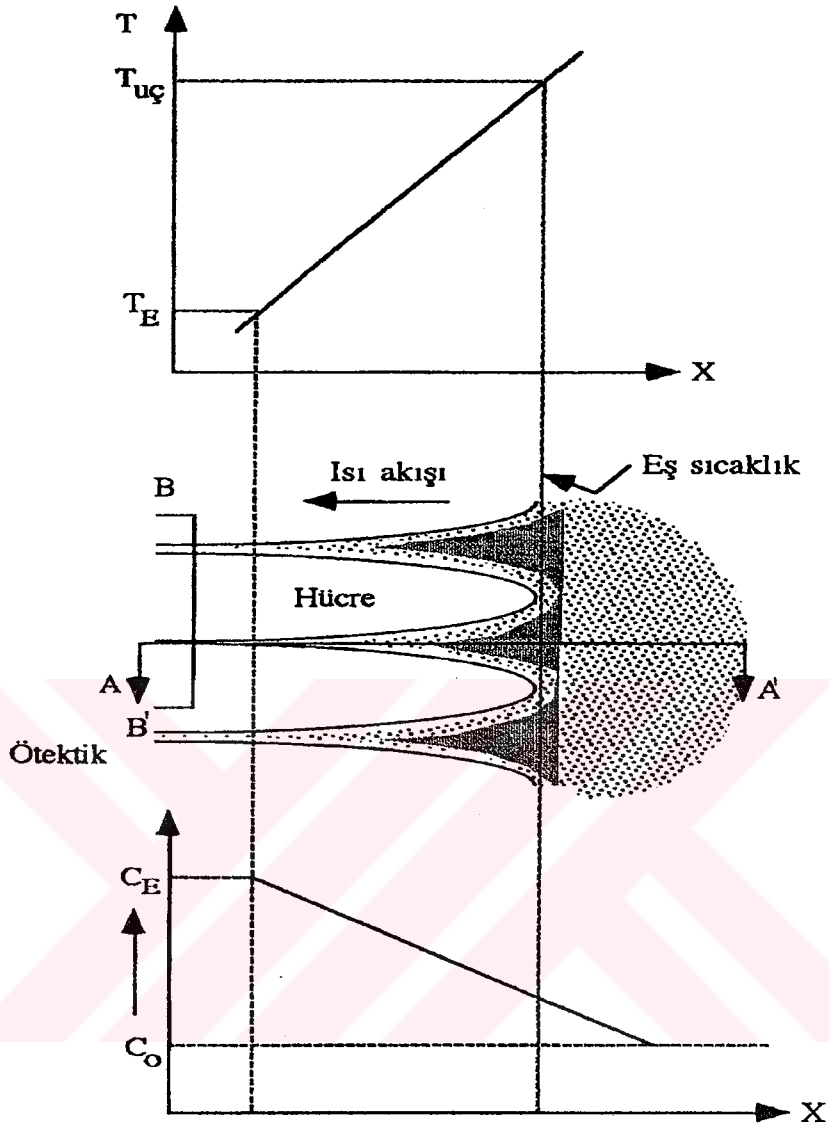


a)



b)

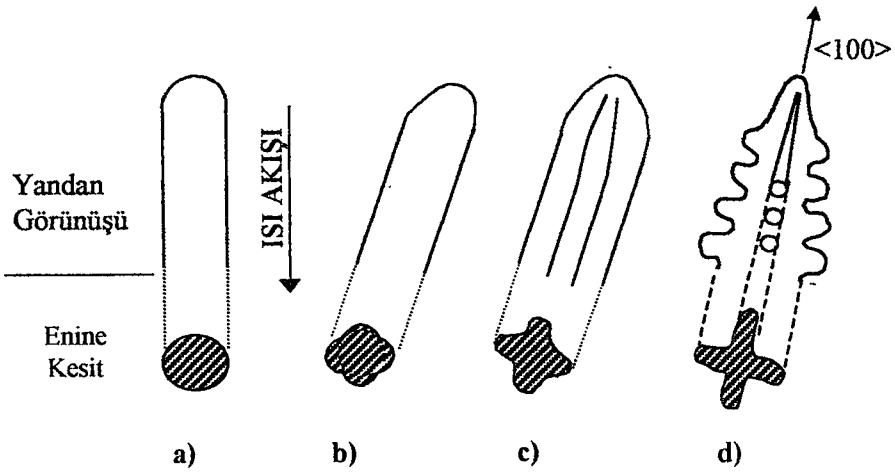
Şekil 1.12a-b. Kararlı hücresele katılma yapısına geçiş



Şekil 1.13. Hüresel katılaştırma ile ilgili sıcaklık ve çözünen dağılımı (Porter ve Easterling, 1984).

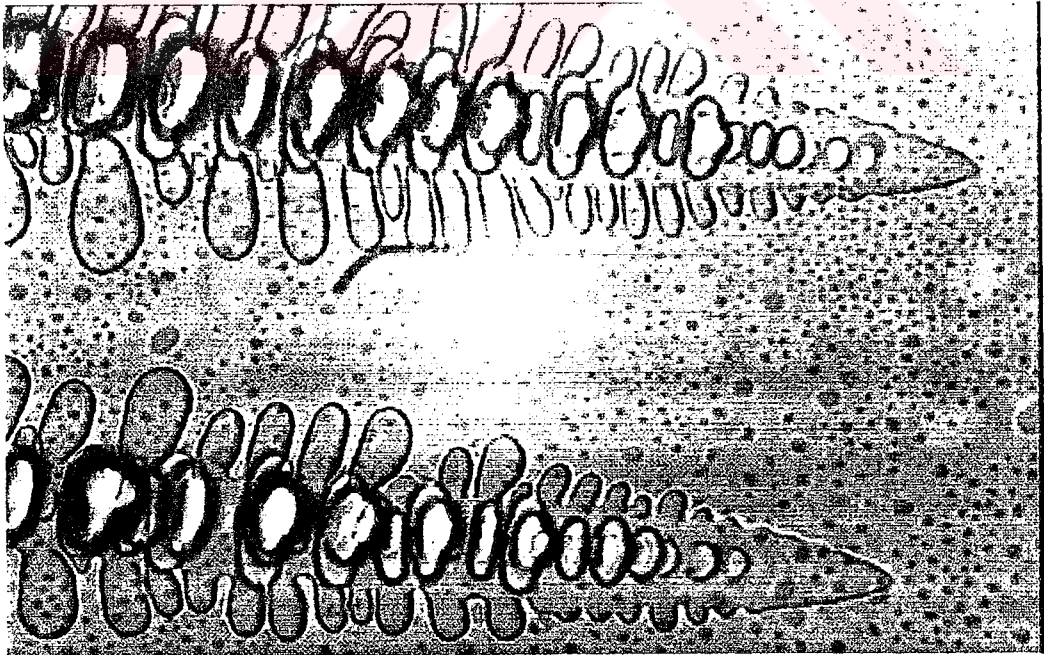
1.6.2.3. Dendritik katılaştırma

Alaşımın katılaştırılmasında dendritik büyüme çok yaygın görülmektedir. Dendritik yapılar genellikle katılaştırma hızının kritik hızdan büyük olduğu durumlarda oluşur. Alışmada çözünen miktarının artması kritik hız değerini düşürür, dolayısıyla katılaştırılarak üretilen çoğu ticari malzeme dendritik yapı gözlemlenir. Dendritik katılaştırma, hüresel katılaştırmanın bir sonraki aşamasıdır, yani eriyik içindeki bileşim gradyanları yapısal aşırı soğumaya neden olur. Bu aşırı soğuma ise arayüzeyin bozulmasıyla hüresel hale geçmesine bu durumda çözünen miktarının yanlara doğru itilmesine imkan tanıdığından yapısal aşırı soğumayı daha da artırır (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Katılaşma hızı artarken hüresel arayüzey yapısının dendritik yapıya geçişi, $V_a < V_b < V_c < V_d$ **a)** Düşük hızlarda büyüyen düzgün hücre, **b)** $<100>$ dendritik yönelimde büyüyen hüresel-dendritik yapı, **c)** Köşeli hücre yapısı, **d)** Yana doğru ikincil kolların başlangıcını gösteren dendrit (Flemings, 1974).

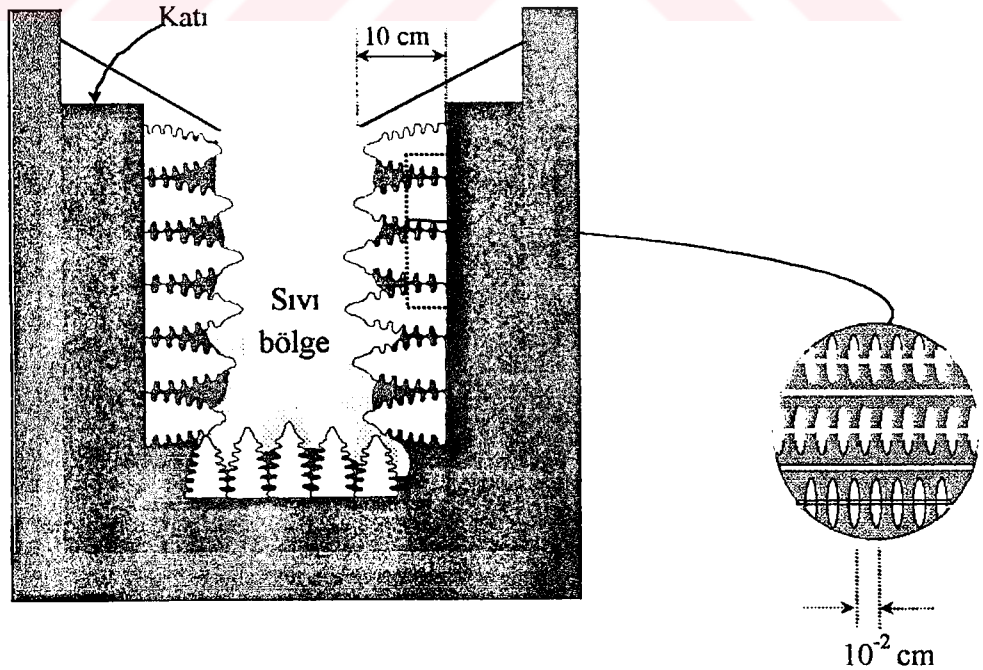
Neticede birincil (ana) kollara dik ikincil kollar oluşur ve büyür. Bu çam ağacına benzer yapı “**Dendritik katılaşma yapısı**” olarak bilinir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Dendritik katılaşma yapısı

Katılma sıcaklığının üzerinde eritilen bir alaşım eriyiğinin uygun bir kalıp içinde dendritik olarak katılaştığını düşünelim (Şekil 1.16). Solidus sıcaklığının üzerinde kalıp kenarında alaşım tamamen katılaşmıştır. Likudus sıcaklığının üzerinde merkezi bölgede ise alaşım tamamen sıvı durumdadır. Bu iki bölge arasındaki solidus ve likudus sıcaklığı arasında kalan bölge ise, hem katı hem de sıvı özellik taşıdığından “**Yumuşak (hamur) bölge**” olarak bilinir. Dendrit uçlarına yakın bölgede bulunan sıvı hacmi içerisindeki bileşim katılma süresince sıvının başlangıçtaki bileşimine oldukça yakın değerdedir. Dendrit kolları arasında ve özellikle yumuşak bölgenin soğumuş kısımlarında çözünen miktarı artmıştır yani bu bölgeler çözünen maddelerce zenginleşmiştir. Buna sebep olan şey daha önce bahsedildiği gibi büyüyen katı tarafından çözünen miktarının sıvı içersine geri itilmesidir.

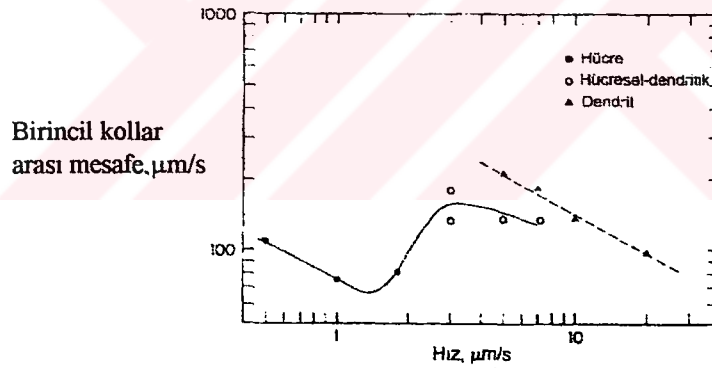
Şekil (1.16)'da görülen dendritler gerçekte mikro skalada daha çok sayıda fermuar dişleri gibi birbirine çok yakın ve sıkı durumdadır. Gerçek ölçekte küçük dendritler arası sıvı içinde önemli olmayan konsantrasyon farklılıkları olmaktadır ve bu mesafe boyunca difüzyonun olacağı düşünülmektedir. Diğer tarafta yumuşak bölgenin genişliği, ikincil dendrit kol mesafesinden çok daha büyük olduğundan bu mesafeler boyunca difüzyon ihmal edilebilir (Hughel ve Bolling, 1971, Becherman ve Wang, 1994).



Şekil 1.16. Bir kalıp içinde dendritik katılma modeli (Hughel ve Bolling, 1971)

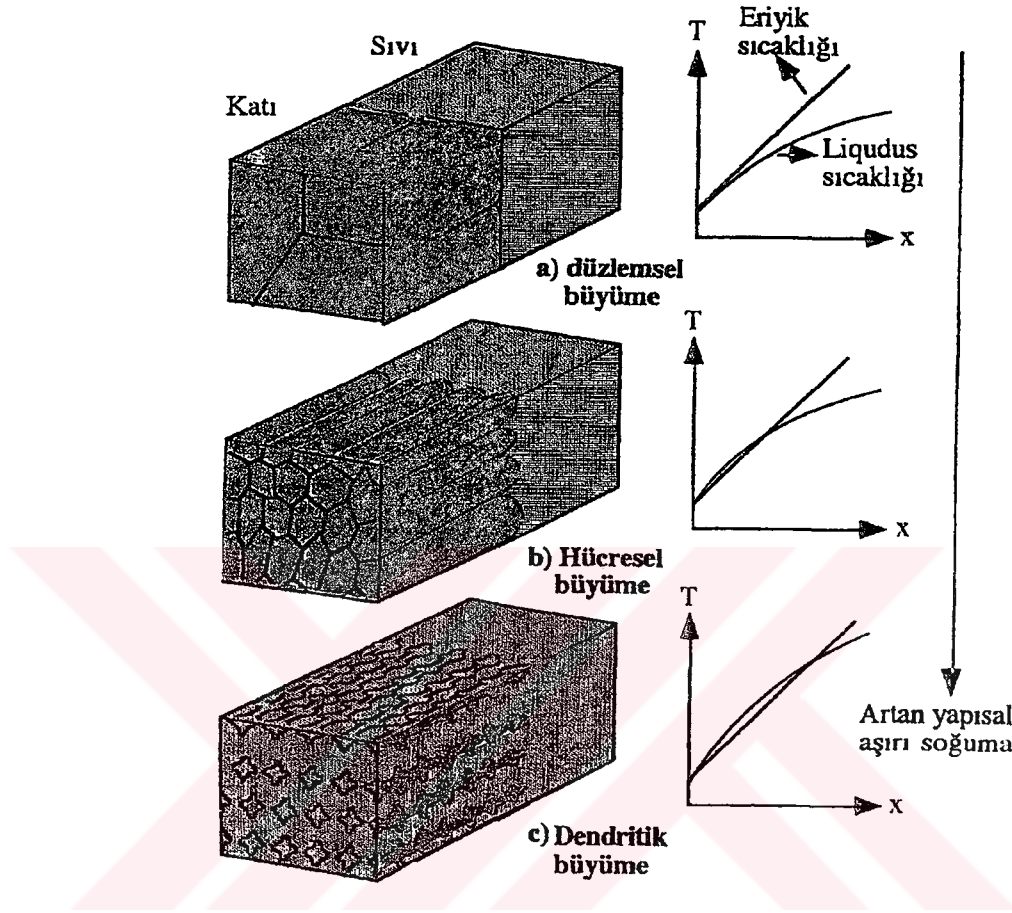
Dendritik katılaşma yapısında birincil kollardan çok daha fazla sayıda ikincil kollar mevcuttur. Eğer katılaşma tamamlanmışsa bütün dendritler verilen bir çekirdekten tek bir tane biçiminde örülerek dendritik yapıyı oluşturur. Dendrit kolları arasındaki düzensiz kristolografik yönelimler genellikle sadece birkaç derecedir ve bu yüzden düşük açılı tane sınırlarıyla çevrelenir. Kristolografik yönelimler eğer 10° den daha fazla ise o zaman bizzat kristallerin kendisi yapıdan ayrılır bu esnada kristalde dislokasyon oluşur (Edwards ve Endean, 1990).

Katılaşma yapısı bölgesel katılaştırma hızına ve sıcaklık gradyentine göre değişmektedir. Bunun anlamı şudur; eğer uygulanan katılaştırma hızı yeterince düşükse çözünen madde zamanla arayüzeyden sıvı içine itilir, bunun neticesinde arayüzey düzleştiği için katılaştırma düzlemsel olur. Diğer taraftan yüksek büyütme hızlarında çözünen maddesi arayüzeyde yığılır, yapısal aşırı soğuma için potansiyel oluşturur ki bu durumda yapısal aşırı soğuma şiddetine bağlı olarak oluşan yapı hücreli veya dendritik biçimde olur (Şekil 1.17).



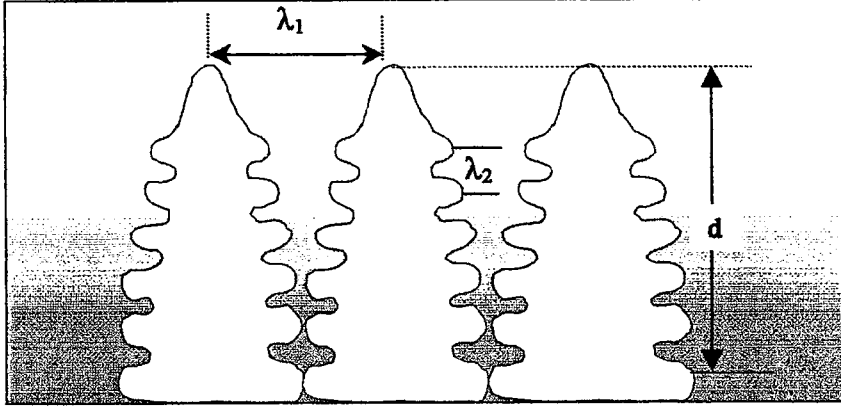
Şekil 1.17 Katılaşma hızının, $G=3 \text{ K/mm}$ ' de doğrusal katılaştırılan Pivalik asit - Etanol sisteminde oluşan hücreli, hücreli-dendritik ve dendritik yapılara etkisi (Trivedi, 1990)

Şekil (1.18)' de arayüzeyden uzaklık (x) ile değişen likudus sıcaklığına göre çözünen birikiminin bir sonucu olarak üç farklı durum görülmektedir. Şekil (1.18a)' da sıcaklık gradyenti yüksektir ve likudus sıcaklığı eriyik sıcaklığından daha düşük olduğundan dolayı **yapısal aşırı soğuma** yoktur ve büyüme düzlemsel biçimdedir. Şekil (1.18b)' de sıcaklık gradyenti yeteri kadar düşük olduğundan sıvı içine doğru küçük miktarda soğuma oluşmakta ve sonuçta hücreli büyütme oluşmaktadır. Şekil (1.18c)' de ise sıcaklık gradyenti çok düşük olduğundan yapısal aşırı soğuma büyüktür ve bu durumda **dendritik katılaşma** olmaktadır (Edwards ve Endean, 1990).

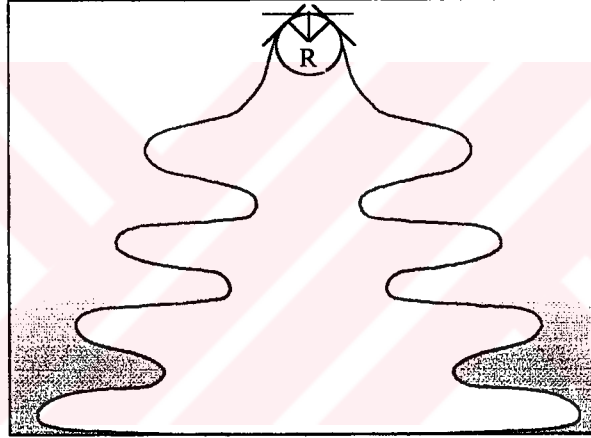


Şekil 1.18. Yapısal aşırı soğumaya bağlı olarak katılma biçimlerinin değişimi (Edwards ve Edean, 1990).

Eğer uygulanan katılaştırma hızı yüksek ise ince dendritik yapı elde edilir, tane yapısı küçülür, bu yüzden malzemenin sertliği ve mukavemeti artar (Edwards ve Edean, 1990). Katılaştırılarak üretilen malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri mikroyapı parametreleri (λ_1 , λ_2 , R ve d)' ne şiddetli bir biçimde bağlıdır (Edwards ve Edean, 1990). Doğrusal katılaştırmada dendritik yapı (Birincil kollar arası mesafe λ_1 , ikincil kollar arası mesafe λ_2 , dendrit uç yarıçapı R ve yumuşak bölge derinliği d, alaşımın bileşimine (C_0), büyütme hızına (V) ve sıcaklık gradyentine (G) bağlı olarak değişmektedir (Şekil 1.19a-b). Bu özellik ise malzemeye yeni kullanım alanları yaratmaktadır. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda dendritik katılaştırma konusu önem kazanmış ve pek çok çalışma yapılmıştır.



Şekil 1.19a. Dendrit yapı parametreleri olan (λ_1 , λ_2 , d) gösterimi



Şekil 1.19b. Dendrit yapı parametresi olan dendrit uç yarıçapının (R) gösterimi

1.7. Sonuç

Bu bölümde katılma ve katılaştırma ile ilgili temel kavramlar, düzlemsel, hücrel ve dendritik katılaştırmayı kısaca açıkladık. İkinci bölümde ise dendritik katılaştırmayla ilgili literatürde yer alan teorik ve deneysel çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

BÖLÜM 2

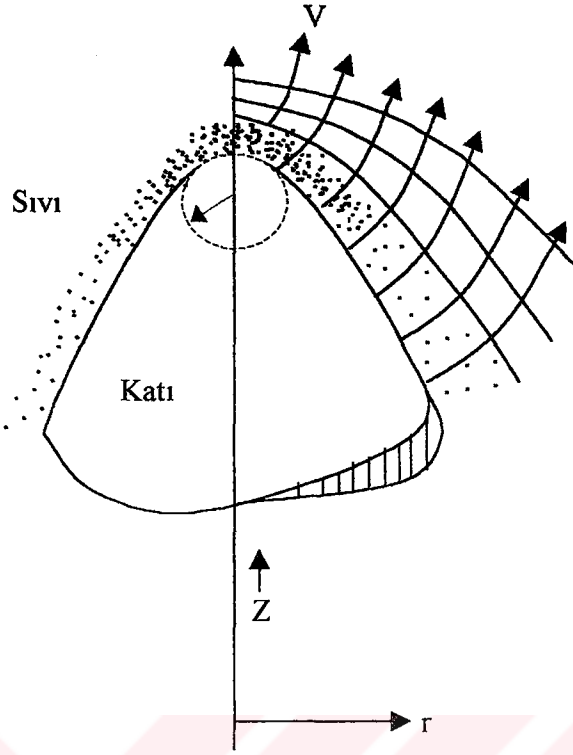
DENDRİTİK KATILAŞTIRMA İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Giriş

Bu bölümde dendritik katılaştırma ile ilgili literatürde yer alan dendrit büyüme modelleri, dendritik mikroyapı parametreleri (λ_1, λ_2, R ve d) ile katılaştırma parametreleri (V, G ve C_0) arasında nasıl bir bağıntı olduğunu tespit etmek için ileri sürülen teorik modelleri ve deneysel çalışmaları ele alacağız.

2.2. İvantsov Modeli

Dendritik büyümenin şekil koruyan çözümünü ilk olarak Papapetrou geometrik tartışmaları kullanarak parabolik arayüzeyin izotermal bir şekilde sabit hızda büyüdüğünü göstermiştir (Billia ve Trivedi, 1993). Buna müteakip olarak İvantsov parabolik iğne şeklindeki dendritin izotermal sınır koşulları altında detaylı nitel bir model geliştirerek dendrit probleminin kararlı çözümünü elde etmiştir (Billia ve Trivedi, 1993), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. R uç yarıçapında ve V sabit hızla z yönünde büyüyen Ivantsov' un parabolik dendritik şekli (Esaka ve Kurz, 1985).

Dendrit uç hızı ile aşırı doyma arasındaki bağıntı aşağıdaki şekilde verilir.

$$\Omega = \left(\frac{1}{2} Pe_R \right) \exp\left(\frac{1}{2} Pe_R \right) E_1\left(\frac{1}{2} Pe_R \right), \quad (2.1)$$

Burada Ω boyutsuz aşırı doyma olup $(C_i - C_o)/[C_i(1-k)]$ ' ya eşittir. $E_1(Pe_R)$ üstel integral fonksiyonudur ve Pe_R dendrit uçunun çözünen Peclet sayısı olup değeri VR/D 'ye eşittir. Bundan sonraki incelemelerde basitlik açısından İvantsov fonksiyonunu, (denklem 2.1), $Iv\left(\frac{1}{2} Pe_R\right)$ olarak göstereceğiz. Denklem (2.1)' de Ω ' nin değeri yerine koyularak, dendrit uç konsantrasyonu elde edilir (Billia ve Trivedi, 1993).

$$C_i = \frac{C_o}{1 - (1-k) Iv\left(\frac{1}{2} Pe_R\right)} \quad (2.2)$$

Faz diyagramı kullanılarak, boyutsuz uç aşırı soğuması (alt soğuma) elde edilir.

$$\Delta T^* = \frac{kIv\left(\frac{1}{2}Pe_R\right)}{1 - (1-k)Iv\left(\frac{1}{2}Pe_R\right)} \quad (2.3)$$

Yukarıdaki sonuç dendrit aşırı soğumasının VR çarpımı ile orantılı olan Peclet sayısının bir fonksiyonu olduğunu gösterir. Böylece, hızın sabit olduğu doğrusal katılaştırma deneyinde, İvantsov modelinden dendrit uç aşırı soğuması ile dendrit uç yarıçapının çoklu (katmerli) çözümleri elde edilir (Billia ve Trivedi, 1993). İvantsov denkleminde sadece çözünen etkisi göz önüne alındığından, bulunan tüm çözümler kararsız arayüzelere sebep olur, dolayısıyla difüzyon denkleminin çözümü kararlı dendrit büyüme problemini tam olarak açıklamakta yetersiz kalır (Billia ve Trivedi, 1993). Çünkü, çözünen etkisi arayüzeyi kararsız hale getirir ve dendritlerin uç bölünmesine neden olur. Bu nedenle, dendrit büyüme modeli arayüzeyi kararlı hale getiren etkileri de göz önünde bulundurması gerekir. Arayüzeyin kararlı olmasını sağlayan kılcallık ve arayüzey ekleme kinetiği etkileri ile İvantsov difüzyon modelinin birleştirilmesi gerekir.

Geçmiş 50 yıl boyunca çok sayıda kararlı hal dendrit kristal büyüme teorileri ileri sürülmüştür. Bu teorilerin çoğu İvantsov'un formülünü modife etmiştir. Buna ilaveten belirli arayüzey şartlarında hem zamana hem de kararlı hal büyümesine bağlı ısı transferini de içeren numerik simülasyonlar geliştirilmiştir (Mc Fadden ve ark., 1993, Karma ve Rappel, 1996, Bennett ve Brown, 1989, Pines ve ark., 1990).

2.3. Kılcallık Etkisi (Modife Edilmiş İvantsov Modeli)

Dendrit uç bölgesinin eğriliğinden dolayı kılcallık etkisi denge uç sıcaklığını ve uç kompozisyonunu önemli derecede değiştirebilir. Mullins ve Sekerka tarafından kılcallığın arayüzey morfolojisini kararlı hale getirici etkisi olduğu gösterilmiştir (Billia ve Trivedi, 1993). Dendrit büyüme problemine kılcallık etkisi paraboloid arayüzeyde sınır koşulu ile dahil edilir. İotropik γ arayüzey enerjisine sahip arayüzeyde sınır koşulu;

$$\Delta T_\phi = m(C_o - C_\phi) - \Gamma(K_1 - K_2) \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir.

Burada Γ kılcallık sabiti (Gibbs-Thomson sabiti) olup değeri $\gamma/\Delta S'$ ye eşittir. Kılcallık etkisi İvantsov çözümüne dahil edilirken iğne şeklinin kılcallık etkisinden fazla etkilenmediği kabul edilir. Ayrıca parabol boyunca konsantrasyon değişiminin dendrit ilerisindeki konsantrasyon değişimine nazaran küçük olduğu kabulü yapılarak, parabolün uç bölgesi ile dendrit ucundaki konsantrasyonların aynı olduğu varsayımında bulunmuştur. Bu çözüm, Sekerka ve arkadaşları (1967) tarafından önerilmiş olup “modifiye edilmiş İvantsov çözümü” olarak adlandırılır. Dendrit uç alt soğumasına kılcallık aşırı soğumasının dahil edilmesi ile aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_o} = \frac{kIv\left(\frac{1}{2}Pe_R\right)}{1 - (1-k)Iv\left(\frac{1}{2}Pe_R\right)} + \frac{2\Gamma}{R\Delta T_o} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)' in sağ tarafındaki birinci terim çözünen difüzyonu etkisinden, ikinci terim kılcallık etkisinden kaynaklanan dendrit uç aşırı soğumasıdır. Verilen bir hız için, birinci terimdeki aşırı soğuma, dendrit uç yarıçapının büyümesiyle artarken ikinci terim yarıçapının büyümesi ile azalır.

Mikroyapı parametrelerini($\lambda_1, \lambda_2, R, d$) hesaplamak için bir çok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaları kısaca inceleyelim.

2.4. Birincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Teorik Modeller

Literatürde birincil dendrit kollar arası mesafe(λ_1) için başlıca teorik modeller; Hunt (1979), Kurz-Fisher (1981), Trivedi (1984) ve Hunt-Lu (1996) tarafından sunulmuştur. Birincil dendrit kol mesafesi(λ_1) için verilen bu modelleri sırayla inceleyelim.

2.4.1. Hunt modeli (Minimum dendrit ucu aşırı soğuması kriteri)

Hunt, Bower ve arkadaşları (1996) tarafından ileri sürülen komşu hücreler arasındaki difüzyon alanın karşılıklı etkileşimi yaklaşımını kullanarak küresel bir dendrit cephesinde katlaştırma parametreleri (G, V, C_o) ile λ_1 arasındaki ilişkiyi minimum aşırı soğuma kriteri ile tanımlanan dendritler için aşağıdaki şekilde verilmiştir (Hunt, 1990, Hunt, 1991, Burden ve Hunt, 1974, Laxmanan, 1985, Laxmanan, 1985).

Hunt modeline göre;

$$\lambda_1 = 2.83[m(k-1)D\Gamma]^{0.25} C_o^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.6)$$

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

2.4.2. Kurz-Fisher modeli (Marjinal kararlılık kriteri)

Bir başka model, λ_1 ' in G , V ve C_o ' ın fonksiyonu olarak Kurz-Fisher tarafından ileri sürülmüştür. 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 basit forma getirmişlerdir. (Burada V_{cs} , düzlemsel arayüzeyin kararsız hale geçiş hızıdır.)

$V > V_{cs}/k$ değeri için;

$$\lambda_1 = 4.3[m(k-1)D\Gamma/k^2]^{0.25} C_o^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilmiştir.

2.4.3. Trivedi modeli

Diğer bir teorik model Trivedi (1984) tarafından geliştirilmiş ve λ_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 λ_1 ;

$$\lambda_1 = 2.83[m(k-1)D\Gamma L]^{0.25} C_o^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \quad (2.8)$$

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

λ_1 için yüksek büyüme hızlarında bu modeller birbirine benzerdir ve bunlar arasındaki tek fark önlerindeki sabittir. Bizim yaptığımız deneyler $V > V_{cs}$ hızlarında olduğu için bu modellerle kıyaslama yapılacaktır.

2.4.4. Hunt-Lu modeli

Son zamanlarda 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.

$$\lambda_1 = 0.07798V'^{(a-0.75)}(V' - G')^{0.75}G'^{-0.6028} \quad (2.9)$$

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

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

2.5. İkincil Dendrit Kol Mesafesi İçin Yaklaşımlar

İkincil dendrit kol mesafesi için modeller bulunmayıp tahminler bulunmaktadır. Bu tahminler Langer ve Müller-Krumbhaar (1980), Huang ve Trivedi-Somboonsuk (1984) tarafından ileri sürülmüştür.

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 bu teorik değeri kullanarak göz önüne alınan durum için (küçük peçlet sayıları için) λ_2' nin değişimini aşağıdaki bağıntıyla ifade etmişlerdir.

$$\lambda_2 = (8\Gamma DL / kV\Delta T_o)^{0.5} \quad (2.10)$$

2.6. Dendrit Uç Yarıçapı (R) İçin Teorik Modeller

Önceki kısımda göz önüne alınan kriterler hesaba katılarak dendrit uç yarıçapı'nın katılaştırma hızı(V) ve alaşımın bileşimi(C_o) arasındaki ilişkiyi bulmak için başlıca üç model geliştirilmiştir. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Hunt modeline (Hunt, 1979) göre;

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

Kurz-Fisher modeline (Kurz ve Fisher, 1981) göre;

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

ve Trivedi modeline (Trivedi, 1984) göre;

$$R = [2k\Gamma D / m(k-1)]^{0.5} C_o^{-0.5} V^{-0.5} \quad (2.13)$$

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

2.7. Yumuşak Bölge Derinliği (d) İçin Yaklaşımlar

Yumuşak bölge derinliği d, dendrit ucu ve gövdesinin kökü arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Konveksiyonun olmadığı ikili alaşım sistemleri için (Rutter ve Chalmers, 1953, Tiller ve ark., 1953) yapısal aşırısoğuma kriterinin kullanılmasıyla d aşağıdaki formda verilir.

$$d \cong m(C_E - C_O) / G \quad (2.14)$$

Burada, kaynak (Kurz ve Fisher, 1989, Gündüz ve Çadırılı, 2002)'deki faz diyagramında görüleceği gibi $G > C_{SE}$ iken C_L ' nin C_E ' ye eşit olduğu ve bu bileşime karşı gelen sıcaklığın solidus sıcaklığı T_s ve $C_L(C_L \cong C_O)$ ' ye karşılık gelen sıcaklığın likudus sıcaklığı T_L olduğu görülebilir. Bundan dolayı d' nin T_L ile T_s arasındaki mesafeyle orantılı olduğu kabul edilir. Bu sıcaklık farkının kullanılmasıyla,

$$\Delta T_o = -m\Delta C_o = T_L - T_s \quad (2.15)$$

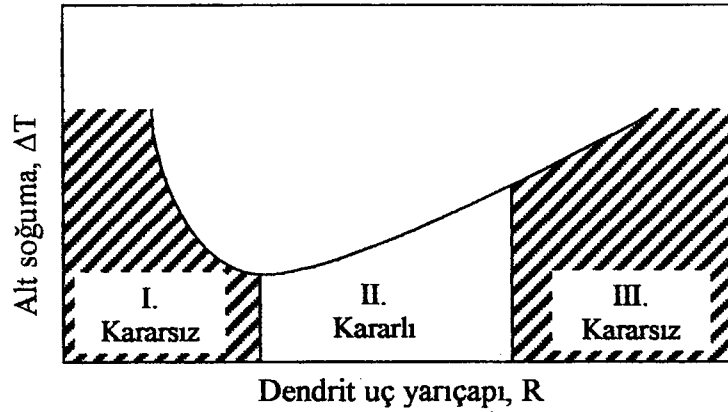
olarak yazılır. 2.14 ve 2.15 deklemleri kullanılarak yumuşak bölge derinliği d,

$$d = \frac{\Delta T_o}{G} \quad (2.16)$$

olarak elde edilir.

2.8. Kararlılık Analizi (Marjinal Kararlılık Kriteri)

Deneysel gözlemlerde verilen bir hız için dendrit uç yarıçapı, İvantsov modelinin sonucu olan çoklu çözümlerin aksine, belirli bir değer aldığı bulunmuştur. Bununla kararlı çözümlerin biri hariç kararsız arayüzey verdiği sonucuna varılır. Langer ve Müller-Krumbhaar (1977) dendrit uç bölgesine lineer kararlılık analizini uygulamışlardır. Langer ve Müller- Krumbhaar, dendrit uçuna yakın bölgelere birinci derece düzeltmeli İvantsov parabolüne etkiyen pertürbasyonların amplifikasyon hızı üzerinde çalışarak elde ettikleri kararlı arayüzeyin yarıçapını belirlemişlerdir. Şekil (2.2)' de elde ettikleri kararlı ve kararsız arayüzeyin yarıçapları şematik olarak aşırı soğumanın fonksiyonu olarak verilmiştir. I. Bölgede tüm yarıçap değerleri, aşırı soğumanın minimum olduğu yarıçap değerinden küçük olduğu sonucunu bulmuşlardır. III. Bölgede ise kritik değerden yüksek dendrit uç yarıçap değerinin kılcallık etkisinin oldukça azalmasından dolayı dendrit ucunun bölünmesine neden olmasıyla kararsız olduğunu göstermişlerdir. Böylece, kararlı büyüyen dendrit arayüzeyinin yarıçap değerleri belirli bir aralıkta olacağı sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda, kararlı aralık içerisinde yan kolların etkisinden dolayı yarıçap değerlerinin kararsız olabileceğini tartışmışlardır. Yan kolların oluşumu, dendrit ucunun kararlılığını etkiler ve uç yarıçapı en yüksek kararlı değeri alana dek artar. Dendrit ucu en yüksek kararlı yarıçap değerini seçer ve bu seçim işlemi marjinal kararlılık kriteri olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Lineer kararlılık analizinden beklenen dendritik uç yarıçapının fonksiyonu olarak dendrit uç aşırı soğomasında kararlı ve kararsız bölgeler (Langer ve Müller- Krumbhaar (1977)).

Langer ve Müller-Krumbhaar marjinal olarak dendritik büyüme için düşük hızdaki dendrit uç yarıçapının;

$$R = \left[\frac{I_D d_o}{2\sigma^*} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

olduğunu bulmuşlardır. Burada σ^* kararlılık sabiti (selection constant), d_o kılcallık uzunluğu (Capillarity length) ve I_D çözünen difüzyon uzunluğunu ifade etmektedir. Çözünen difüzyon uzunluğu ;

$$I_D = \frac{2D}{V} \quad (2.18)$$

ifadesine eşittir (Trivedi ve Somboonsuk, 1985, Akamatsu ve ark., 1995). Yine burada D , Çözünen difüzyon katsayısı ($\mu\text{m}^2/\text{s}$), V , Büyütme hızı ($\mu\text{m}/\text{s}$)' dir. Çözünen kılcallık uzunluğu ise;

$$d_o = \frac{\gamma}{\Delta S k \Delta T_o} \quad (2.19)$$

eşittir. Burada ΔT_o aşırı soğuma sıcaklığı ($\Delta T_o = \frac{mc_o(1-k)}{k}$) ve Γ ise Gibbs-Thomson katsayı ($\Gamma = \frac{\gamma}{\Delta S}$)' dir (Bayender ve ark., 1998). ΔT_o ve Γ ifadelerinin açık şekli denklem (2.19)' da yerine yazılırsa;

$$d_o = \frac{\Gamma}{mc_o(1-k)} \quad (2.20)$$

olur (Trivedi ve Somboonsuk, 1985, Akamatsu ve ark., 1995). Denklem (2.17)'nin her iki tarafının da karesi alınır daha sonra denklem (2.18) ve (2.20) bu ifade de yerine yazılırsa, kararlılık sabiti ifadesi;

$$\sigma^* = \frac{D\Gamma}{VR^2 mc_o(1-k)} \quad (2.21)$$

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 dengesinin (Denklem 1.15) uygulanması ile

$$mG_c = -(V/D)mC_i(1-k) \approx -(V/D)k\Delta T_o, \quad (2.22)$$

elde edilir. Burada akı denkleminin her iki yanı m ile çarpılmış ve terimdeki yaklaşımda uç aşırı soğumasının küçük olduğu varsayılmıştır. Bu yaklaşım sadece düşük hızlarda dendritik büyüme için geçerlidir. Yukarıdaki ifadenin denklem (2.21)' de yerine koyulması ile,

$$mG_c = \frac{\Gamma}{\sigma^* R^2} \quad (2.23)$$

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 (2.23)' ün 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 kriteri deneysel sonuçları iyi bir şekilde açıklamasına rağmen, marjinal kararlı durumun diğer kararlı durumlar içinde neden seçildiğine bir gerekçe vermez (Billia ve Trivedi, 1993). İsootropik kılcallık etkisinden dolayı birinci derece düzeltme bulunan parabolik dendrit cephe şekli kabulü ile dendrit ucunun lineer kararlılık analizine dayanması, marjinal kararlılık kriterinin en büyük eksikliğidir. Arayüzey izotermal ise parabolik dendrit ucu için kararlı bir çözüm verir. Langer ve Müller-Krumbhaar (Langer ve Müller-Krumbhaar, 1977) parabolik dendrit şekline kararlılık analizini uygulamak için birinci derece düzeltmeleri ele almışlardır. İsootropik arayüzey enerji kabulünde kılcallık etkisinin dahil edilmesi tekil pertürbasyon problemine dönüşür. Dolayısı ile küçükte olsa isotropik kılcallık etkisi bu modele eklenirse kararlı dendrit büyüme probleminin çözümü yoktur. Bu nedenle, anisotropik arayüzey özelliği de dahil edilerek kararlı büyüme modeli elde edilmeye çalışılmaktadır (Billia ve Trivedi, 1993).

2.9. Literatür Taraması

Düzlemsel olarak katılan bir ara yüzey kararsız hale geldiğinde hücrel ve daha sonra da dendritik katılma başlar. Bu katılımlar bir çok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Araştırmacıların amacı, kontrol edilebilen katılma hızı (V), sıcaklık gradyenti (G), ve alaşımın bileşimi (C_0) parametreleri yardımıyla; birincil kollar arası mesafesi (λ_1), ikincil kollar arası mesafesi (λ_2), dendrit uç yarıçapı (R) ve yumuşak bölge derinliği (d) parametrelerini ölçmek ve bunlar arasında ilişkiler kurabilmektir. Bu alanda pek çok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır (Somboonsuk 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, Clyne, 1984, Han ve Trivedi, 1994, Schmidbauer ve ark., 1993, De Cheveigne ve ark., 1985, Taha, 1979, Dey ve Sekhar, 1993, Liu ve Kikaldy, 1994, Billia ve Trivedi, 1993, Çadırılı ve ark., 2000, Trivedi ve Somboonsuk, 1984, Huang ve Glicksman, 1981, Glicksman ve Sing, 1986).

2.9.1. Birincil dendrit kollar arası mesafeleri ile ilgili çalışmalar

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 λ_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 ağırlık Ethanol maddelerini kullanarak üç farklı sıcaklık gradyentinde ve bunlara bağlı olarak farklı katılma 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 katılma 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 katılma 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 katılma 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 ağırlık Benzil maddeleri ile yatay doğrusal katılma metodunu kullanarak, 1.6-9.5 K/mm aralığındaki sıcaklık gradyentlerini ve 56-92 $\mu\text{m/s}$ aralığındaki değişen büyüme hızlarında 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 ağırlık Su maddeleri ile yatay doğrusal katılma metodunu kullanarak 140 $\mu\text{m/s}$ sabit katılma 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 tespit 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 $\lambda_1 \propto \text{kG}^{-0.5} \text{V}^{-0.25}$ ($k=23 \pm 3 \mu\text{m}^{3/4} \text{K}^{1/2} \text{s}^{-1/4}$) bağıntısını bulmuştur.

Birincil dendrit kollar arası mesafeler, λ_1 , üzerine yapılan bütün incelemelerde artan sıcaklık gradyenti ve büyüme hızıyla dendrit mesafelerinin azaldığı gözlenmiştir. Kısaca, bütün çalışmaların yaklaşık olarak birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmüştür.

2.9.2. İkincil dendrit kollar arası mesafeleri ile ilgili çalışmalar

Trivedi ve Somboonsuk (1984), Succinonitrile-%4 ağ. 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 $\lambda_2 \propto \text{V}^{-0.56 \pm 0.02}$ 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 $\text{CBr}_4\text{-}\%10.5$ ağ. C_2Cl_6 ve $\text{CBr}_4\text{-}\%7.9$ ağ. C_2Cl_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 CBr_4 için $\lambda_2 \propto \text{V}^{-0.44 \pm 0.11}$ ve C_2Cl_6 için $\lambda_2 \propto \text{V}^{-0.45 \pm 0.025}$ bağıntılarını bulmuşlardır.

Trivedi ve Mason (1991), Pivalik asit-%0.82 ağ. Etanol ve Pivalik asit-%0.92 ağ. 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 artan büyüme hızlarında ikincil dendrit kollar arası mesafelerin doğrusal olarak azaldığını gözlemişler ve $\lambda_2 \propto V^{-0.58 \pm 0.02}$ bağıntısını bulmuşlardır.

Esaka-Kurz (1985), Succinonitrile-%1.3 ağ. 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.

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

2.9.3. Dendrit uç yarıçapı ile ilgili çalışmalar

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 $R \propto V^{-0.53 \pm 0.02}$ 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 arttırılması 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 $\mu\text{m/s}$ arasındaki değişen hızlarda dendrit uç yarıçaplarını ölçmüşler. Artan büyüme hızı ile uç yarıçaplarının doğrusal olarak azaldığını gözlemişlerdir. Hız ile uç yarıçapı arasında CBr_4 için $R \propto V^{-0.53 \pm 0.03}$ ve C_2Cl_6 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 $\mu\text{m/s}$ 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 katılaştırma metodunu kullanarak, 1.6-9.7 K/mm arasındaki değişen sıcaklık gradyentlerin de ve 1.6-250 $\mu\text{m/s}$ 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.

2.9.4. Yumuşak bölge derinliği ile ilgili çalışmalar

Gündüz ve Çadırlı (2002) Al-Cu alaşım sisteminde yumuşak bölge derinliği ile ilgili aşağıdaki formda bağıntılar elde etmişlerdir. $d = k_1 G^{-a}$ ve $d = k_2 V^{-b}$ burada a ve b sırasıyla G ve V' ye ait üstel değerler, k_1 ve k_2 sabitlerdir. Sıcaklık gradyentine ait a üstel değeri bileşimden hafifçe etkilenmesine karşın ortalama olarak $\bar{a} = 0.53 \pm 0.07$ değerine sahiptir. Katılma hızı için elde edilen b üstel değeri bileşimden pek etkilenmemekte ve $\bar{b} = 0.28 \pm 0.05$ değerine sahiptir. Bu araştırmacıların elde ettikleri d değerleri C_0 , G ve V' ye bağlı olarak 1.4-29.4 mm arasında değerler almaktadır. Tewari ve ekibi (1994) de yumuşak bölge derinliğini katılaştırma parametrelerine bağlı olarak 7.7-28 mm değerleri arasında bulmuşlardır. Clyne (1984) ise belirli bir katılaştırma şartı için yumuşak bölge derinliğini 38 mm olarak bulmuştur.

2.9.5. λ_2/R oranının teorik değeri ve bazı deneysel çalışmalar

Langer ve Müller-Krumbhaar (1980), teorik olarak katılaştırma parametrelerinden bağımsız olarak ilk ikinci kollar arası mesafenin dendrit uç yarıçapı ile 2.1 ± 0.03 sabitiyle orantılı olduğunu göstermişlerdir.

Somboonsuk, Mason ve Trivedi (1984), Succinonitrile-%5.5 mol Aseton alaşım sistemi için yatay doğrusal katılaştırma metodunu kullanarak, katılaştırma parametrelerinden bağımsız olarak λ_2/R oranını 2.2 ± 0.03 olarak bulmuşlardır.

2.9.6. σ^* değerinin teorik değeri ve deneysel alışmalar

Seetharaman, Fabietti ve Trivedi (1989), $CBr_4-C_2Cl_6$ alaşımı için kararlılık sabiti (σ^*) değerini 0.022 olarak bulmuşlardır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, elde edilen σ^* değerleri marjinal kararlılık teorisinden $\sigma^* = 0.02$ değerine yakın olduğu görülmüştür.

2.10. Sonuç

Bu bölümde zet olarak katılaştırma parametreleri ile mikroyapı parametreleri arasındaki ilişkileri inceleyen belli başlı 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 mikroyapı parametreleri arasında belirgin bir ilişkinin olduğunu göstermektedir.

Deneysel çalışmalarla ilgili elde edilen sonuçlar bölüm 5' de ayrıntılı olarak incelenecektir.

BÖLÜM 3

DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Giriş

Bu bölümde deney sistemi tanıtılacak ve saydam organik maddelerin doğrusal katılaştırılması ile ilgili deneyler için ön bilgi verilecek, 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 sıralanabilir.

1. Deney sistemi, farklı sıcaklık gradyenti ve farklı katılaştırma hızları sağlayabilmelidir. Ayarlanan bir sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızı deney süresince sabit kalabilmelidir.
2. Deney sistemi, mikroyapı parametrelerinin ($\lambda_1, \lambda_2, R, d$) hassas olarak ölçülmesini sağlamalı ve katılma anı gerektiğinde fotoğraflarla tespit edilebilmelidir.

3.2. İkili Organik Alaşım Seçimi

Çoğu metalik alaşımlar ve organik alaşımlar katılma parametrelerine (C_0 , G ve V) bağlı olarak düzlemsel, hücrel ve dendritik formda katılma yapısı gösterirler. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini katılma anında, atomik seviyede katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen olaylar belirler. Saydam organik malzemeler, katı-sıvı arayüzeyini katılma anında doğrudan gözleme imkanı verdiği için metallere nazaran daha iyi inceleme imkanı sağlarlar. Bu tez çalışmasında metalik alaşımların katılma yapısına model teşkil eden Succinonitrile-%3.61 ağı. Acetone ve Succinonitrile-%2 ağı. Camphor ikili saydam organik alaşımları kullanılmıştır.

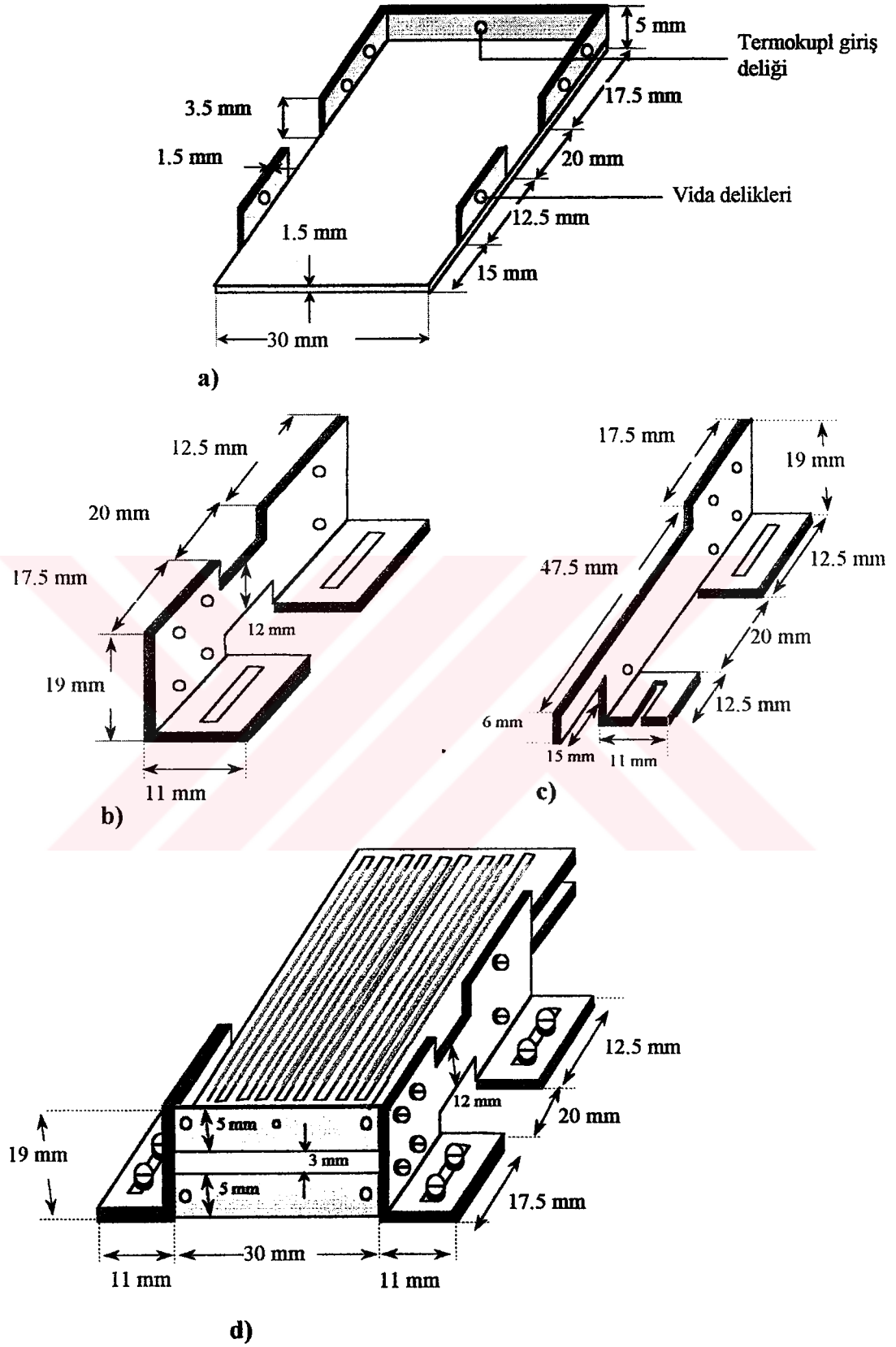
3.3. Sıcaklık Gradyenti Sistemi

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

3.3.1. Isıtıcı sistem

Şekil (3.1a, b, c, d)' de görüldüğü üzere ısıtıcı sistem dört parçadan meydana gelir. Isıtıcı sistem bloğu, ısıyı daha iyi iletmesi, oksitlenmeye dayanıklılığı ve işlenmesi daha kolay olan pirinç malzemesinden yapılmıştır. Isıtıcı sistem bloğu alt ve üst olmak üzere iki parçadan oluşur ve her birinin boyu 65 mm, eni 3 mm ve kalınlığı 5 mm' dir. Bu iki bloğun içi 3,5 mm çapında ve 5 mm aralıklarla 4 adet oluk açılarak ısıtıcı yatak oluşturulmuş ve gövdenin arka kısmına direnç tellerinin giriş ve çıkışını sağlamak amacıyla 4 adet aynı çapta delik açılmıştır. Ayrıca ısıtıcı sistemin sıcaklığını termal çiftle ölçmek için 1 mm genişlikte arka tarafa bir delik açılmıştır. Isıtıcı sistemin, numune tutucusuna iyi temas etmesi ve homojen bir ısı dağılımı sağlanması için ısıtıcı sistem bloğunun alt yüzeyleri parlatma setinde parlatılmıştır. Direnç telleri 0,8 mm iç çaplı, 1,2 mm dış çaplı alümina tüplere yerleştirilerek direnç tellerinin birbirine ve ısıtıcı yatağına temas etmesi engellenmiş olup şekil (1.1d)' de görüldüğü üzere, direnç telleri birbirlerine simetrik olacak şekilde ısıtıcı yatağına döşenmiştir. Düşey doğrultuda ısıtıcıdan ısı kaybını önlemek için her iki pirinç yatağının üst ve alt taraflarına sabun taşı (paraphilite) yerleştirilmiştir.

Isıtıcı alt ve üst yatağını sıkı ve düzgün tutmak için, yüksekliği 19 mm, uzunluğu 65 mm ve kalınlığı 1,5 mm olan pirinç maddesinden yapılmış köşebent kullanılarak, ısıtıcı yataklarını tutmak için sağ ve sol tutuculara vida yuvaları açılmıştır.



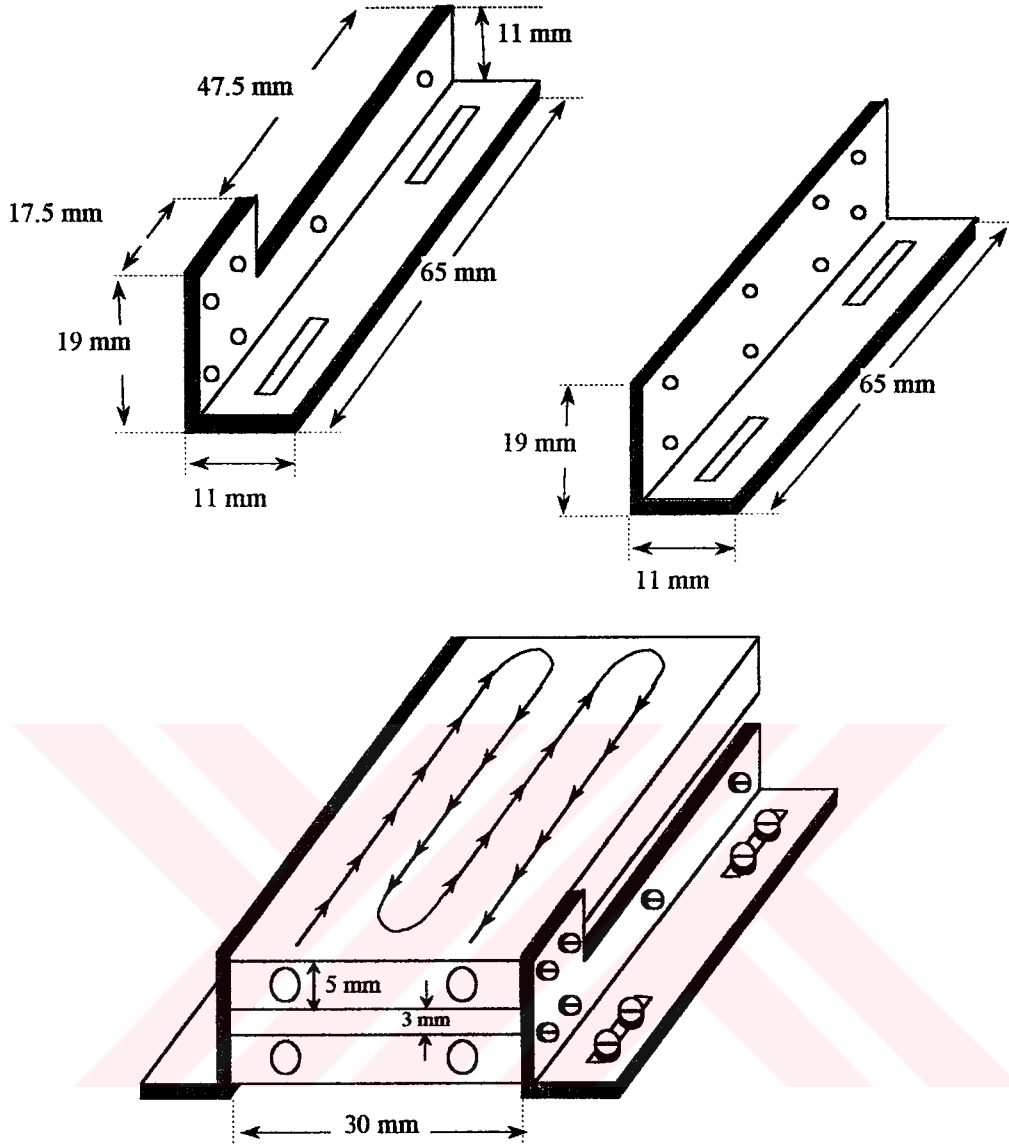
Şekil 3.1 Isıtıcı bloğu oluşturan parçaların şekilleri a) Üst ve alt ısıtıcı tel yatağı
b) Isıtıcı yan duvar tutucu (sağ) c) Isıtıcı yan duvar tutucu (sol)
d) Isıtıcı blok

Mikroskop tablasına yerleştirilen ve gerektiğinde mikroskoptan ayrılabilen 2 mm kalınlığında alüminyumdan tabla hazırlandı ve ısıtıcı blok bu tabla üzerine yerleştirildi. Direnç uçlarının ısıtıcı yatağından çıkış noktasında 0,8 mm çapında ve 3 cm boyunda alümina tüpler kullanılarak direnç tellerinin ısıtıcı bloğuna ve pirinç tablaya temas etmesi engellendi. Isıtıcı sistemin sıcaklığını kontrol etmek için direnç telleri, varyağa ve 905S tipi Eurotherm sıcaklık kontrolcüsüne bağlandı. Isıtıcı sistemin içine yerleştirilen K-tipi termal çift kontrolcüye bağlanarak direnç tellerine termal çiftin ölçüldüğü oranda gerekli güç verildi. Isıtıcı sistemin sıcaklığı bu kontrolcü ile $\pm 0,1$ °C aralığında kontrol edile bilmektedir. Çalışmalarımızda ısıtma sisteminde ve mikroskop üzerinde oluşabilecek buharlaşmalara yer vermemek için 185 °C' nin üzerine çıkılmamıştır.

3.3.2. Soğutucu sistem

Soğutucu sistem de, ısıtıcı sisteme benzer şekilde pirinç maddesi kullanılarak yapılan başlıca dört kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.2a, b, c). Şekil (3.2c)' de görüldüğü gibi soğutucu sistem, 65 mm uzunluğunda, 30 mm eninde ve 5 mm kalınlığında iki tane pirinç bloktan oluşmaktadır. Suyun bu sistemi homojen olarak soğutabilmesi için her blok boyuna 2 mm çapında ve birbirlerine paralel 4 oluk açıldı. Bu blokların birbirleri ile bağlantısını sağlamak için bloğun yan tarafından 2 mm çapında blokları her iki yanından boyunca oluklar açıldı. Su kanallarının yüksek basınçlı sulara dayanması ve sızdırmaması için gümüş kaynak ile kapatıldı. Sadece su giriş ve çıkış delikleri açık bırakılarak bu deliklere 2 mm çapında 5 cm uzunluğunda pirinç borular kaynak yapıldı. Alt ve üst soğutucu blokların numune tutucuya tam temasının sağlanması için parlatma setinde parlatıldı. Alt ve üst soğutucu blok arasında su akışını sağlamak için iki blok arasına lastik hortum takıldı ve su alt bloktan dolandıktan sonra üst bloktan da dolanarak çıkış deliğinden ince lastik hortum vasıtasıyla tahliye edildi. Böylece sistem homojen olarak soğumakta ve incelenecek numuneyi soğutmaktadır.

Soğutucu blokları sabit tutmak için şekil (3.2a-b)' de görüldüğü gibi 19 mm yüksekliğinde 1,5 mm kalınlığında pirinç köşebent kullanıldı ve bu köşebentler vida ile soğutucu bloğa monte edildi.

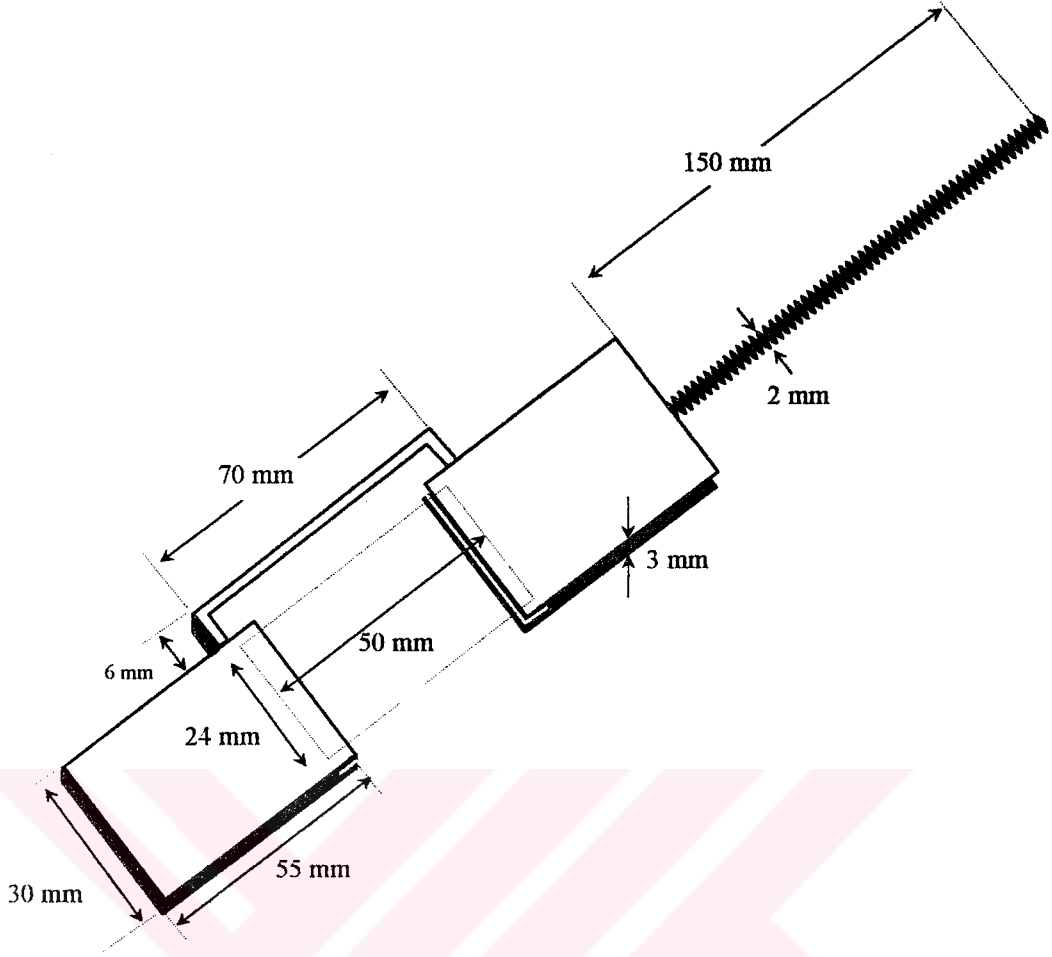


c)

Şekil 3.2. a) Soğutucu yan duvar tutucu (sağ) b) Soğutucu yan duvar tutucu (sol)
c) Soğutucu blok diyagramı

3.3.3. Numune tutucu ve sürücü sistem

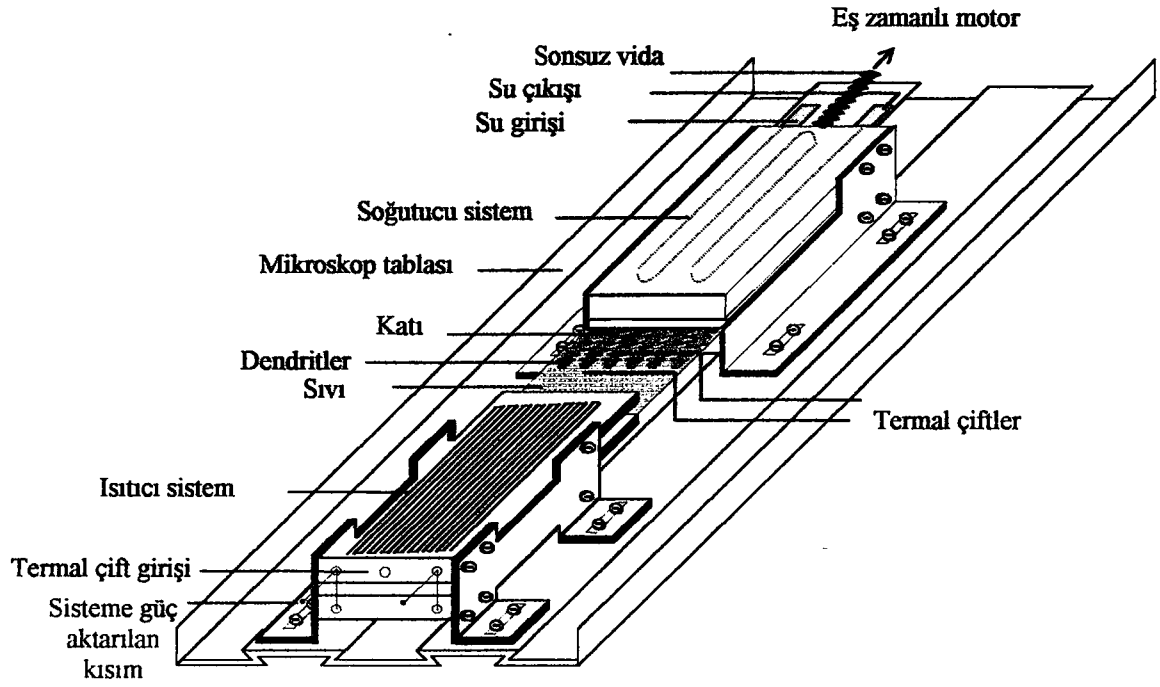
Numune tutucu sistem Şekil (3.3)' de görüldüğü gibi 30 mm eninde, 55 mm uzunluğunda ve 3 mm kalınlığında iki pirinç blok ve 15 cm uzunluğunda sonsuz vidadan ibarettir. Bu iki pirinç bloğun numuneyi tutması için kısa kenarından 2 mm oyuldu. Blokların birbirlerine bağlantısı bir pirinç çubuğun iki levhaya kaynak edilmesi ile sağlandı. Numune yatağını sabit hızla soğuk bölgeye çekmek suretiyle numuneyi katılaştırmak için 15 cm uzunluğunda ve 2 mm' lik sonsuz vida numune yatağına kaynak edildi ve vidanın diğer ucu sürücü motora bağlandı.



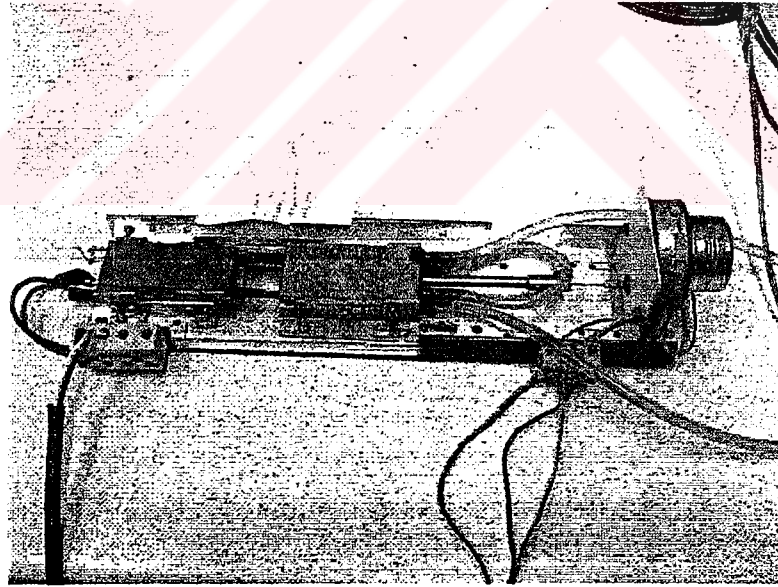
Şekil 3.3. Numune tutucu sisteminin şematik gösterimi.

Denelerimizde 1, 2, 5, 10 ve 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.

Numune yatağı yüzeylerinin ısıtıcı ve soğutucu bloğa tam temas etmesi için yüzeyleri parlatıldı. Isıtıcı sistem, soğutucu sistem ve numune tutucu ve sürücü sistemin birbirlerine monte edilmesiyle Şekil (3.4)' de şeması ve fotoğrafı görülen sıcaklık gradyenti sistemi (yatay doğrusal katılaştırma deney düzeneği) hazırlanmış oldu.



Şekil 3.4a. Sıcaklık gradyenti sisteminin şematik görünüşü



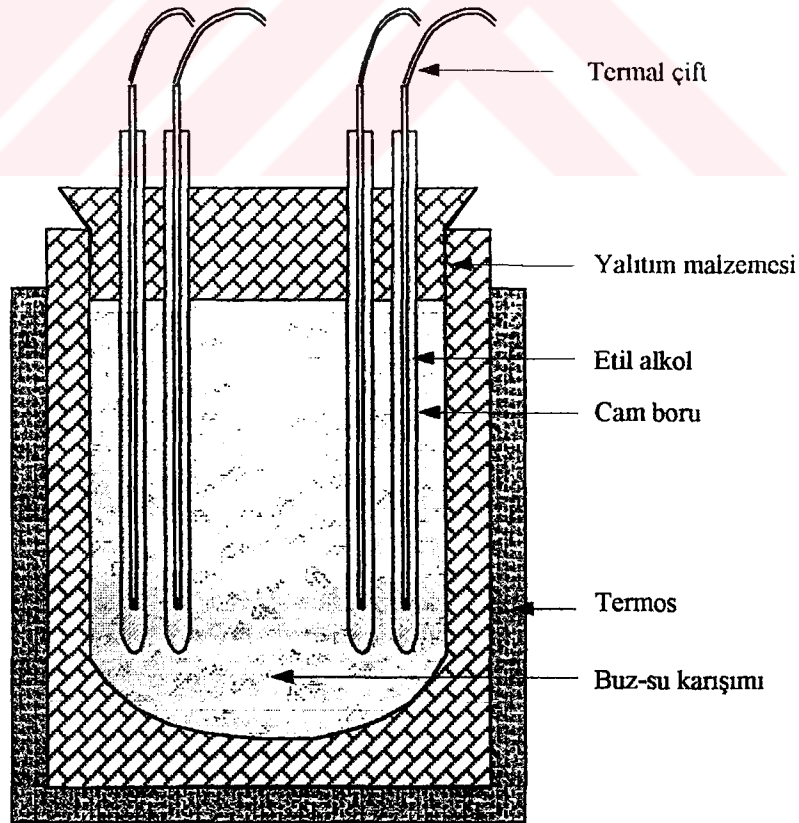
Şekil 3.4b. Sıcaklık gradyenti sisteminin fotoğrafı

3.4. Termokupl (Termal çift)' lar ve Kullanılışı

Termokupllar (Termal çiftler) endüstride fırınların ve eritilen maddelerin sıcaklıklarının ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan alet ve fırınlarda kullanılır. Termal çiftler genellikle birisi saf diğeri alaşımdan yapılmış birbirinden farklı olan iki telden

oluşmaktadır. En yaygın kullanılan termal çiftler Chromel-Alümel (K tipi) ve Platin-%13 Platin-Rodyum (R tipi) termal çiftlerdir. Yüksek sıcaklıklarda Platin-%13 Platin-Rodyum termal çiftleri, düşük sıcaklıklarda ise Chromel-Alümel termal çiftleri daha yaygın olarak kullanılır.

Biz bu çalışmada 50-100 μm kalınlığında Chromel-Alümel termal çifti kullandık. Termal çiftlerin bağlantı yapılacak uçlarındaki yalıtım malzemesi alevde tutularak yakıldı. Bağlantı noktalarında termal çiftlerin uçları bükülerek birbirine teması sağlandı ve oksijen kaynağı ile termal çiftlerin bağlantı noktaları kopmayacak şekilde birleştirildi. Böylece daha ince numune kalıpları elde edilmiş oldu ve daha sonra ohmmetre ile de bağlantı test edildi. Termal çiftlerin kontak uçları yukarıda anlatıldığı gibi numune içerisinde sıcaklık ölçümü alınacak noktada numune kalıbına yerleştirildi. Diğer uçları da termal çiftlerin hassas bir şekilde ölçüm yapıp sıcaklık gradyentlerini hassas bir şekilde bulmak için selektör giriş uçlarına bağlandı ve bağlantı noktaları, içerisinde etil alkol olan ince borulara yerleştirildi ve bu ince borular da içerisinde yaklaşık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de buz-su karışımı olan termosu yerleştirildi (Şekil 3.5).

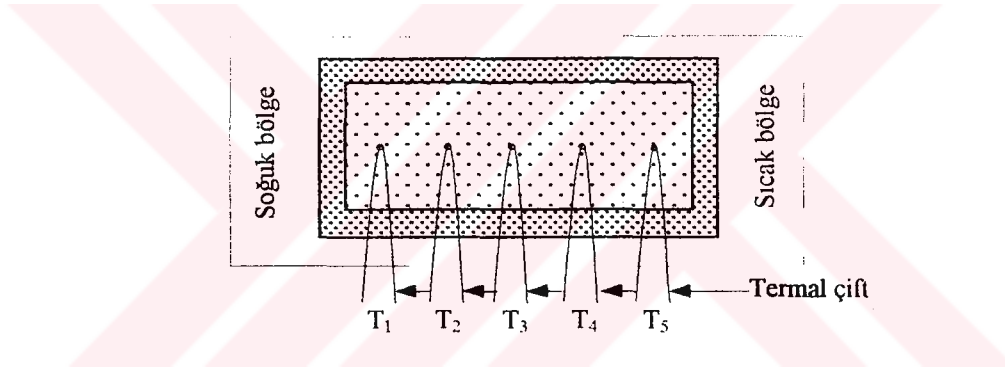


Şekil 3.5. Termal çiftleri sıfır noktasına (Cold junction) sabitlemek için kullanılan termos

Bunu yapmamızdaki amaç referans sıcaklığını 0 °C' ye sabitlemektir. Termal çift selektörünün diğer ucu da Hewlett Packard 34401A model 6.5 dijital hassaslıktaki multimetreye bağlandı ve bu sayede numune sıcaklıklarına karşılık emk' lar μV cinsinden okundu. Kullanılan multimetreye 1 μV ' luk potansiyel farkını ölçebildiğinden sıcaklık ölçümleri ± 0.025 °C hassasiyette yapılmaktadır.

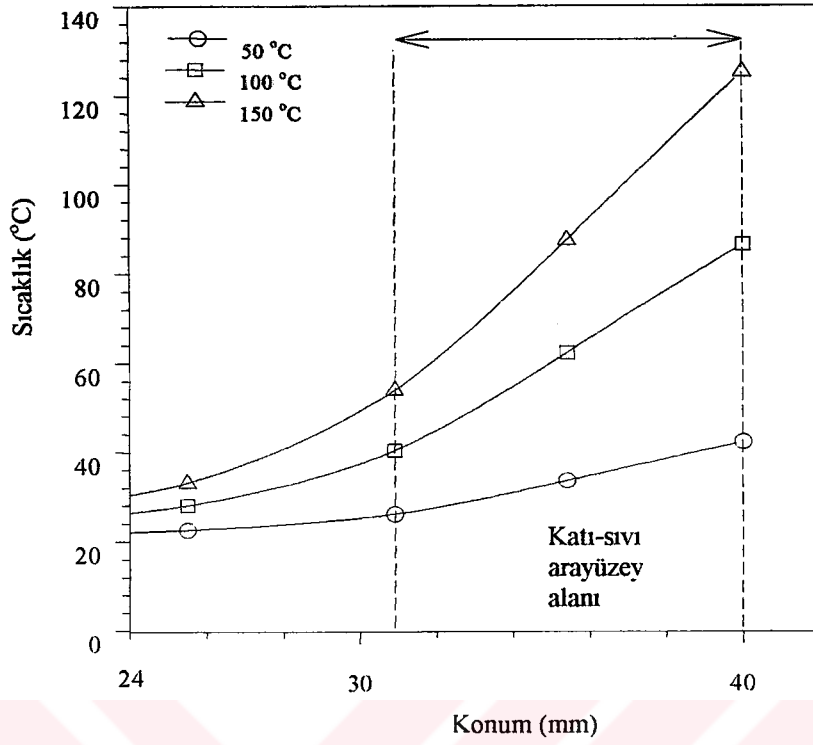
3.5. Sıcaklık Dağılımı

Yapmış olduğumuz deneydeki ölçümlerin güvenilirliği için, numune kalıbı üzerinde sıcaklığın lineer olduğu bölgeyi tespit etmeli, yani numune kalıbı üzerindeki çalışma alanımızı belirlemeliyiz. Bunun için, bir numune kalıbına şekil (3.6)' da olduğu gibi eşit aralıklarla 5 termal çift yerleştirildi ve değişik sıcaklıklarda numunenin sıcaklık dağılımlarını incelendi.



Şekil 3.6. 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 kaydedildi ve termal çiftlerin numune içindeki konumlarına göre sıcaklık dağılım grafiği çizildi. Burada T_1 soğutucu sistemin içinde bulunan termal çiftin, T_5 ise ısıtıcı sistemin içinde bulunan termal çiftin ölçmüş olduğu sıcaklık değerleridir. Şekil (3.7)' de görüldüğü gibi sıcaklığın lineer olduğu bölge 2. ve 4. termal çiftlerin arasında kalan bölgedir.



Şekil 3.7. Numune sıcaklık dağılım grafiği

3.6. Numune Hazırlama

Numune hazırlama; ikili organik alaşımın hazırlanması, numune kalıbının hazırlanması ve numune kalıbının doldurulması olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır.

3.6.1. İkili organik alaşımın hazırlanması

Bu çalışmada ilk olarak Succinonitrile-Aseton ikili organik alaşımı, daha sonrada Succinonitrile-Camphor ikili organik alaşımını hazırlanmıştır. Bu alaşımlar için Merck firmasından temin edilen %99.9 saflığa sahip Succinonitrile yine %99.9 saflığa Aseton ve %99.9 saflığa sahip Camphor malzemeleri, ikili alaşımların bileşenleri olarak kullanılmıştır. Organik alaşımların konulacağı cam şişeleri, sterilize etmek için su ve alkolle yıkandı ve kurumaları için önceden ısıtılmış etüv içinde bir müddet bekletildi.

İkili organik alaşım olarak seçilen Succinonitrile-%3.61 ağırlıkça Aseton ve Succinonitrile-%2 ağırlıkça Camphor alaşımları, bileşenlerinin ağırlıkça yüzdeleri ayrı ayrı hesaplandı ve daha sonra bileşenler ± 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.

3.6.2. Numune kalıbının hazırlanması

Katılma olayını mikroskop altında gözleyebilmek için ince numune kalıbının hazırlanması gerekir. İnce numune kalıpları hazırlamak için yüksek ısıya dayanıklı 24 mm × 50 mm × 0.1 mm boyutlarında cam lameller kullanıldı. Amacımız, iki cam lameli arasında çok ince boşluk bırakacak şekilde yapıştırmak ve içine kılcallık olayı ile inceleyeceğimiz organik alaşımı etüv içinde çektirmektir.

Numune kalıbını hazırlarken lamel üzerinde leke olmaması gerekir bunun için alkolle temizlendi. Aksi takdirde 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 kuruması için beklenildi. Bu işlem sırasında dikkat etmemiz gereken bazı noktalar vardır:

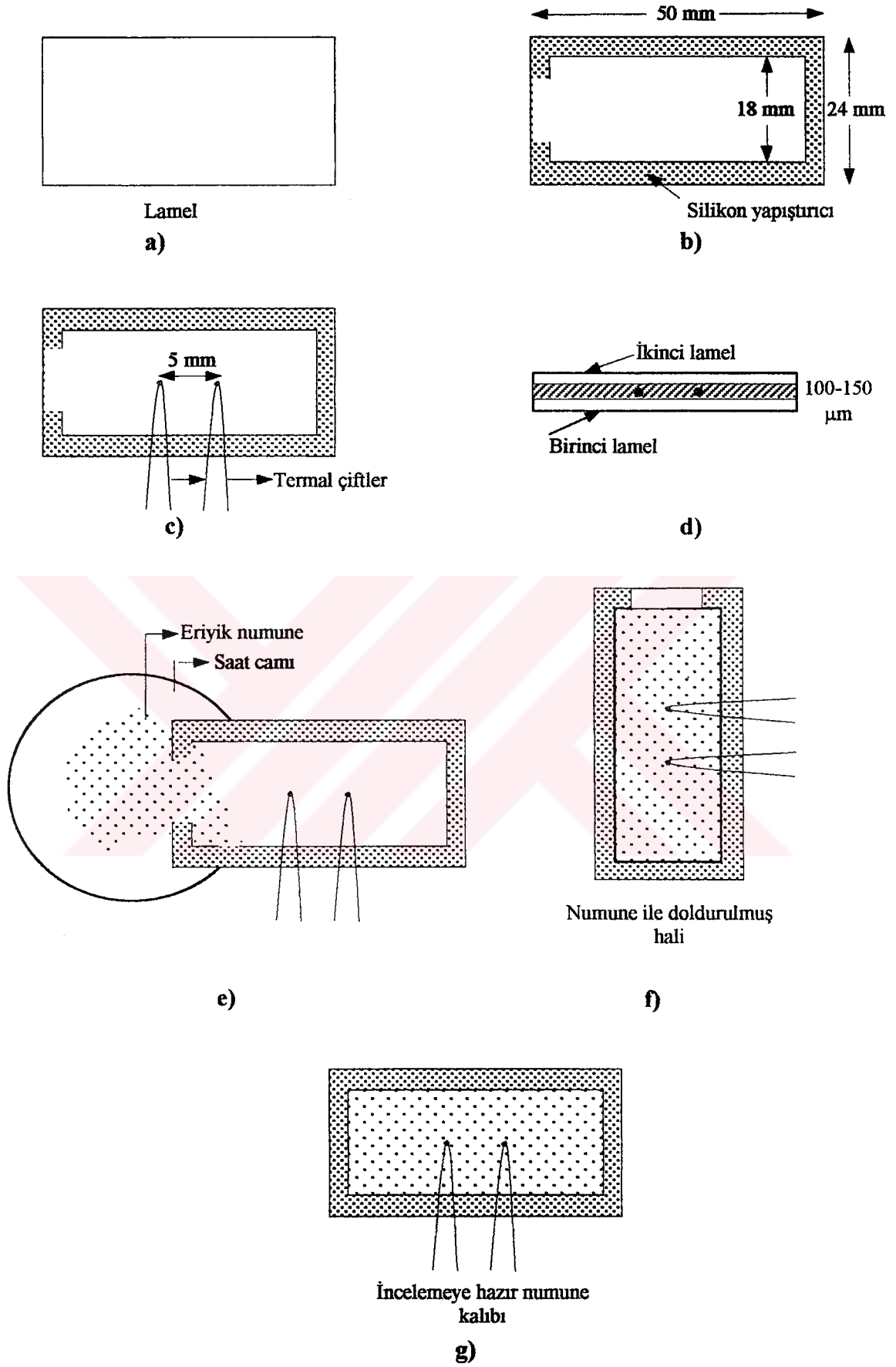
1. Silikon yapıştırıcı lamel kenarlarından içeriye ne fazla sürülmeli nede az sürülmelidir. Çünkü lamel kenarından içeriye yapıştırıcı fazla sürülürse numuneyi inceleme alanımız daralır ve deneyden verimli bir sonuç elde edemeyiz. Yine aynı şekilde lamelin kenarında yapıştırıcıyı az bir yere sürersek sistemin ısı artıca zamanla silikon özelliğini kaybetmeye başladığından numune dışarıya sızacaktır yada dışardan numune içersine hava girerek düzenli ısı akışını bozacaktır.

2. Diğer bir nokta ise, 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.

3.6.3. Numune kalıbının doldurulması

Temiz olarak hazırlanan numune kalıbı kuruduktan sonra, numune ile beraber etüve koyuldu ve ısınmaları sağlandı. Erimiş olan numuneden yeterli miktardaki malzeme etüv içindeki saat camına dökülerek (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. Numunenin kalıba dolma işlemi bittikten ve numune kalıpta katılaştıktan sonra numune kalıbının dört bir kenarı silikon yapıştırıcı ile kapatılarak numune incelemeye hazır hale getirildi. Numune kalıbının hazırlanma safhaları şekil (3.8)'de görülmektedir.

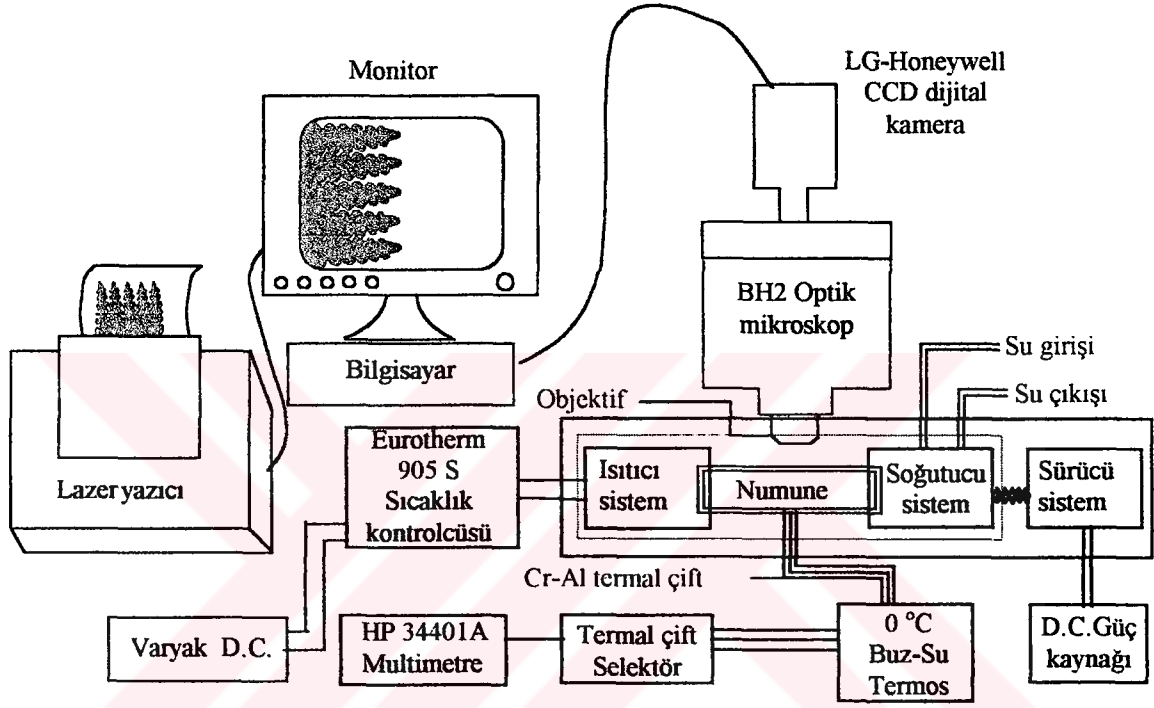




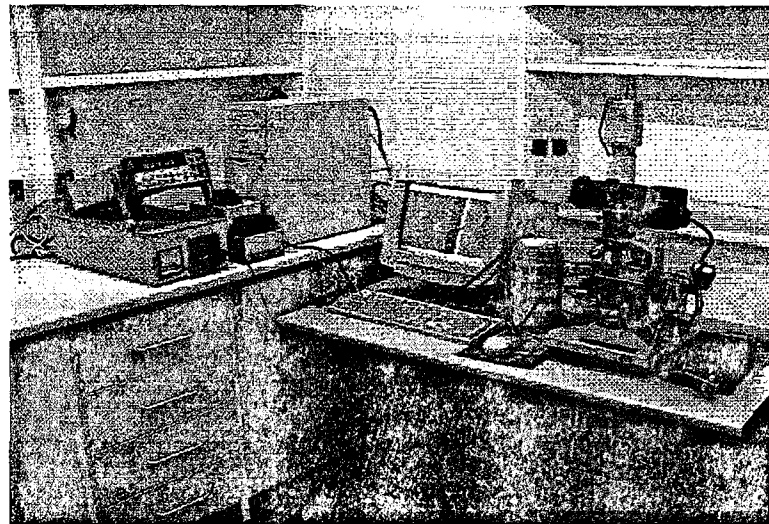
Şekil 3.8. Numune kalıbının hazırlanma safhaları

3.7. Deney Sisteminin Kuruluşu ve Deneyin Yapılışı

Sıcaklık gradyenti sistemi ve LG Honeywell marka rekli CCD kamera, Olympus BH2 marka mikroskop' a şekil (3.9a-b)' de sırasıyla şematik çizimi ve fotoğrafı görülen şekliyle monte edildi ve deney düzeneği hazırlandı. Bu sistemde mikroskoptaki görüntü, dijital bir kamera yardımıyla bilgisayara aktarıldı ve Hauppauge Win TV programı yardımıyla dendritik katılaştırma olayı gözlenip, katılaştırma fotoğrafları çekildi.

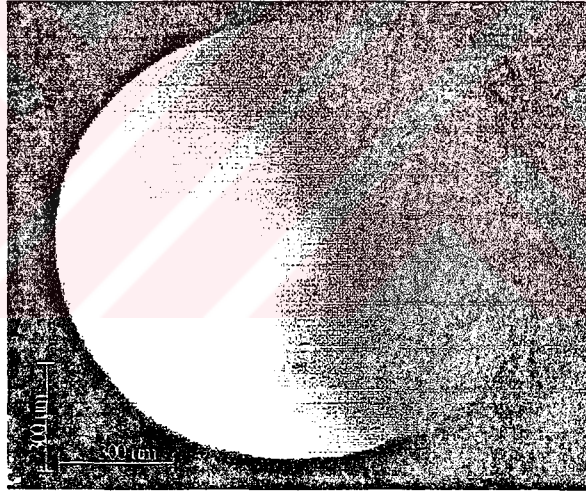


Şekil 3.9a. Deney düzeneğinin şematik diyagramı.



Şekil 3.9b. Deney düzeneğinin fotoğrafı

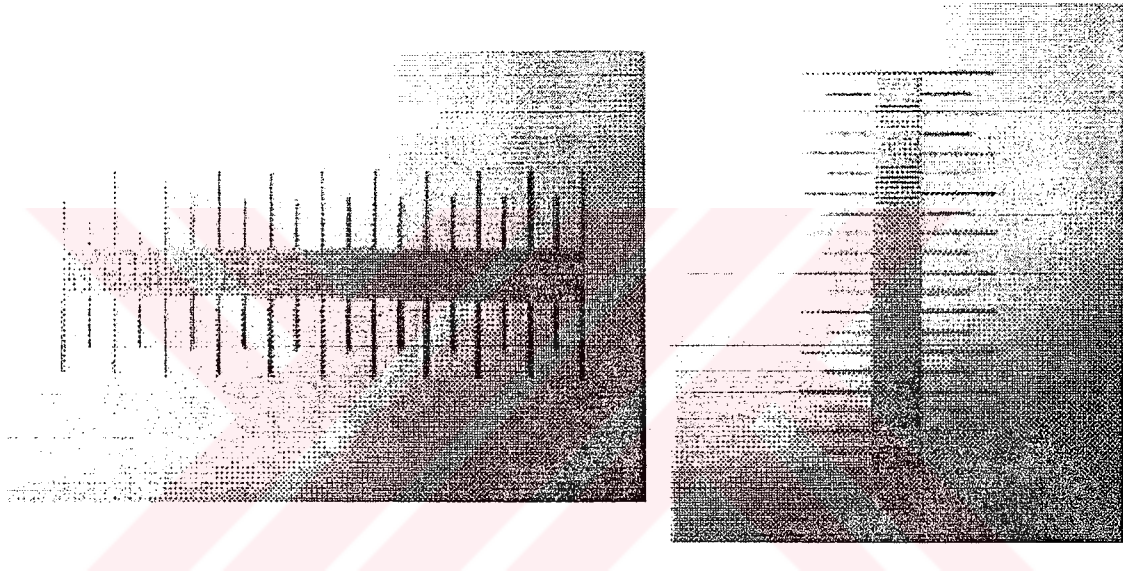
Görüntü analiz sisteminde kullanılan dijital kameranın yatay x ve düşey y yönlerindeki çözünürlükleri birbirinden farklıdır. Kameranın x yönündeki çözünürlüğü 768 pixel iken y yönündeki çözünürlüğü 484 pixel' dir. Bu yüzden bu kamera ile çekilen fotoğraflar gerçek boyutları ile resimlenememektedir. Gerçekte daire şeklinde olan bir alümina borunun görüntü analiz sistemiyle çekilen fotoğrafları şekil (3.10)' da gösterildiği gibi elips şeklinde olmaktadır. Bu fotoğraf üzerinde yapılan ölçümlerde tek bir eksendeki büyütme faktörünün kullanılması yanlış sonuçlar vermektedir. Fotoğrafların gerçek koordinatlarını bulabilmek için fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüne bölünmesi gerekir. Büyütme faktörü, 10 μm ' 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 x ve y doğrultuları için ayrı ayrı çekilmelidir. Fotoğraf üzerinden okunan x koordinatları x yönündeki büyütme faktörü ile y koordinatları ise y yönündeki büyütme faktörüne bölündüğünde gerçek koordinatlar elde edilmektedir.



Şekil 3.10. Gerçekte daire şeklinde olan alümina borunun görüntü analiz sistemiyle çekilen fotoğrafı.

Şimdi şekil (3.10)' da elips şeklinde görünen fotoğraf üzerinden yapacağımız ölçümler ile bu fotoğrafın gerçekte daire şeklinde olması gerektiğini gösterelim. Şekil (3.10)' da gösterilen fotoğraf, mikroskop ile dijital kamera arasındaki optik yol kısa iken x2,5' luk objektif ile çekildiği için büyütme faktörünün hesaplanacağı gratikülanın fotoğrafları da x2,5' luk objektif ile çekildi. Microsoft Word programı kullanılarak gratiküla üzerinde x yönünde 1000 μm mesafesinin 96 mm, y yönünde ise 1000 μm mesafenin 80.33 mm

geldiği ölçüldü. Şekil (3.10)' da ki elipsin x yönündeki çapı 115,9 mm ölçülürken y yönündeki çapı ise 99,9 mm olarak ölçüldü. Gratiküla ile hesaplanan büyütme faktörü ile ölçülen çaplar arasında kurulan basit orantı ile elipsin x yönündeki çapının 1280 μm , y yönündeki çapının ise 1274 μm olduğu hesaplanmıştır. Bu ise ± 3 μm ölçüm hatası ile x ve y yönündeki çaplarının eşit olduğunu göstermektedir. Böylece şekil (3.10)' da elips gibi görünen fotoğrafın gerçekte bir daire olduğu görülmektedir. Şekil (3.11)' de büyütme faktörlerinin hesaplanmış olduğu gratikülanın x ve y yönlerindeki fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.11. 5' lik objektif için, X ve Y doğrultularındaki büyütme faktörünün hesabında kullanılan gratikülanın fotoğrafları.

Bu çalışmada dendritlerin fotoğrafları x2,5, x5, x10 ve x20' lik objektifler ile çekildi. Katılma anında çekilen dijital fotoğraflardan ölçülen dendritik mikroyapı parametrelerinin gerçek değerinin bulunması için büyütme faktörünün bilinmesine ihtiyaç vardır. Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için 1mm' lik bir mikrometre (gratiküla) kullanıldı. Mikrometrenin fotoğrafı, ölçüm yapılan dendrit fotoğraflarının çekilmiş olduğu objektif ile çekildi. Bu çalışma da kullanılan objektifler ve o objektife bağlı büyütme faktörleri tablo (3.1)' de görülmektedir.

Tablo 3.1. x2,5, x5, x10 ve x20' lik objektiflerle yatay ve dikey ekseninde çekilen gratiküla fotoğraflardan ölçülen değerler ile gerçek değerlerinin karşılaştırılmasından hesaplanan büyütme faktörleri (CCD kamera için)

Objektif	x2,5	x2,5	x2,5	x5	x5	x5	x10	X10	x10	x20	x20	x20
X/Y/Z Eksen	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
Büyütme Faktörü M	96	80,33	125,18	199,33	165	258,76	389	320	503,7	781	643	1011,64

3.7.1. Succinonitrile-%3,61 ağ. Aseton alaşımının doğrusal katılaştırma deneyinin yapılması

Succinonitrile-%3,61 ağ. Aseton alaşımının bileşenleri hassas terazide tartılarak toplam 25 g alaşım hazırlandı ve yukarıda anlatıldığı gibi kılcallık etkisinden yararlanılarak eriyik haldeki alaşım numune kalıbı içersine dolduruldu ve numune kalıbının açık olan ağzı silikonla kapatıldı. Silikon kurduktan sonra numune kalıbının son kapatılan ağzı soğutucu sisteme gelecek şekilde numune kalıbı sıcaklık gradyenti sistemindeki numune yatağına yerleştirildi. Termal çiftlerin ölçüm esnasında seçimi için selektöre ve daha sonrada multimetreye bağlandı. Sıcaklık ölçümünde buzlu suyun sıcaklığını, 0 °C, referans alması için termal çiftlerle selektörden gelen kabloların bağlantı noktası termos içersindeki cam tüplere yerleştirildi.

Isıtıcı sistem içersine K tipi termal çift yerleştirilerek Euroterm 905S sıcaklık kontrolcüsü ile bağlantısı yapıldı ve yine bağlantı noktası içersinde buzlu su bulunan termosaya yerleştirildi. Kontrolcü-varyak-ısıtıcı sistemdeki rezistans tellerinin bağlantısı yapıldı ve soğutucu sistemin çalışması için musluk açıldı. Sıcaklık kontrolcüsünde sıcaklık 185 °C' ye ayarlandı ve rezistans telleri bu ölçüde varyaktan güç alarak ısıtıcı sistemin 185±0,1 °C' de sıcaklığı sabit tutuldu. Bu çalışmada beş farklı sıcaklık değerleri (185 °C, 170 °C, 155 °C, 140 °C ve 125 °C) ve dolayısıyla beş farklı sıcaklık gradyenti elde edildi. Belirtilen sabit sıcaklıkta ısıtıcı ve soğutucu sistemle temas halinde bulunan numune, deneye başlanmadan önce katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi için beklendi. Katı-sıvı arayüzeyi dengeye geldikten sonra katılaştırma deneyleri ilk önce katılaştırma hızı sabit tutularak (6.5 µm/s) beş farklı sıcaklık gradyenti için yapıldı. Daha sonra, sıcaklık gradyenti sabit tutularak, sırasıyla 1, 2, 5, 10 ve 20 devir/dakika hızlarındaki senkronize sürücü motorlar ile numune yatağı sıcak bölgeden soğuk bölgeye çekilmek suretiyle

numune beş farklı hızda katılaştırıldı. Katılma esnasında dendritlerin fotoğrafı mikroyapı parametrelerini ölçmek için değişik objektiflerle çekildi.

3.7.2. Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımının doğrusal katılaştırma deneyinin yapılması

Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımının bileşenleri yine hassas terazide tartılarak toplam 50 g alaşım hazırlandı ve yukarıda Succinonitrile-%3,61 ağ. Aseton alaşımının sistemindeki yapılan işlemler aynen yapıldı ve sıcaklık kontrolcüsünde sıcaklık 175 °C' ye ayarlandı. Yine bu çalışmada beş farklı sıcaklık değeri kullanarak (175 °C, 160 °C, 145 °C, 130 °C ve 120 °C) beş farklı sıcaklık gradyenti elde edildi. Bu alaşım sistemi içinde deneyler benzer katılma şartları altında tekrarlandı.

3.8. Katılaştırma ve Mikroyapı Parametrelerinin Ölçümü

Dendritik yapının oluşması için ya saf maddelerde bir sıcaklık gradyenti (Trivedi, 1984) yada alaşım sisteminde en azından bir çözünen gradyentinin (Hunt, 1996) olması gerekmektedir. Dendritik yapı λ_1 (birincil dendrit kollar arası mesafe), λ_2 (ikincil dendrit kollar arası mesafe), R (dendrit uç eğrilik yarıçapı) ve d (yumuşak bölge derinliği) parametreleri ile karakterize edilmektedir. Alaşım sistemlerinin doğrusal katılaştırılması için G (sıcaklık gradyenti) ve V (katılma hızı) gibi katılaştırma parametrelerinin kontrol edilmesi ve kararlı hale getirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Böylece alaşım sistemlerine ait mikroyapı parametreleri (λ_1 , λ_2 , R ve d), sıcaklık gradyenti ve katılma hızı vasıtasıyla kontrol edilebilmektedir.

3.8.1. Katılaştırma parametrelerinin ölçümü

3.8.1.1. Sıcaklık gradyentinin ölçümü

Numune kararlı duruma geldikten sonra, sisteme bağlı sürücü motor çalıştırılarak numunenin soğutucu sisteme çekilmesi vasıtasıyla katılma başlatıldı. Katılan arayüzey numune içinde bulunan 1. termal çiftte ulaştığı anda hem T_1 hem de T_2 sıcaklığı yaklaşık eş zamanlı olarak HP 34401A model mikrometre tarafından e.m.k cinsinden ölçüldü ve daha sonra termal çiftlerin okuduğu μV biriminden sıcaklık, K-tipi termal çift için belirlenmiş $\mu V/^\circ C$ tablosundan (Ek.1) birimi °C' ye çevrildi. Termal çiftler arasındaki

sıcaklık farkının (ΔT) termal çiftler arası mesafeye (Δx) bölünmesi ile sıcaklık gradyenti K/mm cinsinden 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. Bu mesafe mikroskop tablası üzerinde bulunan 100 μm hassasiyete sahip verniyeden okundu.

3.8.1.2. Katılma hızının ölçümü

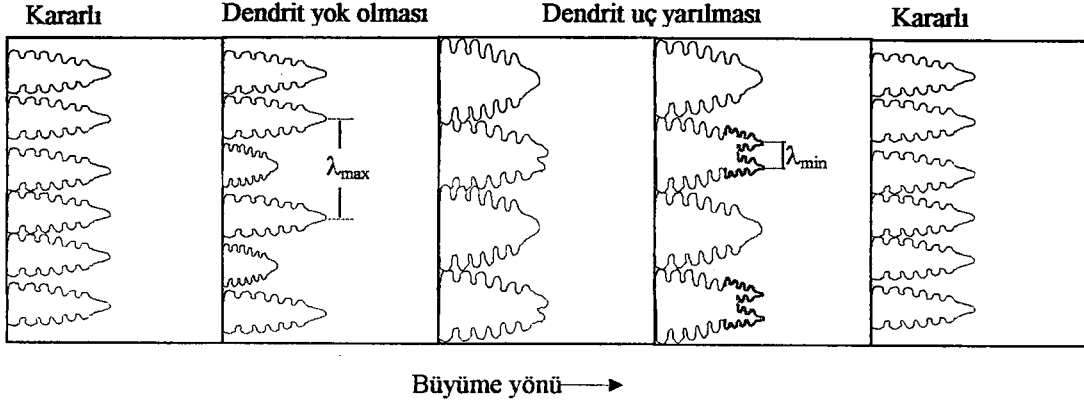
Kontrol altında tutacağımız bir diğer parametre katılma hızıdır (V), katılaştırma hızı katı- sıvı arayüzeyinin ilerleme hızıdır. Katılma hızını bulmak için şu yöntem izlenir: Katılma başlatıldıktan sonra arayüzey birinci termal çifte geldiğinde kronometre çalıştırılır, arayüzey ikinci termal çifte geldiğinde kronometre durdurulur ve geçen zaman 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 $\mu m/s$ cinsinden hesaplandı.

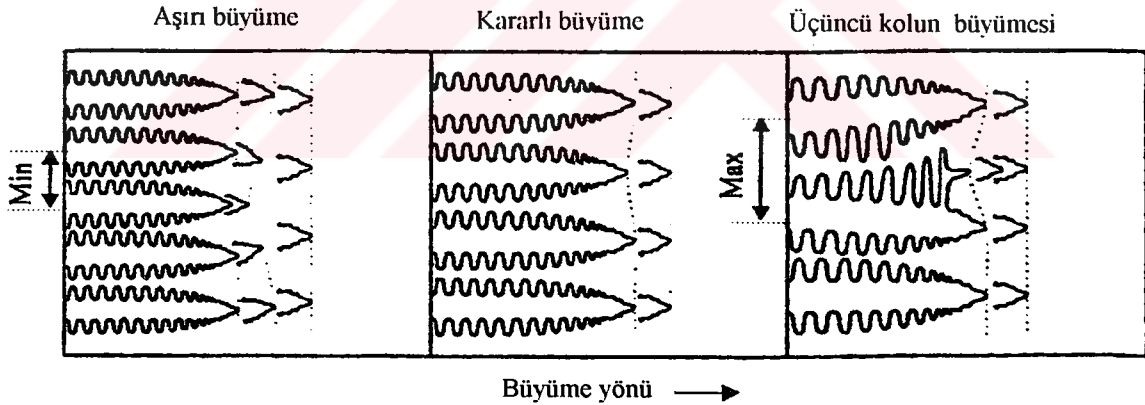
3.8.2. Mikroyapı parametrelerinin ölçülmesi

Mikroyapı parametrelerinin ölçülmesine geçmeden önce dendrit mesafelerinin oluşmasında bu mesafeleri düzenleyen literatüre geçmiş bazı mekanizmalardan bahsetmek gerekir (Han ve Trivedi, 1994, Makkonen, 2000, Gandin ve ark., 1996). Dendritik yapılar için kararsız birincil kol mesafelerinin bulunduğu aralık tanımlanmıştır. Bu mekanizma dendritik yok olması mekanizması olarak bilinir. Bu mekanizmaya göre eğer oluşan bölgesel (local) mesafe kararlı mesafeden daha küçük ise dendritik yok olması gözlenir. Tersine 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 λ_{min} , uç yarıması oluşmadan hemen önceki bölgesel mesafede λ_{max} olarak ölçülmüştür (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Dendrit yok olması ve dendrit uç yarılmaması

Bir üçüncü 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. Bu üçüncül kol olgunlaştığında zamanla birincil kolun yerini alır (Şekil 3.13).



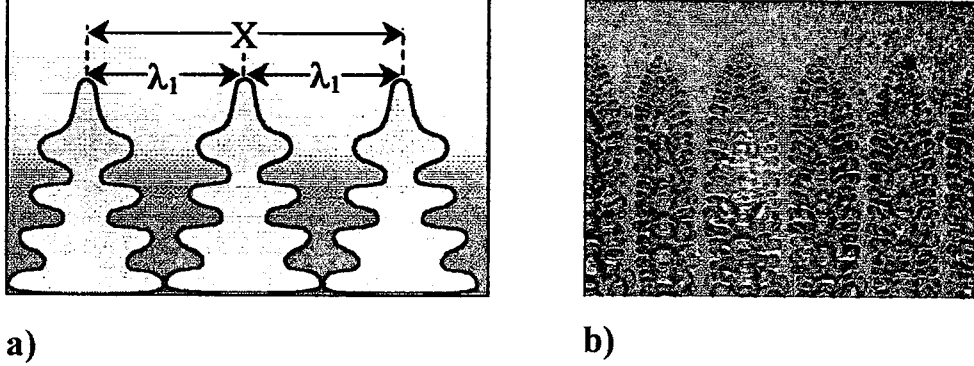
Şekil 3.13. İkincil koldan üçüncül kol oluşması

3.8.2.1. Birincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçümü

Birincil dendrit kollar arası mesafe şekil (3.14 a-b)' de şema ve fotoğraflarda gösterildiği gibi en yakın iki dendrit gövdesinin merkezden merkeze olan mesafesi olarak bilinir. İstatistik güvenilirlik için çekilen fotoğraflarda birincil dendrit kolların sayısı mümkün olduğunca fazla olmalıdır. Fotoğraf üzerindeki toplam birincil kollar arası mesafe, toplam aralık sayısına bölünerek gerçek değerlere yakın mesafeler elde edilir.

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

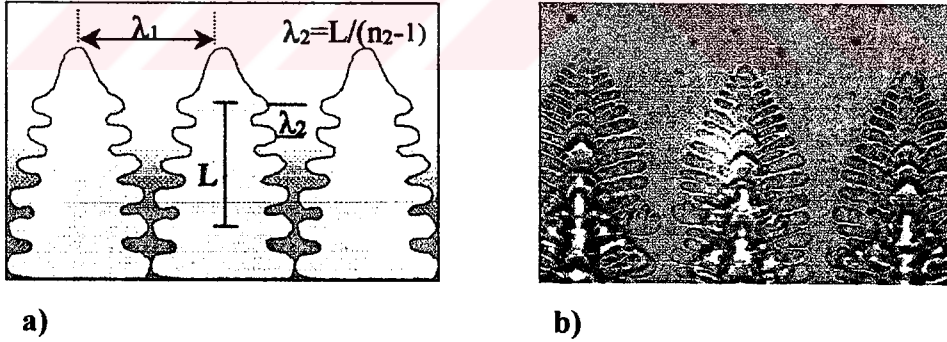
Burada X birincil dendritler arasındaki toplam uzunluk, n_1 ise birincil dendrit kollarının sayısıdır.



Şekil 3.14. Birincil dendrit kol mesafesinin ölçümü a) Şematik
b) Organik malzemedeki görüntüsü

3.8.2.2. İkincil dendrit kolları arası mesafe ve ölçümü

İkincil dendrit kolları arası mesafe olarak bilinen λ_2 , şekil (3.15)' de görüldüğü gibi ana dendrit gövdesine dik olarak yana doğru büyüyen ikincil kollar arasındaki mesafedir.



Şekil 3.15. İkincil dendrit kolları arası mesafenin ölçümü a) Şematik
b) Organik malzemedeki görüntüsü

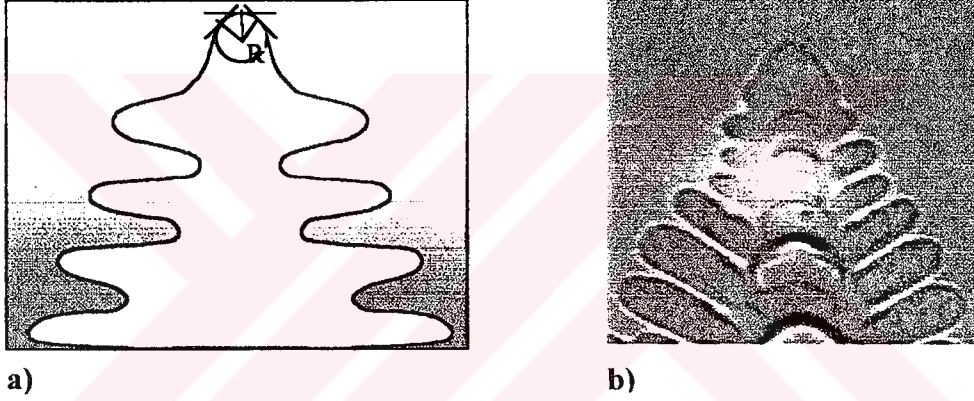
Bu mesafe numunenin boyuna kesitindeki görüntülerinden alındı. Ölçüm ise, dendrit ucuna yakın kısımdaki en az 5-10 ikincil kol arasındaki toplam mesafe, toplam aralık sayısına bölünmesi ile hesaplandı.

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

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.

3.8.2.3. Dendrit uç yarıçapı ve ölçümü

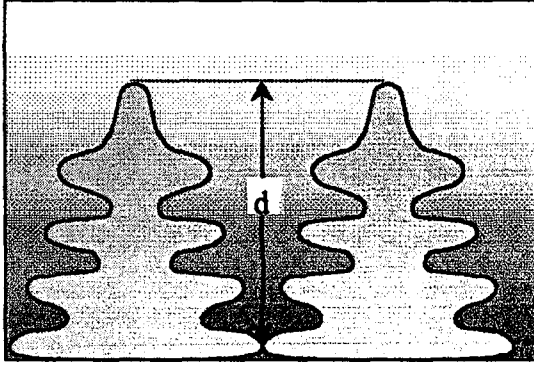
Bir dendrit başlıca birincil kol(λ_1), ikincil kollar(λ_2) ve bir uç kısımdan oluşmaktadır. Şekil (3.16)'da şematik olarak çizilen bir dendrit yapısında görüldüğü gibi uç kısım, parabolik biçime sahiptir. Bu uç kısma birkaç noktadan teğetler çizilip, teğetlerin eğri ile temas noktalarından çizilen diklerin 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.



Şekil 3.16. Dendrit uç yarıçapının gösterimi a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü

3.8.2.4. Yumuşak bölge derinliği ve ölçümü

Yumuşak bölge derinliği d , tanım olarak katı ve sıvı'nın bir arada bulunduğu yani birbirine paralel dendritler ve arasında sıvı fazın oluşturduğu hamur bölgenin derinliğidir. Başka bir tanımla birbirine paralel dendrit gövdeleri dizecek olursak, dendrit tepe kısmından, ikincil kolların kabalaştığı ve birbirine fermuar gibi geçtiği bölgeye kadar olan uzaklık şeklinde ifade edebiliriz (Şekil 3.17). Hesaplamalarda numunenin boyuna kesitindeki bütün dendritler için yumuşak bölge derinlikleri (d) ölçüldü ve ortalamalar alındı.



a)



b)

Şekil 3.17. Yumuşak bölgenin görünümü a) Şematik b) Organik malzemedeki görüntüsü

3.9. Hesaplamalar

Her iki alaşım içinde sıcaklık gradyent (G) ve katılma hızını (V) yukarda belirtilen formüller ile ayrı ayrı hesaplandı. Katılaştırma boyunca her alaşım için ayrı ayrı çekilen 75' er adet dijital fotoğraflar Microsoft Word programında açılarak mikroyapı parametreleri yukarda anlatılan mekanizmalar ve hesaplama yöntemleri göz önünde bulundurularak cm cinsinden hesaplandı ve daha sonra her objektif için, o objektife ait büyütme faktörüne bölünerek gerçek değerleri bulundu. Daha sonra bu değerler μm ' ye çevrilerek her G ve V değeri için $\lambda_{1 \max}$, $\lambda_{1 \min}$, $\lambda_{1 \text{ort}}$, λ_2 , R ve d değerleri hesaplanandı.

BÖLÜM 4

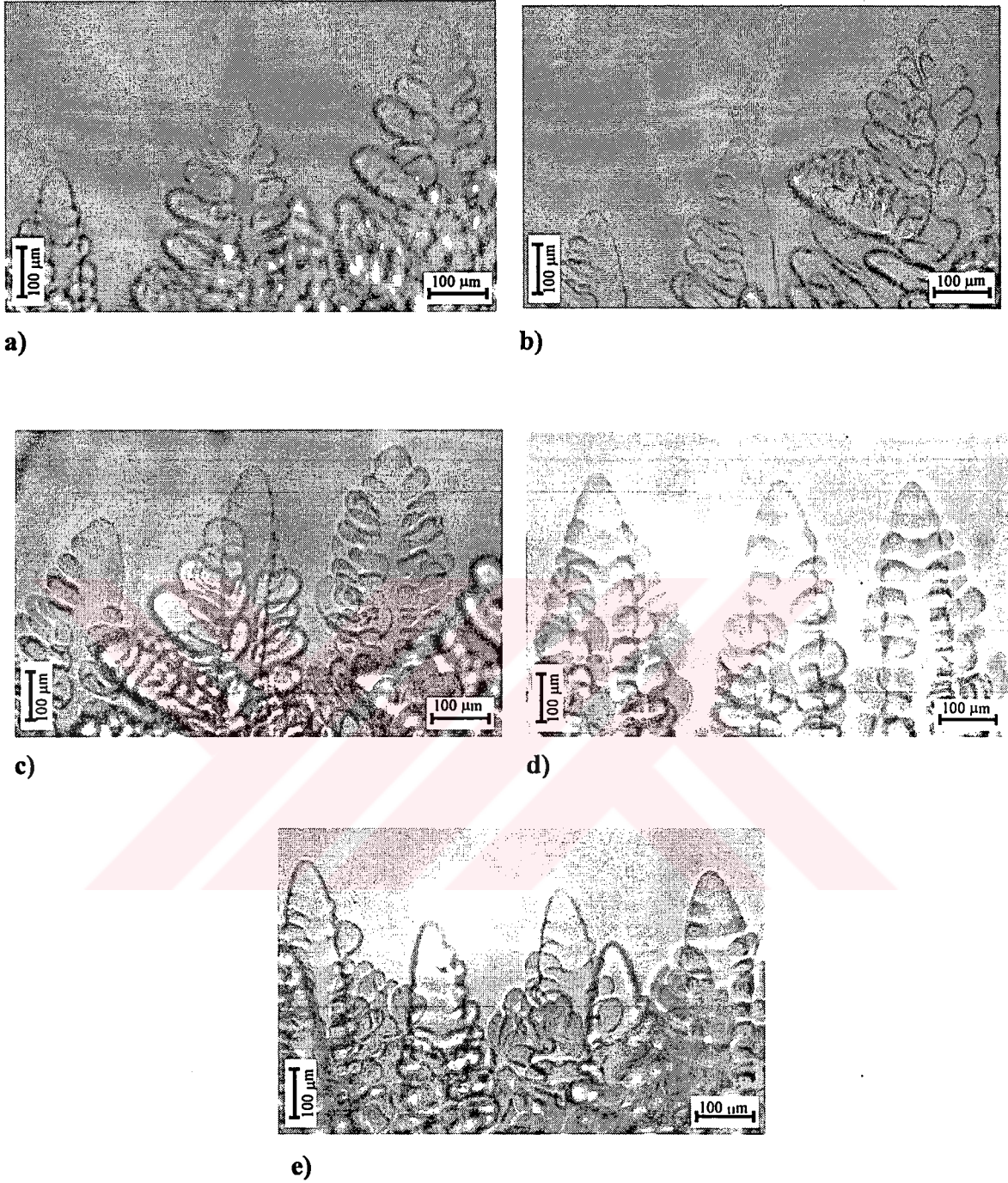
SONUÇLAR ve HESAPLAMALAR

4.1. Giriş

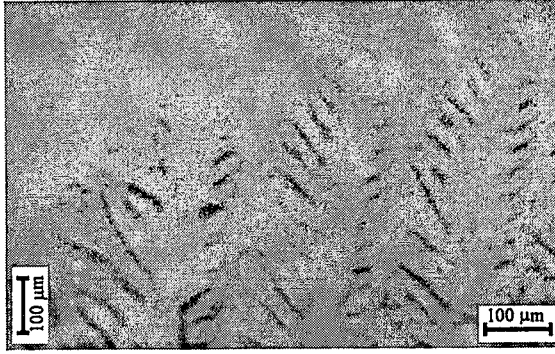
Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş ve istatistik hesaplamaları yapılmış olup sonuçlar tablo ve grafiklerle verilmiştir. Her iki alaşım içinde mikroyapı parametreleri (λ_1 , λ_2 , R ve d), sabit sıcaklık gradyentinde, beş farklı hızda ve sabit katılaştırma hızında, beş farklı sıcaklık gradyentinde olmak üzere elde edilmiştir. Lineer regrasyon analizi yapılarak, mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine bağıllığını ifade eden bağıntılar ve mikroyapı parametrelerinin kendi aralarındaki ilişkileri elde edilmiştir. Ancak Succinonitrile-%2 ağ. Camphor için sabit katılaştırma hızında farklı sıcaklık gradyentinde çekilen dijital fotoğraflarda d parametresi (yumuşak bölge derinliği), fotoğraf çekilebilecek maksimum alandan daha büyük olduğu için ölçümü yapılamamıştır.

4.2. Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton için ölçülen mikroyapı parametreleri ve değerlendirilmesi

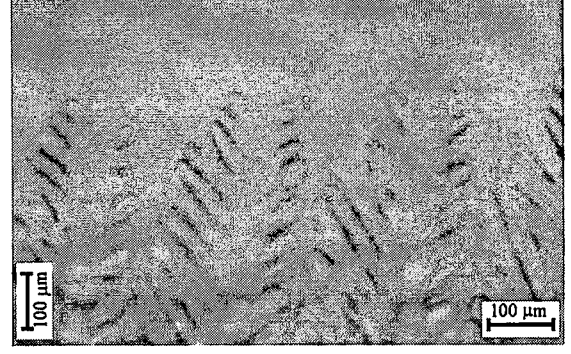
Katılma anında mikroyapı parametrelerini ölçmek için çekilen dijital fotoğraflardan bazıları şekil (4.1) ve (4.2)' de görülmektedir. Katılaştırma anında yönlenecek büyüyen dendritler arası mesafeler kimi yerde dar kimi yerde geniş gözlenmiştir, bunun sebebi daha önce 3. bölümde ayrıntılı olarak verilen dendrit yok olması (dendrit elimination), dendrit uç yarılması (tip splitting) ve üçüncül koldan birincil kol oluşması (growth of tertiary arm) mekanizmalarıdır, ilgili fotoğraflar şekil (4.3)' de görülmektedir.



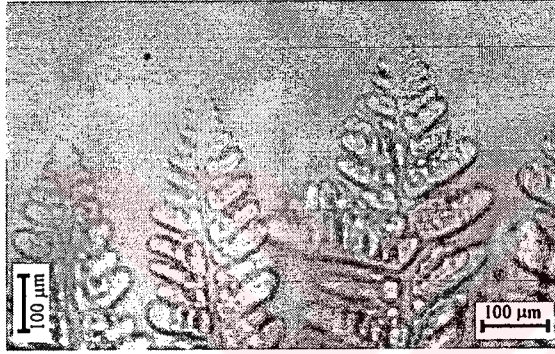
Şekil 4.1. Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşım sisteminde sabit katılaştırma hızında ($V=6.5 \mu\text{m/s}$) farklı sıcaklık gradyentlerinde elde edilen katılaştırma yapılarının fotoğrafları a) $G=3.53 \text{ K/mm}$ b) $G=4.10 \text{ K/mm}$ c) $G=4.60 \text{ K/mm}$ d) $G=5.10 \text{ K/mm}$ e) 5.70 K/mm



a)



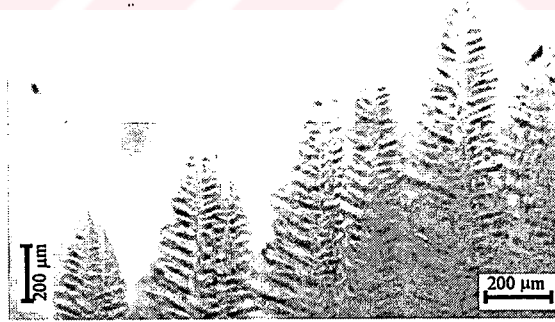
b)



c)

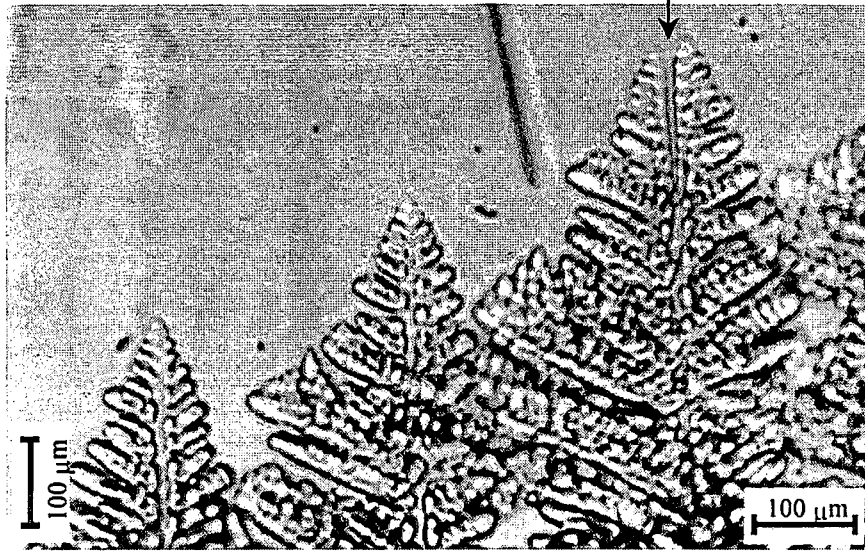


d)



e)

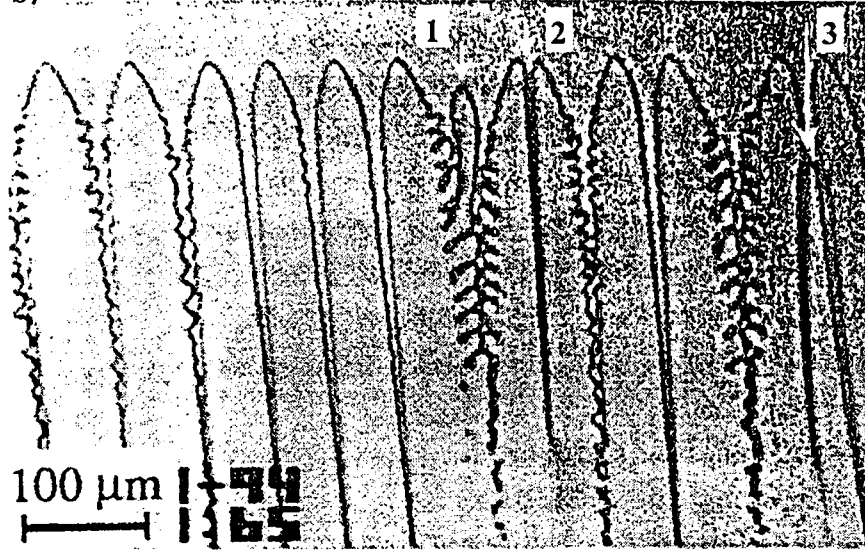
Şekil 4.2. Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşım sisteminde sabit sıcaklık gradyentinde ($G=5.7$ K/mm) farklı katılaştırma hızların da elde edilen katılaşma yapılarının fotoğrafları a) $V=6.5$ $\mu\text{m/s}$ b) $V=12.5$ $\mu\text{m/s}$ c) $V=34.2$ $\mu\text{m/s}$ d) $V=60$ $\mu\text{m/s}$ e) $V=113$ $\mu\text{m/s}$



a)



b)

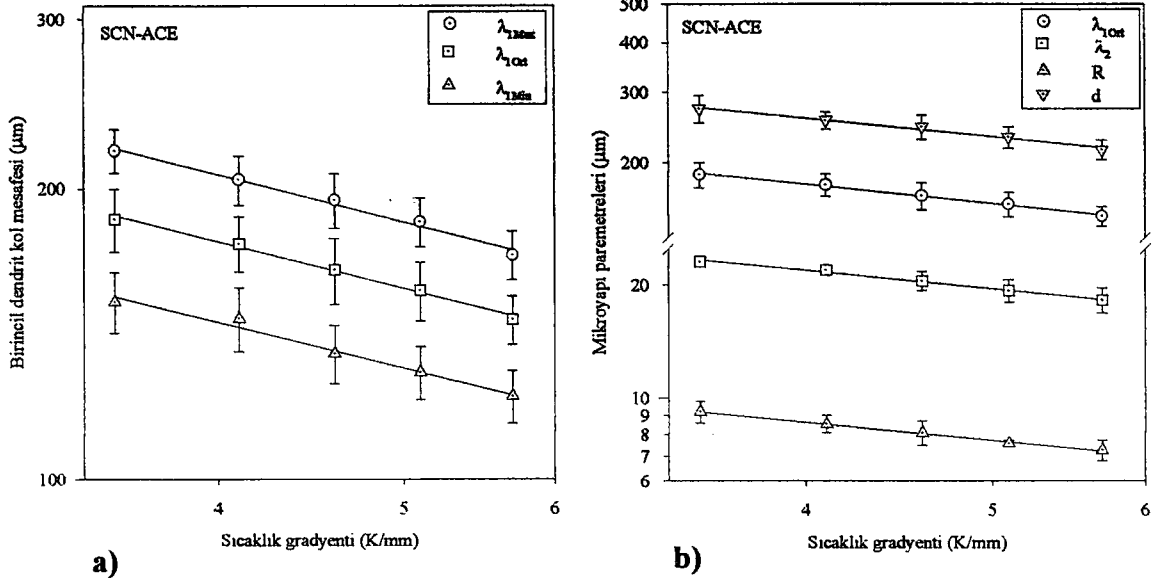


c)

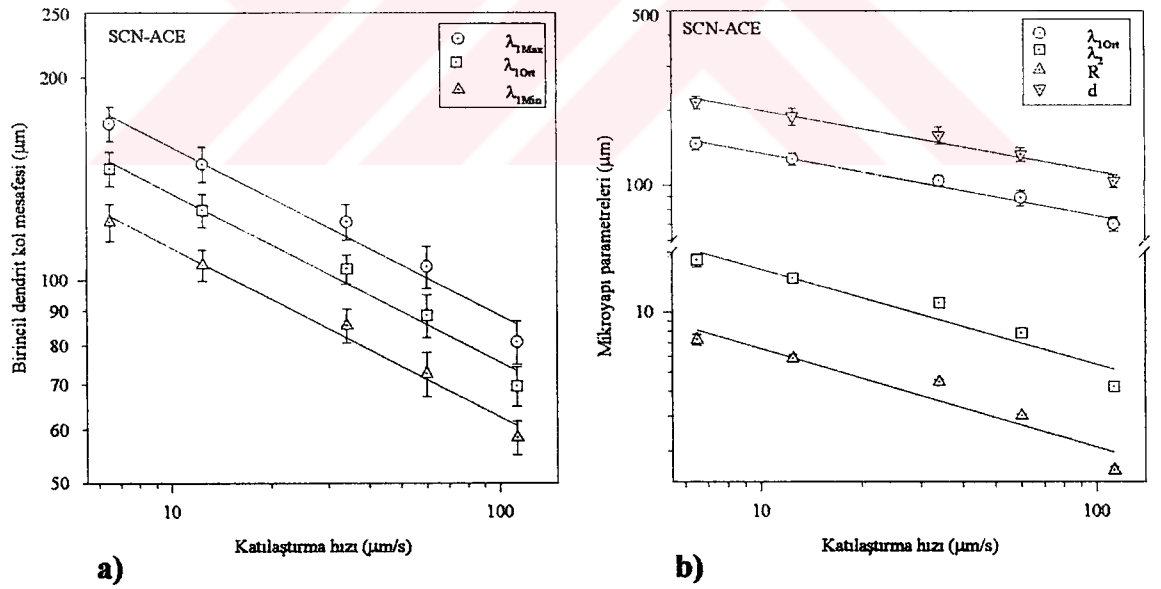
Şekil 4.3 a) Dendrit uç yarılmaması (tip splitting) [Bu çalışma] b) Dendrit yok olması (dendrit elimination) [Bu çalışma] c) Bütün mekanizmalar 1:Üçüncül kol büyümesi (growth of tertiary arm) 2: Dendrit uç yarılmaması 3: Dendrit yok olması (Akamatsu ve ark. 1995)

Mekanizmalar ve hesaplama yöntemleri göz önünde bulundurularak önceki bölümde de belirtildiği gibi yaklaşık 75 adet dijital fotoğraf Microsoft Word programında açılarak mikroyapı parametreleri cm cinsinden hesaplandı ve daha sonra her objektif için, o objektife ait büyütme faktörüne bölünerek gerçek değerleri bulundu. Daha sonra bu değerler μm ' ye çevrilerek her gradyent ve hız için $\lambda_{1\text{Max}}$, $\lambda_{1\text{Min}}$, $\lambda_{1\text{Ort}}$, λ_2 , R ve d hesaplandı.

Mikroyapı parametrelerinin aritmetik ortalamaları ($\lambda_{1\text{Max}}$, $\lambda_{1\text{Min}}$, $\lambda_{1\text{Ort}}$, λ_2 , R ve d) ve ortalama sapma değerleri, sabit sıcaklık gradyentinde (5.7 K/mm) beş farklı katılaştırma hızında (6.5-113 $\mu\text{m/s}$) ve sabit katılaştırma hızında (6.5 $\mu\text{m/s}$), beş farklı sıcaklık gradyentinde (3.53-5.7 K/mm) olmak üzere elde edilmiştir. Şekil (4.4a-b) ve şekil (4.5a-b)' deki logaritmik grafikler üzerinde yapılan lineer regrasyon analizinden, mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine bağlılığını ifade eden bağıntılar Tablo (4.1a-b)' deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Sabit katılaştırma hızında ($V=6.5\mu\text{m/s}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN-}\%3.61$ ağ. Aseton) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin sıcaklık gradyenti G ile değişimi. **a)** Birincil dendrit kol mesafesinin G' ye göre değişimi **b)** Mikroyapı parametrelerinin G' ye göre değişimi



Şekil 4.5. Sabit sıcaklık gradyenti ($G=5.70\text{ K/mm}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN-}\%3.61$ ağ. Aseton) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızına bağlı değişimi **a)** Birincil dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi **b)** Mikroyapı parametrelerinin V' ye göre değişimi

Tablo 4.1a Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton organik alaşımı için sabit katılaştırma hızında farklı sıcaklık gradyentlerinde oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.

Sabit katılaştırma hızı (V), değişken sıcaklık gradyenti (G) değerleri (SCN-%3.61 ağ. Aseton için)						
Katılma parametreleri						
G (K/mm)	V (µm/s)	$\lambda_{1(Max)}$ (µm)	$\lambda_{1(Min)}$ (µm)	$\lambda_{1(Ort)}$ (µm)	λ_2 (µm)	R (µm)
3.53	6.5	219.19±11.61	152.93±36.05	186.06±23.83	23.10±0.72	9.20±0.60
4.10	6.5	204.43±11.87	146.87±25.11	175.65±18.49	21.93±0.61	8.53±0.45
4.60	6.5	194.75±12.50	135.09±33.33	164.92±22.92	20.51±1.19	8.08±0.60
5.10	6.5	184.89±25.74	129.19±28.25	157.04±26.99	19.34±1.34	7.58±0.14
5.70	6.5	170.84±33.97	121.99±15.05	146.42±24.51	18.23±1.38	7.27±0.45
Deneysel		$\lambda_{1(Max)}$	$\lambda_{1(Min)}$	$\lambda_{1(Ort)}$	λ_2	R
bağıntılar		=$k_1 G^{-0.50}$	=$k_2 G^{-0.49}$	=$k_3 G^{-0.50}$	=$k_4 G^{-0.50}$	=$k_5 G^{-0.50}$
						=$k_6 G^{-0.49}$
Regrasyon sabiti (k)						
		$k_1=13.21 (\mu\text{m}^{0.5} \cdot \text{K}^{-0.5})$				
		$k_2=9.72 (\mu\text{m}^{0.51} \cdot \text{K}^{0.49})$				
		$k_3=11.14 (\mu\text{m}^{0.5} \cdot \text{K}^{-0.5})$				
		$k_4=1.39 (\mu\text{m}^{0.5} \cdot \text{K}^{-0.5})$				
		$k_5=0.54 (\mu\text{m}^{0.5} \cdot \text{K}^{-0.5})$				
		$k_6=18.42 (\mu\text{m}^{0.51} \cdot \text{K}^{0.49})$				
Korelasyon katsayısı (r)						
						$r_1=-0.995$
						$r_2=-0.991$
						$r_3=-0.996$
						$r_4=-0.995$
						$r_5=-0.998$
						$r_6=-0.992$

Tablo 4.1b Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton organik alaşımı için sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametresine göre üstel bağıntıları.

Sabit Sıcaklık gradyenti (G), değişken katılaştırma hızı (V) değerleri (SCN-%3.61 ağ. Aseton için)							
Katılma parametreleri							
Mikroyapı parametreleri							
G (K/mm)	V (µm/s)	$\lambda_{1(Max)}$ (µm)	$\lambda_{1(\Delta lin)}$ (µm)	$\lambda_{1(Ort)}$ (µm)	λ_2 (µm)	R	d (µm)
5.70	6.5	170.84±33.97	121.99±15.05	146.42±24.51	18.23±1.38	7.27±0.45	215.13±12.35
5.70	12.5	148.76±3.95	105.46±10.59	127.11±7.27	14.73±0.32	5.83±0.24	188.65±18.65
5.70	34.2	122.10±12.46	85.70±9.98	103.90±11.22	11.06±0.53	4.44±0.13	158.29±22.77
5.70	60.0	104.75±9.43	72.69±9.52	88.72±9.47	7.80±0.19	3.01±0.06	132.73±11.27
5.70	113.0	80.91±6.97	58.40±18.40	69.66±12.69	4.22±0.11	1.60±0.07	103.65±19.97
Deneysel bağıntılar		$\lambda_{1(Max)}$ = $k_7 V^{-0.25}$	$\lambda_{1(\Delta lin)}$ = $k_8 V^{-0.25}$	$\lambda_{1(Ort)}$ = $k_9 V^{-0.25}$	λ_2 = $k_{10} V^{-0.48}$	R = $k_{11} V^{-0.50}$	d = $k_{12} V^{-0.25}$
Regrasyon sabiti (k)							
$k_7=280.86 (\mu m^{1.25} \cdot sn^{-0.25})$ $k_8=199.34 (\mu m^{1.25} \cdot sn^{-0.25})$ $k_9=240.10 (\mu m^{1.25} \cdot sn^{-0.25})$ $k_{10}=49.51 (\mu m^{1.48} \cdot sn^{-0.48})$ $k_{11}=20.50 (\mu m^{1.50} \cdot sn^{-0.50})$ $k_{12}=351.72 (\mu m^{1.25} \cdot sn^{-0.25})$							
Korelasyon katsayısı (r)							
$r_7=-0.987$ $r_8=-0.994$ $r_9=-0.990$ $r_{10}=-0.962$ $r_{11}=-0.958$ $r_{12}=-0.984$							

Şekil (4.1 ve 4.2)'de ki fotoğraflar ve Tablo (4.1a-b)' deki bağıntılarda görüldüğü gibi mikroyapı parametreleri (λ_{1Max} , λ_{1Min} , λ_{1Ort} , λ_2 , R ve d), artan katılaştırma parametrelerine (G ve V) göre azalma göstermektedir.

Tablo 4.2a Succinonitrile-%3.61 ağı. Aseton alaşımında artan sıcaklık gradyenti G' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri

Sabit katılaştırma hızı (V=6.5 $\mu\text{m/s}$) ve değişken sıcaklık gradyentleri (G) için oranlar (SCN-Aseton)	Sıcaklık gradyenti değerleri (K/mm)	λ_1/λ_2	R^2V ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)	λ_2/R	$\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$
	3.53	8.05	550.38	2.51	1.43
	4.10	8.01	473.21	2.57	1.39
	4.60	8.04	424.81	2.56	1.44
	5.10	8.11	373.26	2.56	1.43
	5.70	8.03	343.88	2.50	1.40
	Ortalama ve ortalama sapma değerleri	8.05±0.02	$R^2V \neq \text{Sabit}$	2.54±0.01	1.42±0.01

Tablo 4.2b Succinonitrile-%3.61 ağı. Aseton alaşımında artan katılaştırma hızı V' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri

Sabit sıcaklık gradyenti (G=5.70 K/mm) ve değişken katılaştırma hızları (V) için oranlar (SCN-Aseton)	Katılaştırma hızı değerleri ($\mu\text{m/s}$)	λ_1/λ_2	R^2V ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)	λ_2/R	$\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$
	6.5	8.03	343.88	2.50	1.40
	12.5	8.63	425.28	2.53	1.41
	34.2	9.39	662.11	2.49	1.42
	60	11.37	540	2.59	1.44
	113	16.49	289.28	2.64	1.39
	Ortalama ve ortalama sapma değerleri	10.78±1.53	452.11±67.37	2.55±0.03	1.41±0.01

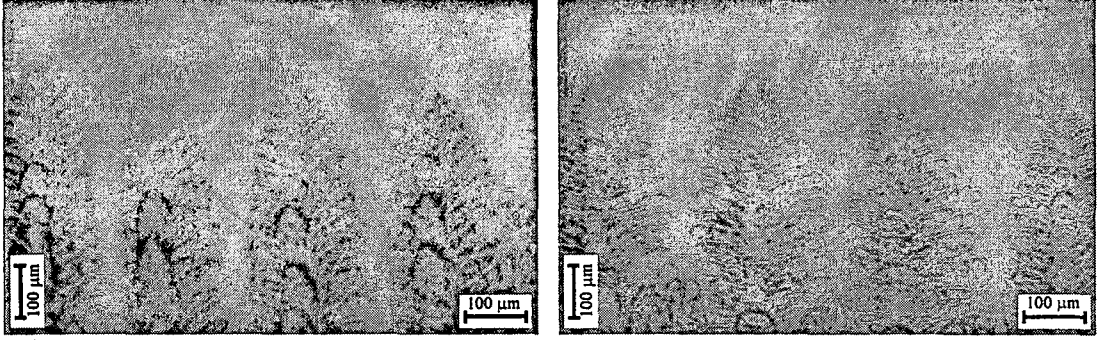
Tablo (4.2a)' da ki orantının değerlerine bakıldığında artan sıcaklık gradyentine göre sırasıyla λ_1/λ_2 oranı sabit kalmış ve değeri 8.05, λ_2/R oranı 2.54 değerinde ve $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min}$ oranı da 1.42 değerinde sabit kalmıştır. Artan sıcaklık gradyent değerlerine göre R^2V değeri ise monoton olarak azalmakta, sabit kalma eğilimi göstermektedir. Tablo (4.2b)' deki oranların ortalama değerlerine bakıldığında sabit sıcaklık gradyentinde artan katılaştırma hızlarına göre bu kez λ_1/λ_2 oranı sabit kalmamış hız arttıkça oranda artmıştır. λ_2/R oranı pek değişmemiş olup 2.55 ve yine $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min}$ oranı değeri pek değişmemiş olup 1.41 değeri bulunmuştur. R^2V değeri ise artan katılma hızına göre ortalama $452 \mu\text{m}^3/\text{s}$ değerinde olduğu bulunmuştur.

Succinonitrile-Aseton alaşımı için bilinen sabitler (Likudus eğimi (m)= 3.02 K/pct.wt., çözünen dağılım sabiti (k)= 0.1, çözünen difüzyon uzunluğu (D)= $12.7 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{s}$, Gibbs-Thomson katsayısı (Γ)= $6.4 \times 10^{-2} \text{K}\mu\text{m}$) (Gandin ve ark. 1996) ve Tablo (4.2b)' de ortalama değeri verilen VR^2 ifadeleri denklem 2.21' de yerine konularak, Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşımı için kararlılık sabiti ifadesi $\sigma^* = 0,018$ olarak bulunmuştur. Bu değer 5. bölümde ayrıntılı olarak tartışılacaktır.

4.3. Succinonitrile-%2 ağ. Camphor için ölçülen mikroyapı parametreleri ve değerlendirilmesi

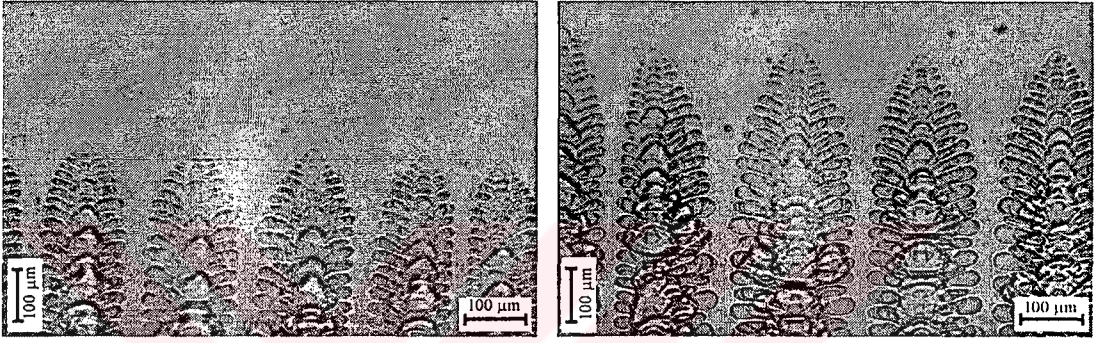
Succinonitrile-%2 ağ. Camphor' un katılaştırılması anında çekilen dijital fotoğraflardan bazıları şekil (4.6 ve 4.7)' de görülmektedir. Bu alaşım sistemi için yine yaklaşık 75 adet dijital fotoğraf Microsoft Word programında açılarak mikroyapı parametreleri cm cinsinden hesaplandı ve daha sonra her objektif için, o objektife ait büyütme faktörüne bölünerek gerçek değerleri bulundu. Daha sonra bu değerler μm ' ye çevrilerek her gradient için $\lambda_{1 Max}$, $\lambda_{1 Min}$, $\lambda_{1 Ort}$, λ_2 , R ve d hesaplanandı.

Mikroyapı parametrelerinin aritmetik ortalamaları ($\lambda_{1 Max}$, $\lambda_{1 Min}$, $\lambda_{1 Ort}$, λ_2 , R ve d) ve ortalama standart sapma değerleri, sabit sıcaklık gradyentinde (3.01 K/mm) beş farklı hızda (6.5-113 $\mu\text{m}/\text{s}$) ve sabit büyütme hızında (6.5 $\mu\text{m}/\text{s}$) beş farklı sıcaklık gradyentinde (1.93-3.01 K/mm) olmak üzere elde edilmiştir ve şekil (4.6a-b) ve şekil (4.7a-b)' deki logaritmik grafikler üzerinde yapılan lineer regrasyon analizinden, mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine bağlılığını ifade eden bağıntılar Tablo (4.3 a-b)' deki gibi elde edilmiştir.



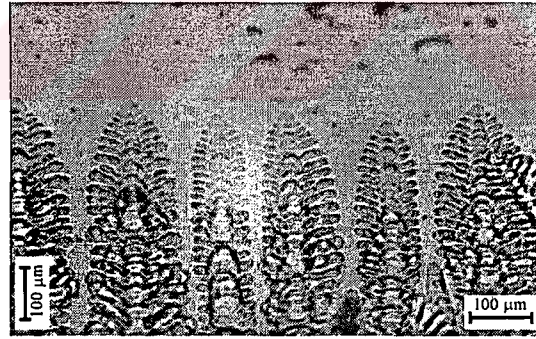
a)

b)



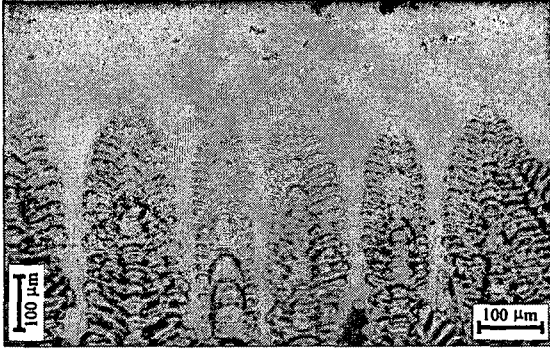
c)

d)

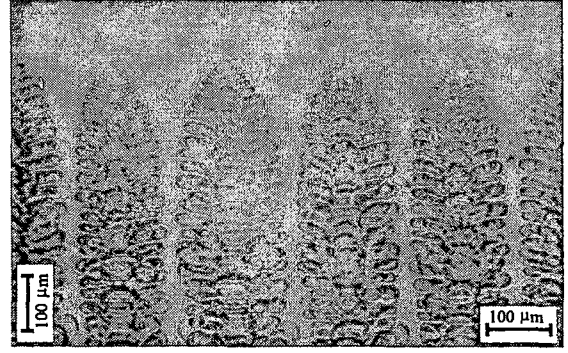


e)

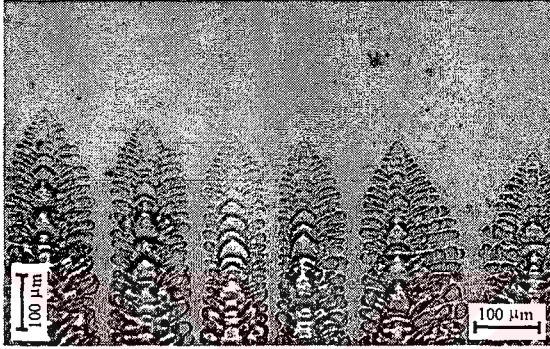
Şekil 4.6. Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşım sisteminde sabit katılaştırma hızında ($V=6.5 \mu\text{m/s}$) farklı sıcaklık gradyentlerinde elde edilen katılaşma yapılarının fotoğrafları a) $G=1.93 \text{ K/mm}$ b) $G=2.13 \text{ K/mm}$ c) $G=2.40 \text{ K/mm}$ d) $G=2.74 \text{ K/mm}$ e) 3.01 K/mm



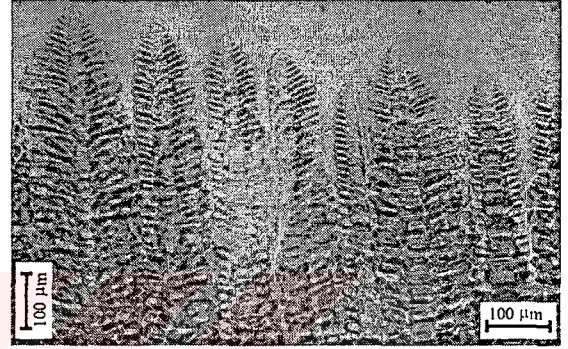
a)



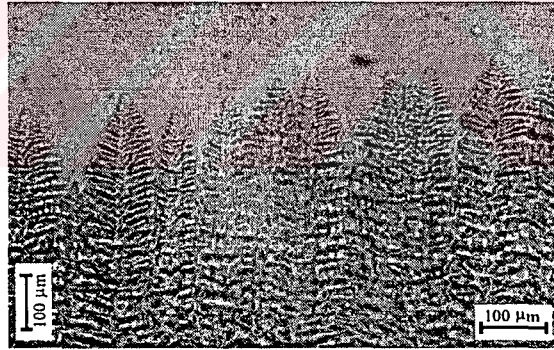
b)



c)

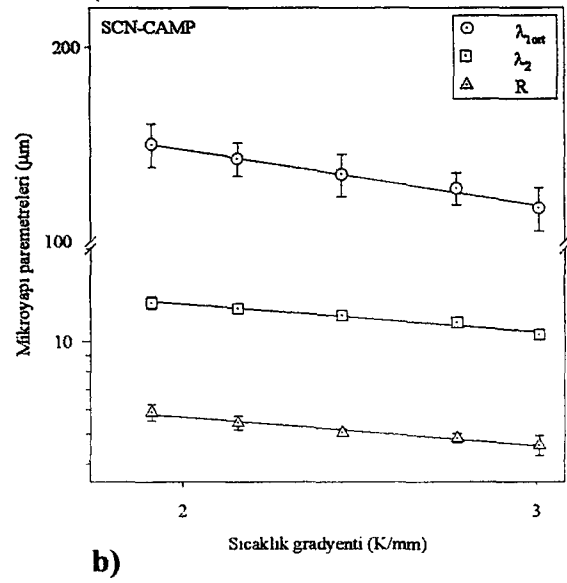
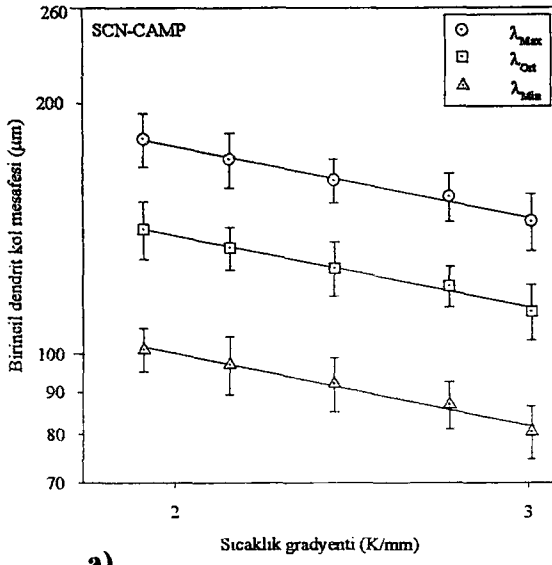


d)

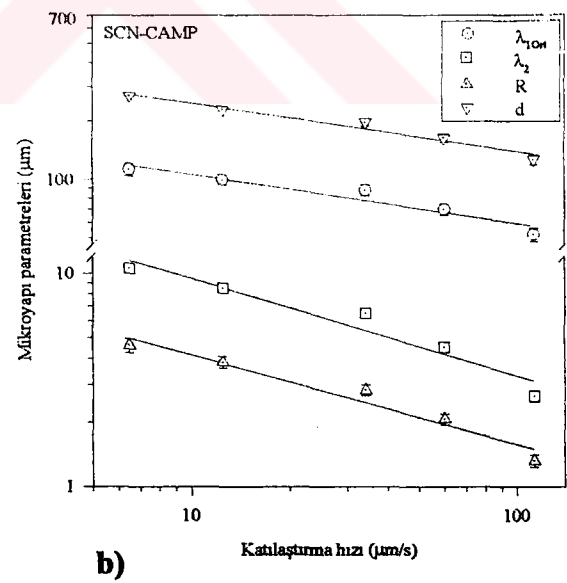
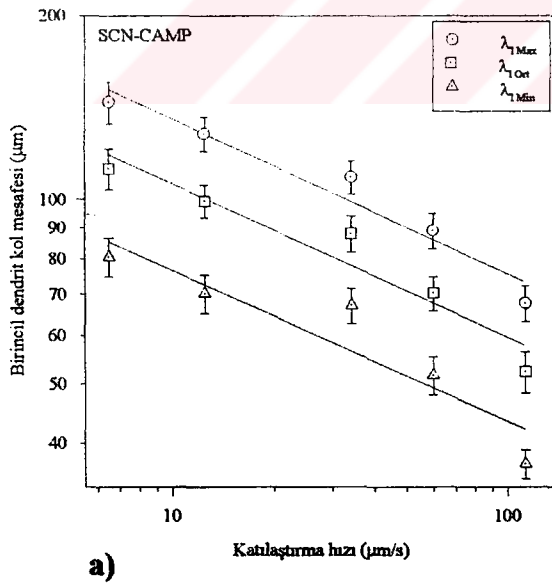


e)

Şekil 4.7. Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşım sisteminde sabit sıcaklık gradyentinde ($G=3.1$ K/mm) farklı katılaştırma hızlarında elde edilen katılaşma yapılarının fotoğrafları a) $V=6.5$ $\mu\text{m/s}$ b) $V=12.5$ $\mu\text{m/s}$ c) $V=34.2$ $\mu\text{m/s}$ d) $V=60$ $\mu\text{m/s}$ e) $V=113$ $\mu\text{m/s}$



Şekil 4.8 Sabit katılaştırma hızında ($V=6.5 \mu\text{m/s}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN}-\%2$ ağ. Camphor) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin sıcaklık gradyentine göre değişimi **a)** Birincil dendrit kol mesafesinin G' ye göre değişimi **b)** Mikroyapı parametrelerinin G' ye göre değişimi.



Şekil 4.9. Sabit sıcaklık gradyenti ($G=3.01 \text{ K/mm}$) ve bileşimde ($C_o=\text{SCN}-\%2$ ağ. Camphor) organik alaşımın doğrusal katılaştırılmasında oluşan dendritlerin mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızına bağlı değişimi. **a)** Birincil dendrit kol mesafesinin V' ye göre değişimi **b)** Mikroyapı parametrelerinin V' ye göre değişimi.

Tablo 4.3a Succinonitrile-%2 ağ. Camphor organik alaşımı için sabit katılaştırma hızında farklı sıcaklık gradyentlerinde oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.

Sabit katılaştırma hızı (V), değişken sıcaklık gradyenti (G) değerleri (SCN-%2 ağ. Camphor için)							
Mikroyapı parametreleri							
Katılma parametreleri		$\lambda_{1(\text{Max})}$ (μm)	$\lambda_{1(\text{Min})}$ (μm)	$\lambda_{1(\text{Ort})}$ (μm)	λ_2 (μm)	R	d (μm)
G (K/mm)	V ($\mu\text{m/s}$)						Deney sırasında çekilen fotoğraflarda bu değerler ölçülemedi.
1.93	6.5	180.95±19.03	101.21±22.42	141.08±20.73	13.35±0.63	5.88±0.37	
2.13	6.5	171.03±12.92	97.09±2.90	134.06±7.91	12.77±0.46	5.44±0.29	
2.40	6.5	161.46±15.78	92.11±28.92	126.78±22.35	12.10±0.30	5.05±0.14	
2.74	6.5	154.35±5.53	86.88±8.15	120.62±6.84	11.48±0.40	4.85±0.16	
3.01	6.5	144.21±6.99	80.58±10.36	112.39±8.68	10.52±0.41	4.60±0.35	
Deneysel bağıntular		$\lambda_{1(\text{Max})}$ = $k_{13}G^{-0.48}$	$\lambda_{1(\text{Min})}$ = $k_{14}G^{-0.49}$	$\lambda_{1(\text{Ort})}$ = $k_{15}G^{-0.48}$	λ_2 = $k_{16}G^{-0.50}$	R = $k_{17}G^{-0.52}$	
Regrasyon sabiti (k)							
$k_{13}=8.97 (\mu\text{m}^{0.52} \cdot \text{K}^{-0.48})$ $k_{14}=4.76 (\mu\text{m}^{0.51} \cdot \text{K}^{-0.49})$ $k_{15}=7.04 (\mu\text{m}^{0.52} \cdot \text{K}^{-0.48})$ $k_{16}=0.59 (\mu\text{m}^{0.5} \cdot \text{K}^{-0.50})$ $k_{17}=0.22 (\mu\text{m}^{0.48} \cdot \text{K}^{-0.52})$							
Korelasyon katsayısı (r)							
$r_{13}=-0.994$ $r_{14}=-0.991$ $r_{15}=-0.994$ $r_{16}=-0.987$ $r_{17}=-0.989$							

Tablo 4.3b Succinonitrile-%2 ağ. Camphor organik alaşımı için sabit sıcaklık gradyentinde farklı katılaştırma hızlarında oluşan dendritlerden ölçülen mikroyapı parametrelerinin değerleri ve mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre üstel bağıntıları.

Sabit sıcaklık gradyenti (G), değişken katılaştırma hızı (V) değerleri (SCN-%2 ağ. Camphor için)							
Mikroyapı parametreleri							
Katılma parametreleri		$\lambda_1(\text{Max})$ (μm)	$\lambda_1(\text{Min})$ (μm)	$\lambda_1(\text{Ort})$ (μm)	λ_2 (μm)	R	d (μm)
G (K/mm)	V ($\mu\text{m/s}$)						
3.01	6.5	144.21±6.99	80.58±10.36	112.40±8.68	10.52±0.41	4.60±0.35	268.57±3.20
3.01	12.5	128.11±11.79	70.24±0.20	99.46±5.99	8.51±0.17	3.83±0.23	227.88±4.24
3.01	34.2	108.86±0.20	67.23±0.30	88.05±0.25	6.51±0.14	2.84±0.07	196.77±29.31
3.01	60.0	88.97±8.92	51.67±0.01	70.32±4.46	4.52±0.14	2.07±0.06	163.19±8.02
3.01	113.0	67.71±5.53	37.04±3.40	52.38±4.47	2.66±0.16	1.32±0.23	126.94±7.75
Deneysel bağıntılar		$\lambda_1(\text{Max})$ $=k_{18} V^{-0.25}$	$\lambda_1(\text{Min})$ $=k_{19} V^{-0.25}$	$\lambda_1(\text{Ort})$ $=k_{20} V^{-0.25}$	λ_2 $=k_{21} V^{-0.46}$	R $=k_{22} V^{-0.42}$	d $=k_{23} V^{-0.25}$
Regrasyon sabiti (k)							Korelasyon katsayısı (r)
		$k_{18}=243.38 (\mu\text{m}^{1.25} \cdot \text{sn}^{-0.25})$					$r_{18}=-0.975$
		$k_{19}=135.39 (\mu\text{m}^{1.25} \cdot \text{sn}^{-0.25})$					$r_{19}=-0.927$
		$k_{20}=189.40 (\mu\text{m}^{1.25} \cdot \text{sn}^{-0.25})$					$r_{20}=-0.960$
		$k_{21}=27.00 (\mu\text{m}^{1.46} \cdot \text{sn}^{-0.46})$					$r_{21}=-0.967$
		$k_{22}=10.96 (\mu\text{m}^{1.42} \cdot \text{sn}^{-0.42})$					$r_{22}=-0.977$
		$k_{23}=435.91 (\mu\text{m}^{1.25} \cdot \text{sn}^{-0.25})$					$r_{23}=-0.982$

Tablo 4.4a Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımında artan sıcaklık gradyenti G' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ ortalama değerleri

Sabit katılaştırma hızı ($V=6.5$ mm/s) ve değişken sıcaklık gradyentleri (G') için oranlar (SCN-Camphor)	Sıcaklık gradyenti değerleri (K/mm)	λ_1/λ_2	R^2V ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)	λ_2/R	$\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$
	1.93	10.57	224.87	2.30	1.79
	2.13	10.49	192.67	2.35	1.76
	2.40	10.47	166.07	2.42	1.75
	2.75	10.50	152.85	2.39	1.78
	3.01	10.68	137.61	2.29	1.79
	Ortalama ve ortalama sapma değerleri	10.54±0.04	$R^2V \neq \text{Sabit}$	2.35±0.03	1.77±0.01

Tablo 4.4b Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımında artan katılaştırma hızı V' ye karşılık gelen λ_1/λ_2 , R^2V , λ_2/R ve $\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$ oranlarının değerleri.

Sabit sıcaklık gradyenti ($G=3.01$ K/mm) ve değişken katılaştırma hızları (V') için oranlar (SCN-Camphor)	Katılaştırma hızı değerleri ($\mu\text{m}/\text{s}$)	λ_1/λ_2	R^2V ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)	λ_2/R	$\lambda_{1(Max)}/\lambda_{1(Min)}$	
	6.5	10.68	137.60	2.29	1.79	
	12.5	11.69	183.70	2.22	1.83	
	34.2	13.53	268.13	2.29	1.62	
	60	15.56	240	2.18	1.72	
	113	19.69	190	2.02	1.83	
	Ortalama ve ortalama sapma değerleri	14.23±1.60	$\neq \text{Sabit}$	203.89±22.83	2.2±0.05	1.76±0.04

Tablo (4.4a)' daki oranların ortalama değerlerine bakıldığında artan sıcaklık gradyentine göre λ_1/λ_2 oranı yaklaşık 10.54 civarında sabit kalmış, λ_2/R oranı 2.35 ve $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min}$ oranı da 1.77 değerinde sabit kalmıştır. Artan sıcaklık gradyent değerlerine göre R^2V değeri ise monoton olarak azalmakta, sabit kalma eğilimi göstermektedir. Tablo (4.4b)' deki oranların ortalama değerlerine bakıldığında sabit sıcaklık gradyentinde artan katılaştırma hızlarına göre bu kez λ_1/λ_2 oranı sabit kalmamış hız arttıkça oranda artmıştır. λ_2/R oranı 2.2 ve yine $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min}$ oranı değeri pek değişme göstermeyip 1.76 değeri bulunmuştur. R^2V değeri ise artan katılma hızına göre yaklaşık 204 değerinde olduğu bulunmuştur.

Succinonitrile-Camphor alaşımı için bilinen fiziksel sabitler (Likudus eğimi (m)= 1.04 K/pct.wt., çözünen dağılım katsayısı (k)= 0.076, Çözünen difüzyon katsayısı (D)= $3 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{s}$, birim hacimdeki erime entropisi (ΔS)=0.142 joule/cm³K, arayüzey enerjisi (γ)= 8.96×10^{-3} joule/m²) (Sato ve ark., 1987) ve Tablo (4.4b)' de ortalama değeri verilen VR^2 ifadeleri denklem (2.21)' de yerine konularak, Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımı için kararlılık sabiti ifadesi $\sigma^* = 0,048$ olarak bulunmuştur. Yine bu değerler 5. bölümde ayrıntılı olarak tartışılıp diğer teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

4.4. Sonuç

1. Succinonitrile-ağ.%3.61 Aseton alaşımı ve Succinonitrile-ağ.%2 Camphor alaşımı için mikroyapı parametrelerinin katılaştırma parametrelerine göre değişimi incelenmiş ve her iki alaşım içinde aralarındaki bağıntı logaritmik grafiklerde yapılan lineer regresyon analizi ile belirlenmiştir ve katılaştırma parametrelerinin (G ve V) artması ile mikroyapı parametrelerinin azaldığı görülmüştür.
2. Mikroyapı parametreleri ve katılaştırma parametreleri arasındaki bağıntılarda regresyon katsayılarının (üstel değerlerin) negatif olması orantının ters olduğunu ve korelasyon katsayılarının -1'e yakın olması da katılaştırma parametreleri ile mikroyapı parametreleri arasındaki ilişkinin oldukça tutarlı olduğunu göstermektedir.
3. Her iki alaşım sisteminde, sabit katılaştırma hızında, en yüksek ve en düşük sıcaklık gradyentleri arasındaki oran λ_1, λ_2, R ve d için sabittir ($\cong 1.26$). Sabit sıcaklık gradyentinde , en yüksek ve en düşük katılaştırma hızları arasındaki oranın λ_1 ve d için düşük ($\cong 2.12$), λ_2 ve R için yüksek olduğu görülmüştür ($\cong 4.07$). Yani; λ_2 ve R ' nin katılma hızı V ' nin artışına karşı gösterdiği azalma λ_1 ve d ' ye nazaran daha fazladır.

4. Beş farklı büyüme hızı için R^2V' nin deneysel değerleri kullanılarak Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton alaşımı için $\sigma^* = 0,018$ ve Succinonitrile-%2 ağ. Camphor alaşımı için de $\sigma^* = 0,048$ olarak elde edilmiştir.
5. Mikroyapı parametreleri katılaştırma parametrelerinden bağımsız olarak kendi aralarında doğru orantılı olarak değişim göstermektedir. Yani, herhangi bir mikroyapı parametresindeki azalma veya artma diğer mikroyapı parametrelerinin de artmasına yada azalmasına neden olmaktadır. İkincil kollar arası mesafe ile dendrit uç yarıçapı arasındaki oran, SCN-%3.61 ağ. Aseton alaşımı için $\lambda_2/R=2,55$ ve SCN-%2 ağ. Camphor alaşımı için de $\lambda_2/R=2,28$ olarak bulunmuştur.
6. SCN-%3.61 ağ. Aseton alaşımı için $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min} = 1.42 \pm 0.01$ ve SCN-%2 ağ. Camphor alaşımı içinde $\lambda_{1Max}/\lambda_{1Min} = 1.77 \pm 0.03$ olarak bulunmuştur.
7. Bu tez kapsamındaki çalışmalarda mikroyapı parametreleri, katılaştırma parametrelerinin değişimi ile kontrol edilmiştir. Metalik alaşımlar için bu çok önemli bir faktördür, çünkü metalik alaşımların mekaniksel özellikleri mikroyapı parametrelerinin değişimine sıkı sıkıya bağlıdır (Çadırlı ve ark., 1999).

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE YORUM

5.1. Giriş

Bu bölümde katılaştırma konusuyla ilgili olarak çeşitli araştırmacılar tarafından benzer katılaştırma şartları altında yapılan değişik maddeler ile yaptıkları deneylerin sonuçları bizim elde ettiğimiz deneysel sonuçlar ile karşılaştırılacaktır. Bununla beraber λ_1 için (Hunt modeli, Kurz-Fisher modeli, Trivedi modeli ve Hunt-Lu modeli) λ_2 için (Trivedi-Somboonsuk yaklaşımı), R için (Hunt modeli, Kurz-Fisher modeli ve Trivedi modeli) ve d için (Yapısal aşırı soğuma kriteri) ileri sürülen modeller bizim elde ettiğimiz deneysel verilerle test edilecektir.

5.2. Elde Edilen Sonuçların Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

Tablo (5.1)' de bu çalışmada kullanılan Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton ve Succinonitrile-%2 ağ. Camphor ikili alaşım sistemleri için mikroyapı parametrelerinin sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızına göre üstel bağımlılığını veren deneysel sonuçlar görülmektedir ve bu sonuçlar Tablo (5.2)' de literatürde yer alan benzer ve farklı alaşımlar için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve bu sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1 Bu çalışma için mikroyapı parametrelerinin katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre üstel bağımlılığının deneysel sonuçları

Sistem	Sıcaklık gradyenti G(°C/mm)	Katılaştırma hızı, $V \times 10^{-4}$ (cm/s)	Bağıntı	Kaynak
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$\lambda_{1 \max} = kG^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$\lambda_{1 \text{ort}} = kG^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$\lambda_{1 \min} = kG^{-0.49}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	1.93-3.01	6.5	$\lambda_{1 \max} = kG^{-0.48}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	1.93-3.01	6.5	$\lambda_{1 \text{ort}} = kG^{-0.48}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	1.93-3.01	6.5	$\lambda_{1 \min} = kG^{-0.49}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$\lambda_{1 \max} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$\lambda_{1 \text{ort}} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$\lambda_{1 \min} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$\lambda_{1 \max} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$\lambda_{1 \text{ort}} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$\lambda_{1 \min} = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$\lambda_2 = kG^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	1.93-3.01	6.5	$\lambda_2 = kG^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$\lambda_2 = kV^{-0.48}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$\lambda_2 = kV^{-0.46}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$R = kG^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	1.93-3.01	6.5	$R = kG^{-0.52}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$R = kV^{-0.50}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$R = kV^{-0.42}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	3.53-5.7	6.5	$d = kG^{-0.49}$	Bu çalışma
SCN-%3.61 ağ. ACE	5.7	6.5-113	$d = kV^{-0.25}$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. CAMP	3.01	6.5-113	$d = kV^{-0.25}$	Bu çalışma

Şimdi detaylı olarak sonuçları inceleyelim.

5.2.1. Birincil dendrit kol mesafeleri ile karşılaştırmalar

Bizim sonuçlara bakıldığında her iki alaşım sistemi için birincil dendrit kol mesafesi ile sıcaklık gradyentinin üstel değeri 0.48-0.50 arasında değişmekte ve teorik olarak bu değer 0.5' dir. Tablo 5.2' deki literatürdeki bulunan değerler ile karşılaştırıldığında sırasıyla Taha (1979), Grugel ve ark. (1989), Dey ve ark. (1993) ve Çadırılı ve arkadaşlarının (2000) elde etmiş oldukları 0.50, 0.50, 0.50 ve 0.47 değerleri ile oldukça iyi uyum içindedir. Birincil dendrit kol mesafesi ile V arasındaki üstel değerler tam olarak 0.25' dir. Bu değer teorik olarak da 0.25' dir. Literatürdeki Taha (1979) ve Çadırılı ve ark. (1999, 2000) elde etmiş oldukları sırasıyla 0.25, 0.32 ve 0.25 değerleri ile uyum içindedir.

5.2.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile karşılaştırmalar

Bu çalışmada her iki alaşım sistemi için ikincil dendrit kol mesafeleri ile sıcaklık gradyenti arasındaki üstel değerler 0.50' dir, teorik değerde 0.50' dir. Deneysel üstel değerler

Tablo (5.2)' deki Çadırılı ve ark. (1999, 2000) elde ettikleri 0.42 ve 0.48 üstel değerler ile uyum içindedir. İkincil dendrit kol mesafesi ile V arasındaki üstel değerler bu çalışmada 0.46-0.48 arasındadır. Yine bu değerler sırasıyla Billia ve ark. (1993), Çadırılı ve ark. (1999), Somboonsuk ve ark. (1984), Seetharaman ve ark. (1989), Trivedi ve ark. (1991) ve Esaka ve ark. (1985) tarafından elde edilen 0.56, 0.43, 0.56, 0.45, 0.58 ve 0.51 değerleri ile uyum içindedir.

5.2.3. Dendrit uç yarıçapı ile karşılaştırmalar

Dendrit uç yarıçapı ile G arasındaki üstel değerler 0.50-0.52 arasındadır. Teorik üstel değer 0.50' dir. Tablo 5.2' de sonuçlara bakıldığında Çadırılı ve ark. (1999, 2000) elde ettikleri 0.46 ve 0.50 üstel değerleri ile uyum içindedir. Dendrit uç yarıçapının V ile arasındaki üstel değerler 0.42-0.50 arasındadır. Yine Tablo (5.2)' deki literatür sonuçlarına bakıldığında sırasıyla Çadırılı ve ark. (1999), Seetharaman ve ark. (1989), Trivedi ve ark. (1991), Esaka ve ark. (1985) ve Langer ve ark. (1980) tarafından elde edilen, 0.50, 0.53, 0.47, 0.54, 0.53 ve 0.43 değerleri ile oldukça uyum içindedir.

5.2.4. Yumuşak bölge derinliği ile karşılaştırmalar

Yumuşak bölge derinliği ile G arasındaki üstel değer 0.49' dur. Literatürde bu konu ile ilgili pek çalışma bulunmamasına karşın Çadırılı ve ark. (2000) elde ettikleri değer 0.65' dir. Bu değer biraz büyüktür. Yumuşak bölge derinliği ile V arasındaki üstel değer 0.25' dir. Yine Çadırılı ve ark. (2000) tarafından elde edilen 0.22 değeri ile uyum içindedir.

Tablo 5.2. Farklı malzeme ve alaşım sistemlerinde mikroyapı parametrelerinin, katılaştırma hızı ve sıcaklık gradyentine göre değişimini inceleyen deneysel çalışmaların sonuçları.

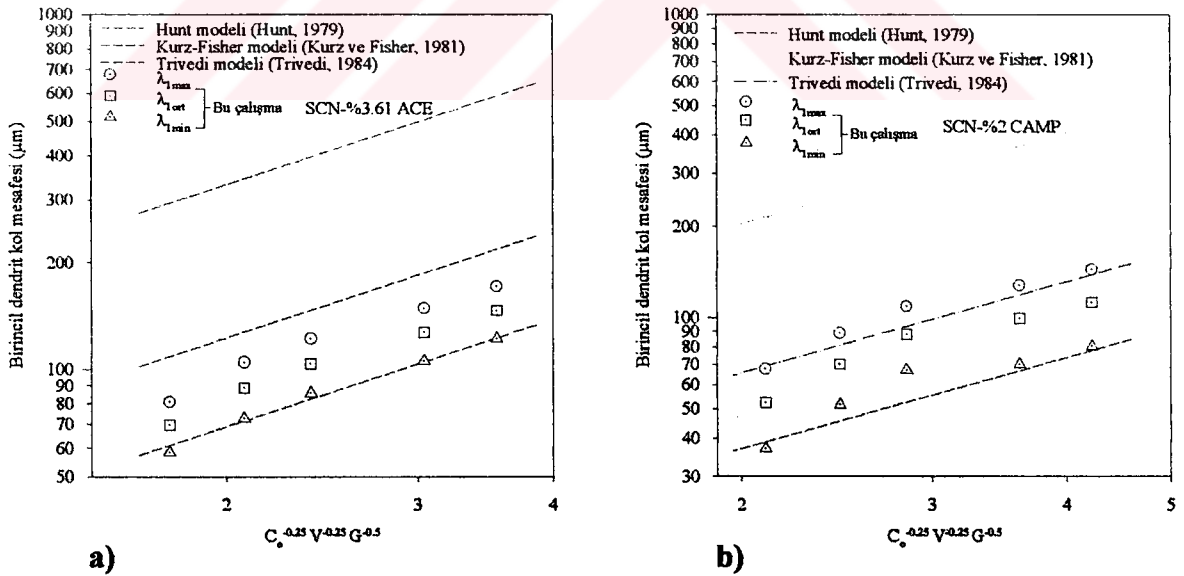
Sistem	Sıcaklık gradyenti G(K/mm)	Katılaştırma hızı, $V \times 10^{-4}$ (cm/s)	Üstel bağımlılığı	Kaynak
KCl-%5 mol CsCl	3	13-130	$\lambda_1 = kV^{-0.42}$	Schmidbauer ve ark.,1993
KCl-%5 mol CsCl	3	5.2-52	$\lambda_1 = kV^{-0.53}$	Schmidbauer ve ark.,1993
SCN-%13 ağı. ACE	2	7.25-11.35	$\lambda_1 = kV^{-0.58}$	Schmidbauer ve ark.,1993
CBr ₄	7	7-100	$\lambda_1 = kV^{-0.55}$	DeCheveigne ve ark.,1985
SCN-%25 ağı. ETH	4.8	3-54	$\lambda_1 = 470V^{-0.42}$	Huang ve ark., 1993
SCN-%2.5 ağı. Benzil	1.6-9.5	56-92	$\lambda_1 = kG^{-0.50} V^{-0.25}$	Taha, 1979
SCN-%(0.15-5) ağı. ACE	3.8	48-225	$\lambda_1 = kG^{-0.50} V^{-0.25}$	Taha, 1979
SCN-%1.4 ağı. 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	$\lambda_1 = 0.16G^{-1/3} V^{-1/3} X_0^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy, 1994
SCN-%(0.001-0.004) mol ACE	6-15	60-160	$\lambda_1 = 0.17G^{-1/3} V^{-1/3} X_0^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy, 1994
SCN-%(0.001-0.004) mol ETH	6-18	60-160	$\lambda_1 = 0.25G^{-1/3} V^{-1/3} X_0^{-1/3}$	Liu ve Kirkaldy, 1994
SCN-%4 ağı. ACE	6.7	1-100	$\lambda_1 = kV^{-0.37}$	Billia ve Trivedi, 1993
Camphen	6.94	6.6-116.5	$\lambda_1 = kV^{-0.25}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$\lambda_1 = kG^{-0.47}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$\lambda_1 = k(GV)^{-0.31}$	Çadırlı ve ark., 2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$\lambda_1 = kV^{-0.32}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$\lambda_1 = kG^{-0.36}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$\lambda_1 = k(GV)^{-0.34}$	Çadırlı ve ark., 1999
SCN-%4 ağı. ACE	6.7	3.4-5.8	$\lambda_2/V = 2$	Trivedi ve ark., 1984
SCN-%5.5 mol. ACE	---	---	$\lambda_2 \propto V^{-0.56}$	Somboonsuk ve ark.,1984
CBr ₄ -%10.5 ağı. C ₂ Cl ₆	3	0.2-20	$\lambda_2 \propto V^{-0.44}$	Seetharaman ve ark.,1989
CBr ₄ -%7.9 ağı. C ₂ Cl ₆	3	0.2-20	$\lambda_2 \propto V^{-0.45}$	Seetharaman ve ark.,1989
PVA-%0.82 ağı. ETH	0.85-2.26	0.3-80	$\lambda_2 \propto V^{-0.58}$	Trivedi ve Mason, 1991
SCN-%1.3 ağı. ACE	1.6-9.7	1.6-250	$\lambda_2 \propto V^{-0.51}$	Esaka ve Kurz, 1985
PVA-%0.91 ağı. ETH	1.5	1-100	$\lambda_2 \propto V^{-0.58}$	Seetharaman ve ark.,1989
SCN-%4 ağı. ACE	6.7	1-100	$\lambda_2 = kV^{-0.56}$	Billia ve Trivedi, 1993
Camphen	6.94	6.6-116.5	$\lambda_2 = kV^{-0.24}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$\lambda_2 = kG^{-0.48}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$\lambda_2 = k(GV)^{-0.31}$	Çadırlı ve ark., 2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$\lambda_2 = kV^{-0.43}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$\lambda_2 = kG^{-0.29}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$\lambda_2 = k(GV)^{-0.42}$	Çadırlı ve ark., 1999
CBr ₄ -%10.5 ağı. C ₂ Cl ₆	3	0.1-100	$R \propto V^{-0.53}$	Seetharaman ve ark.,1989
CBr ₄ -%7.9 ağı. C ₂ Cl ₆	3	0.1-100	$R \propto V^{-0.47}$	Seetharaman ve ark.,1989
PVA-%0.82 ağı. ETH	0.85-2.26	0.3-80	$R \propto V^{-0.54}$	Trivedi ve Mason, 1991
SCN-%1.3 ağı. ACE	1.6-9.7	1.6-250	$R \propto V^{-0.53}$	Esaka ve Kurz, 1985
SCN-%2 ağı. Su	2.4-3.3	0.76-105	$R \propto V^{-0.13}$	Langer ve ark., 1980
PVA-%0.91 ağı. ETH	1.5	1-100	$R \propto V^{-0.54}$	Seetharaman ve ark.,1989
Camphen	6.94	6.6-116.5	$R = kV^{-0.24}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6	$R = kG^{-0.50}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$R = k(GV)^{-0.30}$	Çadırlı ve ark., 2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$R = kV^{-0.50}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$R = kG^{-0.46}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$R = k(GV)^{-0.50}$	Çadırlı ve ark., 1999
Camphen	6.94	6.6-116.5	$d = kV^{-0.22}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$d = kG^{-0.63}$	Çadırlı ve ark., 2000
Camphen	2.25-6.94	6.6-116.5	$d = k(GV)^{-0.34}$	Çadırlı ve ark., 2000
PVA	1.638	6.7-85.8	$d = kV^{-0.45}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	19.6	$d = kG^{-0.33}$	Çadırlı ve ark., 1999
PVA	1.638-4.864	6.7-85.8	$d = k(GV)^{-0.44}$	Çadırlı ve ark., 1999

5.3. Teorik Modellerle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

5.3.1. Birincil dendrit kol mesafelerinin teorik modellerle karşılaştırılması

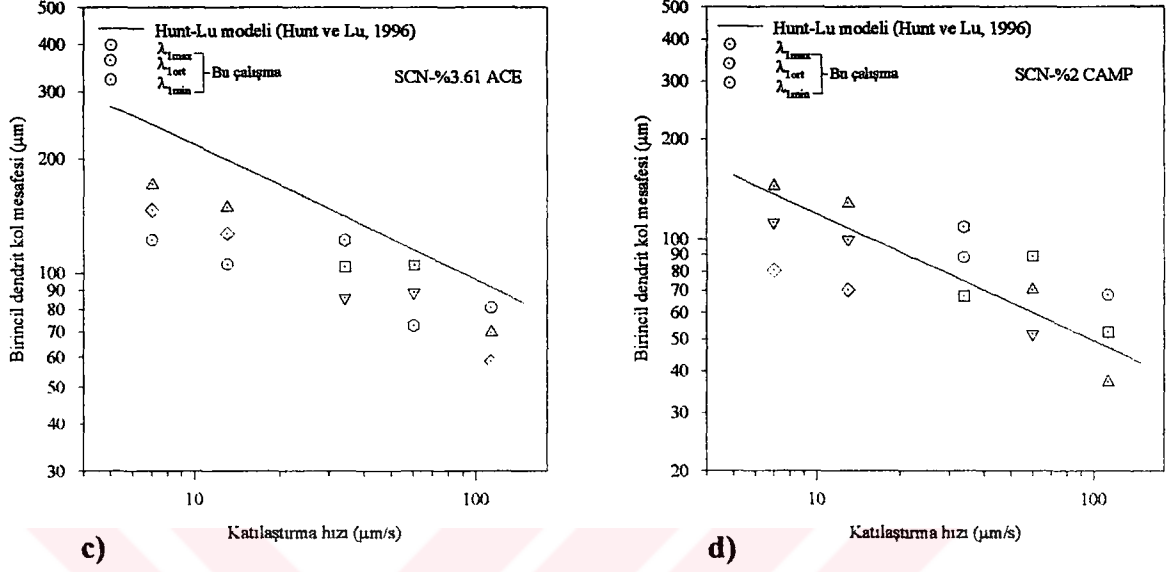
Şekil (5.1a-d)' de, bu çalışmada kullanılan Succinonitrile-%3.61 ağ. Aseton ve Succinonitrile-%2 ağ. Camphor için hesaplanan λ_1 değerleri ile Hunt modeli (Hunt, 1979) , Kurz-Fisher modeli (Kurz ve Fisher, 1981), Trivedi modeli (Trivedi, 1984) ve Hunt-Lu modeli (Hunt ve Lu, 1996)' nin kestirdiği λ_1 değerleri karşılaştırılmıştır. İkinci bölümde detaylı olarak verilen literatürde kabul görmüş bu modeller için λ_1 ve R değerleri hesaplanırken SCN-ACE ve SCN-CAMP ikili alaşımlarının fiziksel parametreleri kullanılmıştır.

Şekil (5.1a-b)' de görüldüğü gibi sırasıyla her iki alaşım sistemi için bu deneysel çalışmada elde edilen λ_1 değerleri Hunt modeli (Hunt, 1979) ve Trivedi modeli (Trivedi, 1984)' nin kestirdiği değerler arasında kalmaktadır. Kurz-Fisher modeli (Kurz ve Fisher, 1981)' nin kestirdiği değerler bizim deneysel değerlerden oldukça büyük çıkmıştır. Benzer bir eğilim son zamanlarda Gündüz ve Çadırılı (2002)' nin Al-Cu alaşım sistemleri içinde görülmektedir.



Şekil 5.1a-b. Deneysel birincil dendrit kol mesafesinin teorik modeller (Hunt, 1979, Kurz ve Fisher, 1981, Trivedi, 1984) ile karşılaştırılması.

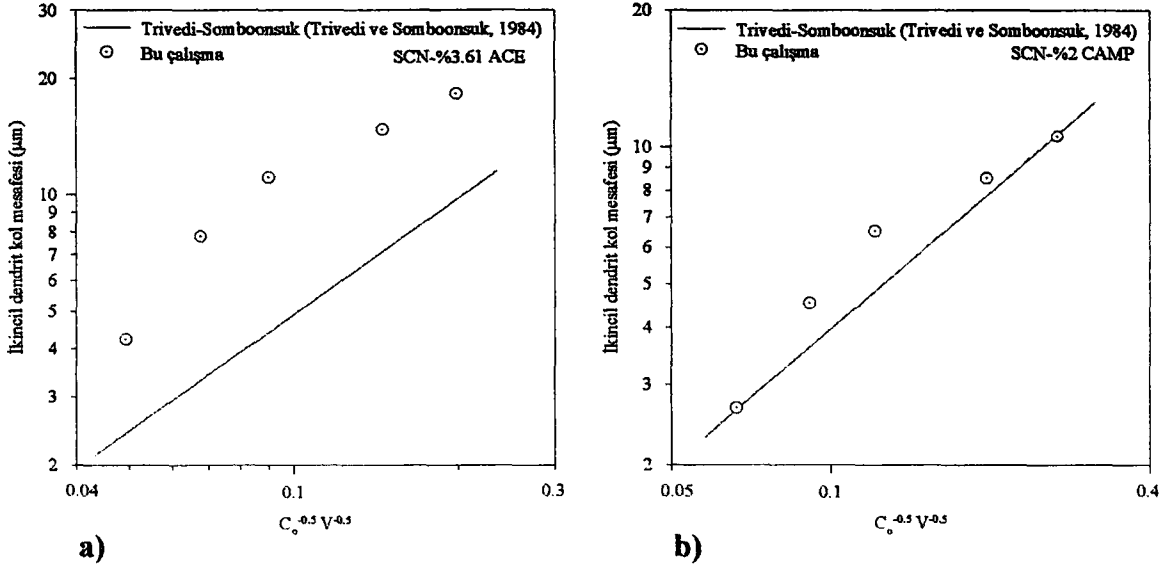
Yine şekil (5.1c-d) Hunt-Lu nümerik modelinin (Hunt ve Lu, 1996) kestirdiği sonuçlar özellikle yüksek katılaştırma hızlarında bizim deneysel sonuçlar ile uyumludur.



Şekil 5.1c-d. Deneysel birincil dendrit kol mesafesinin Hunt-Lu nümerik modeli (Hunt ve Lu, 1996) ile karşılaştırılması

5.3.2. İkincil dendrit kol mesafeleri ile Trivedi-Somboonsuk yaklaşımının karşılaştırılması

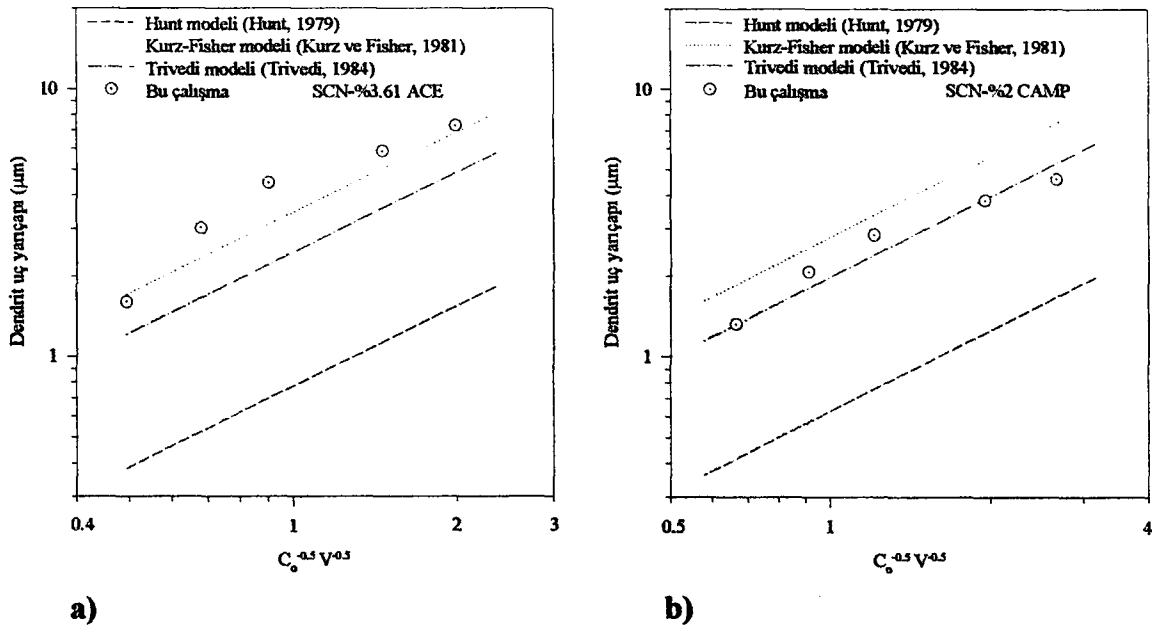
Şekil (5.2)' de ikincil dendrit kol için Trivedi-Somboonsuk (1984) tarafından ileri sürülen yaklaşımla bizim elde ettiğimiz deneysel λ_2 değerleri karşılaştırılmıştır. Bu yaklaşımla hesaplanan λ_2 değerleri SCN-%3.61 ağ. ACE alayımı için hesaplanan λ_2 değerlerinden biraz küçük, SCN-%2 ağ. CAMP alayımı için hesaplanan λ_2 değerleri ile oldukça uyum içerisindedir.



Şekil 5.2. Deneysel ikincil dendrit kol mesafesinin Trivedi-Somboonsuk yaklaşımı ile karşılaştırılması.

5.3.3. Dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması

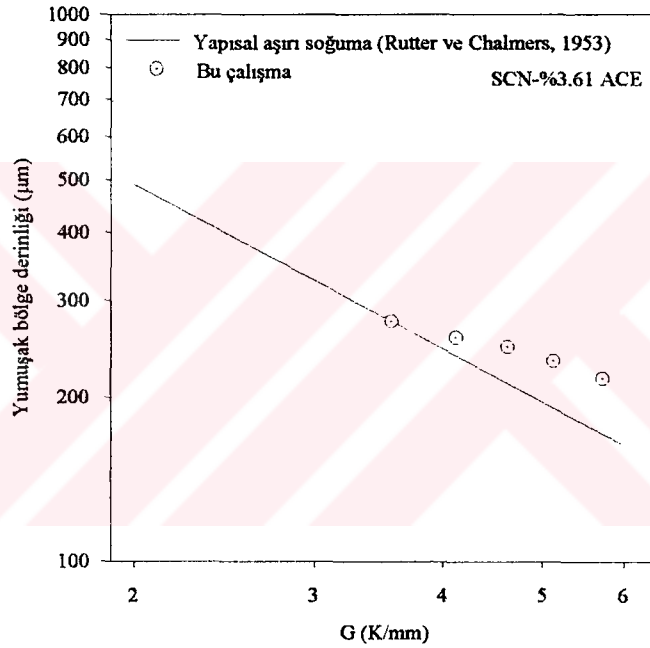
Şekil (5.3)' de görüldüğü gibi her iki alaşım içinde elde edilen deneysel R değerleri teorik modeller tarafından hesaplanan R değerleri ile karşılaştırılmıştır. Her iki alaşım sistemi için elde edilen deneysel R değerleri, Kurz-Fisher (1981) ve Trivedi (1984) modelleri ile daha uyumludur, Hunt (1979) modeli' nin kestirdiği değerler ise oldukça küçüktür. Yine benzer eğilim son zamanlarda Gündüz ve Çadırlı (2002)' nin Al-Cu metalik alaşım sistemleri için yapmış oldukları çalışmada görülmektedir.



Şekil 5.3. Deneysel dendrit uç yarıçapının teorik modellerle karşılaştırılması

5.3.4. Yumuşak bölge derinliğinin yapısal aşırı soğuma kriteri yaklaşımı ile karşılaştırılması

Şekil (5.4)' de yapısal aşırı soğuma kriterine bağlı olarak ($d = \Delta T/G$) elde edilen d değerleri SCN-%3.61 ACE alaşımı için elde edilen deneysel d değerleri özellikle düşük sıcaklık gradyent değerlerinde uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak yapısal aşırı soğuma kriterine göre d , G' ye daha fazla bağımlı olarak değişim göstermektedir.



Şekil 5.4. Deneysel yumuşak bölge derinliğinin yapısal aşırı soğuma kriteri ile karşılaştırılması

Mikroyapı parametrelerinin kendi aralarında belirli oranlar vardır. Tablo (5.3a, b, c)' de dendrit uç yarıçapının diğer mikroyapı parametrelerine olan etkisi görülmektedir.

5.4. Farklı Malzeme ve Alaşım Sistemleri İçin Oran ve Sabitlerin Karşılaştırılması

Konuyla ilgili yapılan çok detaylı literatür araştırması sonucu bir çoğu ikili organik alaşım sistemleri olmak üzere üstel bağıntılarla birlikte bazı orantı ve sabitlerde elde edilmiştir. Bunlar sırasıyla ikincil dendrit kol mesafesinin dendrit uç yarıçapına oranını veren ve teorik değeri 2.1 olarak Langer ve Müller-Krumbhaar (1980) tarafından elde edilmiş λ_2/R

oranıdır. İkinci sabit R^2V değeridir. Bu değer alaşım sistemine bağlı olarak oldukça geniş aralıkta değişim göstermektedir. Üçüncü sabit ise kararlılık sabiti olarak adlandırılan σ^* sabitidir ve teorik değeri Langer ve Müller-Krumbhaar (1980) tarafından 0.02 olarak elde edilmiştir. Tablo (5.3a-c)' de bu sabitler verilmiştir.

Tablo (5.3a)' dan görüldüğü gibi çalışılan sistemler için elde edilen λ_2/R oranları yaklaşık 2.3 ve 2.45' dir. Bu değerler özellikle sırasıyla Trivedi ve ark. (1991), Liu ve ark. (2002) ve Gündüz ve Çadırılı' nın (2002) elde ettikleri 2, 2.8 ve 2.8 sabitleriyle uyum içindedir. Tablo (5.3b)' de ise bizim ve diğer araştırmacıların elde ettikleri VR^2 değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi alaşım sistemine bağlı olarak oluşan farklı değerler mevcuttur. Tablo (5.3c)' de ise değişik alaşım sistemleri için elde edilen kararlılık sabitleri verilmiştir, bu sabitlerin teorik değeri 0.02' dir. Bu çalışmada özellikle SCN-Aseton alaşım sistemi için elde edilen 0.018 değeri hem teorik değere oldukça yakın hem de değişik araştırmacılar (Somboonsuk ve ark., 1984, Seetharaman ve ark., 1989, Glicksman ve Sing, 1986, Hansen ve ark., 2002) tarafından sırasıyla değişik alaşım sistemleri için elde edilen 0.020, 0.019, 0.022, 0.022 ve 0.022 değerleriyle çok iyi uyum sağlamaktadır. SCN-Camphor için değer biraz büyüktür bunun sebebi literatürde bu alaşım sistemi için çok sayıda ölçülmüş fiziksel sabit değeri bulunmamaktadır.

Tablo 5.3 Farklı malzeme ve alaşım sistemleri için elde edilmiş orantı ve sabitler

a) λ_2/R oran sabitleri		
Sistem	Formül	Kaynak
SCN-%3.61 ağ. Aseton	$\lambda_2/R = 2.45$	Bu çalışma
SCN-%2 ağ. Camphor	$\lambda_2/R = 2.275$	Bu çalışma
PVA-%0.82 ağ. Etanol	$\lambda_2/R = 3.8$	Trivedi ve Mason, 1991
SCN	$\lambda_2/R = 3$	Huang ve Glicksman, 1981
PVA	$\lambda_2/R = 7$	Glicksman ve Singh, 1986
SCN-Aseton	$\lambda_2/R = 2$	Trivedi ve ark., 1984
CBr ₄ -%10.5 ağ. C ₂ Cl ₆	$\lambda_2/R = 3.18$	Seetharaman ve ark., 1989
CBr ₄ -%7.9 ağ. C ₂ Cl ₆	$\lambda_2/R = 3.47$	Seetharaman ve ark., 1989
PVA	$\lambda_2/R = 4.64$	Çadırılı ve ark., 1999
SCN- %5.6 ağ. H ₂ O	$\lambda_2/R = 2.8$	Liu ve ark., 2002
NH ₄ Cl-%70 H ₂ O	$\lambda_2/R = 4.02$	Hansen ve ark., 2002
SCN	$\lambda_2/R = 3$	Hansen ve ark., 2002
Camphen	$\lambda_2/R = 3.33$	Çadırılı ve ark., 2000
Al-%15 ağ. Cu	$\lambda_2/R = 2.8$	Gündüz ve Çadırılı, 2002

Tablo 5.3 (Devam) Farklı malzeme ve alaşım sistemleri için elde edilmiş orantı ve sabitler

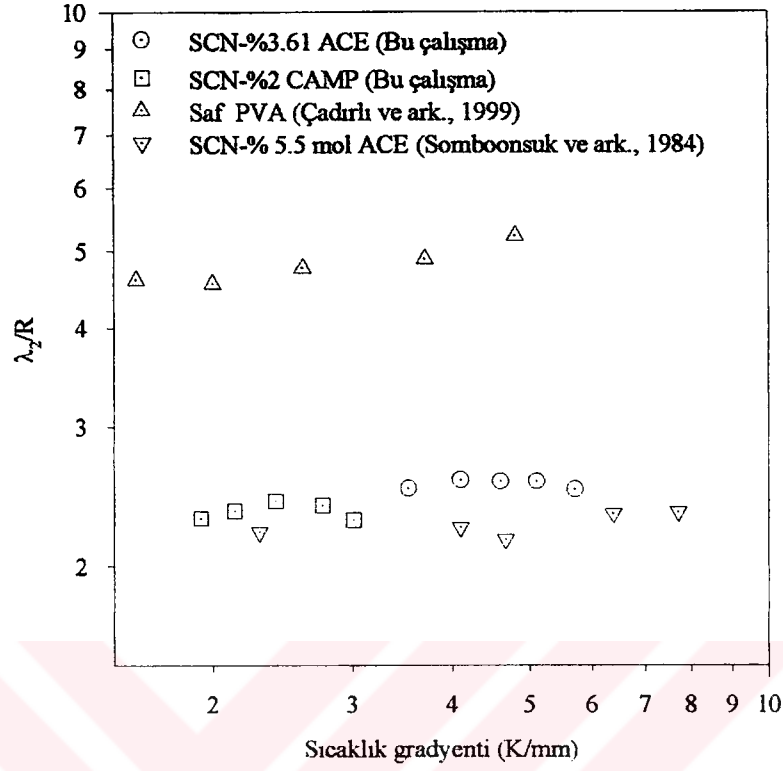
b) VR² sabit değerleri

Sistem	Formül	Kaynak
SCN-%3.61 ağ. Aseton	VR ² = 452.11±67.37 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Bu alışma
SCN-%2 ağ. Camphor	VR ² = 203.89±22.83 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Bu alışma
PVA-%0.91 Ethanol	VR ² = 257±75 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Trivedi ve Mason, 1991
CBr ₄ -%8 mol C ₂ Cl ₆	VR ² = 700±100 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Akamatsu ve ark., 1995
SCN-%5.6 H ₂ O	VR ² = 140 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Liu ve ark., 2002
NH ₄ Cl-%70 H ₂ O	VR ² = 12.6±2 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Hansen ve ark., 2002
SCN-%5.6 ağ. H ₂ O	VR ² = 130±5 $\mu\text{m}^3/\text{s}$	Hansen ve ark., 2002

c) σ^* kararlılık sabiti değerleri

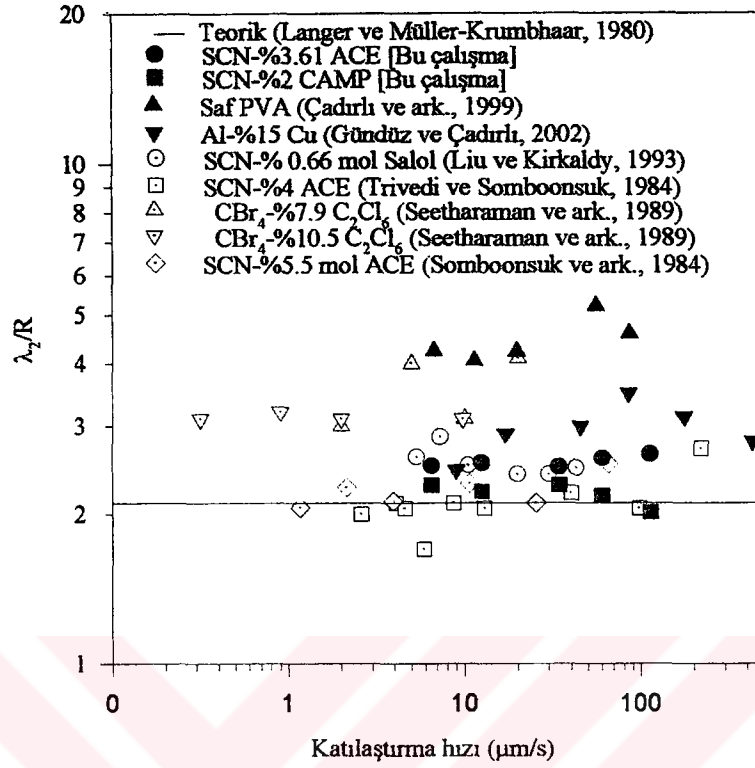
Sistem	Formül	Kaynak
SCN-%3.61 ağ. Aseton	$\sigma^* = 0.018$	Bu alışma
SCN-%2 ağ. Camphor	$\sigma^* = 0.048$	Bu alışma
PVA-%0.82 ağ. Ethanol	$\sigma^* = 0.055$	Trivedi ve Mason, 1991
SCN	$\sigma^* = 0.0195$	Huang ve Glicksman, 1981
Camphen	$\sigma^* = 0.022$	Rubinstein ve ark., 1991
Cyclohexanol	$\sigma^* = 0.027$	Singh ve Glicksman, 1989
PVA	$\sigma^* = 0.022$	Glicksman ve Singh, 1989
NH ₄ Cl-H ₂ O	$\sigma^* = 0.08$	Dougherty ve Gollub, 1988
SCN-%5.5 mol Aseton	$\sigma^* = 0.020$	Somboonsuk ve ark., 1984
CBr ₄ -%10.5 ağ. C ₂ Cl ₆	$\sigma^* = 0.019$	Seetharaman ve ark., 1989
SCN-H ₂ O	$\sigma^* = 0.0156$	Maresca ve ark., 2002
CBr ₄ -%7.9 ağ. C ₂ Cl ₆	$\sigma^* = 0.022$	Seetharaman ve ark., 1989

şekil (5.5 ve 5.6) ise λ_2/R' nin sırasıyla sıcaklık gradyentine ve katılaştırma hızına göre değişimini veren farklı araştırmacıların sonuçları görülmektedir. şekil (5.5)' de görüldüğü gibi saf pivalik asit dışındaki ikili organik alaşım sistemleri için artan sıcaklık gradyent değerlerine göre elde edilen λ_2/R değerleri 2-3 arasında değişim göstermektedir.



Şekil 5.5. SCN-%3.61 ağı. Aseton ve SCN-%2 ağı. Camphor alaşımlarında sıcaklık gradyentine bağlı olarak elde edilen λ_2/R değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması.

Şekil (5.6)' da değişik araştırmacılar tarafından elde edilen λ_2/R oranlarının artan katılaştırma hızlarına göre değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi teorik değerler 2.1' dir. Bizim bu çalışmada her iki alaşım sistemi için elde edilen değerler hem teorik değerlerle hem de grafikte görülen diğer araştırmacıların (Trivedi ve Somboonsuk, 1984, Gündüz ve Çadırılı, 2002, Somboonsuk ve ark., 1984, Seetharaman ve ark., 1989, Liu ve Kirkaldy, 1993) elde ettikleri değerler ile uyum içindedir.



Şekil 5.6. SCN-%3.61 ağ. Aseton ve SCN-%2 ağ. Camphor alaşımlarında katılaştırma hızına bağlı olarak elde edilen λ_2/R değerlerinin diğer sonuçlarla karşılaştırılması.

5.5. Sonuçlar

1. Bu tez kapsamında SCN-Aseton ve SCN-Camphor ikili organik alaşım sistemleri doğrusal olarak katılaştırılarak katılaştırma parametrelerinin (G , V) mikroyapı parametreleri (λ_1 , λ_2 , R , d) üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan katılaştırma parametrelerinin artırılmasıyla mikroyapı parametreleri azalma eğilimi göstermiştir.

2. Birincil dendrit kolları arası mesafe hem diğer deneysel çalışmalarla (Grugel ve Zhou, 1989, Çadırılı ve ark., 1999, Taha, 1979, Dey ve Sekhar, 1993, Çadırılı ve ark., 2000) karşılaştırılmış uyum içinde olduğu görülmüş hem de teorik modellerle karşılaştırılarak Hunt modeli (Hunt, 1979), Trivedi modeli (Trivedi, 1984) ve Hunt-Lu numerik modeli (Hunt ve Lu, 1996) ile uyumlu ve bu modelleri desteklediği, ancak Kurz-Fisher modelini (Kurz ve Fisher, 1981) desteklemediği anlaşılmıştır.

3. İkincil dendrit kol mesafeleri de benzer alaşım sistemleri için diğer araştırmacıların (Esaka ve Kurz, 1985, Somboonsuk ve ark., 1984, Seetharaman ve ark., 1989, Trivedi ve Mason, 1991, Çadırlı ve ark., 1999, Billia ve Trivedi, 1993) sonuçları ile benzerdir. Aynı zamanda Trivedi-Somboonsuk (1984) yaklaşımı ile uyumluluk göstermektedir.

4. Dendrit uç yarıçapı için ölçülen değerler bazı araştırmacıların (Esaka ve Kurz, 1985, Langer ve Müller-Krumbhaar, 1977, Seetharaman ve ark., 1989, Trivedi ve Mason, 1991, Çadırlı ve ark., 1999) sonuçları ile oldukça yakın değerlerde ve mevcut teorik modellerle karşılaştırıldığında Kurz-Fisher modeli ve Trivedi modeli ile uyumlu ancak Hunt modeli ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

5. Yumuşak bölge derinliği ile ilgili pek teorik yaklaşım ve model bulunmamaktadır. Ancak bizim elde ettiğimiz değerler hem yapısal aşırı soğuma kriteri ile elde edilen değer ile hem de son zamanlarda Gündüz ve Çadırlı (2002)'nin Al-Cu metalik alaşım sistemleri için elde ettikleri değerlerle yakınlık içindedir.

6. λ_2/R oranı bu çalışmada her iki alaşım sistemi için 2.3 ve 2.45 olarak elde edilmiştir. Bu değerler hem teorik olan 2.1 değeri ile hem de diğer araştırmacıların (Gündüz ve Çadırlı, 2002, Trivedi ve Mason, 1991, Liu ve ark., 2002) sonuçları ile uyumludur.

7. VR^2 değerleri alaşım sistemine bağlı olarak çok değişik değerler alabilmektedir. Bu çalışmada SCN-Aseton alaşım sistemi için $452 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ve SCN-Camphor alaşım sistemi için $203 \mu\text{m}^3/\text{s}$ elde edilmiştir.

8. Kararlılık sabiti σ^* SCN-Aseton alaşım sistemi için 0.018, SCN-Camphor alaşım sistemi için 0.048 elde edilmiştir. SCN-Aseton için elde edilen 0.018 değeri teorik değer olan 0.020 değeri ile oldukça iyi uyum sağlamaktadır. Ancak SCN-Camphor sistemi için aynı şeyi söylemek biraz zordur. Bunun sebebi bu alaşım sisteminin fiziksel sabitlerinin çok fazla araştırmacı tarafından ölçülmemesinden kaynaklanabilir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında ikili organik alaşım sistemleri ile yapılan doğrusal katılaştırma deneyi sonuçları hem diğer deneysel veriler, hem teorik modeller hem de nümerik modellerle karşılaştırıldığında oldukça tutarlı sonuçlar vermektedir. Yani kısaca şunu söyleyebiliriz, mikroyapı parametreleri katılaştırma parametreleri ile kontrol edilebilmektedir. Bu sonuç çok önemlidir, çünkü bu çalışılan sistem tıpkı metalik alaşım sistemleri gibi katılma yapısı göstermektedir. Eğer çalışılan sistem metalik bir alaşım sistemi olsaydı, sertlik, çekme dayanımı, basma dayanımı, metal yorgunluğu vs... mekanik özellikler mikroyapı parametrelerine bağlı olduğundan bunlarında katılaştırma parametreleri ile kontrolü sağlanmış olacaktı. Bu konuda çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır ve bu çalışmalar endüstriyel ve teknolojik olarak oldukça önemli bir yere sahiptir.



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, p.4751-4773.
- Askeland, D.R., 1990, *The Science and Engineering of Materials*, Chapman and Hall, London, p.218-233.
- Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Şişman, H., Gündüz, M., 1998, Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *Journal of Crystal Growth*, Vol.194(1), p.119-124.
- Beckermann, C., Wang, C.Y., 1994, Incorporating Interfacial Phenomena in Solidification Models, *JOM*, January, p.42-43.
- Bennett, M.J. and 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, p.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, p.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, p.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, p.1026-1046.
- 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, p.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, p.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, p.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, p.242-244.
- Dey, N., Sekhar, J. A., 1993, Interface Configurations During The Directional Growth of Salol-I Morphology, *Acta Metall*, Vol 41, No:2, p.409-424.
- Dougherty, A., Gollub, J., 1988, *Physical Review A*, Steady-State Dendritic Growth of NH_4Br From Solution Vol. 38, pp.3043-3046.
- Edwards, L., Endean, M., 1990, *Manufacturing with Materials* , The Open University Press, p.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, p.60-64.
- Esaka, H., Kurz, W., 1985, Columnar Dendrite Growth: Experiments on Tip Growth, *Journal of Crystal Growth*, Vol.72, p.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, p.108-150. [Türkçesi: Başaran, M., 1976, *Döküm ve Katılaştırma Tekniği* , İTÜ 3.]
- Fuchs, A., H., 1982, *Dedriten Morphologie*, Hamburg , p.3 – 13.
- Gandin, C.H., Eshelman, M., Trivedi, R., 1996, Orientation Dependence of Primary Dendrite Arm Spacing, *Metall. Trans. A*, Vol.27, p.2727-2739.
- Glicksman, M.E., Singh, N.B., 1986, *ASTM STP 890*, ASTM. 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, p.969-973.
- Gündüz M., 1984, *The Measurement of the Solid-Liquid, Surface Energy*, Ph.D. Thesis Oxford University, p.1-3.

- Gündüz, M., Çadırılı, E., 2002, Directional Solidification of Aluminium-Copper Alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol.327, p.167-185.
- Han, S.H., Trivedi, R., 1994, Primary Spacing selection in Directionally Solidified Alloys, *Acta Metall*, Vol 42, No:1, 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, 731-739.
- Huang, W., Geying, X., Zhou, Y., 1993, Primary Spacing Selection of Constrained Dendritic Growth, *J. Of. Cryst. Growth*, Vol.134, p.105-115.
- Huang, S.C., Glicksman, M.E., 1981, Fundamentals of Dendritic Solidification-I. Steady-State Tip Growth, *Acta Metall.*, Vol.29, p.717-734.
- Hughel, T.J., Bolling, G.F., 1971, Solidification, American Society for Metals, Philadelphia, p.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, p.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, p.611-623.
- Kaplan, B., Şubat 1987, Hücresel ve Dendritik Katılma, Yüksek Lisans Tezi , p.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, p.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, p.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, p.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. and Kirkaldy J.S., 1993, Relationship Between Free and Forced Velocity or Cellular Dendrites, *Scripta Metallurgica et Materialia, Crystal Growth*, Vol 29, p.801-806.
- Liu, L.X. and 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, p.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, p.740-750.
- Makhonen, L., 2000, Spacing in Solidification of Dendritic Arrays, *Journal of Crystal Growth*, Vol.208, p.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, p.1-7.
- McFadden, G.B., Wheeler, A.A., Braun, R.J., Coriell, S.R., and 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.*, p.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, p.323-329.
- Pines, V., Zlatkowski, M. And 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, p.1-17.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., 1984, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co.Ltd, U.K., p.217-223.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., 1992, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman and Hall, 2nd Ed., London, p.1-11.
- Robert, M.B., Robert, B.G., Arthur, P., 1965, *Structure and Properties of Alloys*, , Mc Graw- Hill, New York, p.68-73.

- Rubinstein, E.R., Glicksman, M.E., 1991, Dendritic Growth Kinetics and Structure I. Pivalic Acid, *J. Crystal Growth*, Vol.112, p.84-96.
- Rutter, J.W., Chalmers, B.A., 1953, Prismatic Substructure Formed During Solidification of Metals, *Can. J. Physics*, Vol.31, p.15-39.
- Sato, By T., Kurz, W., Ikawa, K., 1987, Experiments on Dendrite Branch Detachment in The Succinonitrile-Camphor Alloy, *Transaction of Japan Institute of Metals*, Vol.28, p.1012-1021.
- Seetharaman, V., Fabietti, L.M., Trivedi, R., 1989, Dendritic Growth in The Carbon Tetra Bromide and Hexachlorethane System , *Met. Trans.* Vol.20, p.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, p.240-246.
- Singh, N.B., Glicksman, M.E., 1989, Free Dendritic Growth in Viscous Melts: Cylohexanol, *Journal of Crystal Growth*, Vol 98, p.534-40.
- Somboonsuk, K., Mason, J.T., Trivedi, R., 1984, Interdendritic Spacings; Part I: Experimental Studies, *Metallurgical Transaction A*, Vol.15A, p.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, p.9–12.
- Tewari, S.N., Shah, R., Song, H., 1994, Effect of Magnetic Field on The Microstructure, *Metall. Trans.* Vol.25A , p.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, p.65-74.
- Trivedi, R., Somboonsuk, K., 1984, Constrained Dendritic Growth and Spacing, *Materials Science Eng.*, Vol.65, 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, p.33-65.
- Trivedi, R., Mason, J.T., 1991, The Effect of Interface Attachment Kinetics on Solidification Interface Morphologies, Met.Trans., Vol.22A, p.235-249.
- Verhoeven, D.J., 1975, Fundamentals of Physical Metallurgy, 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, p.21-31.



EK. 1

K-Tipi (Nikel-Krom/Nikel-Alüminyum) Termal Çiftin Uluslararası Referans Tablosu (μV), (Referans sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$)

$^{\circ}\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-270	-6458									
-260	-6441	-6444	-6446	-6448	-6448	-6450	-6452	-6453	-6456	-6457
-250	-6404	-6408	-6413	-6417	-6421	-6425	-6429	-6432	-6435	-6438
-240	-6344	-6351	-6358	-6364	-6371	-6377	-6382	-6388	-6394	-6399
-230	-6262	-6271	-6280	-6289	-6297	-6306	-6314	-6322	-6329	-6337
-220	-6158	-6170	-6181	-6192	-6202	-6213	-6223	-6233	-6243	-6253
-210	-6035	-6048	-6061	-6074	-6087	-6099	-6111	-6123	-6135	-6147
-200	-5891	-5907	-5922	-5936	-5951	-5965	-5980	-5994	-6007	-6021
-190	-5730	-5747	-5763	-5780	-5796	-5813	-5829	-5845	-5860	-5876
-180	-5550	-5569	-5587	-5606	-5624	-5642	-5660	-5678	-5695	-5712
-170	-5334	-5374	-5394	-5414	-5434	-5454	-5474	-5493	-5512	-5531
-160	-5141	-5163	-5185	-5207	-5228	-5249	-5271	-5292	-5313	-5333
-150	-4912	-4936	-4959	-4983	-5006	-5029	-5051	-5074	-5097	-5119
-140	-4669	-4694	-4719	-4743	-4768	-4792	-4817	-4841	-4865	-4889
-130	-4410	-4437	-4463	-4489	-4515	-4541	-4567	-4593	-4618	-4644
-120	-4138	-4166	-4193	-4221	-4248	-4276	-4303	-4330	-4357	-4384
-110	-3852	-3881	-3910	-3939	-3968	-3997	-4025	-4053	-4082	-4110
-100	-3553	-3584	-3614	-3644	-3674	-3704	-3734	-3764	-3793	-3823
-90	-3242	-3274	-3305	-3337	-3368	-3399	-3430	-3461	-3492	-3523
-80	-2920	-2953	-2985	-3018	-3050	-3083	-3115	-3147	-3179	-3211
-70	-2586	-2620	-2654	-2687	-2721	-2754	-2788	-2821	-2854	-2887
-60	-2243	-2277	-2312	-2347	-2381	-2416	-2450	-2484	-2518	-2552
-50	-1889	-1925	-1961	-1996	-2032	-2067	-2102	-2137	-2173	-2208
-40	-1527	-1563	-1600	-636	-1673	-1709	-1745	-1781	-1817	-1853
-30	-1156	-1193	-1231	-1268	-1305	-1342	-1379	-1416	-1453	-1490
-20	-777	-816	-854	-892	-930	-968	-1005	-1043	-1081	-1118
-10	-392	-431	-469	-508	-547	-585	-624	-662	-701	-739
0	0	-39	-79	-118	-157	-197	-236	-275	-314	-353
0	0	39	79	119	158	198	238	277	317	357
10	397	437	477	517	557	597	637	677	718	758
20	798	838	879	919	960	1000	1041	1081	1122	1162
30	1203	1244	1285	1325	1366	1407	1448	1489	1529	1570
40	1611	1652	1693	1734	1776	1817	1858	1899	1940	1981
50	2022	2064	2105	2146	2188	2229	2270	2312	2353	2394
60	2436	2477	2519	2560	2601	2643	2684	2726	2767	2809
70	2850	2892	2933	2975	3016	3058	3100	3141	3183	3224
80	3266	3307	3349	3390	3432	3473	3515	3556	3598	3639
90	3681	3722	3764	3805	3847	3888	3930	3971	4012	4054
100	4095	4137	4178	4219	4261	4302	4343	4384	4426	4467
110	4508	4549	4590	4632	4673	4714	4755	4796	4837	4878
120	4919	4960	5001	5042	5083	5124	5164	5205	5246	5287
130	5327	5368	5409	5450	5490	5531	5571	5612	5652	5693
140	5733	5774	5814	5855	5895	5936	5976	6016	6057	6097

Ek.1 (devamı)

<i>°C</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
150	6137	6177	6218	6258	6298	6338	6378	6419	6459	6499
160	6539	6579	6619	6659	6699	6739	6779	6819	6859	6899
170	6939	6979	7019	7059	7099	8139	7179	7219	7259	7299
180	7338	7378	7418	7458	7498	7538	7578	7618	7658	7697
190	7737	7777	7817	7857	7897	7937	7977	8017	8057	8097
200	8137	8177	8216	8256	8296	8336	8376	8416	8456	8497
210	8537	8577	8617	8657	8697	8737	8777	8817	8857	8898
220	8938	8978	9018	9058	9099	9139	9179	9220	9260	9300
230	9341	9381	9421	9462	9502	9543	9583	9624	9664	9705
240	9745	9786	9826	9867	9907	9948	9989	10029	10070	10111
250	10151	10192	10233	10274	10315	10355	10396	10437	10478	10519
260	10560	10600	10641	10682	10723	10764	10805	10846	10887	10928
270	10969	11010	11051	11093	11134	11175	11216	11257	11298	11339
280	11381	11422	11463	11504	11546	11587	11628	11669	11711	11752
290	11793	11835	11876	11918	11959	12000	12042	12083	12125	12166
300	12207	12249	12290	12332	12373	12415	12456	12498	12539	12581
310	12623	12664	12706	12747	12789	12831	12872	12914	12955	12997
320	13039	13080	13122	13164	13205	13247	13289	13331	13372	13414
330	13456	13497	13539	13581	13623	13665	13706	13748	13790	13832
340	13874	13915	13957	13999	14041	14083	14125	14167	14208	14250
350	14292	14334	14376	14418	14460	14502	14544	14586	14628	14670
360	14712	14754	14796	14838	14880	14922	14964	15006	15048	15090
370	15132	15174	15216	15258	15300	15342	15384	15426	15468	15510
380	15552	15594	15636	15679	15721	15763	15805	15847	15889	15931
390	15974	16016	16058	16100	16142	16184	16227	16269	16311	16353
400	16395	16348	16480	16522	16564	16607	16649	16691	16733	16776
410	16818	16860	16902	16945	16987	17029	17072	17114	17156	17199
420	17241	17283	17326	17368	17410	17453	17495	17537	17580	17622
430	17664	17707	17749	17792	17834	17876	17919	17961	18004	18046
440	18088	18131	18173	18216	18258	18301	18343	18385	18428	18470
450	18513	18555	18598	18640	18683	18725	18768	18810	18853	18895
460	18938	18980	19023	19065	19108	19150	19193	19235	19278	19320
470	19363	19405	19448	19490	19533	19576	19618	19661	19703	19746
480	19788	19831	19873	19916	19959	20001	20044	20086	20129	20172
490	20214	20257	20299	20342	20385	20427	20470	20512	20555	20598
500	20640	20683	20725	20768	20811	20853	20896	20938	20981	21024
510	21066	21109	21152	21194	21237	21280	21322	21365	21407	21450
520	21493	21535	21578	21621	21663	21706	21749	21791	21834	21876
530	21919	21962	22004	22047	22090	22132	22175	22218	22260	22303
540	22346	22388	22431	22473	22516	22559	22601	22644	22687	22729
550	22772	22815	22857	22900	22942	22985	23028	23070	23113	23156
560	23198	23241	23284	23326	23369	23411	23454	23497	23539	23582
570	23624	23667	23710	23752	23795	23837	23880	23923	23965	24008
580	24050	24093	24136	24178	24221	24263	24306	24348	24391	24434
590	24476	24519	24561	24604	24646	24689	24731	24774	24817	24859
600	24902	24944	24987	25029	25072	25114	25157	25199	25242	25284
610	25327	25369	25412	25454	25497	25539	25582	25624	25666	25709
620	25751	25794	25836	25879	25921	25964	26006	26048	26091	26133
630	26176	26218	26260	26303	26345	26387	26430	26472	26515	26557
640	26599	26642	26684	26726	26769	26811	26853	26896	26938	26980

Ek.1 (devamı)

<i>°C</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
650	27022	27065	27107	27149	27192	27234	27276	27318	27361	27403
660	27445	27487	27529	27572	27614	27656	27698	27740	27783	27825
670	27867	28909	27951	27993	28035	28078	28120	28162	28204	28246
680	28288	28330	28372	28414	28456	28498	28540	28583	28625	28667
690	28709	28751	28793	28835	28877	28919	28961	29002	29044	29086
700	29128	29170	29212	29254	29296	29338	29380	29422	29464	29505
710	29547	29589	29631	29673	29715	29756	29798	29840	29882	29924
720	29965	30007	30049	30091	30132	30174	30216	30257	30299	30341
730	30383	30424	30466	30508	30549	30591	30632	30674	30716	30757
740	30799	30840	30882	30924	30965	31007	31048	31090	31131	31173
750	31214	31256	31297	31339	31380	31422	31463	31504	31546	31587
760	31629	31670	31712	31753	31794	31836	31877	31918	31960	32001
770	32042	32084	32125	32166	32207	32249	32290	32331	32372	32414
780	32455	32496	32537	32578	32619	32661	32702	32743	32784	32825
790	32866	32907	32948	32990	33031	33072	33113	33154	33195	33236
800	33277	33318	33359	33400	33441	33482	33523	33564	33604	33645
810	33686	33727	33768	33809	33850	33891	33931	33972	34013	34054
820	34095	34136	34176	34217	34258	34299	34339	34380	34421	34461
830	34502	34543	34583	34624	34665	34705	34746	34787	34827	34868
840	34909	34949	34990	35030	35071	35111	35152	35192	35233	35273
850	35314	35354	35395	35435	35476	35516	35557	35597	35637	35678
860	35718	35758	35799	35839	35880	35920	35960	36000	36041	36081
870	36121	36162	36202	36242	36282	36323	36363	36403	36443	36483
880	36524	36564	36604	36644	36684	36724	36764	36804	36844	36885
890	36925	36965	37005	37045	37085	37125	37165	37205	37245	37285
900	37325	37365	37405	37445	37484	37524	37564	37604	37644	37684
910	37724	37764	37803	37843	37883	37923	37963	38002	38042	38082
920	38122	38162	38201	38241	38281	38320	38360	38400	38439	38479
930	38519	38558	38598	38638	38677	38717	38756	38796	38836	38875
940	38915	38954	38994	39033	39073	39112	39152	39191	39231	39270
950	39310	39349	39388	39428	39467	39507	39546	39585	39625	39664
960	39703	39743	39782	39821	39861	39900	39939	39979	40018	40057
970	40096	40136	40175	40214	40253	40292	40332	40371	40410	40449
980	40488	40527	40566	40605	40645	40684	40723	40762	40801	40840
990	40879	40918	40957	40996	41035	41074	41113	41152	41191	41230
1000	41269	41308	41347	41385	41424	41463	41502	41541	41580	41619
1010	41657	41696	41735	41774	41813	41851	41891	41929	41968	42006
1020	42045	42084	42123	42161	42200	42239	42277	42316	42355	42393
1030	42432	42470	42509	42548	42586	42625	42663	42702	42740	42779
1040	42817	42856	42894	42933	42971	43010	43048	43087	43125	43164
1050	43202	43240	43279	43317	43356	43394	43432	43471	43509	43547
1060	43585	43624	43662	43700	43739	43777	43815	43853	43891	43930
1070	43968	44006	44044	44082	44121	44159	44197	44235	44273	44311
1080	44349	44387	44425	44463	44501	44539	44577	44615	44653	44691
1090	44729	44767	44805	44843	44881	44919	44957	44995	45033	45070
1100	45108	45146	45184	45222	45260	45297	45335	45373	45411	45448
1110	45486	45524	45561	45599	45637	45675	45712	45750	45787	45825
1120	45863	45900	45938	45975	46013	46041	46088	46126	46163	46201
1130	43238	46275	46313	43350	46388	46425	46463	46500	46537	46575
1140	46612	46649	46687	46724	46761	46799	46836	46873	46910	46948

Ek.1 (devamı)

<i>°C</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
1150	46985	47022	47059	47096	47134	47171	47208	47245	47282	47319
1160	47356	47393	47430	47468	47505	47542	47579	47616	47653	47689
1170	47726	47763	47800	47837	47874	47911	47948	47985	48021	48058
1180	48095	48132	48169	48205	48242	48279	48316	48352	48389	48426
1190	48462	48499	48536	48572	48609	48645	48682	48718	48755	48792
1200	48828	48865	48901	48937	48974	49010	49047	49083	49120	49156
1210	49192	49229	49265	49301	49338	49374	49410	49446	49483	49519
1220	49555	49591	49627	49663	49700	49736	49772	49808	49844	49880
1230	49916	49952	49988	50024	50060	50096	50132	50168	50204	50240
1240	50276	50311	50347	50383	50419	50455	50491	50526	50562	50598
1250	50633	50669	50705	50741	50776	50812	50847	50883	50919	50954
1260	50990	51025	51061	51096	51132	51167	51203	51238	51274	51309
1270	51344	51380	51415	51450	51486	51521	51556	51592	51627	51662
1280	51697	51733	51768	51803	51838	51873	51908	51943	51979	52014
1290	52049	52084	52119	52154	52189	52224	52259	52294	52329	52364
1300	52398	52433	52468	52503	52538	52573	52608	52642	52677	52712
1310	52747	52781	52816	52851	52886	52920	52955	52989	53024	53059
1320	53093	53128	53162	53197	53232	53266	53301	53335	53370	53404
1330	53439	53473	53507	53542	53576	53611	53645	53679	53714	53748
1340	53782	53817	53851	53885	53920	53954	53988	54022	54057	54091
1350	54125	54159	54193	54228	54262	54296	54330	54364	54398	54432
1360	54466	54501	54535	54569	54603	54637	54671	54705	54739	54773
1370	54807	54841	54875							