

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

**İKİLİ SAYDAM ÖTEKTİK ALAŞIMLARIN
KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ**

**Tezi Hazırlayan
Yavuz OCAK**

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

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2006
KAYSERİ**

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

**İKİLİ SAYDAM ÖTEKTİK ALAŞIMLARIN
KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ**

**Tezi Hazırlayan
Yavuz OCAK**

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

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FBT-06-38 kodu ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2006
KAYSERİ**

Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU danışmanlığında **Yavuz OCAK** tarafından hazırlanan “İkili Saydam Ötektik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

17/07/2006

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI



Üye : Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU



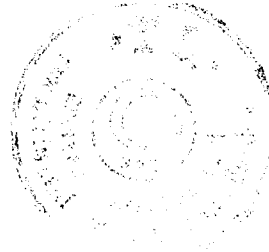
Üye : Doç. Dr. Emin ÇADIRLI



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~15/08/2006~~ tarih ve ~~2006/21-13~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23./08./2006



N. Ayyıldız

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışma konusunu veren, çalışmalarım boyunca yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU 'ya teşekkürü bir borç bilir, minnet ve şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında, bana her konuda yardımda bulunan ve rehberlik eden, laboratuvar tecrübe ve birikimini esirgemeyen sayın hocam, Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI'ya, Arş. Gör. Mustafa EROL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi destek olan aileme de teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İKİLİ SAYDAM ÖTEKTİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Yavuz OCAK

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2006
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kâzım KEŞLİÖĞLU**

ÖZET

İkili saydam alaşımlarda tane arayüzey oluklarını doğrudan gözlemek için kurulan sıcaklık gradyenti sistemi, numune üzerindeki sıcaklık değişimini $\pm 0,1$ K aralığında kontrol edilebilmek ve sıcaklık gradyentini geniş spektrumda uygulamak amacıyla geliştirildi. Bu tez çalışmasında, Succinonitrile (SCN)- Dichlorobenzene (DCB) ve D Camphor (DC)- SCN ikili ötektik alaşımlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjileri ölçüldü. Bu doğrultuda SCN DCB ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı SCN fazı ve DC SCN ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı DC çözeltisine ait tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemlendi. Gözlenen her bir oluk için sıcaklık gradyenti değerleri ölçüldü ve olukların fotoğrafları çekildi. SCN-% 5,7 mol DCB, DC-% 86,1 mol SCN ve DC-% 1 mol SCN alaşımlarının katı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları radyal ısı akış yöntemiyle ölçüldü. SCN-% 5,7 mol DCB ve DC-% 86,1 mol SCN alaşımların sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarının katı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarına oranı (R) ölçüldü. Oluk koordinatları, sıcaklık gradyentleri ve ısı iletkenlik katsayılarının ölçülen değerleri kullanılarak katı SCN ve katı DC çözeltisi fazları için ortalama Gibbs-Thomson katsayıları mevcut bilgisayar programı ile tayin edildi. Tayin edilen Gibbs-Thomson katsayısı ve birim hacim başına entropi değişim değeri kullanılarak SCN DCB ötektik sıvısıyla dengede olan katı SCN fazı ve DC SCN ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı DC çözeltisi fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerji değerleri elde edildi.

Anahtar Sözcük: Arayüzey enerjisi, Kristal büyütme, Organik bileşimler, Faz dönüşümleri, Ötektik alaşımlar, Isı iletkenliği.

THE MEASUREMENT OF SOLID-LIQUID INTERFACIAL ENERGIES IN THE BINARY TRANSPARENT EUTECTIC ALLOYS

Yavuz OCAK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2006

Thesis Supervisor: Associate Professor Kazım KEŞLİOĞLU

ABSTRACT

A temperature gradient stage, designed to observe the grain boundary groove shapes in the transparent eutectic alloys was developed to control the temperatures on the specimen in the range of ± 0.1 K and increase the range of the temperature gradients. The solid-liquid interfacial energies were measured in the Succinonitrile (SCN) –Dichlorobenzene (DCB) and (D) Camphor (DC)- SCN binary transparent eutectic alloys. Thus, the equilibrated grain boundary groove shapes for solid SCN phase in equilibrium with the SCN-DCB eutectic liquid and solid DC solution in equilibrium with the DC-SCN were observed. The temperature gradients for observed groove shapes were measured and the photographs of the grain boundary groove shapes were taken. The thermal conductivities of solid phases for the SCN-5,7 mole % DCB, DC-86,1 mole % SCN and DC-1 % mole SCN alloys were measured by the radial heat flow method. Thermal conductivity ratio of the liquid phase to the solid phase for SCN-5,7mole % DCB and DC- 86,1 mole % SCN alloys have also been measured. The average value of the Gibbs-Thomson coefficients for solid SCN phase and solid DC solution were obtained with the present numerical method by using the measured values of the groove coordinates, temperature gradients and the ratios of the thermal conductivities. The solid-liquid interfacial energies for solid SCN phase in equilibrium with the SCN-DCB eutectic liquid and solid DC solution in equilibrium with the DC-SCN were determined from Gibbs-Thomson equation. The grain boundary energies for solid SCN phase and solid DC solution were calculated from the observed grain boundary groove shapes.

Keywords: Interfacial energy, Crystal growth, Organic compound, Phase transformations, Eutectic alloys, Thermal conductivity

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
σ_{ks}	: Katı-sıvı arayüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{kk}	: Katı-katı arayüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{gb}	: Tane arayüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{sb}	: Sıvı-buhar arayüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{kb}	: Katı-buhar arayüzey enerjisi	(J /m ²)
Γ	: Gibbs-Thomson katsayısı	(K.m)
C_o	: Alaşımın başlangıç bileşimi	(% ağı.)
C_{sr}	: Eğrilmiş arayüzeydeki sıvı bileşimi	(% ağı.)
C_{∞}	: Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde sıvı bileşimi	(% ağı.)
$C_{k\infty}$	: Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde katı bileşimi	(% ağı.)
T_E	: Denge erime sıcaklığı	(K)
T_k	: Katının sıcaklığı	(K)
T_s	: Sıvının sıcaklığı	(K)
T_c	: Kritik sıcaklık (Katılaşma sıcaklığı)	(K)
$T_{\tilde{o}}$	: Ötektik sıcaklığı	(K)
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi	(J /mol)
g	: Molar serbest enerji	(J)
G_s	: Sıvının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
G_k	: Katının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
E	: Sistemin iç enerjisi	(J)
H	: Entalpi	(J)
H_k	: Katının entalpisi	(J)
H_s	: Sıvının entalpisi	(J)
L	: Erime gizli ısı	(J)
ΔT	: Alt soğuma	(K)
ΔT_k	: Kinetik alt soğuması	(K)
ΔT_s	: Çözünürlük alt soğuması	(K)
ΔT_r	: Eğrilik alt soğuması	(K)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
K	: Dengesel taksim oranı	--
K_k	: Katının ısı iletkenlik katsayısı	(W /m K)
K_s	: Sıvının ısı iletkenlik katsayısı	(W /m K)
m_s	: Liquidus eğimi	(K / % at.)
h₀	: Oluk derinliği	(m)
r	: Eğrilik yarıçapı	(m)
r*	: Kritik yarıçap	(m)
A_{ks}	: Katı-sıvı arayüzey alanı	(m ²)
n	: Atom sayısı	--
N_a	: Avagadro sabiti	(6.03 x10 ²³ mol ⁻¹)
k	: Boltzmann sabiti	(1.38 10 ⁻²³ J /K)
h	: Planck sabiti	(6.62 10 ⁻³⁴ J.s)
R	: Gaz sabiti	(8.31 J /mol.K)
S_k	: Katının entropisi	(J /K)
S_s	: Sıvının entropisi	(J /K)
F	: Kuvvet	(N)
t	: Zaman	(sn)
P	: Basınç	(N /m ²)
P_k	: Katının basıncı	(N /m ²)
P_s	: Sıvının basıncı	(N /m ²)
V	: Hacim	(m ³)
V_k	: Katının molar hacmi	(m ³)
V_s	: Sıvının molar hacmi	(m ³)
μ	: Kimyasal potansiyel	(J /mol)
γ	: Yüzey gerilimi	(N /m)
X	: Aktivasyon enerjisi	(J)
θ	: Islatma (temas) açısı	(°)
Φ	: Dihedral açısı	(°)
Q	: Güç	(Watt)
Ω_s	: Atomların mol hacmi	(m ³ /mol)
λ	: Hücre genişliği	(m)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
α	: A bileşenince zengin faz	--
β	: B bileşenince zengin faz	--
ρ_k	: Katının yoğunluğu	(Kg /m ³)
ρ_s	: Sıvının yoğunluğu	(Kg /m ³)
I_{hom}	: Homojen çekirdeklenme hızı	(Atom /s)
I_{het}	: Heterojen çekirdeklenme hızı	(Atom /s)

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1.a	Saf Metallerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri (mJ/m ²).....	60
Tablo 2.1.b	Saf Organik Malzemelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri (mJ/m ²).....	64
Tablo 2.2.a	İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (mJ/m ²).....	65
Tablo 2.2.b	İkili Organik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (mJ/m ²).....	66
Tablo 4.1	Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Okunan Koordinat Değerleri.....	91
Tablo 4.2.a	SCN-% 5.7mol DCB Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri.....	99
Tablo 4.2.b	K Tipi Termal Çiftlerin Farklı Sıcaklıklarda 1 °C 'ye Karşılık Gelen μ V Değerleri [142].....	99
Tablo 4.3.a	DC-% 1mol SCN Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri.....	100
Tablo 4.3.b	DC-% 86.1mol SCN Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri.....	100
Tablo 4.4	Katı SCN-Sıvı SCN DCB Tane Arayüzeyleri için Gibbs-Thomson Katsayıları.....	112
Tablo 4.5	Katı DC çözeltisi-Sıvı DC SCN Tane Arayüzeyleri için Gibbs-Thomson Katsayıları.....	112
Tablo 4.6	SCN-DCB ve DC-SCN Sistemlerinin Hesaplanan Katı-Sıvı ve Tane Arayüzey Enerji Değerleri.....	114
Tablo 4.7	SCN-DCB ve DC-SCN Sistemlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	115
Tablo 4.8	SCN-DCB Alaşım Sistemi İçin Elde Edilen Gibbs-Thomson Katsayısı ve Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerlerinin Literatürdeki Değerler ile Karşılaştırılması.....	115

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1.	Katı ve sıvı Fazları Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi [1].....	3
Şekil 1.2.	Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinin Değişimi [1].....	4
Şekil 1.3.	Çözünürlük Alt Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Gösterimi [5].....	7
Şekil 1.4.	Eğrisel Katı-Sıvı Arayüzeyi [7].....	10
Şekil 1.5.	Katı-Sıvı Arayüzey Şekli ile Basınçlar Arasındaki İlişki [7].....	10
Şekil 1.6.	Bir Çerçeve İçerisine Sıkıştırılmış Sıvı Film.....	12
Şekil 1.7.	Eğrisel Arayüzeyin Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklıkla Değişiminin Gösterimi.....	17
Şekil 1.8.	Sabit Sıcaklıkta Serbest Enerjinin Bileşimle Değişimi.....	19
Şekil 1.9.	Molar Serbest Enerji - Bileşim Diyagramında Arayüzey Enerjisinin Katı-Sıvı Arayüzeyi Dengesine Etkisinin Gösterimi.....	19
Şekil 1.10.	Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Katılık ve Sıvılık Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi.....	20
Şekil 1.11.	Küresel Olmayan Yüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemlerinin Çıkarılmasında Kullanılan Diyagram [17-18].....	22
Şekil 1.12	a) Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. b) Kristalin üç boyutlu denge şekli.[1].....	25
Şekil 1.13.	Arayüzey Enerjisinin θ Açısı ile Değişimi [1].....	25
Şekil 2.1.	Homojen Çekirdeklenmede Embriyonun Serbest Enerjisinin Embriyo Yarıçapına Bağlılığı [43].....	35
Şekil 2.2.	Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Gösterimi [43].....	37
Şekil 2.3.	Aktivasyon Enerjisinin ve Çekirdeklenme Hızının Alt Soğumaya Göre Değişimi [43].....	38
Şekil 2.4.	Kristal Büyütmesi Katı-Sıvı Arayüzey Morfolojileri: (a) Düzlemsel,(b) Hücresel, (c)Dendritik.....	39
Şekil 2.5.	Dengedeki Üç Fazın Kesişiminin Şematik Gösterim [43].....	41
Şekil 2.6.	Farklı Sistemlerin Üçlü Dengesinin Şematik Gösterimi.....	42

Şekil 2.7.	Katı-Sıvı Arayüzeyi ile Tane Arayüzeyinin Kesişiminde Oluşan Oluk Şekli.....	43
Şekil 2.8.	Skapski Tarafından Kullanılan Deneysel Düzeneğin Şematik Gösterimi [74].....	45
Şekil 2.9.	Sıcaklık Gradyenti Bölgesel Erimesinin Şematik Gösterimi [84].....	47
Şekil 2.10.	Sabit Sıcaklık Gradyentinde Katı İçinde Hareketsiz Kalan Sıvı Damlacıkların Şematik gösterimi.....	48
Şekil 2.11.	Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluğunun Şematik Gösterimi.....	49
Şekil 2.12.	Bolling-Tiller Metoduyla İzotropik σ_{ks} için Elde Edilen Arayüzey Şekilleri [85].....	51
Şekil 2.13.	Saydam Maddelerde Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek için Kullanılan Deney Sistemi [87].....	52
Şekil 2.14.	Nash ve Glicksman Metodu için Periyodik Tane Arayüzey Oluk Şekilleri [86].....	53
Şekil 2.15.a	λ ve d Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli [86].....	55
Şekil 2.15.b.	Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi [86].....	55
Şekil 2.16.	R 'nin Üç Farklı Değeri İçin δ 'nın θ İle Değişimi [86].....	56
Şekil 2.17.	Saydam Organik Malzemelerde Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek için Jones Tarafından Kurulan Sistem [91].....	56
Şekil 2.18.	y ile θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili [17].....	59
Şekil 3.1.	Isıtıcı Sistemin Genel Görünümü.....	69
Şekil 3.2.a.	Isıtıcı Gövdenin Ön Kapağı.....	70
Şekil 3.2.b.	Isıtıcı Gövdenin Arka Kapağı.....	70
Şekil 3.2.c.	Isıtıcı Gövdenin Şematik Gösterimi.....	70
Şekil 3.2.d.	Gövde Tutucusunun Şematik Gösterimi.....	70
Şekil 3.3.a.	Soğutucu Sistemin Genel Görünümü.....	72
Şekil 3.3.b.	Soğutucu Bloğun Şematik Gösterimi.....	72
Şekil 3.4.	Sıcaklık Gradyenti Sisteminin Genel Görünüşü.....	73

Şekil 3.5.	Epoxy Kaplamalı K Tipi Termal Çiftlerin Birleşme Noktasının Şematik Gösterimi.....	75
Şekil 3.6.	Termal Çiftlerin Yerleştirildiği Buz-Su Sisteminin Şematik Gösterimi	75
Şekil 3.7.	Ark Kaynak Makinesi.....	76
Şekil 3.8.	Görüntü Analiz Sistemi.....	77
Şekil 3.9.	Gerçekte Daire Şeklinde Olan Alümina Borunun Görüntü Analiz Sistemiyle Çekilen Fotoğrafı.....	77
Şekil 3.10.	Büyütme Faktörlerinin Hesabında Kullanılan Gratikülanın Yatay ve Düşey Doğrultulardaki Fotoğrafları [95].....	78
Şekil 3.11.	Deney Sisteminin Blok Diyagramı.....	79
Şekil 3.12.a.	Numune Kalıbının Üstten Şematik Gösterimi.....	81
Şekil 3.12.b.	Numune Kalıbının Yandan Şematik Gösterimi.....	81
Şekil 3.13.	Numune Kalıbına Organik Malzemenin Doldurulmasının Şematik Gösterimi.....	83
Şekil 3.14.	Denge Durumunda Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekli.....	84
Şekil 3.15.	a) Küçük Bir Sıcaklık Azalmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Katılaşma.....	84
	b) Küçük Bir Sıcaklık Artmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Erime.....	84
Şekil 3.16.	Mikroskop Altında İncelenen Numune Kalıbının Şematik Gösterimi....	85
Şekil 4.1.	Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi.....	90
Şekil 4.2.	Radyal Isı Akış Fırınının Şematik Gösterimi.....	94
Şekil 4.3.	Termal Çiftlerin Numune Kalıbının Alt Kapağına Yerleşimi.....	95
Şekil 4.4.	Numune Kalıbının Şematik Gösterimi.....	97
Şekil 4.5.	SCN-%5.7mol DCB Alaşımında Katı Fazının Isı İletkenlik Katsayısının Sıcaklıkla Değişimi.....	98
Şekil 4.6.	DC-%1mol SCN ve DC-%86.1mol SCN Katı Fazının Isı İletkenlik Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi.....	101
Şekil 4.7.	Doğrusal Katılaşırma Fırınının Şematik Gösterimi [95].....	104
Şekil 4.8.	Isı İletkenlik Katsayıları Oranını Ölçmek İçin Tasarlanan Numune Kalıbı.....	105

Şekil 4.9.	SCN-%5.7mol DCB Sistemi için R Oranının Tayininde	
	Kullanılan Soğutma Eğrisi.....	107
Şekil 4.10.	DC -%86.1mol SCN Sistemi için R Oranının Tayininde	
	Kullanılan Soğutma Eğrisi.....	107
Şekil 4.11.	Katı SCN-Sıvı SCN DCB Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.....	110
Şekil 4.12.	Katı DC Çözeltisi-Sıvı DC SCN Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları....	111
Şekil 4.13.	Tane Arayüzey Enerjisinin Hesaplanmasında Kullanılan	
	Tane Arayüzey Oluğu.....	116

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
KISALTMA VE SİMGELER.....	v
TABLOLARIN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix

1. BÖLÜM KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. ARAYÜZEY DENKLEMLERİ.....	1
1.2.1. Gibbs Serbest Enerjisi	1
1.2.2. Faz Dönüşümlerinde Denge	3
1.2.3. Katılaşma için Sürücü Kuvvet.....	5
1.2.4. Alt Soğumalar.....	6
1.2.4.1. Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k).....	6
1.2.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s).....	6
1.2.4.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r).....	7
1.3. TEMEL KAVRAMLAR.....	8
1.3.1. Arayüzeyin Tanımı.....	8
1.3.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki.....	11
1.4. EĞRİLİ BİR ARAYÜZEY İÇİN LAPLACE DENKLEMİ.....	14
1.4.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi.....	15
1.4.2. İki Bileşenli Sistemler İçin Gibbs-Thomson Denklemi.....	17
1.5. KÜRESEL OLMAYAN KATI-SIVI ARAYÜZEYLER İÇİN GİBBS-THOMSON DENKLEMİ.....	22
1.6. ARAYÜZEY ENERJİSİNİN YÖNELİME BAĞLILIĞI.....	23
1.7. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	26

2. BÖLÜM KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. GİRİŞ.....	28
2.2. TEORİK YAKLAŞIMLAR.....	28
2.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri.....	32
2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme.....	32
2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme.....	36
2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri.....	39
2.3.3. Dihedral Açılı Ölçümü Deneyleri.....	40
2.3.3.1. Üç Fazın Denge Durumu.....	40
2.3.3.2. İki Fazın Denge Durumu.....	42
2.3.4. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulamasını İçeren Deneyler.....	43
2.3.4.1 Skapski Metodu.....	44
2.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu.....	45
2.3.4.3. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu.....	47
2.3.4.4. Tane Arayüzey Oluşu Metodu.....	48
2.3.4.4.a. Bolling ve Tiller Metodu.....	49
2.3.4.4.b. Nash ve Glicksman Metodu.....	53
2.3.4.4.c. Gündüz ve Hunt Metodu.....	57
2.4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	66

3. BÖLÜM DENEY DÜZENEGİ VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1. GİRİŞ.....	67
3.2. DENEY DÜZENEGİ.....	68
3.2.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi.....	68
3.2.1.1. Isıtıcı Sistem.....	68
3.2.1.2. Soğutucu Sistem.....	71
3.2.2. Sıcaklık Ölçme Sistemi.....	71
3.2.3. Görüntü Analiz Sistemi.....	76
3.3. DENEYSEL METOT.....	79
3.3.1. Organik Malzemenin Seçimi.....	79
3.3.2. Numune Hazırlama.....	79

3.3.2.1. Organik Malzemenin Hazırlanması.....	80
3.3.2.2 Numune Kalıbının Hazırlanması.....	80
3.3.2.3 Numune Kalıbının Doldurulması.....	82
3.3.3. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Gözlenmesi.....	83
3.3.4. Sıcaklık Gradyentinin Ölçülmesi.....	85
3.6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	86

4. BÖLÜM DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ.....	87
4.2. KATI FAZIN SICAKLIK GRADYENTİNİN ÖLÇÜMÜ.....	87
4.3. DENGEDKİ TANE ARAYÜZEY OLUK ŞEKİLLERİ.....	89
4.3.1. Oluk Fotoğraflarının Seçimi.....	89
4.3.2. Oluk Koordinatlarının Tayini.....	90
4.3.3. Optik Mikroskopun Büyütmesi.....	91
4.4. ISI İLETKENLİK KATSAYILARININ ÖLÇÜMÜ.....	92
4.4.1. Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü.....	92
4.4.2. Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlik Katsayıları Oranının Ölçümü.....	103
4.5. GIBBS-THOMSON KATSAYISININ HESAPLANMASI.....	108
4.5.1. Succinonitrile – Dichlorobenzene İkili Ötektik Sistemi.....	109
4.5.2. (D) Camphor - Succinonitrile İkili Ötektik Sistemi.....	109
4.6. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESABI.....	109
4.7. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN TAYİNİ.....	113
4.8. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESABI.....	114
4.9. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	116
KAYNAKLAR.....	118
EK-1.....	128
EK-2.....	130
EK-3.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	135

1. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. GİRİŞ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi, sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde kat-sıvı arayüzeyinde birim arayüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Arayüzey enerjisi, erime sıcaklığı, entropi, entalpi gibi maddeler için ayırt edici fiziksel parametrelerden birisidir ve sıvı - katı faz dönüşümünde büyük etkiye sahiptir. Saf maddelerin ve ikili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçülmesi oldukça zordur. Katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü için yapılan yarım asırlık çalışmalarını incelenmesine geçmeden önce, bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan denklemler, temel kavramlar ve sıvı-katı dönüşümündeki alt soğumalar hakkında genel bilgiler verilecektir. Arayüzey eğriliğinin katı-sıvı denge şartlarına etkileri açıklandıktan sonra katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde yaygın olarak kullanılan Gibbs-Thomson denklemi elde edilecek ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin yönelime bağlılığı (anizotropi) üzerinde durulacaktır.

1.2. ARAYÜZEY DENKLEMLERİ

Bu kesimde katı-sıvı arayüzey dengesini açıklayan bazı parametreler kısaca izah edilecek, sıvı-katı dönüşümüne ait kriterler ortaya konacak ve arayüzey denklemleri tanımlanacaktır.

1.2.1. Gibbs Serbest Enerjisi

Katı-sıvı faz dönüşümleri sabit sıcaklık ve sabit basınçta oluşan bir faz dönüşümü olup dönüşüm Gibbs serbest enerjisiyle izah edilir. Gibbs serbest enerjisi,

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

şeklinde ifade edilir [1]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H ise entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü)'dir. Entalpi,

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

olarak ifade edilir. Burada E sistemin iç enerjisi, P basıncı ve V hacmidir. Sistemin iç enerjisi atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Kinetik enerji, katıdaki atomların titreşim enerjisinden ve sıvıdaki atomların titreşim, öteleme ve dönme enerjilerinden ileri gelir. Potansiyel enerji ise atomların bağ enerjilerinden ve birbirleri ile olan etkileşme enerjilerinden oluşur. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \cong E$ olur.

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

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.3)$$

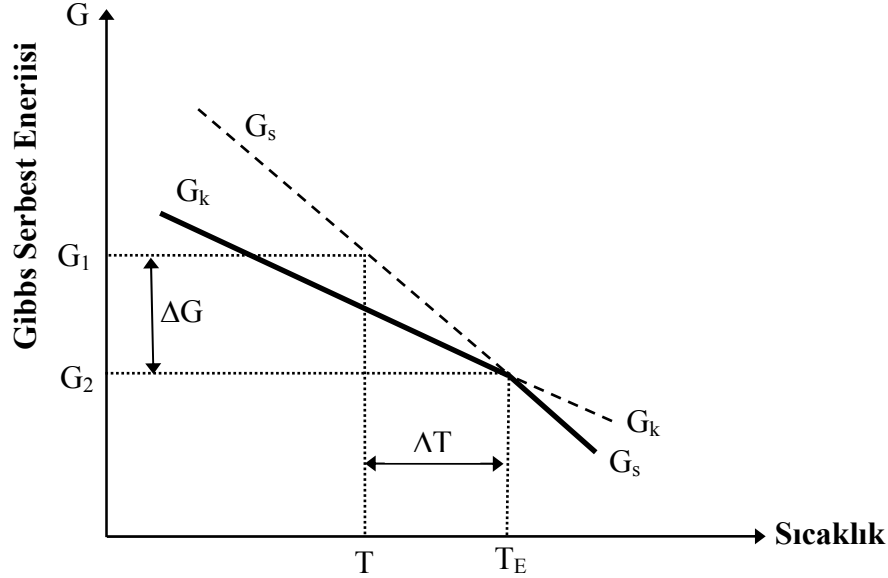
şeklinde elde edilir. Sabit basınçta $dP = 0$ olduğundan,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1.4)$$

olur. Bu ifadeden sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Katı ve sıvı fazın Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

Eğer bir sıvı erime sıcaklığı T_E 'nin altındaki bir T_I sıcaklığına kadar soğutulursa sıvının T_E sıcaklığında aniden katıya dönüşeceği beklenebilir. Oysa bu her zaman mümkün değildir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller sıvı fazdan katı faza geçerken soğutma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının birkaç derece altında katılaşabildikleri gibi erime sıcaklığının 300°C altında dahi katılaşabilirler [2-3]. Bunun sebebi; ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için büyük miktarda bir enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri için T_E 'nin altında $\Delta T = T_E - T_I$ kadar bir sıcaklık değişimine ihtiyaç vardır. Bu sıcaklık düşmesi sırasında sıvıdaki atom veya moleküller katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını (embriyo) oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi sıvı-katı faz

dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.



Şekil 1.1. Katı ve Sıvı Fazların Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi [1].

Bir sistemde faz dönüşümünün olabilmesi için son durumun Gibbs serbest enerjisi G₂'nin ilk durumun Gibbs serbest enerjisi G₁'den küçük olması gerekir. Yani faz dönüşümünün olabilmesi için $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ olmalıdır. Yani sistem kararlı denge durumuna ulaşabilmek için yüksek enerjili durumdan (G₁) düşük enerjili duruma (G₂) geçmek isteyecektir.

1.2.2. Faz Dönüşümlerinde Denge

Bir sistemin dengede olması, mekanik, termal ve kimyasal olarak dengede olması demektir. Katı-sıvı arayüzeyi hareket etmediği zaman sistem mekanik olarak dengededir. Arayüzey sabit bir sıcaklıkta tutulduğu zaman ise termal dengededir. Kimyasal denge durumunda ise fazların kimyasal potansiyelleri eşit olmalıdır, yani kütle akışı olmamalıdır.

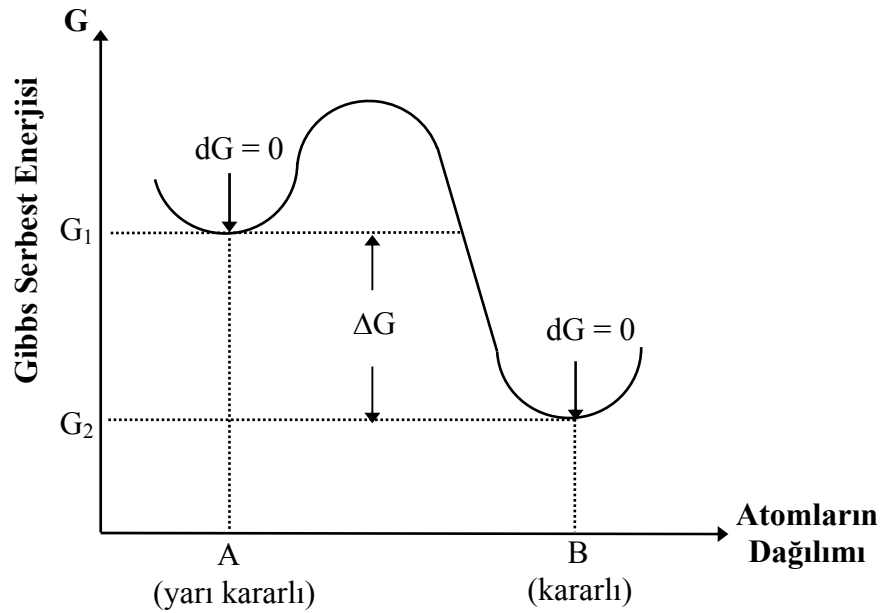
Sıvı fazın entropisinin büyük olmasından dolayı sıvının Gibbs serbest enerjisi katının Gibbs serbest enerjisinden daha hızlı azalmaktadır (Şekil 1.1). Erime sıcaklığına (T_E) kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha küçüktür. Bu yüzden katı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise sıvının

serbest enerjisi katının serbest enerjisinden daha küçüktür. Dolayısıyla erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıvı faz *kararlı denge* durumundadır. T_E sıcaklığında ise her iki fazın Gibbs serbest enerjileri birbirlerine eşittir. Böylece erime sıcaklığında katı ve sıvı faz birlikte dengede bulunurlar.

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

$$(dG)_{T,p} = 0 \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 1.2’de atomların dizilişine göre Gibbs serbest enerjileri görülmektedir.



Şekil 1.2. Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinin Değişimi [1].

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi (1.5) denklemini A ve B durumları sağlamaktadır. B durumunda sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek en küçük değerine sahip olduğundan sistem *kararlı denge* durumundadır denir. A durumunda da Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfırdır fakat mümkün olabilecek minimum değerden büyüktür. Bu durumu kararlı denge durumundan ayırt etmek için A noktasına *yarı kararlı denge*

durumu adı verilir. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise *kararsız denge* durumları denir [1].

1.2.3. Katılaşma için Sürücü Kuvvet

Bir sıvı erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa Gibbs serbest enerjisinde $\Delta G = G_1 - G_2$ kadar değişme olacaktır (Şekil 1.1). Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşma için gerekli olan sürücü kuvveti sağlar [1]. Katılaşma için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki şekilde elde edilebilir:

Sabit basınçta ΔT sıcaklık aralığında katı ve sıvı fazlar için Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin lineer olduğu kabul edilir. Böylece Gibbs serbest enerjileri,

$$G_k = H_k - T S_k \text{ ve } G_s = H_s - T S_s \quad (1.6)$$

olur. Bu durumda,

$$\Delta G = G_k - G_s = H_k - H_s - T(S_k - S_s) = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

şeklinde elde edilir. Burada k ve s indisleri katı ve sıvı fazları göstermektedir. Saf bir maddenin faz dönüşüm sıcaklığında (yani T_E 'de), $G_k = G_s$ olduğundan $\Delta G = 0$ olur. Buna göre denklem (1.7) 'den,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} \quad (1.8)$$

yazılabilir. Burada ΔS erime entropisidir. Sonuç olarak herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim (1.7) ve (1.8) denklemlerinden,

$$\Delta G \cong \Delta H - \frac{\Delta H T}{T_E} = \frac{\Delta H (T_E - T)}{T_E} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_E} = \Delta T \Delta S \quad (1.9)$$

olarak elde edilir. Denklem (1.9)'a sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya *sürücü kuvvet* denir [1]. Saf maddeler için erime sıcaklığındaki entalpi değişimi erime gizli ısısına eşittir, yani $\Delta H = L$ dir.

1.2.4. Alt Soğumalar

Hangi bir maddenin katılaşması T_E erime sıcaklığında olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_I sıcaklığında gerçekleşir. Maddelerin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmasının sebebi; sıvı içerisinde katı-sıvı arayüzeyinin oluşabilmesi için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasındandır. Bu enerji, ΔT sıcaklık farkından sağlanmakta olup bu farka alt soğuma denir [4]. Alt soğuma arayüzey eğrilğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Katılaşma için gerekli olan toplam alt soğuma;

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_k + \Delta T_s + \Delta T_r \quad (1.10)$$

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

1.2.4.1. Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k)

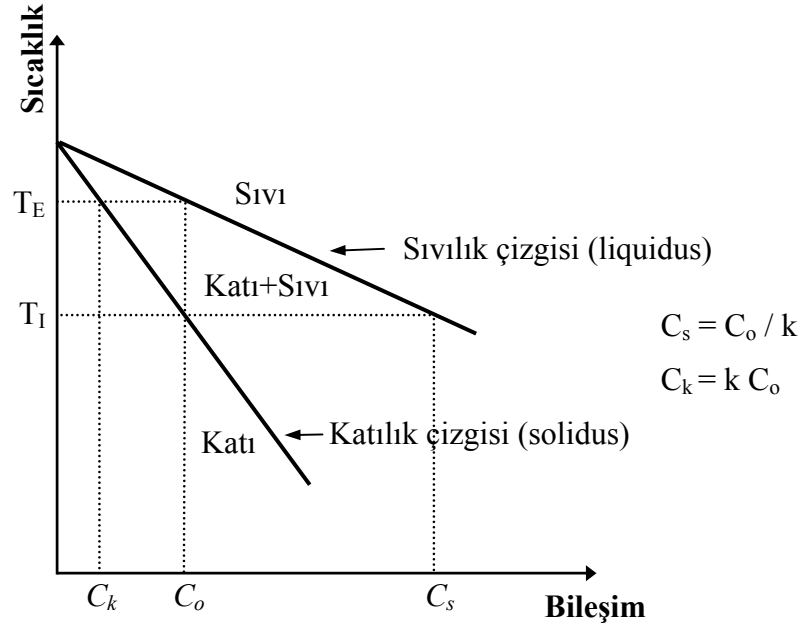
Bütün maddelerde atomların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişlerini engelleyen bir enerji engeli vardır. Eğer arayüzey erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvıdan katıya geçen atomların sayısı katıdan sıvıya geçen atomların sayısından fazla olur. Bu durumda katı faz büyür, yani katılaştırma olur. Bu durumun aksine katıdan sıvıya geçen atomların sayısı sıvıdan katıya geçen atomların sayısından daha fazla olursa sıvı faz büyür, yani erime olur. Atomların geçişlerini sürdürmeleri için gerekli olan bu alt soğumaya *kinetik alt soğuma* denir. Bir katı-sıvı arayüzeyinde katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısına eşit ise katı-sıvı arayüzeyi dengededir. Dengedeki bir sistem ister saf olsun isterse çok bileşenli bir sistem olsun kinetik alt soğuma, $\Delta T_k = 0$ olur.

1.2.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s)

Çözünürlük alt soğuması, katı-sıvı arayüzeyin deki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki bileşimdeki farklılıktan meydana gelir. Çözünürlük alt soğuması (Şekil 1.3) [5];

$$\Delta T_s = T_E - T_I = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (1.11)$$

olarak verilir.



Şekil 1.3. Çözünürlük Alt Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Gösterimi [5].

Burada C_s sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimi, C_o eğrili arayüzeydeki katının bileşimi, m_s sıvılık eğrisinin eğimi ve k dağılım katsayısıdır. Tek bileşenli sistemler için yani saf malzemeler için $C_o = C_s$ olduğundan $k=1$ 'dir. Bu yüzden saf malzemeler için çözünürlük alt soğuması $\Delta T_s = 0$ olur. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda, sistem ister iki bileşenli isterse de daha fazla bileşenli sistem olsun sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_s = 0$ olur [4].

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

1.2.4.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r)

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

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.12)$$

olarak verilir [4]. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r_1 ve r_2 ise arayüzeyin eğrilik yarıçaplarıdır. Küresel bir katı-sıvı arayüzeyinin eğrilik yarıçapları $r_1=r_2=r$ olduğundan (1.12) denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (1.13)$$

şeklini alır. Silindirik katı-sıvı arayüzeyi için $r_1=r$ ve $r_2=\infty$ olacağından (1.12) denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (1.14)$$

olur.

1.3. TEMEL KAVRAMLAR

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayinin daha iyi anlaşılabilmesi için gerekli olan temel kavramlar bu kesimde tanımlandı. Sırasıyla; arayüzeyin tanımı, arayüzey enerjisi, arayüzey enerjisi ve yüzey gerilimi arasındaki ilişki gibi konular hakkında temel bilgiler verildi.

1.3.1. Arayüzeyin Tanımı

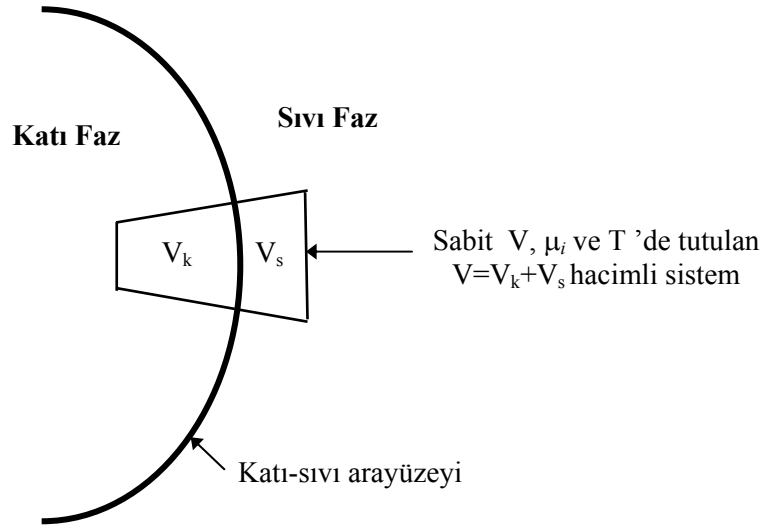
Faz homojen maddenin bir parçası olarak tanımlanır. Farklı fazlar arasında atomik diziliş ve kristal yapı bakımından farklılıklar vardır. Belli bir faz farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapı hep aynı olacaktır. İki fazı birbirinden ayıran sınıra ise arayüzey denir. Katı-sıvı arayüzeyi, sıvı durumdan katı duruma dönüşüm esnasında katı ile sıvı fazlar ince bir tabaka ile birbirinden ayrılarak fazların dengeye gelmesiyle oluşur.

Arayüzey termodinamiğini anlayabilmek için fazların her birinin arayüzeye olan etkilerini açıklamada fayda vardır. Arayüzey komşu fazların özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların her biri kendi içerisinde homojendir. Yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olamayacağını ortaya koydu [6]. Eğer fazların kütle yoğunlukları aynı ise atomik etkileşimlerden dolayı arayüzeyde enerji sürekli olamaz. Her bir faz denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşimlerden

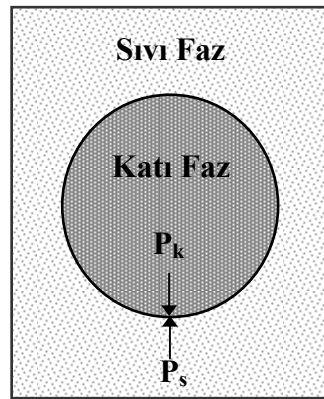
dolayı kendi içerisinde homojendir, fakat arayüzeye yakın bölgelerde homojen değildir. Şekil 1.4’de şematik olarak görüldüğü gibi bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelmektedir. Bu geçiş tabakasının kalınlığı keyfi değildir, kimyasal denge şartından yani denge durumunda fazların kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [7].

Gibbs, komşu fazlar arasındaki yüzeye *geçiş tabakası* yerine *arayüzey* adını vererek olaya yeni bir yaklaşım kazandırdı [6]. Fazların bu geometrik yüzeye kadar kendi içerisinde homojen olduğu düşünüldüğünden her bir faz için homojen fazların termodinamiği kullanılabilir. İki fazın V_k ve V_s hacimlerinin tayin edilebilmesi için arayüzeyin konumunun kesin olarak bilinmesi gerekmektedir. Arayüzey şekli arayüzey özelliklerini de belirlediğinden arayüzeyin şeklinin de bilinmesi gerekir. Şekil 1.5’de şematik olarak gösterildiği gibi arayüzey düz ise arayüzeyin gerçek konumunun bilinmesine gerek yoktur. Çünkü arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirmede arayüzey alanında bir değişiklik olmaz. Fakat eğrisel bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü farklı eğriliğe sahip arayüzeylerin alanları farklı olacağından arayüzey özellikleri de farklı olacaktır. Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı geçiş tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilecek boyutlarda ise arayüzeyin yerleşim konumu çok önemlidir. Fakat eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok büyük ise arayüzeyin yerleşiminden dolayı gelebilecek hata ihmal edilebilir [7].

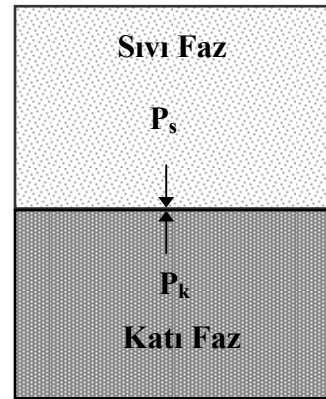
Gibbs, tek bileşenli bir sistemde arayüzeydeki atom yoğunluğunun sıfır olduğunu öne sürdü ($N_A = 0$). N sistemdeki parçacıkların toplam sayısı, N_1 ve N_2 ise her bir faz içindeki parçacık sayısı olmak üzere, böyle bir arayüzeyin yerleşimi için $N_1 + N_2 = N$ veya $N_{\text{arayüzey}} = 0$ olmalıdır. İki bileşenli sistemlerde arayüzeydeki atom yoğunluğu sıfır değildir. Dolayısıyla iki bileşenli bir sisteme ait katı-sıvı arayüzeyi için $N_1 + N_2 + N_A = N$ olmalıdır. Çok bileşenli bir sistem için arayüzey, ana bileşenin yüzey yoğunluğunun sıfır olacağı şekilde yerleştirilir. Bütün ekstensif (sistemin kütlesine bağlı olan) termodinamik özellikler; hacim ve yüzeyden ileri gelen katkıların toplamı olarak tanımlanabilir [7].



Şekil 1.4. Eğrisel Katı-Sıvı Arayüzeyi [7].



a) Eğrisel katı-sıvı arayüzeyi
 $P_k > P_s$



b) Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyi
 $P_k = P_s$

Şekil 1.5. Katı-Sıvı Arayüzey Şekli ile Basınçlar Arasındaki İlişki [7].

1.3.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki

Katı-Sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}) sabit T , V ve μ değerlerinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak. yüzey gerilimi (γ) ise arayüzeyde birim uzunluk başına düşen gerilme kuvveti olarak tanımlanmaktadır [8].

Bir katı fazın arayüzey enerjisi ve yüzey gerilimi birbirinden farklıdır ve ikisi arasındaki ilişki [9-11].

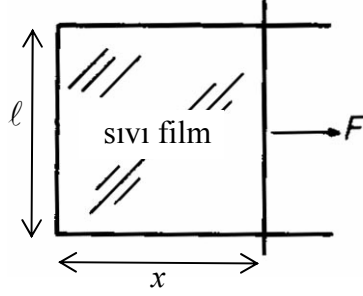
$$\gamma_{ij} = \delta_{ij} \sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ij}} \right) \quad i, j = 1, 2 \quad (1.15)$$

olarak ifade edilir. Burada δ_{ij} Kronecker delta ifadesidir ve değeri; $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ ise $\delta_{ij} = 0$ 'dır. $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ij}}$ ifadesinin hesaplanmasında arayüzeyin yönelimi sabit kabul edilmiştir [8]. Yukarıdaki ifade katı fazlar için geçerli olduğu kadar sıvı fazlar içinde geçerlidir. Arayüzey enerjisi izotropik ise yani yönelim ile değişmediği kabul edilirse ($\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ij}} = 0$), yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Burada i ve j yönelime karşılık gelmektedir. Bu sonucu akışkanlar ve katı malzemeler için inceleyelim:

Akışkanlardaki yüzey gerilme kuvvetini zihninizde canlandırmak için Şekil 1.6.'da görüldüğü gibi uzunluğu ℓ olan dikdörtgensel çerçeve içinde bir tarafı hareket edebilen saf bir maddenin sıvı filmini düşünelim [12]. Bir taraftan sıkıştırılan sıvı diğer taraftan dx kadar hareket ettirildiğinde yapılan iş

$$W = 2 \gamma_{xx} \ell dx \quad (1.16)$$

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



Şekil 1.6. Bir Çerçeve İçerisine Sıkıştırılmış Sıvı Film.

Film sıkıştırıldığında, hacimsel bölge (bulk) içindeki atomlar yüzeye doğru hareket eder ve yüzey denge düzenini ve yoğunluğunu koruyabilmek için yüzey alanı artar. Sıvı fazlarda denge düzenini koruyabilmek için atomik hareketlilik artacaktır. Filmin kalınlığı sıvı içindeki hacimsel gerilmeyi önleyecek şekilde ayarlanır. Uzatılmış film yüzeyi de hacimsel bölge ile aynı düzende olduğu için $\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$ olacaktır. Fazladan

$2 \ell dx$ yüzey alanı oluşturmak için σ enerjisi harcanır. Böylece, yüzey enerjisinin tanımından filmi uzatırken yapılan iş

$$W = 2 \sigma \ell dx \quad (1.17)$$

olarak yazılır. Denklem 1.16 ile Denklem 1.17 eşitlenirse $\gamma_{xx} = \sigma$ olacaktır. Benzer hesaplamalar y yönünde de yapıldığında $\gamma_{yy} = \sigma$ olacağı açıktır. Yüzey gerilmesi (γ) birbirlerine dik x ve y yönlerindeki yüzey gerilmelerinin ortalaması olarak tanımlanır:

$$\gamma = \frac{\gamma_{xx} + \gamma_{yy}}{2} = \sigma \quad (1.18)$$

Böylece akışkan-akışkan arayüzeyi için yüzey gerilmesi ve yüzey enerjisi birbiriyle özdeşdir.

Katılarda yüzey değişimi, atom ilavesi veya atomlar arasındaki mesafenin artırılmasıyla meydana gelir ki şimdi bu durumu göz önüne alalım. Katıların gerilmeye karşı gösterdikleri dirençten dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyle aynı dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu

durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki farkı inceleyebilmek için iki örnek üzerinde duracağız [13]. İlk olarak iki boyutlu düzlemde atomların denge düzenini düşünelim. İki boyutlu örgüde atomların mutlak sıfırdaki denge mesafesi ile kristalin hacimsel bölgesinin yapısındaki denge mesafesi birbirinden farklıdır, çünkü komşu atom sayıları farklıdır. Eğer bu iki boyutlu düzlem, arayüzey düzlemi olursa örgü mesafelerinin eşit olabilmesi için düzlem kenarlarına kuvvet uygulanmalıdır. Bu yüzey kuvvetleri, atomik mesafelerin hacimsel bölgesinin yapısındaki mesafelere göre daha kısa veya daha uzun olmasına bağlı olarak gerilme şeklinde veya basınç kuvveti şeklindedir. Atomlararası mesafelerin düzenlemelerinden dolayı yüzeyden uzaklaşıp diğer tabakalara doğru gidildikçe uygulanan kuvvet azalacaktır. Yüzey düzlemlerinden uzaklaştıkça arayüzeyi dengede tutmak için yüzeye dik küçük bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. Katı yüzeyindeki bütün bu kuvvetlerin toplamının birim uzunluktaki değeri yüzey gerilmesini verir. İkinci olarak, en yakın etkileşim modelindeki en yakın komşu mesafelerini düşünelim. Bu mesafeler en düşük enerji dağılımı ile belirlenir. Böyle bir durumda yüzey dağılımı örgü hacminin tam bir genişletilmiş halidir. Eğer böyle bir kristal tersinir olarak farklı iki yüzeye bölünürse gerekli olan enerji yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey enerjilerinin toplamına eşit olacaktır. Yüzey şekillenimi hacim içinde yer alan atomların şekillenimi ile tamamen aynı ise yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber; gerçek kristallerde dislokasyon gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen bazı durulmalar (relaksasyon) olmasına rağmen yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Katılar için yüzey gerilmesi ve yüzey enerjisi birbirinden farklıdır. Yüzey gerilmesi ikinci dereceden bu tensörün bileşkesi, yüzey enerjisi ise skaler bir büyüklüktür.

Özet olarak, yüzey gerilimi ile yüzey enerjisinin eşit olup olmaması yüzeydeki atomların dağılımlarına ya da atomların başlangıç durumuna geri dönmesi için gerekli olan durulma zamanına bağlıdır. Bu zaman sıvılarda küçük olduğundan sıvılar için yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşittir [14]. Katılarda bu süre uzun olduğundan katılar için yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi birbirinden farklıdır.

Katı-sıvı arayüzeyinin dengede tutulması durumunda ise yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki fark çok küçüktür. Böylece, arayüzeyin denge şeklini esas alan deneysel çalışmalar, arayüzeyin hareketli olduğu diğer dinamik deneysel çalışmalara

tercih edilmektedir. Bu yüzden arayüzey enerjisinin hesaplanmasında tane arayüzey oluk metodu tercih edilmektedir.

1.4. EĞRİLİ BİR ARAYÜZEY İÇİN LAPLACE DENKLEMİ

Kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisidir. Sabit basınç ve sıcaklıkta çok küçük bir miktar A maddesi, yeterince büyük bir faza ilave edilirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A yeteri kadar küçükse sistemin serbest enerjisi ilave edilen A miktarıyla orantılı olarak artar [1]. Böylece kimyasal potansiyel,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.19)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. Tek bileşenli bir sistemde kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve sabit basınçta i türünün içine bir mol yine i türünden bir madde katıldığında serbest enerjideki artıştır. Yani $\Delta G = \mu_i$ 'dir ve tek bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin değerindeki artış basit olarak i 'nin molar serbest enerjisidir [15]. Böylece,

$$g_i = \mu_i \quad (1.20)$$

dir. Burada g_i , molar serbest enerji ve μ_i ise i bileşeninin kimyasal potansiyelidir. Şekil 1.5'de gösterildiği gibi iki faza ve fazları birbirinden ayıran bir arayüzeye sahip sabit hacimli bir sistemi göz önüne alalım. Bu durumda kimyasal denge nedeniyle sabit sıcaklıkta fazların kimyasal potansiyelleri birbirine eşittir. Eğrilmiş bir arayüzeyin iç yüzeyindeki basınç, yüzeydeki gerilim sayesinde dış yüzeydeki basınçtan devamlı olarak daha büyük olacaktır (Şekil 1.5a). Denge durumunda serbest enerji yüzeyin şeklindeki herhangi bir sonsuz küçük değişim için kararlıdır. Bu durumda,

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (1.21a)$$

veya

$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (1.21b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik yüzey enerjileri için sabittir. $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (1.21b)'de kullanıldığı zaman,

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (1.22)$$

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

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr & K &= \frac{dA}{dV} \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (1.23)$$

olduğundan ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından,

$$K = \frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad (1.24)$$

elde edilir. (1.24) denklemi (1.22)'de yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} K = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \Rightarrow \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (1.25)$$

elde edilir [5]. Bu denkleme **Laplace** denklemi denir ve yüzey enerjisi ile eğrilmiş arayüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} ile r ve ΔT_r arasında bir bağıntı elde edilebilir.

1.4.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

Saf maddelerin yani tek bileşenli bir sistemin molar hacmi denklem (1.3) ve (1.20) 'den

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (1.26)$$

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

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v dP \quad (1.27a)$$

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

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (1.27b)$$

olur. (1.25) ve (1.27) denklemleri kullanılarak molar serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (1.28)$$

şeklinde yazılır. Eğrilmiş arayüzeyin sıcaklığı denge sıcaklığından ΔT kadar aşağıdadır. Şekil 1.7'den Δg ifadesi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (1.29)$$

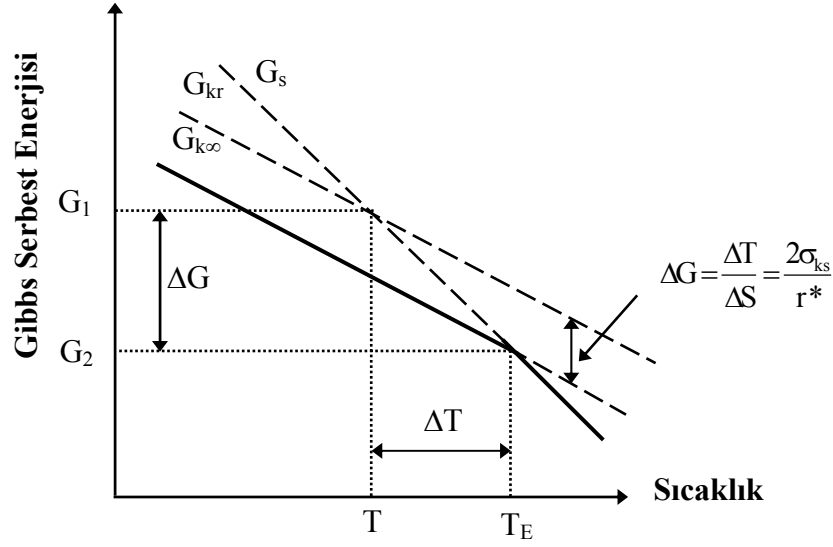
olarak tanımlanır. Denklem (1.29) ve (1.27b) denklemleri birbirine eşitlenir ve gerekli düzenleme yapılırsa tek bileşenli maddeler için eğrilik aşırı soğuması denklemi,

$$\Delta T_r \Delta S = v \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{v \Delta P}{\Delta S} = \frac{v}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{v}} \quad (1.30)$$

olur. Buradan,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.31)$$

elde edilir. Burada; σ_{ks} katı-sıvı yüzey enerjisi, r eğrisel yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına düşen entropi değişimidir. Denklem (1.31) Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir.



Şekil 1.7. Eğrisel Arayüzeyin Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklıkla Değişiminin Gösterimi.

1.4.2. İki Bileşenli Sistemler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjileri, Şekil 1.8’de görüldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonudur. (1.19) denkleminde hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1.32)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} = n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} = n_A v_k^A + n_B v_k^B \quad (1.33)$$

olarak ifade edilir. Burada v_k^A ve v_k^B , A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir.

Denklem (1.33) ’dan faydalananarak serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = n_A \int_{P_S}^{P_k} v_k^A dP + n_B \int_{P_S}^{P_k} v_k^B dP = (n_A v_k^A + n_B v_k^B) \Delta P = v_k \Delta P \quad (1.34)$$

şeklinde bulunur. Sıkıştırılamayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (1.25) denkleminde faydalanarak,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v_k \quad (1.35)$$

şeklinde elde edilir. Burada v_k katının molar hacmi olup

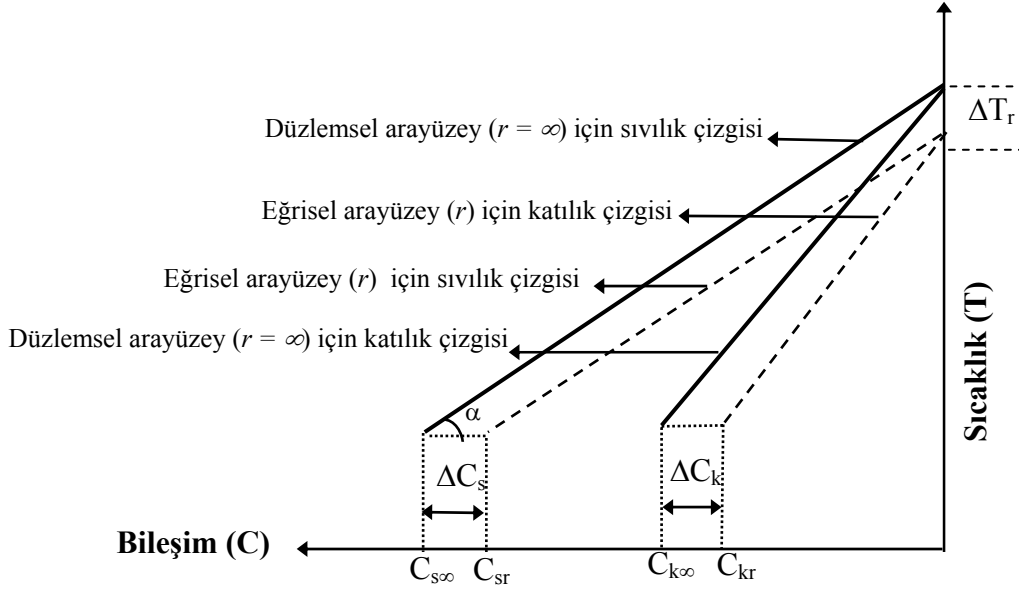
$$v_k = n_A v_k^A + n_B v_k^B \quad (1.36)$$

şeklinde tanımlanır. İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşimlerindeki değişim Şekil 1.9'da gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$ ve g_{kr} değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrilerin ortak eğiminden elde edilir. Yani katı-sıvı arayüzeyinde $T_k = T_s$ olduğu için her noktanın kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır. Şekil 1.9'da görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{kr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil 1.9 ve Şekil 1.10'dan elde edilebilir. Dolayısıyla eğrilik alt soğuması ΔT_r , katı ve sıvı fazların bileşimleri, sıvılık eğrisi eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir.

Şekil 1.10'dan sıvı bileşimdeki değişim $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 1.9) çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{D}HK \sim \overset{\Delta}{D}EF$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (1.37)$$

olarak tanımlanır. Burada μ_{kr} eğrisel bir arayüzeyin, $\mu_{k\infty}$ ise düzlemsel arayüzeyin kimyasal potansiyelleridir. $C_{s\infty}$ ve $C_{k\infty}$ sırasıyla düzlemsel arayüzeydeki sıvı ve katı fazların denge bileşimleridir.



Şekil 1.10. Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Katılık ve Sıvılık Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi.

İki bileşenli bir madde için sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin kimyasal potansiyeli,

$$\mu_A = \mu_O + R T \ln (XC) \quad (1.38)$$

şeklindedir [16]. Burada μ_o saf A maddesinin kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, X aktivasyon katsayısı ve C ise A maddesinin bileşimidir. Böylece sabit basınç ve sıcaklıkta serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (1.39)$$

olarak verilir [16]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.40)$$

olur. Buradan,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.41)$$

elde edilir. Böylece denklem (1.35), (1.37) ve (1.41)'den faydalanarak sıvı bileşimindeki değişim,

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

olarak elde edilir. Sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden ileri gelen sıvı bileşimindeki değişim (ΔC_s); Şekil 1.10'daki sıvılık eğrisinin eğimi kullanılarak sabit bileşimindeki sıcaklık değişimi olarak ifade edilebilir yani, $\Delta T_r = m_s \Delta C_s$ 'dir. Böylece eğrilik alt soğuması, fazların bileşimi, sıvının eğimi, denge sıcaklığı, eğrilik yarıçapı ve katı-sıvı yüzey enerjisi cinsinden,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k}{r RT} \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.43)$$

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli maddeler için entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (1.44)$$

olarak tanımlanır [17-18]. Burada $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimleridir. (1.44) denklemini (1.43) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} V_k \quad (1.45)$$

elde edilir. Bu denklem daha önce saf maddeler için elde ettiğimiz denklem (1.31) ile aynı yapıdadır. Denklem (1.45) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmede kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir. Şimdiye kadar anlatılan konularda yüzey enerjilerinin tayininde kullanılan Gibbs-Thomson denklemini çıkartırken arayüzeyin küresel olduğu ve arayüzey enerjisinin izotropik olduğu yani yönetime bağlı olmadığı kabul edildi.

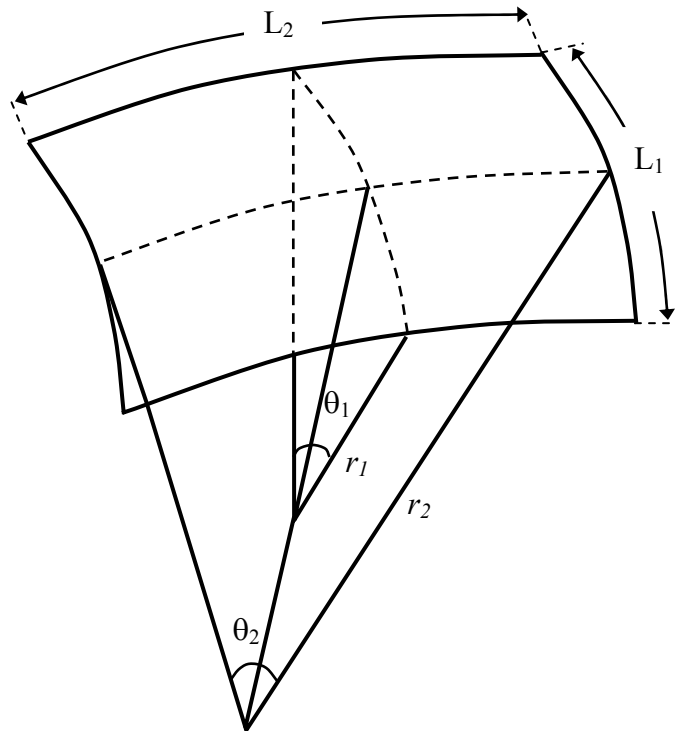
1.5. KÜRESEL OLMAYAN KATI-SIVI ARAYÜZEYLER İÇİN GİBBS-THOMSON DENKLEMİ

Şimdiye kadar arayüzey enerjisi küresel yüzeyler için incelendi. Bu kesimde ise Gibbs-Thomson eşitliğini küresel olmayan bir yüzey için elde edeceğiz. Şekil 1.11’de eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 , yay uzunlukları L_1 ve L_2 olan bir yüzey elemanını göz önüne alalım. Şekil 1.11’den görüleceği gibi $L_1 = r_1 \theta_1$ ve $L_2 = r_2 \theta_2$ ’dir.

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

$$\begin{aligned} dA &= (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 - \theta_1 \theta_2 r_1 r_2 \\ dA &= (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr + \theta_1 \theta_2 dr^2 \end{aligned} \quad (1.46)$$

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



Şekil 1.11. Küresel Olmayan Yüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemlerinin Çıkarılmasında Kullanılan Diyagram [17-18].

Böylece (1.46) denklemi,

$$dA \cong (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.47)$$

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

$$dV = (r_1 \theta_1)(r_2 \theta_2) dr = r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.48)$$

olur. Elde edilen dA ve dV terimleri (1.22) denkleminde yerine azılırsa,

$$\Delta P r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr = \sigma_{ks} (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.49)$$

elde edilir. Buradan,

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

elde edilir. (1.50) denklemini (1.27b) denkleminde yerine yazarsak,

$$\Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) v \quad (1.51)$$

bulunur. Burada $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ 'nin yerine $\frac{2}{r}$ alınırsa (1.29), (1.31), (1.35) ve (1.43)

denklemlerinden küresel yüzey için eğrilik aşırı soğuma denklemi elde edilir. Görüldüğü gibi küresel olmayan yüzeyler için elde edilen Gibbs-Thomson denklemi $r_1 = r_2 = r$ şartında küresel yüzeyler için elde edilen denklemi sağlamaktadır.

1.6. ARAYÜZEY ENERJİSİNİN YÖNELİME BAĞLILIĞI

Kristal yapıdaki katılar için arayüzey enerjisi, yüzeyin kristalografik yönelimiyle değişmektedir. Yönelime bağlılık kavramsal olarak ilk defa sıfır Kelvinde en yakın komşu bağların hesaba katıldığı çift etkileşim modeliyle gösterilmiştir. Bu durumda, eğer bağ enerjisi sabitse, arayüzeyin birim alanını oluşturabilmek için gerekli olan tersinir iş, arayüzeyde birim alanda bozulan toplam bağ sayısı ile doğru orantılıdır. Farklı arayüzey yönelimleri için birim alandaki atom sayısı ve her bir atom için paralel düzlemlerdeki atomlarla yapılan bağ sayıları farklı olacağından, yüzey enerjisi

yönelimin bir fonksiyonudur. Yönelimle yüzey enerjisindeki değişim genelde kutupsal bir diyagramla gösterilir. Şekil 1.12’de gösterilen bu diyagram γ -eğrisi veya Wulff-eğrisi olarak adlandırılır. Arayüzey enerjisinin yönelimle değişiminden ileri gelen bazı sonuçları inceleyelim: İlk olarak diyagramdaki sivri uçları yükselten düşük indisli yönelimler (süreksiz $\frac{d\sigma}{d\theta}$) için yüzey enerjisi minimumu gözlenmiştir. Yönelim biraz değiştirilirse arayüzey enerjisi de değişecektir. Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi Şekil 1.13’de gösterilmiştir [1]. Böylece, sivri uç yöneliminde olmayan yüzeyler düşük arayüzey enerjili yönelimlere doğru dönme eğilimi gösterirler. Böylece σ arayüzey enerjisi, tork terimi olarak adlandırılan $\frac{d\sigma}{d\theta}$ terimiyle yüzeye dönme etkisi yapacaktır.

Bu tür tork terimleri, katılar için çok önemli olup farklı fazların dengede olduğu durumlarda hesaba katılmalıdır. Teorik olarak, yüzey entropisi etkilerinden dolayı sıcaklık arttıkça sivri uçların birçoğunun kaybolmasına rağmen sıfır Kelvinde sivri uçlar bütün yönelimlerde oluşur ve yüksek sıcaklık değerlerinde sadece düşük indisli yönelimlerde sivri uçlar oluşur. Katı-sıvı arayüzeyin kaba olduğu düşük erime entropisine sahip malzemelerde düşük indisli yönetime sahip sivri uçlar yok olur. Bu durum saf succinonitrile [19] ve saf pivalik asit [20] için gözlenmiştir.

Anizotropik yüzeyler için sabit T , V ve μ de yapılan iş

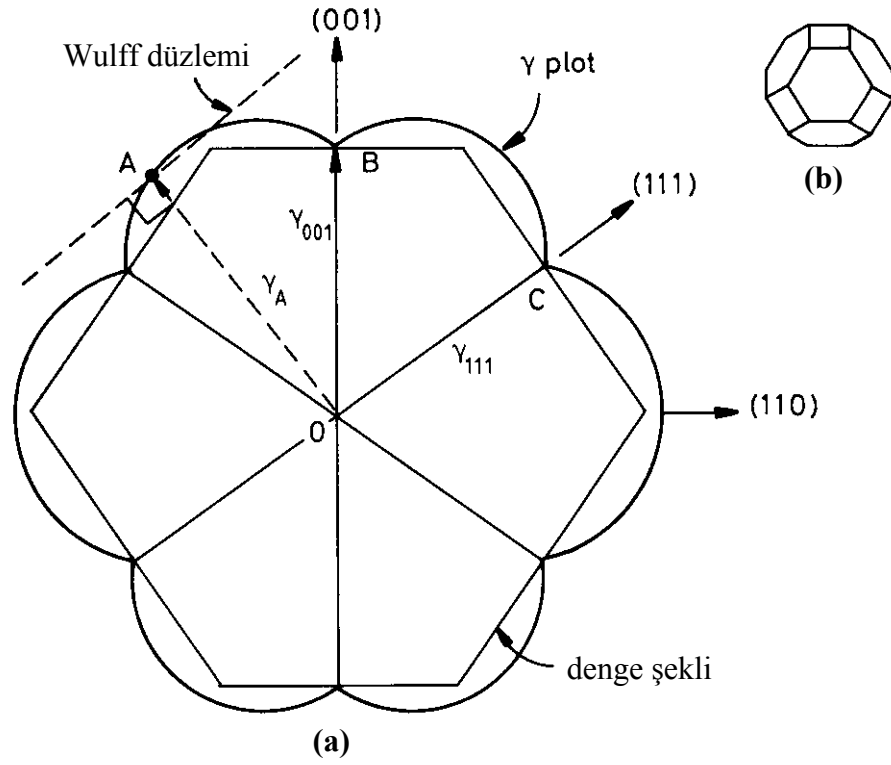
$$W_s = \int_s \sigma dA \quad (1.52)$$

olarak verilir [13]. Buradaki $W_s = F - G$ dir. Yönelimle değişen yüzey enerjisi için Denklem 1.52 aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmelidir.

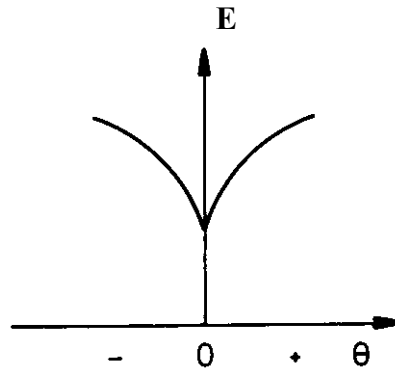
$$W_s = \int_s \delta (\sigma dA) = \min. \quad (1.53)$$

Kristalin denge şekli γ -eğrisinden elde edilecek bir Wulff yapısı ile belirlenebilir. γ -eğrisinde orijinden yüzeye doğru çizilen vektörlere yüzeye temas noktalarında dik düzlemler çizilir. Bütün bu düzlemlerin en iç kısmındaki zarf kristalin denge şeklini verir (Şekil 1.12). Orijinden veya kristal içindeki simetri noktalarından kristal yüzeyine olan mesafe o yönelimdeki arayüzey enerjisi ile orantılı olacaktır. Böylece kristalin

denge şekli, önemli yönelimler için bağıl yüzey enerjisinin bir ölçüsü olacaktır. γ -eğrisi bilindiği takdirde denge şekli bulunacaktır, fakat bu olayın tersi doğru değildir, yani, denge şekli bilinen yapılarda bazı özel kabuller yapılmadıkça γ -eğrisi çizilemez. Böylece arayüzey enerjilerinin bağıl değeri, kristalin denge şeklinden deneysel olarak bulunabilir.



Şekil 1.12 (a). Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. (b). Kristalin üç boyutlu denge şekli [1].



Şekil 1.13. Arayüzey Enerjisinin θ Açısı ile Değişimi [1].

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

$$dW_K = \sigma dA + A d\sigma(\theta) \quad (1.54)$$

Denklem 1.25 ile verilen Laplace denklemi, arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu durumlar için,

$$\Delta P = \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \quad (1.55)$$

ile verilir [10]. Burada, $K=K_1+K_2$ dir, 1 ve 2 alt indisleri ise eğrilik ve yönelimdeki iki temel eğriliğe karşılık gelmektedir. Örnek olarak, bir bileşenli bir sistemin denge erime noktası,

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma}{\Delta S_v} \right) K \quad (1.56)$$

İfadesi kullanılarak anizotropik arayüzey enerjisi için Gibbs-Thomson bağıntısı,

$$\Delta T = \left[\frac{1}{\Delta S_v} \right] \left[\left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \right] \quad (1.57)$$

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

1.7. SONUÇ ve TARTIŞMA

Malzemelerin yoğunluk, öz direnç ve erime sıcaklığı gibi ayırt edici temel fiziksel sabitlerinden birisi olan katı-sıvı arayüzey enerjisi; faz geçişlerinde, termodinamikte ve çekirdeklenme teorilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi genelde, denge şartlarını göz önüne alarak türetilen denklemler kullanılarak elde edilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak elde etmek oldukça zordur. İkili metalik alaşımların denge durumlarında elde edilen tane arayüzey oluk şekilleri kullanılarak Gibbs-Thomson katsayısı elde edilebilir ve tane arayüzey enerjileri hesaplanabilir.

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

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. GİRİŞ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}), katı-sıvı arayüzeyinde birim arayüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır [18]. Arayüzey enerjisi maddelerin temel fiziksel özelliklerinden birisi olup, termodinamikte, faz dönüşümlerinde, çekirdeklenme ve kristal büyütme gibi katılaştırma teorilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan teorik ve deneysel metotlar sınıflandırılarak açıklandı ve bu çalışmalarda elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri tablolar halinde verildi. Tablo 2.1.a'da saf metaller, Tablo 2.1.b'de saf organik malzemeler, Tablo 2.2.a'da ikili metalik alaşımlar ve Tablo 2.2.b'de ikili organik alaşımlar için katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri verildi.

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

2.2. TEORİK YAKLAŞIMLAR

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

Turnbull [2], erime entalpisi ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin orantılı olduğunu ileri sürdü ve bu iki nicelik arasındaki ilişkiyi veren yeni bir ampirik formül önerdi;

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

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

Skapski metodu [21], katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan teorik modeller arasında en bilinenidir. Skapski metodu saf maddelerin erime noktasında geçerli olup, en yakın komşu atomların birbirine bağlanma yaklaşımına dayanır. Bu metotta saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

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

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

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

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

Zadumkin [22] ise erime sırasında elektron-iyon çekirdeği etkileşimi ve erime noktasındaki hacim değişimine (ve dolayısıyla da yoğunluk değişimine) dayanan bir yaklaşımla saf malzemeler için katı-sıvı arayüzey enerjini tespit etmiştir. Atomik boyutta düzgün bir katı-sıvı arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisi ile bir katı-buhar arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisinin aynı olduğunu kabul etti. Bu metotta

entropinin katı-sıvı arayüzey enerjisine bir katkısının olmadığı düşünöldü. Bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un elde ettiğı sonuçlarla uyumlu olduğı bilinmektedir.

Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf [23] herhangi bir fiziksel dayanakları olmamasına rağmen

$\sigma_{ks} = \frac{\sigma_{gb}}{2}$ olduğunu kabul ederek geniş açılı tane arayüzey şekillerine sahip maddeler için hesaplanmış olan tane arayüzey enerjilerinden katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Miller ve Chadwick [24] ise saf metaller için tane sınır yapısının değışmediğini ve σ_{gb} 'nin sabit olduğunu kabul ederek Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf'un kabulünde

olduğı gibi erime sıcaklığında $\frac{\sigma_{ks}}{\sigma_{gb}} = 0.45$ olduğunu kabul edip katı-sıvı arayüzey enerjisini elde ettiler.

Ewing [25] şimdiye kadar anlatılan teorik modellerden farklı olarak katı-sıvı arayüzey enerjisine entropinin katkısını da dahil eden yeni bir yaklaşım geliştirdi. Bu yaklaşımla denge sıcaklığında, tek atomlu bir maddenin katı-sıvı arayüzeyi hesaplandı.

Bu yaklaşımda toplam arayüzey enerjisi, kristal ve eriyiğın katkılarının toplamı olarak ifade edilir;

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

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

Waseda ve Miller [26], Ewing yaklaşımını kullanarak, pek çok metalin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit ettiler. Elde ettikleri sonuçların homojen çekirdeklenme verileriyle uyumlu olduğunu gösterdiler.

Eustathopoulos ve arkadaşları [27-32] ise ana bileşenin A olduğu A-B ikili katı çözelti sisteminde atomik olarak düzgün olmayan arayüzey için bir tabakalı en yakın komşu etkileşim modelini kullandılar. Bu metotta erimiş B bileşeni ile temas halindeki A katısının denge durumu göz önüne alınarak katı A matrisi içerisindeki küçük B sıvı damlacıklarının şekillerinden yararlanıldı. Denge durumunda katı-sıvı arayüzey enerjisi için türetilen ifade yardımıyla bazı ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Warren [33] arayüzey enerjisine hem kimyasal katkısı hem de yapısal katkısı hesaba katarak ikili sistemlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplayabilmek amacıyla benzer bir metot geliştirmiştir. Bu metotta bir fazın molar serbest enerjisinin denge durumunda bileşimin bir fonksiyonu olacağını kabul edildi. Katı A matrisi içinde B sıvısı veya B sıvısı içinde de A katısı difüze olacağı düşünüldü. Bu dağılım kimyasal kompozisyonda (dolayısıyla da molar serbest enerjide) ve arayüzey yapısında bir değişim oluşturacağı dikkate alındı ve ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Miedema ve den Broeder [34] ile Nason ve Tiller [35] saf malzemelerin ve ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için benzer bir metot geliştirdiler. Bu metotta ikili alaşım sistemleri için A bileşeninin katı, B bileşeninin ise sıvı olduğu kabul edildi. İkili faz diyagramlarından da rahatça görülebileceği üzere ne katı ne de sıvı faz tek bir bileşenin fonksiyonu değildir. Her iki faz da daima iki bileşenin fonksiyonudur. Böylece σ_{ks} değerinin güvenilir bir şekilde elde edilebilmesi için, bileşenlerinin etkisi dikkatlice incelenmelidir.

Grànàsy ve Tegze [36], kristal ile temasta olan sıvıdaki entropi kaybını hesaba katan bir bağ modeli geliştirmişlerdir. Hesaplamış oldukları katı-sıvı arayüzey enerjisi verilerini aşırısoğuma ve dihedral açılı ölçümü deneyleriyle karşılaştırmıştır.

Utigard [37], metallerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini erime ısısı ve buharlaşma ısısı gibi termodinamik özelliklerine bağlı olduğunu ileri sürmüştür.

Jiang ve arkadaşları [38], Gibbs-Thomson denklemini baz almış ve Turnbull'un ampirik denklemini geliştirmişlerdir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için kristalin erime entalpisi ve erime entropisine bağlı bir model geliştirmişlerdir.

Jones [39], metallerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerji değerlerini alt soğuma verilerinden bulmuş ve bağ modellerinden hesaplanana verilerle karşılaştırmıştır.

Digilov [40] ise yarı-ampirik bir model geliştirmiş ve metalik elementlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini bularak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Lu ve arkadaşları [41], Turnbull'un yaklaşımını baz almış ve erime entalpisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu kabul ederek birçok metalik elementin katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir.

2.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

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

2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri

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

2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, içerisinde hiçbir yabancı madde olmayan bir sıvıda oluşan embriyo etrafında çekirdeklenerek katılaşmanın başlaması olup çok nadiren gerçekleşen bir durumdur. Aşırı soğutulmuş sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkına *sürücü kuvvet* denir, homojen çekirdeklenme için büyük bir sürücü kuvvete ihtiyaç duyulur

[42]. Homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji yani sürücü kuvvet hacimsel serbest enerjideki azalma ve yüzey enerjisindeki artmanın toplamı olarak ifade edilir, yani,

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

şeklinde yazılır. Buradaki ΔG_v oluşan katının birim hacim başına düşen hacimsel serbest enerjideki değişim, A_{ks} katı-sıvı arayüzey alanı ve σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisidir. Hacimsel serbest enerjideki değişim ise,

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

şeklindedir. Burada ΔH erime entalpisi, ΔT alt soğuma, T_E ise erime sıcaklığıdır.

Homojen çekirdeklenmede başlangıçta oluşan embriyonun r yarıçaplı bir küre olduğu kabul edilerek, embriyonun serbest enerjisindeki değişim,

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

ile verilir. ΔG 'nin r 'ye göre değişimi Şekil 2.1'de verilmiştir [43]. r 'nin küçük değerlerinde ΔG kritik bir değere kadar artar ve kritik değerde maksimum olduktan sonra tekrar azalır. ΔG 'nin maksimum olduğu andaki r değerine kritik yarıçap denir ve r^* ile gösterilir. Kritik yarıçapa karşılık gelen serbest enerji ise ΔG^* ile gösterilir ve aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır, yani homojen çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjidir. Çekirdeklenme kritik yarıçapta başladığı için embriyonun yarıçapı r^* olur. ΔG 'nin eğiminin kritik yarıçaptaki değeri sıfır olacağından, $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem 2.7'de uygulandığında kritik yarıçap,

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

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

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

olarak bulunur. Şekil 2.1.'den de görüldüğü gibi küçük r değerleri için ΔG artar fakat kritik bir yarıçap değerinden sonra azalır. Homojen çekirdeklenme için kritik yarıçapa karşılık gelen aktivasyon serbest enerjisi, denklem 2.8b'yi, denklem 2.7'de yerine yazarak şu şekilde bulunur:

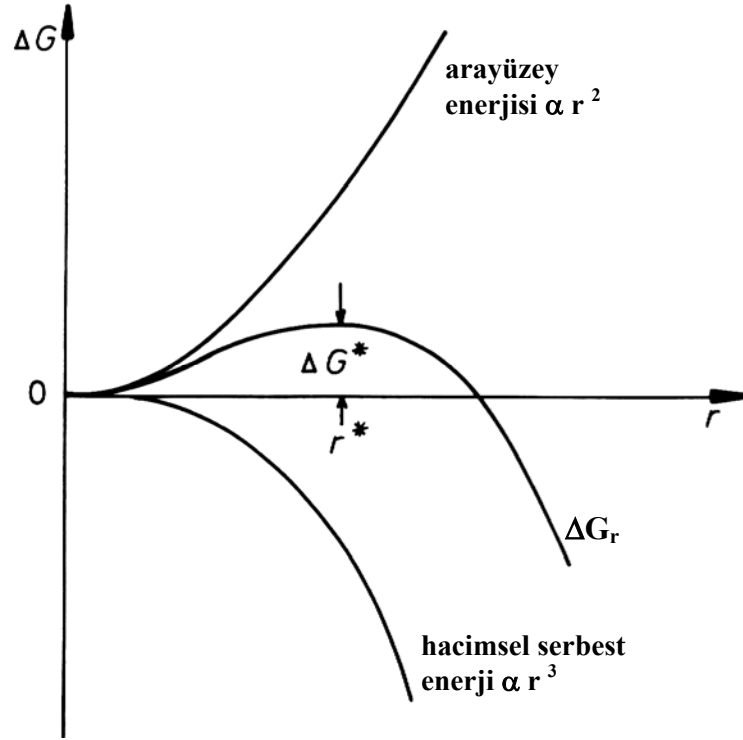
$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16 \pi \sigma_{ks}^3}{3 (\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma_{ks} \quad (2.9)$$

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

Klasik çekirdeklenme teorisinin temelleri Volmer ve Weber [44] tarafından atılmıştır. Bu çalışmada yoğunlaştırılmış buhar ile oluşturdukları sıvı damlacıklarının çekirdeklenme kinetiğini incelemiştir. Turnbull [45-48] ve Becker ve Döring [49] yaptıkları çalışmalarla çekirdeklenme teorilerine temel oluşturmuşlardır. Daha sonra Turnbull ve Fisher [50], Becker ve Döring yaklaşımını kullanarak bir sıvı içerisinde katının çekirdeklenme hızının belirlenmesi için yeni bir teori geliştirmişlerdir. Bu teori çekirdeklenme kinetiğini tasvir etmek için ve arayüzey enerjisini tahmin etmek için kullanılmıştır. Turnbull [2,45-48] homojen çekirdeklenme hızı (I_{hom}) alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Erime sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında, sıvının birim hacimdeki homojen çekirdeklenme hızı,

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

şeklinde verilmiştir. Burada N_v birim hacimdeki sıvı atom sayısı, k Boltzmann sabiti, h Planck sabiti, ΔG_D difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve ΔG_v ise hacimsel serbest enerji değişimidir.



Şekil 2.1. Homojen Çekirdeklenmede Embriyonun Serbest Enerjisinin Embriyo Yarıçapına Bağlılığı [43].

Çekirdeklenme sırasında çözünmeyen parçacıkları ortadan kaldırmak için sıvı damlacıkların çapları bir mikron ile yüz mikron arasında çok küçük damlacıklara ayrılır. Böylece bu damlacıklardan bazıları heterojen çekirdekçik oluşturamayacak ve gerçek homojen çekirdeklenme meydana gelecektir. İlk homojen çekirdeklenme deneylerinde çekirdeklenme hızı ve sıcaklık dilatometre ile ölçülmüştür [46-47,51]. Daha sonraki deneyler ise mikroskop altında katılaşıma sıcaklığını gözlemleyerek gerçekleştirilmiştir [52-53]. Homojen çekirdeklenme deneyleri ile elde edilen bazı saf metal, organik veya inorganik alaşımlar için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri bölüm sonundaki Tablo 2.1.a ve Tablo 2.1.b’de verilmiştir.

Homojen çekirdeklenme teorisinin eksiklikleri şunlardır:

- Katı-sıvı arayüzey enerjisi erime sıcaklığının altında ($0.81 T_E$) ölçülmektedir.
- Yüzey entropisinin bilinmesi gerektiği halde bu teoride arayüzey enerjisi tayin edilirken yüzey entropisi genellikle bilinmemektedir.
- Katı-sıvı arayüzey enerjisi çekirdek içerisindeki bütün yönelimlerin ortalaması alınarak hesaplanmaktadır.
- Homojen çekirdeklenme şartlarını sağlamak oldukça zordur, hatta mümkün değildir.

e) Sıvı damlacığının boyutları azaltıldığında yüksek miktarda alt soğuma gerekmektedir.

Sonuç olarak, bu şartlar altında çekirdeklenmenin homojen olup olmadığı konusunda hala tereddütler vardır. Homojen çekirdeklenme metodu katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesi için uygun ve geçerli bir metot olmasa da katı-sıvı arayüzeyinin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir [54].

2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme

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

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

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

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

Heterojen çekirdeklenme teorisi için serbest enerji ifadesi,

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

olarak ifade edilir. Kritik yarıçapta $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem 2.12'ye uygulanarak kritik yarıçap,

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

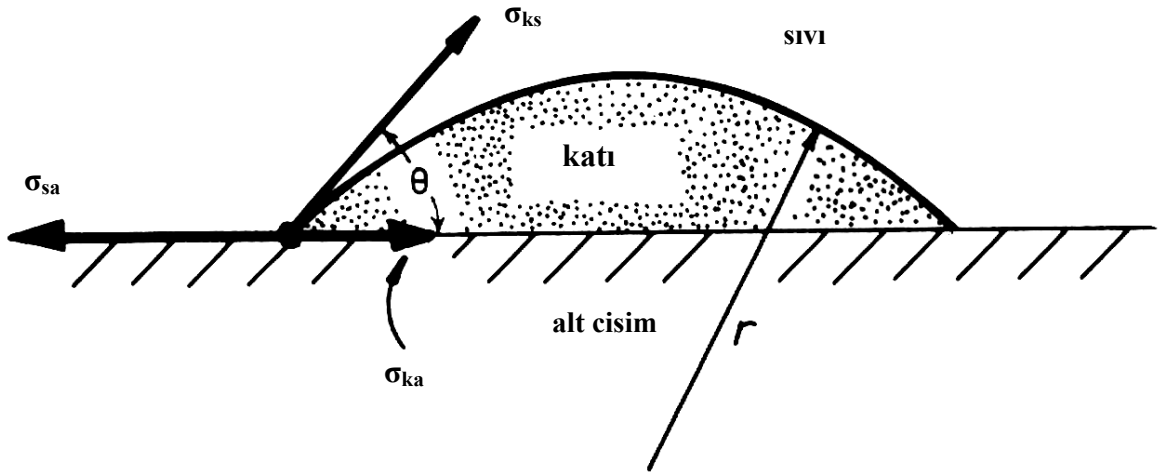
olarak bulunur ve Denklem 2.12’de yerine yazılırsa,

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

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

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

elde edilir [43].



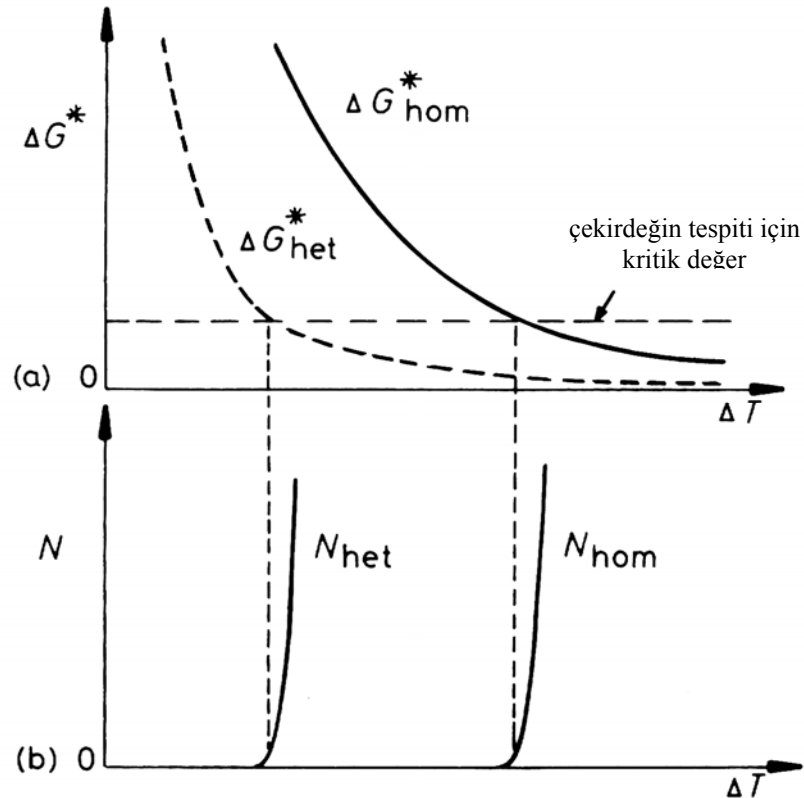
Şekil 2.2. Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Gösterimi [43].

Buradan da anlaşılacağı gibi heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerji engeli homojen çekirdeklenmedeki enerji engelinden $f(\theta)$ faktörü kadar daha küçük olduğu görülmektedir. Enerji engelinin küçük olması, heterojen çekirdeklenmede çekirdeklenme hızının büyük olmasını sağlamaktadır. Islatma açısının küçük olması, heterojen çekirdeklenmedeki enerji engelini azaltmaktadır. $\theta = 0$ olduğunda $\Delta G_{het}^* = 0$ olur ki bu durumda çekirdeklenme yok demektir. $\theta = 180^\circ$ olduğunda $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$ olur, bu durumda ise çekirdeklenme homojendir ve çekirdekçiğin alt cisimle hiçbir teması yoktur. Turnbull ve Fisher [50] heterojen çekirdeklenme hızını,

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

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

Homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri ile katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde birçok zorluklar vardır. Son yıllarda Maraşlı ve Hunt [55] homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test etmek için Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Maraşlı ve Hunt [56] ölçmüş oldukları arayüzey enerjilerini kullanarak ilk defa homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test ettiler. Klasik çekirdeklenme teorilerinin (homojen ve heterojen) deneysel sonuçlarla uyum göstermediğini ortaya koydular. Sonuç olarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri kullanılarak elde edilen arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilir olmadığı anlaşıldı.

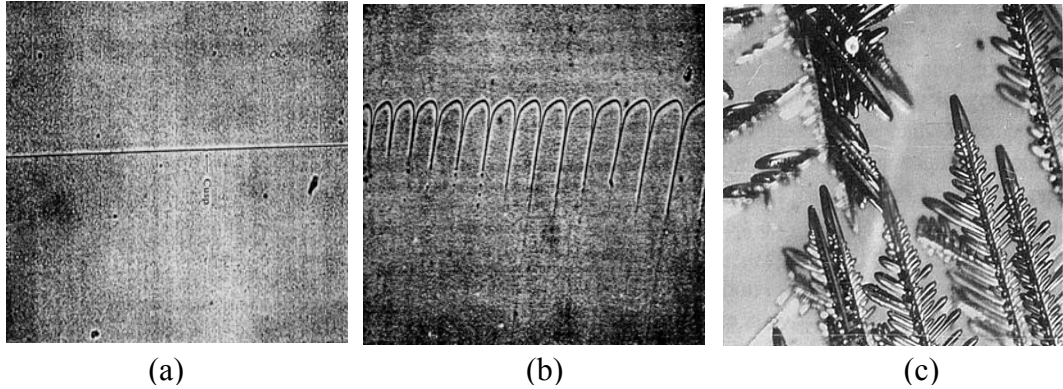


Şekil 2.3. Aktivasyon Enerjisinin ve Çekirdeklenme Hızının Alt Soğumaya Göre Değişimi [43].

2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri

Kristal büyümesi esnasında arayüzeyde Şekil 2.4'de de görüldüğü gibi düzlemsel, hücrel veya dendritik büyüme olabilir. Katı-sıvı arayüzeyi çok yavaş ilerletilirse düzlemsel büyüme olur. Arayüzey ilerleme hızı artarsa, arayüzeydeki kararsızlık artar, arayüzey çizgisindeki hareketlilik artar ve yapısal kararsızlıktan dolayı arayüzeyde hücrel veya dendritik yapılar gözlenebilir.

Mullins ve Sekerka [57] morfolojik kararlılık teorisini kullanarak bazı maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini elde ettiler. Morfolojik kararlılık teorisi Hardy ve Coriel [58-59] ile Hardy ve arkadaşları [60] tarafından buz-su sistemine uygulandı ve elde edilen sonuçlar ve diğer metotlarla elde edilen sonuçların neredeyse yarısına eşit çıktığı tespit edildi. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde bu metodun kullanılmasının güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 2.4. Kristal Büyütmesi Katı-Sıvı Arayüzey Morfolojileri: (a) Düzlemsel, (b) Hücrel, (c) Dendritik.

Kotler ve Tarshis [61] dendritik olarak büyütülen malzemelerde dendrit uçlarının parabolik olduğunu kabul edip buz-su sistemi için katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Aynı metotla Kotler ve Tarshis [62] ve benzer bir metotla da Trivedi [63] beyaz fosfor için katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmüşlerdir.

Jordan ve Hunt [64] Pb-Sn sisteminde ötektik olarak büyütülen sistemler için lameller arası mesafeyi ve ötektik alt soğumayı ölçtüler. Jackson ve Hunt [65] ötektik teorisini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin ettiler. Jordan ve Hunt'ın elde ettikleri katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri Turnbull'in homojen çekirdeklenme teorisiyle elde ettiği değerlerle uyumludur. Fakat Al-CuAl₂ sisteminde ötektik alt soğumayı

ölçemedikleri için bu sisteme ait katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde başarılı olamadılar.

Yakın zamanda Maraşlı ve Hunt [55] Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Ölçülen bu arayüzey enerji değerlerini kullanarak Kim ve arkadaşları [66] ötektik büyütme teorisinin deneyle uyumlu olduğunu ortaya koydular.

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

2.3.3. Dihedral Açılı Ölçümü Deneyleri

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

2.3.3.1. Üç Fazın Denge Durumu

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

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

yazılabilir. Fakat arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu düşünülürse üçlü fazın denge şartı Herring'in tork terimi [67] dikkate alınarak yeniden düzenlenmelidir.

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

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

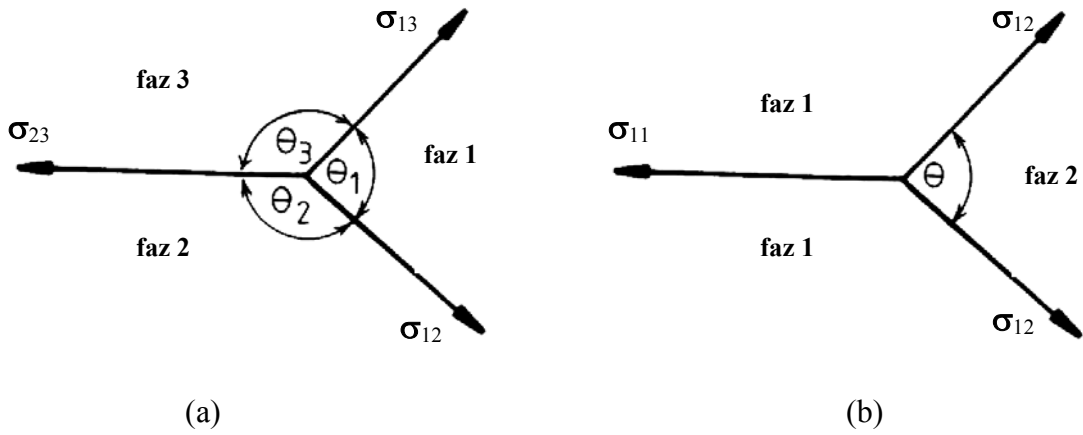
olur. Benzer şekilde Şekil 2.6.b'de görülen katı-buhar sistemi için,

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

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

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

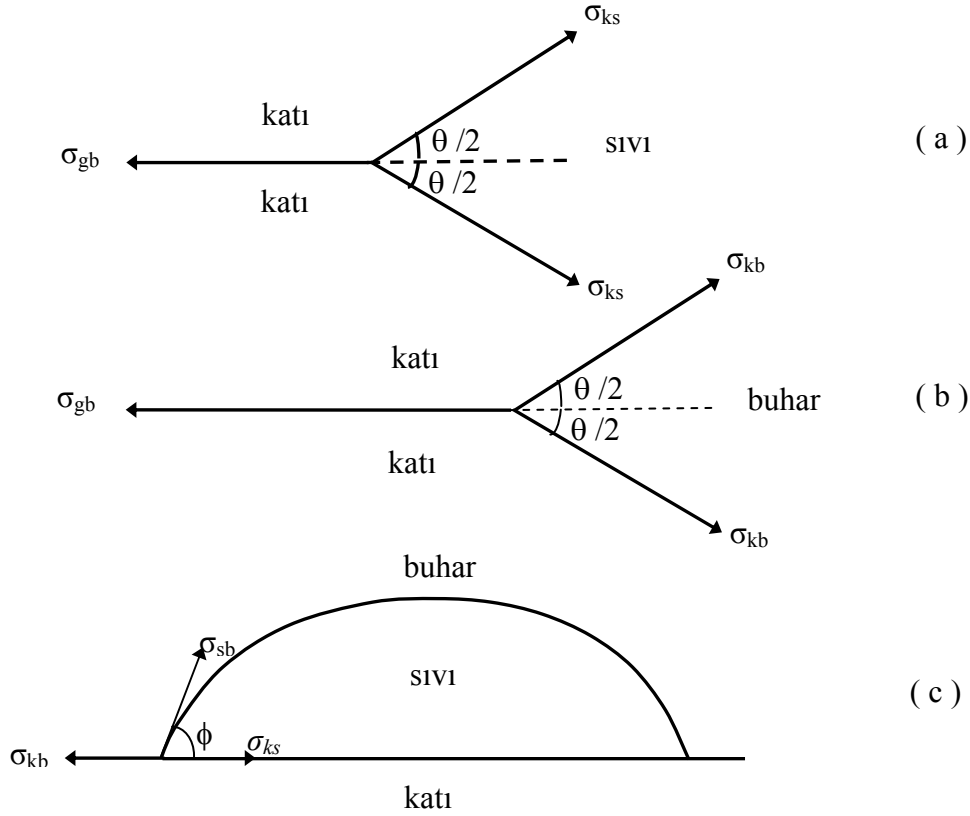
şeklinde yazılabilir. Burada σ_{gb} , σ_{ks} , σ_{kb} ve σ_{sb} ifadeleri sırasıyla tane arayüzey, katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar arayüzey enerjileridir.



Şekil 2.5. Dengedeki Üç Fazın Kesişiminin Şematik Gösterimi [43].

Geniş açılı tane arayüzeyleri düşünülerek θ_{ks} , θ_{kb} ve ϕ açıları ve σ_{gb} , σ_{kb} ve σ_{sb} arayüzey enerjileri ölçülerek σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem 2.18.’den hesaplanabilir. Ketcham ve Hobbs [68] buz-su sistemi için σ_{ks} değerini $33 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde etmişlerdir. Bu değer daha önce direk metotlarla elde edilen değerlerden daha düşüktür. Suzuki ve Kuroiwa [69], Ketcham ve Hobbs’un kullandıkları metot ile θ_{kb} ve dolayısıyla σ_{ks} ’nin ölçümünün uygun bir düzeltme ile buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin önceki çalışmalarla uyumlu olabileceğini göstermişlerdir. Ketcham ve Hobbs’un temas açısı ölçümü Knight [70] tarafından da araştırılmıştır. Bu teknik birbirinden farklı fazlara sahip olan katı bakır-sıvı kurşun ve katı alüminyum-sıvı kalay sistemlerine uygulanmıştır fakat bu tekniğin güvenilirliği şüphelidir. θ_{kb} açısının ölçümünde tane arayüzeyi ve katı yüzey tamamen saftır, fakat θ_{ks} açısının ölçümünde sıvı faz tane arayüzeyini safsızlaştırır ve σ_{gb} elde edilemez. Bu metotta açı ölçümünden gelebilecek hatanın yüksek olması nedeniyle ve aynı zamanda da arayüzey enerjisinin

de bilinmesi gerekli olduğundan dolayı bu metot ile açı ölçümü pek fazla yapılamamıştır.

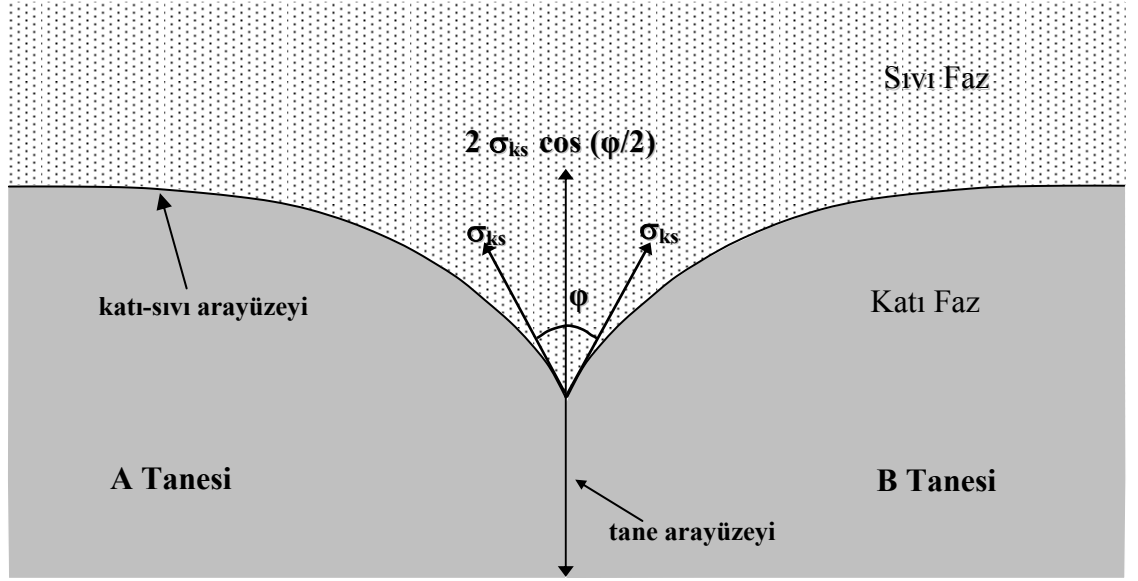


Şekil 2.6. Farklı Sistemlerin Üçlü Dengesinin Şematik Gösterimi.

2.3.3.2. İki Fazın Denge Durumu

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

Glicksman ve Vold [71-72] saf bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisini bu metotla elde etmişlerdir. Bu çalışmalarda katı-sıvı arayüzeyi, metalin ince filminin elektron mikroskobu altında doğrudan gözlenmesiyle elde edildi. Numune, karbon tabakalar arasında 200 Å kalınlığında ince bizmut tabakasından oluşmaktadır. Numune elektron mikroskobunun ısıtıcı sistemine yerleştirildi ve numune üzerine radyal sıcaklık gradyenti uygulandı. Tork terimi ihmal edilerek ($\theta = 0$) bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisi 61.3 mJ/m² olarak elde edildi.



Şekil 2.7. Katı-Sıvı Arayüzeyi ile Tane Arayüzeyinin Kesişiminde Oluşan Oluk Şekli.

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

2.3.4. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulamasını İçeren Deneyler

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

Gibbs-Thomson denklemi, eğrili bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını birlikte göz önünde bulundurarak elde edilir. Bileşim, basınç ve sıcaklık gradyenti gibi değişkenler sabit kalmak şartıyla denge sıcaklığının (T_E) altındaki herhangi bir T_r sıcaklığında r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip olan bir katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi,

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

olarak ifade edilir [6]. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1 , r_2 , ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiğinde, o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilebilir.

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

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

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

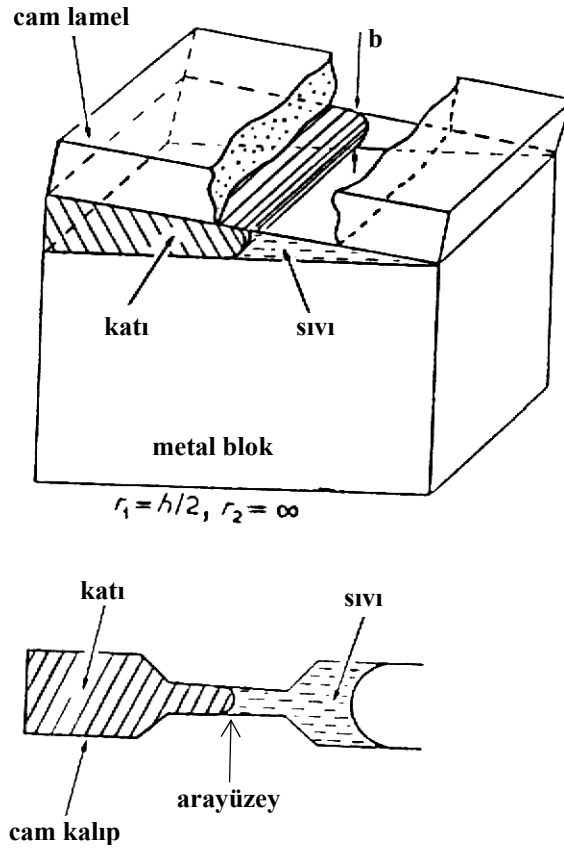
2.3.4.1 Skapski Metodu

Skapski ve arkadaşları [73-75], kılcallık etkisini gözlemek ve dolayısıyla da σ_{ks} , ΔT , r_1 ve r_2 değerlerini ölçmek için, kama şeklini andıran bir deney düzeneği kurdu. Şekil 2.8'de gösterilen bu düzenek ile sistemin sabit bir sıcaklıkta kalması sağlandı. Sıcaklık düştüğünde, katı, dengeyi sağlayabilmek için artan katı-sıvı arayüzey eğriliği kadar büyütüldü. Benzer şekilde, sıcaklık arttığında da erime oldu. Böylece, Skapski metodunda sıcaklık daima sabit kaldı ve sistemdeki sıcaklık gradyenti sıfırdır. Skapski metoduyla saydam organik maddelerden myristik asit, stearik asit, laurik asit, buz-su ve benzen maddelerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri başarılı bir şekilde ölçüldü.

Numune içerisinde hava kabarcıklarının veya safsızlıkların bulunması katı-sıvı sisteminin basıncının düşmesine sebep olur. Dolayısıyla da sistemin erime sıcaklığı değişir. Skapski ve arkadaşları [74] hava kabarcıklarının etkisini ortadan kaldırmak için

sistemdeki hava kabarcıklarını belirli bir yerde tutmaya yarayan, r_1 ve r_2 'nin doğrudan ölçülebileceği konik şekilli saydam kılcal bir silindir boru kullandılar (Şekil 2.8b).

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



Şekil 2.8. Skapski Tarafından Kullanılan Deneysel Düzenegın Şematik Gösterimi [74].

2.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu

Küçük kristallerin erime sıcaklıkları ölçülerek de katı sıvı arayüzey enerjisi ölçülebilmektedir. Yalıtılmış küçük bir katı ısıtıldığında, katı-buhar arayüzeyinde zar

şeklinde ince bir sıvı tabakası oluşur. Başlangıçta sıvı zar ana fazın özelliklerine sahip olamayacak kadar incedir fakat sıvı kalınlığı kritik değere ulaştığı zaman ana fazın özelliklerine sahip olur ve halâ büyük miktarı oluşturan katı tarafından denge sağlanır. Sıvısıyla dengede bulunan küçük bir kristal için Gibbs-Thomson denklemi,

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

olarak ifade edilir [64]. Burada R katı kristalin başlangıç yarıçapı, t kritik sıvı kalınlığı, ρ_k ve ρ_s ise sırasıyla katı ve sıvı yoğunluklarıdır.

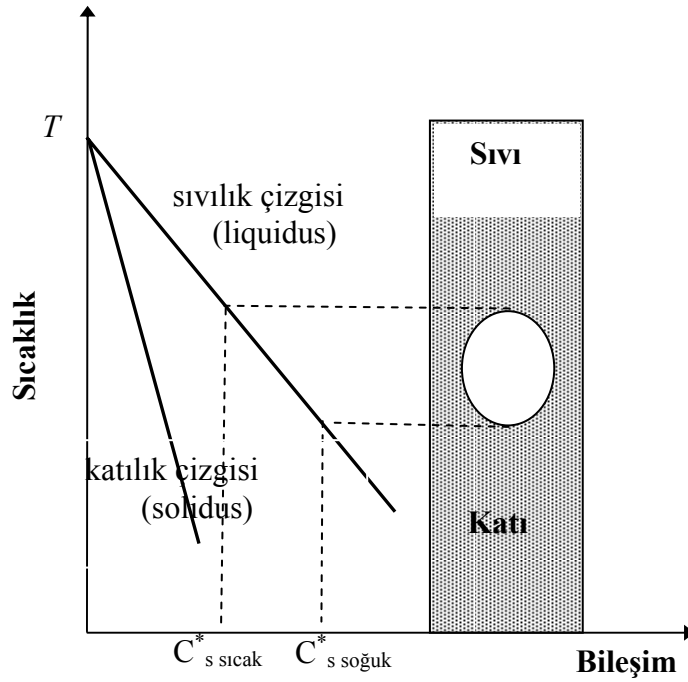
Bu metotla Wronski [76] kalay için, Sambles [77] altın için, Coombes [78] bizmut ve kurşun için, Kanig [79] naftalin için katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tespit etmişlerdir. Kalay, kurşun, bizmut ve altın deneylerinde, malzeme vakumlu ortamda buharlaştırılarak karbon veya silikon monoksit alt maddesi üzerine 10-100 nm kalınlığında tabaka oluşturacak şekilde yoğunlaştırılmış ve bu maddelerin küçük kristalleri oluşturulmuştur. Erimenin başlangıcı elektron kırınımıyla veya buharlaşma hızındaki değişiklik ile kontrol edilmiştir. Sonuç olarak bizmut haricindeki diğer metaller için denklem 2.20 denkleminin literatürle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu metoda benzer diğer bir metot da Kubelka ve Prokscha [80] tarafından ileri sürüldü. Kubelka ve Prokscha silika jel gibi gözeneklerde kalmış buz, katı benzen ve etilen dibromit'in erime sıcaklıklarındaki değişimi ölçtüler. Benzer deneyler Puri ve arkadaşları [81-82] tarafından yapılmıştır. Jones [83] bu verileri kullanarak benzen için σ_{ks} 'yi tekrar hesaplayarak sonuçları analiz etti. Bu metodun aşağıdaki nedenlerden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için pek güvenilir olmadığına karar verildi.

- a) Herhangi bir malzemenin bir deneyde elde edilen σ_{ks} değeri başka bir deneyde elde edilen değerlerle uyum göstermemektedir.
- b) Bir ucu kapalı olan ince kılcal borudaki buhar basıncının ihmal edilemeyecek kadar büyük olması R ölçümünde hataya sebep olmaktadır.
- c) Yüzey kuvvetlerinin madde üzerine etki etme ihtimali çok büyüktür.

2.3.4.3. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu

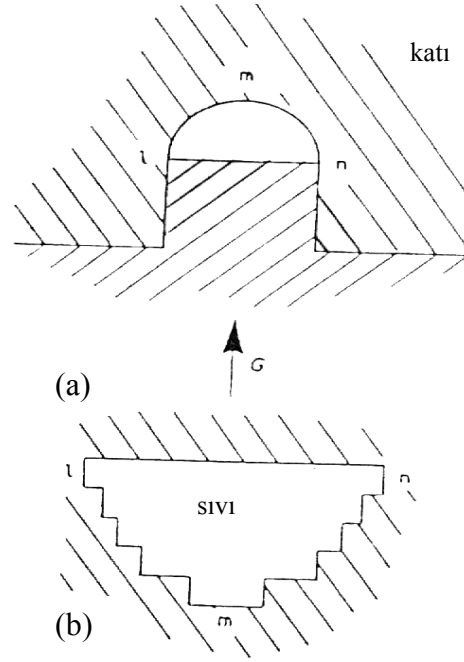
Katılaşma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta, saf olmayan bir katının içerisinde çok sayıda sıvı damlacıkları bulunmaktadır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi katı içerisine hapsolan sıvı damlacıklarının büyüklüğü yaklaşık 1-100 μm arasındadır.



Şekil 2.9. Sıcaklık Gradyenti Bölgesel Erimesinin Şematik Gösterimi [84].

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

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



Şekil 2.10. Sabit Sıcaklık Gradyentinde Katı İçinde Hareketsiz Kalan Sıvı Damlacıklarının Şematik Gösterimi.

2.3.4.4. Tane Arayüzey Oluğu Metodu

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

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

gradyenti lineer olur ve $\Delta T = G y$ şeklinde yazılır. Bu nedenle ΔT_r denklem 2.21'in integre edilmesi ile şu şekilde elde edilir:

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

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

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

şeklinde yazılabilir. Bu denklemi integre edince,

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

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

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

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

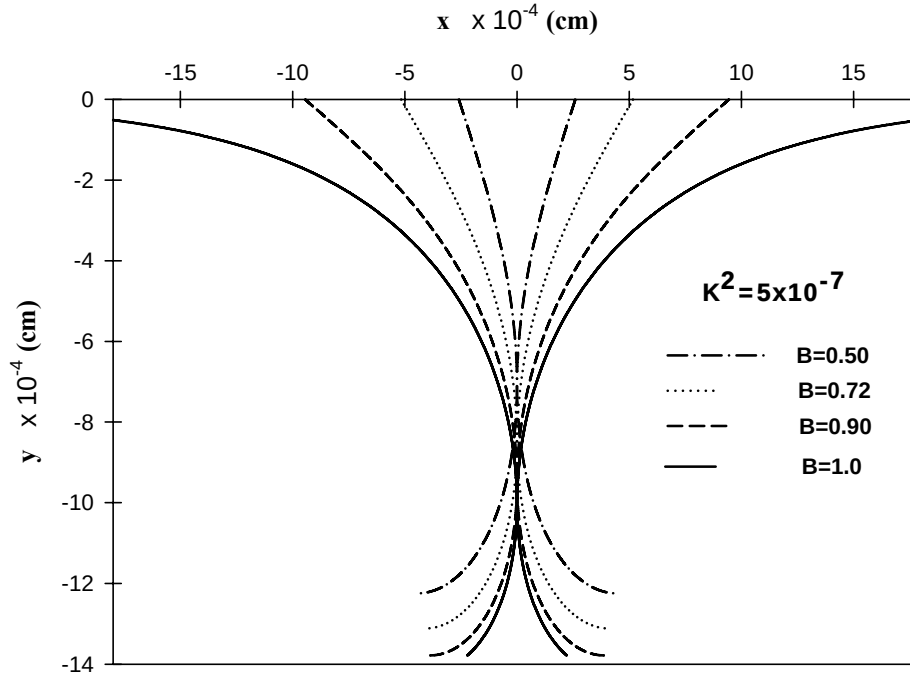
Schaefer ve arkadaşları [87] dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için denklem 2.8a'yı $K_K = K_S$ durumu için incelemişler ve boyutsuz koordinatlarda bu denklemi integre ederek,

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

elde etmişlerdir. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $\xi = \frac{\pi - \psi}{4}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ şeklinde tanımlanır. Ψ , dihedral açı, h_0 oluk derinliğidir. $h_0 = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\Psi = 0$ durumu için $\xi = \pi/4$ olacağından oluk derinliği,

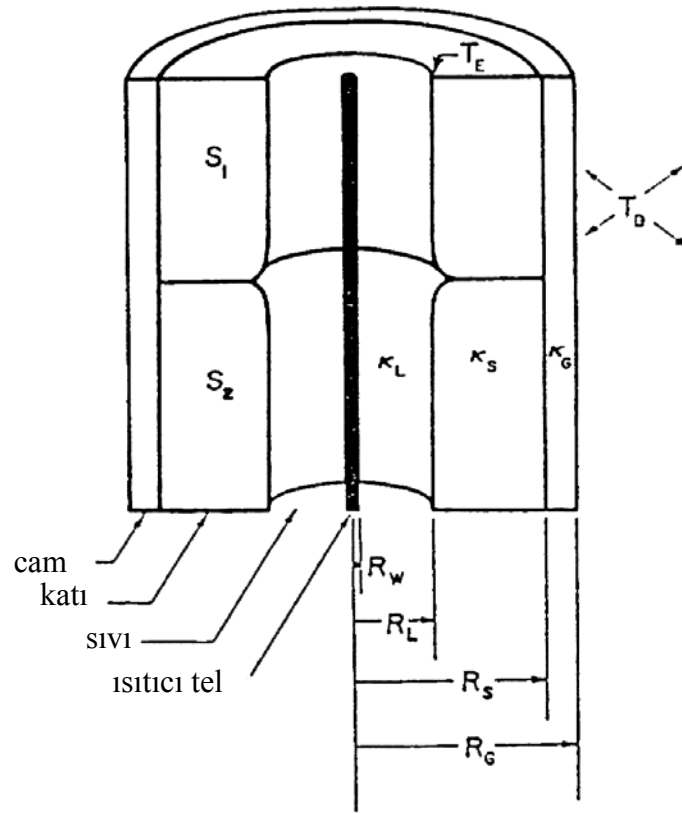
$$h_0 = \left(\frac{2\sigma_{ks}}{G\Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

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



Şekil 2.12. Bolling-Tiller Metoduyla İzotropik σ_{ks} için Elde Edilen Arayüzey Şekilleri [85].

Schaefer ve arkadaşları [87], Bolling ve Tiller tarafından ortaya atılan teorik yaklaşımı kullanarak, saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için Şekil 2.13'deki gibi bir deneysel teknik geliştirdiler. Bu teknikle saydam olan aşırı saflaştırılmış succinonitrile camdan yapılmış silindirik bir numune kalıbına doldurulmuştur. Numune merkezden ısıtıcı bir tel ile ısıtılırken, dış yüzeyden de su soğutması ile soğutularak sabit bir sıcaklık gradyenti elde edildi ve uzun süre dengede tutarak tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlemlendi.



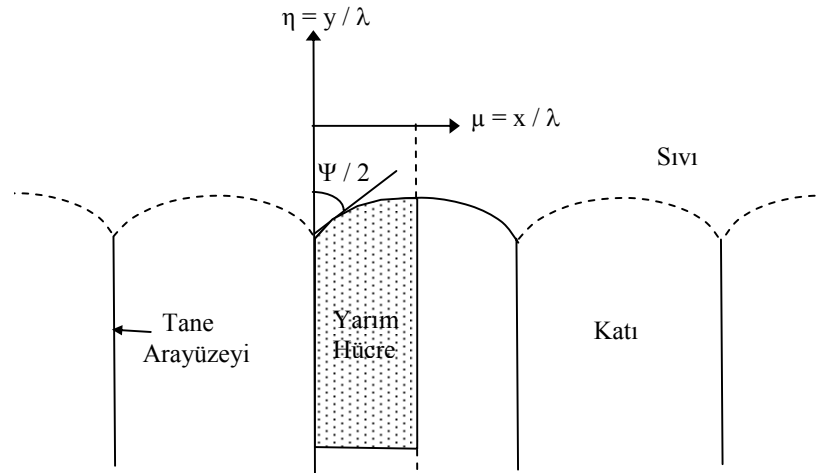
Şekil 2.13. Saydam Maddelerde Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek için Kullanılan Deney Sistemi [87].

Gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden, oluk derinliğini ve sıcaklık gradyentini ölçülerek saf Succinonitrile'nin katı-sıvı arayüzey enerjisi $8.94 \pm 0.48 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde edildi. Bu değer Jones ve Chadwick'in [88] aynı metotla Succinonitrile için elde ettiği $28 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ değerinden oldukça farklıdır. Bu fark her iki çalışmada kullanılan ΔS^* entropi değerinden kaynaklandığı görülmüştür, aslında sonuçlar birbiriyle uyumludur.

2.3.4.4.b. Nash ve Glicksman Metodu

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

Nash ve Glicksman [86], katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olmadığı durumlar için de katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirleyebilmek amacıyla yeni bir metod geliştirmişlerdir. Geometrik detayları Şekil 2.14’de görülen bu metotta taneler eğriliğin olmadığı noktalardan yani hücrenin orta noktasından tane arayüzeyine paralel çizgilerle ikiye bölündü.



Şekil 2.14. Nash ve Glicksman Metodu için Periyodik Tane Arayüzey Oluk Şekilleri [86].

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

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

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

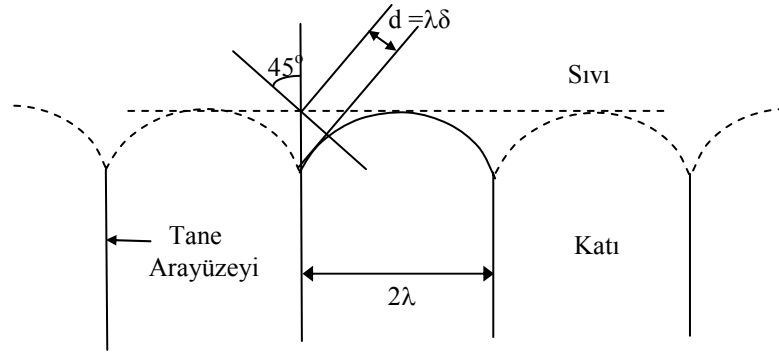
$$\delta = \frac{d}{\lambda} \quad (2.28)$$

ifadesiyle verilir. Burada d , Şekil 2.14a ve Şekil 2.14.b de gösterildiği gibi, açığortay boyunca orijinden arayüzeye kadar olan çizgisel mesafedir.

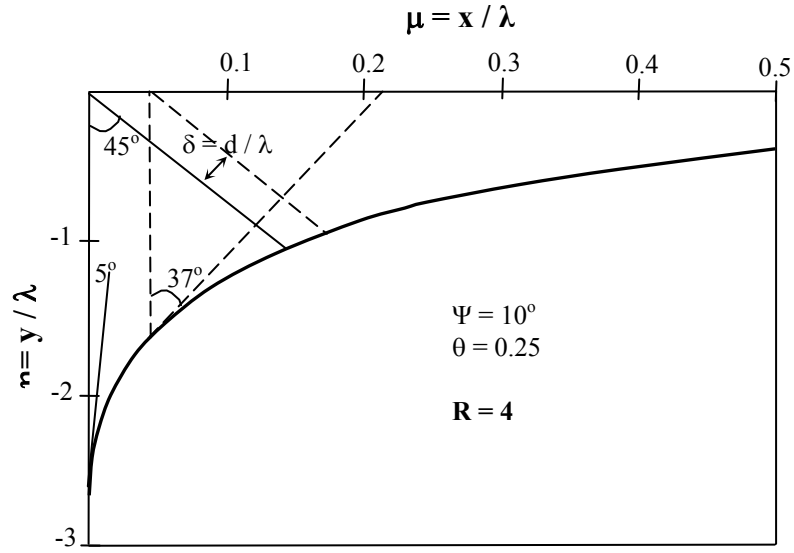
Nash ve Glicksman metodu kullanılarak benzer oluk şekilleri elde edilebilir ve katı-sıvı arayüzey enerjisi nümerik hesaplamayla hesaplanabilir. Bunun için aynı R ve $\mu = \frac{x}{\lambda}$ değerleri için nümerik olarak elde edilmiş özdeş tane arayüzey oluk profili elde edilmelidir. δ 'ya karşılık gelen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

Bolling ve Tiller metodunda ortaya çıkan temel deneysel zorluklar Nash ve Glicksman tarafından teorik olarak çözülmüştür. Bu metot, kurşun için Nash ve Glicksman [86], buz-su için Hardy [89] ve değişik saydam organik maddeler için Jones [67] tarafından kullanılmıştır.

Nash ve Glicksman [86] kurşun sisteminde Morris [90] tarafından elde edilen tane arayüzey oluk şekline kendi metotlarını uyguladılar. Morris çalışmasında, kurşun sisteminde tane arayüzey oluk şekillerini elde edebilmek için numuneyi sabit bir sıcaklık gradyentinde ($12^\circ\text{C}/\text{cm}$) bir saat tuttuktan sonra sistemi aniden katılaştırmış, ve metalografik işlemlerle tane arayüzey oluk şekillerini gözleyerek katı-sıvı arayüzey enerjisini $76 \text{ mJ}/\text{m}^2$ olarak elde etmiştir. Bu sonuç kurşun için Stowell [53] tarafından homojen çekirdeklenme teorisi ile elde edilen $74 \pm 3 \text{ mJ}/\text{m}^2$ sonucu ile uyumludur.



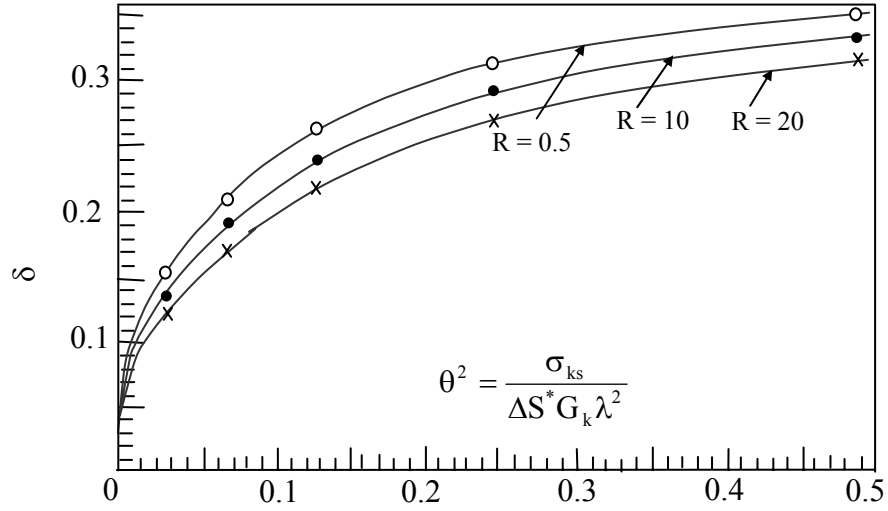
Şekil 2.15.a λ ve d Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli [86].



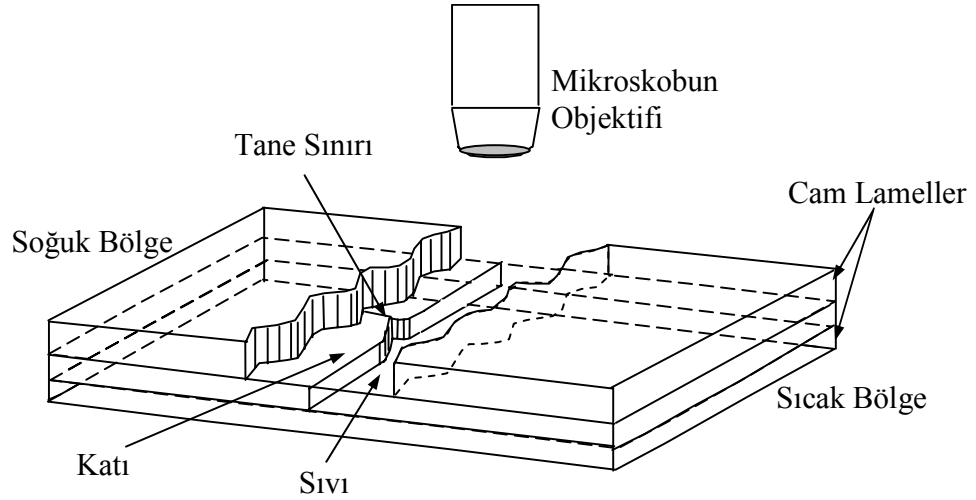
Şekil 2.15.b. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi [86].

Jones [91] ise saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Şekil 2.17'de görülen deneysel sistemi kurdu.

Hardy [89] bu metodu buz-su sistemine uygulamış ve buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisini, $\sigma_{ks}=29.1\pm 8 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [67] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodunu kullanılarak aynı R değeri için elde edilen $44.0\pm 10 \text{ mJ/m}^2$ değerinden çok farklıdır. Her iki ölçüm arasındaki fark G_K ve δ değerlerinin ölçümünde yapılan hatalarla izah edilebilir.



Şekil 2.16. R 'nin Üç Farklı Değeri İçin δ 'nın θ İle Değişimi [86].



Şekil 2.17. Saydam Organik Malzemelerde Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek için Jones Tarafından Kurulan Sistem [91].

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

Singh ve Glicksman [20], Schaefer ve arkadaşlarının [87] geliştirmiş oldukları deneysel metodu kullanarak anizotropik yapıya sahip pivalik asidin simetrik tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiş ve katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçların diğer organik malzemeler için elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

2.3.4.4.c. Gündüz ve Hunt Metodu

Saydam olmayan maddeler için tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek mümkün değildir. Saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için Schaefer ve arkadaşları [87] tarafından geliştirilen deneysel teknik metalik sistemlere uygulamasını Gündüz ve Hunt [17, 92-93] yapmıştır. Gündüz ve Hunt saydam olmayan ikili metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için radyal ısı akış sistemi kurmuşlar ve geliştirdikleri bu metodla ikili metalik ötektik alaşımların tane arayüzey enerjilerini belirlemişlerdir.

Bu metotta silindirik numune, merkezden ekseni boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile ısıtıldı ve numunenin dış kısmı da soğutma sistemi ile soğutularak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturuldu. Numune, merkezden, ısıtıcı tel etrafında 1.5-2.0 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritildi. Numune sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (7-14 gün) dengede tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlandı. Denge süresince numune üzerindeki sıcaklık ± 0.1 C hassasiyetinde kontrol edildi. Numune üzerinde düşey doğrultudaki sıcaklık farkının minimum olabilmesi için numunenin alt ve üst kısmına iki adet ısıtıcı yerleştirildi. Denge durumu sağlandıktan sonra merkezi ısıtıcıya verilen güç kesildi ve numune ani soğutuldu. Soğutulan numune radyal ısı akış fırınından çıkartıldıktan sonra 2.5 cm'lik dilimler halinde enine kesilmiştir. Enine kesilen her bir parça boyuna da kesilerek ikiye ayrılmıştır. Kesilen her bir numune çeşitli metalografik işlemlerden geçirildikten sonra tane arayüzey oluklarını gözlemişlerdir.

Gündüz ve Hunt [17, 92-93] tarafından deneysel olarak elde edilen tane arayüzey oluklarının ısı akış problemi, sınır koşulları ve sıcaklık dağılım şartları ile nümerik olarak çözüldü. Yani, Gibbs-Thomson denklemini y yönünde integre ederek,

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

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

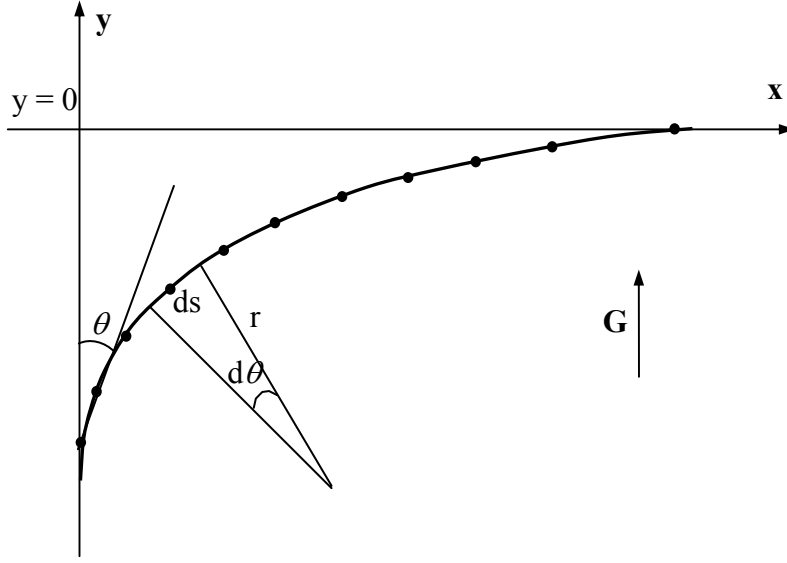
$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = (1 - \sin \theta) \quad (2.30)$$

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

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

elde edilir. Eğer eğrilik alt soğuması ΔT_r , konumun (y 'nin) bir fonksiyonu olarak biliniyorsa denklem 2.31'in sol tarafı nümerik olarak hesaplandı. Gibbs-Thomson katsayısını bulabilmek için $\int_0^y \Delta T_r dy$ integrali, Trapezium kuralını kullanarak, sınırlı fark metodu (finite difference method) ile çözüldü. Denklemin sağ tarafı y ile arayüzey arasındaki açı θ 'nin değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Gündüz ve Hunt [17, 92-93] gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirildi. Bu nümerik metot ile Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için tane arayüzeyinin oluk koordinatlarını, katı fazın sıcaklık gradyentini G_K ve katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları oranı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [17, 92-93] Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili ötektik sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler.

Maraşlı ve Hunt [55] bu tekniği erime sıcaklığı 600 C nin üzerindeki ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için geliştirdiler ve ilk defa bir peritektik sisteme



Şekil 2.18. y ile θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili [17].

uyguladılar. Maraşlı ve Hunt [55] aynı zamanda ilk defa farklı fazlara ait tane arayüzey oluklarını birlikte gözleyerek katı-katı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Maraşlı ve Hunt [55] ayrıca ötektik bileşimde çalışmak suretiyle katı-sıvı arayüzeyinin çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini gösterdiler ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler.

Aynı deneysel tekniği kullanarak Saatçi [94] Pb-Cd ve Sn-Zn ikili ötektik alaşım sistemlerinin, Keşlioğlu [95] ve Keşlioğlu ve arkadaşları [96-98] da Al-Ti peritektik ve Al-Zn ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Benzer şekilde Çimen [99] Cd-Sn ikili metalik sisteminde katı-Sn fazına ait, Pamuk [100] ise Cd-Zn ikili metalik sisteminde katı-Cd fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Maraşlı ve arkadaşları [101-102] Jones'un deneysel sisteme benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden Succinonitrile ve Succinonitrile – Carbon Tetrabromür sistemleri için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Bayender ve arkadaşları [103-104] ise saydam organik malzemeler için kurulmuş olan bu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden camphen ve pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Uçkan [105] da aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Succinonitrile - Karbon Tetrabromür ve

Tablo 2.1.a Saf Metallerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri (mJ /m²).

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Ag	101	[21]	126	[3]	KÇT
	85	[22]	143	[52]	KÇT
	107	[23]	128	[112]	KÇT
	156.9	[26]			
	184	[34]			
	129	[40]			
	137	[41]			
	136	[108]			
	170	[109]			
Al	97	[22]	93	[3]	KÇT
	113	[23]	108	[112]	KÇT
	141	[26]	115	[113]	MDS
	154	[34]	131-153	[114]	ESA
	109	[40]	158 ± 30	[115]	DA
	110	[41]			
	121	[108]			
	164	[109]			
Au	121	[21]	132	[3]	MA
	110	[22]	190 ± 100	[27]	IA
	127	[23]	270 ± 10	[77]	ESA
	148	[24]	137	[112]	KÇT
	167.7	[26]			
	200	[34]			
	294	[38]			
	141	[40]			
	150	[41]			
Bi	188	[109]			
	68	[23]	55-80	[52]	ESA
	59.2	[26]	54.4	[2]	KÇT
	74	[34]	60.2	[129]	KÇT
	66	[38]	61.3	[69]	TAO
	45	[41]	74 ± 3	[72]	DA
	97	[109]	88	[112]	KÇT
	63	[40]	54	[114]	
Cd			79.3	[119]	KÇT
	66	[26]	58	[112]	KÇT
	81	[34]	58	[128]	
	57	[40]			
Co	85	[109]			
	219	[23]	234	[3]	MA
	303.6	[26]	238	[112]	KÇT
	345	[34]			
	242	[40]			
	248	[41]			
Cr	321	[109]			
	295	[40]	230	[128]	

Tablo 2.1.a'nın Devamı (Saf Metallerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri(mJ /m²).

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Cu	128	[21]	177	[3]	KÇT
	132	[22]	270 ± 150	[27]	
	141	[23]	178	[112]	KÇT
	227.7	[26]	237±26	[29]	DA
	263	[34]	200	[52]	KÇT
	184	[40]	186	[128]	
	200	[41]			
	249	[109]			
Fe	185	[22]	240	[3]	KÇT
	255	[23]	277	[112]	KÇT
	264	[26]	204	[114]	MA
	326	[34]	227	[112]	KÇT
	227	[40]			
	186	[41]			
	268	[109]			
Ga	41	[22]	56	[3]	KÇT
	58	[23]	67.7	[51]	ÇD
	52.6	[26]	40.4	[52]	KÇT
	58	[34]	77	[112]	KÇT
	46	[40]			
	61	[41]			
Ge	216	[23]	181	[3]	KÇT
	202	[26]	251	[52]	KÇT
	273	[34]	300	[112]	KÇT
	271	[40]	165	[116]	
	201	[41]			
	385	[109]			
Hf	231	[40]	229	[128]	
Hg	25	[22]	24.4	[2]	KÇT
	21.8	[26]	31.2	[46]	ÇD
	30	[34]	23	[129]	KÇT
	21	[40]	31	[112]	KÇT
	21	[41]			
In	34	[26]	30.8	[52]	KÇT
	48	[34]	36	[112]	KÇT
	34	[40]			
Ir	328	[40]	322	[128]	
Li	27	[21]	30	[120]	KÇT
	25	[23]			
	36.1	[26]			
	38	[40]			
	29.7	[108]			
Mn	244	[23]	206	[2]	MA
	250.5	[26]	216	[112]	KÇT
	183	[34]	162	[128]	
	184	[40]			
	206	[41]			
	212	[109]			

Tablo 2.1.a'nın Devamı (Saf Metallerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri(mJ /m²).

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Mo	324	[40]	315	[128]	
Na	15	[21]	20	[120]	KÇT
	16	[23]			
	22	[26]			
	21	[40]			
	20	[108]			
Nb	283	[40]	262	[128]	
Ni	250	[22]	255	[3]	MA
	270	[23]	300	[112]	KÇT
	325.2	[26]	325.88	[119]	MDS
	356	[34]			
	252	[40]			
	283	[41]			
	350	[109]			
Os	398	[40]	402	[128]	
Pb	32	[21]	46	[27]	MA
	26	[22]	40	[129]	
	50.2	[26]	33	[47]	KÇT
	62	[34]	69	[51]	KÇT
	66	[38]	34-42.70	[64]	
	42	[40]	76	[90]	
	36	[41]	74 ± 3	[51]	
	34.6	[64]	60	[112]	KÇT
	55	[85]	40 ± 17	[117]	ESA
	49	[109]	150-160	[120]	IA
Pd	185	[23]	209	[3]	MA
	252.1	[26]	207	[112]	KÇT
	302	[34]			
	211	[40]			
	211	[41]			
	289	[109]			
Pt	230	[22]	240	[3]	MA
	261	[23]	239	[112]	KÇT
	312	[26]			
	334	[34]			
	236	[40]			
	243	[41]			
	317	[109]			
Re	395	[40]	463	[128]	
Rh	271	[40]	279	[128]	
Ru	313	[40]	329	[128]	
Sb	83	[23]	101	[3]	MA
	115.5	[26]	130	[112]	KÇT
	136	[34]			
	114	[40]			
	109	[41]			
	189	[109]			

Tablo 2.1.a'nın Devamı (Saf Metallerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri(mJ /m²))

Metal	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Se	32	[26]	21	[112]	KÇT
	74	[40]	76	[128]	
Si	331.5	[26]	400	[131]	
	411	[40]			
Sn	60	[22]	54.5	[130]	KÇT
	44	[23]	61.3	[34]	KÇT
	53.6	[26]	65	[47]	KÇT
	66	[34]	59	[52]	KÇT
	50	[40]	49.5-61.3	[64]	
	62	[41]	62 ± 10	[76]	ESA
			75	[112]	KÇT
			70.6	[119]	KÇT
Ta	335	[40]	335	[128]	
Tc	289	[40]	330	[128]	
Te	72	[26]	125	[112]	KÇT
	91	[40]	127	[128]	
Tl	41	[40]			
Ti	212	[26]	202	[112]	KÇT
	271	[34]			
	193	[40]			
	235	[109]			
V	273	[40]	242	[128]	
W	447	[40]	436	[128]	
Xe	9.5	[40]	9.95	[132]	
Zr	219	[26]	193	[112]	KÇT
	242	[34]	158	[128]	
	171	[40]			
	216	[109]			
Zn	67	[22]	87 ± 15	[118]	DA
	85	[40]	87	[128]	

KÇT: Klasik Çekirdeklenme Teorisi (Nucleation Theory), MDS: Moleküler Dinamik Simulasyonu (Molecular Dynamic Simulation), ESA: Erime Sıcaklığındaki Alt Soğuma (Depression of Melting Point), DA: Dihedral Açısı (Dihedral Angle), MA: Maksimum Altsoğuma (Maximum Undercooling), IA : Islatma Açısı Metodu (Wetting Angle=Contact Angle), TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method), ÇD : Çok Damla (Polydispersed Droplets),

Tablo 2.1.b Saf Organik Malzemelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri (mJ /m²).

Organik Madde	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Benzene	35 20.7	[38] [40]	22 22 ± 2 44 ± 10 5 20.4	[54] [88] [121] [123] [124]	KÇT TAO
Beyaz Fosfor			10.5 ± 2 0.93±0.05 0.7 12±2 12.6	[88] [61] [63] [121] [124]	KÇT TAO
Camphene			5.3 ± 0.9 5.99 4.43 ± 0.49 6 ± 1	[88] [104] [104] [121]	TAO TAO TAO
Diphenyl			20 50 ± 10 24	[88] [121] [124]	TAO KÇT
Etylene Dibromide			35 ± 7	[74]	TAO
Karbon Tetrabromür (CTB)			10-20 10.7- 21.8	[121] [124]	TAO KÇT
Lauric asit			100 ± 15 99 ± 5	[74] [74]	
Myristic asit			116 ± 10	[73]	
Naphtaline	79	[38]	69 61 ± 11 30.1	[79] [121] [124]	TAO KÇT
Pivalic Asit (PVA)			2.67 2.54 ± 0.21 2.84	[103] [98] [123]	TAO FDŞ
Stearic asit			135 , 180 180 ± 10	[74] [74]	
Su (H ₂ O)	16 38-50 39 52 25 10-21	[10] [2] [23] [38] [60] [66,108]	41 32.1 28.3 16 20 ± 2 20 45 ± 15 33 ± 3 15-32 26.1 29.1 ± 0.9 44 ± 10 30.8 33.4	[88] [2] [52] [58] [58] [61] [68] [68] [68] [72] [89] [121] [124] [133]	TAO KÇT KÇT DBM DBM TAO KÇT KÇT TAO TAO KÇT
Succinonitrile (SCN)	8.02	[34]	28 ± 5 7.86 ± 0.79 8.94 ± 0.5 28 ± 4 8.9	[88] [68] [87] [121] [123]	TAO TAO FDŞ

KÇT: Klasik Çekirdeklenme Teorisi (Nucleation Theory), TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method), FDŞ: Fazların Denge Şekli (Phase Equilibrium Shape), DBM: Dendritik Büyütme Metodu (Dendritic Growth Method)

Tablo 2.2.a İkilî Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (mJ /m²).

Alaşıım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneyisel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Al-Cu	Al	AlCu			160.01±19.20 163.40±21.24	[53] [92]	TAO TAO
	CuAl ₂	AlCu			88.363±10.60 87.78±11.41	[53] [92]	TAO TAO
Al-Mg	Al	AlMg			149.2±19.4	[93]	TAO
Al-Ni	Al	AlNi			171.56±20.58	[53]	TAO
	NiAl ₃	AlNi			69.23 ± 8.30	[53]	TAO
Al-Si	Al	AlSi			168.95±21.96	[92]	TAO
	Si	AlSi			352.41±45.81	[92]	TAO
Al-Sn	Al	Sn	227	[33]	157 ± 18 237 ± 30	[32] [115]	DA DA
Al-Ti	Al	AlTi			174.623±20.95	[53]	TAO
	Al	AlTi			170.72±16.22	[96]	TAO
Al-Zn	AlZn	β			106.94±9.62	[98]	TAO
	Zn	Al-Zn			93.496±8.41	[97]	TAO
C-Cu	C	Cu	3930	[33]			
C-Ni	C	Ni	2120	[33]			
Cd-Sn	Sn	CdSn			171.66±14.85	[99]	TAO
Cd-Zn	Cd	CdZn			125.87±12.95	[100]	TAO
Co-Cu	Co	Cu	405	[33]			
Cu-Pb	Cu	Pb	339	[33]	232 ± 25 237 ± 26	[32] [126]	DA DA
Fe-Ag	Fe	Ag			1370 ± 315	[27]	MFD
Fe-Cu	Fe	Cu	430 443	[27] [33]			
	Fe	Pb	1080	[33]			
Pb-Cd	Pb	Cd			80.32 ± 7.50	[94]	TAO
	Cd	Pb			184.34±23.53	[94]	TAO
Pb-Sn	Pb	PbSn			56.34±7.31	[85]	TAO
	Sn	PbSn			132.43±17.22	[85]	TAO
W-Cu	W	Cu	1130	[33]			
W-Ni	W	Ni	715	[33]			
Zn-Bi	Zn	Bi			148 85 ± 15	[60] [118]	DA
Zn-In	Zn	In			122 87 ± 15	[60] [118]	DA
Zn-Pb	Zn	Pb			185	[60]	
Zn-Sn	Zn	Sn			99 ± 10 90 ± 15 119 247.11±12.89	[32] [118] [60] [110]	DA DA TAO
	Sn	Zn			212±17±20.89	[110]	TAO
	Zn	ZnSn	132 129.7 127.4	[111] [111] [111]			

TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method), DA: Dihedral Açığı (Dihedral Angle), MFD: Multifaz Dengesi (Multiphase Equilibrium)

Tablo 2.2.b İkili Organik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (mJ /m²).
TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method)

Organik Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
SCN-CBr ₄	SCN	SCN-CBr ₄			8.80 ± 0.88	[102]	TAO
SCN-PY	SCN	SCN-PY			9.58 ± 0.96	[107]	TAO
SCN-Etanol	SCN	SCN-Etanol			5.77 ± 0.54	[105]	TAO
SCN-DC	SCN	SCN-DC			7.88 ± 0.79	[134]	TAO

Succinonitril - Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti. Böyük [106] Succinonitrile (SCN) – (D)Camphor (DC) ve Succinonitrile ve Böyük ve arkadaşları [107] (SCN) – Pyrene (PY) ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarda Gündüz ve Hunt'ın geliştirdikleri bilgisayar programı kullanarak bu Gibbs-Thomson katsayıları bulunmuş ve daha sonra da katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır.

2.4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Arayüzey enerjisi çekirdeklenme, kristal büyütme, ve faz dönüşümü gibi önemli konuları anlamamamıza yarayan fiziksel bir parametredir. Son yıllarda yapılan birçok teorik ve deneysel çalışma, katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmenin oldukça zor olduğunu göstermiştir. Ayrıca, farklı tekniklerle elde edilen arayüzey enerjisi değerleri çoğu zaman birbirinden farklılık göstermektedir. Şu ana kadar değişik yaklaşımları ve deneysel metotlarla elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin doğrudan ölçümünde kullanılan en güvenilir metot, tane arayüzey oluk metodudur. Bu metot saydam ve saydam olmayan malzemelere uygulanabileceği gibi saf veya saf olmayan malzemelere de uygulanabilir.

Bu tez çalışmasında yukarıda ifade edilen tane arayüzey oluk metoduyla SCN-DCB ve DC-SCN ikili ötektik alaşım sistemlerine ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi belirlenmiştir. Bu bölümde konu ile ilgili literatür taraması yapılmıştır. Gelecek bölümde ise deneysel teknik hakkında geniş bilgiler verilecektir.

3. BÖLÜM

DENEY DÜZENEĞİ VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1. GİRİŞ

İkinci bölümde ayrıntılı bir şekilde belirtildiği gibi maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tespit etmek oldukça zordur. Bilim adamları arayüzey enerjilerinin tespiti konusu üzerine son elli yılda teorik ve deneysel birçok metot geliştirmişlerdir. Bu metotlar içerisinde maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin deneysel tayininde kullanılan en güvenilir metodun tane arayüzey oluk metodu olduğu görülmüştür. Tane arayüzey oluk metodu, Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içermektedir. Bu metot ilk defa saydam organik maddelere Scheafer ve arkadaşları [87] tarafından, saydam olmayan metalik ikili alaşımlara ise Gündüz ve Hunt [92,93] tarafından uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt, saydam olmayan maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemleyebilmek için yeni bir deneysel metot geliştirmişlerdir ve tane arayüzey oluk şekli etrafındaki ısı akışını nümerik olarak hesaplamışlardır. Maraşlı ve Hunt [55] ise bu deneysel sistemi yüksek erime sıcaklıkları için (600 °C'nin üzeri) düzenleyerek, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünün yanında katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünü de yapmışlardır.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin güvenilir bir şekilde tayin edilebilmesi için aşağıdaki deneysel şartların yerine getirilmesi gerekmektedir.

- 1-) Katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulmalıdır.
- 2-) Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için deney esnasında numune üzerindeki sıcaklık kontrolünün çok iyi (sıcaklık değişiminin $\pm 0,1$ °C 'den küçük) olması gerekir.
- 3-) Numune boyunca eş sıcaklık eğrileri ısı akışına dik olmalıdır.
- 4-) Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için temizlenmenin tamamlanarak katı içerisinde sıvı damlacıklarının kalmaması gerekir. Bu tez çalışmasında SCN-DCB ve

DC-SCN ikili organik alaşımlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjilerinin deneysel ölçümü amaçlanmaktadır. Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılacak olan tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesini sağlayan deney düzeneği detaylarıyla anlatılacak ve deneysel yöntem hakkında bilgi verilecektir.

3.2. DENEY DÜZENEĞİ

Saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek ve katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin edebilmek için bir deney sistemi kuruldu. Bu deney sistemi:

- a) Sıcaklık gradyenti sistemi
 - b) Sıcaklık ölçme sistemi
 - c) Görüntü analiz sistemi
- olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

3.2.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi

Saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için ilk defa Hunt ve arkadaşları tarafından kurulan deneysel sisteme benzer bir sıcaklık gradyenti sistemi kuruldu. Bu sıcaklık gradyenti sistemi, ısıtıcı ve soğutucu sistemlerden oluşmaktadır. Sabit sıcaklık gradyenti elde edebilmek için deney süresi boyunca ısıtıcı ve soğutucu sistemlerin sıcaklıklarının sabit olması gerekmektedir. Şimdi ısıtıcı ve soğutucu sistemleri ayrı ayrı inceleyelim.

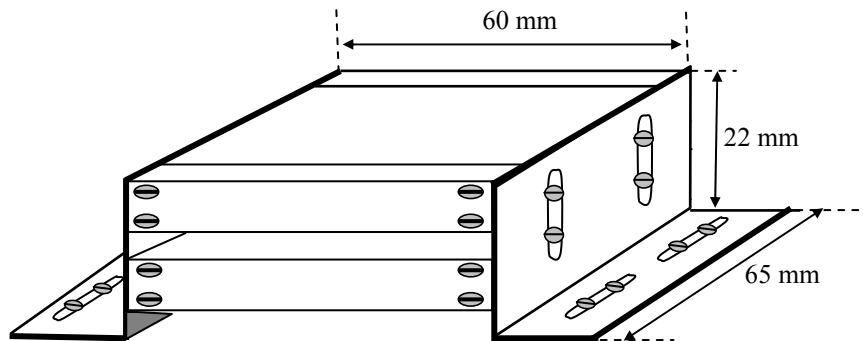
3.2.1.1. Isıtıcı Sistem

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ısıtıcı sistem 2 adet ana gövde, 4 adet kapak ve 2 adet gövde tutucusu olmak üzere sekiz parçadan meydana gelmektedir. Isıtıcı sistem; yüksek sıcaklık iletimi, oksitlenmeye dayanıklılık ve kolay işlenebilir olması nedeniyle pirinç malzemeden yapıldı. Bu sistem 45 mm boyunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında iki pirinç gövdeden oluşmaktadır. Şekil 3.2a’da görüldüğü gibi gövdelerin ön kısmına pirinç malzemeden yapılmış; 60 mm eninde 6 mm boyunda 10 mm kalınlığında; direnç tellerini yalıtım için ön kapaklar oluşturuldu. Şekil 3.2b’de görüldüğü gibi her bir gövdenin arka kısmına da yine pirinç malzemeden yapılmış; 60 mm eninde, 6 mm

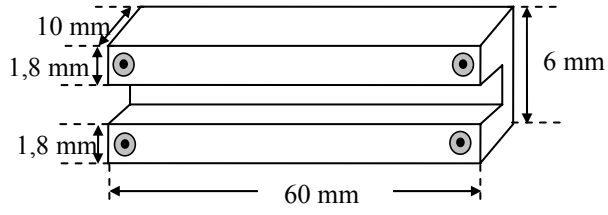
boyunda ve 10 mm kalınlığında iki tane arka kapak oluşturuldu. Alt ve uşt kapağın her birine ısıtıcı tellerin giriş ve çıkışını sağlamak için 2 mm çapında ikişer tane delik açıldı. Arka ve n kapaklar ana gövdeye ikişer adet vida ile tutturuldu.

Isıtıcı sistemin sıcaklığını termal çiftle ölçmek için ısıtıcı sistemin arka uşt kapağına 2 mm çapında ve 30 mm derinliğinde bir delik açıldı. Isıtıcı sistemin numuneye temas etmesi ve homojen bir ısı dağılımı sağlanması için ısıtıcı sistemin alt ve uşt yüzeyleri parlatıldı. Her bir gövdenin içine 8 adet, 2 mm çapında delikler açılarak ısıtıcı yatağı oluşturuldu. Bu ısıtıcı yatağının içine 0,5 mm çapında direnç telleri şekil 3.2c’de görüldüğü gibi yerleştirildi. Direnç telleri ise i çapı 0,8 mm, dış çapı 1,2 mm olan alümina tüpler yardımıyla yalıtıldı.

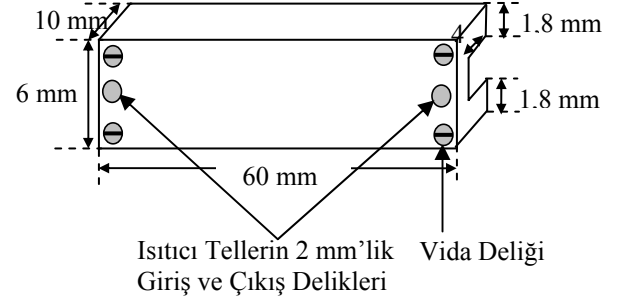
şekil 3.2d’de görüldüğü gibi alt ve uşt gövdeyi tablaya tutturmak için 22 mm yüksekliğinde, 19 mm eninde ve 65 mm uzunluğunda köşebentler kullanıldı. Isıtıcı gövdelerini sabit tutmak ve gövdeler arasındaki düşey mesafeyi numune kalınlığına göre ayarlayabilmek için sağ ve sol tutuculara kaydırılabilir vida yuvaları açıldı. Isıtıcı blok 5 mm kalınlığında, 130 mm eninde ve 310 mm boyunda tahta bir tabla yzerine yerleştirildi. Tabla olarak tahta kullanmamızın nedeni ise ısının mikroskoba iletilmesini engellemektir. Isıtıcı sistemin sıcaklığı 905S tipi Eurotherm sıcaklık kontrols ile $\pm 0,1$ °C aralığında kontrol edildi. Isıtıcı sistemle 400 °C’nin yzerindeki sıcaklıklara ıkılabilmesine rağmen, mikroskop objektiflerinin yüksek sıcaklıktan zarar görmemesi için deneylerimizde 250 °C sıcaklığın yzerine çıkılmamıştır.



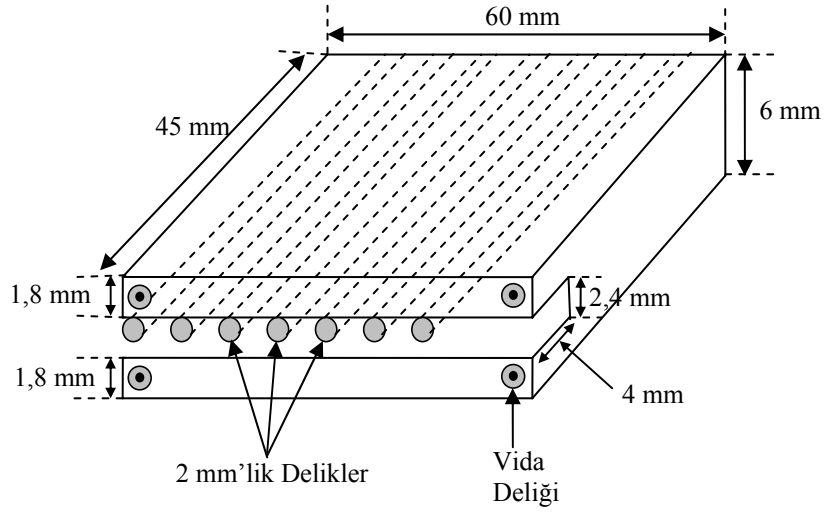
şekil 3.1. Isıtıcı Sistemin Genel Görünümü.



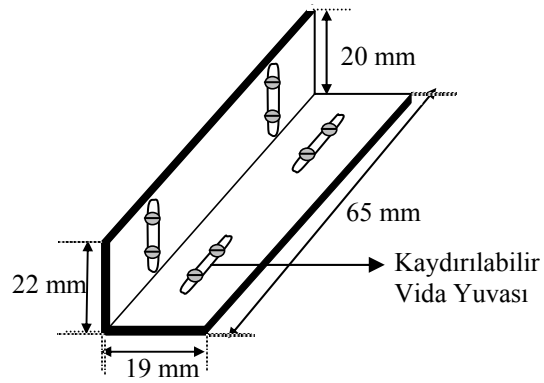
Şekil 3.2a. Isıtıcı Gövdenin
Ön Kapağı.



Şekil 3.2b. Isıtıcı Gövdenin
Arka Kapağı.



Şekil 3.2c. Isıtıcı Gövdenin Şematik Gösterimi.



Şekil 3.2d. Gövde Tutucusunun Şematik Gösterimi.

3.2.1.2. Soğutucu Sistem

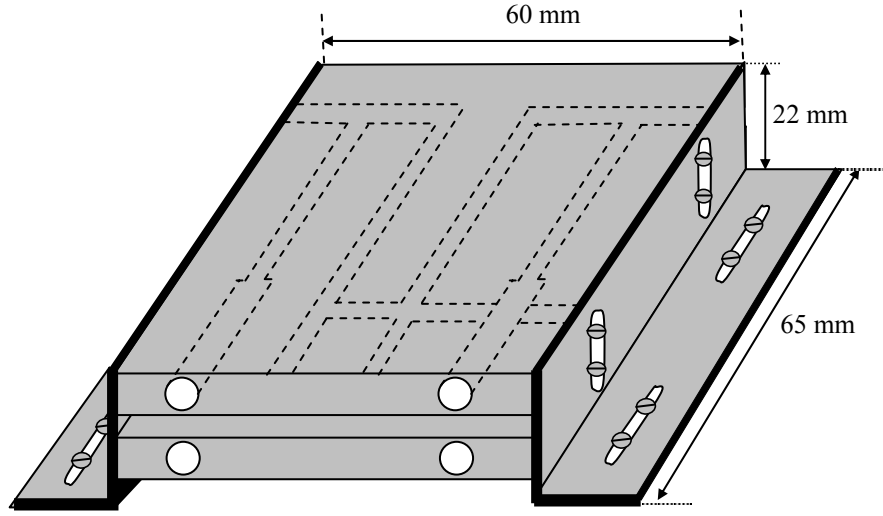
Soğutucu sistem, ısıtıcı sisteme benzer şekilde pirinç malzemeden yapılmış olup 2 adet soğutucu gövde ve 2 adet gövde tutucusu olmak üzere 4 parçadan oluşmaktadır (Şekil 3.3a). Şekil 3.3b.'de gösterildiği gibi soğutucu gövde, 65 mm uzunluğunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında tane pirinç bloktan yapılmıştır ve her bir bloğa 5 mm çapında su giriş ve çıkış kanalı açılmıştır. Ayrıca homojen soğutma elde edebilmek için 4 mm çapında ve birbirine paralel 4 tane kanal açıldı. Su kanallarının yüksek basınca dayanabilmesi ve suyu sızdırmaması için kanal girişleri kaynak ile kapatıldı. Sadece su giriş ve çıkış delikleri açık bırakılmak suretiyle bu deliklere 3 mm çapında 8 cm uzunluğunda pirinç borular kaynak edildi. Alt ve üst soğutucu blokların numune tutucusuna tam temasının sağlanması için soğutucu sistemin temas noktaları parlatma setinde parlatıldı. Su geçişini sağlamak amacıyla alt soğutucu bloğun çıkışı ile üst soğutucu bloğun girişi hortum ile bağlandı. Bu şekilde su devir-daimi yapılarak sistem homojen olarak soğutulmakta ve incelenecek numunenin sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulması sağlanmaktadır.

Soğutucu gövdeleri tablaya tutturmak için Şekil 3.2d'de görülen 22 mm yüksekliğinde, 19 mm eninde ve 65mm uzunluğunda pirinç köşebentler kullanıldı. Bu köşebentler ayarlanabilir vida ile soğutucu bloğa monte edildi. Daha sonra bu soğutucu sistem ısıtıcı sistemin monte edildiği tabla üzerine yerleştirilerek sabitlendi. Şekil 3.4'de deney sisteminin genel görünüşü verilmiştir.

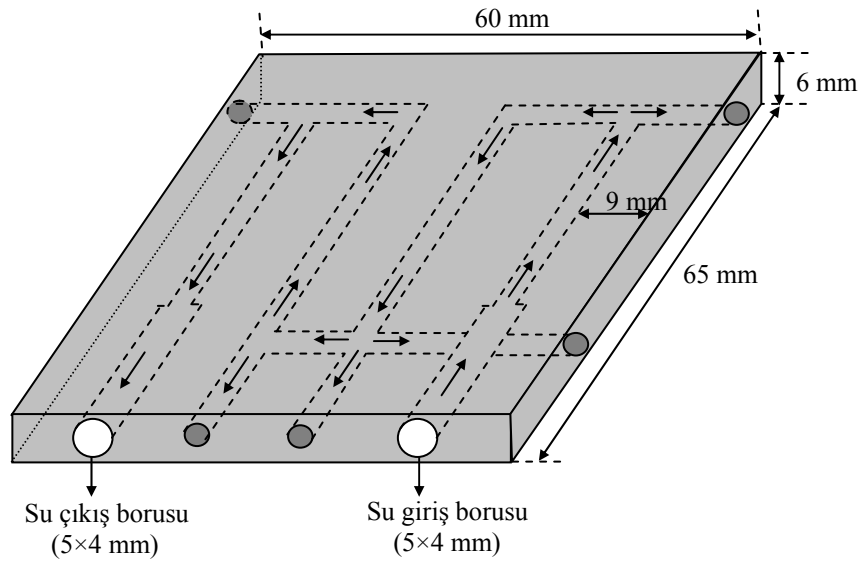
Soğutucu sistemin sıcaklığı 9702 model PolyScience tipi dijital sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edildi. Kullandığımız su dolanım sistemi; 13 litre su kapasitesine sahip olup -40°C ile 200°C arasında sıcaklık kontrolü yapabilmektedir. $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ sıcaklık hassasiyetine sahip dijital LCD grafik özelliğine sahiptir. Su dolanım sistemi 12-25 litre/dakika pompalama hızına ve 8-18 litre/dakika emme hızına sahiptir.

3.2.2. Sıcaklık Ölçme Sistemi

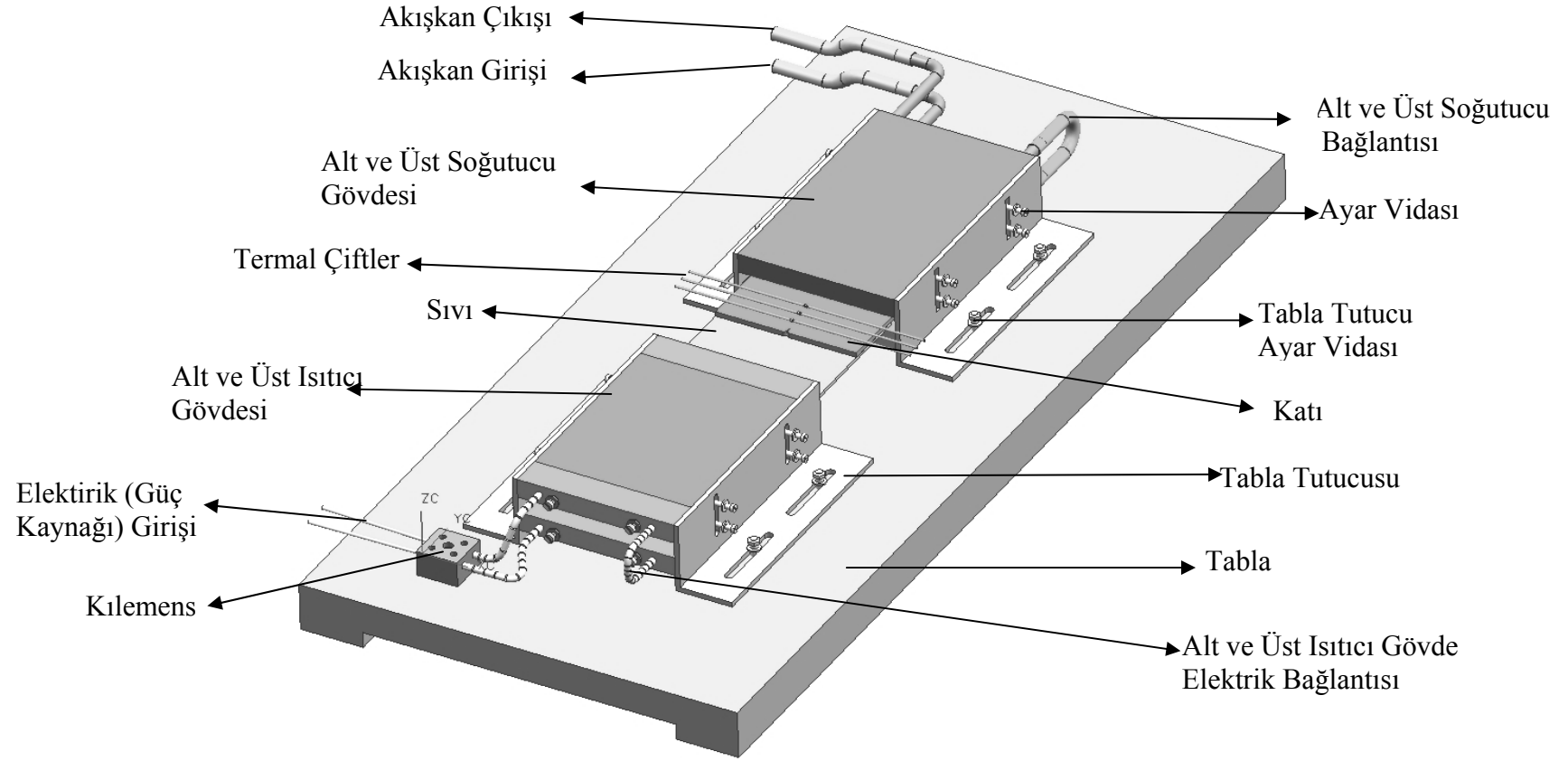
Numune üzerindeki sıcaklıklar K tipi yalıtılmış termal çiftler yardımıyla ölçüldü. Burada termal çiftler hakkında genel bir bilgi vermek faydalı olacaktır. Termal çiftler fırınların ve ısıtılan maddelerin sıcaklıklarının hassas bir biçimde ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan aletlerde kullanılır.



Şekil 3.3a. Soğutucu Sistemin Genel Görünümü.



Şekil 3.3b. Soğutucu Bloğun Şematik Gösterimi.



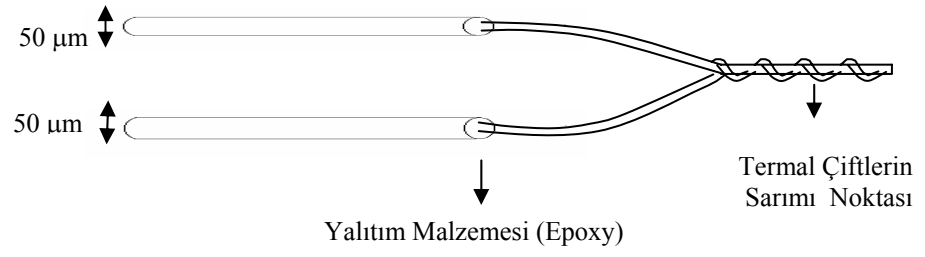
Şekil 3.4. Sıcaklık Gradyenti Sisteminin Genel Görünüşü

Termal çift; iki farklı iletken telden oluşan ve sıcaklık ölçümünde kullanılan iletken tel çiftidir. En yaygın kullanılan termal çiftler Chromel – Alümel (K tipi) ve Platin – Platin %13 Rodyum (R tipi) termal çiftlerdir.

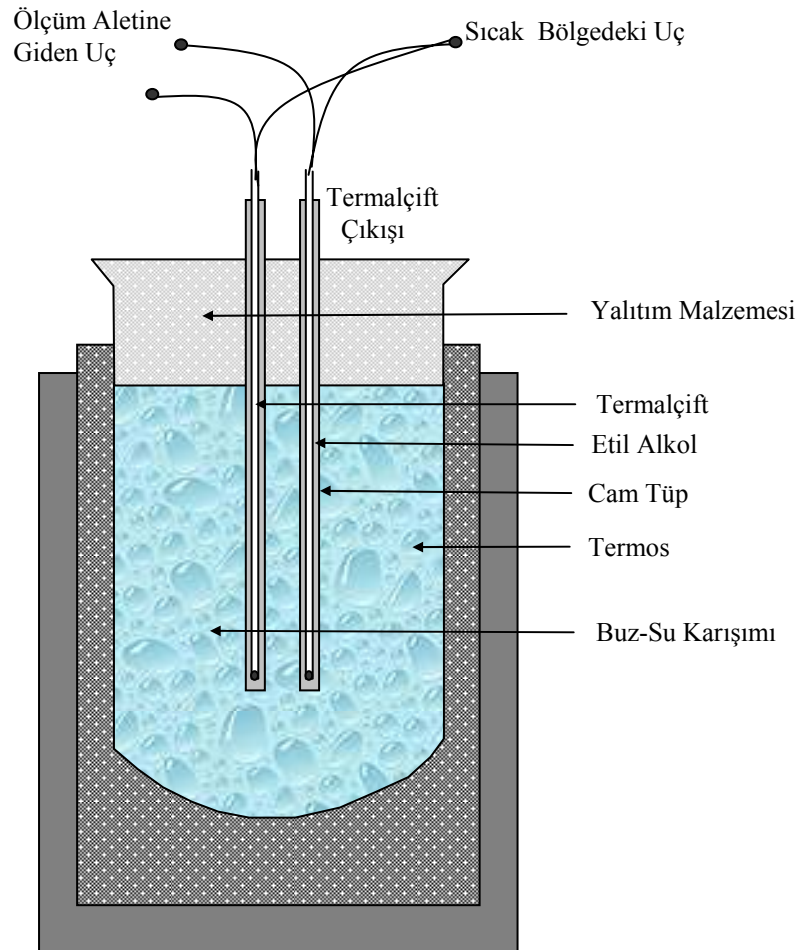
Düşük sıcaklıklarda K tipi termal çiftlerinin, yüksek sıcaklıklarda ise R tipi termal çiftlerinin kullanılması daha uygundur. Termal çiftlerin bir uçları oksijen kaynağı veya ark kaynağı ile birleştirilir. Birleştirilen uç sıcaklığı ölçülecek bölgeye yerleştirilirken diğer uçlar referans noktasına yani buz-su karışımı içerisine daldırılır. Böylece sıcak bölge ile soğuk uçlar arasında bir termoelektrik e.m.k doğar. Termal çiftlerin uçları arasında sıcaklık farkından dolayı oluşan bu potansiyel fark voltmetre ile okunarak (tespit edilen potansiyele karşılık gelen sıcaklık değeri belirlenerek) istenilen bölgenin sıcaklığı ölçülmüş olur. K tipi termal çift için, potansiyel fark-sıcaklık dönüşüm tablosu Ek-2’de verilmiştir.

Bu çalışmada 0,05 mm çapında (0,003 mm kalınlığında epoxy yalıtımlı) K tipi Chromel-Alümel (Ni90-Cr10 ve Ni95- Al+Mn+Si5) termal çiftler kullanılmıştır. Farklı alaşımlardan oluşan bu tellerin kaynak yapılmak suretiyle uçlarının birleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda ark kaynak makinesi kullanılmıştır. Şekil 3.5.’de gösterildiği gibi yalıtılmış özel alaşımlı tellerin birer uçları birbirine birleştirildi ve Şekil 3.7.’de gösterilen ark kaynağı makinesiyle tellerin uçları birbirlerine kaynak yapıldı. Benzer şekilde üç adet termal çift hazırlanarak numune kalıbı içine yerleştirildi. Böylece alaşımların sıcaklık gradyentini tespit etmekte kullanılacak termal çiftler hazırlanmış oldu. Termal çiftin birleştirilen ucu, sıcaklığı ölçülecek bölgeye yerleştirilirken diğer uçlar referans noktasına (buz-su karışımına) konuldu. Termos içerisindeki buz-su karışımına daldırılacak termal çiftlerin her biri elektriksel yalıtımı sağlamak amacıyla alt ucu kapalı olan ince cam borular vasıtasıyla ayrı ayrı buz-su sistemine yerleştirildi. Buz-su karışımının yaklaşık 10 cm içerisine daldırılan cam boruların içleri, ısısal iletimin daha iyi olması için etil alkol ile dolduruldu. Buz-su sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.6.’da gösterilmiştir.

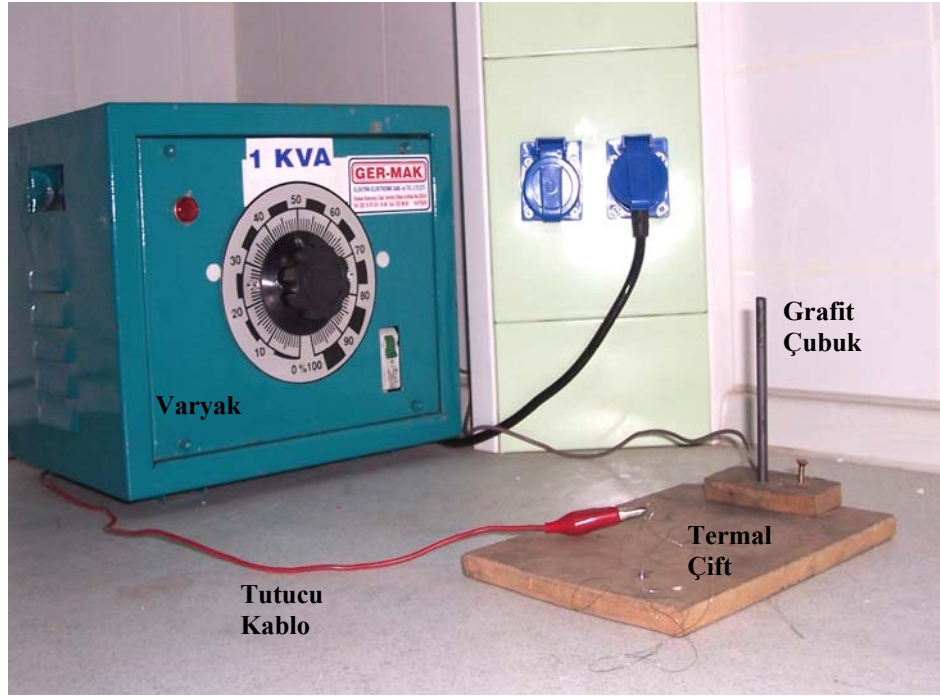
Termal çiftler ile uzatma kablolarının bağlantı yapılan uçları beraberce buz-su karışımına daldırılırken uzatma kablolarının diğer uçları Hewlett Packard 34401A model hassas voltmetreye bağlandı. Kullandığımız voltmetre 1 μ V’luk potansiyel farkını ölçebildiğinden sıcaklık ölçümleri hassas olarak yapıldı.



Şekil 3.5. Epoxy Kaplamalı K Tipi Termal Çiftlerin Birleşme Noktasının Şematik Gösterimi.



Şekil 3.6. Termal Çiftlerin Yerleştirildiği Buz-Su Sisteminin Şematik Gösterimi.



Şekil 3.7. Ark Kaynak Makinesi.

3.2.3. Görüntü Analiz Sistemi

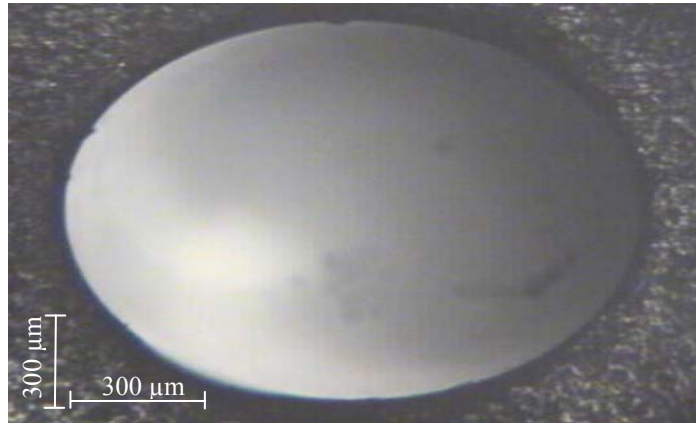
Hazırlanan numune kalıbı saydam organik malzeme ile dolduruldu ve sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirildi. Sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirilen numune kalıbı, 1-2 gün süreyle sabit bir sıcaklık gradyentinde bekletilerek katı-sıvı arayüzeyinin ve tane arayüzey oluk şekillerinin oluşması sağlandı. Oluşan bu oluk şekillerinin fotoğrafları, Olympus BH2 marka metal optik mikroskobu ve LG Honeywell marka renkli CCD kamera yardımıyla çekildi. Bilgisayar, optik mikroskobu ve CCD kameradan oluşan görüntü analiz sisteminin fotoğrafı Şekil 3.8.'de görülmektedir.

Görüntü analiz sisteminde kullanılan CCD kameranın yatay (x) ve düşey (y) yönlerindeki çözünürlükleri birbirinden farklıdır. Kameranın x yönündeki çözünürlüğü 768 pixel iken y yönündeki çözünürlüğü 484 pixel'dir. Yani bu kamerayla çekilen fotoğraflar, gerçek boyutlarından belirli oranlarda sapmaktadır. Bu nedenle gerçekte daire şeklinde olan bir alümina borunun görüntü analiz sistemiyle çekilen fotoğrafı Şekil 3.9.'da gösterildiği gibi elips şeklinde olmaktadır. Bu kamerayla çekilen fotoğraf üzerinden yapılan ölçümlerde x ve y yönünde aynı büyütme faktörlerinin kullanılması

yanlış sonuçlar vereceğinden hesaplamalarda x ve y yönündeki büyütme faktörleri ayrı ayrı hesaplandı. Fotoğrafların gerçek koordinatlarını bulabilmek için fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüyle çarpılması gerekir. Büyütme faktörü, 10 μm 'lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan gratiküla yardımıyla hesaplanmıştır.



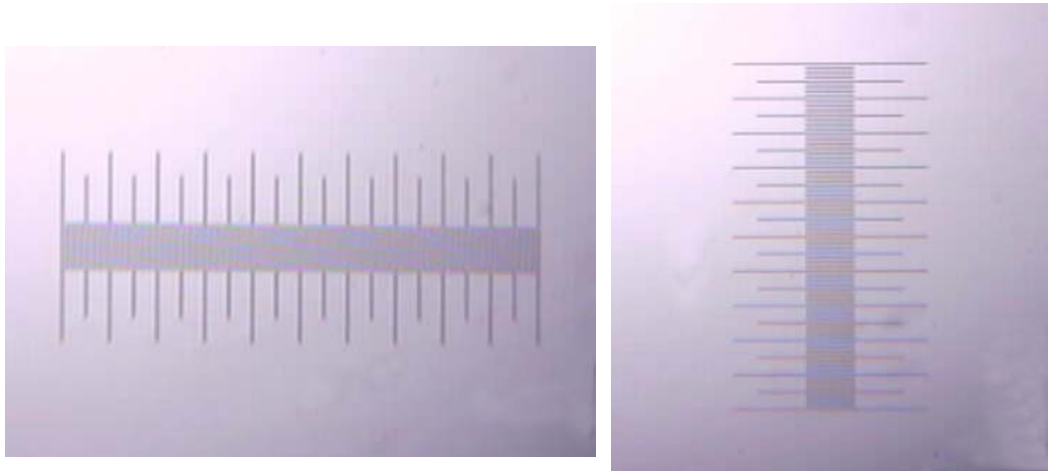
şekil 3.8. Görüntü Analiz Sistemi.



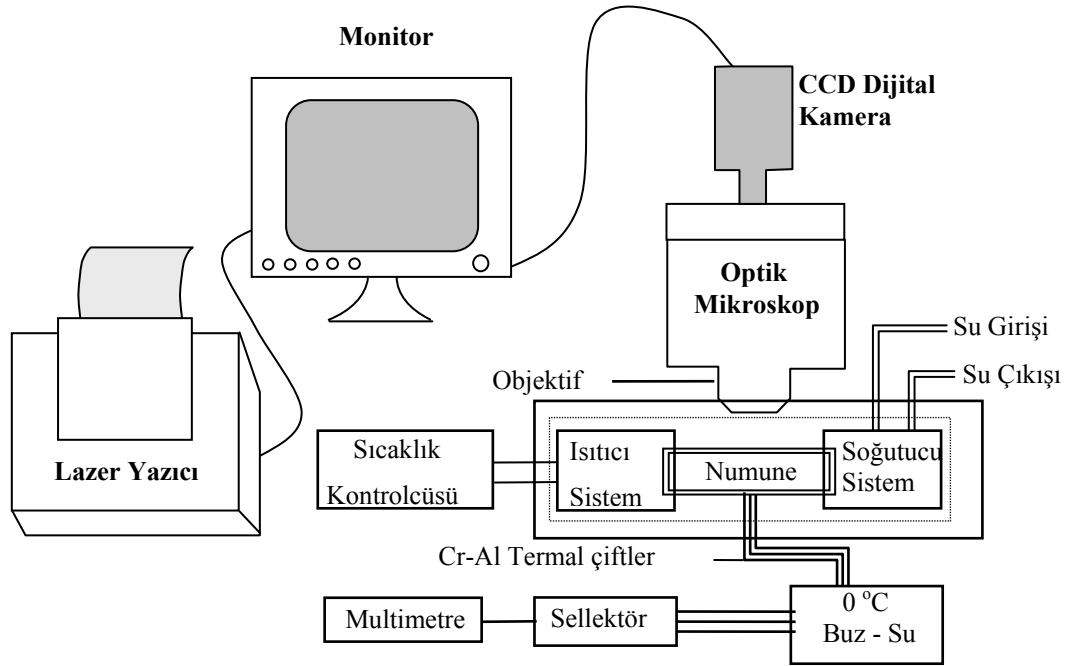
şekil 3.9. Gerçekte Daire şeklinde Olan Alümina Borunun Görüntü Analiz Sistemiyle ekilen Fotoğrafı.

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 faktörüyle, y koordinatları ise y yönündeki büyütme faktörüyle çarpılarak gerçek koordinatlar elde edildi.

Şekil 3.9’da elips şeklinde görünen fotoğraf üzerinden yapacağımız ölçümler ile bu fotoğrafın gerçekte daire şeklinde olması gerektiğini gösterelim. Şekil 3.9.’da gösterilen fotoğraf 2,5×’lik objektif ile çekildiği için büyütme faktörünün hesaplanacağı gratikülanın fotoğrafları da (Şekil 3.10.) 2,5×’lik objektif ile çekildi. Adobe Photoshop 7.0 programı kullanılarak gratiküla üzerinde x yönünde 1000 μm mesafenin 90,5 mm, y yönünde ise 1000 μm mesafenin 78,4 mm geldiği ölçüldü. Şekil 3.9.’daki 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 $\pm 3 \mu\text{m}$ ölçüm hatası ile x ve y yönündeki çapların eşit olduğunu göstermektedir. Böylece Şekil 3.9’da elips gibi görünen fotoğrafın gerçekte bir daire olduğu da ispatlanmış olmaktadır. Şekil 3.10’da büyütme faktörlerinin hesaplanmasında kullanılan gratikülanın x ve y yönlerindeki fotoğrafları görülmektedir. Deney sistemi, görüntü analiz sistemine Şekil 3.11 gösterilen blok diyagramda olduğu gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.10. Büyütme Faktörlerinin Hesabında Kullanılan Gratikülanın Yatay ve Düşey Doğrultulardaki Fotoğrafları [95].



Şekil 3.11. Deney Sisteminin Blok Diyagramı.

3.3. DENEYSEL METOT

Deneysel metot, organik malzeme seçimi, numune hazırlama, tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenmesi ve sıcaklık gradyentinin ölçümü olmak üzere dört ayrı işlemden oluşmaktadır. Bu kesimde bunlardan detaylarıyla izah edilecektir.

3.3.1. Organik Malzemenin Seçimi

Bazı organik saydam maddelerin (succinonitrile, camphene, pivalik asit vb.) katılaşması metalik sistemlerin katılaşmasına benzer özellik göstermektedir. Bu maddelere organik analog maddeler denir. Organik analog maddeler metalik maddeler için temel teşkil etmektedir ve araştırmalar öncelikle bu maddeler üzerine yapılmaktadır. Yakın zamanda SCN-DCB [135] ve DC-SCN [136] ikili saydam organik alaşımlarına ait faz diyagramları elde edilmiştir (Ek-1). Dolayısıyla bu tez çalışmasında SCN-DCB ve DC-SCN ötektik alaşımlarına ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerleri elde edilecektir.

3.3.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlama üç aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- a) Organik malzemenin hazırlanması
- b) Numune kalıbının hazırlanması
- c) Numune kalıbının doldurulması

şeklinde sıralanabilir.

3.3.2.1. Organik Malzemenin Hazırlanması

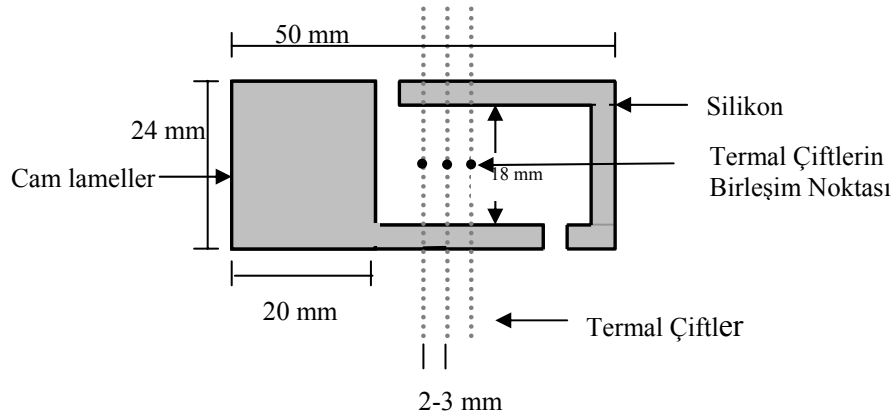
Kurulan deney sisteminde saydam organik malzemenin katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemek için malzemenin katı-sıvı arayüzeyini dengeye getirmek ve tane arayüzey oluklarını doğrudan mikroskop ile gözlemek gerekmektedir. Bunun için organik alaşımda safsızlık olmaması, organik alaşımın karışım oranlarının hassas olarak hesaplanması ve bu hesaplara uygun olarak alaşımın hazırlanması gerekmektedir.

Alaşımlı hazırlamakta kullanılan cam beher iyice temizlendi ve alkolle yıkanarak kurutma makinesi ile kurutuldu. SCN ve DCB malzemelerinin yoğunlukları literatürden tespit edilerek SCN- %3mol DCB alaşımını hazırlayabilmek için gerekli SCN ve DCB maddelerinin miktarları hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda gerekli miktardaki malzemeler hassas terazi kullanılarak tartıldı ve önceden hazırlanmış olan cam beher yerleştirildi. SCN ve DCB malzemelerinin erime sıcaklıkları farklı olduğu için beher içerisinde önce SCN, daha sonra DCB eritilerek alaşım hazırlandı. Etüv içerisine yerleştirilen beher iyice çalkalanarak alaşımın homojen olması sağlandı. Cam beher içerisinde hazırlanan bu organik alaşımın buharlaşmaması ve bileşiminin bozulmaması için beherin ağzı uygun bir kapak ile kapatıldı. Böylece SCN-%3mol DCB ikili saydam organik alaşımı hazırlanmış oldu. Benzer işlemler DC-%65mol SCN alaşımı için de uygulandı.

3.3.2.2 Numune Kalıbının Hazırlanması

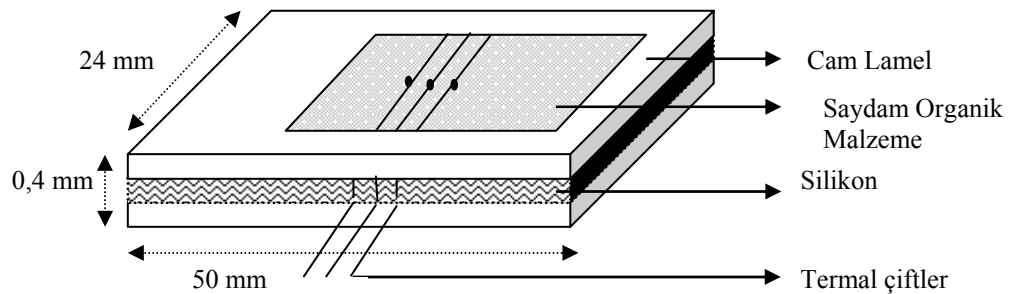
Kurulan deney sisteminde saydam organik alaşımların katı-sıvı denge halinin sağlanabilmesi ve tane arayüzey oluklarının doğrudan mikroskop ile gözlenebilmesi için numune kalıbının saydam maddelerden yapılması gerekir. Bu durumu mümkün kılabilmek için numune kalıpları 24mm × 50mm × 0.15mm ebatlarında cam lamellerden yapıldı. Ayrıca düşey doğrultudaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyuttaki eğriliği ortadan kaldırmak ve erimiş durumdaki saydam organik alaşımı kılcallık etkisiyle numune kalıbına doldurabilmek için numune kalıbının yeterince ince olması

gereklidir. Numune kalıbına organik malzemenin kılcallık etkisiyle dolabilmesi için numune kalıbı Şekil 3.12a’da gösterildiği gibi tasarlandı. Bu şekilde tasarlanan numune kalıbına organik malzeme daha rahat dolmakta ve kalıp içerisinde hava kabarcığı kalmamaktadır. Bu numune kalıbının yapılabilmesi için bir kağıt üzerine ebatları yukarıda belirtilmiş olan cam lamel şeffaf bant yardımıyla sabitlendi. Numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla üç adet K tipi termal çift birbirine paralel olarak 2-3 mm aralıklarla alt lamel üzerinden geçirilip kağıt üzerine sabitlendi. Daha sonra hazırladığımız cam lamelin üst yüzey kenarlarına Şekil 3.12a’da gösterildiği gibi 300 °C’ye dayanıklı silikon sürüldü.



Şekil 3.12a. Numune Kalıbının Üstten Şematik Gösterimi.

Ardından alt lamelle aynı ebatlarda ikinci bir lamel alt lamelin üzerine kapatılıp hafif bir kuvvet uygulanmak suretiyle yapıştırıldı (Şekil 3.12b). Silikonun kuruması için en az üç saat beklendi. Silikon kuruduktan sonra numune kalıbının dış yüzeyi deney esnasında mikroskopik incelemelerde görüntü netliğinin sağlanması için etil alkol ile temizlendi.



Şekil 3.12b. Numune Kalıbının Yandan Şematik Gösterimi.

Numune kalıbı hazırlanırken şu hususlara dikkat edilmelidir:

1-) Düşey doğrultudaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyuttaki eğriliği ortadan kaldırmak ve erimiş haldeki organik malzemeyi kılcallık etkisiyle numune kalıbına doldurabilmek için cam lameller arası mesafe olabilecek en küçük değerde olmalıdır (yaklaşık 80-100 μm). Kullanılan silikon, lamellerin kenarlarından 2 mm kalınlığını aşmayacak şekilde ince ve düzgün yapıştırılmalıdır.

2-) Olukları gözlemleyebilmek ve fotoğraflarını net çekebilmek için numune kalıbının temiz olmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde cam lamel üzerinde kalan kirler alışımda safsızlığa neden olmakta ve katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin gözlemlenmesine engel olmaktadır.

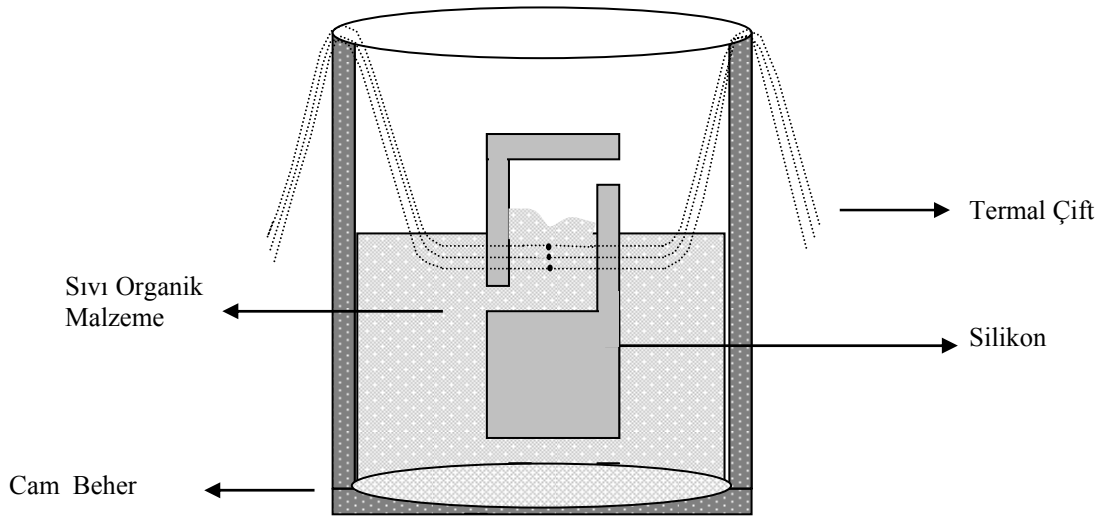
3-) Katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi tespit edilecek organik malzemenin numune kalıbına tam dolması ve numune kalıbı içinde hava boşluğu kalmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde hava boşlukları sistem üzerindeki sıcaklık gradyentini olumsuz yönde etkilemektedir.

3.3.2.3 Numune Kalıbının Doldurulması

Organik malzemenin bulunduğu cam beher ve numune kalıbı etüve konuldu. Etüv yaklaşık olarak 250 °C'ye kadar ısıtılarak organik malzemenin erimesi ve numune kalıbının ısınması sağlandı. Isınan numune kalıbının açık ucu içerisinde erimiş organik malzeme bulunan cam behere batırılmak suretiyle lameller arasında oluşan kılcallık etkisiyle numune kalıbının organik malzemeyle tamamen dolması sağlandı. Şekil 3.13.'de gösterildiği gibi kalıbın bir ucundan erimiş haldeki organik malzeme numune kalıbı içerisine dolarken diğer ucundan kalıp içerisindeki hava boşalmakta ve malzemeye basınç yapması engellenmektedir. Organik malzemeyle doldurulan numune kalıbı sıcak ortamdan çıkarılarak katılaşması için soğuk ortamda bekletildi.

Numune katılaştıktan sonra cam lamelin açık olan uçları silikon ile kapatıldı. Cam lameller üzerinde kalan artık maddeler tane arayüzey oluklarını gözlemlememizi zorlaştırmaması için alkolle temizlendi. Bununla beraber temizleme anında alkolün numune kalıbının içine kaçmamasına da dikkat edildi. Numune kalıbı deney sistemine yerleştirilerek deneye hazır hale getirildi. Numune kalıbının hazırlanmasında kullanılan

silikonu seçerken yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasına ve kimyasal maddelerle reaksiyon vermemesine dikkat edildi. Çünkü yapıştırıcı olarak kullanılan silikon, arayüzey enerjisini tespit etmek istediğimiz alaşımla reaksiyona girerse deneyin güvenilir ve hassas sonuç vermesine engel olur. Bu çalışmamızda 300 °C sıcaklığa dayanıklı ve kimyasal maddelerle reaksiyona girmeyen silikon yapıştırıcı kullanıldı.

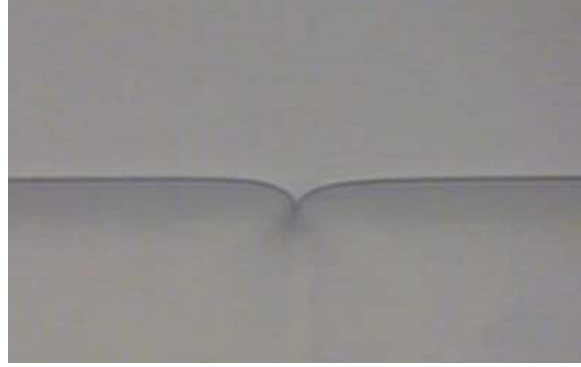


Şekil 3.13. Numune Kalıbına Organik Malzemenin Doldurulmasının Şematik Gösterimi.

3.3.3. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Gözlenmesi

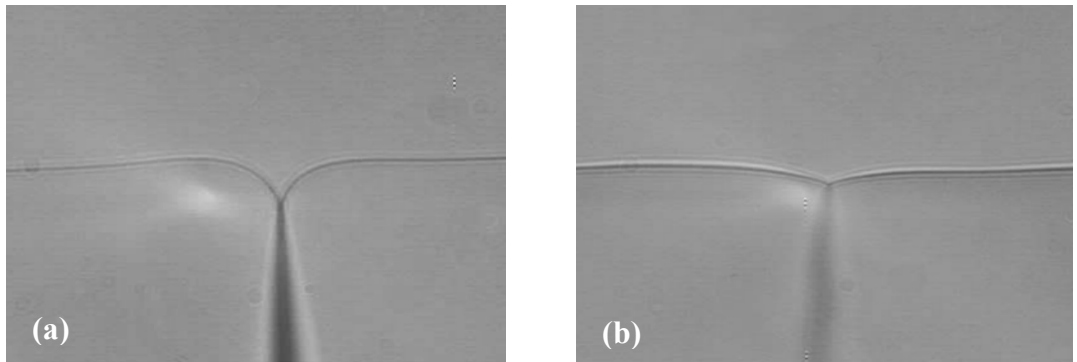
Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenmesine bağlıdır. Tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için; numunenin bir tarafı 2-3 mm sıvı olacak şekilde eritilir ve diğer tarafı soğutma sistemi ile soğutulur. Dolayısıyla numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulur. Numune bu sabit sıcaklık gradyentinde uzun bir süre (1-3 gün) tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır. Başlangıçta erimiş bölgede katı-sıvı karışık durumdadır. Sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre tutularak katı ve sıvı fazların ayrışması ve katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır. Denge durumunda katı faz içerisinde sıvı ve sıvı faz içerisinde de katı parçacıkları olmamalıdır. Aksi takdirde ayrışma ve temizlenme olmamıştır. Bu ise arayüzeyin dengeye ulaşmadığının bir göstergesidir.

Denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafı mikroskop üzerine yerleştirilmiş LG Honeywell CCD dijital kamera ile çekildi. Şekil 3.14.'de denge durumundaki tane arayüzey oluk şekli görülmektedir. Denge durumunda meydana gelen çok küçük sıcaklık azalmasında katı-sıvı arayüzeyi katılaşmakta (Şekil 3.15a), sıcaklık artmasında ise arayüzeyde erime olmaktadır (Şekil 3.15b).



Şekil 3.14. Denge Durumunda Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekli.

Şekil 3.15.'de gösterilen her iki durumdaki oluk şekillerinin hesaplamalarda kullanılması hatalı sonuçlar vereceği için uygun değildir. Numune sabit sıcaklıkta tutularak katı-sıvı denge durumu elde edildiğinde katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesiştiği yerde tane arayüzey oluk şekli oluşmaktadır.



Şekil 3.15. a) Küçük Bir Sıcaklık Azalmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Katılaşma.
b) Küçük Bir Sıcaklık Artmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Erime.

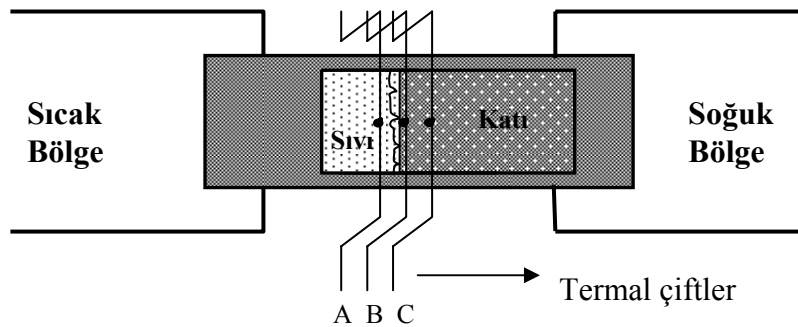
3.3.4. Sıcaklık Gradyentinin Ölçülmesi

Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluklarından katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplayabilmek için sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi gereklidir. Sıcaklık gradyenti ölçümünde;

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

ile ifade edilir. Burada T_A ve T_B katı faz içerisindeki termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıklarını, X_A ve X_B ise katı faz içerisindeki termal çiftlerin koordinatlarını göstermektedir.

Hazırlanan numune kalıbı içerisinde, numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla birbirine paralel ve birbirinden 2-3 mm aralıklarla üç termal çift yerleştirildi (Şekil 3.16.). Dengeye gelmiş tane arayüzey oluk fotoğraflarının çekilmesi yapılırken aynı zamanda katı faz üzerindeki sabit sıcaklık gradyenti ölçmek için termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıkları voltmetreyle volt olarak ölçüldü. Sıcaklık dönüşüm tablosu kullanılarak voltmetreden okunan değerlere karşılık gelen sıcaklıklar tespit edildi. Böylece her bir termal çiftin gösterdiği sıcaklıklar ölçülmüş oldu. Termal çiftlerin birbirleri arasındaki mesafeleri tespit etmek için termal çiftlerin fotoğrafı 2,5'lik objektifle çekildi. Termal çiftler arasındaki mesafelerin gerçek



Şekil 3.16. Mikroskop Altında İncelenen Numune Kalıbının Şematik Gösterimi.

değerlerinin bulunabilmesi için mikroskop büyütme oranının bilinmesi gerekir. Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için 1 mm'lik bir mikrometre (gratikula) kullanıldı. Mikrometrenin fotoğrafı da yine 2,5×'lik objektifle çekildi. Böylelikle

mikroskobun büyütme oranı tespit edildi. Büyütme oranı kullanılarak Adobe Photoshop 7.0 programı yardımıyla termal çiftlerin birbiri arasındaki mesafelerin gerçek değerleri tespit edildi. Elde edilen ΔT ve ΔX değerleri Denklem (3.1)'de kullanılarak numunenin sıcaklık gradyenti belirlendi.

3.6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Katı-sıvı arayüzey enerjilerinin doğrudan ölçümünde kullanılan en güvenilir ve en kullanışlı metot tane arayüzey oluk metodudur. Tane arayüzey oluk metodunda dikkat edilmesi gereken en önemli faktör ise sabit bir sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini tespit etmek ve sıcaklık gradyentini hassas bir biçimde ölçmektir. Bu çalışmada saydam organik malzemelerin tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için daha önce kurulan deney sistemi numune üzerindeki sıcaklığı $\pm 0,1$ K arasında kontrol edebilmekte ve numune üzerindeki sıcaklık gradyentini istenilen doğrulukta değiştirilebilmek amacıyla modife edildi. Bu deney sistemiyle tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenecek ve sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçülecektir. Bu sistem ile erime sıcaklığı $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan ikili saydam organik maddelerin katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerinin ölçümü yapılabilmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında bir sıcaklık gradyent sistemi kurularak SCN-DCB ve DC-SCN ikili saydam organik alaşımları için katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilecektir. Gelecek bölümde deneysel sonuçlar ve bu sonuçların literatürdeki değerlerle mukayesesi yapılacaktır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

İkili metalik ve organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde kullanılan en yaygın ve güvenilir metot tane arayüzey oluk şekli metodudur. Tane arayüzey oluk şekli metodunda katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde tutularak denge durumu oluşturulur ve katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişim noktasında oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Tespit edilen bu oluk şekillerinden faydalanarak da katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{gb}) enerjileri tayin edilir.

Bu çalışmanın amacı, saydam organik alaşımlardan Succinonitrile-Dichlorobenzene ve (D)Camphor-Succinonitrile alaşımları için Gibbs-Thomson katsayılarını, katı-sıvı arayüzey enerjilerini ve tane arayüzey enerjilerini belirlemektir. Bunu yapabilmek için denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlenmesi gerekmektedir. Saydam maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlenmesini sağlayan sıcaklık gradyent sistemi ve deneysel yöntemi hakkında geniş bilgi bir önceki bölümde verildi. Bu bölümde ise kurulan deney sistemi ile elde edilen deneysel sonuçlar hakkında bilgi verilecek, bu sonuçların literatür ile mukayesesi yapılarak deneysel metodun diğer uygulama sahaları anlatılacaktır. Kısacası bu bölümde deneysel ölçümler ve bu ölçümlerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır.

4.2. KATI FAZIN SICAKLIK GRADYENTİNİN ÖLÇÜMÜ

Genellikle maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarının (K_k , K_s) farklı olması, katı fazın sıcaklık gradyentinin sıvı fazın sıcaklık gradyentinden farklı olmasına neden olur. Tane arayüzey oluk şekillerini oluşturan tanelerin katı olması, arayüzey enerjilerinin ölçümünde katı fazın sıcaklık gradyentinin ölçülmesini gerektirmektedir.

Katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları aynı olan maddeler için her iki fazın sıcaklık gradyentleri eşit olacağından her iki faza ait sıcaklık gradyenti de kullanılabilir.

Bu çalışmada sıvı fazın sıcaklık gradyentinden ziyade katı fazın sıcaklığı ölçüldü. Çünkü sabit bir sıcaklık gradyentinde katı-sıvı arayüzeyinde denge durumunda oluşan oluk şekillerinin eğriliği, katı fazın içerisine doğrudur. Bu nedenle arayüzey enerjisinin tayininde katı fazın sıcaklık gradyenti, G_K kullanılır. Bölüm 3’de belirtildiği gibi sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluklarından katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplayabilmek için katı fazın sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi gereklidir. Numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek için 50 μm kalınlığında, 3 μm epoxy yalıtımlı en az üç termal çift kullanıldı. Katı fazın sıcaklık gradyentini ölçebilmek için termal çiftler katı faz içinde kalacak şekilde yerleştirilerek katı-sıvı denge durumu sağlandı. Termal çiftlerle sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı denge durumunda ölçümler yapıldı. Bu sistemde sıcaklığın sabit tutulması çok önemlidir. Sıcaklık dalgalanmaları katı-sıvı arayüzeyinde, erime veya katılaşmaya neden olarak tane arayüzey oluk şeklini bozar. Sonuç olarak oluk derinliği büyümüş yada küçülmüş olur. Bu ise arayüzey enerjisinin yanlış hesaplanmasına sebep olur. Termal çiftlerin numune kalıbı içerisindeki koordinatları (X_A , X_B , X_C) ve bu noktaların sıcaklıkları (T_A , T_B , T_C) Bölüm 3’de belirtildiği gibi hassas olarak ölçüldü. Dolayısıyla ölçülen X ve T değerleri kullanılarak katı fazın sıcaklık gradyenti Denklem (3.1) yardımıyla hesaplandı.

Sıcaklık gradyentinin tespitindeki toplam belirsizlik G ’nin ölçümündeki yaklaşık hata olarak ifade edilir. Bu ise,

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta T^*}{\Delta T} + \frac{\Delta X^*}{\Delta X} \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada ΔT^* sıcaklığın ölçümündeki belirsizlik, ΔX^* koordinat ölçümündeki belirsizlik, ΔT iki termal çift arası sıcaklık farkı ve ΔX iki termal çift arası mesafedir. Bu çalışmada ΔT^* , ΔX^* , ΔT ve ΔX değerleri sırasıyla $\pm 0,3$ K, ± 10 μm , 6-7 K ve 1500-2000 μm dir. Burada $\pm 0,3$ K sıcaklığı, katı faz içerisinde bulunan termal çiftlerin aynı noktanın sıcaklığını okumadaki farklılıktır. İki termal çift sıvı faz içerisinde olacak şekilde katı sıvı arayüzeyi dengeye getirildi. Denge durumu sağlandıktan sonra katı-sıvı arayüzey 8-10 $\mu\text{m}/\text{sn}$ düşük büyüme hızıyla düzlemsel

olarak büyütüldü ve katı-sıvı arayüzeyin sıcaklığı her iki termal çiftle ölçüldü. Dolayısıyla termal çiftlerin aynı noktanın sıcaklığını okumadaki farklılık ± 0.3 K olarak ölçüldü. ± 10 μm ise termal çiftler arasındaki gerçek mesafeyi ölçmekte kullandığımız mikrometre (gratikulanın) birbirine yakın iki çizgisi arasındaki mesafedir. 6-7 K sıcaklığı, katı faz içerisinde dengeye gelmiş iki termal çiftin ölçtüğü sıcaklıklar arasındaki farktır. 1500-2000 μm mesafe ise termal çiftler arasındaki mesafedir. Bu sonuçlardan sıcaklık gradyentinin belirlenmesinde yaklaşık % 5 oranında bir hata yapılabileceği hesaplanmıştır.

4.3. DENGEDKİ TANE ARAYÜZEY OLUK ŞEKİLLERİ

Tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenebilmesi için katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi gerekir. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme koşulları ise bölüm 3’de detaylı şekilde anlatılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan SCN-DCB alaşımının katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi için 2 gün, DC-SCN alaşımı içinde 3 gün beklenildi. Dengeye gelen arayüzeyin oluk şekilleri seçildi.

4.3.1. Oluk Fotoğraflarının Seçimi

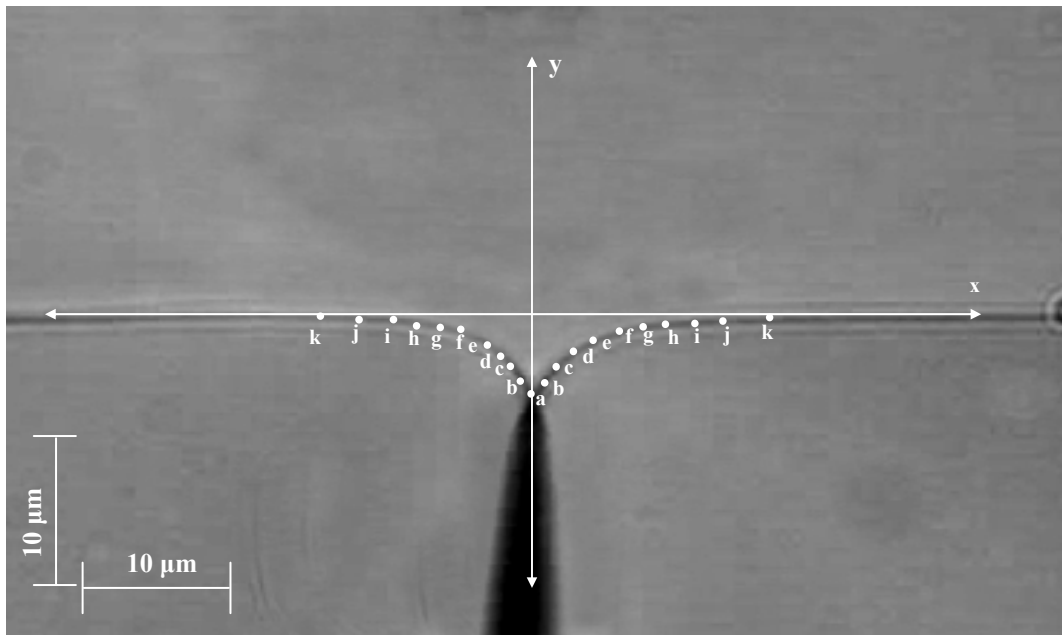
Gibbs-Thomson katsayısının ve dolayısıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi hesaplamalarda kullanılacak olukların seçimine bağlıdır. Tane arayüzey oluk şekli; arayüzeydeki sıcaklık değişimlerine ve sistemin dengeye gelip gelmemesine bağlıdır. Gibbs-Thomson katsayısını ve katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede kullanılacak tane arayüzey oluk şekilleri seçilirken şu noktalara dikkat edilmelidir:

- i. Katı-sıvı arayüzeyi denge durumunda olmalı yani katı içindeki sıvı, sıvı içerisinde katı faz olmamalı
- ii. Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı
- iii. Tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı
- iv. Tane arayüzey oluklarının sağ ile solu birbirine simetrik olmalı
- v. Tane arayüzey olukları yeterince büyük olmalı yani düşük sıcaklık gradyentinde çalışılmalı

Denge halinde bulunan oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lık objektifle çekildi. Oluk şekillerinin fotoğraflarının büyük objektiflerle (50× ve 100×'lük) çekilmesi daha uygundur fakat bu objektiflerle görüntünün odaklanabilmesi için objektifin numune kalıbının çok yaklaşması gerekmektedir. Bu ise ısı dalgalanmasına neden olmakta ve denge durumunu etkilemektedir. Bu nedenle deneylerde 50× ve 100×'lük objektifler kullanılamamıştır. Yukarıda sıralanan özellikleri sağlayan oluk şekillerinin fotoğrafları 20x'lık objektiflerle çekilerek oluk koordinatlarının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir.

4.3.2. Oluk Koordinatlarının Tayini

Oluk koordinatlarının hassas olarak okunması çok önemlidir. Oluk koordinatlarındaki yanlış okumalar Gibbs-Thomson katsayılarının dolayısıyla katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerinin yanlış hesaplanmasına neden olur. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi oluk fotoğrafı üzerine x ve y referans eksenleri çizilir. Oluğun hem sağ tarafından hem de sol tarafından 11 adet nokta seçilerek bu noktaların referans eksenlerine göre x ve y koordinatları milimetrenin onda biri hassasiyetinde Adobe Photoshop 7.0 programı yardımıyla okunur. Oluk koordinatlarını okumada çok hassas davranılması gerekmektedir. Çünkü noktalardan birisindeki en küçük bir okuma hatası Gibbs-Thomson katsayısının çok farklı sonuç vermesine neden olmaktadır. Şekil 4.1'de SCN-DC sisteminde katı SCN (SCN- %0.16 mol DC) – ötektik sıvı SCN DC oluklarının fotoğrafı, Tablo 4.1'de ise bu tane arayüzey oluşuna ait oluk koordinatları verilmiştir.



Şekil 4.1. Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi .

Tablo 4.1 Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Okunan Koordinat Değerleri

$G_k \times 10^2$ °C/m	X Yönündeki Büyütme Faktörü	Y Yönündeki Büyütme Faktörü	Noktalar	OLUĞUN SOL TARAFI		OLUĞUN SAĞ TARAFI	
				RJ (J)	XK (K)	RJ (J)	XK (K)
14,39	0,00012104	0,00010135	a	0,0	9,0	0,0	9,0
			b	0,6	6,9	0,5	7,1
			c	1,0	5,9	0,9	6,3
			d	1,8	5,0	1,5	5,5
			e	2,5	4,3	2,2	4,6
			f	3,2	3,7	3,2	3,7
			g	4,2	3,0	4,1	3,1
			h	5,1	2,5	5,0	2,5
			i	6,2	1,9	7,2	1,8
			j	7,7	1,3	8,8	1,4
			k	19,9	0,0	20,7	0,0

4.3.3. Optik Mikroskobun Büyütmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için oluk koordinatlarının gerçek değerinin bilinmesine dolayısıyla da büyütme miktarının bilinmesine ihtiyaç vardır. Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için 1 mm'lik bir mikrometre (gratiküla) kullanıldı. Mikrometrenin fotoğrafı tane arayüzey oluk fotoğraflarının çekilmiş olduğu objektif ile çekildi. Mikrometrenin ve olukların fotoğrafları Olympus BH2 marka optik mikroskobu ve LG Honeywell marka CCD kameradan oluşan görüntü analiz sistemi vasıtasıyla çekildi. Görüntü analiz sisteminin fotoğrafı Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Görüntü analiz sisteminde kullanılan CCD kameranın görüntüyü x ve y yönünde farklı oranlarda büyütmesi iki farklı büyütme oranı hesaplamamıza neden oldu. CCD kameranın x ve y yönündeki çözünürlükleri farklı olduğundan mikrometrenin hem x hemde y yönünde fotoğrafları çekildi.

SCN-DCB ve DC-SCN alaşımlarında olukların fotoğrafları 20×'lık objektif ile çekildiği için gratikülanın fotoğrafları da 20×'lık objektif ile çekildi. Gratikülanın x yönünde 20×'lık objektif ile çekilen fotoğrafı üzerinde 150 µm mesafenin gerçekte 147.6 mm olduğu Adobe Photoshop 7.0 programıyla ölçüldü. Basit bir orantı kurarak x yönündeki

büyütme oranı 0,00010162 olduğu hesaplandı. Büyütme oranı bilgisayarda okunan oluk koordinatlarının değeri ile çarpıldığında gerçek değer bilgisayar programı için cm cinsinden kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden orantı, fotoğraf üzerindeki 150 µm gerçekte 147,6 mm olursa gerçekte 1 mm olan mesafe fotoğraf üzerinde kaç cm olur şeklinde kurulmuştur. Aynı şekilde gratikülün y yönünde çekilen fotoğrafı üzerinde yapılan ölçümde 150 µm mesafenin gerçekte 123,3 mm olduğu bulundu. Böylece y yönündeki büyütme oranı da 0,00012165 olarak hesaplandı.

Büyütme oranı ± 10 µm hassasiyetle 1 mm'lik gratiküle yardımıyla hesaplandığından oluk koordinatlarını tespit etmede oluşabilecek maksimum deneysel hata % 0,1 civarında olacaktır.

4.4. ISI İLETKENLİK KATSAYILARININ ÖLÇÜMÜ

Gibbs-Thomson katsayısının ve dolayısıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için, sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı olan

$$R = \frac{K_s}{K_k} \text{ değerinin bilinmesi gerekmektedir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal}$$

ısı akış metoduyla ölçmek mümkündür. Sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal ısı akışı metoduyla ölçebilmek için en az 10 mm kalınlığında sıvı oluşturmak gerekir. Bu kadar kalın bir sıvı ise sıvı içerisinde termal konveksiyona sebep olacağından sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı radyal ısı akış metoduyla ölçülmez. Isı iletkenlik katsayıları oranı R doğrusal katılama tekniği ile belirlenebilir.

Alaşımlarda ısı iletkenlik katsayısı sıcaklığın yanında alaşımı oluşturan malzemelerin bileşimine de bağlıdır. Bunun için belirlenen bileşimde ve her sıcaklıkta ısı iletkenlik katsayısının ayrı ayrı ölçülmesi gerekir.

4.4.1. Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü

Katı fazın ısı iletkenlik katsayılarının tayininde kullanılan pek çok metot vardır [137-140]. Fakat bunlar arasında en kullanışlı ve hassas sonuç vereni radyal ısı akış metodudur. Radyal ısı akış metodu numunenin şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Radyal ısı akışı metotları hakkında geniş bir literatür taraması Me Elroy ve Moore [141] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada SCN -%5,7mol DCB, DC-

%86,1mol SCN ve DC-%1mol SCN alaşımları için katı fazın ısı iletkenlik katsayıları radyal ısı akışı metoduyla lmştr.

SCN -%5,7mol DCB alaşımı, DC-%86,1mol SCN ve DC-%1mol SCN alaşımları için katı fazların ısı iletkenlik katsayıları radyal ısı akışı metodu ile ld (şekil 4.2.). Her bir deneyde dört adet ölçüm termal çifti, bir adet kontrol termal çifti ve bir adet de düşey termal çift olmak üzere altı adet K tipi termal çift kullanılmıştır. Bu termal çiftlerin numune kalıbının alt kapağına yerleşimi şekil 4.3'de gösterilmiştir. şekil 4.3'de T_1 , T_2 , T_3 ve T_4 K tipi ölçüm termal çiftlerinin sıcaklıklarını, r_1 , r_2 , r_3 ve r_4 mesafeleri ise ölçüm termal çiftlerinin numunenin merkezine olan uzaklıklarını göstermektedir.

Eksenini boyunca merkezden ince bir tel ile ısıtılan silindirik bir numuneyi göz önüne alalım. Kararlı durumda yani numune üzerindeki herhangi bir noktanın sıcaklıının sabit kaldığı durumda numune üzerindeki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan,

$$G_K = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{AK_K} \quad (4.2)$$

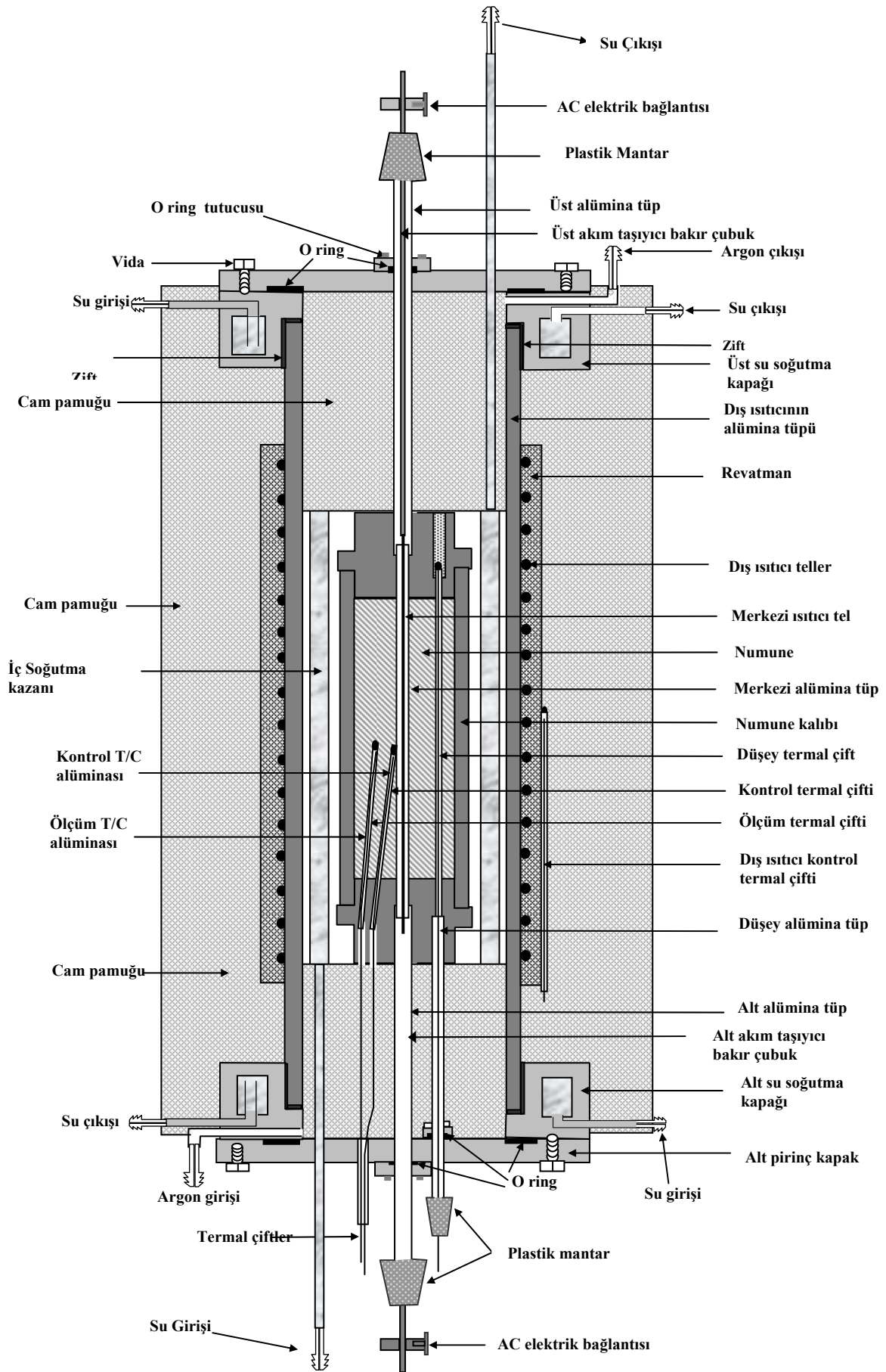
ile ifade edilir. Burada Q ısıtıcı tele verilen g, A ısı akışına dik olan yüzeyin alanı ve K_K katı fazın ısı iletkenlik katsayısıdır. Silindirik bir numune için $A=2\pi r\ell$ olduğundan katı fazın ısı iletkenlik katsayısı (4.2) denkleminin integre edilmesiyle,

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{Q}{2\pi\ell K_K} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \quad (4.3)$$

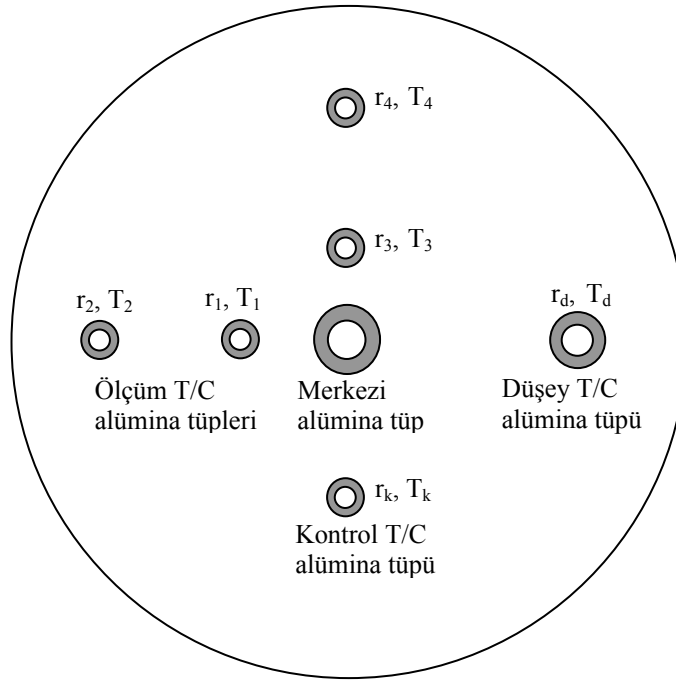
$$T_2 - T_1 = -\frac{Q}{2\pi\ell K_K} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (4.4)$$

elde edilir. Burada r_1 ve r_2 termal çiftlerin merkeze olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 sıcaklıkları ise sırasıyla 1. ve 2. lm termal çiftlerinin sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısı iletkenlik katsayısı,

$$K_K = \frac{1}{2\pi\ell} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (4.5)$$



Şekil 4.2. Radyal Isı Akış Fırınının Şematik Gösterimi.



Şekil 4.3. Termal Çiftlerin Numune Kalıbının Alt Kapağına Yerleşimi.

veya

$$K_K = a_o \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (4.6)$$

olarak elde edilir. Burada $a_o = \frac{1}{2\pi\ell} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ şeklinde deneysel bir sabit, Q numunenin merkezinden ısıtıcı telin verilen toplam giriş gücü, ℓ numune merkezindeki ısıtıcı telin boyudur. T_1 ve T_2 sıcaklıkları ile giriş gücü ölçümleri radyal ısı akış fırınında yapılmıştır. r_1 ve r_2 mesafeleri ise kumpas ile $\pm 50 \mu\text{m}$ hassaslıkta ölçülmüştür. Böylece Q , ℓ , r_1 , r_2 , T_1 ve T_2 parametreleri deneysel olarak ölçülür ve ısı iletkenlik katsayısı denklem (4.5)'den hesaplanır.

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısının tespitinde deneysel hassasiyetin yüksek olması gerekir. Ölçüm termal çiftlerinin birbiri arasındaki kalibrasyon farklılığı nedeniyle sıcaklık farkını okumada küçükte olsa yanlış okumalar olabilmektedir. Bu muhtemel yanlışları ortadan kaldırarak hassas bir ölçüm yapabilmek amacıyla iki farklı güç seviyesinde sıcaklık farkları ölçülmüştür. $Q_b > Q_a$ şeklinde olan iki farklı güç seviyesi için (4.6) denklemini yeniden yazalım.

$$(T_1^a - T_2^a)K_K = a_o Q_a \quad (4.7)$$

$$(T_1^b - T_2^b)K_K = a_o Q_b \quad (4.8)$$

Denklem (4.8)'den denklem (4.7)'yi taraf tarafa çıkaracak olursak,

$$[(T_1^b - T_1^a) - (T_2^b - T_2^a)]K_K = a_o (Q_b - Q_a) \quad (4.9a)$$

$$(\Delta T_1 - \Delta T_2)K_K = a_o \Delta Q \quad (4.9b)$$

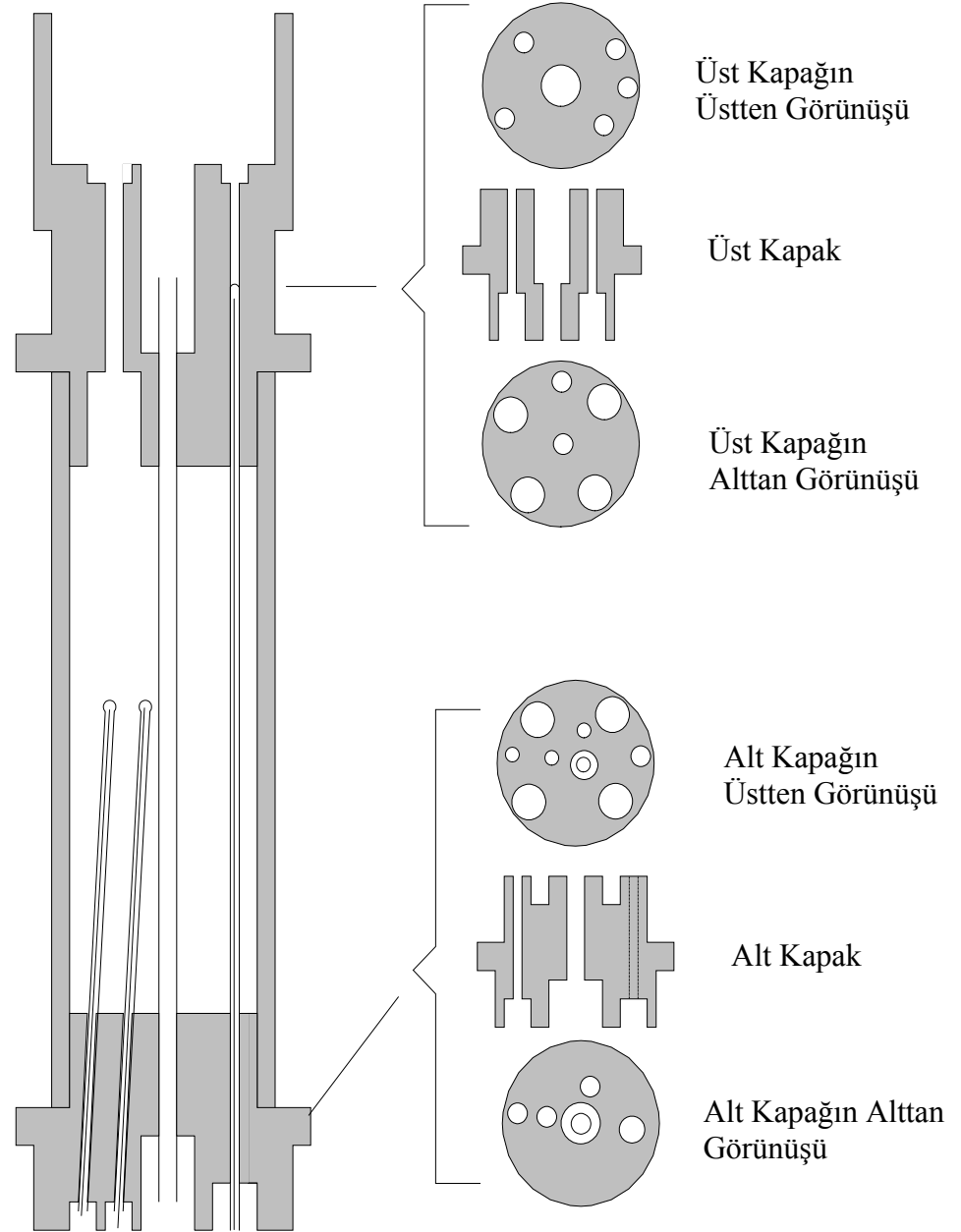
Böylece katı fazın ısı iletkenlik katsayısı,

$$K_K = a_o \frac{\Delta Q}{\Delta T_1 - \Delta T_2} \quad (4.10)$$

şeklinde elde edilir. Burada ΔQ , a ve b durumları arasındaki güç farkı, $\Delta T_1 = T_1^b - T_1^a$ ve $\Delta T_2 = T_2^b - T_2^a$ ise r_1 ve r_2 konumlarındaki sıcaklık farklarıdır. ΔT_1 ve ΔT_2 ise farklı güç seviyelerinde r_1 ve r_2 konumlarındaki termal çiftlerine okutulan sıcaklık değerleri arasındaki farkıdır. Böylece ölçülen termal çiftlerin ölçüm hatalarından gelebilecek hatalar yok edilecek, ısı iletkenlik katsayısı daha hassas bir şekilde ölçülebilmektedir.

SCN -%5,7mol DCB alaşımı, DC-%86,1mol SCN ve DC-%1mol SCN alaşımlarının katı fazının ısı iletkenlik katsayıları ayrı ayrı hazırlanan yüksek sıcaklığa dayanıklı EY106 C tür grafikten hazırlanan numune kalıpları ile ölçüldü (Şekil 4.4.). Her bir deneyde 100 cm³ hacminde numune hazırlanarak döküm yapıldı. Dökümü yapılan numuneler radyal ısı akış fırınına yerleştirildi. SCN-DCB alaşımı için radyal ısı akış fırınının sıcaklığı 25, 30, 35, 40 ve 45 °C 'ye, DC-SCN alaşımı için ise radyal ısı akış fırınının sıcaklığı 26, 31 ve 35,5 °C'ye ayarlanarak bu sıcaklıklarda ölçüm termal çiftleri arasındaki sıcaklık farkları Hewlett Packard 34401A model multimetre ile $\pm 2 \mu V$ hassasiyette ölçüldü. Her bir ayar sıcaklıklarında iki saat beklenerek numune üzerindeki sıcaklığın kararlı hale gelmesi sağlandı. Kararlı halde verilen güç değerleri ve termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıkları hassas bir şekilde ölçüldü. Bu işlem hem ısıtma sürecinde hem de soğutma sürecinde olmak üzere her bileşim için en az iki defa gerçekleştirildi. Böylece yapılan işlemin güvenilirliği artırılmış oldu. Ölçülen sıcaklık

farkları ve güç ölçümleri kullanılarak denklem (4.10) yardımıyla her bir bileşimin katı fazının ısı iletkenlik katsayıları tespit edildi.

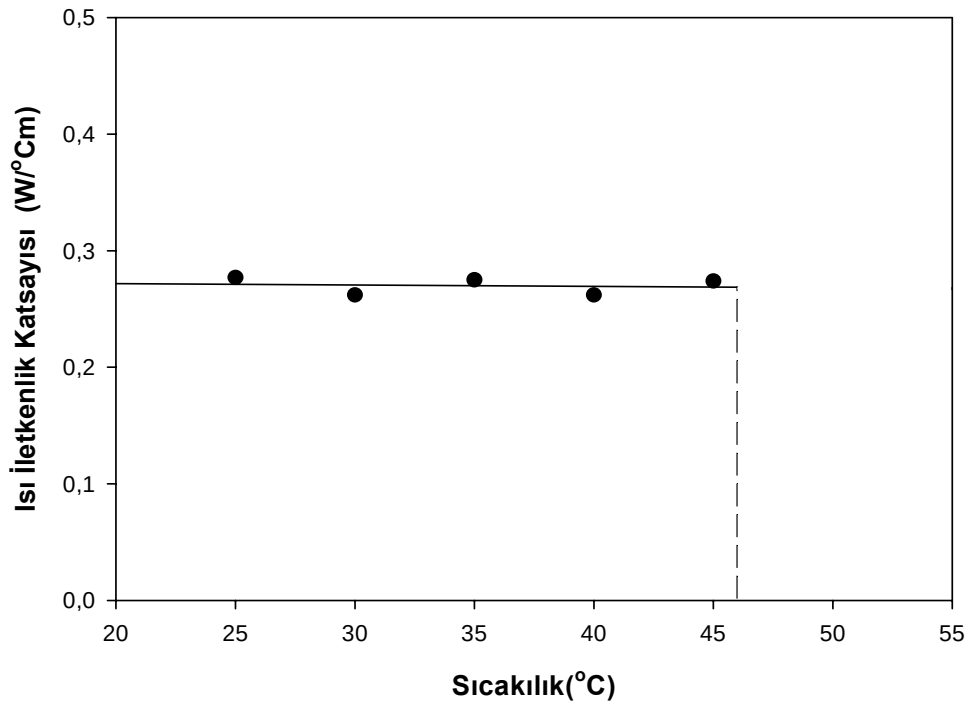


Şekil 4.4. Numune Kalıbının Şematik Gösterimi.

SCN -%5,7mol DCB alaşımı, DC-%86,1mol SCN ve DC-%1mol SCN alaşımları için katı fazın ısı iletkenlik katsayıları yukarıda anlatıldığı gibi elde edilmiştir. Tablo 4.2a'da SCN-%5,7mol DCB alaşımının katı fazının ısı iletkenlik katsayısının ölçüm verileri

gösterilmiştir. Şekil 4.5’de ise bu bileşime ait sıcaklık-ısı iletkenlik katsayısı grafiği görülmektedir. DC-%1mol SCN ve DC-%86,1mol SCN alaşımlarına ait ısı iletkenlik katsayılarının ölçüm verileri Tablo 4.3’de, ısı iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişim grafiği ise Şekil 4.6’da verilmiştir.

SCN -%5,7mol DCB ve DC-%86,1mol SCN alaşımlarının ötektik erime sıcaklıkları sırasıyla 46°C [135] ve 38,3 °C [136]’dir. Isı iletkenlik katsayısı ölçüm deneylerinde SCN-%5,7mol DCB için en fazla 45 °C’ye, DC-%1mol SCN ve DC-%86,1mol SCN alaşımları için ise en fazla 35,5 °C’ye çıkılmıştır. Erime noktasındaki (46 °C, 38,3 °C) ısı iletkenlik katsayıları ise Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’daki doğruların uzantısına bakılarak elde edilmiştir. Buna göre Şekil 4.5’den faydalananak SCN -%5,7mol DCB alaışımının erime noktasındaki ısı iletkenlik katsayısının değeri 0,269 W/°C m ve Şekil 4.6’dan faydalananak ise DC-%1mol SCN ve DC-%86,1mol SCN alaşımları için katı fazı için ısı iletkenlik katsayısı değerleri sırasıyla 0,254 W/ °C m ve 0,344 W/ °C m olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.5. SCN-%5,7mol DCB Alaışımında Katı Fazının Isı İletkenlik Katsayısının Sıcaklıkla Değişimi.

Tablo 4.2a SCN-% 5,7mol DCB Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri

T_{set} (°C)	V_{şönt} (V)	V_{ısıtıcı} (V)	I (A)	Q (W)	T₃ (μV)	T₄ (μV)	ΔT (μV)	ΔT (°C)	ΔQ (W)	a_o (m⁻¹)	ΔQ/ΔT (W/°C)	K_K (W/°C m)
25	6,1	0,29	3,224	0,935	963	781	182	4,505	0,935	1,33	0,2075	0,27
30	7,7	0,35	4,070	1,424	1120	827	293	7,248	1,424	1,33	0,1964	0,26
35	9,4	0,43	4,968	2,136	1281	861	420	10,339	2,136	1,33	0,2065	0,27
40	12	0,58	6,342	3,679	1675	911	764	18,745	3,679	1,33	0,1962	0,26
45	12,9	0,59	6,818	4,023	1912	950	962	19,534	4,023	1,33	0,2059	0,27

$$r_3 = (3,4 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad r_4 = (11,3 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad \ell = (14,35 \pm 0,05) 10^{-2} \text{ m}, \quad R_{şönt} = 1,892 \cdot 10^{-3} \Omega$$

Tablo 4.2b K Tipi Termal Çiftlerin Farklı Sıcaklıklarda 1 °C 'ye Karşılık Gelen μV Değerleri [142]

K Tipi Termal Çift	T(°C)	25	30	40	45	50	60	70
	T (μV)	1000	1203	1407	1611	2022	2436	2850

Tablo 4.3a DC-% 1mol SCN Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri

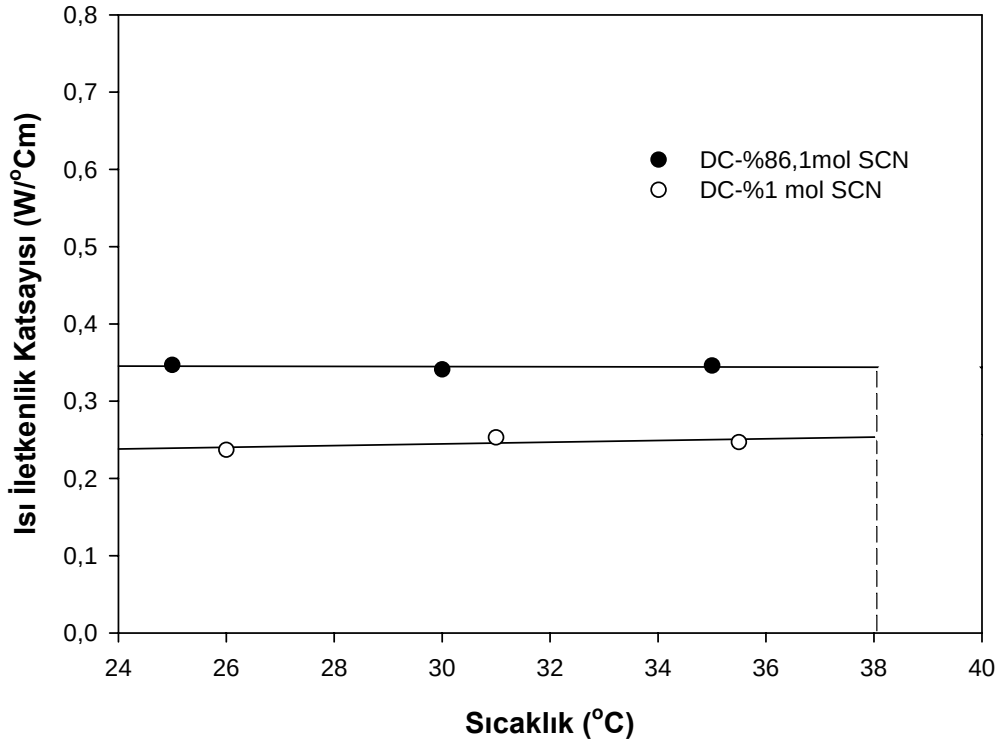
T_{set} (°C)	V_{şönt} (V)	V_{ısıtıcı} (V)	I (A)	Q (W)	T₃ (μV)	T₄ (μV)	ΔT (μV)	ΔT (°C)	ΔQ (W)	a_o (m⁻¹)	ΔQ/ΔT (W/°C)	K_K (W/°C m)
26	4,8	0,21	2,537	0,533	982	861	121	2,992	0,533	1,33	0,1781	0,23
31	6,8	0,30	3,594	1,078	1131	901	230	5,675	1,078	1,33	0,1899	0,25
35,5	7,9	0,38	4,175	1,587	1277	930	347	8,545	1,587	1,33	0,1857	0,24

$$r_3 = (3,4 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad r_4 = (11,3 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad \ell = (14,35 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ m}, \quad R_{şönt} = 1,892 \cdot 10^{-3} \Omega$$

Tablo 4.3b DC-% 86,1mol SCN Alaşımında Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısı Ölçüm Verileri

T_{set} (°C)	V_{şönt} (V)	V_{ısıtıcı} (V)	I (A)	Q (W)	T₃ (μV)	T₄ (μV)	ΔT (μV)	ΔT (°C)	ΔQ (W)	a_o (m⁻¹)	ΔQ/ΔT (W/°C)	K_K (W/°C m)
25	6,9	0,30	3,647	1,094	961	783	178	4,406	1,094	1,33	0,2603	0,347
30	8,7	0,40	4,598	1,839	1125	828	297	7,346	1,839	1,33	0,2561	0,341
35	11,1	0,51	5,867	2,992	1315	876	439	11,537	2,992	1,33	0,2593	0346

$$r_3 = (3,4 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad r_4 = (11,3 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad \ell = (14,35 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ m}, \quad R_{şönt} = 1,892 \cdot 10^{-3} \Omega$$



Şekil 4.6. DC-%1mol SCN ve DC-%86,1mol SCN Katı Fazının Isı İletkenlik Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi.

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçülürken güç ölçümünden, ısıtıcı telin boyunun ölçümünden, termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden ve sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan deneysel hatalar olabilir.

Isıtıcı tele verilen toplam giriş gücü,

$$Q = V_{\text{ısıtıcı}} I = V_{\text{ısıtıcı}} \left(\frac{V_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right) \quad (4.11)$$

ile verilir. Burada $V_{\text{şönt}}$ şöntün, $V_{\text{ısıtıcı}}$ ise merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimdir. $R_{\text{şönt}}$ ise şöntün direnci olup değeri de $1,892 \pm 0,006 \text{ m}\Omega$ olarak elde edilmiştir[95]. Güç ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hatalar, şöntün direncinin, şöntün uçları arasındaki ve merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimin ölçümünden kaynaklanan hataların toplamıdır. Güç ölçümünden gelebilecek toplam yüzde hata,

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| \times 100 = \left(\left| \frac{\Delta R_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{ısıtıcı}}}{V_{\text{ısıtıcı}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{şönt}}}{V_{\text{şönt}}} \right| \right) \times 100 \quad (4.12)$$

şeklindedir. Şöntün ve ısıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel farkı Hewlett Packard 34410A model multimetre ile ölçüldü. Şöntün uçları arasındaki gerilim % 1 hata ile, ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilim ise % 1 hata ile ölçüldü. Şönt direncinden gelebilecek hata ise yapılan hesaplamayla % 0,5-1 olarak elde edildi[95]. Böylece güç ölçümünden gelebilecek toplam yüzde hata yaklaşık % 3 olarak tespit edildi.

Isıtıcı telin boyunun ölçümünden gelebilecek hata,

$$\left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| \times 100 \quad (4.13)$$

olup ısıtıcı telin boyunun cetvel ile ölçümünden kaynaklanabilir. Kullandığımız cetvelle en fazla $\pm 0,5$ mm hatayla ölçüm yapılabilmektedir. Deneylerde kullandığımız ısıtıcı tellerin boyu en fazla 200 mm olduğundan merkezi ısıtıcı telin boyunun ölçümünden gelebilecek yüzde hata yaklaşık % 0,2 olur.

Termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden gelebilecek hata,

$$\left| \frac{\Delta r}{r} \right| \times 100 = \left(\left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln(r_2 / r_1)} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln(r_2 / r_1)} \right| \right) \times 100 \quad (4.14)$$

olup görüntü analiz sistemiyle yapılan mesafe ölçümünden kaynaklanabilir. Sıcaklık ölçümü yapan termal çiftlerin numune içindeki konumlarının fotoğrafı Olympus BH2 model mikroskop, LG Honeywell marka CCD kamera ve bilgisayardan oluşan görüntü analiz sistemiyle çekildi. r_1 ve r_2 mesafeleri de bu fotoğraflardan Adobe Photoshop 7.0 programıyla ± 5 μ m hassasiyetle ölçüldü. Bu mesafeler genelde 3-10 mm civarında olduğundan mesafe ölçümünden gelebilecek yüzde hata yaklaşık % 0,1 olur.

Sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata,

$$\left| \frac{\Delta T}{T} \right| \times 100 = \left(\left| \frac{\Delta \left[(T_1^b - T_1^a) - (T_2^b - T_2^a) \right]}{(T_1^b - T_1^a) - (T_2^b - T_2^a)} \right| \right) \times 100 \quad (4.15)$$

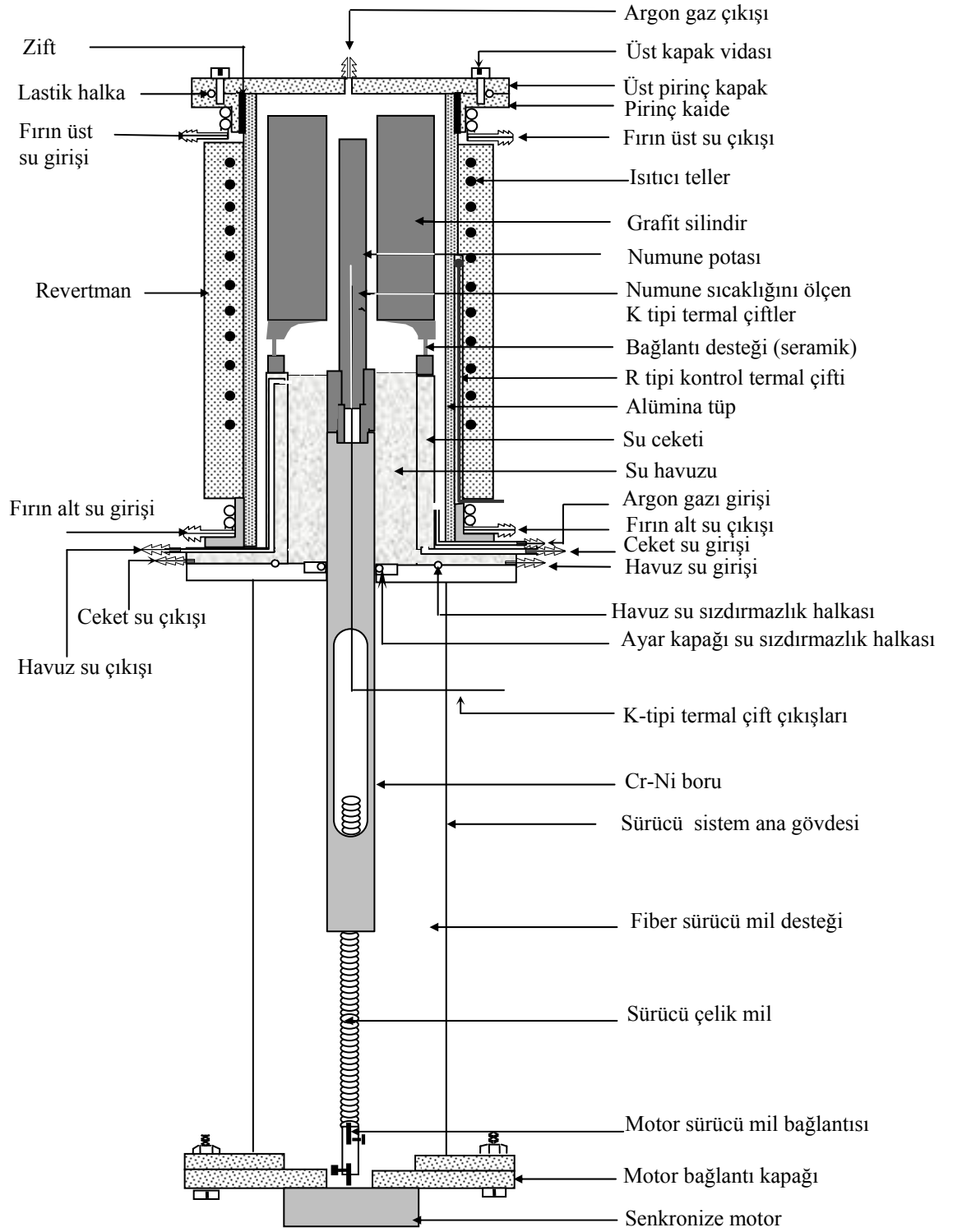
olup termal çiftlerin sıcaklığı birbirlerine göre farklı değerlerde okumasından kaynaklanabilir. Bu farklılığı gidermek için farklı güç seviyelerinde ölçümler alınarak sıcaklık farkları bulunmuş ve muhtemel hatalar en aza indirilmiştir. Sıcaklık değerleri 10 °C (410 μ V) sıcaklık aralığında ± 1 μ V hassaslıkta ölçülmüştür. Dolayısıyla sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 1 'dir.

Sonuç olarak güç ölçümünden % 3, ısıtıcı telin boyunun ölçümünden % 0,2, termal çiftlerin konumlarının merkeze olan uzaklığının ölçümünden % 0,1 ve sıcaklık farklarının ölçümünden de % 1 hata geldiğinden; katı fazın ısı iletkenlik katsayısının ölçümünden gelebilecek toplam hata yaklaşık olarak % 5 olur.

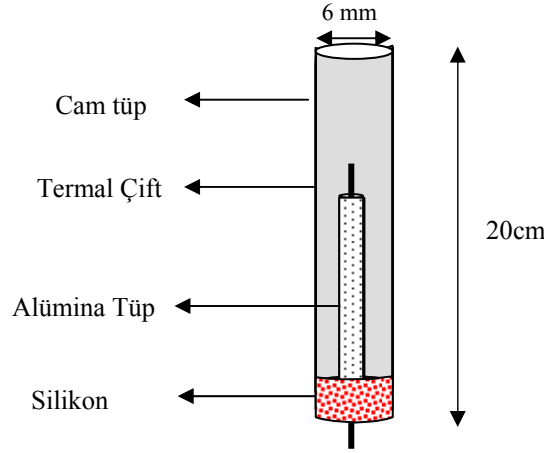
4.4.2. Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlik Katsayıları Oranının Ölçümü

Bu çalışmada katı SCN sıvı SCN-%3mol DCB ve katı DC çözeltisi-sıvı DC-%65mol SCN arayüzey enerjileri ve Gibbs Thomsan katsayıları belirlenebilmesi için bu fazlara ait ısı iletkenlik katsayılarının oranı $R=K_s/K_K$ değerlerinin bilinmesi gerekir. Bunu yapabilmek için SCN-%5,7mol DCB ve DC-%86.1mol SCN ve DC-%1mol SCN'nin ısı iletkenlik katsayıları oranı doğrusal katılaştırma yöntemiyle belirlenmesi gerekmektedir. (Şekil 4.7.)

Şekil 4.8' de gösterildiği gibi numune kalıbı her iki ucu açık 20 cm boyunda 6 mm çapında cam tüpten yapıldı. Sıvıdan katı veya katıdan sıvı faza geçişleri doğrudan gözleyebilmek için termal çifti numune kalıbının düşey doğrultusunda ve tam merkezinde tutmak gerekir. Aksi halde termal çiftlerin cama teması veya yaklaşması katı-sıvı faz geçişini gözlememizi engelleyebilir. Bu problemi gidermek için numune kalıbının açık uçlarından bir tanesi 1-2 cm kalınlığında yüksek sıcaklığa dayanıklı (300 °C) ve organik alaşımlarla etkileşime girmeyen silikon yapıştırıcı ile kapatıldı. Silikon yapıştırıcının kuruması için 8-10 saat beklendikten sonra kapatılan bu uç tam merkezi noktada ilk önce 1 mm'lik daha sonra 1,2 mm'lik matkap ucuyla delindi. Açılan bu deliğe her iki ucu açık 9 cm boyunda iç çapı 0,8 mm ve dış yarıçapı 1,2 mm olan alümina tüp yerleştirildi ve yapıştırıcı ile sabitlendi. Mineral yalıtkanlı ve metal kaplı 0,5 mm kalınlığındaki K tipi termal çift bu tüpün içerisinden geçirilerek yerleştirildi ve tüp ile termal çift arasındaki boşluk tekrar silikon ile kapatılarak alaşımın sıvı halde akması engellenmiş oldu. Numune kalıbı doğrusal katılaştırma fırınına düşey doğrultuda yerleştirileceği için numune kalıbının üst kısmı açık tutuldu. Bölüm 3'de anlatıldığı gibi alaşım hazırlandı ve hazırlanan alaşım etüvde ısıtıldı. Eriyen alaşım enjektör ile çekilerek hazırlanan numune kalıbının açık ucundan dolduruldu ve cam numunede hava kabarcığı kalmamasına dikkat edildi. Sıvı haldeki numunenin katılaşması için beklenildi. Daha sonra doldurulan numune kalıbı kontrollü katılaştırma fırınına yerleştirildi.



Şekil 4.7. Doğrusal Katılaştırma Fırınının Şematik Gösterimi [95].



Şekil 4.8. Isı İletkenlik Katsayıları Oranını Ölçmek İçin Tasarlanan Numune Kalıbı.

Numune kalıbı kontrollü doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirildikten sonra fırının sıcaklığı 200-210 °C'ye kadar çıkarıldı ve sıcaklık 815S tipi Euroterm sıcaklık kontrolcüsü ile $\pm 0,5$ °C aralığında kontrol edildi. Tespit edilen sıcaklıkta 1 saat tutularak sıcaklığın kararlı hale gelmesi için beklendi. Numunenin sıcaklığı kararlı hale geldikten sonra numune ikilik motorla soğutucu bölgeye doğru 15-20 $\mu\text{m/s}$ 'lik düşük ve sabit hızla çekilerek katılaşma başlatıldı. Eş zamanlı olarak sıcaklık değişimi, sıcaklık kaydedicisi (data logger) yardımıyla bilgisayara kaydedildi. Sabit bir hız ile büyüyen katı-sıvı arayüzeyinde

$$VL = K_k G_k - K_s G_s \quad (4.16)$$

olarak verilir.

Burada V büyüme hızı, L gizli erime ısısı, K_k katı fazın ısı iletkenlik katsayısı, K_s sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı, G_k katının sıcaklık gradyenti ve G_s ise sıvının sıcaklık gradyenti olarak ifade edilir. Çok düşük katılaştırma hızıyla yani

$VL \ll (K_k G_k - K_s G_s)$ olduğunda,

$$K_k G_k - K_s G_s = 0 \quad (4.17)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$R = \frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} \quad (4.18)$$

olur. Numunedeki katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızlarının oranı kullanılarak,

$$R = \frac{\left(\frac{dT}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \left(\frac{dt}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \left(\frac{dt}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \frac{1}{V_k}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \frac{1}{V_s}} \quad (4.19)$$

yazılabilir. Katılaşma hızı sabit ve küçük olduğundan $V_k = V_s$ olur. Böylece,

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{G_k}{G_s} = \frac{K_s}{K_k} = R \quad (4.20)$$

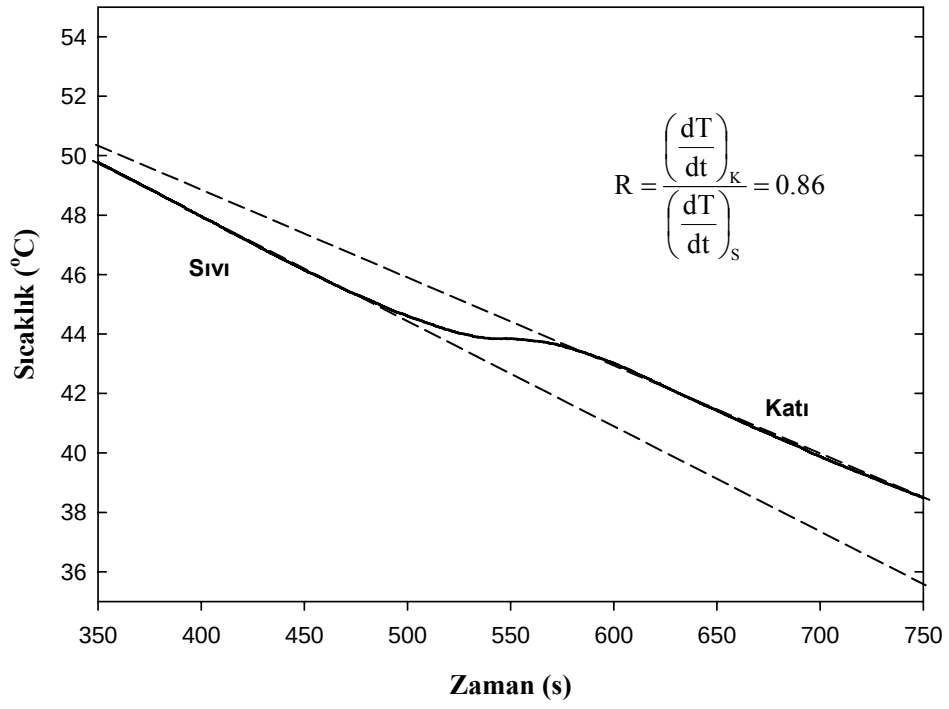
şeklinde ifade edilir.

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal ısı akış fırınına kullanarak ölçmek mümkündür. Fakat sıvı içerisindeki konveksiyon nedeniyle sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal ısı akış fırınında ölçmek mümkün olmamaktadır. Sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının hesabı ise ancak R oranının tespiti ile mümkündür. R ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranıdır. Bridgman tipi kontrollü doğrusal katılaştırma fırınında R oranı ölçüldü ve radyal fırında da katı fazın ısı iletkenlik katsayısının ölçümü ile sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı hesaplandı. Şekil 4.9'dan SCN-%5,7mol DCB ötektik alaşımı için $R_{(ötektik)}=0,86$ olarak ölçüldü. Ötektik bileşim için (SCN-%5,7mol DCB) katı fazın ısı iletkenlik katsayısı Şekil 4.5'den $K_{K(ötektik)}=0,269 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m olarak ölçüldü. Böylece deneysel olarak elde edilen R ve K_K değerleri (4.20) denkleminde yerine yazılarak ötektik sıvının ısı iletkenlik katsayısı $K_{S(ötektik)}=0,231 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m olarak hesaplandı. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı $K_{K(SCN)}=0,224 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m [143] olarak literatürden alındı. Bulunan değerler

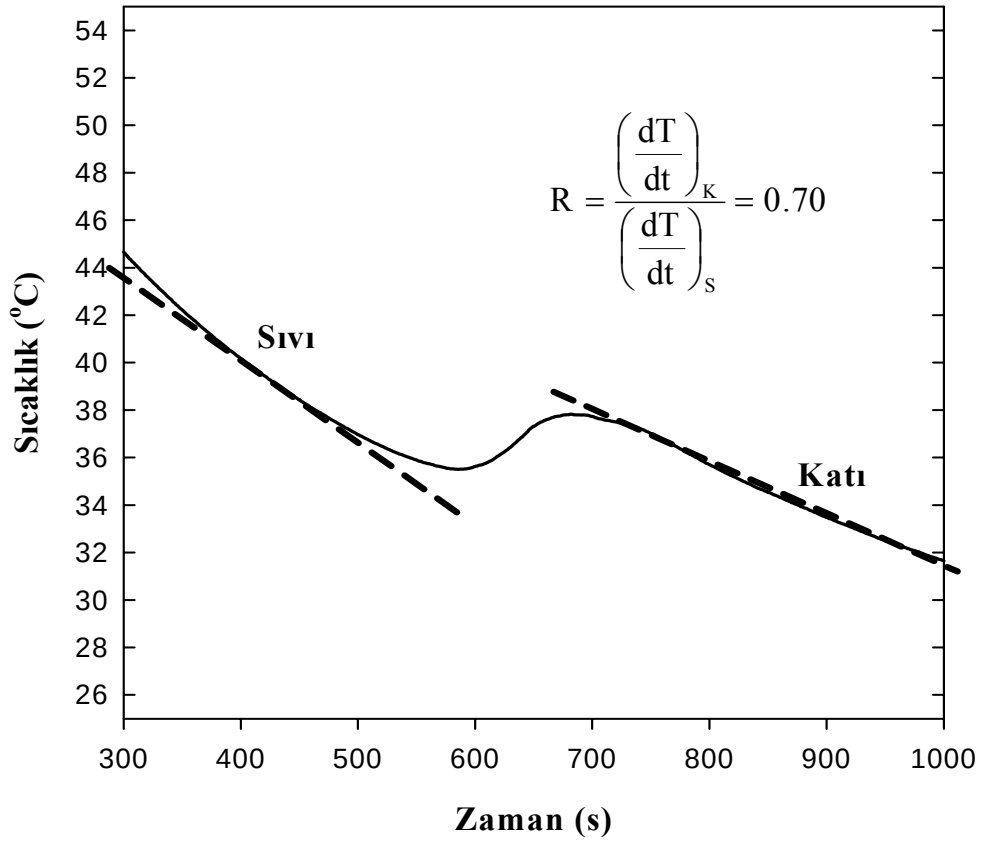
$$R_{SCN} = \frac{K_{S(ötektik)}}{K_{K(SCN)}} \text{ ifadesinde yerine yazılarak } R_{SCN}=1,03 \text{ olarak hesaplandı. Şekil}$$

4.10'da ise DC-%86,1mol SCN ötektik alaşımı için $R_{(ötektik)}=0,70$ olarak ölçüldü. Ötektik bileşim için (DC-%86,1mol SCN) katı fazın ısı iletkenlik katsayısı Şekil 4.6'dan $K_{K(ötektik)}=0,344 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m olarak ölçüldü. Böylece deneysel olarak elde edilen R ve K_K değerleri (4.20) denkleminde yerine yazılarak ötektik sıvının ısı iletkenlik katsayısı $K_{S(ötektik)}=0,241 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m olarak hesaplandı. DC-%1mol SCN için katı fazın ısı iletkenlik katsayısı Şekil 4.6'dan $K_{K(DC)}=0,254 \text{ W/}^\circ\text{C}$ m olarak bulundu. Bulunan

$$\text{değerler } R_{SCN} = \frac{K_{S(ötektik)}}{K_{K(DC)}} \text{ ifadesinde yerine yazılarak } R_{DC}=0,95 \text{ hesaplandı.}$$



Şekil 4.9. SCN-%5.7mol DCB Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğutma Eğrisi.



Şekil 4.10. DC -%86.1mol SCN Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğutma Eğrisi.

4.5. GIBBS-THOMSON KATSAYISININ HESAPLANMASI

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

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (4.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r eğrilik yarıçapı ve ΔT_r eğrilik alt soğumasıdır. Gündüz ve Hunt, Gibbs-Thomson denklemini nümerik olarak çözdüler ve gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirdiler [92]. Q Basic programlama dilinde yazılan ve Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamasında kullanılan program Ek-3’de verilmiştir. Herhangi bir tane arayüzey oluk şekli için ısı iletkenlik katsayıları oranı ($R=K_s/K_k$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_k) ve oluk koordinatları biliniyorsa ölçülen her bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısı Gündüz ve Hunt [92] tarafından yazılan bilgisayar programı ile hesaplanabilir.

Bu tez çalışmasında her bir oluğa ait sıcaklık gradyenti ve oluk koordinatları kullanılarak katı SCN-sıvı SCN DCB ve katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN tane arayüzey oluk şekilleri için Gibbs-Thomson katsayıları mevcut bilgisayar programında hesaplandı. Bu katsayıların hesaplanmasında her faz için onar adet tane arayüzey oluk şekilleri kullanılmıştır. Katı SCN-sıvı SCN DCB tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 4.11’de ve katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN tane arayüzey oluk fotoğrafları ise Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Bu oluk fotoğraflarından bilgisayar programı ile hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.4 ve 4.5’de verilmiştir.

Gibbs-Thomson katsayısının belirlenmesinde oluşabilecek deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü, ısı iletkenlik katsayılarının ölçümü ve oluk koordinatlarının belirlenmesinden gelebilecek hataların toplamı olacaktır. Daha önceki kesimde belirtildiği gibi sıcaklık gradyenti ölçümünden gelebilecek hata %5, ısı iletkenlik katsayılarının ölçümünden gelebilecek hata %5 ve oluk koordinatlarının ölçümünden gelebilecek deneysel hata %0,1 dir. Böylece Gibbs- Thomson katsayısını belirlemede oluşabilecek toplam deneysel hata %10 civarında olacaktır.

4.5.1. Succinonitrile – Dichlorobenzene İkili Ötektik Sistemi

SCN-DCB ikili ötektik sistemi için katı SCN-sıvı SCN DCB tane arayüzey oluk şekilleri gözlemlendi. Gözlenen bu oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lık objektif kullanılarak çekildi ve oluk koordinatları hassas olarak ölçüldü. Her bir oluk için sıcaklık gradyenti hesaplandı. SCN-%5,7mol DCB alaşımı için ortalama R değeri ise 1,03 olarak hesaplandı. Bu değerler mevcut nümerik programda kullanılarak on adet oluğun hem sağ tarafı hem de sol tarafı için ayrı ayrı Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı. Elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Katı SCN-sıvı SCN DCB tane arayüzey olukları için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\bar{\Gamma} = (5,43 \pm 0,54) \times 10^{-8}$ K m olarak elde edildi.

4.5.2. (D) Camphor - Succinonitrile İkili Ötektik Sistemi

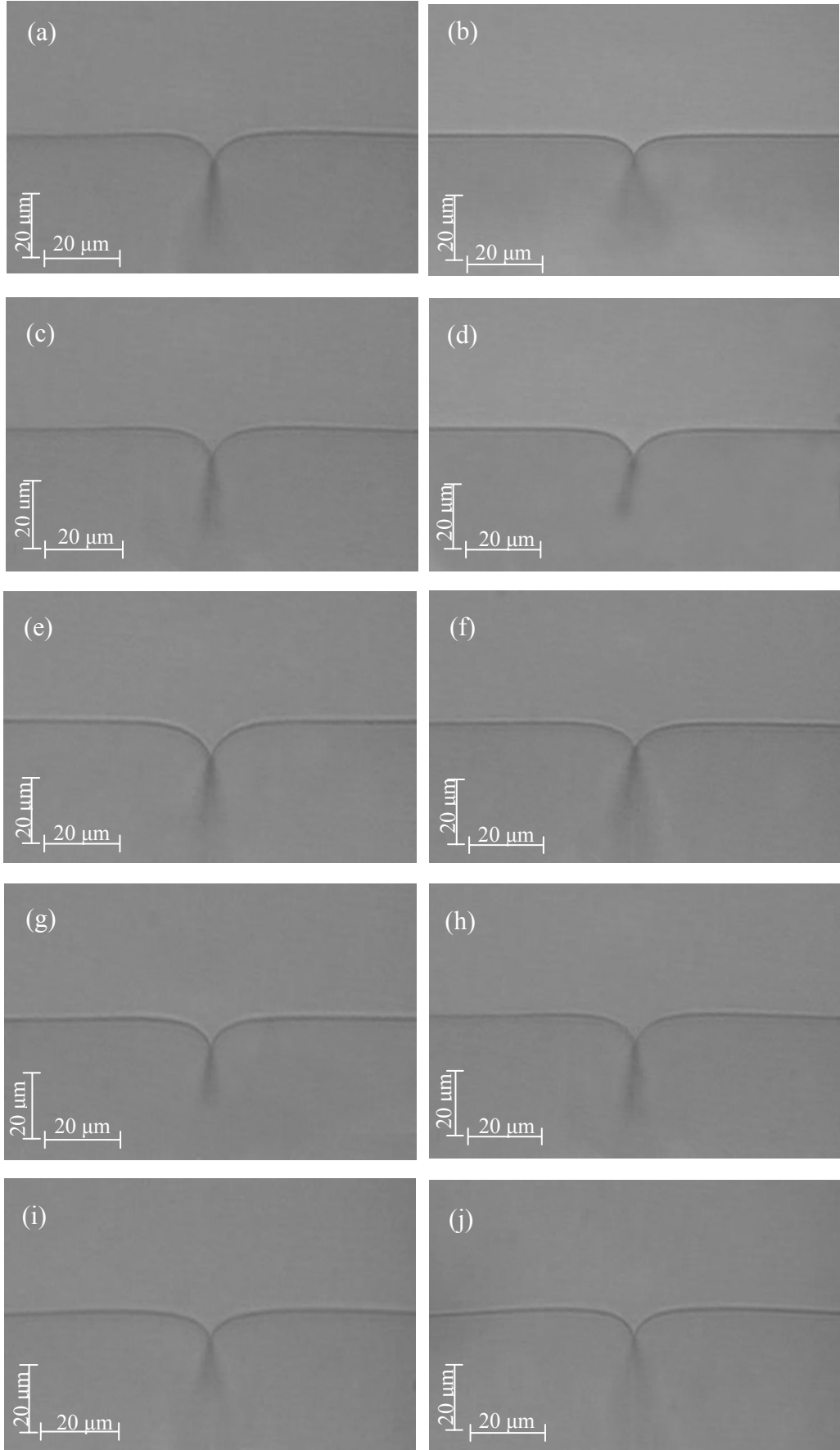
DC-SCN ikili ötektik sistemi için katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN tane arayüzey oluk şekilleri gözlemlendi. Gözlenen bu oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lık objektif kullanılarak çekildi ve oluk koordinatları hassas olarak ölçüldü. Her bir oluk için sıcaklık gradyenti hesaplandı. DC -%1mol SCN alaşımı için ortalama R değeri 0.95 olarak hesaplandı. Bu değerler mevcut nümerik programda kullanılarak on adet oluğun hem sağ tarafı hemde sol tarafı için ayrı ayrı Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı. Elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN tane arayüzey olukları için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\bar{\Gamma} = (7,50 \pm 0,75) \times 10^{-8}$ K m olarak elde edildi.

4.6. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESABI

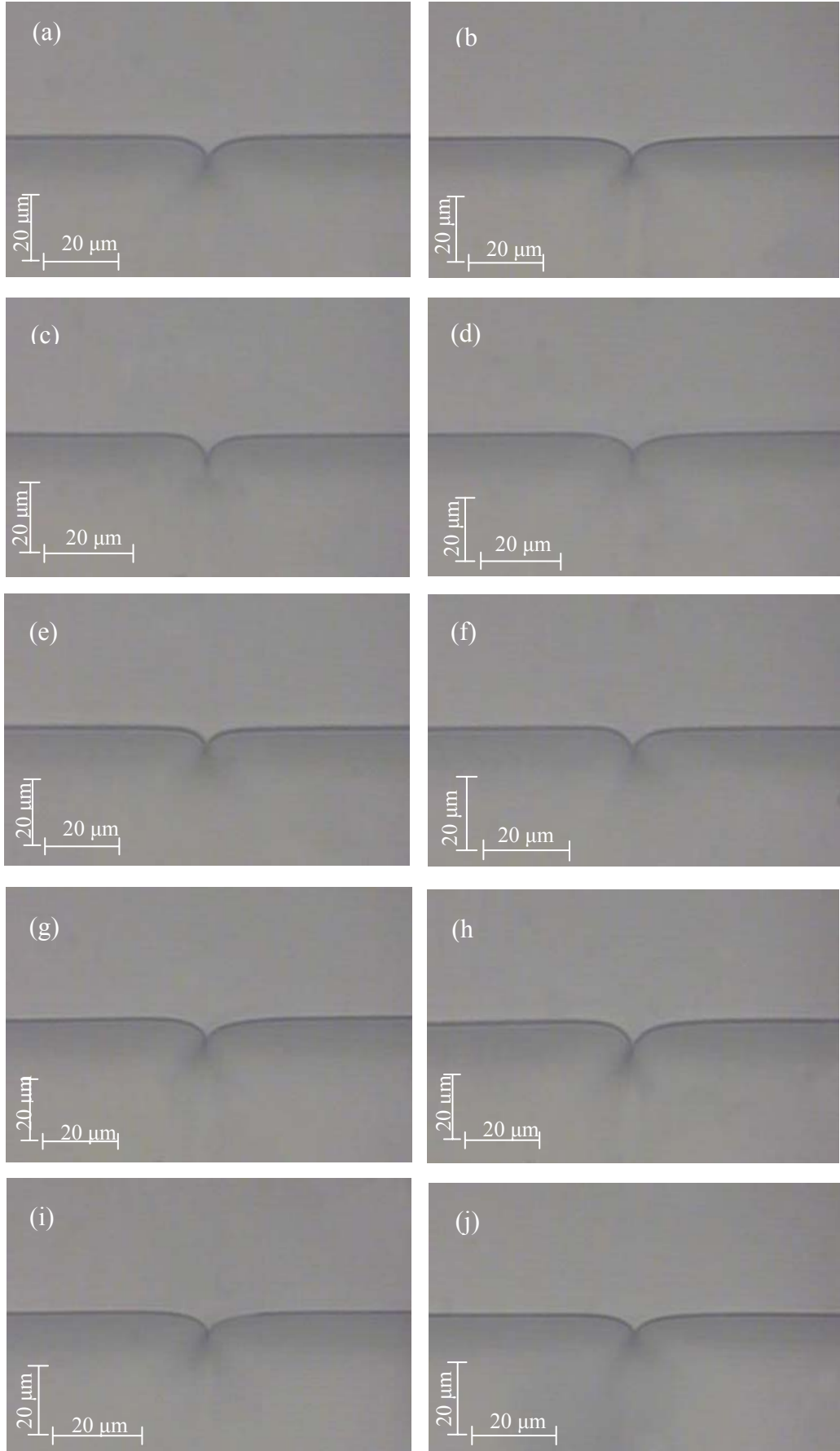
Gibbs-Thomson denklemi;

$$\Gamma = r\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \quad (4.22)$$

şeklindedir. (4.22) denkleminde katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilebilmesi için hacim başına entropi değişiminin (ΔS^*) bilinmesi gerekir. İkili organik alaşımlarda hacim başına entropi değişimi,



Şekil 4.11. Katı SCN-Sıvı SCN DCB Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.



Şekil 4.12. Katı DC Çözeltilisi–Sıvı DC SCN Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.

Tablo 4.4 Katı SCN-Sıvı SCN DCB Tane Arayüzeyleri için Gibbs-Thomson Katsayıları

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	Gibbs-Thomson Katsayısı Γ (K m)	
		$\Gamma_{sol} \times 10^{-8}$	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-8}$
a	76,51	5,55	5,33
b	75,78	5,40	5,46
c	77,37	5,36	5,42
d	79,95	5,42	5,40
e	76,63	5,40	5,55
f	79,95	5,44	5,51
g	76,63	5,42	5,32
h	75,78	5,36	5,53
i	75,21	5,30	5,40
j	70,42	5,60	5,40
		$\bar{\Gamma} = (5,43 \pm 0,54) \times 10^{-8} \text{ K m}$	

Tablo 4.5. Katı DC çözeltisi-Sıvı DC SCN Tane Arayüzeyleri için Gibbs-Thomson Katsayıları

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	Gibbs-Thomson Katsayısı Γ (K m)	
		$\Gamma_{sol} \times 10^{-8}$	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-8}$
a	19,2	7,50	7,63
b	18,71	7,40	7,57
c	17,28	7,35	7,54
d	17,46	7,47	7,35
e	18,18	7,51	7,52
f	18,09	7,48	7,45
g	18,35	7,30	7,50
h	17,28	7,66	7,48
i	17,17	7,41	7,64
j	15,71	7,48	7,62
		$\bar{\Gamma} = (7,50 \pm 0,75) \times 10^{-8} \text{ Km.}$	

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T_E} \frac{1}{V_k} \quad (4.23)$$

formülü ile verilir [18]. Burada ΔH katı ana fazın entalpi değeri, T_E alaşımın erime sıcaklığı, V_k katı fazın molar hacmidir. V_k molar hacmi örgü parametreleri ve birim hücre başına düşen atom sayısı kullanılarak bulunur. V_k molar hacmi,

$$V_k = V_c N_a \frac{1}{n} \quad (4.24)$$

formülü ile elde edilir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır. SCN-DCB ve DC-SCN alaşımları için hesaplanan katı fazın molar hacmi ve birim hacim başına düşen entropi değişim değerleri Tablo 4.7’de toplu olarak verilmiştir. Burada hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde muhtemel hata yaklaşık %5 civarındadır [18].

4.7. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN TAYİNİ

Eğer Gibbs-Thomson katsayısı ve birim hacim başına düşen entropi değişim değeri biliniyor veya ölçülebiliyorsa katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (4.22)’den elde edilebilir.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayin edilmesindeki muhtemel deneysel hata Gibbs-Thomson katsayısının ve birim hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde oluşabilecek muhtemel hataların toplamıdır. Dolayısıyla mevcut deneysel çalışmadaki toplam deneysel hata yaklaşık %15 civarındadır. SCN-%3 mol DCB alaşımında katı SCN-sıvı SCN-%3 mol DCB ve DC-%65 mol SCN alaşımında katı DC çözeltisi-sıvı DC-%65 mol SCN için katı-sıvı arayüzey enerji değerleri denklem (4.22) hesaplandı ve Tablo 4.6.’da verildi. Elde edilen deney sonuçları Turnbull tarafından önerilen teorik hesaplamalarla mukayese edildi.[45]. Turnbull’un arayüzey enerjisi hesaplamasında kullandığı denklem (4.25) verilmiştir.

$$\sigma_{SL} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_s^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (4.25)$$

Bu denkleme τ metaller için 0,45 metal olmayan sistemler için 0,34 ve N_a Avogadro sayısı olarak alınır. τ , V_s , ΔH_m ve N_a değerleri kullanılarak denklem (4.25) den DC-

SCN alaşımındaki katı DC özeltisi için katı-sıvı arayüzey enerjisi $9,7 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ hesaplandı. SCN-DCB alaşımında katı SCN için elde edilen Gibbs-Thomson katsayısı ve katı-sıvı arayüzey enerji değeri lerinin literatürdeki değeri ile karşılaştırılması Tablo 4.8’de verildi. Buna göre deneysel sonuçların Turnbull’un arayüzey enerjisi hesaplamasında kullandığı denklemlerle uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 4.6 SCN-DCB ve DC-SCN Sistemlerinin Hesaplanan Katı-Sıvı ve Tane Arayüzey Enerji Değeri leri

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\sigma_{ks} \times 10^{-3} (\text{J m}^{-2})$	$\sigma_{gb} \times 10^{-3} (\text{J m}^{-2})$
SCN-DCB	SCN	SCN-DCB	$7,95 \pm 1,19$	$14,77 \pm 2,65$
DC-SCN	DC	DC-SCN	$10,75 \pm 1,61$	$20,69 \pm 3,72$

4.8. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESABI

Eğer katı-sıvı arayüzey enerjisi biliniyorsa denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluğundan faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir. Şekil 4.13’de gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos \theta_A + \sigma_{ks}^B \cos \theta_B \quad (4.26)$$

şeklindedir. Burada θ_A ve θ_B açıları katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenini ile yaptığı açılardır. Bu açılar eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Eğer arayüzeyin her iki tarafındaki taneler aynı ise, tane arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{gb} = 2 \sigma_{ks} \cos \theta \quad (4.27)$$

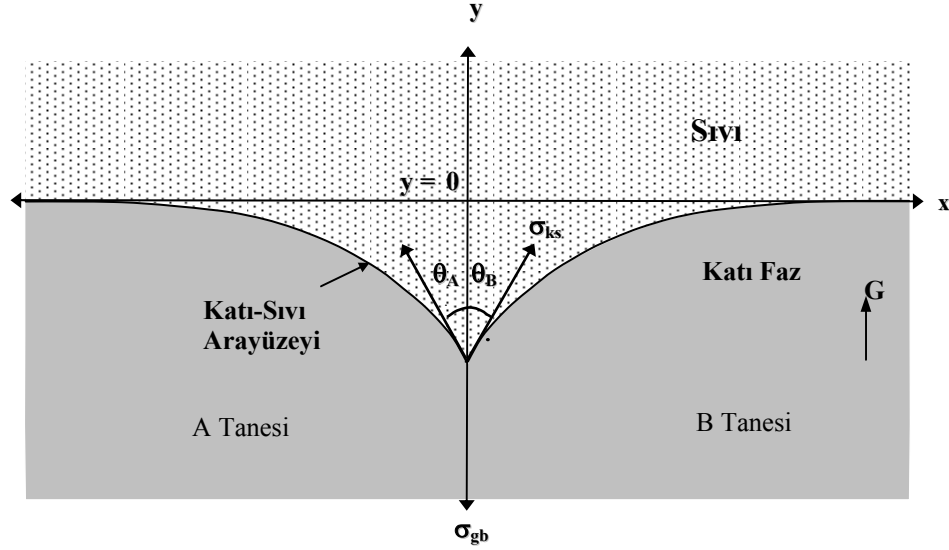
formülü ile verilir. Denklem (4.26) ve (4.27)’den görüldüğü gibi $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri küçükse θ ’nın ölçümündeki hatalar σ_{kk} ve σ_{gb} ’nin ölçümünde önemli hatalara sebep olmamaktadır. Buradaki $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri bilgisayar programıyla ölçüldü. θ açısının belirlenmesinden gelebilecek hata standart sapmadan %3 olarak belirlendi. Dolayısıyla tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasındaki toplam deneysel hata %18 civarındadır. Ölçülen σ_{ks} ve θ değeri leri denklem (4.27)’de kullanılarak tane arayüzey enerjisi hesaplandı ve tane arayüzey enerji değeri leri aynı zamanda Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.7 SCN-DCB ve DC-SCN Sistemlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Sistem	Katı Faz C_k	Sıvı Faz C_s	T_E (K)	$V_k \times 10^{-6}$ (m ³ /mol)	ΔH (J/mol)	$\Delta S^* \times 10^5$ (J K ⁻¹ m ⁻³)
SCN-DCB	SCN	SCN-5.71 mol %DCB	319,15 [135]	76,5 [144]	3484 [136]	11,2
DC-SCN	DC (DC-0,85 mol %SCN)	DC-86,1 mol %SCN	311,5 [136]	153,77 [136]	6865 [136]	1,433

Tablo 4.8 SCN-DCB Alaşım Sistemi İçin Elde Edilen Gibbs-Thomson Katsayısı ve Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerlerinin Literatürdeki Değerler ile Karşılaştırılması

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\Gamma \times 10^{-8}$ (K m)	$\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	$\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Saf SCN	SCN	SCN	6,17 5,54 [102]	8,94 ± 0,5 [87] 8,02 [102]	15,95 [102]
SCN	SCN	SCN	5,43 ± 0,27 [102]	7,86 ± 0,79 [102]	15,03 ± 1,95 [102]
SCN-CTB	SCN	SCN- %4 mol CTB	5,56 ± 0,28 [102]	8,80 ± 0,88 [102]	16,51 ± 2,15 [102]
SCN-PY	SCN	SCN-%25,6 mol PY	5,21 ± 0,26 [107]	9,58 ± 0,96 [107]	18,30 ± 2,38 [107]
SCN-DC	SCN-%0,16 mol DC	SCN-%13,9 mol DC	5,39 ± 0,27 [134]	7,88 ± 0,79 [134]	14,95 ± 1,79 [134]
SCN-DCB	SCN	SCN-%5,71 mol DCB	5,43 ± 0,54 [Bu çalışmada]	7,95 ± 1,19 [Bu çalışmada]	14,77±2,65[Bu çalışmada]



Şekil 4.13. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesaplanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluğu.

4.9. SONUÇ ve TARTIŞMA

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılan en yaygın deneysel metot tane arayüzey oluk metodudur. Bu metotta sabit bir sıcaklık gradyentinde katı ile sıvı faz dengede tutulur, denge durumunda katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişim bölgesinde oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Gözlenen oluk şekillerinden katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{gb}) enerjileri tayin edilir.

Denge halinde oluk şekillerini elde edebilmek, sıcaklık gradyentini hassas olarak ölçebilmek ve oluk koordinatlarını tespit edebilmek katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede en önemli faktörlerdir. İkili saydam organik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için bir deneysel sistem kuruldu. Bu sistemle sabit sıcaklıkta denge durumunda oluşan oluk şekillerinin fotoğrafları çekilebilmekte ve gözlenen her bir oluk şekline ait sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçülebilmektedir. Gözlenen tane arayüzey oluk şekilleri ve ölçülen fiziksel parametreler kullanılarak fazlara ait Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve tane arayüzey enerji değerleri deneysel olarak belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada katı SCN-sıvı SCN DCB ve katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN fazlarına ait tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenerek her bir oluğun katı fazının sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçüldü. Ayrıca her bir SCN-DCB ve DC-SCN ötektik alaşım için sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı (R)

belirlendi. Ölçülen oluk koordinatları, sıcaklık gradyenti ve R değerleri kullanılarak mevcut bilgisayar programıyla katı SCN-sıvı SCN DCB ve katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN fazlarının Gibbs-Thomson katsayıları % 10 deneysel hata ile hesaplandı. Her bir katı faza ait entropi değişim değerleri, fazlara ait fiziksel parametrelerden hesaplandı. Ortalama Gibbs-Thomson katsayıları ve erime noktalarındaki entropi değişim değerleri kullanılarak katı SCN-sıvı SCN DCB ve katı DC çözeltisi-sıvı DC SCN sistemlerine ait katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hassas olarak hesaplandı.

Katı SCN-sıvı SCN DCB arayüzeyi için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma = (5,43 \pm 0,54) \times 10^{-8}$ K m, katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks} = (7,95 \pm 1,19) \times 10^{-3}$ J/m² ve tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} = (14,77 \pm 2,65) \times 10^{-3}$ J/m² olarak elde edildi. Diğer taraftan katı DCçözeltisi-sıvı DC SCN arayüzeyi için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma = (7,50 \pm 0,75) \times 10^{-8}$ K m, katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks} = (10,75 \pm 1,61) \times 10^{-3}$ J/m² ve tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} = (20,69 \pm 3,72) \times 10^{-3}$ J/m² olarak elde edildi.

Kurulan deney sistemini ile erime sıcaklığı 250 °C'ye kadar olan saf, ikili ve üçlü saydam organik alaşımların Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerji değerleri yaklaşık olarak %15-20 deneysel hata içerisinde ölçülebilir. Aynı zamanda bu deneysel sistemle ikili saydam organik alaşımlarda kontrol parametrelerinin mikroyapı parametrelerine etkisini incelemek de mümkündür. Mevcut olan deneysel sistemi daha da geliştirerek katı-sıvı ve arayüzey enerjilerinin yönelime bağlılığı incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Porter, D. A. and Easterling, K. E., Phase Transformations in Metals and Alloys, 1- 16, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, 1991.
2. Turnbull, D. J., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, Journal of Applied Physics, 21, 1022-1029, 1950.
3. Turnbull, D. J., Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, Journal of Chemical Physics, 18, 768-775, 1950.
4. Burden, M. H., and Hunt, J. D., Cellular and Dendritic Growth II, J. of Crystal Growth, 22, 109-116, 1974.
5. Flemings, M. C., Solidification Processing, 267-280, McGraw Hill, New York, 1974.
6. Gibbs, J. W., Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
7. Trivedi, R. and Hunt, J. D., The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading, 191-226, Edited by Frederic, G., Michael H. F. and Darrel R. F., Van Nostrond Reinhold, New York, 1993.
8. Woodroff, D. P., The Solid-Liquid Interface, 4, Cambridge University Press, UK, 1973.
9. Mullins, W. W., Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics, 17, Edited by Robertson, W. D. and Gjostein, N. A., Metals Park, American Soc. for Metals, OH, 1963.
10. Trivedi, R., "Lectures in the Theory of Phase Transformations", 65, Edited by Aaronson, H. I., Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng., Warrendale, PA, 1975.
11. Shuttleworth, R., Proc. Phys. Soc., A63, 444, 1950.
12. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, New York, 1967.
13. Yost, F. G., Hosking, F. M., Frear, D. R., The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading, 205, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
14. Udin, H., Shaler A. J., and Wulff, J., Trans. AIME, 185-186, 1949.
15. Gaskell, D. R., Introduction to Metallurgical Thermodynamic, 105-157, McGraw-Hill, 1973.

16. Christian, J. W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I, 180, Pergamon Press, 1975.
17. Gündüz, M., The Measurement of the Solid-Liquid Surface Energies, Ph.D. Thesis, Oxford University, Oxford, 1984.
18. Maraşlı, N., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy, Ph.D. Thesis, Oxford University, Oxford, 1994.
19. Huang S. C., and Glicksman, M. E., Acta Metall., 29:717, 1981.
20. Singh, N.B. and Glicksman, M.E., Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid, J. Crystal Growth., 98, 573-580, 1989.
21. Skapski, A. S., A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals, Acta Met., 4, 576-582, 1956.
22. Zadumkin, S. N., Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary, Fiz. Met. Metalloved, 13, 24, (İngilizce Tercümesi Phys. Metals Metallography, 22), 1962.
23. Kotze, I. A. and Kuhlmann-Wilsdorf, D., A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt, J. Appl. Phys. Letters., 9, 96, 1966.
24. Miller W. W. and Chadwick S. A., On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relation to Grain Boundary Melting, Acta Metall., 15, 607, 1967.
25. Ewing, R. H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function, J. of Crystal Growth., 11, 221-224, 1971.
26. Waseda, Y. and Miller, W.A., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, Trans. Japan. Inst. Met., 19, 546-552, 1978.
27. Eustathopoulos, N., Energetic of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys, Inter. Met. Rewiew., 28, 4, 189-209, 1983.
28. Eustathopoulos, N., Joud, J. C., and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire I. Applications, J. Chim. Phys., 69, 1599-1609, 1972.
29. Eustathopoulos, N., Joud, J. C. and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire II. Applications, J. Chim. Phys., 71, 777-787, 1974.

30. Coudurier, L., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Concentration Profiles Across Solid-Liquid Interfaces Binary Metallic Systems, *Fluid Phase Equib.*, 4, 71-79, 1980.
31. Passerone A. and Eustathopoulos, N., Equilibrium Structural Transitions of Solid-Liquid Interfaces in Zinc Based Alloys, *Acta Met.*, 30, 1349, 1982.
32. Camel, D., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Chemical Absorption and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys, *Acta Met.*, 28, 239-247, 1980.
33. Warren, R., Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, *J. Mater. Sci.*, 15, 2489-2496, 1980.
34. Miedema, A. R. and den Broeder, F. J. A., On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, *Kolloid-Zeitschrift*, 70, 14-20, 1979.
35. Nason, D. and Tiller, W. A., Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, *Surf. Sci.*, 40, 109-124, 1973.
36. Grànàsy, L. and Tegze, M., Solid - Liquid Interfacial Free Energy, *Materials Science and Engineering*, A133, 577-580, 1991.
37. Utigard, T., Surface and Interfacial Energies of Metals, *Z. Metallkd.* 84, 11, 792-795, 1993.
38. Jiang, Q., Shi, H. X. and Zhao, M., Free Energy of Crystal-Liquid Interface, *Acta Mater.*, 47, 7, 2109-2112, 1999.
39. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations Versus Measurements, *Materials Letters*, 53, 364-366, 2002.
40. Digilov, R. M., Semi-Emprical Model for Prediction of Crystal-Melt Interfacial Tension, *Surface Science*, 555, 68-74, 2004.
41. Lu, H. M., Wen, Z., and Jiang, Q., Nucleus-Liquid Interfacial Energy of Elements, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 160-165, 2006.
42. Flemings, M. C., *Döküm ve Katılaştırma Tekniği*, Tercüme: M. Başaran, 322-331, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1976.
43. Porter, D. A. and Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, 1991.
44. Volmer, M., and Weber, A., Keimbildung in übersöttingten Gebilden, *Z. Phys. Chem.*, 119, 227, 1926.

45. Turnbull, D., J. App. Phys., 21, 804, 1950.
46. Turnbull, D., J. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets, J. Chem. Phys., 20, 411-424, 1952.
47. Turnbull, D., J. App. Phys., 20, 817, 1949.
48. Turnbull, D., J. Chem. Phys., 18, 198, 1950.
49. Becker, R., and Döring, W., Kinetics Behandlung der Keimbildung in übersättigte Dämpfen, Ann. Phys., 24, 719, 1953.
50. Turnbull, D. and Fisher, J. C., Rate of Nucleation in Condensed System, J. Chem. Phys., 17, 71, 1949.
51. Miyazawa Y. and Pound, G. M., Homogeneous Nucleation of Crystalline Gallium from Liquid Gallium, J. of Crystal Growth., 23, 45, 1974.
52. Skripov, V. P., Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in Crystal Growth and Materials, (Ed. E. Kaldis and H. Schell) 327, North Holland, Amsterdam, 1977.
53. Stowell, M. J., The Solid - Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data, Phil. Mag., 22, 1-6, 1970.
54. Jones, D. R. H., Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces, J. Metals Sci., 9, 1-17, 1974.
55. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, Acta Mat., 44, 1085-1096, 1996.
56. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., The Use of Measured Values of Surface Energies to Test Heterogeneous Nucleation Theory, J. of Crystal Growth, 191, 558-562, 1998.
57. Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, J. of Appl. Phys., 36, 323, 1963.
58. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability of Cylindrical Ice Crystals, J. of Crystal Growth., 5, 329-337, 1969.
59. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability and The Ice-Water Interfacial Free Energy, J. of Crystal Growth., 3, 4, 569-573, 1968.
60. Hardy, S. C., Coriell, S. R. and Sekerka, R. F., A non-linear Analysis of Experiments on the Morphological From Aqueous Solutions, J. of Crystal Growth., 11, 53-67, 1971.
61. Kotler, G. R., and Tarshis, L. A., J. Crystal Growth, 34, 603, 1968.

62. Kotler, G. R. and Tarshis, L. A., Sc. Laboratory, Dearborn, Michigan, USA, 1968.
63. Trivedi, R., *Acta Met.*, 18, 287, 1970.
64. Jordan, R. M. and Hunt, J. D., The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl Systems, *Met. Trans.*, 2, 3401-3410, 1971.
65. Jackson, K. A. and Hunt, J. D., Lamellar and Rod Eutectic Growth Karbon-Hexacloreten, *AIME*, 236, 1129-1142, 1966.
66. Kim, K. B., Liu, J., Maraşlı, N. and Hunt, J. D., The Effect of Different Atomic Volumes in The Three Phases During Lamellar Eutectic Growth. A Comparison of Experiment and Theory in the Al-Al₂Cu System, *Acta Met.*, 43, 6, 2143-2147, 1995.
67. Jones, D. R. H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
68. Ketcham, W. M. and Hobbs, P. V., An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice, *Phil. Mag.*, 19, 1161-1173, 1969.
69. Suzuki, S. and Kuroiwa, D., Grain Boundary Energy and Grain Boundary Groove Angles in Ice, *J. Glacial*, 11, 265-277, 1972.
70. Knight, C. A., Experimental on the Contact Angle of Water on Ice, *Phil. Mag.*, 23, 153-165, 1971.
71. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Determination of Absolute Solid-Liquid Interfacial Free Energies in Metals, *Acta Met.*, 17, 1-4, 1969.
72. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Establishment of Error Limits of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bismuth, *Scripta Met.*, 5, 493-498, 1971.
73. Sill, R. C. and Skapski, A. S., Method for Determination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges, *J. of Chem. Phys.*, 24, 644-651, 1956.
74. Skapski, A. S., Billups, B. and Rooney, A., Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids, *J. of Chem. Phys.*, 26, 1350, 1957.
75. Skapski, A. S., Billups, B. and Casavant, D., Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene, *J. of Chem. Phys.*, 31, 1431, 1959.
76. Wronski, C. R. M., The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin, *Brit. J. of Appl. Phys.*, 18, 1731-1737, 1967.

77. Sambles, J. R., An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles the Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles, *Proc. R. Soc.*, A324, 339-351, 1971.
78. Coombes, C., The Melting of Small Particles of Lead and Indium, *J. of Phys. F.*, 2, 441, 1971.
79. Kanig, G. V., Untersuchungen Über Schmelz-und Gefriervorgänge in Konzentrierten Lösungen und Gesättigten Gelen *Kolloid-Zeitschrift*, 173, 97-117, 1960.
80. Kubelka, P. and Prokscha, R., Eine Neue Methode Zur Bestimmung der Oberflächenspannung Van Kristallen, *Z. Kolloid.*, 109, 79, 1944.
81. Puri, B. R., Sharma, L.R. and Lakhampal, M. L., Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapour Pressures, *J. of Chem. Phys.*, 58, 289-292 1954.
82. Puri, B. R., Singh, D. D. and Myer, Y. P., Freezing Points of Liquids Adsorbed on Porous Solids, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 530-534, 1957.
83. Jones, D. R. H., Ph. D. Thesis, Cambridge University, UK, 1970.
84. Allen, D. J. and Hunt, J. D., Solidification and Casting of Metals, 39, Metal Society, 1979.
85. Bolling, G.F. and Tiller, W.A., Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, *J. Appl. Phys.*, 31, 8, 1345-1350, 1960.
86. Nash, G. E. and Glicksman, M. E., A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies", *Phil. Mag.*, 24, 577-592, (1971).
87. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E. and Ayers, J.D., High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, *Phil. Mag.*, 32, 725-743, 1975.
88. Jones, D. R. H. and Chadwick, G. A., Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies of Transparent Materials, *Phil. Mag.*, 22, 291-300, 1970.
89. Hardy, S. C., A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, *Phil. Mag.*, 35, 471-484, 1977.
90. Morris, L. R., Ph. D. Thesis University of Toronto, 1967.
91. Jones, D. R. H., Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, *Rev. Sci. Inst.*, 41, 1509-1511, 1970.

92. Gündüz, M. and Hunt, J. D., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems, *Acta Mat.*, 33, 9, 1651-1672, 1985.
93. Gündüz, M. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg Systems, *Acta Mat.*, 37, 1839-1845, 1989.
94. Saatçi, B., İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
95. Keşlioğlu, K., Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2002.
96. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya, H. and Çadırlı, E., Solid-Liquid Interfacial Energy in the Al-Ti System, *Mat. Letters*, 58, 24, 3067-3073, 2004.
97. Keşlioğlu K., Maraslı N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with The Zn-Al Eutectic Liquid, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35a (12), 3665-3672, 2004.
98. Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of the Eutectoid β phase in the Al-Zn Eutectic System, *Mat. Science and Engineering A*, 369, 1-2, 294-301, 2004.
99. Çimen, S., İkili Alaşımlarda Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
100. Pamuk, H., Cd-Zn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
101. Maraşlı, N., Şişman, H. ve Gündüz, M., Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, *Marmara Ün. Fen Bil. Dergisi*, 7, 41-48, 1990
102. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K. and Arslan, B., Solid-Liquid Interface Energies in the Succinonitrile and Succinonitrile-Carbon Tetrabromide Eutectic System” *J. of Crystal Growth*, 247, 3-4, 613-622, 2003.
103. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Şişman, H. and Gündüz M., Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *J. of Crystal Growth*, 194, 119-124, 1998
104. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı E. and Gündüz, M. Solid-Liquid Surface Energy of Campene, *Mat. Sci.Eng., A-270*, 343-348, 1999.
105. Uçkan, A., İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.
106. Büyük, U., İkili Saydam Organik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.

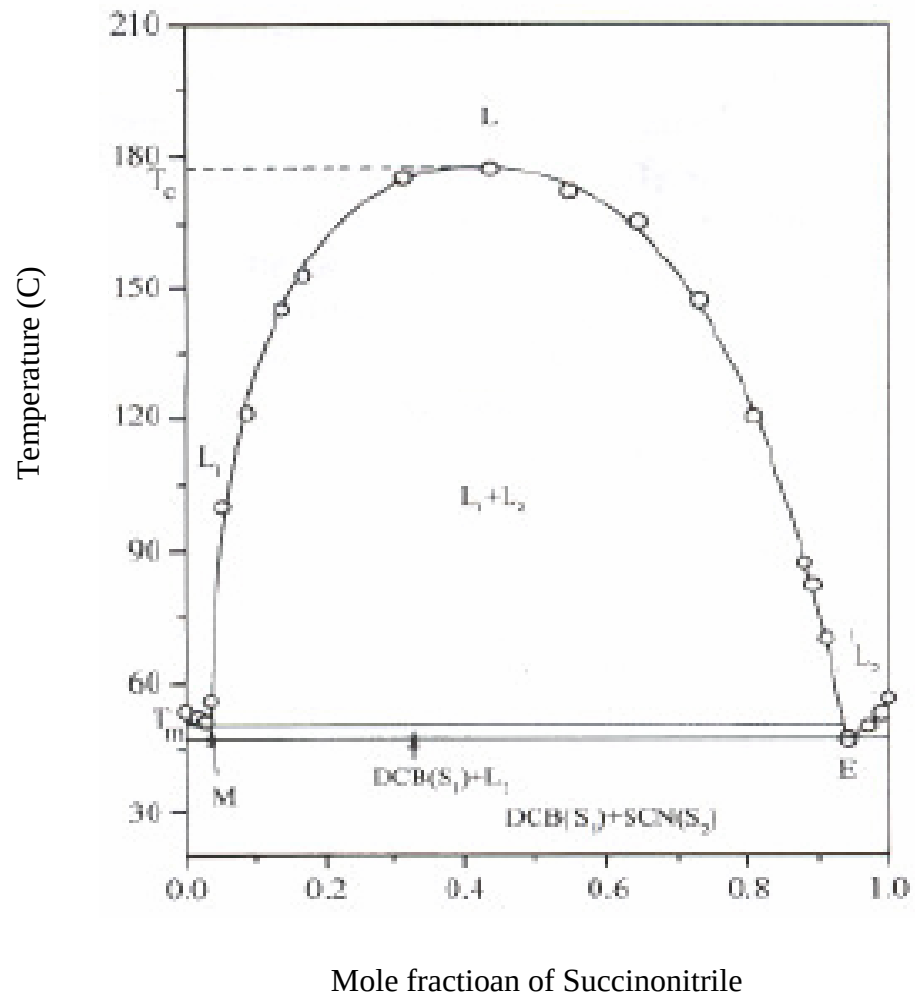
107. Büyük, U., Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Succinonitrile-Pyrene Eutectic System, *Materials Letters*, 59, 22, 2953-2958, 2005.
108. Ewing, R. H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distributions Function-Further Calculations, *Phil. Mag.*, 25, 779-784, 1972.
109. Granasy, L. and Tegze, M., *Mater. Sci. Forum*, 77, 243-256, 1991.
110. Fletcher, N. H., *J. Chem. Phys.* 30, 1473, 1959.
111. Passerone, A., and Sangiorgi, R., *Acta Metall.*, 35, 5, 771-776, 1985.
112. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations versus Measurements, *Materials Letters* 53, 364-366, 2002.
113. Morris, J. R., Lu, Z. Y. and Ho, K. M., *Interface Sci.*, 10, 143-148, 2002.
114. Quinson, J. F., Brun, M. and Eyraud, C., Liquid to solid phase transformation of divided aluminium, *J. of Chem. Phys.*, 76, 10, 857-865, 1979.
115. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud J. C. and Desre, J., Tension Interfaciale Solide-liquide des Systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In, *J. of Crystal Growth.*, 33, 105, 1976.
116. Kumikov, V. K. and Khokonov, K. B., *J. Appl. Phys.*, 54, 1346, 1983.
117. Coombes, C. J., *J. Phys. F (Met. Phys.)* 2, 441, 1972.
118. Passerone, A., Sangiorgi, R., Eustathopoulos, N. and Derse, P., *Met. Sci.* 13, 359, 1979.
119. Prepecko, J. H., Rasmussen, K. H., Anderson, I. E. and Loper, C. R., Undercooling of Low-melting metals and Alloy, *Solidification and Casting of Metals*, 169, Metals Society, London, 1979.
120. Taylor, J. W., The Surface Energies of the Alkali Metals, *Phil. Mag.*, 46, 867-876, 1955.
121. Hoyt, J. J., Asta, M. and Karma, A., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5530, 2001.
122. Chatain, D. and Metois, J. J., *Surface Sci.*, 291, 1, 1993.
123. Jones, D. R. H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
124. Thomas, J. D. and Staveley, A. K., A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids, *J. of Chem. Soc.*, 4569, 1952.
125. Glicksman, M. E. and Singh, N. B., *J. Crystal Growth*, 98, 277, 1989.

126. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud, J. C. and Desre, J., *J. Chim. Phys.*, 71, 1465, 1974.
127. Jones D. R. H., and Chadwick, G. A., *Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies*, *Phil. Mag.*, 24, 995, 1971.
128. Vinet B., Magnusson L., Fredriksson H. and Derse P., *J. Colloid Interf. Sci.*, 255, 363, 2002.
129. Skripov, V. P., Koverda V. P. and Batorin G. T., *Chem. Abstr.* 80, 149504, 1974.
130. Hollomon, H. and Turnbull D., *Prog. Met.Phys.* 4, 333, 1953.
131. Liu, R. P., Volkman T. and Herlach D. M., *Acta Mater.* 49, 439, 2001.
132. Stalder I., and Bilgram, J. H., *J. Chem. Phys.* 118, 7981, 2003.
133. Hobbs, P. V., Ketcham, W. M., and Riehl, N., et. al. (eds.), *Physics of Ice*, Plenum Pres, New York, p. 95, 1965.
134. Keşlioğlu, K., Büyük, U., Erol, M. and Maraşlı, N., *Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with the Succinonitrile –(D) Camphor Eutectic Liquid SCN-%15 (D) Camphor* *Journal of Material Science* (yayına kabul edildi)
135. Rai, R.N., Rai,U.S., *Solid-liquid equilibrium and thermochemical properties of organic eutectic in a monotectic system*, *Thermochimica Acta*, 363, 23-28, 2000
136. Witusiewicz, V.T. Sturz, L. Hecht, U., *Thermodynamic Description and Unidirectional Solidification of Eutectic Organic Alloys: I. Succinonitrile-(D)camphor system*, *S. Rex Acta Materialia*, 52,4561, 2004.
137. Callender, H.L. and J.T., Nicolsan., *Bit. Assoc. Adv. Sci. Rept. Ann. Meeting*,418-422,1987.
138. Niven, C., *On a Method of Finding the Conductivity for Heat*, *Proc. Roy. Soc., London*, A76, 34-48, 1905.
139. Powell, R.W., *Further Measurement of the Thermal and Electrical Conductivity of Iron at High Temperatures*, *Proc. Phys. Soc., London*, 51,407-418, 1939.
140. Angel, M.F., *Thermal Conductivity at High Temperatures*, *Phys. Rew.*, 33, 5, 421-432. 1911.
141. Mc Elroy D. L. and Moore, J. P. “Radial Heat Flow Methods for the Measurements of the Thermal Conductivity of Solids”, (R. P. Tye. Ed.), Vol. 1, Chapter 4, 185-239, Academic Press, London, 1969.

142. Taylor, W., Thermocouple-Resistance Thermometry Data, TC. LTD., 8, Uxbridge, England, 1987.
143. Kauerauf, B. Zimmermann, G. Murmann, L. Rex, S., J. Crystal Growth 193 (1998) 701-711.
144. Derollez, P. Lefebvre, J. Descamps, M. Press, W. Fontaine, H., Condense Matter 2 (1990) 6893.

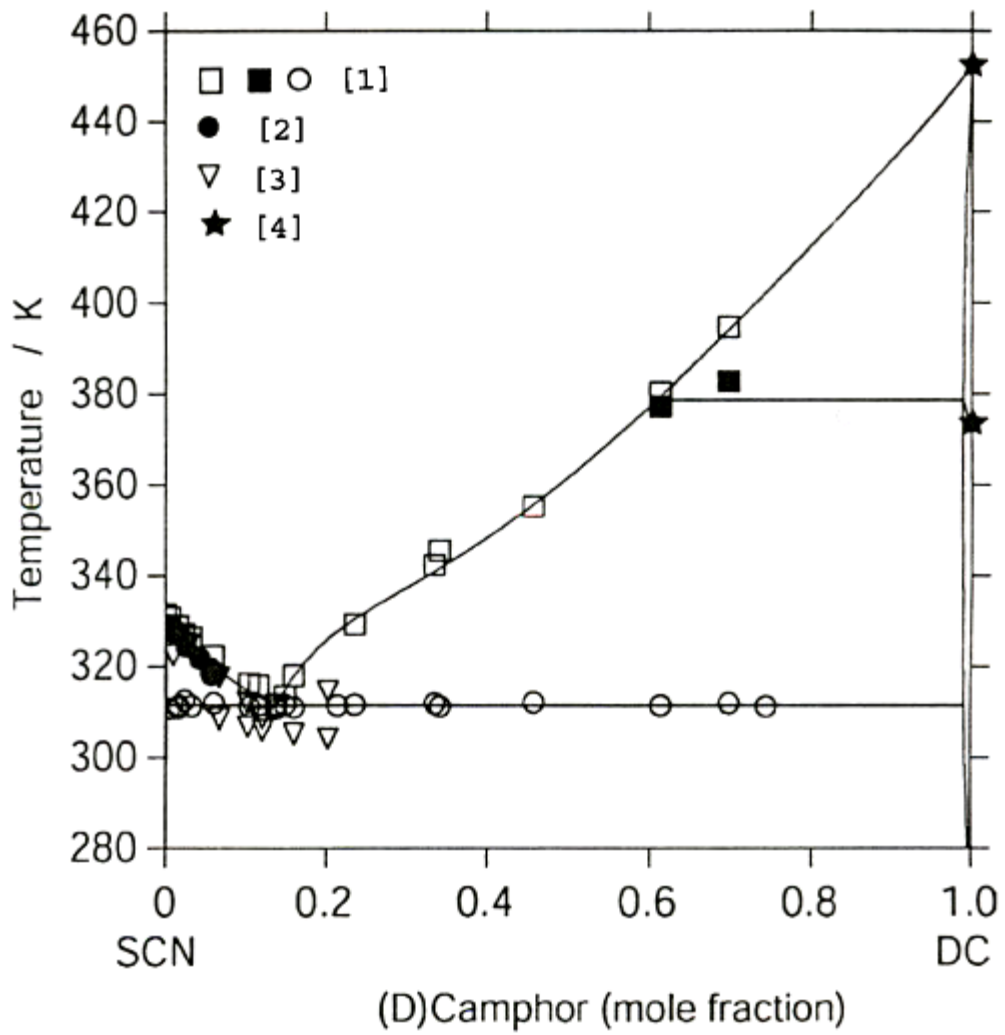
EK-1a

Succinonitrile (SCN) – Dichlorobenzene (DCB) Sisteminin Faz Diyagramı.



EK-1b

Succinonitrile (SCN) – (D)Camphor (DC) Sisteminin Faz Diyagramı.



- [1] V.T. Witusiewicz, L. Sturz, U. Hecht, S. Rex Acta Materialia 52, 4561–4571, 2004
- [2] Sato T, Kurz W, Ikawa K. Trans Jpn Inst Met, 28, 1012, 1987.
- [3] Taenaka T, Esaka H, Mizoguchi S, Kajika H. Mat Trans JIM, 30, 360, 1989.
- [4] Scheafer K, Frey O. Z Electrochem, 56, 882, 1952.

EK-2

K Tipi (Nikel-Krom/Nikel-Alüminyum) Isıl Çiftin Uluslararası Referans Tablosu [142]

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
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
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

EK-3

Gibbs-Thomson Katsayısı Γ 'nın Hesaplanmasında Kullanılan Program [17]

```
20  DEFINT I-L, N, S, W: INPUT "FILE"; F$: INPUT "RA"; RA
23  READ W, L, SK: DATA 11,23,5: PRINT "W,L,SK,RA"; W; L; SK; RA
24  N = L * W: PRINT "N"; N; : DIM D(253, 12), Y(253), B(23), RJ(11), XK(23)
25  INPUT "FROM DISC=1,ENTER DATA=2"; J: IF J = 1 THEN GOSUB 2220:
    INPUT "2 COR XK"; ZK: INPUT "2 COR RJ"; ZJ: FOR K = 1 TO L: XK(K) =
    XK(K) * ZK: NEXT: FOR J = 1 TO W: RJ(J) = RJ(J) * ZJ: NEXT ELSE GOTO 40
30  INPUT "DIRECT=1,INDIRECT=2,CALCULATE A=3,STOP=4"; J
32  IF J = 1 THEN GOTO 70
34  IF J = 2 THEN GOSUB 3220: GOTO 3380
36  IF J = 3 THEN GOSUB 3220: GOTO 6010
    IF J = 4 THEN STOP
40  INPUT "COR RJ(J)"; C: INPUT "COR XK(K)"; B: INPUT "G"; G: FOR J = 1
    TO W: PRINT "RJ("; J; ")"; : INPUT RJ: RJ(J) = RJ * C: PRINT "X("; J; ")"; :
    INPUT X: XK(J + SK - 1) = -X * B: NEXT J
43  PRINT "RJ(J)", "-X(J)": FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J), XK(J + SK - 1):
    NEXT
45  FOR K = W + SK TO L: XK(K) = 4 * XK(K - 1) - 3 * XK(K - 2): NEXT
50  FOR K = SK TO 1 STEP -1: XK(K) = XK(K + 1) - 1.5 * (XK(K + 2) - XK(K +
    1)): NEXT
55  X = XK(W + SK - 1) - XK(1) * 2 + XK(2): FOR K = 1 TO L: XK(K) = XK(K)
    + X: NEXT
60  T1 = -XK(SK + W - 1) * G: T2 = (XK(L) * 2 - XK(L - 1) - XK(SK + W - 1)) * G /
    RA
65  GOSUB 1860: GOSUB 1280
70  FOR K = 1 TO L: PRINT XK(K); : NEXT
75  PRINT : FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J); : NEXT
100 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
120 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
140 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 200
160 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 200
180 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
200 C1 = HE + HW
220 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * RJ(2): D = 0: C = 2 * C1 / HN: GOTO
320
260 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = 2 * HS: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
    GOTO 320
280 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
300 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
320 B = A1 / HE: A = A1 / HW
340 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
360 E = A + B + C + D
380 IF K = 1 THEN Y(I) = -A * T1: A = 0: GOTO 440
420 IF K = L THEN Y(I) = -B * T2: B = 0
440 B(1) = A: B(W) = D: B(W + 1) = -E: B(W + 2) = C: B(W + W + 1) = B
```

```

480   FOR KK = 1 TO W: II = I - W - 1 + KK: IF II < 1 OR B(KK) = 0 GOTO 520

500   Z = B(KK) / D(II, 1): Y(I) = Y(I) - Y(II) * Z: FOR JJ = 1 TO W + 1: T = KK +
      JJ - 1: B(T) = B(T) - D(II, JJ) * Z: NEXT
520   NEXT: FOR JP = 1 TO W + 1: D(I, JP) = B(JP + W): B(JP + W) = 0: B(JP) = 0:
      NEXT: B(W + 1) = 0: A = N - 1: PRINT Q; 1018, A; : NEXT
540   NEXT K
560   FOR K = N TO 2 STEP -1: FOR I = K - 1 TO K - W STEP -1: IF I < 1 OR D(K,
      1) = 0 THEN GOTO 580 ELSE Y(I) = Y(I) - Y(K) * D(I, K - I + 1) / D(K, 1)
580   NEXT: NEXT
600   FOR I = 1 TO N: IF D(I, 1) = 0 THEN GOTO 620 ELSE Y(I) = Y(I) / D(I, 1)
620   NEXT
625   GOSUB 680: GOTO 6010
680   I = 0: A = 3
700   IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
720   OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
740   FOR K = 1 TO KK: I = I + 1: C$ = C$ + MKS$(Y(I)): NEXT: LSET A$ = C$:
      PUT 1, A: CLOSE : A = A + 1: IF I <> N GOTO 700
760   RETURN
1280  OPEN "R", 1, F$, 255
1300  FIELD 1, 255 AS A$
1320  C$ = "": FOR K = 1 TO L: C$ = C$ + MKS$(XK(K)): NEXT
1340  FOR J = 1 TO W: C$ = C$ + MKS$(RJ(J)): NEXT
1360  C$ = C$ + MKS$(TB): C$ = C$ + MKI$(PT)
1380  LSET A$ = C$
1400  PUT 1, 2: CLOSE
1420  RETURN
1860  OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
1862  A = W: GOSUB 1870: A = L: GOSUB 1870: A = SK: GOSUB 1870: A = G:
      GOSUB 1870
1864  A = RA: GOSUB 1870: A = T1: GOSUB 1870: A = T2: GOSUB 1870: A = TH:
      GOSUB 1870
1866  A = SJ: GOSUB 1870
1868  LSET A$ = C$: PUT 1, 1: CLOSE : RETURN
1870  C$ = C$ + MKS$(A): RETURN
2220  OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: GET 1, 1: C$ = A$: CLOSE
2222  I = 0: GOSUB 2230: W = A: GOSUB 2230: L = A: GOSUB 2230: SK = A:
      GOSUB 2230: G = A
2224  GOSUB 2230: RA = A: GOSUB 2230: T1 = A: GOSUB 2230: T2 = A: GOSUB
2230  TH = A
2226  GOSUB 2230: SJ = A
2228  GOTO 2240
2230  A = CVS(MID$(C$, I * 4 + 1, 4)): I = I + 1: RETURN
2240  PRINT "W,L,SK,G,RA,T1,T2,TH,SJ"; W; L; SK; G; RA; T1; T2; TH; SJ
2320  C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
2340  FIELD 1, 255 AS A$
2360  GET 1, 2: C$ = A$
2400  I = 1: FOR K = 1 TO L: XK(K) = CVS(MID$(C$, I * 4 - 3, 4)): I = I + 1: NEXT

```

```

2420 FOR J = 1 TO W: RJ(J) = CVS(MID$(C$, 4 * I - 3, 4)): I = I + 1: NEXT
2460 CLOSE : RETURN
3220 I = 0: A = 3
3240 IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
3260 C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
3280 FIELD 1, 255 AS A$
3300 GET 1, A
3320 C$ = A$: FOR K = 1 TO KK: I = I + 1
3340 Y(I) = CVS(MID$(C$, K * 4 - 3, 4)): NEXT: CLOSE
3360 A = A + 1: IF N <> I GOTO 3240
3370 RETURN
3380 FOR I = 1 TO N: D(I, 1) = Y(I): NEXT: TA = 1.5: TB = 1
3440 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
3460 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
3480 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 3540
3500 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 3540
3520 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
3540 C1 = HE + HW
3560 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * HN: D = 0: C = C1 * 2 / HN: GOTO 3660
3600 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = HS * 2: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
GOTO 3660
3620 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
3640 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
3660 B = A1 / HE: A = A1 / HW
3680 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
3700 E = A + B + C + D
3760 D(I, 2) = A: D(I, 3) = B: D(I, 4) = C: D(I, 5) = D: D(I, 6) = E
3780 NEXT J
3800 NEXT K
3820 FOR JJ = 1 TO 100: D(1, 1) = TA * (T1 * D(1, 2) + D(W + 1, 1) * D(1, 3) +
D(2, 1) * D(1, 4)) / D(1, 6) - (TA - 1) * D(1, 1)
3840 FOR I = 2 TO W: D(I, 1) = TA * (T1 * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1,
1) * D(I, 4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): NEXT
3880 I = W + 1
3900 FOR K = 2 TO L - 1: FOR J = 1 TO W
3920 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I,
4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
3960 NEXT
3980 FOR J = 1 TO W - 1
4000 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + T2 * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I, 4) + D(I
- 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
4010 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I, 3) * T2 + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I,
6) - (TA - 1) * D(I, 1)
4020 I = W * (SK - 1) + 1
4040 PRINT "D(I)", "Y(I)", "TB"; TB: FOR K = SK TO W + SK - 1: PRINT D(I, 1), Y(I)
4060 I = I + W + 1: NEXT
4080 TB = TB + 1: NEXT
4100 FOR I = 1 TO N: Y(I) = D(I, 1): NEXT: GOSUB 680: GOTO 6010
4200 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220: GOTO 3380

```

```

4540 K = SK + J - 1: Y1 = XK(K - 1) - XK(K): Y2 = XK(K + 1) - XK(K): X1 = RJ(J
- 1)-
RJ(J): X2 = RJ(J + 1) - RJ(J): T4 = ATN(((Y1 / Y2) * X2 - (Y2 / Y1) * X1) /
(Y1 - Y2)): PRINT (T4 * 180 / (4 * ATN(1))): : RETURN
6000 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220
6010 HT = ATN((RJ(W) - RJ(W - 1)) / (XK(SK + W - 1) - XK(SK + W - 2))): H = 1:
HH = W - 1
6015 X3 = 0: X4 = 0: XY = 0: Y3 = 0: X5 = 0: X6 = 0: YX = 0: Y5 = 0: S1 = 0: S2 = 0
6020 II = (W + SK - 1) * W: FOR J = H TO HH
6030 B = 0: I = (J + SK - 2) * W + J: D = 0
6040 FOR K = J + SK - 1 TO SK + W - 2: JJ = K - SK + 1
6050 Y = Y(I) - (Y(I + W + 1) + Y(I)) / 2: B = B + Y * (XK(K + 1) - XK(K)): D = D
+ Y * (RJ(JJ + 1) - RJ(JJ)): I = I + W + 1: NEXT
6060 GOSUB 4540
6065 Y = XK(SK + W - 1) - XK(SK + J - 1): B = B / Y
6070 C = (SIN(HT) - SIN(T4)) / Y: PRINT B: C
6075 Y = RJ(W) - RJ(J): D = D / Y: E = (COS(T4) - COS(HT)) / Y: PRINT D: E
6077 IF J < 8 THEN S2 = S2 + 1: X5 = X5 + E: X6 = X6 + E * E: YX = YX + D * E:
Y5 = Y5 + D
6080 IF J > 1 OR J = 10 THEN S1 = S1 + 1: X3 = X3 + C: X4 = X4 + C * C: XY =
XY + C * B: Y3 = Y3 + B
6082 NEXT
6085 A = (YX * (S2) - X5 * Y5) / (X6 * (S2) - X5 * X5): PRINT "AX=": A
6090 B = (XY * (S1) - X3 * Y3) / (X4 * (S1) - X3 * X3): PRINT "AY=": B: (A + B) / 2
INPUT "NEW RES=1,ITERATIVE=2,CHANGE START=3,NEW
DATA=4,STOP=5": J
IF J = 1 THEN GOTO 6000
6095 IF J = 2 THEN GOTO 3380
6097 IF J = 4 THEN GOTO 25
6100 IF J = 3 THEN INPUT "START J": H: INPUT "END J": HH: GOTO 6015
STOP

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Yavuz

Soyadı : OCAK

Doğru Yeri : KAYSERİ

Doğum Tarihi:10/01/1982

İlk öğrenimini ve liseyi Kayseri’de tamamladı. Yüksek öğrenimini 2000-2004 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladı. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Halen aynı bölümde yüksek öğrenimine devam etmektedir.

Adres : Melikgazi mah. Kızılırmak cad. No:107/35 Melikgazi/ KAYSERİ

Telefon : 05435548178

E-mail : yavuzocak@gmail.com