

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

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

**Tezi Hazırlayan
Uğur BÖYÜK**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FBT-05-06 kodu ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2005
KAYSERİ**

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI danışmanlığında **Uğur BÖYÜK** tarafından hazırlanan “**İkili Saydam Organik 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.

27.08/2005

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ



Üye : Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

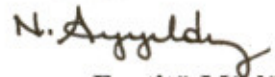


Üye : Doç. Dr. Mustafa GENÇASLAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 18/08/2005 tarih ve 2005. 28 /08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18. / .08. / 2005



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışma konusunu veren, çalıŐmalarım boyunca yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI'ya teŐekkürü bir borç bilir, minnet ve Őukranlarımı sunarım. Deneysel çalıŐmalarım sırasında, bana her konuda yardımda bulunan ve rehberlik eden, laboratuvar tecrube ve birikimini esirgemeyen sayın hocam, Yrd. Doç. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU'na, ArŐ. Gör. Mustafa EROL'a teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteğinden dolayı arkadaşım Hatice KOÇDEMİR'e teŐekkürlerimi sunarım.

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

İKİLİ SAYDAM ORGANİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Uğur BÖYÜK

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2005
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

ÖZET

Bu çalışmanın amacı Succinonitrile (SCN) – (D)Camphor (DC) ve Succinonitrile (SCN) – Pyrene (PY) ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmektir. Bu doğrultuda SCN-DC ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisi ve SCN-PY ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için bir sıcaklık gradyenti sistemi kuruldu. Gözlenen her bir oluk için sıcaklık gradyenti değerleri ölçüldü ve olukların fotoğrafları çekildi. SCN-% 0.16 mol DC ve SCN-% 0.5 mol PY alaşımlarının her biri için 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 çözeltisi ve katı SCN 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-DC ötektik sıvısıyla dengede olan katı SCN çözeltisi ve SCN-PY ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı SCN fazlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerji değerleri tespit 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 ORGANIC ALLOYS**

Uğur BÖYÜK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2005

Thesis Supervisor: Professor Necmettin MARAŞLI

ABSTRACT

The aim of the present work is to measure the solid-liquid interfacial energies in the Succinonitrile (SCN) – (D) Camphor (DC) and Succinonitrile (SCN)–Pyrene (PY) binary transparent organic alloys. A temperature gradient stage was set up to directly observe the equilibrated grain boundary groove shapes for SCN solid solution in equilibrium with the SCN-DC eutectic liquid and solid SCN in equilibrium with the SCN-PY. The temperature gradients for observed groove shapes were measured and the photographs of the grain boundary groove shapes were taken. Thermal conductivity ratio of the liquid phase to the solid phase for SCN- 0.16 mole % DC and SCN- 0.5 mole % PY alloys have also been measured. The average value of the Gibbs-Thomson coefficients for SCN solid solution and solid SCN were obtained with a numerical method by using the measured values of the groove co-ordinates, temperature gradients and the ratios of the thermal conductivities. The solid-liquid interfacial energies for SCN solid solution in equilibrium with the SCN-DC eutectic liquid and solid SCN in equilibrium with the SCN-PY were determined from Gibbs-Thomson equation. The grain boundary energies for SCN solid solution and solid SCN 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.)
$C_{s\infty}$: 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.)
h_o	: 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	Saf Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri.....	38
Tablo 2.2	İkili Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	62
Tablo 4.1	Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Okunan Koordinat Değerleri.....	87
Tablo 4.2	SCN-% 0.16 mol (D)Camphor Alaşım Sisteminin Katı ve Sıvı Fazlarının Isı İletkenlik Katsayıları Oranı.....	92
Tablo 4.3	SCN- % 0.5 mol Pyrene Alaşım Sisteminin Katı ve Sıvı Fazlarının Isı İletkenlik Katsayıları Oranı.....	93
Tablo 4.4	Katı SCN-Ötektik Sıvı SCN DC Tane Arayüzeyi için Gibbs-Thomson Katsayıları.....	98
Tablo 4.5	Katı SCN –Ötektik Sıvı SCN PY Tane Arayüzeyi için Gibbs-Thomson Katsayıları.....	98
Tablo 4.6	SCN-DC ve SCN-PY Sistemleri İçin Birim Hacim Başına Düşen Entropi Değişim Değerleri.....	100
Tablo 4.7	SCN-DC ve SCN-PY Alaşım Sistemlerinde Elde Edilen Gibbs-Thomson Katsayısı ve Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerlerinin Literatürdeki Değerler ile Karşılaştırılması.....	100
Tablo 4.8	SCN-DC ve SCN-PY Alaşım Sistemlerinde Elde Edilen Tane Arayüzey Enerji Değerlerinin Literatürdeki Değerlerle ile Karşılaştırılması.....	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1.	Eğrili Katı-Sıvı Arayüzeyi.....	2
Şekil 1.2.	Katı-Sıvı Arayüzey Şekli ile Basınçlar Arasındaki İlişki	3
Şekil 1.3.	Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinin Değişimi.....	5
Şekil 1.4.	Katı ve Sıvı Fazların Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi....	6
Şekil 1.5.	İkili Ötektik Faz Diyagramı	10
Şekil 1.6.	İkili Peritektik Faz Diyagramı	11
Şekil 1.7.	Silisyum-Kalay Monotektik Faz Diyagramı	12
Şekil 1.8.	Çözünürlük Alt Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Gösterimi	14
Şekil 1.9.	Eğrili Arayüzeyin Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklıkla Değişiminin Gösterimi.....	18
Şekil 1.10.	İki Bileşenli Bir Alaşımın Serbest Enerjinin Sabit Sıcaklıkta Bileşimle Değişimi.....	20
Şekil 1.11.	Molar Serbest Enerji- Bileşim Diyagramından Arayüzey Enerjisinin Katı-Sıvı Dengesine Etkisinin Gösterimi.....	20
Şekil 1.12.	Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Solidus ve Liquidus Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi.....	21
Şekil 1.13.	Küresel Olmayan Arayüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemlerinin Çıkarılmasında Kullanılan Diyagram	23
Şekil 1.14.	Kristalografik Yönelmenin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Üzerine Etkisinin Hesaplanmasında Kullanılan Diyagram	25
Şekil 2.1.	Homojen Olarak Çekirdeklenen Kürenin Serbest Enerjisindeki Değişim.....	33
Şekil 2.2.	Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Olarak Gösterimi.....	35
Şekil 2.3.	Çekirdeklenme Hızının Alt Soğumaya Göre Değişim Grafiği.....	37
Şekil 2.4.	Dengedeki Üç Fazın Kesişiminin Şematik Gösterimi	42
Şekil 2.5.	Farklı Sistemlerin Üçlü Dengesinin Şematik Gösterimi.....	43
Şekil 2.6.	Katı-Sıvı Arayüzeyi ile Tane Arayüzeyinin Kesişiminden Oluşan Oluk Şekli.....	44
Şekil 2.7.	Skapski Tarafından Kullanılan Deneysel Düzeneğin Şematik Gösterimi	46
Şekil 2.8.	Sıcaklık Gradyenti Bölgesel Erimesinin Şematik Gösterimi	48

Şekil 2.9.	Sabit Sıcaklık Gradyentinde Katı İçinde Hareketsiz Kalan Sıvı Damlacıklarının Şematik Gösterimi.....	49
Şekil 2.10.	Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluğunun Şematik Gösterimi.....	50
Şekil 2.11.	Bolling-Tiller Metodunda İzotropik σ_{ks} İçin Arayüzey Şekilleri	52
Şekil 2.12.	Sabit Bir Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek İçin Kullanılan Deney Sisteminin Şematik Gösterimi	53
Şekil 2.13.	Periyodik Tane Arayüzey Oluk Şekillerinin Şematik Gösterimi	54
Şekil 2.14a.	λ ve d Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli	55
Şekil 2.14b.	Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi.....	55
Şekil 2.15.	R 'nin Üç Farklı Değeri İçin δ 'nın θ ile Değişimi.....	56
Şekil 2.16.	Saydam Organik Malzemelerde Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek İçin Jones Tarafından Kurulan Sıcaklık Gradyenti Sistemi..	57
Şekil 2.17.	y ile θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili	60
Şekil 3.1a.	Isıtıcı Bloğu Oluşturan Parçaların Şekilleri.....	66
Şekil 3.1b.	Isıtıcı Blok Diyagramı.....	66
Şekil 3.2.	Soğutucu Blok Diyagramı.....	69
Şekil 3.3.	Deney Sisteminin Genel Görünüşü.....	69
Şekil 3.4.	Epoxy Kaplamalı K Tipi Termal Çiftlerin Birleşme Noktasının Şematik Gösterimi.....	71
Şekil 3.5.	Ark Kaynak Makinesi.....	71
Şekil 3.6.	Termal Çiftlerin Yerleştirildiği Buz-Su Sisteminin Şematik Gösterimi..	73
Şekil 3.7.	Mikroskop Altında İncelenen Numune Kalıbının Şematik Gösterimi....	73
Şekil 3.8.	Görüntü Analiz Sistemi	74
Şekil 3.9.	Gerçekte Daire Şeklinde Olan Alümina Borunun Görüntü Analiz Sistemiyle Çekilen Fotoğrafi	75
Şekil 3.10.	Büyütme Faktörlerinin Hesabında Kullanılan Gratikulanın Yatay ve Düşey Doğrultulardaki Fotoğrafları.....	76
Şekil 3.11.	Görüntü Analiz ve Deney Sisteminin Blok Diyagramı.....	76
Şekil 3.12a.	Numune Kalıbının Üstten Şematik Gösterimi.....	79
Şekil 3.12b.	Numune Kalıbının Yandan Şematik Gösterimi.....	79

Şekil 3.13.	Numune Kalıbına İkili Organik Alaşımın Doldurulmasının Şematik Gösterimi	80
Şekil 4.1.	Denge Durumunda Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekli.....	84
Şekil 4.2.	a) Küçük Bir Sıcaklık Azalmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Katılaşma b) Küçük Bir Sıcaklık Artışında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Erime.....	85
Şekil 4.3.	Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi.....	86
Şekil 4.4.	Doğrusal Katılaşırma Fırınının Şematik Gösterimi.....	89
Şekil 4.5.	Isı İletkenlik Katsayıları Oranını Ölçmek İçin Tasarlanan Numune Kalıbı.....	90
Şekil 4.6.	SCN-% 0.16 mol (D)Camphor Alaşım Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğuma Eğrileri.....	92
Şekil 4.7.	SCN- % 0.5 mol Pyrene Alaşım Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğuma Eğrileri.....	93
Şekil 4.8.	Katı SCN-Ötektik Sıvı SCN DC Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.....	96
Şekil 4.9.	Katı SCN –Ötektik Sıvı SCN PY Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.....	97
Şekil 4.10.	Tane Arayüzey Enerjisinin Hesaplanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluğu.....	101

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
KISALTMA VE SİMGELER.....	v
TABLOLARIN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
BÖLÜM 1 KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ	1
1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. TEMEL KAVRAMLAR.....	1
1.2.1. Arayüzeyin Tanımı.....	1
1.2.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi.....	3
1.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge.....	4
1.2.4. Sürücü Kuvvet.....	7
1.3. İKİLİ FAZ DİYAGRAMLARI.....	8
1.3.1. Faz ve Bileşen Kavramları.....	8
1.3.2. Faz Diyagramı.....	9
1.3.3. İkili Ötektik Faz Diyagramı.....	9
1.3.4. İkili Peritektik Faz Diyagramı.....	10
1.3.5. İkili Monotektik Faz Diyagramı.....	11
1.4. SIVI-KATI DÖNÜŞÜMÜ İÇİN ALT SOĞUMALAR.....	12
1.4.1. Kinetik Alt Soğuması, ΔT_k	13
1.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması, ΔT_s	13
1.4.3. Eğrilik Alt Soğuması, ΔT_r	14
1.5. EĞRİLİ KATI- SIVI ARAYÜZEYİ İÇİN DENGE ŞARTLARI.....	15
1.5.1. Tek bileşenli Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi.....	16
1.5.2. İki Bileşenli Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi.....	17
1.6. KÜRESEL OLMAYAN YÜZEYLER İÇİN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ.....	22
1.7. ANİZOTROPİNİN ETKİSİ.....	24

BÖLÜM 2 KATI - SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ TAYİN ETME

METOTLARI	28
2.1. GİRİŞ.....	28
2.2. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN TEORİK YAKLAŞIMLARDAN HESAPLANMASI.....	28
2.3. ÇEKİRDEKLENME TEORİLERİ.....	31
2.3.1. Homojen Çekirdeklenme Teorisi Kullanılarak Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi.....	31
2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme	34
2.4. KRİSTAL BÜYÜTME TEORİSİNDEN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ.....	37
2.5. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN DENEYSEL ÖLÇÜM METOTLARI.....	41
2.5.1. Dihedral Açının Ölçümünden Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi.....	42
2.5.1.1. Üç Fazın Denge Durumu.....	42
2.5.1.2. İki Fazın Denge Durumu.....	44
2.5.2. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulamasıyla Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi.....	44
2.5.2.1. Skapski Metodu.....	45
2.5.2.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu.....	47
2.5.2.3. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu.....	48
2.5.3. Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluşu Metodu.....	49
2.5.3.1. Bolling ve Tiller Metodu.....	51
2.5.3.2. Nash ve Glicksman Metodu.....	54
2.5.3.3. Gündüz ve Hunt Metodu.....	58
BÖLÜM 3 DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL METOD	64
3.1. GİRİŞ.....	64
3.2. DENEY SİSTEMİ.....	65
3.2.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi.....	65
3.2.1.1. Isıtıcı Sistem.....	65

3.2.1.2. Soğutucu Sistem.....	67
3.2.2. Sıcaklığı ve Sıcaklık Gradyentini Ölçme Sistemi.....	70
3.2.3. Görüntü Analiz Sistemi.....	73
3.3. İKİLİ ORGANİK ALAŞIM SİSTEMİNİN SEÇİMİ.....	77
3.4. NUMUNE HAZIRLAMA.....	77
3.4.1. İkili Organik Alaşımın Hazırlanması.....	77
3.4.2. Numune Kalıbı Hazırlama.....	78
3.4.3. Numune Kalıbının Doldurulması.....	80
3.5. SONUÇ.....	81
BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA	82
4.1. GİRİŞ.....	82
4.2. KATI FAZIN SICAKLIK GRADYENTİNİN ÖLÇÜMÜ.....	82
4.3. DENGEDEKİ TANE ARAYÜZEY OLUK ŞEKİLLERİNİN ÖLÇÜMÜ.....	84
4.3.1. Oluk Fotoğraflarının Seçimi.....	85
4.3.2. Oluk Koordinatlarının Tayini.....	86
4.4. BÜYÜTME FAKTÖRÜ.....	87
4.5. FAZLARIN ISI İLETKENLİK KATSAYILARI ORANININ ÖLÇÜMÜ.....	88
4.6. GIBBS-THOMSON SABİTİNİN HESAPLANMASI.....	94
4.6.1. Succinonitrile (SCN) – D Camphor (DC) İkili Ötektik Sistem.....	95
4.6.2. Succinonitrile – Pyrene (PY) İkili Ötektik Sistem.....	95
4.7. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESABI.....	99
4.8. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN TAYİNİ.....	99
4.9. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESABI.....	101
4.10. SONUÇ.....	102
KAYNAKLAR.....	104
EK-1.....	112
EK-2.....	114
EK-3.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	119

BÖLÜM 1

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. GİRİŞ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , maddelerin temel fiziksel sabitlerinden (örneğin yoğunluk, öz direnç, erime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik vb.) birisi olup, sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde katı-sıvı arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji şeklinde tarif edilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi, katı-sıvı faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde, katılaştırma teorisinde önemli rol oynamaktadır [1]. Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde gerekli olan temel kavramlar, sıvı-katı dönüşümündeki alt soğumalar ve ikili faz diyagramları hakkında geniş bilgi verilecektir. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinin ve anizotropik arayüzey enerjisinin katı-sıvı denge şartlarına etkileri izah edilecektir. Son olarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde kullanılan eğrilik alt soğuma denklemi (Gibbs-Thomson denklemi) elde edilecektir.

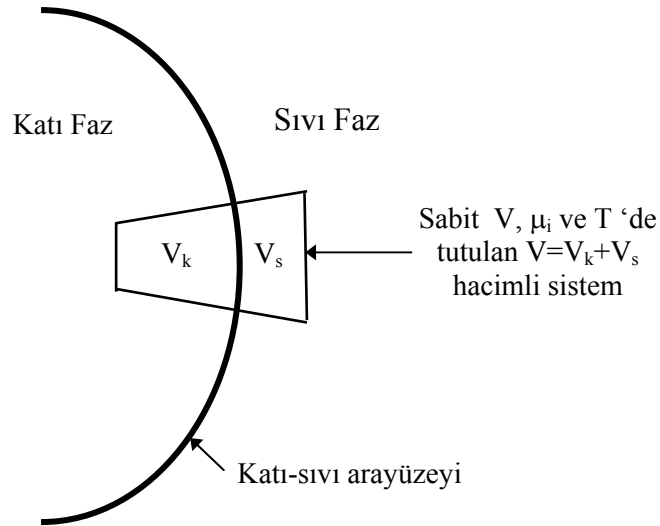
1.2. TEMEL KAVRAMLAR

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde gerekli olan temel kavramlar bu kesimde tartışılacaktır. Bu kavramları arayüzeyin tanımı, arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki, Gibbs serbest enerjisi ve denge, sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvet şeklinde sıralayabiliriz.

1.2.1. Arayüzeyin Tanımı

İki fazı birbirinden ayıran sınıra arayüzey denir. Katı-sıvı arayüzeyi ise katı faz ile sıvı fazın birlikte dengeye gelmesiyle oluşan arayüzeydir. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyi oluşturan fazların arayüzeye olan etkilerini tanımlamak gerekir.

Arayüzey komşu fazların özelliklerini etkilemesine karşın arayüzeyden uzaklaştıkça komşu fazların her birinin kendi içerisinde homojen olduğu yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olamayacağını ortaya koydu [2]. Eğer fazların kütle yoğunlukları aynı ise atomik etkileşmelerden dolayı arayüzeyde enerji sürekli olamaz. Fazların her biri için denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşimlerden dolayı her bir faz kendi içerisinde homojendir fakat arayüzeye mikron mertebede yakın bölgelerde homojen değildir. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelmektedir. Geçiş tabakalarının kalınlığı keyfi değildir. Geçiş tabakasının kalınlığı kimyasal denge şartından yani denge durumunda her bir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [3].

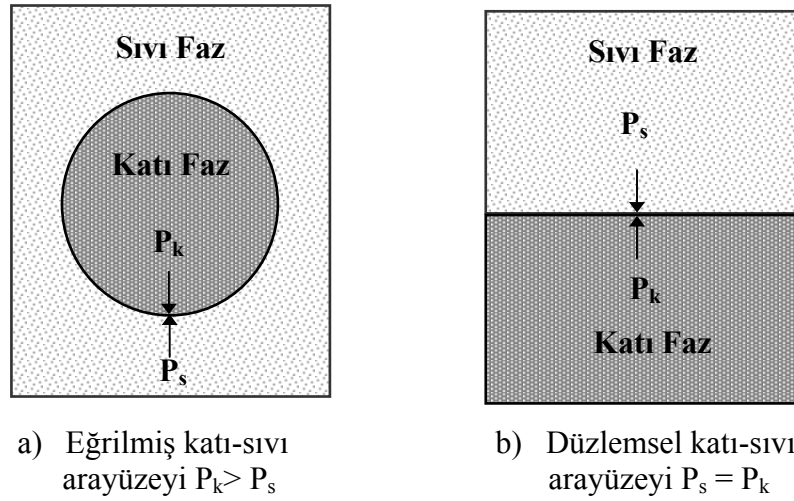


Şekil 1.1. Eğrili Katı-Sıvı Arayüzeyi [3].

Olayı basite indirgemek için Gibbs komşu fazlar arasındaki yüzeye geçiş tabakası yerine arayüzey adını verdi [2]. Arayüzey denilen bu geometrik yüzeye kadar her bir faz kendi içerisinde homojendir. Bu nedenle her bir faz için homojen fazların termodinamiği kullanılabilir. İki fazın V_k ve V_s hacimlerinin tespit edilebilmesi için arayüzeyin konumunun bilinmesi şarttır. Arayüzeyin şekli arayüzey özelliklerini belirlediği için arayüzeyin şeklinin de bilinmesi önemlidir. Arayüzey komşu fazların birbirini ile temas ettiği geçiş yüzeyinde oluşur. Eğer arayüzey düz ise yani eğrilik sıfır ise arayüzeyin gerçek konumunun bilinmesine gerek yoktur (Şekil 1.2). Çünkü bu

durumda arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirme anında arayüzey alanında bir değişiklik olmaz. Fakat eğrili bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü eğrilikleri farklı arayüzeylerin alanları da farklı olacağından arayüzey özellikleri de farklı olacaktır [3].

Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı, geçiş tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilir boyutlarda ise arayüzeyin konumu çok önemlidir. Fakat eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok büyük ise arayüzeyin konumundan kaynaklanan hata miktarı ihmal edilebilir düzeyde olacaktır [3].



Şekil 1.2. Katı-Sıvı Arayüzey Şekli ile Basınçlar Arasındaki İlişki [1].

Gibbs, tek bileşenli bir sistemde arayüzeydeki atom yoğunluğunun sıfır olduğunu iddia etti ($N_s = 0$). Böyle bir arayüzeyin yerleşimi için $N_1 + N_2 = N$ olmalıdır. Burada N sistemdeki parçacıkların toplam sayısı, N_1 ve N_2 ise her bir fazdaki parçacıkların sayısıdır. İki bileşenli sistemlerde arayüzeydeki atom yoğunluğu sıfır değildir. Bu nedenle iki bileşenli sistemlerde katı-sıvı arayüzeyi için yukarıdaki eşitlik $N_1 + N_2 + N_s = N$ formuna dönüşür. Sistemin kütlesine bağlı olan bütün termodinamik özellikler; hacim ve yüzeyden gelen katkıların toplamı olarak tanımlanabilir [3].

1.2.2. Arayüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi

Arayüzey enerjisi sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi γ ise, birim uzunluk başına yüzey gerilim kuvvetidir [3,4]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey

enerjisi birbirine eşit değildir çünkü arayüzey enerjisi yönetime bağlıdır. Yüzey gerilim ile arayüzey enerjisi arasındaki ilişki [5,6],

$$\gamma_{ij} = \delta_{ij}\sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}}\right) \quad i, j=1,2 \quad (1.1)$$

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. $\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}}$ ifadesinin hesaplanmasında arayüzeyin yönelimi sabit kabul edilmiştir [4]. Arayüzey enerjisi izotropik (yönelimden bağımsız) ise yani $\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}} = 0$ ise yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Burada i ve j yönetime karşılık gelmektedir.

1.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge

Katı-sıvı faz dönüşümleri sabit sıcaklık ve sabit basınçta meydana gelen bir faz dönüşümü olup, bir sistemin kararlılığı sistemin Gibbs serbest enerjisiyle tanımlanır. Gibbs serbest enerjisi,

$$G = H - TS \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir [7]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü)'dir. Entalpi ise,

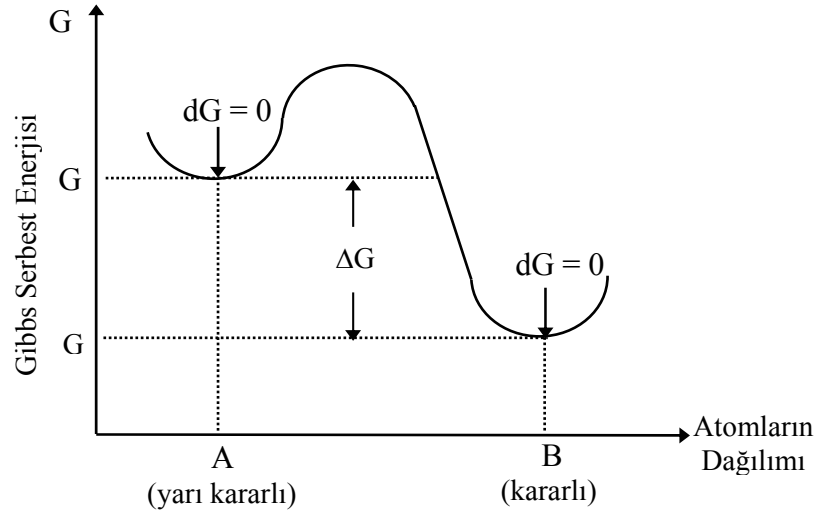
$$H = E + PV \quad (1.3)$$

şeklinde tanımlanır. Burada P basınç, V hacim ve E sistemin iç enerjisidir. Atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı sistemin iç enerjisini oluşturur. Kinetik enerji katıdaki atomların titreşim enerjisinden ve sıvıdaki atomların titreşim, öteleme ve dönme enerjilerinden, potansiyel enerji ise atomların bağ enerjilerinden ve birbirleri ile olan etkileşme enerjilerinden ileri gelir. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde PV terimi E ile kıyaslandığında PV terimi çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \cong E$ olur. Klasik termodinamikte sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bulunan yalıtık bir sistemin Gibbs serbest enerjisi minimum değerde ise bu sistemin dengede olduğu söylenir. Yani yalıtık bir sistemin denge durumu için Gibbs serbest enerjisi matematiksel olarak,

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 1.3’de Gibbs serbest enerjisinin atomların dağılımına göre nasıl değiştiği görülmektedir. Şekil 1.3’den de görüldüğü gibi A ve B durumlarında denklem (1.4) sağlanmış durumdadır. B durumunda sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek en küçük değerine sahip olduğundan sistem **kararlı denge** durumundadır denir. A durumunda ise Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfırdır fakat mümkün olabilecek minimum değerden büyük olduğu görülmektedir. 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 [7].

Bir sistemde faz dönüşümünün olabilmesi için son durumun Gibbs serbest enerjisinin ilk durumun Gibbs serbest enerjisinden küçük olması gerekir. Başka bir ifadeyle faz dönüşümünün olabilmesi için $\Delta G < 0$ olmalı, yani sistemin ilk durumunun Gibbs serbest enerjisi G_1 ve son durumunun Gibbs serbest enerjisi G_2 ise sistemin ilk durumdan son duruma geçebilmesi için $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ olmalıdır. Sistem, kararlı denge durumuna ulaşabilmek için yüksek enerjili durumdan (G_1) düşük enerjili duruma (G_2) geçmek isteyecektir.



Şekil 1.3. Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinin Değişimi [7].

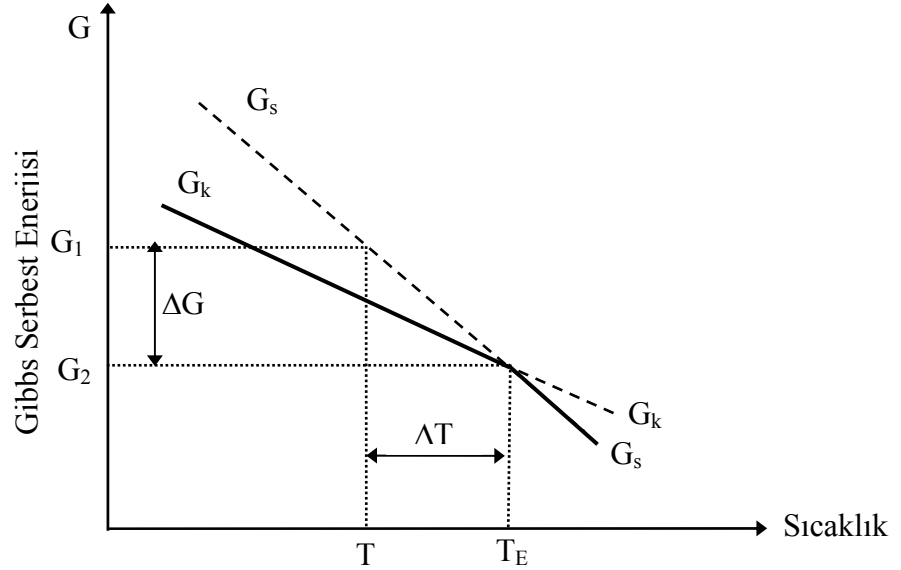
Sabit kütleli ve sabit bileşimli bir sistem için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamiğe göre,

$$dG = -S dT + VdP \quad (1.5)$$

şeklindedir. Sabit basınçta $dP = 0$ olduğundan,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.6)$$

olur. Buradan sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 1.4’de gösterilmektedir. Sıvı fazın entropisinin katı fazın entropisinden büyük olmasından dolayı Şekil 1.4’den görüldüğü gibi sıvının Gibbs serbest enerjisi (G_s) katının Gibbs serbest enerjisinden (G_k) daha hızlı azalmaktadır. 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. Buradan da anlaşılacağı üzere erime noktasında katı ve sıvı faz dengede birlikte bulunurlar.



Şekil 1.4. Katı ve Sıvı Fazların Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi.

Eğer bir sıvı erime sıcaklığı T_E 'nin altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvının T_E sıcaklığında aniden katıya dönüşeceği beklenecektir. Fakat durum her zaman beklenildiği gibi olmayabilir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller sıvı fazdan katı faza geçerken soğutma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının birkaç derece altında katılaşabildikleri gibi erime sıcaklığının $300\text{ }^\circ\text{C}$ altında da katılaşabildikleri gözlenmiştir

[8,9]. Bunun sebebi; ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için büyük miktarda bir enerjiye gereksinim duyulmasıdır. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri için T_E 'nin altında ΔT kadar bir sıcaklık değişimine ihtiyaç vardır. Bu sıcaklık düşmesi sırasında sıvıdaki atom veya moleküller katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi sıvı-katı faz dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.

1.2.4. Sürücü Kuvvet

Bir sıvı Şekil 1.4'de görüldüğü gibi ΔT kadar soğutulursa Gibbs serbest enerjisinde $\Delta G = G_k - G_s$ kadarlık bir değişim oluşacaktır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşma için gerekli olan sürücü kuvveti sağlar [7]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki şekilde elde edilebilir; Sabit basınç altında katı ve sıvı fazlarının erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan erime sıcaklığına kadar Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin lineer olduğu kabul edilerek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri,

$$G_s = H_s - T S_s \quad \text{ve} \quad G_k = H_k - T S_k \quad (1.7)$$

veya

$$\Delta G = G_k - G_s = H_k - H_s - T(S_k - S_s) = \Delta H - T\Delta S \quad (1.8)$$

şeklinde elde edilir. Burada k indisi katı ve s indisi de sıvı fazı göstermektedir. Saf bir maddenin faz dönüşüm sıcaklığında yani T_E 'de $G_k = G_s$ olacağından $\Delta G = 0$ olur. Buna göre denklem (1.8) 'den,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} = \frac{L}{T_E} \quad (1.9)$$

yazılabilir. Burada ΔS erime entropisi ve L gizli erime veya katılaşma ısısıdır. Bu noktadan hareketle herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim (1.8) ve (1.9) denklemlerinden,

$$\Delta G \cong \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G \cong L - \frac{LT}{T_E} = \frac{L(T_E - T)}{T_E} = \frac{L \Delta T}{T_E} = \Delta T \Delta S \quad (1.10)$$

elde edilir. Denklem (1.10)'a sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya sürücü kuvvet denir [7].

1.3. İKİLİ FAZ DİYAGRAMLARI

1.3.1. Faz ve Bileşen Kavramları

Faz, homojen maddenin bir parçası olarak tarif edilir. Başka bir deyişle bir fazın mekanik olarak bölünmesiyle oluşan küçük parçalar, özellikleri bakımından birbiriyle aynıdır. Fazlar arasındaki temel fark, atomların dizilişlerinden ve kristal yapılarından kaynaklanmaktadır. Bir faz farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapıları hep aynıdır. Bir faz tek bir maddeden oluşmak zorunda değildir. Örneğin gazlar bir başka gaz ile istenilen oranda karıştırılarak tek faza sahip yeni bir gaz oluşturulabilir. Sıvı veya katıların fazlarının sayısı ise birbiri içerisindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Örneğin zeytinyağı ve su birbirleri ile karışmazlar. Zeytinyağı üstte su altta olmak üzere iki farklı faz oluştururlar. Bununla beraber alkol ve su birbirleri içerisinde hangi oranda karıştırılırlarsa karıştırılırsın çözünürler ve bunların karışımından tek bir faz oluşur. Benzer şekilde su ve tuz karıştırılırsa tek fazlı bir karışım elde edilir. Fakat su içerisine atılan tuz miktarı çözünürlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve bu defa iki fazlı bir karışım elde edilir [10]. Bir alaşım sistemi için herhangi bir sıcaklık ve bileşimde tek bir sıvı faz vardır fakat pek çok katı faz olabilir [11].

Faz sistemleri tek bileşenli (saf), iki bileşenli (ikili), üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi içerisindeki bileşenlerin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom veya molekül sayısıdır. Örneğin buz, su ve su buharı tek bileşenli bir sistemdir. Su bileşeninin (H₂O) oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucunda oluşmuş olması suyun tek faz olması gerçeğini değiştirmez. Çünkü normal şartlar altında oksijen ve hidrojenin birbirinden ayrılması mümkün değildir. Bakır-Çinko metalik alaşım sistemi iki bileşenli bir sistemdir. Bakır-Çinko metalik alaşım sisteminin farklı kristal yapıya sahip altı fazı vardır fakat bütün fazlar bakır ve çinkonun cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir [10].

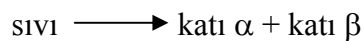
1.3.2. Faz Diyagramı

Faz diyagramları, maddenin farklı basınç, sıcaklık ve bileşimdeki mikroyapısını gösteren haritalardır [11]. Bu üç özelliği tek bir diyagramda göstermek zor ve kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-sıcaklık, basınç-bileşim ve sıcaklık-bileşim şeklinde ele alınırlar. Faz diyagramları tek bileşenli maddeler için çizildiği gibi ikili ve üçlü alaşım sistemleri için de çizilebilir. İkili sistemlerde katı-sıvı geçişlerinde basıncın etkisi genellikle ihmal edilir [12]. İkili faz diyagramları, iki metalik yada organik malzemelerin farklı oranlarda karıştırılması ile ortaya çıkan farklı fazları sıcaklığa bağlı olarak gösteren diyagramdır [11].

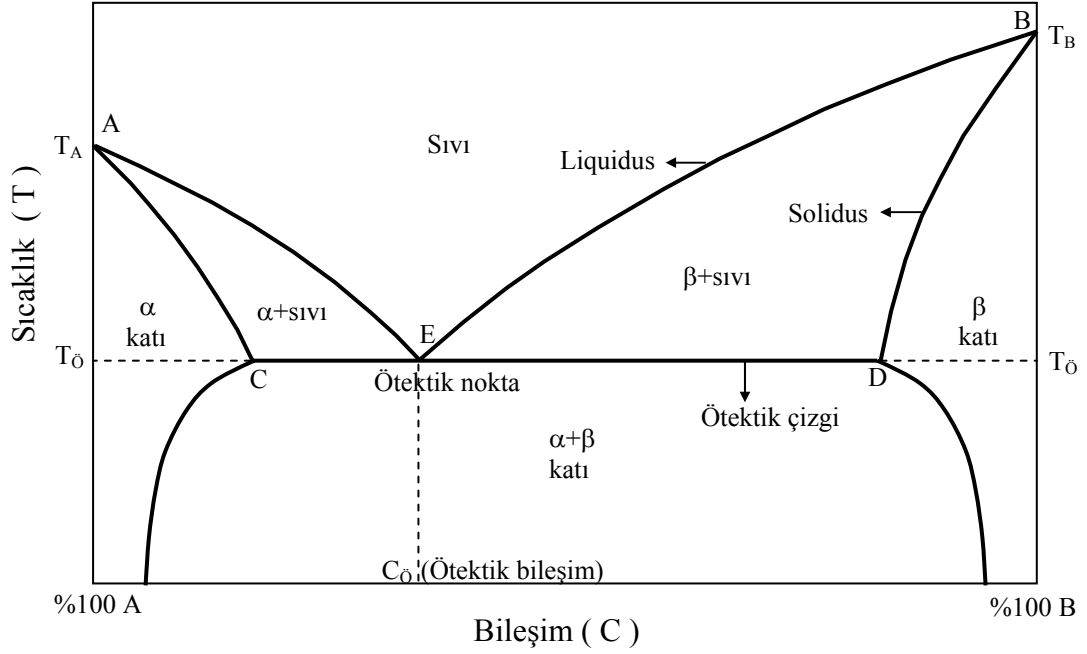
İkili alaşımların sıcaklık-bileşim faz diyagramlarında yatay eksen bileşim, düşey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Yatay eksen A ve B gibi iki saf organik maddenin mümkün olan bütün bileşim değişimlerini gösterir. Yatay eksenin başlangıcında % 100 oranında A maddesi, bitişinde ise % 100 oranında B maddesi vardır. Bileşim ya ağırlıkça orana göre yada atomik orana göre belirlenir. Düşey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Faz diyagramlarında sıcaklık birimi olarak °C veya K kullanılır.

1.3.3. İkili Ötektik Faz Diyagramı

Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren metal yada organik malzemelerin her ikisinin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşıma denir. Örneğin saf haldeyken alüminyumun erime sıcaklığı 660 °C, silisyumun erime sıcaklığı 1430 °C'dir. Al-Si alaşımının ötektik erime sıcaklığı ise 577 °C'dir. Ötektik nokta; faz diyagramında V şeklinde olan liquidus eğrilerinin tabanındaki noktadır. Ötektik noktaya karşılık gelen bileşime ise ötektik bileşim denir. Ötektik bileşime sahip bir alaşım, saf maddelerde olduğu gibi ötektik sıcaklıkta aniden erir [12]. Ötektik bileşimdeki sıvı faz soğutulursa aynı anda iki farklı katı faz elde edilir. Yani sıvı alaşımın katılaştırılması neticesinde katı α ve β fazlarının karışımı elde edilir. Böylece ötektik reaksiyon,



şeklinde tanımlanır [11].

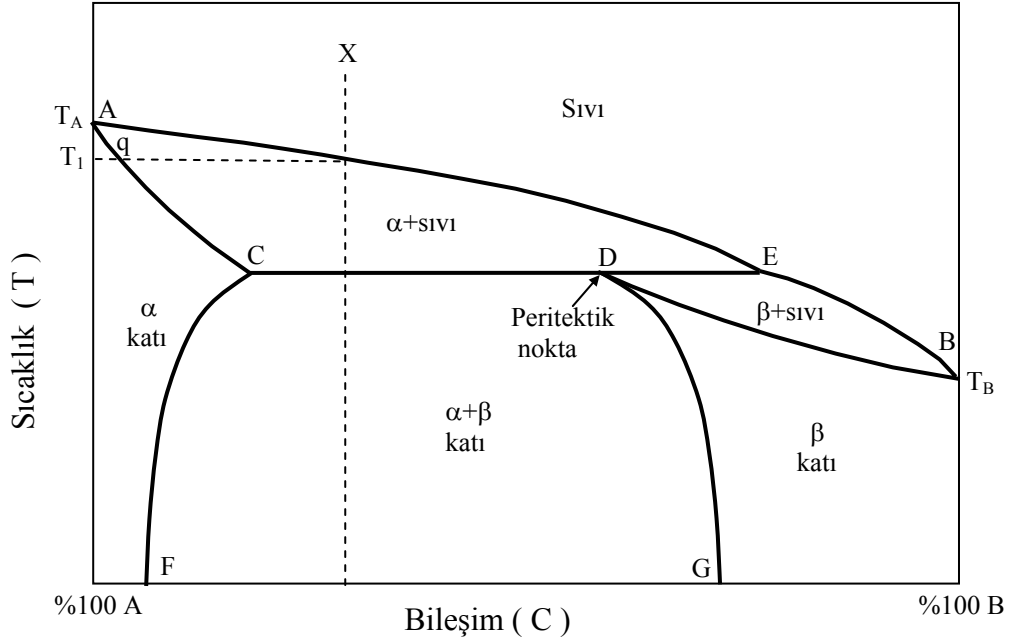


Şekil 1.5. İkili Ötektik Faz Diyagramı [12].

Şekil 1.5’de ikili ötektik bir faz diyagramı görülmektedir. Bu diyagramda A noktası saf haldeki A maddesinin erime sıcaklığını, B noktası ise saf haldeki B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. E noktası ötektik noktadır. AE ve BE eğrileri liquidus eğrileridir ve bu eğrilerin üzerinde sadece sıvı faz vardır. CD doğrusu ise ötektik çizgidir ve bu çizginin altında α ve β fazlarına ait katı fazlar birlikte bulunur. Solidus, liquidus ve ötektik çizgi arasındaki bölgelerde ise katı ve sıvı fazlar birlikte bulunur.

1.3.4. İkili Peritektik Faz Diyagramı

Peritektik alaşım; alaşımı meydana getiren saf haldeki iki maddenin erime sıcaklıklarının arasında bir erime sıcaklığına sahip olan alaşıma denir. Örneğin saf haldeki alüminyumun erime sıcaklığı $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, saf haldeki titanyumun erime sıcaklığı $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’dir. Peritektik bileşimdeki Al-Ti alaşımının erime sıcaklığı ise $665\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’dir. Şekil 1.6’da metalik ikili alaşımlarda peritektik faz diyagramı gösterilmiştir. Bu şekilde A noktası A maddesinin erime sıcaklığını, B noktası ise B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. AEB eğrisi liquidus eğrisini, ACDB eğrisi ise solidus eğrisini göstermektedir. FC ve GD eğrileri ise çözünürlük (solvus) eğrileridir. CDE yatay doğrusu peritektik çizgi, D noktası ise peritektik nokta olarak adlandırılır [12, 13, 14].



Şekil 1.6. İkili Peritektik Faz Diyagramı [12].

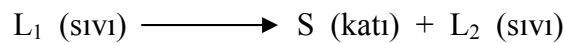
Şimdi Şekil 1.6'daki X kompozisyonuna sahip sıvının soğutulmasını düşünelim. Sistem soğutulduğunda T_1 sıcaklığında katılaşma başlayacak ve q bileşiminde α katı fazı oluşacaktır. Katılaştırmaya devam edildiğinde sıvının bileşimi liquidus eğrisini takip ederek E noktasına kadar, katının kompozisyonu ise solidus eğrisini takip ederek C noktasına kadar ilerleyecektir. Peritektik sıcaklığa yaklaşıldığında E bileşimindeki sıvı, C bileşimindeki α katısı ile dengededir. Peritektik sıcaklıktaki bu iki faz birbirleriyle reaksiyona girerek β katı fazını oluştururlar. Bu reaksiyon,



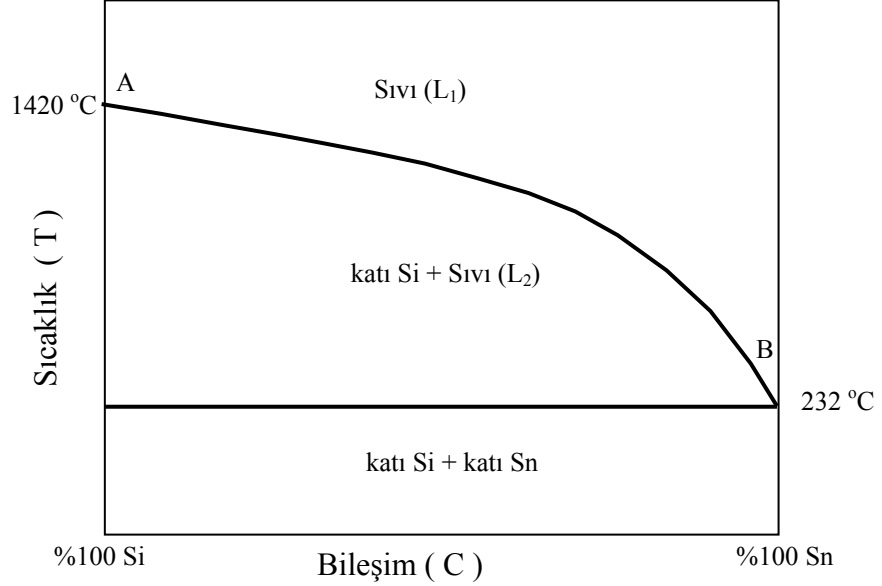
şeklinde gösterilebilir. İşte bu reaksiyona peritektik reaksiyon denir [12].

1.3.5. İkili Monotektik Faz Diyagramı

Şekil 1.7' de görüldüğü gibi Liquidus çizgisi A maddesinin erime sıcaklığından B maddesinin erime sıcaklığına kadar devam eden ve sürekli bir eğri şeklinde olan ikili alaşımlara monotektik alaşım denir [12]. Monotektik reaksiyon ise, L_1 sıvı fazının aynı anda S katı fazı ile L_2 sıvı fazının oluşmasına neden olmasına denir. Yani monotektik reaksiyon,



şeklinde gerçekleşir [13]. Şekil 1.7’de Silisyum-Kalay metalik ikili alaşımına ait monotektik faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 1.7. Silisyum-Kalay Monotektik Faz Diyagramı [12].

1.4. SIVI-KATI DÖNÜŞÜMÜ İÇİN ALT SOĞUMALAR

Katılaştırma bir maddenin sıvı durumdan katı duruma geçmesi olarak ifade edilir. Katılaştırma T_E erime sıcaklığında olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_1 sıcaklığında gerçekleşebilir. Bunun nedeni; sıvının içerisinde yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşabilmesi için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Bu enerji T_E ve T_1 arasındaki sıcaklık farkıyla kendini gösterir. Bu fark ΔT alt soğuması olarak adlandırılır [15]. Bir ikili alaşımda alt soğuma arayüzeyin eğriliğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Katılaşma için gerekli olan alt soğuma;

$$\Delta T = T_E - T_1 = \Delta T_k + \Delta T_s + \Delta T_r \quad (1.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ΔT_k kinetik alt soğuması, ΔT_s çözünürlük alt soğuması ve ΔT_r eğrilik alt soğumasıdır.

1.4.1. Kinetik Alt Soğuması, ΔT_k

Bütün malzemelerde atomların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişini engelleyen bir enerji engeli vardır. Eğer arayüzey denge 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. Diğer taraftan katıdan sıvıya geçen atomların sayısı sıvıdan katıya geçen atomların sayısından daha fazla ise bu durumda sıvı faz büyür ve 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 dengeye gelir. Katı-sıvı arayüzeyi dengede ise sistem ister saf olsun isterse çok bileşenli olsun kinetik alt soğuma, $\Delta T_k = 0$ olur.

1.4.2. Çözünürlük Alt Soğuması, ΔT_s

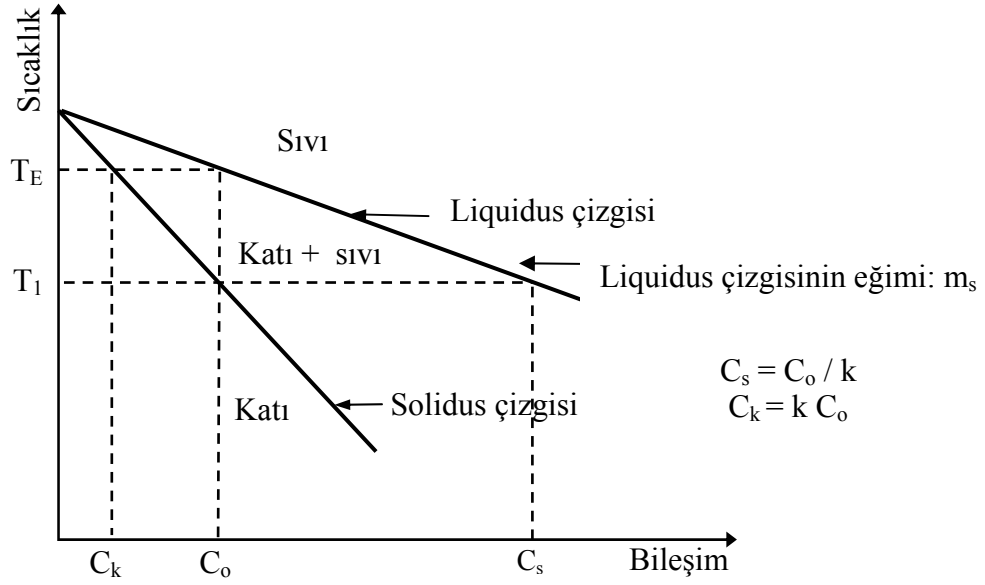
Çözünürlük alt soğuması, katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimindeki farklılıktan (bileşim gradyenti) dolayı meydana gelir. Çözünürlük alt soğuması (Şekil 1.8.) [16];

$$\Delta T_s = T_E - T_1 = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (1.12)$$

olarak ifade edilir.

Burada C_s sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimi, C_o eğrili arayüzey üzerindeki sıvının bileşimi, m_s liquidus 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 isterse de daha fazla bileşenli olsun sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_s = 0$ olur [15].

Buradan da anlaşılacağı üzere katı-sıvı arayüzeyinin dengede olduğu durumlarda toplam alt soğuma sadece eğrilik alt soğumasına eşittir, yani $\Delta T = \Delta T_r$ olur.



Şekil 1.8. Çözünürlük Alt Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Gösterimi [16].

1.4.3. Eğrilik Alt Soğuması, ΔT_r

Eğrilik alt soğuması diğer adıyla Gibbs-Thomson alt soğuması, katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı meydana gelmektedir. Eğrili bir arayüzeyde kimyasal ve mekanik denge göz önüne alınır; eğrilik alt soğuması ΔT_r ,

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.13)$$

olarak verilir [15]. 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 (1.13) denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (1.14)$$

şekline dönüşür. Bölümün bu kesiminde eğrili bir arayüzeyin kimyasal ve mekanik denge şartı göz önüne alınarak tek bileşenli (saf maddeler) ve çok bileşenli (alaşımlar) sistemler için eğrilik alt soğuma denklemi çıkartılacaktır. Yüzey enerjisinin anizotropisi (yönelime bağlılığı) ve küresel olmayan arayüzey şekillerinin eğrilik alt soğumasına etkisi tartışılacaktır. Son olarak erime entropisi ΔS^* ve arayüzeyin eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 'ye bağlı olarak genel bir eğrilik alt soğuma denklemi elde edilecektir. Elde

edilecek olan bu denklem katı-sıvı arayüzey enerjilerinin tayin edilmesinde kullanılacaktır.

1.5. EĞRİLİ KATI- SIVI ARAYÜZEYİ İÇİN DENGE ŞARTLARI

Bir sistemin dengede olduğunu söyleyebilmek için o sistemin mekanik, termal ve kimyasal olarak dengede olması gerekir. Katı-sıvı arayüzeyi hareket etmediği zaman mekaniksel dengede, arayüzeyin sıcaklığı sabit bir sıcaklıkta tutulduğunda ise arayüzey termal dengededir. Arayüzeyin kimyasal dengesinin nasıl sağlandığı konusu üzerinde ise bu kesimde durulacaktır. Kimyasal denge halinde fazların kimyasal potansiyeller eşit olmalıdır.

Kimyasal potansiyel; sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisi olarak tarif edilir. Kimyasal potansiyeli matematiksel olarak tarif edersek sabit basınç ve sıcaklıktaki çok küçük bir miktar A maddesi, yeterince büyük bir faza ilave edilirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A yeterli derecede küçükse sistemin serbest enerjisi ilave edilen A'nın miktarıyla orantılı olarak artar [7]. Böylece kimyasal potansiyel,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.15)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. Tek bileşenli bir sistemde, sabit sıcaklık ve basınçta i türünün içine bir mol yine i türünden bir madde katıldığında serbest enerjideki artış kimyasal potansiyele eşittir. Yani $\Delta G = \mu_i$ 'dir ve tek bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin değerindeki artış basit olarak i 'nin molar serbest enerjisidir [17]. Böylece,

$$g_i = \mu_i \quad (1.16)$$

dir. Burada g_i , molar serbest enerji ve μ_i ise i bileşeninin kimyasal potansiyelidir. Şekil 1.2'de gösterildiği gibi sabit V hacimli iki faza ve fazları birbirinden ayıran bir arayüzeye sahip 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 daima daha büyük olacaktır (Şekil 1.2a). Denge durumunda serbest enerji yüzeyin şeklindeki herhangi bir sonsuz küçük değişim için kararlıdır. Bu durumda,

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (1.17a)$$

veya

$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (1.17b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik yüzey enerjileri için sabittir. $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (1.17b)'de kullanıldığında,

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (1.18)$$

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,

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (1.19)$$

olduğundan ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından,

$$\frac{dA}{dV_k} = \frac{2}{r} \quad (1.20)$$

elde edilir. (1.20) denklemi (1.18)'de yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \quad \Rightarrow \quad \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (1.21)$$

elde edilir [18]. Bu denkleme Laplace denklemi denir. Bu denklem yüzey enerjisi ile eğrilmiş arayüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi verir. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} ile, r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

1.5.1. Tek bileşenli Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi

Tek bileşenli bir sistemin molar hacmi denklem (1.5) ve (1.16)'dan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (1.22)$$

şeklinde tanımlanır. Tek bileşenli maddeler için katı ve sıvı fazlar arasındaki molar

serbest enerji değişimi yani sürücü kuvvet,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v dP \quad (1.23a)$$

$v = \text{sabit için,}$

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (1.23b)$$

olur. (1.21) ve (1.23) denklemleri kullanılarak molar serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (1.24)$$

şeklinde yazılır. Katı ve sıvının denge sıcaklığına eğriliğin etkisi Şekil 1.9'da görölmektedir. Eğrilmiş arayüzey üzerindeki sıcaklık denge sıcaklığından ΔT kadar aşağıdadır. Şekil 1.9'dan Δg ifadesi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (1.25)$$

olarak tanımlanır. Denklem (1.25) ve (1.23b) denklemleri birbirine eşitlenir ve gerekli düzenleme yapılırsa tek bileşenli maddeler için eğrilik aşırısı soğuması denklemi,

$$\Delta T_r \Delta S = v \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{v \Delta P}{\Delta S} = \frac{v}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{v}} \quad (1.26)$$

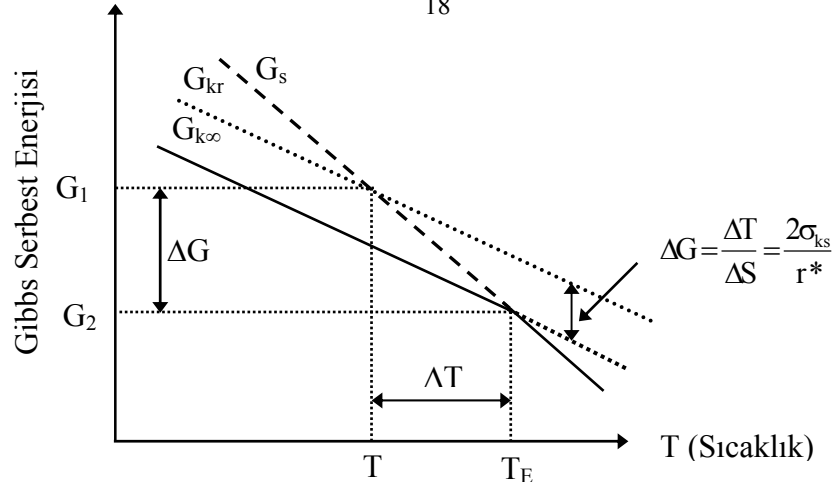
olur. Buradan,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.27)$$

elde edilir. Burada; σ_{ks} katı-sıvı yüzey enerjisi, r eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına düşen entropi değişimidir. Denklem (1.27) Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir.

1.5.2. İki Bileşenli Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi

İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjisi, tek bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjilerindeki gibi basit değildir. İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjileri, Şekil 1.10'da göröldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonudur.



Şekil 1.9. Eğrili Arayüzeyin Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklıkla Değişiminin Gösterimi.

Denklem (1.15)'den hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1.28)$$

olarak yazılabilir. Burada n_A ve n_B sırasıyla A ve B bileşenlerinin atomlarının sayısı, μ_A ile μ_B ise sırasıyla A ve B bileşenlerinin kimyasal potansiyelleridir. Sabit bileşim ve sıcaklıkta sıkıştırılmayan küresel bir katı için yüzeyin eğriliğinden meydana gelen molar serbest enerji,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A v_k^A + n_B v_k^B \end{aligned} \quad (1.29)$$

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

Denklem (1.29)'dan faydalanarak serbest enerji değişimi,

$$\begin{aligned} \Delta g &= n_A \int_{P_S}^{P_k} v_k^A dP + n_B \int_{P_S}^{P_k} v_k^B dP \\ \Delta g &= (n_A v_k^A + n_B v_k^B) \Delta P \\ \Delta g &= v_k \Delta P \end{aligned} \quad (1.30)$$

şeklinde bulunur. Sıkıştırılmayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (1.21) denkleminde faydalanarak,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v_k \quad (1.31)$$

şeklinde elde edilir. Burada v_k katının molar hacmi olup

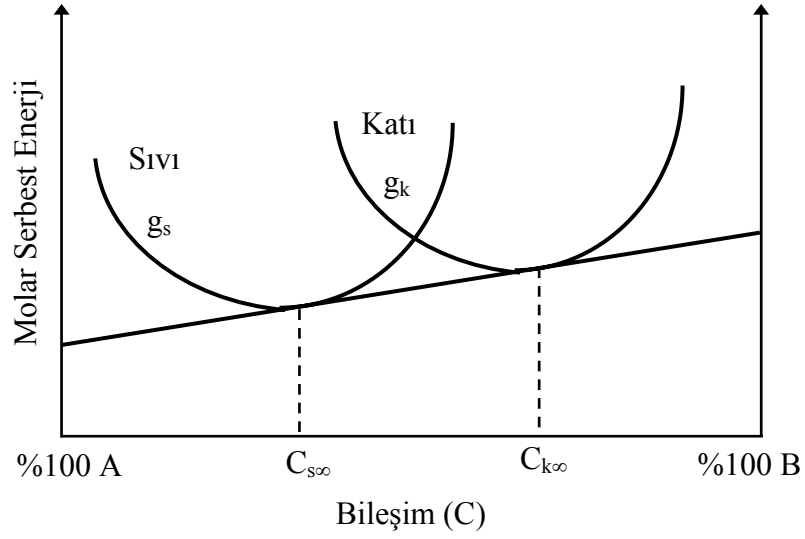
$$v_k = n_A v_k^A + n_B v_k^B \quad (1.32)$$

şeklinde tanımlanır. İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşimlerindeki değişim Şekil 1.10'da gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$, 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 1.11'de görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{sr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil 1.11 ve Şekil 1.12'den elde edilebilir. Dolayısıyla ΔT_r , katı ve sıvı fazların bileşimleri, liquidus eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir.

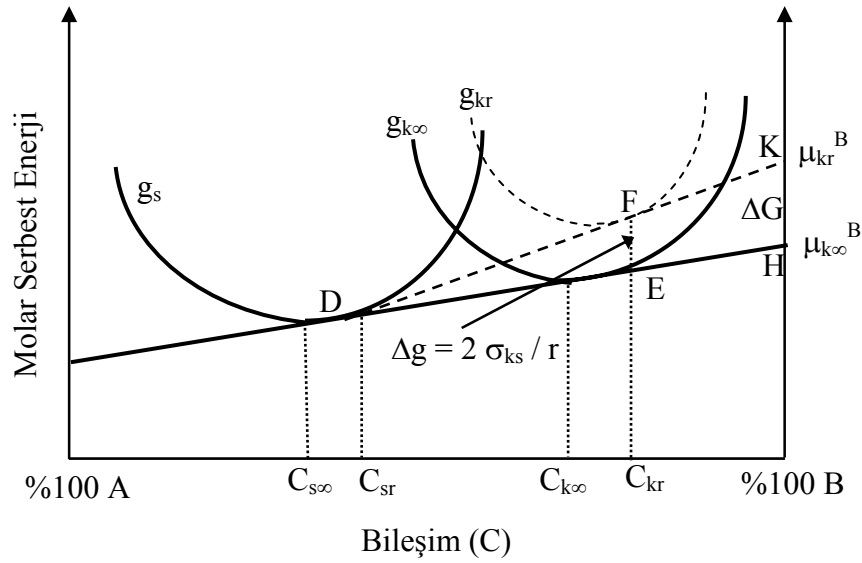
Şekil 1.12'den sıvı bileşimdeki değişim $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 1.11) çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{D}HK \sim \overset{\Delta}{D}EF$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (1.33)$$

olarak tanımlanır. Burada μ_{kr} eğrilmiş 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. İki Bileşenli Bir Alaşımın Serbest Enerjinin Sabit Sıcaklıkta Bileşimle Değişimi.

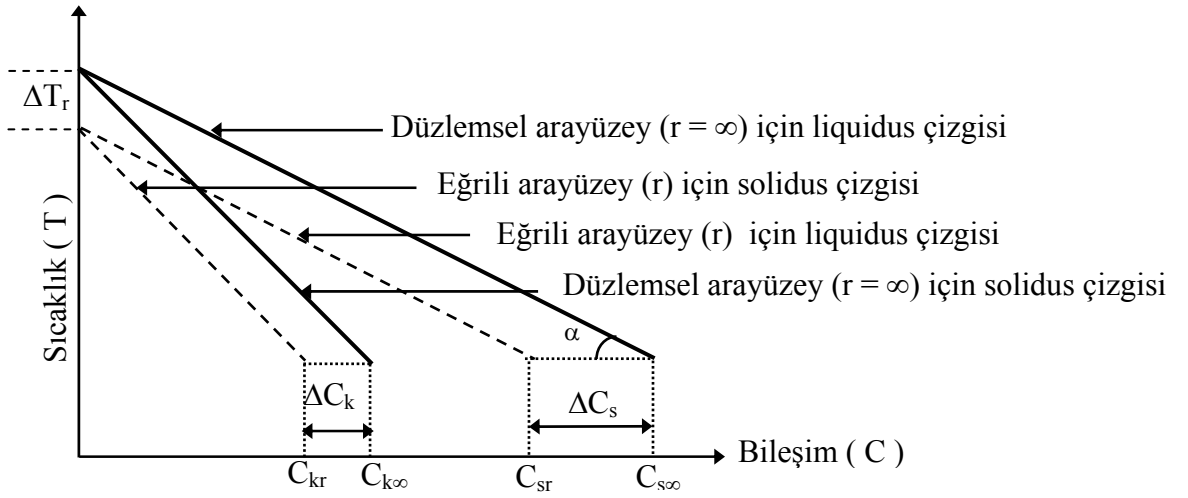


Şekil 1.11. Molar Serbest Enerji- Bileşim Diyagramından Arayüzey Enerjisinin Katı-Sıvı Dengesine Etkisinin Gösterimi.

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

$$\mu_A = \mu_0 + R T \ln (XC) \quad (1.34)$$

şeklindedir [19]. Burada μ_0 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,



Şekil 1.12. Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Solidus ve Liquidus Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi.

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (1.35)$$

olarak verilir [19]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.36)$$

olur. Buradan,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.37)$$

elde edilir. Böylece denklem (1.31), (1.33) ve (1.37)'den faydalanarak sıvı bileşimindeki değişim,

$$\Delta C_s = \frac{2 \sigma_{ks}}{r RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.38)$$

olarak elde edilir. Sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden ileri gelen sıvı bileşimindeki değişim (ΔC_s); Şekil 1.12'deki liquidus 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,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k (1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{r RT (C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.39)$$

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli maddeler için entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT (C_{k\infty} - C_{s\infty})}{m_s (1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (1.40)$$

olarak tanımlanır [18]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimleri ve m_s sıvının eğimidir. (1.40) denklemi (1.39) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} v_k \quad (1.41)$$

elde edilir. Bu denklem daha önce tek bileşenli maddeler için elde ettiğimiz denklem (1.27) ile aynı yapıdadır. Denklem (1.41) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmede kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin başka bir şeklidir.

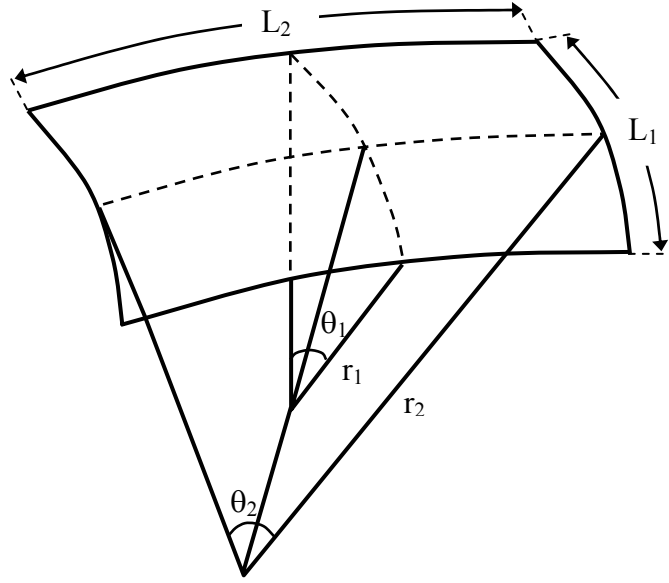
Şimdiye kadar anlatılan konularda yüzey enerjilerinin tayininde kullanılan Gibbs-Thomson denklemini çıkartırken arayüzeyin küresel olduğu ve arayüzey enerjisinin izotropik olduğu yani yönelime bağlı olmadığı kabul edildi. Literatürdeki çalışmalara geçmeden önce arayüzeyin küresel olmama durumunu ve kristalografik yönelimlerin arayüzey enerjisine etkilerini açıklamada fayda vardır.

1.6. KÜRESEL OLMAYAN YÜZEYLER İÇİN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

Arayüzey enerjisini şimdiye kadar hep küresel yüzeyler için incelendi. Bu kesimde ise Gibbs-Thomson eşitliğini küresel olmayan bir yüzey için elde edeceğiz [5,18]. Şekil 1.13'de eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 , yay uzunlukları L_1 ve L_2 olan bir yüzey elemanını göz önüne alalım. Şekilden 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,

$$\begin{aligned} dA &= (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 - \theta_1 \theta_2 r_1 r_2 \\ dA &= (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr + \theta_1 \theta_2 dr^2 \end{aligned} \quad (1.42)$$

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



Şekil 1.13. Küresel Olmayan Arayüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemlerinin Çıkarılmasında Kullanılan Diyagram [1,18].

Böylece (1.42) denklemi,

$$dA \cong (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.43)$$

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

$$\begin{aligned} dV &= (r_1 \theta_1)(r_2 \theta_2) dr \\ dV &= r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr \end{aligned} \quad (1.44)$$

olur. Elde edilen dA ve dV terimleri (1.18) denkleminde ($\Delta P dV = \sigma_{ks} dA$) yerine yazılırsa,

$$\Delta P r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr = \sigma_{ks} (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.45)$$

elde edilir. Buradan,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.46)$$

elde edilir. (1.46) denklemini (1.23b) denklemine yerine yazarsak,

$$\Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) v \quad (1.47)$$

bulunur. Burada $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ 'nin yerine $\frac{2}{r}$ alınırsa ($r_1 = r_2 = r$), (1.25), (1.27), (1.31) ve (1.39) 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.

1.7. ANİZOTROPİNİN ETKİSİ

Şimdiye kadar anlatılan kesimlerde yüzey enerjisinin kristalografik yönelim ile değişmediği yani izotropik olduğu kabul edildi. Fakat katı-sıvı arayüzey enerjisi, katı fazın kristalografik yönelimine bağlı olarak değişecektir [2,4].

Yüzey enerjisi yönelimin bir fonksiyonu olduğunda Şekil 1.14'de gösterildiği gibi düz yüzeyin en düşük enerji konumuna dönmesini sağlamak için bir kuvvet çiftine ihtiyaç vardır. Bu kuvvete karşı yapılan iş [18],

$$\Omega_1 = 2 FL h \delta\theta \quad (1.48)$$

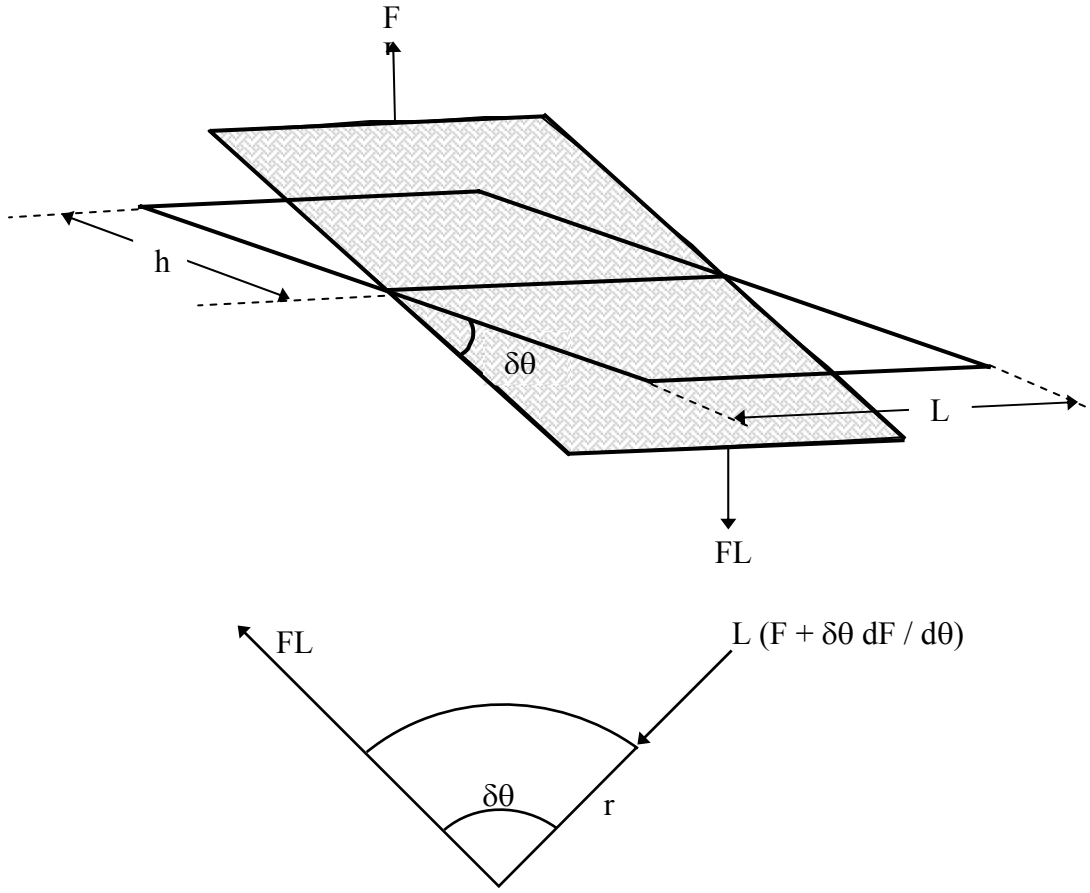
şeklinde tanımlanır. Burada F, birim uzunluk başına düşen kuvvet olup h, L ve $\delta\theta$ ifadeleri Şekil 1.14'de tanımlanmıştır. Denge durumunda bu kuvvete karşı yapılan iş yüzey enerjisindeki değişime eşit olmalıdır. Bu ise,

$$\Omega_2 = 2 h L \frac{d\sigma_{ks}}{d\theta} \delta\theta \quad (1.49)$$

şeklinde verilir. (1.48) ve (1.49) denklemlerinden

$$F = \frac{d\sigma_{ks}}{d\theta} \quad (1.50)$$

elde edilir. Şekil 1.14'de görüldüğü gibi iki farklı kuvvet olmasına rağmen düz yüzey üzerine etkileyen düşey doğrultuda net kuvvet sıfırdır. Bununla beraber yüzey üzerine etkileyen FL iç kuvveti, arayüzey eğriliğinden ileri gelen dış kuvvete eşit değildir. Dolayısıyla eğrilmiş arayüzey üzerindeki net kuvvet,



Şekil 1.14. Kristalografik Yönelmenin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Üzerine Etkisinin Hesaplanmasında Kullanılan Diyagram [18].

$$\Delta F = FL + L \frac{dF}{d\theta} \delta\theta - FL$$

$$\Delta F = L \frac{dF}{d\theta} \delta\theta \quad (1.51)$$

$$\Delta F = L \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \delta\theta$$

ile ifade edilir. Bu net kuvvet yüzey geriliminden ileri gelen kuvvete ilave edilmelidir.

Böylece tersinir olan arayüzey işi için,

$$d\Omega_s = \sigma_{ks} dA + A d\sigma_{ks}(\theta)$$

$$d\Omega_s = \sigma_{ks} L \delta\theta + L \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \delta\theta$$

$$\Delta P dV = \sigma_{ks} L \delta\theta + L \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \delta\theta \quad (1.52)$$

$$\Delta P L r \delta\theta = \sigma_{ks} L \delta\theta + L \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \delta\theta$$

olarak yazılabilir. (1.52) denkleminde tek boyutta eğrilmiş arayüzey üzerindeki basınç farkı,

$$\Delta P = \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \right) \frac{1}{r} \quad (1.53)$$

şeklinde yazılır. İki boyutlu eğrilik göz önüne alındığı takdirde,

$$\Delta P = \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_1^2} \right) \frac{1}{r_1} + \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_2^2} \right) \frac{1}{r_2} \quad (1.54)$$

ifadesiyle verilir. (1.24), (1.37), (1.38), (1.39) ve (1.40) denklemlerinden faydalanılarak sabit basınçta anizotropik arayüzey enerjisi için iki bileşenli maddelerin eğrilik alt soğuma denklemi,

$$\Delta T_r = \left[\frac{v}{\Delta S} \right] \left[\left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_1^2} \right) \frac{1}{r_1} + \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_2^2} \right) \frac{1}{r_2} \right] \quad (1.55)$$

olarak elde edilir.

Böylece eğrilik alt soğuması; arayüzeyin eğriliği, yüzey enerjisi ve yüzey enerjisinin (yönelime göre) ikinci dereceden türevinin bir fonksiyonudur. (1.55) denklemi, birim alana düşen yüzey enerjisinin birim uzunluğa düşen yüzey gerilimine eşit olduğu durumlarda geçerlidir. Yüzey enerjisinin yüzey geriliminden farklı olduğu durumlarda problem çok karmaşıktır ve yeni bir düzenleme gerekir. Daha önce elde edilen Gibbs-Thomson denkleminin düzenlemesi ise henüz yapılmamıştır [2]. Arayüzey enerjisi izotropik iken (1.55) denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.56)$$

şeklini alır. Buradaki ΔS^* etkin entropi değişimidir. Katı-sıvı arayüzeyi küresel iken yani $r_1 = r_2 = r$ iken denklem (1.56),

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.57)$$

şeklinde olur. (1.56) denklemi Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir. Bu denklem,

katı-sıvı dönüşümlerinde katı-sıvı arayüzey enerjisinin etkisini açıklamada kullanışlı bir denklemdir. Hali hazırda katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmekte kullanılan en güvenilir metot Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren metottur. Bu çalışmada organik ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini tayin etmek için Gibbs-Thomson denklemi kullanılacaktır.

BÖLÜM 2

KATI - SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ TAYİN ETME METOTLARI

2.1. GİRİŞ

Maddelerin temel fiziksel özelliklerinden birisi olan katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}), katı-sıvı faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde, katılaştırma teorisinde önemli rol oynamaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}), katı-sıvı arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tarif edilir [1]. Saf maddelerin ve alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü oldukça zordur. Son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için çeşitli deneysel teknikler geliştirilmiştir. Bununla beraber katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininin zor olması nedeniyle bu konuda çok fazla ilerleme kaydedilememiştir. Son zamanlara kadar elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ya teorik yaklaşımlardan [20-34] yada çekirdeklenme veya kristal büyütme deneylerinden [35-57] dolaylı olarak ve belirli yaklaşımlarla edilebilmiştir. Bazı saydam organik malzemelerde [58-68] ve saydam olmayan metalik ikili alaşım sistemlerinde [69-71] ise katı-sıvı arayüzey enerjisi doğrudan deneysel olarak ölçülmüştür.

Bu bölümde, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan teorik modeller kısaca anlatıldıktan sonra yüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılan ve Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını kapsayan deneysel metotlar anlatılacaktır. Aynı zamanlarda bu deneysel metotlar içerisinde arayüzey enerjisini en güvenilir şekilde ölçmeye yarayan tane arayüzey oluşu metodu detayları ile anlatılacaktır.

2.2. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN TEORİK YAKLAŞIMLARDAN HESAPLANMASI

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel yollardan ölçülmesi oldukça zor olduğu ve uzun zaman aldığı için teorik yollarla tespit etme yoluna gidilmiştir. Bu kesimde, teorik

modeller kısaca anlatılacak ve bu modeller kullanılarak elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ile homojen çekirdeklenme teorisi kullanılarak elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri kıyaslanacaktır.

Saf malzemeler için katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesabında kullanılan en bilinen metot Skapski metodudur [20]. Bu metot en yakın komşu atomların bağlanma modeline dayanır. Bu yaklaşımdan faydalanarak saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_k} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V_k} \sigma_{sb} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m en yakın komşu atomlar arasındaki tesir kesiti, L_f erime gizli ısısı, $\frac{\Delta V}{V_k}$ molar hacmin bağıl değişimi, Ω_k katı içerisindeki atomun bir molünün alanı, σ_{sb} ise sıvı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu modelde katı-sıvı arayüzey enerjisini bulabilmek için,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (2.2)$$

kabulünün yapılması gerekmektedir. Burada σ_{kb} katı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu kabulün fiziksel bir kanıtı olmamasına rağmen Tablo 2.1’de görüldüğü gibi Turnbull’un homojen çekirdeklenme ile elde ettiği sonuçlar Skapski’nin bu yöntemle elde ettiği sonuçlarla uyum göstermektedir.

Zadumkin [21] de saf malzemeler için benzer bir yaklaşım öne sürerek katı-sıvı arayüzey enerjini tespit etmiştir. Bu metot ise elektron-iyon etkileşimi ve erime noktasındaki hacim (dolayısıyla yoğunluk) değişimine dayanmaktadır. Zadumkin katı-sıvı arayüzey enerjisine entropinin katkısının olmadığını ve düzgün bir katı-sıvı arayüzeyi için yüzey gerilimi anizotropisinin aynı olduğunu kabul etti [21]. Tablo 2.1’de Turnbull’un elde ettiği sonuçlar ile Zadumkin’in bu yöntemle elde ettiği sonuçların uyum gösterdiği görülmektedir.

Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf [22] bir çok malzeme için katı-sıvı arayüzey enerjisini geniş açılı tane arayüzeyindeki tane arayüzey enerjilerinden faydalanarak elde ettiler. Herhangi bir fiziksel delillerinin olmamasına rağmen σ_{ks} ’yi hesaplayabilmek için katı-

sıvı arayüzey enerjisini tane arayüzey enerjisinin yarısına eşit kabul ettiler. Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf 'un teorik sonuçları deneysel çekirdeklenme sonuçları ile uyum göstermektedir.

Saf malzemelerde katı-sıvı arayüzey enerjisi elde edebilmek için bir diğer metot ise Miller ve Chadwick [23] tarafından geliştirilmiştir. Bu metotta tane sınır yapısının ve tane arayüzey enerjisinin her zaman aynı olduğu farzedilerek $\frac{\sigma_{ks}}{\sigma_{gb}}$ oranının erime sıcaklığındaki değerinin yaklaşık 0.45 olduğu kabul edildi.

Yukarıda anlatılan bütün modellerde yüzey entropisinin katı-sıvı arayüzey enerjisine olan katkısı ihmal edildi. Fakat Ewing [24] tarafından katı-sıvı arayüzey enerjisine yeni bir yaklaşım getirildi. Ewing teorisinde katı-sıvı arayüzey enerjisine entropinin katkısını da dikkate aldı. Böylece arayüzeyin toplam enerjisi kristal ve eriyiğin katkılarının toplamı olarak ifade edildi.

$$\sigma_{ks} = \frac{nL}{4N_a} - T_E S_{ks} \quad (2.3)$$

Burada n yüzeydeki atomların sayısı, N_a Avogadro sayısı, L ise gizli erime ısıdır. Denklem (2.3)'deki ikinci terim entropinin katkısından gelmektedir. Bu terim sıvının entropisindeki azalma nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Ewing metodundaki hesaplamalar denge sıcaklığında tek atomlu bir maddenin düzlemsel ve sıkı paketlenmiş katı-sıvı arayüzeyi için yapılmıştır. Denklem (2.3)'deki ilk terim en yakın komşu etkileşimi kullanılarak, ikinci terim ise sıvının radyal dağılım fonksiyonunun bilinen değerlerinden elde edildi. Bu metot Waseda ve Miller [25] tarafından pek çok metalin σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanıldı ve bu sonuçların homojen çekirdeklenme sonuçları ile uyum gösterdiği gözlemlendi.

Eustathopoulos ve arkadaşları ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjisini elde edebilmek için kaba arayüzeyde en yakın komşu atom etkileşmesini kullandılar [26-31]. Bu metotta erimiş B bileşiği ile temas halindeki A katısının denge durumu, katı A matrisi içerisindeki küçük sıvı damlacığının şekli kullanılarak çalışılmıştır. Bazı ikili alaşım sistemleri için elde edilen değerler Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

İkili alaşım sistemlerinde katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek için benzer bir metot da Warren [32] tarafından geliştirilmiştir. Warren kimyasal ve yapısal katkıları dikkate alarak katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamıştır. Warren fazın molar serbest enerjisinin bileşimin bir fonksiyonu olduğunu kabul etti. Çünkü bazı sıvı B atomları katı A matrisi içerisine yada bazı katı A atomları sıvı B matrisi içerisine nüfuz etmektedir. Arayüzeydeki bu karışıklık katı-sıvı arayüzey enerjisinde bir artışa neden olmaktadır. Bu metot kullanılarak bazı alaşım sistemleri için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjileri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Miedema ve den Broeder [33] ile Nason ve Tiller [34] saf malzemelerin ve ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamada benzer bir metot kullandılar. İkili alaşım sistemlerinde A bileşeninin katı, B bileşeninin ise sıvı olduğunu kabul ettiler. İkili faz diyagramlarından görüleceği üzere ne katı nede 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 bu metoda göre bileşenlerinin etkisi yani yeni alaşım fazının etkileri dikkatlice incelenilmelidir.

2.3. ÇEKİRDEKLENME TEORİLERİ

2.3.1. Homojen Çekirdeklenme Teorisi Kullanılarak Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

Volmer ve Weber [72] ile Becker ve Doring [73] buhar içerisindeki sıvı damlacıklarının homojen çekirdeklenmelerinin kinetiğini inceleyerek homojen çekirdeklenme teorisini oluşturmuşlardır.

Herhangi bir sıvı soğutulmaya bırakıldığında erime sıcaklığında hemen katılaşmaz. Bunun yerine soğutma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta katılaşır. Sıvı erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulduğunda sıvı içerisinde bir embriyo (aynı moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu katıya benzer bir yapı) oluşur ve bu embriyonun etrafında büyüme meydana gelerek madde katılaşır. Çekirdeklenme türleri homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşittir. Homojen çekirdeklenme; saf malzemelerin yani içerisinde hiçbir yabancı madde olmayan sıvının çekirdeklendirilmesidir. Bu gerçekte çok nadir gerçekleşen bir durumdur. Homojen çekirdeklenme için çok büyük sürücü kuvvete ihtiyaç duyulur [74]. Sürücü kuvvet; aşırı

soğutulmuş sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkına denir. Homojen çekirdeklenmede serbest enerjideki toplam değişim, hacimsel serbest enerjideki azalma ve yüzey enerjisindeki artma olmak üzere iki kısımdan oluşur [75]. Böylece homojen çekirdeklenmede sürücü kuvvet,

$$\Delta G = V\Delta G_V + A_{ks}\sigma_{ks} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Burada 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,

$$\Delta G_V = \frac{L\Delta T}{T_E} \quad (2.5)$$

şeklindedir. Burada L erime gizli ısı, ΔT alt soğuma, T_E ise erime sıcaklığıdır.

Homojen çekirdeklenmenin başlangıcında oluşan embriyonun r yarıçaplı bir küre olduğunu kabul edelim. Bu embriyonun serbest enerjisindeki değişim,

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{ks} \quad (2.6)$$

ile verilir. ΔG 'nin r 'ye göre değişim grafiği Şekil 2.1'de görülmektedir. r 'nin küçük değerlerinde ΔG kritik bir değere kadar artar ve kritik değerde maksimum olduktan sonra azalır. ΔG 'nin maksimum olduğu andaki r değerine kritik yarıçap denir ve bu yarıçap r^* ile gösterilir. Kritik yarıçapa karşılık gelen serbest enerji ise ΔG^* ile gösterilir ve aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. Çekirdeklenme kritik yarıçapta başladığı için embriyonun yarıçapı r^* olur. Şekil 2.1'de kritik yarıçapta ΔG 'nin eğimi

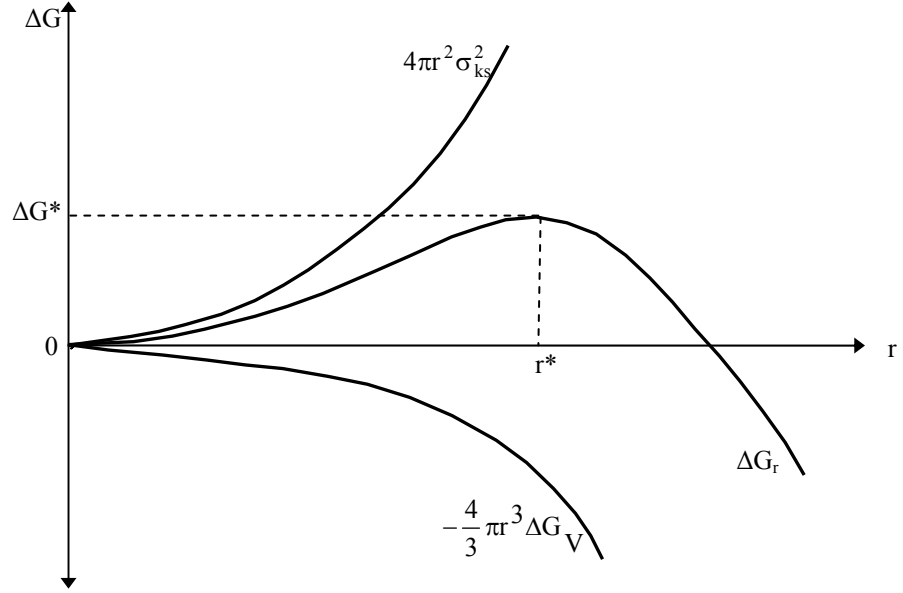
sıfır olacağından $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem (2.6)'da uygulandığında kritik yarıçap,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_V} \quad (2.7a)$$

şeklinde elde edilir. Denklem (2.5) son denklemde yerine yazılarak embriyonun yarıçapı,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks} T_E}{L\Delta T} \quad (2.7b)$$

bulunur.



Şekil 2.1. Homojen Olarak Çekirdeklenen Kürenin Serbest Enerjisindeki Değişim.

(2.7b) denklemi (2.6) denkleminde yerine yazılırsa homojen çekirdeklenme için kritik yarıçapa karşılık gelen aktivasyon serbest enerjisi,

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_{\text{v}})^2} \quad (2.8)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{4}{3}\pi r^{*2} \sigma_{\text{ks}}$$

elde edilir. Görüldüğü gibi r^* , ΔG_{v} ile doğru orantılı, σ_{ks} ile ters orantılıdır. Buradan da σ_{ks} 'nin artmasıyla ve alt soğumanın azalmasıyla kritik yarıçap artacağı anlaşılmaktadır.

Pek çok saf metalin katı-sıvı arayüzey enerjisi homojen çekirdeklenme deneyleri yardımıyla Turnbull ve arkadaşları [35,36] tarafından elde edilmiştir. Bu deneylerde homojen çekirdeklenme hızı alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Homojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{\text{hom}} = \frac{nkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_{\text{D}}}{kT}\right) \quad (2.9)$$

şeklinde verilir. Burada n birim hacim başına düşen atomların sayısı, k Boltzman sabiti, h

Planck sabiti, ΔG_D difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve ΔG^* ise çekirdeklenme için gerekli olan aktivasyon enerjisi olup,

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}}{3(\Delta S_f)^2(\Delta T)^2} \quad (2.10)$$

şeklinde verilir. Burada $\Delta T = \frac{2\sigma_{\text{ks}}}{r^* \Delta S_f}$ ile ifade edilir. Çekirdeklenme hızı ve maksimum alt soğuma ölçümlerinden faydalanarak ΔG^* , r^* ve dolayısıyla σ_{ks} hesaplanabilir.

Homojen çekirdeklenme deneylerinde heterojen çekirdeklenmeye sebep olabilecek çözünmeyen parçacıkları ortadan kaldırmak için sıvı damlacıkları çok küçük damlacıklara (çapları bir mikron ile yüz mikron arasında) bölünür. Böylece bu damlacıklardan bazıları heterojen çekirdek oluşturmayacak ve gerçek homojen çekirdeklenme meydana gelecektir. Homojen çekirdeklenme deneylerinin ilk denemelerinde çekirdeklenme hızı ve sıcaklık dilatometre ile ölçülmüştür [35,37,38]. Daha sonraki deneyler ise mikroskop altında gerçekleştirilmiştir [39,40]. Tablo 2.1’de homojen çekirdeklenme deneyleri ile elde edilen bazı saf metal, organik veya inorganik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri görülmektedir.

Homojen çekirdeklenme teorisindeki bazı eksiklikler şunlardır:

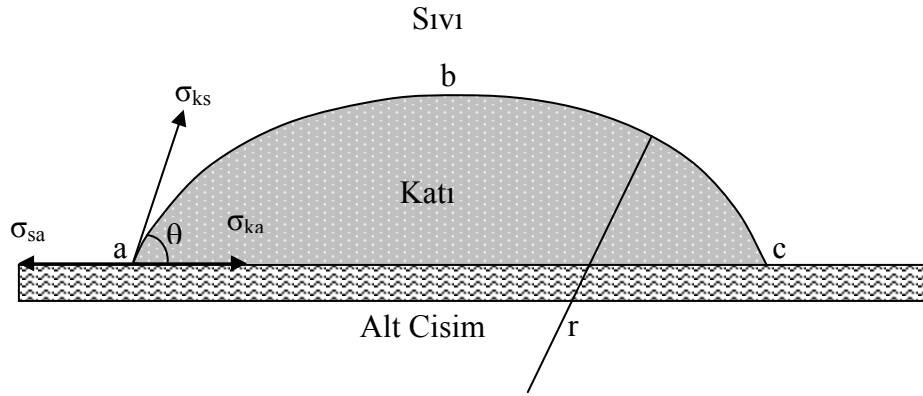
- Katı-sıvı arayüzey enerjisi erime sıcaklığının altında ($0.81 T_E$) ölçülmektedir. Ayrıca yüzey entropisinin bilinmesi gerektiği halde yüzey entropisi genellikle bilinmemektedir.
- Katı-sıvı arayüzey enerjisi çekirdek içerisindeki bütün yönelimlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.
- Homojen çekirdeklenme şartlarını sağlamak oldukça zordur ve sıvı damlacığının boyutlarını azalttığınız zaman yüksek miktarda alt soğuma gereklidir. Bu şartlar altında homojen çekirdeklenmenin gerçekleşip gerçekleşmediği konusunda tereddütler vardır.

Sonuç olarak homojen çekirdeklenme metodu katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesi için uygun ve geçerli bir metot olmasa da katı-sıvı arayüzeyinin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir [42].

2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme

Doğada en çok gözlenen çekirdeklenme heterojen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenmeye göre daha kısa sürede gerçekleşir ve sıvı içerisinde bulunan yabancı

bir madde üzerinde şapka şeklinde bir çekirdeğin oluşması ile başlar. Bu çekirdeklenme türünde düz bir alt cisim üzerine küresel bir çekirdeklenmenin olduğu kabul edilir. Şekil 2.2’de heterojen çekirdeklenme şematik olarak gösterilmiştir. Burada σ_{ks} katı çekirdeçik ile sıvı arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{ka} katı ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{sa} ise sıvı ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini ifade etmektedir. θ açısı ise ıslatma açısı olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Olarak Gösterimi.

Katı çekirdek, sıvı ve alt cisim arasındaki arayüzey enerjilerinin mekanik denge şartından,

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

elde edilir. Homojen çekirdeklenme teorisindeki benzer işlemler yapılırsa heterojen çekirdeklenme teorisi için serbest enerji ifadesi,

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

elde edilir. Kritik yarıçapta ΔG 'nin eğimi sıfır olacağından $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem

(2.12)'ye uygulanarak kritik yarıçap,

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

bulunur. Bu kritik yarıçap değeri denklem (2.12)'de yerine yazılırsa,

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

elde edilir. Burada $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ şeklinde olup temas açısı faktörü olarak adlandırılır. Denklem (2.8) ve (2.14) birbirine eşitlenirse,

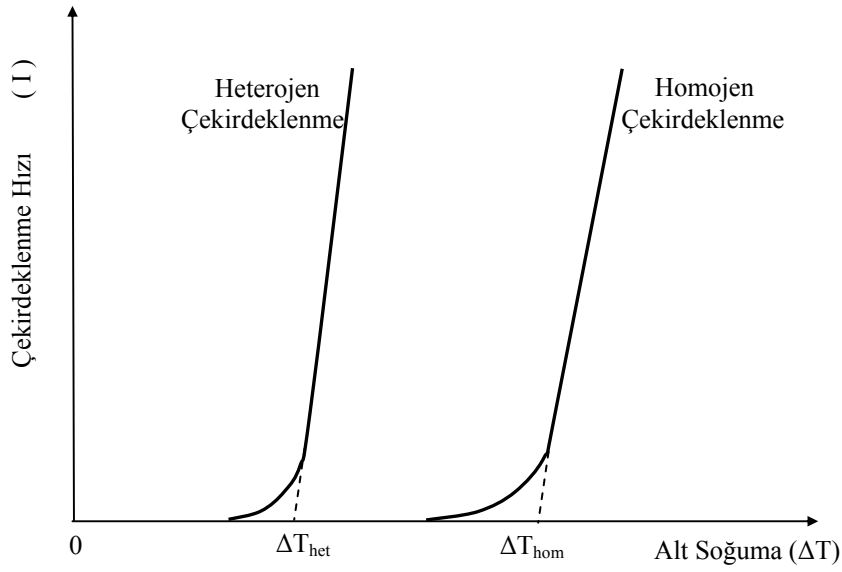
$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta) \quad (2.15)$$

elde edilir. Buradan da heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerji engeli homojen çekirdeklenmedeki enerji engelinden $f(\theta)$ faktörü kadar daha küçük olduğu görülür. Enerji engelini küçük olması heterojen çekirdeklenmenin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. (2.15) denkleminde görüleceği gibi temas (ıslatma) açısının küçük olması heterojen çekirdeklenmedeki enerji engelini azaltmaktadır. $\theta = 0$ olduğunda $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$ olur. Bu durumda çekirdeklenme yok demektir. $\theta = 180^\circ$ olduğunda $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ olur. Bu durumda ise çekirdeklenme homojendir ve çekirdeğin alt cisimle hiçbir teması yoktur. Turnbull ve Fisher [36] heterojen çekirdeklenme hızını,

$$\begin{aligned} I_{\text{het}} &= N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{D}} + \Delta G^*}{kT}\right) \\ I_{\text{het}} &= N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{D}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_{\text{V}})^2 kT} f(\theta)\right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

şeklinde hesaplamışlardır. Burada N_s alt cisim ile temas halinde bulunan birim yüzeyindeki atomların sayısı, ΔG_{D} katı-sıvı arayüzeyini geçmek için gerekli difüzyon enerjisi, ΔG_{V} ise birim hacimdeki enerji değişimidir. ΔG_{V} alt soğumanın karesiyle ΔG_{D} ise sıcaklıkla ters orantılıdır. Şekil 2.3'de çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişimini gösteren grafik görülmektedir.

Homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerinin deneysel olarak incelenememesi bu teorileri test etmek için gerekli olan katı-katı ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümündeki zorluklardan ileri gelmektedir. Son yıllarda Maraşlı ve Hunt [71] homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerini test etmek için gerekli olan katı-katı ve katı-sıvı arayüzey enerjilerini Al-CuAl₂ sisteminde doğrudan ölçtüler.



Şekil 2.3. Çekirdeklenme Hızının Alt Soğumaya Göre Değişim Grafiği.

Maraşlı ve Hunt [76] 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 enerji değerleri güvenilir olmadığı anlaşıldı.

2.4. KRİSTAL BÜYÜTME TEORİSİNDEN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ

Kristal büyüme olayında katı-sıvı arayüzey enerjisi önemli bir rol oynamaktadır. Kristal büyüme; yapısal kararlı bir büyüme olup arayüzeyin düzlemsel [43-46], dendritik [47-50] yada ötektik büyütülmesi [51,52,77] şeklinde olabilir. Katı-sıvı arayüzeyi çok yavaş olarak ilerletilir yani büyüme yavaş olursa arayüzey düzlemsel olarak büyür. Arayüzeyin ilerleme hızı artırılırsa arayüzey düzlemsellikten uzaklaşır ve çıkıntılar oluşur. Katı-sıvı arayüzey enerjisi; arayüzeyde oluşan çıkıntılarının incelenmesi sonucu elde edilen verileri Mullins-Sekerka [53] yapısal (morfolojik) kararlılık teorisinde kullanarak elde edilir. Bu metot Hardy ve Coriel [44,45] ile Hardy ve arkadaşları [46] tarafından buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanıldı. Bu metotla elde edilen sonuçlar Tablo 2.1'de gösterilen ve diğer metotlarla elde edilen sonuçların neredeyse yarısına eşit çıkmıştır. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde bu metodun kullanılması güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.

Jordan ve Hunt [51] Pb-Sn sisteminde lameller arası mesafeyi ve ötektik alt soğumayı ölçüp Jackson ve Hunt [77] ötektik teorisini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin ettiler. Jordan ve Hunt'ın elde ettikleri değerler Tablo 2.1'de gösterilen Turnbull'in homojen çekirdeklenme değerleri ile uyum göstermektedir. Fakat Al-CuAl₂ sisteminde ötektik alt soğumayı ölçemedikleri için bu sisteme ait katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde başarılı olamadılar. Yakın zamanda Maraşlı ve Hunt [71] Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Ölçülen bu arayüzey enerji değerlerini kullanarak Kim ve arkadaşları [78] ötektik büyütme teorisinin deneyle uyumlu olduğunu ortaya koydular.

Sonuç olarak teorik yollarla elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin güvenilirliği bu metotlarla elde edilen sonuçların deneysel yollarla elde edilen sonuçlarla tutarlılığına bağlıdır. Bu nedenle bundan sonraki kesimde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılan deneysel teknikler üzerinde durulacaktır.

Tablo 2.1 Saf Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (mJ /m²).

Maddeler	Homojen Çekirdeklenme Teorisinden	Teorik Yöntemlerden	Deneysel Yöntemlerden
Altın (Au)	132 [9]	110 [21]	270 ± 10 [85]
		121 [20]	190 ± 100 [26]
		148 [23]	
		167.7 [25]	
		127 [22]	
Alüminyum (Al)	93 [9]	97 [21]	131-153 [80]
		141 [25]	158 ± 30 [81]
		113 [22]	
		121 [79]	
Antimon (Sb)	101 [9]	115.5 [25]	
		83 [22]	
Bakır (Cu)	200 [39] 177 [9]	128 [20]	237 ± 26 [28]
		132 [21]	270 ± 150 [26]
		227.7 [25]	
		141 [22]	
Bizmut (Bi)	54.4 [8] 79.3 [54] 60.2 [39]	59.2 [25]	74 ± 1 [83]
		68 [22]	55-80 [82]

Tablo 2.1'in devamı

Maddeler	Homojen Çekirdeklenme Teorisinden		Teorik Yöntemlerden		Deneysel Yöntemlerden	
Civa (Hg)	23 [39]		25 [21]			
	24.4 [8]		21.8 [25]			
	31.2 [35]					
Demir (Fe)	240 [9]		264.3 [21]			
			255 [22]			
Galyum (Ga)	40.4 [39]		41 [21]			
	56 [8]		52.6 [25]			
	67.7 [38]		58 [22]			
Germanyum (Ge)	181 [9]		202 [25]			
	251 [39]		216 [22]			
Gümüş (Ag)	126 [9]		85 [21]			
	143 [39]		101 [20]			
			136 [79]			
			156.9 [25]			
			107 [22]			
İndiyum (In)	30.8 [39]					
Kalay (Sn)	54.5 [9]		60 [21]		62 ± 10 [84]	
	59 [39]		53.6 [25]		49.5-61.3 [51]	
	61.3 [33]		44 [22]			
	65 [37]					
	70.6 [54]					
Kobalt (Co)	234 [9]		303.6 [25]			
			219 [22]			
Kurşun (Pb)	69 [40]		26 [21]			
	46 [26]		32 [20]			
	33 [37]		34.6 [51]		34-42.70 [51]	
			55 [97]			
			50.2 [25]			
			34 [51]			
Lityum (Li)	30 [55]		27 [20]			
			29.7 [79]			
			36.1 [25]			
			25 [22]			

Tablo 2.1 'in devamı

Maddeler	Homojen Çekirdeklenme Teorisinden		Teorik Yöntemlerden		Deneysel Yöntemlerden	
Manganez (Mn)	206	[8]	250.5 [25] 244 [22]			
Nikel (Ni)	255	[9]	325.2 [25] 270 [22]			
Sodyum (Na)	20	[55]	15 [20] 20 [79] 22 [25] 16 [22]			
Silikon (Si)			331.5 [25]			
Su (H ₂ O)	28.3 [39] 32.1 [8] 26.1 [83] 24.2 [88] 30.8 [56]		16 ve 25 [45,46] 39 [22]		44 ± 10 [63] 29.1 ± 0.9 [89] 44 ± 10 [60] 45 ± 15 [58] 20 ± 2 [44]	
Paladyum (Pd)	209	[9]	252.1 [25] 185 [22]			
Platinyum (Pt)	240	[9]	230 [21] 312 [25] 261 [22]			
Stearic asid					135 ve 180 [59] 180 ± 10 [60]	
Lauric asid					100 ± 15 [60] 99 ± 5 [60]	
Myristic asid					116 ± 10 [59]	
Benzene	20.4	[56]			22 ± 2 [64] 44 ± 10 [62] 5 [63]	
Beyaz Fosfor	12.6	[56]			10.5 ± 2 [64] 12 ± 2 [63] 0.93 ± 0.05 [57] 0.7 [47]	

Tablo 2.1 'in devamı

Maddeler	Homojen Çekirdeklenme Teorisinden	Teorik Yöntemlerden	Deneysel Yöntemlerden
Camphene			6 ± 1 [63] 5.3 ± 0.9 [64] 4.4 ± 0.5 [67]
Succinonitrile			28 ± 5 [64] 28 ± 4 [63] 8.94 ± 0.5 [62]
Naftalin	30.1 [56]		61 ± 11 [63] 69 [92]
Diphenyl	24 [56]		50 ± 10 [63] 20 [63]
Pivalik Asit			2.67 ± 0.21 [67] 2.84 [65]
Karbon Tetrabromür (CTB)	10.7 - 21.8 [56]		10 - 20 ± [63]

2.5. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN DENEYSEL ÖLÇÜM METOTLARI

Yakın zamana kadar katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri teorik yaklaşımlardan yada çekirdeklenme veya kristal büyütme teorilerinden dolaylı olarak elde edilmiştir. Teorik modellerle elde edilen değerlerin güvenilirliği deneysel sonuçlarla uyumuna bağlı olduğu için bu kesimde katı-sıvı arayüzey enerjilerinin tespitinde kullanılan deneysel yöntemler üzerinde durulacaktır. Saf maddelerin ve çok bileşenli maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel olarak tespitinde,

- Dihedral açı ölçümü,
 - Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulaması,
- olmak üzere iki metot kullanılır.

2.5.1. Dihedral Açının Ölçümünden Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

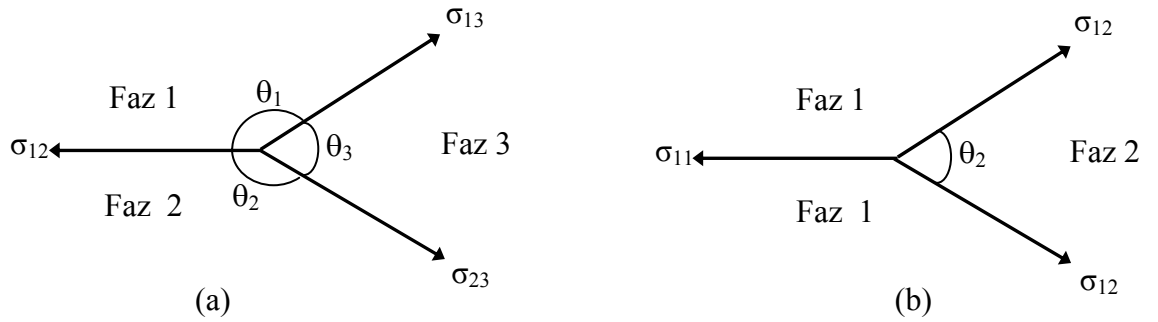
Dihedral açının ölçümü; dengedeki üçlü ve ikili fazların geometrik şekillerinden ölçülmüştür.

2.5.1.1. Üç Fazın Denge Durumu

Üç ayrı faz dengede iken arayüzeylerin kesişiminden ileri gelen açılar dikkate alınarak yüzey gerilimleri ölçülebilir. Şekil 2.4a'da gösterildiği gibi dengedeki üç fazın kesişiminden oluşan bir sistem düşünelim. Arayüzey enerjilerinin izotropik olduğu kabul edilerek Şekil 2.4a'dan,

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

yazılabilir. Eğer arayüzey enerjisi anizotropik olursa üçlü fazın denge şartları Herring'in tork terimi dikkate alınarak yeniden düzenlenmelidir [63].



Şekil 2.4. Dengedeki Üç Fazın Kesişiminin Şematik Gösterimi [74].

Şekil 2.5a'da görüldüğü gibi katı-sıvı arayüzeyi ve tane arayüzeyinin kesişiminden oluşan bir sistemin denge durumunda,

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

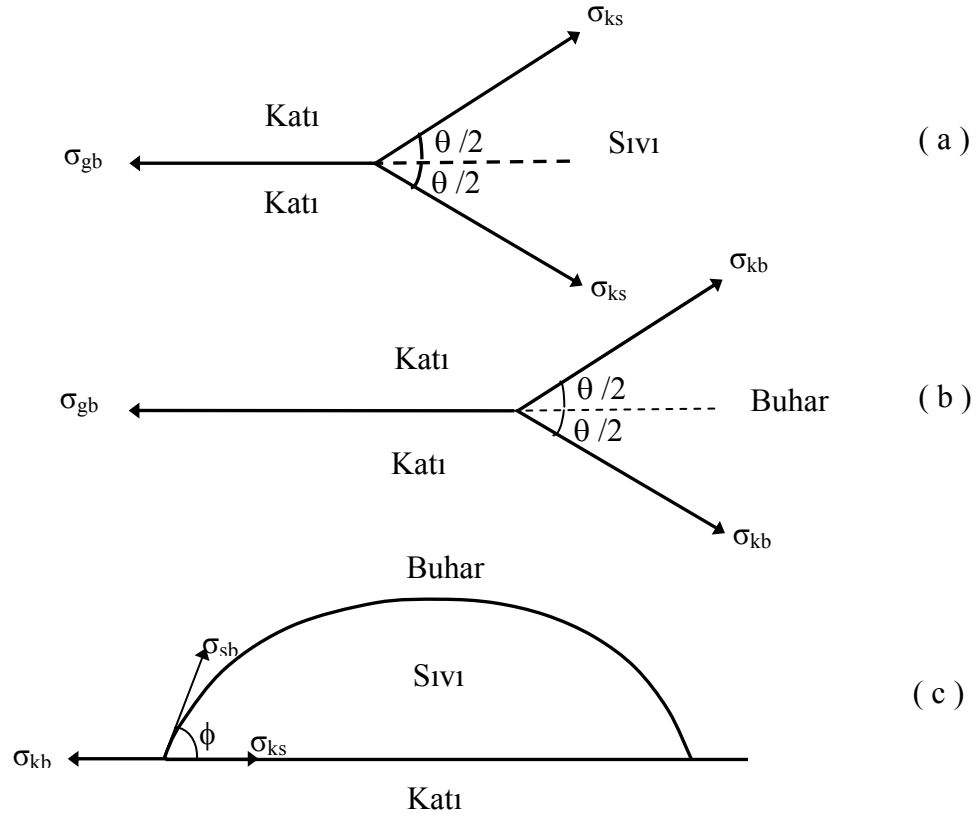
şeklindedir. Benzer şekilde Şekil 2.5.b' de görülen katı-buhar sistemi için,

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

yazılabilir. Şekil 2.5.c'de görülen katı-sıvı-buhar sisteminin dengesi ise,

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

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



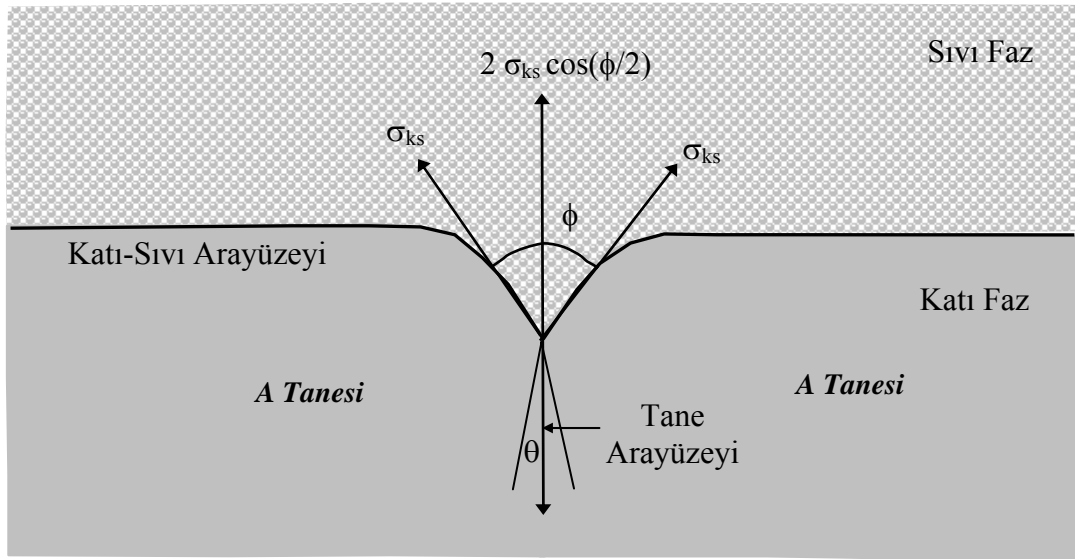
Şekil 2.5. Farklı Sistemlerin Üçlü Dengesinin Şematik Gösterimi.

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 (2.18) denkleminde hesaplanabilir. Bu metod kullanılarak Ketcham ve Hobbs [58] buz-su sistemi için σ_{ks} değerini 33 ± 3 erg/cm² olarak elde etmişlerdir. Bu değer daha önce direkt metotlarla elde edilen değerlerden daha düşüktür. Suzuki ve Kuroiwa [90], Ketcham ve Hobbs [58]'un kullandıkları metod ile θ_{kb} ve dolayısıyla σ_{ks} 'nın ölçümünün hassas bir şekilde yapılabildiğini ve uygun bir düzeltme ile buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin önceki çalışmalarla uyumlu olabileceğini göstermişlerdir. Ketcham ve Hobbs'un temas açısı ölçümü Knight [91] 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.

2.5.1.2. İki Fazın Denge Durumu

Bu metot tane arayüzeyinde iki düzlem arasında oluşan dihedral açının (ϕ) ölçülmesine dayanmaktadır (Şekil 2.6). Glicksman ve Vold [82,83] saf bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisini bu metotla elde etmişlerdir. Katı-sıvı arayüzeyi, metalin ince filminin elektron mikroskobu altında doğrudan gözlenmesiyle elde edildi [82]. 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 erg/cm^2 olarak elde edildi [82].

Bu metodun uygulanabilmesi oldukça zordur. Çünkü pek çok malzeme yüksek sıcaklıklarda özellikle elektron mikroskobu içerisindeki yüksek vakum ortamında hızlı bir şekilde buharlaşmaktadır. Bu metot henüz başka malzemelere ve alaşımlara uygulanmamıştır.



Şekil 2.6. Katı-Sıvı Arayüzeyi ile Tane Arayüzeyinin Kesişiminden Oluşan Oluk Şekli.

2.5.2. Gibbs-Thomson Denklemine Doğrudan Uygulanmasıyla Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde en sık kullanılan ve en güvenilir deneysel metot Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasıdır. Bu denklem 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 denklem (1.56)'da olduğu gibi,

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

şeklinde verilir. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1 , r_2 , ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiği takdirde o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , doğrudan Gibbs-Thomson denkleminden (2.19) tayin edilebilir.

Gibbs-Thomson denklemi ile katı-sıvı arayüzey enerjisi doğrudan tespit edilebilmesine rağmen bu denklem içerisinde bir çok problemi barındırır. Tek fazlı bir katının denge sıcaklığında kendi sıvısı ile dengede tutulması denge sıcaklığındaki küçük bir değişim ya tamamen katılaşmaya yada tamamen erimeye sebep olduğu için çok zordur. Buradan da anlaşılacağı üzere Gibbs-Thomson denklemini elde etmekteki zorluklardan birincisi katı-sıvı arayüzeyini dengede tutmanın zorluğudur. Küçük r_1 ve r_2 değerleri ($\leq 0.1 \mu m$) ve büyük ΔT_r değerleri için sıcaklık kontrolü çok önemli değildir fakat küçük r değerlerinden dolayı sistemi içerisinde bulduran kabın duvarlarından ileri gelen yüzey kuvvetleri ciddi olarak σ_{ks} 'yi etkileyebilir. r_1 ve r_2 değerlerinin büyük olduğu tersi durumlarda ($\geq 1 \mu m$) ise yüzey kuvvetleri genellikle önemsizdir fakat küçük sıcaklık aralığında sıcaklığı kontrol etmek oldukça zordur. Son zamanlarda bu güçlüklerin üstesinden gelinerek katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminden doğrudan tayin etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu deneysel teknikler gelecek kesimlerde ayrı ayrı incelenecektir.

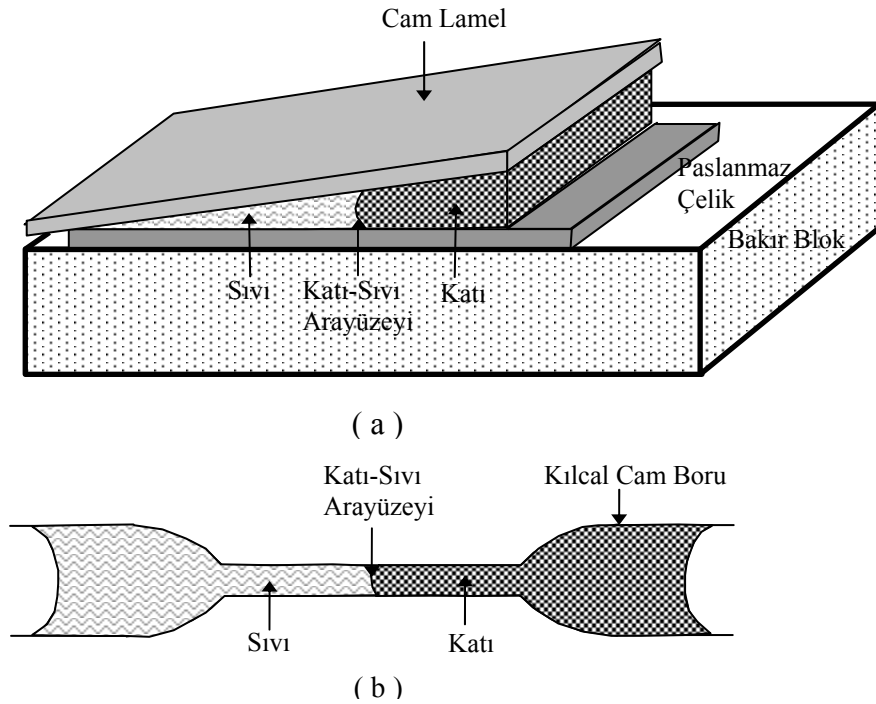
2.5.2.1. Skapski Metodu

Saydam organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin tespitinde Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasının yapıldığı ilk başarılı deneysel metod Skapski [59-61] tarafından geliştirilmiştir. Skapski metoduyla saydam organik maddelerden myristik asit, stearik asit, laurik asit, buz-su ve benzen maddelerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri başarılı bir şekilde ölçülmüştür. Skapski kılcallık etkisini gözlemek ve dolayısıyla da σ_{ks} , ΔT , r_1 ve r_2 değerlerini ölçebilmek için kama şekillenimli (wedge shape) bir deney sistemi kurdu. Şekil 2.7'de gösterilen kama

şekillenim (wedge shape) düzeneği sistemin sabit bir sıcaklıkta kalmasını sağlar. Örneğin sıcaklık düşerse katı, dengeyi sağlayabilmek için artan katı-sıvı arayüzey eğriliği kadar büyür. Benzer şekilde sıcaklık artarsa erime olur. Böylece Skapski metodunda sıcaklık daima sabit kalır yani sistemdeki sıcaklık gradyenti sıfır olur.

Sistemde hava kabarcıklarının olması yada saflığı bozan maddelerin karışmış olması katı-sıvı sisteminin basıncının düşmesine sebep olur. Bu ise sistemin erime sıcaklığının değişmesine neden olur. Skapski ve arkadaşları [60] hava kabarcıklarının etkisini ortadan kaldırmak için hava kabarcıklarını belirli bir yerde tutmaya yarayan, r_1 ve r_2 'nin doğrudan ölçülebileceği konik şekilli saydam kılcal bir silindir boru kullandılar (Şekil 2.7b).

Skapski metoduyla saf saydam maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}) değerleri güvenilir bir şekilde elde edilebilmesine rağmen bu metot 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 σ_{ks} hatalı ölçülmüş olur.



Şekil 2.7. Skapski Tarafından Kullanılan Deneysel Düzeneğin Şematik Gösterimi [60].

2.5.2.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Metodu

Bu metot küçük kristallerin erime sıcaklıklarının ölçümü esasına dayanır. Eğer yalıtılmış küçük bir katı ısıtılırsa erime katı-buhar arayüzeyinde başlar ve katının etrafında çok ince bir sıvı zar oluşur. Başlangıçta sıvı zar ana (bulk) fazın özelliklerine sahip olamayacak kadar incedir fakat sıvının kalınlığı kritik değere ulaştığı zaman denge ana fazın özelliklerine sahip olan ve halâ büyük miktarı teşkil eden katı tarafından sağlanır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi izotropik olmak şartıyla küçük bir kristalin dengedeki katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi,

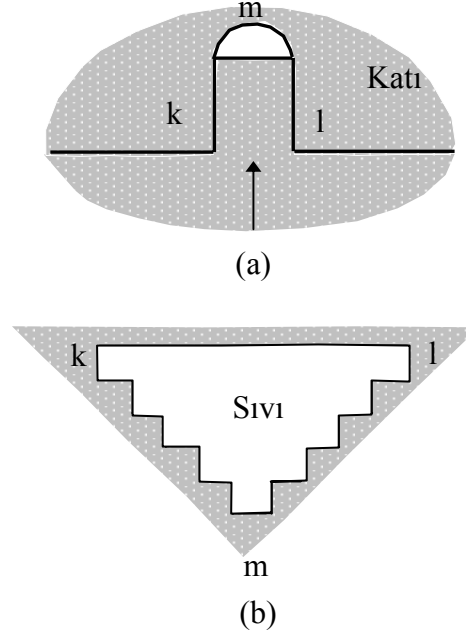
$$T_E - T_r = \frac{2T_E}{L} \left[\frac{\sigma_{ks}}{\rho_k (R - t)} + \frac{\sigma_{sb}}{R} \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_s} \right) \right] \quad (2.20)$$

şeklinde verilir [51]. Burada R katı kristalin başlangıç yarıçapı, t sıvının kritik kalınlığı, ρ_k ve ρ_s ise sırasıyla katı ve sıvının yoğunluklarıdır. T_E , T_r , L, σ_{ks} ve σ_{sb} ifadeleri daha önceki kesimlerde tanımlanmıştır.

Bu metodu kullanarak Wronski [84] kalay için, Sambles [85] altın için Coombes [86] bizmut ve kurşun için, Kanig [92] naftalin için katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tespit etmişlerdir. Kalay, kurşun, bizmut ve altın deneylerinde bu maddeler vakumlu ortamda buharlaştırılarak karbon veya silikon monoksit alt maddesi üzerine 10-100 nm kalınlığında 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 (2.20) denkleminin uygun olduğu görülmüştür.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü için bu metoda benzer diğer bir metot Kubelka ve Prokscha [93] tarafından ileri sürüldü. Kubelka ve Prokscha silika jel gibi gözeneklerde absorbe olmuş buz, katı benzen ve etilen dibromit 'in erime noktalarındaki değişimi ölçtüler. Benzer deneyler Puri ve arkadaşları [94,95] tarafından yapılmıştır. Jones [87] daha önceki çalışmalarda [93,95] verileri kullanarak benzen için σ_{ks} 'yi tekrar hesapladı ve onların sonuçlarını analiz etti. Sonuç olarak bu metodun aşağıdaki nedenlerden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için pek güvenilir olmadığına karar verildi.

olmayışı ve damla şekillerinin matematiksel olarak ifade edilememesiyle beraber aynı zamanda denge durumunun sağlanıp sağlanamadığı hususundaki şüphelerdir.



Şekil 2.9. Sabit Sıcaklık Gradyentinde Katı İçinde Hareketsiz Kalan Sıvı Damlacıklarının Şematik Gösterimi.

2.5.3. Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluşu Metodu

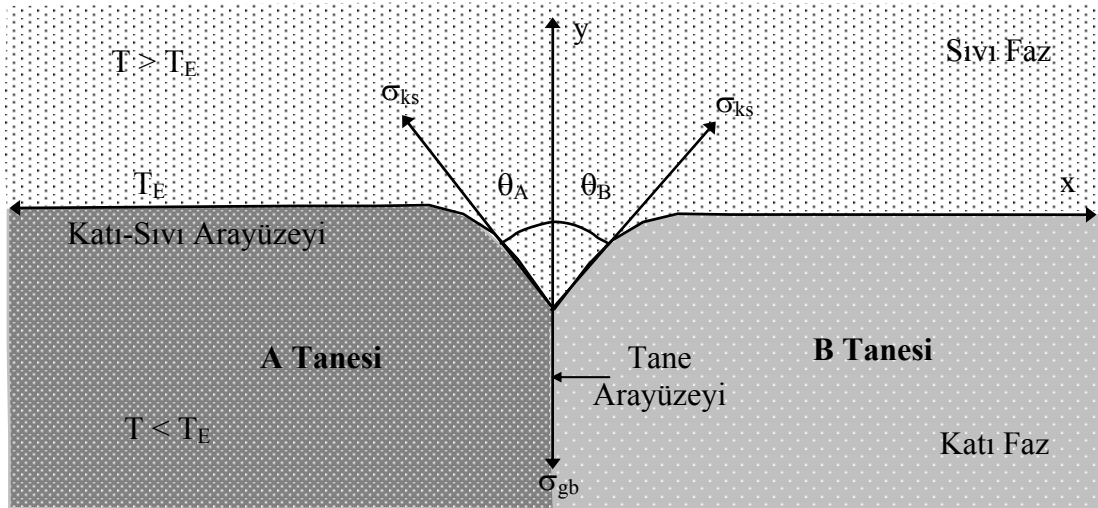
Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için kullanılan en uygun metot tane arayüzey oluşu metodudur. Bu metot da katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde dengede tutulur, denge durumunda katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişiminden oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir ve bu oluk şekillerinden katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{gb}) enerjileri tayin edilir. Bunun için esas problem, öncelikle denge halinde tane arayüzey oluk şeklini elde etmektir. Tane arayüzey oluk metodu saydam ve saydam olmayan maddelerin yüzey enerjilerinin ölçülmesinde başarı ile kullanılmaktadır. Tane arayüzey oluk metodunun en cazip yönü makroskopik sistemlerin yüzey enerjilerini elde etmek için doğrudan uygulanabilir olmasıdır.

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi tane arayüzey oluk şeklinden çok uzak noktalarda oluk eğriliği sıfır olur ve arayüzey düzlemsel hale gelir. Gibbs-Thomson denkleminde göre oluşun tabanına doğru arayüzey eğriliğinin artması (eğrilik yarıçapı r 'nin küçülmesi) arayüzey sıcaklığındaki azalmayla dengelenir. Oluk bölgesinde arayüzey üzerindeki her

bir noktanın bölgesel eğriliği $\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ile verilir. Burada r_1 ve r_2 oluğun eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyinin düzlemsel bir tane arayüzey ile kesiştiği durumda $r_2 = \infty$ 'dur yani $\frac{1}{r_2} = 0$ olur. Eğrilik yarıçapı $r_1 = r$ alınarak Gibbs-Thomson denklemi,

$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*_r} \quad (2.21)$$

şeklinindedir. Burada ΔS^* birim hacim başına erime entropisi, ΔT_r ise alt soğumadır.



Şekil 2.10. Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluğunun Şematik Gösterimi.

Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan dengedeki tane arayüzey oluk şeklini $K_K = K_S$ için Bolling ve Tiller [97], $K_k \neq K_s$ için Nash ve Glicksman [98] iki boyutta teorik olarak hesapladılar. Burada K_k katı fazın K_s ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır. Deneysel olarak saydam organik maddeler için Jones ve Chadwick [64,88], Jones [63,99], Schaefer ve arkadaşları [62], Nash ve Glicksman [98], Hardy [89], Singh ve Glicksman [65], Maraşlı [100], Bayender ve arkadaşları [66,67], Uçkan [68] tane arayüzey oluklarını gözleyerek katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit ettiler. Deneysel olarak ikili alaşımlar için Gündüz ve Hunt [69,70], Maraşlı ve Hunt [71], Saatçi [101], Keşlioğlu ve arkadaşları [102-105], Erol ve arkadaşları [106] tane arayüzey oluklarını gözleyerek katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit ettiler.

2.5.3.1. Bolling ve Tiller Metodu

Katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumda tane arayüzey oluk bölgesinde sıcaklık dağılımı arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak y 'nin lineer bir fonksiyonudur. Bu durum y eksenı boyunca sıcaklık gradyentının lineer olmasına sebep olur ve $\Delta T = Gy$ şeklinde olur. Böylece lineer sıcaklık dağılımı denklem (2.21)'in integre edilebilme imkanını sağlar. Bu durum Bolling ve Tiller [97] tarafından katı-sıvı arayüzey enerjisini izotropik kabul etmek suretiyle çözülmüştür. Bolling ve Tiller (2.21) denklemini,

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

şeklinde yazmışlardır. Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ tanımlaması yapılarak (2.22a) denklemini,

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

şeklinde yazılabilir. Bu denklemi integre edersek,

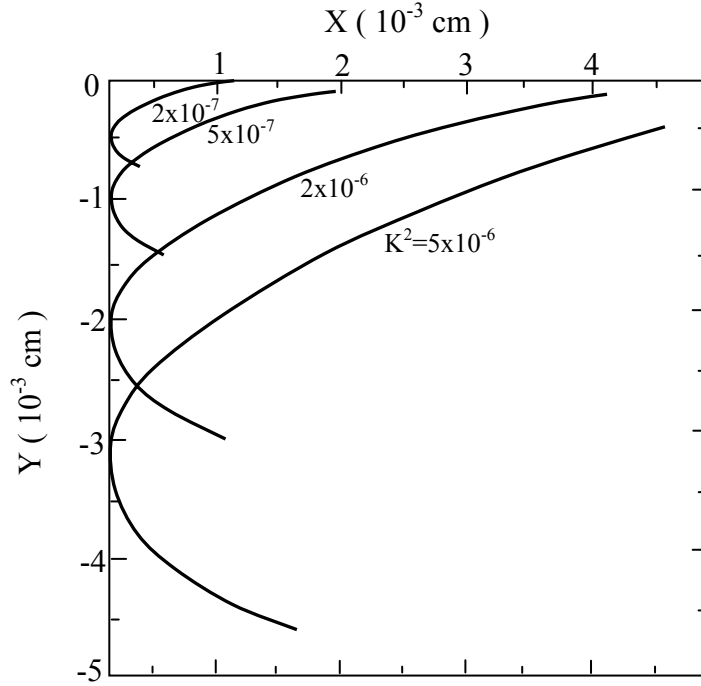
$$\frac{y^2}{2} = -K^2 [1 + (y')^2]^{-1/2} + K^2 B \quad (2.23)$$

elde edilir. Burada B integrasyon sabitidir. Denklem (2.23) Bolling ve Tiller [97] tarafından $B > 1$, $B = 1$, $B < 1$ durumları için ayrı ayrı çözümlenip her bir durum için arayüzey şekillenimi gösterilmiştir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi izotropik iken $y = 0$ ise $y' = 0$ olur ve 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 2.11'de gösterilmiştir.

Dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için (2.22a) denklemini Schaefer ve arkadaşları [62] tarafından $K_K = K_S$ durumu için incelenmiştir. Boyutsuz koordinatlar için bu integrasyonun sonucu,



Şekil 2.11. Bolling-Tiller Metodunda İzotropik σ_{ks} İçin Arayüzey Şekilleri [97].

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

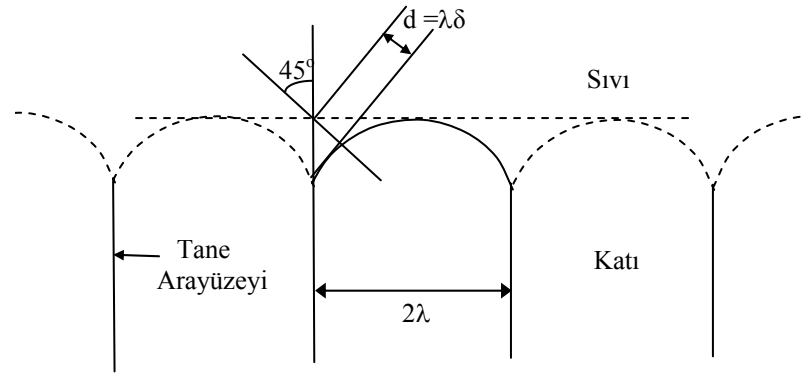
olarak elde edilmiştir. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $\xi = \frac{\pi - \Psi}{4}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ şeklinde tanımlanır. Buradan h_0 oluk derinliği; $h_0 = 2 K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\Psi = 0$ durumu için $\xi = \pi / 4$ olacağından oluk derinliği,

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

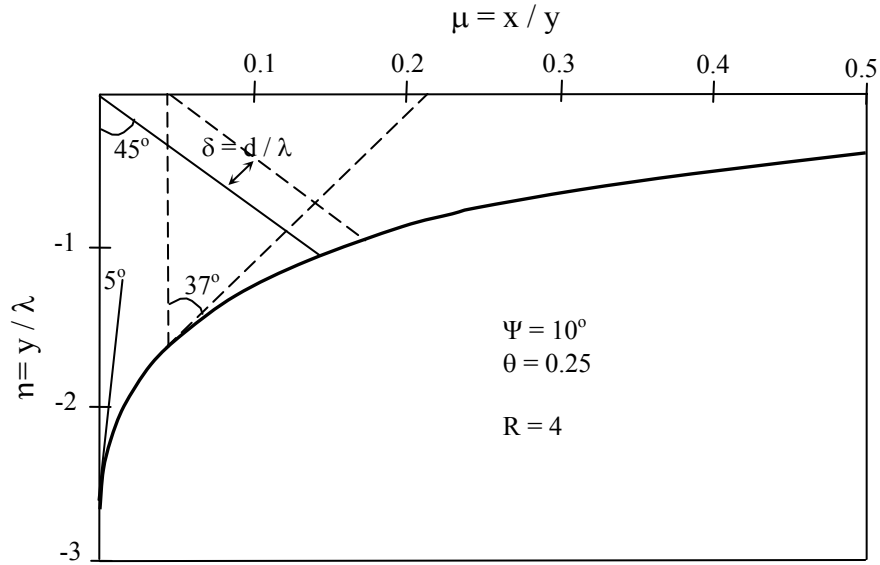
elde edilir. ΔS^* bağımsız olarak bilinir ve G ile h_0 da ölçülebilirse katı-sıvı arayüzey enerjisi (2.26) denkleminde hesaplanabilir. Bu metodun güvenilirliği G ve h değerlerinin ne kadar hassas ölçüldüğüne ve denge durumunun sağlanıp sağlanmadığına bağlıdır. Küçük bir sıcaklık gradyenti kullanıldığında oluk derinliği büyük olur fakat bu gradyent de sıcaklık kontrolünü sağlamak çok zordur. Ters durumda da sıcaklık kontrolünü sağlamak mümkün olabilir fakat oluk derinliği küçük olacağından oluk derinliği ölçümü güvenilir olmayacaktır.

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

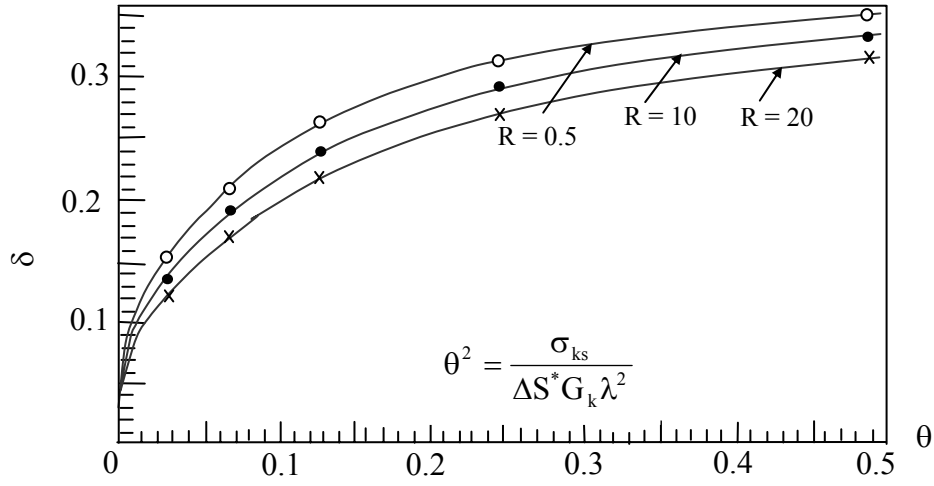
denklemleriyle verilir. Burada d açıortay boyunca orijinden arayüze kadar olan çizgisel mesafedir (Şekil 2.14). Nash ve Glicksman metodu kullanılarak nümerik hesaplamayla benzer oluk şekilleri elde edilerek katı-sıvı arayüzey enerjisi hesaplanabilir. Bunun için Aynı R ve μ değerleri için gözlenen her bir oluk şekline ait birbirlerine özdeş nümerik olarak elde edilmiş tane arayüzey oluk profili elde edilmelidir. δ 'ye karşılık gelen θ değerleri θ 'nın fonksiyonu olarak δ 'nin teorik çiziminden belirlenmelidir (Şekil 2.15). Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.27)'den elde edilir.



Şekil 2.14a. λ ve d Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli [98].



Şekil 2.14b. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi [89].

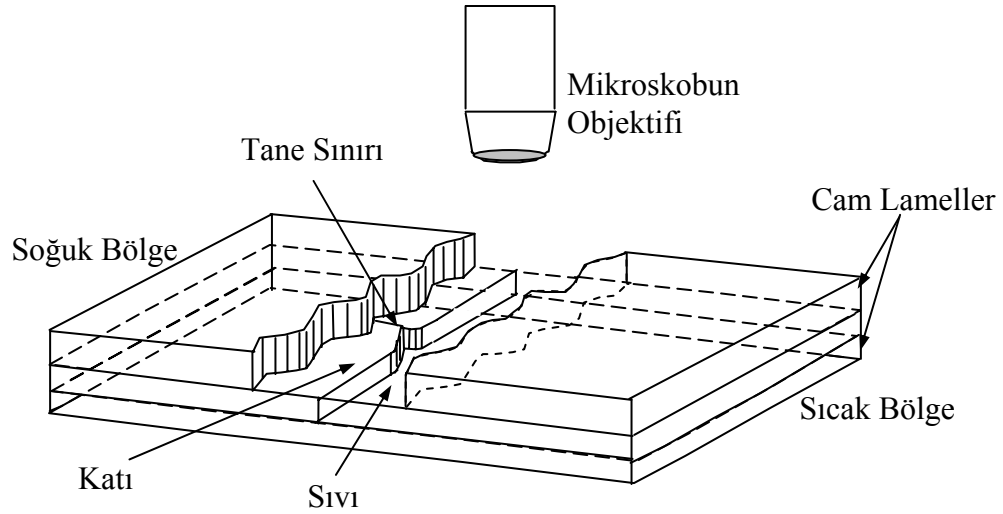


Şekil 2.15. R'nin Üç Farklı Değeri İçin δ 'nın θ ile Değişimi [98].

Bolling ve Tiller metodunda ortaya çıkan temel deneysel zorluklar Nash ve Glicksman tarafından teorik olarak çözülmüştür. Şimdiye kadar Nash ve Glicksman metodu, kurşun için Nash ve Glicksman [98], buz-su için Hardy [89] ve değişik saydam organik maddeler için Jones [63] tarafından kullanılmıştır.

Nash ve Glicksman [98] kurşun sisteminde Morris 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 ($12 \text{ }^\circ\text{C/cm}$) bir saat tuttuktan sonra sistemi aniden katılaştırmıştır (quench). Numunede parlatma ve dağlama yaparak tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiştir. Nash ve Glicksman bu oluk şekillerini kullanarak kurşun için katı-sıvı arayüzey enerjisini 76 erg/cm^2 olarak elde etmişlerdir. Bu sonuç kurşun için Stowell [40] tarafından homojen çekirdeklenme teorisi ile elde edilen $74 \pm 3 \text{ erg/cm}^2$ 'lik sonuç ile iyi bir uyum göstermektedir (Tablo 2.1).

Jones [63,87,99] saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için dikdörtgen şeklinde bir sıcaklık gradyenti sistemi geliştirdi (Şekil 2.16). Bu yöntemle bir çok saydam organik maddenin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etti (Tablo 2.1).



Şekil 2.16. Saydam Organik Malzemelerde Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek İçin Jones Tarafından Kurulan Sıcaklık Gradyenti Sistemi [99].

Hardy [89] bu metodu buz-su sistemine uygulamış ve buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisini, $\sigma_{ks}=29.1 \pm 8 \text{ erg/cm}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [63] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodunu kullanılarak aynı R değeri için elde edilen $\sigma_{ks} = 44.0 \pm 10 \text{ erg/cm}^2$ değerinden çok farklıdır. Her iki ölçüm arasındaki fark G_K ve δ değerlerinin ölçümünde yapılan hatalarla izah edilebilir. Buradan da anlaşıldığı üzere Nash ve Glicksman metodu katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları eşit olmayan sistemlere de uygulanabilir fakat denge durumunda gözlenmiş tane arayüzey oluk şekillerine uygulanması ise 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 [65], Schaefer ve arkadaşlarının [62] geliştirmiş oldukları deneysel metodu kullanarak anizotropik yapıya sahip pivalik asidin simetrik tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiş ve pivalik asidin katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır. Singh ve Glicksman [65] tane arayüzey şekillerini hesaplamak için Bolling ve Tiller metodunu kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçların diğer organik malzemeler için elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

2.5.3.3. Gündüz ve Hunt Metodu

Tane arayüzey oluk metodu, Gündüz ve Hunt [18,69,70] tarafından saydam olmayan metalik ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmekte kullanılmıştır. Gündüz ve Hunt [18] saydam olmayan metalik ikili alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözleyebilmek için radyal ısı akış düzeneğini kurdular. Geliştirilen bu deneysel sistem, sabit sıcaklık gradyentinde denge durumunda oluşan tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleme imkanı vermektedir. Alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini elde etmek oldukça güçtür. Bu metodun zorluğu, alaşımlarda makroskobik olarak düzgün bir tane arayüzey oluk şeklini elde edebilmek için numunenin sabit sıcaklık gradyentinde oldukça uzun bir süre tutulmasının gerekliliğidir. Bu problemi halledebilmek için Gündüz ve Hunt [69,70] deneysel bir sistem geliştirmişlerdir.

Gündüz ve Hunt [69,70] metodunda silindirik numunenin iç kısmı numunenin eksenini boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile merkezden ısıtılırken dış kısmı su soğutma sistemi ile soğutularak numune üzerinde radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Merkezi ısıtıcı telin etrafında çok ince bir sıvı tabakası (yaklaşık 1mm kalınlığında) oluşturulmuş ve katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi için numune uzun süre (yaklaşık 5-10 gün) sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulmuştur. Böylece katı içerisindeki sıvı damlacıklarının temizlenerek katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Sistemin dengeye gelmesi neticesinde sistemin güç bağlantısı kesilerek numunenin o anki haliyle ani olarak katılaşması sağlanmıştır. Tane arayüzey oluk şekilleri ise bu şekilde yapılan ani soğutmayla elde edilmiştir. Silindirik numunenin eksenini doğrultusundaki sıcaklık gradyentini minimuma (± 0.2 °K/cm) indirmek için silindirik numunenin alt ve üst kısımlarında iki ayrı ısıtıcı kullanılmıştır. Numune üzerindeki sıcaklık dağılımı ve katı-sıvı arayüzeyin konumunun sabit kalması için radyal sıcaklık gradyenti deney süresince sabit tutulmuştur. Ani olarak soğutulan numune radyal ısı akış fırınından çıkartıldıktan sonra 2.5 cm'lik dilimler halinde enine kesilmiştir. Enine kesilen her bir parça boyuna kesilerek ikiye ayrılmıştır. Kesilen her bir numune parlatılıp dağlanarak tane arayüzey oluklarının fotoğrafları çekilmiştir.

Gündüz ve Hunt'ın deneysel metodunun daha önceki metotlardan diğer bir farkı; ölçülen tane arayüzey oluk şekli civarındaki ısı akışı problemini nümerik olarak çözmeleridir [69,70]. Nümerik metot düzlemsel arayüzey ile eğri arayüzey üzerindeki

noktalar arasındaki sıcaklık farkını veren ısı akışı probleminin çözümü esasına dayanmaktadır. (2.21) denkleminin y yönünde integre edilmesiyle,

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

elde edilir. (2.29) denkleminin sağ tarafı $ds = r d\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 2.17'de gösterilen herhangi bir şekil için aşağıdaki şekilde hesaplanır [69].

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

(2.30) denklemini (2.29) denkleminde yerine yazarsak,

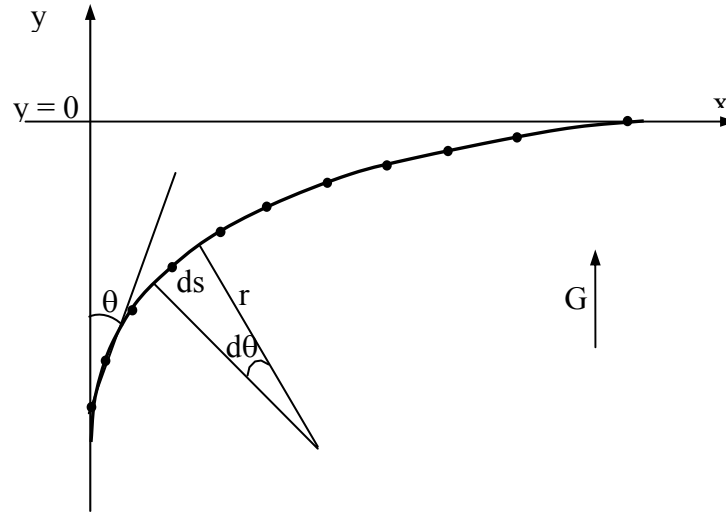
$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma(1 - \sin\theta) \quad (2.31)$$

elde edilir. (2.31) denkleminin sol tarafı nümerik olarak hesaplanan ΔT_r değerlerinin kullanılmasıyla integre edilir ve denklemin sağ tarafı y ile arayüzey arasındaki açı θ 'nın değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Böylece Gibbs-Thomson katsayısı hesaplanabilir. Gibbs-Thomson katsayısının değerinin nümerik metot ile hesaplanabilmesi için tane arayüzeyin oluk koordinatları, katı fazın sıcaklık gradyenti G_K ile katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları oranı $R=K_S/K_K$ bilinmelidir.

Kararlı durumdaki silindirik bir numune üzerindeki r_1 ve r_2 noktaları arasındaki radyal sıcaklık gradyentini,

$$G = -\frac{Q}{2\pi r l K_K} = -\frac{\Delta T}{r \ln(r_2 / r_1)} \quad (2.32)$$

olarak ifade edildi. Burada Q giriş gücü, K_K katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ve r ise katı-sıvı arayüzeyinin numunenin merkezine olan uzaklığıdır. Gündüz ve Hunt her bir oluk için sıcaklık gradyentini, ölçülen Q, K_K ve r değerlerini kullanarak denklem (2.32)'den hesapladılar.



Şekil 2.17. y ile θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili [69].

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal ısı akış düzeneğinde, katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının oranını ise doğrusal katılaştırma düzeneğinde ölçmüşlerdir. Bu metotla Gündüz ve Hunt [69,70] Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn ve Al-Mg metalik ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ve θ değerlerinden faydalanarak bu alaşım sistemlerine ait tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır. Bu alaşım sistemleri için tespit edilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin değerleri (Tablo 2.2)'de verilmiştir. Gündüz ve Hunt kendi nümerik modellerini test etmek için başka araştırmacılar tarafından elde edilen oluk şekillerine [62,89,98] kendi nümerik modellerini uyguladılar. Katı-sıvı arayüzey enerjileri Pb-Si için 78.32 erg/cm^2 , buz-su için 33.71 erg/cm^2 , succinonitrile için 7.47 erg/cm^2 olarak elde edildi. Aynı sistemler için Nash ve Glicksman [98] (76 erg/cm^2), Hardy [89] (28 erg/cm^2), Schaefer ve arkadaşları [62] (8.49 erg/cm^2) tarafından elde edilen değerler Gündüz ve Hunt nümerik modeliyle elde edilen değerler ile çok iyi uyum göstermektedir. Bu sonuç Gündüz ve Hunt modeli ile elde edilen sonuçların güvenilir olduğunu göstermektedir.

Maraşlı ve Hunt [71] bu metodun katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü için kullanılabileceği gibi katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünde de kullanılabileceğini gösterdiler ve erime sıcaklığı $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki alaşımların arayüzey enerjilerini ölçebilmek için deneysel sistemi yeniden düzenlediler. Maraşlı ve Hunt bu tekniğin ötektik ikili alaşımlara uygulanabildiği gibi peritektik alaşımlara da uygulanabileceğini gösterdiler. Maraşlı ve Hunt aynı zamanda iki boyutlu tane arayüzey oluşunun gerçek

koordinatlarını belirlemek için çok basit bir geometrik metot geliştirdiler. Geometrik metodun ayrıntıları kaynak [71]'da belirtilmiştir. Bu geometrik metot numunenin enine kesitlerine uygulanabildiği kadar boyuna kesitlerine de uygulanabilmektedir. Maraşlı ve Hunt [71] Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ikili ötektik alaşımlar ve Al-Ti ikili peritektik alaşımlarının katı-sıvı ve katı-katı yüzey enerjilerini ölçmüşlerdir (Tablo 2.2).

Bu deneysel metodu kullanarak Pb-Cd, Sn-Zn, Al-Zn, Al-Ti, Bi-Cd ikili ötektik alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ölçülmüştür [101-106].

Maraşlı ve arkadaşları [100] Jones'un deneysel tekniğine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden succinonitrile ve camphen için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen nümerik metodu da kullanarak bu organik maddelerin Gibbs-Thomson katsayılarını ve succinonitrile'in katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmüştür. Camphen'in erime entropisi bilinmediği için bu maddenin katı sıvı arayüzey enerjisini tayin edememiştir.

Bayender ve arkadaşları [66,67] Maraşlı'nın saydam organik malzemeler için kurmuş olduğu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden camphen ve pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Gündüz ve Hunt'ın geliştirdikleri nümerik metodu da kullanarak bu maddelerin ortalama Gibbs-Thomson katsayılarını, katı-sıvı arayüzey enerjilerini ve tane arayüzey enerjilerini çok hassas olarak tayin ettiler. Aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Succinonitrile-Karbon Tetrabromür ve Succinonitrile-Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin edildi [68,113].

Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmekte kullanılan teorik ve deneysel metotlar anlatılmıştır. Üzerinde durulan katı-sıvı arayüzey enerjisi tespit metotlarından en güvenilir, kullanışlı ve hassas sonuç vereni tane arayüzey oluk metodudur. Bu metodun diğer metotlardan en büyük farkı makroskopik sistemlerin yüzey enerjilerini elde etmek için uygulanabilir olmasıdır. Tane arayüzey oluk metodu Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içermektedir ve bu metot yardımıyla hem saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjileri hem de çok bileşenli sistemlerin arayüzey enerjileri tespit edilebilmektedir. Aynı zamanda bu metot saydam organik maddeler için kullanılabilirdiği gibi saydam olmayan metalik alaşım sistemleri için de

kullanılabilmektedir. Bununla birlikte tane arayüzey oluk metodu, herhangi bir $R = K_S / K_K$ değeri için elde edilen tane arayüzey oluk şekillerinden faydalanarak katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılan tek metottur. Bu metodun bir çok cazip yönü olmasına karşın bu metotla saydam olmayan maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini elde etmek oldukça zordu. Bu zorluk Gündüz ve Hunt [69,70] tarafından geliştirilen metotla giderilmiştir ve bu metot Maraşlı ve Hunt [71] tarafından erime sıcaklığı yüksek olan metalik alaşım sistemlerine uygulanmıştır.

Bu tez çalışmasında Maraşlı ve arkadaşlarının [100] Jones'un deney tekniğinden faydalanarak kurduğu deneysel sistem ile Gündüz-Hunt [69,70] tarafından geliştirilen nümerik metot kullanılarak saydam organik alaşımlardan Succinonitrile-(D)Camphor ve Succinonitrile-Pyrene için katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerinin tespit edilmesi amaçlanmaktadır. Gelecek bölümde ikili saydam organik alaşımlarda katı-sıvı arayüzey enerjisi tayin etmede kullanılan deneysel sistem ve metot hakkında geniş bir bilgi verilecektir.

Tablo 2.2 İkili Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

İkili Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Arayüzey Enerjisi σ_{ks} (mJ m ⁻²)	Kaynaklar
Al-Sn	Al	Sn	157 ± 18	[31]
			227	[32]
Cu-Pb	Cu	Pb	232 ± 25	[31]
			339	[32]
Zn-Sn	Zn	Sn	99 ± 10	[31]
			119	[46]
Zn-In	Zn	In	122	[46]
Zn-Bi	Zn	Bi	148	[46]
Fe-Cu	Fe	Cu	430	[26]
			433	[32]
Fe-Pb	Fe	Pb	1080	[26]
Fe-Ag	Fe	Ag	1370	[26]
Co-Cu	Co	Cu	405	[32]

Tablo 2.2 'nin devamı

İkili Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Arayüzey Enerjisi	
			σ_{ks} (mJ m ⁻²)	Kaynaklar
W-Cu	W	Cu	1130	[32]
W-Ni	W	Ni	715	[32]
C-Cu	C	Cu	3930	[32]
C-Ni	C	Ni	2120	[32]
Zn-Pb	Zn	Pb	185	[46]
Al-CuAl ₂	Al	AlCu	163.40 ± 21.2	[69]
	Al	AlCu	160.01 ± 19.20	[71]
	CuAl ₂	AlCu	87.78 ± 11.4	[69]
	CuAl ₂	AlCu	88.36 ± 10.60	[71]
Al-Si	Al	AlSi	168.95 ± 20.44	[69]
	Si	AlSi	352.41 ± 38.41	[69]
Al-Mg	Al	AlMg	149.2 ± 19.4	[70]
Pb-Sn	Pb	PbSn	56.24 ± 8.15	[69]
	Sn	PbSn	132.43 ± 18.94	[69]
Al-Ti	Al	AlTi	174.62 ± 20.95	[71]
Al-NiAl ₃	Al	AlNi	171.56 ± 20.58	[71]
	NiAl ₃	AlNi	69.23 ± 8.30	[71]
Pb-Cd	Pb	Cd	80.32 ± 7.50	[101]
	Cd	Pb	184.34 ± 23.53	[101]
Sn-Zn	Sn	Zn	212 ± 17 ± 20.89	[101]
	Zn	Sn	247.11 ± 12.89	[101]
Al-Zn	Al-Zn	β	106.94 ± 9.62	[102]
	Zn-%1ağ Al	Zn-Al	93.496 ± 8.41	[103]
Al-Ti	Al	Al-Ti	170.72 ± 16.22	[104]
Bi-Cd	Cd-%0.03ağ Bi	Bi-Cd	81.22 ± 7.31	[105]
	Bi	Bi-Cd	72.08 ± 6.49	[106]
SCN-CTB	SCN	SCN-CTB	8.80 ± 0.88	[113]

BÖLÜM 3

DENEY SİSTEMİ VE DENEYSEL METOD

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 [62] tarafından, saydam olmayan metalik ikili alaşımlara ise Gündüz ve Hunt [69,70] 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 akışı problemini nümerik olarak hesaplamışlardır. Maraşlı ve Hunt [71] ise bu deneysel sistemi yüksek erime sıcaklıkları için (600 °C'nin üzeri) modifiye ederek, 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 ± 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-(D) Camphor ve SCN-Pyrene ikili saydam organik alaşımlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü amaçlandığından bu alaşım sistemine ait tane arayüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılacak tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesini sağlayan bir deney sistemi detaylarıyla anlatılacaktır.

3.2. DENEY SİSTEMİ

İkili saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin tespiti için gerekli olan tane arayüzey oluk şekillerinin, doğrudan gözlenmesini sağlayan deney sistemi;

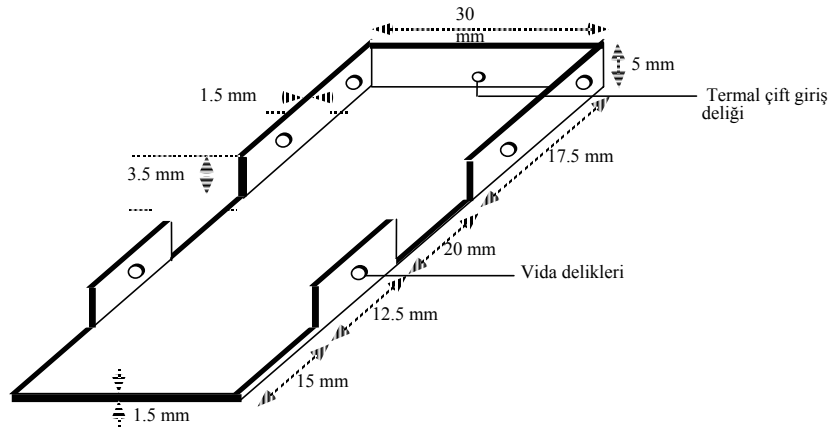
- a) Sıcaklık gradyenti sistemi,
 - b) Sıcaklığı ve sıcaklık gradyentini ölçme sistemi,
 - c) Görüntü analiz sistemi,
- olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

3.2.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi

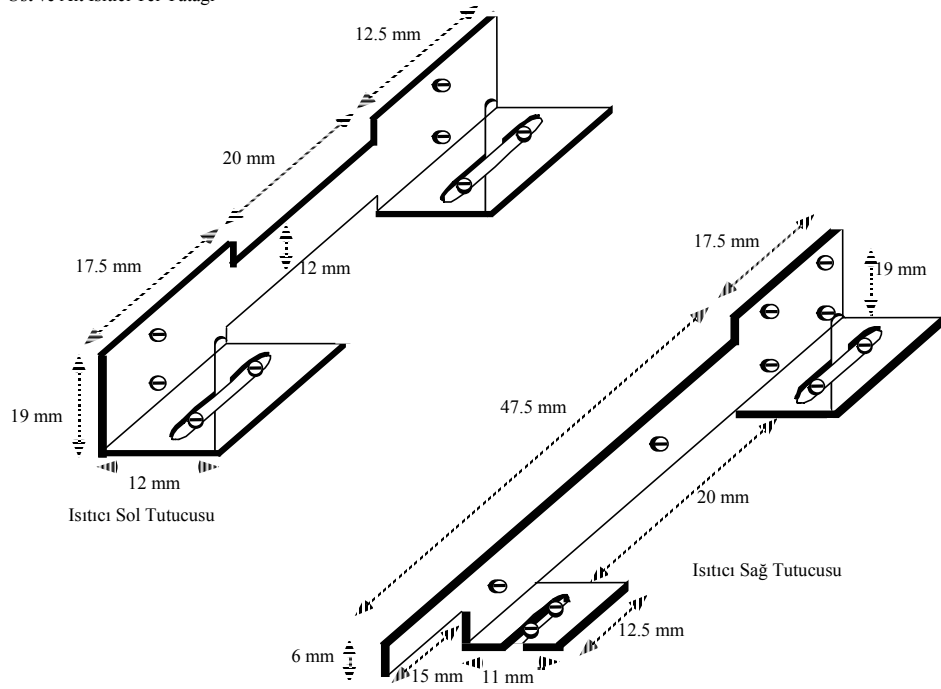
Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için numunenin sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulması gerekmektedir. Bu sıcaklık gradyenti sistemi başlıca; ısıtıcı ve soğutucu sistemlerden oluşmaktadır. Sabit sıcaklık gradyenti elde edebilmek için deney süresi boyunca ısıtıcı ve soğutucu sistemlerin sıcaklıklarının kararlı olması gerekmektedir. Şimdi ısıtıcı ve soğutucu sistemleri ayrı ayrı inceleyelim.

3.2.1.1. Isıtıcı Sistem

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ısıtıcı sistem dört parçadan meydana gelmektedir. Isıtıcı sistem; sıcaklığın iyi iletilmesi, oksitlenmeye dayanıklılığı ve kolay işlenebilir olması nedeniyle pirinç malzemedir yapıldı. Bu sistem 65 mm boyunda, 30 mm eninde ve 5 mm kalınlığında iki pirinç bloktan oluşmaktadır. Bu iki bloğun içi 3.5 mm çapında ve 5 mm aralıklarla 4 adet oluk oyularak ısıtıcı yatağı oluşturuldu. Gövdenin arka kısmına direnç tellerinin giriş ve çıkışlarının sağlanması için 4 adet aynı çapta delik açıldı.



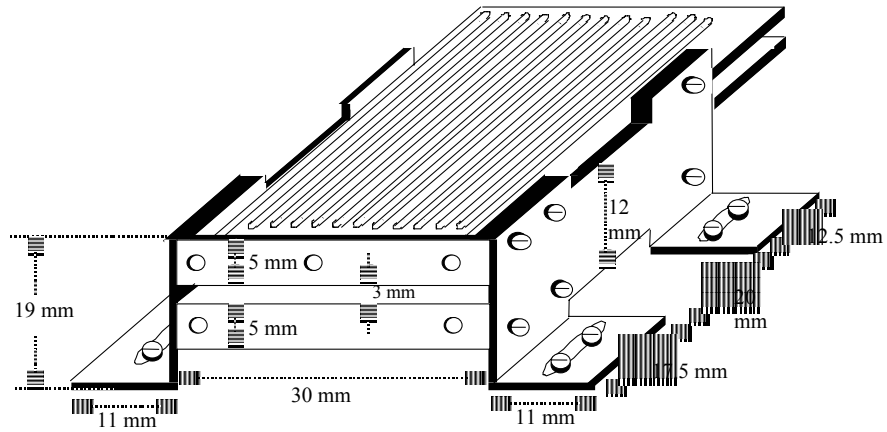
Üst ve Alt Isıtıcı Tel Yatağı



Isıtıcı Sol Tutucusu

Isıtıcı Sağ Tutucusu

Şekil 3.1a. Isıtıcı Bloğu Oluşturan Parçaların Şekilleri.



Şekil 3.1b. Isıtıcı Blok Diyagramı.

Ayrıca bu ısıtıcı sistemin sıcaklığını termal çiftle ölçmek için ısıtıcı sistemin arka tarafına 1mm genişlikte bir delik açıldı. Isıtıcı sistemin numuneye iyi temas etmesi ve böylelikle homojen bir ısı dağılımının sağlanması için ısıtıcı sistem bloğunun alt yüzeyleri parlatma setinde parlatıldı. Direnç telleri 0.8 mm iç çaplı alümina tüplerin içine yerleştirilerek direnç tellerinin birbirine ve ısıtıcı yatağına temas etmesi engellendi. Direnç telleri ısıtıcı bloğa Şekil 3.1b'de görüldüğü gibi birbirlerine paralel olacak şekilde yerleştirildi. Isıtıcının düşey doğrultusunda ısı kaybını önlemek için her iki pirinç yatağın üst ve alt taraflarına sabun taşı (paraphilite) yerleştirildi.

Isıtıcı alt ve üst yatağını sıkı ve düzgün tutmak için ise pirinçten yapılmış 19 mm yüksekliğinde, 65 mm uzunluğunda ve kalınlığı 1.5 mm olan köşebent kullanıldı. Isıtıcı yataklarını sabit tutmak için ısıtıcı sağ ve sol tutucularına vida yuvaları açıldı.

Mikroskoba yerleştirilebilen ve gerektiğinde mikroskoptan çıkartılabilen 2 mm kalınlığında pirinç malzemedden bir tabla hazırlanarak, ısıtıcı blok bu tabla üzerine yerleştirildi. Isıtıcı sistemin sıcaklığını kontrol etmek için ise 905S tipi Eurotherm sıcaklık kontrolcüsü ısıtıcı sisteme bağlandı. Isıtıcı sistemin sıcaklığı bu kontrolcü yardımıyla ± 0.1 °C aralığında kontrol edildi.

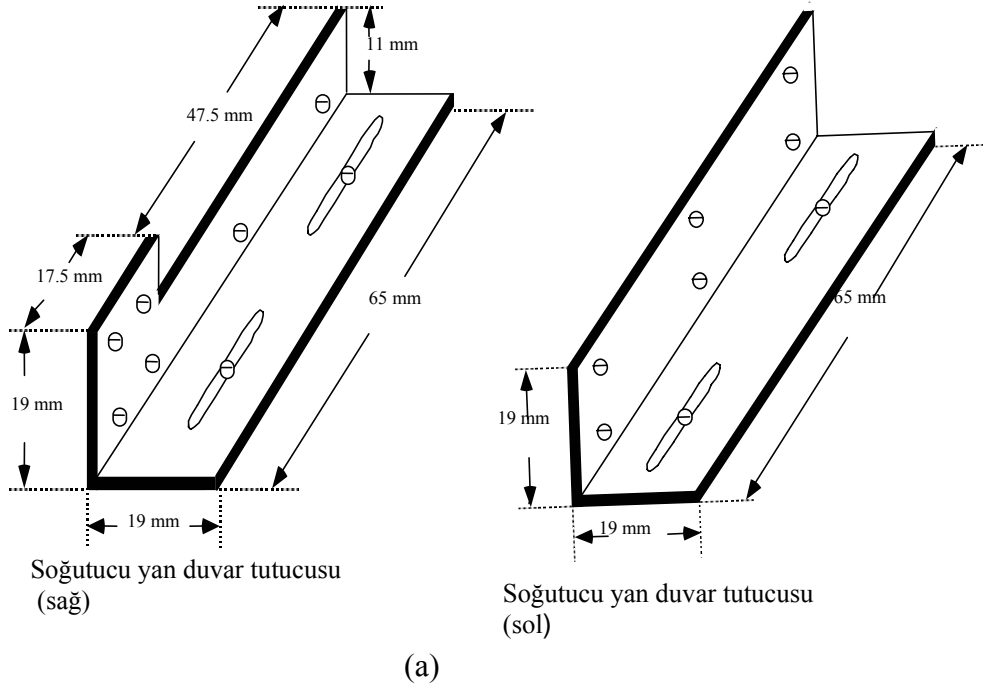
Isıtıcı sistem en yüksek 400 °C sıcaklıkta çalışmayı mümkün kılmasına rağmen, çalışmalarımızda ısı akışını iyi kontrol edebilmek ve mikroskop objektiflerinin yüksek sıcaklık neticesinde oluşabilecek etkilerden zarar görmemesini sağlamak için 250 °C sıcaklığın üzerine çıkılmamıştır.

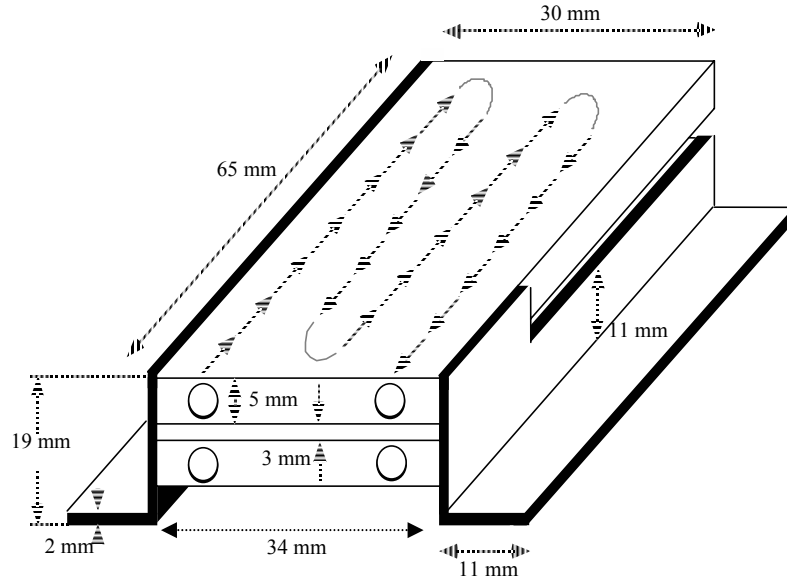
3.2.1.2. Soğutucu Sistem

Soğutucu sistem, ısıtıcı sisteme benzer şekilde pirinç malzemedden yapılmıştır. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi soğutucu sistem, 65 mm uzunluğunda, 30 mm eninde ve 5 mm kalınlığında 2 tane pirinç bloktan meydana gelmektedir. Suyun bu sistemi homojen olarak soğutabilmesi için her bloğa 2 mm çapında, boyuna ve birbirlerine paralel 4 oluk açıldı. Bu olukların birbirleri ile bağlantısını sağlamak için bloğun yan tarafından 2 mm çapında yanal oluklar açıldı. Su kanallarının yüksek basınçlı sulara dayanabilmesi ve bu kanalların suyu sızdırmaması için kanal bağlantıları gümüş kaynağı ile kapatıldı. Sadece su giriş ve çıkış delikleri açık bırakılmak suretiyle bu deliklere 2 mm çapında 5 cm uzunluğunda pirinç borular kaynak edildi. Alt ve üst soğutucu blokların numune

tutucuna tam temasının sağlanması için ise parlatma setinde 100, 500, 600 ve 1000 gridlik zımparalar yardımıyla soğutucu sistemin temas noktaları parlatıldı. Bununla beraber alt ve üst soğutucu bloklar arasında su akışını sağlamak için iki blok arasında lastik hortum takıldı. Böylece musluktan hortum yardımıyla alt soğutucu bloğa gelen suyun, alt ve üst soğutucu bloklar arasında takılan lastik hortum yardımıyla alt blok içerisinde dolandıktan sonra üst soğutucu bloğa geçmesi sağlandı. Daha sonra üst soğutucu blokta homojen bir şekilde dolanan su, üst soğutucunun çıkış deliğine takılan ince hortum vasıtası ile de atılması sağlanmış oldu. Bu şekilde su devir-daimi yapılarak sistem homojen olarak soğumakta ve incelenecek numunenin sabit bir sıcaklıkta tutulması sağlanmaktadır.

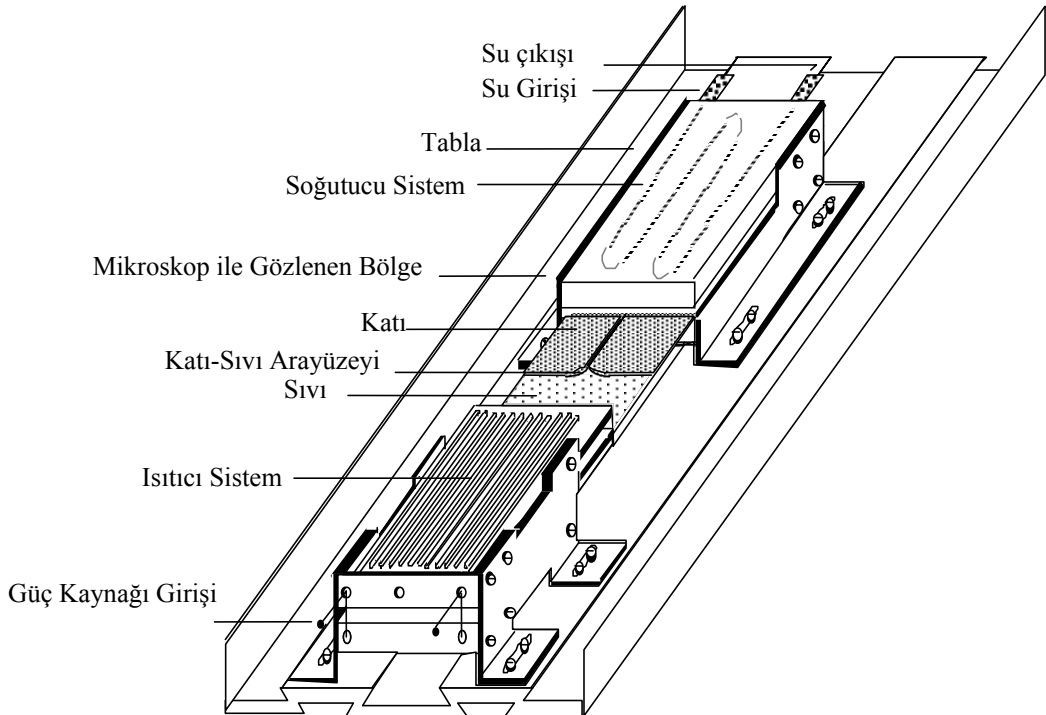
Soğutucu blokları sabitlemek için Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 19 mm yüksekliğinde, 1.5 mm kalınlığında pirinç köşebent kullanıldı. Bu köşebentler vida ile soğutucu bloğa monte edildi. Daha sonra bu soğutucu sistem ısıtıcı sistemin monte edildiği tabla üzerine yerleştirilerek sabitlendi. Şekil 3.3’de deney sisteminin genel görünüşü verilmiştir.





(b)

Şekil 3.2. Soğutucu Blok Diyagramı.

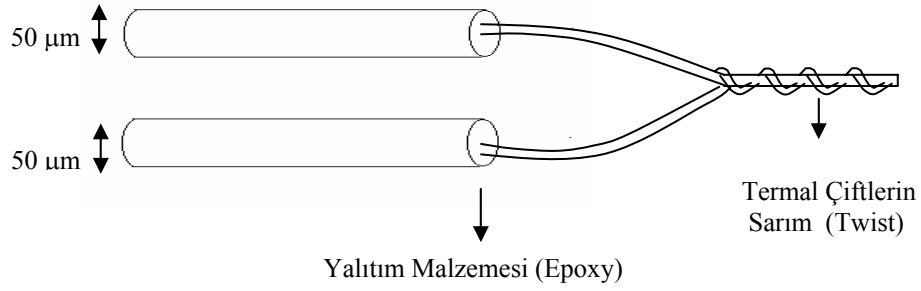


Şekil 3.3. Deney Sisteminin Genel Görünüşü.

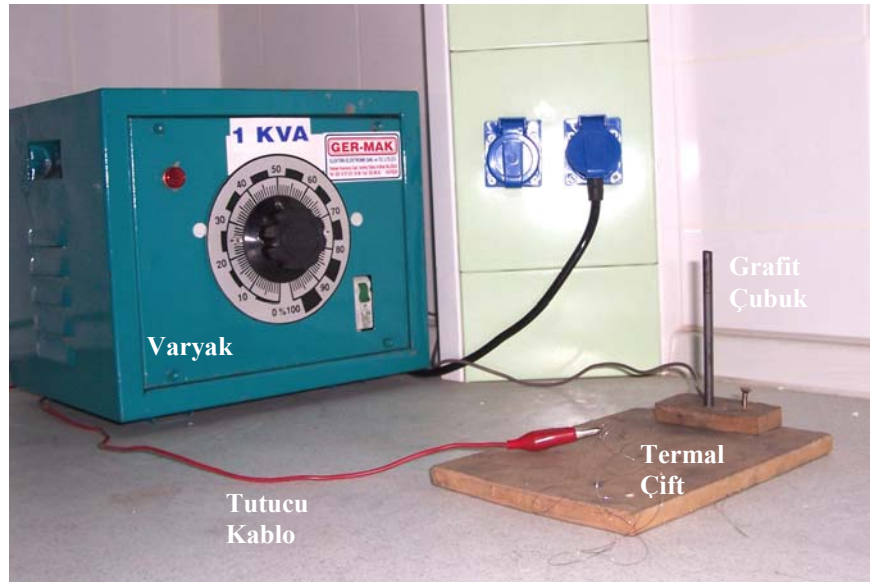
3.2.2. Sıcaklığı ve Sıcaklık Gradyentini Ölçme Sistemi

Numune üzerindeki sıcaklıklar K tipi yalıtılmış termal çiftler yardımıyla ölçüldü. Burada termal çiftler hakkında genel bir bilgi vermek faydalı olacaktır. Termal çiftler endüstride, fırınların ve ısıtılan maddelerin sıcaklıklarının hassas bir biçimde ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan aletlerde kullanılır. 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 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 saptanarak) 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 birbiriyle temas ettiği nokta, istenilen bölgelerin sıcaklıklarını ölçtüğü için bu özel alaşımlı tellerin bir uçlarının birbirine kaynak yapılmak suretiyle birleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda ark kaynak makinesi kullanılmıştır. Şekil 3.4’de gösterildiği gibi yalıtılmış özel alaşımlı tellerin birer uçları birbirine sarıldı ve Şekil 3.5’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. Bu çalışmada termal çiftlerin bir uçlarının birleştirilme işlemlerinde oksijen kaynağı yerine ark kaynağı kullanılmasının sebebi; oksijen kaynağı kullanıldığında numune kalıbı içerisinde kalacak olan kaynak noktasının kalın olmasıdır. Ark kaynağı kullanılarak kaynak noktasının numune kalınlığını artırması engellendi ve böylelikle katı-sıvı arayüzeyinin daha kısa sürede daha kararlı şekilde dengeye gelmesi sağlanmış oldu.



Şekil 3.4. Epoxy Kaplamalı K Tipi Termal Çiftlerin Birleşme Noktasının Şematik Gösterimi.



Şekil 3.5. Ark Kaynak Makinesi.

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, ısıl 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 $1 \mu V$ 'luk potansiyel farkını ölçebildiğinden sıcaklık ölçümleri hassas olarak yapıldı.

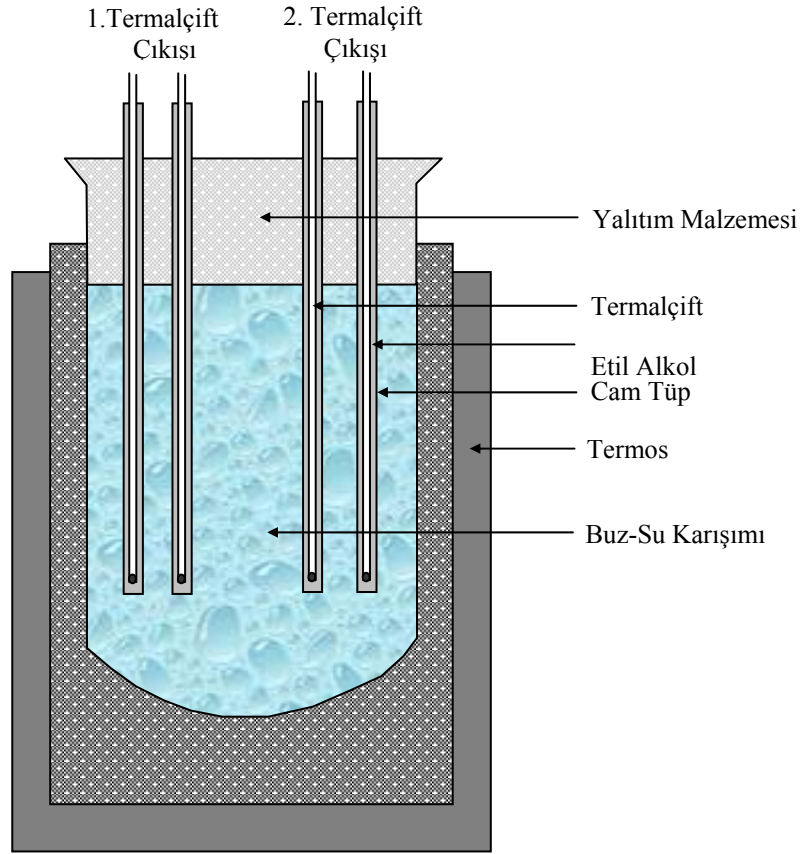
Bu çalışmada sıvı fazın sıcaklık gradyentinden ziyade katı fazın sıcaklık gradyenti ölçüldü. Çünkü sabit bir sıcaklık gradyentinde katı-sıvı arayüzeyinde denge durumunda oluşan oluk şekillerinin eğriliği, katı fazın içerisine doğrudur. Bu nedenle arayüzey enerjisinin tayininde katı fazın sıcaklık gradyenti, G_K kullanıldı. Bundan dolayı sıcaklık gradyenti ölçümünde;

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

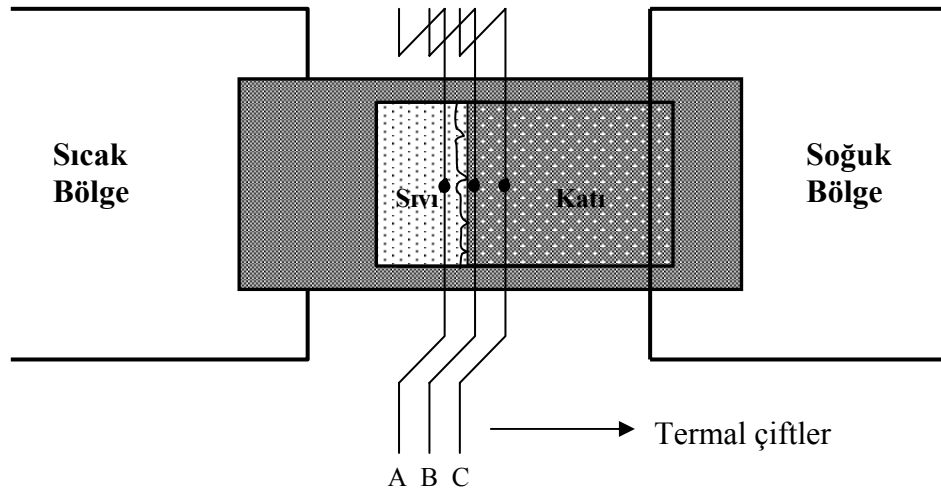
formülü kullanıldı. Burada T_B ve T_C katı faz içerisindeki termal çiftlerin buldukları noktaların sıcaklıklarını, X_B ve X_C ise katı faz içerisindeki termal çiftlerin koordinatlarını göstermektedir.

Hazırlana numune kalıbı içerisine, arayüzeyi tespit edilecek alaşımın sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla birbirine paralel ve birbirinden 3-5 mm aralıklarla üç termal çift yerleştirildi (Şekil 3.7). Bu termal çiftlerden birisi sıvı içerisinde diğer ikisi ise katı içerisinde kalacak şekilde yerleştirildi. Aynı zamanda her üç termal çiftin de katı-sıvı arayüzeyine yakın olmasına dikkat edildi. Voltmetre yardımıyla her bir termal çiftin okuduğu değerler 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 $5\times$ 'lik objektifle çekildi. Termal çiftler arasındaki mesafelerin gerçek değerlerinin bulunabilmesi için büyütme faktörünün bilinmesi gerekir. Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için 1 mm'lik bir mikrometre (gratikula) kullanıldı. Mikrometrenin fotoğrafı da yine $5\times$ 'lik objektifle çekildi. Böylelikle mikroskobun x yönündeki büyütme faktörü tespit edildi. Büyütme faktörü kullanılarak Adobe Photoshop 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 hesaplandı.



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



Şekil 3.7. Mikroskop Altında İncelenen Numune Kalıbının Şematik Gösterimi.

3.2.3. Görüntü Analiz Sistemi

Hazırlanan numune kalıbı ikili saydam organik alaşım ile dolduruldu ve sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirildi. Sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirilen numune

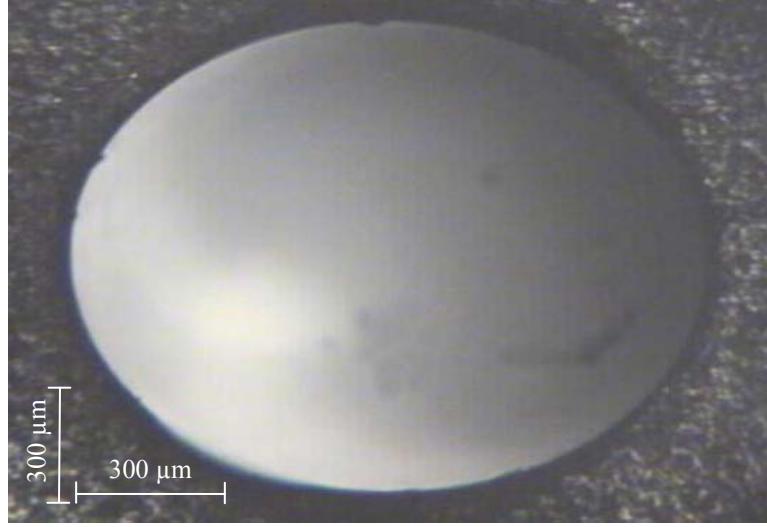
kalıbı, 4-5 gün süreyle sabit bir sıcaklık gradyentinde bekletilerek katı-sıvı arayüzeyinin ve tane arayüzey oluk şekillerinin oluşması sağlandı. Oluşan bu oluk şekillerinin fotoğrafları, Olympus BH2 marka metal optik mikroskobu ve LG Honeywell marka renkli CCD kamera yardımıyla çekildi. Bilgisayar, 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.



Şekil 3.8. Görüntü Analiz Sistemi.

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.

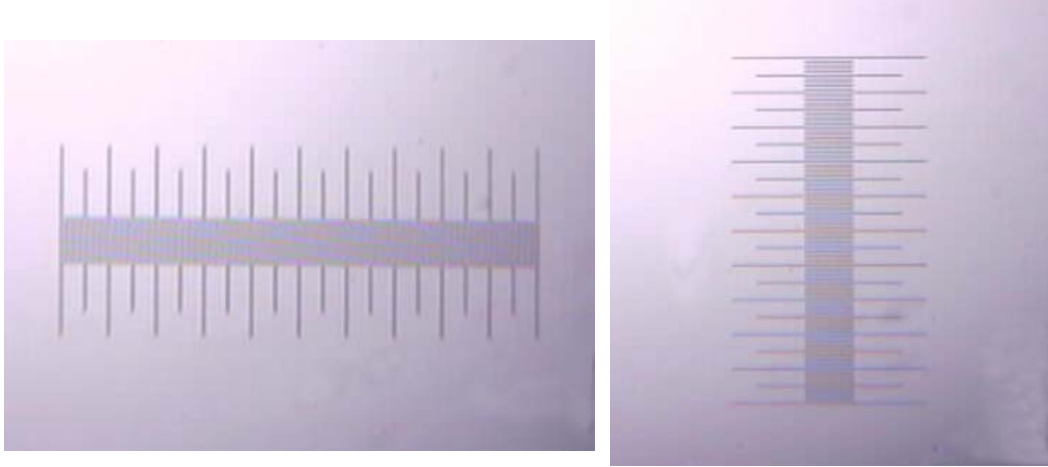


Şekil 3.9. Gerçekte Daire Şeklinde Olan Alümina Borunun Görüntü Analiz Sistemiyle Çekilen Fotoğrafı.

Fotoğrafların gerçek koordinatlarını bulabilmek için fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüyle çarpılması gerekir. Büyütme faktörü, $10 \mu\text{m}$ 'lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan gratiküla yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçüm yapılacak fotoğraf hangi objektif ile çekilmiş ise gratikülanın fotoğrafı da aynı objektif ile x ve y doğrultuları için ayrı ayrı çekilmelidir. Fotoğraf üzerinden okunan x koordinatları x yönündeki büyütme faktörüyle, y koordinatları ise y yönündeki büyütme faktörüyle çarpılarak gerçek koordinatlar elde edildi.

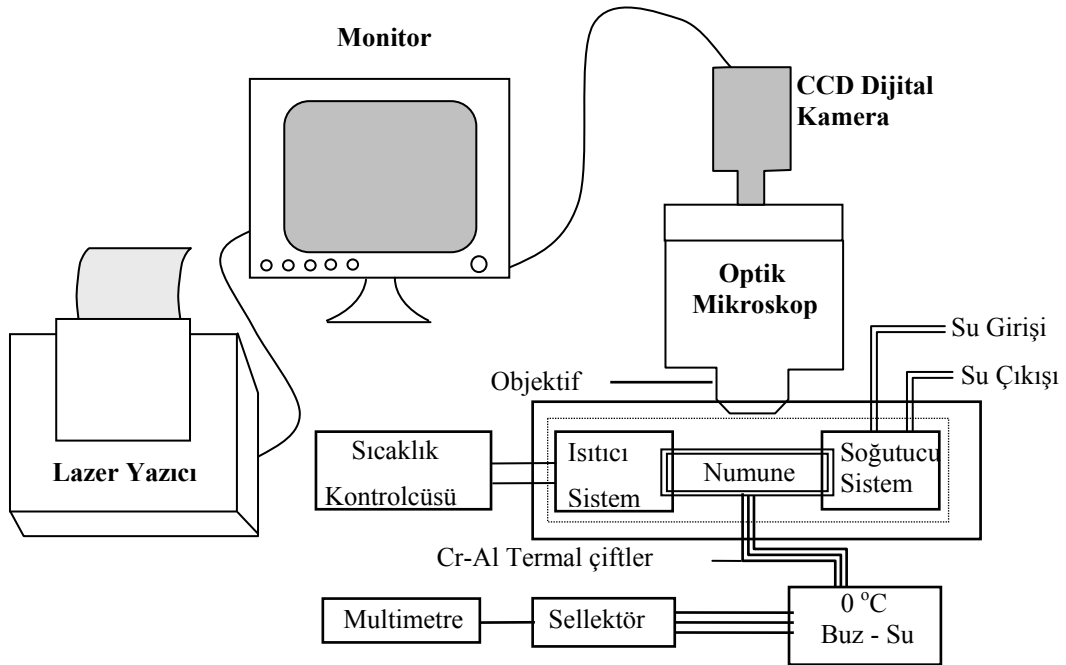
Şekil 3.9'da elips şeklinde görünen fotoğraf üzerinden yapacağımız ölçümler ile bu fotoğrafın gerçekte daire şeklinde olması gerektiğini gösterelim. Şekil 3.9'da gösterilen fotoğraf $2,5\times$ 'lik objektif ile çekildiği için büyütme faktörünün hesaplanacağı gratikülanın fotoğrafları da (Şekil 3.10) $2,5\times$ 'lik objektif ile çekildi. Adobe Photoshop 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'de büyütme faktörlerinin hesaplanmasında kullanılan gratikülanın x ve y yönlerindeki fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.10. Büyütme Faktörlerinin Hesabında Kullanılan Gratikülanın Yatay ve Düşey Doğrultulardaki Fotoğrafları [108].

Deney sistemi, görüntü analiz sistemine Şekil 3.11 gösterilen blok diyagramda olduğu gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Görüntü Analiz ve Deney Sisteminin Blok Diyagramı.

3.3. İKİLİ ORGANİK ALAŞIM SİSTEMİNİN SEÇİMİ

Bazı organik saydam maddelerin (succinonitrile, camphene, pivalik asit vb.) katılması metalik sistemlerin katılmasına 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 zamanlarda SCN-(D) Camphor ve SCN-Pyrene ikili saydam organik alaşımlarına ait faz diyagramları elde edildi (Ek-1). Dolayısıyla bu tez çalışmasında bu alaşımlara ait katı-sıvı arayüzey enerjileri tespit edilecektir.

3.4. NUMUNE HAZIRLAMA

Numune hazırlama üç aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- a) İkili organik alaşım hazırlama,
- b) Numune kalıbı hazırlama,
- c) Numune kalıbını doldurma

şeklinde sıralanabilir.

3.4.1. İkili Organik Alaşımın Hazırlanması

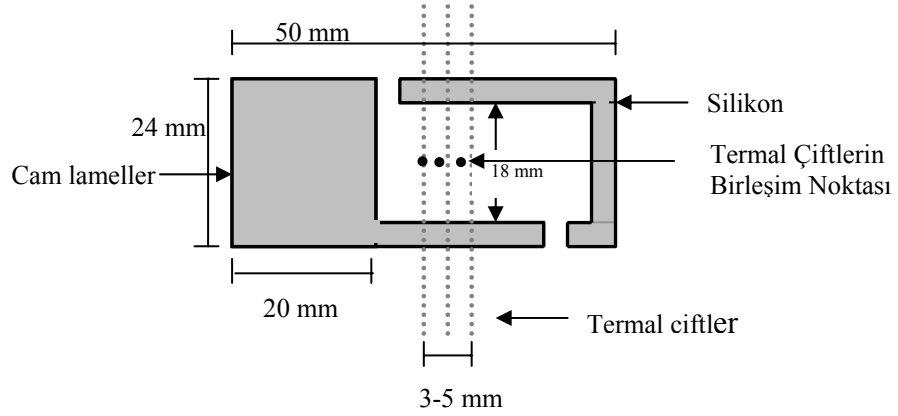
Kurulan deney sisteminde saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmek için alaşımın katı-sıvı denge halini sağlayabilmek ve tane arayüzey oluklarını doğrudan mikroskop ile gözleyebilmek gerekmektedir. Bunun için organik alaşımda safsızlık olmaması, organik alaşımın karışım oranlarının hassas olarak hesaplanması ve bu hesaplara uygun olarak alaşımın hazırlanması gerekmektedir. Bu nedenle ilk olarak alaşım hazırlanırken konulacağı cam beher iyice temizlendi ve alkolle yıkanarak kurutma makinesi ile kurutuldu.

Katı-sıvı arayüzey enerjisi tespit edilecek ikili organik alaşımlar; SCN- (D)Camphor (DC) ve SCN-Pyrene (PY) olarak seçildi. Bu doğrultuda ilk olarak SCN ve DC organik alaşımlarının yoğunlukları literatürden tespit edilerek faz diyagramı yardımıyla SCN - %1mol DC alaşımını hazırlayabilmek için gerekli SCN ve DC maddelerinin miktarları hesaplandı (Ek-1). Bu hesaplamalar sonucunda gerekli miktardaki malzemeler hassas terazi kullanılarak tartıldı ve önceden hazırlanmış olan cam beherlere yerleştirildi. Beherler tıpa ile kapatılmak suretiyle organik maddelerin hava ile teması da

engellenmiş oldu. SCN ve DC maddelerinin erime sıcaklıkları farklı olduğu için alaşım hazırlanırken beher içerisinde önce SCN eritildi ve bu eriyik üzerine DC ilave edilerek alaşım hazırlandı. Cam beher içerisinde hazırlanan bu organik alaşımın buharlaşmaması ve alaşımın istenilen oranının bozulmaması için beherin ağzı tıpa ile kapatıldı. Ardından beher etüv içerisinde yerleştirilerek alaşımın iyice erimesi ve çalkalanarak da homojen olarak karışması sağlandı. Bu işlemler sonunda cam beher etüv dışında bekletilerek katılaştırıldı. Benzer şekilde SCN-%3mol PY alaşımı hazırlandı. SCN ve PY organik maddelerinin yoğunlukları literatürden tespit edilerek faz diyagramı yardımıyla SCN-PY alaşımını hazırlayabilmek için alaşım içerisinde kaç gram SCN ve PY maddeleri katılması gerektiği hesaplandı. SCN-DC alaşımının hazırlanmasındaki benzer işlemler tekrarlanarak SCN-%3mol PY alaşımı da hazırlandı.

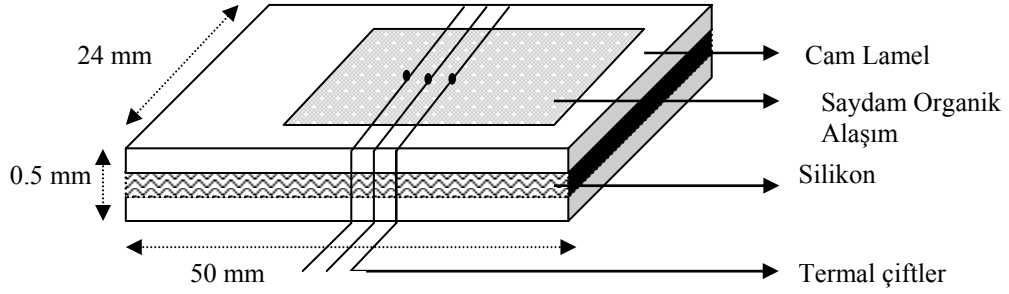
3.4.2. Numune Kalıbı Hazırlama

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 kalıbı içine doldurabilmek için numune kalıbının uygun incelikte olması gereklidir. Yapılan numune kalıbına organik alaşımın kılcallık etkisiyle dolabilmesi için numune kalıbı Şekil 3.12a'da gösterildiği gibi tasarlandı. Bu şekilde tasarlanan numune kalıbına organik alaşım 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. Numunenin deney esnasında sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla K tipi yalıtılmış, 50 µm çapında üç adet termal çift birbirine paralel olarak 3-5 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. Ardından alt lamelle aynı ebatlarda ikinci bir lamel alt lamelin üzerine kapatılıp hafif bir kuvvet uygulanmak suretiyle yapıştırıldı (Şekil 3.12b). Yapıştırıcının kuruması için en az üç saat beklendi. Yapıştırıcı kuruduktan sonra numune kalıbının dış yüzeyi deney



Şekil 3.12a. Numune Kalıbının Üstten Şematik Gösterimi.

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:

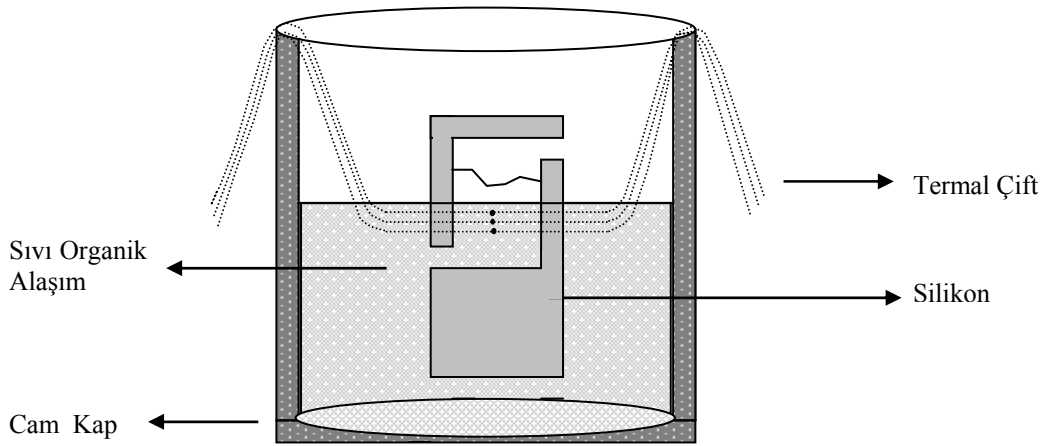
1-) Düşey doğrultudaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyuttaki eğriliği ortadan kaldırmak ve erimiş haldeki organik alaşımı kılcallık etkisiyle numune kalıbı içine doldurabilmek için cam lameller arası mesafe olabilecek en küçük değerde olmalıdır (yaklaşık 80-100 μm). Kullanılan yapıştırıcı, lamellerin kenarlarından 3 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 alaşımda 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 alaşımın numune kalıbına tam dolması ve numune kalıbı içinde hava boşluğu kalmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde hava boşlukları sistem üzerindeki sıcaklık gradyentini olumsuz yönde etkilemektedir.

3.4.3. Numune Kalıbının Doldurulması

İçerisinde ikili organik alaşımın bulunduğu cam beher ve numune kalıbı fırına (etüv) konuldu. Fırın yaklaşık olarak 150 °C'ye kadar ısıtılarak organik alaşımın erimesi ve numune kalıbının ısınması sağlandı. Isınan numune kalıbının açık ucu içerisinde erimiş organik alaşım bulunan cam behere batırılmak suretiyle lameller arasında oluşan kılcallık etkisiyle numune kalıbının ikili organik alaşım ile tamamen dolması sağlandı. Şekil 3.13'de gösterildiği gibi kalıbın bir ucundan erimiş haldeki alaşım numune kalıbı içerisine dolarken diğer ucundan kalıp içerisindeki hava boşalmakta ve alaşıma basınç yapması engellenmektedir. İkili organik alaşım ile doldurulan numune kalıbı sıcak ortamdan çıkarılarak katılaştırılması için soğuk ortamda bekletildi.



Şekil 3.13. Numune Kalıbına İkili Organik Alaşımın Doldurulmasının Şematik Gösterimi.

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

3.5. SONUÇ

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 ikili saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü için bir deney sistemi kuruldu. Bu deney sistemiyle tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlemlendi ve sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçüldü. Bu sistem ile erime sıcaklığı 250 °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 Succinonitrile-(D) Camphor ve Succinonitrile-Pyrene ikili saydam organik alaşımları için katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri tespit edildi. 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 kesişimin 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, sıcaklık gradyenti deney sistemini kullanarak saydam organik alaşımlardan Succinonitrile-(D)Camphor ve Succinonitrile-Pyrene alaşım sistemleri için denge durumundaki oluk şekillerini elde etmek, bu oluk şekillerinden faydalanarak alaşımların Gibbs-Thomson sabitlerini, katı-sıvı arayüzey enerjilerini ve tane arayüzey enerjilerini ölçmektir. Bunu yapabilmek için numune sabit bir sıcaklık gradyentinde uzun bir süre tutulmalı, katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmalı ve denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafları çekilmelidir. Saydam organik alaşımlarla ilgili geliştirilen deney sistemi Bölüm 3’de ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. 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

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 ise bu termal çiftlerden iki tanesi katı faz içinde kalacak şekilde yerleştirilerek katı-sıvı denge durumu sağlandı. Termal çiftlerle sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı denge durumunda ölçümler yapıldı. Bu sistemde sıcaklığın kontrol altında tutulması çok önemlidir. Aksi takdirde katı-sıvı arayüzeyinde denge durumu bozulacak ve erime, yada katılaşma olacaktır. Bu sıcaklık dalgalanmaları tane arayüzey oluk şeklini bozar. Sonuç olarak oluk derinliği büyümüş yada küçülmüş olur. Bu ise arayüzey enerjisinin yanlış hesaplanmasına sebep olur. Termal çiftlerin mikroskop altında buldukları yerin 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) kullanılarak hesaplandı.

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

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

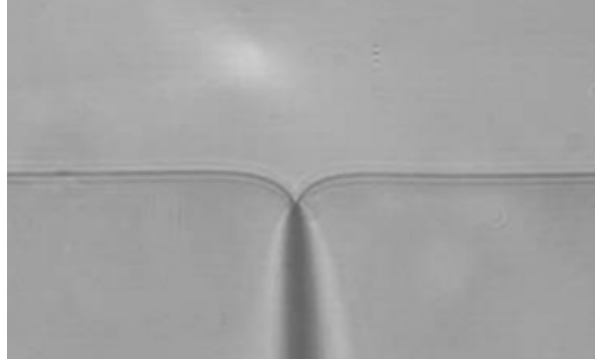
şeklinde verilir. Burada ΔT^* sıcaklığın ölçümündeki belirsizlik, ΔX^* koordinat ölçümündeki belirsizlik, ΔT iki termal çift arası sıcaklık farkı ve ΔX iki termal çift arası mesafedir. Bu çalışmada ΔT^* , ΔX^* , ΔT ve ΔX değerleri sırasıyla ± 0.3 K, ± 10 µm, 6-7 K ve 1500-2000 µm dur. Bu sonuçlardan sıcaklık gradyentinin belirlenmesinde yaklaşık % 5 oranında bir hata yapıldığı hesaplanmıştır.

Genellikle çoğu 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.

4.3. DENGEDEKİ TANE ARAYÜZEY OLUK ŞEKİLLERİNİN ÖLÇÜMÜ

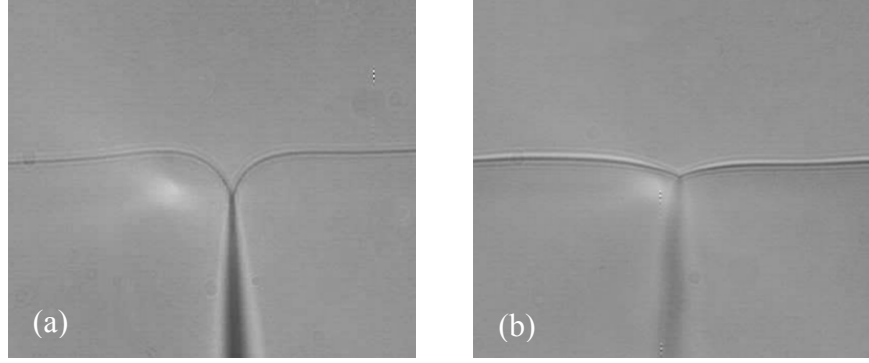
Katı-sıvı arayüzey enerjisini hassas olarak ölçmek için katı-sıvı arayüzeyinin dengede olması yani bu arayüzeyde sıvı fazdan katı faza geçen moleküllerin sayısının katı fazdan sıvı faza geçen moleküllerin sayısına eşit olması gerekir. Organik alaşımların metalik alaşımlara kıyasla dengeye gelmesi daha kısa zaman alır. Dengeye gelme süresi saf organik malzemelerde 1 gün iken organik alaşımlarda 4-5 gündür. Alaşımın katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için sistemin sabit bir sıcaklık gradyentinde uzun bir süre tutulması gerekmektedir. Arayüzeyin dengeye gelemediği durumlarda taneler arasında sıvı damlacıkları kalmakta ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında büyük hatalarla karşılaşılmaktadır. Bunun için SCN-(D) Camphor sisteminde 100 saat (yaklaşık 4 gün), SCN-Pyrene sisteminde 125 saat (yaklaşık 5 gün) sistemin dengeye gelmesi beklendi.

Şekil 4.1’de denge durumundaki tane arayüzey oluk şekli görülmektedir. Denge durumundaki bu sistemde meydana gelen çok küçük sıcaklık azalışında katı-sıvı arayüzeyi katılaşmakta (Şekil 4.2a), sıcaklık arttığı zaman ise erime olmaktadır (Şekil 4.2b).



Şekil 4.1. Denge Durumunda Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekli.

Şekil 4.2’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 4.2. a) Küçük Bir Sıcaklık Azalmasında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Katılaşma.
b) Küçük Bir Sıcaklık Artışında Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Erime.

Bölümün ilerleyen kesiminde katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılacak olan uygun oluk fotoğraflarının seçimi ve oluk koordinatlarının ölçümünün nasıl yapılacağını anlatılacaktır.

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 gelmediğine bağlıdır. Gibbs-Thomson katsayısını ve katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede kullanılacak tane arayüzey oluk şekilleri seçilirken şu hususlara dikkat edilmelidir:

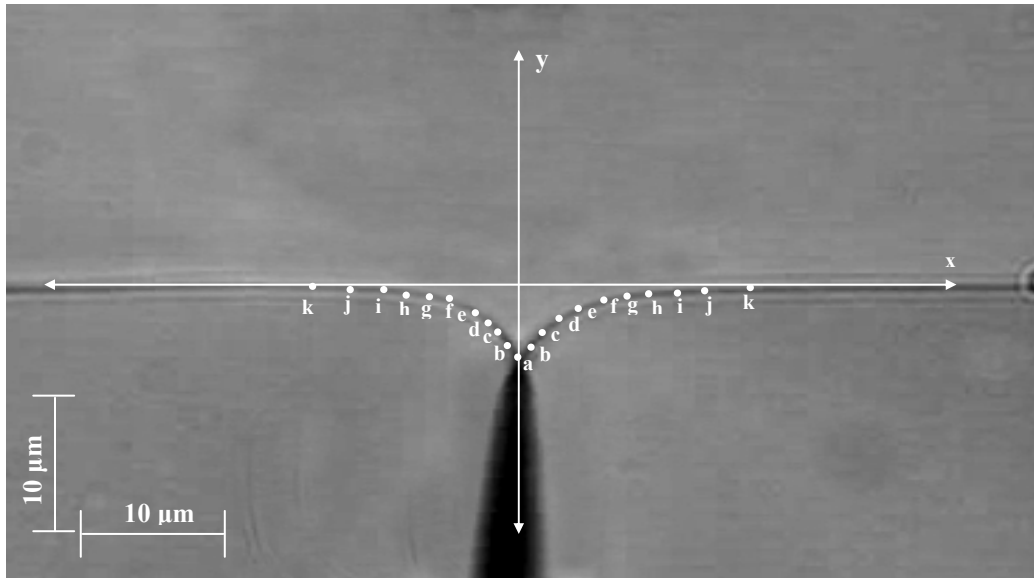
- i. Katı-sıvı arayüzeyi dengeye gelmiş olmalı,
- ii. Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı,
- iii. Tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı,
- iv. Tane arayüzey oluklarının sağ ile solu birbirine simetrik olmalı,
- v. Tane arayüzey olukları yeterince büyük olmalı,
- vi. Sıvı tabakası yeterince ince olmalı,

Denge halinde bulunan oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lik objektifle çekildi. Oluk şekillerinin fotoğraflarının büyük objektiflerle (50× ve 100×'lük) çekilmesi daha uygundur fakat bu objektiflerin odaklayabilmesi için numune kalıbının çok yakınına kadar 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 çekilerek oluk koordinatlarının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir.

4.3.2. Oluk Koordinatlarının Tayini

Oluk koordinatlarının hassas olarak okunması çok önemlidir. Çünkü oluk koordinatlarındaki yanlış okumalar Gibbs-Thomson sabitlerinin ve aynı zamanda katı-sıvı ve tane arayüzey enerji değerlerinin yanlış hesaplanmasına neden olur. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi oluk fotoğrafı üzerine x ve y referans eksenleri çizildi. 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 programı yardımıyla okundu. Oluk koordinatlarını okumada çok hassas davranıldı. Çünkü noktalardan birisindeki en küçük bir okuma hatası Gibbs-Thomson katsayısının çok farklı sonuç vermesine neden olmaktadır. Şekil 4.3'de SCN-DC sisteminde katı SCN (SCN- %0.16 mol DC) – ötektik sıvı SCN DC oluklarının fotoğrafı, Tablo 4.1'de ise bu oluğa ait oluk koordinatları verilmiştir.



Şekil 4.3. Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Oluk Koordinatlarının Belirlenmesi.

Tablo 4.1 Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafından Okunan Koordinat Değerleri.

G_k °C/cm	X Yönündeki Büyütme Faktörü	Y Yönündeki Büyütme Faktörü	Nokta	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

4.4. BÜYÜTME FAKTÖRÜ

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için oluk koordinatlarının gerçek değerinin bilinmesine dolayısıyla da büyütme faktörünün 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 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 faktörü hesaplamamıza neden oldu. CCD kameranın x ve y yönündeki çözünürlükleri farklı olduğundan mikrometrenin hem x hemde y yönünde fotoğrafları çekildi.

SCN-DC sisteminde olukların fotoğrafları 20×'lik objektif ile çekildiği için gratikülanın fotoğrafları da 20×'lik objektif ile çekildi. Gratikülanın x yönünde 20×'lik objektif ile çekilen fotoğrafı Adobe Photoshop programında açıldı. Bu fotoğraf üzerinde 150 µm mesafenin gerçekte 148 mm geldiği ölçüldü. Basit bir orantı kurarak x yönündeki büyütme faktörünün 0.00010135 olduğu hesaplandı. Büyütme faktörü bilgisayarda okunan oluk koordinatlarının değeri ile çarpıldığında gerçek değer bilgisayar programı için cm cinsinden kullanılması gerektiğinden orantı, fotoğraf üzerinde 150 µm gerçekte

148 mm olursa gerçekte 1 mm kaç cm olur şeklinde kurulmuştur. Aynı şekilde gratikülanın y yönünde çekilen fotoğrafı üzerinde yapılan ölçümde 130 µm mesafenin gerçekte 107.4 mm geldiği bulundu. Böylece y yönündeki büyütme faktörünün de 0.00012104 olduğu hesaplandı.

Benzer şekilde SCN-PY sisteminde olukların fotoğrafları 20×'lik objektif ile çekildiği için gratikülanın fotoğrafları da 20×'lik objektif ile çekildi. Yukarıda belirtilen işlemler tekrarlandığında bu fotoğraflar üzerinde 150 µm mesafenin gerçekte 147.6 mm geldiği ölçüldü. Orantı kurarak x yönündeki büyütme faktörünün 0.00010162 olduğu hesaplandı. Aynı şekilde gratikülanın y yönünde çekilen fotoğrafı üzerinde yapılan ölçümde 100 µm mesafenin gerçekte 82.2 mm geldiği bulundu. Böylece y yönündeki büyütme faktörünün de 0.00012165 olduğu hesaplandı.

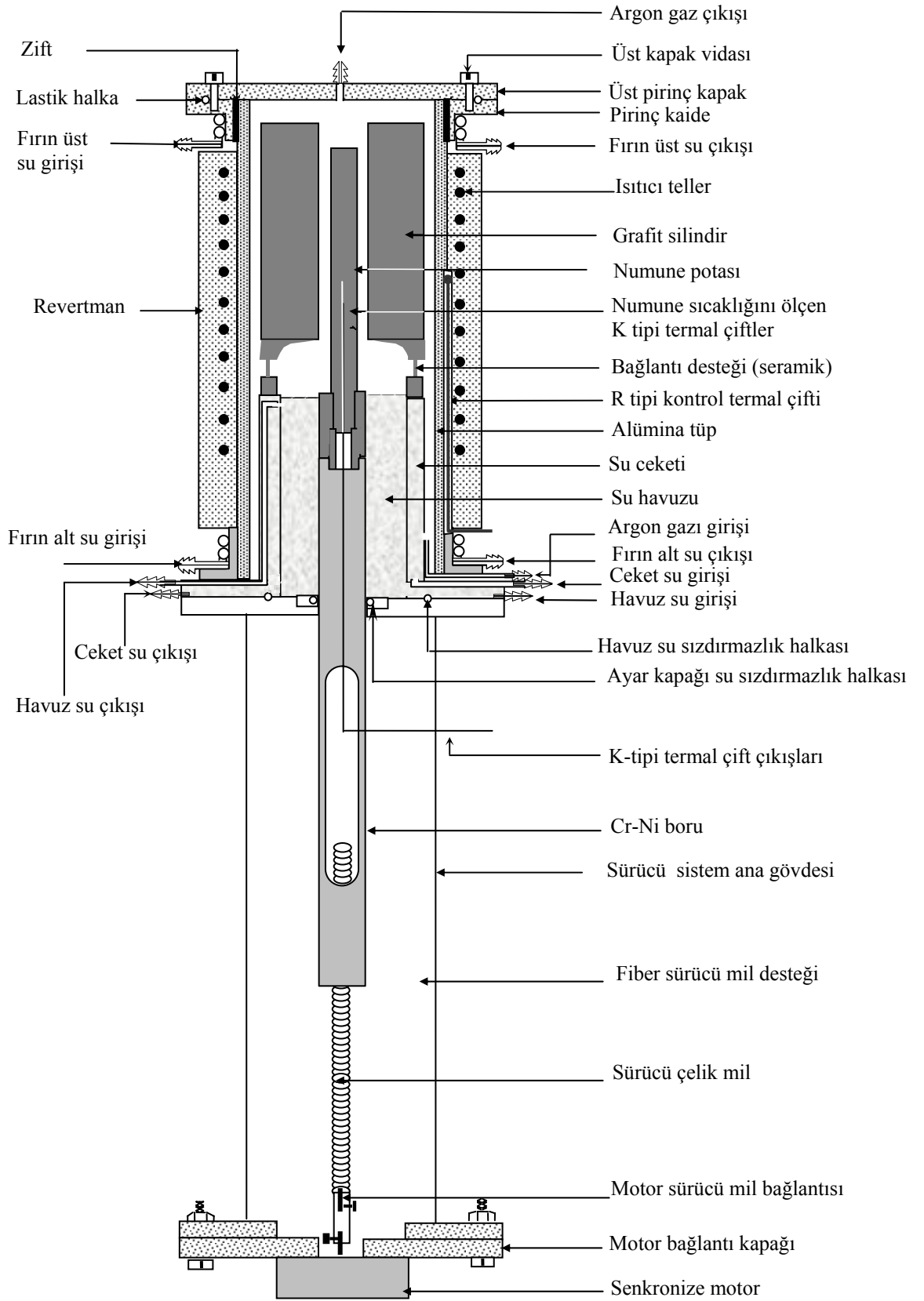
Oluk koordinatları ±10 µm hassasiyetle 1 mm'lik gratikula yardımıyla okunduğundan oluk koordinatlarını tespit etmede oluşabilecek maksimum deneysel hata % 0.1 civarında olacaktır.

4.5. FAZLARIN ISI İLETKENLİK KATSAYILARI ORANININ ÖLÇÜMÜ

Gibbs-Thomson katsayısının (Γ) nümerik metotla hesaplanması ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) tayin edilebilmesi için katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları oranı yani $R = \frac{K_s}{K_k}$ 'nin bilinmesi yada ölçülmesi gerekmektedir. Saf maddelerin çoğunun R

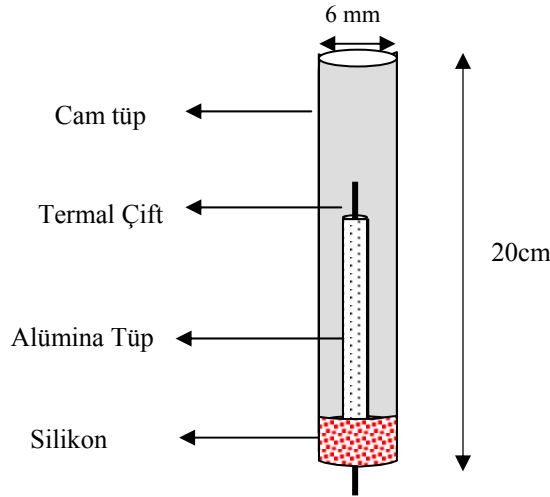
değeri literatürde bulunmasına karşın alaşımların R değerleri literatürde yoktur. Bu nedenle Succinonitrile-(D) Camphor ve Succinonitrile-Pyrene alaşımlarının R değerlerinin bileşime bağlı olarak ölçülmesi gerekmektedir. Bileşime bağlı olarak SCN-DC ve SCN-PY alaşımlarının R değerleri kontrollü doğrusal katılaştırma fırını yardımıyla ölçüldü (Şekil 4.4).

Şekil 4.5' 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



Şekil 4.4. Doğrusal Katılaştırma Fırınının Şematik Gösterimi [108].

kalıbının açık uçlarından bir tanesi 1,5-2 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 içerisinde geçirilerek yerleştirildi ve tüp ile termal çift arasındaki boşluk tekrar yapıştırıcı 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 şırınga ile çekilerek hazırlanan numune kalıbının açık ucundan dolduruldu ve cam numunede hava kabarcığı kalmamasına dikkat edildi. Sıvı haldeki numunenin katlaşması için beklenildi. Daha sonra doldurulan numune kalıbı kontrollü katılaştırma fırınına yerleştirildi.



Şekil 4.5. Isı İletkenlik Katsayıları Oranını Ölçmek İçin Tasarlanan Numune Kalıbı.

Numune kalıbı kontrollü doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirildikten sonra fırının sıcaklığı 80-85 °C'ye kadar çıkarıldı ve sıcaklık 815S tipi Euroterm sıcaklık kontrolcüsü ile ± 0.5 °C aralığında kontrol edildi. Tespit edilen sıcaklıkta 15-20 dakika tutularak sıcaklığın kararlı hale gelmesi için beklendi. Numunenin sıcaklığı kararlı hale geldikten sonra numune ikilik motorla soğutucu bölgeye doğru düşük ve sabit hızla

çekilerek katılaşıma başlatıldı. Eş zamanlı olarak sıcaklık değişimi, sıcaklık kaydedicisi (data logger) yardımıyla bilgisayara kaydedildi. Katı-sıvı arayüzeyinde

$$VL = K_k G_k - K_s G_s \quad (4.2)$$

olarak verilir. Burada V hız, 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. Katılaştırma hızı çok düşük olduğundan yani $VL \ll (K_k G_k - K_s G_s)$ olduğundan,

$$K_k G_k - K_s G_s = 0 \quad (4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$R = \frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} \quad (4.4)$$

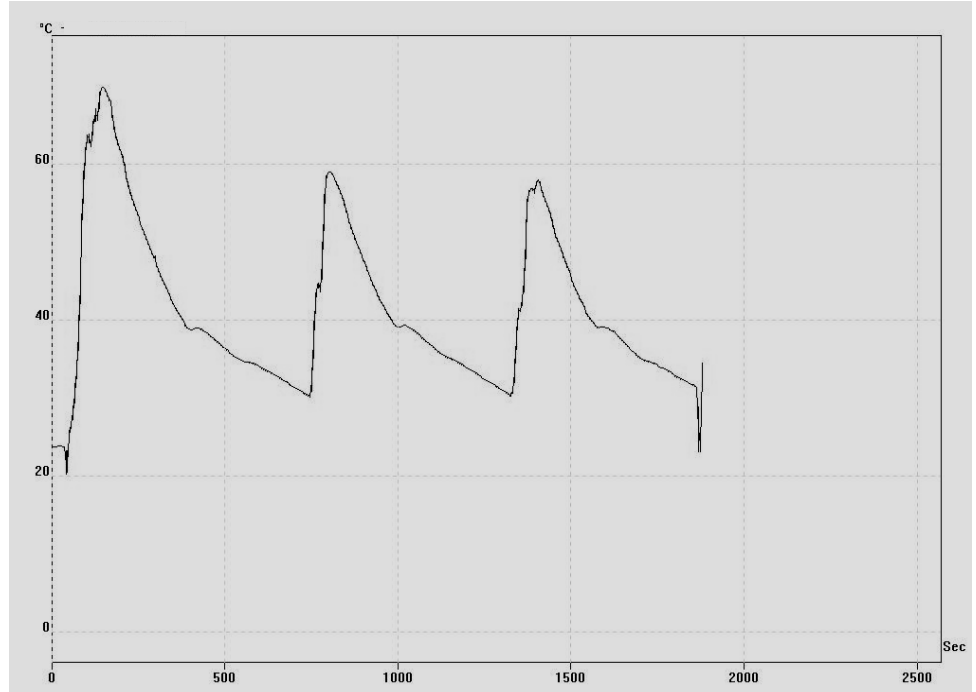
olur. Numunedeki katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızlarının oranı kullanılarak,

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dy}\right)_k \left(\frac{dy}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dy}\right)_s \left(\frac{dy}{dt}\right)_s} = \frac{G_k}{G_s} \frac{V_k}{V_s} \quad (4.5)$$

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

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{G_k}{G_s} = R \quad (4.6)$$

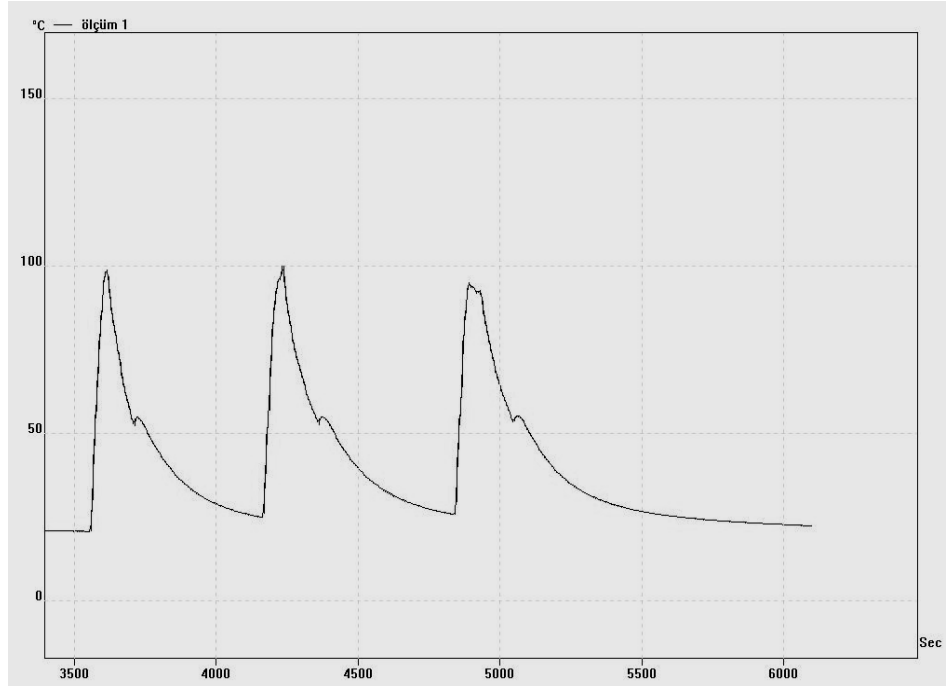
şeklinde ifade edilir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterildiği gibi sıvıdan katıya geçiş durumunda soğuma eğrilerinin eğimleri farklı olacağından katı fazın soğuma eğrisinin eğiminin sıvı fazın soğuma eğrisinin eğimine oranı Denklem 4.6 görüldüğü gibi R değerini verir Tablo 4.2'de SCN-% 0.16 mol (D)Camphor için, Tablo 4.3'de ise SCN-% 0.5 mol Pyrene alaşım sistemleri için elde edilen ısı iletkenlik katsayılarının oranı verilmiştir.



Şekil 4.6. SCN-% 0.16 mol (D)Camphor Alaşım Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğuma Eğrileri.

Tablo 4.2 SCN-% 0.16 mol (D)Camphor Alaşım Sisteminin Katı ve Sıvı Fazlarının Isı İletkenlik Katsayıları Oranı

Deney No	$R = \frac{K_s}{K_k}$
1	0.44
2	0.40
3	0.45
4	0.50
5	0.48
6	0.43
	$R_{ort}=0.45$



Şekil 4.7. SCN- % 0.5 mol Pyrene Alaşım Sistemi için R Oranının Tayininde Kullanılan Soğuma Eğrileri.

Tablo 4.3 SCN- % 0.5 mol Pyrene Alaşım Sisteminin Katı ve Sıvı Fazlarının Isı İletkenlik Katsayıları Oran

Deney No	$R = \frac{K_s}{K_k}$
1	0.64
2	0.63
3	0.64
4	0.63
5	0.61
6	0.64
$R_{ort}=0.63$	

4.6. GIBBS-THOMSON SABİTİNİN HESAPLANMASI

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

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (4.7)$$

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. Gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirdiler [69]. Q Basic programlama dilinde yazılan ve Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamasında kullanılan program Ek-3'de gösterilmiştir. Bölüm 2'de belirtildiği gibi eğer ölçülen herhangi bir tane arayüzey oluk şekli için ısı iletkenlik katsayıları oranı ($R=K_s/K_k$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_k), oluk büyütme faktörü ve oluk koordinatları biliniyorsa ölçülen her bir oluk şekli için Gibbs-Thomson sabiti Gündüz ve Hunt [69] tarafından yazılan bilgisayar programı ile hesaplanabilir.

Bu tez çalışmasında gözlenen katı SCN- ötektik sıvı SCN DC ve katı SCN- ötektik sıvı SCN PY tane arayüzey oluk şekilleri, her bir oluğa ait sıcaklık gradyenti ve oluk koordinatları kullanılarak mevcut olan bilgisayar programı ile katı SCN-ötektik sıvı SCN DC ve katı SCN-ötektik sıvı SCN PY tane arayüzey oluk şekilleri için Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı. Bu katsayıların hesaplanmasında her faz için onar adet tane arayüzey oluk şekilleri kullanılmıştır. Katı SCN-sıvı SCN DC tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 4.8'da ve katı SCN-sıvı SCN PY tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu olu fotoğraflarından bilgisayar programı ile hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.4 ve 4.5'de verilmiştir.

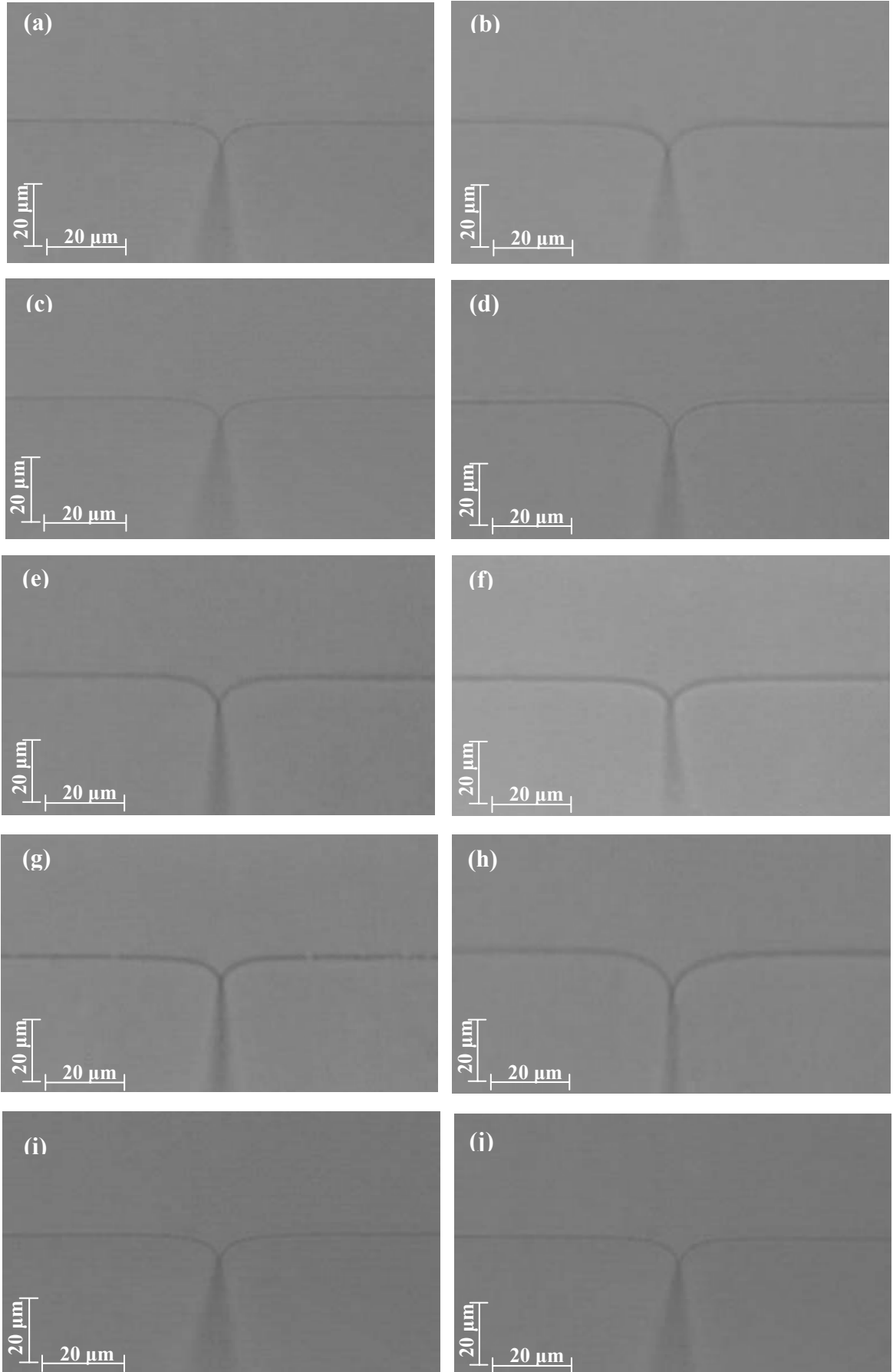
Gibbs-Thomson katsayısının belirlenmesinde oluşabilecek deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü ve oluk koordinatlarının belirlenmesinden gelebilecek hataların toplamı olacaktır. Daha önceki kesimde belirtildiği gibi sıcaklık gradyenti ölçümünden gelebilecek hata %5 ve oluk koordinatlarının ölçümünden gelebilecek deneysel hata %0.1 dir. Böylece Gibbs- Thomson katsayısını belirlemede oluşabilecek toplam deneysel hata %5 civarında olacaktır.

4.6.1. Succinonitrile (SCN) – D Camphor (DC) İkili Ötektik Sistem

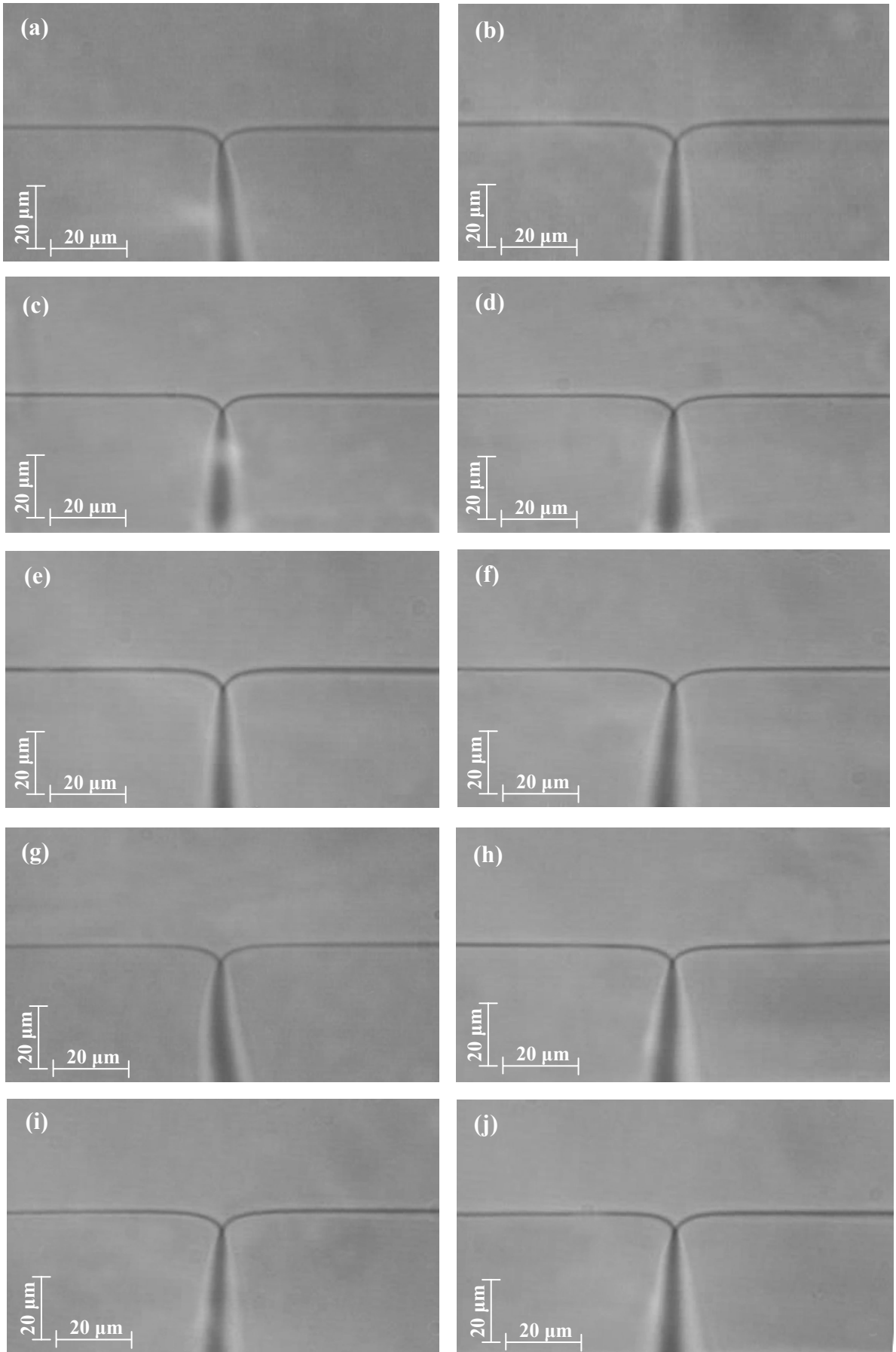
SCN-DC ikili ötektik sistem için katı SCN-ötektik sıvı SCN DC tane arayüzey oluk şekilleri gözlemlendi. Gözlenen bu oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lik objektif kullanılarak çekildi ve oluk koordinatları hassas olarak ölçüldü. Her bir oluk için sıcaklık gradyenti hesaplandı. SCN-%0.16 mol DC alaşımı için ortalama R değeri ise 0.45 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-ötektik sıvı SCN DC tane arayüzey olukları için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\bar{\Gamma} = (5.39 \pm 0.27) \times 10^{-8}$ K m olarak elde edildi.

4.6.2. Succinonitrile – Pyrene (PY) İkili Ötektik Sistem

SCN-PY ikili ötektik sistem için katı SCN-ötektik sıvı SCN PY tane arayüzey oluk şekilleri gözlemlendi. Gözlenen bu oluk şekillerinin fotoğrafları 20×'lik objektif kullanılarak çekildi ve oluk koordinatları hassas olarak ölçüldü. Her bir oluk için sıcaklık gradyenti hesaplandı. SCN-%0.5 mol PY alaşımı için ortalama R değeri 0.63 olarak bulundu. 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 SCN-ötektik sıvı SCN PY tane arayüzey olukları için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\bar{\Gamma} = (5.21 \pm 0.26) \times 10^{-8}$ K m olarak elde edildi.



Şekil 4.8. Katı SCN-Ötektik Sıvı SCN DC Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.



Şekil 4.9. Katı SCN – Ötektik Sıvı SCN PY Tane Arayüzey Oluk Fotoğrafları.

Tablo 4.4 Katı SCN-Ötektik Sıvı SCN DC Tane Arayüzeyi 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	16.82	5.23	5.43
b	17.21	5.46	5.28
c	15.45	5.46	5.49
d	14.99	5.55	5.32
e	14.07	5.37	5.12
f	15.91	5.37	5.30
g	15.91	5.52	5.47
h	15.16	5.37	5.42
i	14.39	5.33	5.41
j	17.68	5.35	5.54
		$\bar{\Gamma} = (5.39 \pm 0.27) \times 10^{-8} \text{ K m.}$	

Tablo 4.5 Katı SCN-Ötektik Sıvı SCN PY Tane Arayüzeyi 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	41.23	5.15	5.37
b	45.29	5.09	5.24
c	36.98	5.31	5.24
d	42.08	5.03	5.07
e	39.39	5.47	5.34
f	45.87	5.37	5.34
g	38.16	5.17	5.16
h	43.65	5.02	5.05
i	39.39	5.10	5.04
j	42.46	5.41	5.25
		$\bar{\Gamma} = (5.21 \pm 0.26) \times 10^{-8} \text{ K m.}$	

4.7. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESABI

Gibbs-Thomson denklemi;

$$\Gamma = r\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \quad (4.11)$$

şeklindedir. (4.11) denkleminde katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilebilmesi için hacim başına entropi değişiminin (ΔS^*) bilinmesi gerekir. İkili organik alaşımlarda hacim başına entropi değişimi,

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T_E} \frac{1}{V_k} \quad (4.12)$$

formülü ile verilir [1]. Burada ΔH 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,

$$V_k = V_c N_a \frac{1}{n} \quad (4.13)$$

formülü ile elde edilir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır. SCN-DC ve SCN-PY sistemleri için hesaplanan katı fazın molar hacmi ve birim hacim başına düşen entropi değişim değerleri Tablo 4.7'de toplu olarak verildi. Burada hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde muhtemel hata yaklaşık %5 civarındadır [1].

4.8. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN TAYİNİ

Eğer Gibbs-Thomson katsayısı ve birim hacim başına düşen entropi değişimi değeri biliniyor veya ölçülebiliyorsa katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (4.11)'den elde edilebilir. Bu doğrultuda elde edilen deneysel sonuçlar ve bu sonuçların literatür ile mukayesesi Tablo 4.7'de verilmiştir. Bu tablodan da anlaşılacağı üzere elde edilen deneysel sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla iyi bir uyum içindedir.

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 çalışmada katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde toplam %10 civarında deneysel hata yapılmıştır.

Tablo 4.6 SCN-DC ve SCN-PY Sistemleri İçin Birim Hacim Başına Düşen Entropi Değişim Değerleri.

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-DC	SCN-%0.16mol DC	SCN-%13.9mol DC	311.50 [110]	76.50 [111]	3484 [110]	1.46
SCN-PY	SCN	SCN-%25.6mol PY	326.45 [112]	76.50 [111]	4600 [112]	1.84

Tablo 4.7 SCN-DC ve SCN-PY Alaşım Sistemlerinde 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})
Saf SCN	SCN	SCN	6.17 5.54 [113]	8.94 ± 0.5 [62] 8.02 [113]
SCN	SCN	SCN	5.43 ± 0.27 [113]	7.86 ± 0.79 [113]
SCN-CTB	SCN	SCN- 4 mol % CTB	5.56 ± 0.28 [113]	8.80 ± 0.88 [113]
SCN-DC	SCN-0.16 mol % DC	SCN-13.9 mol% DC	5.39 ± 0.27 [Bu çalışma]	7.88 ± 0.79 [Bu çalışma]
SCN-PY	SCN	SCN-25.6 mol % PY	5.21 ± 0.26 [Bu çalışma]	9.58 ± 0.96 [Bu çalışma]

4.9. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESABI

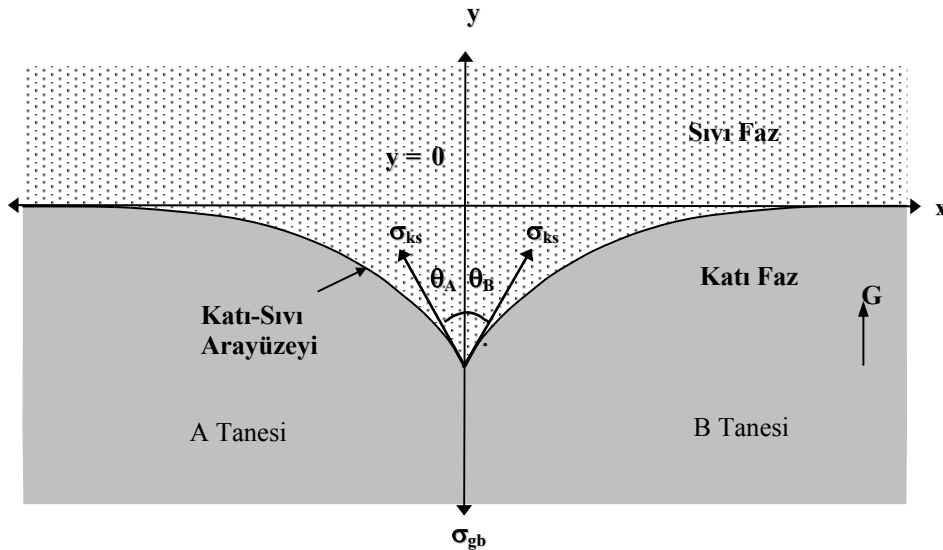
Eğer katı-sıvı arayüzey enerjisi biliniyorsa denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey olduğundan faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir. Şekil 4.10'da gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos\theta_A + \sigma_{ks}^B \cos\theta_B \quad (4.14)$$

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,

$$\sigma_{gb} = 2 \sigma_{ks} \cos\theta \quad (4.15)$$

formülü ile verilir. Denklem (4.14) ve (4.15)'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 %13 civarındadır. Ölçülen σ_{ks} ve θ değerleri denklem (4.15)'de kullanılarak tane arayüzey enerjisi hesaplandı. Hesaplanan değerler ve tane arayüzey enerjilerinin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 4.8'de gösterildi.



Şekil 4.10. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesaplanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluşu.

Tablo 4.8 SCN-DC ve SCN-PY Alaşım Sistemlerinde Elde Edilen Tane Arayüzey Enerji Değerlerinin Literatürdeki Değerlerle ile Karşılaştırılması.

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\sigma_{gb} \times 10^{-3} \text{ (j m}^{-2}\text{)}$
Saf SCN	SCN	SCN	15.95 [113]
SCN	SCN	SCN	15.03 \pm 1.95 [113]
SCN-CTB	SCN	SCN- 4 mol % CTB	16.51 \pm 2.15 [113]
SCN-DC	SCN-0.16 mol % DC	SCN-13.9 mol% DC	14.95 \pm 1.94 [Bu çalışma]
SCN-PY	SCN	SCN-25.6 mol % PY	18.30 \pm 2.38 [Bu çalışma]

4.10. SONUÇ

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 kesişimin bölgesinde oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir ve bu gözlenen oluk şekillerinden katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{gb}) enerjileri tayin edilir.

Gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden katı-sıvı arayüzey enerjisini belirleme metodunda en önemli faktörler denge halinde oluk şekillerini elde edebilmek, sıcaklık gradyentini hassas olarak ölçebilmek ve oluk koordinatlarını tespit edebilmektir. 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 şekillerini ve ölçülen fiziksel parametreleri kullanarak fazlara ait Gibbs-Thomson katsayıları katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve tane arayüzey enerji değerlerin deneysel tespiti hassas olarak yapılabilmektedir.

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

koordinatları, sıcaklık gradyenti ve R değerleri kullanılarak mevcut bilgisayar programıyla katı SCN-ötektik sıvı SCN DC ve katı SCN-ötektik sıvı SCN PY fazlarının arayüzeyleri için Gibbs-Thomson katsayıları % 5 deneysel hata ile hesaplandı. Her bir katı faza ait entropi değişim değerleri, fazlara ait fiziksel parametrelerden hesaplandı. Hesaplanan ortalama Gibbs-Thomson katsayılarını ve erime noktalarındaki entropi değişim değerleri kullanılarak katı SCN-ötektik sıvı SCN DC ve katı SCN-ötektik sıvı SCN PY arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hassas olarak hesaplandı.

Katı SCN-ötektik sıvı SCN DC arayüzeyi için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma = (5.39 \pm 0.27) \times 10^{-8}$ K m, katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks} = (7.88 \pm 0.79) \times 10^{-3}$ J/m² ve tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} = (14.95 \pm 1.94) \times 10^{-3}$ J/m² olarak elde edildi. Diğer taraftan katı SCN-ötektik sıvı SCN PY arayüzeyi için ortalama Gibbs-Thomson katsayısı $\Gamma = (5.21 \pm 0.26) \times 10^{-8}$ K m, katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks} = (9.58 \pm 0.96) \times 10^{-3}$ J/m² ve tane arayüzey enerjisi $\sigma_{gb} = (18.30 \pm 2.38) \times 10^{-3}$ J/m² olarak elde edildi. Ölçülen deneysel sonuçların literatürdeki değerler ile kıyaslaması yapıldı. Elde edilen sonuçların literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

Kurulan deney sistemini ile erime sıcaklığı 250 °C'ye kadar olan ikili saydam organik alaşımların Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerji değerleri yaklaşık olarak %13 deneysel hata içerisinde ölçülebilir. Bu çalışmada SCN-DC ve SCN-PY ikili saydam ötektik alaşım sisteminin SCN esaslı katı fazlarının Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi ölçüldü. Bu alaşım sistemlerine ait DC ve PY esaslı katı fazların Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerji değerleri tespit edilebilir. 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 tane arayüzey enerjilerinin yönetime bağlılığı incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. N. Maraşlı, The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy, Ph.D. Thesis, Oxford University, UK, 1994.
2. J. W. Gibbs, Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
3. R. Trivedi and J. D. Hunt, The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading, 191-226, New York, 1993.
4. D. P. Woodroff, The Solid-Liquid Interface, 4, Cambridge University Press, UK, 1973.
5. R. Trivedi, Lectures in the Theory of Phase Transformations, 65, Edited by H. I. Aaronson, Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng., 1975.
6. W. W. Mullins, Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics, 17, Edited by W. D. Robertson and N. A. Gjostein, Metals Park, American Soc. for Metals, 1963.
7. D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, 1-16, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., UK, 1991.
8. D. J. Turnbull, Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, Journal of Applied Physics, 21, 1022-1029, 1950.
9. D. J. Turnbull, Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, Journal of Chemical Physics, 18, 768-775, 1950.
10. V. B. John, Understanding Phase Diagrams, 2-3, Macmillan Press, London, 1974.
11. W. D. Callister, Material Science and Engineering, Chapter 9, Wiley, Chichester, 1997.
12. V. B. John, Understanding Phase Diagrams, 33-45, Macmillan Press, London, 1974.
13. J. D. Hunt and S. Z. Lu, Handbook of Crystal Growth, V. 2, 1113-1167, Edited by D. T. J. Hurle, Elsevier, 1994.
14. D. H. StJohn, The Peritectic Reaction, Acta Metall. Mater., V. 38, 631-636, 1990.
15. M. H. Burden and J. D. Hunt, Cellular and Dendritic Growth II, J. of Crystal Growth., 22, 109-116, 1974.

16. M. C. Flemings, Solidification Processing, 267-280, McGraw Hill, New York, 1974.
17. D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamic, 105-157, McGraw-Hill, 1973.
18. M. Gündüz, Measurement of Solid-Liquid Interface Energies, Ph. D. Thesis, Oxford University, UK, 1984.
19. J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I, 180, Pergamon Press, 1975.
20. A. S. Skapski, A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals, Acta Met., 4, 576-582, 1956.
21. S. N. Zadumkin, 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.
22. I. A. Kotze and D. Kuhlmann-Wilsdorf, A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt, J. Appl. Phys. Letters., 9, 96, 1966.
23. W. W. Miller and S. A. Chadwick, On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relation to Grain Boundary Melting, Acta Metall., 15, 607, 1967.
24. R. H. Ewing, The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function, J. of Crystal Growth., 11, 221-224, 1971.
25. Y. Waseda and W.A. Miller, Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, Trans. Japan. Inst. Met., 19, 546-552, 1978.
26. N. Eustathopoulos, Energetic of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys, Inter. Met. Rewiew., 28, 4, 189-209, 1983.
27. N. Eustathopoulos, J. C. Joud and J. Desre, Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide / Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire I. Applications, J. Chim. Phys., 69, 1599-1609, 1972.
28. N. Eustathopoulos, J. C. Joud and J. Desre, Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide / Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire II. Applications, J. Chim. Phys., 71, 777-787, 1974.

29. L. Coudurier, N. Eustathopoulos and J. Desre, Concentration Profiles Across Solid-Liquid Interfaces Binary Metallic Systems, *Fluid Phase Equib.*, 4, 71-79, 1980.
30. A. Passerone and N. Eustathopoulos, Equilibrium Structural Transitions of Solid-Liquid Interfaces in Zinc Based Alloys, *Acta Met.*, 30, 1349, 1982.
31. D. Camel, N. Eustathopoulos and J. Desre, Chemical Absorption and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys, *Acta Met.*, 28, 239-247, 1980.
32. R. Warren, Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, *J. Mater. Sci.*, 15, 2489-2496, 1980.
33. A. R. Miedema and F. J. A. den Broeder, On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, *Kolloid-Zeitschrift*, 70, 14-20, 1979.
34. D. Nason and W. A. Tiller, Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, *Surf. Sci.*, 40, 109-124, 1973.
35. D. J. Turnbull, Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets, *J. Chem. Phys.*, 20, 411-424, 1952.
36. D. J. Turnbull and J. C. Fisher, Rate of Nucleation in Condensed System, *J. Chem. Phys.*, 17, 71, 1949.
37. D. J. Turnbull, The Subcooling of Small Droplets of Mercury and Tin, *J. of Appl. Phys.*, 20, 817-824, 1949.
38. Y. Miyazawa and G. M. Pound, Homogeneous Nucleation of Crystalline Gallium from Liquid Gallium, *J. of Crystal Growth.*, 23, 45, 1974.
39. V. P. Skripov, Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in *Crystal Growth and Materials*, (Ed. E. Kaldis and H. Schell) 327, North Holland, Amsterdam, 1977.
40. M. J. Stowell, The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data, *Phil. Mag.*, 22, 1-6, 1970.
41. J. H. Prepecko, Nucleation in Undercooled Liquids, *Mater. Sci. Eng.*, 65, 125-135, 1984.
42. D. R. H. Jones, The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces, *J. of Mat. Sci.*, 9, 1-17, 1974.

43. J. S. Kirkaldy and R. C. Sharma, Stability Principles for Lamellar Eutectoidic Reactions, *Acta. Mat.*, 28, 1009-1021, 1980.
44. S. C. Hardy and S. R. Coriell, Morphological Stability of Cylindrical Ice Crystals, *J. of Crystal Growth.*, 5, 329-337, 1969.
45. S. C. Hardy and S. R. Coriell, Morphological Stability and The Ice-Water Interfacial Free Energy, *J. of Crystal Growth.*, 3, 4, 569-573, 1968.
46. S. C. Hardy, S. R. Coriell and R. F. Sekerka, A non-linear Analysis of Experiments on the Morphological Form Aqueous Solutions, *J. of Crystal Growth.*, 11, 53-67, 1971.
47. R. Trivedi, Growth of Dendritic Needles From a Super Cooled Melt, *Acta Met.*, 18, 287-296, 1970.
48. H. Miller-Krumbhaar and J. S. Langer, Theory of Dendritic Growth-III. Effect of Surface Tension, *Acta Met.*, 26, 1697-1708, 1978.
49. M. E. Glicksman and R. J. Schaefer, Investigation of Solid-Liquid Interface Temperature via Isenthalpic Solidification, *J. of Crystal Growth.*, 1, 297-310, 1968.
50. J. D. Hunt, Cellular and Primary Dendrite Spacing, *Solidification and Casting of Metals*, Metal Society., 3-9, 1979.
51. R. M. Jordan and J. D. Hunt, The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl Systems, *Met. Trans.*, 2, 3401-3410, 1971.
52. M. Tassa and J. D. Hunt, The Measurement of Al-Cu Dendrite Tip and Eutectic Interface Temperature and Their Use For Predicting the Extent of the Eutectic Range, *J. of Crystal Growth.*, 34, 38-48, 1976.
53. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, *J. of Appl. Phys.*, 36, 323, 1963.
54. J. H. Prepezko, K. H. Rasmussen, I. E. Anderson and C. R. Loper Jr, Undercooling of Low-melting metals and Alloy, *Solidification and Casting of Metals*, 169, Metals Society, London, 1979.
55. J. W. Taylor, The Surface Energies of the Alkali Metals, *Phil. Mag.*, 46, 867-876, 1955.
56. J. D. Thomas and A. K. Staveley, A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids, *J. of Chem. Soc.*, 4569, 1952.

57. G. R. Kotler and L. A. Tarshis, On the Dendritic Growth of Pure Materials, *J. of Crystal Growth.*, 3, 4, 603-610, 1968.
58. W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice, *Phil. Mag.*, 19, 1161-1173, 1969.
59. R. C. Sill and A. S. Skapski, Method for Determination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges, *J. of Chem. Phys.*, 24, 644-651, 1956.
60. A. S. Skapski, B. Billups and A. Rooney, Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids, *J. of Chem. Phys.*, 26, 1350, 1957.
61. A. S. Skapski, B. Billups and D. Casavant, Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene, *J. of Chem. Phys.*, 31, 1431, 1959.
62. R. J. Schaefer, M. E. Glicksman and J. D. Ayers, High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, *Phil. Mag.*, 32, 725-743, 1975.
63. D. R. H. Jones, The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
64. D. R. H. Jones and G. A. Chadwick, Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies Transparent of Materials, *Phil. Mag.*, 22, 291-300, 1970.
65. N. B. Singh and M. E. Glicksman, Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid, *J. of Crystal Growth*, 98, 573-580, 1989.
66. B. Bayender et al, Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *J. of Crystal Growth.*, 194, 119-124, 1998.
67. B. Bayender et al, Solid-Liquid Interfacial Energy of Campene, *Mat. Sci. Eng.*, A-270, 343-348, 1999.
68. A. Uçkan, İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.
69. M. Gündüz and J. D. Hunt, The Measurement of Solid-Liquid Interface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems, *Acta Mat.*, 33, 9, 1651-1672, 1985.
70. M. Gündüz and J. D. Hunt, Solid-Liquid Interface Energies in the Al-Mg Systems, *Acta Mat.*, 37, 1839-1845, 1989.
71. N. Maraşlı and J. D. Hunt, Solid-Liquid Surface Energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, *Acta Mat.*, 44, 1085-1096, 1996.

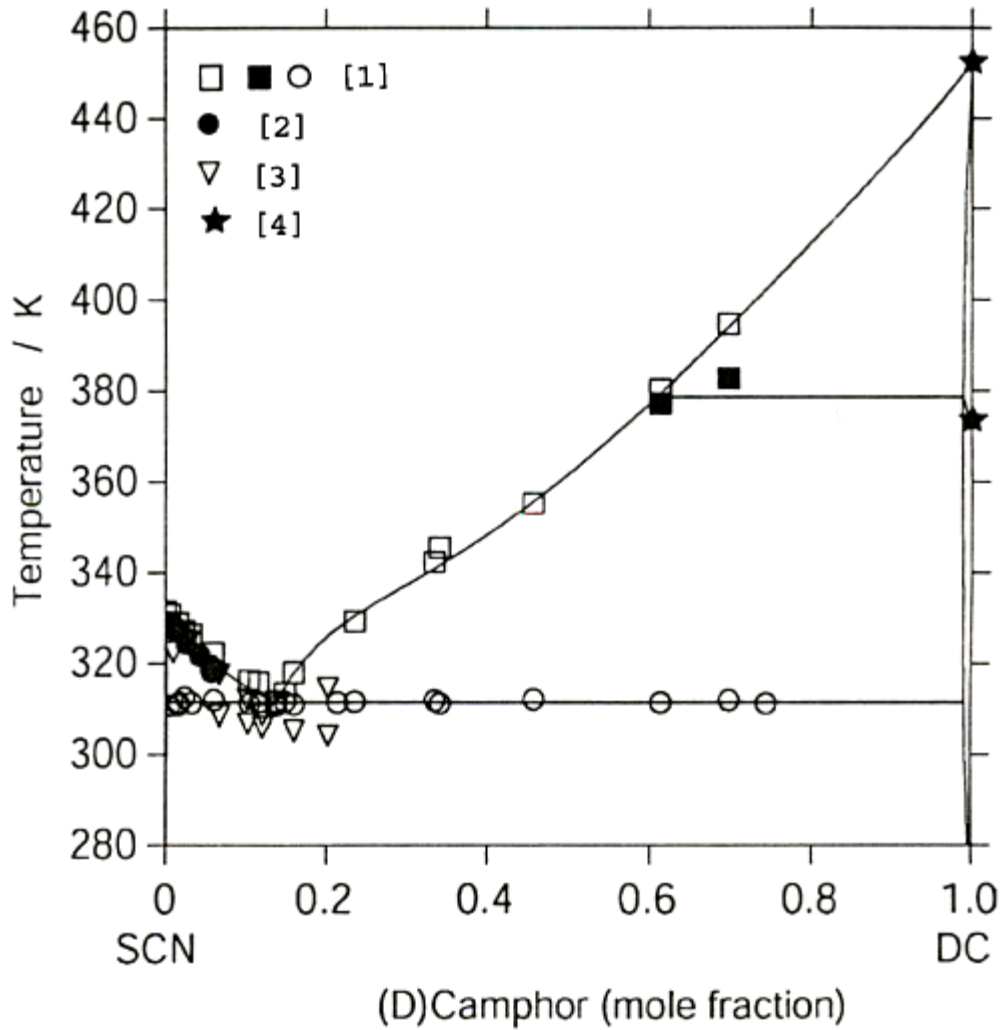
72. M. Volmer and A. Weber, Keimbildung in übersöttingten Gebilden, *Z. Phys. Chem.*, 119, 227, 1926.
73. R. Becker and W. Döring, Kinetics Behandlung der Keimbildung in übersöttingte Dömpfen, *Ann. Phys.*, 24, 719, 1953.
74. M. C. Flemings, Türkçe tercüme: M. Başaran, Döküm ve Katılaştırma Tekniği, 322-331, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1976.
75. N. Maraşlı, A Review of Classical Nucleation, *Tr. Journal of Physics*, 21, 990-1002, 1997.
76. N. Maraşlı and J. D. Hunt, The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory, *J. of Crystal Growth*, 191, 558-562, 1998.
77. K. A. Jackson and J. D. Hunt, Lamellar and Rod Eutectic Growth Karbon-Hexacloretan, *AIME*, 236, 1129-1142, 1966.
78. K. B. Kim, J. Liu, N. Maraşlı, J. D. Hunt, 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.
79. R. H. Ewing, The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distributions Function-Further Calculations, *Phil. Mag.*, 25, 779-784, 1972.
80. J. F. Quinson, M. Brun and C. Eyraud, Liquid to solid phase transformation of divided aluminium, *J. of Chem. Phys.*, 76, 10, 857-865, 1979.
81. N. Eustathopoulos, L. Coudurier, J. C. Jound and J. Desre, Tension Interfaciale Solide-liquide des Systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In, *J. of Crystal Growth.*, 33, 105, 1976.
82. M. E. Glicksman C. I. Vold, Determination of Absolute Solid-Liquid Interfacial Free Energies in Metals, *Acta Met.*, 17, 1-4, 1969.
83. M. E. Glicksman C. I. Vold, Establishment of Error Limits of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bismuth, *Scripta Met.*, 5, 493-498, 1971.
84. C. R. M. Wronski, The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin, *Brit. J. of Appl. Phys.*, 18, 1731-1737, 1967.
85. J. R. Sambles, 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.

86. C. Coombes, The Melting of Small Particles of Lead and Indium, *J. of Phys. F.*, 2, 441, 1971.
87. D. R. H. Jones, Ph. D. Thesis, Cambridge University, UK, 1970.
88. D. R. H. Jones and G. A. Chadwick, Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies, *Phil. Mag.*, 24, 995, 1971.
89. S. C. Hardy, A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, *Phil. Mag.*, 35, 471-484, 1977.
90. S. Suzuki and D. Kuroiwa, Grain Boundary Energy and Grain Boundary Groove Angles in Ice, *J. Glacial*, 11, 265-277, 1972.
91. C. A. Knight, Experimental on the Contact Angle of Water on Ice, *Phil. Mag.*, 23, 153-165, 1971.
92. G. V. Kanig, Untersuchungen über schmelz-und Gefriervorgänge in konzentrierten Lösungen und gesättigten Gelen *Kolloid-Zeitschrift*, 173, 97-117, 1960.
93. P. Kubelka, R. Prokscha, Eine Neue Methode Zur Bestimmung der Oberflächenspannung Van Kristallen, *Z. Kolloid.*, 109, 79, 1944.
94. B. R. Puri, L.R. Sharma and M. L. Lakhampal, Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapour Pressures, *J. of Chem. Phys.*, 58, 289-292 1954.
95. B. R. Puri, D. D. Singh and Y. P. Myer, Freezing Points of Liquids Adsorbed on Porous Solids, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 530-534, 1957.
96. D. J. Allen and J. D. Hunt, *Solidification and Casting of Metals*, 39, Metal Society, 1979.
97. G. F. Bolling and W. A. Tiller, Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, *J. of Appl. Phys.*, 31, 8, 1345-1350, 1960.
98. G. E. Nash and M. E. Glicksman, A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies, *Phil. Mag.*, 24, 577-592, 1971.
99. D. R. H. Jones, Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, *Rew. Sci. Inst.*, 41, 1509-1511, 1970.
100. N. Maraşlı, H. Şişman ve M. Gündüz, Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, *Marmara Üniv. Fen Bil. Dergisi*, 7, 41-68, 1990.
101. B. Saatçi, İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü,

- Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
102. K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, Solid-Liquid Interfacial Energy of the Eutectoid β Phase in the Al-Zn Eutectic System, *Material Science and Engineering A* 369, 294-301, 2004.
 103. K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with the Zn-Al Eutectic System, *Metallurgical and Material Transactions A* 35A, 3665-3672, 2004.
 104. K. Keşlioğlu et al, Solid-Liquid Interfacial Energy in the Al-Ti System, *Materials Letters* 58, 3067-3073, 2004.
 105. K. Keşlioğlu et al, Experimental Determination of Solid Liquid Interfacial Energy for Solid Cd in Bi-Cd Liquid Solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 385, 207-213, 2004.
 106. M. Erol et al, Solid-Liquid Interfacial Energy of Bismuth in the Bi-Cd Eutectic System, *Scripta Materialia* 51, 131-136, 2004.
 107. A. Van de Vloed, III Etude de l'Influence de la Structure Moléculaire sur la Chaleur latente de Fusion, *Bull. Soc.Chim., Belgium*, 48, 329, 1939.
 108. K. Keşlioğlu, Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2002.
 109. C. A. Wulff and E. F. Westrum, Optical Kerr Effect, Susceptibility and Order Parameter of Plastic Succinonitrile, *J. Phys. Chem.*, 67, 2376, 1963.
 110. V.T. Witusiewicz, L. Sturz, U. Hecht, Thermodynamic Description and Unidirectional Solidification of Eutectic Organic Alloys: I. Succinonitrile-(D)camphor system, *S. Rex Acta Materialia*, 52, 4561, 2004.
 111. P. Derollez, J. Lefebvre, M. Descamps, W. Press, H. Fontaine, Structure of Succinonitrile in Its Plastic Phase, *Condens Mat.*, 2, 6893, 1990.
 112. U. S. Rai, Pinky Pandey, Solidification and Thermal Behaviour of Binary Organic Eutectic and Monotectic; Succinonitrile–Pyrene System, *J. Crystal Growth*, 249-301, 2003.
 113. N. Maraşlı, K. Keşlioğlu, B. Arslan, Solid–Liquid Interface Energies in The Succinonitrile and Succinonitrile–Carbon Tetrabromide Eutectic System, *J Crystal Growth*, 247, 613, 2003.
 114. W. Taylor, Thermocouple-Resistance Thermometry Data, TC. LTD., 8, Uxbridge, England, 1987.

EK-1a

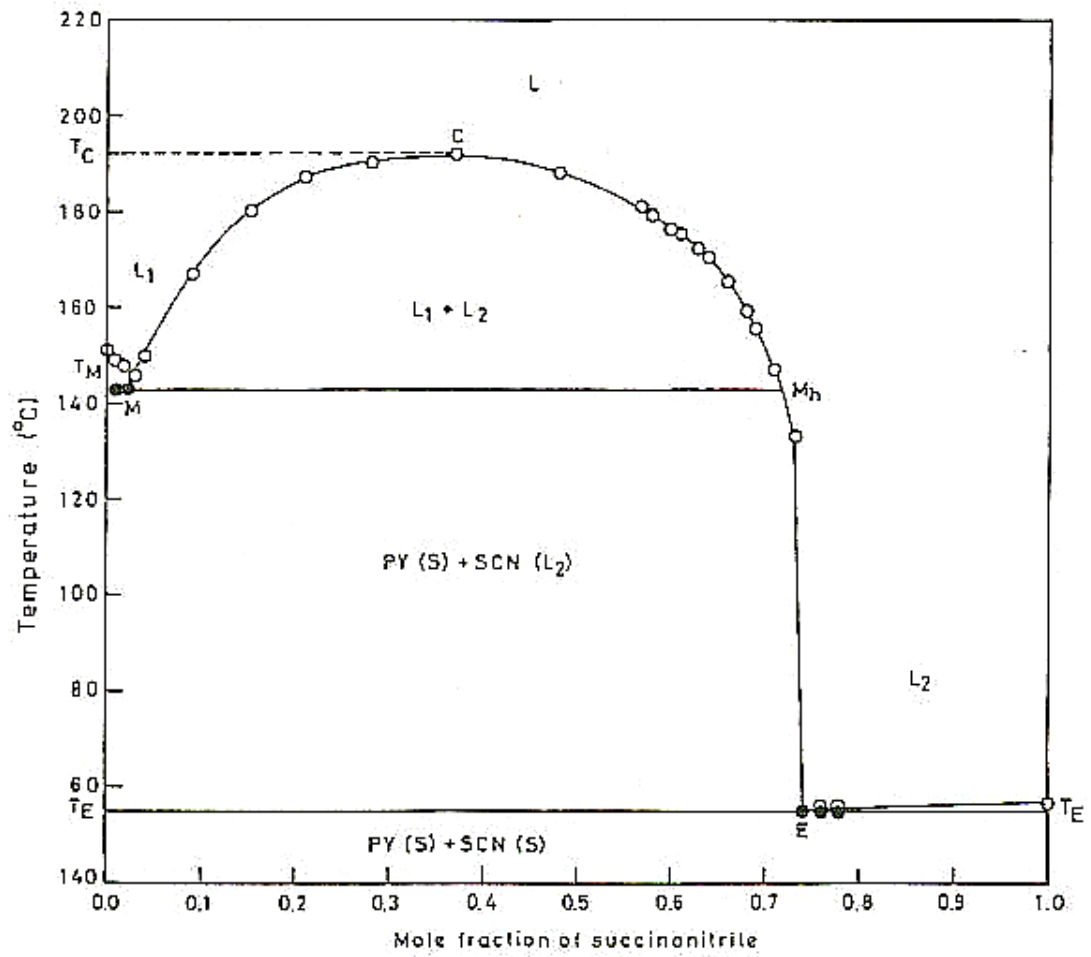
Succinonitrile (SCN) – (D)Camphor (DC) Sisteminin Faz Diyagramı.



- [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-1b

Succinonitrile (SCN) – Pyrene (PY) Sisteminin Faz Diyagramı.



EK-2**K Tipi (Nikel-Krom/Nikel-Alüminyum) Isıl Çiftin
Uluslararası Referans Tablosu [114]**

°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 [18]

```

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(II) - (Y(I + W + 1) + Y(I)) / 2: B = B + Y * (XK(K + 1) - XK(K)): D = D
+ Y * (RJ(JJ + 1) - RJ(JJ)): I = I + W + 1: NEXT
6060 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 : Uğur
Soyadı : BÖYÜK
Doğru Yeri : KAYSERİ
Doğum Tarihi:15/05/1982

İlk öğrenimini Kayseri Burhan Dinçbal İlkokulu ve Kayseri Aydınlikevler Ortaokulunda tamamladı. Orta öğrenimini Kayseri Aydınlikevler Lisesinde yaptı. Yüksek öğrenimini 1999-2003 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladı. 2003 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Halen aynı bölümde yüksek öğrenimine devam etmektedir.

Adres : Hürriyet mah. Cengiz Topel cad. No:97/8 Melikgazi/ KAYSERİ
Telefon : 0555 446 54 05
E-mail : ugurboyuk@gmail.com