



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

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

**Hazırlayan
Şeyma Betül ERSOY**

**Danışman
Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2015
KAYSERİ**

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

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

**Hazırlayan
Şeyma Betül ERSOY**

**Danışman
Prof. Dr. Kâzım KEŞLIOĞLU**

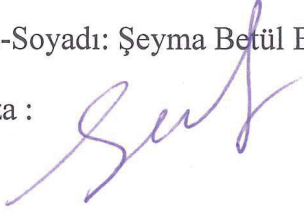
**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FYL-2013-4628 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2015
KAYSERİ**

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.

Adı-Soyadı: şeyma Betül ERSOY

İmza :

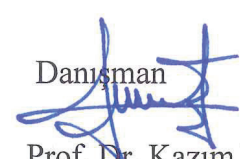


“Organik Alaşım Sistemlerinde Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



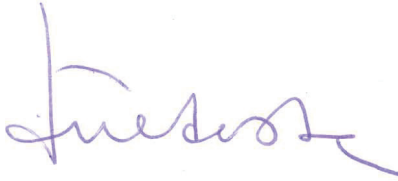
Tezi Hazırlayan

Şeyma Betül ERSOY



Danışman

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU



Fizik Bölümü ABD Başkanı

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU danışmanlığında Şeyma Betül ERSOY tarafından hazırlanan “ Organik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

09 /01 / 2015

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet AKKURT
Üye : Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
Üye : Prof. Dr. Ahmet ERDİNÇ

.....
.....
.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 13/01/2015 tarih ve 2015/02-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....
13 / 01 / 2015
.....
Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, benden bilgi birikimini ve manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım boyunca yanımda olarak, bana birçok şey öğreten, maddi ve manevi birçok zorlukta yardımlarını aldığım çalışma arkadaşım Arş. Gör. Yemliha ALTINTAS'a emeklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda emeği geçen Doç. Dr. Sezen AKSÖZ' e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca benden sabrını ve emeğini esirgemeyen aileme, sevgisini ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili nişanlıma sonsuz teşekkür ederim.

Şeyma Betül ERSOY

THE MEASUREMENT OF SOLID-LIQUID INTERFACIAL ENERGIES IN THE ORGANIC ALLOYS

Şeyma Betül ERSOY

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2015

Thesis Supervisor: Professor Kâzım KEŞLİOĞLU

ABSTRACT

In present work of thesis, the grain boundary groove shapes for solid SCN solution in equilibrium with the SCN-0.5 mole % DIB and SCN- 2.61 % mole AMPD eutectic liquids have been directly observed by using a horizontal linear temperature gradient apparatus. The temperature gradients of the solid phase for all grooves have measured and the groove coordinates have determined. The ratio of thermal conductivity of equilibrated SCN-0.5 mole % DIB and SCN- 2.61 % mole AMPD eutectic liquids to the thermal conductivity of eutectic solids have also been determined to be 0.90 and 0.70 respectively. The thermal conductivity for SCN- 2.61 % mole AMPD eutectic solid phase has also been measured with radial heat flow apparatus. By using the observed grain boundary groove shapes' coordinates, temperature gradients of the solid phase and the measured thermal conductivity ratio in the computer program the Gibbs-Thomson coefficients (I) of the SCN-DIB and SCN-AMPD alloy systems have been determined. The solid-liquid interfacial energy (σ_{SL}) and the grain boundary energy (σ_{gb}) of solid SCN have also been determined.

Keywords: Interfacial energy, Organic compounds, Phase Equilibria, Eutectic alloys.

ORGANİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Şeyma Betül ERSOY

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2015

Danışman: Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

ÖZET

Bu tez çalışmasında, SCN-% 0,5 mol DIB ve SCN-% 2,61 mol AMPD ötektik sıvılarıyla ayrı ayrı dengeye gelmiş katı SCN çözelti fazının tane arayüzey oluk şekilleri, yatay doğrusal sıcaklık gradyenti sistemi kullanılarak doğrudan gözlenmiştir. Her bir oluk şekli için katı fazın sıcaklık gradyentleri ölçülmüş ve oluk koordinatları belirlenmiştir. SCN-%0,5 mol DIB ve SCN-% 2,61 mol AMPD ötektik sıvılarının ısı iletkenliğinin ötektik katı fazlarının ısı iletkenliğine oranı sırasıyla 0,90 ve 0,70 olarak Bridgman tipi doğrusal katılaştırma sistemiyle ölçülmüştür. Ayrıca SCN-% 2,61 mol AMPD ötektik katı fazının ısı iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi de radyal ısı akış sistemi yardımıyla ölçülmüştür. Gözlenen oluk şekillerinin koordinatları, katı fazın sıcaklık gradyenti ve ölçülen ısı iletkenlikleri oranı bilgisayar programında kullanılarak her bir alaşım sisteminin Gibbs-Thomson katsayıları (Γ) tespit edilmiştir. Birim hacim başına erime entropi değerleri hesaplanarak Gibbs-Thomson denklemi yardımıyla SCN-DIB ve SCN-AMPD sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{KS}) ve tane arayüzey enerjisi (σ_{gb}) değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcük: Arayüzey enerjisi, Organik bileşikler, Faz dönüşümleri, Ötektik alaşımlar.

İÇİNDEKİLER

ORGANİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

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

1. BÖLÜM

TEMEL KAVRAMLAR VE KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

1.1 Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ile İlgili Temel Kavramlar	2
1.1.1 Arayüzey Enerjisi İle Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki.....	2
1.2. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge	6
1.3. Katılma İçin Sürücü Kuvvet	9
1.4. Faz ve Bileşen Kavramları	10
1.5. Faz Diyagramları.....	10
1.5.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları	11

1.6. Sıvı-Katı Dönüşümü İçin Alt Soğumalar	12
1.6.1. Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k)	13
1.6.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s)	13
1.6.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r)	14
1.7. Eğrili Bir Arayüzey İçin Laplace Denklemi	15
1.7.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	17
1.7.2. İki Bileşenli Sistemler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	19
1.8. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar	23
1.8.1 Teorik Yaklaşımlar.....	23
1.8.2. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Deneysel Ölçüm Metotları	24
1.8.2.1. Tane Arayüzey Oluğu Metodu.....	25
1.8.2.1.1. Yatay Lineer Sıcaklık Gradyenti Metodu	27
1.8.2.1.2. Radyal Isı Akış Tekniği	28

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ VE ISISAL İLETKENLİĞİN BELİRLENMESİ İÇİN KULLANILAN DENEY SİSTEMLERİ VE DENEYSEL METOTLAR

2.1 Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Deney Sistemi	33
2.1.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi.....	33
2.1.1.1 Isıtıcı Sistem.....	33
2.1.1.2. Soğutucu Sistem.....	35
2.1.2.Sıcaklık Ölçme Sistemi	37
2.1.3.Görüntü Analiz Sistemi.....	38
2.2. Deneysel Metot	41
2.2.1.Organik Malzemenin Seçimi	41
2.2.2.1. Sütunsal Damıtma (Distilasyon) İşlemi	42
2.2.3. Numune Kalıbının Hazırlanması.....	43
2.2.4. Numune Kalıbının Doldurulması.....	44
2.2.5. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Gözlenmesi.....	45
2.2.6. Sıcaklık Gradyentinin Ölçülmesi	46
2.3.Isısal İletkenliğin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Sistemi	47

2.3.1. Radyal Isı Akış Sistemi.....	47
2.3.2. Deneysel Metot	48
2.3.2.1. Numune Kalıbının Hazırlanması ve Döküm Fırınına Yerleştirilmesi	48
2.3.2.2. Organik Alaşımın Hazırlanması.....	52
2.3.2.3. Organik Alaşımın Dökümünün Yapılması	52
2.3.2.4. Numunenin Radyal Isı Akış Fırınına Yerleştirilmesi.....	53
2.3.2.5. Isısal İletkenliğin Belirlenmesinde Kullanılacak Değerlerin Ölçümü	55

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR SONUCUNDA ELDE

EDİLEN DEĞERLER

3.1. Katı Fazın Sıcaklık Gradyentinin Ölçümü.....	58
3.2. Tane Arayüzey Oluk Şekilleri.....	59
3.2.1. Oluk Koordinatlarının Tayini.....	59
3.2.2. Büyütme Faktörü.....	61
3.3. Isı iletkenliğinin Ölçümü	62
3.3.1. Katı Fazın Isı İletkenliğinin Ölçümü	63
3.3.1.1. Katı Fazın Isı İletkenliğinin Ölçümündeki Hata Analizi	66
3.3.2. Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlikleri Oranının Ölçümü.....	68
3.4. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması	72
3.5. Entropi Değişiminin Hesabı.....	74
3.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Tayini	75
3.7. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesabı.....	76

4. BÖLÜM

SONUÇ-TARTIŞMA ve ÖNERİLER

4.1. SCN-DIB ve SCN-AMPD Alaşım Sistemleri İçin Elde Edilen Parametrelerin Literatürdeki Değerlerle Karşılaştırılması.....	78
4.2. Öneriler	79

EKLER	81
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	89

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	Alaşımın 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 ısı iletkenlik katsayısı	(W/m K)
K_s	Sıvının ısı 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 1.1. İkili organik alaşımların tane arayüzey oluk metodu kullanılarak elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2)	31
Tablo 3.1. SCN-DIB alaşımlarının oluk fotoğrafından okunan koordinat değerleri.....	60
Tablo 3.2. SCN-% 2.61 mol AMPD alaşımlarının katı fazının ısı iletkenlik değerleri	66
Tablo 3.3. Ötektik SCN-0,5 mol DIB sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisinin Gibbs-Thomson katsayısı değerleri.....	73
Tablo 3.4. Ötektik SCN- % 2,61 mol AMPD sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisinin Gibbs-Thomson katsayısı değerleri	74
Tablo 3.5. SCN-DIB ve SCN-AMPD sistemlerinin bazı termofiziksel özellikleri	75
Tablo 3.6. SCN-DIB ve SCN-AMPD ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri	75
Tablo 3.7. SCN-DIB ve SCN-AMPD ötektik sıvılarıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisinin tane arayüzey enerji değerleri	77
Tablo 4.1. Ötektik SCN-DIB ve SCN-AMPD sıvı fazlarıyla dengeye gelmiş SCN çözelti fazına ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerleri ile benzer ötektik çalışmaların karşılaştırılması	82

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir çerçeve içerisine sıkıştırılmış sıvı film	3
Şekil 1.2.	Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [8].....	7
Şekil 1.3.	Sabit basınçta katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	8
Şekil 1.4.	İkili ötektik faz diyagramı [11].....	11
Şekil 1.5.	Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.....	12
Şekil 1.6.	Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [13].....	14
Şekil 1.7.	Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi.....	16
Şekil 1.8.	İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi.....	20
Şekil 1.9.	Molar serbest enerji- bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi.....	20
Şekil 1.10.	Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık(solidus) ve sıvılık(liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi.....	21
Şekil 1.11.	Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.12.	Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [27].....	27
Şekil 1.13.	γ ile θ Arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [23].....	29
Şekil 2.1.	Isıtıcı sistemin genel görünümü.....	34
Şekil 2.2a.	Isıtıcı gövdenin şematik gösterimi	34
Şekil 2.2b.	Isıtıcı gövdenin ön kapağı.....	35
Şekil 2.2	Isıtıcı gövdenin arka kapağı.....	35
Şekil 2.2d.	Gövde tutucusunun şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.3a.	Soğutucu sistemin genel görünümü	36
Şekil 2.3b.	Soğutucu bloğun şematik gösterimi	36
Şekil 2.4.	Soğutucu-Isıtıcı sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü.....	38
Şekil 2.5.	Epoxy kaplamalı K tipi termal çiftlerin birleşme noktasının şematik gösterimi	37

Şekil 2.6. Ark kaynak makinesi	37
Şekil 2.7. Görüntü analiz sistemi.	39
Şekil 2.8. Büyütme faktörlerinin hesabında kullanılan gratikulanın yatay doğrultudaki fotoğrafı [102]	40
Şekil 2.9. Deney sisteminin blok diyagramı.....	40
Şekil 2.10. Organik malzemeleri damıtmakta kullanılan sütunsal damıtma sistemi.....	42
Şekil 2.11a. Numune kalıbının üstten şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.11b. Numune kalıbının yandan şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.12. Numune doldurma sisteminin şematik gösterimi.	45
Şekil 2.13 Mikroskop altında incelenen numune kalıbının şematik gösterimi	47
Şekil 2.14a .Radyal ısı akış sisteminin.blok diyagramı	49
Şekil 2.14b. Radyal ısı akış sisteminin fotoğrafı	49
Şekil 2.15. Radyal ısı akış fırınının şematik gösterimi	50
Şekil 2.16a. Radyal ısı akış sisteminde kullanılan numune kalıbının fotoğrafı	51
Şekil 2.16b Radyal ısı akış sisteminde kullanılan numune kalıbının şematik gösterimi .	51
Şekil 2.17a. Grafitten yapılmış pota.....	52
Şekil 2.17b. Grafitten yapılmış huni	52
Şekil 2.18 Isısal iletkenlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi	53
Şekil 2.19. Isı iletkenliği ölçüm deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna konumları.....	54
Şekil 3.1. SCN-DIB sistemine ait faz diyagramı	57
Şekil 3.2. SCN-AMPD sistemine ait faz diyagramı.....	57
Şekil 3.3. Tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının belirlenmesi.....	60
Şekil 3.4. Gratikula fotoğrafı.....	61
Şekil 3.5. Termal çiftlerin numune kalıbının alt kapağına yerleşimi.....	62
Şekil3.6. SCN %2,61 mol AMPD katı fazının ısısal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil3.7 Isı iletkenlik oranını ölçmek için tasarlanan numue kalıbı.....	67
Şekil 3.8. Doğrusal aktılaştırma fırınınınşemat gösterimi.....	70
Şekil 3.9. SCN % 0.5 mol DIB Sistemine Ait Soğuma Eğrisi.....	71
Şekil 3.10. Ötektik SCN-DIB sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait oluk fotoğrafları.....	77

Şekil3.10. SCN-DIB sistemine ait soğumeğrisi.....	72
Şekil 3.11. Ötektik SCN-DIB sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait oluk fotoğrafları.....	76
Şekil 3.12 Ötektik SCN-AMPD sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait oluk fotoğrafları.....	77
Şekil3.13. Tane arayüzey enerjisinin hesaplamakta kullanılan tane arayüzey oluğu....	78

GİRİŞ

Bu tez çalışmasının amacı; Succinonitrile (SCN)- Amino-methyl-propanadiol (AMPD) Succinonitrile (SCN)-Diiodobenzene (DIB) ikili saydam organik alaşım sistemlerinin ötektik sıvı fazlarıyla dengede bulunan katı SCN çözelti fazlarına ait (SCN-%2,61 mol AMPD ve SCN-%0,5 mol DIB) Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjilerini ölçmektir.

Arayüzey enerjisi; erime sıcaklığı, entropi, entalpi gibi maddeler için ayırt edici fiziksel parametrelerden birisidir ve termodinamikte, faz dönüşümlerinde, çekirdeklenme ve kristal büyütme gibi katılaştırma teorilerinde önemli rol oynamaktadır[1]. Bu yüzden saf maddeler, metalik alaşımlar ve organik alaşımlara ait arayüzey enerjisini belirlemek için birçok teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait değerlerin belirlenmesinde en güvenilir metot olan tane arayüzey oluk metodu kullanılmıştır. Tane arayüzey oluk metodunda katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde tutularak denge durumu oluşturulur ve katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişim noktasında oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Gözlenen oluk şekillerinden faydalanarak katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{ta}) enerjileri tayin edilir.

Tez çalışmasının 1.bölümünde katı-sıvı arayüzeyi ile ilgili bilinmesi gereken temel kavramlar, arayüzey enerjisini belirlemek için yapılan teorik ve deneysel çalışmalar hakkında ayrıntılı bilgiye yer verilmiştir. 2.bölümde ise SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesini sağlayan yatay doğrusal ısı akış sistemi, organik alaşımların katı fazının ısı iletkenlik değerlerini elde ettiğimiz Radyal ısı akış sistemi ve deneysel çalışmalar sırasında kullanılan yöntemler hakkında geniş bilgi verilmiştir. Tez çalışmasının 3. ve 4. bölümlerinde ise deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen değerler, değerlerin literatürle karşılaştırılması ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılmış ve önerilere yer verilmiştir.

1. BÖLÜM

TEMEL KAVRAMLAR VE KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Katı ve sıvı fazları birbirinden ayıran sınır katı-sıvı arayüzeyi olarak adlandırılır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi ise denge durumunda bulunan bir sistemde yani sabit basınç, sabit sıcaklık ve sabit kimyasal potansiyelde, birim arayüzeyi oluşturmak için gereken enerjidir. Arayüzey enerjisi maddeler için ayırt edici fiziksel bir özelliktir ve sıvı-katı faz dönüşümlerinde etkilidir. Bu yüzden saf maddelerin, metalik alaşımların ve saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçebilmek için birçok teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır.

Bu bölümde; katı-sıvı arayüzey enerjisiyle ilgili temel kavramlar, faz ve denge kavramları, ikili ötektik faz diyagramları, sıvı-katı dönüşümü için alt soğumalar izah edilmiş, katı-sıvı arayüzey eğriliğiyle denge arasındaki ilişkiye değinilerek saf maddeler ve ikili alaşım sistemleri için Gibbs-Thomson denklemleri elde edilmiştir. Daha sonra da katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesinde kullanılan teorik ve deneysel çalışmalar hakkında kısa bilgiler sunulmuş ve önceki çalışmalardan örnekler verilmiştir.

1.1. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ile İlgili Temel Kavramlar

Katı-sıvı arayüzey enerjisi ile ilgili bilinmesi gereken temel kavramlar; arayüzey tanımı, arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki, Gibbs serbest enerjisi ile denge durumu ilişkisi ve sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvettir.

1.1.1 Arayüzey Enerjisi ile Yüzey Gerilimi Arasındaki İlişki

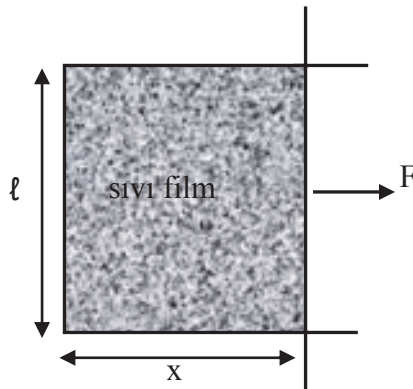
Katı faz ile sıvı fazın beraber dengeye gelmesiyle katı-sıvı arayüzeyi oluşur. Arayüzey komşu fazların özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların

herbiri kendi içerisinde homojendir. İki komşu fazın kendi içerisinde homojen olduğu (yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olamayacağını ortaya koymuştur [2]. Gibbs komşu fazlar arasındaki yüzeye geçiş tabakası yerine arayüzey adını vererek olaya yeni bir yaklaşım kazandırmıştır. [2].

Arayüzey enerjisi (σ_{ks}) sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi (γ) ise, birim uzunluk başına düşen yüzey gerilim kuvvetidir [3,4]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi birbirine eşit değildir çünkü arayüzey enerjisi yönelime bağlıdır. Yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi arasındaki ilişki [5,6],

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

olarak ifade edilir. Burada δ_{ij} Kronecker delta ifadesidir ve değeri; $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ ise $\delta_{ij}=0$ 'dır. $\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_{ij}}$ ifadesinin hesaplanmasında arayüzeyin yönelimi sabit kabul edilmiştir [4]. Arayüzey enerjisi izotropik (yönelimden bağımsız) ise yani $\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_{ij}} = 0$ ise yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Burada i ve j yönelime karşılık gelmektedir. Şimdi bu sonucu akışkanlar ve katı malzemeler için ayrı ayrı inceleyelim,



Şekil 1.1. Bir çerçeve içerisinde sıkıştırılmış sıvı film.

Akışkanlardaki yüzey gerilim kuvvetini zihnimizde canlandırmak için Şekil 1.1'de görüldüğü gibi uzunluğu ℓ olan dikdörtgensel çerçeve içinde bir tarafı hareket edebilen

saf bir maddenin sıvı filmini düşünelim [5]. Bir taraftan sıkıştırılan sıvı diğer taraftan dx kadar hareket ettirildiğinde yapılan iş;

$$W = 2 \gamma_{xx} \ell dx \quad (1.2)$$

olacaktır. Yüzey gerilimi (γ_{xx}) çerçevenin hareketli ucuna normal olarak yönelmiştir. Bu ifadedeki 2 faktörü ise filmin iki yüzeyini simgelemektedir. Gerilme öncesi ve sonrası yüzey düzeninin aynı olacağına ve σ yüzey enerjili denge düzenine eşit olacağına dikkat edilmelidir. Filme basınç uygulanmasıyla sıkıştırıldığında, hacimsel bölge (bulk) içindeki atomlar yüzeye doğru hareket eder ve denge düzeni ve yoğunluğunu koruyabilmek için yüzey alanı artar. Sıvı fazlarda denge düzenini koruyabilmek için atomik hareketlilik artacaktır. Filmin kalınlığı sıvı içindeki hacimsel gerilmeyi önleyecek şekilde ayarlanır. Uzatılmış film yüzeyi de hacimsel bölge ile aynı düzende olduğu için $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ij}} = 0$ olacaktır. Fazladan $2 \ell dx$ yüzey alanı oluşturmak için σ enerjisi harcanır. Böylece, yüzey enerjisinin tanımından filmi uzatırken yapılan iş;

$$W = 2 \sigma \ell dx \quad (1.3)$$

olarak yazılır. Denklem (1.2) ile Denklem (1.3) eşitlenirse $\gamma_{xx} = \sigma$ olacaktır. Benzer hesaplamalar y yönünde de yapıldığında $\gamma_{yy} = \sigma$ olacağı açıktır. Yüzey gerilimi (γ) birbirlerine dik x ve y yönlerindeki yüzey gerilimlerinin ortalaması aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\gamma = \frac{\gamma_{xx} + \gamma_{yy}}{2} = \sigma \quad (1.4)$$

Böylece akışkan-akışkan arayüzeyi için yüzey gerilimi ve arayüzey enerjisi birbiriyle özdeşdir. Şimdi, atom ilavesi veya atomlar arasındaki mesafenin artırılmasıyla meydana gelen katılardaki yüzey değişimi göz önüne alalım. Katıların gerilmeye karşı gösterdikleri dirençten dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyle aynı

dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki farkı inceleyebilmek için iki örnek üzerinde duralım [6]. İlk olarak iki boyutlu düzlemde atomların denge düzenini düşünelim. İki boyutlu örgüde atomların mutlak sıfırdaki denge mesafesi ile kristalin hacimsel bölgesinin yapısındaki denge mesafesi birbirinden farklıdır, çünkü komşu atom sayıları farklıdır. Eğer bu iki boyutlu düzlem, arayüzey düzlemi olursa örgü mesafelerinin eşit olabilmesi için düzlem kenarlarına kuvvet uygulanmalıdır. Bu yüzey kuvvetleri, atomik mesafelerin hacimsel bölgesinin yapısındaki mesafelere göre daha kısa veya daha uzun olmasına bağlı olarak gerilme şeklinde veya basınç kuvveti şeklindedir. Atomlar arası mesafelerin düzenlemelerinden dolayı yüzeyden uzaklaşıp diğer tabakalara doğru gidildikçe uygulanan kuvvet azalacaktır. Yüzey düzlemlerinden uzaklaştıkça arayüzeyi dengede tutmak için yüzeye dik küçük bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. Katı yüzeyindeki bütün bu kuvvetlerin toplamının birim uzunluktaki değeri yüzey gerilimini verir. İkinci olarak, en yakın etkileşim modelindeki en yakın komşu mesafelerini düşünelim. Bu mesafeler en düşük enerji dağılımı ile belirlenir. Böyle bir durumda yüzey dağılımı örgü hacminin tam bir genişletilmiş halidir. Eğer böyle bir kristal tersinir olarak farklı iki yüzeye bölünürse gerekli olan enerji yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey enerjilerinin toplamına eşit olacaktır. Yüzey şekillenimi hacim içinde yer alan atomların şekillenimi ile tamamen aynı ise yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber; gerçek kristallerde dislokasyon gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen esneklik (relaksasyon) olmasına rağmen yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Katılar için yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi birbirinden farklıdır. Yüzey gerilimi ikinci dereceden bu tensörün bileşkesi, yüzey enerjisi ise skaler bir büyüklüktür. Özet olarak, yüzey gerilimi ile yüzey enerjisinin eşit olup olmaması yüzeydeki atomların dağılımlarına ya da atomların başlangıç durumuna geri dönmesi için gerekli olan durulma zamanına bağlıdır. Bu zaman, sıvılarda küçük olduğundan sıvılar için yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşittir [7]. Katılarda bu süre uzun olduğundan katılar için yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi birbirinden farklıdır. Katı-sıvı arayüzeyinin uzun süre (2-10 gün) dengede tutulması durumunda ise yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki fark çok küçüktür. Böylece, arayüzeyin denge şeklini esas alan deneysel çalışmalar, arayüzeyin hareketli olduğu diğer dinamik deneysel çalışmalara tercih edilmektedir. Bu yüzden arayüzey enerjisinin hesaplanmasında tane arayüzey oluk metodu tercih edilmektedir.

1.2. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge

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

$$G = H - TS \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir [8]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü) olup,

$$H = E + PV \quad (1.6)$$

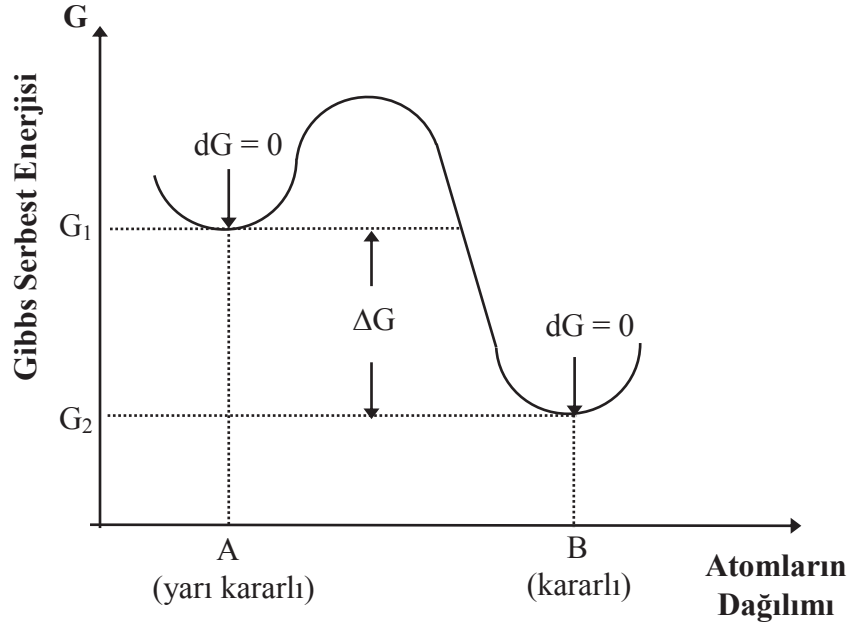
şeklindedir. Burada P basınç, V hacim ve E sistemin iç enerjisidir. İç enerji sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşur. Kinetik enerji ise katıdaki atomların titreşim enerjisinden ve sıvıdaki atomların titreşim, öteleme ve dönme enerjilerinden ileri gelir. Potansiyel enerji ise atomların bağ enerjilerinden ve birbirleri ile olan etkileşme enerjilerinden oluşur. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \cong E$ olur.

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

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 1.2’de atomların dizilişine göre Gibbs serbest enerjileri görülmektedir. Şekil 1.2’den görüldüğü gibi (1.7) denklemini A ve B durumları sağlamaktadır. B durumunda sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek en küçük değerine sahip olduğundan sistem **kararlı denge** durumundadır denir. A durumunda da Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfırdır fakat mümkün olabilecek

minimum değerden büyüktür. Bu durumu kararlı denge durumundan ayırt etmek için A noktasına **yarı kararlı denge** durumu adı verilir. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı



Şekil 1.2. Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [8].

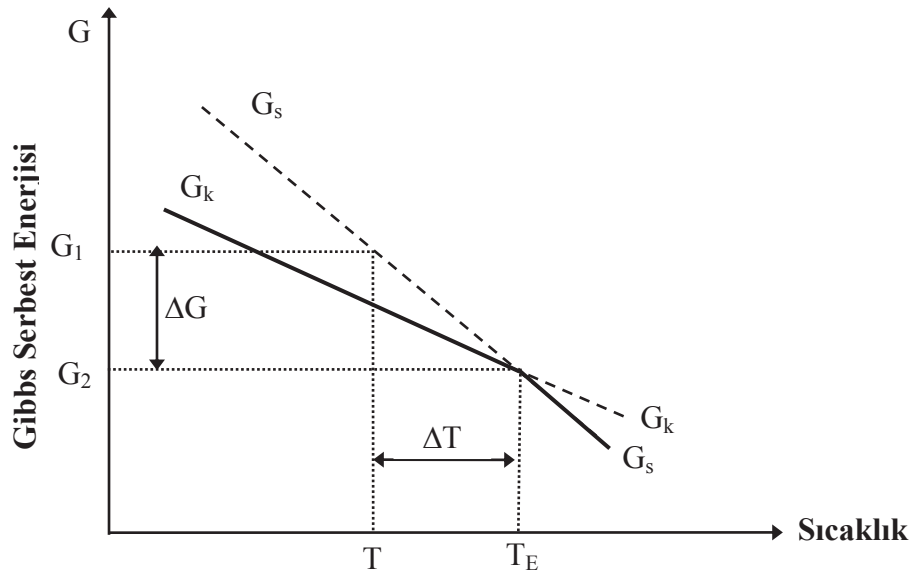
denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise **kararsız denge** durumları denir [8]. Bir sistemde faz dönüşümünün olabilmesi için son durumun Gibbs serbest enerjisinin ilk durumun Gibbs serbest enerjisinden küçük olması gerekir. Yani faz dönüşümünün olabilmesi için $\Delta G < 0$ olmalıdır. Sistemin ilk durumunun Gibbs serbest enerjisi G_1 ve son durumunun Gibbs serbest enerjisi G_2 ise sistemin ilk durumdan son duruma geçebilmesi için $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ olmalıdır. Sistem kararlı denge durumuna ulaşabilmek için yüksek enerjili durumdan (G_1) düşük enerjili duruma (G_2) geçmek isteyecektir. Sabit kütleli ve sabit bileşimli bir sistem için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamiğe göre,

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.8)$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1.9)$$

olur. Buradan sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 1.3'te gösterilmektedir. Sıvı fazın entropisinin büyük olmasından dolayı Şekil 1.3'ten görüldüğü gibi sıvının Gibbs serbest enerjisi katının Gibbs serbest enerjisinden daha hızlı azalmaktadır. Erime sıcaklığına (T_E) kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha küçüktür. Bu yüzden katı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise sıvının serbest enerjisi katının serbest enerjisinden daha küçüktür. Dolayısıyla erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıvı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığında ise her iki fazın Gibbs serbest enerjileri birbirlerine eşittir. Böylece erime sıcaklığında katı ve sıvı faz dengede birlikte bulunurlar.



Şekil 1.3. Sabit basınçta katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Eğer bir sıvı denge erime sıcaklığı T_E ' nin altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvının T_E sıcaklığında aniden katıya dönüşeceği beklenebilir. Oysa bu her zaman mümkün değildir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller sıvı fazdan katı faza geçerken soğuma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının birkaç derece altında katılaşabildikleri gibi erime sıcaklığının 300 °C altında dahi katılaşabilirler [9,10]. Bunun sebebi; ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için büyük miktarda bir enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri

için T_E 'nin altında ΔT kadar bir sıcaklık değişimine ihtiyaç vardır. Bu sıcaklık düşmesi sırasında sıvıdaki atom veya moleküller katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını (embriyoyu) oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 1.3 'te gösterildiği gibi sıvı-katı faz dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.

1.3. Katılaşma İçin Sürücü Kuvvet

Bir sıvı Şekil 1.3'te görüldüğü gibi ΔT kadar soğutulursa Gibbs serbest enerjisinde $\Delta G = G_k - G_s$ kadarlık bir değişim oluşacaktır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşma için gerekli olan sürücü kuvveti sağlar [8]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki gibi elde edilebilir. Sabit basınç altında katı ve sıvı fazlarının erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan erime sıcaklığına kadar Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin lineer olduğu kabul edilerek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri,

$$G_s = H_s - T S_s \quad \text{ve} \quad G_k = H_k - T S_k \quad (1.10)$$

veya

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

şeklinde elde edilir. Burada k ve s indisleri katı ve sıvı fazları göstermektedir. Saf bir maddenin faz dönüşüm sıcaklığında (yani T_E 'de) $G_k = G_s$ olacağından $\Delta G = 0$ olur. Buna göre denklem (1.11) 'den,

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

yazılabilir. Burada ΔS erime entropisi ve L gizli erime veya katılaşma ısıdır. Sonuç olarak herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim (1.11) ve (1.12) denklemlerinden,

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

elde edilir. Denklem (1.13)'e sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya **sürücü kuvvet** denir [8]. Saf maddeler için erime sıcaklığındaki entalpi değişimi erime gizli ısısına eşittir, yani $\Delta H = L$ ' dir.

1.4. Faz ve Bileşen Kavramları

Faz, homojen maddenin bir parçası olarak tarif edilebilir. Bir fazın mekanik olarak bölünmesiyle özellikleri bakımından birbiriyle aynı olan küçük parçalar oluşur. Fazlar arasındaki temel fark, atomik dizilişlerindeki ve kristal yapılarındaki farklılıktır. Bir faz farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapıları hep aynıdır. Bir faz tek bir maddeden oluşmak zorunda değildir. Örneğin gazlar bir başka gaz ile istenilen oranda karıştırılarak tek faza sahip yeni bir gaz oluşturulabilir. Sıvı veya katıların fazlarının sayısı ise birbiri içerisindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Örneğin zeytinyağı ve su birbirleri ile karışmazlar. Zeytinyağı üstte su altta olmak üzere iki farklı faz oluştururlar. Bununla beraber alkol ve su birbirleri içerisinde hangi oranda karıştırılırlarsa karıştırılsın çözünürler ve bunların karışımından tek bir faz oluşur. Benzer şekilde su ve tuz karıştırılırsa tek fazlı bir karışım elde edilir. Fakat su içerisine atılan tuz miktarı çözünürlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve bu sefer iki fazlı bir karışım elde edilir [11]. Bir alaşım sistemi için herhangi bir sıcaklık ve bileşimde tek bir sıvı faz vardır fakat pek çok katı faz olabilir [12].

Faz sistemleri tek bileşenli, iki bileşenli (ikili) veya üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi içerisindeki bileşenlerin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom veya molekül sayısıdır. Bu ifadeyi örneklerle açıklayalım. Buz, su ve su buharı tek bileşenli bir sistemdir. Su bileşeninin (H_2O) oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucunda oluşmuş olması suyun tek bileşen olması gerçeğini değiştirmez. Bakır-Çinko metalik alaşım sistemi iki bileşenli bir sistemdir. Bakır-Çinko metalik alaşım sisteminin farklı kristal yapıya sahip altı farklı fazı vardır fakat bütün fazlar bakır ve çinkonun cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir [13].

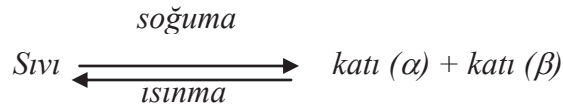
1.5. Faz Diyagramları

Faz diyagramları, maddenin farklı basınç, sıcaklık ve bileşimdeki mikroyapısını gösteren bir haritadır [11]. Bu üç özelliği tek bir diyagramda göstermek hem zor hem de çok kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-sıcaklık, basınç

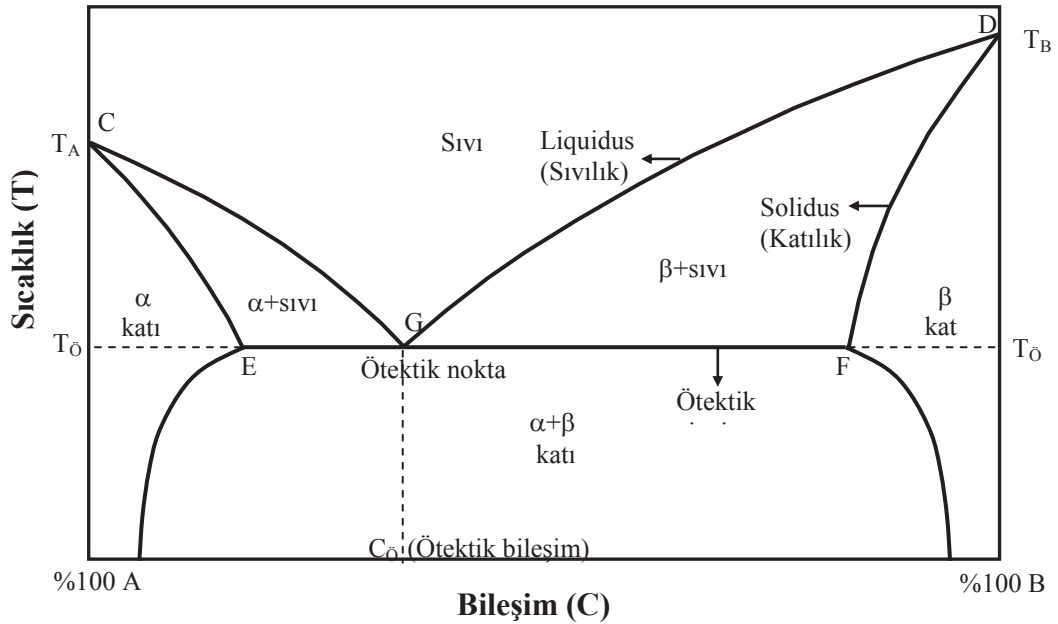
bileşim ve sıcaklık-bileşim şeklinde ayrı ayrı ele alınırlar. Faz diyagramları tek bileşenli maddeler için çizilebildiği gibi ikili üçlü alaşım sistemleri için de çizilebilirler. Genellikle ikili ve üçlü sistemlerde katı-sıvı geçişlerinde basıncın etkisi ihmal edilir [14].

1.5.1. İkili Ötektik Faz Diyagramları

Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren maddelerin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşımdır. Örneğin saf haldeyken alüminyumun erime sıcaklığı 660 °C, silisyumun erime sıcaklığı 1430 °C 'dir. Al-Si alaşımının ötektik erime sıcaklığı ise 577 °C'dir. *Ötektik nokta*; faz diyagramında V şeklinde olan sıvılık (liquidus) eğrilerinin tabanındaki noktadır. Ötektik noktaya karşılık gelen bileşime ise *ötektik bileşim* denir. Ötektik bileşime sahip bir alaşım, saf maddelerde olduğu gibi ötektik sıcaklıkta aniden erir [11]. İkili alaşımlarda ötektik bileşimdeki sıvı faz soğutulursa aynı anda iki farklı katı faz elde edilir. Yani sıvı alaşımın katılaştırılması neticesinde α ve β katı fazlarının karışımı elde edilir. Böylece ötektik reaksiyon,



şeklinde tanımlanır [11.]



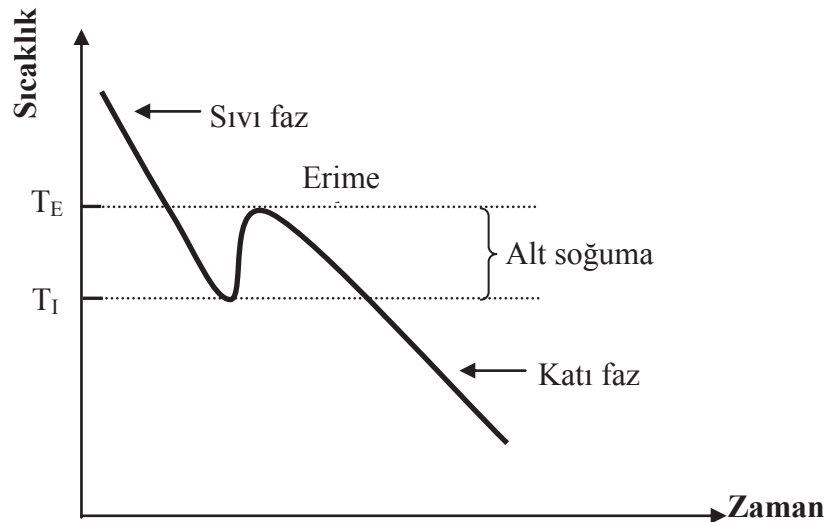
Şekil 1.4. İkili ötektik faz diyagramı [11].

Metalik ikili alaşımların sıcaklık-bileşim faz diyagramlarında yatay eksen bileşim, düşey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Yatay eksen A ve B gibi iki saf maddenin mümkün olan bütün bileşim değişimlerini göstermektedir. Yatay eksenin başlangıcında % 100 oranında A maddesi, sonunda ise % 100 oranında B maddesi vardır. Bileşim ya ağırlıkça orana göre ya da atomik orana göre belirlenir. Faz diyagramlarında sıcaklık birimi olarak $^{\circ}C$ veya K kullanılır.

Şekil 1.4'te ikili ötektik faz diyagramı verilmektedir. Şekilde A noktası saf haldeki A maddesinin erime sıcaklığını, B noktası ise saf haldeki B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. G noktası ötektik noktadır. CG ve DG eğrileri sıvılık (liquidus) eğrileridir ve bu eğrilerin üzerinde sadece sıvı faz vardır. CE ve DF eğrileri ise katılık (solidus) eğrileridir ve bu eğrilerin altında sadece katı faz vardır. EF doğrusu ise ötektik çizgidir ve bu çizginin altında α ve β fazlarına ait katı fazlar birlikte bulunur

1.6. Sıvı-Katı Dönüşümü İçin Alt Soğumalar

Herhangi bir maddenin katılaşması T_E erime sıcaklığında olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_I sıcaklığında gerçekleşebilir. Maddelerin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmasının sebebi, çekirdeklenme olayının olması için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasındandır (Şekil 1.5). Bu enerji, ΔT sıcaklık farkından sağlanmakta olup bu farka **alt soğuma** denir [12].



Şekil 1.5. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.

Alt soğuma arayüzey eğriliğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Katılaşma için gerekli olan toplam alt soğuma,

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

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

1.6.1 Kinetik Alt Soğuması (ΔT_k)

Eğer arayüzey denge sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvıdan katıya geçen atomların sayısı katıdan sıvıya geçen atomların sayısından fazla olur. Bu durumda katı faz büyür, yani katılaştırma olur. Aksine katıdan sıvıya geçen atomların sayısı sıvıdan katıya geçen atomların sayısından daha fazla ise sıvı faz büyür erime olur.

Atomların geçişlerini sürdürmeleri için gerekli olan bu alt soğumaya kinetik alt soğuma denir. Bir katı-sıvı arayüzeyinde katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı, sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısına eşit ise katı-sıvı arayüzeyi dengededir. Katı-sıvı arayüzeyi dengede ise sistem ister saf olsun isterse çok bileşenli olsun kinetik aşırı soğuma, $\Delta T_k = 0$ olur.

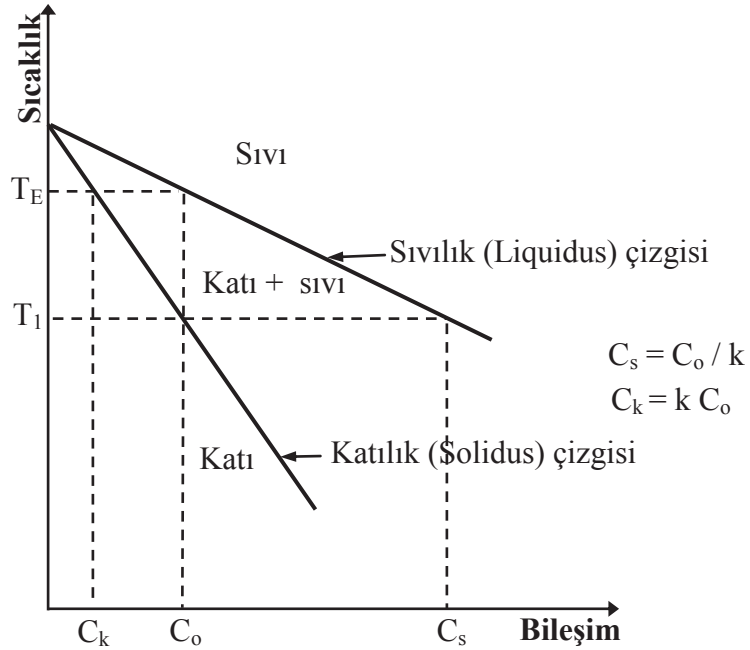
1.6.2. Çözünürlük Alt Soğuması (ΔT_s)

Çözünürlük alt soğuması, katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimindeki farklılıktan (bileşim gradyenti) dolayı meydana gelir. Çözünürlük alt soğuması (Şekil 1.6) [13];

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

olur. Burada C_s sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimi, C_o eğrili arayüzey üzerindeki sıvının bileşimi, m_s liquidus eğimi ve k dağılım katsayısıdır. Tek bileşenli sistemler için yani saf malzemeler için $C_o = C_s$ olduğundan $k=1$ 'dir. Bu yüzden saf malzemeler için çözünürlük alt soğuması $\Delta T_s = 0$ olur. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyinin

denge durumunda, sistem ister iki isterse de daha fazla bileşenli olsun sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_s = 0$ olur [12]. Sonuç olarak katı-sıvı arayüzeyinin toplam alt soğuması sadece eğrilik alt soğumasına eşittir, yani $\Delta T = \Delta T_r$ olur.



Şekil 1.6. Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [13].

1.6.3. Eğrilik Alt Soğuması (ΔT_r)

Bu alt soğuma katı-sıvı arayüzey eğriliğinden meydana gelmektedir. Eğrili bir arayüzeyin mekanik ve kimyasal dengesi göz önüne alınarak eğrilik alt soğuması ΔT_r ,

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

olarak verilir [12]. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r_1 ve r_2 ise arayüzeyin eğrilik yarıçaplarıdır. Küresel bir katı-sıvı arayüzeyinin eğrilik yarıçapları $r_1 = r_2 = r$ olduğundan (1.16) denklemi,

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

şeklini alır.

1.7. Eğrili Bir Arayüzey için Laplace Denklemi

Bir sistemin dengede olabilmesi için o sistemin mekanik, termal ve kimyasal olarak dengede olması gerekir. Katı-sıvı arayüzeyi hareket etmediği zaman mekanik dengededir. Katı-sıvı arayüzeyin sıcaklığı sabit bir sıcaklıkta tutulduğu zaman katı-sıvı arayüzeyi termal dengededir. Bu kesimde ise arayüzeyin kimyasal dengesi üzerinde durulacaktır. Kimyasal denge halinde fazların kimyasal potansiyeller eşit olmalıdır.

Kimyasal potansiyel; sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisindeki değişimdir. Şimdi kimyasal potansiyeli matematiksel olarak tarif edelim. Sabit basınç ve sıcaklıktaki çok küçük bir miktar A maddesi, yeterince büyük bir faza ilave edilirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A yeterince küçükse sistemin serbest enerjisi ilave edilen A maddesinin miktarıyla orantılı olarak artar [8]. Böylece kimyasal potansiyel,

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

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. Tek bileşenli bir sistemde kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta i türünün içine bir mol yine i türünden bir madde katıldığındaki serbest enerjideki artıştır. Yani $\Delta G = \mu_i$ 'dir ve tek bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin değerindeki artış basit olarak i 'nin molar serbest enerjisidir [14]. Böylece,

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

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

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

veya

$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (1.20.b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik arayüzey enerjileri için sabittir. $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (1.20.b)'de kullanıldığı zaman,

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (1.21)$$

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

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (1.22)$$

olduğundan ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından,

$$\frac{dA}{dV_k} = \frac{2}{r} \quad (1.23)$$

elde edilir. (1.23) denklemi (1.21) 'de yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \quad \Rightarrow \quad \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (1.24)$$

elde edilir [13]. Bu denkleme **Laplace denklemi** denir. Bu denklem arayüzey enerjisi ile eğrilmiş arayüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} ile, r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

1.7.1. Saf Maddeler İçin Gibbs-Thomson Denklemi

Saf maddelerin yani tek bileşenli bir sistemin molar hacim denklemi (1.8) ve (1.19)' dan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad (1.25)$$

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

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v \, dP \quad (1.26.a)$$

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

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (1.26.b)$$

olur. (1.24) ve (1.26) denklemleri kullanılarak molar serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (1.27)$$

şeklinde yazılır. Katı ve sıvının denge sıcaklığına eğriliğin etkisi Şekil 1.7'de görülmektedir. Eğrilmiş arayüzey üzerindeki sıcaklık denge sıcaklığından ΔT kadar aşağıdadır. Şekil 1.7 'den Δg ifadesi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (1.28)$$

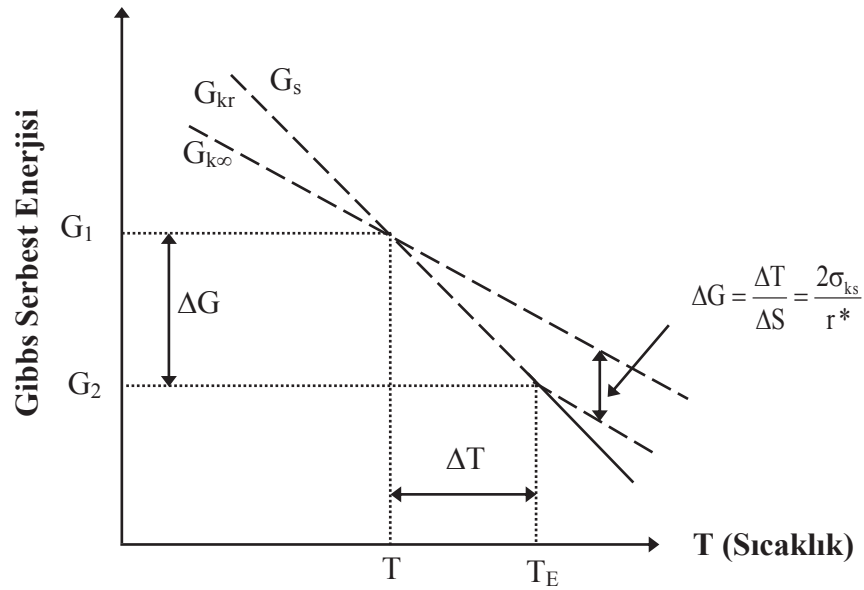
olarak tanımlanır. Denklem (1.28) ve (1.26.b) denklemleri birbirine eşitlenir ve gerekli düzenleme yapılırsa tek bileşenli maddeler için eğrilik aşırı soğuması denklemi,

$$\Delta T_r \Delta S = V \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{V \Delta P}{\Delta S} = \frac{V}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \frac{\Delta S}{V} \quad (1.29)$$

olur. Buradan,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (1.30)$$

elde edilir. Burada; σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi, r eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına düşen entropi değişimidir. Denklem (1.30) **Gibbs-Thomson denklemi** olarak bilinir.



Şekil 1.7. Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi.

1.7.2. İki Bileşenli Sistemler için Gibbs-Thomson Denklemi

İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjisi, tek bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjilerindeki gibi basit değildir. İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjileri, Şekil 1.8’de görüldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonudur (1.18) denkleminden hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1.31)$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A V_k^A + n_B V_k^B \end{aligned} \quad (1.32)$$

olarak ifade edilir. Burada V_k^A ve V_k^B , A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir. Denklem (1.26) 'den faydalanarak serbest enerji değişimi,

$$\begin{aligned} \Delta g &= n_A \int_{P_s}^{P_k} V_k^A dP + n_B \int_{P_s}^{P_k} V_k^B dP \\ \Delta g &= (n_A V_k^A + n_B V_k^B) \Delta P \\ \Delta g &= V_k \Delta P \end{aligned} \quad (1.33)$$

şeklinde bulunur. Sıkıştırılmayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (1.24) denkleminde faydalanarak,

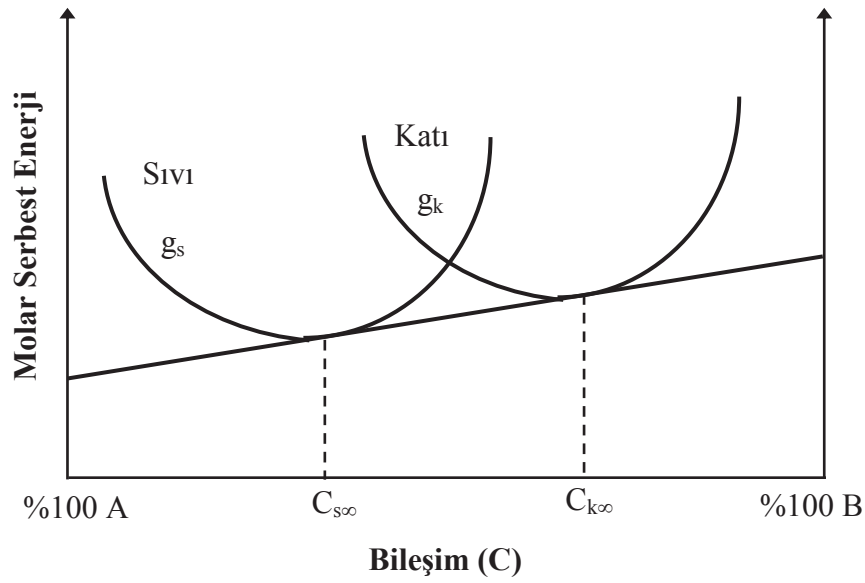
$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} V_k \quad (1.34)$$

şeklinde elde edilir. Burada V_k katının molar hacmi olup

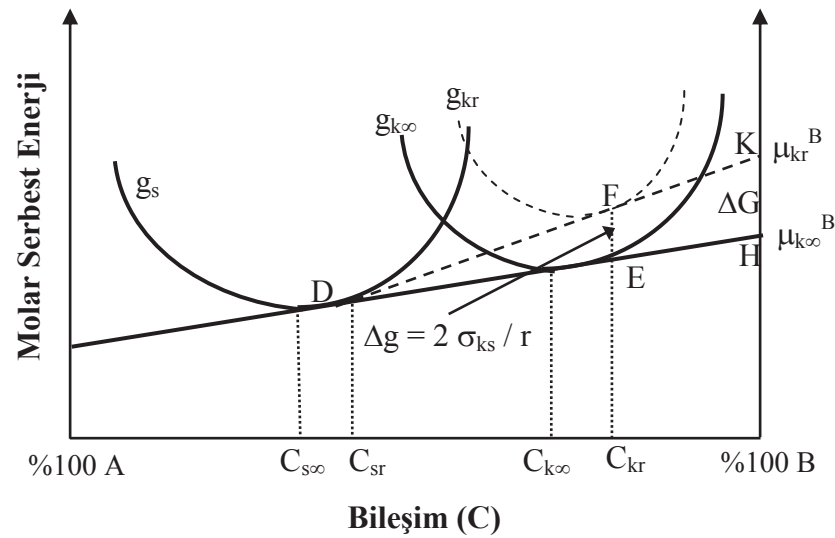
$$V_k = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (1.35)$$

şeklinde tanımlanır. İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşimindeki değişim Şekil 1.8 'de gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$, g_{kr} değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrilerin ortak eğiminden elde edilir. Yani katı-sıvı arayüzeyinde $T_k = T_s$ olduğu için her

noktanın kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır. Şekil 1.9 'dan görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{sr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil 1.9 ve Şekil 1.10 'dan elde edilebilir. Dolayısıyla ΔT_r ; katı ve sıvı fazların bileşimleri, sıvılık (liquidus) eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir.



Şekil 1.8. İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi.

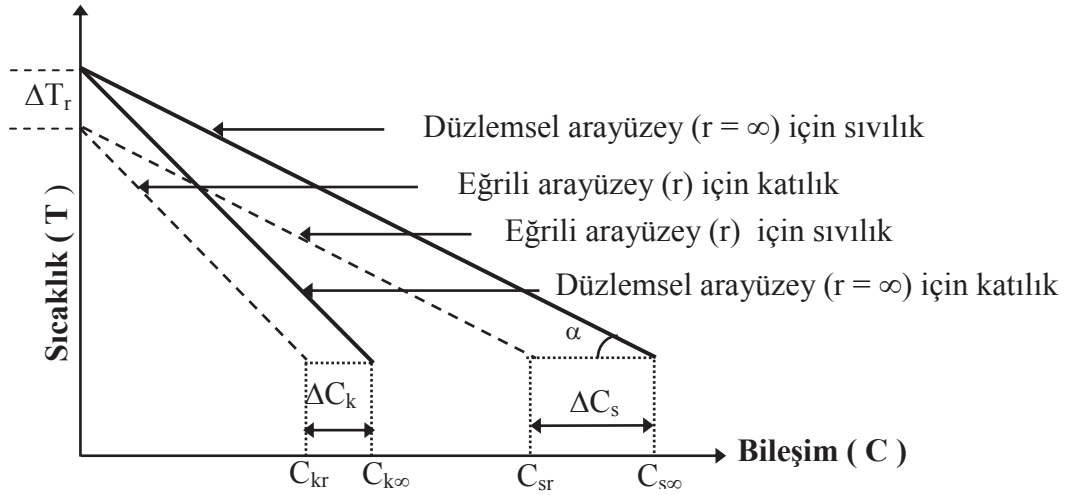


Şekil 1.8. Molar serbest enerji- bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi.

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

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (1.36)$$

olarak tanımlanır. Burada μ_{kr} eğrilmiş bir arayüzeyin, $\mu_{k\infty}$ ise düzlemsel arayüzeyin kimyasal potansiyelleridir.



Şekil 1.10. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık(solidus) ve sıvılık(liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi.

$C_{s\infty}$ ve $C_{k\infty}$ sırasıyla düzlemsel arayüzeydeki sıvı ve katı fazların denge bileşimleridir. İki bileşenli bir madde için sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin kimyasal potansiyeli,

$$\mu_A = \mu_o + R T \ln (XC) \quad (1.37)$$

şeklinde [15]. Burada μ_o saf A maddesinin kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, X aktivasyon katsayısı ve C ise A maddesinin bileşimidir. Böylece sabit basınç ve sıcaklıkta serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (1.38)$$

olarak verilir [15]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.39)$$

olur. Buradan,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (1.40)$$

elde edilir. Böylece denklem (1.28), (1.30) ve (1.40) 'tan faydalanarak sıvı bileşimindeki değişim,

$$\Delta C_s = \frac{2 \sigma_{ks}}{r RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (1.41)$$

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

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

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli maddeler için entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (1.43)$$

olarak tanımlanır [16]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimleri ve m_s sıvılık eğrisinin eğimidir. (1.43) denklemi (1.42) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} v_k \quad (1.44)$$

elde edilir. Denklem (1.44) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmekte kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir.

1.8. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi'nin Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar

1.8.1. Teorik Yaklaşımlar

Katı-sıvı arayüzey enerjisi başlangıçta teorik yaklaşımlardan belirlenirken daha sonraları deneysel çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Özellikle son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır. Bu kesimde Turnbull ve Skapski'ye ait teorik yaklaşımlardan kısaca bahsedilmiştir. Teorik yaklaşımlarla ilgili daha fazla detaylı bilgi [17] kaynağından temin edilebilir.

Turnbull [9], erime entalpisi ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin orantılı olduğunu ileri sürdü ve bu iki nicelik arasındaki ilişkiyi veren yeni bir deneysel formül önerdi;

$$\sigma_{ks} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_k^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (1.45)$$

Buradaki τ katsayısı erime noktasının yaklaşık yüzde yirmi altındaki bir alt soğumada metaller için 0.45 (özellikle sıkı paketlenmiş yapıya sahip metaller için) ve metalik olmayan malzemeler için 0.34 olarak hesaplandı. V_k katı fazın molar hacmi ve N_a ise Avagadro sayısıdır. Turnbull tarafından hesaplanan σ_{ks} değeri günümüzde metaller için elde edilen değerden daha küçüktür. Skapski metodu [18] ise, katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan teorik modeller arasında en bilinenidir. Skapski metodu saf maddelerin erime noktasında geçerli olup, en yakın komşu atomların

birbirine bağlanma yaklaşımına dayanır. Bu metotta saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_k} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V_k} \sigma_{sb} \quad (1.46)$$

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

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (1.47)$$

kabulü yapılır. Buradaki σ_{kb} katı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu kabulün birçok durum için fiziksel bir ispatının olmamasına rağmen bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un homojen çekirdeklenme teorisi ile elde ettiği sonuçlarla uyum gösterdiği Tablo 1.2 'de görülmektedir.

1.8.2. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Deneysel Ölçüm Metotları

Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için kullanılan metotlar: klasik çekirdeklenme, kristal büyütme, dihedral açı ölçümü, iki fazın denge durumu ve Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren deneyler. Bu deneysel çalışma metotları hakkındaki geniş bilgiye [1,16] kaynaklarından ulaşılabilir.

Katı-sıvı arayüzeyinin belirlenmesinde kullanılan deneysel metotlar arasında Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içeren deneyler çok kullanılan ve güvenilen metotlardır. Gibbs-Thomson denklemi, eğrili bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını birlikte göz önünde bulundurarak elde edilir. Bileşim, basınç ve sıcaklık gradyenti gibi değişkenler sabit kalmak şartıyla denge sıcaklığının (T_E) altındaki herhangi bir T_r sıcaklığında r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip olan bir katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi,

$$\Delta T_r = T_E - T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.48)$$

olarak ifade edilir [3]. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1 , r_2 , ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiğinde, o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , Gibbs-Thomson denkleminden tayin edilebilir. Tek fazlı yani saf bir maddenin erime sıcaklığında kendi sıvısı ile dengede tutulması oldukça zordur. Çünkü dengedeki bir arayüzeyde, sıcaklıktaki küçük bir değişim ya tamamen katılaşmaya ya da tamamen erimeye sebep olabilmektedir. Buradan da anlaşılaçağı üzere Gibbs-Thomson denklemini elde etmekteki zorluklardan birincisi katı-sıvı arayüzeyini dengede tutma zorluğudur.

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

Son zamanlarda bu güçlüklerin üstesinden gelerek, katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminden doğrudan tayin etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar; Skapski metodu, küçük kristallerin erime sıcaklığındaki değişim metodu, sıcaklık gradyentindeki sabit sıvı damlacığı metodu ve tane arayüzey oluşu metodudur. Bu deneysel tekniklerle ilgili ayrıntılı bilgi için [17] kaynağından faydalanılabilir. Bir sonraki kesimde tane arayüzey oluşu metodu hakkında geniş bilgi verilmiştir.

1.8.2.1. Tane Arayüzey Oluşu Metodu

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

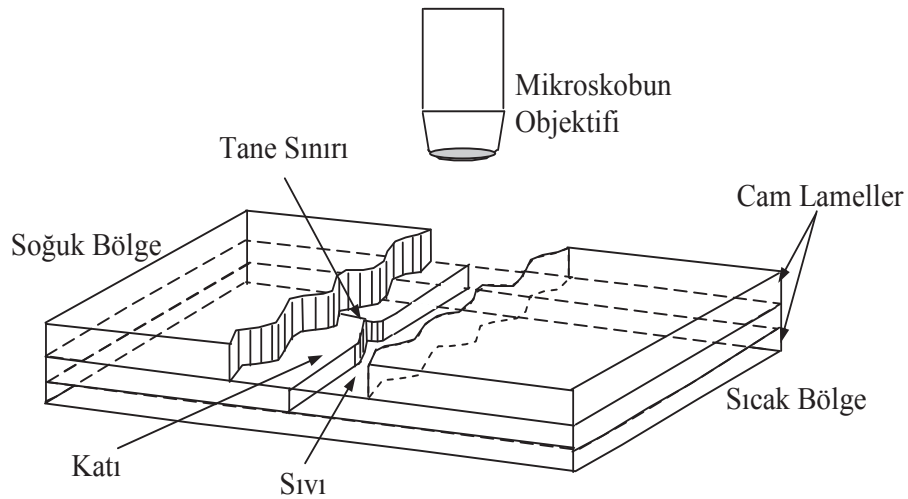
$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^* r} \quad (1.49)$$

olur. Burada ΔS^* birim hacim başına erime entropisi, ΔT_r ise eğrilik altsoğumasıdır.

Sabit bir sıcaklık gradyentinde, katı-sıvı arayüzeyinde dengede oluşan tane arayüzey oluk şeklini Bolling ve Tiller [20] $K_K = K_S$ için, Nash ve Glicksman [21] ise $K_K \neq K_S$ için iki boyutta teorik olarak hesapladılar. Burada K_K katı fazın, K_S ise sıvı fazın ısı iletkenliğidir. Bu tez çalışmasında deneysel ölçümler, yatay lineer sıcaklık gradyenti ve radyal ısı akış metotlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki kesimde yatay lineer sıcaklık gradyenti ve radyal ısı akış metodu hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

1.8.2.1.1. Yatay Lineer Sıcaklık Gradyenti Metodu

Jones [22] saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Şekil 1.12’de görülen deneysel sistemi kurmuştur. Hardy [23] bu metodu buz-su sistemine uygulamış ve buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisini, $29.1 \pm 8 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [24] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodunu kullanılarak aynı R değeri için elde edilen $44.0 \pm 10 \text{ mJ/m}^2$ değerinden çok farklıdır. Her iki ölçüm arasındaki fark G_K ve δ değerlerinin ölçümünde yapılan hatalarla izah edilebilir.



Şekil 1.12. Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [27].

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

Singh ve Glicksman [25], Schaefer ve arkadaşlarının [26] geliştirmiş oldukları deneysel metodu kullanarak anizotropik yapıya sahip pivalik asidin simetrik tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiş ve katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçların diğer organik malzemeler için elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

1.8.2.1.2. Radyal Isı Akış Tekniği

Saydam olmayan maddeler için tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek mümkün değildir. Saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için Schaefer ve arkadaşları [26] tarafından geliştirilen deneysel tekniğin metalik sistemlere uygulamasını Gündüz ve Hunt [28,29,16] yapmıştır. Gündüz ve Hunt saydam olmayan ikili metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için radyal ısı akış sistemini kurmuşlar ve geliştirdikleri bu metotla ikili metalik ötektik alaşımların tane arayüzey enerjilerini belirlemişlerdir. Bu metotta silindirik numune, merkezden ekseni boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile ısıtılmış ve numunenin dış kısmı da soğutma sistemi ile soğutularak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Numune, merkezden, ısıtıcı tel etrafında 0,1-1 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritilmiştir. Numune sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (7-14 gün) dengede tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Denge süresince numune üzerindeki sıcaklık $\pm 0,1^\circ\text{C}$ hassasiyetinde kontrol edilmiştir. Numune üzerinde düşey doğrultudaki sıcaklık farkının minimum olabilmesi için numunenin alt ve üst kısmına iki adet ısıtıcı yerleştirilmiştir. Denge durumu sağlandıktan sonra merkezi ısıtıcıya verilen güç kesilerek numune ani soğutulmuştur. Soğutulan numune radyal ısı akış fırınından çıkartıldıktan sonra 2,5 cm'lik dilimler halinde enine kesilmiştir. Enine

Denklem 1.51'i, denklem 1.50'de yerine yazarsak,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma(1 - \sin \theta) \quad (1.52)$$

elde edilir. Eğer eğrilik alt soğuması ΔT_r , konumun (y 'nin) bir fonksiyonu olarak biliniyorsa denklem 1.52'in sol tarafı nümerik olarak hesaplanır. Gibbs-Thomson katsayısını bulabilmek için $\int_0^{-y} \Delta T_r dy$ integrali, Trapezium kuralını kullanarak, sınırlı fark metodu (finite difference method) ile çözülmüştür. Denklemin sağ tarafı y ile arayüzey arasındaki açı θ 'nın değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Gündüz ve Hunt [28,29,16] gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirilmiştir. Bu nümerik metot ile Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için tane arayüzeyinin oluk koordinatlarını, katı fazın sıcaklık gradyentini G_K ve katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları oranı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [28,29,16] Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili ötektik sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Maraşlı ve Hunt [30] bu tekniği erime sıcaklığı 600 °C' nin üzerindeki ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için geliştirmiş ve ilk defa peritektik bir sisteme uygulamışlardır. Maraşlı ve Hunt [30] aynı zamanda ilk defa farklı fazlara ait tane arayüzey oluklarını birlikte gözleyerek katı-katı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt [30] ayrıca ötektik bileşimde çalışmak suretiyle katı-sıvı arayüzeyinin çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini göstermiş ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Aynı deneysel tekniği kullanarak, Keşlioğlu ve arkadaşları [31,32] da Al-Ti peritektik ve Al-Zn ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Benzer şekilde Akbulut ve arkadaşları [33] In-Bi-Sn üçlü metalik alaşımın, Ocak ve arkadaşları da [34] Al-Cu-Ag üçlü metalik alaşımın katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Maraşlı ve arkadaşları [35,36] Jones'un deneysel sistemine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden Succinonitrile ve Succinonitrile – Carbon

Tetrabromür sistemleri için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Bayender ve arkadaşları [37,38] ise saydam organik malzemeler için kurulmuş olan bu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden camphen ve pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Uçkan [39]' da aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Succinonitrile - Karbon Tetrabromür ve Succinonitril - Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti. Büyük ve arkadaşları [40] Succinonitrile (SCN)–Dikamfor (DK), Akbulut ve arkadaşları [41] Succinonitrile (SCN)–Pyren (PY), Ocak ve arkadaşları [42] Dichlorobenzen (DKB)-Succinonitrile (SCN), Bayram ve arkadaşları Neopentilglikol (NPG)- Dikamfor (DK) [43] ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarda Gündüz ve Hunt'ın geliştirdiği programı kullanarak bu Gibbs-Thomson katsayıları bulunarak katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır.

Tablo 1.1. İkili organik alaşımların tane arayüzey oluk metodu kullanarak elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ /m²).

AMPD-NPG	AMPD	NPG	8.5 ± 1.3	[65]
SCN-CBr ₄	SCN	SCN-CBr ₄	8.80 ± 0.88	[36]
SCN-PY	SCN	SCN-PY	9.58 ± 0.96	[41]
SCN-Etanol	SCN	SCN-Etanol	5.77 ± 0.54	[39]
SCN-DK	SCN	SCN-DK	7.88 ± 0.79	[40]
SCN-DK	DK	SCN-DK	10.75 ± 0.11	[56]
SCN-DKB	SCN	SCN-DKB	7.95 ± 0.80	[42]
SCN-PY	PY	SCN-PY	21.9 ± 3.28	[41]
SCN-DBB	DBB	SCN-DBB	23.9 ± 3.6	[66]
SCN- <i>p</i> DKB	<i>p</i> DKB	SCN- <i>p</i> DKB	29.2 ± 4.4	[67]
NPG-DK	NPG	NPG-DK	8.1 ± 1.2	[43]

2. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ VE ISISAL İLETKENLİĞİN BELİRLENMESİ İÇİN KULLANILAN DENEY SİSTEMLERİ VE DENEYSEL METOTLAR

Bu tez çalışmasında ikili saydam organik alaşımlarda katı-sıvı arayüzey enerjisinin ve ısısal iletkenliğin deneysel olarak ölçümü amaçlanmıştır. Amaçlanan deneysel ölçümler malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmede kullanılan en güvenilir metot olan tane arayüzey oluk metodu ve radyal ısı akış tekniğiyle yapılmıştır.

Tane arayüzey oluk metodu, Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içermektedir. Tane arayüzey oluk metodu ilk olarak Scheafer ve arkadaşları [26] tarafından saydam organik maddelere uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt [28,29] bu metodu saydam olmayan metalik ikili alaşımlara uygulayarak tane ara yüzey oluk şekli etrafındaki ısı akışını nümerik olarak hesaplamıştır. Maraşlı ve Hunt [30] ise bu metodu yüksek erime sıcaklıkları için (600 °C ve üzeri) düzenleyerek, katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünü yapmışlardır. Keşlioğlu ve arkadaşları [31,32] da Al-Ti peritektik ve Al-Zn ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Maraşlı ve arkadaşları [35,36] Jones'un deneysel sistemine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden Succinonitrile ve Succinonitrile – Carbon Tetrabromür sistemleri için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir.

Bu bölümde SCN-DIB ve SCN-AMPD ikili saydam organik alaşımlarında katı-sıvı arayüzey enerjisini ve ısısal iletkenliği tespit etmekte kullanılan deney sistemleri ve deneysel metotlar ayrıntılı biçimde açıklanacaktır.

2.1. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Deney Sistemi

Hedeflenen ölçümleri gerçekleştirmek üzere kurulan deney sistemi;

- a) Sıcaklık gradyenti sistemi
- b) Sıcaklık ölçme sistemi
- c) Görüntü analiz sistemi

olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

2.1.1. Sıcaklık Gradyenti Sistemi

Sıcaklık gradyenti sistemi, ısıtıcı sistem ve soğutucu sistem olmak üzere iki farklı bölümden oluşmuştur. Sıcaklık gradyenti sistemiyle numune bir taraftan ısıtıcı sistemle ısıtılıp, diğer taraftan soğutucu sistemle soğutularak numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşması sağlanır. Sabit sıcaklık gradyentiyle numune içerisindeki katı ve sıvı fazlar tamamen ayrışarak katı-sıvı arayüzeyi belirgin hale gelmiş olur ve denge durumuna ulaşılır. Denge durumundaki katı-sıvı arayüzeyinde tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmekte kullanılacak olan tane arayüzey oluk şekilleri elde edilmiş olur.

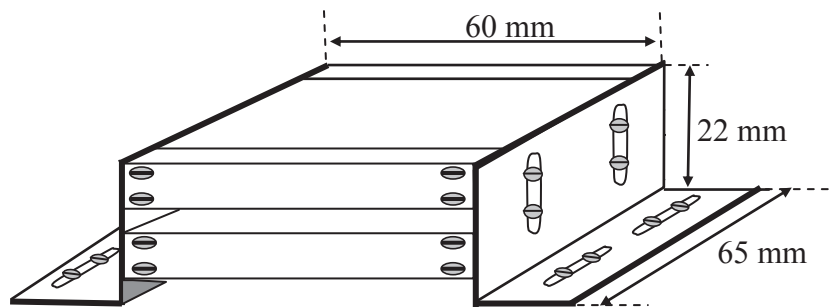
2.1.1.1. Isıtıcı Sistem

Isıtıcı sistem; 45 mm boyunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında iki pirinç gövde, gövdelerin ön ve arka kısımlarında altta ve üstte olmak üzere 60 mm eninde, 6 mm boyunda, 10 mm kalınlığında 4 adet pirinç kapak ile 2 adet gövde tutucusundan oluşmuştur. Isıyı iyi iletmesi ve oksitlenmeye karşı dayanıklılığı sebebiyle sistem oluşturulurken pirinç malzeme tercih edilmiştir. Isıtıcı sistemin genel görünümü Şekil 2.1' de verilmiştir.

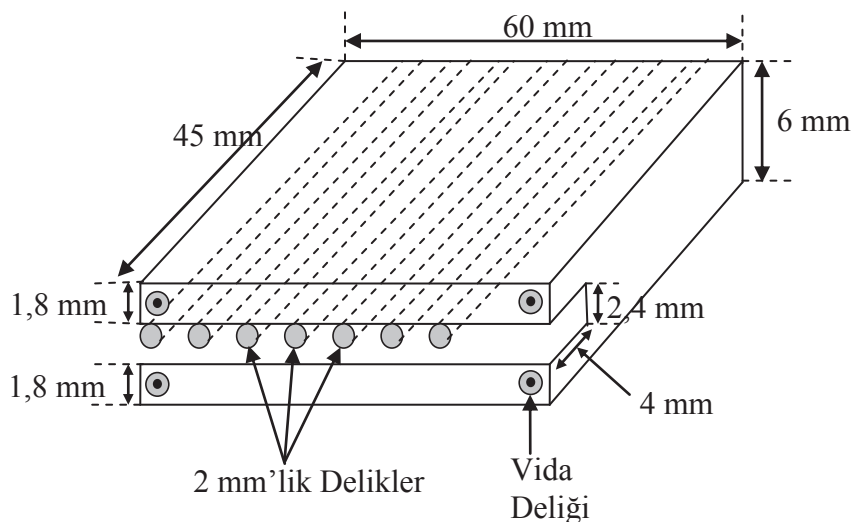
Şekil 2.2a'da görüldüğü gibi her gövdede 8 adet 2 mm çaplı delikler açılarak ısının eşit olarak tüm gövdeye yayılabilmesini sağlayan bir sistem oluşturulmuştur. Deliklere 0.5 mm çaplı direnç telleri yerleştirilmiştir. Direnç telleri, deliklere dış çapı 1.2 mm, iç çapı 0.8 mm olan alümina tüplerle beraber yerleştirilerek tellerin elektriksel yalıtımı sağlanmıştır. Şekil 2.2b ve Şekil 2.2c'de görülen gövdelerin arka ve ön kapakları ise direnç tellerinin gövdeden çıkış noktalarının yalıtımını sağlamak amacıyla yerleştirilmiştir. Üst arka kapağa açılan 2 mm çaplı, 30 mm derinlikli deliğe bir adet

termal çift yerleştirilmiştir. Termal çiftin ucu *905S tipi Eurotherm* sıcaklık kontrolcüsüne bağlanarak, deney boyunca ısıtıcı sistemin sıcaklığı $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyette kontrol edilmiştir. Isıtıcı sistem 400°C sıcaklığa ulaşabilmesine rağmen, deney süresince numuneyi gözlemlemekte kullanılan mikroskopun zarar görmemesi için deneylerde 250°C sıcaklığın aşılmamasına özen gösterilmiştir.

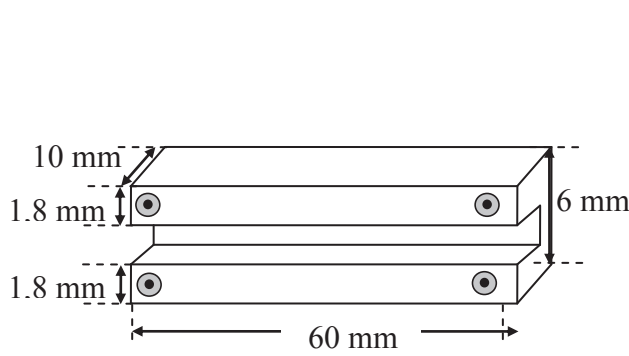
Şekil 2.2d'de görüldüğü gibi alt ve üst gövde 22 mm yüksekliğinde, 65mm uzunluğunda tutucularla 5 mm kalınlığında 130 mm eninde ve 310 mm boyunda tahta bir blok üzerine sabitlenmiştir. Gövdeler arasındaki düşey mesafenin numune kalınlığına göre ayarlanabilmesi için sağ ve sol tutuculardaki vida yuvaları kaydırılabilir biçimde tasarlanmıştır.



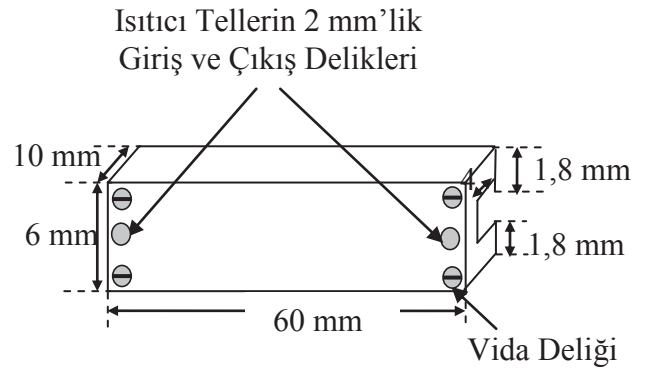
Şekil 2.1. Isıtıcı sistemin genel görünümü.



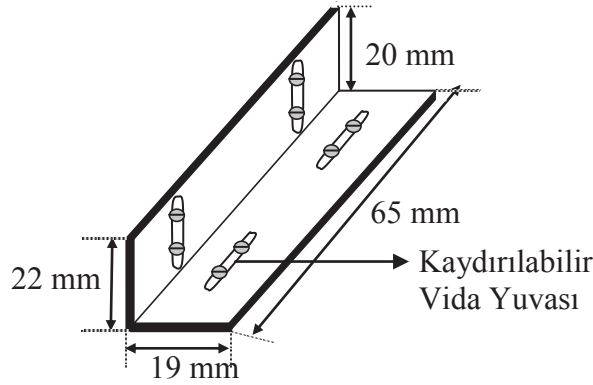
Şekil 2.2a. Isıtıcı gövdenin şematik gösterimi.



Şekil 2.2b. Isıtıcı gövdenin ön kapağı.



Şekil 2.2c. Isıtıcı gövdenin arka kapağı.

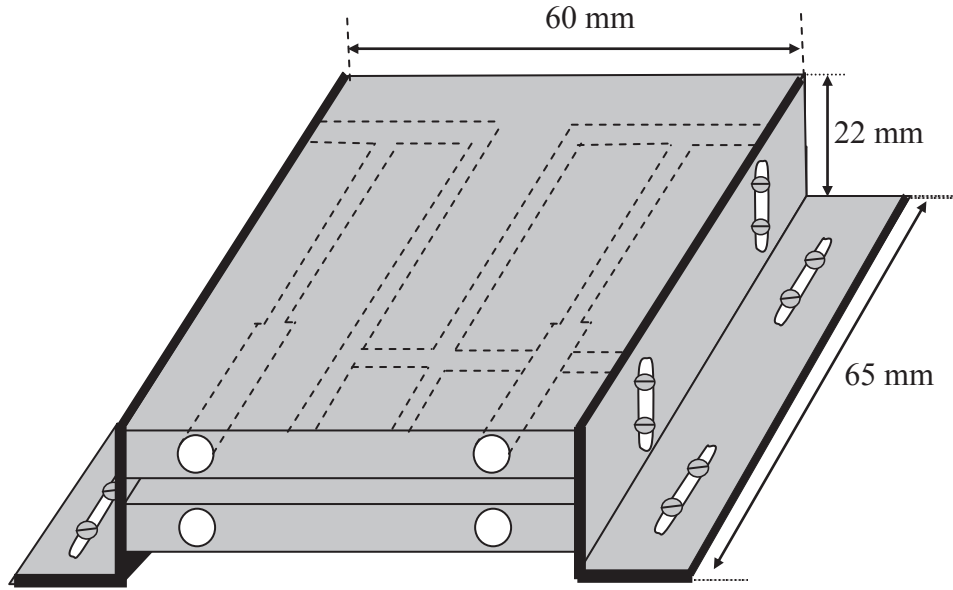


Şekil 2.2d. Gövde tutucusunun şematik gösterimi.

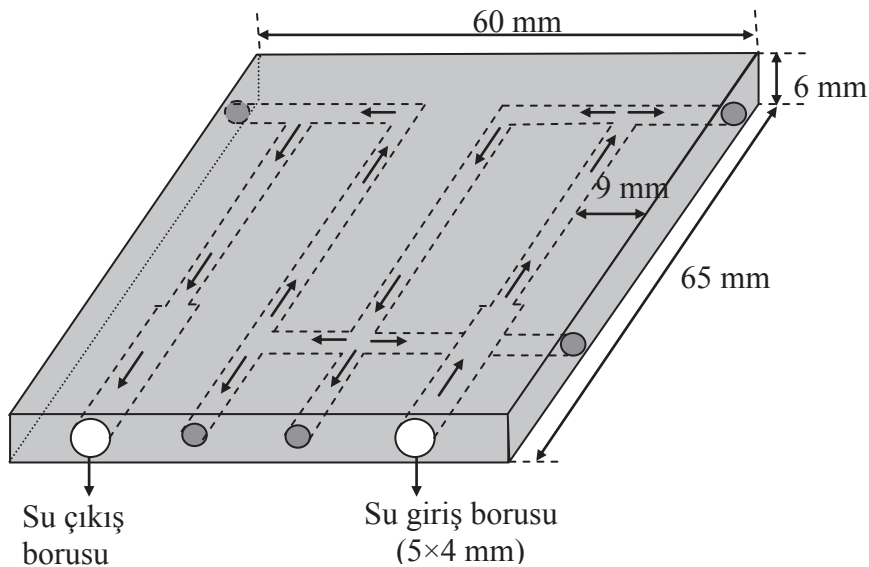
2.1.1.2. Soğutucu Sistem

Soğutucu sistem; 65 mm uzunluğunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında 2 adet pirinç blok ile blokları tablaya sabitleyen 22 mm yüksekliğinde, 19 mm eninde ve 65 mm uzunluğunda iki adet tutucudan oluşmaktadır. Soğutucu sistemin her yerinde eşit soğutma sağlayabilmek için soğutucu bloklara 4 adet paralel su kanalı ile 5 mm çapında iki adet su giriş ve çıkış kanalı açılmıştır. Şekil 2.3a'da soğutucu sistemin genel görünümü ve Şekil 2.3b'de soğutucu blok görülmektedir. Su kanallarının yüksek basınca dayanabilmesi ve suyu sızdırmaması için kanal girişleri kaynak ile kapatılmıştır. Su giriş ve çıkış deliklerine 3 mm çapında 8 cm uzunluğunda pirinç borular kaynak edilmiştir. Alt soğutucu blok çıkışında ve üst soğutucu blok girişindeki pirinç borulara plastik hortum bağlanarak, suyun alt ve üst bloklar arasında dolanması, böylece sistemin homojen olarak soğutulması sağlanmıştır.

Soğutucu sistemde 12-25 litre/dakika pompalama hızına ve 8-18 litre/dakika emme hızına sahip, 13 litre hacimli sıvı dolanım sistemi kullanılmıştır. Soğutucu sistemde dolanan sıvının sıcaklığı $9 \pm 0,01$ °C sıcaklık hassasiyetinde kontrol edilmiştir. Soğutucu sistem, ısıtıcı sistemin sabitlendiği tahta blok üzerine ısıtıcı sistemle karşılıklı olarak sabitlenmiştir. Böylece Şekil 2.4'te görüldüğü gibi ısıtıcı ve soğutucu sistemlerden oluşan sıcaklık gradyenti sistemi elde edilmiştir.



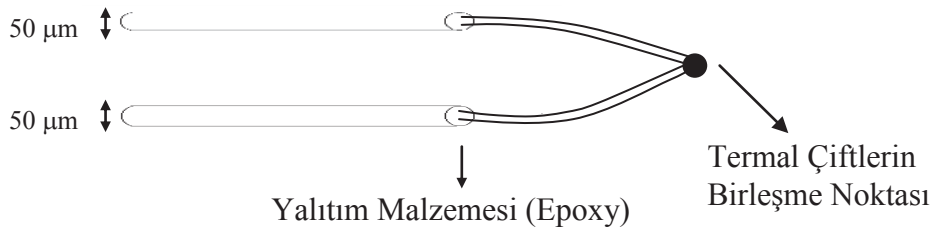
Şekil 2.3a. Soğutucu sistemin genel görünümü.



Şekil 2.3b. Soğutucu bloğun şematik gösterimi.

2.1.2. Sıcaklık Ölçme Sistemi

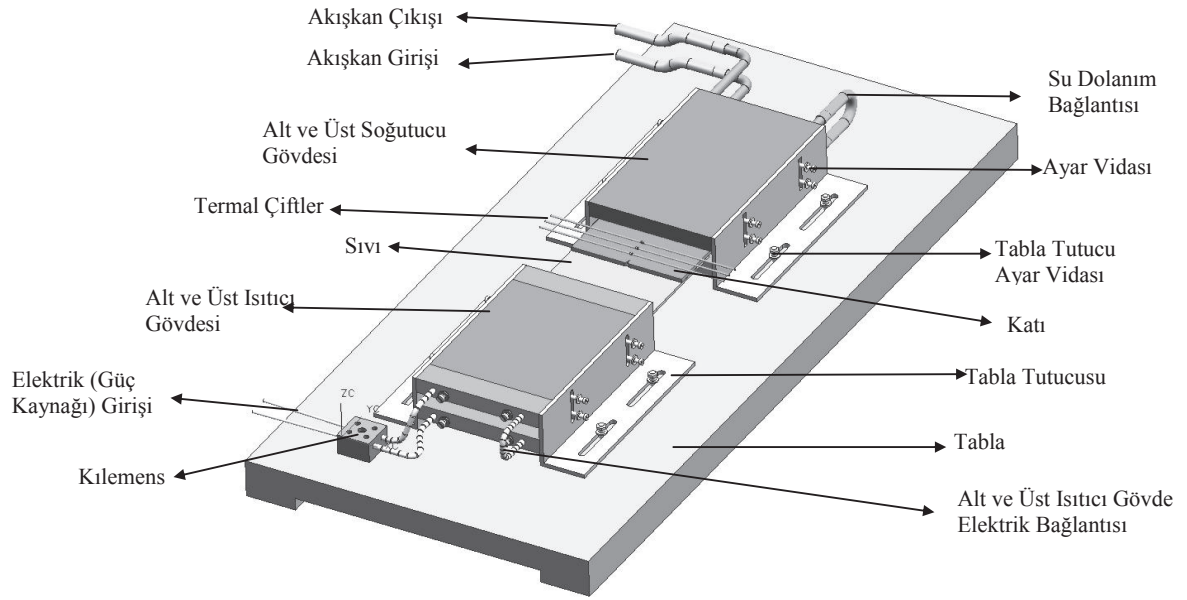
Deney süresince numunenin sıcaklığını tespit edebilmek için termal çiftlerden yararlanılmıştır. Termal çiftler iki farklı iletken telin bir araya getirilmesiyle oluşan, iletken tel çiftleridir. En yaygın kullanılan termal çiftler düşük sıcaklık değerlerinde kullanılan K- tipi (Chromel-Alümel) ve yüksek sıcaklık değerlerinde kullanılan R- tipi (Platin-Platin-Rodyum) termal çiftlerdir. Bu çalışmada dış kısmı yalıtım malzemesiyle (0,03 mm epoxy) kaplı, AlMnSi ve Ni₉₀Cr₁₀ iletken tellerinin kaynaştırılmasıyla elde edilen, 0.05 mm çaplı K-tipi (Chromel-Alümel) termal çiftler kullanılmıştır. Termal çifti oluşturacak telleri birleştirme işlemi ise Şekil 2.6’da görülen ark kaynak makinesi yardımıyla yapılmıştır. Epoxy yalıtım malzemesiyle kaplı Ni₉₀Cr₁₀ ve AlMnSi iletken tellerin yaklaşık 1cm’ lik kısmının yalıtımı zımpara yardımıyla giderilerek ısı iletimine açık hale getirilmiştir. Tellerin iletme açık hale gelen uçları birbirine sıkıca sarılmış ve ark kaynak makinesi ile temas noktasından birleştirilmiştir. Şekil 2.5’te temas noktasından birleştirilen teller görülmektedir.



Şekil 2.5. Epoxy kaplamalı K tipi termal çiftlerin birleşme noktasının şematik gösterimi.



Şekil 2.6. Ark kaynak makinesi.



Şekil 2.4. Soğutucu-Isıtıcı sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü.

Ark kaynak makinesi; güç kaynağı, grafit çubuk ve güç kaynağına bağlı tutucu bir kablodan oluşmaktadır. Yalıtımı giderilip birbirine sıkıca sarılan teller, sarım noktalarından grafit çubuğa hafifçe dokundurulur ve tellerin kaynaşması sağlanır. Böylece numune kalıbına yerleştirilecek termal çiftler hazırlanmış olur.

Ölçümlerin güvenilirliği için her numune kalıbına üç adet termal çift yerleştirilmiştir. Termal çiftler, kaynak noktaları numune içinde kalacak şekilde birbirine paralel olarak konumlandırılmıştır. Termal çiftlerin açıkta kalan uçlarının yalıtımı zımparayla giderilerek sıcaklık kaydedicisine (data logger) bağlantısı yapılmıştır. Böylece numunenin sıcaklık değerleri, deney süresince üç farklı termal çift sayesinde anlık olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen sıcaklıklar, sıcaklık kaydedicisi (data logger) yardımıyla bilgisayara aktararak anlık olarak kaydedilmiştir.

2.1.3. Görüntü Analiz Sistemi

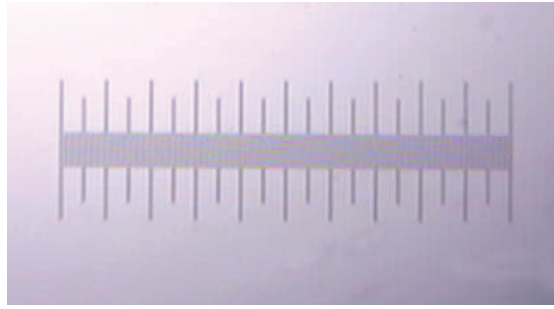
Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılacak olan tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafları, bilgisayar bağlantılı $\square\square\square\text{mpu}\square\square\square\square$ model dijital kamera monte edilmiş $\square\square\square\text{mpu}\square\square\square\square$ model optik mikroskoptan oluşan görüntü sistemi vasıtasıyla çekilmiştir ve kaydedilmiştir. Olukların koordinatlarının hesaplanması için kullanılacak fotoğraflar $100\times$ 'lük objektifle, sıvı kalınlıklarının ölçümünde kullanılacak fotoğraflar ise $5\times$ 'lik objektifle çekilmiştir. Görüntü analiz sisteminin fotoğrafı Şekil 2.7'de görülmektedir.



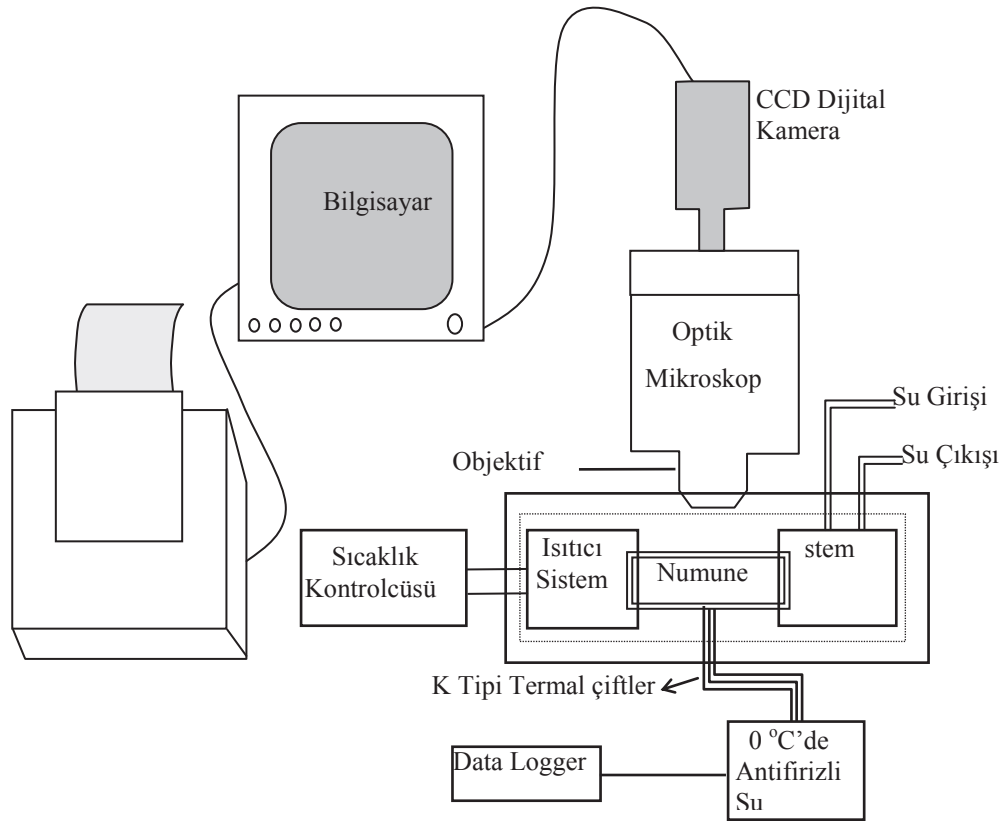
Şekil 2.7. Görüntü analiz sistemi.

Görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme faktörünün belirlenip fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüyle çarpılması gerekir. Büyütme faktörü, toplam uzunluğu 1 mm olan, $10\ \mu\text{m}$ 'lik

eşit dilimlere bölünmüş mikrometrenin (gratiküla) fotoğrafı yardımıyla hesaplanır. Görüntü analiz sistemindeki $\square\square\square\text{mpu}\square\square\square\square$ model dijital kamera kare piksellidir. Yani yatay ve dikey boyuttaki çözünürlükleri eşit değerdedir. Bu yüzden çekilen fotoğrafların x ve y doğrultularındaki büyütme faktörleri eşittir. Gratikula yardımıyla hesaplanan büyütme faktörü ölçülen oluk koordinatları ile çarpılarak fotoğrafların gerçek koordinatları bulunmuştur. Burada oluk fotoğrafları ile gratikülanın aynı objektif ile çekilmesine dikkat edilmelidir. Gratikülanın fotoğrafı Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Şekil 2.9’da ise deney sisteminin blok diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.8. Gratikülanın yatay doğrultudaki fotoğrafı [44]



Şekil 2.9. Deney sisteminin blok diyagramı.

2.2. Deneysel Metot

Deney boyunca sırasıyla;

- 1) Organik malzemenin seçimi
- 2) İkili saydam organik alaşımın (numune) hazırlanması
- 3) Numune kalıbının hazırlanması
- 4) Organik alaşımın hazırlanan kalıba doldurulması
- 5) Tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenmesi
- 6) Sıcaklık gradyentinin ölçülmesi

basamakları izlenmiştir. Şimdi bu basamakları sırasıyla izah edelim.

2.2.1. Organik Malzemenin Seçimi

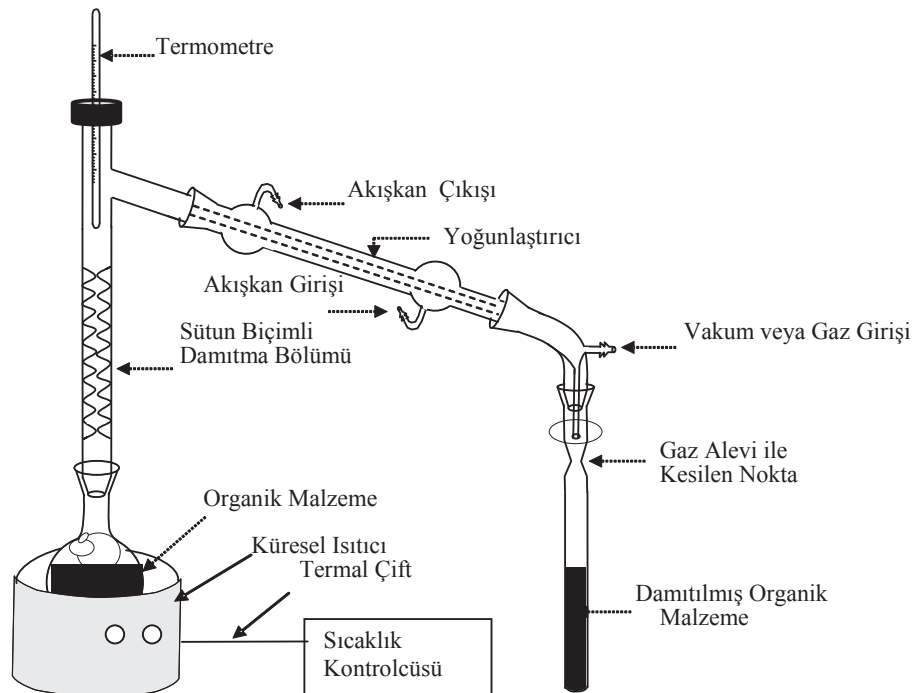
Faz diyagramı bilinen organik malzemeler incelenerek, malzemelerin erime noktası, kaynama noktası, yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinin kullanacağımız deney sistemine uygunluk gösterip göstermediği araştırılmıştır. Alaşımı oluşturacak organik malzemelerin kimyasal ve fiziksel bakımdan uyumlu olması, sistemin çıkabileceği maksimum sıcaklık değerinin alaşımın erime noktası için uygun olması, alaşımın ısıtılacağı etüvün alaşımı eritebilmesi, çalışılan malzemelerin kimyasal özellikleri bakımından insan sağlığına zararının düşük seviyede olması gibi birçok özellik organik malzeme seçimi sırasında göz önünde bulundurularak SCN, DIB ve AMPD saydam organik malzemeleriyle SCN-DIB ve SCN-AMPD ikili organik alaşımlarının oluşturulmasına ve bu alaşımlara ait katı-sıvı arayüzey enerjisi, Gibbs-Thomson katsayısı ve ısısal iletkenliklerin elde edilmesine yönelik deneysel çalışmalar yapılmasına karar verilmiştir.

2.2.2. İkili Sıydam Organik Alaşımın (Numune) Hazırlanması

Katı-sıvı arayüzey enerjisi tespit edilecek olan saydam ikili organik alaşımlar hazırlanmadan önce alaşımları oluşturacak organik malzemelerin moleküler ağırlıkları, yoğunlukları ve erime noktaları gibi fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Daha sonra bu malzemelere ait faz diyagramlarından yararlanarak, oluşturulacak organik alaşımların bileşimleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bileşimlere uygun olarak bir araya getirilen organik malzemeler etüv fırında eritilerek alaşım haline getirilmiştir.

2.2.2.1. Sütunsal Damıtma (Distilasyon) İşlemi

Yapılan deneylerden güvenilir ve kaliteli sonuçlar elde edilebilmesi için, deneylerde kullanılan malzemelerin yüksek saflıkta olması gereklidir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda kullanılacak olan SCN, DIB ve AMPD organik malzemeleri deneylerden önce distilasyon sistemiyle damıtılmıştır. Şekil 2.10’da damıtma işleminde kullanılan distilasyon sistemi görülmektedir. Damıtma işlemi sırasında; saflaştırılacak organik malzeme 500 ml ‘lik balon jojoye konur ve sistem vakumlanır. Organik malzeme buharlaşma noktasına ulaşınca kadar balon joje etrafındaki küresel ısıtıcıyla ısıtılır. Bu sırada küresel ısıtıcının sıcaklığı *Euroterm 905S* tipi kontrolcü ile $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ aralığında kontrol edilir. Buharlaşma sıcaklığına ulaşan organik malzeme gaz halinde, uzunluğu 54.7 cm olan sütun biçimli damıtma bölgesinden geçer. Buharlaşma sıcaklıkları yüksek olan safsızlıklar buharlaşıp bu bölgeyi geçemezler ve balon jöje içerisinde sıvı olarak kalırlar. Buharlaşarak bu bölgeden ayrılan gaz halindeki malzeme ise yoğunlaştırıcı bölgeye gelir. Sütunsal damıtma bölgesi yoğunlaştırıcı bölgeye 7 cm uzunluğunda 70° açısı olan bir bağlantı parçasıyla birleştirilmiştir. Buradan buhar halinde geçen organik malzeme, iki bölmeli, etrafında sıcak su dolanan, 46 cm’lik yoğunlaştırıcı bölgeye gelir. Burada yoğunlaşan organik malzeme sistemin 14.6 cm uzunluğundaki vakum giriş bölgesine geçer ve toplama balon jöjesine gelir.

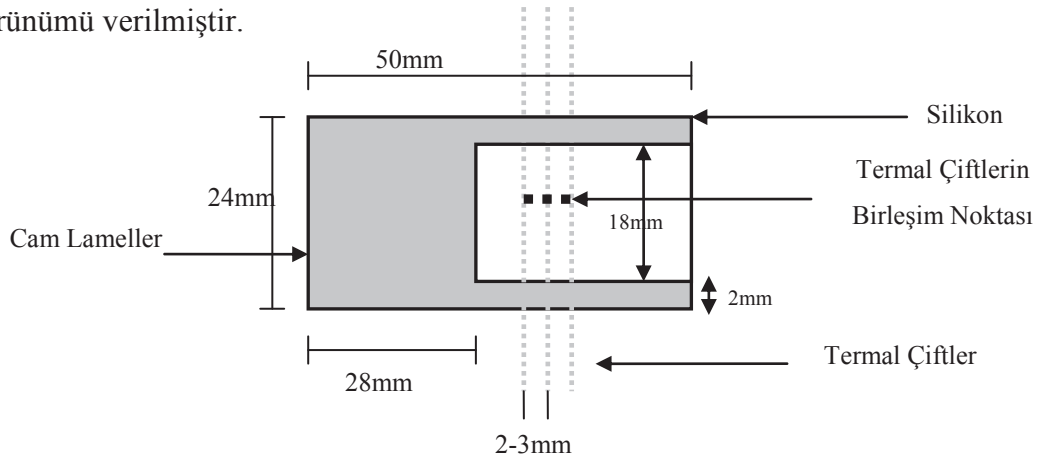


Şekil 2.10. Organik malzemeleri damıtmakta kullanılan sütunsal damıtma sistemi.

Toplama jöjesine gelen kısmın içerisinde su olabileceği düşüncesiyle ısıtma işlemi durdurulur ve vakum altında bütün sıvının katılaşması için beklenilir. Daha sonra ilk toplama jöjesine gelen maddeye safsızlık gözüyle bakılır ve temiz yeni bir toplama balon jöjesi bağlanıp damıtma işlemine yeniden başlanılır. Damıtma işlemi üç veya dört defa tekrarlanır. Son damıtma işleminde damıtılmış malzeme 100 cm uzunluğunda 0.7 cm iç çapında ve 0.8 cm çapında bir ucu kapalı cam çubukta toplanır. Yeterli miktarda malzeme cam çubuğa aktığında cam çubuğun ucu kesilerek kapatılır. Bu sayede madde iki ucu kapalı cam çubuk içerisinde saf olarak muhafaza edilir.

2.2.3. Numune Kalıbının Hazırlanması

Saydam ikili organik alaşımın doldurulacağı numune kalıbı, 24 mm x 50 mm x 0,15 mm boyutlarında iki adet cam lamel üst üste yerleştirilerek hazırlanmıştır. Numune kalıbı hazırlanırken, düşey boyuttaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyut eğriliğini ortadan kaldırmak ve alaşımın kalıba daha rahat dolabilmesi için cam lameller tercih edilmiştir. Ayrıca saydam numune kalıbı kullanarak tane arayüzey oluk şekillerinin mikroskop altında anlık olarak gözlenebilmesi sağlanmıştır. Şekil 2.11a' da numune kalıbının üstten şematik görünümü, Şekil 2.11b'de ise yandan şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.11a. Numune kalıbının üstten şematik görünümü.

Numune kalıbı hazırlanırken;

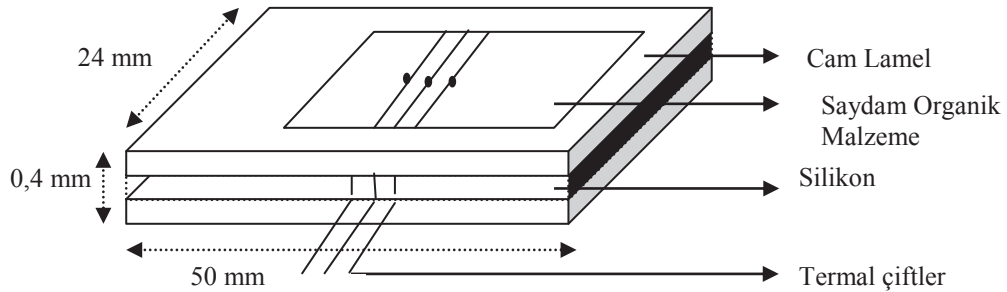
- 1) Cam lamel temiz beyaz bir kağıt üzerine şeffaf bant yardımıyla tutturulur,
- 2) Daha önce ark kaynak makinesinde birleştirilerek oluşturulan üç adet K-tipi termal çift, kaynak noktaları eşit hizada ve birbirine paralel olarak 2-3 mm mesafeyle kağıda tutturulan lamele yerleştirilir. Ve kaymamaları için kağıda bantla sabitlenir.

3) Kağıda sabitlenen alttaki lamelin üstüne ikinci cam lameli tutturabilmek için ilk lamelin kenarlarına 300 °C sıcaklığa dayanaklı kırmızı renkli silikon sürülür. İkinci lamel ilk lamelin üstüne dikkatlice kapatılır. Dolum işlemi sırasında sıvı organik alaşımın kılcallık etkisiyle kalıbın içine dolmasını sağlamak için, kalıp kenarlarında iki adet 0,5 cm ‘ lik açık alan bırakılır. Bu alanlara silikon sürülmez.

4) Numune kalıbına sürülen silikon yapıştırıcının kuruması için kalıp yaklaşık 4-5 saat bekletilir.

5) Kuruyan kalıp dikkatlice sabitlendiği kağıttan ayrılır ve kalıbın dış yüzeyi deney sırasında net görüntü elde edilebilmesi için etil alkol ile temizlenir.

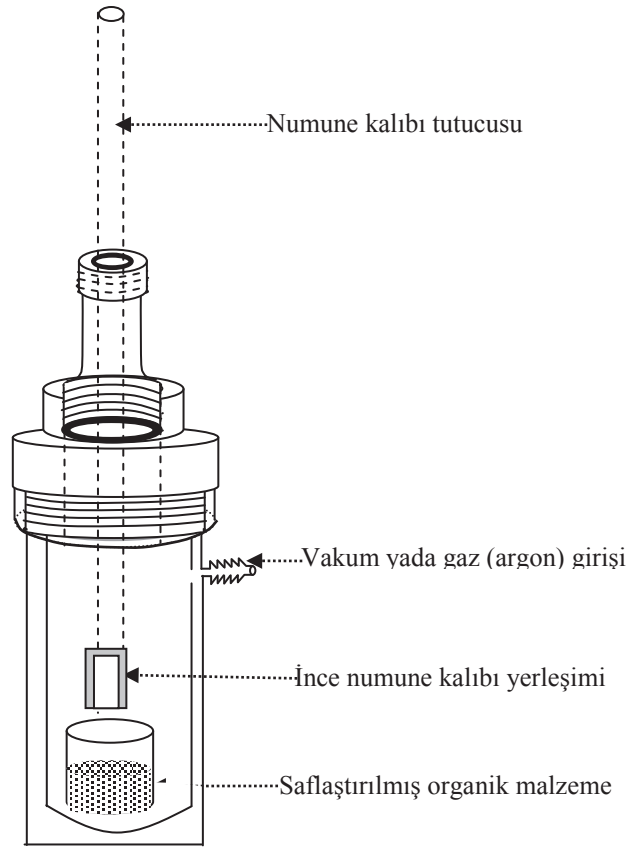
Böylece numune kalıbı dolum işlemi için hazır hale gelmiş olur. Ayrıca numune kalıbı hazırlanırken; cam lameller arası mesafenin 80-100 µm olmasına, silikonun 2 mm kalınlığını aşmayacak şekilde sürülmesine, tane arayüzey oluk şekillerini net gözlemleyebilmek için numune kalıbının temiz olmasına dikkat edilmelidir.



Şekil 2.11b. Numune kalıbının yandan şematik gösterimi.

2.2.4. Numune Kalıbının Doldurulması

Numune kalıbının vakumlu ortamda doldurulması için numune doldurma sistemi kurulmuştur. Şekil 2.12’de görülen numune doldurma sisteminde doldurulacak olan numune kalıbı numune doldurma sisteminin tutucusuna alüminyum bant vasıtası ile sabitlenmiş ve ısıtıcının üzerinde bulunan numune doldurma sisteminin içine yerleştirilmiştir. Hazırlanan eriyik haldeki alaşımın içine numune kalıbının ucu 5-6 mm kadar daldırılıp bir süre bu şekilde sistemin içinde ısınması için bekletilmiştir. Bu işlemin ardından vakum kapatılıp 10-12 atm basınç değerindeki argon gazı aniden sisteme verilmiştir. Bu basıncın etkisiyle numune doldurma sisteminde bulunan numune



Şekil 2.12. Numune doldurma sisteminin şematik gösterimi.

kalıbının içine organik alaşım doldurulmuştur. Ardından numune kalıbının eriyik haldeki organik malzeme ile teması kesilip belli bir yüksekliğe kadar kaldırılmış ve malzeme katılaşmaya kadar argon gazı altında bekletilmiştir. Numune kalıbındaki malzemenin katılaşmasından sonra argon gazı kapatılıp sistem yeniden vakumlanmış ve organik alaşım vakum altında yaklaşık 1 saat katılaşması için bekletilmiştir. Organik malzeme tamamen katılaşınca, çok yavaş bir şekilde tutucu yukarı çekilerek numune kalıbı doldurma sisteminin içinden çıkarılmıştır. Organik malzeme ile doldurulan numune kalıbı dışarı çıkarıldıktan sonra cam lamelin açık olan ucu silikon ile kapatılmış ve numune kalıbı etil alkolle temizlenmiştir.

2.2.5. Tane Arayüzey Oluk Şekillerinin Gözlenmesi

Organik alaşımla doldurulmuş numune kalıbı ısıtıcı ve soğutucu sistemlerden oluşan sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirilmiştir. Sisteme yerleştirilen numune kalıbı bir taraftan ısıtıcı sistemle ısıtılıp, diğer taraftan soğutucu sistemle soğutulurken numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşması sağlanmıştır. Numune bu sabit sıcaklık

gradyentinde, katı ve sıvı fazlar birbirinden tamamen ayrışıp katı-sıvı arayüzeyi dengeye gelene kadar bekletilmiştir. Katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunun sağlanabilmesi için;

- 1) Katı-sıvı arayüzeyinin sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulması,
- 2) Deney süresince numune üzerindeki sıcaklık değişiminin $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmemesi,
- 3) Numune boyunca eş sıcaklık eğrilerinin ısı akışına dik olması,
- 4) Numunenin katı fazı içerisinde sıvı, sıvı fazı içerisinde katı bulunmayacak şekilde katı-sıvı ayrışmasının gerçekleşmesi gereklidir.

Arayüzeyin dengeye gelme süresi, alaşım sistemine ve deneysel şartlara göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerine ait katı-sıvı arayüzeyi ortalama 2 gün içinde dengeye ulaşmıştır. Dengeye ulaşan katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen tane arayüzey oluk şekilleri, mikroskop yardımıyla anlık olarak gözlenmiş ve mikroskop üzerine yerleştirilen $100\mu\text{m}$ model dijital kamera ile oluk şekillerinin fotoğrafları çekilerek kaydedilmiştir.

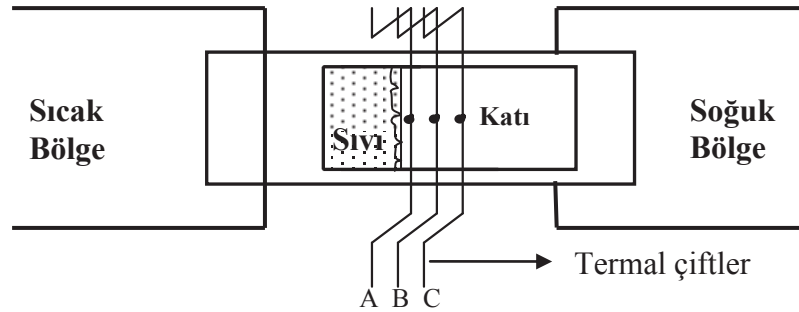
2.2.6. Sıcaklık Gradyentinin Ölçülmesi

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

$$G_K = \frac{\Delta T}{\Delta X} = \frac{T_A - T_B}{X_A - X_B} \quad (2.1)$$

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

Katı faz üzerindeki sabit sıcaklık gradyentini belirlemek için, dengeye gelmiş tane arayüzey oluk fotoğraflarının çekimi esnasında termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıkları da ölçülmüş ve Data Logger ile kayıt edilmiştir. Termal çiftlerin birbiri arasındaki mesafeleri tespit etmek için ise termal çiftlerin fotoğrafı $5\times$ 'lik objektifle çekilmiştir. Şekil 2.13'te sıcaklık gradyenti hesaplamasında kullanılan numune kalıbının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.13. Mikroskop altında incelenen numune kalıbının şematik gösterimi.

Termal çiftler arasındaki mesafelerin gerçek değerlerinin bulunabilmesi için mikroskop büyütme faktörünün bilinmesi gerekir. Büyütme faktörü hesabında 1 mm'lik mikrometre (gratikula) kullanılmıştır. Mikrometrenin fotoğrafı da yine 5x'lik objektifle çekilerek büyütme faktörü hesaplanmıştır. Büyütme faktörü kullanılarak ΔT ve ΔX programı yardımıyla termal çiftlerin her biri arasındaki mesafenin gerçek değeri tespit edilmiştir. Elde edilen ΔT , ΔX değerleri Denklem (2.1)'de kullanılarak numune üzerindeki sıcaklık gradyenti belirlenmiştir.

2.3. Isısal İletkenliğin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Sistemi

Bu tez çalışmasında SCN-AMPD organik alaşımına ait katı fazın ısısal iletkenliklerinin ölçümünde silindirik radyal ısı akış metodu kullanılmıştır. Alaşımların ve saf malzemelerin ısısal iletkenliklerinin ölçümünde sıklıkla kullanılan [45,46] radyal ısı akış metodu numunenin geometrisine bağlı olarak silindirik veya küresel radyal ısı akış metodu olarak adlandırılır [47].

2.3.1. Radyal Isı Akış Sistemi

Radyal ısı akış sistemi; dış ısıtıcı sistem, merkezi ısıtma sistemi, soğutma sistemi, pozitif basınç sistemi ve sıcaklık kontrol sistemlerinden oluşmaktadır. Dış ısıtıcı sistem, numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ayarlama amacıyla kullanılmaktadır. Merkezi ısıtma sistemi, silindirik numuneyi merkezden ısıtarak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek için kullanılır. Soğutma sistemi, deney süresince içerisinden su geçirilen bir soğutma kazanı sayesinde, numunenin dış yüzeyinin sabit sıcaklıkta tutulması amacıyla kullanılır. Pozitif basınç sistemi, deney sırasında yüksek

sıcaklıklarda grafit numune kalıbının oksijenle birleşerek erozyona uğramaması için fırının argon ortamında tutulması amacıyla kullanılır. Sıcaklık kontrol sistemi ise deney süresince numunenin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılır. Şekil 2.14a’ da radyal ısı akış sistemine ait blok diyagram, Şekil 2.14b’de sistemin fotoğrafı, Şekil 2.15’te ise radyal ısı akış fırınının şematik gösterimi görülmektedir. Şimdi radyal ısı akış sistemi yardımıyla ısısal iletkenliği belirlemede kullanılan deneysel metodu inceleyelim.

2.3.2. Deneysel Metot

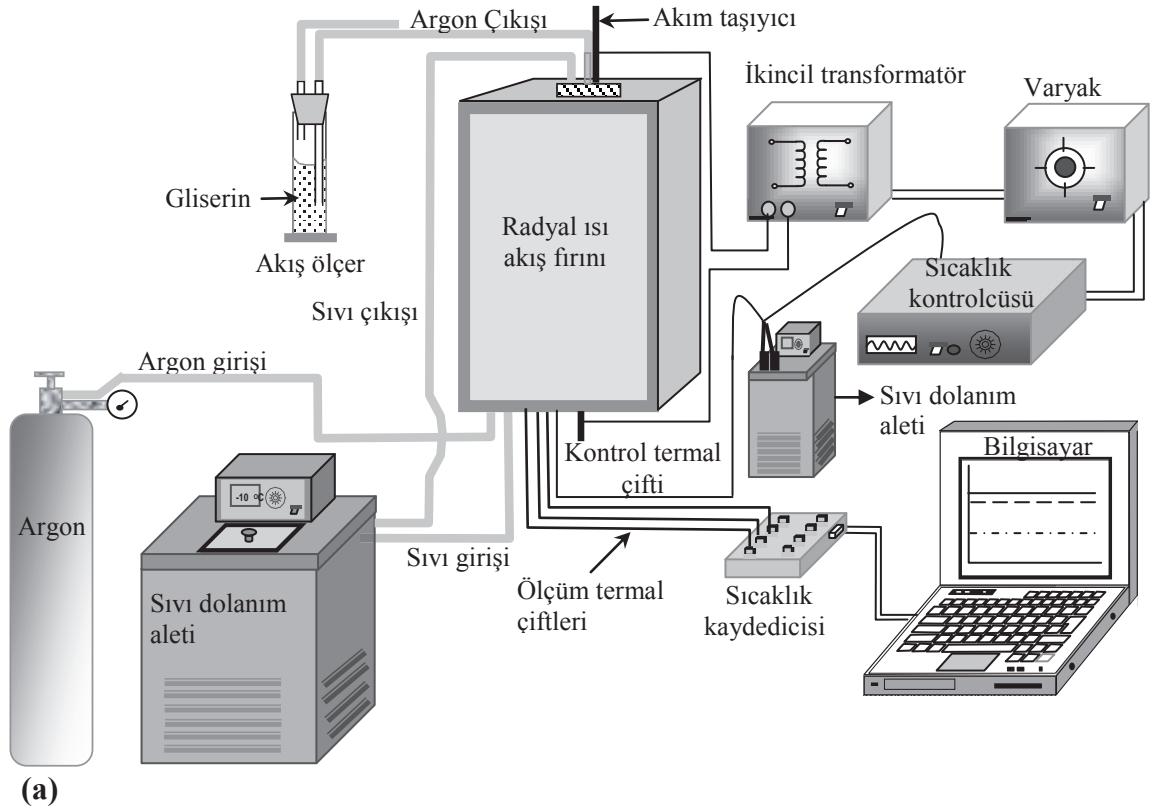
Radyal ısı akış metoduyla ısısal iletkenliğin belirlenmesinde yapılan işlemler:

- 1) Numune kalıbının hazırlanması ve döküm fırınına yerleştirilmesi,
- 2) Organik alaşımın (numune) hazırlanması,
- 3) Organik alaşımın dökümünün yapılması,
- 4) Numunenin radyal ısı akış fırınına yerleştirilmesi,
- 5) ısısal iletkenliğin belirlenmesinde kullanılacak değerlerin ölçümü.

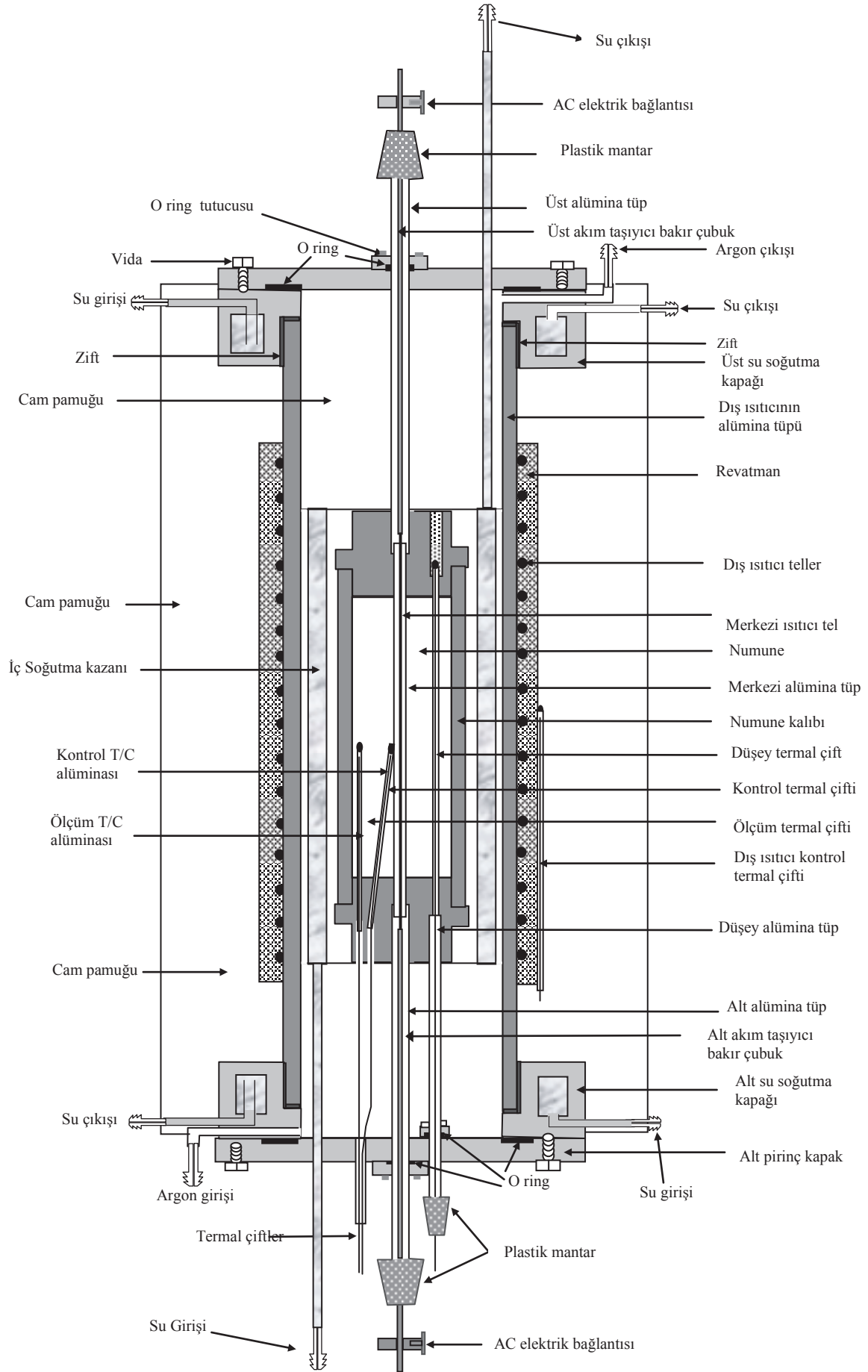
2.3.2.1. Numune Kalıbının Hazırlanması ve Döküm Fırınına Yerleştirilmesi

Numune kalıbı Morgan marka yüksek sıcaklığa dayanıklı, 40 mm çaplı grafit çubukların tornada işlenmesiyle elde edilmiştir. Kolay işlenebilmesi, organik alaşımlarla reaksiyona girmemesi ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması sebebiyle numune kalıbı yapımında grafit malzeme tercih edilmiştir.

Numune kalıbı; alt kapak, üst kapak ve silindirik boru şeklinde üç parçadan oluşmaktadır. Bu parçalar tek tek yapıp sonunda birleştirilerek numune kalıbı oluşturulmuştur. Silindirik boru iç çapı 30 mm, dış çapı 40 mm ve boyu 160 mm olarak hazırlanmıştır. Alt ve üst kapaklar ise sıvı organik alaşımı sızdırmayacak şekilde silindirik boruya girebilen ölçülerde hazırlanmıştır. Kalıbın alt ve üst kapakları birbirine simetrik ölçülerde yapılmıştır fakat üst kapağın üst tarafında döküm esnasında sıvının taşmasını engelleyecek olan havuz kısmı vardır. Döküm yapıldıktan sonra havuz kısmı kesilerek numune kalıbının alt ve üst kapakları simetrik hale getirilmektedir. Alt kapağa merkezi alümina tüpü yerleştirebilmek için 3 mm çapında, düşey termal çift için 2 mm çapında, ölçüm ve kontrol termal çiftleri için 1.2 mm çapında delikler açılmıştır. Alt kapağa ölçüm ve kontrol termal çiftleri için açılan delikler 3-4 derece açılı delinmiş

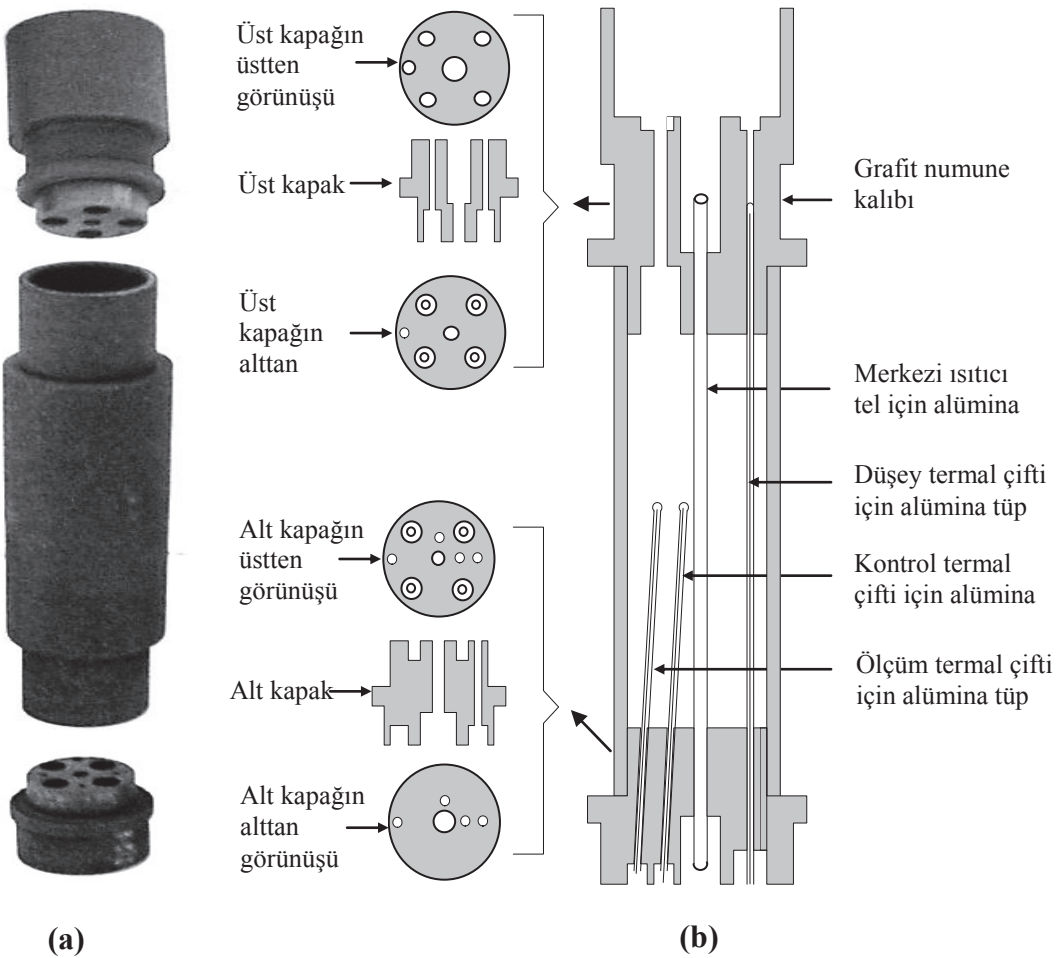


Şekil 2.14. Radyal ısı akış sisteminin (a) Blok diyagramı (b) Fotoğrafi.



Şekil 2.15. Radyal ısı akış fırınının şematik gösterimi

olup bu deliklere yerleştirilen alüminaların uçları merkezi alüminaya yaklaşık 1 mm mesafede yerleştirilmiştir. Hazırlanan numune kalıbının alt kapağına alümina borular sıkı bir şekilde yerleştirilmiştir. Alüminaların merkezi alüminaya olan uzaklıkları hassas bir şekilde ölçülerek kaydedilmiştir. Merkezi alümina ve düşey termal çift için sabitlenen alümina üst kapaktaki konumlarına denk gelecek şekilde alt ve üst kapaklar silindirik boruya çok dikkatli bir şekilde geçirilmiştir. Tek yönlü katılaştırma esnasında alümina boruların etrafında boşluk oluşmaması için her bir alümina borunun içerisine dökümden sonra çıkartılmak üzere uygun kalınlıklarda teller yerleştirilmiştir. Merkezi alümina borunun ve düşey termal çift alümina borusunun kapaklara giren uçları cam pamuğu ile tıkanarak döküm esnasındaki muhtemel sızmaların önüne geçilmiştir. Böylece numune kalıbı döküme hazır hale getirilmiştir. Şekil 2.16'da Radyal ısı akış sisteminde kullanılan numune kalıbının fotoğrafı ve şematik gösterimi görülmektedir.



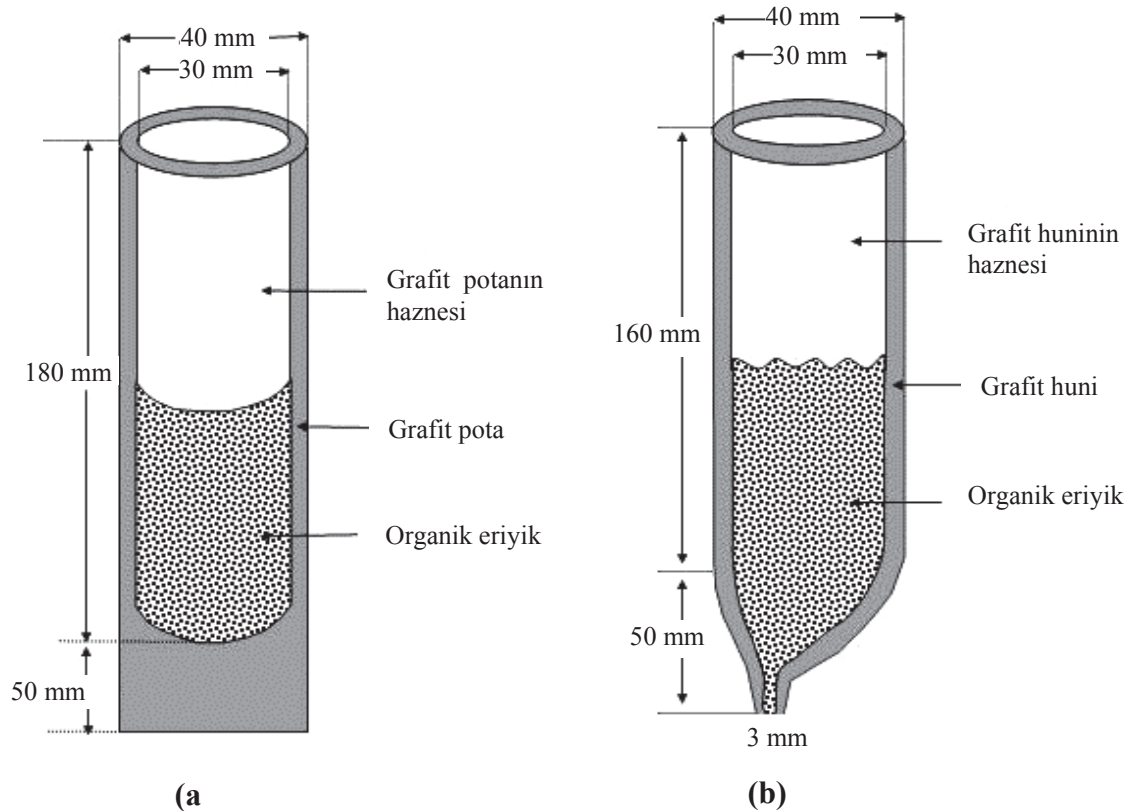
Şekil 2.16. Radyal ısı akış sisteminde kullanılan numune kalıbının
(a) Fotoğrafi (b) Şematik gösterimi.

2.3.2.2. Organik Alaşımın Hazırlanması

Organik alaşımın bileşimi tespit edilirken kullanılacak organik malzemelerin faz diyagramı dikkatle incelenmiş ve alaşımın kütlece oranları hesaplanmıştır. Organik malzemeler 0.1 mg'a duyarlı *AND GX-600* tipi hassas terazi yardımıyla tartılmıştır. Tartılan organik malzemeler grafit potaya, düşük erime sıcaklığına sahip malzeme altta kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Vakumlu eritme fırını ısıtılarak, grafit pota fırına yerleştirilmiştir. Organik alaşım eritme sırasında grafit çubukla karıştırılarak alaşımın homojenliği sağlanmıştır.

2.3.2.3. Organik Alaşımın Dökümünün Yapılması

Dökümün yapılacağı grafit pota, daha önceden döküm fırınına konularak ısıtılmıştır. Vakum fırınında hazırlanan sıvı organik alaşım, bir maşa yardımıyla vakum fırınından çıkarılmış ve döküm fırınında ısıtılmış olan grafit potaya huni yardımıyla dökülmüştür. Şekil 2.17a'da organik malzemeleri eritmede kullanılan grafit pota ve Şekil 2.17b 'de ise döküm yapmak amacıyla kullanılan grafit huni görülmektedir.

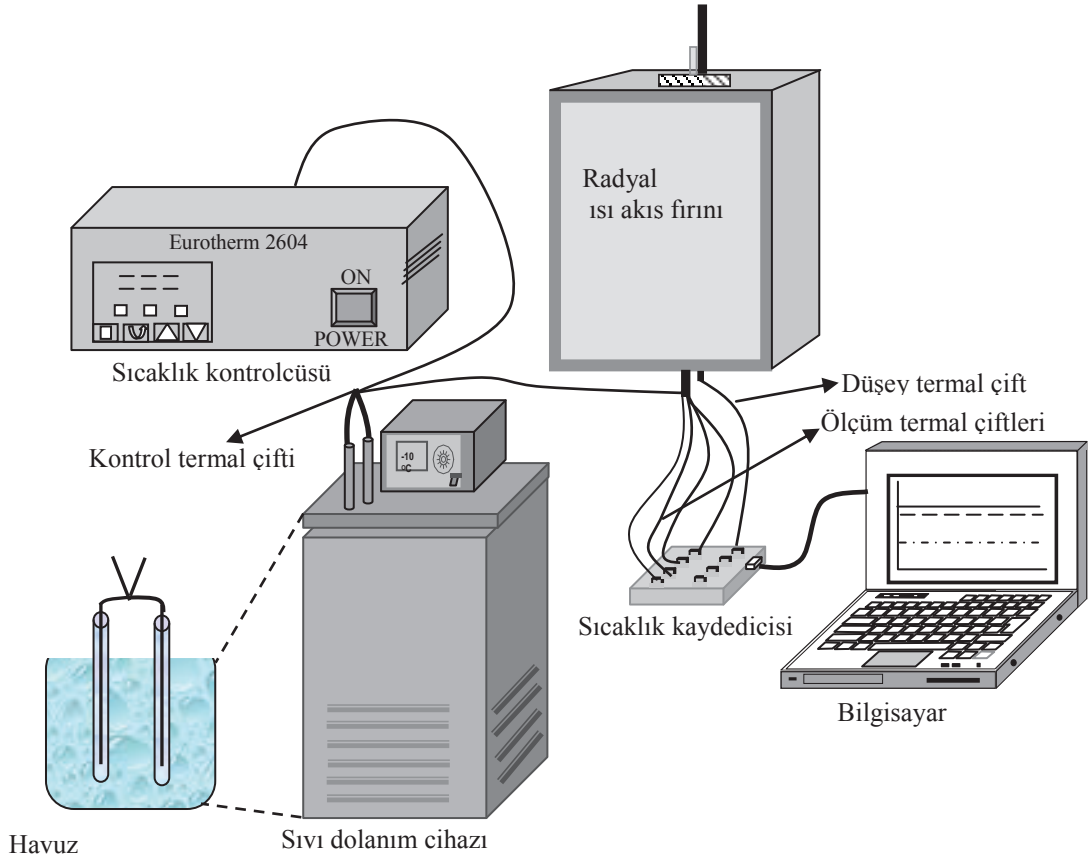


Şekil 2.17. Grafitten yapılmış a) Pota b) Huninin şematik gösterimi.

Döküm sırasında fırının alt ısıtıcısı kapatılıp, üst ısıtıcı çalışır halde bırakılmıştır. Numune kalıbının altında bulunan soğutma kazanından su geçirilerek tek yönlü katılaştırma başlatılmıştır. Tek yönlü katılaştırmanın amacı numune kalıbının hiç boşluk kalmayacak şekilde tamamen doldurulmasıdır. Katılma esnasında boşlukların oluşmaması ve numunenin üstten katılmasını önlemek için alaşım grafit çubukla sık sık karıştırılmıştır. Fırın soğuduktan sonra dökümü yapılan numune fırından çıkarılmış ve havuz kısmı kesilip atılmıştır.

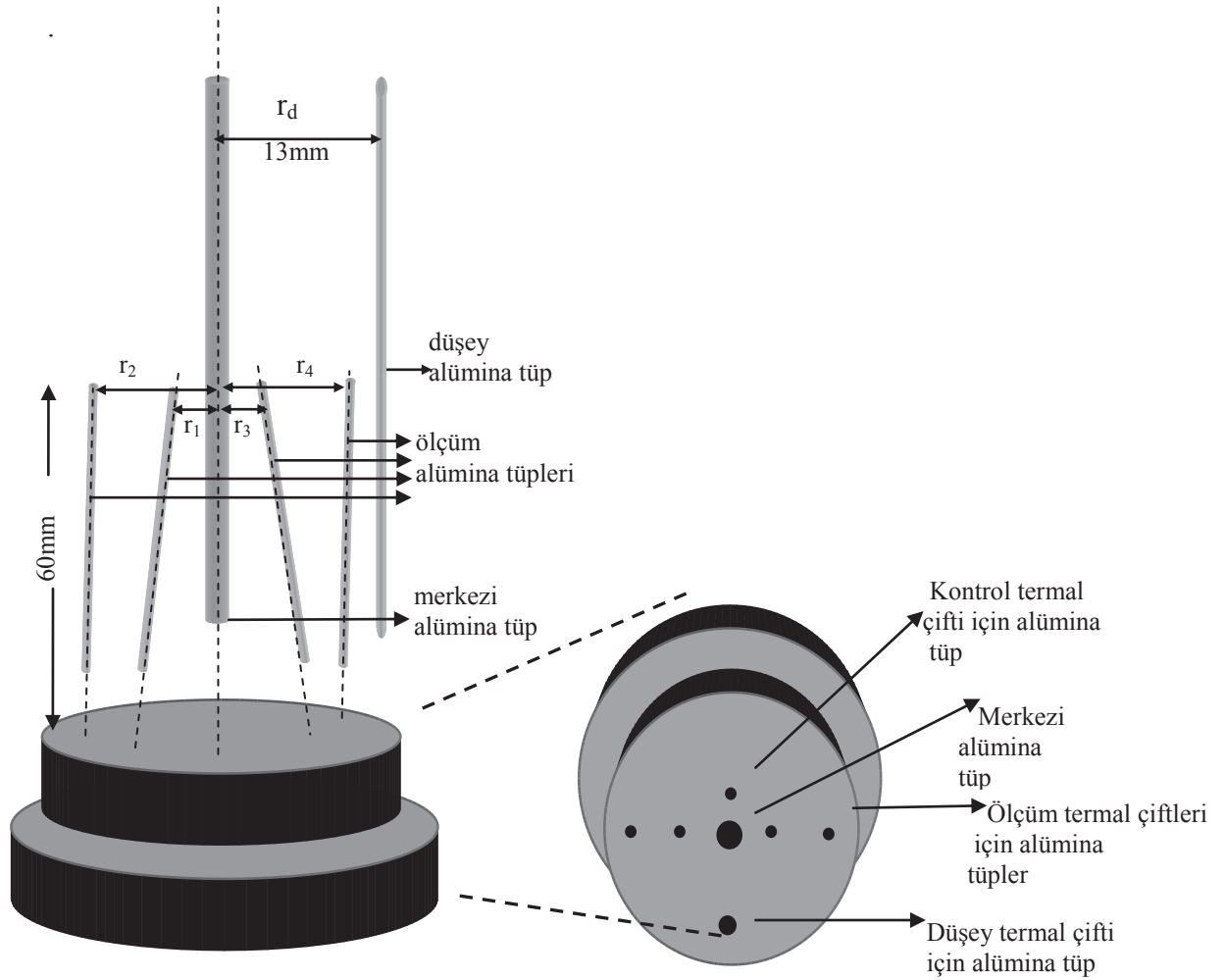
2.3.2.4. Numunenin Radyal Isı Akış Fırınına Yerleştirilmesi

Numune radyal ısı akış fırınına yerleştirilmeden önce sırasıyla şu işlemler yapılmıştır. Önce merkezi ısıtıcı tel numune kalıbı içerisine takılmıştır. Numune kalıbı soğutma kazanının içerisine yerleştirilmiş ve merkezi ısıtıcı telin uçlarına bakır çubuklar vidalanmıştır. Daha sonra bakır çubukların yalıtımı için kullanılan alümina tüpler numune kalıbına sabitlenmiş ve K tipi termal çiftler numuneye yerleştirilmiştir. Alt kapak ve üst kapak fırına vidalanmıştır. İç soğutucu kazanın su giriş ve çıkış hortumları bağlanmıştır. Bakır akım taşıyıcı çubuklara varyak girişleri bağlanmıştır.



Şekil 2.18. Isısal iletkenlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Numune kalıbı içerisinde yerleştirilen kontrol, düşey ve ölçüm termal çiftlerinden, düşey termal çift numune boyunca hareket edebilecek şekilde yerleştirilmiştir. Kontrol termal çiftinin birleştirilmiş ucu sıcaklığı ölçülecek numuneye yerleştirilirken diğer ucu sıcaklığı 0°C olan antifrizli su havuzunun içindeki cam tüplere yerleştirilmiştir. Deney süresince termal çiftin uçlarının 0°C sıcaklığı hızlı algılaması için cam tüplere etil alkol doldurulmuştur. Antifrizli suyun sıcaklığı $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ sıcaklık hassasiyetinde ve -40°C - 200°C sıcaklık aralığında çalışabilen *Poly Science 9702* dijital kontrollü ısıtmalı/soğutmalı kapalı devre akışkan dolanım sistemi yardımıyla kontrol edilmiştir. Düşey ve ölçüm termal çiftleri ise *Pico TC08* model Sıcaklık Kaydedicisi (Data Logger) ve dizüstü bilgisayara bağlantıları yapılmıştır. Böylece sistem ısı iletkenlik ölçümlerini yapmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.19. Isı iletkenliği ölçüm deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna konumları.

Isısal iletkenlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.18’de verilmiştir. Termal çiftlerin numune içindeki konumları ise Şekil 2.19’da şematik olarak gösterilmiştir. r_1 , r_2 , r_3 ve r_4 mesafeleri ölçüm termal çiftlerinin numune merkezine olan uzaklıklarını göstermektedir

2.3.2.5. Isısal İletkenliğin Belirlenmesinde Kullanılacak Değerlerin Ölçümü

Soğutucu sistem çalıştırılarak sistemde 0 °C’ deki antifrizli suyun dolanımı sağlanmış ve numune dışarıdan soğutulmuştur. Varyak en düşük güç seviyesinde açılarak numune ısıtılmaya başlanmıştır Böylece numune içeriden ısıtılıp, dışarıdan soğutularak radyal doğrultuda bir sıcaklık gradyenti elde edilmiştir. Numune ısıtılırken sıcaklık 5°C farklarla yavaş yavaş artırılmış, her sıcaklık değerinde numunenin ısıyı çekmesi ve sistemin ayarlanan sıcaklıkta dengeye gelebilmesi için belli bir süre (yaklaşık 15-20 dk) beklenmiştir. Sistem istenilen sıcaklıkta dengeyi sağladığında, şönt uçları arasındaki potansiyel fark, akım taşıyıcı bakır çubukların uçları arasındaki potansiyel fark ve düşey termal çiftin ölçtüğü sıcaklık değerleri $\frac{e}{le}Pc$ model multimetre ile belirlenmiştir ve her bir termal çiftin ölçtüğü sıcaklıklar, *Pico TC08* model sıcaklık kaydedicisi (Data Logger) ve dizüstü bilgisayar yardımıyla zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Merkezi ısıtıcı tel yukarı-aşağı hareket ettirilerek düşey doğrultudaki sıcaklık dağılımı kontrol edilmiş ve sıcaklığın numunenin orta kısmında maksimum olması sağlanmıştır. Şönt’ün uçları arasındaki potansiyel fark dirence bölünerek devreden geçen akım değeri bulunmuştur. Bu akım değeri ısıtıcı tel üzerindeki potansiyel farkla çarpılarak ısıtıcı tele verilen toplam güç hesaplamıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen değerler ve yapılan hesaplamalar 3.bölümde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

3. BÖLÜM

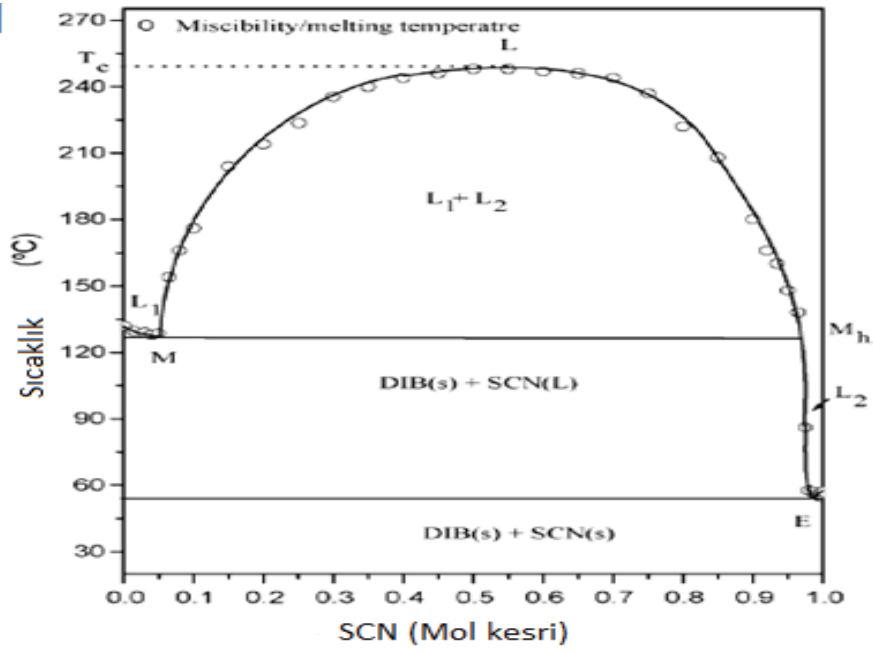
DENEYSEL ÇALIŞMALAR SONUCUNDA ELDE EDİLEN DEĞERLER

Bu tez çalışmasında SCN-DIB ve SCN-AMPD ikili saydam organik alaşım sistemlerine ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerlerini elde etmeye yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır.

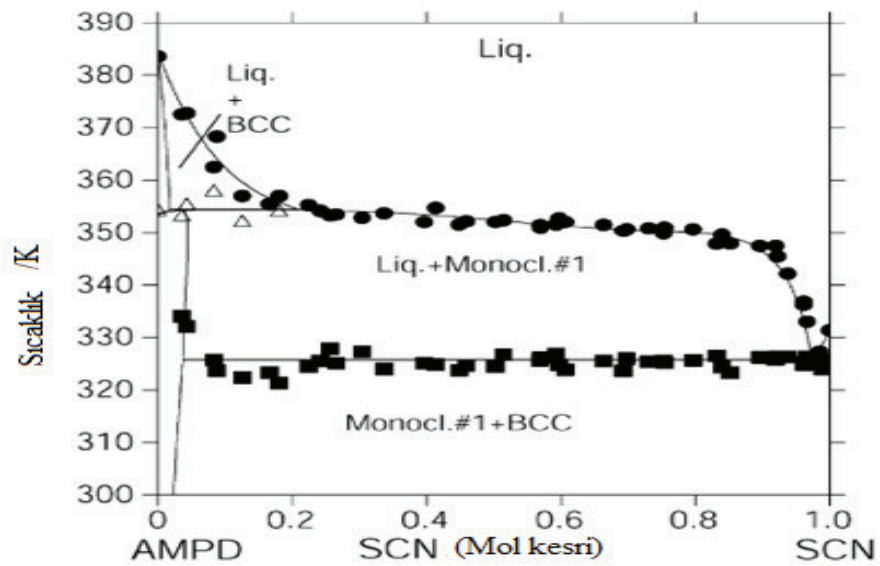
SCN ve DIB pek çok endüstriyel uygulama alanına sahip organik malzemelerdir. SCN'nin kristal formu, çözünmemiş tuzlar için yüksek iyonik iletkenlik elde etmekte kullanılır. SCN' nin yayılma gücü, plastiklik özelliği ve çözme gücü çok fazla sayıda malzemenin yüksek iyonik iletkenlikte hazırlanmasına imkan sağlar [48]. DIB ise çeşitli tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda özellikle de hayvansal besin üretimlerinde kullanılmaktadır. Antiseptikler, disinfektanlar ve sıvı kristal ekran (LCD) kimyasalları örnek olarak verilebilir. Ayrıca iyot türevleri organik inşaat malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır [49].

Endüstriyel ve tıbbi alanlarda pek çok uygulaması olmasına rağmen bu organik alaşım sistemleriyle ilgili literatürde yeterince bilginin olmayışı, üstelik SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait faz diyagramlarının çalışmamızda kullanacağımız deneysel sistem ve metotlarla uyumluluk göstermesi, çalışmamızda bu organik malzemeleri tercih etmemize sebep olmuştur. Şekil 3.1 ve 3.2' de bu tez çalışmasında kullanılan SCN-DIB ve SCN-AMPD alaşımlarına ait faz diyagramları verilmiştir.

Deneysel çalışmalar, sıcaklık gradyenti sistemi, sıcaklık ölçme sistemi, görüntü analiz sistemi, radyal ısı akış sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan veriler, verilerle yapılan hesaplamalarda ortaya çıkan sonuçlar ve sonuçlardaki muhtemel hata oranları izah edilmiştir.



Şekil 3.1. SCN- DIB sistemine ait faz diyagramı [50].



Şekil 3.2. SCN- AMPD sistemine ait faz diyagramı [51].

3.1. Katı Fazın Sıcaklık Gradyentinin Ölçümü

Dengeye ulaşmış katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen tane arayüzey oluk şekillerinin eğrilikleri katı fazın içine doğru yönelmektedir. Bu yüzden katı-sıvı arayüzey enerjisi tespit edilirken katı fazın sıcaklık gradyenti (G_K) 'nın ölçülmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlikleri eşit olan maddeler için arayüzey enerjisinin tespitinde sıvı fazın sıcaklık gradyenti de kullanılabilir. Fakat genellikle maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısısal iletkenlikleri (K_k , K_s) farklı olduğu için katı ve sıvı fazların sıcaklık gradyenti de farklılık göstermektedir.

2. Bölümde detaylı olarak belirtildiği gibi katı fazın sıcaklık gradyentini ölçebilmek için 50 μm kalınlığında 3 adet epoxy yalıtımlı termal çiftten yararlanılmıştır. Termal çiftler numunenin katı fazı içerisine 2-3 mm mesafelerle, birbirine paralel olarak yerleştirilmiştir. Sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı, termal denge durumu gerçekleştiğinde termal çiftlerin bulunduğu konumların sıcaklıkları ölçülmüştür. Termal dengeye ulaşmamış bir sistemdeki sıcaklık dalgalanmaları tane arayüzey oluk şekillerini bozarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin yanlış hesaplanmasına sebep olacağı için ölçümleri sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek gerekmektedir. Dolayısıyla ısısal olarak dengede bulunan termal çiftlerin sıcaklıkları ile konumları ölçülmüş ve denklem (3.1) yardımıyla katı fazın sıcaklık gradyenti belirlenmiştir. Sıcaklık gradyentinin tespitindeki toplam belirsizlik G 'nin ölçümündeki yaklaşık hata olarak ifade edilir. Bu ise,

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta T^*}{\Delta T} + \frac{\Delta X^*}{\Delta X} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada ΔT^* sıcaklığın ölçümündeki belirsizlik, ΔX^* koordinat ölçümündeki belirsizlik, ΔT iki termal çift arasındaki sıcaklık farkı ve ΔX ise iki termal çift arasındaki mesafedir. Bu çalışmada ΔT^* , ΔX^* , ΔT ve ΔX değerleri sırasıyla $\pm 0,2$ K, ± 10 μm , 6-7 K ve 1500-2000 μm 'dir.

Ölçümler sırasında iki adet termal çift sıvı faz içerisinde olacak şekilde katı-sıvı arayüzeyi dengeye getirilmiştir. Denge durumu sağlandıktan sonra katı-sıvı arayüzeyi 8-10 $\mu\text{m}/\text{sn}$ düşük büyüme hızıyla düzlemsel olarak büyütülmüş ve katı-sıvı arayüzeyinin sıcaklığı her iki termal çiftle ölçülmüştür. Dolayısıyla iki termal çiftin aynı noktanın

sıcaklığını ± 0.2 K farklı ölçtüğü tespit edilmiştir. Termal çiftler arasındaki gerçek mesafeyi ölçmekte kullandığımız gratikulanın birbirine en yakın iki çizgisi arasındaki mesafe ise ± 10 μm 'dir. Katı faz içerisinde dengeye gelmiş iki termal çiftin ölçtüğü sıcaklıklar arasındaki fark 6-7 K dir. 1500-2000 μm mesafe ise termal çiftler arasındaki mesafedir. Bu değerlerin denklem (3.1)'de kullanılmasıyla sıcaklık gradyentinin belirlenmesinde yaklaşık % 5 oranında bir hata yapılabileceği hesaplanmıştır.

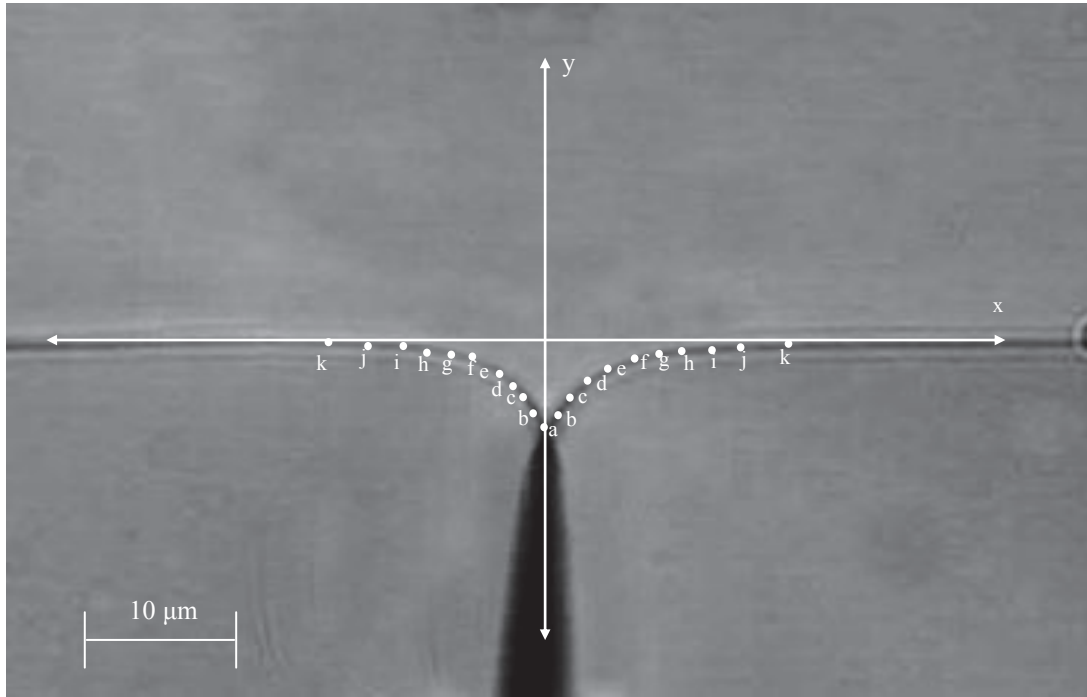
3.2. Tane Arayüzey Oluk Şekilleri

Gibbs-Thomson katsayısı ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin güvenilir bir şekilde tayin edilebilmesi için tane arayüzey oluk şekilleri önemlidir. Tane arayüzey oluk şekilleri küçük sıcaklık değişimlerinden bile büyük oranda etkilenirler ve oluk şekillerinin dengesi çok çabuk bozulabilir. Bu yüzden katı-sıvı arayüzeyinin dengeye geldiği andaki tane arayüzey oluklarının fotoğrafını çekmek gerekir. Bu çalışmada SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerinin dengeye gelme süresi iki gündür. Dengeye ulaşan SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerine ait tane arayüzey oluk şekilleri, mikroskop gözlenerek SCN-DIB alaşımına ait olukların fotoğrafları 100x'lük, SCN-AMPD alaşımına ait olukların fotoğrafları ise 40x'lık objektifle çekilmiştir. Tane arayüzey oluk fotoğraflarının çekiminde;

- 1) Katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda olması,
- 2) Katı-sıvı arayüzeyinin düzlemsel olması,
- 3) Tane arayüzeyinin katı-sıvı arayüzeyine dik olması,
- 4) Tane arayüzey oluklarının sağ ile solunun birbirine simetrik olması,
- 5) Tane arayüzey oluklarının yeterince büyük olması, yani düşük sıcaklık gradyentinde çalışılması, hususlarına dikkat edilmiştir. Bu çalışmalar sırasında SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerine ait 10'ar adet tane arayüzey oluk fotoğrafı kullanılmıştır.

3.2.1. Oluk Koordinatlarının Tayini

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesini doğrudan etkileyeceği için oluk koordinatlarının tayin edilmesi hassas biçimde gerçekleştirilmelidir. Bu çalışmada SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait oluk koordinatlarının belirlenmesinde



Şekil 3.3. Tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının belirlenmesi.

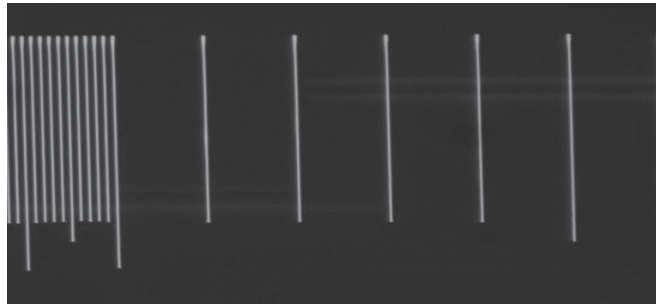
Tablo 3.1. SCN-DIB alaşımasının oluk fotoğrafından okunan koordinat değerleri.

$G_k \times 10^{+2}$ °C/m	X Yönündeki Büyütme Faktörü	Y Yönündeki Büyütme Faktörü	Noktalar	OLUĞUN SOL TARAFI		OLUĞUN SAĞ TARAFI	
				RJ (J)	XK (K)	RJ (J)	XK (K)
44,97	0,000198	0,000198	a	0,00	1,80	0,00	1,80
			b	0,18	1,45	0,18	1,45
			c	0,49	1,15	0,49	1,15
			d	0,83	0,90	0,83	0,90
			e	1,16	0,69	1,16	0,69
			f	1,64	0,51	1,61	0,52
			g	1,99	0,37	2,00	0,37
			h	2,50	0,24	2,49	0,24
			i	2,98	0,15	2,98	0,17
			j	3,50	0,10	3,49	0,10
			k	5,00	0,00	5,03	0,00

Microsoft Paint programı kullanılmıştır. Oluk kordinatları tayin edilirken, 3.3'te görüldüğü gibi, oluk fotoğrafı Microsoft Paint programında açılmış ve üzerine yatay (x) ve dikey (y) referans eksenleri çizilmiştir. 10 adet sağ, 10 adet sol ve 1 adet başlangıç kısmında olmak üzere, oluk şekli üzerinde toplam 21 adet nokta belirlenerek işaretlenmiştir. İşaretlenen noktaların koordinatları Microsoft Paint programı yardımıyla, milimetrenin onda biri hassasiyetinde ölçülmüştür. Böylelikle oluk şekline ait koordinatlar belirlenmiştir. Bu işlem çok dikkatli yapılmalıdır çünkü işaretlenen noktalardaki küçük kaymalar hesaplamalar sırasında büyük hatalara sebep olabilmektedir. Tablo 3.1'de SCN-DIB organik alaşım sisteminde bir oluğa ait koordinatlar verilmiştir.

3.2.2. Büyütme Faktörü

Görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme faktörünün belirlenmesi gerekmektedir. Büyütme faktörü hesaplanırken 10 μm 'lik eşit dilimlere ayrılmış 1mm boyundaki gratikulanın (mikrometre) fotoğrafından yararlanılmıştır. Gratikula ve oluk fotoğraflarının aynı objektifle çekilmesine dikkat edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada SCN-DIB organik alaşımına ait büyütme faktörü hesabında kullanılan gratikula 100x'lük objektifle çekilmiştir. Gratikula fotoğrafı Microsoft Paint programında açılarak bu fotoğraf üzerinde 100 μm mesafenin 50,56 cm'ye denk geldiği belirlenmiştir. Basit bir orantı kurularak büyütme faktörünün 0.000198 cm olduğu hesaplanmış ve oluk fotoğraflarında belirlenen x ve y koordinatları büyütme faktörüyle çarpılarak olukların gerçek boyutları hesaplanmıştır. SCN-AMPD organik alaşımına ait büyütme faktörü hesabında kullanılan gratikula ise 40x'lük objektifle çekilmiş ve benzer şekilde basit bir orantı kurularak büyütme faktörünün 0.001994 cm olduğu hesaplanmıştır.

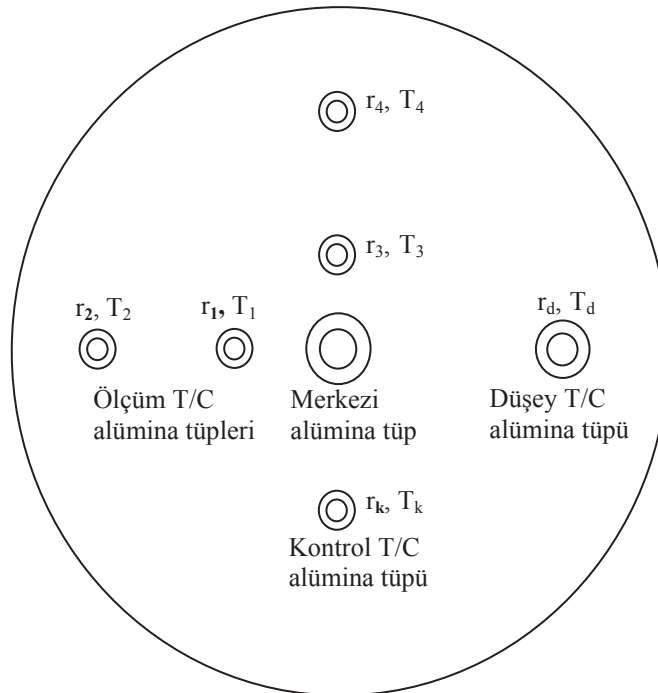


Şekil 3.4. Gratikulanın (mikrometre) fotoğrafı

Görüntü analiz sisteminde kullanılan □□□□□□□□□□ model dijital kameranın kare pikseli olması sebebiyle x ve y doğrultuları için farklı büyütme faktörü hesaplamaya gerek duyulmamıştır. Büyütme faktörü hesabında kullanılan gratikülanın fotoğrafı Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Büyütme faktörü $\pm 10 \mu\text{m}$ hassasiyetle 1 mm'lik gratiküla yardımıyla hesaplandığından oluk koordinatlarını tespit etmede oluşabilecek maksimum deneysel hata % 0,1 civarında olacaktır.

3.3. Isı İletkenliğinin Ölçümü

Gibbs-Thomson katsayısının ve dolayısıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespit edilebilmesi için, sıvı fazın ısı iletkenliğinin katı fazın ısı iletkenliğine oranı olan ($R=K_s/K_k$) değerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada SCN-AMPD organik alaşımına ait katı fazın ısı iletkenliği radyal ısı akış metoduyla ölçülmüştür. Fakat sıvı fazın ısı iletkenliğini radyal ısı akış metoduyla ölçebilmek için en az 10 mm kalınlığında sıvı oluşturmak gerektiğinden ve bu kadar kalın bir sıvı ise sıvı içerisinde termal konveksiyona sebep olacağından sıvı fazın ısı iletkenliğini radyal ısı akış fırınında ölçmek mümkün olmamıştır. Bu sebeple ısı iletkenlikleri oranı (R) doğrusal katılaşma tekniği ile, katı fazın ısı iletkenliği de radyal ısı akış metoduyla belirlenerek sıvı fazın ısı iletkenliği bu değerler yardımıyla hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.5. Termal çiftlerin numune kalıbının alt kapağına yerleşimi

3.3.1. Katı Fazın Isı İletkenliğinin Ölçümü

Bu çalışmada SCN-AMPD organik alaşım sistemine ait katı fazın ısı iletkenliği, ısı iletkenlik ölçümünde kullanılan en güvenilir metot olan radyal ısı akış metoduyla ölçülmüştür. Radyal ısı akış metodu ve deneysel sistem 2. Bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Isı iletkenliği ölçümleri yapılırken her bir deneyde dört adet ölçüm termal çifti, bir adet kontrolcü termal çift ve bir adet de düşey termal çift olmak üzere altı adet K tipi termal çift kullanılmıştır. Bu termal çiftlerin numune kalıbının alt kapağına yerleşimi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Burada T_1 , T_2 , T_3 , T_4 K tipi ölçüm termal çiftlerinin sıcaklıklarını r_1 , r_2 , r_3 , r_4 mesafeleri ise ölçüm termal çiftlerinin numune merkezine olan uzaklıklarını göstermektedir.

Numune; radyal ısı akış fırınında, merkezinden geçirilmiş ince bir Kanthal tel ile ısıtıldığı için, numune üzerindeki herhangi bir noktanın sıcaklığının sabit kaldığı denge durumunda, numune üzerindeki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan denklem (3.2) ile ifade edilir.

$$G_K = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{AK_K} \quad (3.2)$$

Burada Q ısıtıcı tele verilen güç, A ısı akışına dik yüzeyin alanı ve K_K katı fazın ısı iletkenliğidir. Silindirik bir numune için $A=2\pi r\ell$ olduğundan katı fazın ısı iletkenliği (3.2) denkleminin integre edilmesiyle,

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

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

olarak elde edilir. Burada r_1 ve r_2 termal çiftlerin merkeze olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 sıcaklıkları ise sırasıyla 1. ve 2. ölçüm termal çiftlerinin sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısı iletkenliği,

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

veya

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

olarak elde edilmiş olur. Burada $a_o = \frac{1}{2\pi\ell} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ şeklinde deneysel bir sabit, Q ısıtıcı tele verilen toplam giriş gücü, ℓ numune merkezindeki ısıtıcı telin boyudur. T_1 ve T_2 sıcaklıkları ile giriş gücü ölçümleri radyal ısı akış fırınında yapılmıştır. r_1 ve r_2 mesafeleri ise kumpas ile ± 50 μm hassaslıkta ölçülmüştür. Böylece deneysel olarak ölçümü yapılan Q , ℓ , r_1 , r_2 , T_1 ve T_2 parametrelerinin denklem (3.5)'te yerine konulmasıyla katı fazın ısı iletkenliği hesaplanmıştır.

Katı fazın ısı iletkenliğinin tespitinde deneysel hassasiyetin yüksek olması gerekir. Ölçüm termal çiftleri arasındaki kalibrasyon farklılığı sebebiyle sıcaklık ölçümlerinde küçük yanlışlıklar olabilmektedir. Bu muhtemel yanlışları ortadan kaldırarak hassas bir ölçüm yapabilmek amacıyla iki farklı güç seviyesinde sıcaklık farkları ölçülmüştür. $Q_b > Q_a$ şeklinde olan iki farklı güç seviyesi için (3.6) denklemini yeniden yazalım.

$$(T_1^a - T_2^a)K_K = a_o Q_a \quad (3.7)$$

$$(T_1^b - T_2^b)K_K = a_o Q_b \quad (3.8)$$

Denklem (3.8)'den denklem (3.7)'yi taraf tarafa çıkaracak olursak,

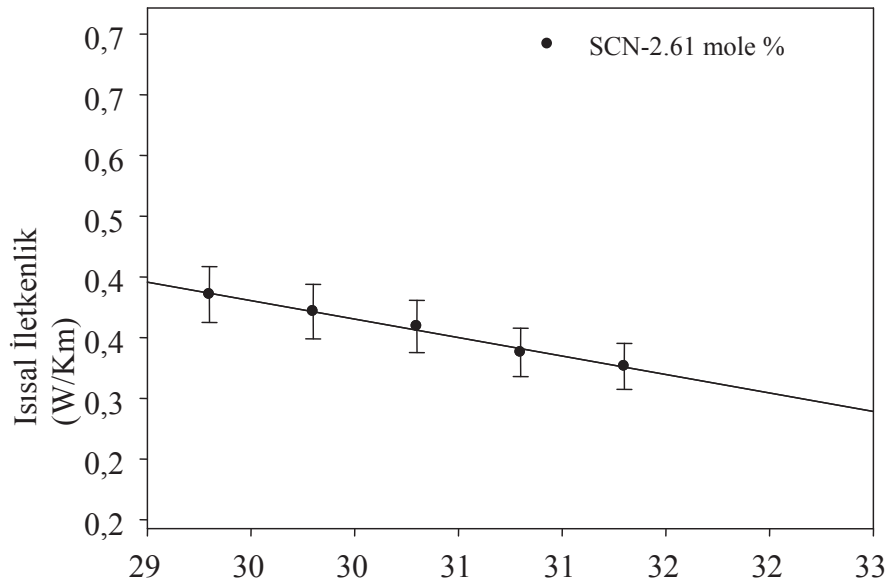
$$[(T_1^b - T_1^a) - (T_2^b - T_2^a)]K_K = a_o (Q_b - Q_a) \quad (3.9a)$$

$$(\Delta T_1 - \Delta T_2)K_K = a_o \Delta Q \quad (3.9b)$$

elde edilir. Böylece katı fazın ısı iletkenliği,

$$K_K = a_o \frac{\Delta Q}{\Delta T_1 - \Delta T_2} \quad (3.10)$$

şeklinde elde edilir. Burada ΔQ a ve b durumları arasındaki güç farkı, ΔT_1 ve ΔT_2 ise farklı güç seviyelerinde r_1 ve r_2 konumlarındaki termal çiftlere okutulan sıcaklık değerleri arasındaki farktır. Böylece ölçüm termal çiftlerinden kaynaklanan hatalar yok edilerek, ısı iletkenlik değerleri daha hassas bir şekilde ölçülebilmektedir. Ölçümler sırasında yüksek sıcaklığa dayanıklı *EY106 C* tür grafitten yapılan numune kalıbına, 100 cm³ hacminde hazırlanan numunenin dökümü yapılmıştır. Dökümü yapılan numune radyal ısı akış fırınına yerleştirilmiştir. Radyal ısı akış fırınının sıcaklığı 25, 30, 35, 40, 45 °C sıcaklık değerlerine sırasıyla ayarlanmış ve her bir sıcaklık değerinde yaklaşık olarak bir saat beklenerek sistemin ayarlanan sıcaklık değerinde dengeye ulaşması sağlanmıştır. Sistem denge durumuna ulaştığında termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıkları *Pico TC-08* model veri kaydedicisi (data logger) ile bilgisayara kaydedilmiştir. Isıtıcı tel ve şönt üzerindeki voltaj değerleri ise *Hewlett Packard 34401A* model multimetre ile $\pm 2 \mu V$ hassasiyette ölçülmüştür. Bu işlem hem ısıtma sürecinde hem de soğutma sürecinde olmak üzere iki defa gerçekleştirilmiştir. Böylece yapılan işlemin güvenilirliği artırılmıştır.



Şekil 3.6. SCN %2,61 mol AMPD katı fazının ısısal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Tablo 3.2. SCN-% 2.61 mol AMPD alaşımının katı fazının ısı iletkenlik değerleri

T _{set} (°C)	V _{şönt} (mV)	V _{ısıtıcı} (V)	I (A)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	ΔT (°C)	Q (W)	a _o (m ⁻¹)	K _K (W/ Km)
25	9,89	0,89	5,227	28,15	10,17	17,98	4,66	1,813	0,47
30	10,54	0,95	5,571	33,49	12,08	21,41	5,31	1,813	0,45
35	11,89	1,05	6,284	40,64	13,00	27,64	6,60	1,813	0,43
40	12,73	1,00	6,728	45,12	14,85	30,27	6,73	1,813	0,40
45	12,98	1,10	6,860	51,13	15,76	35,38	7,55	1,813	0,39

$$r_1 = (3,18) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad r_2 = (13,21) \times 10^{-3} \text{ m}, \quad \ell = (13) \times 10^{-2} \text{ m}, \quad R_{şönt} = 1,892 \cdot 10^{-3} \Omega$$

Elde edilen güç değerleri ve termal çiftlerin sıcaklık değerlerine ait verilerden yararlanılarak belirlenen bileşim için SCN-AMPD organik alaşımının katı fazının ısı iletkenlik değerleri denklem (3.10) yardımıyla tespit edilmiştir. Tablo 3.2’de SCN-%2.61mol AMPD organik alaşımının katı fazının ısı iletkenlik ölçüm verileri gösterilmiştir.

SCN-%2.61mol AMPD organik alaşımının erime sıcaklığı 52°C ’dir. Bu sebeple ölçümler sırasında alaşımın sıvı faza geçmemesi için sistemin sıcaklığı en fazla 45 °C’ye kadar çıkarılmıştır. Hesaplamalarla elde edilen katı fazın ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlı grafiği şekil 3.6’da görölmektedir. Alaşımın erime sıcaklığındaki ısı iletkenlik değeri bu grafikteki doğrunun uzantısından 0.35 W/Km olarak elde edilmiştir

3.3.1.1. Katı Fazın Isı İletkenliğinin Ölçümündeki Hata Analizi

Katı fazın ısı iletkenliği ölçölürken güç ölçümünden, ısıtıcı telin boyunun ölçümünden, termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden ve sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan deneysel hatalar olabilir. Dolayısıyla katı fazın ısı iletkenliğinin ölçümündeki muhtemel toplam hata,

$$\left| \frac{\Delta \square_{\square}}{\square_{\square}} \right| = \left| \frac{\Delta \square}{\square} \right| + \left| \frac{\Delta(T_1 - T_2)}{(T_1 - T_2)} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2} \right| \quad (3.11)$$

olarak ifade edilebilir. Isıtıcı tele verilen toplam giriş gücü,

$$Q = V_{ısıtıcı} I = V_{ısıtıcı} \left(\frac{V_{şönt}}{R_{şönt}} \right) \quad (3.11)$$

denkleminde hesaplanır. Burada $V_{şönt}$ şöntün gerilimi, $V_{ısıtıcı}$ merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimdir. $R_{şönt}$ ise şöntün direncidir. Güç ölçümünden kaynaklanabilecek deneysel hatalar şönt direncinden, şöntün uçları arasındaki ve merkezi ısıtıcı telin uçları arasındaki gerilimlerin ölçümünden kaynaklanan hataların toplamıdır ve

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| = \left| \frac{\Delta R_{şönt}}{R_{şönt}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{ısıtıcı}}{V_{ısıtıcı}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{şönt}}{V_{şönt}} \right| \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Şöntün ve ısıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel fark ile şöntün direnci *Hewlett Packard 34410A* model multimetre ile % 1 hata ile ölçülmüştür. Böylece güç ölçümünden gelebilecek toplam yüzde hata yaklaşık olarak % 3 olarak tespit edilmiştir. Isıtıcı telin boyunun ölçümünden ve termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden gelebilecek hata ise,

$$\left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| \times 100 \text{ ve } \left| \frac{\Delta r}{r} \right| \times 100 = \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln(r_2 / r_1)} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln(r_2 / r_1)} \right| \times 100 \quad (3.13)$$

olarak ifade edilebilir. Isıtıcı telin boyunu ölçerken kullandığımız cetvelle en fazla $\pm 0,5$ mm hatayla ölçümler yapılabilmektedir. Deneylerde kullandığımız ısıtıcı tellerin boyları en fazla 140 mm olduğundan merkezi ısıtıcı telin boyunun ölçümünden gelebilecek yüzde hata yaklaşık % 0,4 olacaktır. Sıcaklık ölçümü yapan termal çiftlerin numune içindeki konumlarının fotoğrafı *Olympus DP12* tipi dijital kamera monte edilmiş *Olympus BX51* tipi optik ışık mikroskobu ve bilgisayardan oluşan görüntü analiz sistemiyle çekilmiştir. r_1 ve r_2 mesafeleri de bu fotoğraflardan *Adobe Photoshop 7.0* programıyla $\pm 10 \mu\text{m}$ hassasiyetle ölçülmüştür. Belirtilen mesafeler genelde 2 mm ve 12 mm arasında olduğundan mesafe ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 0,1 ve toplamda % 0,5 olacaktır. Dolayısıyla ısıtıcı telin boyunun ve termal çiftlerin merkeze olan uzaklıklarının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 1 olmaktadır. Sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata,

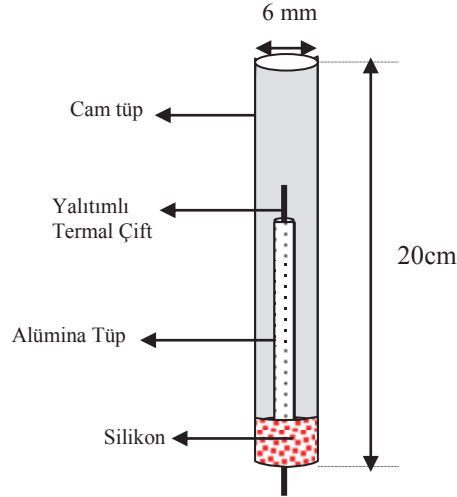
$$\left| \frac{\Delta \square^*}{\Delta \square} \right| = \left| \frac{\Delta \square^*}{\square_1 - \square_2} \right| \quad (3.14)$$

olup, ΔT^* erime sıcaklığını belirlerken termal çiftlerin okudukları sıcaklıkların farkıdır yani okuma hatasıdır ve yaklaşık $0,1^\circ\text{C}$ aralığındadır. $\Delta T = T_1 - T_2$ ise ötektik sıcaklığa yakın kararlı durum sıcaklığında birbirlerinden r_1 ve r_2 uzaklıklarında bulunan termal çiftlerin okuduğu sıcaklık değerleri arasındaki farktır. Sıcaklık farkının ölçümünden gelebilecek hata yaklaşık % 1'dir. Sonuç olarak güç ölçümünden % 3, ısıtıcı telin boyunun ve termal çiftlerin merkeze olan uzaklığının ölçümünden % 1 ve sıcaklık farklarının ölçümünden % 1 hata geldiğinden; katı fazın ısı iletkenliğinin ölçümünden gelebilecek toplam hata yaklaşık olarak % 5 olur.

3.3.2. Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlikleri Oranının Ölçümü

Bu çalışmada SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait R değerleri doğrusal katılaştırma sistemi yardımıyla ölçülmüştür. Şekil 3.7'de ısı iletkenlik oranını ölçmek için tasarlanan numune kalıbı görülmektedir. Numune kalıbı her iki ucu açık 20 cm boyunda 6 mm çapında cam tüpten yapılmıştır. Sıvıdan katıya veya katıdan sıvıya geçiş eğrilerini gözleyebilmek için termal çifti numune kalıbının merkezine düşey olarak yerleştirmek gerekmektedir. Numune kalıbının açık uçlarından bir tanesi 1-2 cm kalınlığında yüksek sıcaklığa dayanıklı (300°C) ve organik alaşımlarla etkileşime girmeyen silikon yapıştırıcı ile kapatılmıştır. Silikon yapıştırıcının kurumması için 8-10 saat beklendikten sonra kapatılan bu uç tam merkez noktasından ilk önce 1 mm'lik daha sonra 1,2 mm'lik matkap ucuyla delinmiştir. Açılan bu deliğe her iki ucu açık 9 cm boyunda iç çapı 0,8 mm ve dış yarıçapı 1,2 mm olan alümina tüp yerleştirmiş ve yapıştırıcı ile sabitlenmiştir. Böylece termal çift merkeze sabitlenerek, cam tüple temas etmesi engellenmiştir. Mineral yalıtkanlı ve metal kaplı 0,5 mm kalınlığındaki K tipi termal çift bu tüpün içerisinden geçirilerek numune kalıbına yerleştirilmiştir ve tüp ile termal çift arasındaki boşluk tekrar silikon ile kapatılarak alaşımın sıvı halde akması engellenmiştir. Numune kalıbı doğrusal katılaştırma fırınına düşey doğrultuda yerleştirileceği için numune kalıbının üst kısmı açık bırakılmıştır. Alaşım daha önce 2. Bölümde anlatıldığı şekilde hazırlanmış ve eritilmiştir. Eriyen alaşım hazırlanan numune kalıbına, numunede hava kabarcığı kalmayacak biçimde doldurulmuştur. Sıvı haldeki numunenin katılaşması için beklenmiş ve numune kalıbı Şekil 3.8' de çizimi

gösterilen kontrollü katılaştırma fırınına yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı 200-210 °C'ye ayarlanmıştır ve sıcaklık 905S tipi *Euroterm* sıcaklık kontrolcüsü ile $\pm 0,5$ °C aralığında kontrol edilmiştir. Ayarlanan sıcaklıkta 1 saat kadar beklenerek sistemin kararlı hale ulaşması sağlanmıştır.



Şekil 3.7. Isı iletkenlik oranını ölçmek için tasarlanan numune kalıbı.

Numunenin sıcaklığı kararlı hale geldikten sonra numune 2 devir/dakika hıza sahip motorla soğutucu bölgeye doğru 15-20 $\mu\text{m/s}$ 'lik düşük ve sabit bir hızla çekilerek katılaşma başlatılmıştır. Eş zamanlı olarak sıcaklık değişimi, sıcaklık kaydedicisi (*Data Logger*) yardımıyla bilgisayara kaydedilmiştir. Sabit bir hız ile büyüyen katı-sıvı arayüzeyinde;

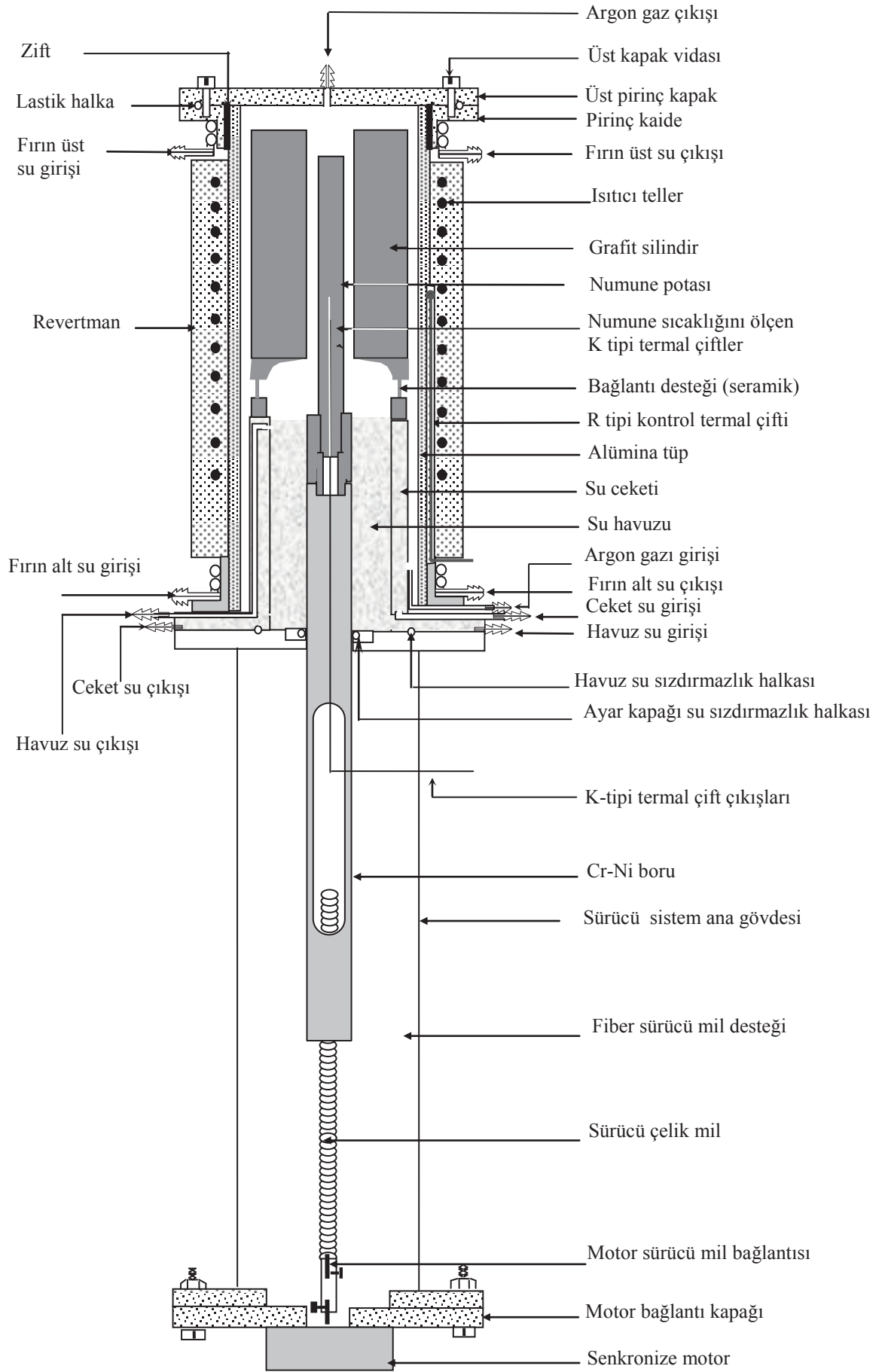
$$VL = K_k G_k - K_s G_s \quad (3.15)$$

olarak verilir. Burada V büyüme hızı, L gizli erime ısısı, K_k katı fazın ısı iletkenliği, K_s sıvı fazın ısı iletkenliği, G_k katının sıcaklık gradyenti ve G_s ise sıvının sıcaklık gradyenti olarak ifade edilir. Çok düşük katılaştırma hızlarında $VL \ll (K_k G_k - K_s G_s)$ olduğundan,

$$K_k G_k - K_s G_s = 0 \quad (3.16)$$

$$\text{şeklinde yazılabilir. Buradan, } R = \frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} \quad (3.17)$$

olur.



Şekil 3.8. Doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterim

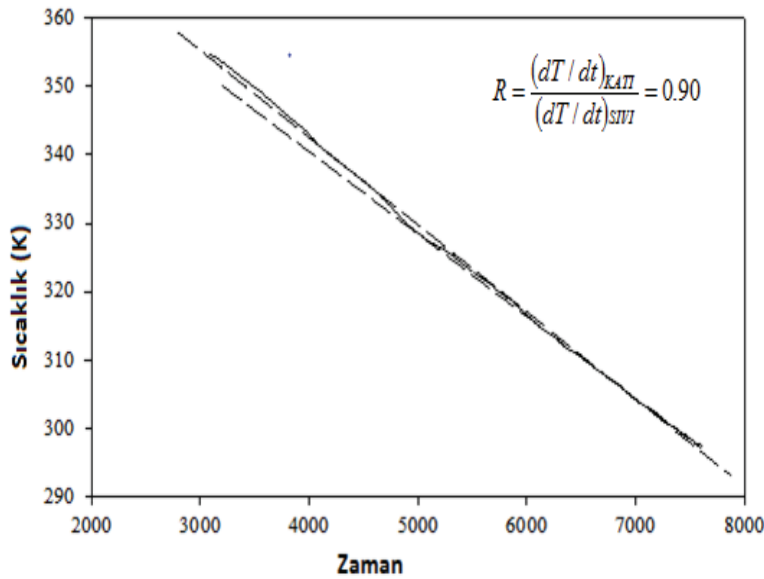
Numunedeki katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızlarının oranı kullanılarak,

$$R = \frac{\left(\frac{dT}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \left(\frac{dt}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \left(\frac{dt}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} \frac{1}{V_k} \frac{V_s}{1} \quad (3.18)$$

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

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = R \quad (3.19)$$

olur. Doğrusal katılaştırma metoduyla elde edilen SCN-% 0,4 mol DIB organik alaşımına ait soğuma eğrisi Şekil 3.9’da verilmiştir. Böylece alaşımın soğuma eğrisinden yararlanarak, sıvı fazın ısısal iletkenliğinin aynı bileşime sahip katı fazın ısısal iletkenliğine oranı olan R değeri 0.90 olarak elde edilmiştir. Elde edilen R değeri hesaplamalarda kullanılmıştır.

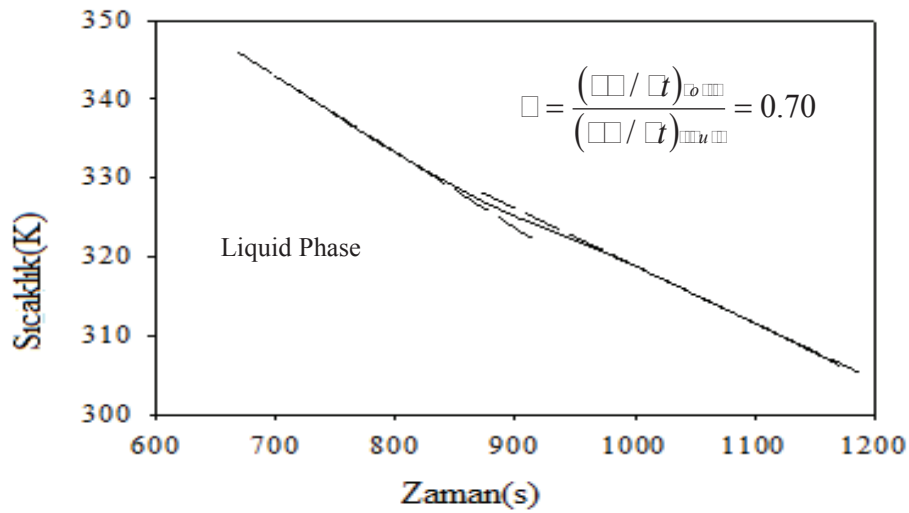


Şekil 3.9. SCN % 0.5 mol DIB Sistemine Ait Soğuma Eğrisi

SCN-%2.61 mol AMPD ötektik alaşımı için $R_{(ötektik)}=0,70$ olarak ölçülmüştür. Ötektik bileşim için (SCN-%2,61mol AMPD) katı fazın ısı iletkenliği Şekil 3.6’dan $K_{K(ötektik)}=0.35$ W/ Km olarak ölçülmüştür

CN-%2.61 mol AMPD ötektik alaşımı için $R_{(\text{ötektik})}=0,70$ olarak ölçülmüştür. Ötektik bileşim için (SCN-%2,61mol AMPD) katı fazın ısı iletkenliği Şekil 3.6'dan $K_{K(\text{ötektik})}=0.35$ W/ Km olarak ölçülmüştür. Böylece deneysel olarak elde edilen R ve K_K değerleri (3.19) denkleminde yerine yazılarak ötektik sıvının ısı iletkenliği $K_{S(\text{ötektik})}=0,24$ W/ Km olarak hesaplanmıştır. SCN katı fazının ısı iletkenliği ise $K_{K(\text{SCN})}=0,224$ W/Km [52].

olarak literatürden alınmıştır. Bulunan değerler $\frac{S(\frac{dT}{dt})}{S(S_{\text{SCN}})}$ ifadesinde yerine yazılarak $R_{\text{SCN}}=1,09$ olarak elde edilmiş ve hesaplamalarda kullanılmıştır.



Şekil 3.10. SCN-DIB sistemine ait soğuma eğrisi

3.4. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması

Katı-sıvı arayüzey enerjisini elde edebilmek için Gibbs-Thomson katsayısının bilinmesi gerekir. Gibbs-Thomson denklemi;

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r eğrilik yarıçapı ve ΔT_r eğrilik alt soğumasıdır. Gibbs-Thomson denklemi Gündüz ve Hunt tarafından nümerik olarak çözülmüştür. Ayrıca Gündüz ve Hunt, herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirmiştir [28]. Gündüz ve Hunt tarafından yazılan bilgisayar programı ile [29], herhangi bir tane arayüzey oluk şekli

için ısı iletkenlikleri oranı ($R=K_s/K_k$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_k) ve oluk koordinatları biliniyorsa söz konusu oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısı hesaplanabilmektedir.

Bu tez çalışmasında SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarına ait tane arayüzey oluk şekilleri için Gibbs-Thomson katsayıları, Gündüz ve Hunt tarafından yazılan bilgisayar programıyla [28] hesaplanmıştır. Q Basic programlama dilinde yazılan program Ek-1’de verilmiştir. Her iki organik alaşım sistemine ait 10 adet, tane arayüzey oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısı ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan SCN-DIB sistemine ait tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 3.10’da ve SCN-AMPD sistemine ait tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 3.11’de görülmektedir.

Tablo 3.3. Ötektik SCN- % 0,5 mol DIB sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisinin Gibbs-Thomson katsayısı değerleri

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	Gibbs-Thomson Katsayısı Γ (Km) $\times 10^{-8}$	
		Γ_{sol}	$\Gamma_{sağ}$
1	44,97	5,47	5,21
2	45,87	5,53	5,33
3	51,56	5,35	5,68
4	43,62	5,39	5,30
5	41,45	5,48	5,58
6	45,15	5,55	5,60
7	47,32	5,56	5,24
8	44,43	5,58	5,31
9	43,98	5,36	5,88
10	40,18	5,46	5,39
		$\bar{\Gamma} = (5,46 \pm 0,55) \times 10^{-8} \text{ Km}$	

Hesaplamalar sonucunda elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları ise Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’te verilmiştir. Gibbs-Thomson katsayısının belirlenmesinde oluşabilecek deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü, ısı iletkenliklerinin ölçümü ve Tablo 3.3. Ötektik SCN- %0,5 mol DIB sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisinin Gibbs-Thomson katsayısı değerleri oluk koordinatlarının belirlenmesinden gelebilecek hataların toplamı olacaktır. Sıcaklık gradyenti ölçümünden gelebilecek hata % 5, ısı iletkenliklerinin ölçümünden gelebilecek hata % 5 ve oluk koordinatlarının ölçümünden gelebilecek

deneysel hata %0,5'tir. Böyle Gibbs-Thomson katsayısını belirlemede oluşabilecek toplam deneysel hata %10 civarındadır.

Tablo 3.4. Ötektik SCN- % 2,61 mol AMPD sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözeltisinin Gibbs-Thomson katsayısı değerleri

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	Gibbs-Thomson Katsayısı Γ (Km) $\times 10^{-8}$	
		Γ_{sol}	$\Gamma_{sağ}$
1	27,45	5,81	5,63
2	31,06	5,67	5,42
3	30,51	5,52	5,78
4	30,13	5,77	5,82
5	36,73	5,76	6,01
6	25,67	5,62	5,82
7	32,29	5,80	5,90
8	26,20	5,89	5,50
9	31,25	5,88	5,71
10	30,46	6,07	5,84
		$\bar{\Gamma} = (5,76 \pm 0,58) \times 10^{-8} \text{ Km}$	

3.5. Entropi Değişiminin Hesabı

Gibbs-Thomson denklemi;

$$\Gamma = r\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \quad (3.21)$$

denklemden katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilebilmesi için birim hacim başına entropi değişiminin (ΔS^*) bilinmesi gerekmektedir. Birim hacim başına entropi değişimi,

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T_E} \frac{1}{V_k} \quad (3.22)$$

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

$$V_k = V_c N_a \frac{1}{n} \quad (3.23)$$

formülü ile elde edilir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır.

Tablo 3.5. SCN-DIB ve SCN-AMPD sistemlerinin bazı termofiziksel özellikleri

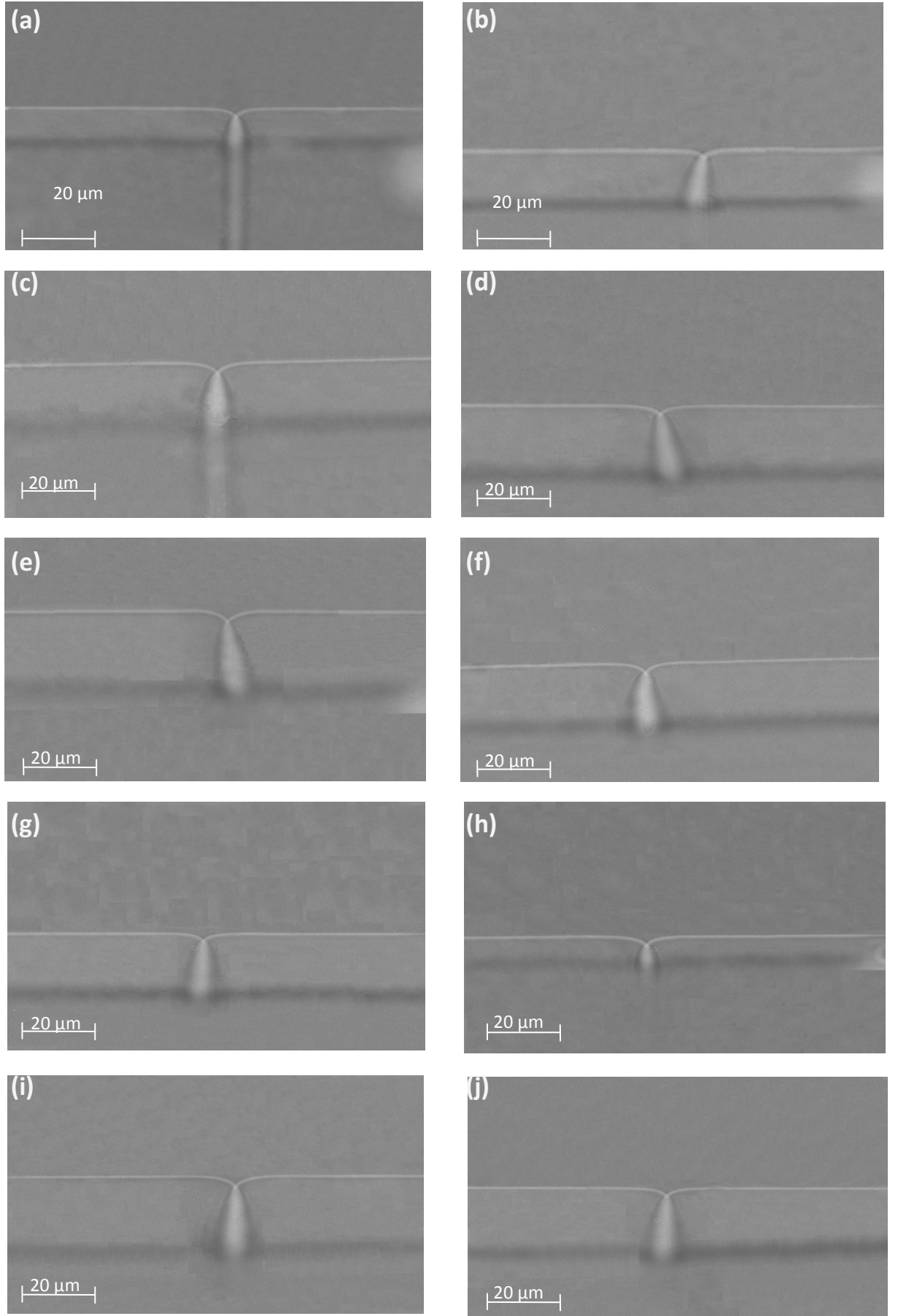
Sistem	Katı Faz C_k	Sıvı Faz C_s	T_E (K)	$V_k \times 10^{-6}$ (m^3/mol)	$\Delta H \times 10^3$ (J/mol)	$\Delta S^* \times 10^5$ ($J K^{-1} m^{-3}$)
SCN-DIB	SCN	SCN-% 0,5 mol DIB	328[50]	76,50 [53]	3,8 [50]	1,51
SCN-AMPD	SCN	SCN- % 2,61 mol AMPD	325,7 [51]	76,50 [53]	3,79[53]	1,52

3.6. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Tayini

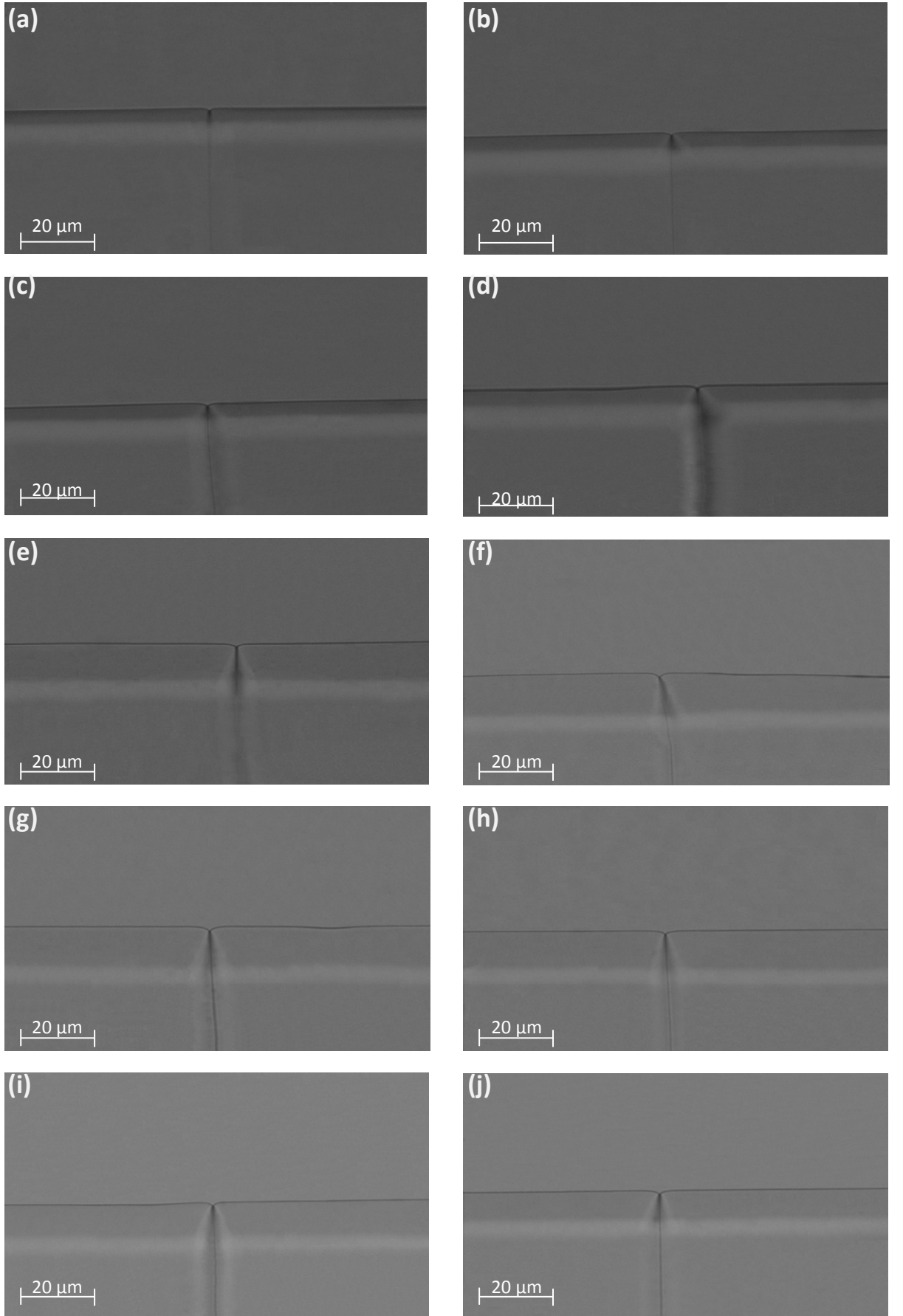
Eğer Gibbs-Thomson katsayısı ve birim hacim başına düşen entropi değişim değeri biliniyorsa katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (3.21)'den elde edilebilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayin edilmesindeki muhtemel deneysel hata Gibbs-Thomson katsayısının ve birim hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde oluşabilecek muhtemel hataların toplamıdır. Dolayısıyla mevcut çalışmada toplam deneysel hata %15 civarındadır. Ötektik SCN-DIB sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözelti fazı ve ötektik SCN-AMPD sıvısıyla dengede bulunan katı SCN çözelti fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri denklem (3.20) yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 3.6 'da verilmiştir.

Tablo 3.6. SCN-DIB ve SCN-AMPD ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\sigma_{ks} \times 10^{-3}$ ($J m^{-2}$)
SCN- DIB	SCN	SCN-% 0,5 mol DIB	$8,25 \pm 1,24$
SCN-AMPD	SCN	SCN-% 2,61 mol AMPD	$8,76 \pm 1,31$



Şekil 3.11. Ötektik SCN-DIB sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait oluk fotoğrafları



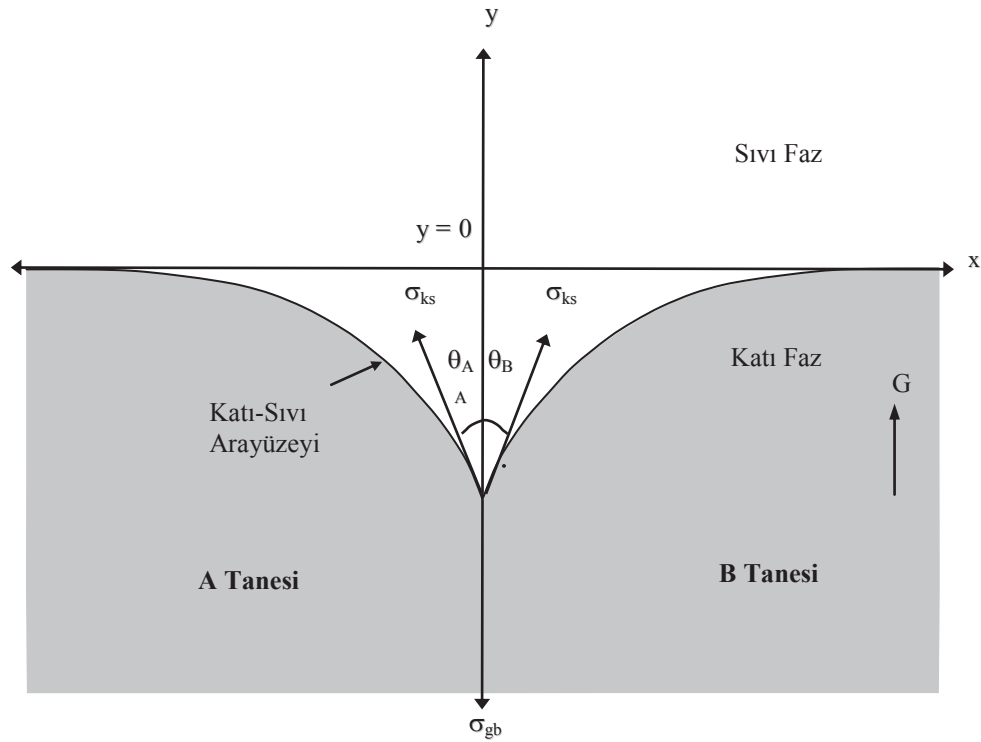
Şekil 3.12 Ötektik SCN-AMPD sıvısıyla dengeye gelmiş katı AMPD çözeltisine ait oluk fotoğrafları

3.7. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesabı

Eğer katı-sıvı arayüzey enerjisi biliniyorsa denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluşundan faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir. Şekil 3.12’de gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos\theta_A + \sigma_{ks}^B \cos\theta_B \quad (3.24)$$

şeklindedir. Burada θ_A ve θ_B açıları katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenini ile yaptığı açılardır. Bu açılar eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir.



Şekil 3.12. Tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan tane arayüzey oluşu.

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

$$\sigma_{gb} = 2 \sigma_{ks} \cos\theta \quad (3.25)$$

formülü ile verilir. Denklem (3.24) ve (3.25)'ten görüldüğü gibi $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri küçükse θ 'nın ölçümündeki hatalar σ_{kk} ve σ_{gb} 'nin ölçümünde önemli hatalara sebep olmamaktadır. Buradaki $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri bilgisayar programıyla ölçülmüştür. θ açısının belirlenmesinden gelebilecek hata standart sapmadan %3 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasındaki toplam deneysel hata %18 civarındadır. Böylece belirlenen σ_{ks} ve θ değerleri denklem (3.25)'te kullanılarak SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerine ait tane arayüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Tane arayüzey enerji değerleri Tablo 3.7 'de görülmektedir.

Tablo 3.7. SCN-DIB ve SCN-AMPD ötektik sıvılarıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltilisinin tane arayüzey enerji değerleri

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\sigma_{gb} \times 10^{-3} \text{ (j m}^{-2}\text{)}$
SCN-DIB	SCN	SCN-% 0,5 mol DIB	$15,84 \pm 2,53$
SCN-AMPD	SCN	SCN-% 2,61 mol AMPD	$17,04 \pm 2,73$

4. BÖLÜM

SONUÇ-TARTIŞMA ve ÖNERİLER

4.1. SCN-DIB ve SCN-AMPD Alaşım Sistemleri İçin Elde Edilen Parametrelerin Literatürdeki Değerlerle Karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında SCN-DIB ve SCN-AMPD ikili saydam organik alaşımlarına ait Gibbs-Thomson katasayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerlerini elde etmeye yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar tane arayüzey oluk metoduyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yatay lineer ısı akış metodu ve radyal ısı akış metotlarından yararlanılmıştır. Yatay lineer ısı akış sistemiyle yapılan deneyler sırasında SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemleri sabit sıcaklık gradyentinde tutularak SCN-DIB ve SCN-AMPD ötektik sıvılarıyla katı SCN-çözeltilsinin ayrı ayrı dengeye gelmesi sağlanmıştır ve dengeye ulaşan katı-sıvı arayüzeylerinde meydana gelen tane arayüzey oluk şekilleri gözlenmiştir. Oluklara ait katı fazın sıcaklık gradyentleri ölçülmüş ve oluk kordinatları belirlenmiştir.

Radyal ısı akış sistemiyle gerçekleştirilen deneylerde ise silindirik numune merkezden ısıtılıp dışarıdan soğutularak numune üzerinde radyal bir sıcaklık gradyenti elde edilmiştir. Deneyler boyunca sistemin sıcaklığı düzenli aralıklarla artırılmış ve her sıcaklıkta sistemin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Sistemin dengede olduğu her sıcaklık değeri için $V_{şönt}$, $V_{ısıtıcı}$ ve termal çiftlerin sıcaklık değerleri alınmış ve bu değerler yardımıyla SCN-AMPD organik alaşımının katı fazının ısı iletkenliği (K_k) belirlenmiştir. Katı fazın ısı iletkenlik değeri (K_k), kullanılarak SCN-AMPD organik alaşım sisteminde Gibbs-Thomson katsayısının hesabında gerekli olan SCN-DIB sistemine ait (R) değeri ise doğrusal katılaştırma sistemi yardımıyla elde edilen soğuma eğrisinden belirlenmiştir. Böylece yapılan deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkan oluk kordinatları, sıcaklık gradyentleri ve (R) değerleri kullanılarak SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşım sistemlerine ait ortalama Gibbs-Thomson katsayısı değerleri

sırasıyla $(5,46 \pm 0,55) \times 10^{-8}$ Km ve $(5,76 \pm 0,58) \times 10^{-8}$ Km olarak hesaplanmıştır. SCN-DIB ve SCN-AMPD organik alaşımlarının katı SCN çözelti fazına ait erime entropisi değerleri, sırasıyla $1,51 \times 10^5$ (J K⁻¹ m⁻³) ve $1,52 \times 10^5$ (J K⁻¹ m⁻³) olarak hesaplanmıştır. Ortalama Gibbs-Thomson katsayısı, erime noktalarındaki entropi değişimi ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenini kullanarak açılma değerleri kullanılarak ötektik SCN-DIB ve SCN-AMPD sıvı fazlarıyla dengede bulunan katı SCN çözelti fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjileri sırasıyla $8,25 \pm 1,24 \times 10^{-3}$ (J m⁻²) ve $8,76 \pm 1,31 \times 10^{-3}$ (J m⁻²) olarak elde edilmiştir. SCN-DIB ve SCN-AMPD alaşımlarının tane arayüzey enerjileri ise sırasıyla $15,84 \pm 2,53 \times 10^{-3}$ (J m⁻²) ve $17,04 \pm 2,73 \times 10^{-3}$ (J m⁻²) olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1 bu tez çalışmasında SCN-DIB ve SCN-AMPD alaşımlarının sistemi için elde edilen değerlerle daha önce yapılmış olan benzer çalışmalarda organik alaşımların katı fazına ait değerlerin karşılaştırılması verilmiştir. Tablo 4.1 den de görüldüğü üzere literatürdeki değerlerle mevcut çalışmaya ait değerler çok iyi uyum göstermektedir.

4.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında, lineer ısı akışı tekniğiyle saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü %15 muhtemel hatayla ve radyal ısı akış tekniği ile ısısal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi %5 muhtemel deneysel hatayla ölçülmektedir. Radyal sıcaklık gradyenti sistemiyle saf maddelerin ve çoklu alaşımların ısısal iletkenliklerinin sıcaklık ve bileşime bağlılığının belirlenmesinin yanı sıra katı-sıvı ara yüzey enerjisinin de ölçülebileceği gösterilmiştir. Lineer sıcaklık gradyenti sistemiyle saf maddelerin ve çoklu saydam organik alaşımların katı sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinin yanı sıra ileri ki çalışmalarda;

- Kontrollü doğrusal katılaştırma yapılarak mikroyapı parametreleri ile katılaştırma parametreleri arasındaki ilişki,
- Isı iletiminin sıcaklıkla ve bileşimle değişimi,
- Isı iletiminin kristal yapılara göre değişim göstermesi,
- Kristal büyütme hızının ısı iletimine etkisi,

gibi konular ayrıca incelenebilir.

Tablo 4.1. Ötektik SCN-DIB ve SCN-AMPD sıvı fazlarıyla dengeye gelmiş SCN çözelti fazına ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerleri ile benzer ötektik çalışmaların karşılaştırılması

Katı Faz	Sıvı Faz	Sıcaklık (K)	$\Gamma \times 10^{-8}$ (Km)	$\sigma_{ks} \times 10^{-3}$ (J/m ²)	$\sigma_{ta} \times 10^{-3}$ (J/m ²)	Kaynak
SCN	SCN	331.23	5.43 ± 0.2	7.86 ± 0.7	15.03 ± 1.9	[41]
			6.2	8.94 ± 0.5	15.9	[54]
			6.1	8.9	-	[55]
SCN	SCN-4 CTB	318.15	5.56 ± 0.2	8.80 ± 0.8	16.51 ± 2.1	[41]
SCN	SCN-1.8 DBB	325.65	5.47 ± 0.6	8.12 ± 1.2	15.19 ± 2.5	[56]
SCN	SCN-25.6 PY	326.45	5.21 ± 0.2	9.58 ± 0.9	18.30 ± 2.3	[57]
SCN	SCN-5.71 DCB	319.15	5.43 ± 0.2	7.95 ± 0.8	14.77 ± 1.7	[50]
SCN-0.16 DC	SCN-13.9 DC	311.50	5.39 ± 0.2	7.88 ± 0.7	14.95 ± 1.7	[58]
SCN	SCN-9.55 NPG	317.10	5.43 ± 0.5	8.09 ± 1.2	14.22 ± 2.2	[59]
SCN	SCN-2.61 AMPD	325.7	5.76 ± 0.5	8.76 ± 1.3	17.04 ± 2.7	[Bu çalışma]
SCN	SCN-0.5DIB	317.10	5.43 ± 0.5	8.09 ± 1.2	14.22 ± 2.2	[Bu çalışma]

KAYNAKLAR

1. Maraşlı, N., 1994. The measurement of solid-liquid surface energy, **Ph.D. Thesis, Oxford University, UK.**
2. Gibbs, J. W., 1961. Scientific Papers of J. Willard Gibbs, **Vol. 1, Dover Publication, New York.**
3. Trivedi, R. and Hunt, J. D., 1993. **The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading**, 191-226, New York.
4. Woodroff, D. P., 1973. The Solid-Liquid Interface, 4, **Cambridge University Press, UK.**
5. Trivedi, R., 1975. "Lectures in the Theory of Phase Transformations", 65, Editör Aaronson, H. I., **Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng.**
6. Mullins, W. W., Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics, 17, Editör Robertson, W. D. and Gjostein, N. A., 1963. **Metals Park, American Soc. 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, 217-223, New York.
9. Turnbull, D. J., 1950. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, **Journal of Applied Physics**, **21**, 1022-1029.
10. Turnbull, D. J., 1950. Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, **Journal of Chemical Physics**, **18**, 768-775.
11. John, V. B., 1974. Understanding Phase Diagrams, 2-3, **Macmillan Press**, London.
12. Burden, M. H., and Hunt, J. D., 1974 Cellular and Dendritic Growth II, **J. of Crystal Growth**, **22**, 109-116.
13. Flemings, M. C., 1974. Solidification Processing, 267-280, **McGraw Hill**, New York.

14. Gaskell, D. R., 1973. Introduction to Metallurgical Thermodynamic, 105-157, **McGraw-Hill**.
15. Christian, J. W., 1975. The Theory of Transformations in Metals and Alloys, **Part I, 180, Pergamon Press**.
16. Gündüz, M., 1984. Measurement of Solid-Liquid Surface Energies, **Ph. D. Thesis, Oxford University, UK**.
17. Aksöz, S., 2010. Üçlü Metalik Alaşımların Kati-Siviarayüzey Enerjilerinin Ölçümü, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi**, Kayseri, s. 34.
18. Skapski, A. S., 1956. A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals, **Acta Met.**, **4**, 576-582.
19. Bayram, Ü., 2011. Neopentilglükol-Dikamfor Sisteminde Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ve Termal İletkenliğin Ölçümü, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi**, Kayseri, s. 50.
20. Bolling, G.F. and Tiler, W.A., 1960. Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, **J. Appl. Phys.**, **31**, 8, 1345-1350.
21. Nash, G. E. and Glicksman, M. E., 1971. A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies”, **Phil. Mag.**, **24**, 577-592.
22. Jones, D. R. H., 1970. Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, **Rew. Sci. Inst.**, **41**, 1509-1511.
23. Hardy, S. C., 1977. A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, **Phil. Mag.**, **35**, 471-484.
24. Jones, D. R. H., 1978. The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, **Phil. Mag.**, **27**, 569-584.
25. Singh, N.B., Glicksman, M.E., 1989. Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid, **J. Crystal Growth.**, **98**, 573-580.
26. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E. and Ayers, J.D., 1975. High-Confidence measurement of solid-liquid surface energy in a pure material, **Phil. Mag.**, **32**, 725-743.

27. Jones, D. R. H., 1974. Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces, **J. Metals Sci.**, **9**, 1-17.
28. Gündüz, M. and Hunt, J. D., 1985. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems, **Acta Materialia.**, **33**, 1651-1672.
29. Gündüz, M. and Hunt, J. D., 1989. Solid-Liquid surface energies in the Al-Mg systems, **Acta Materialia.**, **37**, 1839-1845
30. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., 1996. Solid-Liquid surface energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, **Acta Materialia.**, **44**, 1085-1096.
31. Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2004. Solid-liquid interfacial energy of the eutectoid β phase in the Al-Zn eutectic system, **Mat. Sci. Eng. A** **369**, 294-301.
32. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya, H., Çadırılı, E., 2004. Solid-liquid interfacial energy in the Al-Ti system, **Mater.Lett.** **58**, 3067-3073.
33. 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.
34. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Interfacialenergies of solid Ag₂Al solution in the CuAl₂- Ag₂Al system, **Chinese Physics B**.
35. Maraşlı, N., Şişman, H., ve Gündüz, M., 1990.Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, **Marmara Üniv. Fen Bil. Dergisi**, **7**, 41-48.
36. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K. and Arslan, B., 2003. Solid-Liquid Interface Energies in the Succinonitrile and Succinonitrile-Carbon Tetrabromide Eutectic System” **J. of Crystal Growth**, **247**, 3-4, 613-622.
37. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Şişman, H. and Gündüz M., 1998. Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, **J. of Crystal Growth.**, **194**, 119-124.
38. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı E. and Gündüz, M., 1999. Solid-Liquid Surface Energy of Campene, **Mat. Sci.Eng., A-270**, 343-348.

39. Uçkan, A., 2000. İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi**, Kayseri, s.45.
40. Keşlioğlu, K., Böyük, U., Erol, M., Maraşlı, N., 2006. Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with the Succinonitrile-(D) Camphor Eutectic Liquid, **Journal of Materials Science** **41**, 7939-7943.
41. Akbulut S., Ocak, Y., Böyük, U., Erol, M., Keşlioğlu K., Maraşlı N., 2006. Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Pyrene-Succinonitrile Monotectic System, **Journal of Physics: Condensed Matter**, **18**, 8403-8412.
42. Ocak, Y., Akbulut S., Böyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2006. Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Succinonitrile in Equilibrium with Succinonitrile Dichlorobenzene Eutectic Liquid, **Thermochemica Acta**, **445**, 86-91.
43. Bayram, Ü., Aksöz, S., Maraşlı, N., Solid-liquid interfacial energy of neopentylglycol solid solution in equilibrium with neopentylglycol-(D) camphor eutectic liquid, **Journal of Crystal Growth**, **338**, 181-188.
44. Keşlioğlu, K., 2002. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kayseri
45. Callendar, H. L. and Nicolson, J. T., Brt., 1897. **Assoc. Adv. Sci., Rept. Ann. Meeting**, **22** , 418-422.
46. Maraşlı N., Akbulut S., Y Ocak., Keşlioğlu K., Böyük U., Kaya H. and Çadırılı E., 2007. Measurement of solid-liquid interfacial energy in the In-Bi eutectic alloy at low melting temperature, **J. of Physics: Condensed Matter**, **19**, 506102.
47. Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y. and Klemens, P. G., 1970. Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter, New York - Washington, Vol. 1 p. 17a.
48. Alarco, P.J., Yaser, A.L., Abouimran, A., Armand, M., 2004. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors, *Nature Mater.* **3**: 476 - 81.

49. <http://www.omkarchemicals.com/diiodobenzene.html>
50. Kant, S., Reddi, RSB., Rai, RN., 2010 Solid–liquid equilibrium, thermal, crystallization and microstructural studies of organic monotectic alloy. *FluidPEquilib.* 291:71–5.
51. Witusiewicz, V.T., Sturz, L., Hecht, U., Rex, S., 2005. Thermodynamic description and unidirectional solidification of eutectic organic alloys: IV. Binary systems neopentylglycol–succinonitrile and amino-methyl-propanediol–succinonitrile, *Acta Materialia* **53** -173–183.
52. Kauerauf, B., Zimmerman, G., Murmann, L., Rex, S., 1998. *J. Crystal Growth* **193** 701-711
53. Derollez, P., Lefebvre, J., 1990. Descamps M, Press W, Fontaine H. Structure of succinonitrile in its plastic phase. *Condens Mater.* **2**:6893-903.
54. Jones, DRH., 1972. *Philosop Mag.* **20**:569.
55. N.B. Singh, T. Henningsen, R.H. Hopkins, R. Mazelsky, R.D. Hamacher, E.P. Supertzi, F.K. Hopkins, D.E. Zelmon, O.P. Singh, 1998. *J Cryst Growth.* **128**:976–980.
56. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2006 Measurement of solid–liquid interfacial energy for solid D-camphor solution in equilibrium with succinonitrile D-camphor liquid. *Scr Mater.* **55**:235.
57. Pehlivanoğlu, T., Büyük, U., Keşlioğlu, K., 2007 Ülgen A, Maraşlı N. Interfacial energies of p-dichlorobenzene succinonitrile system. *Thermochim Acta.* **463**:44.
58. Gruggel, RN., 1981 Well AG. Alloy solidification in systems containing a liquid miscibility gap. *Met. Trans A.* **12**:669–681.
59. Trivedi, R., Kurz, W., 1994 *Dendritic growth. Int Mater Rev.* **132**:49–74.
60. Karadağ, SB., 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. *J Cryst Growth.* **380**:209-217.

61. Böyük, U., Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N., 2005 Measurement of solid–liquid interfacial energy in Succinonitrile-pyrene system, **Mater. Lett.** **59**:2953.
62. Böyük, U., Maraşlı, N., 2008 Investigation of liquid composition effect on Gibbs–Thomson coefficient and solid–liquid interfacial energy in SCN based binary systems. **Mater Charact.** **59**:998.
63. Jones, DRH., Chadwick, GA., 1970 Experimental measurement of solid-liquid interfacial energies of transparent materials. **Philosop Mag.** **22**:291.
64. Akbulut, S., Ocak, Y., Böyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2006. Solid-liquid interfacial energy of pyrene, **Journal of Applied Physics** **100**, 123505-123511.
65. Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., 2009. Determination of interfacial energies in the aminomethylpropanediol-neopentylglycol organic alloy, **Applied Surface Science** **255**, 3594–3599.
66. Böyük, U., Yüceer, K., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., 2009. Measurement of Solid–Liquid Interfacial Energies in The Organic Monotectic Alloys, **Surface Review and Letters**, **16**, 203–214.
67. Pehlivanoglu, T., Böyük, U., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N. 2007., Interfacial energies of *p*-dichlorobenzene–succinonitrile alloy, **Thermochimica Acta** **463**, 44–5

EK-1

Gibbs-Thomson Katsayısı'nın (Γ) Hesaplanmasında Kullanılan Program

```

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: Şeyma Betül ERSOY
 Uyuğu: Türkiye (TC)
 Doğum Tarihi ve Yeri: 10.05.1986/ KAYSERİ
 Medeni Durumu: Bekâr
 Tel: 0553 493 52 02
 email: morfizik11@hotmail.com
 Yazışma Adresi: Yıldırım Beyazıt Mah. Uzay cad. Toros Sitesi 91/11
 Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Pedagojik Formasyon Sertifika Programı	ERÜ	2013
Yüksek Lisans	ERÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	-
Lisans	Erciyes Üniversitesi	2011
Lise	Sümer Lisesi(YDA)	2004

YABANCI DİL

İngilizce.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. 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-diiodobenzene eutectic liquid" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetri* (Baskıda)

Katıldığı Kongre/ Sempozyum ve Bilimsel Toplantılar:

1. Bilkent Üniversitesi 4. Nanoteknoloji Günü (2 Nisan 2010-ANKARA)