ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

ALAŞIM SİSTEMLERİNDE KATI-SIVI VE KATI-KATI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN DENEYSEL YOLLA TAYİNİ.

Proje No: **FBA-06-02**

Proje Türü
Araştırma

Proje Yürütücüsü
Doç.Dr. Buket SAATÇİ

Araştırmacı
Öğr. Gör. Tuncay KARAASLAN
Fatma MEYDANERİ
Mehtap PAYVEREN

EYLÜL-2010

KAYSERİ

ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ÖNSÖZ

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir (Proje Numarası: FBA-06-02). Proje Kapsamındaki X ışını çalışmaları Erciyes Üniversitesi bünyesinde bulunan Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERUTAM) tarafından gerçekleşmiştir. Çalışmalar esnasında bu merkezde çalışan ve X-ışını sonuçlarını almamızda bizlere yardım eden Uzm. İhsan AKŞİT'e ve Uzm. Altunay BOYRAZ 'a teşekkürlerimi sunarım.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

TABLOLARIN LİSTESİ: **Sayfa Numarası**

Tablo 2.1. İletkenliğin Sınıflandırılması……21

Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri……..21

Tablo 3.1. Cd-Sn ikili metalik alaşımında 300 K ve 500 K aralığında direncin sıcaklık katsayısı ve direnç, elektrikserl iletkenlik ve termal iletkenlik değerleri…….37

Tablo 3.1. Sn-Zn ikili metalik alaşımında 300 K ve 500 K aralığında direncin sıcaklık katsayısı ve direnç, elektrikserl iletkenlik ve termal iletkenlik değerleri…….42

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ŞEKİLLERİN LİSTESİ : **Sayfa Numarası**

Şekil 2.1. Atomların Dağılımı ile Gibbs-Serbest Enerjinin Değişimi [9]……12

Şekil 2.2. Tek Bileşenli (Saf) Maddelerde Katı ve Sıvı Fazlar için Denge Erime Noktası T_e Civarında Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklığa Göre Değişimi…….....13

Şekil 2.3. Tane Arayüzey Oluğunun Şematik Gösterimi……17

Şekil 2.4. Oluk Şeklinden Faydalanılarak σ_{ks} 'nin Hesaplanmasında Kullanılan θ, dθ, ds, x, y ve Koordinatlarının Şematik Gösterimi……18

Şekil 2.5. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği……24

Şekil 2.6. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri……..25

Şekil 2.7. X Işınlarını Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu……27

Şekil 2.8. Taramalı Elektron Mikroskobunun Blok Diyagramı……29

Şekil 2.9. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi……...31

Şekil 3.1. Cd-Sn İkili Metalik Alaşımlarda SEM Mikroyapıları..……34

Şekil 3.2. Numunelerin EDX Analizleri…….……..35

Şekil 3.3 Cd-Sn İkili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi……...36

Şekil 3.4. Cd-Sn İkili Metalik Alaşımında Elektriksel İletkenliğin Sıcaklık ve Bileşime Bağılılığı……...36

Şekil 3.5. Cd-Sn İkili Metalik Alaşımında Termal İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı….....37

Şekil 3.6. Sn-Zn İkili Metalik Alaşımında SEM Mikroyapıları……...39

Şekil 3.7. Numunelerin EDX Analizleri……...40

Şekil 3.8 Sn-Zn ikili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi……41

Şekil 3.9. Sn-Zn İkili Metalik Alaşımında Elektriksel İletkenliğin Sıcaklık ve Bileşime Bağlılığı……..……...40

Şekil 3.10 Sn-Zn İkili Metalik Alaşımında Termal İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı……42

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

İÇİNDEKİLER **SAYFA NUMARALARI**

KAPAK……...1

BOŞ SAYFA……...2

ÖNSÖZ……...3

TABLOLAR LİSTESİ……4

ŞEKİLLER LİSTESİ……. 5

İÇİNDEKİLER……...6

ÖZET……..ii

ABSTRACT……..iii

1.GİRİŞ……..7
GENEL BİLGİLER
2.1. Katı-Sıvı ve Katı-Katı Arayüzeyleri ……..9
2.2. Yüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi……10
2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge……..11
2.4. Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Teorik Olarak Belirlenmesi……14
2.5. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Deneysel Olarak Belirlenmesinde Kullanılan Tane Arayüzey Oluğu Metodu……..16
2.5.1. Gündüz ve Hunt Tekniği……18
2.6. Isıl İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi……20
2.7. Elektriksel İletkenlik……21
2.7.1. Özdirencin Ölçülmesi…… 22
2.8. X Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)……. 24
2.8.1. Kristal Yapı Analizi……...26
2.9. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçümleri……..27
2.9.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……..27
GEREÇ VE YÖNTEM
3. GİRİŞ……...32
BULGULAR……33
TARTIŞMA VE SONUÇ……43
KAYNAKLAR……44

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

1. GİRİŞ

İkili metalik alaşım sistemlerinde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey çalışmaları konusunda proje kapsamı dışında daha önce Cd-Sn ikili metalik alaşımında tek bir bileşimde katı Sn_β fazında arayüzey enerjisi tarafımdan elde edilmişti ve uluslararası hakemli bir dergide (J. of Cond.s Matter. 2007) yayınlanmıştı. Fakat Cd_α fazında yapılan çalışmalardan sonuç alınamamıştı. Bu nedenle bu çalışmada bu alaşım farklı bileşimlerde yeniden çalışıldı. Cd_α, Sn_β katı fazlarına ilaveten intermetalik fazda da sonuçlar alınmıştır. Özellikle arayüzey enerjileri konusunda bu alaşımda intermetalik fazda yapılan ve sonuç elde edilen ilk çalışma olarak ayrı bir öneme sahiptir. Çalışmanın bu kısmı yayın aşamasındadır. Sn-Zn ikili metalik alaşımında Sn_α ve Zn_β katı fazlarınında tek bir bileşimde arayüzey enerjisi tarafımdan elde edilmiş ve doktora tezimin bir kısmını oluşturmuştur. Ancak yayın aşamasında Zn_β katı fazında bazı parametrelerin eksik olmasından dolayı sorunlarla karşılaşıldığı için bu proje kapsamında bu alaşımda her iki fazda da yeniden çalışmaya ihtiyaç duyuldu. Yapılan çalışmada her iki fazda da farklı bileşimlerde oldukça iyi sonuçlar elde edildi ve yayın çalışmaları hala devam etmektedir. Proje kapsamında elektriksel özelliklerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda her iki metalik alaşım içinde elektriksel iletkenlik sonuçları artan sıcaklıkla azalan metalik karekterde olduğu görüldü.

Cd-Sn ikili metalik alaşımında ısı iletkenlik değerleri bileşime bağlı olarak ilk defa elde edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda saf malzemelerde ısı iletkenlik katsayıları elde ediliyordu. Oysa bu çalışmada bu alaşımda radyal ısı akış fırını kullanılarak ilk defa bileşime bağlı olarak elde edilmiş ve literatürdeki yerini almıştır. Aynı şekilde Sn-Zn ikili metalik alaşımında da bileşime bağlı olarak ısı iletkenlik çalışmaları bu alaşım için ilk defa elde edilmiş ve yine literatüdeki yerini almıştır.

Cd-Sn İkili metalik alaşımında Saf Cd, Cd-2.5 wt. % Sn, Cd-22.5 wt. % Sn, Cd-33.5 wt. % Sn, Cd-88.0 wt. % Sn, Saf Sn, Sn-Zn ikili metalik alaşımında yine Saf Sn, Sn-1.0 wt. % Zn, Sn-8.9 wt. % Zn ve Saf Zn için dört nokta (Four Point Probe) d.c. elektriksel iletkenlik yöntemi kullanılarak elektriksel iletkenlik ölçümü yapıldı, kompozisyona bağlı değişimler sıcaklığa bağlı olarak grafiğe aktarıldı.

Cd-Sn ve Sn-Zn ’nin farklı kompozisyonlarının ve saf Cd, Sn, Zn için birim hücre parametreleri (a, b, c), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri X ışınları toz difraktometresi ile alınan difraksiyon desenlerinde XRD Evaluation paket

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

programı kullanılarak kristal sistemi belirlenmeye kırınım deseni indislenmeye çalışıldı. Literatürle uyumu incelendi.

Aynı metalik malzemeler ve alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile grain yapılarının görüntülerinin resmi çekildi. Çalışılan malzemelerde döküm esnasında malzemelerin istenilen kompozisyonda ayarlanmış olduğu EDAX Analizi yapılarak doğrulandı.

Ayrıca Cd-Sn ikili metalik alaşımında Saf Cd, Cd-2.5 wt. % Sn, Cd-22.5 wt. % Sn, Cd-33.5 wt. % Sn, Cd-88.0 wt. % Sn, Saf Sn, Sn-Zn ikili metalik alaşımında yine Saf Sn, Sn-1.0 wt. % Zn, Sn-8.9 wt. % Zn ve Saf Zn için radyal ısı akış fırını kullanılarak ısıl iletkenlik katsayıları hesaplanarak grafiğe aktarıldı.

Elde edilen sonuçlar, kullanılan malzeme ve alaşım kompozisyonları hakkında literatüre yeni katkılar sağlamakla birlikte, yapılacak yeni çalışmalar için bu öngörüler ışığında yeni farklı ilerlemelere basamak olacağı kanısına varıldı.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

GENEL BİLGİLER

2.1. Katı-Sıvı ve Katı-Katı Arayüzeyleri

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}, katı-sıvı arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerjidir [1]. Bu enerji maddelerin temel fiziksel sabitlerinden (örneğin yoğunluk, iletkenlik, entropi, özdirenç, erime sıcaklığı vb.) birisidir ve katı-sıvı faz dönüşümlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde, katılaştırma teorisinde kritik bir rol oynar [1]. Literatürde katı-sıvı ve katı-katı yüzey enerjilerinin ölçümü çalışmaları son 50 yıldır yapılmaktadır. Isı iletkenliği κ, entropi, erime noktası ve yoğunluk gibi önemli bir fiziksel parametredir. Saf malzemelerin ısı iletkenlik katsayısı teorik ve deneysel olarak bilinmesine rağmen alaşımların ısı iletkenlik katsayılarının deneysel değerleri hakkında yeterli bilgi yoktur. Gibbs-Thomson katsayısı ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanabilmesi için alaşımın herbir fazına ait ısı iletkenlik katsayısı değerlerine ihtiyaç vardır. Isı iletkenlik katsayılarının hassas bir şekilde ölçülmesi katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasındaki güvenilirliği artıracaktır. Isı iletkenlik katsayıları alaşım sistemlerinde sadece sıcaklığa değil alaşımın bileşim oranına da bağlıdır. Alaşımlarda ısı iletkenlik katsayılarının ölçümünde alaşımı oluşturan bileşenlerin numune içerisinde homojen dağılmış olması ve numune içerisindeki sıcaklık dağılımının düzgün olması gerekmektedir. Katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayıları farklı metotlarla hesaplanır ve ölçümleri için farklı deney sistemleri kullanılır. Bu çalışmada merkezinden ısıtılan silindirik numune üzerinde ısı iletkenlik katsayısı ölçümü yapılmıştır. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı K_k; Gibbs-Thomson katsayısı ve sıcaklık gradyentinin ölçümü için gereklidir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını ölçmek için farklı metotlar geliştirilmiştir [2, 3]. Bu metotlardan en yaygın olarak kullanılan, en hassas sonuç veren ve simetri nedeniyle sistemimize en uygun olanı radyal ısı akış metodudur.

Günümüzde metallerin ısı-elektriksel özellikleri birçok endüstriyel uygulamalarda çok önemlidir. Ayrıca elektriksel ve ısı iletkenliklerinin incelenmesi alaşım sistemlerinin geçiş mekanizmalarının çalışılması için oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çalışmada farklı bileşimlerde ısı iletkenliği ölçülen aynı numunelerde elektriksel iletkenlik ölçümleri de yapılmıştır ve aralarındaki bağlantı incelenmiştir.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2. Yüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}; sabit sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyelde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi γ ise, birim uzunluk başına düşen yüzey gerilim kuvvetidir [1, 4]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi (γ ve σ_{ks}) birbirine eşit değildir. Çünkü, arayüzey enerjisi yönelime bağlıdır. Fakat bunlar arasındaki ilişki

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij}\gamma + (\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{ij}}), \qquad \text{i, j} = 1,2 \tag{2.1}$$

olarak ifade edilir. Burada $\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}}$ yüzey enerjisinin yönelime bağlılığını göstermektedir [5]. δ_{ij} kronecker delta ifadesidir, eğer i=j ise, δ=1, i≠j ise δ=0'dır. Yüzeyin yönelimini, $\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{ij}}$ hesaplanmasında sabit olarak kabul edelim. Bu durumda yukarıdaki sonuç geneldir ve sıvı yüzeylerde olduğu gibi katı yüzeyler için de eğer yüzey enerjisi σ_{ks}, yüzey gerilimi γ ile değişmiyor ise, yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Şimdi atomların ilavesiyle ya da bağların gerilmesiyle artırılabilecek katı bir yüzeyi göz önüne alalım. Katıların elastikliğinden dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyde olduğu gibi aynı dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki fark en yakın komşu atom etkileşim modeliyle gözlenir. En yakın atom etkileşim modelinde en yakın komşu mesafeleri, iki atom etkileşim modelinin en düşük enerji dağılımıyla sabitleştirilir. 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 eşittir. Yüzey şekillenişi hacim içinde yer alan atomların şekillenişi ile tamamen aynı iken yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber gerçek kristallerde dislokasyon (çizgi kusurları) gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen bazı gevşemelerin olmasına rağmen bazı yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisinin eşitliği atomların hareketliliğine bağlıdır ve böylece yüzey atomları için gerekli olan gevşeme zamanı atomik migrasyon (göç) işlemiyle atomların bozulmamış durumlarına eşit olarak kabul edilir. Sıvılar için gevşeme zamanı gerilimin durulma zamanından daha azdır. Böylece yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi sıvılar için özdeştir. Benzer olarak metalik alaşımlarda denge

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

durumundaki katı-sıvı arayüzeyi, arayüzey üzerindeki atomların denge durumlarını sağlayacak yöndedir. Yani metal alaşımlarında, yüzey gerilimiyle yüzey enerjisi arasındaki fark ihmal edilir.

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}'yi teorik ve deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek pek kolay olmadığı gibi saf olmayan maddelerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek de kolay değildir. Aslında katı-sıvı yüzey enerjisinin hemen hemen bütün ölçümleri ya çekirdeklenme [6, 7] ya da kristal büyütme deneylerini yorumlamak suretiyle veya teorik yaklaşımlarla [8] yapılmıştır.

2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge

Sabit T sıcaklığı ve sabit P basınçta oluşan bir faz dönüşümü için bir sistemin bağıl kararlılığı sistemin Gibbs serbest enerjisiyle tanımlanır, yani G,

$$G = H - TS \tag{2.2}$$

olarak ifade edilir [9]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü) olup

$$H = E + PV \tag{2.3}$$

ile belirtilir ki 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 bağ enerjilerinden ve birbirleri ile olan etkileşme enerjilerinden oluşur. Bir sistemin enerji soğurması veya vermesi doğrudan bu iç enerjiye ve aynı zamanda hacimdeki değerine de bağlıdır. Katı ve sıvı fazları göz önüne alırken PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \approx E$ olur.

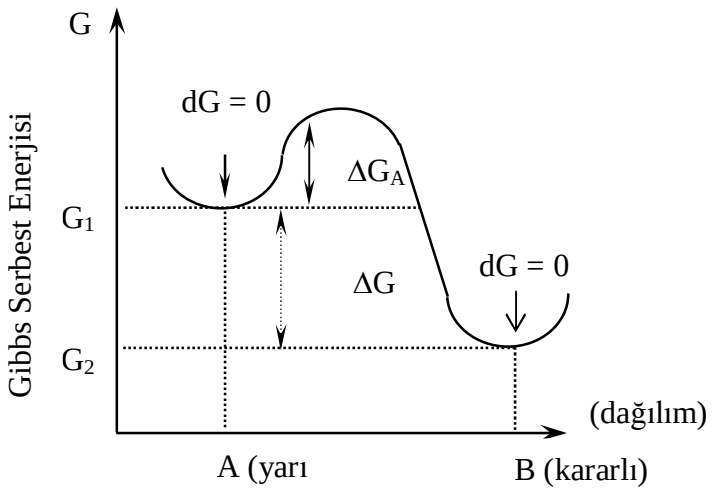
Klasik termodinamik; sabit basınç ve sıcaklıkta bulunan kapalı bir sistemin Gibbs serbest enerjisi minimum değerde ise bu sistemin dengede olduğunu söyler. Yani, kapalı bir sistemin denge durumu için matematiksel olarak,

$$(dG)_{T,P} = 0 \tag{2.4}$$

şeklinde ifade edilir. Gibbs serbest enerjisi tanımından görüleceği gibi denklem (2.3) ***kararlı denge*** durumunda, düşük entalpi ile yüksek entropi arasında en uygun uyuşma olacaktır. Bu

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

suretle düşük sıcaklıklarda katı faz kuvvetli atomik bağa sahip olacağından iç enerji çok düşüktür ve kararlıdır. Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda -TS terimi hakimdir. Şekil. 2.1'den görüldüğü gibi denklem (2.4) sistem için A ve B durumlarında sağlanmaktadır. B durumu Gibbs serbest enerjisinin mümkün olan en küçük değerine sahip olduğundan karalı denge durumu olur. Bununla beraber A dağılımında serbest enerji düşüktür, ama mümkün olabilecek minimum değerden büyüktür. Bu durumları kararlı denge durumundan ayırt etmek için ***yarı kararlı*** denge durumları olarak isimlendirilir.



Şekil 2.1. Atomların Dağılımı ile Gibbs-Serbest Enerjinin Değişimi [9].

Sistemin ilk durumu daha büyük bir (G_1) Gibbs serbest enerjisine sahip olduğu zaman son durumundaki (G_2) Gibbs serbest enerjisi daha küçük ise yani, sistemin başlangıç durumu son durumundan daha kararsız ise yani $\Delta G=G_2–G_1<0$ ise sistemin başlangıç durumu son durumundan daha kararsız olduğu için faz dönüşümü olur. Bu durum sistemin ilk durumunun son durumundan daha az kararlı olduğu durumdur. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise ***kararsız denge*** durumları adı verilir [9]. Katı-sıvı faz dönüşümlerinin tartışılması ve arayüzey dengesi için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamikten elde edilir.

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

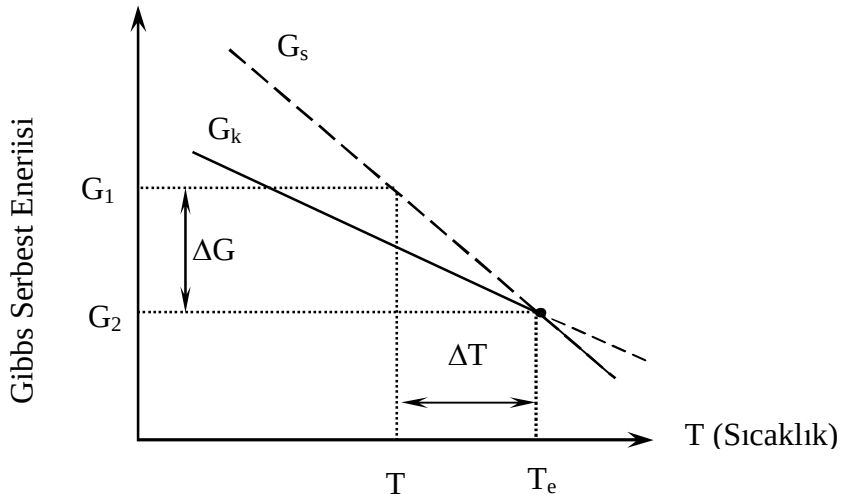
$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad (2.5)$$

şeklinde elde edilir. Sabit basınçta dP=0 olduğundan,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad (2.6)$$

olur. Buradan Gibbs serbest enerjisinin artan sıcaklıkla azaldığı anlaşılmaktadır. İki fazın Gibbs serbest enerjileri Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.2'den



Şekil 2.2. Tek Bileşenli (Saf) Maddelerde Katı ve Sıvı Fazlar için Denge Erime Noktası T_e Civarında Gibbs Serbest Enerjisinin Sıcaklığa Göre Değişimi.

görüldüğü gibi sıvı fazın entropisinin büyük olmasından dolayı sıvının Gibbs serbest enerjisi, katının Gibbs serbest enerjisinden daha hızlı azalmaktadır. T_e (erime sıcaklığı)'na kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha küçüktür. Bu yüzden katı faz kararlı denge durumundadır. Erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda sıvının serbest enerjisi katının serbest enerjisinden daha küçüktür. Dolayısıyla erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıvı faz kararlı denge durumundadır. Erime sıcaklığında, T_e'de ise her iki fazın Gibbs serbest enerjileri aynıdır. Böylece iki faz T_e erime noktasında denge durumunda birlikte bulunurlar.

Eğer bir sıvı, denge erime sıcaklığı T_e'nin altında ΔT kadar aşırı soğutulursa sıvının aniden kendiliğinden katıya dönüşeceği beklenebilir. Oysaki bu her zaman mümkün değildir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller kendiliğinden katı faza dönüşmeden önce 1-5°C'den 300 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar aşırı soğutulabilir [6, 7]. Bunun sebebi ise ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için sıvıdaki atom veya moleküllerin katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını veya embriyoyu oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi faz dönüşümün olabilmesi için Gibbs-Serbest enerjideki değişimin negatif olması gerekir.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.4. Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Teorik Olarak Belirlenmesi

σ_{ks}'nin deneysel olarak ölçümü zor olduğu için teorik yaklaşımlara yönelinmiştir. Burada teorik yaklaşımlar kısaca tartışılacak ve bu yaklaşımlardan tayin edilen σ_{ks} değerleri homojen çekirdeklenme metodu ile elde edilen σ_{ks} değerleri ile karşılaştırılacaktır.

Teorik yaklaşım metotlarından biri olan Skapski [8] metodunda σ_{ks}'nin tayininde en yakın komşu atom bağı bağıntısı göz önünde bulundurulmuştur. Bu yaklaşımda σ_{ks} saf bir maddenin erime noktası için

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_s} + \frac{2}{3}\frac{\Delta V}{V_S}\sigma_{sb} \tag{2.7}$$

şeklinde ifade edildi. Burada m komşu tabakadaki en yakın komşu atomlarının tesir kesitidir. L_f erime gizli ısısı, $\frac{\Delta V}{V_s}$ sıvının molar hacminin bağıl değişimidir. Ω_s tek kat bir tabakadaki atomların bir molünün hacmidir. Skapski teorisiyle σ_{ks}'yi tayin etmek için

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \tag{2.8}$$

olduğu farz edildi. Bu kabul genelde tam olarak doğru değildir. Fakat bazı sistemlerde σ_{kb}, $\sigma_{ks}+\sigma_{sb}$'den daha küçük, diğerlerinde ise σ_{kb}, $\sigma_{ks}+\sigma_{sb}$'den daha büyük olduğu deneysel olarak görülmüştür. Buna rağmen Skapski teorisiyle elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}'nin Turnbull'un teorik homojen çekirdeklenme sonuçları ile iyi uyum gösterdiği görülmektedir [10].

Zadumkin, saf maddeler için elektron-iyon etkileşimi ve sıvı yoğunluğunun değişiminden σ_{ks} ölçümü için benzer bir yaklaşımı öne sürdü. Zadumkin katı-sıvı yüzey enerjisine katkıda bulunan değişik terimleri topladıktan sonra, asıl katkının erimedeki hacim değişiminden (böylece yoğunluk değişimi) ileri geldiğini açıkladı. Mesela, sonucu göstermek için erimede elektron yoğunluğu değişiminin, kütlenin yoğunluk değişimine tamamen bağlı olduğunu, aynı zamanda iyon etkileşimi (metalin elektronik özelliklerinin deneysel sonuçlar tarafından desteklenmediğini öngördü) başına düşen ortalama serbest elektronların sayısında bir değişim olmadığını farzetti [11].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Ewing [12] farklı bir yaklaşımla hem sıvının $\sigma_{cs} = -T_e \Delta S_{ks}$ hem de katının $(\sigma_{cs} = \frac{nL_f}{4N_a})$'nı göz önünde bulundurarak σ_{ks} yüzey enerjisi için farklı bir yaklaşım ileri sürdü ve

$$\sigma_{ks} = \frac{nL_f}{4N_a} - T_e \Delta S_{ks} \qquad (2.9)$$

ifadesini elde etti. Burada n yüzeydeki atomların yoğunluğu, N_a Avagadro sayısı, T_e denge sıcaklığı ve L_f erime gizli ısısıdır. Ewing metodundaki hesaplamalar denge sıcaklığında tek atomlu bir maddenin düzlemsel ve sıkı paketlenmiş katı-sıvı arayüzeyi için yapılmıştır. (2.8) denklemini sağ tarafındaki ilk terimi en yakın komşuluk etkileşimi göz önüne alınarak, ikinci terim ise maddenin büyüyen hacminin radyal dağılımının bilinen değerlerinden elde edildi.

Bu metot Waseda ve Miller [13] tarafından pek çok metalin katı-sıvı arayüzey enerjisini elde etmek için kullanıldı ve elde edilen değerlerin Turnbull'un değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü (Tablo 2.1). Kotze ve Kuhmann-Wilsdorf [14] erime sıcaklığında çoğu metaller için katı-sıvı arayüzey enerjisini büyük açılı tane arayüzeylerinin tane sınır enerjisi σ_{gb}'den hesapladı ve tane sınır enerjisinin yarısı olduğunu gördü. Kotze ve Kuhmann-Wisdorf'un teorik modeli homojen çekirdeklenmenin deneysel sonuçları ile uyum içindeydi. Buna benzer bir metodu Miller ve Chadwick metallerin yüzey enerjilerini tayin etmek için geliştirdiler [15]. Bunların ortaya koyduğu metodda σ_{ks}=0,45σ_{gb}'dir ve tane arayüzey yapısı ile σ_{ks}'nin alaşımın bütün bölgesinde sabit olduğu kabul edildi. σ_{ks} alaşımın konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan $\frac{\sigma_{ks}}{\sigma_{gb}}$ değerinden hesaplandı ve saf maddelerin sonuçlarından alaşım sistemleri için alaşımın bir fonksiyonu olarak bilinmeyenden tespit edildi. Tüm bu teorik hesaplamalarda katı-sıvı yüzey enerjisi ve yüzey dağılımının entropisi ihmal edilmiştir. Miller ve Chadwick'in sonuçlarının homojen çekirdeklenme sonuçları ile oldukça iyi uyum içerisinde olduğu gözlendi [10].

İkili alaşımların yüzey enerjilerini hesaplamak için bir başka metot da termodinamiğin temel kurallarını göz önünde bulundurmak suretiyle Eustathopoulos ve arkadaşları tarafından ortaya atıldı [16, 17]. Burada erimiş B bileşiği ile temas durumundaki A katısının kaba denge geçişi, katı A matrisi içinde küçük B sıvı damlacığının şekli analiz edilerek çalışılmıştır. Denge durumundaki σ_{ks} için bir ifade elde edildi. Bu ifadeden ikili alaşımların yüzey enerjisi tayin edildi [10].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Warren [18] ise ikili sistemlerin yüzey enerjilerini hesaplamak için hem kimyasal dağılımı hem de yapısal dağılımı hesaba katarak benzer bir metot geliştirdi. Bu metot, katı bileşen A ile sıvı bileşen B'nin molar serbest enerjilerini ve dengedeki katı-sıvı arayüzey enerjisinin durumunu esas almaktadır. Denge durumunda fazların molar serbest enerjilerinin bileşimin bir fonksiyonu olduğu kabul edildi. Çünkü sıvıdaki atomların bir kısmı katı içerisine, katıdaki atomların bir kısmı da sıvı içerisine nüfuz edecektir. Bu ise arayüzeydeki dağılmadan dolayı arayüzey enerjisinde bir miktar artışa sebep olacaktır. Ayrıca bu dağılımın kimyasal bileşene (molar serbest enerjiye) olan etkisi ve yapısal dağılımın σ_{ks} üzerine olan etkisi alaşımlar için hesaplandı. Miedema ve Broeder [19] ile Nalson ve Tiller [20], bileşiklerden A bileşeninin sıvı olduğunu farz ederek saf maddelerin ve ikili alaşımların yüzey enerjilerinin ölçümü için Warren'in metoduna benzer bir metot kullandılar. Gerçekte birçok ikili denge faz diyagramlarından görüleceği gibi ne katı faz ne de sıvı faz tek bir bileşenin fonksiyonudur. Her iki faz da bütün durumlarda her iki bileşene bağlıdır. Dolayısıyla σ_{ks}'nin çok hassas olarak ölçülmesi için her iki bileşenin fazlara olan etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle bu modelde hem fiziksel hem de kimyasal katkılar göz önünde bulundurularak katı-sıvı yüzey enerjisi için

$$\sigma_{ks} = 2{,}5x10^{-9}\frac{\Delta H_f}{V_m^{2/3}} + \frac{S^* T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (2.10)$$

denklemi elde edildi. Burada ΔH_f molar donma ısısı ve S^* entropi değişimidir. Ewing metodu gibi burada da arayüzeye yakın bölgede erime entropisinin sıvının hacim entropisi ile karşılaştırıldığında azaldığı farzedildi. Bu metot sıvının bir, katının bir bileşeni olduğu göz önünde bulundurularak ikili malzemelere uygulandı.

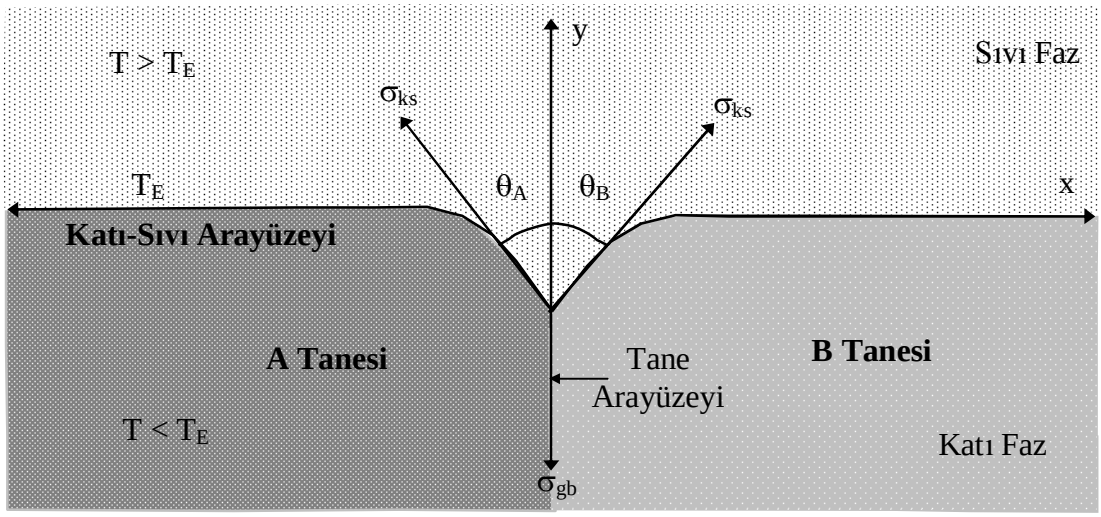
Oysa ne sıvı ne de katı faz tek bir bileşimin fonksiyonudur. Fazlardaki her iki bileşenin etkileri hesaplanmalıdır.

2.5. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Deneysel Olarak Belirlenmesinder Kullanılan Tane Arayüzey Oluğu Metodu

Bu metot da diğer deneysel metotlar gibi Gibbs-Thomson denklemine dayanmaktadır. Tane arayüzey olduğu deneysel olarak σ_{ks}'yi ölçmek için en uygun metottur. Çünkü oluk şekli, saf maddelerde, saf olmayan maddelerde, saydam veya saydam olmayan maddelerde farklı yollarla elde edilebilir.

Bu metotla makroskobik sistemlerin yüzey enerjilerinin ölçümünün en cazip yönü, doğrudan tane arayüzey oluklarının denge durumlarını gözleyebilmektir.

Bu oluklar, uygulanan bir sıcaklık gradyentinde oluşan katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeylerinin kesiştiği yerde oluşmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Tane arayüzey oluğunun şematik gösterimi.

Arayüzey eğriliğinin x–y düzlemindeki oluğun tabanına doğru artması (eğrilik yarıçapı r'nin küçülmesi) Gibbs-Thomson denklemine göre arayüzey sıcaklığını dengeler. Oluk bölgesinde arayüzey üzerindeki her bir noktada bölgesel eğrilik $\left(\frac{\bar{2}}{r}\right) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ile verilir. Burada r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyinin, düzlemsel bir tane arayüzey ile kesiştiği durumda $r_2=\infty$ dur, yani $\frac{1}{r_2} = 0$ olur. Geriye kalan $\frac{1}{r_1}$ eğriliğinin, denge sıcaklığında ΔT_r aşırı soğuması ile ilişkisi aşağıdaki Gibbs-Thomson denklemiyle

$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S_f r} \qquad (2.11)$$

olarak yazılabilir. Burada ΔS_f birim hacim başına erime entropisidir. Uygulanan sabit sıcaklık gradyentinde oluşan dengedeki tane arayüzey oluk şeklini $K_k = K_s$ için Bolling ve Tiler [21] $K_k \neq K_s$ için Nash ile Glicksman [22] denklem (2.11)'i kullanarak iki boyutta teorik olarak incelemişlerdir. Burada K_k katı fazın ve K_s'de sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır. Jones ve Chadwick [23,24], Nash-Glicksman [22], Jones [25, 26], Schaefer ile arkadaşları [27]

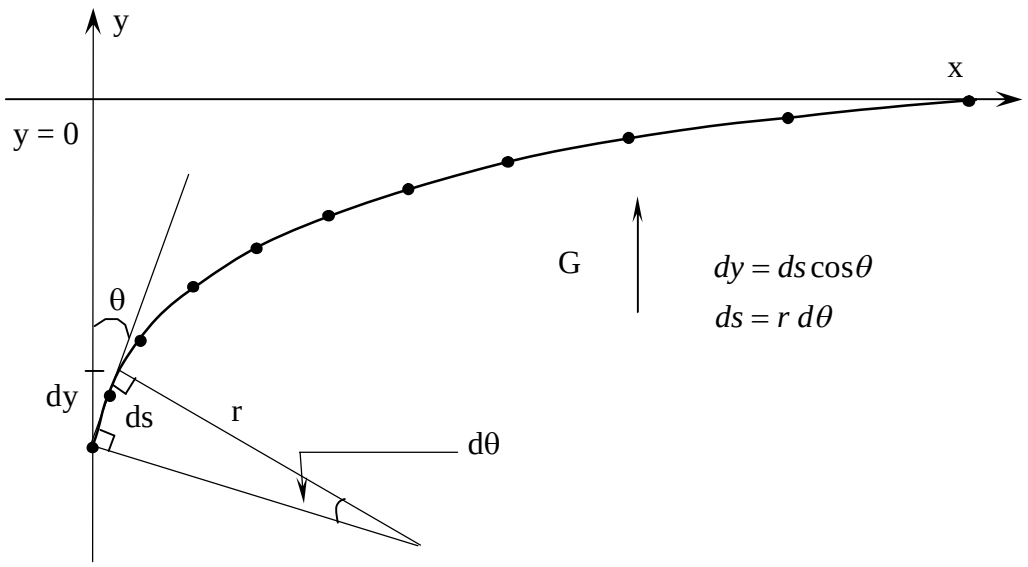
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

deneysel olarak saydam organik maddelerde uygulanan sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlediler ve (2.11) denklemini kullanarak katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks}'yi tayin ettiler.

2.5.1. Gündüz ve Hunt Tekniği

Schaefer ve arkadaşlarının saydam organik maddeler için geliştirmiş olduğu tekniği Gündüz ve Hunt, saydam olmayan ikili metalik alaşımlara uyguladı. Saydam olmayan maddelerde sabit bir sıcaklık gradyentinde tane arayüzeyinde oluşan oluk şekillerini gözlemek pek mümkün görünmüyordu. Gündüz ve Hunt [28, 29], bir deneysel teknik geliştirerek bu zorluğun üstesinden geldiler. Geliştirdikleri deneysel teknikte silindiriksel bir numune merkezden ince bir ısıtıcı telle ısıtılırken numunenin dış kısmı su soğutmasıyla soğutularak numune üzerinde radyal bir sıcaklık gradyenti oluşturdular. Numunenin sıcaklığını ± 0,1°C'de kontrol ederek uzun bir süre sabit sıcaklık gradyentinde numuneyi bekletip katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesini sağladılar. Katı-sıvı arayüzeyi dengeye geldikten sonra ani soğutma yaparak ani soğumuş sıvı ile katı fazı beraber gözleme imkanını buldular. Düşey eksensel yöndeki sıcaklık gradyenti ise sıfır olmalıdır.

Ani soğutma yapılan numune ilk olarak enine doğrultuda yaklaşık 25 mm uzunluğunda parçalara ayrılır. Kesilen her bir parça kendi aralarında tekrar silindir ekseni boyunca boyuna kesilir. Daha sonra numune parlatılır, dağlanır ve fotoğrafları çekilir.



Şekil 2.4. Oluk Şeklinden Faydalanarak σ_{ks} Hesaplamada Kullanılan θ, dθ, ds, x, y ve Koordinatlarının Şematik Gösterimi.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Gündüz ve Hunt'ın deneysel tekniğinin diğer bir farklılığı, deneysel olarak elde edilen tane arayüzey oluk şekli üzerindeki her bir noktanın sıcaklığını veren bir bilgisayar programı geliştirdiler. Bu program ısı akışı problemini uygun sınır şartları altında çözmek esasına dayanmaktadır. Bu araştırmacılar (2.11) denklemini y yönünde integre ederek (Şekil 2.4) Gibbs-Thomson denkleminden

$$\int_0^y \Delta T dy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S *} \int_0^y \frac{1}{r} dr \qquad (2.12)$$

'yı elde ettiler. Denklemin sol tarafı hesaplanan ΔT değerleri kullanılarak belirtilen aralıkta integre edildi ve denklemin sağ tarafı da oluk şekillerinin ölçümünden hesaplandı. Denklemin sol tarafına bakıldığında, her iki fazın termal iletkenliklerinin farklı olduğu malzemeler için hesaplanan Gibbs-Thomson sabiti olduğu görülür. Bu bilgisayar programını kullanabilmek için, katı fazın sıcaklık gradyenti G_k ve katı fazın iletkenlik katsayısı K_k ve sıvı fazın iletkenlik katsayısı K_s bilinmelidir. Gibbs-Thomson katsayısının doğruluğu bu değerlerin doğru olarak elde edilmesine bağlıdır.

Gündüz ve Hunt [28, 29], termal çiftlerle sıcaklık gradyentini ölçmek yerine, silindirik bir numune üzerindeki ısı akışını gözönüne alarak r_1 ve r_2 yarıçapları arasındaki sıcaklık gradyentini;

$$G = -\frac{Q}{2\pi L K_k} = -\frac{T_1 - T_2}{r \ln \frac{r_2}{r_1}} \qquad (2.13)$$

denklemini kullanarak ölçtüler. Burada Q, giriş gücü, K_k katının ısı iletkenlik katsayısı, r_1 ve r_2, T_1 ve T_2 sıcaklıklarının ölçüldüğü radyal uzaklıktır. Q, K_k ve r değerlerinin ölçümünden gelecek hatanın küçük olması için her bir oluğa ait sıcaklık gradyentini çok hassas olarak ölçtüler. Ötektik bileşiminde katı fazın ısı iletkenlik katsayısı radyal ısı akış fırını, katı–sıvı fazların ısı iletkenlik katsayısı oranları ise doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak elde edildi.

Maraşlı ve Hunt bu deneysel tekniği erime sıcaklığı 600°C'nin üzerinde olan ikili metalik ötektik ve peritektik alaşımlar için geliştirdi. Maraşlı ve Hunt, ötektik alaşımlarda ötektik bileşim civarından çalışıldığı zaman katı-sıvı yüzey enerjilerinin ölçümünün yanında katı-katı yüzey enerjilerinin de ölçülebileceğini ortaya koydular. Al-$CuAl_2$ sisteminde ilk defa katı Al-katı $CuAl_2$ arayüzey enerjisini ölçerek çekirdeklenme ve ötektik büyütme teorilerini deneysel olarak test etme imkanı buldular [30].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Bayender(Saatçi) ve arkadaşları [31, 32] Maraşlı'nın saydam organik malzemeler için kurmuş olduğu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden Camphene ve Pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Uçkan [33], aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Succinonitrile-Carbon Tetrabromür ve Succinonitrile-Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti. Saatçi [10], bu deneysel metodu kullanarak Pb-Cd ve Sn-Zn ikili ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Erol ve arkadaşları [59, 60] Bi-Cd alaşımı için Bi ve Cd'nin katı-sıvı arayüzey enerjisini, Keşlioğlu [34-37] ise Al-Zn ötektik sistemindeki ötektoid β fazının katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmüşlerdir. Pamuk ve arkadaşları [38] Cd-Zn, Çimen ve arkadaşları [39] ise Cd-Sn ikili metalik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

2.6. Isıl İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Isıl iletkenlik ya da termal iletkenlik, fizik'te malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özelliktir [40]. κ harfi ile ifade edilir. Sürekli rejim şartları altında ve ısı transferi sadece sıcaklık gradyenine bağlı olduğunda;

$$\kappa = \frac{Q}{t} \times \frac{L}{A \times \Delta T} \tag{2.14}$$

Isıl iletkenlik = ısı akış oranı × mesafe / (alan × sıcaklık farkı)

Burada Q ısı miktarı, L malzemenin kalınlığı, t birim zaman, A ısı geçişinin olduğu yüzey alanı, ΔT ısı geçişine sebep olan sıcaklık farkıdır. Isıl iletkenlik, detaylı olarak maddenin yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.

Katılarda ısıl iletkenliğin deneysel olarak belirlenmesinde farklı metotlarla, değişik sıcaklık aralıklarında ve çeşitli sınıflardan materyallerin değişik aralıklarda sahip olduğu ısıl iletkenlik değerlerinin ölçümü mümkündür. Bilhassa bilinen materyallerin ısıl aralığından hareketle diğerleri için tüm gerekli şartlar hakkında ölçümü uygun olan bir metot tercih edilebilir.

Isıl iletkenliğin ölçümü için çeşitli metotlar iki kategoriye ayrılmıştır; sabit durum ve geçiş hali metotları. Sabit durum metodunda ölçüm, örnek numunenin sabit zamana tabi tutulan sıcaklık profili ve ısıl iletkenlik direkt olarak birim alandan geçen ısı akışı gereğince ve sıcaklık gradyentinden sonra dengeye gelişiyle belirlenir. Geçiş hali metodunda, zamanla numune başkalaşımında sıcaklık bölüşümü ve çoğunlukla ısıl yayınma katsayısı bulunan

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

sıcaklık değişiminin ölçülmesi ısı akışının derecesinin ölçümünü değiştirir. Isıl iletkenlik; ısıl yayınma katsayısı ile birlikte başka bir bilgi, yoğunluk ve özgül sıcaklık ile ilgili deney numunesi için ayrıca hesaplanır.

Katıların ısıl iletkenliğinin deneysel çalışması, 18. yy da Benjamin Franklin'le başlamıştır [41]. Daha sonra birçok bilim adamı bu konuda çalışma yapmıştır [42,43]. Isıl iletkenliğe ilişkin bir takım metallerde belli başlı postülalar ise Wiedemann-Franz Kanunu olarak belirlendi.

2.7. Elektriksel İletkenlik

Elektrik yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli yüklü taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve şu şekilde gruplandırılır.

Tablo 2.1. İletkenliğin sınıflandırılması

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK		
Elektronik İletkenlik (Yük taşıyıcılar elektronlar)	**İyonik İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-}, Li^{+})	**Karma İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar + elektronlar)
1.Metalik İletkenlik (Au,Cu)	1.Katı Elektrolitler (Zirkonyum tabanlı katı elektrolit)	δ-Bi_2O_3 Fazı
2.Yarıiletkenlik (Si, Ge, polimer)	2.Süper İyonik İletkenlik (SrF_2)	
3.Süper İletkenlik (Hg, Al, MgB_2)	3.Hızlı İyon İletkenliği ($Tl_3Cu_2Cl_5$)	

Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri

Malzeme		**İletkenlik $(\Omega.cm)^{-1}$**
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	$<10^{-16} – 10^{-2}$
	Katı Elektrolitler	$10^{-1} – 10^{3}$
	Sıvı Elektrolitler	$10^{-1} – 10^{3}$
Elektronik İletkenler	Metaller	$10^{3} – 10^{7}$
	Yarıiletkenler	$10^{-3} – 10^{4}$
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile gerçekleşebilir. Yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir.

2.7.1. Özdirencin Ölçülmesi

İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$\frac{V}{I} = R \qquad (2.15)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [43].

Malzemelerin özdirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir akım kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddeti ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

$$R = \frac{V}{I} \qquad (2.16)$$

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır. Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ özdirenç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin özdirencini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin özdirenci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Özdirenç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [44].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\rho = \frac{V}{I}.G \qquad (2.17)$$

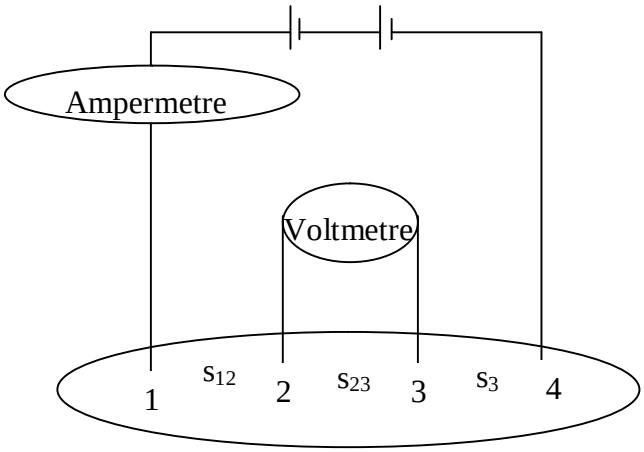
Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve *"Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü"* (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır.

2-nokta ölçümü (two point probe) ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (probe, pin) (R_{prob}), gerekirse probları numuneye tutturan iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin hesaplanan ρ özdirenci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontakların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan problardır. Problar genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapılır. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin belirlenmesinde ortaya çıkar.

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Dört nokta d.c. (four point probe) elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin özdirencidir. Bu sebeple ölçümlerde dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniği kullanılmıştır.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, diğer ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 2.5).

Şekil 2.5'de görüldüğü gibi 1.ve 4. problardan akım ve 2.ve 3. problardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



Şekil 2.5. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

Bu ölçüm tekniğinde özdirenç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}}.G \qquad (2.18)$$

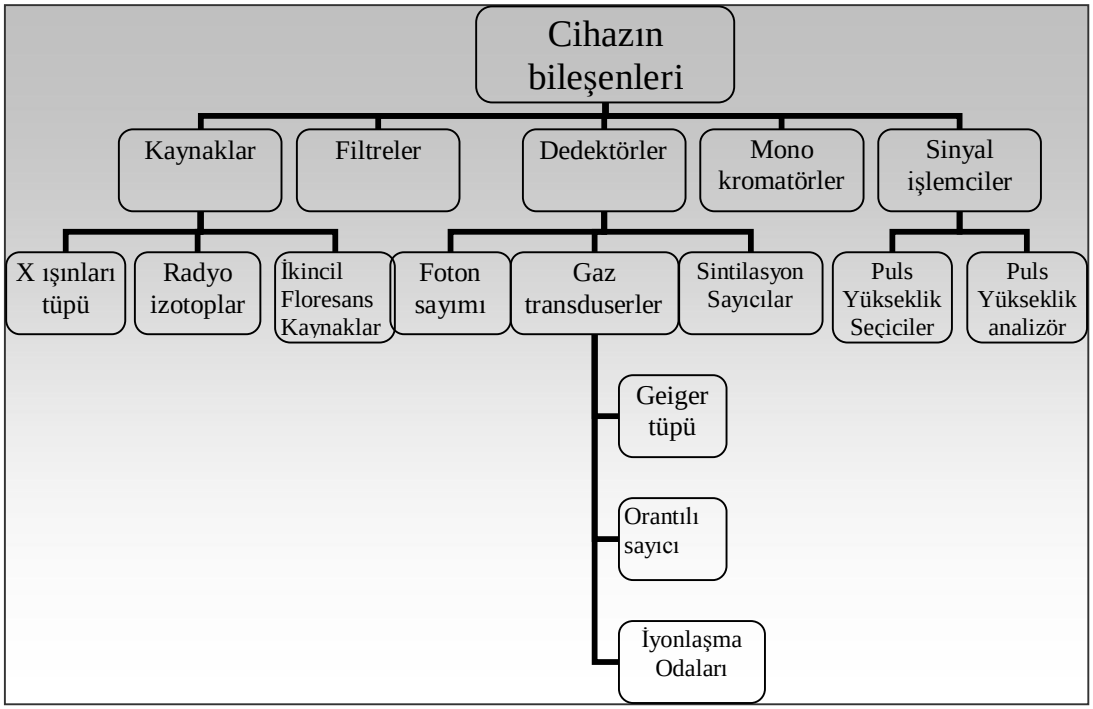
Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada *s* ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 2.5). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ özdirenç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı düzendir.

2.8. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.6' daki blok diyagramına sahiptir.

Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim

analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılmasında; bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [45,46].



Şekil 2.6. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri

Ayrıca XRD çalışmaları, metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristallin bileşiklerinin kalitatif (hangi element veya bileşiklerden meydana geldiğini bulmaya yarayan analiz dalıdır) olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif (bileşenlerden her birinin ne yüzdede olduğunu bulmaya yarayan analiz dalıdır) bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için x-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [45,46].

2.8.1. Kristal Yapı Analizi

Toz difraksiyon yönteminde, analitik difraksiyon çalışmaları için kristal numune, homojen durumda olur, çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlenirler; böylece bir x-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansıması için Bragg şartını (2.14) yerine getirecek şekilde yönlenmiş olması beklenir.

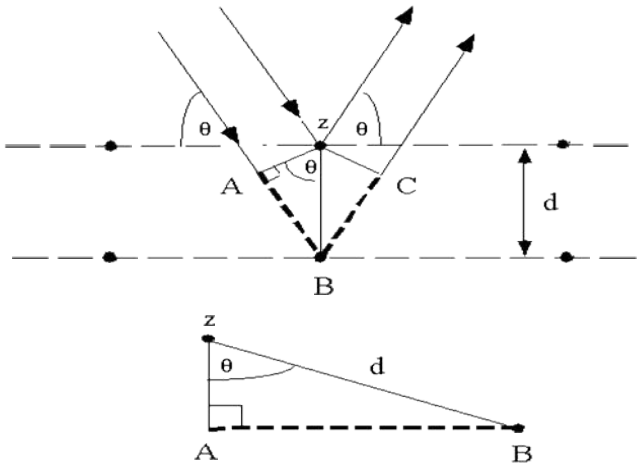
Bu çalışmada numunelerin ölçüme hazırlanması, dökümü yapılan numunenin kesilip, kalın ve ince parlatma aşamalarından geçirilmesi şeklindedir.

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıkla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar. Kristali tanıtacak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 2.7'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 2.7'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB}+\overline{BC}=2d\sin\theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, nλ, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı 2dsinθ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [45,46].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \qquad (2.19)$$

(2.19) ifadesine göre difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle belli bir açı yapması gereklidir. Aynı zamanda gelen ışınların dalga boylarının d düzlemler arası mesafeden küçük olması ya da ona eşit olması gerekmektedir ($\lambda \leq 2d$). Bu da difraksiyon için gerekli şartları belirlemektedir.



Şekil 2.7. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Yüzeyi parlatılmış metal örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır [45].

2.9 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçümleri

2.9.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karekterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskoptur, ancak optik mikroskobunun sınırlı bir değeri vardır. Çalışılan numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün üzerindedir. Bundan ötürü yüksek çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütmelerde (200000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine imkan sağlar. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde)

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [46].

Taramalı elektron mikroskobunda, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan x- ışını emisyonudur [46].

Şekil 2.8'de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak simetrik silindirik olup, 10 – 15 cm yüksekliğindedir.

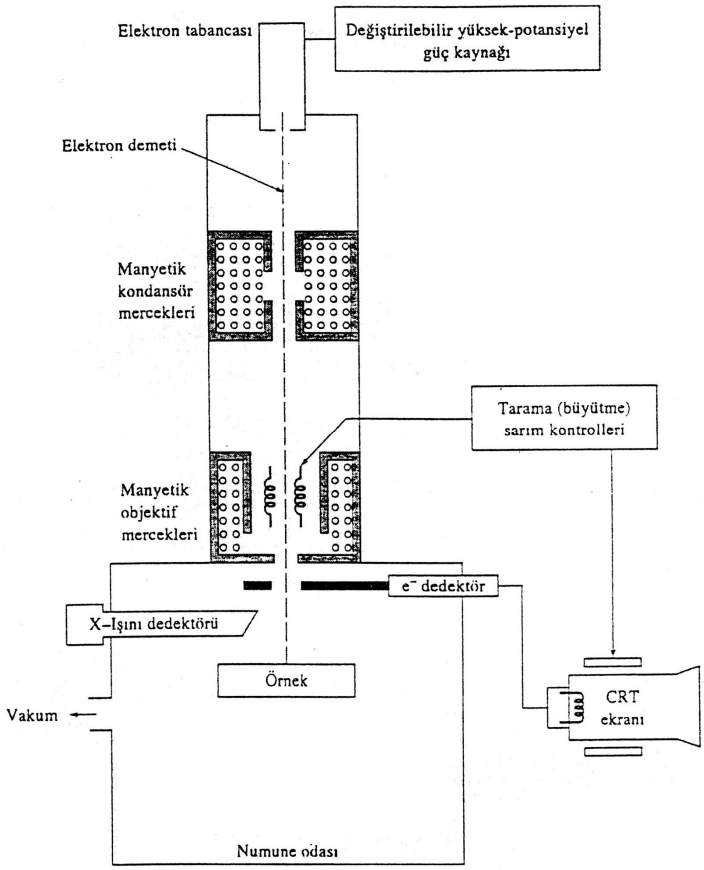
SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır.

Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [45].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \qquad (2.20)$$

(2.20) denklemi ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M)



Şekil 2.8. Taramalı Elektron Mikroskobunun Blok Diyagramı.

arttırılabilinir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10x) 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar [45].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [45].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser (elektriksel olmayan büyüklükleri elektriksel hale getiren eleman) tipi X-ışınları sintilasyon (parıldama) transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [45].

SEM ve EDAX (enerji dispersif x ışınları analizi) ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer - Warren eşitliği (2.21) kullanılarak, yapıyı karekterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplandı.

$$D = 0.9\,\lambda / (B \cos\theta_B) \qquad (2.21)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (2.22) eşitliği kullanılır.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$B^2 = B^2_{\mathrm{m}} - B^2_{\mathrm{s}} \tag{2.22}$$

(2.21) eşitliğindeki B_{m} ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_{s} yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [47].

Şekil 2.9 Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

GEREÇ VE YÖNTEM

3. GİRİŞ

Sn-Zn alaşımları yıllardan beri çok çeşitli uygulamalarda kullanıldı. Sn ve Zn gibi metal gurubu alaşım elementleri genellikle yüzey korozyon koruyucu kaplaması ve malzemeleri çekme işlemi için kullanıldı. Sn ve Zn' nin erime noktalarının düşük olmasından dolayı, lehimlerin Sn ve Zn içermelerinden dolayı lehimleme işlemleri için kullanıldı. Önceleri genellikle Pb (kurşun) içerikli lehimler yaygın olarak kullanılıyordu. Endüstrideki Pb kullanımı kuvvetle önerilmesine rağmen, zehirli özelliklerinden dolayı uygulamaları kısıtlanmıştır. Pb tabanlı lehim malzemelerinin kullanımı yerine, Sn-Zn alaşımlarının lehimleme işlemi için alternatif seçeneklerden birisi olarak önerilmektedir. Yeni lehimler, düşük erime sıcaklığı, maliyet, termofiziksel ve işlem özellikleri vs. gibi değişik ihtiyaçları tamamlamalı. Bu nedenle, alaşımların bu tür oluşumları hem akademik hem de teknolojik amaçlar açısından çok önemlidir.

Cd-Sn alaşımları da Sn ve Zn alaşımları gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Cd ve Sn gibi aynı grup elementleri olan malzemeler genellikle yüzey korozyon koruyucu kaplaması ve için kullanılır. Cd ve Sn alaşımları, Cd ve Sn nin düşük erime noktası sebebiyle lehimleme işlemlerinde kullanılmaktadır [48-50]. Önceleri genellikle, kurşun içeren lehimleme malzemeleri kullanılmaktaydı. Ancak kurşunun sağlık açısından sakıncalarından dolayı kurşun bazlı lehimleme malzemeleri yerine Cd-Sn alaşımlarının lehimleme süreçlerinde en iyi alternatif seçimlerden birisi olduğu düşünülmektedir. Yeni lehimleme malzemelerinde düşük erime sıcaklıkları, uygun ücret, termofiziksel ve işleme özellikleri gibi çeşitli ihtiyaçların yerine getirilmesi bekleniyor [51-54]. Bundan dolayı alaşım seçimi önemlidir, hem akademik noktaları göz önüne almalı, hem de teknolojik uygulamalara açık olmalıdır.

Bu proje dahilinde yapılan çalışmalarda Cd-Sn ikili metalik alaşımında Saf Cd, Cd-% 2.5 ağ. Sn, Cd-% 22.5 ağ. Sn, Cd-% 33.5 ağ. Sn, Cd-% 88 ağ. Sn ve Saf Sn olmak üzere altı farklı numunede çalışma yapılmıştır. Aynı şekilde Sn-Zn ikili metalik alaşımında ise Saf Sn, Sn-% 1 ağ. Zn, Sn-% 8.9ağ. Zn ve Saf Zn olmak üzere dört farklı numune için çalışma yapılmıştır. Her iki ikili metalik alaşım için elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta d.c. iletkenlik metodu ile alındı. Gözlenen iletkenlik değerleri sıcaklığa ve kompozisyona bağlı olarak grafiklendi. Yine aynı numunelerin $2\Theta = 10^{o}–90^{o}$ tarama açısıyla $0{,}002^{o}$/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. XRD Evaluation paket programıyla karışımlara ait her toz deseni

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

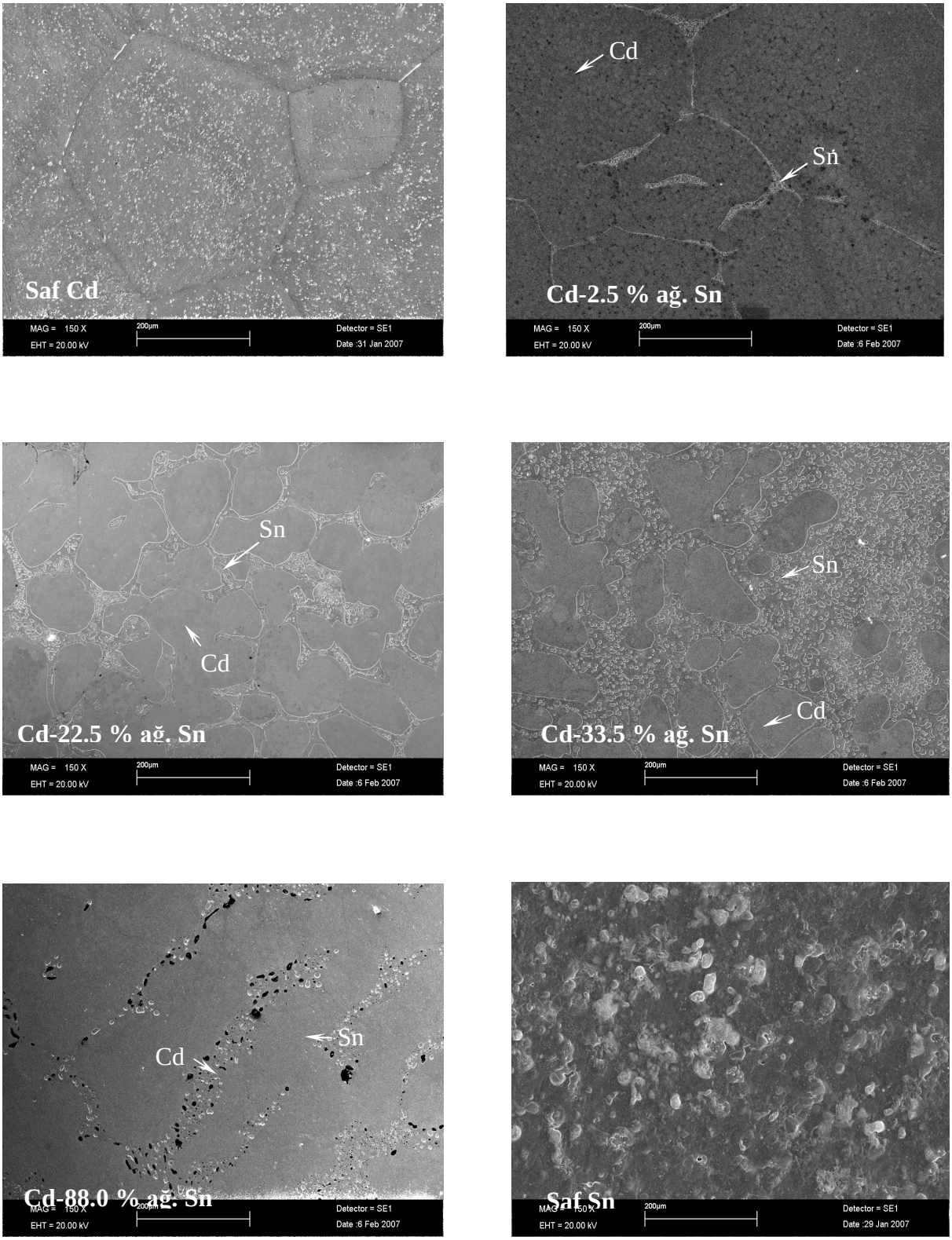
incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (*a, b, c*), Miller indisleri (*h, k, l*) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

Cd-Sn ve Sn-Zn ikili metalik alaşımlarında katı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarının ölçümü de radyal ısı akış fırını kullanılarak gerçekleştirildi.

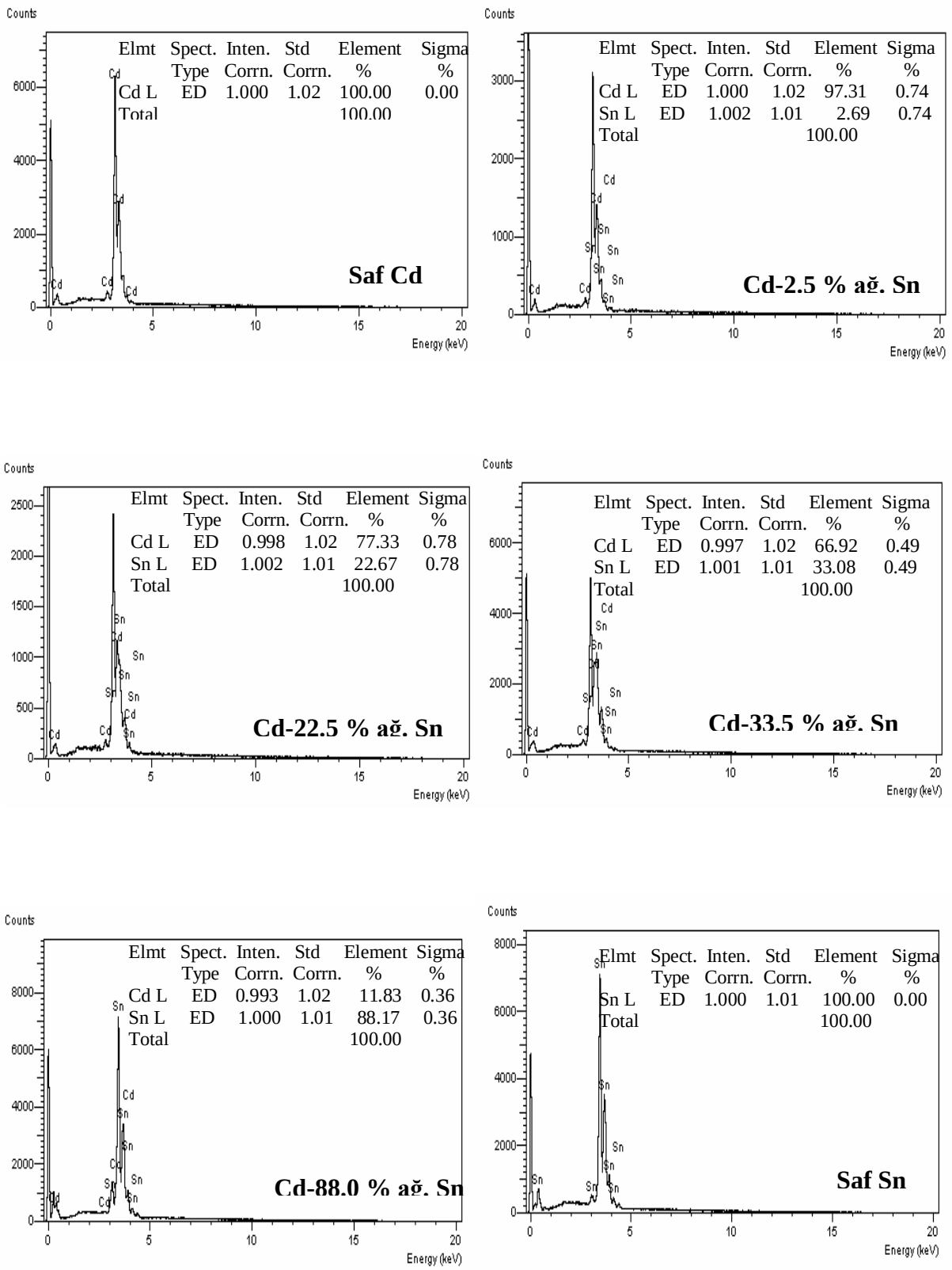
BULGULAR

Cd-Sn İkili metalik alaşımı için çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar şunlardır:

Cd-Sn ikili metalik alaşımında daha öncede belirtildiği gibi Saf Cd, Cd-% 2.5 ağ. Sn, Cd-% 22.5 ağ. Sn, Cd-% 33.5 ağ. Sn, Cd-% 88 ağ. Sn ve Saf Sn olmak üzere altı farklı numunede çalışma yapılmıştır. Öncelikle bu numunlerin hepsinin ayrı ayrı SEM görüntüleri alınmış ve mikroyapıları belirlenmiştir. Cd-Sn ikili metalik alaşım numunlerinin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 3.1 ‘de gösterilmektedir. Elde edilen numunlerin her biri için elektronmikroskobunda EDX incelemesi yapılıp grafikleri Şekil 3.2 ‘de gösteridiği gibi elde edilmiştir. Ayrıca yine aynı alaşım için elektriksel iletkenlik ölçümleri değerleri dört nokta d.c. iletkenlik metodu ile alındı ve elde edilen değerler Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 ‘de gösterilmiştir. Son olarak Cd-Sn İkili metalik alaşımında termal iletkenlik dataları radyal ısı akış fırınında bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüş ve Şekil 3.6 da verilmiştir. Ayrıca çalışmada elde edilen veriler tablo 1 de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

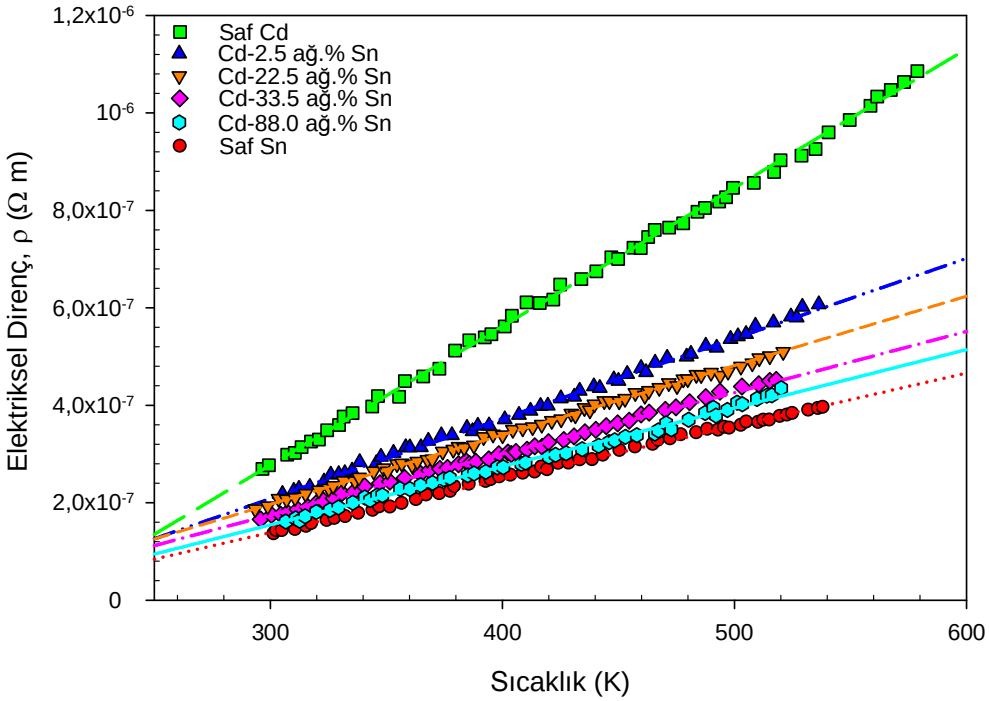


Şekil 3.1 Cd-Sn İkili metalik alaşımında SEM mikroyapıları

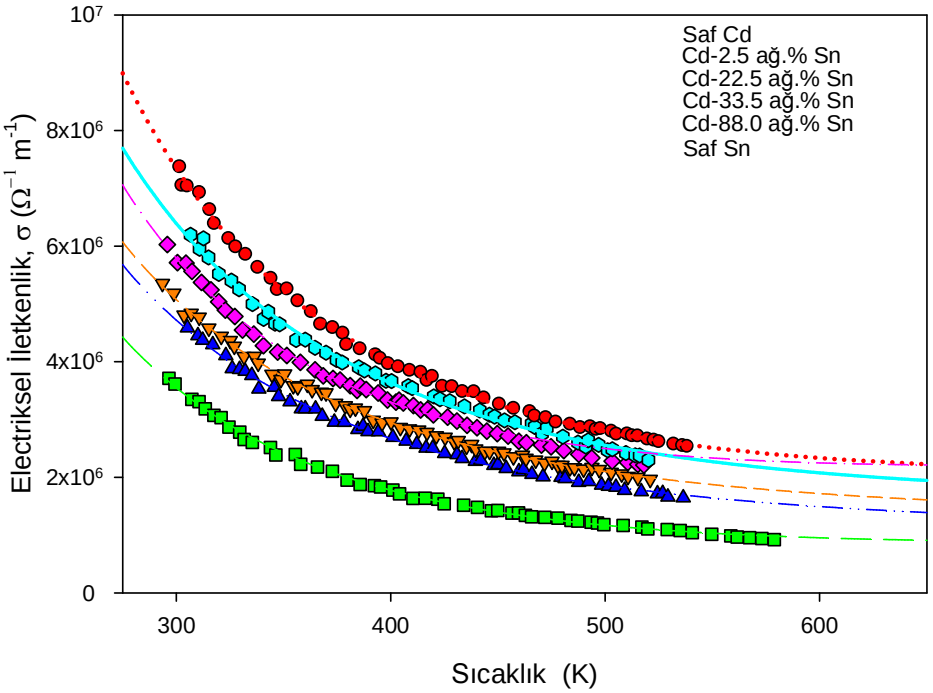


Şekil 3.2 Numunelerin EDX analizleri.

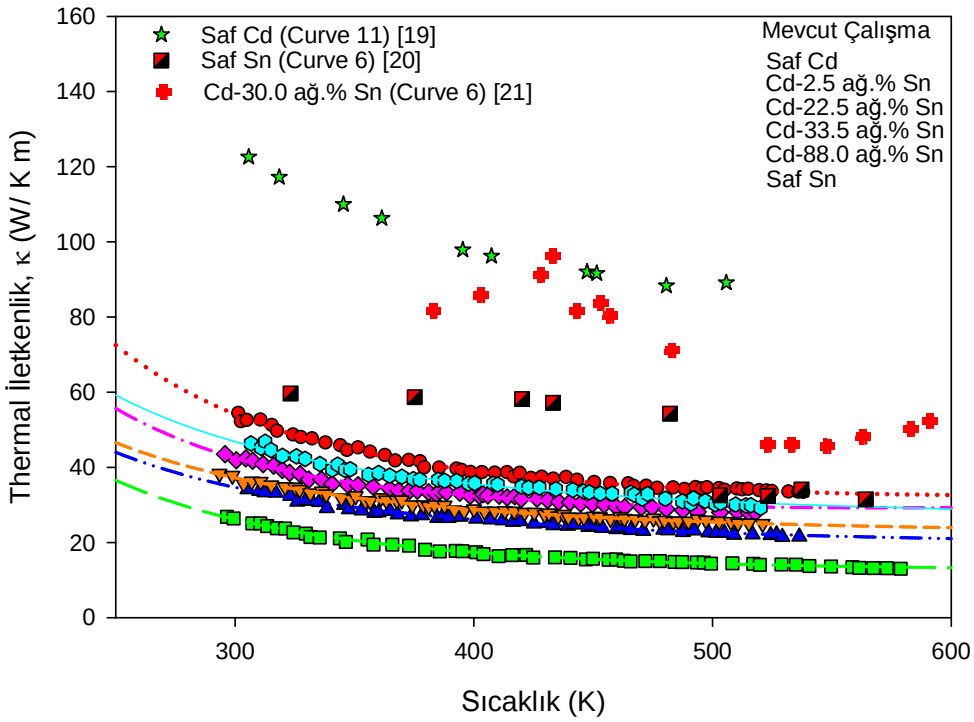
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com



Şekil 3.3 Cd-Sn İkili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.4. Cd-Sn İkili metalik alaşımında elektriksel iletkenliğin sıcaklık ve bileşime bağlılığı.



Şekil 3.5. Cd-Sn İkil metalik alaşımında termal iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

Tablo 3.1 Cd-Sn ikili metalik alaşımında 300 K ve 500 K aralığında direncin sıcaklık katsayısı ve direnç, elektriksel iletkenlik ile termal iletkenlik değerleri.

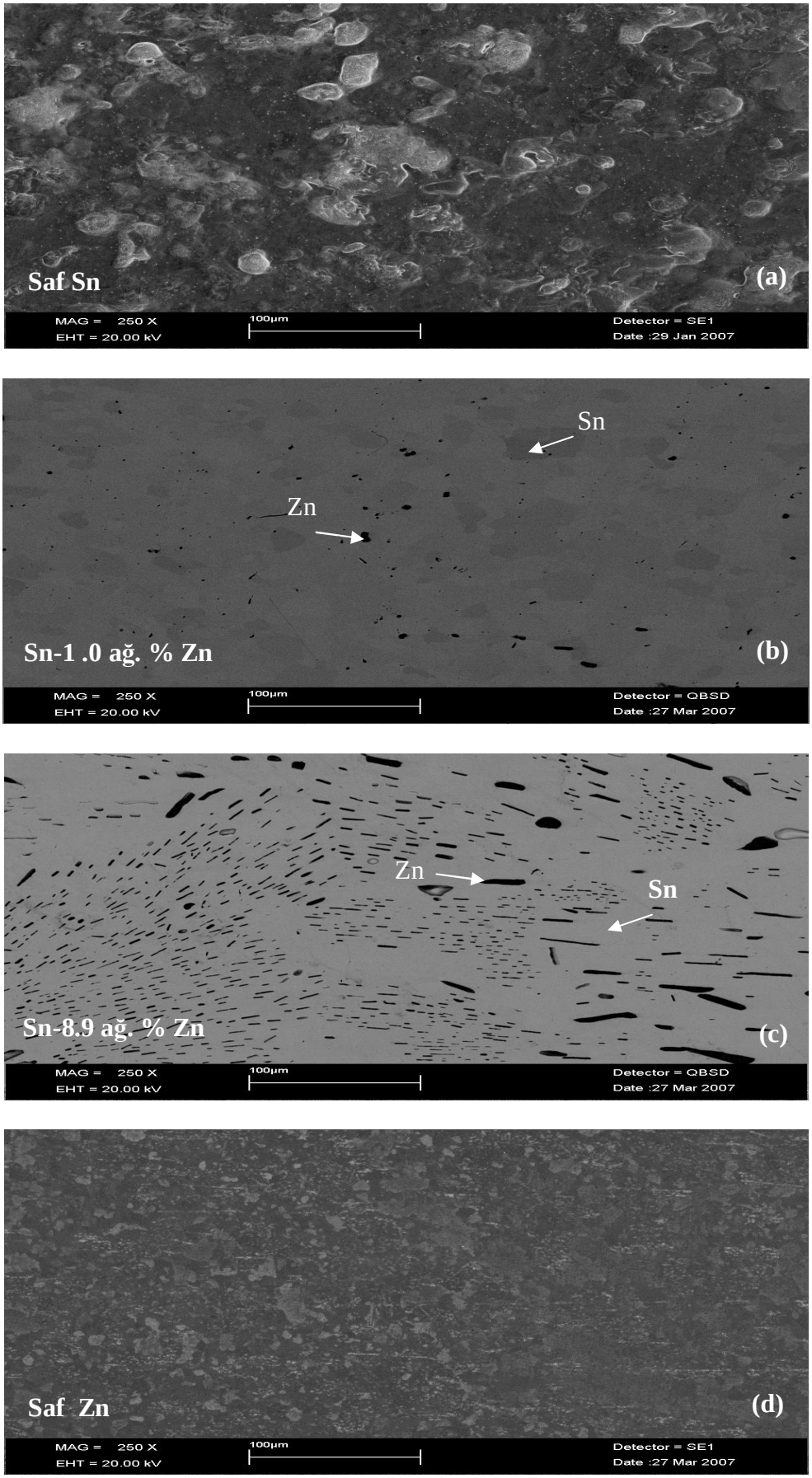
Numuneler	Elektriksel Direnç ρ (10^{-7} Ω m)		Elektriksel İletkenlik σ (10^{6} Ω^{-1} m^{-1})		Thermal İletkenlik κ (W/Km)		Direncin Sıcaklık katsayısı, α (10^{-3} K^{-1})
	T=300 K	T=500 K	T=300 K	T=500 K	T=300 K	T=500 K	ΔT=300 K -500 K
Saf Cd	2.77	8.46	3.61	1.18	26.39	14.40	10.27
Cd-2.5 % ağ. Sn	2.18	5.41	4.59	1.85	34.17	22.60	7.41
Cd-22.5 % ağ. Sn	1.93	4.79	5.18	2.09	37.79	25.58	7.41
Cd-33.5% ağ. Sn	1.75	4.38	5.71	2.28	41.90	28.00	7.51
Cd-88.0 % ağ. Sn	1.61	4.05	6.20	2.47	46.37	30.17	7.58
Saf Sn	1.36	3.58	7.37	2.79	54.27	34.27	8.16

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

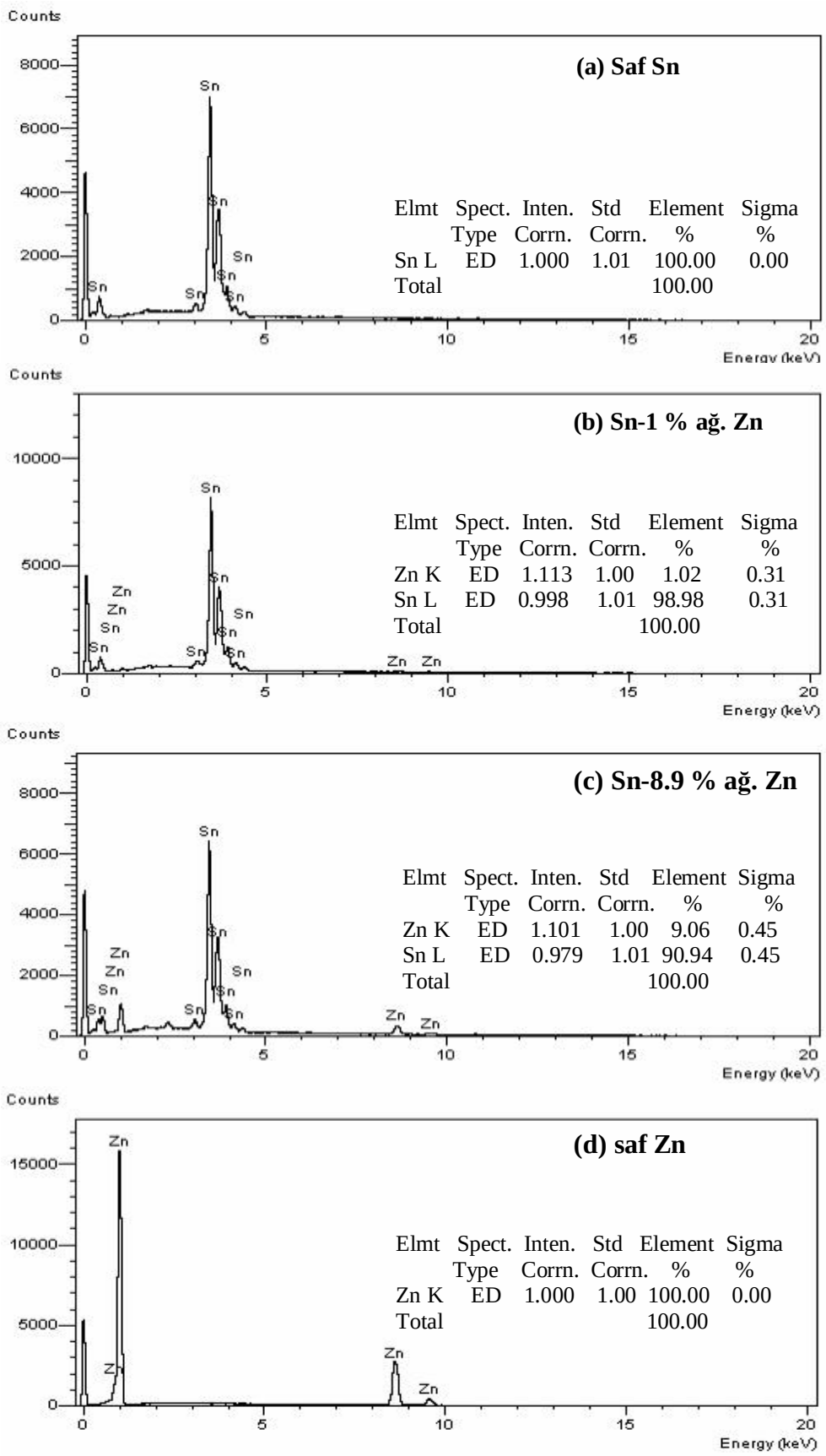
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Sn-Zn İkili metalik alaşımı için çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar şunlardır:

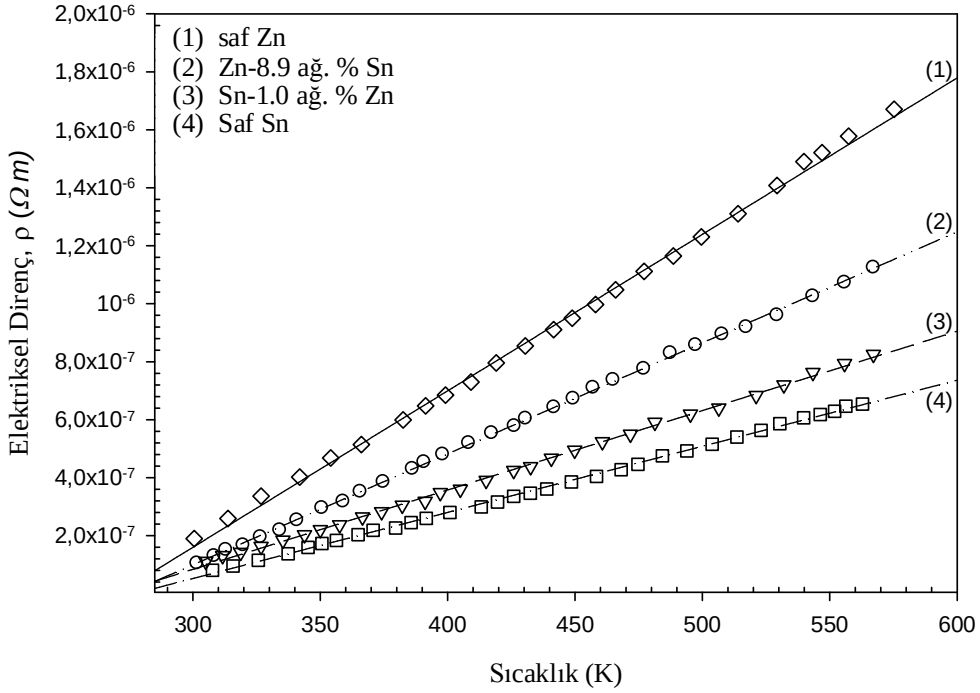
Sn-Zn ikili metalik alaşımında daha öncede belirtildiği gibi Saf Sn, Sn-% 1 ağ. Zn, Sn-% 8.9ağ. Zn ve Saf Zn olmak üzere dört farklı numune için çalışma yapılmıştır. Öncelikle bu numunlerin hepsinin ayrı ayrı SEM görüntüleri alınmış ve mikroyapıları belirlenmiştir. Sn-Zn ikili metalik alaşım numunlerinin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 3.6 ‘da gösterilmektedir. Elde edilen numunlerin her biri için elektronmikroskobunda EDX incelemesi yapılıp grafikleri Şekil 3.7 ‘de gösteridiği gibi elde edilmiştir. Ayrıca yine aynı alaşım için elektriksel iletkenlik ölçümleri değerleri dört nokta d.c. iletkenlik metodu ile alındı ve elde edilen değerler Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 ‘da gösterilmiştir. Son olarak Sn-Zn ikili metalik alaşımında termal iletkenlik dataları radyal ısı akış fırınında bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüş ve Şekil 3.10 ‘da verilmiştir. Ayrıca çalışmada elde edilen veriler tablo 2’ de ayrıntılı olarak sunulmuştur.



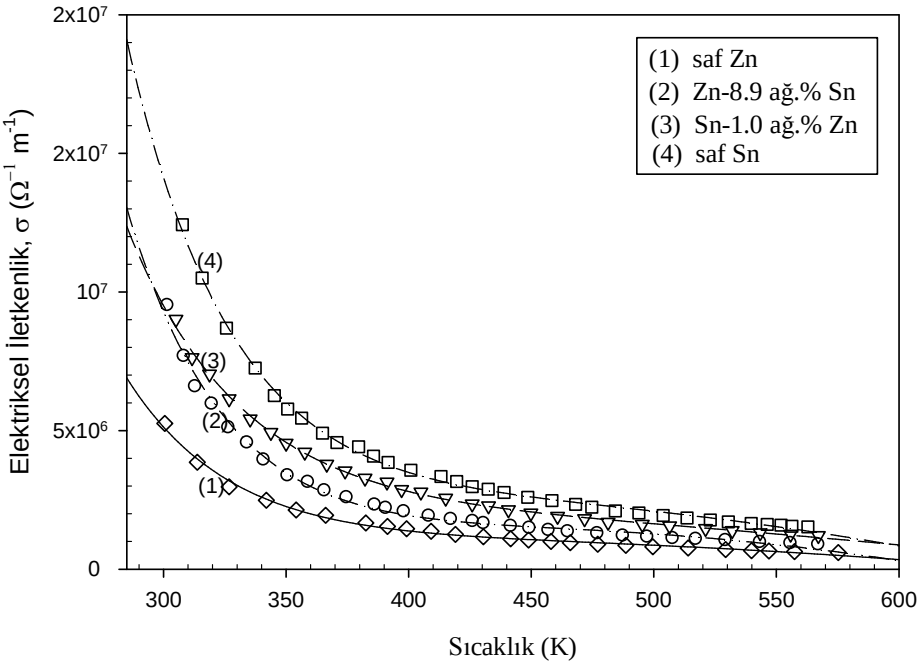
Şekil 3.6. Sn-Zn ikili metalik alaşımında SEM mikroyapıları.



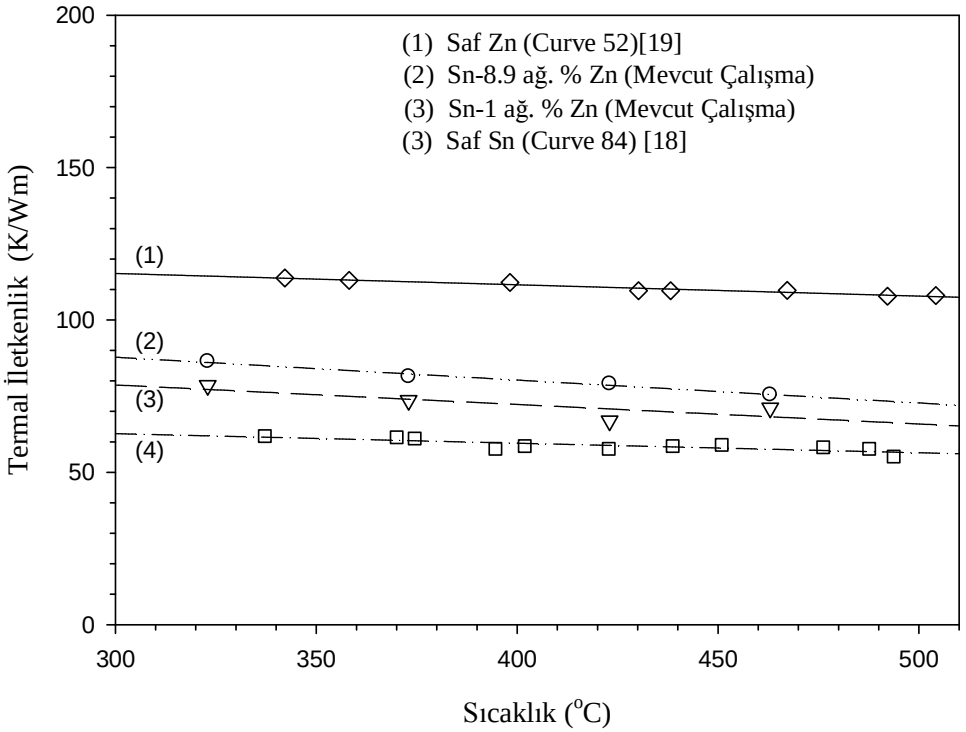
Şekil 3.7. Numunelerin EDX analizleri.



Şekil 3.8 Sn-Zn ikili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.9. Sn-Zn ikili metalik alaşımında elektriksel iletkenliğin sıcaklık ve bileşime bağlılığı.



Şekil 3. 10. Sn-Zn ikili metalik alaşımında termal iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

Tablo 3.2 Sn-Zn ikili metalik alaşımında 300 K ve 500 K aralığında direncin sıcaklık katsayısı ve direnç, elektriksel iletkenlik ile termal iletkenlik değerleri.

Numuneler	Elektriksel direnç ρ ($10^{-7}\ \Omega$ m)		Elektriksel iletkenlik σ ($10^{6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$)		Termal iletkenlik κ (W/mK)		Elektriksel direncin sıcaklık katsayısı, α_ρ ($10^{-2}\ K^{-1}$)	Termal direncin sıcaklık katsayısı, α_κ ($10^{-4}\ K^{-1}$)
	T=300 K	T=500 K	T=300 K	T=500 K	T=300 K	T=500 K	ΔT=500 K -300 K	ΔT=500 K-300 K
Saf Sn	0.81	5.15	12.35	1.94	61.90	55.20	2.67	-5.41
Sn-1.0 ağ.% Zn	1.11	6.25	9.01	1.60	79.00	66.00	2.31	-8.23
Sn-8.9 ağ. % Zn	1.30	7.68	9.52	1.17	88.34	72.48	2.45	-8.98
Saf Zn	1.90	12.31	5.26	0.81	113.80	108.00	2.74	-2.55

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

TARTIŞMA VE SONUÇ

Proje kapsamında Cd-Sn ve Sn-Zn ikili metalik alaşımlarında termo-elektriksel özellikler ile ilgili olan kısımlar bitmiş ve yayınlanmıştır. Yayınlanan bu çalışmalarda elde edilen sonuçların değerlendirmesi yapılacak olursa;

Cd-Sn ikili metalik alaşımı için farklı kompozisyonlarda termo-elektriksel özellikler sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elektriksel direnç artan sıcaklık ile lineer olarak artmakta ve elektriksel iletkenlik de sıcaklıkla ters orantılı olarak üstel olarak azalmaktadır. Sonuçlar ayrıca göstermektedir ki elektriksel akım tercihen daha düşük dirence sahip olan matris olan saf Sn fazı boyunca akmaktadır. Cd-Sn ikili metalik alaşımının termal iletkenliği de elde edildi ve sonuçlar Touloukian ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Termal iletkenlik artan sıcaklık ile sürekli olarak azalır. 500 K den yüksek sıcaklıklarda taşıyıcılar elektronlardır ve saf sn nin değerleri sn bileşimlerinden daha yüksektir. 500 K den daha düşük sıcaklıklarda ise termal iletkenlik sonuçları Wiedeman-Franz ilişkisi kullanılarak deneysel sonuçlardan elde edildi. 500 K den düşük sıcaklıklarda termal iletkenliğe katkı fononlardan gelmektedir. Alaşımın termal iletkenliği matrisda saf sn fazı nın kanal büyüklüğünün azalmasından dolayı azalır.

Cd-Sn ikili metalik alaşımının 300 K ile 500 K aralığında direncin sıcaklık katsayısı belirlendi ve bu Cd ile Sn bileşiminden bağımsız olarak bulundu.

Sn-Zn ikili metalik alaşımı için farklı kompozisyonlarda termo-elektriksel özellikler sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki direnç artan sıcaklık ile lineer olarak artmakta ve elektriksel iletkenlik de sıcaklıkla ters orantılı olarak üstel olarak azalmaktadır. Elektriksel akım tercihen daha düşük dirence sahip olan matris olan saf Sn fazı boyunca akmaktadır. Sn-Zn ikili metalik alaşımının termal iletkenliği de elde edildi ve sonuçlar Touloukian ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Termal iletkenlik artan sıcaklık ile sürekli olarak azalır. Numunlerin termal iletkenliği artan Sn bileşimi ile azalır. Bu azalma matris de saf Sn fazı nın kanal büyüklüğünün artması nda dolayı olmaktadır. Sn-Zn alaşımının termal iletkenliği ve elektriksel direncin termal katyayıları da 300 K ve 500 K sıcaklık aralığında belirlendi. Elektriksel diirencin sıcaklık katsayısı % 3.94 hata ile yaklaşık olarak $(2.54 \pm 0.10)\ x10^{-2}\ K^{-1}$ olarak ve termal direncin sıcaklık katyısıda % 4.40 hata ile $(-8.61 \pm 0.38)\ x10^{-2} K^{-1}$ olarak belirlendi ki alaşımının bileşimlerinden bağımsızdır.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Sonuç olarak bu çalışma dahilinde istenilen hedefe ulaşılmış ve çalışmaların bir kısmı gerek yurt dışı makale olarak gerekse uluslar arası ve ulusal kongrelerde değerlendirilmiştir. Bu proje kapsamında hazırlıkları devam eden ve sonuca yaklaşılmış başka çalışmalarda bulunmaktadır. Bunlarda yayın aşamasındadır. Çalışmaların bir listesi ekte sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. D. P. Woodruff, The Solid-Liquid Interface, Cambridge University Press, p. 2-25, 1973.
2. J.H.Prepezko, K.H.Rasmussen, I.E.Anderson and C.R.Loper Jr, Undercooling of Low-Melting Metals and Alloys, Solidification of Casting of Metals, Metals Soc., London, 1979.
3. Y.S.Touloukian, R.W.Powell, C.Y.Ho and P.G.Klemens, Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1, (New York: Plenum) pp. 3a-25a, 1970.
4. R. Trivedi and J. D. Hunt, The Mechanics of Solder, Alloy Wetting and Spreading, p. 191-226, Newyork, 1993.
5. R.Trivedi, In Lectures On The Theory of Phase Transformation, 68. Edited by H. I. Aaronson, Metalurgical Soc.and American Ins. Mining and Pet. Eng.,1975.
6. D. J. Turnbull, Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, J. Appl. Phys. 21, p. 1022-1029, 1950.
7. D. J. Turnbull, Isotermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, J. Chem. Phys.,18, 768-775, 1950.
8. A.S.Skapski, A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals ,Acta Met., 4, 576-582, 1956.
9. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformation in Metals and Alloys, p.1-16, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, 1984.
10. B.Saatçi, İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
11. S. N. Zadumkin, Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary, Fiz. Met., Metalloved, 13, 24, 1962. (English Translation in Phys. Metals Metallography, 22).
12. R.H.Ewing, The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function, J. Crystal Growth., 11, 221-224, 1971.
13. Y. Waseda and W. A. Miller, Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

from Experimental Radial Distribution Function Data, Trans. Jpn. Inst. Met., 19, 546-552, 1978.

14. I. A. Kotze and D. Kuhlman-Wilsdorf, A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt, J. Appl. Phys. Letters., 9, 96, 1966.
15. W. W. Miller and S. A. Chadwick, On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relatin to Grain Boundary Melting, Acta Met., 15, 607-614, 1967.
16. N.Eustathopoulos, Energetics of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys, Inter. Met. Rewiew., 28, 4, 189-209, 1983.
17. N.Eustathopoulos, L.Coudurier, J.C.Jound and J.Desre, Tension Interfaciale Solide-Liquide des Systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In, J.Crystal Growth., 33, 105, 1976.
18. R.Waren, Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, J.Mater.Sci., 15, 2489-2496, 1980.
19. A.R.Miedema and F.J.A.Broeder, On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, Kolloid-Zeitschrift, 70, 14-20, 1980.
20. D.Nason and W.A.Tiller, Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, Surf. Sci., 40, 109-124, 1980.
21. G. F.Bolling and W.S.Tiller, Growth from the Melt . I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, J.Appl.Phys., 31, 8, 1345-1350, 1960.
22. G. E. Nash and M. E.Glicksman, A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies, Phil.Mag., 24, 577-592, 1971.
23. D.R.H.Jones and G.A.Chadwick, Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies, Phil.Mag., 24, 995, 1971.
24. D. R. H. Jones and G. A. Chadwick, Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies Transparent of Materials, Phil. Mag., 22, 291-300, 1970.
25. D.R.H.Jones, The Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies from the Shapes of Grain Boundary Grooves, Phil. Mag., 27, 569-584, 1972.
26. D.R.H.Jones, Improved Thecniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, Rew.Sci.Inst., 41, 1509-1511, 1970.
27. R.J.Schaefer, M. E.Glicksman and J.D.Ayers, High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, Phil.Mag., 32, 725-743, 1975.
28. M.Gündüz and J.D.Hunt, The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn, Systems, Acta Met., 33, 9, 1651-1672, 1985.
29. M.Gündüz and J.D.Hunt, Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg System, Acta Met.,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

37, 1839-1845, 1989.

30. N.Maraşlı and J.D.Hunt, Solid-Liquid Surface Energies in the Al-$CuAl_2$, Al-$NiAl_3$ ve Al-Ti Systems, Acta Mat., 44, 1085-1096, 1996.
31. B.Bayender, N.Maraşlı, E.Çadırlı, H.Şişman and M.Gündüz, Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, J.of Crystal Growth., 194, 119-124, 1998.
32. B.Bayender, N.Maraşlı, E.Çadırlı and M.Gündüz, Solid-Liquid Surface Energy of Camphene, Mat.Sci.Eng., A-270, 343-348, 1999.
33. A.Uçkan, İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.
34. K.Keşlioğlu, M.Erol, N.Maraşlı and M.Gündüz, Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Cd in Bi-Cd Liquid Solutions, J.of Alloys and Compounds, 385, 1-2, 207-213, 2004.
35. M.Erol, N.Maraşlı, K.Keşlioğlu and M.Gündüz, Solid-Liquid Interfacial Energy of Bismuth in the Bi-Cd Eutectic System, Scripta Mat., 51, 2, 131-136, 2004.
36. K. Keşlioğlu and N.Maraşlı, Solid-Liquid Interfacial Energy of the Eutectoid β Phase in the Al-Zn Eutectic System, Mat. Science and Engineering A, 369, 1-2, 294-301, 2004.
37. K.Keşlioğlu, M.Gündüz, H.Kaya and E.Çadırlı, Solid-Liquid Interfacial Energy in the Al-Ti System, Mat. Letters, 58, 24, 3067-3073, 2004.
38. H. Pamuk, Cd-Zn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2005.
39. S.Çimen, Cd-Sn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2005.
40. A. Raymond Serway, “Fen ve Mühendislik için Fizik, Modern Fizik İlaveli”, James Medison University, Cilt 1, s. 544, Palme Yayıncılık, Ankara, 1995
41. B.Franklin, “Meteorological Observations”(written in reply to Cadwallader Colden, Nov. 4, 1756), in *The Writtings of Benjamin Franklin* (Smyth, A. H., ed.), Vol. III (1750-59), The Macmillan Co., New York, 186-8, 1905.
42. P.P. Kumar, S.Yashonath, “Ionic Conduction in the Solid State”, J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
43. M.Yamashita, “Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method”, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.
44. H. Topsoe, “Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement”, Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

45. B. Cullity, Çeviri; A. Sümer; X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94,1966.

46. A.D. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman; Ensrrümental Analiz İlkeleri, 548, 549, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 272- 296, 1997.

47. O. Turkoglu, M. Ari, S. Yilmaz, M. Soylak, I. Belenli, "Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type Bi(III)2-2xHo(II)2xO3-x x Solid Solution", The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.

48. A. A. Anani, S. Crouch-Baker and R A. Huggins, "Investigation of a Ternary Lithium Alloy Mixed-Conducting Matrix Electrode at Ambient Temperature" J. Electrochem. Soc. 135: 2103-05, 1988.

49. S. K. Tarby, "A Comment on the Cd-Sn System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11 (2) : 103-6, 1990.

50. M. M. Mostafa, G. S. Al-Ganainy and M. S. Sakr, "The variation of work-hardening characteristics of Cd-2 wt-percent Sn alloy during transformation", Phys. Status Solid A, 150 (2) 715-21, 1995.

51. M. Abtew and G. Selvaduray, "Lead-free Solders in Microelectronics" Mater. Sci. Eng.:R:Reports, 27: 95-141, 2000.

52. M. Mc Cormack, S. Jin, "Improved mechanical-properties in new Pb-free solder alloys", J. Electron. Mater.; 23:715-20, 1994.

53. K. Suganuma, T. Murata, H. Noguchi, Y. Toyota, "Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating" J. Mater. Res., 15:884-91, 2000.

54. M. Hansen, Construction of Binary Alloy, McGraw-Hill Co. Inc, New York, p. 441-44, 1958.