

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

**METALİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY
ENERJİLERİNİN DENEYSEL TESPİTİ**

**Hazırlayan
Yemliha ALTINTAS**

**Danışman
Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU**

Doktora Tezi

**Mart 2016
KAYSERİ**

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

**METALİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY
ENERJİLERİNİN DENEYSEL TESPİTİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Yemliha ALTINTAS**

**Danışman
Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU**

**Bu çalışma; TÜBİTAK-BİDEB tarafından 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi
Doktora Burs Programı (2013-1) kapsamında ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi tarafından FDK-2013-4467 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Mart 2016
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Yemliha ALTINTAS



Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Deneysel Tespiti adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Yemliha ALTINTAS



Danışman

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU



Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU danışmanlığında **Yemliha ALTINTAS** tarafından hazırlanan “**Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Deneysel Tespiti**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

25/03/2016

(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Üye : Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Üye : Prof. Dr. Ahmet ERDİNÇ

Üye : Doç. Dr. Hacı Ali ÇETİNKARA

Üye : Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 06/04/2016 tarih ve 2016/17-13 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım problemleri çözmemde bilgi ve tecrübeleri ile sürekli yardımlarını aldığım değerli hocam Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU' na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yaşadığım problemleri aşmamda yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI'ya, Doç. Dr. Sezen AKSÖZ'e ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Dr. Esra ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkür ederim.

Tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2013-4467) teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca maddi-manevi destekleriyle yanımda olan çok kıymetli aileme ve doktora programına kayıt yaptırdığım ilk günden itibaren gösterdiği fedakârlık, sabır ve özveriden ötürü çok sevdiğim eşim Selma ALTINTAS'a teşekkür ederim.

Yemliha ALTINTAS

Mart 2016, KAYSERİ

METALİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN DENEYSEL TESPİTİ

Yemliha ALTINTAS

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Mart 2016

Danışman: Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

ÖZET

Bu tez çalışmasında Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb, Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımlarının mikroyapıları, termal iletkenlik değerleri, Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri gibi termofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Alaşımların fazlarının tespiti ve mikroyapıları optik mikroskop, SEM ve SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Her bir alaşım sisteminde farklı bileşimlere ait katı ve sıvı fazların termal iletkenlikleri ve bu değerlerin birbirlerine oranı radyal ısı akış fırını ve Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak tespit edilmiştir. Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri ise radyal ısı akış fırınında elde edilen oluk şekilleri yardımıyla tane arayüzey oluk metodu kullanılarak elde edilmiştir. Sn-Mg-Zn alaşım sisteminde katı Sn, Zn-Al-Sb alaşım sisteminde katı Zn fazı ve Al-Cu-Si üçlü ötektik alaşım sisteminde ise katı Al ve katı CuAl_2 fazlarına ait oluk şekilleri elde edilmiştir. Ayrıca Al-Cu-Si alaşım sisteminde katı Al-katı CuAl_2 oluşu da elde edilmiştir. Katı ve sıvı fazların termal iletkenlik değerleri ve onların önceki çalışmalarla mukayesesi tablolarda verilmiştir. Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb, Al-Cu-Si alaşım sistemlerinde bulunan fazların katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri de literatürdeki çalışmalarla mukayese edilerek tablolar halinde verilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalarla uyum içerisinde olması yapılan çalışmanın güvenilirliğini ispatlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Üçlü alaşımlar; Mikroyapı; Termal iletkenlik; Katı-sıvı arayüzey enerjisi; SEM-EDX analizi

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF SOLID-LIQUID INTERFACIAL ENERGIES OF METALLIC ALLOYS

Yemliha ALTINTAS

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, March 2016

Supervisor: Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

ABSTRACT

In this thesis study, the thermophysical properties such as microstructures, thermal conductivities, Gibbs-Thomson coefficients, solid-liquid and grain boundary energies of Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb and Al-Cu-Si ternary alloy systems were investigated. The phases of alloys and their microstructures have been determined by optical microscope, SEM and SEM-EDX analysis. The thermal conductivities of solid and liquid phases of all alloys and their ratios for different compositions have been obtained by radial heat flow furnace and Bridgman-type directional solidification furnace. The Gibbs-Thomson coefficients, solid-liquid interfacial energies and grain boundary energies of all phases have been determined from the groove shapes obtained in radial heat flow furnace by using grain boundary groove shape method. The grain boundary groove shapes of solid Sn phase in Sn-Mg-Zn system, solid Zn phase in Zn-Al-Sb system, solid Al solution and solid CuAl_2 phases in Al-Cu-Si ternary eutectic alloy system have been observed. Furthermore, the grain boundary groove shapes of solid Al-solid CuAl_2 phase in Al-Cu-Si alloy have been obtained. The thermal conductivity values of solid and liquid phases and their comparison with previous work have been given in Tables. The solid-liquid interfacial and grain boundary energy values of all phases which are obtained in Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb and Al-Cu-Si alloy system have also been given in Tables with their literature comparison. The results obtained in this thesis are in very good agreement with previous studies and this knowledge provides the reliability of this study.

Keywords: Ternary alloys; Microstructure; Thermal conductivity; Solid-liquid interfacial energy; SEM-EDX analysis

İÇİNDEKİLER

METALİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN DENEYSEL TESPİTİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER	xi
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
 GİRİŞ	 1

1. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. Giriş	3
1.2. Kavramlar ve Kavramlar Arası İlişkiler	3
1.2.1. Arayüzeyin Tanımı ve Önemi	3
1.2.2. Yüzey Gerilimi ve Arayüzey Enerjisi	5
1.2.3. Fazlar Arası Denge ve Gibbs - Serbest Enerjisi	6
1.2.4. Katılma için Sürücü Kuvvet	10
1.3. Alt Soğumalar	11
1.4. Faz Diyagramları	13
1.4.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları	15
1.4.2. Üç Bileşenli (Üçlü) Ötektik Alaşımların Faz Diyagramları	17
1.5. Eğrili Bir Arayüzeyde Laplace Denklemi	19

1.5.1. Saf Maddelerde Gibbs-Thomson Denklemine Bulunuşu.....	22
1.5.2. İki Bileşenli Sistemlerde Gibbs-Thomson Denklemine Bulunuşu.....	23
1.6. Küresel Olmayan Katı-Sıvı Arayüzeylerindeki Gibbs-Thomson Denklemi	28
1.7. Arayüzey Enerjisinin Yönelime Bağlılığı.....	30

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN

BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş	33
2.2. Teorik Çalışmalar	33
2.3. Deneysel Çalışmalar	37
2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri	38
2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme	38
2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme.....	47
2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri.....	50
2.3.3. Dihedral Açık Ölçümü Deneyleri.....	52
2.3.4. Gibbs-Thomson Denklemi Uygulamasını İçeren Çalışmalar.....	54
2.3.4.1. Skapski Metodu	55
2.3.4.2. Tane Arayüzey Oluk Metodu	57
2.3.4.2.a. Bolling ve Tiller Metodu	58
2.3.4.2.b. Nash ve Glicksman Metodu.....	61
2.3.4.2.c. Gündüz ve Hunt Metodu.....	64

3. BÖLÜM

DENEYSEL SİSTEMİ

3.1. Giriş	71
3.2. Deney Sistemleri	72
3.2.1. Vakum Fırını	72
3.2.2. Döküm Fırını	74
3.2.3. Radyal Isı Akış Fırını.....	76
3.2.3.1. Merkezi Isıtma Sistemi	79
3.2.3.2. Soğutucu Sistemi	80

3.2.3.3. Dış Isıtıcı Sistem	81
3.2.3.4. Sıcaklık Ölçüm Sistemi	82
3.2.4. Bridgman Tipi Doğrusal Katılaştırma Fırını	85
3.3. Deneyin Yapılışı.....	88
3.3.1. Grafit Malzemeden Kalıp Hazırlanışı.....	88
3.3.2. Alaşımın Hazırlanması ve Dökümünün Yapılması.....	93
3.3.3. Alaşımın Erime Noktasının Tespiti ve Termal Çiftlerin Kalibrasyonu	96
3.4. Radyal Isı Akış Fırınında Gerçekleştirilen Deneyler.....	99
3.4.1. Termal İletkenlik Deneyi.....	99
3.4.1.1. Katı Fazın Termal İletkenliğinin Hesaplanması.....	101
3.4.1.2. Termal İletkenliğin Ölçümündeki Hata Analizi	103
3.4.1.3. Sıvı Fazın Termal İletkenliğinin Bulunması	104
3.4.2. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Elde Edilme Deneyleri	105
3.4.2.1. Metalografik İşlemler	107
3.4.2.1.1. Kesme İşlemi	107
3.4.2.1.2. Zımparalama İşlemi	108
3.4.2.1.3. Parlatma İşlemi.....	110
3.4.2.1.4 Dağlanma İşlemi	111
3.4.2.2. Oluk Şekillerinin Gözlenmesi.....	112
3.4.2.3. Olukların Sıcaklık Gradyentlerinin Belirlenmesi	114
3.4.2.4. Büyütme Çarpanı.....	115
3.4.2.5. Oluk Koordinatlarının Bulunuşu	116
3.4.2.6. Geometrik Düzeltme Faktörü	117
3.4.3. Numunelerin Mikroyapılarının Gözlenmesi.....	118
3.4.4. Gibbs-Thomson Katsayıları	119
3.4.5. Erime Entropisi	120
3.4.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Bulunuşu	121
3.4.7. Tane Arayüzey Enerjisi	122

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş	124
------------------	-----

4.2. Alaşımı Oluşturan Metallerin ve Alaşımların Özellikleri	125
4.2.1. Sn-Mg-Zn Alaşım Sistemi.....	125
4.2.2. Zn-Al-Sb Alaşım Sistemi	126
4.2.3. Al-Cu-Si Alaşım Sistemi	126
4.3. Alaşımların Bileşimlerinin Tespit Edilmesi	127
4.4. Alaşımların Erime Noktasının Tespit Edilmesi ve Termal	
Çiftlerin Kalibrasyonu.....	128
4.5. Fazların Termal İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi.....	130
4.5.1. Katı Fazın Termal İletkenliği.....	130
4.5.2. Sıvı Fazın Termal İletkenliği.....	134
4.6. Tane Arayüzey Oluklarının Elde Edilmesi.....	141
4.7. Alaşımların Mikroyapı Fotoğrafları ve EDX analizi.....	144
4.8. Elde Edilen Olukların Sıcaklık Gradyentleri.....	149
4.9. Büyütme Çarpanının Bulunuşu.....	150
4.10. Oluk Şekillerinden Gibbs-Thomson Katsayısının Bulunuşu	150
4.11. Erime Entropisinin Tespit Edilmesi.....	153
4.12. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi	155
4.13. Tane Arayüzey Enerjisinin Elde Edilmesi	155
4.14. Sonuçlar ve Tartışma	160
4.14.1. Sn-Mg-Zn Alaşım Sistemi.....	160
4.14.2. Zn-Al-Sb Alaşım Sistemi	161
4.14.3. Al-Cu-Si Alaşım Sistemi	162
KAYNAKLAR	166
EKLER.....	181
ÖZGEÇMİŞ.....	185

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
σ_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{kk}	Katı-katı arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{gb}	Tane arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{sb}	Sıvı-buhar arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
σ_{kb}	Katı-buhar arayüzey enerjisi	(mJ/m ²)
Γ	Gibbs-Thomson katsayısı	(Km)
ağ.	Ağırlık olarak	--
at.	Atomik olarak	--
C_o	Alaşımin başlangıç bileşimi	(% ağ.)
C_{sr}	Eğrilmiş arayüzeydeki sıvı bileşimi	(% ağ.)
$C_{s\infty}$	Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde sıvı bileşimi	(% ağ.)
$C_{k\infty}$	Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde katı bileşimi	(% ağ.)
T	Sıcaklık	(K)
T_E	Denge erime sıcaklığı	(K)
T_k	Katının sıcaklığı	(K)
T_s	Sıvının sıcaklığı	(K)
T_c	Kritik sıcaklık (Katılaşma sıcaklığı)	(K)
T_o	Ötektik sıcaklığı	(K)
G	Gibbs serbest enerjisi	(J)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi	(J)
g	Molar Gibbs serbest enerji	(J/mol)
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)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
ΔT_k	Kinetik alt soğuması	(K)
ΔT_s	Çözünürlük alt soğuması	(K)
ΔT_r	Eğrilik alt soğuması	(K)
k	Dengesel taksim oranı	--
K_k	Katının termal iletkenlik katsayısı	(W/m K)
K_s	Sıvının termal iletkenlik katsayısı	(W/m K)
m_s	Sıvılık eğrisinin 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	(6.02x10 ²³ mol ⁻¹)
k_B	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)
P_b	Sıcaklık kontrolcüsündeki band aralığı	(%)
T_t	Türev zaman sabiti	(s)
T_i	İntegral zaman sabiti	(s)
S	Entropi	(J/K)
S_k	Katının entropisi	(J/K)
S_s	Sıvının entropisi	(J/K)
ΔS	Birim hacim başına düşen entropi değişimi	(J/m ³ K)
Q	Güç	(Watt)
ℓ	İç ısıtıcı telin boyu	(m)
F	Kuvvet	(N)
t	Zaman	(s)
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 /mol)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
Ω_s	Atomların molar hacmi	(m ³ /mol)
V_s	Sıvının molar hacmi	(m ³ /mol)
L	Yay uzunluğu	(m)
μ	Kimyasal potansiyel	(J/mol)
g	Molar serbest enerji	(J/mol)
γ	Yüzey gerilimi	(N/m)
X	Aktivasyon katsayısı	(J)
θ	Islatma (temas) açısı	(°)
Φ	Dihedral açısı	(°)
Ω_s	Atomların mol hacmi	(m ³ /mol)
λ	Hücre genişliği	(m)
α	A bileşence zengin faz	--
β	B bileşence zengin faz	--
δ_{ij}	Kronicker Delta	--
ρ_k	Katının yoğunluğu	(gr/cm ³)
ρ_s	Sıvının yoğunluğu	(gr/cm ³)
I_{hom}	Homojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
I_{het}	Heterojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ / m^2).....	43
Tablo 2.2.	İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ / m^2).	67
Tablo 2.3.	Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ / m^2)... ..	69
Tablo 3.1.	Sn-Mg-Zn metalik alaşımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri.	94
Tablo 3.2.	Zn-Al-Sb metalik alaşımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri	94
Tablo 3.3.	Al-Cu-Si metalik alaşımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri	94
Tablo 3.4.	Zımparalama işleminde kullanılan manyetik özellikli Struers marka zımpara kağıtlarının tane boyutları.	110
Tablo 3.5.	Alaşımların dağlanmasında kullanılan asitler ve bekleme süreleri.	111
Tablo 4.1.	Sn-Mg-Zn alaşımını oluşturan metallerinin özellikleri..	126
Tablo 4.2.	Zn-Al-Sb üçlü alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri.....	126
Tablo 4.3.	Al-Cu-Si üçlü alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri.....	127
Tablo 4.4.	Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımında katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.	130
Tablo 4.5.	Ötektik Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımındaki katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.	132
Tablo 4.6.	Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımında katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.	133
Tablo 4.7.	Sn-Zn-Mg üçlü alaşımının erime noktasında katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri ve literatürle mukayesesi..	136
Tablo 4.8.	Zn tabanlı alaşımlarda katı fazın termal iletkenlik değerleri ve R oranları.	139
Tablo 4.9.	CuAl_2 tabanlı alaşımlar için katı fazın termal iletkenliği ve R oranları.....	141
Tablo 4.10.	Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımların deneylerinde ölçülen katı fazların sıcaklık gradyentleri.	149
Tablo 4.11.	Sn-Mg-Zn üçlü alaşımında Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn üçlü sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları. Sol ve sağ indisleri oluğun sol ve sağ tarafını ifade etmektedir.	151

Tablo 4.12. Zn-Al-Sb üçlü alaşımında Zn-%0,4 at. Al-%0,4 at. Sb üçlü sıvısıyla dengede bulunan katı Zn fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları.....	151
Tablo 4.13. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Al çözeltisine ait Gibbs-Thomson katsayıları.....	152
Tablo 4.14. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı CuAl ₂ fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları..	152
Tablo 4.15. Al-Cu-Si üçlü alaşımında katı CuAl ₂ fazı ile dengede bulunan katı Al çözeltisine ait Gibbs-Thomson katsayıları..	153
Tablo 4.16. Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvısıyla dengedeki katı Sn fazının bazı termodinamik özellikleri.....	153
Tablo 4.17. Zn-%0,4at. Al-%0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengedeki katı Zn fazının bazı termodinamik özellikleri.....	154
Tablo 4.18. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengedeki katı CuAl ₂ fazının bazı termodinamik özellikleri.....	154
Tablo 4.19. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si Ötektik sıvısıyla dengedeki katı Al çözelti fazının bazı termodinamik özellikleri.....	154
Tablo 4.20. Sn-Mg-Zn alaşım sisteminde katı Sn için elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	156
Tablo 4.21. Zn-Al-Sb alaşım sisteminde katı Zn için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	157
Tablo 4.22. Al-Cu-Si üçlü alaşımında katı Al çözelti fazı için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer ikili ve üçlü alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	158
Tablo 4.23. Al-Cu-Si üçlü alaşımında katı CuAl ₂ fazı için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırması.	159

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Eğrili katı-sıvı arayüzeyi.....	4
Şekil 1.2.	Katı-sıvı arayüzey şekli ile basınçlar arasındaki ilişki.....	5
Şekil 1.3.	Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi	8
Şekil 1.4.	Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	9
Şekil 1.5.	Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.	11
Şekil 1.6.	İki bileşenli ötektik faz diyagramı	16
Şekil 1.7.	A, B ve C bileşenlerinden oluşan üçlü faz diyagramı.....	18
Şekil 1.8.	A-B-C üçlü sistemi için ölçekli faz diyagramı.	18
Şekil 1.9.	A-B-C üçlü ötektik alaşımın iki boyuttaki faz diyagramı.....	19
Şekil 1.10.	Eğrili bir arayüzeydeki Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	23
Şekil 1.11.	Sabit sıcaklıkta iki bileşenli bir alaşımın serbest enerjisinin bileşimle değişimi	25
Şekil 1.12.	Arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyinin dengesine etkisinin gösteren molar serbest enerji ile bileşim grafiği.....	25
Şekil 1.13.	Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık ve sıvılık çizgilerindeki değişim..	26
Şekil 1.14.	Küresel olmayan yüzeylere sahip maddelerde Gibbs-Thomson denkleminin elde edilmesinde kullanılan diyagram.....	29
Şekil 2.1.	Katı ve sıvı faz ile katı-sıvı arayüzeyinin katılaşma anındaki gösterimi.....	39
Şekil 2.2.	Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin çekirdekçiğin yarıçapına bağlılığı	40
Şekil 2.3.	Heterojen çekirdeklenmenin şematik olarak gösterimi	47
Şekil 2.4.	Homojen ve heterojen çekirdeklenmelerdeki gerekli aktivasyon enerjileri	48
Şekil 2.5.	Çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişim grafiği	50
Şekil 2.6.	Katılaşma Esnasında katı-sıvı arayüzeyinin şekli (a) düzlemsel, (b) hücrel, (c) dendritik.	51
Şekil 2.7.	Dengedeki üç fazın kesişiminin şematik gösterimi	52
Şekil 2.8.	Farklı sistemlerin üçlü dengesinin şematik gösterimi.....	54
Şekil 2.9.	Skapski tarafından kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	56

Şekil 2.10. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.....	57
Şekil 2.11. Bolling-Tiller metoduyla izotropik σ_{ks} için elde edilen arayüzey şekilleri	59
Şekil 2.12. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi	60
Şekil 2.13. Nash ve Glicksman metodu için periyodik tane arayüzey oluk şekilleri.....	62
Şekil 2.14. Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi.....	63
Şekil 2.15. R 'nin üç farklı değeri için δ 'nın θ ile değişimi.....	63
Şekil 2.16. Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem	64
Şekil 2.17. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili.....	67
Şekil 3.1. Vakum fırınının (a) fotoğrafı (b) çizimle gösterimi.....	73
Şekil 3.2. Döküm fırınının (a) fotoğrafı (b) çizimle gösterimi	75
Şekil 3.3. Radyal ısı akış sisteminin (a) diyagramı (b) fotoğrafı	77
Şekil 3.3.c. Radyal ısı akış fırınının çizimle gösterimi	78
Şekil 3.4. Numuneyi merkezden ısıtma sistemi	80
Şekil 3.5. Sirkülatör cihazından oluşan soğutucu sistem	81
Şekil 3.6. Sıcaklık ölçüm sisteminin çizimle gösterimi	83
Şekil 3.7. Salınım periyodunun bulunuşu	85
Şekil 3.8. Doğrusal katılaştırma fırını fotoğrafı	86
Şekil 3.8.b. Doğrusal katılaştırma fırınının çizimle gösterimi	87
Şekil 3.9. Pota, huni ve numune kalıbı.....	89
Şekil 3.10. Kalıp yapımında kullanılan torna ve matkap fotoğrafları. A)Torna tezgahı, b)Sütunlu matkap, c)Masaüstü matkap	90
Şekil 3.11. Termal iletkenlik ölçümü deneylerinde kullanılan alümina tüplerin numune içindeki boyuna konumları.....	91
Şekil 3.12. Radyal ısı akış tekniğinde kullanılan numune kalıbının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi	93
Şekil 3.13. (a) Malzemenin eritildiği potanın fotoğrafı, (b) potanın ebatlarının çizimle gösterimi.....	95

Şekil 3.14.	Kalibrasyon kalıbının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi.....	97
Şekil 3.15.	Alaşımın erime sıcaklığının tayininde kullanılan deneysel düzeneğin çizimle gösterimi	98
Şekil 3.16.	Sıcaklıkların kaydedilmesinde kullanılan Pico TC-08 marka cihaz	98
Şekil 3.17.	Erime sıcaklığında termal çiftlerin kalibrasyonu.....	99
Şekil 3.18.	K-tipi termal çiftlerin fotoğrafı	101
Şekil 3.19.	Metacut marka kesme cihazı.....	107
Şekil 3.20.	Boyuna kesilen numunenin şematik gösterimi	108
Şekil 3.21.	Otomatik zımparalama ve parlatma robotu.	108
Şekil 3.22.	Farklı tane büyüklüklerine sahip zımpara kağıtları.	109
Şekil 3.23.	Zımpara kağıtlarının üzerine yapıştığı manyetik plaka.	109
Şekil 3.24.	Parlatma keçeleri.....	110
Şekil 3.25.	Dengeye gelmemiş tane arayüzey şekli	112
Şekil 3.26.	(a) Numunenin enine kesiti, (b) Kesit üzerindeki bölgelerin açıklamalı çizimi, (c) Numune üzerindeki katı-sıvı arayüzeyi, (d) Alışımın dengeye gelmiş oluk şekli.....	113
Şekil 3.27.	Sıvı kalınlığının şematik gösterimi	114
Şekil 3.28.	Gratikula fotoğrafı	115
Şekil 3.29.	Ötektik sıvı ile dengede bulunan katı fazın tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatının hesabının şematik gösterimi.....	116
Şekil 3.30.	a) Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları (x ve y) ile ölçülen koordinatları (x' ve y') arasındaki bağıntının şematik gösterimi. b) Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi: Burada B tane arayüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. C ise tane arayüzey oluşunun HİDC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. AB = b, CG = ED = a ve AG =d, c) Tane arayüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yer değiştirmesinin şematik gösterimi	118
Şekil 3.31.	SEM cihazı fotoğrafı.....	119
Şekil 3.32.	Tane arayüzey oluk şekli	122
Şekil 4.1.	Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alışımının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.....	128

Şekil 4.2.	Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımasının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.....	129
Şekil 4.3.	Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımasının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.....	129
Şekil 4.4.	Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn katı fazın termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	131
Şekil 4.5.	Zn-Al-Sb sistemindeki ötektik katı fazının termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	132
Şekil 4.6.	Al-Cu-Si sistemindeki ötektik katının termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	134
Şekil 4.7.	Ötektik Sn-% 8,12 at. Mg-%4,97 at. Zn fazının soğuma eğrisi.....	135
Şekil 4.8.	Ötektik Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb fazının soğuma eğrisi	138
Şekil 4.9.	Ötektik Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımasının soğuma eğrisi	140
Şekil 4.10.	Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekilleri.....	142
Şekil 4.11.	Katı Zn fazının Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengeye gelerek oluşturduğu tane arayüzey oluk şekli	143
Şekil 4.12.	Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı $CuAl_2$ fazına ait tane arayüzey oluk şekli	143
Şekil 4.13.	Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı Al fazına ait tane arayüzey oluk şekli.....	143
Şekil 4.14.	Katı $CuAl_2$ fazıyla dengedeki katı Al fazına ait tane arayüzey oluk şekli	144
Şekil 4.15.	a) ve b) Al-%13,5 at.Cu-% 6,0 at. Si üçlü ötektik alaşımasının döküm fazından alınmış optik mikroskop fotoğrafları c) Al-%13,5 at.Cu-% 6,0 at. Si alaşımasının mikroyapısının SEM cihazıyla çekilmiş fotoğrafları	145
Şekil 4.16.	Al-Cu-Si üçlü ötektik alaşımasının EDX kullanılarak elde edilmiş kimyasal kompozisyon analizleri	146
Şekil 4.17.	Al-%13,5 at.Cu-%6,0 at. Si üçlü ötektik alaşımasının SEM-EDX kullanılarak elde edilen kimyasal kompozisyon analizi.....	147
Şekil 4.18.	Zn-Al-Sb üçlü ötektik alaşımasının SEM-EDX kullanılarak elde edilen kimyasal kompozisyon analizi	148

GİRİŞ

Bu tez çalışmasında üçlü metalik alaşımların termal iletkenlikleri, Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri deneysel olarak belirlenmiştir. Termodinamikde, faz geçişlerinde, katılaşma ve çekirdeklenme teorilerinde önemli fiziksel bir nicelik olan katı-sıvı arayüzey enerjisi; katı-sıvı arayüzeyinde basınç, sıcaklık ve kimyasal potansiyelin sabit olduğu durumda birim yüzeyi oluşturmak için gerekli enerjiye denir [1].

Birinci bölümde, termal iletkenlik ve katı-sıvı arayüzey enerjisi ile ilgili kavramlar ve kavramlar arası ilişkiler anlatılmıştır. Alaşımların faz diyagramları, sıvı fazdan katı faza geçiş termodinamiği ve katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson eşitliğinin çıkarılmasından bahsedilmiştir.

İkinci bölümde, katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilmesi için literatürde bulunan metotlar ve şu ana kadar yapılan çalışmalar anlatılmıştır. Saf metaller ile ikili ve üçlü metalik alaşımlar için katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek amacıyla şu ana kadar yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar ayrı ayrı tablolar halinde verilmiştir.

Üçüncü bölümde, bu tez çalışmasında kullanılan deney sistemi ayrıntılarıyla tanıtılarak bir deneyin yapılışı anlatıldı. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanabilmesi için gereken tüm eşitlikler bu bölümde verilmiştir. Termal iletkenliğin ölçümü, tane arayüzey oluk şekillerinin tespiti ve bu oluklar yardımıyla Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjilerinin tespitinden bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde ise tez kapsamında çalışılan Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerinin özellikleri, ölçülen termal iletkenlik değerleri, elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri önceki çalışmalarla mukayese edilerek

grafikler ve tablolar halinde verilmiştir. Ayrıca bu sistemlerde elde edilen fazların oluk şekilleri ve mikroyapıları optik mikroskop, SEM ve SEM-EDX analizleri kullanılarak ayrıntılı olarak verilmiştir. Sonuç ve tartışma kısmında ise bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasında elde edilen deneysel sonuçların literatürle oldukça uyumlu olması elde edilen termofiziksel verilerin güvenilirliğini göstermektedir.



1. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. Giriş

Termodinamik biliminde, faz geçişlerinde, katılaşma ve çekirdeklenme teorilerinde önemli fiziksel bir nicelik olan katı-sıvı arayüzey enerjisi; özkütle, termal iletkenlik ve erime noktası gibi maddenin kendine has ayırt edici özelliklerinden biridir. σ_{ks} ile gösterilir ve katı-sıvı arayüzeyinde basınç, sıcaklık ve kimyasal potansiyelin sabit olduğu durumda birim yüzeyi oluşturmak için gerekli enerjiye denir [1].

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesinde kullanılan bilgiler bu bölümde açıklanacaktır. Bu bölümde aşağıda maddeler halinde verilen konular anlatılacaktır.

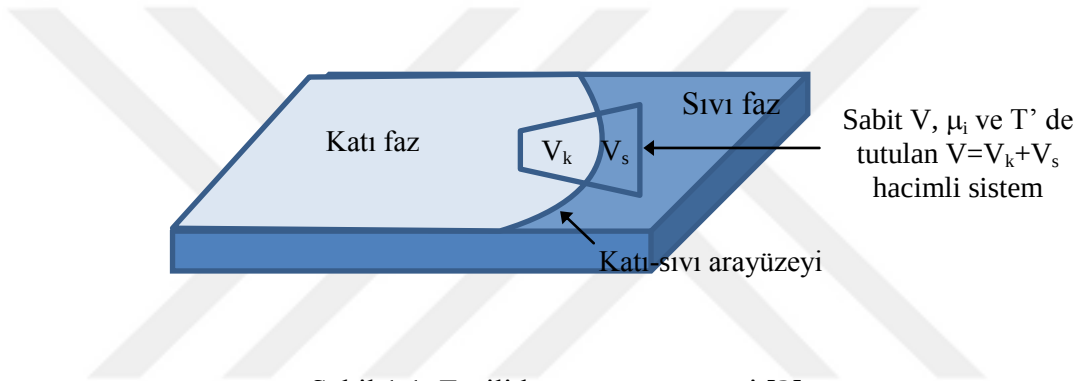
- Kavramlar ve Kavramlar Arası İlişkiler
- Sıvı Fazdan Katı Faza Geçiş (Sıvı-Katı Dönüşümü) ve Alt Soğumalar
- Alaşımların Faz Diyagramları
- Eğrili Arayüzey için Laplace Eşitliği
- Katı-Sıvı Arayüzeyi için Gibbs-Thomson Eşitliği

1.2. Kavramlar ve Kavramlar Arası İlişkiler

1.2.1. Arayüzeyin Tanımı ve Önemi

İki fazın bir arada bulunduğu sistemlerde iki fazı birbirinden ayıran sınır arayüzey olarak tanımlanır. Bu iki fazın katı ve sıvı faz olması durumunda bu sınıra katı-sıvı arayüzeyi denir. Katı ve sıvı fazların dengede olduğu durumlarda bu sınır belirgin olarak görülmektedir [2].

Arayüzeyde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayları anlayabilmemiz için arayüzey termodinamiğini bilmemiz gerekmektedir. Arayüzeyin oluşması esnasında arayüzey üzerinde bulunan fazların özellikleri ve birbirleriyle olan etkileşimi de bilinmelidir. Arayüzeyden uzak bölgelerdeki komşu fazlar kendi içinde homojen iken, arayüzeye yakın olan komşu fazlar arayüzeyden etkilenmektedir. Gibbs [2] komşu fazların homojen olduğu kabulünün arayüzeye yakın yerlerde doğru olmadığını ortaya çıkarmıştır. Kütle yoğunluğu aynı olan fazlarda atomik etkileşimler yoluyla enerjinin sürekliliği değişir. Fazlar kendi içerisinde denge şartıyla homojen olmakla birlikte arayüzey etrafındaki fazlar homojen değildir [3].

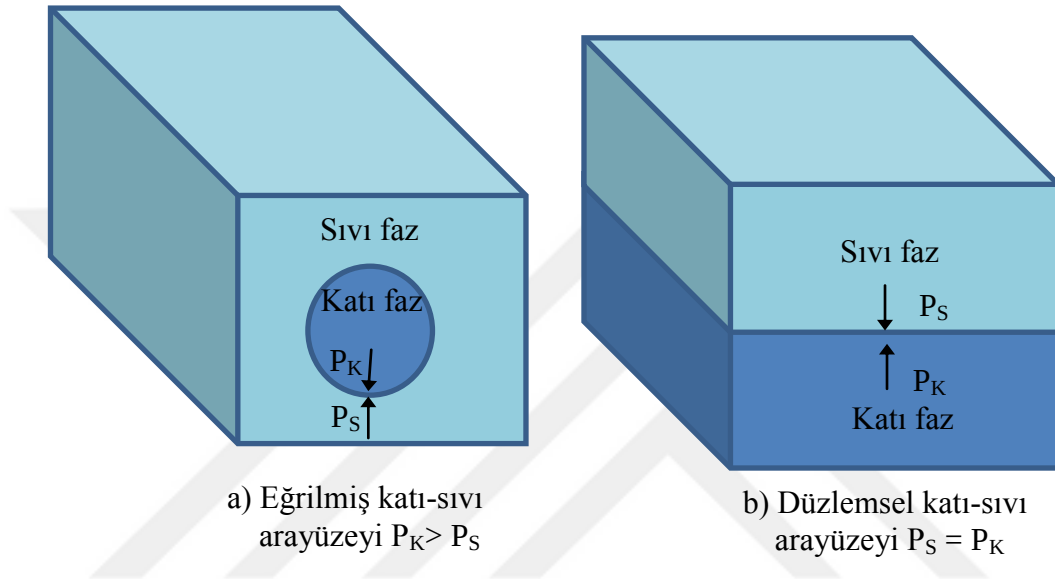


Şekil 1.1. Eğrili katı-sıvı arayüzeyi [3].

Katı ve sıvı fazlar arasındaki geçiş Şekil 1.1’de gösterilen ince bir arayüzeyde gerçekleşmektedir. Geçişin gerçekleştiği arayüzeyin kalınlığı denge esnasında iki fazın kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu durumu ifade eden kimyasal denge şartından bulunur [3].

Komşu fazlar arasındaki bölge, geçiş tabakası olarak tanımlanmışken ilk kez Gibbs tarafından bu bölge için arayüzey ifadesi kullanılmıştır [2]. Arayüzeyin bulunduğu geometrik yüzeye kadar her bir faz homojen olduğu için homojen fazların termodinamiğinden yararlanılabilir. Şekil 1.1’de gösterilen katı ve sıvının hacmi olan V_K ve V_S değerleri arayüzeyin konumunun bilinmesiyle elde edilebilir. Arayüzeyin şekli eğrili olabileceği gibi düz de olabilir. Arayüzeyin şekli arayüzeyin özellikleri üzerinde etkilidir. Bu şeklin düz olması durumunda yer değiştirmelerle arayüzeyin alanı değişmeyeceğinden arayüzeyin yerinin net olarak bilinmesine ihtiyaç yoktur. Eğrili arayüzeylerde ise yer değiştirmelerle arayüzeyin alanı değişeceğinden arayüzey şeklinin bilinmesi önemlidir. Arayüzeylerin alanı eğrilığe ve eğriliğin şekline göre

değişeceğinden özelliklerinin de değişmesine sebep olacaktır [3]. Arayüzeyin kalınlığı ile eğrilik yarıçapı arasındaki ilişki de önemlidir. Eğrilik yarıçapının arayüzey kalınlığından çok büyük olduğu durumlarda arayüzeyin konumundan kaynaklanabilecek hatalar ihmal edilebilirken, bu iki değer birbirine yakın olduğu durumlarda arayüzeyin konumu dikkate alınmalıdır.



Şekil 1.2. Katı-sıvı arayüzey şekli ile basınçlar arasındaki ilişki [1].

Gibbs tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli sistemlerde arayüzeydeki atom yoğunluğunun birbirinden farklı olduğunu söylemiş ve tek bileşenli sistemdeki katı-sıvı arayüzeyinin atom yoğunluğunun sıfır olacağını ileri sürmüştür. Tek bileşenli sistemde $N_1 + N_2 = N$ iken, N_1 1. faz içerisindeki parçacık sayısını, N_2 2. faz içerisindeki parçacık sayısını, N ise parçacıkların toplam sayısını ifade etmektedir. İki bileşenli sistemde ise $N_1 + N_2 + N_S = N$ olduğu ve atom yoğunluğunu gösteren N_S değerinin ise sıfır olmadığını ileri sürmüştür. Çok bileşenli sistemlerdeki arayüzey ara bileşenin N_S değerinin sıfır olması sağlanarak yerleştirilir. Arayüzeyin termodinamik özelliği sistemin kütlesine bağlıdır ve yüzey ile hacimden gelen katkıların toplamıdır [3].

1.2.2. Yüzey Gerilimi ve Arayüzey Enerjisi

Birim uzunluk başına düşen yüzey gerilim kuvvetine yüzey gerilimi denir ve γ ile gösterilir [3,4]. Arayüzey enerjisinin tanımı ise giriş kısmında yapılmış ve σ olarak

gösterildiği belirtilmişti. Arayüzey enerjisi ile yüzey geriliminin birbirleriyle olan ilişkisi [5,6],

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

eşitliği ile açıklanır. Bu eşitlikteki δ_{ij} ; $i = j$ olduğu durumda $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ durumunda ise $\delta_{ij}=0$ olduğu Kronecker delta ifadesini göstermektedir. $\partial\sigma/\partial\epsilon_{ij}$ ifadesi arayüzeyin yönelime bağlılığını ifade etmektedir. Yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi belirli şartlarda birbirlerine eşittir. Arayüzeyin yönelimden bağımsız olduğu durumlarda $\partial\sigma/\partial\epsilon_{ij}$ değeri sıfıra eşittir ve bu durumda Eşitlik (1.1)'de görüldüğü gibi arayüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olmaktadır.

Akışkanlarda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi birbirlerine eşittir [7]. Bunun sebebi durulma zamanı olarak ifade edilen sürenin kısa olmasından kaynaklanmaktadır. Durulma zamanı, yüzey üzerindeki atomların başlangıç konumlarına dönmeleri için gereken süredir. Bu iki niceliğin birbirlerine eşit olup olmaması durulma zamanı ve yüzeydeki atomların dağılımı ile belirlenir. Katı sistemlerde durulma zamanı kısa olmadığı için γ ve σ büyüklükleri birbirinden farklıdır. Katılarda arayüzeyin izotropik olduğu durumlarda ya da arayüzey izotropik kabul edildiğinde arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi değerleri birbirlerine eşittir [7].

Arayüzey enerjisini belirlemek için tane arayüzey oluk metodunun tercih edilmesinin sebebi katı ile sıvı fazın birlikte sabit sıcaklık gradyentinde çok uzun süre (yaklaşık 1-14 gün) tutulması neticesinde arayüzeyin hareketsiz kalması sağlanmaktadır. Böyle sistemlerde γ ve σ büyüklükleri arasındaki fark çok küçük olduğundan ihmal edilebilmektedir. Arayüzeyin hareketli olması ise yönelimden dolayı hesaplamamanın zorlaşmasına ve γ ile σ değerlerinin birbirinden farklı olmasına sebep olmaktadır.

1.2.3. Fazlar Arası Denge ve Gibbs Serbest Enerjisi

Katı ve sıvı fazlar arasındaki geçiş Gibbs serbest enerjisiyle açıklanabilir. Sistem düzensizliğinin göstergesi olan entropi (S), sistemin ısı kapasitesini gösteren entalpi (H) ve mutlak sıcaklık (T) değerlerine bağlı olan Gibbs serbest enerji (G);

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

eşitliğinden elde edilir [8]. Bu eşitlikteki H değeri ise sistemin iç enerjisi (E), basınç (P) ve hacim (V) büyüklükleriyle;

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

eşitliği kullanılarak elde edilir. Atomlarının titreşim, öteleme ve dönme hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerji ve bağ enerjileri ile birbirleriyle etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji değerlerinin toplamı sistemin iç enerjisini (E) verir. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde Eşitlik (1.3)'deki basınç ve hacim değerlerinin çarpımı olan P.V değeri sistemin iç enerjisi ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Bu durumda H değeri yaklaşık olarak E değerine eşit olur. Yani sistemin iç enerjisi sistemin entalpi değerine eşit olur [8]. Böylece Eşitlik (1.2);

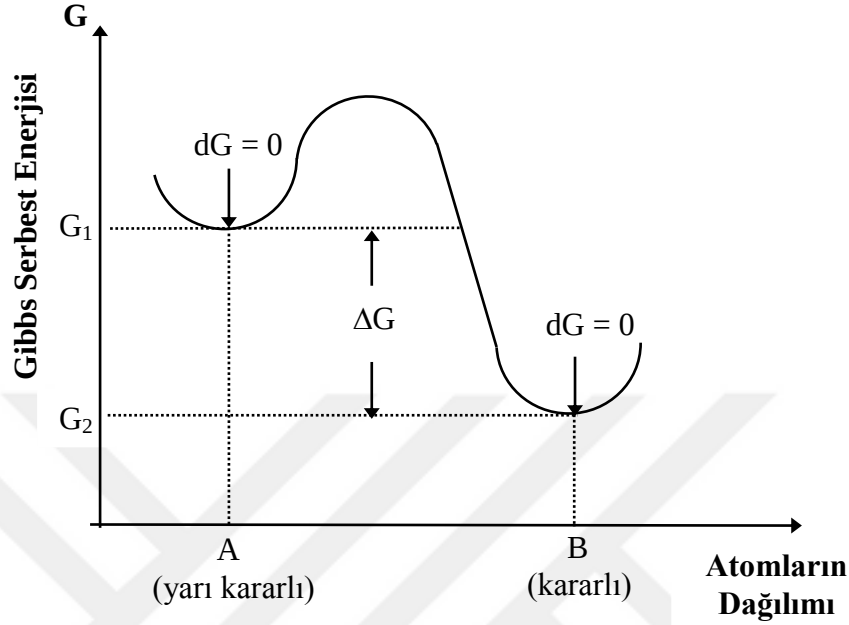
$$G = E - TS \quad (1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Yalıtılmış, sabit sıcaklık ve basınçtaki bir sistemdeki Gibbs serbest enerjindeki değişim minimumdur. Bu durum klasik termodinamikte denge durumu olarak tanımlanır ve

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

eşitliğiyle açıklanır.

Gibbs serbest enerjisinin atomların dağılımına göre değişimi Şekil 1.3'de verilmiştir. Bu şekilde Eşitlik (1.5)'nin sağlandığı iki durum yarı kararlı (A) ve kararlı (B) denge durumu olarak gösterilmiştir. B'ye kararlı denge denilmesinin sebebi sistemin minimum Gibbs serbest enerjisinin bu noktada olmasıdır. A'ya yarı kararlı denge denilmesinin sebebi ise dG değeri sıfıra eşit olmasına rağmen sistemin enerjisinin minimum olmaması ve bu durumu (minimum enerjiye sahip) kararlı denge durumu olan B durumundan ayırt etmektir.



Şekil 1.3. Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [8, 9].

B ile A durumları arasındaki geçiş durumlarına da kararsız denge durumu denilmektedir. [8].

Faz dönüşümü olayı Gibbs serbest enerjisi değişim değerinin (ΔG), negatif olmasıyla gerçekleşmektedir. Yani faz dönüşümünün olabilmesi için sistemin son enerjisi olan G_2 değerinin ilk enerjisi olan G_1 değerinden küçük olması gerekmektedir. Kararlı denge durumuna geçiş daha düşük enerjili duruma geçişle mümkündür. Klasik termodinamiğe göre sabit bileşim ve kütleli bir sistemde Gibbs-serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi

$$dG = -S dT + VdP \quad (1.6)$$

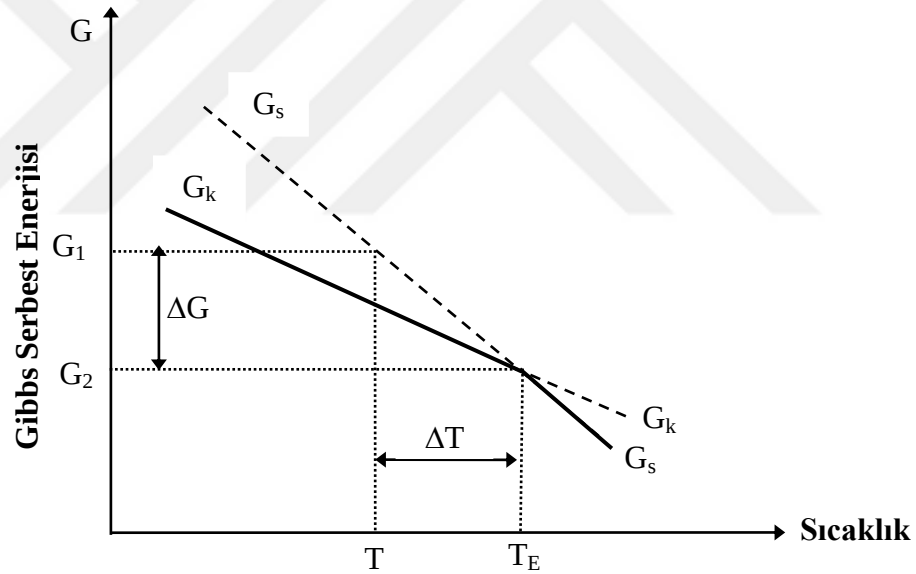
şeklindedir. Basıncın sabit olduğu durumda $dP=0$ olacağından,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (1.7)'den sıcaklığın artmasıyla G değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum Şekil 1.4'de görülmektedir.

Şekil 1.4'de görüldüğü gibi sıvı fazın Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişim grafiğinin eğimi, katı fazın Gibbs-serbest enerjisinin sıcaklıkla değişim grafiğinin eğiminden daha büyüktür. Ayrıca erime sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde sıvı fazın Gibbs serbest enerjisi katı fazın Gibbs-serbest enerjisinden daha büyük olduğu da görülmektedir.

T_E erime sıcaklığında katı ve sıvı fazın Gibbs serbest enerjisinin eşitlendiği ve bu sıcaklıkta katı ve sıvı fazın birlikte bulunduğu anlaşılmıştır. Erime sıcaklığının üzerinde ise katı fazın Gibbs-serbest enerjisinin sıvı fazın Gibbs-serbest enerjisinden daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 1.4. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi[8].

Erime sıcaklığının üzerinde bulunan bir sıvı soğutulduğunda T_E erime sıcaklığında sıvının katı faza geçeceği beklenir. Bu durum saf metallerde soğuma hızına bağlı olarak değişeceğinden T_E erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta katılaşma gerçekleşebilmektedir. Soğuma hızı arttıkça T_E erime noktasının çok altındaki değerlerde bile katılaşma gerçekleşmektedir [10, 11]. Sıvı fazın katı faza dönüşümünün gerçekleşebilmesi için çekirdeklenme olayının oluşması gereklidir. Çekirdeklenme için enerji gerektiğinden T_E değerinin ΔT kadar altındaki bir sıcaklıkta katılaşma gerçekleşmektedir.

Saflığı düşük metallerde ise safsızlık atomları çekirdeklenmeyi kolaylaştırdığından ve bu atomlar etrafında çekirdeklenme gerçekleştiğinden ΔT sıcaklık farkı daha düşüktür. Ayrıca bu değer soğuma hızı arttıkça artmaktadır.

1.2.4. Katılaşma İçin Sürücü Kuvvet

Sıvının sıcaklığının ΔT kadar azalmasıyla enerjisinin ΔG kadar azalması önceki kısımda bahsedildiği gibi katılaşma için gereken sürücü kuvveti oluşturur [8]. Sürücü kuvveti hesaplayabilmek için katı ve sıvı fazların Gibbs-serbest enerjisi olan G_k ve G_s değerleri kullanılır.

$$G_k = H_k - T S_k \quad (1.8)$$

$$G_s = H_s - T S_s \quad (1.9)$$

$$\Delta G = G_k - G_s \quad (1.10)$$

(1.8) ve (1.9) Eşitlikleri, Eşitlik (1.10)'de yerine yazılırsa

$$\Delta G = H_k - H_s - T(S_k - S_s) = \Delta H - T\Delta S \quad (1.11)$$

elde edilir. Eşitlik (1.11) yardımıyla katı fazdan sıvı faza geçişte gereken Gibbs-serbest enerjisi değişim miktarı bulunur. ΔH entalpi değişimi saf maddelerde erime ısısına (L) eşittir. Şekil 1.4'den de görülebileceği gibi saf maddelerin katı ve sıvı fazlarının erime noktasındaki Gibbs serbest enerjileri birbirine eşittir. Bu sebeple erime noktasında $\Delta G = 0$ olduğundan Eşitlik (1.11),

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} = \frac{L}{T_E} \quad (1.12)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik (1.11)'de ΔS yerine L/T_E yazılırsa

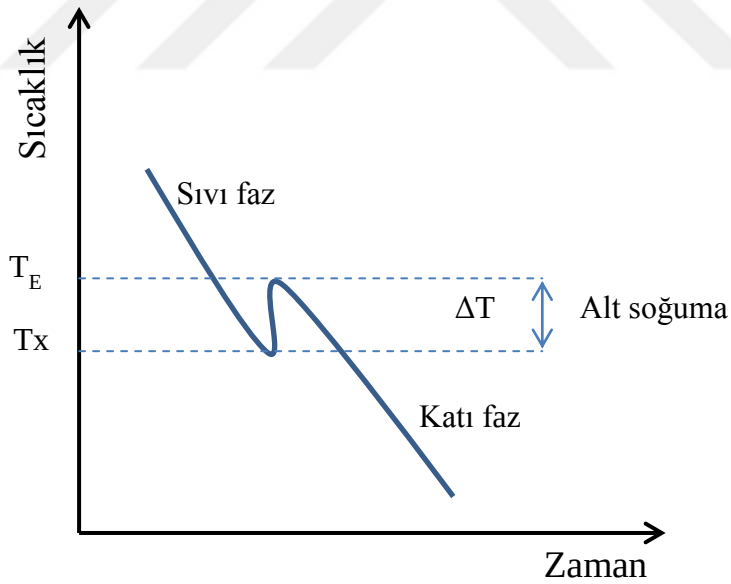
$$\begin{aligned} \Delta G &\cong \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &\cong L - \frac{LT}{T_E} = \frac{L(T_E - T)}{T_E} = \frac{L \Delta T}{T_E} = \Delta T \Delta S \end{aligned} \quad (1.13)$$

bulunur. Bulunan bu eşitliğe sıvı fazdan katı faza geçiş için gereken hacimsel serbest enerji ya da katılaşma için gereken sürücü kuvvet denir [8].

1.3. Alt Soğumalar

Sıvı haldeki bir malzemenin erime sıcaklığında değil de erime sıcaklığının altındaki bir noktada katılaşabileceği açıklanmıştı. Katılaşma olayı çekirdeklenme ile başlar. Çekirdeklenme sıvı fazdan katı faza geçişte ilk katı fazın oluşmaya başlamasını ifade eder.

Çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için enerji gerekmektedir. Gereken bu enerji erime noktasının altında katılaşmadan kaynaklanan Gibbs serbest enerjideki değişim olan ΔG değerinden sağlanır. ΔG enerji farkının oluşmasını sağlayan ΔT sıcaklık farkı alt soğuma olarak tanımlanır [12].



Şekil 1.5. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma [8, 9].

Şekil 1.5’de erime noktasının altında katılaşan bir malzemenin zamanla sıcaklığındaki değişim ve malzemedeki alt soğuma görülmektedir. Erime noktasının altında katılaşmanın başladığı sıcaklık T_x sıcaklığı olarak gösterilirse;

$$\Delta T = T_E - T_x = \Delta T_k + \Delta T_s + \Delta T_r \quad (1.14)$$

katılaşma için gereken toplam alt soğuma (ΔT) elde edilir. Eşitlik (1.14)'deki toplam alt soğuma; kinetik alt soğuması (ΔT_k), çözünürlük alt soğuması (ΔT_s) ve eğrilik alt soğumasının (ΔT_r) toplamıdır.

Katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçiş işlemleri sistem enerjisindeki değişimle mümkün olmaktadır. Katı ile sıvı fazlar denge sıcaklığında birlikte bulunurlar. Sistem bu sıcaklık değerinin altına soğutulursa sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısı artar ve bunun neticesinde katılaşma gerçekleşecektir. Bu olayda katılaşmanın gerçekleşebilmesi için gereken alt soğuma kinetik alt soğumasıdır. Katıdan sıvıya geçen atomların sayısı ile sıvıdan katıya geçenlerin sayısının eşit olması durumunda bu geçişin gerçekleşeceği katı-sıvı arayüzeyi dengede demektir. Bu denge durumunda hem saf maddelerde hem de çok bileşenlilerde ΔT_k ile ifade edilen kinetik alt soğuma değeri sıfıra eşit olmaktadır.

Çözünürlük alt soğuması C_o ve C_s olarak verilen arayüzeydeki sıvı ile sıvı içerisindeki bir noktanın bileşim farklılığından kaynaklanır ve

$$\Delta T_s = T_E - T_x = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (1.15)$$

eşitliğiyle ifade edilir [14]. m_s değeri faz diyagramındaki sıvılık çizgisinin eğimi, C_o arayüzeydeki sıvının bileşimi, C_s ise sıvı içerisindeki bir noktanın bileşimini göstermekte ve k değeri ise dağılım katsayısıdır. Saf malzemelerde C_o ve C_s değeri birbirlerine eşittir ve değişim katsayısı 1'e eşittir. Bu sebeple saf malzemelerdeki çözünürlük alt soğuması sıfıra eşittir. İki ya da daha fazla bileşenli sistemlerde katı-sıvı arayüzeyi dengede ise çözünürlük alt soğuma değeri ΔT_s sıfıra eşittir. Yani katı-sıvı arayüzeyi dengede ise hem kinetik alt soğuma, hem de çözünürlük alt soğurma değerleri sıfıra eşit olduğundan toplam alt soğuma sadece eğrilik alt soğuma değerine eşittir [12].

Eğrilik alt soğuma değeri (ΔT_r) ise katı-sıvı arayüzeyindeki eğrilikten oluşmaktadır. Ayrıca bu soğumaya Gibbs-Thomson alt soğuması da denmektedir. Eğrilen arayüzeyin denge ifadesinden eğrilik alt soğuması,

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.16)$$

ile ifade edilir [12]. Gibbs-Thomson katsayısı Γ ile gösterilirken, arayüzeyin eğrilik yarıçapları ise r_1 ve r_2 değerleri ile gösterilmektedir. Küresel arayüzeyde r_1 ve r_2 değerleri eşit olduğundan,

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (1.17)$$

elde edilir.

1.4. Faz Diyagramları

Faz diyagramlarının anlaşılabilmesi için öncelikle faz, bileşen, sistem, çözünürlük sınırı tanımlarının yapılması gerekmektedir [15]. Faz, maddenin fiziksel özellikleri, atomik diziliş ve kristal yapıları bakımından kendine özgü ve homojen bir parçasıdır [16]. Bir faz bir maddeden oluşabileceği gibi birden fazla malzemeden de oluşabilir. Katılarda ve sıvılarda bir madde diğer madde içerisinde homojen bir şekilde çözünüyor ise faz birden fazla maddeden oluşabilir. Yani fazın içerisindeki maddeler çözünürlükle ilişkilidir. Gazlar hangi oranda karıştırılırsa karıştırılsın birbirleri içerisinde karışarak homojen tek bir faz oluştururlar. Şekerli ya da tuzlu su örneğinde olduğu gibi çözünürlük sınırına kadar şeker-su ya da tuz-su karışımı homojendir ve tek bir faz vardır. Fakat çözünürlük sınırının üzerinde şeker ya da tuz eklenince homojen yapı kaybolur ve şeker-su karışımı içerisinde şeker ve şekerli-su olmak üzere iki farklı faz oluşur [17].

Alaşımalar iki ya da daha fazla bileşenden oluşabilmektedir. Alaşımı oluşturan her bir metal alaşımın bir bileşenidir. Alaşım iki metalden oluşmuş ise bileşen sayısı iki, üç metalden oluşmuş ise bileşen sayısı üçtür. Al-Cu alaşımında bileşenler Al ve Cu' dur. Bu iki bileşenden tek faz yada iki faz oluşmak zorunda değildir. Al-Cu ikili alaşım

sisteminde Murray ve arkadaşlarının [18] çalışmasına göre 12 inter-metalik faz bulunmaktadır.

Fazın yapısı sıcaklık, basınç ve bileşim nicelikleriyle değiştirilebilir. Yani fazın yapısı ve özelliği bu niceliklere bağlıdır. Bu sebeple faz diyagramları bu üç parametreye göre çizilmektedir. Faz diyagramı üzerinde bu üç parametrenin birlikte gösterilmesi zor olduğundan bir parametre sabit tutulup diğer iki parametreye göre faz diyagramları çizilebilir. Örneğin ikili faz diyagramlarından en çok kullanılanı, basıncın sabit tutulup sıcaklık-kompozisyon faz diyagramıdır. Saf maddelerde daha çok kullanılan faz diyagramı ise kompozisyonun sabit olduğu basınç-sıcaklık faz diyagramıdır [17, 19].

Bu tez çalışması kapsamında üçlü alaşım sistemleri çalışılmıştır. Üçlü alaşım sistemleri için en çok kullanılan faz diyagramı yine basıncın sabit tutulduğu sıcaklık-kompozisyon faz diyagramıdır. Bu üçlü faz diyagramlarının en çok kullanılanı ise iki boyutta çizilen ve sıcaklık-kompozisyon grafiğindeki üç metalden birinin kompozisyonunun sabit tutularak çizildiği faz diyagramlarıdır.

Faz diyagramları ötektik, peritektik ve monotektik faz diyagramları olarak sınıflandırılabilir. Dengeye gelme süresinin en kısa olduğu alaşım türü olması, erime noktasının düşük olması ve daha kararlı yapıda olması sebepleri ile bu tez çalışmasında ötektik faz diyagramları ve ötektik bileşim kullanılmıştır.

Ötektik bileşimde hazırlanan bir alaşımın erime noktası kendisini oluşturan metallerin erime noktasından küçük iken peritektik alaşımların erime noktası ise kendisini oluşturan metallerin erime noktalarının arasındaki bir sıcaklıktır [15, 17]. Ötektik sıcaklık ötektik bileşimde hazırlanmış alaşımın erime sıcaklığına denir. Peritektik sıcaklık ise peritektik bileşimde hazırlanmış alaşımın erime noktasına denir. Ötektik bileşimdeki ikili bir alaşım sıvı halden katılaşmaya başlarsa iki farklı katı faza dönüşür. Üçlü alaşımlarda ise katılaşma neticesinde üç farklı katı faz oluşur. Faz diyagramları yardımıyla alaşımın mikroyapısı ve mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [15]. İkili alaşımı oluşturan metallerin kompozisyonun değişmesiyle oluşabilecek yeni alaşımların erime sıcaklığı, mikroyapısı ve bu alaşım katılaştırıldığında bulunacak fazlar

faz diyagramları yardımıyla tespit edilmektedir. Alaşımın mikroyapısı ile mekanik özellikleri arasında sıkı bir bağ vardır. Yani mikroyapısı incelenerek mekanik özellikleri hakkında fikir sahibi olunabilmektedir [15]. Alaşımın mikroyapısı oluşturulan alaşımın elektriksel iletkenliği, ısısal iletkenliği vb. özellikleri de etkilemektedir.

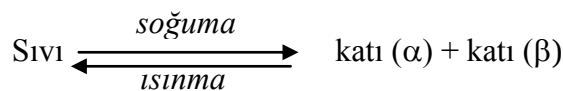
Alaşımın faz diyagramı alaşımın her bileşenindeki erime noktasını, mikroyapısını ve sıcaklık değerine göre bulunabilecek fazları bize sunan bir haritaya benzemektedir [17]. Tüm bu sebeplerle alaşımların faz diyagramlarını doğru bir şekilde anlamak ve yorumlamak bize oldukça önemli bilgiler vermektedir.

1.4.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları

Faz diyagramı bilinen bir alaşımın belirlenen bir sıcaklık ve kompozisyonunda hangi fazların ve yapıların bulunabileceği bilinir. Ayrıca bu fazların içerisinde hangi maddeden ne kadar olduğu faz diyagramı kullanılarak hesaplanabilir. Temel olarak bir karışım soğutulduğunda erime sıcaklığına bağlı olarak fazların değişmesi prensibinden, farklı kompozisyonlarda hazırlanan alaşımların zamanla sıcaklığının değişimi grafikleri kullanılarak faz diyagramları elde edilir.

İki bileşenden oluşan bir alaşım için çizilen faz diyagramları daha fazla bileşenden oluşan faz diyagramlarına göre daha kolay çizilebilmektedir. Şekil 1.7’de sabit basınçta çizilmiş ikili ötektik alaşımın sıcaklık-kompozisyon faz diyagramı görülmektedir. Bu grafikte iki malzemeden oluşan alaşımın sıvı fazı ile α , β ile gösterilen iki katı faz yer almaktadır.

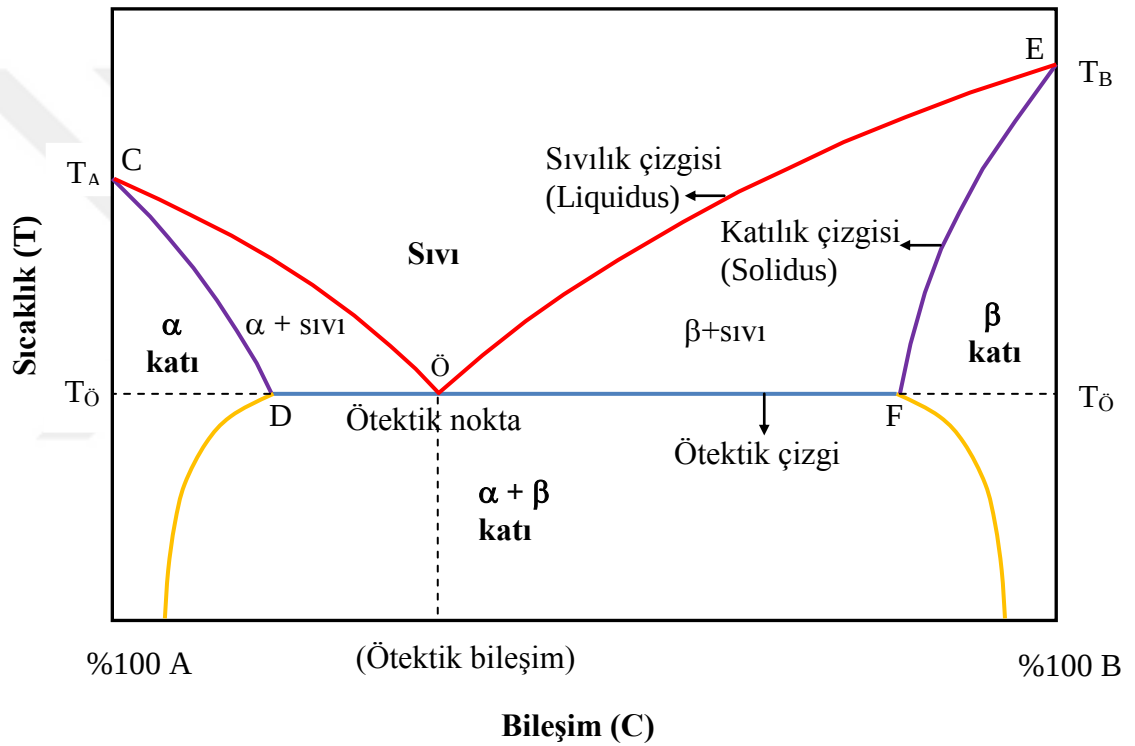
Ötektik bir alaşımın zamana bağlı soğuma eğrisi saf maddelerinkine benzer [17]. Ötektik bileşimde hazırlanan ikili alaşımın ötektik sıcaklıktaki ötektik reaksiyonu,



şeklinde olur [17].

Bu reaksiyonda ötektik sıcaklıkta iki metalden oluşturulmuş sıvı alaşım iki farklı katı faza dönüşmektedir. Bu reaksiyon tersinir bir reaksiyondur. Ötektik faz diyagramı ise Şekil 1.6'da verilmiştir.

Yatay eksen bileşimi, dikey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Yatay eksenin sol tarafında % 100 A metali, sağ tarafında ise % 100 B metali vardır. Soldan sağa doğru gittikçe alaşım içerisindeki A metalinin yüzdesi azalırken, B metalinin yüzdesi artmaktadır.



Şekil 1.6. İki bileşenli ötektik faz diyagramı [14].

Grafikteki noktalar ve çizgiler aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

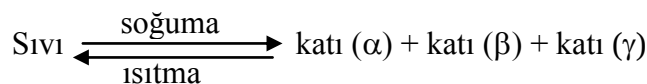
- T_A sıcaklığı A metalinin, T_B sıcaklığı ise B metalinin erime noktasını göstermektedir.
- Ö noktası ötektik noktayı göstermekteyken, Ö noktasının kompozisyon eksenini kestiği nokta ötektik bileşimi, sıcaklık eksenini kestiği nokta ötektik sıcaklığı göstermektedir.

- Ötektik sıcaklığa karşılık gelen DF çizgisine ötektik çizgi denmektedir.
- CÖ ve EÖ eğrileri sıvılık eğrisiyken, CD ve EF eğrileri ise katılık eğrileridir.
- D ve F noktalarını bileşim eksenine birleştiren eğriler ise katı-katı sınırını gösteren çözünürlük eğrileridir.

Faz diyagramı yardımıyla A ve B metali karıştırılarak herhangi bir kompozisyonda ve sıcaklıkta elde edilecek fazlar ile bu alaşımların erime sıcaklığı tayin edilebilmektedir. Faz diyagramlarında yatay ekseninde verilen bileşim ağırlıkça olabileceği gibi atomik olarak da verilebilmektedir. Düşey sıcaklık eksenine ise °C veya K olarak verilmektedir.

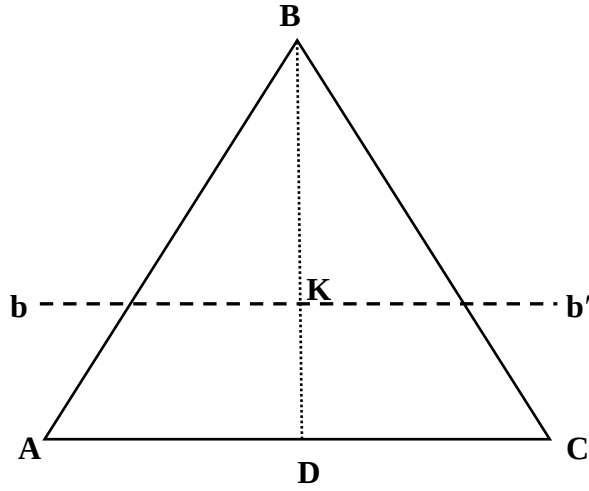
1.4.2. Üç Bileşenli (Üçlü) Ötektik Alaşımların Faz Diyagramları

Üçlü alaşımların faz diyagramları üç bileşenin kompozisyonlarının eş sıcaklık eğrileriyle gösterildiği iki boyutlu ve üç boyutlu faz diyagramları ile bir bileşenin miktarının sabit tutularak diğer iki bileşenin kompozisyonuna göre çizilen ikili faz diyagramları yardımıyla bulunur. Üçlü ötektik bileşimde hazırlanan ötektik sıcaklıktaki tersinir ötektik reaksiyon,



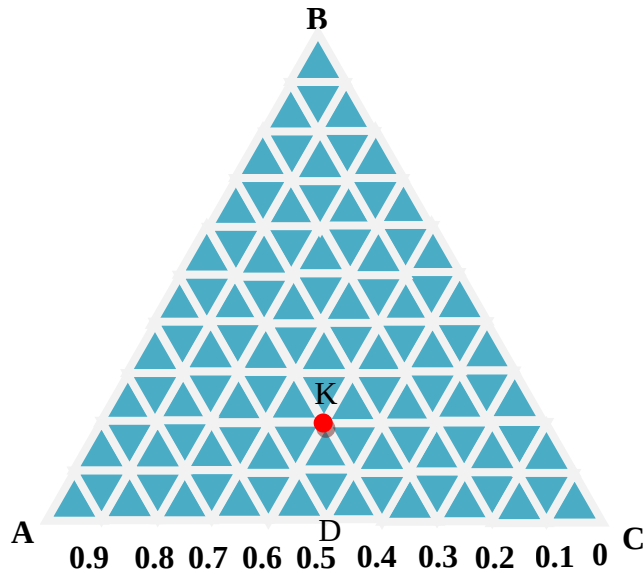
ile gösterilmektedir [14]. Üç bileşenden oluşan faz diyagramlarında üçgenin köşelerine alaşımı oluşturan bileşenler yazılır. Şekil 1.8’ deki üçlü faz diyagramının köşelerine A, B ve C olarak isimlendirilen üç bileşen yerleştirilmiştir.

Şekil 1.7’deki faz diyagramında K noktası A, B ve C metallerini içeren bir alaşımı göstermektedir. Bu nokta alaşım içerisinde hangi metalden daha fazla varsa o metali gösteren köşeye daha yakındır. Şekil 1.7’de B metalinin alaşım içerisindeki oranını bulabilmek için b-b’ çizgisi kullanılır. Aynı şekilde A ve C metallerinin katkısı bulunmak istenildiğinde, K noktasından geçerek karşı kenarlara çizilen paralel çizgiler yardımıyla bulunur.



Şekil 1.7. A, B ve C bileşenlerinden oluşan üçlü faz diyagramı [19].

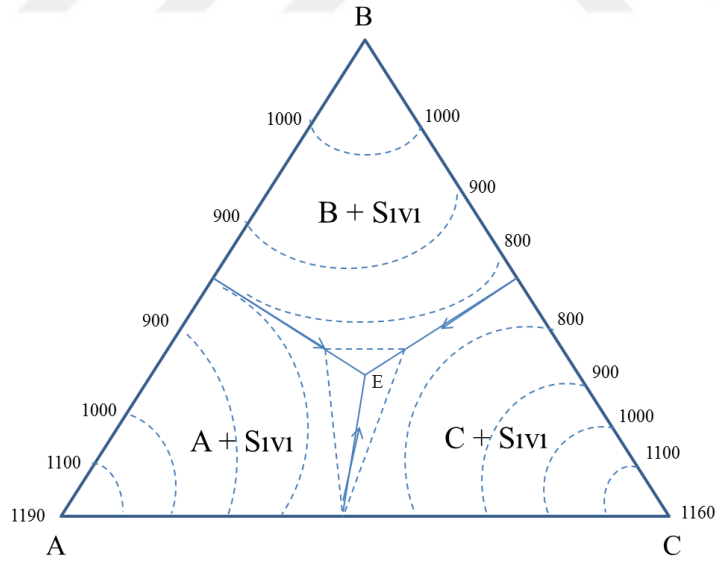
A-C alaşımı ile B metalinin birleşerek oluşturduğu üçlü alaşımı içerisindeki B metalinin A-C alaşımına katkısı bulunabilir. Bu katkı Şekil 1.7'deki KD uzaklığının BD uzaklığına oranı ile bulunur. BC çizgisi B ile C metalleriyle oluşturulan alaşımın kompozisyonu gösterirken, AC çizgisi A ile C'den oluşan ikili alaşımın kompozisyonunu göstermekte ve AB çizgisi ise A ile B'den oluşan ikili alaşımın kompozisyonunu göstermektedir. Şekil 1.7'deki üçlü faz diyagramı ölçekli olarak Şekil 1.8'deki gibi gösterilir.



Şekil 1.8. A-B-C üçlü sistemi için ölçekli faz diyagramı [13, 19].

Üçlü faz diyagramlarındaki A, B ve C'nin kompozisyonlarının toplamı daima 1'e eşittir. Örneğin bu diyagramdaki K noktasını oluşturan A, B ve C metallerinin kompozisyonu bulunabilir. K noktasından geçecek şekilde B noktasından AC kenarına çizilecek çizgi ile B metalinin katkı oranı bulunabilir. Bu oran şekilde görüldüğü gibi 1/5'dir. Yani B metalinin katkısı % 20 iken AC alaşımı % 80'dir. D noktasının A ve C köşelerine olan uzaklığı eşit olduğundan AC alaşımını oluşturan A ve C metallerinden eşit miktarda alınmıştır. Bu sebeple K noktasındaki A-B-C metalik alaşımının % 40 A, % 20 B ve % 40 C metalinden oluştuğu tespit edilir.

Eş sıcaklık eğrileri kullanılarak çizilen üç boyutlu faz diyagramlarında alaşımı oluşturan üç metalin erime noktaları ve bu metallerin ikili olarak oluşturdıkları faz diyagramları ile bu metallerin ikili ve üçlü ötektik noktaları ötektik sıcaklıklarla birlikte verilmektedir. Bahsedilen üç boyutlu faz diyagramının iki boyuttaki gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir. Şekil 1.10'da gösterilen eş sıcaklık eğrileri üzerindeki sıcaklıklar değişmezken alaşımın kompozisyonu değişmektedir. Bu diyagramdaki E noktası üçlü ötektik noktayı göstermektedir.



Şekil 1.9. A-B-C bileşenlerinden oluşan üçlü ötektik alaşımın iki boyuttaki faz diyagramı [13].

1.5. Eğrili Bir Arayüzeyde Laplace Denklemi

Katı-sıvı arayüzeyinin dengede olabilmesi için mekanik, ısısal ve kimyasal olarak dengede olması gerekir. Katı-sıvı arayüzeyindeki mekanik denge katı-sıvı arayüzeyinin

sabit (hareketsiz) kalmasıyla gerçekleşirken, ısısal denge arayüzeydeki sıcaklığın sabit kalmasıyla mümkündür. Arayüzeyin kimyasal dengesi için arayüzeydeki fazların kimyasal potansiyellerinin eşit olması gerekmektedir [8]. Mekanik ve ısısal dengeden daha önceki bölümlerde bahsedildiği için bu kısımda sadece kimyasal dengenin sağlanabilmesi için gerekli olan şartlar anlatılacaktır.

Bir sistemin sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına Gibbs serbest enerjisindeki değişimine kimyasal potansiyel denir. Kimyasal potansiyel μ ile gösterilir. n mol sayısını göstermek üzere, T (sıcaklık) ve P (basınç) değerleri sabitken küçük bir miktar A maddesi büyük bir faza eklenirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Bu durumda sistemin Gibbs serbest enerjisi de eklenen miktarla orantılı olarak artacaktır [8]. Böylece kimyasal potansiyel ifadesi,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.18)$$

Formülüyle verilir. i ve j sembolleri bileşenleri göstermektedir. İki bileşenli sistemlerde bileşenler i ve j ile gösterilirken, tek bileşenden oluşan sistemlerde ilave edilen madde ile maddenin ilave edildiği faz aynı olduğundan sadece i kullanılır. Yani buradaki i sembolü bileşenin türünü göstermektedir. Sabit P ve T değerlerinde tek bileşenli bir sistemde i türündeki bir malzemenin içerisine aynı türde bir mol malzemenin eklenmesi durumunda Gibbs serbest enerjideki artış kimyasal potansiyele eşittir ($\Delta G = \mu_i$). Molar serbest enerji g ile gösterilir ve tek bileşenli sistemdeki g değeri sistemin serbest enerjisindeki artışa eşittir [20]. Bu şartlarda i maddesi için bu eşitlik,

$$g_i = \mu_i \quad (1.19)$$

şeklinde yazılabilir. Eğrili bir katı-sıvı arayüzeyini gösteren Şekil 1.2a'da görülen V sabit hacmine sahip iki faz ve bunları ayıran arayüzeye sahip bir sistemde, bu iki fazın sabit sıcaklıktaki kimyasal denge şartından kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu söylenebilir. Şekil 1.2a'da görüldüğü üzere eğrili arayüzeyin üzerindeki iç kısımdaki basınç gerilimden dolayı dıştaki kısımdakinden daha büyüktür. Şekil 1.2a'da eğrili arayüzeyin iç kısmında katı faz dış kısmında sıvı faz olduğundan bu durumda $P_{iç} > P_{dış}$

ve bu sebeple $P_K > P_S$ yazılmıştır. Dengedeki bir sistemde serbest enerjinin kararlılığı yüzey şeklindeki çok küçük değişimlerle bozulmaz. Böylece küçük değişimlerde,

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (1.20)$$

ve

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

yazılır.

σ_{ks} ; arayüzeyin yönelimden bağımsız olduğu durumlardaki katı-sıvı arayüzey enerjisi olarak tanımlandığında sabittir. Eşitlik (1.21)'de, $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı yazıldığında,

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

bulunur. P_k katı fazın basıncı, P_s sıvı fazın basıncı, dV_k katı fazın hacmindeki değişim, dA ise eğriliğin etkisiyle yüzey alanındaki değişimi ifade etmektedir. Küresel eğrili bir arayüzey için,

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

olur ve $r_1 = r_2 = r$ olduğundan,

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

bulunur. (1.24) eşitliği (1.22) eşitliğinde yerine yazılırsa,

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

elde edilir [21]. Bulunan bu eşitlik "Laplace denklemi" olarak adlandırılır.

1.5.1. Saf Maddelerde Gibbs-Thomson Denklemine Bulunuşu

Molar hacim denklemi tek bileşenden oluşan bir sistemde (1.6) ve (1.19) eşitliklerinden

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

bulunur. Tek bileşenli maddelerde katı ve sıvı fazlar arasındaki molar serbest enerji değişimi,

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

ile tanımlanır. (1.27) eşitliğindeki g_{kr} eğrisel bir arayüze sahip katı fazın molar serbest enerjisi ve $g_{s\infty}$ ise düzlemsel bir arayüze sahip sıvı fazın molar serbest enerjisidir. Sabit hacimde,

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (1.28)$$

bulunur. (1.25) ve (1.28) eşitlikleri yardımıyla Δg ,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (1.29)$$

olarak elde edilir. Eğriliğin katı ile sıvı fazın birlikte bulunduğu denge sıcaklığına etkisi Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü üzere eğrili arayüzeydeki sıcaklık değeri iki fazın denge sıcaklığının ΔT kadar altındadır. Şekil 1.10 'deki Δg değeri,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (1.30)$$

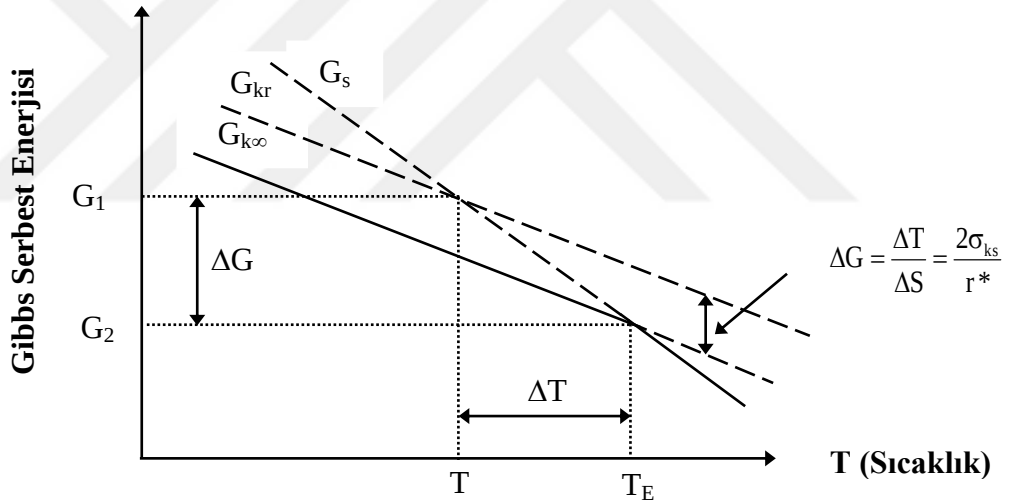
eşitliğiyle tanımlanır. Eşitlik (1.30) ile (1.28) birbirlerine eşitlendikten sonra gerekli düzenlemelerle eğrilik aşırı soğuması denklemi tek bileşenli maddelerde,

$$\Delta T_r \Delta S = V \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{V \Delta P}{\Delta S} = \frac{V}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{V}} \quad (1.31)$$

olur ve bu eşitlikten ΔT_r değeri,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.32)$$

olarak bulunur. Eşitlik (1.32)'de σ_{ks} ifadesi katı-sıvı arayüzey enerjisini gösterirken, eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı r sembolüyle ve birim hacim başına düşen entropi değişimi ise ΔS^* ile gösterilmiştir. Bu eşitlik "Gibbs-Thomson denklemi" olarak adlandırılır [21].



Şekil 1.10. Eğrili bir arayüzeydeki Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi [9,14].

1.5.2. İki Bileşenli Sistemlerde Gibbs-Thomson Denkleminin Bulunuşu

İki bileşenli sistemler tek bileşenli sistemler ile kıyaslandığında bileşen sayısının artmasına bağlı olarak Gibbs enerjisi ve buna bağlı olarak da Gibbs-Thomson denkleminin bulunuşu zorlaşmaktadır. İki bileşenden oluşan sistemlerde katı ve sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonu olan Gibbs serbest enerjileri,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1.33)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte A ve B bileşenlerinin atom sayıları n_A ve n_B ifadeleriyle, kimyasal potansiyelleri ise μ_A ve μ_B ile gösterilmiştir.

Sıkıştırılmayan küresel bir katıda yüzey eğriliğinden kaynaklanan molar serbest enerji sabit bileşim ve sabit sıcaklıkta,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A V_k^A + n_B V_k^B \end{aligned} \quad (1.34)$$

eşitliğiyle verilir. Burada A bileşeninin kısmi molar hacmi V_k^A ile gösterilirken B bileşeninki ise V_k^B ile gösterilmiştir. Eşitlik (1.34) 'den yararlanarak serbest enerji değişimi,

$$\begin{aligned} \Delta g &= n_A \int_{P_S}^{P_k} V_k^A dP + n_B \int_{P_S}^{P_k} V_k^B dP \\ \Delta g &= (n_A V_k^A + n_B V_k^B) \Delta P \\ \Delta g &= V_k \Delta P \end{aligned} \quad (1.35)$$

şeklinde bulunur. Eşitlik (1.35)'teki ΔP yerine (1.25)'deki ifade yazılırsa sıkıştırılmayan küresel bir katı için serbest enerji değişimi,

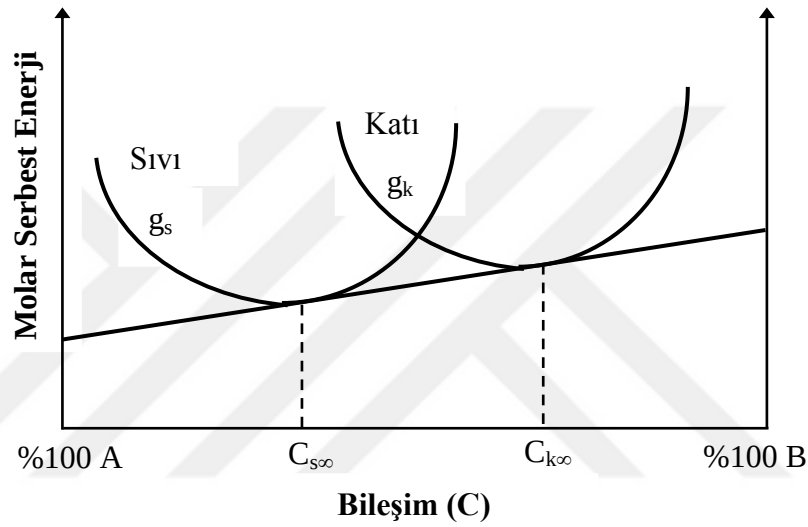
$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} V_k \quad (1.36)$$

olarak bulunur. Katının molar hacmi V_k ile gösterilir ve

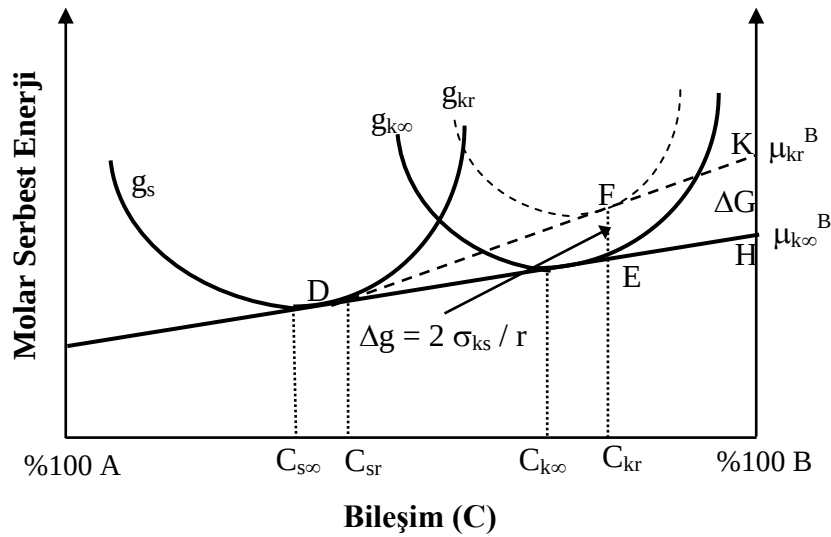
$$V_k = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (1.37)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Arayüzeyin eğriliğinden kaynaklanan denge bileşimlerindeki değişim iki bileşenden oluşan sistemlerde molar serbest enerji-bileşim grafiğinden

(Şekil 1.11) bulunur. Bu grafik, $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$, g_{kr} ile gösterilen birim atom başına ortalama Gibbs-serbest enerjisinin bileşimle değişimini gösteren bir grafikdir. Eğrilerin ortak eğimi kullanılarak denge şartı yazılır. Katı-sıvı arayüzeyindeki katının sıcaklığı (T_k) ile sıvının sıcaklığı (T_s) eşit olduğundan her noktanın kimyasal potansiyeli birbirine eşittir. Sabit bileşimde g_{sr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$)'a göre Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Şekil 1.11 ve Şekil 1.12 yardımıyla Δg , ΔC_s ve ΔT_r değerleri arasındaki bağıntı bulunabilir.



Şekil 1.11. Sabit sıcaklıkta iki bileşenli bir alaşımın serbest enerjisinin bileşimle değişimi [9,22].

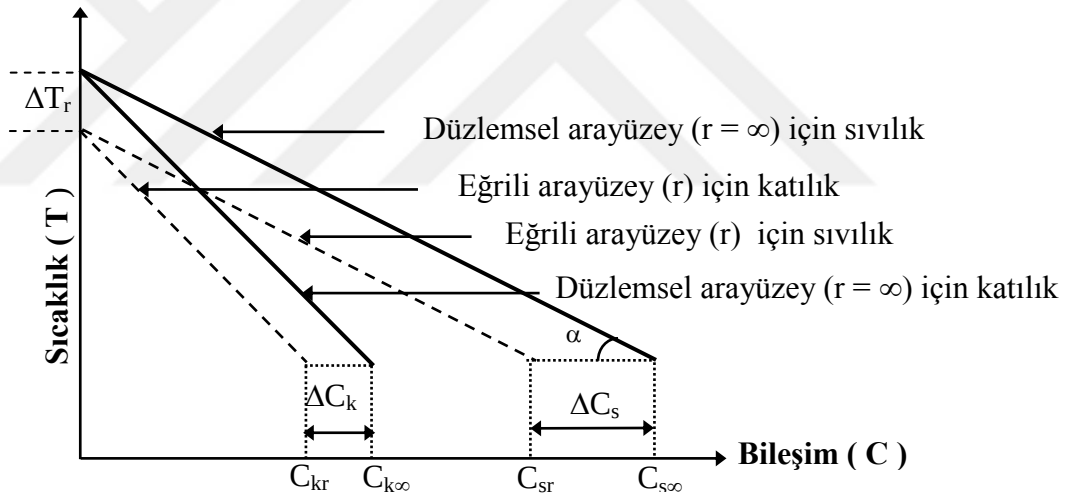


Şekil 1.12. Arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyinin dengesine etkisini gösteren molar serbest enerji ile bileşim grafiği [9,22].

Böylece ΔT_r eğrilik alt soğuması; C_k (katı fazın bileşimi), C_s (sıvı fazın bileşimi), m_s (sıvılık çizgisinin eğimi), T (denge sıcaklığı), r (eğrilik yarıçapı) ve σ_{ks} (katı-sıvı arayüzey enerjisi)'nin bir fonksiyonu olarak bulunabilir. ΔC_s (sıvı bileşimdeki değişim) Şekil 1.13' de görüldüğü gibi $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Şekil 1.13'deki çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{D}HK \sim \overset{\Delta}{D}EF$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (1.38)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (1.38)'daki μ_{kr} değeri eğrili bir arayüzeyin kimyasal potansiyeli iken $\mu_{k\infty}$ değeri ise düzlemsel arayüzeyin kimyasal potansiyelidir.



Şekil 1.13. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık ve sıvılık çizgilerindeki değişim [9,22].

Düzlemsel arayüzeydeki sıvı fazın denge bileşimi $C_{s\infty}$, katı fazın denge bileşimi ise $C_{k\infty}$ olarak gösterilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta iki bileşenden oluşan bir A maddesinin kimyasal potansiyeli,

$$\mu_A = \mu_O + R T \ln (XC) \quad (1.39)$$

olarak gösterilir [22].

Bu eşitlikte saf A maddesinin kimyasal potansiyeli μ_0 ile gösterilirken, gaz sabiti R, sıcaklık T, aktivasyon katsayısı X ve bileşim ise C ile gösterilmiştir. Bu durumda sabit P ve T değerlerinde serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (1.40)$$

eşitliği ile verilir [22]. Eşitlik (1.40)'daki X aktivasyon katsayısı bileşim aralığı için sabit olursa,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.41)$$

olur. Eşitlik (1.41), eşitlik (1.40)'da yerine yazılırsa,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.42)$$

bulunur. (1.36), (1.38) ve (1.42) Eşitlikleri kullanılarak sıvı bileşimindeki değişim,

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

olarak bulunur. Bu eşitlikteki ΔC_s değeri sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden kaynaklanan sıvı bileşimindeki değişimdir ve bu değer Şekil 1.15'deki sıvılık eğimi kullanılarak sabit bileşimindeki sıcaklık değişimi olarak ifade edilebilir. Böylece $\Delta T_r = m_s \Delta C_s$ ifadesinden elde edilen ΔC_s değeri Eşitlik (1.43)'de yerine yazılırsa ΔT_r (eğrilik alt soğuması) değeri,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k}{r RT} \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.44)$$

olarak bulunur. İki bileşenli maddelerde entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty})C_{s\infty}} \quad (1.45)$$

şeklinde tanımlanır [21]. Bu eşitlikteki R, T, $C_{k\infty}$, $C_{s\infty}$, m_s sembolleri sırasıyla gaz sabiti, sıcaklık, katı fazın düzlemsel arayüzeydeki bileşimi, sıvı fazın düzlemsel arayüzeydeki bileşimi ve sıvılık eğrisinin eğimini göstermektedir. Eşitlik (1.44) düzenlenir ve (1.45) eşitliği bu eşitlikte yerine yazılırsa,

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

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} V_k \quad (1.46)$$

olarak bulunur. Bu eşitlik iki bileşenli sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için kullanılan “Gibbs-Thomson denklemi” olarak adlandırılır.

1.6. Küresel Olmayan Katı-Sıvı Arayüzeylerindeki Gibbs-Thomson Denklemi

Şekil 1.14'da gösterilen ve eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 , yay uzunlukları L_1 ve L_2 olan bir yüzey elemanında $L_1 = r_1 \theta_1$ ve $L_2 = r_2 \theta_2$ 'dir. Yüzey elemanının dr kadar yer değiştirmesi durumunda yüzey alanındaki değişim,

$$dA = (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 - \theta_1 \theta_2 r_1 r_2$$

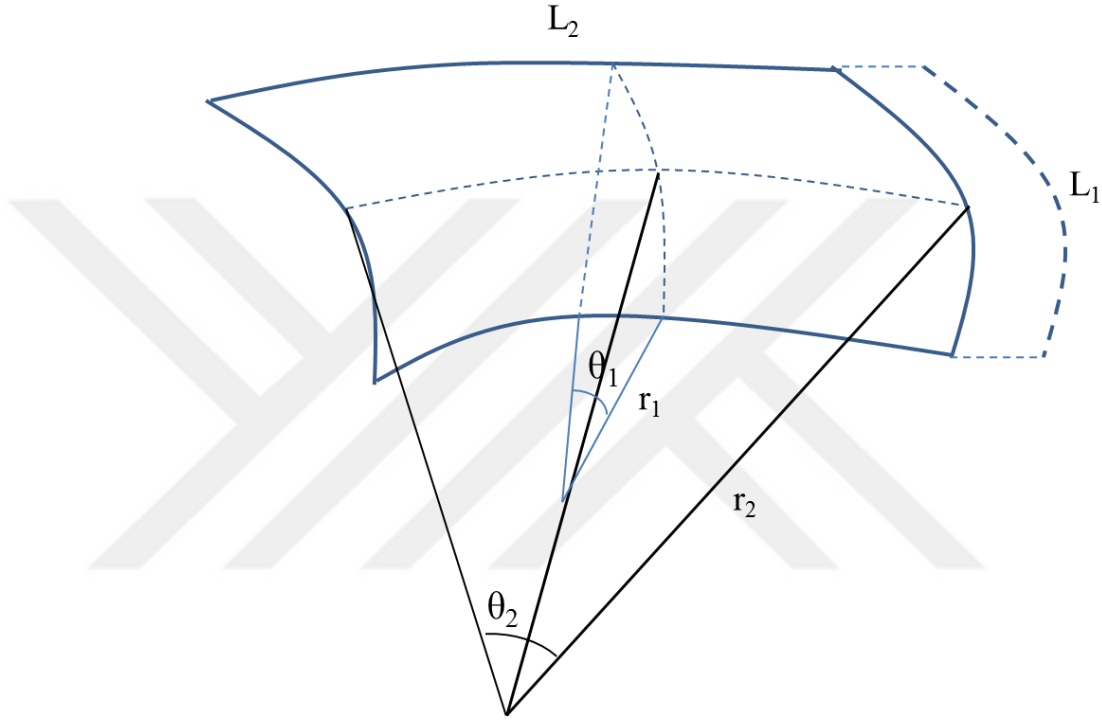
$$dA = (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr + \theta_1 \theta_2 dr^2 \quad (1.47)$$

olarak ifade edilir. dr^2 teriminin diğer terimlerden çok daha küçük olması sebebiyle denklemde yer alan diğer terimlerin yanında ihmal edilebilir olduğu görülmektedir. Böylece, Eşitlik (1.47);

$$dA \cong (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.48)$$

şeklinde yazılabilir. Yüzey elemanının dr kadar yer değiştirmesi neticesinde hacimdeki değişim miktarı,

$$\begin{aligned} dV &= (r_1 \theta_1)(r_2 \theta_2) dr \\ dV &= r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr \end{aligned} \quad (1.49)$$



Şekil 1.14. Küresel olmayan yüzeylere sahip maddelerde Gibbs-Thomson denkleminin elde edilmesinde kullanılan diyagram [1,21].

Eşitliğiyle elde edilir. Bulunan dA ve dV eşitlikleri (1.21) denkleminde ($\Delta P dV = \sigma_{ks} dA$) yazılırsa,

$$\Delta P r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr = \sigma_{ks} (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (1.50)$$

bulunur. Bu eşitlik düzenlenince,

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

elde edilir. (1.51) eşitliği (1.28) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) V \quad (1.52)$$

bulunur. Bu eşitlikteki $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ değeri r_1 ve r_2 'nin eşit olması durumunda $\frac{2}{r}$ yazılabilir

(1.30), (1.32), (1.36) ve (1.44) eşitlikleri kullanılarak küresel yüzey için eğrilik aşırı soğuma denklemi bulunur. Küresel olmayan yüzeyler için elde edilen Gibbs-Thomson denklemi $r_1 = r_2 = r$ olduğu durumda küresel yüzeyler için bulunan denklemi sağlamaktadır [21].

1.7. Arayüzey Enerjisinin Yönelime Bağlılığı

Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{KS}); sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyel değerlerinin sabit olduğu durumda katı-sıvı arayüzeyindeki birim alanı oluşturmak için gerekli tersinir bir iştir [1]. Önceki kısımlarda tanımlanan yüzey gerilimi ile katı-sıvı arayüzey enerjisi arasındaki ilişki Eşitlik 1.1'de verilmiştir.

$$\gamma_{KS} = \sigma_{KS} + A \left(\frac{\partial \sigma_{KS}}{\partial A} \right) \quad (1.53)$$

Burada γ_{KS} yüzey gerilimini, A ise yüzey alanını göstermektedir. Sıvı film durumunda arayüzey enerjisi yüzeyin alanından bağımsız olduğundan ($\partial \sigma_{KS} / \partial A = 0$) katı-sıvı arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi değerleri Eşitlik (1.53)'de görüldüğü gibi birbirine eşit çıkmaktadır. Katıların arayüzeyinde ise arayüzey enerjisinin yüzeyin alanından bağımsız olduğu açıkça söylenememektedir. Kayma direncine sıvının gücü yetmeyeceğinden sıvı içerisindeki atomlar gerilme sürecinde tekrardan düzenlenir ve böylelikle yüzey yapısının sabit olması sağlanır. Fakat katılar çok daha yoğun ve viskoz olduğundan yüzey yapısının değişmemesi için atomların katıdan arayüzeye geçişi çok daha uzun süre gerektirmektedir. Bu süre deney süresine göre çok uzun ise ($\partial \sigma_{KS} / \partial A$ değeri sıfıra eşit değilse) katı-sıvı arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi değerleri birbirine eşit değildir. Erime noktası civarındaki sıcaklıklarda katı-sıvı

arayüzey enerjisi ve yüzey geriliminin birbirine eşit çıkması için atomik hareketlilik oldukça yüksektir [8].

Metalik sistemlerde dengedeki katı-sıvı arayüzeyinde, arayüzeydeki atomlar denge durumunu sürdürme eğiliminde olacaklar ve bu durum ise katı-sıvı arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki farkı ihmal edilebilir kılacaktır. Bu sebeple arayüzeyin denge şartına dayanan deneysel çalışmalar, durulma zamanı arayüzeyin hareket hızından büyük olduğu dinamik deneylere nazaran çok daha fazla tercih edilmektedir. Bu sebeple katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemek için kullanılan tane arayüzey oluk metodu denge şartına dayanmaktadır [3]. Bu metotta katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilmesi için sabit bir sıcaklık gradyentinde gözlenen tane arayüzey oluk şekilleri kullanılmaktadır. Gözlenen olukların yakınındaki arayüzeyde eğrilik altoğuması,

$$\Delta T_r = \left[\frac{1}{\Delta S_f} \right] \left[\left(\sigma_{SL} + \frac{d^2 \sigma_{SL}}{d \theta_1^2} \right) \kappa_1 + \left(\sigma_{SL} + \frac{d^2 \sigma_{SL}}{d \theta_2^2} \right) \kappa_2 \right] \quad (1.54)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikteki ΔS_f birim hacim başına erime entropisini, θ_1 ve θ_2 değerleri arayüzeyin yönelimini, κ_1 ve κ_2 ise ana eğrilikleri göstermektedir. Böylelikle eğrilik altoğuması eğriliğin ve arayüzeyin yer değiştirmesinin fonksiyonu olarak ifade edilmiştir [3]. Gündüz ve Hunt [21, 23, 24] yaklaşımıyla tane arayüzey oluk metodu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerdeki denge zamanı yeterince uzun olduğundan katı-sıvı arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki fark ihmal edilebilir ve bu iki değer aynı kabul edilebilir.

Kübik bir metalde (001) düzleminde katı-sıvı arayüzey enerjisi anizotropiye bağlı olarak

$$\sigma_{KS}(\theta) = \sigma_0 [1 + \varepsilon_4 \cos(4\theta)] \quad (1.55)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Burada anizotropi ε_4 parametresi ile tanımlanır [8, 25]. Glicksman ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada SCN için ε_4 değeri 0,005 olarak bulunmuştur [26]. Muschol ve arkadaşları [27] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise yine aynı malzeme için bu değer 0,00554 olarak elde edilmiştir. Eşitlik (1.55)'de ε_4 değeri ile $\cos(4\theta)$ değerinin çarpımı 0,005 değerinden küçük olacaktır. Bu

sebeple SCN malzemesi için arayüzey enerjisine anizotropinin etkisi % 0,5'den daha küçük olacağından anizotropinin etkisi ihmal edilebilmektedir [28]. Liu ve arkadaşlarının [25] çalışmasında ise Al-% 4 ağ. Cu ikili alaşımındaki anizotropi değerinin arayüzey enerjisine etkisi % 0,98 olarak bulunmuştur. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin izotropik olduğu durumda (1.54) eşitliği

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{SL}}{\Delta S_f} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.56)$$

ile ifade edilir. Burada r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarını göstermektedir. Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinin düzlemsel tane arayüzeyi ile kesiştiği durumda $r_2 = \infty$ olur ve

$$\Gamma = r \Delta T_r = \frac{\sigma_{SL}}{\Delta S_f} \quad (1.57)$$

eşitliği kullanılarak metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenebilir. Böylece bu tez çalışmasında arayüzeyin yönelimden bağımsız olduğu kabul edilerek katı-sıvı arayüzey enerjisi (1.57) eşitliği yardımıyla belirlenmiştir.

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilmesi için geliştirilen metotlar ve yapılan çalışmalar anlatılacaktır. Maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için yaklaşık 60 yıldır teorik ve deneysel çalışmalar yapılmaktadır. İlk önceleri bu çalışmalar saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için yapılırken sonraları ikili alaşımların ve günümüzde de üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etme amacıyla yapılmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar teorik ve deneysel olarak ayrı ayrı anlatılacaktır. Bu tezde gerçekleştirilen çalışma deneysel bir çalışma olduğundan deneysel olarak katı-sıvı arayüzey enerjisini bulma metotları ve yapılan çalışmalar daha ayrıntılı anlatılacaktır. Saf metaller ile ikili ve üçlü metalik alaşımlar için katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek amacıyla şu ana kadar yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar ayrı ayrı tablolar halinde verilecektir.

2.2. Teorik Çalışmalar

Teorik çalışmalar, deneysel çalışmalara yön göstermek ve deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların teoriyle mukayesesinde kullanılmaktadır. Bu sebeple bu kısımda katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilmesinde kullanılan teorik yaklaşımlardan bahsedilecektir. Teorik çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar ise deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak tablolar halinde verilecektir.

Skapski metodu [29], katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için kullanılan teorik metotlardan biridir. Bu metotta en yakın komşu atomların birbirine bağlanma yaklaşımı

kullanılmış olup metot sadece saf maddelerin erime noktasında geçerlidir. Birçok teorik yaklaşımda olduğu gibi bu yaklaşımda da teorik kabuller vardır. Skapski metodu ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilebilmesi için öncelikle Skapski kabulü yapılmalıdır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}) ile sıvı-buhar arayüzey enerjisinin (σ_{sb}) toplamının katı-buhar arayüzey enerjisine (σ_{kb}) eşit olduğu Skapski kabulü;

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (2.1)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu kabulün birçok durumda fiziksel bir ispatı bulunmamasına rağmen Skapski metodu ile elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri Turnbull tarafından sunulan homojen çekirdeklenme teorisi kullanılarak bulunan değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Skapski metodunda, saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

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

olarak verilir. Bu eşitlikteki m sembolü; en yakın komşu atomlar arası tesir kesiti iken, L_f ; erime ısısı, Ω_k ; katı içerisindeki bir mol atomun alanı, $\Delta V/V_k$ ise molar hacmin bağıl değişimidir.

Turnbull [10] ise katı-sıvı arayüzey enerjisinin erime entalpisi ile doğru orantılı olduğunu söylemiş ve kendi adıyla anılan teorik bir metot öne sürmüştür. Turnbull [10] metodu;

$$\sigma_{ks} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_k^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (2.3)$$

eşitliğiyle ifade edilmiştir. Bu eşitlikteki ΔH_m ; erime entalpisi, τ ; metal ve metal olmayan malzemelerde farklı değere sahip olan bir katsayı (metallerde 0,45 olup metalik olmayan malzemelerde 0,34 olarak bulunmuştur), V_k ; katı fazın molar hacmi, N_a ; Avogadro sayısıdır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi tablosu incelendiğinde Turnbull'un teorik yaklaşımıyla elde edilen sonuçların günümüzde farklı metotlarla elde edilen sonuçlardan daha küçük olduğu görülmektedir. Bu metot katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için kullanılan en eski teorik metotlardan biridir.

Saf maddeler için katı-sıvı arayüzey enerjisinin bulunduğu bir diğer metot ise Zadumkin [30] metodudur. Bu metot, erime sırasında elektron-iyon çekirdeği etkileşimi ile erime sıcaklığındaki hacim değişimi olaylarına dayanan bir yaklaşımdır. Bu metot kullanılarak elde edilen sonuçlar Turnbull tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur ve bu metotta entropinin katı-sıvı arayüzey enerjisine bir katkısının bulunmadığı ifade edilmiştir.

Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf [31], Skapski metodundaki gibi bir kabul yapmışlardır. Fiziksel bir dayanak olmaksızın $\sigma_{ks} = \sigma_{gb}/2$ olarak kabul etmiş ve geniş açılı tane arayüzey şekillerine sahip maddelerde hesaplanmış olan σ_{gb} değerlerini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmuşlardır.

Miller ve Chadwick [32], Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf'un kabulündeki gibi saf metallerde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tane arayüzey enerjisine oranını sabit kabul etmiştir. Bu oranı erime noktasında $\sigma_{ks}/\sigma_{gb} = 0,45$ kabul ederek saf metaller için tane sınır yapısının değişmediğini ifade etmişlerdir. Bu kabulü kullanarak erime noktasındaki saf maddeler için katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır.

Bir diğer teorik çalışma ise Ewing [33] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında entropi katkısının dahil edildiği bir çalışmadır. Denge sıcaklığındaki tek atomlu bir maddenin σ_{ks} değeri;

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

eşitliği kullanılarak kristal ve eriyiğin katkıları gözönüne alınarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, n değeri yüzeydeki atom sayısını gösterirken, N_a Avogadro sayısı, L_f erime gizli ısısı, T_E erime noktası ve S_{ks} ise entropi değerini göstermektedir. Bu eşitlikteki $nL_f/4N_a$ terimi en yakın komşu etkileşmesinden kaynaklanırken, $T_E.S_{ks}$ terimi ise entropiden gelen katkıyı göstermektedir. Waseda ve Miller [34] bu metodu kullanarak birçok metalin katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamıştır.

Eustathopoulos ve arkadaşları [35-40], ileri sürdükleri teorik model yardımıyla bazı ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamayı başarmışlardır. A-B ikili katı çözelti sisteminde ana bileşenin A olarak seçildiği bir tabakalı en yakın komşu etkileşim

modeli kullanılmış ve bu modelde hesaplamalar atomik olarak düzgün olmayan bir arayüzey için gerçekleştirilmiştir. Bu metotta, erimiş B bileşeni ile temas halindeki A katısının denge durumu dikkate alınmış ve katı A matrisi içerisindeki küçük B sıvı damlacıklarının şekilleri kullanılarak türetilen eşitlikle ikili alaşımların σ_{ks} değerleri hesaplanmıştır.

Warren [41], ikili sistemlerdeki arayüzey enerjisinin hesabında kimyasal katkının ve yapısal katkının birlikte hesaba katıldığı bir metot ileri sürmüştür. Bu metodu kullanarak bazı ikili alaşımlarda σ_{ks} değerlerini hesaplamıştır. Bu metot kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada denge durumunda bir fazın molar serbest enerjisinin bileşime bağlı olacağını ve bu sebeple bileşimin bir fonksiyonu olarak yazılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca bu metotta katı A fazı içerisine B sıvısının ya da B sıvısı içerisine A katısının difüzyon yoluyla geçebileceği düşünülmüş ve bu durumun hem kimyasal kompozisyonda hem de arayüzeyin yapısında değişiklik oluşturacağı düşünülerek ikili sistemlerde arayüzey enerjisinin hesabı gerçekleştirilmiştir.

Miedema ve den Broeder [42] ile Nason ve Tiller [43] ise hem saf maddelerin hem de ikili alaşımların σ_{ks} değerini hesaplayabilmek için bir metot geliştirmişlerdir. Bu metodu ikili alaşımlarda A bileşenini katı, B bileşenini sıvı kabul ederek gerçekleştirmişlerdir. Hem sıvı hem de katı fazın tek bir bileşenin fonksiyonu olmadığı faz diyagramlarından anlaşılmaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin daha hassas bir şekilde elde edilmesi için bileşenlerin etkilerinin dikkate alınması gerektiğini ifade etmişlerdir. Miedema ve den Broeder metoduna göre σ_{ks} değeri;

$$\sigma_{ks} = 0.211 \frac{d\Delta H_F}{V} + 0.52 \times 10^{-7} \frac{T}{V^{2/3}} \quad (2.5)$$

$$d = \left(\frac{V}{N_a} \right)^{1/3} \quad (2.6)$$

eşitliklerinden elde edilir. ΔH_F molar entalpi, T erime sıcaklığı, V molar hacim ve N_a ise Avogadro sayısını göstermektedir.

Grànàsy ve Tegze [44], geliştirmiş oldukları metotla maddelerin σ_{ks} değerini elde ederek bu değerlerle aşırı soğuma ve dihedral açđ ölçümü deneylerinde bulunan sonuçları mukayese etmişlerdir. Bu metotta kristal ile temasta olan sıvının entropi kaybını hesaba katan bir bağ modeli kullanmışlardır.

Utigard [45] ise metallerin σ_{ks} değerlerinin erime ve buharlaşma sıcaklığı gibi termodinamik özelliklerine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Jiang ve arkadaşları [46], σ_{ks} değerini erime entalpisi ve entropisine bağlı olarak hesaplamış ve bu hesabı Gibbs-Thomson denklemini kullanarak geręekleřtirmiřlerdir. Bu metotta Turnbull'un deneysel denklemini geliştirilmiştir.

Jones [47], metallerin erime noktasındaki σ_{ks} değerlerini alt soğuma değerlerinden hesaplamış ve bağ modelleri kullanılarak geręekleřtirilen çalışmalarla karşılaştırmıştır.

Lu ve arkadaşları [48], birçok metalik elementin σ_{ks} değerlerini Turnbull'un yaklaşımını baz alarak bulmuşlardır. Bu metotta erime entalpisini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kabul etmişlerdir.

Spaegen [49,50] geliştirdiği teorik model yardımıyla kristal düzlemindeki sınır şartlarını sıvı için oluşturulan kurallara uygulayarak arayüzey enerjisini hesaplamıştır.

Lippmann [51] ve arkadaşları ise Calphad-tipi veri tabanları ile dengedeki bir arayüzey tabakasının sıcaklık ve konsantrasyona bağlı erime entalpisi ve entropi değerlerini kullanarak sıcaklık ve bileşime bağlı arayüzey enerjisini elde etmişlerdir.

2.3. Deneysel alışmalar

Deneysel olarak σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için yapılan çalışmalarda kullanılan metotlar sınıflandırılarak aşağıda maddeler halinde yazılmıştır.

- ❖ Klasik ekirdeklenme,
- ❖ Kristal büyütme,

- ❖ Dihedral aç ı ölçümü,
- ❖ Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren deneylerdir.

Bu kısımda deneysel çalışmalar ayrıntılarıyla açıklanacak sonrasında bu deneysel metotlar kullanılarak saf metallerin, ikili ve üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemek için yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar tablolar halinde ve birbirleriyle kıyaslanarak verilecektir. Ayrıca literatürde bulunan deneysel sonuçlar teorik çalışmalarla kıyaslanması için bu tablolara teorik sonuçlar da eklenecektir.

2.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri

Katılaşma deneylerinde sıvı haldeki maddenin zamana göre sıcaklığındaki değişim çizildiğinde soğuma ile birlikte maddenin sıcaklığının azaldığı görölmektedir. Sıvı madde erime sıcaklığında değil de bu sıcaklığın altındaki bir değerde katılaşmaktadır. Bu değer soğutma hızına bağlı olarak değişmektedir. Katılaşma esnasında atomik dizilişler ile en düzenli kısa mesafeli yapı uzun mesafeli yapıya ve sonrasında kristal yapıya dönüşür [52]. Erime sıcaklığının altındaki bir değere soğutulan sıvının içerisinde çekirdekçik (embriyo) adı verilen aynı moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu katıya benzer yapı oluşur. Katılaşma olayı bu çekirdekçiğin etrafında gerçekteşir. Bu çekirdekçiğin büyümesiyle madde katılaşır ve bu olay çekirdeklenme olarak adlandırılır. Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde gerçekteşmektedir.

2.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme

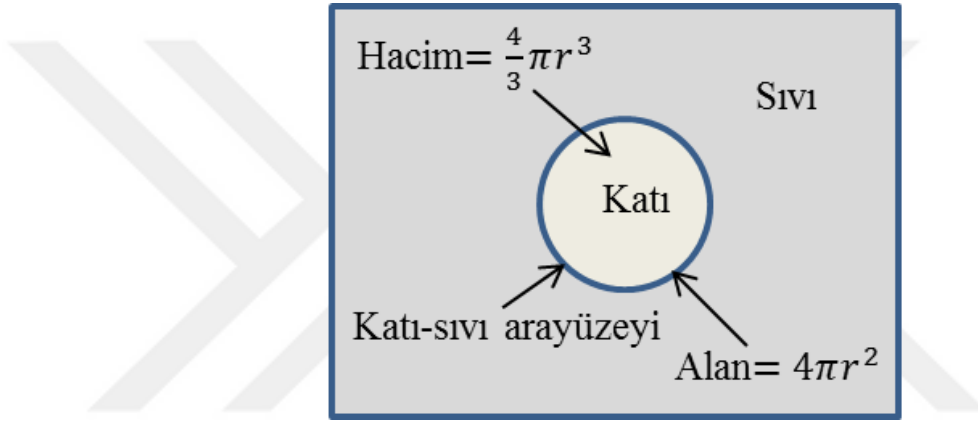
Sıvı haldeki maddenin soğumaya bırakılması durumunda sıvı içerisinde yabancı hiçbir madde bulunmuyor ise çekirdeklenme homojen çekirdeklenme olarak gerçekteşir. Çekirdeklenmenin gerçekteşebilmesi için enerji gerekmektedir. Homojen çekirdeklenmenin gerçekteşebilmesi için gereken sürücü kuvvet heterojen çekirdeklenmenin başlayabilmesi için gereken sürücü kuvvetten daha büyüktür. Bu kuvvet aşırı soğutulmuş sıvı ile katı faz arasındaki serbest enerji farkıdır [53] ve

$$\Delta G = -V_k \Delta G_v + A_{ks} \sigma_{ks} \quad (2.7)$$

eşitliğiyle verilir. Oluşan katının birim hacim başına düşen hacimsel serbest enerjideki değişim ΔG_v sembolü ile gösterilirken, katı-sıvı arayüzey alanı A_{ks} ile, katı-sıvı arayüzey enerjisi ise σ_{ks} ile gösterilmiştir. ΔG_v değeri; erime entalpisi (ΔH), alt soğuma (ΔT) ve erime sıcaklığı (T_E) kullanılarak,

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_E} \quad (2.8)$$

eşitliğinden bulunur.



Şekil 2.1. Katı ve sıvı faz ile katı-sıvı arayüzeyinin katılma anındaki gösterimi [52].

Katılmanın başladığı anda oluşan çekirdekçinin serbest enerjisindeki değişim; çekirdekçinin şeklinin Şekil 2.1’de gösterildiği gibi r yarıçaplı bir küre olduğu kabul edilirse,

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{ks} \quad (2.9)$$

eşitliği kullanılarak bulunur.

Çekirdekçinin serbest enerjisinin yarıçapına göre değişimi Şekil 2.2’ de verilmiştir [8]. Çekirdekçinin serbest enerjisindeki değişim Eşitlik (2.9) ve Şekil 2.2’de görüldüğü gibi hacim artışına bağlı enerji değişimi ile yüzey artışına bağlı enerji değişiminin toplamına eşittir. Çekirdekçinin serbest enerjisindeki değişiminin maksimum olduğu yarıçap

değerine kritik yarıçap denir ve r^* ile gösterilir. Kritik yarıçaptaki serbest enerji değişimi aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır ve ΔG^* ile gösterilir. Homojen çekirdeklenme olayının başlayabilmesi için gerekli olan enerjiye aktivasyon enerjisi denir.

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi kritik yarıçap değerine kadar yüzey artışına bağlı enerji değişimi hacim artışına bağlı değişimden büyük olduğu için serbest enerjideki değişim artmakta ve kritik yarıçap değerinde maksimum olmaktadır. Kritik yarıçap değerinden sonra ise hacim artışına bağlı olan enerji değişimi yüzey artışına bağlı olan enerji değişiminden büyük olduğu için toplam serbest enerjideki değişim azalmaya başlamaktadır. Yani aktivasyon enerjisi; homojen çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjidir.



Şekil 2.2. Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin çekirdekçğin yarıçapına bağlılığı [8].

Çekirdeklenme olayı çekirdeğin yarıçapı kritik yarıçapa (r^*) ulaştığı andan itibaren başlamaktadır ve kritik yarıçaptaki toplam serbest enerji değişim grafiğinin eğimi $d\Delta G/dr$ sıfıra eşit olduğundan Eşitlik (2.9)’un r^* ’ye göre türevi alındığında kritik yarıçap,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_V} \quad (2.10)$$

olarak bulunur. Eşitlik (2.9), (2.10) eşitliğinde yazılırsa çekirdekçğin yarıçapı,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks} T_E}{L\Delta T} \quad (2.11)$$

olur. Böylece kritik yarıçap değerinde homojen çekirdeklenmenin başlayabilmesi için gerekli aktivasyon serbest enerjisi,

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16 \pi \sigma_{ks}^3}{3 (\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma_{ks} \quad (2.12)$$

eşitliğiyle verilir. Temelleri Volmer ve Weber [54]'in yaptığı çalışmalarla atılan Klasik çekirdeklenme teorisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve geliştirilmiştir. Volmer ve Weber [54] yoğunlaştırılmış buhar yoluyla oluşturdukları sıvı damlacıklarının çekirdeklenme kinetiğini incelemişlerdir.

Çekirdeklenme teorilerine temel niteliğindeki diğer çalışmalar ise Turnbull [55-58] ile Becker ve Döring [59] tarafından yapılmıştır. Daha sonraları Turnbull ve Fisher [60] sıvı içerisindeki katının çekirdeklenme hızının tespit edilebilmesi için yeni bir teori geliştirmişlerdir ve bu geliştirdikleri teoride Becker ve Döring'in yaklaşımını kullanmışlardır. Turnbull ve Fisher [60]'in teorisi çekirdeklenme kinetiği üzerine yaptıkları çalışmadan oluşturulmuştur. Bu teori ile hem çekirdeklenme kinetiğinin anlaşılması hem de arayüzey enerjisinin tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Turnbull [55-58,60] erime sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında, sıvının birim hacimdeki homojen çekirdeklenme hızını (I_{hom}),

$$I_{hom} = N_v \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT}\right) \quad (2.13)$$

eşitliğiyle ifade etmiştir. Homojen çekirdeklenme hızı bu eşitlikte birim hacimdeki sıvı atom sayısı (N_v), Boltzmann sabiti (k), Planck sabiti (h), difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi (ΔG_D) ve hacimsel serbest enerji değişimi olan (ΔG_v) değerinin bir fonksiyonu olarak yazılmıştır. Ayrıca homojen çekirdeklenme hızı alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçmüştür.

Homojen çekirdeklenme deneylerinde çekirdeklenme anında çözünmeyen parçacıklar etrafında heterojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesini engellemek için sıvı damlacıkları çok küçük ebatlarda olmalıdır. Bu sebeple sıvı damlacıkları bir mikron ile yüz mikron arasında çok küçük damlacıklara ayrılmıştır. Böylece bu damlacıklarla gerçekleştirilen deneyde gerçek homojen çekirdeklenme oluşur. Bu deneylerde ilk önceleri çekirdeklenme hızı ve sıcaklık değerleri dilatometre ile ölçülmüş [56,57,61] iken daha sonraları gerçekleştirilen deneyler mikroskop altında katılaşma sıcaklığı gözlemlenerek gerçekleştirilmiştir [62,63].

Homojen çekirdeklenme teorisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri hesaplanmış ve bu değerler referanslarıyla birlikte Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Homojen çekirdeklenme deneyleri ve Homojen çekirdeklenme teorisi incelendiğinde bu teorinin bir takım eksikliklerinin bulunduğu görülmüştür. Bu eksiklikler maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- σ_{ks} değerinin erime noktasının altında ölçülmesi ($0.81 T_E$),
- Arayüzey enerjisi bulunurken yüzey entropisinin bilinmesi gerekmekte iken bu teoride yüzey entropisinin genellikle belirlenememesi,
- σ_{ks} değeri hesaplanırken çekirdekteki bütün yönelimlerin ortalaması alınarak hesaplanması,
- Sıvı damlacıklarının boyutları küçüldükçe daha fazla miktarda alt soğuma gerekmesi

gibi eksiklikler homojen çekirdeklenmenin gerçekleşip gerçekleşmediği hususunda soru işaretleri oluşturmıştır.

Sonuç olarak katı-sıvı arayüzeyinin yapısı hakkında birçok değerli bilgiyi elde etmemize olanak sağlayan homojen çekirdeklenme teorisi, sayılan bu eksikliklerinden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesinde uygun ve geçerli bir metot olarak düşünülmemektedir [64].

Tablo 2.1. Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ /m²).

Malzeme	Teorik Değer	Deneysel	
		Değer	Metot*
Altın (Au)	121 [29]	132 [11]	MAM
	110 [30]	190 ± 100 [35]	IAM
	127 [31]	270 ± 10 [66]	ESAM
	148 [32]	137 [47]	KÇT
	167,7[34]		
	200 [42]		
	294 [46]		
	141 [65]		
	150 [48]		
	188 [67]		
Alüminyum (Al)	97 [30]	93 [11]	KÇT
	113 [31]	108 [47]	KÇT
	141 [34]	115 [68]	MDS
	154 [42]	131-153 [69]	ESAM
	109 [65]	158 ± 30 [70]	DAM
	110 [48]		
	121 [71]		
	164 [67]		
Antimon (Sb)	83 [31]	101 [10]	MAM
	115,5[34]	130 [47]	KÇT
	136 [42]		
	114 [65]		
	109 [48]		
	189 [67]		
Bakır (Cu)	128 [29]	177 [11]	KÇT
	132 [30]	270 ± 150 [35]	
	141 [31]	178 [47]	KÇT
	227,7[34]	237 ± 26 [37]	DAM
	263 [42]	200 [62]	KÇT
	184 [65]	186 [72]	
	200 [48]		
	249 [67]		
Bizmut (Bi)	68 [31]	55-80 [62]	ESAM
	59,2 [34]	54,4 [10]	KÇT
	74 [42]	60,2 [73]	KÇT
	66 [46]	61,3 [74]	TAOM
	45 [48]	74 ± 3 [75]	DAM
	97 [67]	88 [47]	KÇT
	63 [65]	54 [69]	
		79,3 [76]	KÇT
Civa (Hg)	25 [30]	24,4 [10]	KÇT
	21,8 [34]	31,2 [77]	ÇD
	30 [42]	23 [73]	KÇT
	21 [65]	31 [47]	KÇT
	21 [48]		

Tablo 2.1. (Devam) Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ /m²).

Metal	Teorik Değer	Deneyssel	
		Değer	Metot*
Çinko (Zn)	67 [30]	87 [77]	DAM
	85 [65]	87 [72]	
Demir (Fe)	185 [30]	240 [11]	KÇT
	255 [31]	277 [47]	KÇT
	264 [34]	204 [69]	MAM
	326 [42]	227 [47]	KÇT
	227 [65]		
	186 [48]		
	268 [67]		
Galyum (Ga)	41 [30]	56 [11]	KÇT
	58 [31]	67,7 [61]	ÇD
	52,6 [34]	40,4 [62]	KÇT
	58 [42]	77 [47]	KÇT
	46 [65]		
	61 [48]		
Germanyum (Ge)	216 [31]	181 [11]	KÇT
	202 [34]	251 [62]	KÇT
	273 [42]	300 [47]	KÇT
	271 [65]	165 [78]	
	201 [48]		
	385 [67]		
Gümüş (Ag)	101 [29]	126 [11]	KÇT
	85 [30]	143 [62]	KÇT
	107 [31]	128 [47]	KÇT
	156,9[34]		
	184 [42]		
	129 [65]		
	137 [48]		
	136 [71]		
	170 [67]		
Hafniyum (Hf)	231 [65]	229 [72]	
İndiyum (In)	34 [34]	30,8 [62]	KÇT
	48 [42]	36 [47]	KÇT
	34 [65]		
İridyum (Ir)	328 [65]	322 [72]	
	60 [30]	54,5 [79]	KÇT
		61,3 [42]	KÇT
	44 [34]	65 [40]	KÇT
Kalay (Sn)	53,6 [35]	59 [62]	KÇT
	66 [55]	49,5-61,3 [80]	KBT
	60 [30]	83 [47]	KÇT
	44 [31]	54 [47]	KÇT
	50 [41]	62±10 [81]	ESAM
		75 [47]	KÇT
		70,6 [78]	KÇT

Tablo 2.1. (Devam) Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ /m²).

Metal	Teorik Değer	Deneysel	
		Değer	Metot *
Kobalt (Co)	219 [31]	234 [11]	MAM
	303,6 [34]	238 [47]	KÇT
	345 [42]		
	242 [65]		
	248 [48]		
	321 [67]		
Krom (Cr)	295 [65]	230 [72]	
Ksenon (Xe)	9,5 [65]	9,95 [82]	
Kurşun (Pb)	32 [29]	46 [35]	MAM
	26 [30]	40 [73]	
	50,2 [34]	33 [57]	KÇT
	62 [42]	69 [61]	KÇT
	66 [46]	34-42,70 [80]	
	42 [65]	76 [83]	
	36 [48]	74±3 [61]	
	34,6 [80]	60 [47]	KÇT
	55 [84]	40±17 [85]	ESAM
	49 [67]	150-160 [86]	IAM
Lityum (Li)	27 [29]		
	25 [31]		
	36,1 [34]	30 [86]	KÇT
	38 [65]		
	29,7 [71]		
Mangan (Mn)	244 [31]	206 [10]	MAM
	250,5 [34]	216 [47]	KÇT
	183 [42]	162 [72]	
	184 [65]		
	206 [48]		
	212 [67]		
Molibden (Mo)	324 [65]	315 [72]	
Nikel (Ni)	250 [30]	255 [11]	MAM
	270 [31]	300 [47]	KÇT
	325,2 [34]	325,88 [76]	MDS
	356 [42]		
	252 [65]		
	283 [48]		
	350 [67]		
Niobyum (Nb)	283 [65]	262 [72]	
Osmiyum (Os)	398 [65]	402 [72]	

Tablo. 2.1. (Devam) Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ /m²).

Metal	Teorik Değer	Deneyisel	
		Değer	Metot*
Paladyum (Pd)	185 [31]	209 [11]	MAM
	252,1 [34]	207 [47]	KÇT
	302 [42]		
	211 [65]		
	211 [48]		
	289 [67]		
Platin (Pt)	230 [30]	240 [11]	MAM
	261 [31]	239 [47]	KÇT
	312 [34]		
	334 [42]		
	236 [65]		
	243 [48]		
	317 [67]		
Renyum (Re)	395 [65]	463 [72]	
Rodyum (Rh)	271 [65]	279 [72]	
Rutenyum (Ru)	313 [65]	329 [72]	
Selenyum (Se)	32 [34]	21 [47]	KÇT
	74 [65]	76 [72]	
Silikon (Si)	331,5 [34]	400 [87]	
	411 [65]		
Sodyum (Na)	15 [29]	20 [86]	KÇT
	16 [31]		
	22 [34]		
	21 [65]		
	20 [71]		
Talyum (Tl)	41 [65]		
Tantal (Ta)	335 [65]	335 [72]	
Teknesyum (Tc)	289 [65]	330 [72]	
Tellür (Te)	72 [34]	125 [47]	KÇT
	91 [65]	127 [72]	
Titanyum (Ti)	212 [34]	202 [47]	KÇT
	271 [42]		
	193 [65]		
	235 [67]		

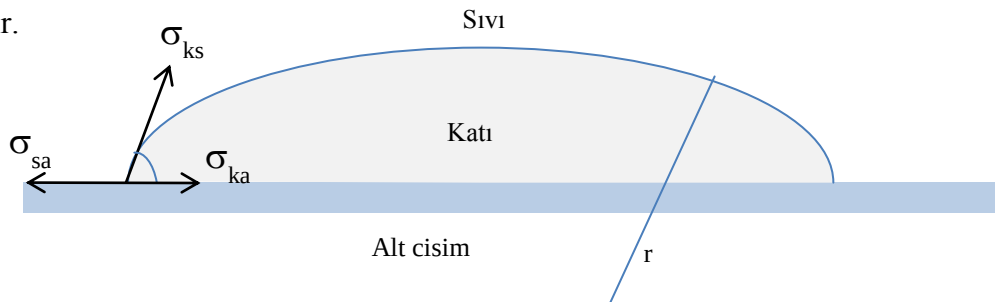
Tablo. 2.1. (Devam) Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ / m^2).

Metal	Teorik Değer	Deneysel	
		Değer	Metot*
Tungsten (W)	447 [65]	436 [72]	
Vanadyum (V)	273 [65]	242 [72]	
Zirkonyum (Zr)	219 [34]	193 [47]	KÇT
	242 [42]	158 [72]	
	171 [65]		
	216 [88]		

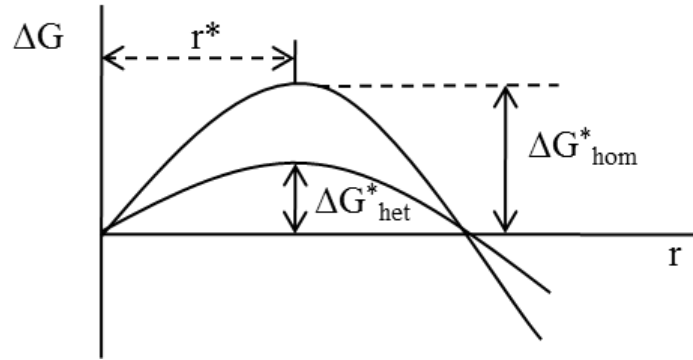
KÇT: Klasik Çekirdeklenme Teorisi, **MDS:** Moleküler Dinamik Simulasyonu, **ESAM:** Erime Sıcaklığındaki Alt Soğuma Metodu, **DAM:** Dihedral Açısı Metodu, **MAM:** Maksimum Altsoğuma Metodu, **IAM:** Islatma Açısı Metodu, **TAOM:** Tane Arayüzey Oluk Metodu, **KBT:** Kristal Büyütme Teorisi,

2.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme

Tamamen saf malzeme veya ortam oluşturma zorluğundan dolayı heterojen çekirdeklenme teorisi oluşturulmuştur. Çekirdeklenme Şekil 2.3'te gösterildiği gibi yabancı atomların üzerinde gerçekleşirken oluşan çekirdeğin şekli küresel kabul edilmiştir. Heterojen çekirdeklenmenin başlayabilmesi için gerekli aktivasyon enerjisi homojen çekirdeklenmedekine göre daha azdır. Önceki kısımda bahsedildiği gibi kritik yarıçap değerindeki ΔG değeri aktivasyon enerjisidir ve bu değer Şekil 2.4'de görüldüğü gibi homojen çekirdeklenmedeki değerden daha küçüktür. Homojen çekirdeklenmedeki çekirdeklenme hızı heterojen çekirdeklenmedekinden daha küçüktür ve homojen çekirdeklenmenin gerçekleşme sıklığı heterojen çekirdeklenmeden çok daha azdır.



Şekil 2.3. Heterojen çekirdeklenmenin şematik olarak gösterimi [8].



Şekil 2.4. Homojen ve heterojen çekirdeklenmelerdeki gerekli aktivasyon enerjileri [52].

Şekil 2.3’de alt cisim üzerinde oluşan küresel şekilli katı çekirdek, alt cisim ve sıvı faz arasındaki arayüzey enerjileri görülmektedir. Heterojen çekirdeklenmeyi gösteren Şekil 2.3’deki sıvı faz ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini (σ_{sa}), katı çekirdek ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisi (σ_{ka}) ve katı çekirdek ile sıvı arasındaki arayüzey enerjisinden (σ_{ks}) oluşan denge şartı,

$$\sigma_{sa} = \sigma_{ka} + \sigma_{ks} \cos\theta \quad (2.14)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte θ açısı ıslatma açısıdır. Gibbs-serbest enerjisindeki değişim ise,

$$\Delta G_{het} = \left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{ks} \right) \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2.15)$$

ifadesiyle verilir. Şekil 2.4 ‘den görüldüğü gibi kritik yarıçap değerinde $d\Delta G/dr$ sıfıra eşit olduğundan Eşitlik (2.15)’den kritik yarıçap değeri,

$$r_{het}^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_v} \quad (2.16)$$

bulunur ve bu kritik yarıçap değeri Eşitlik 2.15’de yazılırsa,

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3\Delta G_v^2} f(\theta) \quad (2.17)$$

heterojen çekirdeklenmede kritik yarıçap değerindeki Gibbs-serbest enerji değişimi elde edilir. Bulunan bu değer aynı zamanda heterojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisidir. Bu eşitlikteki $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ değeri temas açısı faktörüdür. Eşitlik 2.11 ve 2.17 kullanılarak heterojen çekirdeklenmedeki serbest enerji ile homojen çekirdeklenmedeki serbest enerji arasında,

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (2.18)$$

eşitliği bulunur [8]. Bu eşitlikten de görüldüğü üzere $f(\theta)$ değeri 1'den küçük olduğunda heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerjisi homojen çekirdeklenmedekinden daha küçüktür. Bunun sebebi heterojen çekirdeklenmedeki yabancı atomların aktivasyon enerjisini azaltarak katılma sürecinde çekirdekleşmeyi kolaylaştırmasıdır. Aktivasyon enerjisinin küçük olması neticesinde de çekirdeklenme hızı artmaktadır. Heterojen çekirdeklenmede aktivasyon enerjisine etki eden bir diğer faktör olan ıslatma açısının (θ) değeri sıfıra eşitken $f(\theta)$ değeri sıfıra eşit olduğundan heterojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisi Eşitlik (2.17)'den sıfır çıkmaktadır. Aktivasyon enerjisinin sıfır çıkması ise çekirdeklenmenin gerçekleşmemesi demektir. Islatma açısının (θ) değeri 180° 'ye eşit olduğunda ise $f(\theta)$ değeri 1'e eşit çıkmakta ve Eşitlik 2.18'den $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$ olarak bulunmaktadır. Yani (θ) değeri 180° 'ye eşit olduğu durumda heterojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisinin homojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisine eşit olması demektir ve bu açı değerinde çekirdekçik ile alt cisim arasında bir temas bulunmamaktadır. Sonuç olarak heterojen çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için çekirdeklenmedeki ıslatma açısının (θ) değerinin 0° ile 180° arasında olması gerektiğini anlamaktayız. Ayrıca ıslatma açısının değerinin artması aktivasyon enerjisini arttırmaktadır.

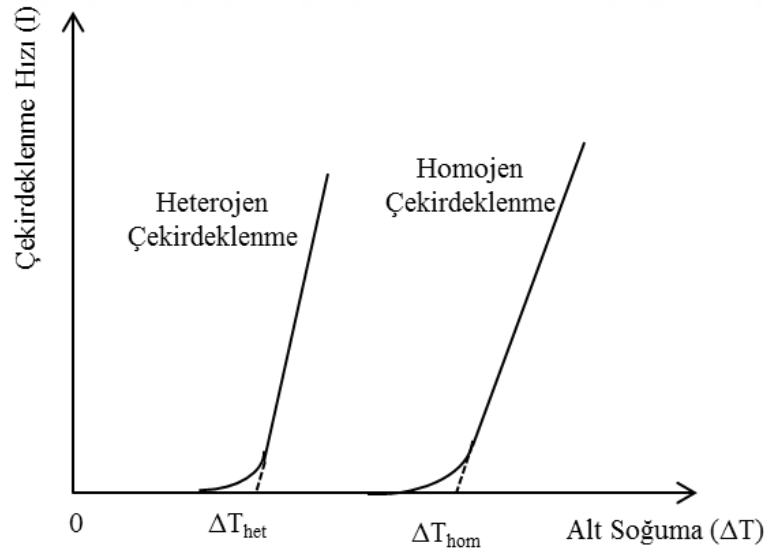
Heterojen çekirdeklenme hızı Turnbull ve Fisher [60] tarafından,

$$I_{het} = N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_V)^2 kT} f(\theta)\right) \quad (2.19)$$

eşitliğiyle ifade edilmiştir. I_{het} sembolünün çekirdeklenme hızını gösterdiği bu eşitlikte, alt cisimle temas eden birim yüzeydeki atom sayısı N_s ile gösterilirken, katı-sıvı

arayüzeyini geçmek için gerekli difüzyon enerjisi ΔG_D ve birim hacimdeki enerji değişimi ise ΔG_V ile gösterilmektedir. Alt soğumayla çekirdeklenme hızının değişimi Şekil 2.5’de verilmiştir.

Bu kısımda anlatılanlardan yola çıkarak maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmekte kullanılan homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri kullanılarak katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmanın birçok zorluğu bulunduğu görülmektedir. Bu teorilerde bulunan sonuçlarla deneysel çalışmalarda bulunan sonuçların mukayesesi teorinin geçerliliği vb. gibi birçok açıdan önemlidir. Bu teorileri test etmek amacıyla Maraşlı ve Hunt [89] tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Al-CuAl₂ sistemindeki fazların katı-sıvı arayüzey enerjileri ölçülmüştür. Bu çalışmada buldukları katı-sıvı arayüzey enerjilerini homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileriyle karşılaştırdılar [90]. Sonuç olarak deneysel çalışma ile buldukları sonuçların homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri ile uyumlu olmadığı görüldü. Bu çalışmayla da katı-sıvı arayüzey enerjisini doğru olarak tespit etmek için yeni teorilerin gerçekleştirilmesi gerektiği gerçeği ortaya çıkmış oldu.

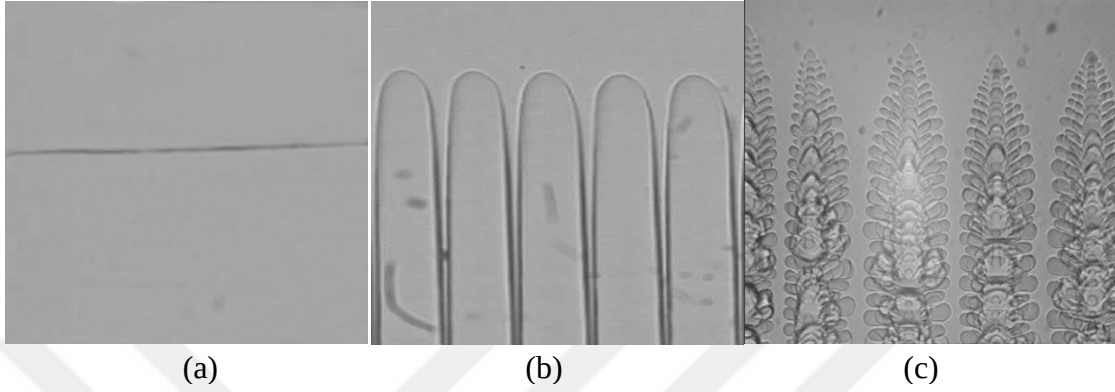


Şekil 2.5. Çekirdeklenme hızının alt soğumaya göre değişim grafiği [13,52].

2.3.2. Kristal Büyütme Deneyleri

Bir malzemenin katılaşması aşağıda maddeler halinde verildiği gibi üç şekilde gerçekleşir;

- Düzlemsel
- Hücresel
- Dendritik



Şekil 2.6. Katılaşma esnasındaki katı-sıvı arayüzeyinin şekli(a) düzlemsel, (b) hücresel, (c) dendritik.

Katı-sıvı arayüzeyinin şekli arayüzeyin katılaşma hızına bağlı olarak değişmektedir. Katılaşma hızı çok düşük olduğunda arayüzeyin şekli Şekil 2.6.a'daki gibi düzlemsel olurken, katılaşma hızı düşük değilse katı-sıvı arayüzeyindeki kararsızlık nedeniyle Şekil 2.6.b ve Şekil 2.6.c'deki gibi katı-sıvı arayüzeyi hücresel ve dendritik yapıda olmaktadır. Maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için morfolojik kararlılık teorisini kullanan Mullins ve Sekerka [91] bazı maddelerin σ_{ks} değerlerini tespit etmeyi başarmışlardır.

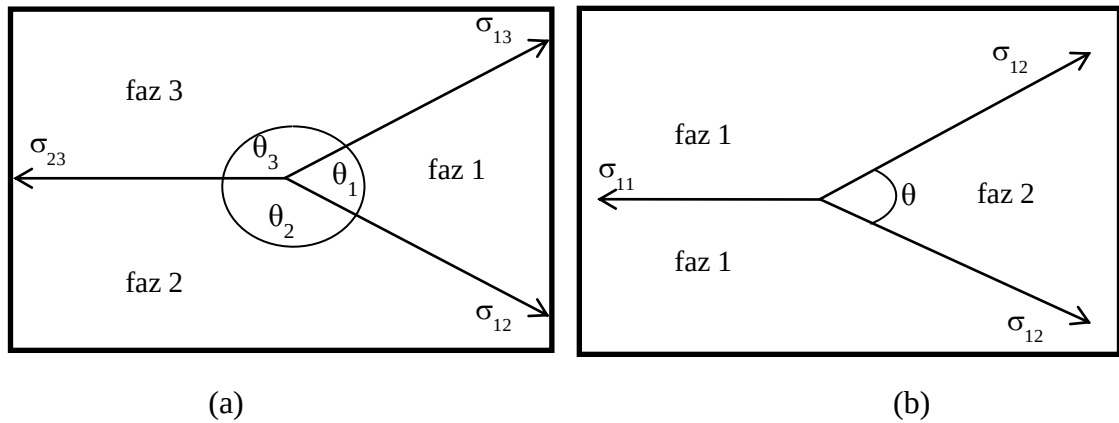
Daha sonraları bu teoriyi kullanan Hardy ve Coriel [92,93] ile Hardy ve arkadaşları [94] ise bu teoriyi su-buz sistemine uygulamışlardır. Fakat elde edilen sonuçlar diğer teorilerde bulunan değerlerle oldukça uyumsuz olduğundan bu metot ile malzemelerin σ_{ks} değerlerinin bulunmasının güvenilir bir yol olmadığı sonucuna varılmıştır. Kotler ve Tarshis [95] yine buz-su sistemi üzerine çalışarak dendritik yapıda büyütülmüş maddelerde dendrit uçlarını parabolik kabul ederek σ_{ks} değerlerini elde ettiler. Kotler ve Tarshis [96] aynı metodu kullanarak beyaz fosfor için σ_{ks} değerini bulurken Trivedi [97] de benzer bir metot kullanarak beyaz fosforun σ_{ks} değerini bulmuştur.

İkili metalik alaşımlardan Pb-Sn alaşım sistemi Jordan ve Hunt [80] tarafından incelenmiş ve bu alaşım sistemi kullanılarak ötektik sistemlerde lameller arası mesafe

ve alt soğuma ölçülmüştür. Ötektik teoriyi kullanan Jackson ve Hunt [98] ise bu teori ile σ_{ks} değerini hesaplamayı başarmışlardır. Jordan ve Hunt tarafından elde edilen σ_{ks} değerleri Turnbull'un kullandığı homojen çekirdeklenme teorisinde bulunan sonuçlarla uyumludur. Jordan ve Hunt Al-CuAl₂ sistemi için σ_{ks} değerlerini elde edememişlerdir. Bunun sebebi ise ötektik alt soğumayı ölçememiş olmalarıdır. Al-CuAl₂ sistemi için σ_{ks} değerlerini Maraşlı ve Hunt [89] tasarladıkları deney sistemiyle doğrudan ölçmeyi başarmışlardır. Bu alaşım sistemi için bulunan değerleri kullanan Kim ve arkadaşları [99] ise ötektik büyütme teorisini kullanarak buldukları sonuçların deneyle uyum içerisinde olduğunu ifade etmişlerdir.

2.3.3. Dihedral Açı Ölçümü Deneyleri

Dihedral açı ölçümü metodu, dengedeki fazların (iki ya da üç faz) geometrik şekillerinden dihedral açı ölçümünün yapılması sonucunda σ_{ks} değerlerini tespit etmekte kullanılmaktadır. İki fazın denge durumunda taneler arası dihedral açı ölçülerek σ_{ks} değerleri tespit edilmektedir. Bu metot Glicksman ve Vold [75,100] tarafından kullanılarak saf bizmutun σ_{ks} değeri tespit edilmiştir. 200 Å kalınlığındaki ince Bi tabakası içerisinde sıcaklık gradyenti oluşturacak ısıtıcı sistem konulmuş ve katı-sıvı arayüzeyi elektron mikroskobu yardımıyla elde edilmiştir ve bu arayüzey kullanılarak Bi metalinin σ_{ks} değeri 61.3 mJ/m² olarak bulunmuştur. Bu metot diğer metallerin erime noktasının çok yüksek olması ve elektron mikroskobunda yüksek vakum uygulanmasıyla arayüzeyi dengeye getirme zorluğu sebebiyle diğer metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için çok elverişli değildir.



Şekil 2.7. Dengedeki üç fazın kesişiminin şematik gösterimi [8,53].

Üç fazın denge durumunda ise dengedeki fazların kesişerek oluşturdukları yapı kullanılarak Şekil 2.7.(a)'da denge durumundan arayüzey enerjisinin yönelimden bağımsız olduğu kabul edilirse,

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin\theta_3} = \frac{\sigma_{13}}{\sin\theta_2} = \frac{\sigma_{23}}{\sin\theta_1} \quad (2.20)$$

eşitliği bulunur. Arayüzey enerjisinin yönetime bağlı olduğu durumda denge şartı Herring'in tork terimi [101] eklenerek yeniden yazılmalıdır.

Şekil 2.8.(a)'da gösterilen katı-sıvı ve tane arayüzeylerinin kesişiminden oluşan sistemde dengede iken,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cos\left(\frac{\theta_{ks}}{2}\right) \quad (2.21)$$

yazılır. Şekil 2.8.(b)'deki katı-buhar sistemi için ise,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{kb} \cos\left(\frac{\theta_{kb}}{2}\right) \quad (2.22)$$

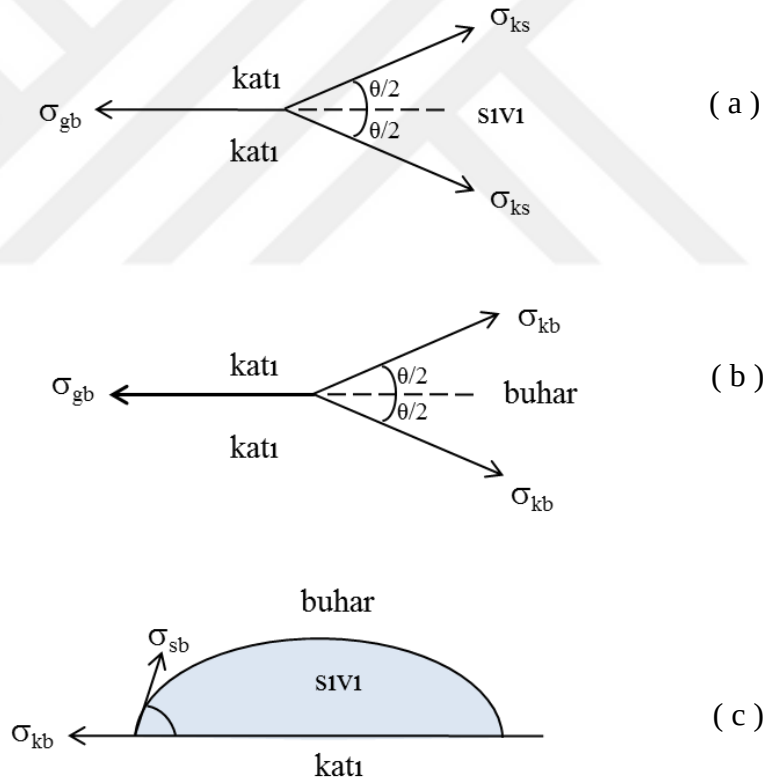
eşitliği yazılır. Şekil 2.8.(c)'de görülen ve üç fazın bir arada bulunduğu katı-sıvı-buhar sistemi dengede iken,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \cos\phi \quad (2.23)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitliklerdeki arayüzey enerjisi σ_{gb} ile gösterilirken, katı-sıvı σ_{ks} ile, katı-buhar σ_{kb} ve sıvı-buhar arayüzey enerji ise σ_{sb} ile gösterilmektedir. Bu eşitlikler kullanılarak buz-su sistemi için σ_{ks} değeri Ketcham ve Hobbs [102] tarafından 33 ± 3 mJ/m² olarak bulunmuştur. Diğer metotlar kullanılarak ölçülen veya bulunan değerler bu metotla bulunan bu değerden daha yüksektir. Bu sonucu önceki çalışmalarla uyumlu hale getirebilmek için birtakım çalışmalar yapılmış, Suzuki ve Kuroiwa [74], Ketcham ve Hobbs'un kullandıkları metot ile θ_{kb} ve dolayısıyla σ_{ks} 'nin ölçümünde kullandıkları düzeltme ile bu metodu ve buz-su sistemindeki σ_{ks} değerini uyumlu hale getirmişlerdir.

Ketcham ve Hobbs'un kullandıkları temas açısı ölçümünü Knight [103] da araştırmıştır. İkili metalik alaşımlardan Cu (katı)- Pb (sıvı) sistemine ve Al (katı)- Sn (sıvı) sistemine uygulanmış olmasına rağmen bu metot farklı metal fazlarına sahip sistemlerde güvenilirliği şüphelidir. Bunun sebebi katı-buhar açısının ölçümünde hem tane arayüzeyi hem de katı yüzeyi tamamen saftır, fakat katı-sıvı açısının ölçümünde sıvı fazın tane arayüzeyini safsızlaştırmasından dolayı σ_{gb} bulunamaz.

Açı ölçümünden kaynaklanabilecek yüksek hata oranı ve diğer arayüzey enerjilerini bilme gerekliliği sebebiyle bu metot da katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek için çok uygun bir metot değildir.



Şekil 2.8. Farklı sistemlerin üçlü dengesinin şematik gösterimi [13,58].

2.3.4. Gibbs-Thomson Denklemi Uygulamasını İçeren Çalışmalar

Katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için kullanılan bir diğer metot ise Gibbs-Thomson eşitliğinin doğrudan uygulandığı çalışmalardır. Gibbs-Thomson eşitliğinin kullanılabilmesi için sistemin dengede (kimyasal, termodinamik ve mekanik) olması

gerekmektedir. Dengedeki bir sistemde sabit sıcaklık, basınç ve bileşimdeki bir madde için Gibbs-Thomson eşitliği,

$$\Delta T_r = T_E - T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir [3]. Bu eşitlikteki ΔT_r katı-sıvı arayüzeyindeki alt soğuma iken T_E erime sıcaklığı, T_r ise arayüzeyin sıcaklığı olmakla birlikte erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktır. Birim hacimdeki erime entropisi ΔS^* , r_1 ve r_2 arayüzeyin eğrilik yarıçapları, σ_{ks} ise arayüzey enerjisidir. Erime entropisi, eğrilik yarıçapı ve alt soğuma değerleri bilindiği takdirde bu eşitlik kullanılarak maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edilebilir. Bu eşitlikle σ_{ks} değerini elde etmek için katı-sıvı arayüzeyinin dengede olması gerekmektedir. Küçük sıcaklık değişimlerinde bile arayüzeyi hareket etmekte ve deneysel olarak katı-sıvı arayüzeyini dengede tutmak oldukça zor olmaktadır. Eğrilik yarıçapının değeri arayüzeydeki sıcaklık gradyentini değiştireceğinden eğrilik yarıçapının değeri büyük ise sıcaklık gradyenti değeri küçük olacaktır.

Katı-sıvı arayüzeyini dengeye getirmek ve Gibbs-Thomson eşitliğini kullanarak σ_{ks} değerini elde etmek için yapılan deneysel çalışmalar aşağıda anlatılmıştır.

2.3.4.1. Skapski Metodu

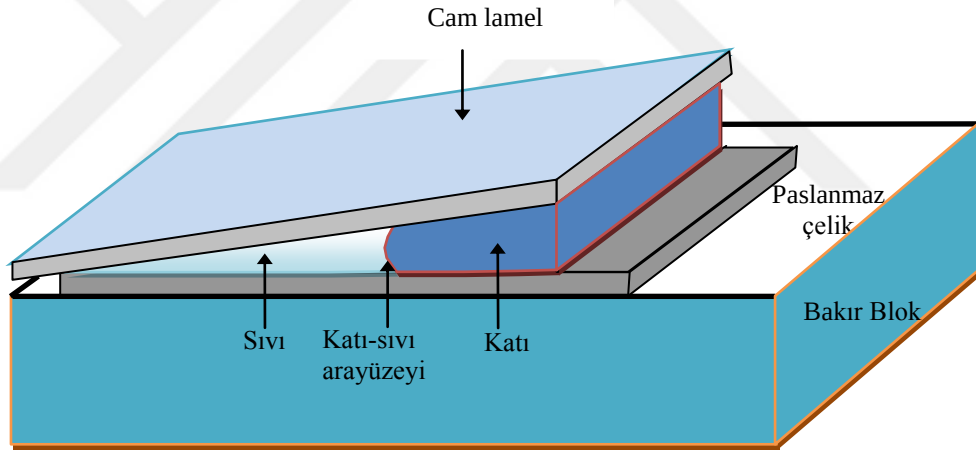
Skapski ve arkadaşları [104-106] tasarlamış oldukları deney sistemi ile bazı saf maddelerin σ_{ks} değerlerini bulmayı başarmışlardır. Skapski ve arkadaşları [104-106] Şekil 2.9'da verilen kama şekilli deney sisteminde kılcallık etkisini kullanmış ve bu sistem yardımıyla eğrilik yarıçapı değerleri ile ΔT değerini ölçerek buz-su, benzen, myristik asit, laurik asit ve stearik asit için katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerini elde etmişlerdir.

Şekil 2.9'daki deney sisteminde sabit sıcaklık gradyenti sağlanarak σ_{ks} değerleri elde edilmiştir. Numune içerisindeki safsızlıklar ile hava kabarcıkları sistemin basıncının düşmesine sebep olduğundan erime sıcaklığını değiştirmektedir. Skapski ve arkadaşları [105], bu problemi çözmek için Şekil 2.9.b'deki gibi konik şekilli saydam kılcal silindir

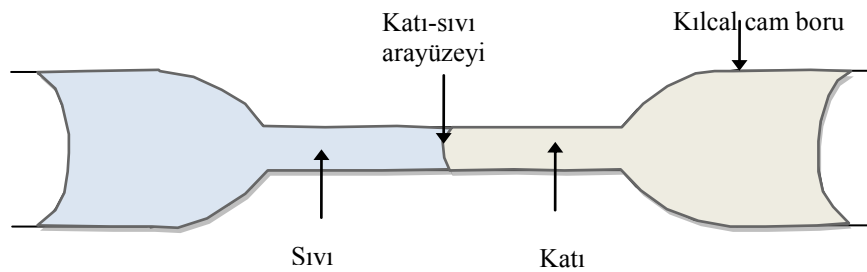
boru kullandılar ve bu boru yardımıyla sistemdeki kabarcıklar belirli bir yerde tutularak eğrilik yarıçaplarını doğrudan ölçebildiler.

Bu metot kullanılarak saf maddelerin σ_{ks} değerleri güvenilir bir şekilde bulunabiliyor iken alaşımlarda ve safsızlığın fazla olduğu maddelerde bu metot doğru sonuçlar vermemektedir. Sebebi ise saf olmayan maddelerde safsızlıklar kama şeklinin veya silindirin çok ince kısmına dolarak erime noktasının düşmesine ve alt soğumanın yanlış ölçülmesine sebep olmaktadır.

Alt soğuma σ_{ks} değerinin tespit edilmesinde kullanıldığından, alt soğumanın yanlış ölçülmesi bulunan σ_{ks} değerinin de hatalı bulunmasına sebep olmaktadır.



(a)



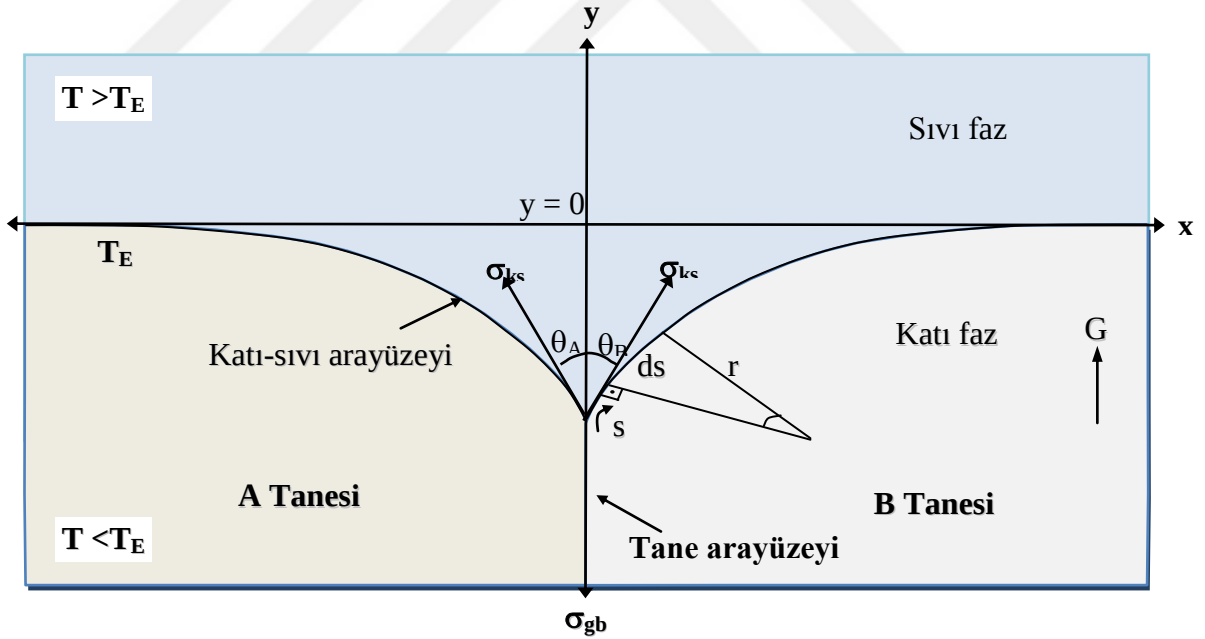
(b)

Şekil 2.9. Skapski tarafından kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi [105].

2.3.4.2. Tane Arayüzey Oluk Metodu

Maddelerin arayüzey enerjilerini bulmak için kullanılan deneysel metotlardan en çok kullanılanı tane arayüzey oluk metodudur. Bu metot ile sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturmak için tasarlanmış deney sistemi yardımıyla katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmaktadır. Dengeye gelen bu katı-sıvı arayüzeyi üzerinde oluşan oluk şekilleri kullanılarak maddelerin σ_{ks} , σ_{kk} ve σ_{gb} değerleri elde edilebilmektedir. Şekil 2.10'da dengedeki bir arayüzeyde oluşan oluk şekli gösterilmektedir.

Saydam maddelerin arayüzey enerjilerini elde etmek, saydam olmayan maddelerin arayüzey enerjilerini elde etmekten çok daha kolaydır. Önceki kısımlarda bahsedilen metotların birçoğunda da saydam cisimlerin arayüzey enerjilerini ölçmek için tasarlanmış deney sistemi bulunmaktadır. Fakat bu metot kullanılarak hem saydam hem de saydam olmayan cisimlerin arayüzey enerjileri ölçülebilmektedir.



Şekil 2.10. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluğunun şematik gösterimi.

Şekil 2.10'daki oluk şeklinden de görüldüğü üzere oluk şeklinden uzak kısımlarda oluğun eğriliği sıfır olmakta ve bu noktalarda arayüzeyin şekli düz olmaktadır. Oluk bölgesinin arayüzeyi üzerindeki her bir noktanın bölgesel eğriliği $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ eşitliği ve

oluğun eğrilik yarıçapları olan r_1 , r_2 ile ifade edilir. Şekil 2.11'den $r_2 = \infty$ 'dur, yani $\frac{1}{r_2} = 0$ olur. Eğrilik yarıçapı değeri $r_1 = r$ bulunduğundan Gibbs-Thomson eşitliği,

$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^* r} \quad (2.25)$$

ile ifade edilmektedir.

2.3.4.2.a. Bolling ve Tiller Metodu

Bolling ve Tiller [84], tane arayüzey oluk şekillerini; arayüzeyin yönelimden bağımsız olduğu durumu ve katı fazın termal iletkenliği ile sıvı fazının birbirine eşit olduğu durumları gözönüne alarak teorik olarak bulmuşlardır. Bu metotta sıcaklık dağılımı y 'nin lineer bir fonksiyonu ve arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak ifade edilmiştir. Böylece y -ekseni boyunca sıcaklık gradyenti lineer olduğundan $\Delta T = G_y$ yazılmıştır. Eşitlik 2.25'in integrali alınırsa ΔT_r değeri;

$$\Delta T_r = G_y = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^*} y'' \left[1 + (y')^2 \right]^{-3/2} \quad (2.26)$$

olarak bulunur. Bu eşitlikteki $\sigma_{KS}/G \Delta S$ yerine K^2 yazılırsa,

$$y = K^2 y'' \left[1 + (y')^2 \right]^{-3/2} \quad (2.27)$$

olur. Eşitlik (2.27)'nin integrali alınırsa,

$$\frac{y^2}{2} = -K^2 \left[1 + (y')^2 \right]^{-1/2} + K^2 B \quad (2.28)$$

bulunur. Bu eşitlikteki B sembolü integrasyon sabitini göstermektedir. Eşitlik (2.28) B değerinin 1'den küçük olduğu, 1'e eşit olduğu ve 1'den büyük olduğu üç durum için ayrı ayrı çözümlere arayüzeydeki oluk şekilleri bulunmuştur. Arayüzey enerjisi yönelimden bağımsız olursa ve $y = 0$ olduğu durumda y değerinin türevi de sıfıra eşit çıkacağından Eşitlik (2.28)'den B değeri 1 sayısına eşit olarak bulunur. Bu sebeple oluğun şekli ($x = 0$ 'da $y' = \infty$),

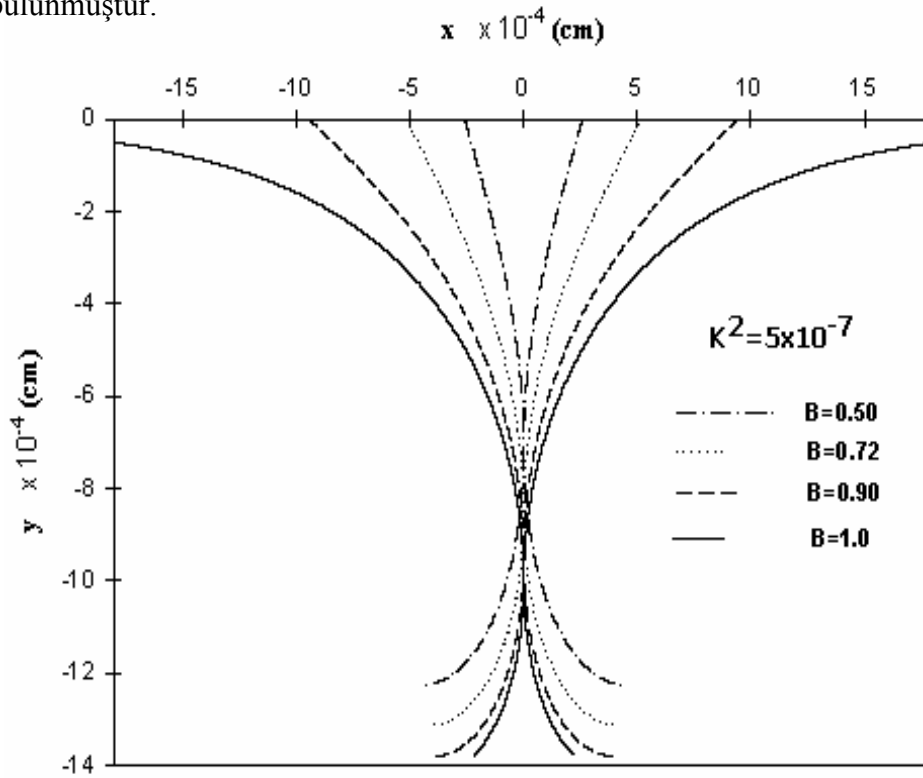
$$x = f(y) = K \ln \left[\frac{2K + (4K^2 - y^2)^{-1/2}}{y} \right] - (4K^2 - y^2)^{-1/2} + K \left[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1) \right] \quad (2.29)$$

eşitliğiyle bulunur. Şekil 2.11’de K^2 ’nin değerine bağlı olarak değişen oluk şekilleri görülmektedir.

Katı fazın termal iletkenlik değerinin sıvı fazinkine eşit olduğu durum Schaefer ve arkadaşları [107] tarafından ele alınarak dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için Eşitlik (2.16)’nın boyutsuz koordinatlarda integrali alınarak,

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\eta}{1 - (1 - \eta^2)^{1/2}} \right] - (1 - \eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \left(\tan \frac{\xi}{2} \right) + \cos \xi \quad (2.30)$$

bulunmuştur.



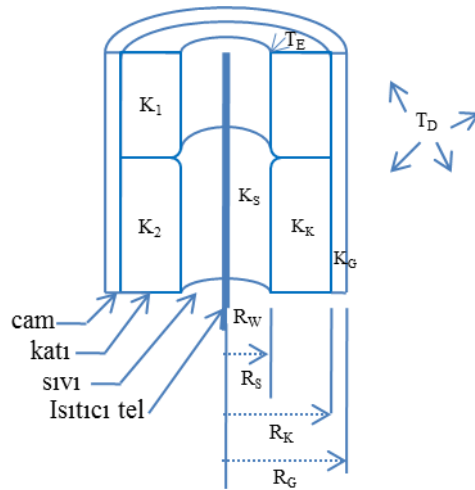
Şekil 2.11. Bolling-Tiller metoduyla izotropik σ_{ks} için elde edilen arayüzey şekilleri [84].

Bu eşitlikte $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $\xi = \frac{\pi - \Psi}{4}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ ile tanımlanmıştır. Dihedral açı Ψ , oluk derinliği ise h_0 olarak gösterilmiştir. $h_0 = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuş ve $\Psi = 0$ durumunda $\xi = \pi/4$ olacağından h_0 değeri,

$$h_0 = \left(\frac{2\sigma_{ks}}{G\Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

olarak bulunur. Eşitlik (2.31) kullanılarak σ_{ks} değeri bulunabilir. Sıcaklık gradyent değeri (G) ile birim hacimdeki erime entropisi (ΔS^*) değerlerinin ölçümündeki hassasiyet ve arayüzeyin denge durumu bu metodun güvenilirliğini belirlemektedir. Sıcaklık gradyentinin düşük olduğu durumlarda arayüzeyi dengede tutmak oldukça zor iken yüksek G değerlerinde ise oluk şeklinin boyutları küçüleceğinden oluk derinliği ölçümü hatalı olabilmektedir.

Şekil 2.12'deki deneysel sistem ise Bolling ve Tiller'in teorik yaklaşımını kullanan Schaefer ve arkadaşları [107] tarafından geliştirilmiştir ve bu deneysel sistem yardımıyla saydam organik maddelerin katı-sıvı arayüzeyinde oluşan oluk şekillerini gözleyerek σ_{ks} değerlerini elde etmeyi başarmışlardır.



Şekil 2.12. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [107].

Silindir şeklindeki cam numune kabı yüksek saflıkta saydam succinonitrile organik maddesi ile doldurulduktan sonra numune merkezinden ısıtıcı tel yardımıyla ısıtılırken dış kısmından su geçirilerek sabit sıcaklık gradyenti oluşturulmuş ve bu sayede katı-sıvı arayüzeyi dengeye getirilmiştir. Dengedeki katı-sıvı arayüzeyinde oluk şekilleri oluşmuş ve denge süresi uzun tutularak kararlı oluk şekilleri elde edilmiştir. Oluk şekillerinin G ve h_0 değerlerinin ölçülmesiyle succinonitrile'in σ_{ks} değeri bulunmuştur.

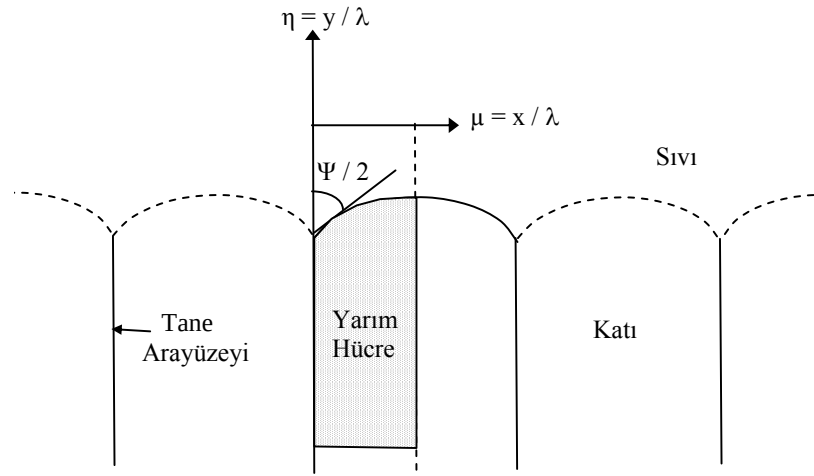
Jones ve Chadwick [108] succinonitrile'in σ_{ks} değerini aynı metodu kullanarak bulmaların rağmen buldukları sonuç Schaefer ve arkadaşlarının [107] buldukları sonuçtan oldukça farklıdır. Bu farklılık succinonitrile'in birim hacim başına erime entropisi değerini farklı hesaplamalarından kaynaklanmaktadır.

2.3.4.2.b. Nash ve Glicksman Metodu

Bolling ve Tiller katı fazın termal iletkenliği değeri olan K_K değerini sıvı fazın termal iletkenlik değeri olan K_S değerine eşit kabul ederek hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdi. Gerçekte birçok maddenin K_K ve K_S değerleri birbirinden farklıdır. Bu sebeple Bolling ve Tiller metoduyla elde edilen sonuçlar K_K ve K_S değerlerinin birbirine eşit olmadığı durumlarda doğru sonuçlar vermemektedir.

K_K ve K_S değerlerinin birbirine eşit olmadığı durumlarda maddelerin σ_{ks} değerini tespit etmek için Nash ve Glicksman [109] tarafından oluşturulan metot kullanılabilir. Bu metotta Şekil 2.13'de görüldüğü gibi katı tane genişliğinin ortasından tane arayüzey çizgilerine paralel çizgiler çekilerek ikiye ayrılmıştır. Tane genişliğinin yarısı λ ile gösterilmişken boyutsuz koordinatlarda $\eta = y/\lambda$ ve $\mu = x/\lambda$ olarak tanımlanmıştır. Arayüzeyin şekli; sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal iletkenliğine oranı olan R değeri, dihedral açısı Ψ ve 2.32 eşitliği ile tanımlanan ve boyutsuz bir parametre olan Θ değerleri kullanılarak bulunmuştur.

$$\theta^2 = \frac{\sigma_{ks}}{\lambda^2 \Delta S^* G_K} \quad (2.32).$$



Şekil 2.13. Nash ve Glicksman metodu için periyodik tane arayüzey oluk şekilleri [109].

Bu eşitlikte katı fazın sıcaklık gradyenti G_K olarak tanımlanmıştır. Eşitlik (2.32) ile tanımlanan θ değeri eşitlikten de görüldüğü üzere ΔS^* entropi değişimine, σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisine, G_K katı fazın sıcaklık gradyentine ve λ tane boyutuna bağlıdır. Arayüzey şekli, Ψ ve δ mesafesi ile belirlenir ve boyutsuz δ değeri;

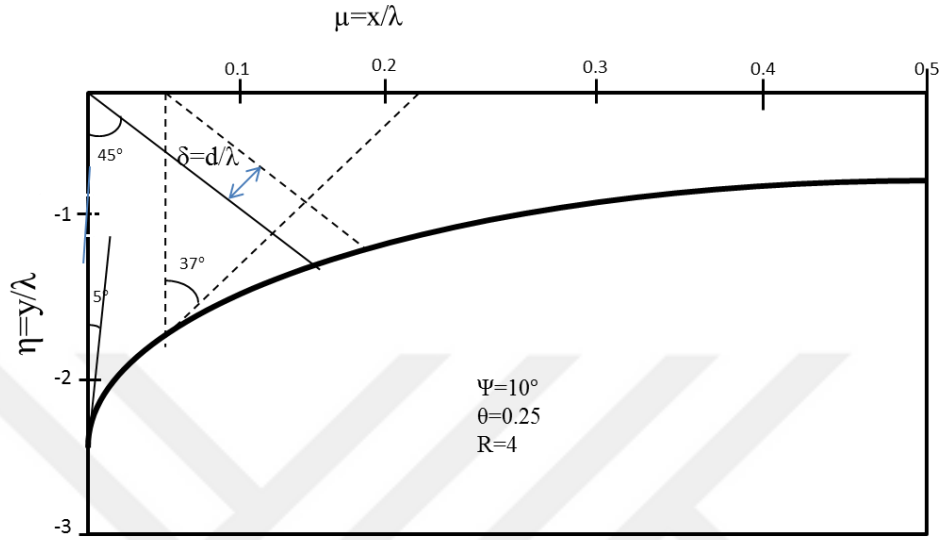
$$\delta = \frac{d}{\lambda} \quad (2.33)$$

olarak verilmiştir. Bu eşitlikteki d değeri açığortay boyunca orijinden arayüzeye kadar olan çizgisel mesafedir.

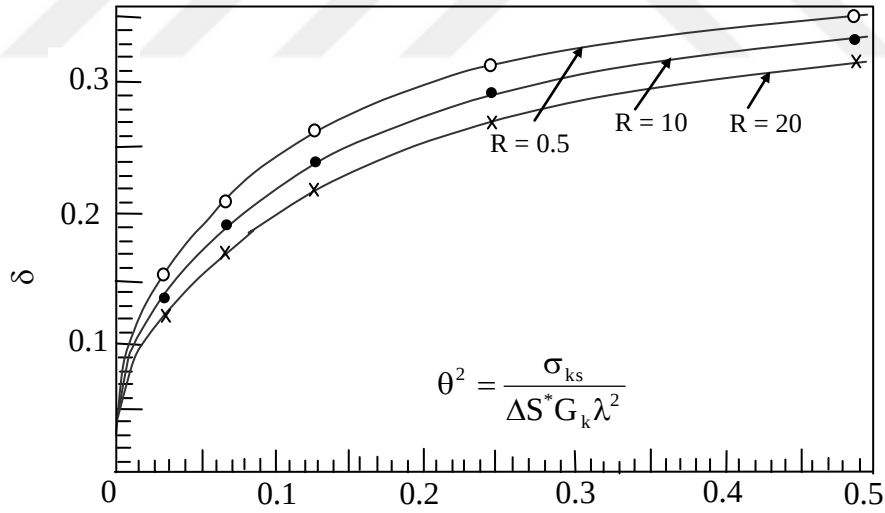
Termal iletkenlik oranı R ve $\mu = \frac{x}{\lambda}$ 'nın aynı değerlerinden nümerik olarak bulunmuş özdeş tane arayüzey oluk profili kullanılır ve δ 'ya göre elde edilen θ değerlerinin Şekil 2.15'deki gibi teorik çizimden bulunur ise bu metot ile σ_{ks} değeri Eşitlik (2.32) kullanılarak hesaplanabilir. Bu metot kullanılarak σ_{ks} değerleri nümerik olarak bulunabilir.

Bolling ve Tiller metodundaki deneysel problemler, Nash ve Glicksman metodunun teorik yaklaşımıyla çözülmüştür. Nash ve Glicksman [109] bu metodu kullanarak kurşun metalinin σ_{ks} değerini hesaplarken, Hardy [110] bu metodu buz-su sistemi için

ve Jones [101] ise çeşitli organik saydam maddelerde kullanarak bu maddelerin σ_{ks} değerlerini bulmuştur.



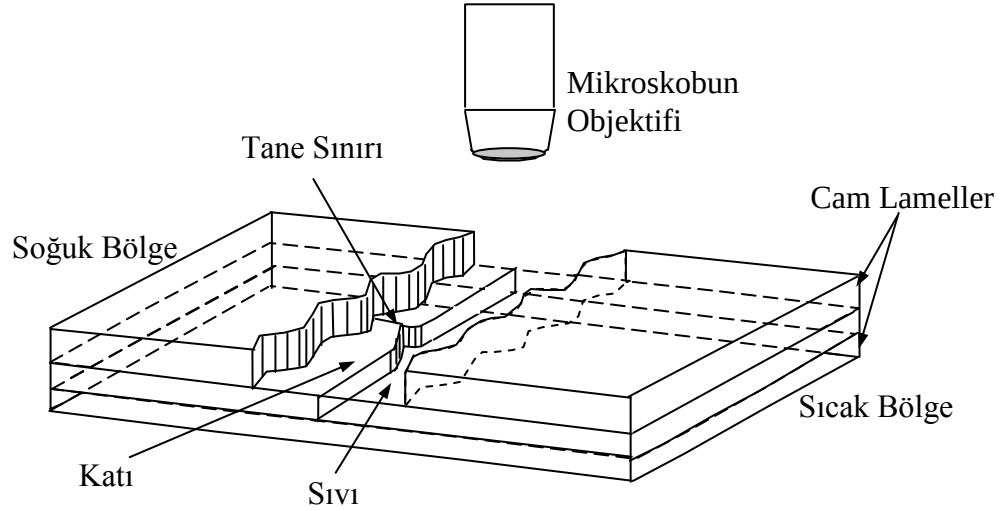
Şekil 2.14. Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi [109].



Şekil 2.15. R 'nin üç farklı değeri için δ 'nın θ ile değişimi [109].

Şekil 2.16'daki deneysel düzenek organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini elde etmek için Jones [111] tarafından tasarlanmıştır. Bu metot Hardy [110] tarafından buz-su sistemine uygulandığında Hardy'nin bulduğu sonuç $29,1 \pm 8 \text{ mJ/m}^2$ iken daha önceleri Jones [101] tarafından aynı R değerinde tane arayüzey oluk metodunu kullanılarak bulunan sonuç $44,0 \pm 10 \text{ mJ/m}^2$ 'dir. Değerlerin birbirinden farklı

çıkmasının sebebi olarak katı fazın ölçülen sıcaklık gradyenti ile δ değerlerinin ölçümündeki hatalar gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [111].

Nash ve Glicksman metodunun dengedeki katı-sıvı arayüzeyinden elde edilmiş tane arayüzey oluklarına uygulanmasında birtakım zorluklar bulunmaktadır. Bu durumda Nash ve Glicksman'a göre θ^2 'nin bulunmasında kullanılan δ değerinin 0,05'den büyük ve 0,25 'den de küçük olması durumunda güvenilir ölçümler gerçekleştirmek mümkün olmaktadır. Bu şartların sağlanmadığı durumda elde edilen σ_{ks} değerinin güvenilir olmayacağını ifade etmişlerdir.

Schaefer ve arkadaşları [107] tarafından bulunan deneysel metot, Singh ve Glicksman [112] tarafından yönelime bağlı yapıya sahip pivalik asit'e uygulanmış ve bu maddenin σ_{ks} değeri elde edilmiştir. Buldukları değerlerin literatürde bulunan çalışmalarla uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir.

2.3.4.2.c. Gündüz ve Hunt Metodu

Metalik alaşımlar saydam olmadıklarından katı-sıvı arayüzeyinde oluşan oluk şekillerini doğrudan gözlemek oldukça zordur. Gündüz ve Hunt [21,23,24], metalik alaşımların oluk şekillerini gözlemek ve gözlenen bu şekillerden metalik fazların σ_{ks} değerlerini

elde etmek amacıyla Schaefer ve arkadaşlarının [107] organik maddeler için kullandığı deneysel metodu metalik alaşım sistemlerine uygulamışlardır. Bu amaçla yeni bir deneysel düzenek olan radyal ısı akış sistemini kurarak bu düzenek yardımıyla ikili metalik alaşımların σ_{ks} değerlerini hesaplamışlardır.

Bu metotta grafitten yapılmış numune kalıbına numunenin dökümü yapıldıktan sonra, radyal fırına takılmakta ve numune merkezinden geçen ısıtıcı tel kullanılarak ısıtılırken dış kısmından sabit sıcaklık gradyenti oluşturmak amacıyla soğutulmaktadır. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme süresini azalttığı için merkezi ısıtıcı telin etrafında eriten sıvının genişliğinin çok küçük olması (yaklaşık 0,1-1 mm) gerekmektedir. Katı-sıvı arayüzeyinde denge durumunda oluk şekilleri oluşmaktadır ve oluşan olukların kararlı yapıda olması için beklenen sürenin sonunda sisteme ısıtıcı tel yardımıyla verilen güç aniden kesilerek numune o anki haliyle katılaştırılmıştır. Numune soğutulduktan sonra 2,5 cm uzunluğunda enine parçalara ayrılmıştır. Bu parçalar zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerinin ardından mikroyapının ve katı-sıvı arayüzeyindeki olukların gözlenmesi için uygun hale getirilmiştir. Metalografik işlem uygulanan numuneler mikroskop altında incelenmiş ve kamera yardımıyla elde edilen olukların fotoğrafları çekilmiştir.

Deneysel olarak tane arayüzey oluklarını elde eden Gündüz ve Hunt [21,23,24], bu oluk şekillerden maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulandığı bir nümerik metot kullanmışlardır. Gibbs-Thomson denkleminin y yönünde integrali alınırsa,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \quad (2.34)$$

bulunur. Eşitlik (2.34)'de $ds = r d\theta$ olarak yazılırsa (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 2.17 için Eşitlik 2.30'un sağ kısmı,

$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = \int_0^y \frac{1}{r} ds \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{1}{r} r d\theta \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \cos \theta d\theta = (1 - \sin \theta) \quad (2.35)$$

olarak bulunur. Eşitlik (2.35), 2.34 eşitliğinde yerine yazılırsa,

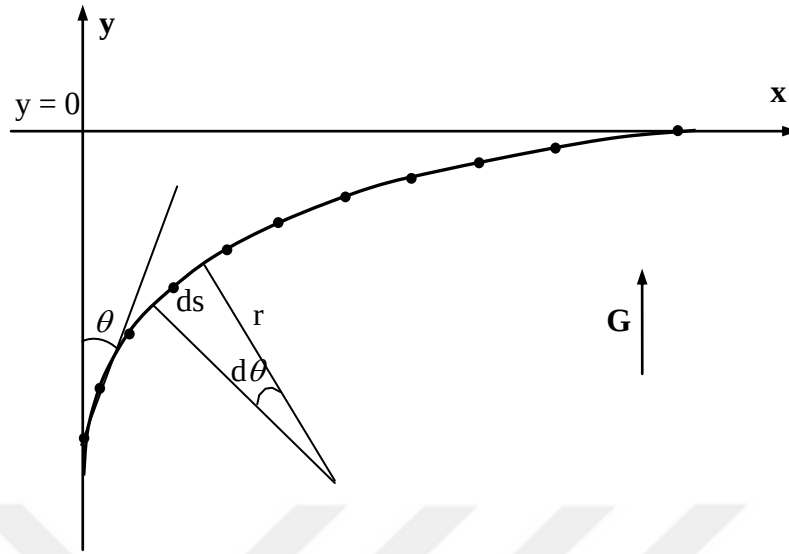
$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma(1 - \sin \theta) \quad (2.36)$$

elde edilir. Bu eşitliğin sol tarafında değişken y olduğundan ΔT_r değeri y 'nin bir fonksiyonu olarak yazılabilirse bu integral nümerik olarak çözülebilir. Bu eşitlikteki Gibbs-Thomson katsayısı, Trapezium kuralı yardımıyla $\int_0^{-y} \Delta T_r dy$ integralinin sınırlı fark metoduyla çözümünden sonra elde edilebilmiştir. Eşitliğin sağ tarafındaki $1 - \sin \theta$ değeri bulunabilmesi y ile arayüzey arasındaki θ açısının bilinmesiyle elde edilir. θ değeri eğrili arayüzeydeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından bulunur.

Gözlenen oluk şekillerinden Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayabilmek için Gündüz ve Hunt [21,23,24] tarafından geliştirilen nümerik metot tez sonundaki Ek kısmında verilmiştir. Program vasıtasıyla Gibbs-Thomson katsayısının elde edilebilmesi için G_k (katı fazın sıcaklık gradyenti), R (termal iletkenlik oranı) ve büyütme faktörü değerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [21,23,24] bu metodu kullanarak Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili alaşımlarının Gibbs-Thomson katsayılarını hesaplamış ve hesapladıkları bu katsayıyı kullanarak bu alaşımlarda katı fazların σ_{ks} değerlerini elde etmeyi başarmışlardır.

Maraşlı ve Hunt [89] ise Gündüz ve Hunt'ın deneysel metodunu ve deney düzeneğini yüksek sıcaklığa sahip alaşımların σ_{ks} değerlerini elde etmek için geliştirmiş ve 600 °C üzerindeki bir erime sıcaklığına sahip alaşımların σ_{ks} değerlerini elde etmişlerdir. Ayrıca bu sistemi kullanarak peritektik faz diyagramına sahip bir alaşımların da σ_{ks} değerini bulmuşlardır. Maraşlı ve Hunt [89] Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik alaşımlarının σ_{ks} değerini elde etmiş ve kompozisyonunun ötektik olarak seçilmesi durumunda katı-sıvı arayüzeyinin çok daha kısa sürede dengeye geldiğini ifade etmişlerdir.

Bu deneysel metot ve sistem kullanılarak üçlü metalik alaşımların σ_{ks} değerlerini ilk kez Akbulut ve arkadaşları [113] In-Bi-Sn üçlü alaşımı için, Ocak ve arkadaşları [114] ise Al-Cu-Ag alaşımı için gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.17. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [21].

Şu ana kadar gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ikili metalik alaşımlar için Tablo 2.2’de ve üçlü alaşımlar için ise Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik Değer	Deneysel	
				Değer	Metot*
Al-Cu	Al	AlCu		$160,01 \pm 19,20$ [89]	TAOM
				$163,40 \pm 21,24$ [23]	TAOM
				$153,91 \pm 20,00$ [115]	TAOM
	CuAl ₂	AlCu		$88,363 \pm 10,60$ [89]	TAOM
				$87,78 \pm 11,41$ [23]	TAOM
				$86,61 \pm 11,26$ [115]	TAOM
Al-Mg	Al	AlMg		$149,2 \pm 19,4$ [24]	TAOM
Al-Ni	Al	AlNi		$171,56 \pm 20,58$ [89]	TAOM
	NiAl ₃	AlNi		$69,23 \pm 8,30$ [89]	TAOM
Al-Si	Al	AlSi		$168,95 \pm 21,96$ [23]	TAOM
	Si	AlSi		$352,41 \pm 45,81$ [23]	TAOM

Al-Sn	Al	Sn	227 [41]	157 ± 18 [40]	DAM
				237 ± 30 [70]	DAM
Al-Ti	Al	AlTi		174,62 ± 20,95 [89]	TAOM
	Al	AlTi		170,72 ± 16,22 [116]	TAOM
Al-Ag	Al	AlAg		166,32 ± 21,62 [117]	TAOM
Al-Ag	ξ	AlAg		64,68 ± 8,41 [117]	TAOM
Al-Zn	AlZn	β		106,94 ± 9,62 [118]	TAOM
	Zn	AlZn		93,496 ± 8,41 [119]	TAOM
Bi-Ag	Bi	BiAg		52,7 ± 6,3 [120]	TAOM
Bi-Cd	Bi	BiCd		72,08 ± 10,09 [121]	TAOM
				74 ± 1 [75]	
	Cd	BiCd		81,22 ± 7,31 [122]	TAOM
C-Cu	C	Cu	3930 [41]		
C-Ni	C	Ni	2120 [41]		
Cd-Sn	Sn	CdSn		171,66 ± 14,85 [123]	TAOM
Cd-Zn	Cd	CdZn		125,87 ± 12,95 [124]	TAOM
Co-Cu	Co	Cu	405 [41]		
Cu-Pb	Cu	Pb	339 [41]	232 ± 25 [40]	DAM
				237 ± 26 [125]	DAM
Cu-Sn	Sn	CuSn		109,9 ± 10,99 [126]	TAOM
Fe-Ag	Fe	Ag		1370 ± 315 [35]	MFD
Fe-Pb	Fe	Pb	1080 [41]		
In-Bi	Bi	BiIn		54,0 ± 5,4 [127]	TAOM
	In	InBi		40,4 ± 4,9 [128]	TAOM
	In ₂ Bi	InBi		47,8 ± 5,7 [129]	TAOM
Pb-Cd	Pb	Cd		80,32 ± 7,50 [130]	TAOM
	Cd	Pb		184,34 ± 23,53 [130]	TAOM
Pb-Sb	Pb	PbSb		50 ± 6,1 [131]	TAOM

Pb-Sn	Pb	PbSn		$56,34 \pm 7,31$ [23]	TAOM
	Sn	PbSn		$132,43 \pm 5,0$ [23]	TAOM
Sb-Sn	Sn_3Sb_2	SbSn		$22,70 \pm 2,7$ [132]	TAOM
Sn-Ag	Sn	SnAg		$113,41 \pm 14,74$ [117]	TAOM
W-Cu	W	Cu	1130 [41]		
W-Ni	W	Ni	715 [41]		
Zn-Bi	Zn	Bi		148 [94]	
				85 ± 15 [77]	DAM
Zn-In	Zn	In		122 [94]	
				87 ± 15 [77]	DAM
Zn-Al	Zn	ZnAl		$103,33 \pm 13,43$ [115]	TAOM
Zn-Pb	Zn	Pb		185 [94]	
Zn-Sn	Zn	ZnSn	132 [39,133]		
	Zn	ZnSn	129,4 [39,133]		
	Zn	ZnSn	127,4 [39,133]	119 [94]	
Zn-Cd	Zn	ZnCd		165.5 ± 19.0 [134]	TAOM

Tablo 2.3. Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ / m^2).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik Değer	DeneySEL	
				Değer	Metot*
Al-Bi-Zn	Zn	AlBiZn		$80,1 \pm 9,6$ [135]	TAOM
Al-Cu-Ag	Al	AlCuAg		$67,15 \pm 12,89$ [136]	TAOM
				$137,40 \pm 12,89$ [137]	TAOM
	Ag_2Al	AlCuAg		$145,9 \pm 17,5$ [114]	TAOM
	CuAl_2	AlCuAg		$86,9 \pm 10,4$ [138]	TAOM
Bi-Al-Zn	Bi	BiAlZn		$54,9 \pm 6,6$ [139]	TAOM

Tablo 2.3.(Devam)Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ /m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik Değer	DeneySEL	
				Değer	Metot*
In-Bi-Sn	Sn	InBiSn		144,4 ± 17,3 [140]	TAOM
	In ₂ Bi	InBiSn		49,6 ± 6 [113]	TAOM
Sn-Ag-In	Ag ₃ Sn	SnAgIn	64,1 [141]	57,1 ± 6,9 [141]	TAOM
	Sn	SnAgIn		142,2 ± 17,1 [142]	TAOM
Sn-Ag-Zn	Sn	SnAgZn		116,2 ± 15,1 [143]	TAOM
Sn-Cd-Sb	Cd	SnCdSb		86,4 ± 10,4 [144]	TAOM
	CdSb	SnCdSb	46,89 [145]	50,00 ± 6,0 [145]	TAOM
Zn-Sn-Mg	Zn	ZnSnMg		131.82 ± 17.14 [146]	TAOM
Sn-Ag-Bi	Sn çözeltisi	SnAgBi		108,9 ± 13,1 [147]	TAOM

DAM: Dihedral Açısı Metodu (Dihedral Angle), **TAOM:** Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method), **MFD:** Multifaz Dengesi (Muliphase Equilibrium).

Son yıllarda yapılan bir diğer çalışma ise Büyük ve arkadaşları [115] tarafından bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye getirilmesi ve bu fırında tane arayüzey oluk şekillerinin elde edilmesidir. Bu çalışmada kompozisyon olarak ikili alaşımın ötektik faz diyagramındaki tek faz bölgesi seçilmiş ve bu fazın büyütülmesi sonucunda elde edilen oluklardan Gündüz ve Hunt'ın nümerik metodu kullanılarak Gibbs-Thomson katsayısı elde edilmiştir. Elde edilen bu değerden de bulunan fazın σ_{ks} değerini bulmuşlardır. Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak oluk şekillerini ve oluk şekillerinden katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmanın avantajları; radyal fırına nazaran çok daha kısa bir sürede (2-3 saat) katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesinin sağlanması ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmesidir. Dezavantajı ise tek faz bölgesinde ve ötektik faz diyagramında çalışılmak zorunda olunmasıdır.

3. BÖLÜM

DENEY SİSTEMİ

3.1 Giriş

Katı-sıvı arayüzey enerjisi çeşitli metotlarla teorik ve deneysel olarak tespit edilebilmektedir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmek için en çok kullanılan deneysel metot tane arayüzey oluk metodudur. Bu sebeple, bu tez çalışmasında Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerine ait farklı fazların katı-sıvı arayüzey enerjileri tane arayüzey oluk metodu kullanılarak belirlendi.

Scheafer ve arkadaşları [107] Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulandığı tane arayüzey oluk metodunu, geliştirdikleri deney sistemi ile ilk kez saydam organik maddelere uygulayarak bu organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini elde etmişlerdir.

Gündüz ve Hunt [23,24] ise tasarladıkları yeni deney sistemi ile tane arayüzey olukları yakınındaki ısı akış problemini çözerek tane arayüzey oluklarını gözlemeyi başarmış ve bu metodu metalik alaşımlara ilk kez uygulayarak ikili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini elde etmişlerdir. Bu deneysel sistem Maraşlı ve Hunt [67] tarafından geliştirilerek, sistemin yüksek sıcaklıklarda çalışması sağlanmış ve bu sistem kullanılarak katı-katı arayüzey enerjisinin ölçümü de gerçekleştirilmiştir.

Katı-sıvı arayüzey enerjisini tane arayüzey oluk metodunu kullanarak elde etmek için gerçekleştirilen deneylerde dikkat edilmesi gereken hususlar;

- a. Alaşımı oluşturan malzemelerin yüksek saflıkta olması gerekmektedir. Yüksek saflıkta malzeme kullanılmadığı durumlarda safsızlıklar arayüzeyde birikecek ve oluk şekillerinin elde edilmesini engelleyecektir.

- b. Katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılarak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmalıdır. Fazlar homojen olmalı yani katı faz içerisinde sıvı faz, sıvı faz içerisinde de katı faz olmamalıdır.
- c. Silindirik numune kalıbı kullanıldığından ısı akışı yarıçap (radyal) doğrultusunda olmalı ve sıcaklık dağılımının homojen olması için bu doğrultuya dik doğrultuda sıcaklık farkının oldukça düşük olması sağlanmalıdır.
- d. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi için katı-sıvı arayüzeyinin sıcaklığı kontrol altında ve sabit sıcaklık gradyentinde tutulması gerekmektedir.
- e. Numune üzerindeki sıcaklıklar hassas bir şekilde ölçülmeli ve denge durumunda hızlı soğutma ile olukların denge durumunun bozulmaması için sıvı kalınlığının oldukça küçük olması gerekmektedir.

Bu bölümde yukarıdaki şartlar yerine getirilerek Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerinde bulunan fazların katı-sıvı arayüzey enerjilerini elde etmek için kullanılan deney sistemleri anlatılacaktır.

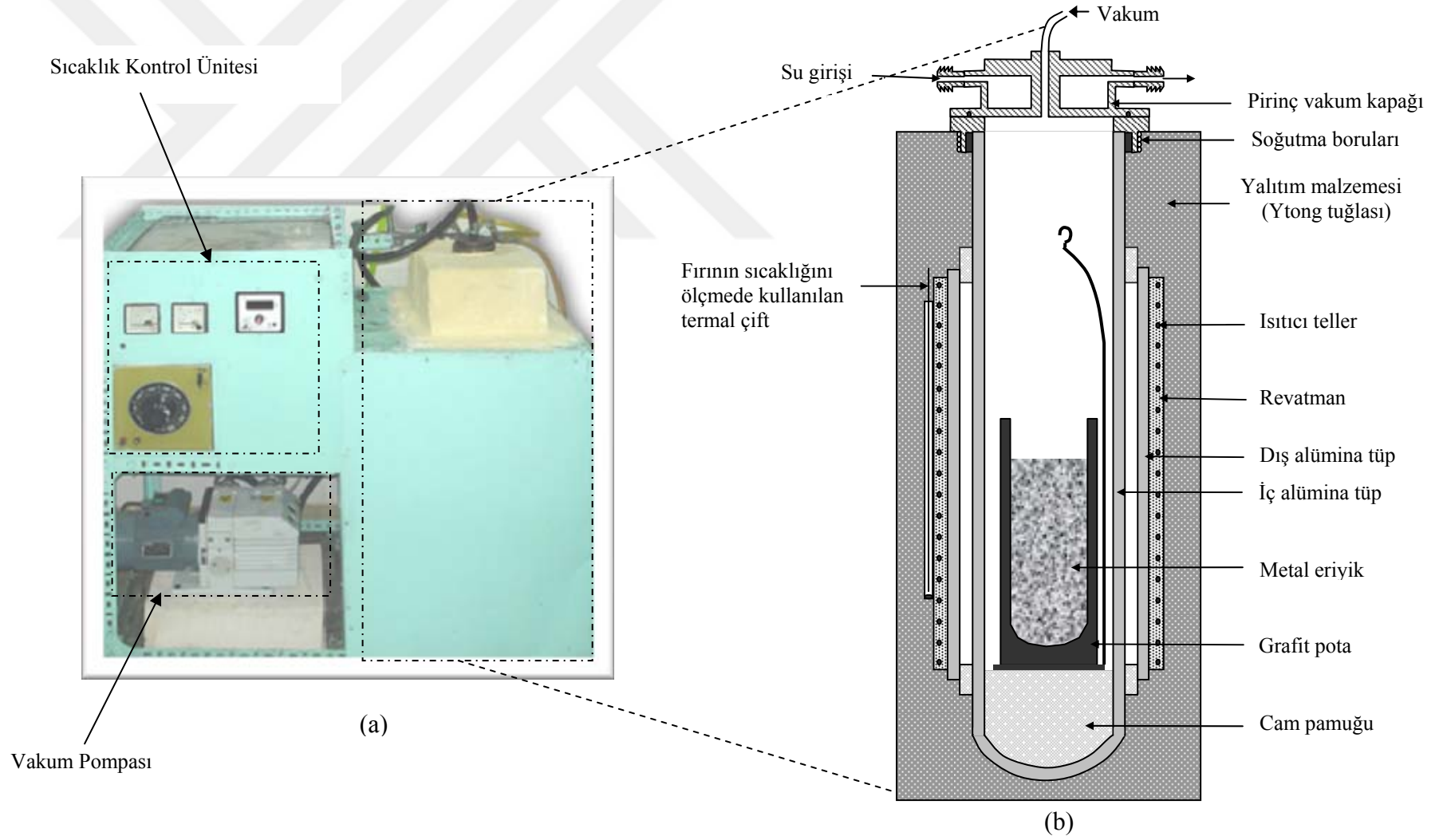
3.2 Deney Sistemleri

Deneyde dört adet fırın kullanılmıştır. Bu fırınlar; malzemelerin eritilerek alaşım oluşturulmasında kullanılan vakum fırını, eriyiğin istenilen doğrultuda katılaşmasını sağlayan döküm fırını, ısı iletkenlikleri oranının tespit edilmesinde kullanılan doğrusal katılaştırma fırını ve arayüzey enerjisinin elde edilmesinde kullanılan radyal ısı akış fırınıdır.

3.2.1. Vakum fırını

Alaşıma oluşturan metallerin erime esnasında oksitlenmesine engel olmak ve vakum ortamında eritilerek alaşım oluşturulmasını sağlamak için kullanılır. Şekil 3.1’de vakum fırınının fotoğrafı ve şekli gösterilmiştir.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi vakum fırını; sıcaklık kontrol ünitesi, vakum pompası ve fırının iç kısmından oluşmaktadır. Sıcaklık kontrol ünitesi; sıcaklık kontrolcüsü, sıcaklık gösterge ekranı ve sisteme güç vermekte kullanılan varyaktan oluşmaktadır.

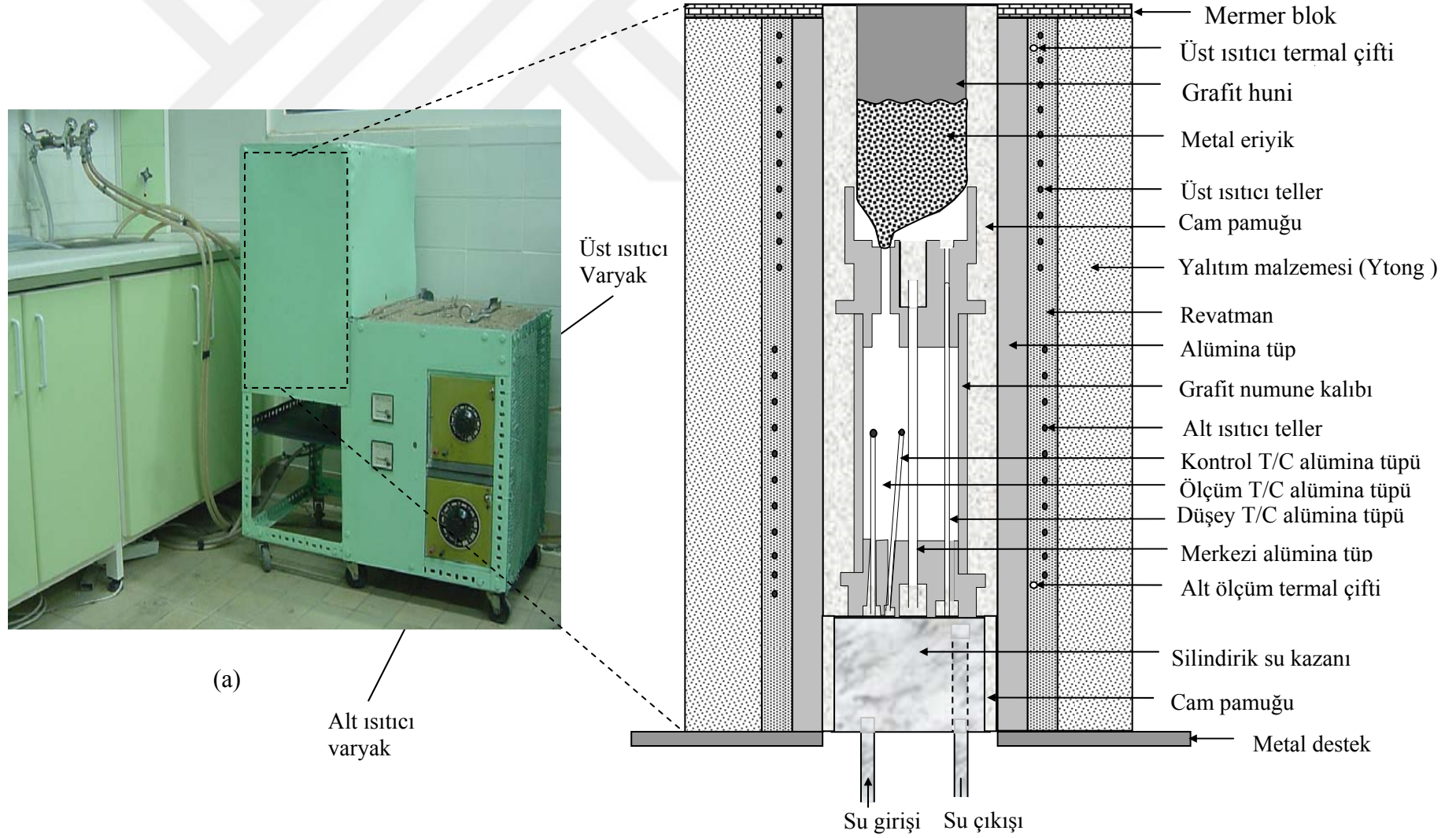


Şekil 3.1. Vakum fırınının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi [9].

Malzemenin içine yerleştirildiği kısım ise iç ve dış alümina tüpler, ısıtıcı teller, yalıtım malzemeleri ve soğutucu sistemden oluşmaktadır. Uçları açık dış alümina tüp 8 cm iç çap, 9 cm dış çap ve 50 cm uzunluğa sahiptir. İçerisine malzemenin konulduğu, vakumlu ortamın sağlandığı iç alümina tüpün ise alt kısmı kapalı iken üst tarafı açıktır ve iç çapı 5 cm, dış çapı 6 cm, uzunluğu ise 70 cm'dir. Vakum fırını demir, krom ve alüminyumdan yapılmış bir alaşım olan Kanthal-A1 teli yardımıyla ısıtılmaktadır. 1,2 mm çapında ve toplam 28,1 Ω dirence sahip olan bu telden dış alümina tüpün etrafına 80 sarım sarılmıştır. Tellerin birbirine değmesi seramik boncuklarla engellenmiş ve tellerin dış ortamdan yalıtımı ise revatman malzeme ile sağlanmıştır. Alümina tüpün dış kısmına cam yünü konulurken, fırının etrafına ısı kaybını engellemek amacıyla yalıtım malzemesi olarak gaz beton tuğlası yerleştirilmiştir. İç alümina tüpün mekanik etkilerle kırılmasını engellemek için tüpün iç kısmının en altına cam pamuğu konulmuştur. Vakum pompası, pirinçten yapılmış vakum kapağı yardımıyla fırın içerisinde vakum ortamı sağlamaktadır. Pirinç malzemeden yapılmış vakum kapağı ile iç alümina tüpün arası vakumun kaybolmaması için zift ile doldurulmuştur. Vakum kapağı, yüksek sıcaklıkta ziftin erimemesi için içerisinden sürekli suyun dolaştığı soğutucu bir sisteme sahiptir. Vakum fırınında eritme işlemi maksimum 1100 °C sıcaklıkta yapılabilmektedir.

3.2.2. Döküm Fırını

Döküm fırını; alt ve üst ısıtıcı sistem, soğutma kazanı, alümina tüp, iki adet termal çift ve yalıtım malzemelerinden oluşmaktadır. Uçları açık olan dış alümina tüp 5 cm iç çap, 6 cm dış çap ve 75 cm uzunluğa sahiptir. Farklı dirençlere sahip 1,2 mm çapında iki ayrı Kanthal tel alümina tüpün etrafına sarılarak alt ve üst ısıtıcı bölgeler oluşturulmuştur. Tellerin birbirine değmesi seramik boncuklarla engellenmiş ve tellerin dış ortamdan yalıtımı ise revatmanla sağlanmıştır. Döküm fırınındaki döküm işlemi maksimum 1100 °C sıcaklıkta yapılabilmektedir. Isıtıcı tellere yakın mesafeye yerleştirilmiş termal çiftler yardımıyla sıcaklık ölçümü yapılmaktadır. Döküm fırınının fotoğrafı ve çizimle gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir. Vakum fırınında hazırlanan ve sıvı halde bulunan alaşım döküm fırınında kalıba dökülmektedir. Yukarıda özellikleri anlatılan döküm fırını farklı ısıtıcı sistemleri (alt ve üst) sayesinde tek yönlü katılaştırma işleminin gerçekleştirildiği fırındır.



Şekil 3.2. Döküm fırınının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi [9].

Alt kısmın sıcaklığı üst kısmın sıcaklığından küçük olduğu durumda numune alttan katılaşmaya başlayacaktır. Bu sayede dökümde oluşabilecek boşluk ve döküm hataları engellenmiş olmaktadır.

3.2.3. Radyal Isı Akış Fırını

Katı fazın termal iletkenliğinin ölçümü, katı-sıvı arayüzeyinin oluşturulması ve bu arayüzeyin dengeye gelmesi ile tane arayüzey oluk şekillerinin elde edilmesi radyal ısı akış fırını yardımıyla gerçekleştirilir.

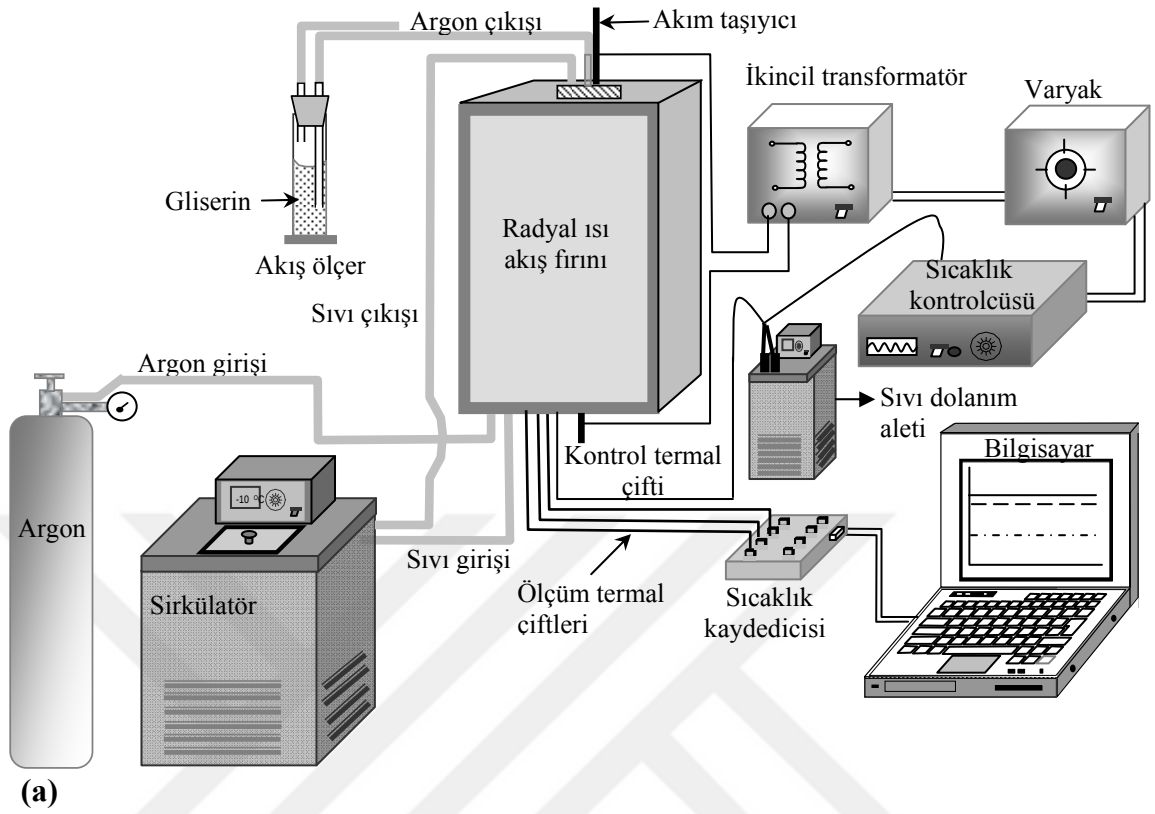
Radyal fırın;

- numune merkezinde ince bir sıvı tabakası oluşturmak için kullanılan merkezi ısıtıcı tel,
- yarıçap doğrultusunda sabit sıcaklık gradyenti elde etmek için kullanılan soğutma sistemi,
- daha düşük güç harcamak için kullanılan dış ısıtıcı sistem,
- yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerde (600 °C ve üzeri) grafit kalıbın aşınmasını engellemek için kullanılan Argon gazı bağlantısı,
- katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi ve sıcaklık dalgalanmalarını engelleyerek arayüzeyi sabit sıcaklıkta tutmaya yarayan sıcaklık kontrol sisteminden

oluşmaktadır.

Tez kapsamında Sn-Zn-Mg, Al-Sb-Zn ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerinin erime sıcaklık değerleri 600 °C' nin altında olduğu için Argon gaz ortamına ihtiyaç duyulmamıştır.

Radyal ısı akış fırınının diyagramı ve fotoğrafı Şekil 3.3.a ve Şekil 3.3.b'de gösterilmiştir. Ayrıca fırının iç kısmını oluşturan parçaların çizimle gösterimi de Şekil 3.3.c'de gösterilmiştir.



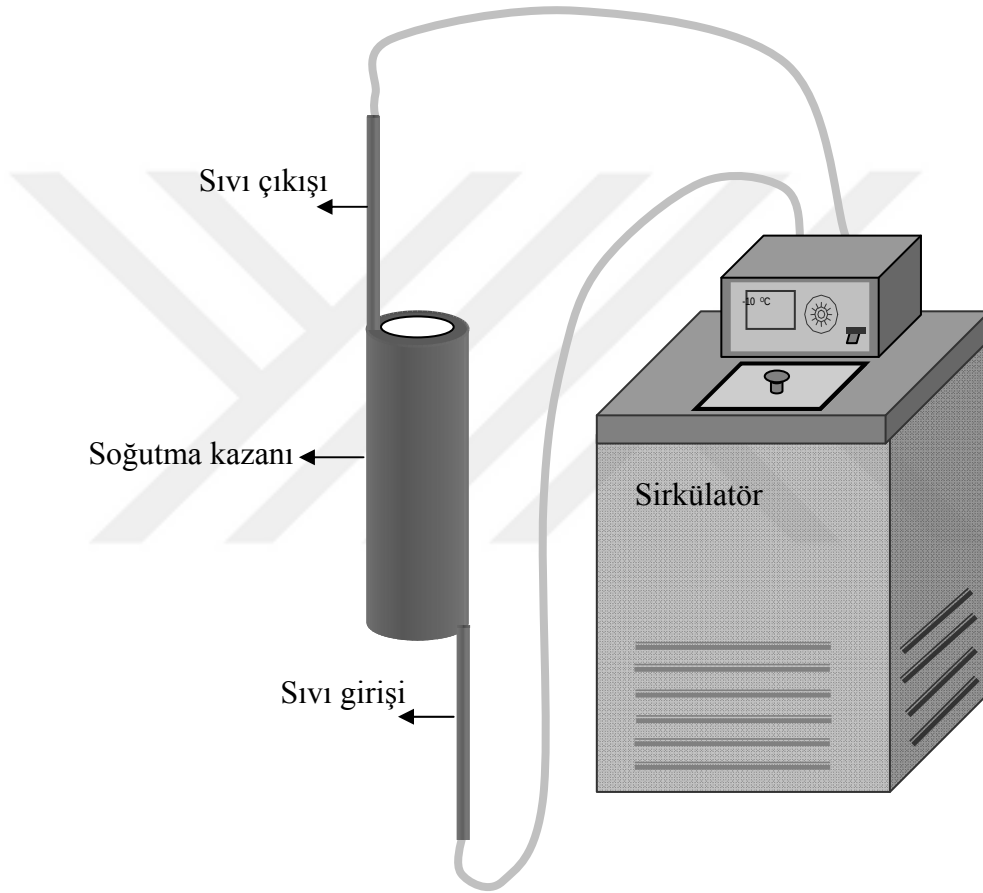
Şekil 3.3. Radyal ısı akış sisteminin (a) diyagramı [13], (b) fotoğrafı.

3.2.3.1. Merkezi Isıtma Sistemi

Şekil 3.3.c’de görüldüğü gibi silindir şeklindeki numune, KanthalA1 teli ile merkezinden ısıtılmak suretiyle yarıçap doğrultusunda sabit sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Deney aşamasında 1,7 mm ve 2,6 mm çapında iki KanthalA1 teli kullanılmıştır. 400 °C sıcaklık değerinin üzerinde çalışılması gerektiğinde 2,6 mm çapındaki tel kullanılırken, bu sıcaklık değerinin altında çalışıldığında 1.7 mm çapındaki tel kullanılmıştır. Numune ile ısıtıcı telin temasını engellemek için tel merkezi alümina tüp içerisinden geçirilmiştir. 1.7 mm çapında ısıtıcı tel kullanıldığında 3 mm çapındaki alümina tüp kullanılırken, 2,6 mm çapında ısıtıcı tel kullanıldığında ise 4 mm çapındaki alümina tüp kullanılmıştır. Isıtıcı teller üzerinden akımın taşındığı bakır çubuklara vidalanarak kullanılmıştır. Isıtıcı tellere pafta kullanılarak vida ucu açılırken, bakır çubuklara ise klavuz yardımıyla vida adımı açılmaktadır. Bunun için 1.7 mm çapında ısıtıcı tel kullanıldığında 1,6 mm’lik pafta ile tele 10 mm uzunluğunda uç açılırken, bakır çubuğa da 1,6 mm’lik klavuz ile 10 mm derinliğinde vida adımı açılmaktadır. Kullanılan ısıtıcı telin çapı 2,6 mm olduğunda 2,5 mm’lik pafta ile ısıtıcı tele uç açılırken, bakır çubuğa da 2,5 mm’lik klavuz ile vida adımı açılmaktadır. Isıtıcı tel, uzunluğu 50 cm ve çapı 6 mm olan iki adet bakır çubuk ile sıkıca vidalanır. Bakır çubukların yalıtımı için ise iç çapı 8 mm, dış çapı 10 mm ve uzunluğu 40 cm olan alümina tüpler kullanılır. Bu tüpler numune kalıbındaki yerlerine sabitlenir. Mantar tıpa akım taşıyıcı bakır çubuk ile ısıtıcı tel arasından hava akımını engellemek ve ısıtıcı telin oksitlenip kopmasını önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Isıtıcı tele, 5 kVA gücündeki varyak, 250 A’lik ikincil transformatör, *Eurotherm 2604* marka kontrolcü Şekil 3.4’de görüldüğü gibi bağlanmıştır. Transformatörün bağlanmasının sebebi devreden geçen akımı yükseltmek ve volt değerini düşürmektir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça tel üzerinden oldukça yüksek akım geçeceğinden transformatörle akım taşıyıcı bakır telleri birbirine bağlayan kabloların bu akıma dayanaklı olması gerekmektedir. Bu sebeple 200 A’lik akım değerine dayanabilecek özellikte kablolar kullanıldı. Isıtıcı teldeki güç ölçümü için telden geçen akımın bilinmesi gerekmektedir. Fakat telin direnci yüksek akımda sıcaklığa bağlı olarak değişeceğinden telden geçen akım multimetre ile doğrudan ölçülememektedir.

ısıtma ve soğutma özelliğine sahip *PolyScience* marka dijital sirkulator ile sağlanmaktadır. Sıvı kapasitesi 13 litre olan sirkulator, içerisindeki sıvıyı $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar soğutabilme ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtabilme özelliğine sahiptir. Bu sistemin çizimle gösterimi Şekil 3.5'de görülmektedir. Bu sistem sayesinde numunenin dışındaki sıcaklık kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3.5. Sirkulator cihazından oluşan soğutucu sistem [13].

3.2.3.3. Dış Isıtıcı Sistem

Şekil 3.3.c'de görülen dış ısıtıcı sistem, iç çapı 8 cm, dış çapı 9 cm ve uzunluğu 60 cm olan, uçları açık alümina tüpün çevresine her bir sarım arasındaki mesafe 4 mm olan 77 sarımla oluşturulmuştur. Sarımlar birbirine temas etmeksizin sıkı bir şekilde çapı 1,2 mm olan KanthalA1 teli ile alümina çevresine sarılmıştır. Bu sayede radyal fırının orta kısmında yaklaşık 30 cm uzunluğunda sıcak bölge elde edilmiştir. Fırının orta kısmının

sıcaklığı çapı 1,2 mm olan bir ucu kapalı alümina tüpe yerleştirilmiş K-tipi termal çift ile ölçülmektedir. Termal çift ısıtıcı tellerin sarıldığı alümina tüp'e revaltman ile tutturulmuştur. Isıtıcı telin ohmmetre vasıtasıyla ölçülen direnci 28,5 Ω 'dur.

Dış ısıtıcı sistem kullanılmasının sebebi numuneyi içten ısıtırken daha az güç harcamak ve istenilen sıcaklık gradyenti oluşturarak bu gradyenti kontrol edebilmek içindir. Alt ve üst kapaklarla alümina tüpün uçları arasındaki boşluk zift ile izole edilmiştir.

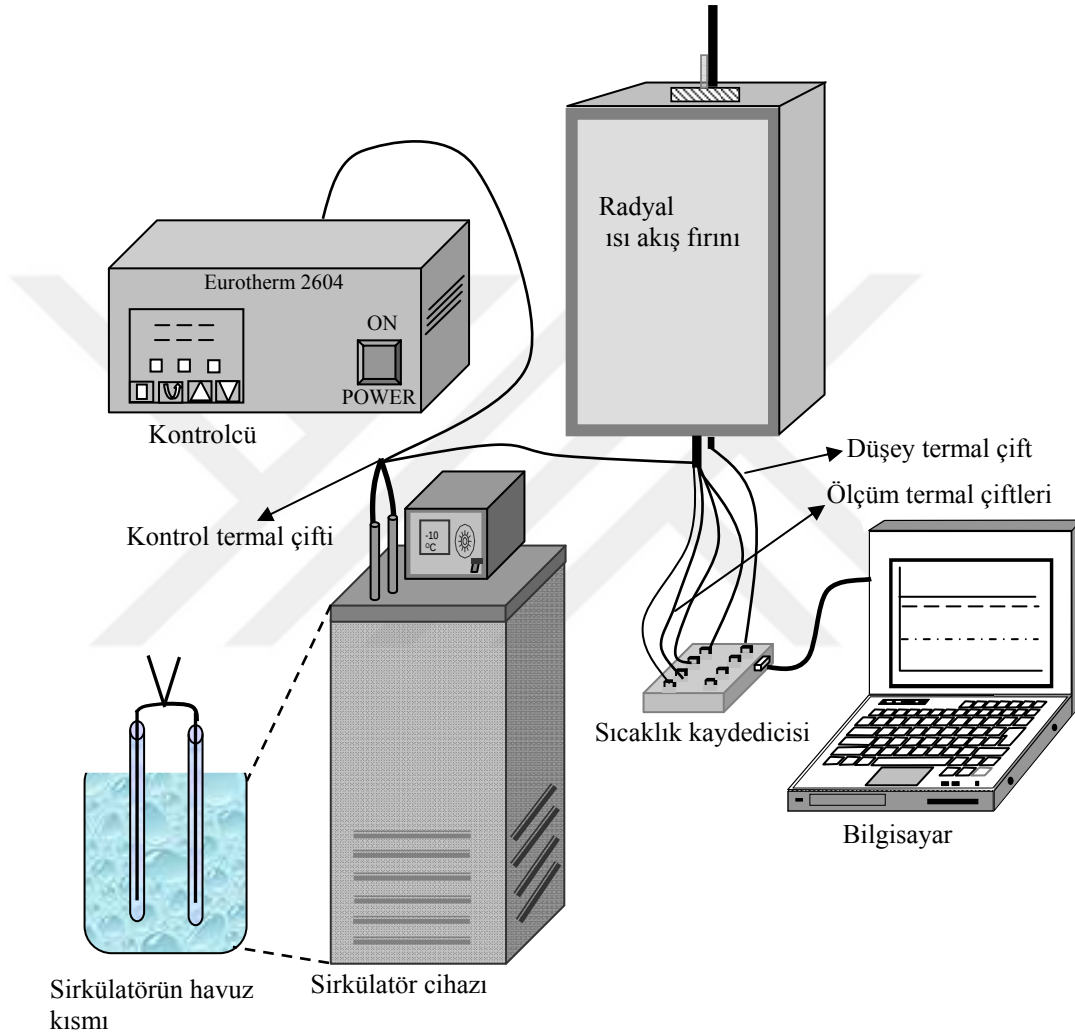
3.2.3.4. Sıcaklık Ölçüm Sistemi

Radyal ısı akış fırını, hem katı fazın termal iletkenliğinin ölçüldüğü hem de katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesinin sağlandığı fırındır. Bu işlemler için Şekil 3.6'da çizimle gösterilen sıcaklık ölçüm sistemi kullanılmaktadır.

Sıcaklık ölçümü uzunluğu 1 m ve kalınlığı 0,5 mm olan dış kısmı yalıtımlı K-tipi termal çiftler yardımıyla gerçekleştirilmektedir. İnce termal çiftlerin çabuk kopması ve bükülmesi deney esnasında problem oluşturduğundan kalınlığı 0,5 mm olanlar tercih edilmiştir. Bu termal çiftler alaşımın erime noktasının tayininde de kullanılmıştır. Termal çiftlerin kalibrasyonu yapılmak suretiyle her bir termal çiftin okuma farklılıkları tespit edilmiştir. Farklı dirence sahip termal çiftlerin okuduğu değerlerde çok küçük farklılıklar tespit edilmiş ve aynı sıcaklığı okuma farkları da gözönünde bulundurularak sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple termal çiftlerin kalibrasyonu çok önemlidir.

Termal iletkenlik ölçüm deneylerinde 6 adet (bir düşey, bir kontrolcü, 4 adet ölçüm) termal çift kullanılması gerekmektedir, arayüzey deneylerinde 4 adet (bir düşey, bir kontrolcü, 2 adet ölçüm) termal çift kullanılmıştır. Merkezi ısıtıcının verdiği güç sıcaklık kontrolcüsü ile ayarlanmaktadır. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi kontrol termal çiftinin sıcaklık ölçen ucu sıcaklığı ölçülecek yere konulmuşken diğer ucu kontrolcüye bağlanmakta ve bu uç 0 °C sıcaklığa ayarlanmış sirkülatöre cam borularla daldırılmıştır. Cam boruların içerisine etanol konularak sıcaklığı algılama süresi kısaltılmıştır. Sirkülatör içerisindeki sıvıya antifriz konulmuş olup sıvının kendi içerisinde dolaşımı sağlanmıştır.

Ölçülen sıcaklıkların kaydedilmesi ve okunabilmesi için *Pico-TC08* marka veri kaydedici kullanılmıştır. Bu cihaz bilgisayara bağlandıktan sonra programı vasıtasıyla istenilen zaman aralıklarında ölçümler alabilmekte ve sıcaklığın zamana bağlı değişimi kaydedilmektedir.



Şekil 3.6. Sıcaklık ölçüm sisteminin çizimle gösterimi [13].

Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için sıcaklık ölçümlerinin doğru ve yüksek hassasiyetle yapılması gerekmektedir. Arayüzey üzerindeki sıcaklık dalgalanmaları arayüzeyin dengeye gelmesini engellediğinden sıcaklığın sabit tutulması gerekmektedir. Dolayısıyla bu deneyde 0,01 °C hassasiyete sahip *Eurotherm 2604* marka sıcaklık kontrolcüsü kullanılmıştır. Kontrolcü çalışılmak istenen sıcaklığa ayarlandığında, bu sıcaklığa yükselirken sıcaklık değerine ne kadar zamanda çıkılacağı da

ayarlanabilmektedir. Bu özelliği sayesinde örneğin dakikada 1°C ya da saniyede 1°C sıcaklık arttırılabilmektedir.

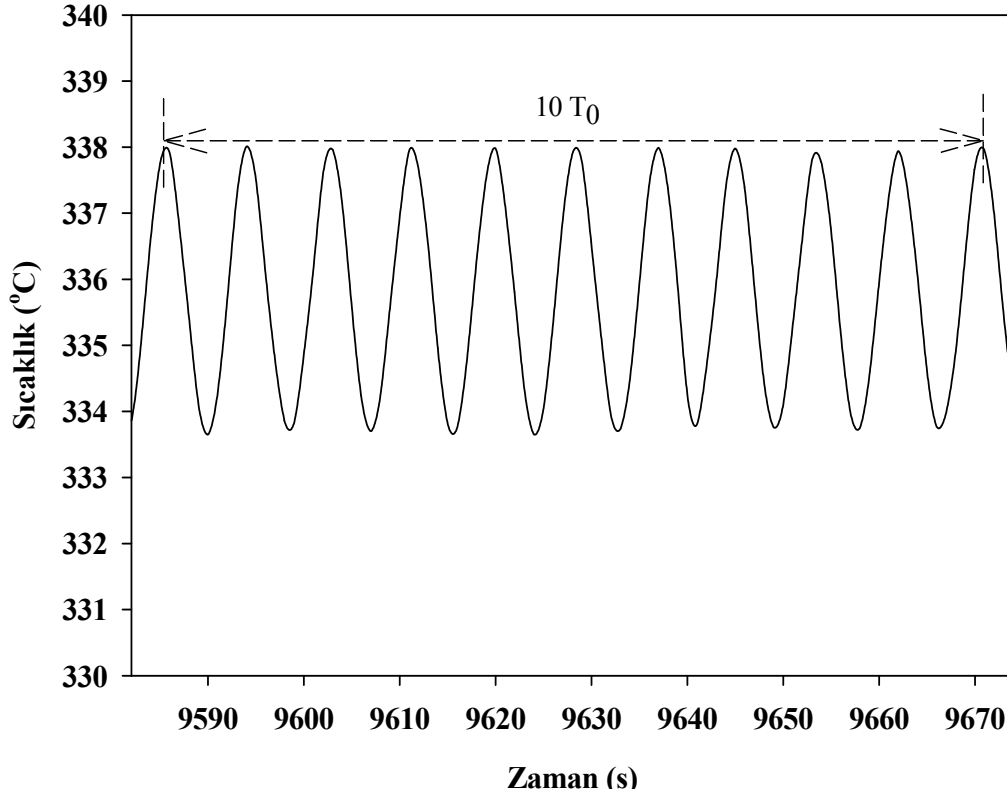
Kontrolcünün ayarlanan sıcaklıkta sabit kalması ve sıcaklık değişimi olmaması için PID (P bant aralığı, I integral sabiti, D türev sabiti) ayarının yapılması gerekmektedir. Bu değerler çalışılacak sıcaklığa göre değişmektedir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılan PID değerleri birbirinden farklıdır. Ayrıca kontrol termal çiftinin merkezi ısıtıcıya uzaklığı ve çalışılan malzeme de PID değerlerinin değişmesinde etkili olmaktadır. Bu sebeple deney aşamasında PID ayarının doğru olarak yapılması gerekmektedir.

Katı-sıvı arayüzeyinin oluşacağı erime noktasının yaklaşık 10°C altında PID ayarı yapılmaktadır. Ayar yapılırken numuneyi eritme ihtimalinden dolayı çalışılacak sıcaklık değerinin altında olmasına ve PID değerinin çalışılacak sıcaklıkta tutması için de bu değere yakın sıcaklıkta olmasına dikkat edilmektedir. PID ölçümü yapılmadan önce, PID ölçümünün yapılacağı sıcaklık değerinde kararlı hal oluşturmak ve numunenin bu sıcaklığı almış olmasını sağlamak için iki saat beklenilmektedir.

PID ölçümü şu şekilde yapılmaktadır:

- Kontrolcü, çalışılacak sıcaklığın 10°C altına ayarlanmalı ve bu sıcaklığa yavaşça çıkması sağlanmalıdır.
- Kararlı hal oluşması için bu sıcaklık değerinde iki saat beklenilmelidir.
- Kontrolcünün menüsünden Derivative ve Integral ayarlarının olduğu yerden bu değerlerin sıfır olarak ayarlanması gerekmektedir.
- P değeri üst değerlerden başlanarak (örneğin 2 girilebilir) sıcaklığın zamanla Şekil 3.7'deki gibi sönümsüz ve eşit genliklerde salınım yaptığı değere kadar azaltılır. İstenilen salınımın gerçekleştiği bu değere P_0 değeri denir.
- *Pico-TC08* marka cihaz yardımıyla salınım görüntülenerek Şekil 3.7.'deki gibi kaydedilir.

- Salınımın periyodu fazla sayıda salınım alınmak suretiyle daha hassas bulunabilir. Şekil 3.7’de 10 salınım için geçen süre $10T_0$ olarak gösterilmiştir. Buradan bir salınım için geçen süre olan T_0 değeri hesaplanır.



Şekil 3.7. Salınım periyodunun bulunuşu.

- T_0 salınım periyodu ve P_0 değerlerinden Ziegler-Nicholls metodu [148] kullanılarak PID hesabı aşağıdaki formüllerden elde edilir.

$$\begin{aligned} P_B &= 1.67 \times P_0 \\ T_I &= 0.5 \times T_0 \\ T_D &= 0.12 \times T_0 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Böylece elde edilen bu değerler kontrolcüye girilerek iyi bir sıcaklık kontrolü elde edilir.

3.2.4. Bridgman Tipi Doğrusal Katılaştırma Fırını

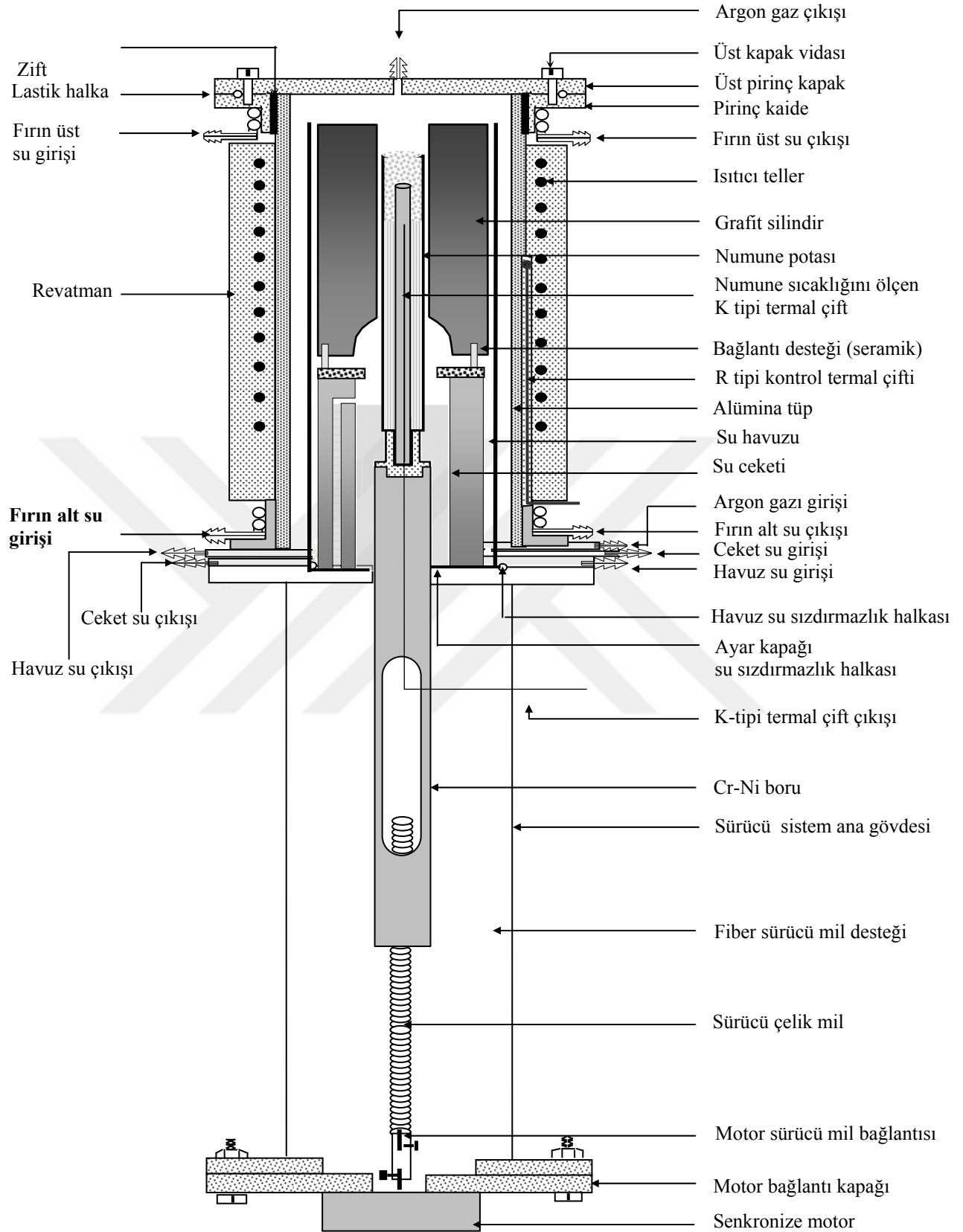
Tez çalışmasında doğrusal katılaştırma fırını, sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal iletkenliğine oranı olan R değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Bu fırında katılaştırma işlemi kontrollü bir şekilde, istenilen hız ve gradyent ile gerçekleştirilebilmektedir. Dış çapı 6,4 mm, iç çapı 4 mm ve uzunluğu 18 cm olan grafitten yapılmış kalıp içerisine döküm fırınında alaşımın dökümü yapıldıktan sonra doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirilerek katılaştırmanın alttan başlaması için numune sürücü sistem kullanılarak istenilen hızda sıcak bölümden soğuk bölüme çekilerek katılaştırılır.

Fırının çıkabileceği üst sıcaklık limiti 1100 °C'dir ve bu fırın ile 10 °C/cm ile 100 °C/cm değerleri aralığında gradyent elde edilebilmektedir. Fırının fotoğrafı ve çizimle gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8.b'den de görüldüğü üzere fırın ısıtıcı, soğutucu ve sürücü olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 3.8. (a) Doğrusal katılaştırma fırını fotoğrafı.



Şekil 3.8. (b) Doğrusal katılaştırma fırınının çizimle gösterimi [149].

5 cm x 6 cm x 80 cm ölçülerindeki silindirik alümina tüpün çevresine 30 cm uzunluğunda 25Ω toplam direnç değerine sahip KanthalA1 telinin sarılmasıyla ısıtıcı sistem oluşturulmuştur. Fırın kapakları pirinç malzemeden yapılmış olup, alümina ile arasındaki boşluk zift ile kapatılmıştır. Kapaklardan su geçirilmesi suretiyle ziftin sıcaklıkla erimemesi sağlanmıştır. K tipi termal çift sıcak kısmın ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiş ve bu sayede fırın sıcaklığı kontrol edilebilmiştir. Sıcaklık kontrolü için *Eurotherm 2604S* marka ± 0.1 °C hassasiyete sahip kontrolcü kullanılmıştır.

Soğutucu sistem ise sıcak numunenin soğuk bölgeye çekilerek hızlıca katılaştırılması ve gradyent oluşturulması amacıyla kullanılmaktadır. Soğutucu sistem pirinç malzemeden iki silindirin iç içe geçirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu sistemin içerisinde su havuzu bulunmaktadır. *PolyScience* marka sirkülatör vasıtasıyla sistem içerisinde antifrizli su dolaştırılmaktadır. Sirkülatör, içerisine konulan sıvıyı -40 °C' ye kadar soğutabilme ve 200 °C' ye kadar ısıtabilme özelliğine sahiptir. Haznesi 13 litre sıvı kapasitesine sahip olan cihaz ± 0.01 °C hassasiyetle çalışmaktadır.

Bu fırın, sürücü mil bağlantılı senkronize motor vasıtasıyla sıvı numunenin soğuk bölgeye farklı hızlarla çekilmesi suretiyle numunenin katılma hızlarının ayarlanabildiği sürücü sistemine sahiptir. Üzerine cetvel monte edilmiş bu sistem sayesinde düşey doğrultuda katılaştırma işlemi kontrollü bir şekilde yapılmaktadır. Fırın parçalarının ayrıntılı gösterimi Şekil 3.8.b' de verilmiştir.

3.3. Deneyin Yapılışı

Bir önceki kısımda deneyde kullanılan fırınların özelliklerinden ve hangi amaç için kullanıldıklarından bahsedildi. Bu kısımda termal iletkenlik, katı-sıvı arayüzey enerjisi, Gibbs-Thomson katsayısı ve oluk şekillerinin elde edilmesi için gerçekleştirilen deneylerin deneysel aşamaları ve izlenilen yolu anlatılacaktır.

3.3.1. Grafit Malzemeden Numune Kalıbı Hazırlanışı

Termal iletkenlik ve arayüzey deneylerinde kullanılan numune kalıbı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- Yüksek sıcaklığa dayanaklı olmalı

- Termal iletimi iyi olmalı
- Kolay şekil verilebilmeli
- Metaller ile etkileşime girmemeli
- Yüksek erime noktasına sahip olmalı

Bu sebeple kalıbın yapılacağı malzeme için sayılan özelliklerin tümüne sahip Morgan marka grafit malzeme seçilmiştir. Yüksek saflıktaki metal malzemeleri içerisinde erittiğimiz grafit pota, eritilmiş numunenin kalıba dökülmesi sırasında kullandığımız huni ve arayüzey deneylerinde kullandığımız numune kalıbının fotoğrafı Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Pota, huni ve numune kalıbı.

Grafite şekil vermek ve numune kalıbının hazırlanmasında kullanılan torna tezgahları Şekil 3.10’da verilmiştir. Kalıbın hazırlanmasında 60 cm uzunluğunda ve 4 cm çapındaki silindirik grafit kullanılmıştır. Pota yapımı, bu grafitten 20 cm uzunluğunda bir parçanın tornada kesilmesi ve merkezinden matkapla 3 cm çapında ve 15 cm derinliğinde boşluk açılarak hazırlanmıştır.

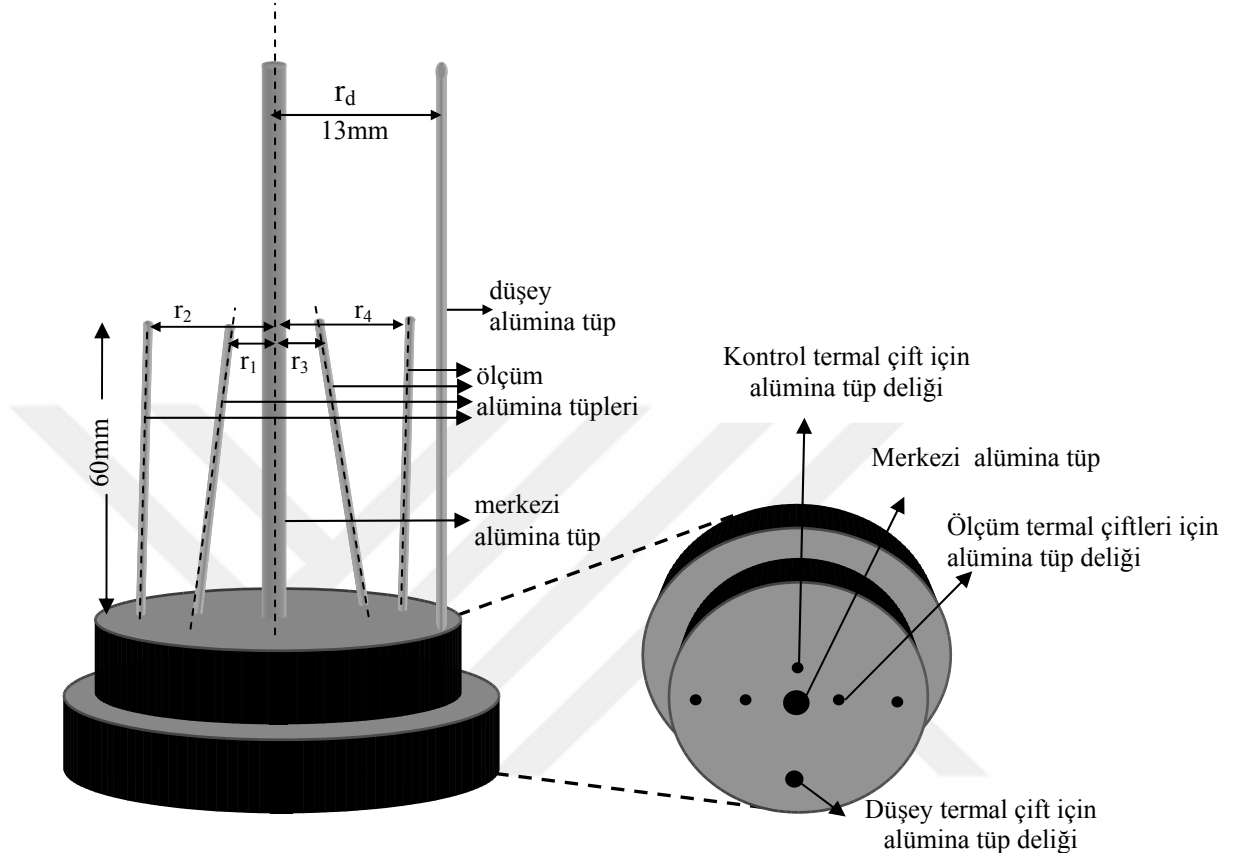
Termal iletkenliğin ölçümünde kullanılan numune kalıbının alt kapağı ile alümina tüplerin konumları Şekil 3.11’de ve arayüzey enerjisini elde etmek için kullanılan kalıp ise Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.10. Kalıp yapımında kullanılan torna ve matkap fotoğrafları. a)Torna tezgahı, b) Sütunlu matkap, c) Masaüstü matkap.

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi termal iletkenliğin ölçümündeki kalıbın alt kapağında termal çiftlerin içerisinde geçeceği alümina tüpler için delikler açılmıştır. Ölçüm ve kontrol termal çiftleri için beş adet 1,2 mm çapında delik açılmıştır ve bunların iki

tanesi Şekil 3.10.c'deki açılı delmeye ayarlanabilir masaüstü matkap yardımıyla 4-5 derece ile delinmişlerdir.



Şekil 3.11. Termal iletkenlik ölçümü deneylerinde kullanılan alümina tüplerin numune içindeki boyuna konumları [13].

Düşey termal çift alüminası için 2 mm çapında ve merkezi ısıtıcının alüminası için de 3 mm çapında delikler açılmıştır. Alüminaların kırılkan yapıda malzemeler olmasından dolayı kalıba yerleştirilirken çok dikkatli olunmalıdır. Ayrıca alüminalar kalıptaki deliğe sıkıca girmelidir, aksi takdirde döküm esnasında alümina kenarlarından malzemenin akması muhtemeldir. Uzunluğu yaklaşık 3,5 cm kadar olan alt kapağın üst tarafındaki 1 cm'lik kısmı orta kalıba girecek şekilde inceltilmiştir. Kalıbın orta kısmı 10 cm uzunluğunda ve 4 cm çapındaki grafitin içinin 3 cm çapında merkezinden delinmesiyle oluşturulmuştur.

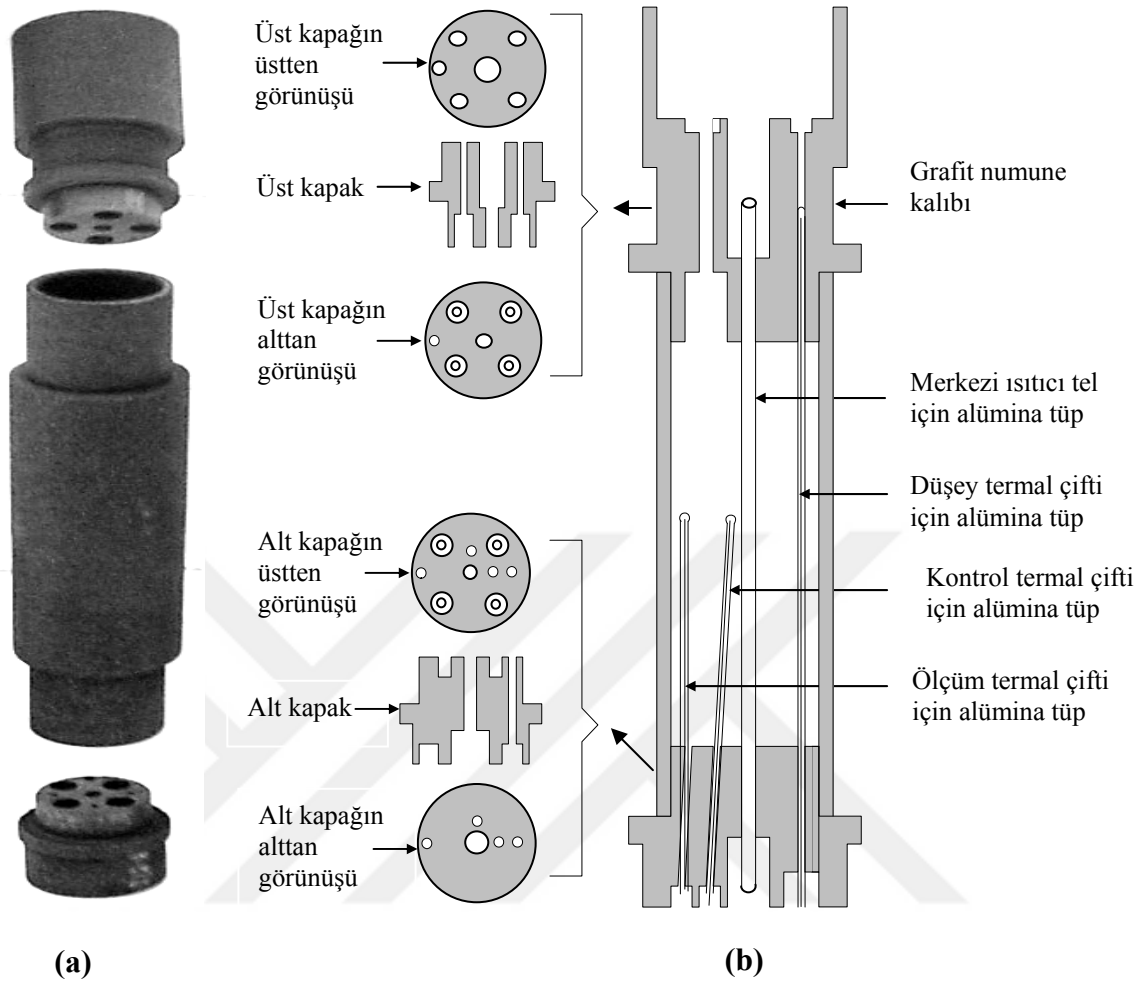
Üst kapak ise 7,5 cm uzunluğunda ve 4 cm çapında grafit kullanılarak yapılmıştır. Üst kapağın yaklaşık 1 cm'lik kısmı orta kalıba gireceğinden çapı 3 cm'ye inceltilmiştir. Üst

kapağın yukarı kısmı kalıba sıvı alaşımın akacağı 4 cm derinliğinde ve 3 cm çapında hazne oluşturulmuştur. Üst kapağın ortasından ısıtıcı telin gireceği merkezi alümina için 3 mm çapında matkap ucuyla delik açılmıştır. Malzemenin kalıbın içerisine akışını kolaylaştırmak ve kalıbın dolmasını sağlamak için Şekil 3.10.b'deki sütunlu matkap kullanılarak dört adet 4,5 mm çapında delik açılmıştır. Üst kapağın havuz kısmı döküm sonrasında testereyle kesilerek atılmaktadır.

Kalıbın parçaları oluşturulduktan sonra ölçüm ve kontrol termal çiftlerinin gireceği alüminaların uçları malzeme akmaması için oksijen tüpü yardımıyla kapatılarak uçları orta kalıbın ortasına gelecek şekilde Şekil 3.11'deki gibi yerleştirilir. Merkezi alüminanın içerisine merkezi ısıtıcı tel gireceği için uçları kapatılmaz. Alt kapağa Şekil 3.11'deki gibi alüminaların yerleştirilmesinden sonra alümina uçlarının merkezi alüminanın merkez eksenine olan uzaklıkları hassas bir şekilde dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Bu uzaklıklar Şekil 3.11'de ölçüm termal çiftleri için r_1 , r_2 , r_3 , r_4 uzaklıklarını, düşey termal çift için r_d olarak gösterilmiştir. Ayrıca kontrol termal çiftinin uzaklığı da r_k olarak gösterilmiştir. Bu uzaklıkların hassas bir şekilde ölçülmesi sonraki bölümlerde ayrıntıları verilen hesaplamalar için önem arz etmektedir.

Üst, orta ve alt kalıbın tornada işlenmesi ve alüminaların alt kalıba yerleştirilmesi sonrasında alt kalıp önce hassas ve sıkı bir şekilde orta kalıba geçirilir. Ardından merkezi ve düşey alümina üst kapaktaki kendileri için açılmış deliklere kırılmadan geçirilerek üst kalıbın orta kalıba geçmesi sağlanır. Kapakların orta kalıba sıkı bir şekilde geçmesi malzemenin kalıp dışına akmasını önlemektedir. Ayrıca dökümü yapılacak malzemenin bağlantı noktalarından kalıp dışına sızmasını engellemek için bağlantı noktalarının çevresine 1200°C sıcaklığa dayanıklı siyah silikon kullanılmıştır.

Hazırlanan numune kalıbı döküm fırınına yerleştirilmeden önce alüminaların sıcaklık farkından kaynaklanabilecek şok etkisiyle kırılmalarının önüne geçmek için içerisine tel yerleştirilerek döküm fırınına konulmuştur.



Şekil 3.12. Radyal ısı akış tekniğinde kullanılan numune kalıbının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi [9].

3.3.2. Alaşımın Hazırlanması ve Dökümünün Yapılması

Tez kapsamında çalışılan üçlü metalik alaşımların faz diyagramları yardımıyla dökümü yapılacak alaşımın bileşimi belirlenmiştir. Belirlenen bileşimde döküm yapmak için kullanılacak malzeme miktarları hesaplanarak 0,001 g duyarlılığına sahip hassas terazi yardımıyla hazırlanmıştır. Safsızlıklar deney sonucunu değiştirebileceğinden ve istenilen sonucun elde edilememesine yol açabileceğinden yüksek saflıkta malzeme kullanılmasına dikkat edilmiştir. Sn-Mg-Zn metalik alaşımı için kullanılan malzemelerin saflık dereceleri ve diğer özellikleri Tablo 3.1’de, Al-Sb-Zn alaşımı için Tablo 3.2’de ve Al-Cu-Si alaşımı için Tablo 3.3’de verilmiştir. Vakum fırını içerisinde alaşımı erittiğimiz potanın fotoğrafı Şekil 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sn-Mg-Zn metalik alaşıımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri.

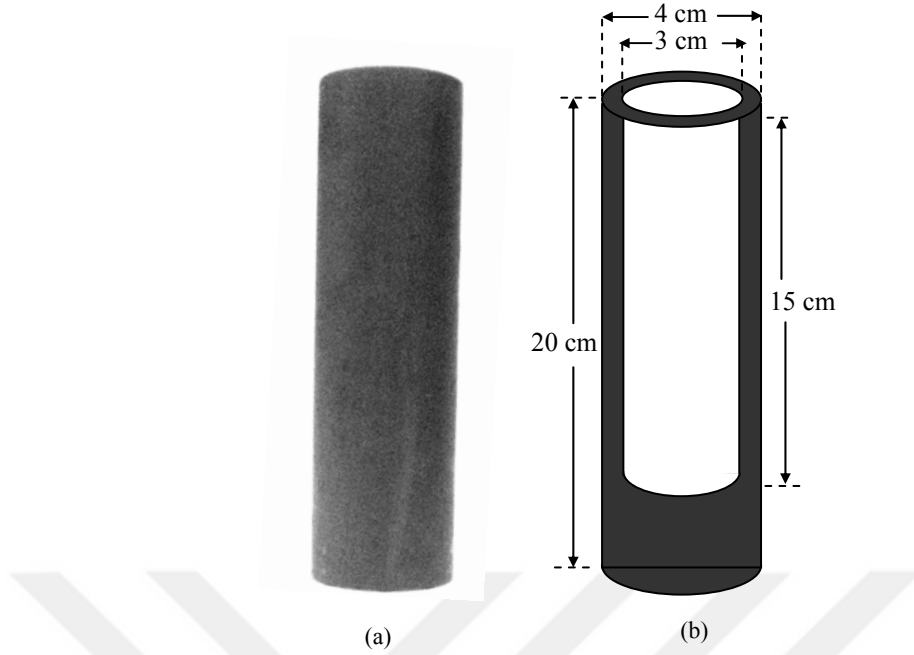
Malzeme	Marka	CAS numarası	Özellikleri	Saflık derecesi
Sn	Alfa Aesar	7440-31-5	Bilye şekilli 8-20 mm	% 99.8 (metal bazlı)
Mg	abcr	7439-95-4	Spiral şekilli	% 99.98 (metal bazlı)
Zn	Alfa Aesar	7440-66-6	Şaçma şekilli 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında	% 99.99 (metal bazlı)

Tablo 3.2. Zn-Al-Sb metalik alaşıımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri.

Malzeme	Marka	CAS numarası	Özellikleri	Saflık derecesi
Zn	Alfa Aesar	7440-66-6	Bilye şekilli 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında	% 99.99 (metal bazlı)
Al	Alfa Aesar	7429-90-5	Bilye şekilli 15mm ve daha küçük çapta	% 99.9 (metal bazlı)
Sb	Alfa Aesar	7440-36-0	Yumru şekilli, 12,5 mm ve daha küçük çapta	% 99.5 (metal bazlı)

Tablo 3.3. Al-Cu-Si metalik alaşıımı için kullanılan malzemeler ve saflık dereceleri.

Malzeme	Marka	CAS numarası	Özellikleri	Saflık derecesi
Al	Alfa Aesar	7429-90-5	Bilye şekilli 15 mm ve daha küçük çapta	% 99.9 (metal bazlı)
Cu	Alfa Aesar	7440-50-8	Bilye şekilli 1-10 mm çapında	% 99.9 (metal bazlı)
Si	Alfa Aesar	7440-21-3	Yumru şekilli	% 99.999+ (metal bazlı)



Şekil 3.13. (a) Malzemenin eritildiği potanın fotoğrafı, (b) potanın ebatlarının çizimle gösterilmesi.

Pota, fırının içerisine asansör vazifesi görecek bir demir ve bu demiri aşağı-yukarı hareket ettirmede kullanılan tel yardımıyla yerleştirildi. Fırının içerisine fırın ısıtılmadan pota konulmamalıdır. Aksi taktirde sıcak fırının (örneğin 600 °C) içerisine oda sıcaklığındaki pota konulursa sıcaklık farkından kaynaklanabilecek termal şok etkisi ile vakum fırınının iç alüminası kırılabilir. Fırının sıcaklığı alaşımın erime sıcaklığına kadar fırın güç ünitesi yardımıyla yavaş yavaş ısıtılır. Hassas terazide tartılan malzemelerden erime sıcaklığına göre erime noktası en düşük olandan başlanarak en yüksek olana doğru malzemeler potaya konulur. Belirli bir süre beklenerek, metaller eridikten sonra alaşımın oluşması için eriyik grafit çubuk ile karıştırılır. Bütün metallerin eritilmesinden sonra alaşımın homojen olmasını sağlamak için eriyik birkaç kez daha karıştırılır.

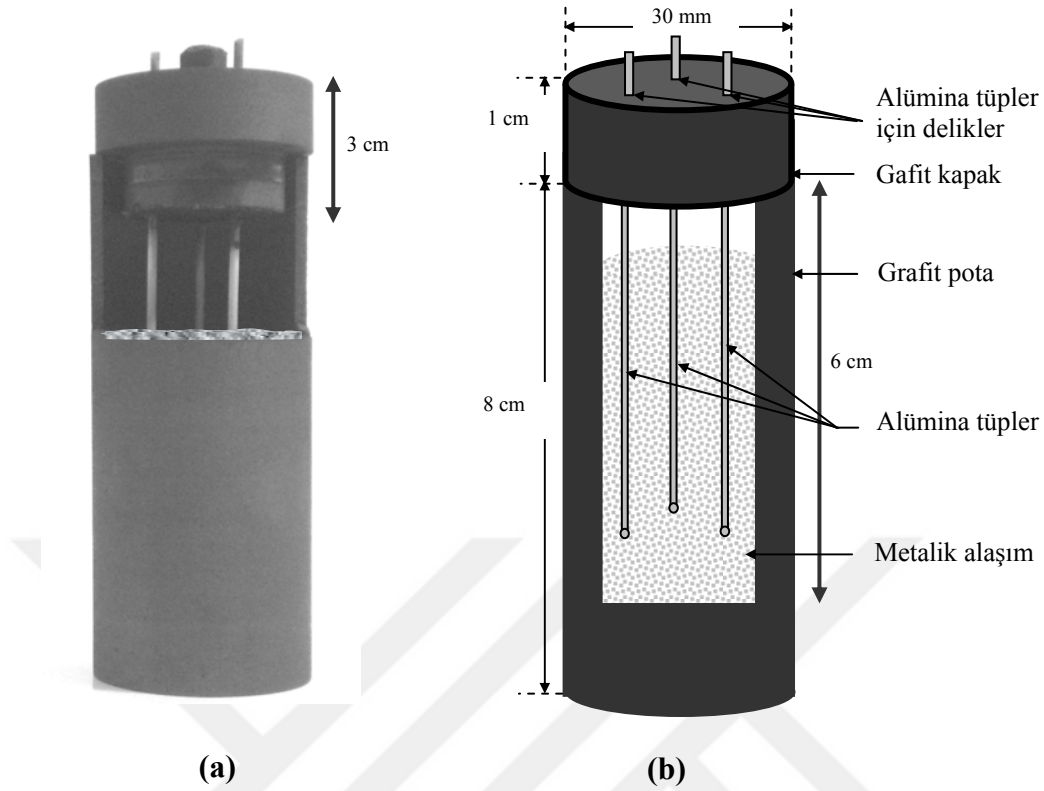
Metaller eritilirken bir yandan da döküm fırını hazır hale getirilir. Öncelikle, numune kalıbının etrafına cam yünü sarılarak numune kalıbı döküm fırınına yerleştirilir. Cam yünü sarılmasının sebebi, numune ile fırın arasındaki boşluğu kapatıp numunenin soğuma işlemini yavaşlatmaktır. Döküm fırınının alt ve üst ısıtıcıları alaşımın erime noktasına göre ayarlanarak ısıtılmaya başlanır. Katılaşmanın alttan başlaması istendiği için alt kısmın sıcaklığı üst kısmın sıcaklığından 50 °C daha düşük olarak ayarlanır.

Ayrıca alt ve üst ısıtıcıların herbirinin sıcaklığı alaşımın erime sıcaklığından büyük olmalıdır. Döküm işleminin gerçekleşebilmesi için, vakum fırınında hazırlanan grafit pota içerisindeki alaşımın maşa ile tutularak döküm fırınında bekleyen numune kalıbının içerisine grafit huni yardımıyla boşaltılır. Döküm esnasında dikkat edilecek hususlardan biri de numunenin vakum fırınından çıkarıldıktan sonra çok hızlı bir şekilde kalıba dökülmesidir. Çünkü yavaş döküldüğü takdirde erimiş numune katılaşacak ve dökümün başarısız olmasına sebep olacaktır. Malzemenin kalıbın üst kapağından orta kısmına geçişini kolaylaştırmak ve döküm esnasında kalıp içerisinde boşluk kalmaması için alaşım grafit çubuk ile karıştırılır. Ayrıca döküm yapıldıktan sonra döküm fırınının alt ısıtıcısı kapatılır ve fırının alt kısmında bulunan su havuzundan suyun dolaşımı sağlanır. Böylece numunenin alttan üste doğru katılaşması sağlanarak kalıp içerisinde boşluk oluşması engellenmiş olur. Katılaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra tüm ısıtıcılar kapatılır ve fırın soğumaya bırakılır. Fırın soğuduktan sonra numune kalıbı döküm fırınından çıkartıldıktan sonra üst kapaktaki hazne kısmı kesilerek numune kalıbı simetrik hale getirilir.

3.3.3. Alaşımın Erime Noktasının Tespiti ve Termal Çiftlerin Kalibrasyonu

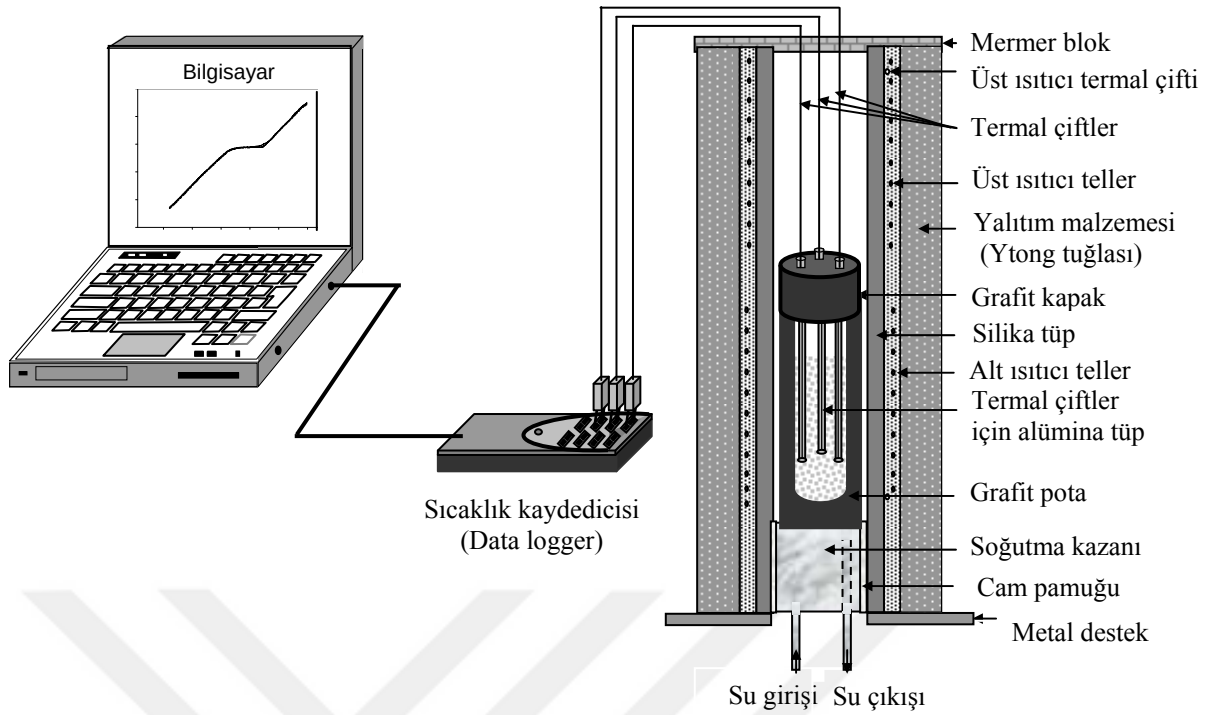
Alaşımın çalışılan bileşiminin erime noktası faz diyagramı yardımıyla belirlenebilir ancak deney sistemlerinin farklılığı, ölçüm şartları, kullanılan cihazlar ve safsızlıklar sebebiyle alaşımın erime noktası faz diyagramındaki değerinden farklılık arzedebilir. Erime noktasının doğru bir şekilde tespit edilmesi oldukça önemlidir. Çünkü erime noktasının yanlış tespit edilmesi katı-sıvı arayüzeyinin elde edilememesine sebep olabilir. Katı-sıvı arayüzeyi elde edilmek istenirken numunenin tamamı eritilebilir ya da numunede sıvı oluşturulamayabilir. Bu işlem sayesinde hem alaşımın erime noktası hassas bir şekilde tayin edilmiş hem de termal çiftlerin okuma farklılıkları ve kalibrasyonları gerçekleştirilmiş olmaktadır. Böylece faz diyagramındaki değer ile ölçülen değer mukayese edilebilmektedir.

Şekil 3. 14’de şekli ve fotoğrafı verilen ve kalibrasyon işleminde kullanılan kalıp, grafit malzemenin tornada işlenmesiyle elde edilir. Kalibrasyonun gerçekleştirilmesi için az miktarda alaşım kâfi geldiğinden çapı 3 cm olan grafit kullanılarak ve hazne kısmı 6 cm derinliğinde olacak şekilde kalibrasyon kalıbı yapılmıştır.



Şekil 3.14. Kalibrasyon kalıbının (a) fotoğrafı, (b) çizimle gösterimi [13].

Kalibrasyon kalıbının kapağının yapımı için ise bu grafitten 3 cm kesilerek kapağın kalıba girmesi için alt kısmının çapı 2 cm'ye küçültülmüştür. Kapağın üst kısmına sıcaklığı ölçmek için kullandığımız termal çiftlerin gireceği alüminalar için delikler açılmıştır. Bu alüminaların uç kısımları oksijen kaynağıyla kapatılarak kapağa sıkıca yerleştirilmiştir. Kalibrasyon kalıbı döküm fırınına yerleştirildikten sonra fırının sıcaklığı, alaşımın erime noktasının 100 °C üzerine kadar ısıtılır. Vakum fırınında hazırlanan alaşım döküm fırınındaki kalibrasyon kabına döküldükten sonra üzerine kapağı kapatılarak döküm fırınına yerleştirilmiştir. Kapak kısmında alüminalara yerleştirilmiş termal çiftler kullanılarak alaşımın döküm yapıldıktan sonraki sıcaklığı *PicoTC-08* marka veri kaydedici ve bilgisayar yardımıyla ölçülmüştür. Kalibrasyon işleminin yapılışının çizimle gösterimi Şekil 3.15'de verilmiştir. Alaşımın sıcaklığının fırının iç sıcaklığına eşit olması beklenir ve denge sıcaklığı sağlandıktan sonra fırın kapatılır. Alt soğumalar gerçekleşmesin diye soğutma kazanından su akışı sağlanmaz. Numunenin kendiliğinden soğuması ve katılaşması beklenir. Soğuma esnasındaki soğuma eğrisi grafiği bilgisayara kaydedilir. Soğuma süresi alaşımın erime noktasına göre değişmektedir.

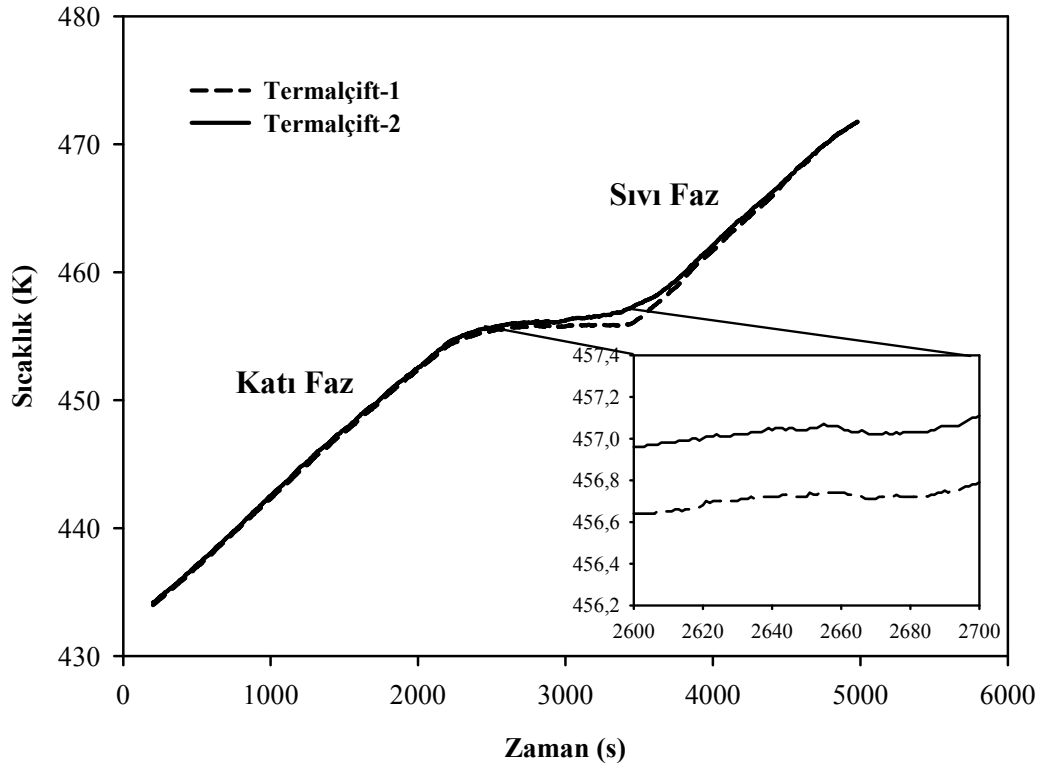


Şekil 3.15. Alaşımların erime sıcaklığının tayininde kullanılan deneysel düzeneğin çizimle gösterimi [13].

Soğuma süresi boyunca bilgisayarla sıcaklıklar kaydedilmektedir. Soğuma işlemi tamamlandıktan sonra ölçümün kontrolü için ısıtma işlemi yapılır ve ısıtma-soğutma işlemlerinden elde edilen grafiklerden erime sıcaklığı tespit edilir. Ölçülen sıcaklıkların kaydedilmesinde kullanılan *PicoTC-08* cihazının fotoğrafı Şekil 3.16’da verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.17’de ise numunenin ısıtılması sırasında alınmış katı halden sıvı hale geçiş grafiği ile iki termal çiftin aynı sıcaklığı okuma farkları gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Sıcaklıkların kaydedilmesinde kullanılan Pico TC-08 marka cihaz.



Şekil 3.17. Erime sıcaklığında termal çiftlerin kalibrasyonu.

Kalibrasyon işlemi sayesinde arayüzey deneylerinde kullanılacak termal çiftlerin bulundukları konumlarda okudukları sıcaklık değerleri, bulunan erime noktası ile mukayese edilerek o noktada sıvı fazın olup olmadığı tespit edilmiştir.

3.4. Radyal Isı Akış Fırınında Gerçekleştirilen Deneyler

Döküm fırınında numune kalıbına dökümü yapılan alaşımın termal iletkenliğini ölçmek ve katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerini tespit amacıyla radyal ısı akış fırını kullanılır.

3.4.1. Termal İletkenlik Deneyi

Radyal fırın yardımıyla katı fazın termal iletkenliği ölçülebilmektedir. Termal iletkenlik deneylerinde izlenen aşamalar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- Merkezi ısıtıcı telin bakır çubuklara vidalanabilmesi için ısıtıcı tele vida ucu açılırken bakır çubuklara da vida adımı açılır.
- Merkezi ısıtıcı telin boyu cetvel yardımıyla ölçülerek kaydedilir.

- Bakır çubuklardan biri merkezi ısıtıcı tele vidalanarak merkezi alüminanın içerisinden geçirildikten sonra ısıtıcı telin diğer ucuna da bakır çubuk vidalanır.
- Bakır çubuklar alümina tüpler yardımıyla yalıtılarak numune kalıbına teması engellenir.
- Numune kalıbı soğutma kazanının içerisine merkeze gelecek şekilde vidalanır.
- İçerisinde numune kalıbının bulunduğu soğutma kazanı, radyal fırının alt kısmından takıldıktan sonra alt kapağı vidalanır ve içerisinden bakır çubuğun alüminasının geçtiği fırının üst kapağı kapatılarak numune kalıbı radyal fırına yerleştirilmiş olur.
- Sisteme güç verecek kablolar bakır çubuklara bağlanırken soğutucu kazana su giriş-çıkışını sağlayan hortumlar bağlanır.
- Ölçüm ve düşey termal çiftleri sıcaklık kaydedici cihaza takılırken, kontrol termal çiftinin uçları kontrolcüden gelen uçlara bağlanarak 0°C sıcaklığındaki sirkülör cihazının havuz kısmına cam borular yardımıyla daldırılır.
- Termal iletkenlik değerinin ölçüleceği sıcaklık değerleri belirlenir. Örneğin 420°C erime sıcaklığına sahip alaşım için 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 °C olmak üzere 8 ölçüm sıcaklığı belirlenir.
- Varyaktan kontrollü bir şekilde güç verilerek kontrolcünün sıcaklığı 50°C'ye çıkarıldıktan sonra 60 dakika beklenerek numune sıcaklığının dengeye gelmesi sağlanır.
- Kararlı hal oluştuğunda sıcaklık kaydedicisi ile 3000 data alınarak kaydedilir.
- Belirlenen her bir sıcaklık değeri için varyaktan güç verilir ve kontrolcü ölçüm yapılacak sıcaklık değerine ayarlanarak 3000 data alınarak kaydedilir.
- Termal iletkenliğin ölçüleceği her bir sıcaklık değeri için multimetre yardımıyla şöntün ve bakır çubukların uçları arasındaki potansiyel farkları kaydedilir. Şöntün direnci ve bu ölçülen değerler yardımıyla ısıtıcı tel üzerindeki toplam güç hesaplanır.

Arayüzey deneylerinde elde edilen oluk şekilleri yardımıyla katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamak için Gibbs-Thomson katsayısının bilinmesi gerekmektedir. Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanabilmesi için ise sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal

iletkenliğine oranı olan R değerinin bilinmesi gerekmektedir. Katı fazın termal iletkenliği yukarıda bahsedilen deney aşamaları takip edilerek elde edilirken, sıvı fazın termal iletkenliği ise radyal fırında elde edilebilecek en küçük sıvı kalınlığı 1cm olması ve bu kalınlıktaki bir sıvının konveksiyona sebep olacağı bilindiğinden radyal fırında ölçülememektedir. Sıvı fazın termal iletkenliği; doğrusal katılaştırma fırınında R oranının bulunması ve radyal fırında da katı fazın termal iletkenliğinin elde edilmesinden sonra bu iki değer çarpımıyla bulunmaktadır. Termal iletkenlik deneylerinde sıcaklık ölçümünde kullanılan K-tipi termal çiftlerin fotoğrafı Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18. K-tipi termal çiftlerin fotoğrafı.

3.4.1.1. Katı Fazın Termal İletkenliğinin Hesaplanması

Deneyde kaydedilen sıcaklık değerleri, ölçüm termal çiftlerinin konulduğu alüminaların uçlarının merkezi alüminaya olan uzaklıkları, ısıtıcı telin boyu ve ısıtıcı tel üzerindeki toplam güç değerleri Denklem (3.5)’de kullanılarak katı fazın termal iletkenliği hesaplanır.

Kararlı hal durumunda numune üzerindeki katı fazın sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan,

$$G_K = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{A K_K} = -\frac{Q}{2 \pi r \ell K_K} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Q ısıtıcı tele verilen toplam giriş gücü, K_K katı fazın erime sıcaklığındaki ısı iletkenliği, A ısı akışına dik yüzeyin alanı, r katı-sıvı arayüzeyinin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklığı ve ℓ ise ısıtıcı telin boyudur. Katı fazın ısı iletkenliğini elde edebilmek için Denklem (3.2)'nin integrali alınırsa,

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{Q}{2 \pi \ell K_K} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \quad (3.3)$$

olur. İki nokta arasındaki sıcaklık farkı,

$$T_1 - T_2 = \frac{Q}{2 \pi \ell K_K} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (3.4)$$

şeklinde elde edilir. Buradaki r_1 ve r_2 termal çiftlerin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 ise sırasıyla 1. ve 2. termal çiftlerin r_1 ve r_2 konumlarındaki sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısı iletkenliği,

$$K_K = \frac{1}{2 \pi \ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (3.5)$$

olarak bulunur. Buradaki deneysel sabitlerden oluşan $\frac{1}{2 \pi \ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$ terimi, a_0 olarak yazılırsa,

$$K_K = a_0 \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (3.6)$$

olur. Ölçüm termal çiftlerinin merkezi alüminaya olan uzaklıkları ve ısıtıcı telin uzunluğu kullanılarak a_0 değeri bulunur. Kararlı hal durumunda 1. ve 2. termal çiftin okuduğu sıcaklık değerlerinden $T_1 - T_2$ sıcaklık farkı bulunur.

Isıtıcı tel üzerindeki toplam güç değeri olan Q , $T_1 - T_2$ sıcaklık farkı ve a_0 değeri kullanılarak 3.6 eşitliği yardımıyla katı fazın termal iletkenliği hesaplanır.

3.4.1.2. Termal İletkenliğin Ölçümündeki Hata Analizi

Katı fazın termal iletkenliğinin ölçümündeki deneysel hata kullanılan her bir ölçüm değerinden gelebilecek hataların toplamının Eşitlik (3.7)'de yazılmasıyla bulunur. Katı fazın ısı iletkenliği ölçümündeki muhtemel toplam hata,

$$\left| \frac{\Delta K_K}{K_K} \right| = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| \quad (3.7)$$

olarak verilir. Toplam deneysel hata, güç ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hata, sıcaklık ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hata, ısıtıcı telin uzunluğunun ölçümünden gelebilecek deneysel hata ve ölçüm termal çiftlerinin merkezi alüminaya olan uzaklıklarının ölçülmesindeki deneysel hataların toplamıdır.

Isıtıcı tele verilen toplam giriş gücü,

$$Q = V_{\text{ısıtıcı}} I = V_{\text{ısıtıcı}} \left(\frac{V_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right) \quad (3.8)$$

denkleminde hesaplanır. Burada $V_{\text{şönt}}$ şöntün, $V_{\text{ısıtıcı}}$ merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimdir ve $R_{\text{şönt}}$ ise şöntün direncidir. Deneysel hata 3.8 eşitliğinde gücün hesaplanmasında kullanılan her bir ölçüm değerinden gelebilecek deneysel hatalarının toplamıdır. Bu hatalar, şönt direncinin ölçülmesi, şöntün uçları arasındaki potansiyel fark ile merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel farkın ölçümünden kaynaklanan hataların toplamıdır ve

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| = \left| \frac{\Delta R_{\text{şönt}}}{R_{\text{şönt}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{ısıtıcı}}}{V_{\text{ısıtıcı}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{şönt}}}{V_{\text{şönt}}} \right| \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Direnç ve potansiyel ölçümü için *Hewlett Packard 34410A* model multimetre cihazı kullanılmıştır. Şöntün direncinin ölçümünden gelen hata % 1, şöntün uçları arasındaki potansiyel farkın ölçümünden gelen hata % 1 ve ısıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel farkın ölçümünden gelen hata yaklaşık % 1 kadardır. Böylece güç ölçümünden kaynaklanan toplam deneysel hata yaklaşık % 3 kadardır.

$|\Delta T^*/\Delta T|$ ise sıcaklık ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hata olarak tanımlanır ve

$$\left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| = \left| \frac{\Delta T^*}{T_1 - T_2} \right| \quad (3.10)$$

eşitliği kullanılarak bulunur. Önceki kısımlarda termal çiftlerin okuma farklılıkları yaklaşık 0,5 °C olarak ölçülmüştü. Bu sebeple sıcaklık ölçümünden gelebilecek deneysel hata yaklaşık % 3 kadardır.

Merkezi ısıtıcı telin uzunluğunun ölçümündeki deneysel hata $|\Delta \ell/\ell|$ ve termal çiftlerin merkezi alüminaya olan uzaklıklarının tespit edilmesinden gelebilecek deneysel hata $|\Delta r/r|$ ise

$$\left| \frac{\Delta r}{r} \right| = \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln(r_2/r_1)} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln(r_2/r_1)} \right| \quad (3.11)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Isıtıcı telin boyunun ölçümünden gelebilecek deneysel hata % 0,4 olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılan cetvelle ölçülebilecek en küçük uzunluğun ısıtıcı telin maksimum uzunluğuna bölünmesiyle bulunmuştur. Termal çiftlerin numune içerisindeki yerlerinin fotoğrafı *Olympus* marka optik mikroskoba yerleştirilmiş dijital kamera vasıtasıyla çekilmiştir. Uzaklıklar (r_1 ve r_2) ise *Adobe Photoshop* programı vasıtasıyla $\pm 10 \mu\text{m}$ hassasiyetle ölçülmüştür. Termal çift uzaklıklarının (r_1 ve r_2) 2 mm ile 10 mm arasında olduğu bilindiğinden mesafe ölçümünden gelebilecek hata % 0,1-% 0,5 olur. Bu sebeple telin boyu ile termal çiftlerin merkezi alüminaya olan uzaklıklarından gelebilecek hata % 1 olmaktadır.

Her bir ölçüm parametresinden gelebilecek deneysel hatalar toplandığında katı fazın termal iletkenliğinin ölçümünden gelebilecek toplam hata yaklaşık % 7 olmaktadır.

3.4.1.3. Sıvı Fazın Termal İletkenliğinin Bulunması

Radyal ısı akış fırınında konveksiyon oluşumu sebebiyle sıvı fazın termal iletkenliği doğrudan ölçülememektedir. Bu sebeple sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal iletkenliğine oranı olan R değerinin Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında ölçülmesi ve katı fazın termal iletkenliğinin de radyal fırında ölçülmesi sayesinde bu iki

değerin çarpılması ile sıvı fazın termal iletkenliği dolaylı olarak elde edilmektedir. Kararlı hal şartlarında doğrusal fırında kristal büyütme deneylerinde,

$$VL \cong K_K G_K - K_S G_S \quad (3.12)$$

formülü geçerlidir [12]. V büyütme hızı, L erime gizli ısısı, G_K katı fazın sıcaklık gradyenti ve G_S ise sıvı fazın sıcaklık gradyenti olarak tanımlanır. Büyütme hızının küçük olduğu durumlarda Denklem (3.12),

$$K_K G_K \cong K_S G_S \quad (3.13)$$

olarak yazılabilmektedir. Bu formül düzenlenerek,

$$R = \frac{K_S}{K_K} = \frac{G_K}{G_S} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_K}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_S} \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir [21]. Bölüm 3.4.1.1’de katı fazın termal iletkenliğinin elde edilmesi anlatılmıştı. Doğrusal katılaştırma fırınında ısıtma ve soğutma esnasında termal çiftler ve sıcaklık kaydedicisi yardımıyla R oranı elde edilir. R ve K_K değeri bilinen alaşımın 3.14 eşitliği kullanılarak K_S değeri bulunur.

Doğrusal katılaştırma fırınında R oranını elde etmek için hazırlanan alaşım kalıba döküldükten sonra fırına yerleştirilir. Fırının sıcaklığı alaşımın erime noktasının 150 °C üzerine ayarlanır. Bu sıcaklıkta kararlı hal oluşturmak ve sıcaklığın dengeye gelmesi için bir saat beklenir. Denge sağlandıktan sonra numune sıcak bölgeden soğutma kazanının bulunduğu soğuk bölgeye doğru senkronize motor kullanılarak 2 devir/dakika hızıyla çekilerek katılaştırılır. Katılaştırma süresince numunenin ortasına yerleştirilen alümina içerisindeki termal çift sayesinde numunenin merkezindeki sıcaklık değeri kaydedilerek bilgisayar programı yardımıyla soğuma eğrisi çizilir. Elde edilen soğuma eğrisinden R değeri hesaplanır.

3.4.2. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Elde Edilme Deneyleri

Katı fazın termal iletkenliğinin ölçümü bölümünde, hazırlanan numunenin radyal fırına yerleştirilmesi anlatılmıştı. Arayüzey enerjisini elde etmek için gerçekleştirilen

deneylerde de ısıtıcı telin bakır çubuğa takılmasından, termal çiftlerin yerleştirilmesi, numune kalıbının soğutma kazanına sabitlenerek fırına yerleştirilmesi işlemleri aynıdır. Isıtma sistemi, soğutma sistemi ve sıcaklık kontrol sistemine ait tüm bağlantılar yapıldıktan sonra radyal fırındaki numuneye varyak vasıtasıyla güç verilir. Numunenin sıcaklığı yavaşça arttırılır. Sıcaklık alaşımın erime noktasının yaklaşık 10 °C altına ulaştığında sistemin dengeye gelmesi ve sıcaklığın numune üzerinde kararlı hale gelmesi için iki saat beklenir. Kontrolcünün set edilen sıcaklığının sabit kalması merkezi alüminanın etrafında ince bir sıvı tabakası elde edilerek arayüzeyin dengeye gelmesinde çok önemlidir. Bu sebeple numunenin erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta kontrolcünün PID parametrelerinin ayarlanması gerekmektedir. $\pm 0,01$ °C hassasiyete sahip kontrolcünün PID parametreleri elde edildikten sonra bu değerler kontrolcüye girilir ve kontrolcünün sıcaklığı alaşımın erime noktasına set edilir. Kalibrasyon işleminde her bir termal çiftin alaşımın erime noktasını ölçtükleri sıcaklık değeri baz alınarak sıcaklık ayarı yapılır ve merkezi alüminaya yakın yerdeki ölçüm termal çiftlerinin alaşımın erime noktasını göstermeleri istenir. Merkezi alüminaları çevresinde merkezi alüminaya yakın olan alüminaların bulunduğu noktalar sıvı içerisinde olacak şekilde ince bir sıvı tabaka oluşturulur. Sıvının katı faz ile dengeye gelmesi ve dengeye gelmiş arayüzeyde tane arayüzey oluklarını gözleyebilmek için katı-sıvı arayüzeyi 2-7 gün arasında aynı sıcaklık ve denge şartlarında bekletilir. Dengeye gelme süresi alaşımı oluşturan malzemelerin özelliklerine ve faz diyagramındaki katılık ve sıvılık eğrileri arasındaki sıcaklık farkına bağlıdır. Faz diyagramında, çalışılan bileşimde katılık ve sıvılık çizgisi arasındaki bölgenin geniş olması dengeye gelme süresinin uzun olmasına ve bu bölgenin dar olması ise dengeye gelme süresinin kısa olmasına sebep olmaktadır. Dengeye gelmesi için geçen süre boyunca termal çiftler ve sıcaklık kaydedicisi yardımıyla numune içerisindeki sıcaklıklar kaydedilir. Merkezi alüminaya yakın olan termal çiftlerin okudukları sıcaklık değerleri ve bu değerlerin sabit olup olmadığına bakılarak sistemin dengeye gelip gelmediği ve denge bozulduysa ne kadar ilave süre kullanılacağı ayarlanır. Dengeye gelme süresi boyunca her gün belirli aralıklarla ısıtıcı tel üzerindeki güç ölçülerek kaydedilir. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi demek katı içerisinde sıvı faz, sıvı içerisinde de katı fazın bulunmaması demektir. Ayrıca arayüzeyin her iki tarafındaki fazların homojen olması, iki fazın belirgin olması ve arayüzey çizgisinin düz bir çizgi olması gereklidir. Dengeye gelme süresinin sonunda sistemin gücü kesilir ve numune ani olarak katılaştırılır. Sıvı kalınlığının ince olması ile

ani katılaştırmada katı-sıvı arayüzeyinin hareket etmemesi ve bu sayede oluk şekillerinin bozulmaması hedeflenmiştir. Sistem soğuduktan sonra numune fırından dışarı alınarak zarar verilmeden numune kalıbından çıkartılır. Numune boyu ölçülür ve her bir parça yeri belirlenecek şekilde etiketlenerek kesme cihazı kullanılmak suretiyle eşit parçalara kesilir. Kesilen numunelerden katı-sıvı arayüzeyini ve tane arayüzey oluklarını mikroskop altında gözleyebilmek için metalografik işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

3.4.2.1. Metalografik İşlemler

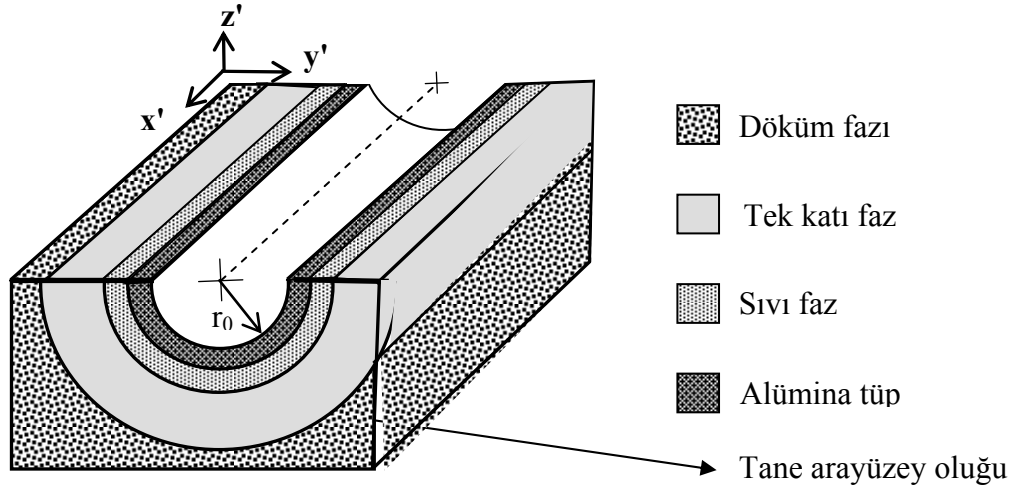
Numunenin mikroyapısı ve numunedeki fazlar ile oluk şekilleri numunenin metalografik işlemlerden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Bu işlemler sırasıyla numunenin kesilmesi, zımparalanması, parlatılması ve dağlanması işlemleridir.

3.4.2.1.1. Kesme İşlemi

8-10 cm uzunluğa sahip olan silindirik numune, Şekil 3.19’da gösterilen kesme cihazı kullanılarak numunenin mikroyapısının bozulmasına imkan vermeden enine olarak 4-5 eşit parçaya ayrılır. Bu cihaz kullanılarak numune enine ve boyuna kesilebilmektedir. Şekil 3.20’de numunenin boyuna kesilmesi neticesinde görülecek numune yapısı çizimle gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Metacut marka kesme cihazı.



Şekil 3.20. Boyuna kesilen numunenin şematik gösterimi [23].

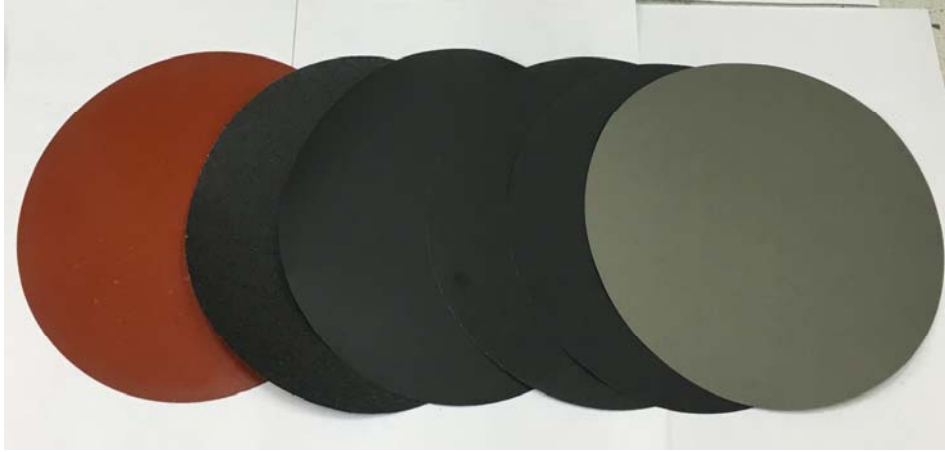
Numunenin kesilmesi esnasında elmas kesici kullanılmakta ve ısınma neticesinde numunenin mikroyapısının bozulmaması için kesilen numunenin üstüne sıvı dökülerek soğutulması sağlanmaktadır. Erime sıcaklığı ve sertliği düşük olan alaşımların kesilmesi oldukça zordur. Erime noktası düşük olan alaşımlarda elmas ucun kesme sırasındaki ısınmasıyla alaşımın erimesi problemi oluşabilir. Sertliği düşük olan malzemelerin kesilmesinde ise kesilen yüzeyin eğilip bükülmesi, düz olarak kesilememesi ve kesme zamanı ile uygulanacak gücün artması problemi ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca kesme cihazında sertliği düşük malzemelerin kesilmesi elmas ucun ömrünü de azaltmaktadır.

3.4.2.1.2. Zımparalama İşlemi

Şekil 3.21’de fotoğrafı verilen parlatma cihazı, manyetik plaka ve zımpara kağıtları yardımıyla numunenin yüzeyini zımparalanmaktadır.



Şekil 3.21. Otomatik zımparalama ve parlatma cihazı.



Şekil 3.22. Farklı tane büyüklüklerine sahip zımpara kâğıtları.

Şekil 3.21’de görülen cihazda, üzerine zımpara kâğıdının yapıştırıldığı manyetik plaka yerleştirilir. Zımparalama süresi, devir hızı ve numune üzerine düşey uygulanacak basınç değerleri girilir. Üst kısmında bulunan numune tutucusu zımpara yüzeyine indirilerek numunelerin numune tutucusuna yerleştirilmesi sonrası zımparalama işlemi başlatılır. Kullanılan zımpara kâğıtları SiC malzemeden yapılmış olup su geçirmeme özelliğine sahiptir. Kullanılan zımpara kâğıtları ve bunların yapıştığı 20 cm çapındaki manyetik plaka sırasıyla Şekil 3.22 ve Şekil 3.23’de görülmektedir.



Şekil 3.23. Zımpara kâğıtlarının üzerine yapıştığı manyetik plaka.

Zımpara kâğıdının tane boyutu ve zımparalanacak alaşımın cinsine göre zımparalama süresi değişmektedir. Zımparalama işleminde pürüzlü yüzeylerin pürüzlülüğünün yok edilmesi amacıyla kaba zımpara kâğıdından ince zımpara kâğıdına doğru Tablo 3.4’de

tane boyutları verilen zımpara kağıtları kullanılarak zımparalama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.4. Zımparalama işleminde kullanılan manyetik özellikli *Struers* marka zımpara kâğıtlarının tane boyutları.

Grid Miktarı	Tane boyutu (μm)
120	125
320	46
500	30
1000	18
2000	10

Zımparalama esnasında cihazın suyu açılarak zımparalanan yüzeye sürekli su akış sağlanmıştır. Böylece numunenin ısınması ve yüzeyin kir tutmaması sağlanmıştır. Zımparalama işleminden sonra numune üzerinde düz bir yüzey elde edilmiştir.

3.4.2.1.3. Parlatma İşlemi

Şekil 3.21’de gösterilen ve zımparalama işleminde kullanılan *Struers* marka otomatik cihaz parlatma işleminde de kullanılmıştır. Zımparalama işlemiyle yüzeyleri düz ve pürüzsüz hale getirilen numuneler parlatma işlemi yardımıyla parlatılarak dağlanmaya uygun hale getirilmiştir. Parlatma işlemi için Şekil 3.24’de fotoğrafları gösterilen parlatma keçeleri kullanılmıştır.



Şekil 3.24. Parlatma keçeleri.

Numunelerin parlatılması için monokristal ve polikristal elmas süspansiyonlar kullanılmıştır. Numuneler; 6 μm , 3 μm , 1 μm ve 0,5 μm tane büyüklüğüne sahip elmas süspansiyonlar, uygun keçeler ve yağlayıcılar kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma esnasında disk dönerken keçe üzerine yağlayıcı sıvı ve süspansiyonlar püskürtülerek numune üzerinde leke oluşumu engellenmiştir. Tane boyutu azaldıkça kullanılan basınç kuvveti de azaltılmış ve her bir süspansiyon ile 5-10 dakika arasında parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir parlatma sonrası numune damıtılmış su ile yıkandıktan sonra basınçlı kuru hava ile kurutulmuştur.

3.4.2.1.4. Dağlama İşlemi

Metal numunenin mikroskop altında fazlarının ve mikroyapısının incelenebilmesi için parlatılmış numune asitlerle dağlanmaktadır. Dağlama işlemi sonrası katı ve sıvı faz bölgeleri açığa çıkarak mikroskop altında incelenmeye hazır hale gelmektedir. Kullanılan malzemelere göre dağlayıcılar da değişmektedir. Dağlama işlemi sonrası numune suyla yıkanmakta ve basınçlı kuru hava ile üzeri kurutulmaktadır. Tez kapsamında çalışılan Sn-Mg-Zn, Al-Sb-Zn ve Al-Cu-Si alaşımlarında kullanılan dağlayıcılar ve dağlama süreleri Tablo 3.5’de verilmiştir.

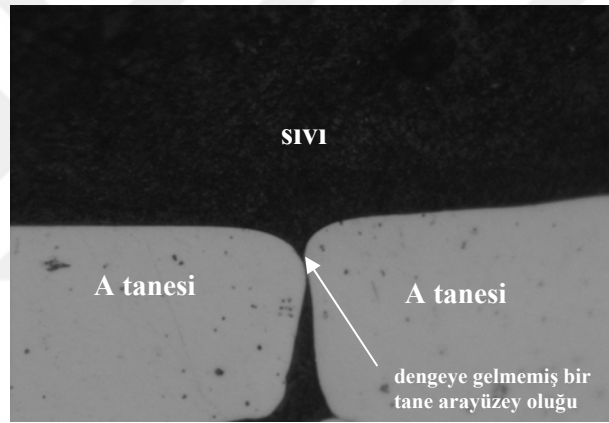
Tablo 3.5. Alaşımların dağlanmasında kullanılan asitler ve bekleme süreleri.

Alaşım	Elde Edilen Fazlar	Dağlayıcı	Dağlama Süresi
Sn-Mg-Zn	Sn fazı	1 g Pikrik Asit	4 saniye
		5 ml Hidroklorik Asit	
		100 ml Etanol	
Zn-Al-Sb	Zn fazı	90 ml Su	10 saniye
		10 ml Hidroflorik Asit	
Al-Cu-Si	Al fazı	2,5 ml Nitrik Asit	15 saniye
	CuAl ₂ fazı	1,5 ml Hidroklorik Asit	
	Katı-katı faz	1 ml Hidroflorik Asit	
		95 ml Su	

Dağlama işlemi sonrası numunedeki oluklar ve numunenin mikro-yapısı mikroskop yardımıyla gözlenmiştir.

3.4.2.2. Oluk Şekillerinin Gözlenmesi

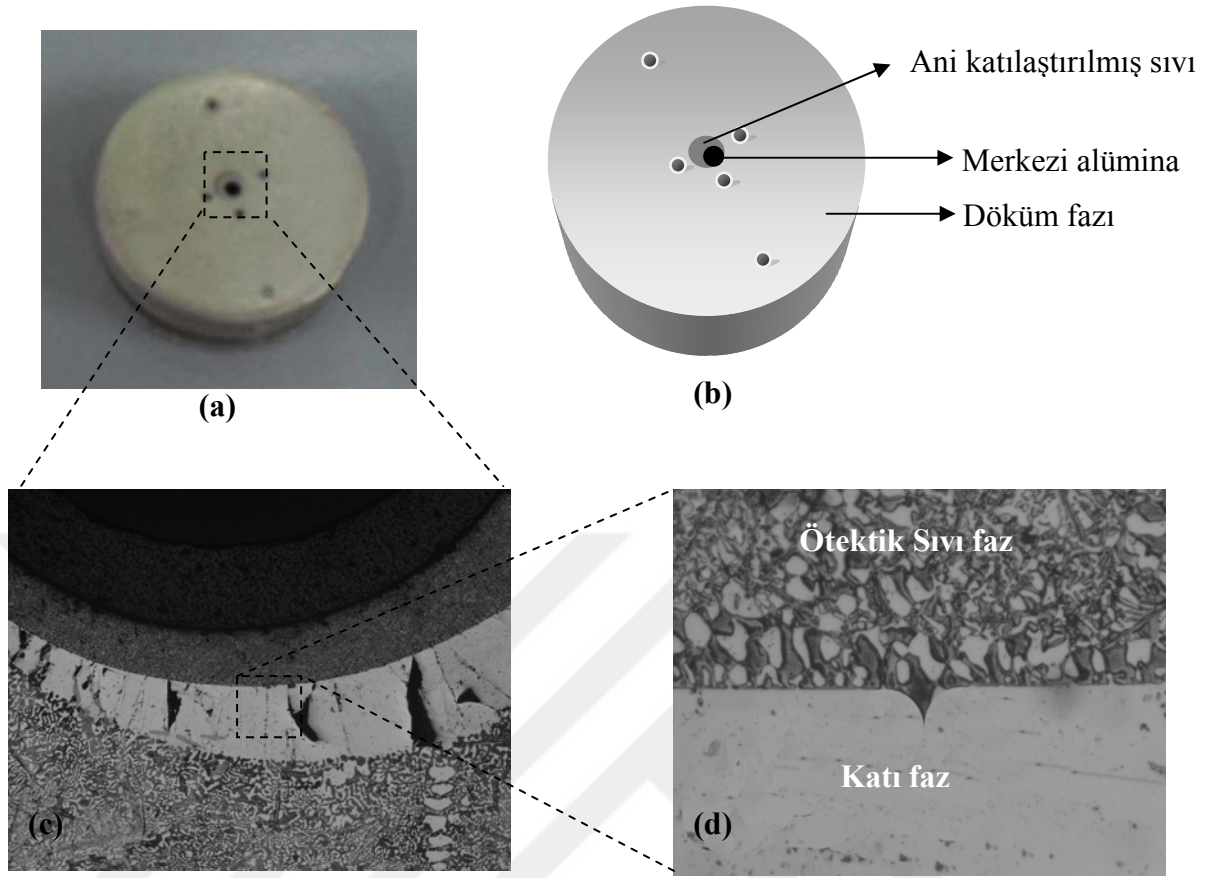
Zımparalanmış, parlatılmış ve dağlanmış numunenin mikroskop altında incelenmesi ile tane arayüzey oluk şekilleri elde edilmektedir. Numunenin dengeye gelmesi, katı-sıvı arayüzeyinin her iki tarafındaki fazların homojen olmasına yani katı faz içerisinde sıvı faz, sıvı faz içerisinde de katı fazın olmamasına ve sabit sıcaklık değerinin korunmasıyla arayüzeyin hareketsiz kalmasına bağlıdır.



Şekil 3.25. Dengeye gelmemiş tane arayüzey şekli.

Tüm bu işlemler sonunda eğer numunedeki oluk şekilleri Şekil 3.25’de görüldüğü gibi dengeye gelmemiş ise bunun sebebi bekleme süresinin yeterli olmaması veya kontrolcünün katı-sıvı arayüzeyindeki sıcaklığı sabit tutamamasıdır. Sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı durumlarda dengeye gelmeme sebebi sürenin yeterli olmamasıdır. Metalografik işlemler sonunda mikroskop altında numunenin incelenmesi neticesinde olukların dengeye gelmediği anlaşılırsa deney kalıp yapımından başlanarak bekleme süresi arttırılarak tekrarlanır.

Uygun dağlayıcı ile dağlanmış numunede katı-sıvı faz bölgeleri ve bunları ayıran katı-sıvı arayüzeyi net bir şekilde gözlenmektedir. Şekil 3.26 (a)’da dağlanan numune, (b)’de numune bölgelerinin çizimle ayrıntılı gösterimi, (c)’de katı ve sıvı bölgelerin uzaktan çekilmiş fotoğrafı ve (d)’de ise dengeye gelmiş tane-arayüzey oluk şekli görülmektedir.



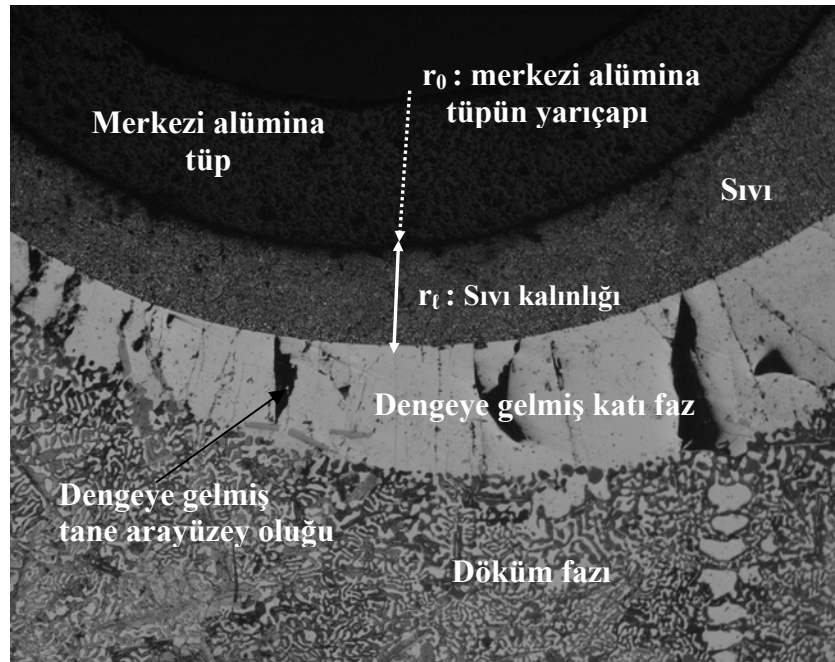
Şekil 3.26 (a) Numunenin enine kesiti, (b) Kesit üzerindeki bölgelerin açıklamalı çizimi, (c) Numune üzerindeki katı-sıvı arayüzeyi, d) Alaşımın dengeye gelmiş oluk şekli.

Olympus BX51 marka mikroskop altında incelenen numunedeki oluk şekillerinin ve mikroyapının fotoğrafları *Olympus DP12* marka dijital kamera yardımıyla çekilmiştir.

Numunenin her bir parçası farklı büyüklüklerdeki objektifle incelenerek oluk fotoğrafları ve sıvı kalınlığını tespit etmekte kullanılacak fotoğraflar çekilmiştir. Genellikle oluk fotoğrafları 20X, 40X, 50X ve 100X'lik objektiflerle çekilirken oluk fotoğrafının merkezi alüminaya olan uzaklığını tespit etmede kullanılacak fotoğraf ise 5X'lik objektif ile çekilmiştir. Çekilen bu fotoğraflardaki oluk koordinatları, Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen nümerik program kullanılarak Gibbs-Thomson katsayıları tespit edilecektir. Bu programda Gibbs-Thomson katsayılarının tespit edilebilmesi için oluk koordinatlarının yanında katı fazın sıcaklık gradyenti değerine, büyütme çarpanına ve R değerine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.4.2.3. Olukların Sıcaklık Gradyentlerinin Belirlenmesi

Sıcaklık gradyenti, Gibbs-Thomson katsayısının ve dolayısıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilebilmesi için gerekli olan büyüklüklerdendir. Sıcaklık gradyenti Eşitlik (3.2)'deki Fourier kanunundan elde edilir. Bu denklemden sıcaklık gradyentini tespit edebilmek için ısıtıcı tele verilen toplam giriş gücü, katı fazın termal iletkenliği ve katı-sıvı arayüzeyinin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklığının bilinmesi gerekir. Isıtıcı teldeki toplam güç şöntün direnci $1.893 \pm 0.013 \cdot 10^{-3} \Omega$ [9] alınarak Eşitlik (3.8) yardımıyla elde edilmiştir. Katı fazın erime noktasındaki termal iletkenliğinin tespiti ise Kesim 3.4.1'de anlatıldığı gibi deneysel olarak yapılmış ya da literatürdeki kaynaklar kullanılarak tespit edilmiştir. Oluğun merkezi alüminanın merkez eksenine olan uzaklığı olan r ise Şekil 3. 27'de görüldüğü gibi, oluğun alüminaya olan uzaklığı r_1 ile merkezi alüminanın yarıçapı olan r_0 değerlerinin toplanması ile bulunur. Tez kapsamında çalışılan deneylerde Sn-Mg-Zn alaşımı için çapı 3 mm olan alümina tüp kullanılırken Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si alaşımı için ise 4 mm çapında merkezi alümina tüp kullanılmıştır. Yani formüldeki r değeri oluğun, merkezi ısıtıcı telin merkez eksenine olan uzaklığıdır.



Şekil 3.27. Sıvı kalınlığının şematik gösterimi.

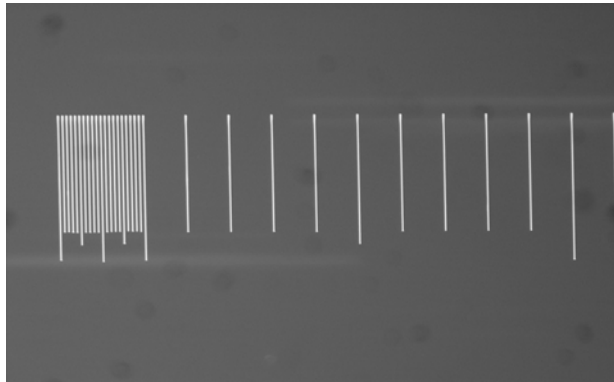
Merkezi alüminanın etrafındaki sıvı tabakasının kalınlığı, numunenin farklı kesitlerinde farklı olabilir. Ayrıca aynı kesitteki sıvı kalınlığı da tam bir daire olmayabileceğinden deneyde bulunan olukların her birinin sıcaklık gradyenti birbirinden farklıdır. Bu değerlerin bulunmasındaki deneysel hata, sıcaklık gradyentinin bulunmasında etki eden tüm parametrelerden gelebilecek deneysel hatalar göz önüne alınarak Eşitlik (3.15)'deki gibi bulunur.

$$\left| \frac{\Delta G_s}{G_s} \right| = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r_L}{r_L} \right| + \left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln r_2 / r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln r_2 / r_1} \right| \quad (3.15)$$

Sıcaklık gradyentinin tespitinde yapılabilecek deneysel hata; güç ölçümünden % 3, ısıtıcı telin boyunun ölçümü ile termal çiftlerin merkezi alüminanın merkez eksenine olan uzaklığın tespitinden % 1, ΔT ölçümünden % 3 ve sıvı kalınlığı ölçümünden % 0,5 olmak üzere toplam maksimum % 8'dir.

3.4.2.4. Büyütme Çarpamı

Dengeye gelmiş olukların fotoğrafları mikroskop yardımıyla gözlenir ve mikroskoba eklenmiş dijital kamerayla çekilerek bilgisayara kaydedilir. Kaydedilen bu fotoğraflardan oluk koordinatları belirlenir ve sonrasında Gibbs-Thomson katsayıları elde edilir. Oluk koordinatlarının gerçek boyutlarını bulabilmek için kare pikseli dijital kamera kullanılarak çekilen fotoğrafların x ve y koordinatlarına büyütme faktörünün etkisi eklenir. Büyütme faktörlerini hesaplayabilmek için üzerinde μm ölçüleri bulunan 2 mm büyüklüğündeki gratikula kullanılmıştır. Kamera kare pikseli olduğu için x ve y eksenlerinin büyütme faktörleri aynıdır.

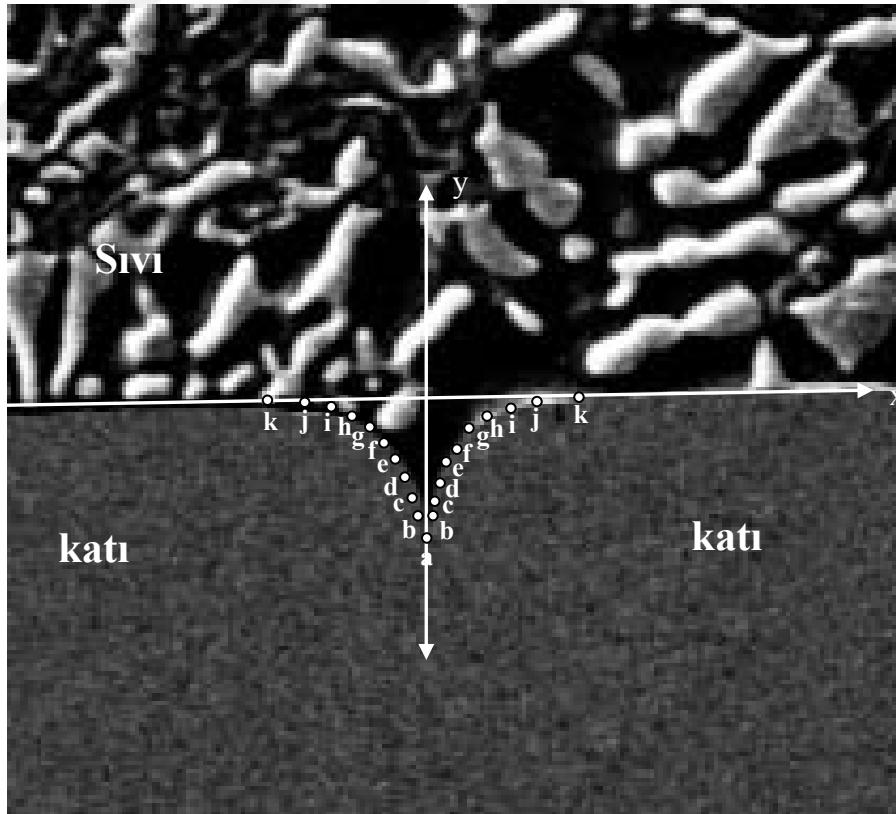


Şekil 3.28. Gratikula fotoğrafı.

Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için olukların fotoğrafı kaçlık objektifle çekilmişse gratikulanın da fotoğrafı aynı objektifle çekilmelidir. Çekilen iki fotoğraf *Adobe Photoshop* programı yardımıyla açılarak programın ölçtüğü değer kaç μm olduğu hesaplanarak oluk şekillerindeki büyütme faktörü bulunur. Büyütme faktörünün tespitinde kullanılan gratikulanın fotoğrafı Şekil 3. 28’de verilmiştir.

3.4.2.5. Oluk Koordinatlarının Bulunuşu

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanabilmesi için Gibbs-Thomson katsayısına ihtiyaç duyulmaktadır. Gibbs-Thomson katsayısı ise her bir oluğun sıcaklık gradyenti, büyütme faktörü ve oluk koordinatlarının girildiği numerik bir program yardımıyla bulunmaktadır. Bu sebeple katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek için oluk koordinatlarının hassas olarak ölçülmesi gerekmektedir. Oluk koordinatları *Adobe Photosop CS* programıyla tespit edilmektedir.



Şekil 3.29. Ötektik sıvı ile dengede bulunan katı fazın tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatının hesabının şematik gösterimi.

3.4.2.6. Geometrik Düzeltme Faktörü

x, y, z eksenleri ve oluk koordinatlarının bulunduğu x', y', z' koordinatları Şekil 3.30.a'da görülmektedir. Oluk şeklinin bulunduğu katı-sıvı arayüzeyine paralel x' eksen ve bu eksene dik aynı düzlemdeki y' eksenindeki koordinatlar x ve y koordinatlarına 3.16 ve 3.17 Eşitlikleri yardımıyla dönüştürülür. x' ve x arasındaki koordinat dönüşümü;

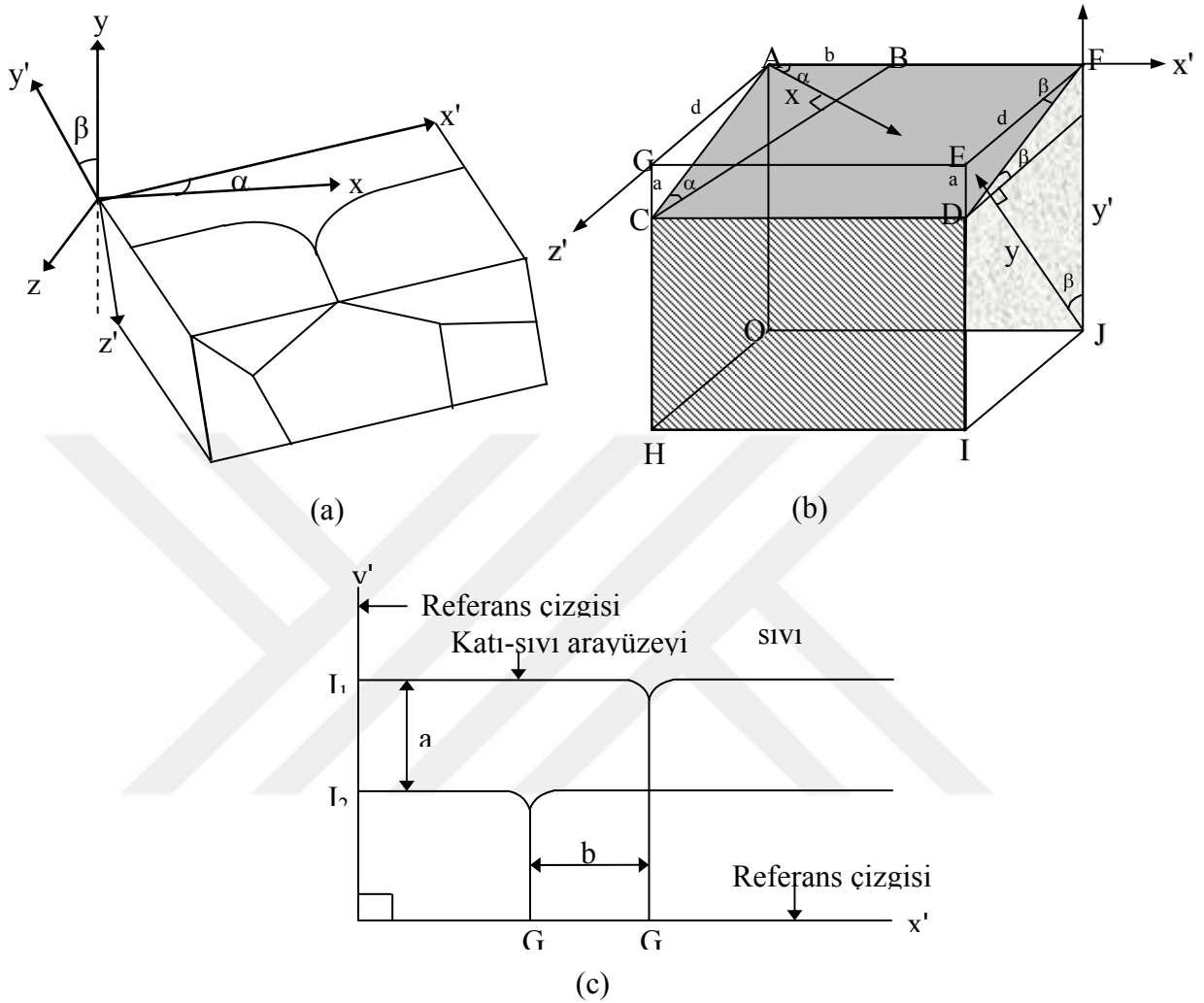
$$x = x' \cos \alpha = x' \frac{\sqrt{a^2 + d^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + d^2}} \quad (3.16)$$

olarak, y' ve y arasındaki bağıntı da

$$y = y' \cos \beta = y' \frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}} \quad (3.17)$$

formülleriyle gerçekleştirilir [62]. Eşitlik (3.16)'da α açısının sıfır olması b değerinin, Eşitlik (3.17)'de β açısının sıfır olması durumunda da b değerinin sıfır olacağı görülmektedir. α ve β açılarının birlikte sıfır olduğu durumlarda ise a ve b değerleri sıfır olmakta ve Şekil 3.30.c'deki katı-sıvı arayüzey düzlemlerinin çakışması anlamına gelmektedir. Buradan x' ve y' koordinatları kullanılarak x ve y koordinatlarına dönüşümün gerçekleşebildiği görülmektedir [1,89].

Şekil 3.30'da görülen a, b ve d değerlerinin ölçülmesi ile koordinat dönüşümünün yapılarak gerçek x, y koordinatları tespit edilmiştir. Bunun için Şekil 3.30.c'deki gibi oluğun bulunduğu yüzeye yakın bir noktadan birbirine dik x' ve y' eksenleri çizilir. Mikrometre yardımıyla çizilen bu eksenlerin oluk şekline olan uzaklıkları ve numunenin kalınlığı ölçülür. Sonrasında oluğun bulunduğu yüzey zımparalanarak yaklaşık 50 μm yüzeyden alınır ve numune tekrar parlatılarak dağlanır. Aynı oluğun yine x' ve y' eksenlerine olan uzaklıkları ölçülür. Numune kalınlığı (d_2) numunenin 10 farklı yerinden ölçüm alınması ve alınan bu ölçümlerin ortalaması ile bulunur. *Adobe Photosop* programında iki fotoğrafın üst üste getirilerek a ve b yerdeğiştirmeleri bulunur. Numune kalınlıkları arasındaki fark olan d ise d_1 ve d_2 'nin farkı alınarak elde edilir. Bulunan bu değerler Eşitlik (3.16) ve (3.17)'de yerlerine yazılarak gerçek koordinatlar elde edilir. Oluk koordinatları ölçümünden gelebilecek hata % 0,2'dir.



Şekil 3.30. a) Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları (x ve y) ile ölçülen koordinatları (x' ve y') arasındaki bağıntının şematik gösterimi, b) Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi: Burada B tane arayüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. C ise tane arayüzey oluşunun HIDC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. $AB = b$, $CG = ED = a$ ve $AG = d$, c) Tane arayüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yerdeğiştirmesinin şematik gösterimi [89].

3.4.3. Numunelerin Mikroyapılarının Gözlenmesi

Kesme cihazında enine kesitleri alınan, otomatik zımparalama ve parlatma cihazında zımparalandıktan sonra parlatılıp dağlanan numunenin SEM (Taramalı Elektron

Mikroskobu) cihazında mikroyapısı incelenmiştir. Ayrıca SEM cihazında mikroyapıyı oluşturan fazların elementer analizi yapılmıştır. Kullanılan SEM cihazının fotoğrafı Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.31. SEM cihazı fotoğrafı.

Çalışılan malzemeler metalik olduğundan SEM cihazında incelenebilmesi için ayrıca kaplanmasına ihtiyaç duyulmamıştır. ZEISS EVO-LS10 marka SEM cihazı yardımıyla yüksek kalitede ve çok küçük ölçeklerde (nanometre mertebesinde) görüntüler alınabilmekte ve EDX (elementer analiz) yapılabilmektedir.

3.4.4. Gibbs–Thomson Katsayıları

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilebilmesi için Gibbs-Tomson katsayısının bilinmesi gerekmektedir. Gibbs-Thomson katsayısı (Γ),

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilen Gibbs-Thomson denkleminde bulunmaktadır. Bu eşitlikteki r değeri eğrilik yarıçapı ve ΔT_r değeri ise eğrilik alt soğumasıdır. Gündüz ve Hunt [23] radyal ısı akış sistemini kullanarak elde ettikleri oluk şekillerinden yazmış oldukları bilgisayar programı yardımıyla Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamışlardır. Ek-1’de verilen bu program Q-Basic programlama dili kullanılarak yazılmıştır. Program

vasıtasıyla Gibbs-Thomson katsayısının elde edilebilmesi için R değeri (termal iletkenliklerin oranı), G_k değeri (katı fazın sıcaklık gradyenti) ve oluk koordinatlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu katsayının elde edilmesindeki toplam deneysel hata yaklaşık % 8'dir.

3.4.5. Erime Entropisi

Gibbs-Thomson katsayısı (Γ) bilinen bir numunenin katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilebilmesi için birim hacim başına erime entropisinin (ΔS^*) bilinmesi gerekir. İkili alaşımlarda erime entropisi,

$$\Delta S^* = \frac{RT_E}{m_s V_K} \frac{C_K - C_s}{(1 - C_s)C_s} \quad (3.19)$$

formülü ile verilir [12]. Burada R gaz sabiti, T_E alaşımın erime sıcaklığı, m_s sıvılık eğrisinin eğimi, V_K molar hacim, C_K katı fazın bileşimi ve C_s 'de sıvı fazın bileşimidir. Sıvılık eğrisinin eğimi (m_s) alaşımın faz diyagramından hesaplanarak bulunurken, Molar hacim (V_K) örgü parametreleri kullanılarak bulunur. V_K molar hacmi,

$$V_K = V_c N_a \frac{1}{n} \quad (3.20)$$

formülünden hesaplanır. Formüldeki V_c değeri birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n değeri ise birim hücre başına düşen atom sayısıdır.

Eşitlik (3.19)'den entropi değişimi tespit edilirken yapılması muhtemel hata; erime noktası, molar hacim, sıvılık eğrisinin değeri ile katı ve sıvı fazların bileşimlerinin tespit edilmesindeki hataların toplamıdır. Bu hata,

$$\left| \frac{\Delta(\Delta S^*)}{\Delta S^*} \right| = \left| \frac{\Delta T_E}{T_E} \right| + \left| \frac{\Delta V_K}{V_K} \right| + \left| \frac{\Delta m_s}{m_s} \right| + \left| \frac{\Delta f(C_K, C_s)}{f(C_K, C_s)} \right| \quad (3.21)$$

şeklinde yazılabilir. Alaşımın erime noktası ± 0.5 °C hassasiyetle tespit edildiğinden $|\Delta T_E / T_E| \approx \% 0.1$ olur. Molar hacmin tespit edilmesinden gelen hata ise $|\Delta V_K / V_K| \approx \%$

0.05'dir. Katı ve sıvı fazın bileşimlerinin belirlenmesindeki deneysel hata ise % 0.5'dir. Faz diyagramından m_s değerinin tespit edilmesinden gelen hata yaklaşık % 4'dür [24]. Böylece entropi değişiminin tespit edilmesindeki toplam hata bu değerlerin toplanmasıyla % 5 olarak bulunur.

Üçlü ötektik sistemlerde katı faz için birim hacim başına erime entropisini denklem (3.19)' dan elde etmek oldukça zordur. Bu sebeple yeni bir metod geliştirilmiştir. Sabit basınçta farklı T_1 ve T_2 sıcaklıklarında birim hacim başına erime entropisi,

$$\Delta S_1^* = \frac{\Delta q_1}{T_1} \quad (3.22)$$

$$\Delta S_2^* = \frac{\Delta q_2}{T_2} \quad (3.23)$$

formülleri ile ifade edilir. Burada Δq_1 ve Δq_2 erime sıcaklığında sistem tarafından emilen veya yayılan ısıdır. Katı faz aynı ise ve T_1 ile T_2 arasındaki sıcaklık farkı da küçükse, Δq_1 'in değeri Δq_2 'ye yaklaşır ve $\Delta q_1 \approx \Delta q_2$ olur. Denklem (3.23), Denklem (3.22)'e bölündüğünde

$$\Delta S_2^* = \Delta S_1^* \frac{T_1}{T_2} \quad (3.24)$$

elde edilir. Eğer T_1 sıcaklığında ΔS_1^* 'in değeri bilinir veya ikili ötektik sisteminden katı faz için belirlenir ise T_2 sıcaklığındaki ΔS_2^* 'nin değeri üçlü ötektik sistemdeki aynı katı faz için T_1 , T_2 ve ΔS_1^* değerleri yardımıyla denklem (3.24) kullanılarak bulunabilir.

3.4.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Bulunuşu

Gibbs-Thomson katsayısı ve erime entropisi bilinen alaşımın katı-sıvı arayüzey enerjisi, Gibbs-Thomson denkleminde;

$$\Gamma = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \quad (3.25)$$

elde edilir. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, σ_{ks} ise katı-sıvı arayüzey enerjisidir. Gündüz ve Hunt [23] tarafından yazılan nümerik programla Gibbs-Thomson katsayısı bulunur ve erime entropisi 3.19 eşitliğinden hesaplanır ise katı-sıvı arayüzey enerjisi

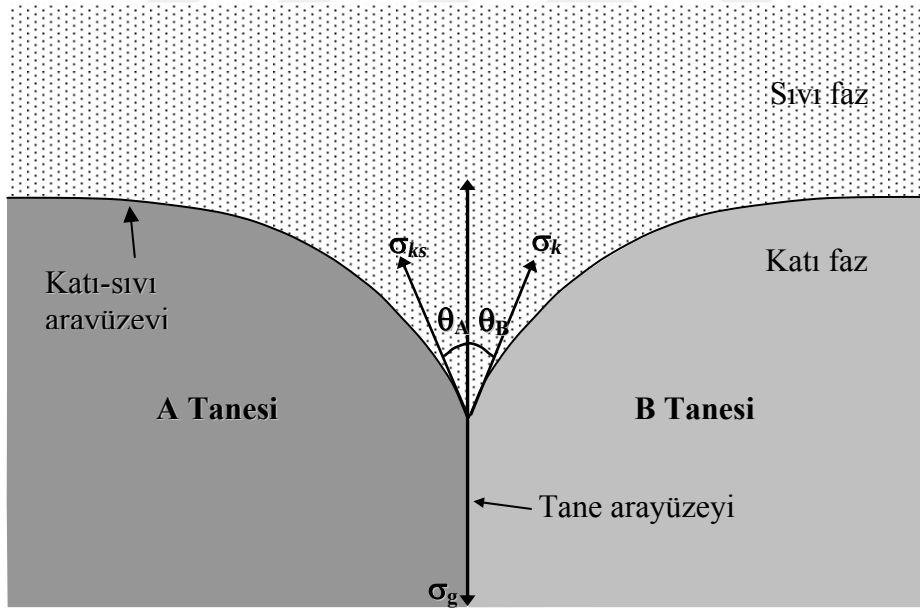
Eşitlik (3.25) ile elde edilir. Γ 'nın hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata % 8, ΔS^* 'nin belirlenmesindeki muhtemel deneysel hata ise % 5'dir. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata % 13 olur.

3.4.7. Tane Arayüzey Enerjisi

Elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinden faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir [89]. Şekil 3.32'de gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos \theta_A + \sigma_{ks}^B \cos \theta_B \quad (3.26)$$

şeklindedir. Burada θ_A ve θ_B katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenini ile yaptığı açılardır.



Şekil 3.32. Tane arayüzey oluk şekli.

Eğer arayüzeyin her iki tarafındaki taneler aynı ise tane arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cos \theta \quad (3.27)$$

olur. Katı-sıvı arayüzey enerjisi hesaplanıp θ açısı da nümerik programdan belirlendiğinde tane arayüzey enerjisi 3.27 eşitliği yardımıyla elde edilir.

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata % 13 ve tane arayüzey oluk açılarının ölçümünden de yaklaşık % 1 standart sapma geldiğinden, tane arayüzey enerjilerinin hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata % 14'tür.



4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Üçüncü bölümde deney sistemi tanıtılarak bir deneyin yapılışı anlatılmıştı. Bu bölümde ise tez kapsamında çalışılan Sn-Mg-Zn, Al-Sb-Zn ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerinin özellikleri ve elde edilen deney sonuçları tartışılacaktır. Bu tez çalışmasında elde edilen deneysel sonuçlar sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir;

- Seçilen alaşımların özelliklerinin anlatılması
- Alaşımların bileşimlerinin tayin edilmesi
- Alaşımın erime noktasının tespit edilmesi ve termokapılların kalibrasyonu
- Fazların termal iletkenlik değerleri
- Tane arayüzey oluklarının elde edilmesi
- Alaşımların mikroyapı fotoğrafları
- Elde edilen olukların sıcaklık gradyentleri
- Büyütme çarpanının bulunuşu
- Oluk şekillerinden Gibbs-Thomson katsayısının bulunuşu
- Erime entropisinin tespit edilmesi
- Katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanması
- Tane arayüzey enerjisinin elde edilmesi

- Sonuç ve tartışma

4.2. Alaşımı Oluşturan Metallerin ve Alaşımların Özellikleri

Bu kısımda çalışılan üçlü alaşım sistemlerinin ve bu sistemleri oluşturan metallerin özellikleri incelenecektir. Ayrıca bu alaşım sistemlerin uygulama alanları ve günümüzde kullanıldıkları yerler anlatılacaktır.

4.2.1. Sn-Mg-Zn Alaşım Sistemi

Kalay (Sn) kolayca lehimlenebilmesi ve diğer metallere kıyasla oldukça düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle lehim alaşımları için oldukça önemli bir metaldir. Günümüzde kalay içeren alaşımlar elektronik cihazlarda lehim malzemesi olarak kullanılmaktadır [150].

Magnezyum (Mg) içeren alaşımlar düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve iyi döküm yapılabilme gibi özelliklerinden dolayı otomobil, elektronik ve havacılık endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [151,152].

Kalay-magnezyum (Sn-Mg) alaşımları mikroyapısının kararlı olması, hafif olması, korozyona karşı dirençli olması, yüksek gerilme ve kolay döküm yapılabilme gibi birçok tercih edilen özelliklerinden dolayı 20. yüzyılın başlarından beri sanayide ve teknolojiye kullanılmaktadır [153,154]. Kalay ve magnezyum tabanlı alaşımların kullanım alanları gelişen teknolojiyle beraber son yıllarda daha da artmıştır. Kalay-magnezyum (Sn-Mg) içeren alaşımlar Li-iyon bataryalarında taşıyıcı anod malzemesi olarak da çokça kullanılmaktadır [155].

Kalay-magnezyum (Sn-Mg) alaşımına çinko (Zn) ilave edilmesi malzemenin mekanik özelliklerinin ve korozyon direncinin artırılmasını sağlamaktadır [154]. Bundan dolayı Sn-Mg-Zn üçlü alaşım sistemi Sn-tabanlı alaşım sistemlerinin en önemlilerinden biridir [156]. Tablo 4.1’de Sn-Mg-Zn üçlü alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Sn-Mg-Zn alaşımını oluşturan metallerinin zellikleri.

Metal	Erime Noktası (K)	Kaynama Noktası (K)	Yoğunluğu (g/cm³)	Atom Ağırlığı (g/mol)
Sn	505	2875	7,26	118,71
Mg	923	1863	1,74	24,31
Zn	692,7	1180	7,14	65,41

4.2.2. Zn-Al-Sb Alaşım Sistemi

Klasik lehim malzemesi olarak kullanılan alaşım Sn-Pb alaşımıdır. Kurşunun tabiata ve çevreye verdiği zararlardan dolayı son yıllarda yeni alternatif lehim malzemeleri elde edilmeye çalışılmaktadır. Ancak kurşun ihtiya etmeyen bu yeni alternatiflerin ise çok yüksek erime sıcaklığına sahip olmaması gerekmektedir. Zn-Al-Sb l alaşım sistemi, erime noktası çok da düşük olmamasına rağmen alaşımı oluşturan malzemelerin maliyetinin düşük olması ve kurşun ihtiya etmemesinden dolayı kurşunsuz lehim malzemesi olmaya önemli bir adaydır [157-160]. Tablo 4.2’de Zn-Al-Sb l alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Zn-Al-Sb l alaşım sistemini oluşturan metallerin zellikleri.

Metal	Erime Noktası (K)	Kaynama Noktası (K)	Yoğunluğu (g/cm³)	Atom Ağırlığı (g/mol)
Zn	692,68	1180	7,14	65,41
Al	933,47	2792	2,70	26,98
Sb	903,78	1860	6,70	121,76

4.2.3. Al-Cu-Si Alaşım Sistemi

Alüminyum tabanlı alaşımlar iyi ısısıl ve elektriksel iletkenliğe, düşük yoğunluğa, yüksek gerilmeye, kolay döküm yapılabilme ve kabul edilebilir korozyon direncine sahip olma gibi özelliklere sahiptir [161,162]. Alüminyum alaşımları uzay ve otomotiv

sanayiinde birçok uygulama alanına sahiptir. Otomobil sanayiinde motor koruma ve silindir başları gibi birçok otomobil parçasında kullanılmaktadır [163,164].

Alüminyum tabanlı alaşımların en önemlilerinden biri Al-Cu-Si alaşımıdır. Al-Cu-Si üçlü alaşımının gerilmesi Al-Si alaşımından daha iyi iken, korozyon direnci de Al-Cu ikili alaşımından daha iyidir [165]. Al-Cu-Si alaşımı hafif olması, düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı otomotiv endüstrisi başta olmak üzere birçok teknolojik alanda kullanılmaktadır. Al-Cu-Si alaşımının ötektik kompozisyonda seçilmesinin sebebi ve avantajı ise ötektik kompozisyonda malzemelerin düşük erime noktasına ve homojen bir yapıya sahip olmalarıdır. Ayrıca ötektik malzemeler lehimlemede sıklıkla kullanılmaktadır [161,162,166-168]. Tablo 4.3’de Al-Cu-Si üçlü alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Al-Cu-Si üçlü alaşım sistemini oluşturan metallerin özellikleri.

Metal	Erime Noktası (K)	Kaynama Noktası (K)	Yoğunluğu (g/cm³)	Atom Ağırlığı (g/mol)
Al	933,47	2792	2,70	26,98
Cu	1357,77	2875	8,96	63,55
Si	1687	3538	2,33	28,08

Bu doğrutuda teknik ve yapısal özellikleri araştırılarak faz diyagramları tespit edilen Mg-Sn-Zn, Zn-Al-Sb, Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımlarının deneysel çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir. Bu tez çalışması neticesinde pek çok değerli termofiziksel verinin malzeme bilimine kazandırılması hedeflenmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar ilgili teorik modellerle ve literatürde yer alan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak elde edilen deneysel verilerin güvenilirliği test edilecektir.

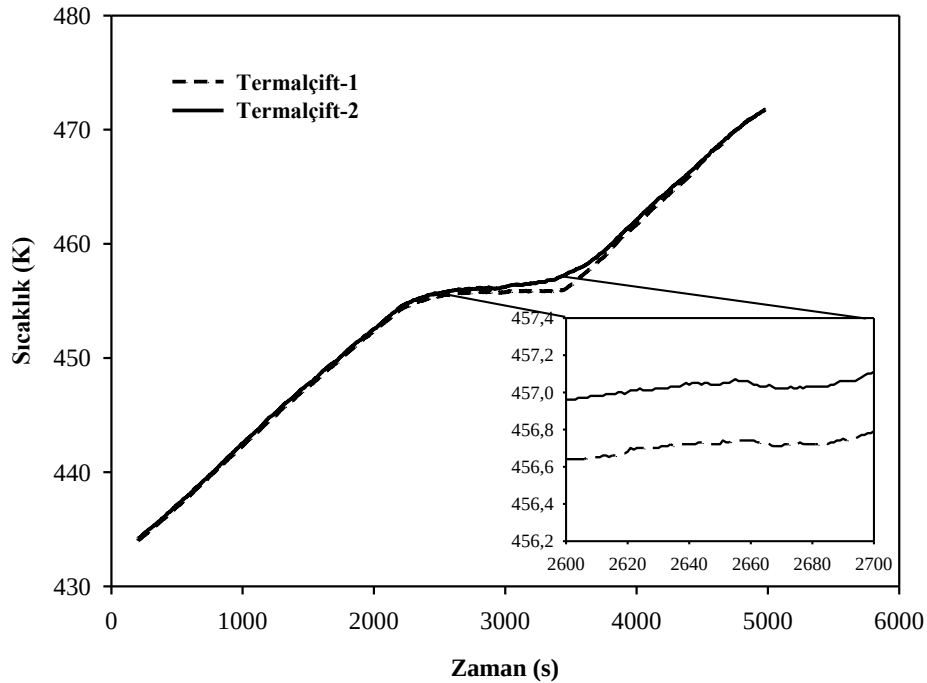
4.3. Alaşımların Bileşimlerinin Tespit Edilmesi

Alaşımların bileşiminin tespit edilmesinde alaşım sistemine ait literatürde bulunan faz diyagramları kullanılmaktadır. Sn-Mg-Zn alaşımının faz diyagramından [154] alaşımların bileşimi ötektik bileşim olan Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn olarak seçilmiştir. Bu bileşim seçilerek gerçekleştirilen deneylerde katı Sn fazına ait oluk şekilleri elde

edilmiştir. Zn-Al-Sb alaşımlar sisteminin bileşimi ise alaşımlar sistemine ait faz diyagramından [157] Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb olarak seçilmiştir. Bu alaşımlar için yapılan deneyler sonucunda katı Zn fazının oluk şekilleri elde edilmiştir. Üçlü Al-Cu-Si alaşımlarının faz diyagramından [166] alaşımların ötektik bileşiminin Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si olarak tespit edilmiştir. Al-Cu-Si ötektik alaşımlar Al çözelti fazı, Si fazı ve θ (CuAl_2) fazından oluşmaktadır. Al-Cu-Si deneyleri sonucunda katı Al, katı CuAl_2 ve katı-katı fazlarına ait olan oluk şekilleri elde edilmiştir.

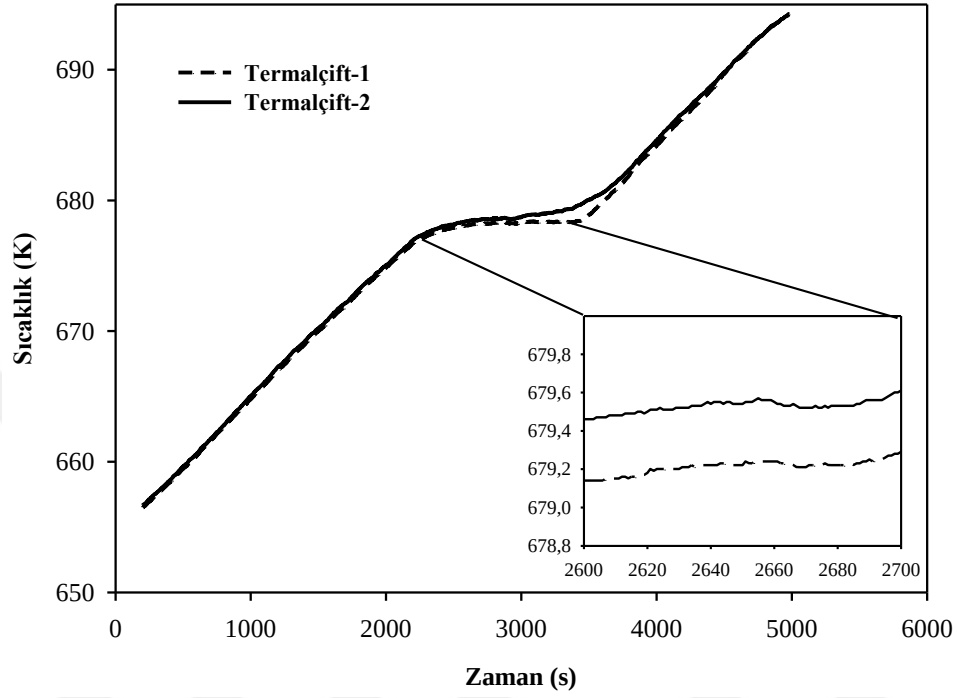
4.4. Alaşımların Erime Noktasının Tespit Edilmesi ve Termal Çiftlerin Kalibrasyonu

Alaşımların erime noktaları ilk olarak faz diyagramlarına bakılarak tespit edilmiştir. Kalibrasyon işlemi ile de termal çiftlerin okuma farklılıkları belirlenmiş ve aynı zamanda alaşımların erime noktaları deneysel olarak ölçülmüştür.

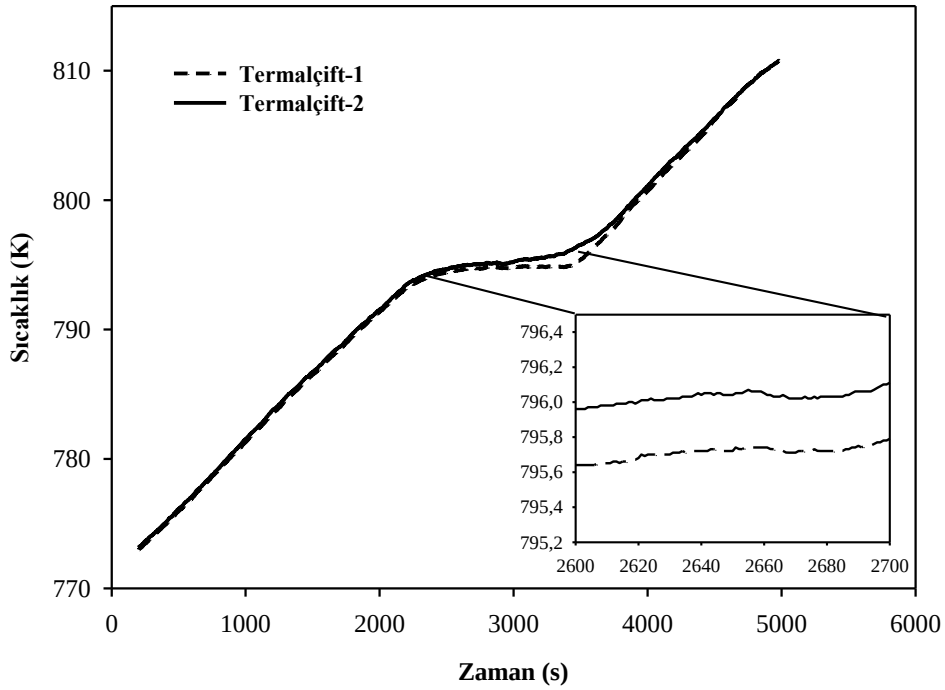


Şekil 4.1. Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımlarının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.

Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de alaşımların erime noktaları ve termal çiftlerin okuma farklılıkları görülmektedir.



Şekil 4.2. Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımlarının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.



Şekil 4.3. Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımlarının erime noktası ve termal çiftlerin kalibrasyonu.

Termal çiftlerin okuma farklılıkları yaklaşık $\pm 0,5$ K kadardır. Alaşımların kalibrasyon işleminde ölçülen erime noktaları faz diyagramlarındaki değerlerle uyum içerisinde.

Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımının erime noktası 456 K, Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımının erime noktası 678,5 K ve Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının erime noktası ise 795 K olarak ölçülmüştür.

4.5. Fazların Termal İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi

4.5.1. Katı Fazın Termal İletkenliği

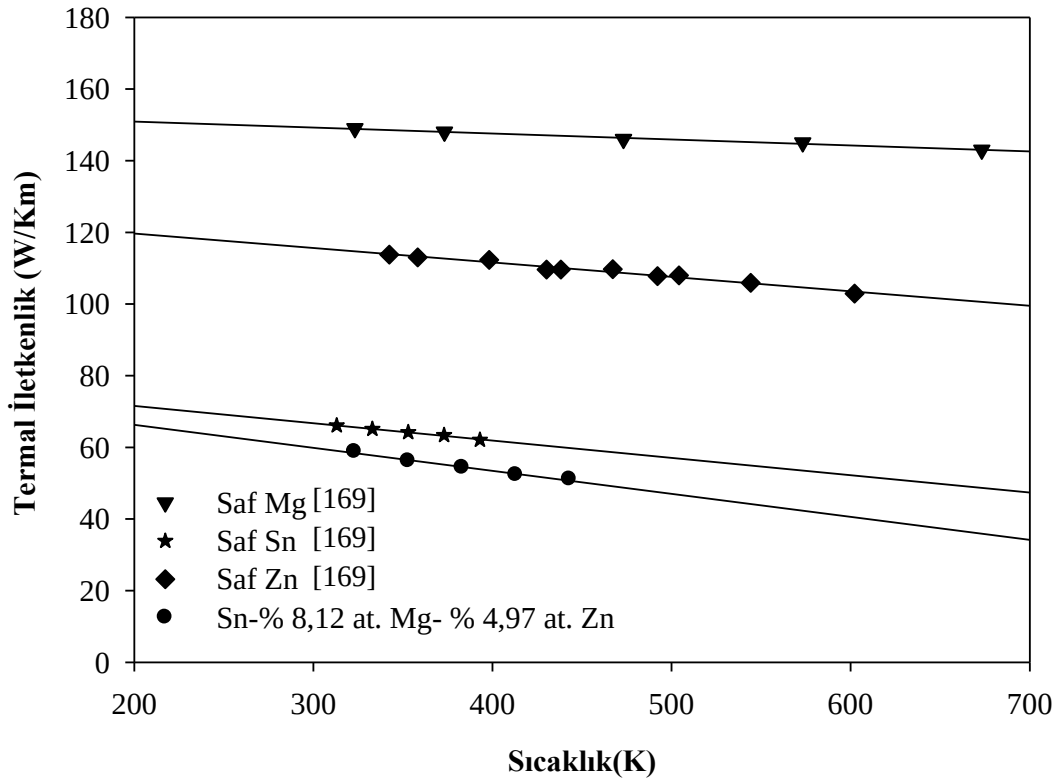
Termal iletkenlik deneylerinde, belirlenen her bir ölçüm sıcaklığında iki saat beklenilerek kararlı hal oluşması sağlanmıştır. Her bir ölçüm değerinde en az 3000 data alınmıştır. Numune içerisindeki termal çiftlerin ölçtüğü sıcaklık değerleri sıcaklık kaydedicisi sayesinde bilgisayara kaydedilmiştir.

Sonucun doğruluğunu arttırmak için hem ısıtma esnasında hem de soğutma esnasında ölçümler alınarak kaydedilmiştir. Deney sonucunda elde edilen verilerden alaşımın katı fazının termal iletkenlik değeri Eşitlik (3.5.) yardımıyla hesaplanmıştır.

Tablo 4.4. Sn -% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımında katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
323	28,32	1,37	14,97	20,54	325,58	324,95	0,62	58,77
353	37,84	1,84	20,00	36,74	356,33	355,16	1,17	56,17
383	45,72	2,23	24,16	53,82	386,47	384,70	1,77	54,35
413	52,92	2,69	27,97	75,30	416,1	413,54	2,57	52,29
443	59,62	3,07	31,51	96,58	445,31	441,93	3,37	51,07

Sn-Mg-Zn alaşımının katı fazının termal iletkenliğini hesaplarken kullandığımız ölçüm değerleri Tablo 4.4’de ve her bir ölçüm sıcaklığında bulunan termal iletkenlik değerleri kullanılarak çizilen grafiği ise Şekil 4.4’ de verilmiştir.



Şekil 4.4. Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn katı fazının termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.

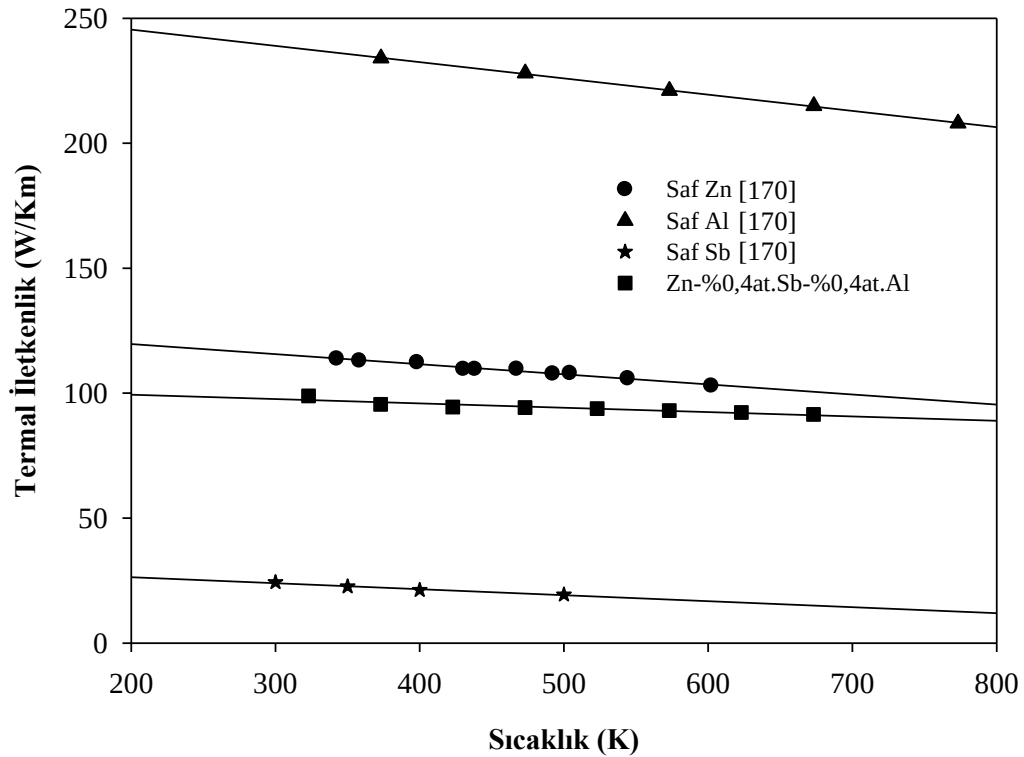
Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn bileşiminde hazırlanan Sn-Mg-Zn alaşımının katı fazının alaşımın erime noktasındaki termal iletkenlik değeri Şekil 4.4’deki grafiğin uzantısı alınarak 50,39 W/Km olarak elde edilmiştir.

Alaşımı oluşturan metallerin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi de Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4’de sıcaklıkla alaşımı oluşturan saf metallerin ve alaşımın termal iletkenliğinin azaldığı g r lmektedir. Ayrıca magnezyum’un termal iletkenliğinin en fazla, çinko’nun termal iletkenlik değerinin de en az olduğu bilinmektedir.

Zn-Al-Sb alaşımının katı fazının termal iletkenliği bulunurken kullanılan ölçüm değerleri Tablo 4.5’de ve her bir ölçüm sıcaklığındaki termal iletkenlik değerlerinin grafiği ise Şekil 4.5’ de verilmiştir.

Tablo 4.5. Ötektik Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımadaki katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V _{sh} (mV)	V _h (V)	I (A)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	K _K (W/Km)
323	27,30	1,40	14,43	20,20	324,20	323,91	0,29	98,92
373	42,53	2,16	22,48	48,55	374,08	373,36	0,72	95,52
423	55,02	2,76	29,08	80,26	422,27	421,06	1,21	94,43
473	64,57	3,69	34,13	125,93	474,90	473,00	1,90	94,21
523	76,77	4,57	40,58	185,43	516,07	513,26	2,81	93,80
573	88,27	4,90	46,65	228,61	572,01	568,52	3,50	93,01
623	99,05	5,30	52,35	277,45	621,07	616,79	4,28	92,24
673	108,76	5,81	57,48	334,16	662,09	656,89	5,20	91,45



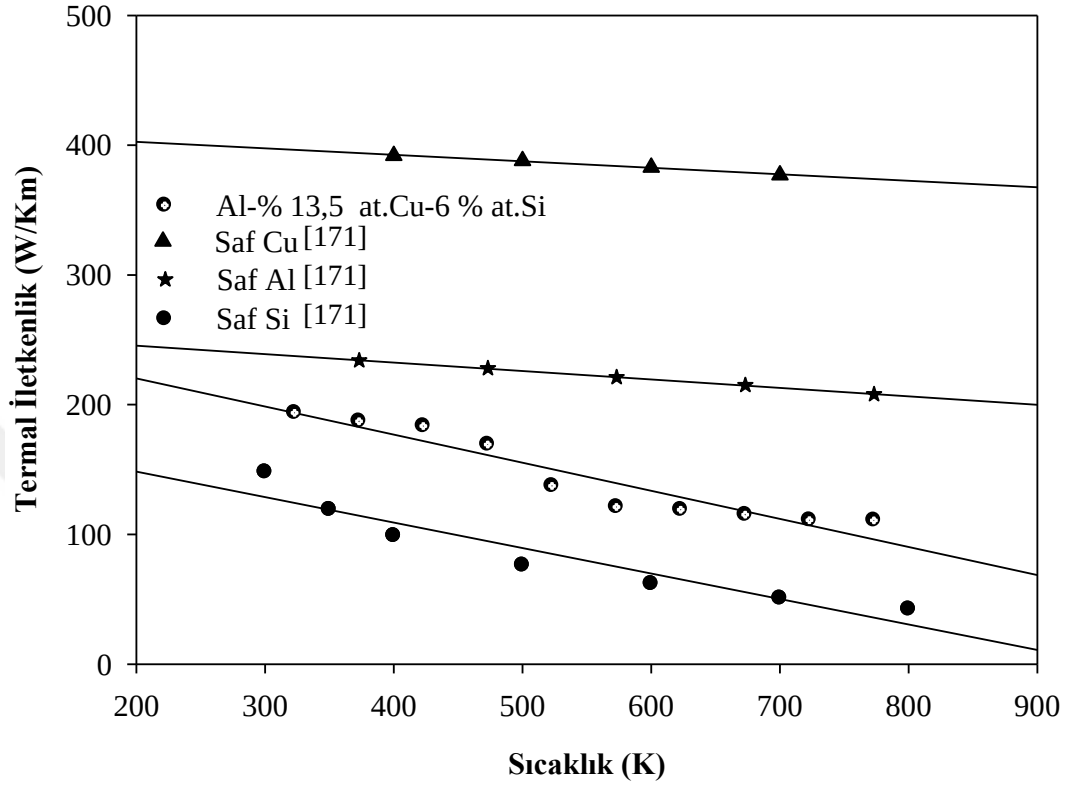
Şekil 4.5. Zn-Al-Sb sistemindeki ötektik katı fazının termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.

Ötektik Zn-% 0,4 at Al-% 0,4 at Sb katı fazının alaşımın erime noktasındaki termal iletkenlik değeri Şekil 4.5'deki grafiğin uzantısı alınarak 91,30 W/Km olarak elde edilmiştir. Katı Zn fazının termal iletkenliği ise literatürden alınmıştır. Alaşımı oluşturan metallerin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi de Şekil 4.5'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça saf metallerin ve alaşımın termal iletkenliğinin azaldığı görülmektedir.

Al-Cu-Si ötektik alaşımının katı fazının termal iletkenliği bulunurken kullanılan ölçüm değerleri Tablo 4.6'da ve her bir ölçüm sıcaklığındaki termal iletkenlik değerlerinin grafiği ise Şekil 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımında katı fazın termal iletkenlik ölçüm verileri.

T (K)	V_{sh} (mV)	V_h (V)	I (A)	Q (W)	T₁ (K)	T₂ (K)	ΔT (K)	K_K (W/Km)
323	36,98	0,83	19,55	16,22	325,93	325,82	0,11	193,70
373	59,71	1,36	31,56	42,92	375,19	374,9	0,29	187,27
423	74,24	1,74	39,24	68,35	426,12	425,64	0,48	183,48
473	90,46	2,10	47,81	100,21	476,46	475,7	0,76	169,34
523	110,37	2,56	58,34	149,34	526,05	524,66	1,39	137,38
573	124,48	2,91	65,79	191,46	575,42	573,41	2,02	121,22
623	140,57	3,34	74,30	248,15	625,16	622,5	2,66	119,08
673	156,86	3,71	82,91	307,58	675,09	671,68	3,41	115,21
723	171,82	4,37	90,81	396,86	726,00	721,44	4,56	111,06
773	191,10	4,50	101,02	455,60	770,61	765,37	5,24	110,9



Şekil 4.6. Al-Cu-Si sistemindeki ötektik katının termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si ötektik katı fazının alaşımın erime noktasındaki termal iletkenlik değeri Şekil 4.6'daki grafiğin uzantısı alınarak 90,57 W/Km olarak elde edilmiştir. Alaşımı oluşturan saf Al, Cu ve Si metallerinin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi de Şekil 4.6'da verilmiştir.

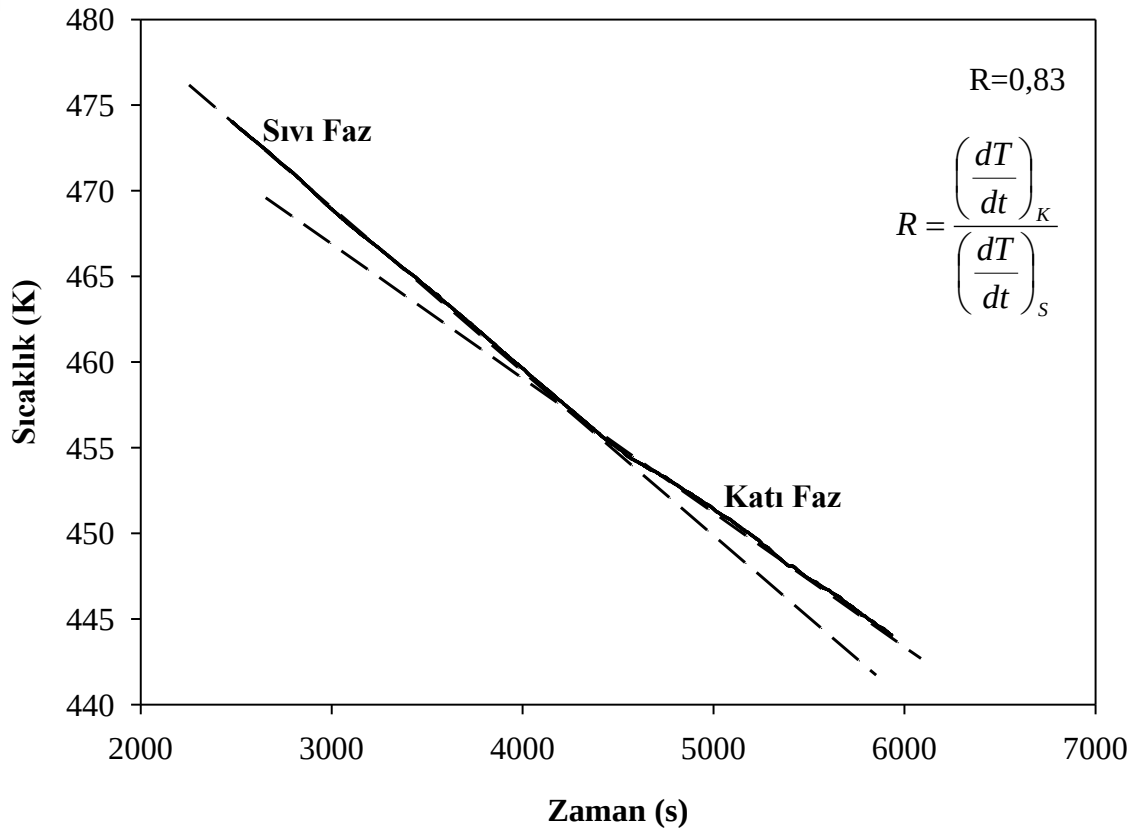
4.5.2. Sıvı Fazın Termal İletkenliği

Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımı için doğrusal katılaştırma fırını yardımıyla elde edilen Şekil 4.7'deki soğuma grafiğinden sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal iletkenliğine oranı olan R değerinin 0,83 olarak bulunduğu görülmektedir. Bu alaşımın ötektik katı fazının termal iletkenliği ($K_{K(ötektik)}$) Şekil 4.4'deki grafiğin uzantısı alınarak 50,39 W/Km olarak bulunmuştu. Ötektik sıvı fazın termal iletkenliğinin ötektik katı fazın termal iletkenliğine oranı olan $R_{ötektik}$ ve ötektik katı fazın termal iletkenlik

değeri olan $K_{K(\text{ötektik})}$ değerleri Eşitlik 4.1'de yerine yazılarak ötektik sıvı fazın termal iletkenlik değeri olan $K_{S(\text{ötektik})}$ bulunmuştur.

$$R_{\text{ötektik}} = \frac{K_{S(\text{ötektik})}}{K_{K(\text{ötektik})}} \quad (4.1)$$

denklemindeki $R_{\text{ötektik}}$ termal iletkenlik oranı 0,83 ve $K_{K(\text{ötektik})}$ ötektik katının termal iletkenlik 50,39 W/Km değerinden $K_{S(\text{ötektik})}$ ötektik sıvının termal iletkenliği 41,82 W/Km olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Ötektik Sn-% 8,12 at. Mg-%4,97 at. Zn fazının soğuma eğrisi.

Sn-Mg-Zn alaşımındaki Sn katı fazının termal iletkenliği $K_{K(Sn)}$ 59,44 W/Km [169] olarak literatürden alınmıştır. Sn fazının termal iletkenlik oranı olan R_{Sn} değeri, bulunan $K_{S(\text{ötektik})}$ ötektik sıvının termal iletkenliği ve literatürden alınan katı Sn fazının termal iletkenliği olan $K_{K(Sn)}$ değerlerinin Eşitlik 4.2'de yerine yazılmasıyla bulunmuştur.

$$R_{Sn} = \frac{K_{S(\text{ötektik})}}{K_{K(Sn)}} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'deki R_{Sn} değeri; $K_{S(\text{ötektik})}$ ötektik sıvının termal iletkenliği 41,82 W/Km değerinin, Sn fazının termal iletkenlik değeri olan 59,44 W/Km [169] değerine bölünmesiyle 0,70 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. Sn-Zn-Mg üçlü alaşımının erime noktasında katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri ve literatürle mukayesesi.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K_K (W/Km)	$R=K_S/K_K$
Sn-Mg-Zn	Ötektik Sıvı (Sn-% 8,12 at.Mg-% 4,97 at. Zn)	456	41,82	0,83
	Ötektik Katı (Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn)		50,39	
	Ötektik Sıvı (Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn)	456	41,82	0,70
	Katı (Sn)		59,4[169]	
Sn-Bi-Ag [147]	Ötektik Sıvı (Sn-% 10 at. Bi-% 2 at. Ag)	480,65	22,96	0,72
	Ötektik Katı (Sn-% 10 at. Bi-%2 at. Ag)		31,89	
	Ötektik Sıvı (Sn-% 10 at. Bi-%2 at. Ag)	480,65	22,96	0,65
	Katı (Sn-% 8,4 at. Bi)		35,50	
Sn-Bi-In [140]	Sıvı (In-% 21,23 at. Bi-% 19,04 at. Sn)	332,15	28,07	0,96
	Katı (In-% 21,23 at. Bi-% 19,04 at. Sn)		29,24	
	Sıvı (In-% 21,23 at. Bi-% 19,04 at. Sn)	332,15	28,07	0,89
	Katı Sn çözeltisi (Sn-% 40,14 at. In-% 16,11 at. Bi)		31,56	
Sn-Ag-In [142]	Ötektik Sıvı (Sn-% 4,4 at. Ag-% 2,1 at. In)	490,65	42,50	0,68
	Ötektik Katı (Sn-% 4,4 at. Ag-% 2,1 at. In)		62,50	
	Ötektik Sıvı (Sn-% 4,4 at. Ag-% 2,1 at. In)	456	42,50	0,73
	Sn çözeltisi (Sn-% 2,1 at. In)		58,40	

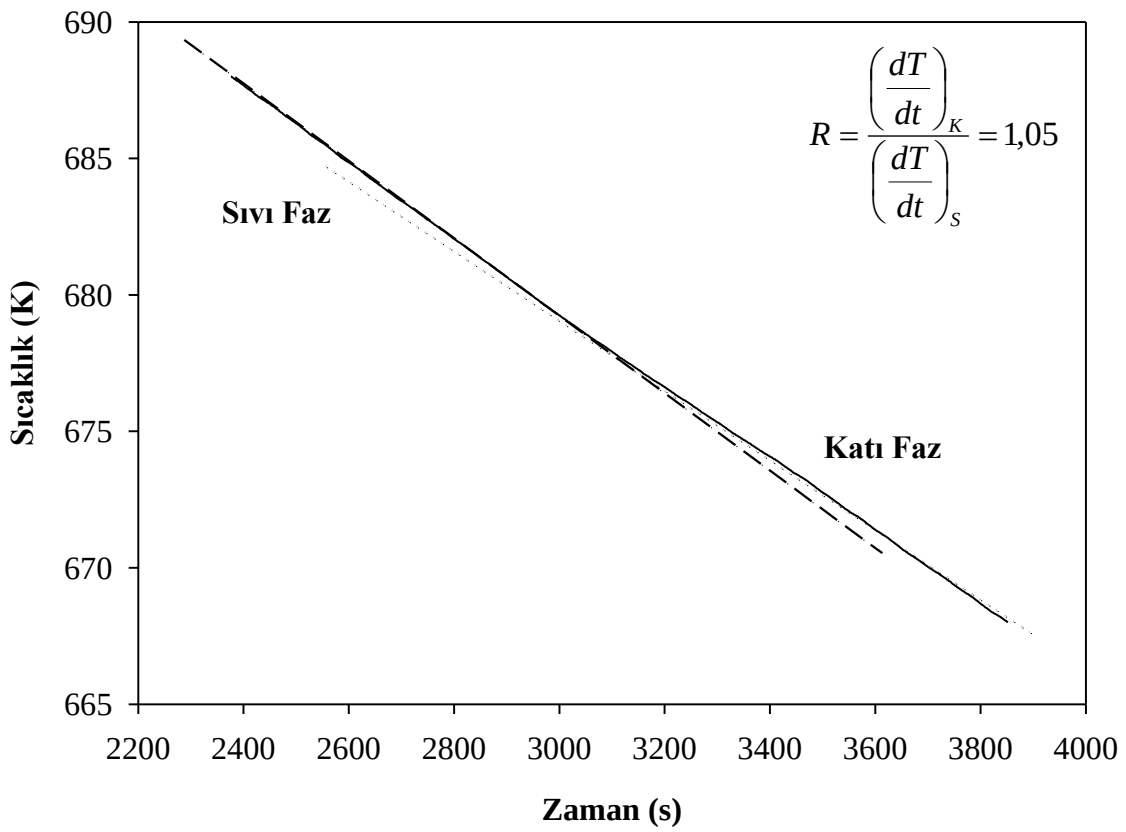
Tablo 4.7'nin devamı

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K_K (W/Km)	$R=K_S/K_K$
Sn-Zn [172]	Ötektik Sıvı (Sn-% 8,9 wt. Zn)	472	21,10	-
	Ötektik Katı (Sn-% 8,9 wt. Zn)		35,74	
Sn-Sb [132]	Peritektik sıvı (Sn-% 7,8 at. Sb)	518,65	34,42	0,85
	Peritektik katı (Sn-% 7,8 at. Sb)		40,50	
	Peritectic liquid (Sn-% 7,8 at. Sb)	518,65	34,42	1,07
	Katı (Sn-% 41,4 at. Sb)		31,98	
	Liquid (Sn-% 5 at. Sb)	518,65	22	0,51
	Katı (Sn-% 5 at. Sb)		43	
Sn-Cu [126]	Ötektik Sıvı (Sn-% 1,3 at. Cu)	500,15	44,76	0,76
	Ötektik Katı (Sn-% 1,3 at. Cu)		58,90	
	Ötektik Sıvı (Sn-% 1,3 at. Cu)	456	44,76	0,75
	Katı Sn		59,88	
Sn-Pb [23]	Liquid (Sn-% 26,1 at. Pb)	456	32,2	0,80
	Katı (Sn-% 26,1 at. Pb)		40,1	

Sn-Mg-Zn alaşımında bulunan fazların termal iletkenlik değerleri ile termal iletkenlik değerlerinin oranı olan R değerleri ve bulunan değerlerin literatürdeki Sn-tabanlı alaşımlardaki termal iletkenlik değerleriyle karşılaştırılması Tablo 4.7'de verildi. Tablo 4.7 incelendiğinde Sn-Mg-Zn alaşımının deneyinde bulunan termal iletkenlik değerleri ve oranlarının literatürdeki değerlerle uyum içerisinde olduğu grlmektedir.

Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımı için elde edilen şekil 4.8'deki soğuma grafiğinden termal iletkenlik oranı olan R değerinin 1,05 olarak bulunmuştur. Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4

at. Sb alaşımının ötektik katı fazının termal iletkenliği ($K_{K(ötektik)}$) Şekil 4.5'deki grafiğin uzantısı alınarak 91,30 W/Km olarak bulunmuştu. Ötektik sıvı fazın termal iletkenliğinin ötektik katı fazın termal iletkenliğine oranı olan $R_{ötektik}$ ve ötektik katı fazın termal iletkenlik değeri olan $K_{K(ötektik)}$ değerleri Eşitlik 4.1'de yerine yazılarak ötektik sıvı fazın termal iletkenlik değeri olan $K_{S(ötektik)}$ 95,87 W/Km olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. Ötektik Zn-% 0,4 at Al-% 0,4 at Sb fazının soğuma eğrisi.

Zn-Al-Sb alaşımındaki Zn katı fazının termal iletkenliği $K_{K(Zn)}$ 100,90 W/Km olarak literatürden [170] alınmıştır. Zn fazının termal iletkenlik oranı olan R_{Zn} değeri, bulunan $K_{S(ötektik)}$ ötektik sıvının termal iletkenliği 95,87 W/Km ve literatürden alınan $K_{K(Zn)}$ katı Zn fazının termal iletkenliği olan 100,90 W/Km [170] değerlerinin Eşitlik 4.2'de yerine yazılmasıyla 0,95 olarak bulunmuştur.

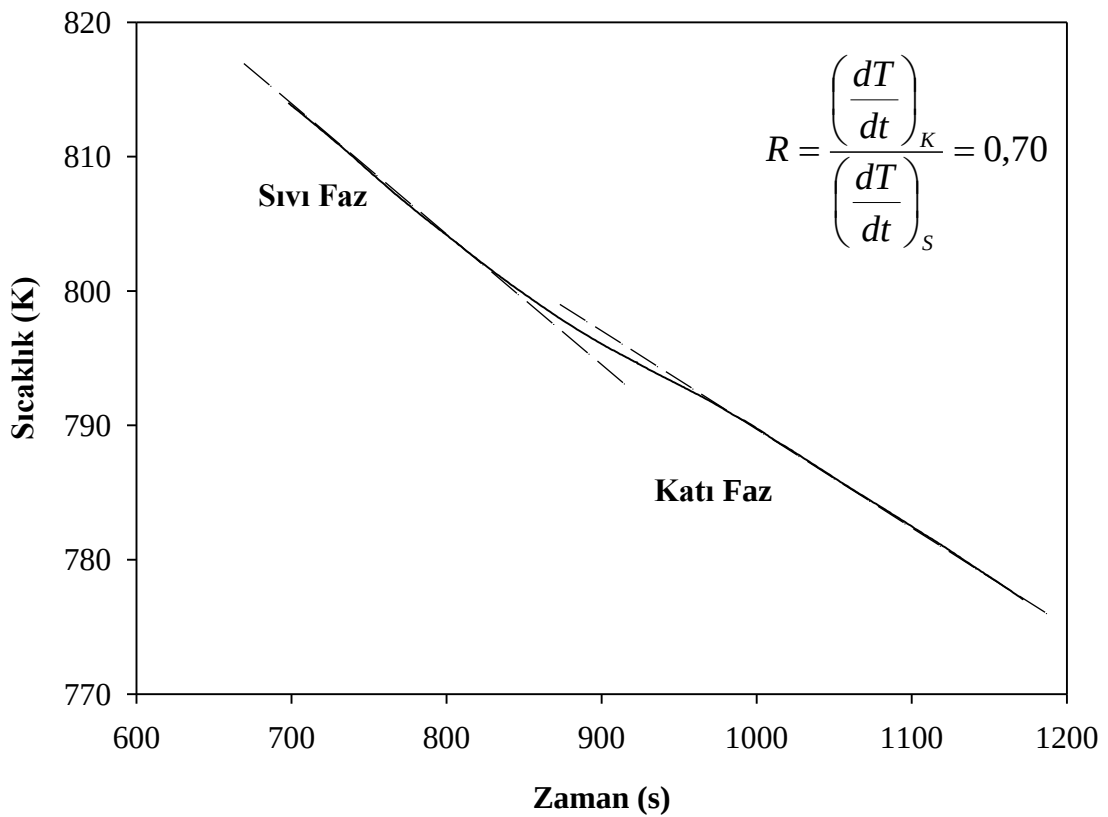
Zn-Al-Sb alaşımında bulunan fazların termal iletkenlik değerleri ve bulunan değerlerin literatürdeki Zn-tabanlı alaşımlardaki termal iletkenlik değerleriyle karşılaştırılması ise Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Zn tabanlı alaşımlarda katı fazın termal iletkenliği değerleri ve R oranları.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K_K (W/Km)	$R=K_S/K_K$
Zn-Al-Sb	Ötektik Sıvı (Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb)	678,5	95,87	1,05
	Ötektik Katı (Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb)		91,30	
	Ötektik Sıvı (Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb)	678,5	95,87	0,95
	Katı Zn [170]		100,90	
Zn-Al-Bi [135]	Sıvı (Zn-% 12,7 at. Al-% 1,6 at. Bi)	649,15	115,33	0,85
	Katı (Zn-% 3,0 at. Al-% 0,3 at. Bi)		135,68	
Zn-Cu [173]	Peritektik Sıvı (Zn- % 1,8 at. Cu)	695,65	114,7	0,81
	Zn Çözeltisi (Zn- % 2,8 at. Cu)		141,6	
	Peritektik Sıvı (Zn-% 1,8 at. Cu)	695,65	114,7	0,84
	ϵ (CuZn ₅) Fazı (Zn-% 12 at. Cu)		136,3	
Zn-Al [119]	Katı (Zn- % 11,3 at. Al)	653	122	0,89
	Sıvı (Zn-% 11,3 at. Al)		108,6	
	Katı Zn Çözeltisi (Zn-% 2,4 at. Al)	653	106,5	1,02
	Sıvı (Zn-% 11,3 at. Al)		108,6	

Tablo 4.8 incelendiğinde bu çalışmada Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımı için elde edilen katı Zn fazının termal iletkenlik değerleri ve termal iletkenlik değerlerinin oranlarının literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyum içerisinde olduğu grlmektedir.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si alaşıımı için doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak elde edilen Şekil 4.9'daki soğuma grafiğinden R değerinin 0,70 olduğu görülmektedir. Alaşımın ötektik katı fazının alaşımın erime noktasındaki termal iletkenliği ($K_{K(\text{ötektik})}$) Şekil 4.6'daki grafiğin uzantısı alınarak 90,57 W/Km olarak bulunmuştur. Ötektik sıvı fazın termal iletkenliğinin ötektik katı fazın termal iletkenliğine oranı olan $R_{\text{ötektik}}$ ve ötektik katı fazın termal iletkenlik değeri olan $K_{K(\text{ötektik})}$ değerleri Eşitlik 4.1'de yerine yazılarak ötektik sıvı fazın termal iletkenlik değeri olan $K_{S(\text{ötektik})}$ 63,40 W/Km olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. Ötektik Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının soğuma eğrisi.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si alaşımındaki katı CuAl_2 fazının termal iletkenliği $K_{K(\text{CuAl}_2)}$ 108,7 W/Km [23] olarak literatürden alınmıştır. CuAl_2 fazının R_{CuAl_2} değeri, bulunan $K_{S(\text{ötektik})}$ ötektik sıvının termal iletkenliği 63,40 W/Km ve literatürden alınan $K_{K(\text{CuAl}_2)}$ katı CuAl_2 fazının termal iletkenliği olan 108,7 W/Km [23] değerlerinin Eşitlik 4.2'de yerine yazılmasıyla 0,58 olarak bulunmuştur.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si alaşımda bulunan fazların termal iletkenlik değerleri ve bulunan değerlerin literatürdeki CuAl_2 -tabanlı alaşımlardaki termal iletkenlik değerleriyle karşılaştırılması Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9. CuAl_2 tabanlı alaşımlar için katı fazın termal iletkenliği ve R oranları.

Alaşım	Fazlar	Erime Sıcaklığı (K)	K_K (W/Km)	$R=K_S/K_K$
Al-Cu-Si	Ötektik Sıvı (Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si)	795	63,40	0,70
	Ötektik Katı (Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si)		90,57	
	Ötektik Sıvı (Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si)		63,40	0,58
	Katı CuAl_2 [23]		108,7	
Al-Cu [23]	Sıvı (Al-% 17,30 at. Cu)	821	58,1	0,535
	Katı CuAl_2 (Al-% 31,94 at. Cu)		108,7	
Al-Cu-Ag [136,138]	Ötektik Sıvı[136] (Al-% 16,57 at. Ag-% 11,87 at. Cu)	775,09	55,36	0,50
	Katı CuAl_2 [136] (Al-% 32,31 at. Cu-% 0,04 at. Ag)		110,64	
	Ötektik Sıvı[138] (CuAl_2 -% 23,26 at. Ag_2Al)	799,35	42,0	0,38
	Katı CuAl_2 [138] (Al-% 32,31 at. Cu-% 0,04 at. Ag)		112,25	

4.6. Tane Arayüzey Oluklarının Elde Edilmesi

Radyal ısı akış fırınındaki numune, merkezinden ısıtıcı telle ısıtılırken dışarıdan da soğutularak numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti sağlanır. Merkezi ısıtıcı tel yardımıyla numune merkezinden eritilirken, soğutucu sistem sayesinde de sıvı kalınlığının ince olması sağlanmaktadır. Sıvı kalınlığının küçük olması ile dengeye gelme süresi azalmakta ve ani sıcaklık değişimlerinde sistemin dengesi daha az bozulmaktadır. Tane arayüzey olukları katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılması ve dengeye gelebilmesi için yeterli süre beklenilerek elde edilmiştir.

Alaşımların çalışılan bileşimleri ötektik bileşim olduğundan dengeye gelmeleri daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Dengeye gelme süresinin sonunda sistemin güç ünitesi kapatılarak numunenin ani katılaştırılması sağlanmıştır. Numuneye zarar gelmeden kalıbından çıkartılır ve kesme cihazında kesilir. Zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerinden sonra optik mikroskop altında oluk şekilleri incelenerek fotoğrafları çekilir.

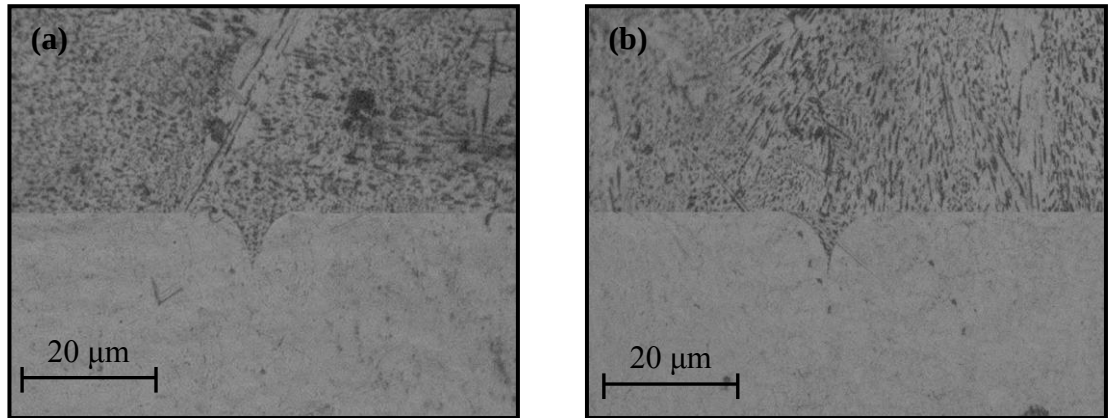
Tez kapsamında Sn-Zn-Mg, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemleri incelenmiştir.

Sn-Zn-Mg alaşımında katı Sn fazı, Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvı fazı ile dengeye gelmiştir. Bu faza ait örnek oluk şekilleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

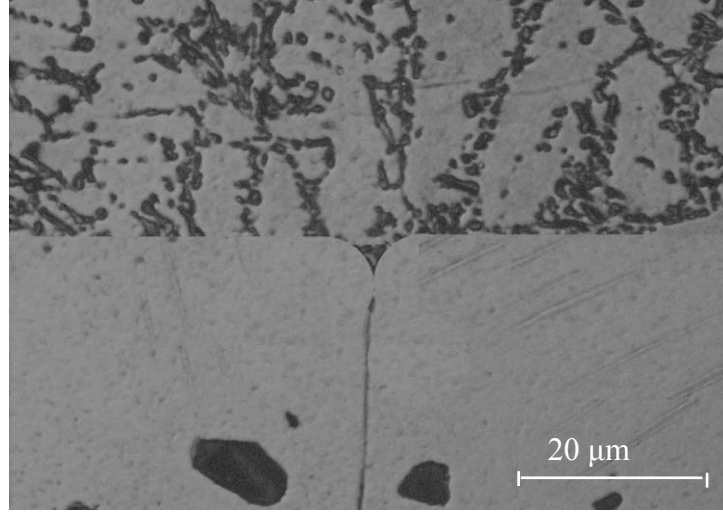
Zn-Al-Sb alaşımında katı Zn fazının Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengeye gelerek oluşturduğu oluk şekli Şekil 4.11'de verilmiştir.

Al-Cu-Si alaşımında ise katı Al ve katı CuAl_2 fazları, Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengeye gelerek Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'deki oluk şekillerini oluşturmuşlardır.

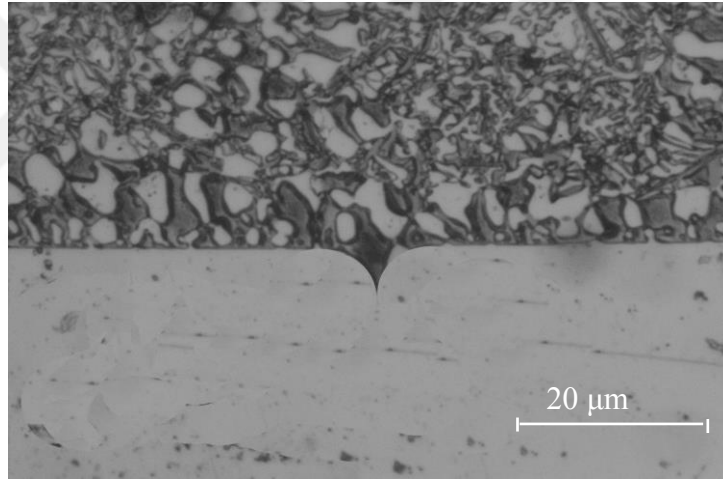
Ayrıca Al-Cu-Si alaşımında katı-katı oluşu da elde edilmiştir. Katı-katı oluk şeklinin optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı ise Şekil 4.14'de verilmiştir.



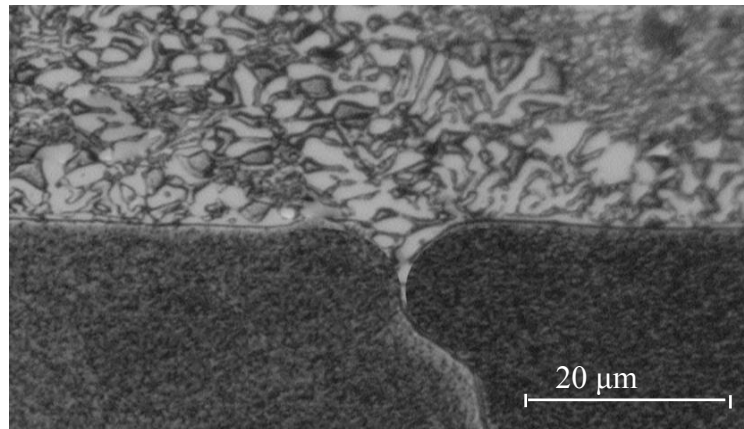
Şekil 4.10. Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekilleri.



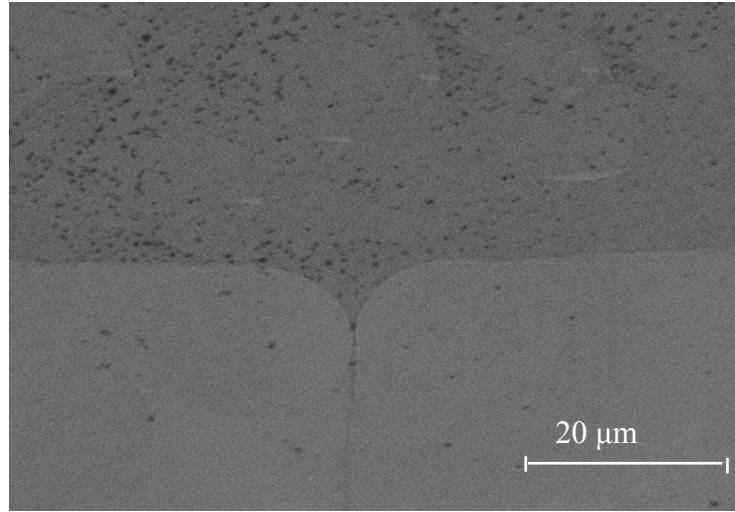
Şekil 4.11. Katı Zn fazının Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengeye gelerek oluşturduğu tane arayüzey.



Şekil 4.12. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı CuAl_2 fazına ait tane arayüzey oluk şekli.



Şekil 4.13. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvı fazı ile dengede bulunan katı Al fazına ait tane arayüzey oluk şekli.



Şekil 4.14. Katı CuAl_2 fazıyla dengedeki katı Al fazına ait tane arayüzey oluk şekli.(Dağlandıktan sonra sıcaklıkla kurutulduğunda renk değişimi gerçekleşmiştir.)

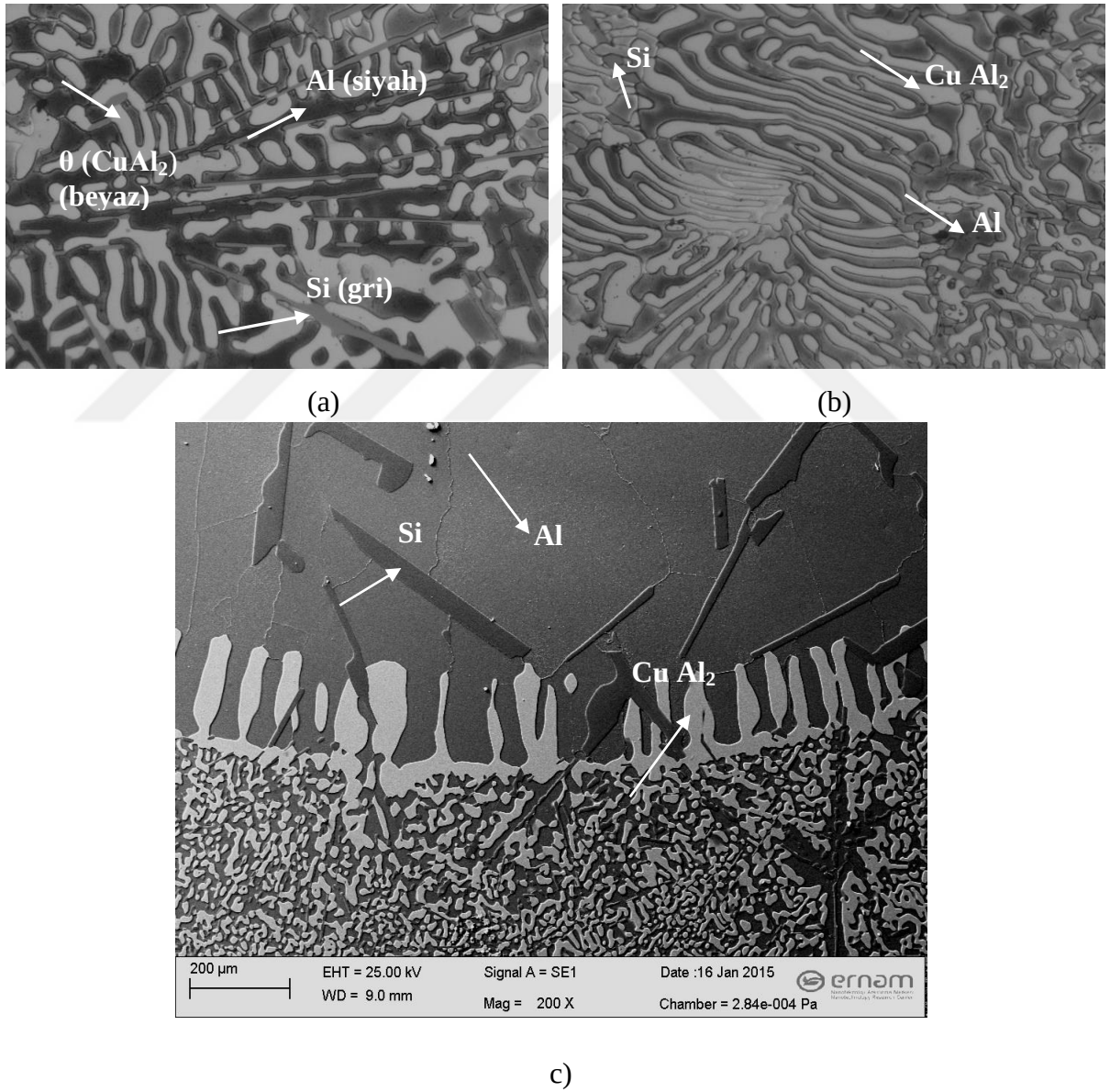
4.7. Alaşımların Mikroyapı Fotoğrafları ve EDX analizi

Deney sonucunda elde edilen tane arayüzey oluklarının hangi faza ait olduğunun tespiti EDX analizi ile gerçekleştirilebilir. Tez kapsamındaki malzemelerden Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si alaşımları için EDX analizi gerçekleştirilmiştir.

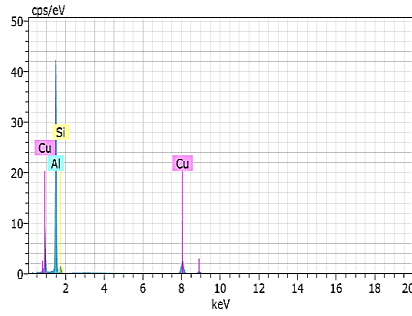
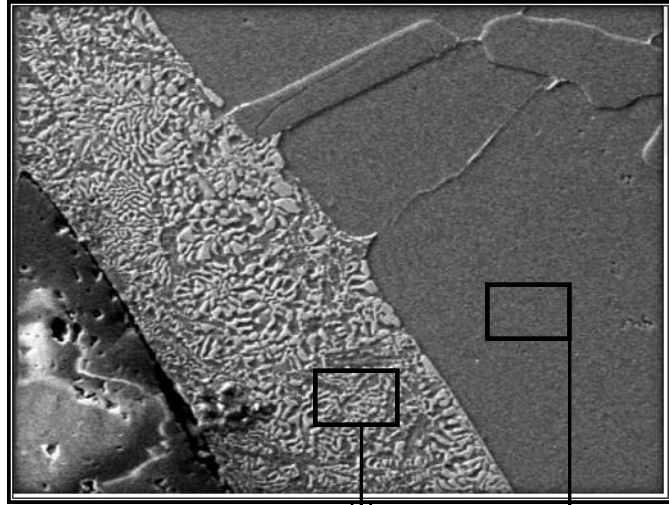
Al-Cu-Si alaışımının mikro yapısı optik mikroskop ve SEM yardımıyla, numunenin farklı kesimlerinden alınan görüntülerle tespit edilmiştir. Numunenin mikroyapısını mikroskopta gözleyebilmek için standart metalografik teknikler kullanılmıştır. İyi bir görüntü elde etmek için dağlayıcı malzeme olarak Keller dağlayıcısı seçilmiştir. Numune, dağlayıcı malzeme ile 15 saniye dağlanmıştır. Al-Cu-Si alaışımının optik mikroskop ve SEM yardımıyla elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.15’de görülmektedir. Bu çalışmada ötektik Al-Cu-Si alaışımıyla dengede bulunabilecek fazların katı Al fazı, katı CuAl_2 fazı ve Si fazı olduğu bilinmektedir [9]. Deneysel olarak elde edilen oluk şekillerinin hangi faza ait olduğunu tespit etmek için SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi siyah fazın Al çözelti fazı, gri fazın Si fazı ve beyaz fazın ise CuAl_2 fazına ait olduğu Şekil 4.16’daki EDX analizi yardımıyla elde edilmiştir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi Al fazı ile CuAl_2 fazının birbiriyle uyum içerisinde büyüdüğünü, Si fazının ise bu uyumu Şekil 4.15.(a)’daki gibi iğne şeklinde ve Şekil 4.15.(c)’deki gibi bıçak şeklinde yapılarla bozduğu görülmektedir. Bunun

nedeninin Al ile CuAl_2 fazlarının façatasız yapıya sahip olması ve Si fazının ise façatalı yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

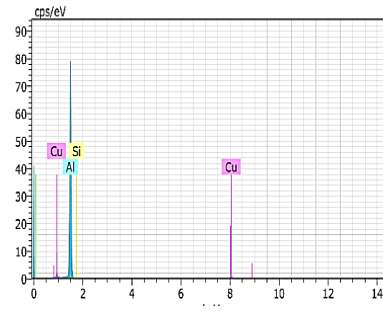
Şekil 4.16'da Al-%13,5 at.Cu-%6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengedeki katı Al fazı ile katı CuAl_2 fazıyla dengedeki katı Al fazının SEM cihazıyla çekilmiş oluk şekilleri ve kompozisyon analizleri verilmiştir. Şekil 4.17'de ise Al-%13,5 at.Cu-%6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengedeki katı CuAl_2 fazının SEM cihazıyla elde edilmiş oluk fotoğrafı ve SEM-EDX kullanılarak elde edilen kimyasal kompozisyon analizi görülmektedir.



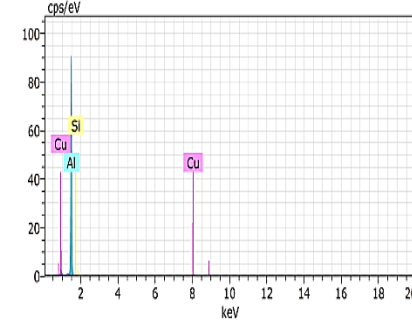
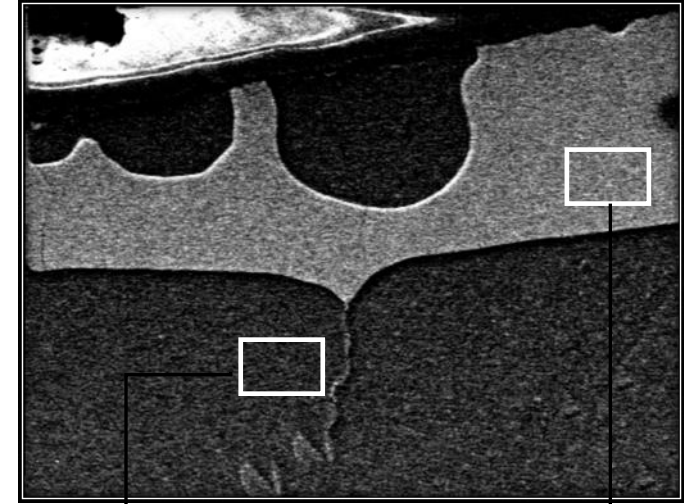
Şekil 4.15. a) ve b) Al-%13,5 at.Cu-% 6,0 at. Si üçlü ötektik alaşımının döküm fazından alınmış optik mikroskop fotoğrafları
c) Al-%13,5 at.Cu-% 6,0 at. Si alaşımının mikroyapısının SEM cihazıyla çekilmiş fotoğrafları.



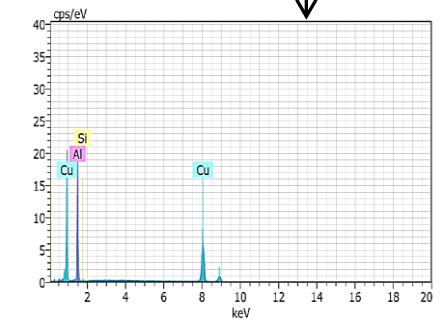
Bölge: Ötektik Sıvı Faz		
Elmt	Elmt (at.%)	Elmt (ağ. %)
Al	81.05	68.98
Cu	12.72	25.49
Si	6.24	5.53
Toplam	100	100



Bölge: Al Katı Fazı		
Elmt	Elmt(at. %)	Elmt(ağ. %)
Al	95.63	91.98
Cu	2.88	6.53
Si	1.49	1.49
Toplam	100	100

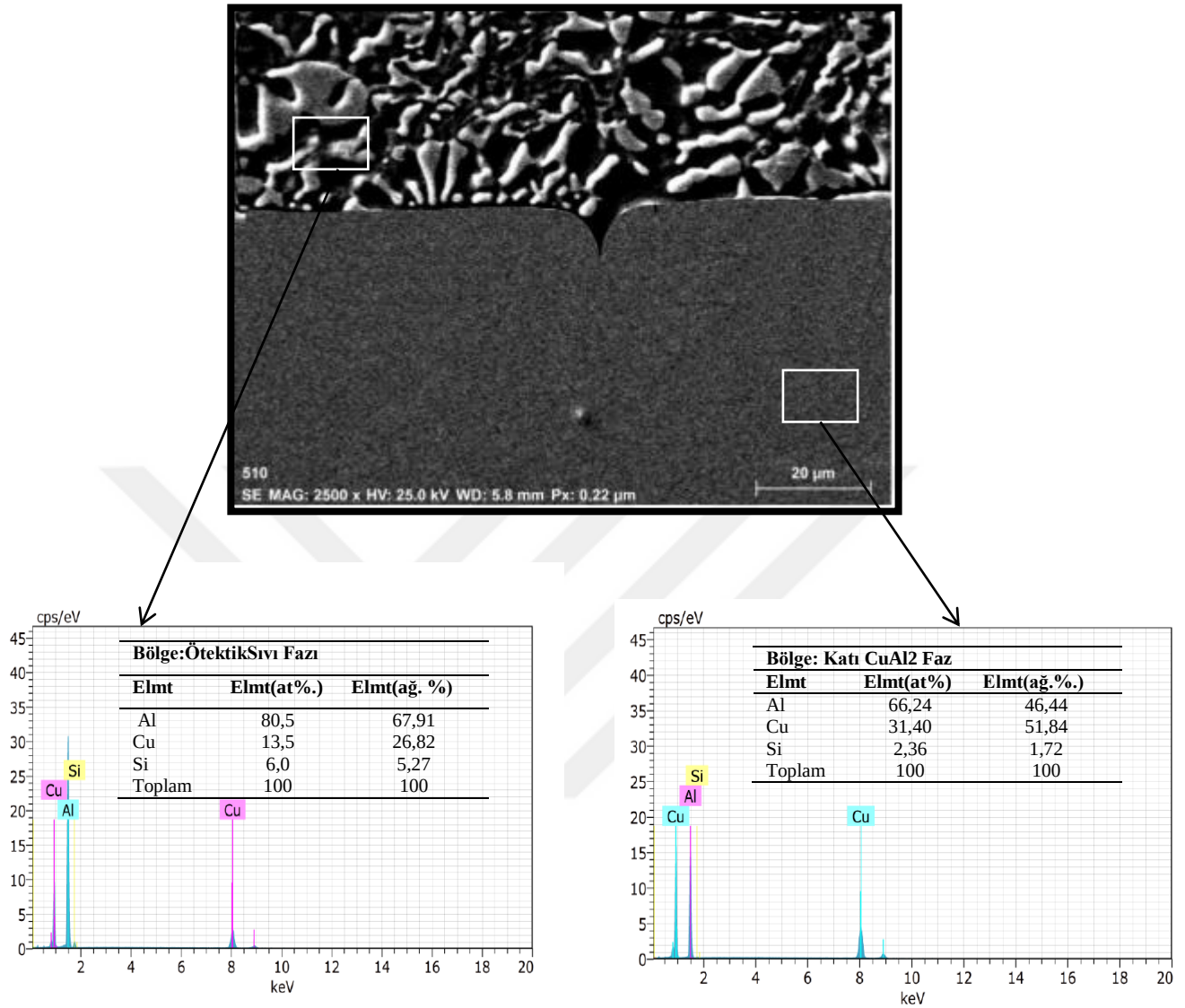


Bölge: Al Katı Fazı		
Elmt	Elmt(at. %)	Elmt(ağ. %)
Al	95.40	91.52
Cu	3.08	6.97
Si	1.51	1.51
Toplam	100	100



Bölge: CuAl ₂ Katı Fazı		
Elmt	Elmt(at. %)	Elmt(ağ. %)
Al	64.26	44.18
Cu	33.48	54.20
Si	2.26	1.62
Toplam	100	100

Şekil 4.16. Al-Cu-Si üçlü ötektik alaşımının EDX kullanılarak elde edilmiş kimyasal kompozisyon analizleri.

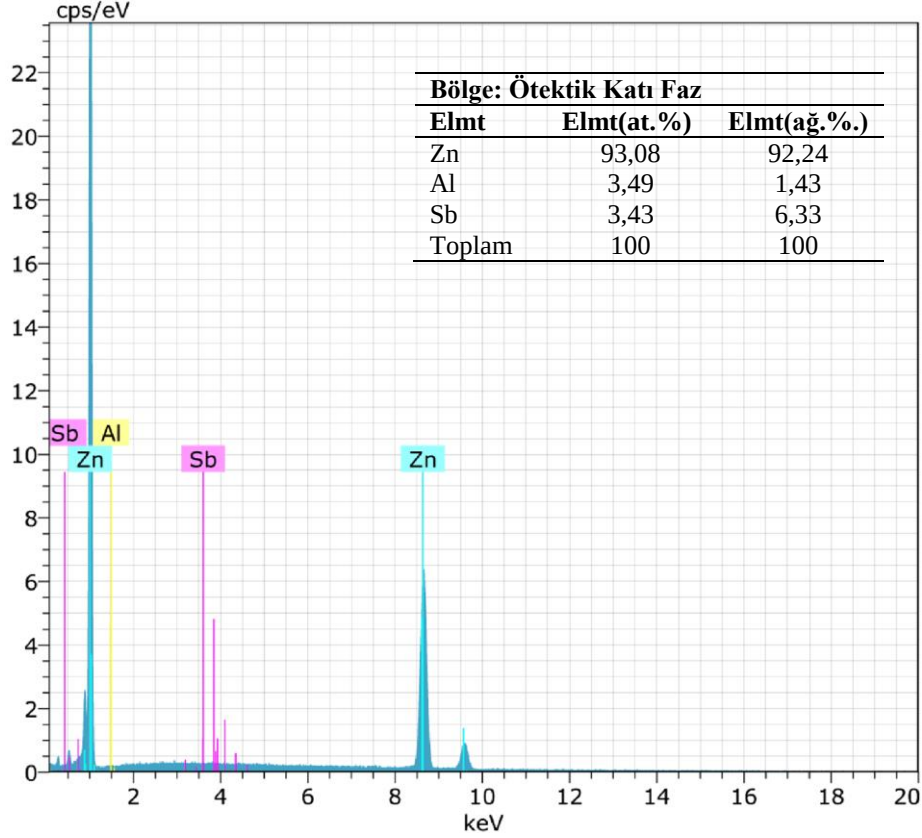
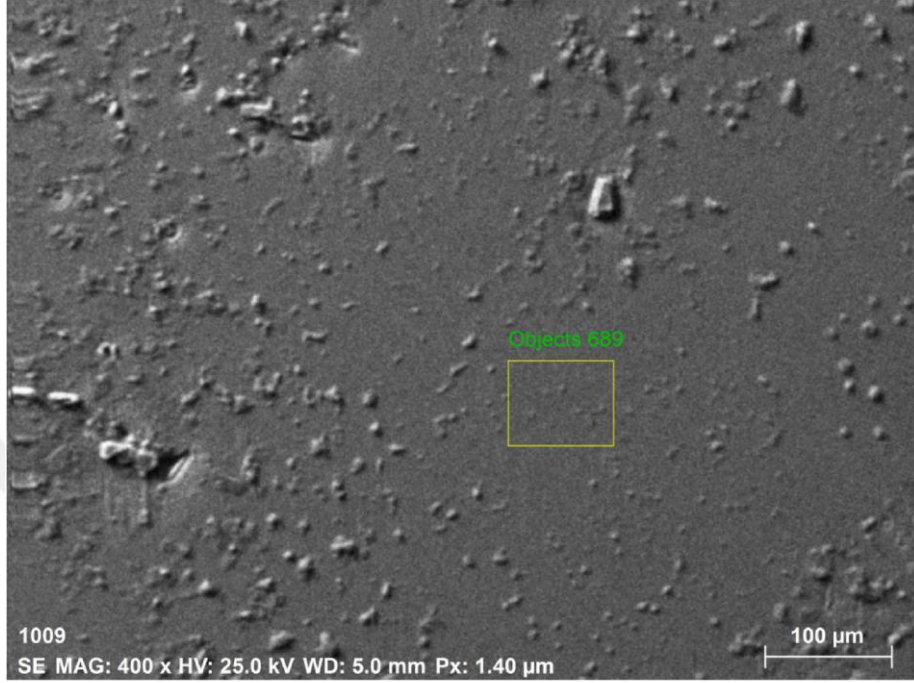


Şekil 4.17. Al-%13,5 at.Cu-%6,0 at. Si üçlü ötektik alaşımının SEM-EDX kullanılarak elde edilen kimyasal kompozisyon analizi.

EDX analizi sonucunda katı Al fazının kompozisyonunu % 95,58 at. Al, % 2,79 at. Cu ve % 1,63 at. Si olarak, Si fazının kompozisyonunu % 100 at. Si olarak ve CuAl₂ (θ) fazının kompozisyonunu % 66,38 at. Al, % 31,34 at. Cu ve % 2,28 at. Si olarak elde edilmiştir.

Ponweiser ve arkadaşları [166] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise katı Al fazının kompozisyonu % 96 at. Al, % 2,5 at. Cu ve % 1,5 at. Si olarak, Si fazının kompozisyonu % 100 at. Si olarak ve CuAl₂ (θ) fazının kompozisyonu % 68 at. Al, % 31 at. Cu ve % 1 at. Si olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla

literatürdeki sonuçlar karşılaştırıldığında değerlerin birbirleriyle çok uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. Zn-Al-Sb üçlü ötektik alaşımının SEM-EDX kullanılarak elde edilen kimyasal kompozisyon analizi.

Zn-Al-Sb üçlü ötektik alaşımı için gerçekleştirilen SEM-EDX ve kimyasal kompozisyon analizi ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

4.8. Elde Edilen Olukların Sıcaklık Gradyentleri

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanabilmesi için Gibbs-Thomson katsayısının bilinmesi gerekmektedir. Gibbs-Thomson katsayısının bilinmesi için de her bir oluğun katı fazının sıcaklık gradyentinin bilinmesi gerekmektedir. Her bir oluğun merkezi ısıtıcı tele olan uzaklıkları farklı olduğundan sıcaklık gradyentleri de farklı olmaktadır. Sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi için olukların merkezi ısıtıcıya olan uzaklıklarının ölçülmesi gerekmektedir. Bu sebeple her bir oluğun fotoğrafı merkezi alüminaya olan uzaklığın tespiti için 5X objektif kullanılarak çekildi. Çekilen bu fotoğraflar *Adobe Photoshop* programında açılarak herbir oluğun merkezi ısıtıcıya olan uzaklıkları hesaplanmıştır.

Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımların deneylerinde ölçülen katı fazların sıcaklık gradyentleri Tablo 4.7’de verilmiştir. Bu değerler Gibbs-Thomson katsayısının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Tablo 4.10. Sn-Mg-Zn, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımların deneylerinde ölçülen katı fazların sıcaklık gradyentleri.

Oluk No	$G_k \times 10^2 \text{ (K/m)}$			
	Sn-Mg-Zn alaşımındaki Katı Sn Fazı	Zn-Al-Sb alaşımındaki Katı Zn Fazı	Al-Cu-Si alaşımındaki Katı Al Fazı	Al-Cu-Si alaşımındaki Katı CuAl_2 Fazı
1	5,64	9,12	17,65	23,46
2	5,55	9,53	16,74	22,89
3	4,32	12,69	16,88	17,42
4	4,53	11,78	16,65	23,81
5	4,17	11,32	18,29	20,14
6	4,25	11,36	19,64	22,85
7	4,29	11,40	17,08	22,88
8	4,57	12,48	18,36	22,93
9	4,17	16,13	18,58	17,45
10	4,46	17,58	19,79	17,32

4.9. Büyütme Çarpanının Bulunuşu

Optik mikroskop yardımıyla çekilen oluk şekillerinin gerçek boyutlarını elde etmek için büyütme çarpanına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun için mikrometre ölçekli gratikula kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen oluklar 40X, 50X ve 100X' lik objektifler kullanılarak çekilmiştir. Gratikulanın fotoğrafları da oluğun çekildiği objektiflerle çekildikten sonra her iki fotoğraf *Adobe Photoshop* programıyla açılır. Gratikula fotoğrafı üzerindeki mesafelerin değerleri bilindiği için aynı objektifle çekilen oluk fotoğrafı üzerindeki mesafelerin gerçek değerini bulmakta kullanılacak büyütme çarpanı kıyaslama metoduyla hesaplanmıştır.

40X objektif kullanıldığında büyütme çarpanı 0,000495, 50X objektif kullanıldığında 0,000398 ve 100X objektif kullanıldığında 0,000198 olarak bulunmuştur. Katı Sn ve katı Zn olukları 50X'lik objektifle çekilirken, katı Al olukları 40X' lik objektifle, katı CuAl_2 olukları ise 100X'lik objektifle çekilmiştir. Büyütme çarpanının belirlenmesindeki yaklaşık hata oranı % 0,5'dir.

Hesaplanan büyütme çarpanıyla oluk koordinatlarının bilgisayar programında okunan değeri çarpıldığında gerçek değer cm cinsinden bulunmaktadır. Birim olarak cm'nin kullanılmasının sebebi Gibbs-Thomson katsayısının hesaplandığı programda dataların cm olarak girilmesidir.

4.10. Oluk Şekillerinden Gibbs-Thomson Katsayısının Bulunuşu

Tez kapsamında çalışılan Sn-Zn-Mg, Zn-Al-Sb ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşım sistemlerinden katı Sn, katı Zn, katı Al çözelti ve katı CuAl_2 fazlarına ait tane arayüzey oluk şekilleri elde edilmiştir. Bu fazların herbiri için 10'ar adet oluk fotoğrafı kullanılarak herbir fazın Gibbs-Thomson katsayıları ayrı ayrı elde edilmiştir. Sn-Zn-Mg alaşımında, Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvı fazı ile katı Sn fazının dengeye gelmesi sonucu oluşan oluk şekillerinden hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.11'de verilmiştir. Zn-Al-Sb alaşımında, Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Zn fazının oluk şekillerinden elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.12'de verilmiştir. Al-Cu-Si alaşımında ise katı Al çözelti ve katı CuAl_2 fazları Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengeye gelerek

oluşturdukları oluk şekillerinden elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.11. Sn-Mg-Zn üçlü alaşımında Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn üçlü sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları. Sol ve sağ indisleri oluğun sol ve sağ tarafını ifade etmektedir.

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{sol} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-8}$ (Km)
a	563,82	12,6	12,0	8,3	8,4
b	555,13	12,3	11,2	8,5	8,6
c	432,31	14,3	12,3	8,3	8,1
d	452,60	10,9	12,0	8,1	8,5
e	416,59	11,8	11,5	8,5	8,3
f	425,33	12,6	12,6	8,4	8,8
g	429,08	10,3	11,5	8,0	8,4
h	456,92	11,2	10,6	8,0	8,2
i	417,20	14,5	12,0	8,3	8,4
j	445,58	14,3	12,8	8,4	8,5
$\bar{\Gamma} = (8,3 \pm 0,6) \times 10^{-8} \text{ Km}$					

Tablo 4.12. Zn-Al-Sb üçlü alaşımında Zn-%0,4 at. Al-%0,4 at. Sb üçlü sıvısıyla dengede bulunan katı Zn fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{sol} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-8}$ (Km)
1	9,12	11,5	12,6	5,3	5,1
2	9,53	11,2	11,5	5,3	5,3
3	12,69	14,1	13,8	5,3	5,4
4	11,78	13,3	12,8	5,0	5,6
5	11,32	12,0	11,2	5,3	5,5
6	11,36	10,3	12,8	5,8	5,5
7	11,40	12,8	10,9	5,4	5,3
8	12,48	12,6	13,1	5,5	5,4
9	16,13	12,8	10,6	5,6	5,5
10	17,58	15,2	13,1	5,3	5,3
$\bar{\Gamma} = (5,4 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ Km}$					

Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn üçlü sıvısıyla dengedeki katı Sn ve Zn-% 0,4at. Al-% 0,4 at. Sb üçlü sıvısıyla dengedeki katı Zn fazlarına ait Gibbs-Thomson katsayılarının ortalaması sırasıyla $(8,3 \pm 0,6) \times 10^{-8} \text{ Km}$ ve $(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ Km}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.13. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı Al çözeltisine ait Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{SOL} \times 10^{-7}$ (Km)	$\Gamma_{SAĞ} \times 10^{-7}$ (Km)
1	17,65	23,4	18,0	2,21	2,02
2	16,74	14,5	14,8	2,06	2,04
3	16,88	24,1	28,2	2,36	2,19
4	16,65	11,5	10,6	2,12	1,97
5	18,29	7,3	9,2	1,98	1,93
6	19,64	5,7	11,2	2,21	1,99
7	17,08	6,8	11,2	2,32	2,01
8	18,36	17,8	16,1	2,10	1,98
9	18,58	17,6	15,9	2,07	2,23
10	19,79	10,3	8,1	2,18	2,14
				$\bar{\Gamma} = (2,11 \pm 0,15) \times 10^{-7} \text{ Km}$	

Tablo 4.14. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı CuAl_2 fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{SOL} \times 10^{-8}$ (Km)	$\Gamma_{SAĞ} \times 10^{-8}$ (Km)
1	17,42	18,4	18,2	5,20	5,30
2	23,81	15,0	15,2	5,78	5,39
3	22,83	23,9	28,2	5,92	5,65
4	17,45	11,5	10,6	5,71	5,26
5	17,32	6,8	8,5	5,75	5,51
6	23,46	5,7	11,2	5,49	5,54
7	20,14	6,3	11,5	5,52	5,68
8	22,85	17,8	15,8	5,81	5,77
9	22,88	18,0	16,3	5,85	5,46
10	22,93	10,3	9,6	5,68	5,57
				$\bar{\Gamma} = (5,59 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ Km}$	

Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si (Al-% 26,82 ağırlık Cu-% 5,27 ağırlık Si) üçlü ötektik sıvısıyla dengedeki katı Al çözelti ve katı CuAl_2 fazlarına ait Gibbs-Thomson katsayılarının ortalaması deneysel hatalar da eklenerek sırasıyla $(2,11 \pm 0,15) \times 10^{-7} \text{ Km}$ ve $(5,59 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ Km}$ olarak bulunmuştur.

Al-Cu-Si alaşımında ayrıca 4 adet katı-katı oluğu elde edilmiştir. Katı CuAl_2 fazıyla dengeye gelen katı Al çözeltili fazı için Gibbs-Thomson sabiti 4 adet oluk kullanılarak hesaplanmıştır. Katı-katı oluğu için elde edilen değerler Tablo 4.15’de verilmiştir.

Tablo 4.15. Al-Cu-Si üçlü alaşımında katı CuAl_2 fazı ile dengede bulunan katı Al çözeltilisine ait Gibbs-Thomson katsayıları.

Oluk No	$G_K \times 10^2$ (K/m)	α°	β°	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-7}$ (Km)	$\Gamma_{\text{SAG}} \times 10^{-7}$ (Km)
1	20,00	23,4	18,0	2,26	2,23
2	20,36	14,5	14,8	2,27	2,23
3	19,75	24,1	28,2	2,09	2,22
4	20,45	11,5	10,6	2,26	2,28
				$\bar{\Gamma} = (2,23 \pm 0,16) \times 10^{-7} \text{ Km}$	

4.11. Erime Entropisinin Tespit Edilmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminde bulabilmek için erime entropisinin bilinmesi gerekmektedir. Üçüncü bölümde erime entropisinin nasıl hesaplanacağı anlatılmıştı. Birim hacim başına erime entropisi faz diyagramları yardımıyla hesaplanır. Tez çalışmasında elde edilen ve kullanılan entropi değerleri Sn-Zn-Mg alaşımı için Tablo 4.16’de, Zn-Al-Sb alaşımı için Tablo 4.17’de ve Al-Cu-Si alaşımı için ise Tablo 4.18 ve Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.16. Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvısıyla dengedeki katı Sn fazının bazı termofiziksel özellikleri.

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Ötektik Erime Noktası (K)	ΔS^* (J K ⁻¹ m ⁻³)
Sn-Cu	Sn	Sn-%1,3 at. Cu	500,15[126]	$1,3 \times 10^6$ [126]
Sn-Mg-Zn	Sn	Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn	456 [154]	$1,4 \times 10^6$

Tablo 4.17. Zn-%0.4at. Al-%0.4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengedeki katı Zn fazının bazı termofiziksel özellikleri.

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Ötektik Erime Noktası (K)	ΔS^* (J K ⁻¹ m ⁻³)
Zn-Al	Zn-%2,4 at. Al	Zn-%11,3 at. Al	653 [119]	$1,61 \times 10^6$ [119]
Zn-Al-Sb	Zn	Zn-%0,4 at. Al-%0,4 at. Sb	678,5[157]	$1,55 \times 10^6$

Tablo 4.18. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ö.tektik sıvısıyla dengedeki katı CuAl₂ fazının bazı termofiziksel özellikleri.

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Ötektik Erime Noktası (K)	ΔS^* (J K ⁻¹ m ⁻³)
Al-Cu	Al-% 31,94 at. Cu	Al-% 17,30 at. Cu	821 [23]	$1,59 \times 10^6$ [1]
Al-Cu-Si	CuAl ₂	Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si	795 [166]	$1,64 \times 10^6$

Tablo 4.19. Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si Ötektik sıvısıyla dengedeki katı Al fazının bazı termofiziksel özellikleri.

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Ötektik Erime Noktası, (K)	ΔS^* (J K ⁻¹ m ⁻³)
Al-Cu	Al-% 5,7 ağı. Cu	Al-% 33 ağı. Cu	821 [23]	$0,67 \times 10^6$ [23]
Al-Cu-Si	Al	Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si (Al-% 26,82 ağı. Cu-%5,27 ağı. Si)	795 [166]	$0,69 \times 10^6$

4.12. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi

Tez kapsamında çalışılan alaşım sistemlerine ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri, Gibbs-Thomson katsayıları ve erime entropisi değerleri yardımıyla Eşitlik 3.26 kullanılarak bulunmuştur. Sn-Zn-Mg alaşımında Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn ötektik sıvı fazı ile katı Sn fazının, Zn-Al-Sb alaşımında Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengedeki katı Zn fazının, Al-Cu-Si alaşımında ise Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si ötektik sıvısıyla dengeye gelen katı Al çözelti ve katı CuAl_2 fazlarının katı-sıvı arayüzey enerjileri hesaplanmıştır.

Sn-Zn-Mg alaşımındaki katı Sn fazının arayüzey enerjisi değeri ile literatürdeki farklı alaşımlardaki katı Sn fazının arayüzey enerjilerinin kıyaslaması Tablo 4.20’de verilmiştir. Zn-Al-Sb alaşımında Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb ötektik sıvısıyla dengedeki katı Zn fazının arayüzey enerjisi ile literatür kıyaslaması Tablo 4.21’de ve Al-Cu-Si alaşımında elde edilen katı Al ve katı CuAl_2 fazlarının katı-sıvı arayüzey enerjileri de Tablo 4.22’de verilmiştir. Kıyaslama tablolarında üçlü metalik alaşımların yanı sıra benzer ikili metalik alaşımlar da verilmiştir.

4.13. Tane Arayüzey Enerjisinin Elde Edilmesi

Tane arayüzey enerjisi, kesim 3.4.2.11’de verilen Eşitlik 3.28 ile hesaplanmaktadır. Tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında katı-sıvı arayüzey enerjisi ve Gibbs-Thomson katsayısını hesaplarken elde ettiğimiz θ açısı kullanılmaktadır. Sn-Mg-Zn, Al-Sb-Zn ve Al-Cu-Si alaşımlarında bulunan fazlardaki θ açıları Gibbs-Thomson katsayılarının verildiği tablolarda görülmektedir.

Sn-Mg-Zn alaşımındaki katı Sn fazının tane arayüzey enerjisi Tablo 4.20’de, Zn-Al-Sb alaşımındaki katı Zn fazının tane arayüzey enerjisi Tablo 4.21’de, Al-Cu-Si alaşımında elde edilen katı Al ve katı CuAl_2 fazlarının tane arayüzey enerjileri de Tablo 4.22 ve 4.23’de verilmiştir. Literatürde bulunan ikili ve üçlü metalik alaşımlarda elde edilen tane arayüzey enerjileri bu çalışmada elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak ilgili tablolara eklenmiştir.

Tablo 4.20. Sn-Mg-Zn alaşım sisteminde katı Sn için elde edilen Γ , σ_{KS} and σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırılması.

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	Sıcaklık T_E (K)	$\Gamma \times 10^{-8}$ (K m)	Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	Tane Arayüzey Enerjisi $\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Sn-Mg-Zn [Bu alışma]	Sn	Ötektik Sıvı (Sn-%8,12 at. Mg-%4,97 at. Zn)	456	$8,2 \pm 0,6$	$118,5 \pm 14,2$	$225,1 \pm 29,3$
Sn-Ag-Bi [147]	Sn özeltisi (Sn-%8,4 at. Bi)	Ötektik Sıvı (Sn-%10 at. Bi-%2 at. Ag)	480,65	$8,4 \pm 0,6$	$108,9 \pm 13,1$	$208,2 \pm 27,1$
Sn-Cu [126]	Sn	Ötektik Sıvı (Sn-%1,30 at.Cu)	500,15	$8,7 \pm 0,6$	$113,1 \pm 13,6$	$222,4 \pm 28,9$
Sn-Ag-Zn [143]	Sn (Sn-%0,09 at. Ag-%0,4at.Zn)	Ötektik Sıvı (Sn-%4,0at. Ag-%1,6at. Zn)	490	$8,2 \pm 0,7$	$116,2 \pm 15,1$	$228,1 \pm 34,2$
Sn-Ag [117]	Sn (Sn-%0,09at. Ag)	Ötektik Sıvı (Sn-%3,84at. Ag)	494	$8,86 \pm 0,71$	$113,41 \pm 14,74$	$222,9 \pm 33,4$
Sn-Pb [23]	Sn (Sn-%1,45 at. Pb)	Ötektik Sıvı (Sn-%26,1 at. Pb)	456	$7,85 \pm 0,63$	$132,4 \pm 5,0$	$262,7 \pm 36,7$
Sn-Ag-In [142]	Sn özeltisi (Sn-%2,1 at. In)	Ötektik Sıvı (Sn-%4,4at. Ag-%2,1at. In)	490,65	$8,5 \pm 0,6$	$142,2 \pm 17,1$	$273,0 \pm 35,5$
Sn-In-Bi [140]	Sn özeltisi (Sn-%40,14 at. In-%16,1 at. Bi)	Ötektik Sıvı (In-%21,23 at. Bi-%19,04 at. Sn)	332,15	$7,68 \pm 0,39$	$144,4 \pm 14,4$	$284,6 \pm 31,3$

Tablo 4.21. Zn-Al-Sb alaşım sisteminde katı Zn için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırılması.

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	Sıcaklık (K)	Erime Entropisi $\Delta S_f \times 10^6$ (J/K m ³)	$\Gamma \times 10^{-8}$ (Km)	Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	Tane Arayüzey Enerjisi $\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Zn -Al	Zn özeltisi (Zn-2,4 at.%Al) [119]	Zn-11,3 at.%Al	653	1,61	5,80 $\pm$ 0,18	93,50 $\pm$ 8,41	182,30 $\pm$ 18,23
	Zn özeltisi (Zn-2,4 at.%Al) [115]	Zn-11,3 at.% Al	653	1,61	6,41 $\pm$ 0,51	103,33 $\pm$ 13,4	204,11 $\pm$ 30,62
	Zn _{β} özeltisi (Al-66,5at.%Zn) [118]	Al-88,7 at.% Zn	653	3,13	3,41 $\pm$ 0,14	106,94 $\pm$ 9,62	204,72 $\pm$ 22,52
Zn-Bi	Zn	Bi				85 $\pm$ 15 [77]	
Zn-In	Zn	In				87 $\pm$ 15 [77]	
Zn-Sn	Zn	Sn				99 $\pm$ 10 [40] 90 $\pm$ 15 [77]	
Zn-Cd [134]	Zn özeltisi (Zn-0,76at.%Cd)	Zn-26,59 at.%Cd	593	6,6	2,5 $\pm$ 0,1	165,5 $\pm$ 19,0	317,8 $\pm$ 39,9
Zn-Cu [173]	ϵ (CuZn ₅) (Zn-12 at.%Cu)	Zn-1,75at.%Cu	695,65	1,55	4,9 $\pm$ 0,3	76,0 $\pm$ 9,1	150,3 $\pm$ 19,5
Zn-Al-Bi [135]	Zn özeltisi (Zn-3,0 at.%Al-0,3 at.%Bi)	Zn-12,7 at.%Al-1,6 at.%Bi	649,15	1,57	5,1 $\pm$ 0,4	80,1 $\pm$ 9,6	158,6 $\pm$ 20,6
Zn-Al-Sb [Bu alışma]	Zn	(Zn-0,4 at.%Al-0,4 at.%Sb)	678,5	1,55	5,4 $\pm$ 0,4	83,4 $\pm$ 10,0	138,9 $\pm$ 18,1

Tablo 4.22. Al-Cu-Si üçlü alaşımda katı Al çözelti fazı için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} and σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer ikili ve üçlü ötektik alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} and σ_{gb} değerlerinin karşılaştırılması.

Sistem	Katı faz	Sıvı Faz	Sıcaklık (K)	Entropi $\Delta S_f \times 10^6$ (J/K m ³)	$\Gamma \times 10^{-7}$ (K m)	$\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	$\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Al-Cu [23]	Al (Al-%2,5 at. Cu)	Al-%17,3at. Cu	821	0,67	$2,41 \pm 0,19$	$163,40 \pm 21,24$	$324,70 \pm 45,46$
Al-Si [23]	Al (Al-%1,59 at. Si)	Al-%12,1at. Si	850	0,86	$1,96 \pm 0,16$	$168,95 \pm 21,96$	$336,50 \pm 47,11$
Al-Mg [24]	Al (Al-18,9% at. Mg)	Al-%37,4at. Mg	723	1,15	$1,30 \pm 0,10$	$149,20 \pm 19,40$	295 ± 41
Al-CuAl ₂ [89]	Al (Al-%2,5 at. Cu)	Al-%17,3 at. Cu	831	0,67	$2,36 \pm 0,16$	$160,01 \pm 19,20$	---
Al-NiAl ₃ [89]	Al (Al-%0,023 at. Ni)	Al-%3,06 at. Ni	913	0,92	$1,86 \pm 0,13$	$171,56 \pm 20,58$	$336,50 \pm 47,11$
Al-Ti [89]	Al (Al-%0,186 at. Ti)	Al-%0,0169 at. Ti	938	1,33	$1,31 \pm 0,09$	$174,62 \pm 20,95$	$335,14 \pm 46,92$
Al-Ti [116]	Al (Al-%0,186 at. Ti)	Al-%0,0169 at. Ti	938	1,33	$1,28 \pm 0,06$	$170,72 \pm 16,22$	$332,01 \pm 35,19$
Al-Cu-Ag [136]	Al (Al-%16,42 at. Ag-%4,97 at.Cu)	Al-%16,57 at. Ag-%11,87 at. Cu	775	1,07	$0,63 \pm 0,14$	67 ± 15	---
Al-Cu-Ag [137]	Al (Al-%16,42 at. Ag-%4,97 at.Cu)	Al-%16,57 at. Ag-%11,87 at. Cu	775	0,61	$2,29 \pm 0,16$	$137,40 \pm 16,49$	$268,20 \pm 34,87$
Al-Cu-Si [bu çalışma]	Al (Al-%2,88 at. Cu-%1,49 at.Si)	Al-%13,5 at. Cu-%6 at. Si	795	0,69	$2,11 \pm 0,15$	$145,30 \pm 17,40$	$279,30 \pm 36,30$

Tablo 4.23. Al-Cu-Si üçlü alaşımda katı CuAl_2 için elde edilen ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri ile literatürde bulunan benzer alaşımların ΔS_f , Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerlerinin karşılaştırılması.

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	Sıcaklık (K)	Entropi $\Delta S_f \times 10^6$ (J/K m ³)	$\Gamma \times 10^{-8}$ (Km)	$\sigma_{KS} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)	$\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (J m ⁻²)
Al-Cu-Si [Bu çalışma]	CuAl_2	Al-% 13,5 at. Cu-% 6,0 at. Si	795	1,6	$5,59 \pm 0,4$	$91,7 \pm 11,0$	$177,2 \pm 23,0$
Al-CuAl ₂ [23,89]	Al-% 32,0 at. Cu [23]	Al-% 17,3 at. Cu	821	1,5	$5,50 \pm 0,44$	$87,78 \pm 11,41$	$173,1 \pm 24,23$
	Al-% 32,0 at. Cu [89]	Al-% 17,3 at. Cu	821	1,5	$5,54 \pm 0,39$	$88,363 \pm 10,6$	-----
Al-Cu-Ag [136,138]	CuAl_2 çözeltisi [136] (Al-% 32,31 at. Cu-% 0,04 at. Ag)	Al-% 16,57 at. Ag-% 11,87 at. Cu	775,09	1,9	$5,1 \pm 0,9$	96 ± 17	-----
	CuAl_2 solution [138] (Al-% 32,31 at. Cu-% 0,04 at. Ag)	CuAl_2 -% 23,6 at. Ag_2Al	799,35	1,3	$6,7 \pm 0,5$	$86,9 \pm 10,4$	$172,1 \pm 22,4$

4.14. Sonuçlar ve Tartışma

Bu kısımda tez kapsamında çalışılan malzemelerin deneysel sonuçları literatürle karşılaştırılarak yorumlanacaktır. Tez kapsamında Sn-Mg-Zn, Al-Sb-Zn ve Al-Cu-Si üçlü metalik alaşımlarının deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir alaşım sisteminden elde edilen sonuçlar ayrı ayrı anlatılacaktır.

4.14.1. Sn-Mg-Zn Alaşım Sistemi

Sn-Mg-Zn alaşım sistemi merkezinden geçen ısıtıcı tel yardımıyla ısıtılmış ve numunenin dışından geçen soğutma sistemiyle soğutularak numune üzerinde sabit radyal sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Sn-Mg-Zn ötektik sıvısıyla dengeye gelen katı Sn fazının tane arayüzey oluk şekilleri numunenin ani katılaştırılması ile elde edilmiştir. Gözlenen bu oluk şekillerinden katı Sn fazının Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi, tane arayüzey enerjisi deneysel olarak elde edilmiştir. Ayrıca aynı alaşım sisteminin ötektik katı fazının termal iletkenlik değeri ile ötektik sıvı fazının termal iletkenliğinin katı Sn fazının termal iletkenlik değerine oranı olan R değeri de deneysel olarak ölçülmüştür.

Çok düşük sıcaklıklar hariç metallerde ve alaşımlarda sıcaklık arttıkça termal iletkenlik azalmaktadır. Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn bileşiminde hazırlanan Sn-Mg-Zn alaşımının katı fazının termal iletkenlik değeri Şekil 4.4’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça azalmış ve grafiğin uzantısı alınarak erime noktasındaki termal iletkenlik değeri 50,39 W/Km olarak elde edilmiştir. Saf metallerin termal iletkenlik değeri genellikle alaşımların termal iletkenlik değerlerinden büyüktür. Bunun sebebi ise alaşım oluşturulurken ısısal öz direncin artmasıdır. Safsızlıklar ve örgü kusurları da termal iletkenlik değerini azaltan parametrelerdendir. Bu sebeple Şekil 4.4’de Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımının termal iletkenlik değerleri alaşımı oluşturan bütün metallerin termal iletkenlik değerlerinden küçük çıkmıştır. Ayrıca Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımı içerisindeki Sn miktarının atomik olarak % 86,91 olmasından dolayı ölçülen termal iletkenlik değerleri saf kalayın termal iletkenlik değerine yakın çıkmıştır.

Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımının katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri Tablo 4.7’ de verilmişti. Bu tablodaki literatürde bulunan ikili ve üçlü metalik alaşımların katı Sn ve katı Sn çözeltileri fazına ait termal iletkenlik değerlerinden en küçüğü Sn-Bi-In [140] alaşımında olduğu görölmektedir. Bu durum alaşım içerisinde bulunan bizmutun yarımetal olması sebebiyle termal iletkenlik değerinin düşük olması sebebiyledir. Bu alışmadaki Sn-Mg-Zn alaşımında elde edilen termal iletkenlik değerlerinin Sn-Ag-In [142] üçlü metalik alaşımının çalışmasında elde edilen değerlere yakın değerler olduğu görölmektedir. Tablo 4.7. incelendiğinde Sn-Mg-Zn alaşımında elde edilen katı ve sıvı fazların termal iletkenlik değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu görölmektedir.

Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımının katı Sn fazının erime noktası, Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi, tane arayüzey enerjisi değerleri Tablo 4.20’de verilmişti. Bu tablodan katı Sn fazının Gibbs-Thomson katsayılarının $7,68 \times 10^{-8}$ ile $8,86 \times 10^{-8}$ Km arasında olduğu ve ortalama Gibbs-Thomson katsayısının $8,2 \times 10^{-8}$ Km olduğu bulunmuştur. Tablo 4.20’de önceki çalışmalarda bulunan katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin $108,9 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ile $144,4 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu görölmektedir. Önceki çalışmalarda bulunan tane arayüzey enerjileri ise $208,2 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ile $284,6 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu görölmektedir. Bu tez çalışmasında Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımındaki katı Sn fazının katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerleri ise $118,5 \times 10^{-3}$ ve $225,1 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Böylece bu çalışmada elde edilen değerlerin literatürle oldukça uyumlu olduğu görölmektedir.

4.14.2. Zn-Al-Sb Alaşım Sistemi

Ötektik Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımında katı fazın termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi şekil 4.5’de göröldüğü gibi sıcaklıkla azalmış ve grafiğin uzantısı alınarak alaşımın erime noktasındaki termal iletkenlik değeri $91,30 \text{ W/Km}$ olarak elde edilmiştir. şekil 4.5’de Zn-Al-Sb alaşımını oluşturan metallerden termal iletkenliği en büyük olanın alüminyum (Al) ve termal iletkenliği en düşük olan metalin de aynı zamanda bir yarıiletken olan antimon (Sb) olduğu görölmektedir. Ötektik Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4. at Sb alaşımında katı fazın termal iletkenlik değerlerinin tüm sıcaklıklarda çinkonun termal iletkenlik değerlerinden küçük ve yakın çıktığı görölmektedir. Zn-%

0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımının içerisindeki Zn miktarının yaklaşık % 99 olması sebebiyle ölçülen termal iletkenlik değerleri saf çinkonun termal iletkenlik değerine yakın çıkmıştır.

Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımının katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri Tablo 4.8' de verilmişti. Bu tablo incelendiğinde literatürdeki bazı ikili ve üçlü metalik alaşımların katı Zn ve katı Zn zelti fazına ait termal iletkenlik değerlerinin bu tez çalışmasında elde edilen termal iletkenlik değerlerinden biraz büyük olmakla birlikte uyumlu olduğu grlmektedir.

Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımında elde edilen erime entropisi, Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi, tane arayüzey enerjisi değerleri ile literatürdeki benzer çalışmalarda bulunan değerler Tablo 4.21'de verilmişti. Bu tablodaki Zn-Cd çalışmasındaki katı Zn zeltisinin Gibbs-Thomson katsayısının diğer çalışmalardaki değerlerden düşük ve uyumsuz olduğu grlmektedir. Zn-% 0,4 at. Al-% 0,4 at. Sb alaşımında katı Zn fazına ait Gibbs-Thomson katsayısı $5,4 \times 10^{-8}$ Km olarak bulunmuştur ve bu değer tablodaki Zn-Al-Bi [135] ve Zn-Al [119] alaşımlarında bulunan değerlerle oldukça uyumludur. Zn-Al-Bi ve Zn-Al alışmalarındaki Gibbs-Thomson katsayıları ise $5,1 \times 10^{-8}$ Km ve $5,8 \times 10^{-8}$ Km'dir. Bu çalışmada elde edilen değerler Zn-Cd alışması hariç Tablo 4.21'deki diğer çalışmalarla uyum içerisindedir.

Tablo 4.21'de Zn-Cd alışması [134] dışındaki önceki çalışmalardaki katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin $76 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ile $106,94 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu grlmektedir. nceki çalışmalarda elde edilen tane arayüzey enerjileri ise $138,9 \times 10^{-3}$ ile $204,72 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu grlmektedir. Zn-Cd [134] çalışmasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi değeri diğer çalışmalarda elde edilen değerlerin yaklaşık yarısı kadardır. Bu tez çalışmasındaki Sn-% 8,12 at. Mg-% 4,97 at. Zn alaşımında Zn fazının katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerlerinin $83,4 \times 10^{-3}$ ve $138,9 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ olması bu çalışmada belirlenen değerlerin literatürle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.14.3. Al-Cu-Si Alaşım Sistemi

Ötektik Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının katı fazının termal iletkenliği şekil 4.6'da görüldüğü gibi sıcaklıkla ters orantılıdır ve grafiğin uzantısından faydalanarak

erime noktasındaki termal iletkenlik değeri 90,57 W/Km olarak elde edilmiştir. Saf metallerin termal iletkenlik değeri genellikle ametal ve yarı iletkenlerin termal iletkenlik değerlerinden büyüktür. Bunun sebebi ise metallerin serbest elektronlara ve düzenli kristal yapıya sahip olmalarıdır. Alaşımların özdirenci kendisini oluşturan saf metallerin özdirencinden daha büyük olduğu için alaşımların termal iletkenliği saf metallerin termal iletkenliğinden genellikle küçüktür. Şekil 4.6’da saf Al, Cu ve Si metallerinin termal iletkenlikleri ile Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının termal iletkenlik değerleri verilmiştir. Ötektik Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si katı fazının termal iletkenlik değerleri saf Al ve saf Si metallerinin termal iletkenlik değerlerinin arasında yer almıştır. Alaşımın termal iletkenlik değerleri saf Cu ve saf Al’nin termal iletkenlik değerlerinden düşük çıkmışken saf Si’nin termal iletkenlik değerlerinden büyük çıkmıştır.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri Tablo 4.9’ da verilmişti. Literatürdeki ikili ve üçlü metalik alaşımların katı ve sıvı fazlarının termal iletkenlik değerleri ile bu çalışmada elde edilen termal iletkenlikleri kıyaslandığında Al-Cu [23] ve Al-Cu-Ag [136,138] çalışmalarındaki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışmadaki katı CuAl_2 fazına ait katı fazın termal iletkenlik değerleri 108,7 W/Km ile 112,35 W/Km arasında çıkmıştır. Sıvı fazın termal iletkenliğinin katı fazın termal iletkenliğine oranı olan R değeri de Al-Cu-Si alaşımında 0,58, Al-Cu [23] alaşımında 0,53 ve Al-Cu-Ag [136,138] alaşımında ise 0,50-0,38 aralığında olduğu görülmektedir.

Katı Al çözeltili fazı için bu çalışmada elde edilen Γ , σ_{KS} ve σ_{gb} değerleri önceki çalışmalarda Al-tabanlı ikili ve üçlü alaşımlardaki değerler ile karşılaştırılarak Tablo 4.22’de verildi. Tablo 4.22’de görüldüğü gibi bulunan sonuçlar deneysel hata sınırları içerisinde literatürle oldukça uyumludur. Tablo 4.22 incelendiğinde Bulla ve arkadaşlarının [136] çalışmasının tablodaki diğer çalışmalarla uyumlu olmadığı görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada bulunan Γ değerleri $4,4 \times 10^{-8}$ ile $8,1 \times 10^{-8}$ Km aralığında olup bu değerlerin ortalaması Tablo 4.22’deki diğer değerlerin yaklaşık üçte biri kadardır. Ref [136]’daki Gibbs-Thomson sabitinin değerinin standart sapması da oldukça büyüktür. Al-Cu-Si alaşımındaki katı Al fazı için bulunan değerler Tablo 4.22’deki diğer değerler ile iyi bir uyum içerisindedir.

Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımında bulunan katı CuAl_2 fazının erime entropisi, Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi, tane arayüzey enerjisi değerleri ile önceki çalışmalarda bulunan değerler Tablo 4.23’de verilmiştir. Bu tez çalışmasındaki Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının Gibbs-Thomson katsayısı $5,59 \times 10^{-8}$ Km olarak bulunmuştur. Tablo 4.23’de CuAl_2 fazına ait diğer çalışmalarda elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları ise $5,10 \times 10^{-8}$ Km ve $6,7 \times 10^{-8}$ Km arasındadır. Böylece bu çalışmada elde edilen Gibbs-Thomson katsayısı değerleri tabloda bulunan diğer çalışmalardaki değerlerle uyum içerisindedir.

Tablo 4.23’de önceki çalışmalarda bulunan CuAl_2 fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerlerinin $86,9 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ile $96 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu grlmektedir. nceki çalışmalarda bulunan tane arayüzey enerjileri ise $172,1 \times 10^{-3}$ ile $177,2 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ arasında olduğu grlmektedir. Bu tez çalışmasında Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımında CuAl_2 fazının katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi $91,7 \times 10^{-3}$ ve $177,2 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada bulunan değerlerin literatürle de uyumlu olduğu grlmektedir.

Ayrıca bu tez çalışmasında Al-Cu-Si alaşımının mikroyapısı ve bazı termofiziksel özellikleri de incelenmiştir. Al-% 13,5 at. Cu-% 6 at. Si alaşımının mikroyapısı numunenin farklı kesitlerinden SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazında alınan görüntüleri kullanılarak araştırılmıştır. Al-Cu-Si alaşımının mikroyapısının, α -Al, Si ve CuAl_2 fazlarından oluştuğu EDX analizi kullanılarak tespit edilmiştir.

Tez çalışmasından 4 adet SCI indeksli makale yayınlanmıştır. Bunlar makale ve dergi isimleri ile beraber;

- Y. Altıntas, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı “The experimental determination of interfacial energies for solid Sn in equilibrium with Sn-Mg-Zn liquid” **Metals and Materials International**, 21-2, pp. 286-294, (2015)
- Y. Altıntas, E. ztrk, S. Aksz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, “The experimental determination of interfacial energies for solid Zn in equilibrium with Zn-Al-Sb liquid”, **Metallurgical and Materials Transactions B**, 46B, pp. 2084-2095, (2015)

- Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Determination of thermodynamic properties of aluminum based binary and ternary alloys", **Journal of Alloys and Compounds**, vol.649, pp.453-460, (2015)
- Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The experimental determination of thermophysical properties of intermetallic CuAl₂ phase in equilibrium with Al-Cu-Si liquid", **Journal of Chemical Thermodynamic**, 97, pp. 228–234, (2016)

şeklindedir.



KAYNAKLAR

1. Maraşlı, N., 1994. The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy. Oxford University, Ph.D. Thesis, UK, 155 pp.
2. Gibbs, J. W., 1961. Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Dover Publication, New York, 434 pp.
3. Trivedi, R., Hunt, J. D., 1993. The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading, Springer US, New York, pp. 191-226.
4. Woodroff, D. P., 1973. The Solid-Liquid Interface, Cambridge Solid State Science Series, 4, Cambridge University Press, UK.
5. Trivedi, R., 1975. Lectures in the Theory of Phase Transformations, Editor Aaronson, H. I., Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet., England, pp. 65.
6. Mullins, W. W., 1963. Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics, 17, Editör Robertson, W. D. and Gjostein, N. A., Metals Park, American Society for Metals.
7. Adamson, A. W., 1967. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Publishers, New York.
8. Porter, D. A., Easterling, K.E., 1984. Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand and Reinhold, 1-17, New York, pp. 217-223.
9. Keşlioğlu, K., 2002. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.
10. Turnbull, D. J., 1950. Formation of crystal nuclei in liquid metals. **Journal of Applied Physics**, **21**: 1022-1029.
11. Turnbull, D. J., 1950. Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin. **Journal of Chemical Physics**, **18**: 768-775.
12. Burden, M. H., Hunt, J. D., 1974. Cellular and dendritic growth II. **Journal of Crystal Growth**, **22**: 109-116.
13. Aksöz, S., 2010. Üçlü Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.

14. Flemings, M. C., 1974. Solidification Processing, McGraw Hill, New York, pp. 267-280.
15. Callister, W. D., Material Science and Engineering, Chapter 9, Wiley, Chichester, 1997.
16. Gönül, N., 2000. Çok Fazlı Sistemler II Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fak. Yayınları No:82, 93 s.
17. John, V. B., 1974. Understanding Phase Diagrams, Macmillan Press, London, pp. 2-3.
18. Murray, J. L., 1985. The aluminium-copper system, **International Metals Reviews**, **30**: 211-233.
19. <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol212/ternaryphdiag.htm> (Date accessed: January2016).
20. Gaskell, D. R., 1973. Introduction to Metallurgical Thermodynamic, McGraw-Hill, pp. 105-157.
21. Gündüz, M., 1984. Measurement of Solid-Liquid Surface Energies, Oxford University, Ph. D. Thesis, UK.
22. Christian, J. W., 1975. The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I, Pergamon Press, pp. 180.
23. Gündüz, M., Hunt, J. D., 1985. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems. **Acta Materials**, **33(9)**: 1651-1672.
24. Gündüz, M. and Hunt, J. D., 1989. Solid-liquid surface energies in the Al-Mg systems. **Acta Materials**, **37**: 1839-1845.
25. Liu S., Napolitano R. E. and Trivedi R., 2001. Measurement of anisotropy of crystal-melt interfacial energy for a binary Al-Cu alloy. **Acta Materialia**, **49** : 4271-4276.
26. Glicksman M. E., Singh N. B., 1989. Effects of crystal-melt interfacial energy anisotropy on dendritic morphology and growth kinetics. **Journal of Crystal Growth**, **98**: 277–284.
27. Muschol M., Liu D., Cummings H. Z., 1992. Surface-tension-anisotropy measurements of succinonitrile and pivalic acid: comparision with microscopic solvability theory. **Physical ReviewA**, **46A**: 1038–1050.

28. Karadağ S. B., Altıntaş Y., Öztürk E., Aksöz S., Keşlioğlu K., Maraşlı N., 2013. Solid–liquid interfacial energy of solid succinonitrile solution in equilibrium with succinonitrile- neopentylglycol eutectic liquid. **Journal of Crystal Growth**, **380**: 209-217.
29. Skapski, A. S., 1956. A theory of surface tension of solids-I application to metals. **Acta Metallurgica**, **4**: 576-582.
30. Zadumkin, S. N., 1962. Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary, *Fizika Metal Metalloved*, pp. 13- 24.
31. Kotze, I. A. Kuhlmann-Wilsdorf, D. A., 1966. Theory of the interfacial energy between a crystal and melt. **Journal of Applied Physics Letters**, **9 (2)**: 96-98.
32. Miller, W. W., Chadwick, G. A., 1967. On the magnitude of the solid-liquid interfacial energy of pure metals and its relation to grain boundary melting. **Acta Metallurgica**, **15 (4)**: 607-614.
33. Ewing, R. H., 1971. The free energy of the crystal-melt interface from the ration distribution function. **Journal of Crystal Growth**, **11**: 221-224.
34. Waseda, Y. Miller, W. A., 1978. Calculation of the crystal melt interfacial free energy from experimental radial distribution function data, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **19**: 546-552.
35. Eustathopoulos, N., 1983. Energetic of solid-liquid interfaces and metals and alloys. **International Metals Rewiews**, **28(4)**: 189-209.
36. Eustathopoulos, N., Joud, J. C., Desre, J., 1972. Etude thermodynamique de la tension interfaciole solide/liquide pour un systeme metallique binoire I. applications. **Journal de Chimie Physique**, **69**: 1599-1609.
37. Eustathopoulos, N., Joud, J. C. Desre, J., 1974. Etude thermodynamique de la tension interfaciole solide/liquide pour un systeme metallique binoire II. applications. **Journal de Chimie Physique**, **71**: 777-787.
38. Coudurier, L., Eustathopoulos, N. Desre, J., 1980. Concentration profiles across solid-liquid interfaces binary metallic systems. **Fluid Phase Equilibria**, **4**: 71-79.

39. Passerone, A., Eustathopoulos, N., 1982. Equilibrium structural transitions of solid-liquid interfaces in zinc based alloys. **Acta Materialia**, **30 (7)**: 1349-1356.
40. Camel, D., Eustathopoulos, N. Desre, J., 1980. Chemical absorption and temperature dependence of solid-liquid interfacial tension of metallic binary alloys. **Acta Materialia**, **28**: 239-247.
41. Warren, R., 1980. Solid-liquid interfacial energies in binary and pseudo-binary systems. **Journal of Material Science**, **15**: 2489-2496.
42. Miedema, A. R., den Broeder, F. J. A., 1979. On the interfacial energy in solid-liquid and solid-solid metal combinations. **Kolloid-Zeitschrift**, **70**: 14-20.
43. Nason, D., Tiller, W. A., 1973. Solid-liquid interfacial free energies in binary systems. **Surface Science**, **40**: 109-124.
44. Grànàsy, L., Tegze, M., 1991. Solid-liquid interfacial free energy. **Materials Science and Engineering A**, **133**: 577-580.
45. Utigard, T., 1993. Surface and interfacial energies of metals. **Zeitschrift für Metallkunde**, **84 (11)**: 792-795.
46. Jiang, Q., Shi, H. X., Zhao, M., 1999. Free energy of crystal-liquid interface. **Acta Materialia**, **47 (7)**: 2109-2112.
47. Jones, H., 2002. The solid-liquid interfacial energy of metals: calculations versus measurements. **Materials Letters**, **53**: 364-366.
48. Lu, H. M., Wen, Z., Jiang, Q., 2006. Nucleus-liquid interfacial energy of elements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, **278**: 160-165.
49. Spaepen F., 1975. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems, **Acta Metallurgica**, **23(6)**: 729–743.
50. Spaepen F. and Meyer R. B., 1976. The surface tension in a structural model for the solid– liquid interface, **Scripta Metallurgica**, **10(1)**: 37–43.
51. Lippmann S., Jung I.-H., Paliwal M., Rettenmayr M., 2016. Modelling temperature and concentration dependent solid/liquid interfacial energies, **Philosophical Magazine**, **96**: 1-14.
52. http://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/Malzeme_Bilimi_8_2008.pdf (Erişim tarihi: Ocak 2016).

53. Flemings, M. C., 1976. Döküm ve Katılaştırma Tekniği, Tercüme: M. Başaran, İTÜ Matbaası, İstanbul, 322-331.
54. Volmer, M., Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten gebilden. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, **119**: 227-301.
55. Turnbull, D., Cech R. E., 1950. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. **Journal of Applied Physics**, **21 (8)**: 804-810.
56. Turnbull, D., 1952. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. **The Journal of Chemical Physics**, **20 (3)**: 411-424.
57. Turnbull, D., 1949. The subcooling of liquid metals. **Journal of Applied Physics**, **20 (8)**: 817.
58. Turnbull, D., 1950. Kinetics of heterogeneous nucleation. **Journal of Chemical Physics**, **18 (2)**: 198-203.
59. Becker, R., Döring, W., 1935. Kinetics behandlung der keimbildung inübersättigte dämpfen. **Annals of Physics**, **24 (5)**: 719-752.
60. Turnbull, D., Fisher, J. C., 1949. Rate of nucleation in condensed system. **Journal of Chemical Physics**, **17 (1)**: 71-73.
61. Miyazawa, Y., Pound, G. M., 1974. Homogeneous nucleation of crystalline gallium from liquid gallium. **Journal of Crystal Growth**, **23**: 45-57.
62. Skripov, V. P., 1977. Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in Crystal Growth and Materials, (Ed. E. Kaldis and H. Schell), North Holland, Amsterdam, pp. 327.
63. Stowell, M. J., 1970. The solid-liquid interfacial free energy of lead form supercooling data. **Philosophical Magazine**, **22**: 1-6.
64. Jones, D. R. H., 1974. Review the free energies of solid-liquid interfaces. **Journal of Metals Science**, **9**: 1-17.
65. Digilov, R. M., 2004. Semi-emprical model for prediction of crystal-melt interfacial tension. **Surface Science**, **555**: 68-74.
66. Sambles, J. R., 1971. 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. **Proceedings A of Royal Society**, **A324**: 339-351.
67. Granasy, L., Tegze, M., 1991. Crystal-melt interfacial free energy of elements and alloys. **Materials Science Forum**, **77**: 243-256.

68. Morris, J. R., Lu, Z. Y., Ho, K. M., 2002. The anisotropic free energy of the solid-liquid phase boundary in Al. **Interface Science**, **10**: 143-148.
69. Quinson, J. F., Brun, M. and Eyraud, C., 1979. Liquid to solid phase transformation of divided aluminium. **The Journal of Chemical Physics**, **76 (10)**: 857-865.
70. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud J. C. and Desre, J., 1976. Tension interfaciale solide-liquide des systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In. **Journal of Crystal Growth**, **33**: 105-115.
71. Ewing, R. H., 1972. The free energy of the crystal-melt interface from the radial distributions function-further calculations. **Philosophical Magazine**, **25**: 779-784.
72. Vinet B., Magnusson L., Fredriksson H., Derse P., 2002. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation. **Journal of Colloid and Interface Science**, **255**: 363-374.
73. Skripov, V. P., Koverda V. P., Batorin G. T., 1974. Chemical Abstracts, 80: 149504.
74. Suzuki, S. and Kuroiwa, D., 1972. Grain boundary energy and grain boundary groove angles in ice. **Journal of Glaciology**, **11**: 265-277.
75. Glicksman, M. E., Vold, C. I., 1971. Establishment of error limits of the solid-liquid interfacial free energy of bismuth. **Scripta Materialia**, **5**: 493-498.
76. Prepezhko, J. H., Rasmussen, K. H., Anderson, I. E., Loper, C. R., 1979. Undercooling of low-melting metals and alloy. *Solidification and Casting of Metals*, Metals Society, London, pp. 169.
77. Passerone, A., Sangiorgi, R, Eustathopoulos, N., Derse, P., 1979. Microstructure and interfacial tensions in Zn-In and Zn-Bi alloys. **Metal Science**, **13**: 359-365.
78. Kumikov, V. K. and Khokonov, K. B., 1983. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals. **Journal of Applied Physics**, **54 (3)**: 1346-1350.
79. Hollomon, H., Turnbull D., 1953. Nucleation. **Progress in Metal Physics**, **4**: 333-388.

80. Jordan, R. M., Hunt, J. D., 1971. The growth of lamellar eutectic structure in the Pb-Sn and Al-CuAl systems. **Metallurgical and Materials Transactions B**, **2**: 3401-3410.
81. Wronski, C. R. M., 1967. The size dependence of the melting point of small particles of tin. **British Journal of Applied Physics**, **18**: 1731-1737.
82. Stalder I., Bilgram, J. H., 2003. The measurement of the solid-liquid surface free energy of xenon. **Journal of Chemical Physics**, **118 (17)**: 7981-7984.
83. Morris, L. R., 1967. Ph. D. Thesis University of Toronto, USA.
84. Bolling, G. F. and Tiler, W. A., 1960. Growth from the melt. I. influence of surface intersection in pure metals. **Journal of Applied Physics**, **31(8)**: 1345-1350.
85. Coombes, C.J., 1972. The melting of small particles of lead and indium. **Journal of Physics F: Metal Physics**, **2**: 441.
86. Taylor, J. W., 1955. The surface energies of the alkali metals. **Philosophical Magazine**, **46**: 867- 876.
87. Liu, R. P., Volkman T. and Herlach D. M., 2001. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation. **Acta Materialia**, **49**: 439.
88. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Interfacial energies of solid Ag₂Al solution in the CuAl₂-Ag₂Al system. **Chinese Physics B**, **18 (9)**: 3952-3959.
89. Maraşlı, N., Hunt, J. D., 1996. Solid-liquid surface energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems. **Acta Materialia**, **44**: 1085-1096.
90. Maraşlı, N., Hunt, J. D., 1998. The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory. **Journal of Crystal Growth**, **191**: 558-562.
91. Mullins, W. W., Sekerka, R. F., 1963. Calculation of the crystal melt interfacial free energy from experimental radial distribution function data. **Journal of Applied Physics**, **36**: 323-329.
92. Hardy, S. C., Coriell, S. R., 1969. Morphological stability of cylindrical ice crystals. **Journal of Crystal Growth**, **5**: 329-337.
93. Hardy, S. C., Coriell, S. R., 1968. Morphological stability and the ice-water interfacial free energy. **Journal of Crystal Growth**, **3(4)**: 569-573.

94. Hardy, S. C., Coriell, S. R., Sekerka, R. F., 1971. A non-linear analysis of experiments on the morphological from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, **11**: 53-67.
95. Kotler, G. R., Tarshis, L. A., 1968. On the dendritic growth of pure materials. **Journal of Crystal Growth**, **3**: 603-610.
96. Kotler, G. R., Tarshis, L. A., 1968. Publication Preprint, Ford Scientific Laboratory, **Dearborn**, Michigan, USA.
97. Trivedi, R., 1970. Growth of dendritic needles from a spercooled melt. **Acta Metallurgica**, **18 (3)**: 287-296.
98. Jackson, K. A. Hunt, J. D., 1966. Lamellar and rod eutectic growth karbon-hexacloretan. **American Institute of Mining Metalurgical**, **236**: 1129-1142.
99. Kim, K. B., Liu, J., Maraşlı, N. and Hunt, J. D., 1995. 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 Metallurgica et Materialia**, **43(6)**: 2143-2147.
100. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., 1969. Determination of absolute solid-liquid interfacial free energies in metals. **Acta Metarialia**, **17**: 1-4.
101. Jones, D. R. H., 1978. The measurements of solid-liquid interfacial energies from the shapes of grain boundary grooves. **Philosophical Magazine**, **27**: 569-584.
102. Ketcham, W. M., Hobbs, P. V., 1969. An experimental determination of the surface energies of ice. **Philosophical Magazine**, **19**: 1161-1173.
103. Knight, C. A., 1971. Experimental on the Contact Angle of Water on Ice. **Philosophical Magazine**, **23**: 153-165.
104. Sill, R. C., Skapski, A. S., 1956. Method for determination of the surface tension of solids from their melting points in thin wedges. **Journal of Chemistry Physics**, **24**: 644-651.
105. Skapski, A. S., Billups, B., Rooney, A., 1957. Capillary cone method for determination of surface tension of solids. **Journal of Chemical Physics**, **26 (5)**: 1350-1351.

106. Skapski, A. S., Billups, B. and Casavant, D., 1959. Interfacial tension solid-liquid of benzene. **Journal of Chemical Physics**, **31** (5): 1431-1431.
107. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E., Ayers, J. D., 1975. High-confidence measurement of solid-liquid surface energy in a pure material. **Philosophical Magazine**, **32**: 725-743.
108. Jones, D. R. H., Chadwick, G. A., 1970. Experimental measurement of solid-liquid interfacial energies of transparent materials. **Philosophical Magazine**, **22**: 291-300.
109. Nash, G. E., Glicksman, M. E., 1971. A general method for determining solid-liquid interfacial free energies. **Philosophical Magazine**, **24**: 577-592.
110. Hardy, S. C., 1977. A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water. **Philosophical Magazine**, **35**: 471-484.
111. Jones, D. R. H., 1970. Improved techniques for the quantitative optical microscopy of solid-liquid systems in a temperature gradient. **Review of Scientific Instruments**, **41**: 1509-1511.
112. Singh, N. B., Glicksman, M. E., 1989. Determination of the mean solid-liquid interface energy of pivalic acid. **Journal of Crystal Growth**, **98**: 573-580.
113. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırılı, E., 2008. Determination of solid-liquid interfacial energies in the In-Bi-Sn ternary alloy. **Journal of Physics D-Applied Physics**, **41**: 175302-175312.
114. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., 2009. Experimental determination of interfacial energies for Ag₂Al solid solution in the CuAl₂ - Ag₂Al system. **Chinese Physics B**, **18**: 3952-3959.
115. Büyük, U., Engin, S., Maraşlı, N., 2009. Novel experimental technique to observe equilibrated grain boundary groove shapes in opaque alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, **476**: 213-219.
116. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya, H., Çadırılı, E., 2004. Solid-liquid interfacial energy in the Al-Ti System. **Materials Letters**, **58**: 3067-3073.
117. Engin, S., Büyük, U., Maraşlı, N., 2009. Determination of interfacial energies in the Al-Ag and Sn-Ag alloys by using Bridgman type solidification apparatus. **Journal of Alloys and Compounds**, **488**: 138-143.

118. Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2004. Solid-liquid interfacial Energy of the eutectoid β phase in the Al-Zn eutectic system. **Materials Science and Engineering A**, **369 (1-2)**: 294-301.
119. Keşlioğlu, K., Maraslı N., 2004. Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with The Zn-Al Eutectic Liquid, **Metallurgical and Materials Transactions A**, **(35)**: 3665-3672.
120. Altıntaş, Y., Öztürk, E., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2015. Thermal conductivity and interfacial energy of solid Bi in the Bi-Ag eutectic system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **122**: 65-72.
121. Erol, M., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Gündüz, M., 2004. Solid-liquid interfacial energy of bismuth in the Bi-Cd eutectic system. **Scripta Materialia** **51**: 131-136.
122. Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N., Gündüz, M., 2004. Experimental determination of solid-liquid interfacial energy for solid Cd in Bi-Cd liquid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, **385**: 207-213.
123. Çimen, S., 2005. İkili Alaşımlarda Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Elde Edilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
124. Pamuk, H., 2005. Cd-Zn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Elde Edilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
125. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud, J. C. and Desre, J., 1974. J. Chim. Phys., **71**: 1465.
126. Kaygısız, Y., Ocak, Y., Aksöz, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Çadırılı, E., Kaya, H., 2010. Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn in the Sn-Cu Alloy. **Chemical Physics Letters**, **484**: 219-224.
127. Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Kaya, H., Çadırılı, E., 2008. Interfacial energy of solid bismuth in equilibrium with Bi-In eutectic liquid at 109.5°C equilibrating temperature. **Metals and Materials International**, **14**: 177-187.

128. Maraşlı, N., Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Kaya, H., Çadırlı, E., 2007. Measurement of solid-liquid interfacial energy in the In-Bi eutectic alloy at low melting temperature. **Journal of Physics-Condensed Matter**, **19**: 506102.
129. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Büyük, U., Çadırlı, E., Kaya, H., 2008. Interfacial energy of solid In_2Bi intermetallic phase in equilibrium with In-Bi eutectic liquid at 72°C equilibrating temperature. **Materials Characterization**, **59**: 1101-1110.
130. Saatçi, B., 2000. İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.
131. Karabulut, L., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Ocak, Y., 2011. Experimental determination of thermal conductivity and interfacial energies of solid Pb solution in the Pb-Sb eutectic system. **Chemical Physics Letters**, **503**: 220-225.
132. Kaygısız, Y., Ocak, Y., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2011. Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn_3Sb_2 in the Sn-Sb peritectic system. **Thermochimica Acta**, **520**: 25-32.
133. Passerone A., Sangiorgi R., 1985. Solid-liquid interfacial tensions by the dihedral angle method. A mathematical approach, **Acta Metallurgica**, **33(5)**: 771-776.
134. Meydaneri F., Saatçi B., Gündüz M., Özdemir M., 2007. Measurement of solid-liquid, interfacial energy for solid Zn in the Zn-Cd eutectic system, **Surface Science** **601**: 2171-2177.
135. Aksöz, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., 2011. Determination of thermal conductivity and interfacial energy of solid Zn solution in the Zn-Al-Bi eutectic system. **Experimental Thermal and Fluid Science**, **35**: 395-404.
136. Bulla, A., Carreno-Bodensiek, C., Pustal, B., Berger, R., Bührig-Polaczek, A., Ludwig, A., 2007. Determination of the solid-liquid interface energy in the Al-Cu-Ag system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **38 (9)**: 1956-1964.

137. Keşlioğlu, K., Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., 2010. Determination of interfacial energies for solid Al solution in equilibrium with the Al-Cu-Ag liquid. **Metals and Materials International**, **16**: 51-59.
138. Ocak, Y., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya H., 2010. Interfacial energies of solid CuAl_2 in the $\text{CuAl}_2\text{-Ag}_2\text{Al}$ pseudo binary alloy. **Thin Solid Films**, **518**: 4322–4327.
139. Aksöz, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., 2010. Thermal conductivity and interfacial energy of solid Bi solution in the Bi–Al–Zn eutectic system. **Fluid Phase Equilibria** **293**: 32–41.
140. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırılı, E., 2009. Determination of interfacial energies of solid Sn solution in the In-Bi-Sn ternary alloy. **Materials Characterization**, **60**: 183-192.
141. Ocak, Y., Aksöz, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., 2010. Experimental determination of thermal conductivity and solid-liquid interfacial energy of solid Ag_3Sn intermetallic in the Sn-Ag-In ternary alloy. **Intermetallics**, **18**: 2250-2258.
142. Ocak, Y., Aksöz, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., 2010. Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn solution in the Sn–Ag–In ternary alloy. **Chemical Physics Letters**, **496**: 263–269.
143. Engin, S., Büyük, U., Maraşlı, N., 2011. Determination of solid-liquid interfacial energy for a solid Sn in equilibrium with a Sn-Ag-Zn eutectic liquid. **Current Applied Physics**, **11**: 1060-1066.
144. Öztürk, E., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı N., 2014. The experimental determination of interfacial energies of solid Cd in equilibrium with Sn-Cd-Sb liquid. **Metallurgical and Materials Transactions A**, **45(A-3)**: 1161-1170.
145. Öztürk, E., 2016. Üçlü Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.

146. Billur C. A., Saatçi B., 2014. The solid–liquid interfacial energy for solid Zn solution at the eutectic Zn–Sn–Mg ternary alloy. **Thermochimica Acta**, **589**: 85–89.
147. Öztürk E., Aksöz S., Keşlioğlu K., Maraşlı N., 2013. The measurement of interfacial energies for solid Sn solution in equilibrium with the Sn–Bi–Ag liquid. **Materials Chemistry and Physics**, **139**: 153–160.
148. Eurotherm 900 EPS (Enhanced Programmer Controllers) Series Handbook, 1990, Eurotherm Limited.
149. Çadırılı, E., 1997. İkili Metalik Alaşımlarda Doğrusal Katılaştırma. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.
150. Zhang, Y. 2010. Tin and Tin Alloys for Lead-Free Solder, in Modern Electroplating, Fifth Edition (eds M. Schlesinger and M. Paunovic), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470602638.ch6
151. Emley E. F., 1966. Principles of Magnesium Technology, first ed., Pergamon Press Ltd,.
152. Shannon K., 2006. Fair fight for the light weights, Engineered casting solution, 24–28.
153. Derge G., Kommel A. R. and Mehl R. F., 1937. Studies upon the widmanstatten structure IX- the Mg-Mg₂Sn and Pb-Sb systems, **Trans AIME**, **124**: 367–378.
154. Ghosh P., Mezbahul-Islam M., Medraj M., 2012. Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–Zn, Mg–Sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems, **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, **36**: 28-43
155. Saatçi B., Arı M., Gündüz M., Türktekin S., Meydaneri F., Durmuş S., and Özdemir M., 2013. **Continuum Mechanics and Thermodynamics**, **25**: 739.
156. Altıntaş, Y., Öztürk, E., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı N., 2015. Experimental determination of interfacial energies for solid Sn in equilibrium with Sn-Mg-Zn liquid. **Metals and Materials International**, **21 (2)**: 286-294.

157. Klancnik G., Medved J., 2013. The isothermal section at 800 °C and an AlSb–Zn quasi-binary cut in the Al–Sb–Zn system, **Computational Materials Science**, **66**: 14-19.
158. Peng S., Lu J., Che C., Kong G., Xu Q., 2010. Morphology and antimony segregation of spangles on batch hot-dip galvanized coatings, **Applied Surface Science**, **256**: 5015–5020.
159. Zhang B., 2005. Development of corrosion resistant galvanising alloys, metallurgy and materials, The University of Birmingham,. Ph.D. thesis.
160. Altıntaş, Y., Öztürk, E., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı N., 2015. The experimental determination of interfacial energies for solid Zn in equilibrium with Zn-Al-Sb liquid. **Metallurgical And Materials Transactions B**, **46 (B)**: 2084-2095.
161. Ghosh S. K., 2014. **J. Inst. Eng. India Ser. D**, **95**: 95–101.
162. Flinn R. A., Trojan P. K., 1981. Engineering Materials and Their Applications, second ed., Houghton Mifflin, Boston,. p. 172.
163. Samuel A. M., Samuel F. H., Doty H. W., 1996. Observations on the formation of β -Al₅FeSi phase in 319 type Al-Si alloys, **Journal of Materials Science**, **31**: 5529-5539.
164. Guillot I., Barlas B., Cailletaud G., Clavel M., Massinon D., 2002. Thermomechanical fatigue and aging cast aluminium alloy: A link between numerical modeling and microstructural approach, **International Conference on Temperature-Fatigue Interaction**, **29**: 75-84.
165. Pan X. M., Lin C., Morral J. E., Brody H. D., 2005. An assessment of thermodynamic data for the liquid phase in Al-rich corner of the Al-Cu-Si system and its application to the solidification of a 319 alloy, **J. Phase Equilib. Diffus**, **26**: 225–233.
166. Ponweiser N., Richter K. W., 2012. New investigation of phase equilibria in the system Al–Cu–Si, **Journal of Alloys and Compounds**, **512**: 252– 263.
167. Altıntaş Y., Aksöz S., Keşlioğlu K., Maraşlı N., 2016. The experimental determination of thermophysical properties of intermetallic CuAl₂ phase in equilibrium with Al-Cu-Si liquid, **Journal of Chemical Thermodynamic**, **97**: 228–234.

168. Altıntaş, Y., Aksöz, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2015. Determination of thermodynamic properties of aluminum based binary and ternary alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, **649**: 453-460.
169. Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Klemens, P. G., 1970. Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, vol. 1, New York, Washington, pp. 205, pp. 389, pp. 498.
170. Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Klemens, P. G., 1970. Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, vol. 1, New York, Washington, pp. 10-14, pp. 60, pp. 498.
171. Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Klemens, P. G., 1970. Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, vol. 1, New York, Washington, pp. 346. pp. 60, pp. 339.
172. Saatçi B., Maraşlı N., and Gündüz M., 2007. Thermal conductivity of solid and liquid phases in Pb-Cd and Sn-Zn binary eutectic alloys, **Thermochimica Acta**, **454**: 128-134.
173. Kaygısız Y., Akbulut S., Ocak Y., Keşlioğlu K., Maraşlı N., Çadırılı E. , Kaya H., 2009. Experimental determination of solid–solid and solid–liquid interfacial energies of solid (CuZn₅) in the Zn–Cu alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, **487**: 103–108.

EKLER

EK. 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

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Yemliha ALTINTAS

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 10 Temmuz 1982, Hatay

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 506 021 9801

email: yaltintas@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Abdullah Gül Üniversitesi, Sümer Kampüsü, Mühendislik Fakültesi

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2011
Tezsiz Y. Lisans	BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2005
Lisans	BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2011- 2013	Erciyes Üniversitesi Fen-Edb Fak. Fizik Bölümü	Arş. Gör.
2013- halen	Abdullah Gül Üniversitesi Mühendislik Fak. Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Bölümü	Arş. Gör.

YABANCI DİL

İngilizce, ÜDS: 85

SERTİFİKA, KURS ve EĞİTİMLER

Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı kullanıcı sertifikası, SEM Laboratuvar Cihazları Pazarlama Sanayi ve Ticaret A.Ş., 2015

FT-IR Teorik ve Aplikasyon Eğitimi, REDOKSLAB, 2014

Atomik Force Mikroskop (AFM) kullanıcı sertifikası, Nanomanyetik, 2013

Scanning Electron Microscopy (SEM, EDX) kullanıcı sertifikası, Optronik-Zeis , 2013

Spin Coater kullanıcı sertifikası, TERRALAB , 2013

Quartz Crystal Microbalance cihazı kullanıcı sertifikası, TERRALAB, 2013

PROJELER

1. "Yarıiletken kuantum noktacık-perovskit güneş hücreleri", BAP Arastırma Projesi, FAB-2015-10, Arastirmaci, Devam Ediyor
2. "Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Deneysel Tespiti", BAP Doktora, FDK-2013-4467, Arastirmaci, Devam Ediyor
3. "Organik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü", BAP Y.Lisans, FYL-2013-4628, Arastirmaci, 2015
4. "İkili ve Üçlü Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçülmesi ve Termofiziksel Özelliklerinin Tespiti", BAP Arastırma Projesi, FBA-2013-4746, Arastirmaci, 2015

ÖDÜL VE BURSLAR

- FİZİK Bölüm Birinciliği
- TÜBİTAK-2211c-Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Bursu

YAYINLAR

1. S.B. Karadağ, Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Solid-liquid interfacial energy of solid succinonitrile solution in equilibrium with succinonitrile-neopentylglycol eutectic liquid", Journal of Crystal Growth, 380, pp.209-217, (2013)
2. Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı "The experimental determination of interfacial energies for solid Sn in equilibrium with Sn-Mg-Zn liquid" Metals and Materials International, 21-2, pp. 286-294, (2015)
3. Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Thermal conductivity and interfacial energy of solid Bi in the Bi-Ag eutectic system", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122, pp. 65-72, (2015)
4. Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The experimental determination of interfacial energies for solid Zn in equilibrium with Zn-Al-Sb liquid", Metallurgical and Materials Transactions B, 46B, pp. 2084-2095, (2015)
5. Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Determination of thermodynamic properties of aluminum based binary and ternary alloys", Journal of Alloys and Compounds, vol.649, pp.453-460, (2015)

6. M. Özdemir, S. Genç, R. Özdemir, Y. Altıntaş, M. Çitir, U. Şen, E. Mutlugün, H. Usta, "Cis-Trans Isomerization Assisted Synthesis of Yellow Fluorescent Maleic Anhydride Derivatives for White-Light Generation" *Synthetic Metals*, 210, pp.192–200, (2015)
7. Ş.B. Ersoy, Y. Altıntaş, S.B. Karadağ, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Solid–liquid interfacial energy of solid succinonitrile in equilibrium with succinonitrile-1,4-diiodobenzeneeutectic liquid", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.119, pp.1867-1874, (2015)
8. Y. Altıntaş, Y. Kaygısız, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The measurements of electrical and thermal conductivity variations with temperature and phonon component of the thermal conductivity in Sn-Cd-Sb, Sn-In-Cu, Sn-Ag-Bi and Sn-Bi-Zn alloys", *International Journal of Thermal Sciences*, 100, pp.1-9, (2016)
9. Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The experimental determination of thermophysical properties of intermetallic CuAl₂ phase in equilibrium with Al-Cu-Si liquid", *Journal of Chemical Thermodynamic*, 97, pp. 228–234, (2016)
10. Y. Altıntaş, M.Y. Talpur, M. Ünlü, E. Mutlugün, "Towards highly efficient tunable InPZnS alloy/ZnS shell quantum dots using optimized precursor concentrations", *Journal of Physical Chemistry C*, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01977, In Press, (2016)

ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1. E. Mutlugün, Y. Altıntaş, M.Y. Talpur, M. Ünlü, "Overcoating Alloyed InPZnS Quantum Dots for Record High Quantum Efficiency and Narrow Size Distribution Through Optimized Precursor Concentration", *Materials Research Society, MRS 2015 Fall Meeting*, November 29 - December 4, 2015, Boston, Massachusetts. GG4.06 (oral presentation)
2. Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The experimental determination of thermophysical properties of intermetallic CuAl₂ phase in equilibrium with Al-Cu-Si liquid, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9 , 24-27 August 2015, Istanbul University, Istanbul, Turkey. pp. 236-236. (oral presentation)
3. E. Ozturk, Y. Altıntaş, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Experimental Determination Of Interfacial Energies For Solid Sn In Equilibrium With Sn-Mg-Zn Liquid", 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9 , 24-27 August 2015, Istanbul University, İstanbul, Turkey. pp. 256-256. (oral presentation)
4. S. Aksöz, P. Ata, Ü. Bayram, Y. Altıntaş, E. Öztürk, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "The measurements of electrical and thermal conductivity variations with temperature and

phonon component of the thermal conductivity in the In-Bi intermetallic alloys”, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9 , 24-27 August 2015 , Istanbul University, Istanbul, Turkey. pp. 142-142. (oral presentation)

5. Y. Altıntaş, M.Y. Talpur, E. Mutlugün, “Color tunable highly efficient Cd-free quantum dots utilized by core growth temperature effect”, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation NANONG2015, 29-31 October 2015- Antalya Kemer- Turkey. pp.35-35. (oral presentation)
6. Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Thermal conductivity of Sn-based ternary solders", 31. International Physics Congress, Muğla, Turkey, 21-24 Temmuz 2014, pp.78-78. (oral presentation)
7. Ş.B. Ersoy, Y. Altıntaş, S.B. Karadağ, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, Maraşlı N., "Determination of solid-liquid interfacial energy for organic compound", 31. International Physics Congress, Muğla, Turkey, 21-24 Temmuz 2014, pp.88-88
8. Y. Altıntaş, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Thermal conductivity and interfacial energy of solid Bi in the Bi-Ag eutectic system", 31. International Physics Congress, Muğla, Turkey, 21-24 Temmuz 2014, pp.77-77
9. Y. Altıntaş, Ş.B. Ersoy, S.B. Karadağ, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Solid-liquid interfacial energy of solid amino-methyl-propanediol solution in equilibrium with amino-methyl-propanediol-(D) camphor eutectic liquid", 31. International Physics Congress, Muğla, Turkey, 21-24 Temmuz 2014, pp.338-338
10. Y. Altıntaş, S.B. Karadağ, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Solid-liquid interfacial energy of solid succinonitrile solution in equilibrium with succinonitrile-neopentylglycol eutectic liquid", Advanced Materials World Congress, İzmir, Turkey, 16-19 Eylül 2013, pp.186-186
11. Y. Altıntaş, S.B. Karadağ, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, "Solid-liquid interfacial energy of solid neopentylglycol solution in equilibrium with succinonitrile-neopentylglycol eutectic liquid", 30. International Physics Congress, İstanbul, Turkey, 2-5 Eylül 2013, pp.92-92