

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**PB-CD, MG-SN VE AL-SN İKİLİ METALİK ALAŞIMLARINDA ISI
İLETKENLİK KATSAYILARININ VE ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN
HESAPLANMASI**

Proje No: FBD-09-846

Proje Türü: Doktora

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü
Doç. Dr. Buket SAATÇI
Fen Fakültesi/ Fizik Bölümü

Araştırmacılar
Fatma MEYDANERİ
Mehmet ÖZDEMİR
Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Bölümü

Nisan 2010

KAYSERİ

Doç. Dr. Buket SAATÇİ danışmanlığında **Fatma MEYDANERİ** tarafından hazırlanan “**Pb-Cd, Mg-Sn ve Ag-Sn İkili Metalik Alaşımlarında Isı İletkenlik Katsayılarının ve Arayüzey Enerjilerinin Hesaplanması** ” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

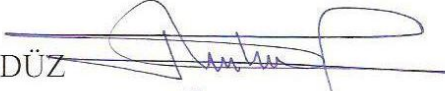
24/02/2010
(Tez Savunma Tarihi)

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Enise AYYILDIZ



Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ



Üye : Prof. Dr. Saffet NEZİR



Üye : Doç. Dr. Buket SAATÇİ

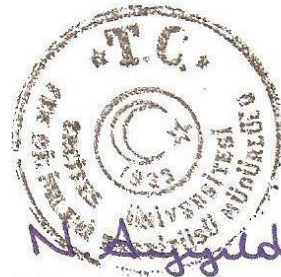


Üye : Doç. Dr. Fevziye YAŞUK

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 09/03/2010 tarih ve 2010/11-21... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09.03.2010



Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını veren ve bu çalışma esnasında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Buket SAATÇI'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ, Prof. Dr. Necmettin Maraşlı, Prof. Dr. Ahmet Ülgen, Yrd. Doç. Dr. Murat Lüy'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda her zaman yanımda olan, her türlü fedakarlığa katlanan, teorik hesaplar konusunda bana yardım eden çalışma arkadaşım Mehmet ÖZDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak gerek tez çalışmam süresince beni sabırla destekleyip anlayış gösteren, manevi olarak yanımda olan ve benden sevgilerini esirgemeyen anne ve babama da şükranlarımı sunarım.

Pb-Cd, Sn-Mg VE Ag-Sn İKİLİ METALİK ALAŞIMLARINDA ISI İLETKENLİK KATSAYILARININ VE ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Fatma MEYDANERİ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Şubat 2010
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Buket SAATÇİ**

ÖZET

Bu tez çalışmasında Cd-Pb, Sn-Mg ve Sn-Ag ikili alaşım sistemlerinde sırasıyla katı Cd fazı ve katı Sn fazları için ısı iletkenlik katsayıları ve bu katı fazlarla ilgili katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü yapılmıştır.

Cd-% 20 ağırlık Pb, Sn- % 2 ağırlık Mg ve Sn-% 3,5 ağırlık Ag sistemleri için katı faz ısı iletkenlik katsayıları radyal ısı akış fırınında; sıvı ve katı fazın ısı iletkenlik katsayıları oranı ise doğrusal katılaştırma fırınında ölçüldü.

Numuneler, kararlı bir katı-sıvı arayüzeyi elde etmek için numune sabit sıcaklık gradyentinde yaklaşık 20 gün dengede tutuldu. Deney süresince akım, sıcaklık ve elektriksel potansiyel değerleri kaydedildi. Daha sonra numune ani bir şekilde soğutuldu ve tane arayüzey oluk şekilleri elde edildi, oluk şekillerinin fotoğrafları çekildi.

Cd-% 20 ağırlık Pb, Sn- % 2 ağırlık Mg ve Sn-% 3,5 ağırlık Ag alaşım sistemlerinde gözlenen oluk şekilleri için nümerik yöntem kullanılarak Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı ve ortalama değerleri sırasıyla $(5,33 \pm 0,26 \times 10^{-8} \text{ K m})$, $(7,35 \pm 0,36 \times 10^{-8} \text{ K m})$, $(8,54 \pm 0,42 \times 10^{-8} \text{ K m})$ olarak elde edildi. Aynı sistemler için etkin entropi değişimi ve Gibbs-Thomson katsayısı değerleri Gibbs-Thomson denkleminde yazılarak katı-sıvı arayüzey enerjileri sırasıyla $(81,70 \pm 8,17 \text{ mJ/m}^2)$, $(136,41 \pm 13,64 \text{ mJ/m}^2)$, $(113,32 \pm 11,33 \text{ mJ/m}^2)$ olarak hesaplandı. Daha sonra katı-sıvı arayüzey enerjileri ve oluk ıslatma açıları kullanılarak tane arayüzey enerjileri hesaplandı ve ortalama değerler sırasıyla $(153,48 \pm 16,88 \text{ mJ/m}^2)$, $(230,95 \pm 25,40 \text{ mJ/m}^2)$, $(216,11 \pm 23,77 \text{ mJ/m}^2)$ olarak elde edildi. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldı ve sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kurşun-kadmiyum; kalay-gümüş; kalay-magnezyum; arayüzey enerjisi; ısı iletkenlik katsayısı; metal ve alaşımlar.

**THE MEASUREMENT OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENTS
AND INTERFACE ENERGIES IN BINARY METALIC ALLOYS Pb-Cd, Sn-Mg
AND Ag-Sn**

Fatma MEYDANERİ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, February 2010

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Buket SAATÇI

ABSTRACT

In this thesis, the thermal conductivity coefficients and the solid-liquid interface energies were measured for solid Cd phase and solid Sn phases, respectively, in the Cd-Pb, Sn-Mg and Sn-Ag binary alloy systems.

The thermal conductivity coefficients of the solid phases for Cd- 20 wt. % Pb, Sn- 2 wt. % Mg and Sn- 3,5 wt. % Ag systems were measured by using the radial heat flow apparatus. The thermal conductivities ratio of the liquid phase to solid phase were measured with the directional solidification apparatus.

The samples were hold in a stable temperature gradient for approximately 20 days to produce a stable solid-liquid interface. The values of current, temperature and electrical potential were recorded during the run, and then sample was quenched and the groove shapes were observed, then the groove shapes were photographed.

The Gibbs-Thomson constants were calculated from the observed groove shapes for (Cd- 20 wt. % Pb), (Sn- 2 wt. % Mg) and (Sn- 3,5 wt. % Ag) alloy systems by using the numerical method and the average Γ values were found to be $(5,33 \pm 0,26 \times 10^{-8} \text{ K m})$, $(7,35 \pm 0,36 \times 10^{-8} \text{ K m})$, $(8,54 \pm 0,42 \times 10^{-8} \text{ K m})$, respectively. For the same systems the solid-liquid interface energy were calculated using the values of effective entropy change and Gibbs-Thomson constants with the Gibbs-Thomson equation and the average value found to be $(81,70 \pm 8,17 \text{ mJ/m}^2)$, $(136,41 \pm 13,64 \text{ mJ/m}^2)$, $(113,32 \pm 11,33 \text{ mJ/m}^2)$, respectively. Then using the solid-liquid interface energies and wetting angles of the groove shapes, the grain boundary energies were calculated and the average value found to be $(153,48 \pm 16,88 \text{ mJ/m}^2)$, $(230,95 \pm 25,40 \text{ mJ/m}^2)$, $(216,11 \pm 23,77 \text{ mJ/m}^2)$, respectively. These results were compared with related results in the literature and the results agree reasonable well with the previous results.

Keywords: Lead-cadmium; tin-silver; tin-magnesium; interface energy; thermal conductivity coefficient; metal and alloys.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
1.1. Katılaştırma.....	1
1.2. Bu Tez Çalışmasında Kullanılan Alaşımlar ve Özellikleri.....	2
2. BÖLÜM	
KATI SIVI YÜZEY ENERJİSİ.....	10
2.1. Giriş.....	10
2.2. Temel Kavramlar.....	10
2.2.1. Arayüzeyin Tanımı	10
2.2.2. Yüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi.....	12
2.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge.....	14
2.2.4. Sürücü Kuvvet	17
2.3. Sıvı Dönüşümü için Aşırı Soğumalar.....	18
2.3.1. Kinetik Aşırı Soğuması.....	19
2.3.2. Difüzyon (Çözünürlük) Aşırı Soğuması.....	19
2.3.3. Eğrilik Aşırı Soğuması.....	20
2.4. İkili Faz Diyagramları.....	21

2.4.1. Faz ve Bileşen Kavramları.....	21
2.4.2. Faz Diyagramı.....	22
2.4.3. Ötektik Faz Diyagramı.....	22
2.4.4. Peritektik Faz Diyagramı.....	24
2.4.5. Monotektik Faz Diyagramı	25
2.5. Eğrilmiş Bir Katı-Sıvı Arayüzeyi İçin Laplace Denklemi.....	26
2.5.1. Saf Maddeler İçin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Hesaplanması	28
2.5.2. Saf Olmayan Maddeler İçin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Hesaplanması.....	29
2.5.3. Küresel Olmayan Yüzeyler İçin Gibbs-Thomson Denklemi	34
2.6. Anizotropinin Etkisi.....	36
2.7. Sonuç.....	39

3. BÖLÜM

KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME METODLARI.....	40
3.1. Giriş	40
3.2. Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Teorik Olarak Belirlenmesi.....	40
3.3. Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	44
3.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri.....	45
3.3.1.1 Homojen Çekirdeklenme Teorisi.....	45
3.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme Teorisi.....	49
3.3.2. Kristal Büyütme Yöntemi.....	51
3.3.3. Dihedral Açılı Ölçümü Deneyleri.....	52
3.3.3.1. Dengedeki Üç Fazın Bileşimi	52

3.3.3.2. Dengedeki İki Fazın Bileşimi.....	54
3.3.4. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulanmasını İçeren Deneyler.....	56
3.3.4.1. Skapski Metodu.....	57
3.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklıklarındaki Değişim Metodu.....	58
3.3.4.3. Miksch Metodu.....	59
3.3.4.4. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu.....	60
3.3.4.5. Tane Arayüzey Olduğu Metodu.....	61
3.3.4.5.a. Bolling ve Tiller Metodu.....	63
3.3.4.5.b. Nash ve Glicksman Metodu.....	66
3.3.4.5.c. Gündüz ve Hunt Tekniği.....	70
3.3.4.5.d. Büyük, Engin ve Maraşlı Metodu.....	73
3.5. Sonuç.....	74
4. BÖLÜM	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	86
4.1. Giriş	86
4.2. Deneysel Sistemler	87
4.2.1. Vakumlu Eritme Fırını ve Özellikleri.....	88
4.2.2. Sıcak Döküm Fırını ve Özellikleri.....	90
4.2.3. Radyal Isı Akış Fırını.....	92
4.2.3.1. Merkezi Isıtma Ünitesi.....	94
4.2.3.2. Dış Isıtıcı Ünite.....	95
4.2.3.3. Sıcaklık Kontrol Sistemi	96

4.2.3.3.	Su Soğutmalı Kazan.....	100
4.2.3.4.	Su Soğutmalı Kapaklar.....	102
4.2.4.	Doğrusal Katılaştırma (Bridgman Tipi) Fırını.....	102
4.3.	Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü İçin Bir Deneyin Yapılışı.....	104
4.3.1.	Numune Kalıplarının Hazırlanması.....	104
4.3.2.	Numune Kalıbının Döküm Fırınına Yerleştirilmesi.....	108
4.4.	Alaşımın Bileşimini Hesaplama ve Hazırlama.....	109
4.5.	Eritme ve Sıcak Döküm.....	109
4.6.	Kalibrasyon (Erime Sıcaklığı Tayini)	111
4.7.	Sistemin Dengeye Bırakılması	112
4.8.	Kesme, Parlatma, Dağlama ve Görüntüleme.....	112
4.8.1.	Kesme.....	112
4.8.2.	Parlatma.....	113
4.8.3.	Dağlama.....	114
4.8.4.	Görüntüleme	114
5. BÖLÜM		
DENEYSEL SONUÇLAR.....		117
5.1.	Giriş.....	117
5.2.	Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlik Katsayılarının Ölçümü.....	117
5.2.1.	Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü.....	118
5.2.2.	Sıvı Fazın Isı İletkenlik Katsayılarının Ölçümü	122
5.3.	Tane Arayüzey Oluklarının Fotoğraflarının Çekilmesi.....	126
5.4.	Sıcaklık Gradyentinin Ölçümü	129
5.5.	Büyütme Çarpanının Hesaplanması.....	130
5.6.	Tane Arayüzey Oluk Koordinatlarının Tayini.....	131

5.6.1. Oluk Koordinatları için Geometrik Düzeltme.....	134
5.6.2. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması	136
5.7. Entropi Değişiminin Hesaplanması	139
5.8. Katı- Sıvı Arayüzey Enerjisinin Hesaplanması.....	142
5.9. Tane Arayüzey Enerjisi σ_{gb} 'nin Hesaplanması.....	144
5.10. Sonuç ve Öneriler.....	146
5.11. Tartışma.....	148
KAYNAKLAR.....	149
EK-1.....	160
EK-2.....	164
EK-3.....	167
ÖZGEÇMİŞ.....	173

KISALTMALAR VE SİMGELER

Semboller	Anlamları	Birimleri
A_{ks}	: Katı-sıvı arayüzey alanı	(m ²)
ağ.	: Ağırlık olarak	--
at.	: Atomik olarak	--
C_0	: Alaşımın başlangıç bileşimi	(% at)
C_k	: Alaşımdaki katının bileşimi	(% at)
C_s	: Alaşımdaki sıvının bileşimi	(% at)
C_{sr}	: Eğrilmiş arayüzeydeki sıvı bileşimi	(% at)
$C_{s\infty}$	: Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde sıvı bileşimi	(% at)
$C_{k\infty}$	: Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyinde katı bileşimi	(% at)
d	: Orijinden arayüzeye olan çizgisel mesafe	(m)
E	: Sistemin iç enerjisi	(J)
F	: Kuvvet	(N)
g	: Molar serbest enerjisi	(J/mol)
G_s	: Sıvının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
G_k	: Katının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi değişimi	(J)
h	: Planck sabiti	(J.s)
h_0	: Oluk derinliği	(m)
H	: Entalpi	(J.mol)
H_k	: Katının entalpisi	(J.mol)
H_s	: Sıvının entalpisi	(J.mol)
I_{hom}	: Homojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
k	: Boltzmann sabiti	(J/K)
k	: Dengesel taksim oranı	--
K_k	: Katının ısı iletkenlik katsayısı	(W/mK)
K_s	: Sıvının ısı iletkenlik katsayısı	(W/mK)
L	: Erime gizli ısı	(J/m ³)
m_s	: Likudusun eğimi	(K / % at)
n	: Atom sayısı	--

N_a	:	Avagadro sabiti	$(6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1})$
P	:	Basınç	(N/m^2)
P_k	:	Katının basıncı	(N/m^2)
P_s	:	Sıvının basıncı	(N/m^2)
r	:	Eğrilik yarıçapı	(m)
r^*	:	Kritik yarıçap	(m)
R	:	Gaz sabiti	(J/mol.K)
S_k	:	Katının entropisi	$(\text{J/m}^3\text{K})$
S_s	:	Sıvının entropisi	$(\text{J/m}^3\text{K})$
ΔS	:	Birim hacim başına düşen entropi değişimi	$(\text{J/m}^3\text{K})$
t	:	Zaman	(sn)
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)
ΔT	:	Aşırı soğuma veya alt soğuma	(K)
ΔT_k	:	Kinetik aşırı soğuması	(K)
ΔT_d	:	Difüzyon aşırı soğuması	(K)
ΔT_r	:	Eğrilik aşırı soğuması	(K)
V	:	Hacim	(m^3)
V_k	:	Katının molar hacmi	(m^3)
V_s	:	Sıvının molar hacmi	(m^3)
μ	:	Kimyasal potansiyel	(J/mol)
μ_{kr}	:	Eğrisel arayüzeyin kimyasal potansiyeli	(J/mol)
$\mu_{k\infty}$	:	Düzlemsel arayüzeyin kimyasal potansiyeli	(J/mol)
γ	:	Yüzey gerilimi	(N/m)
δ_{ij}	:	Kronicker delta	--
ϵ_{ij}	:	Koordinat	--
X	:	Aktivasyon enerjisi	(J)
θ	:	Islanma (temas) açısı	$(^\circ)$
Φ	:	Dihedral açısı	$(^\circ)$

Ω_s	:	Atomların mol hacmi	(m ³ /mol)
λ	:	Hücre genişliği	(m)
α	:	A bileşenince zengin faz	--
β	:	B bileşenince zengin faz	--
ρ_k	:	Katının yoğunluğu	(Kg/m ³)
ρ_s	:	Sıvının yoğunluğu	(Kg/m ³)
Q	:	Güç	(Watt)
σ_{sa}	:	Sıvı-alt cisim yüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{ks}	:	Katı-sıvı yüzey enerjisi	(J /m ²)
σ_{gb}	:	Tane arayüzey enerjisi	(J/m ²)
Γ	:	Gibbs-Thomson katsayısı	(K.m)
Ψ	:	Dihedral açı	(°)
BÇ	:	Bu çalışma	[BÇ]
I_{het}	:	Heterojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
$L(l)$	:	Yay uzunluğu	(m)
P_B	:	Sıcaklık kontrolcüsündeki band aralığı	(%)
T_D	:	Türev zaman sabiti	(s)
T_I	:	İntegral zaman sabiti	(s)

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.a.	Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri.....	75
Tablo 3.1.b.	Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri.....	80
Tablo 3.2.a.	İkili organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisi.....	82
Tablo 3.2.b.	İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisi.....	83
Tablo 3.3.	Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri.....	85
Tablo 5.1.	Sn- % 2 ağ. Mg alaşımında katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçüm verileri.....	120
Tablo 5.2.	Sn- % 3,5 ağ. Ag alaşımında katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçüm verileri.....	121
Tablo 5.3.	Cd-Pb, Sn-Ag ve Sn-Mg alaşım sistemlerinde katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları ve oranları.....	125
Tablo 5.4.	Ötektik Cd-Pb sıvısıyla dengede bulunan katı Cd fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.....	135
Tablo 5.5.	Ötektik Sn-Ag sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.....	135
Tablo 5.6.	Ötektik Sn-Mg sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.....	136
Tablo 5.7.	Cd-Pb sistemde katı Cd fazının bazı fiziksel özellikleri.....	137
Tablo 5.8.	Sn-Ag ötektik sistemde katı Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.....	138
Tablo 5.9.	Sn-Mg ötektik sistemde katı Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.....	139
Tablo 5.10.	Cd-Pb, Sn-Ag ve Sn-Mg alaşımlarının elde edilen Γ , σ_{ks} ve σ_{gb} enerjileri ve literatür ile karşılaştırması.....	140
Tablo 5.11.	Cd-Pb alaşım sisteminin tane arayüzey enerjisi.....	142

Tablo 5.12.	Sn-Ag ötektik sisteminin tane arayüzey enerjisi.....	142
Tablo 5.13.	Sn-Mg ötektik sisteminin tane arayüzey enerjisi.....	143

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. a. İki homojen faz ve arayüzey.....	11
Şekil 2.1. b. Katı-sıvı arayüzeyi ve basınçlar arasındaki ilişki.....	11
Şekil 2.2. Atomların dağılımı ile gibbs-serbest enerjinin değişimi.....	16
Şekil 2.3. Tek bileşenli (saf) maddelerde katı ve sıvı fazlar için denge erime noktası T _e civarında Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa göre değişimi.....	17
Şekil 2.4. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.....	18
Şekil 2.5. Difüzyon aşırı soğumasına neden olan faktörlerin şematik olarak gösterimi.....	20
Şekil 2.6. İkili ötektik faz diyagramı.....	23
Şekil 2.7. İkili peritektik faz diyagramı.....	24
Şekil 2.8. Monotektik faz diyagramı.....	25
Şekil 2.9. Eğrilmiş katı-sıvı arayüzeyinin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimine etkisi.....	29
Şekil 2.10. a. İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşenle değişimi.....	31
Şekil 2.10. b. Sabit sıcaklıkta ikili alaşım için Gibbs-Thomson (eğriliği) etkisinin gösterimi.....	31
Şekil 2.11. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı denge sıcaklığındaki azalmanın ve bileşim değişimlerinin gösterilmesi.....	32
Şekil 2.12. Küresel olmayan yüzeyler için Gibbs-Thomson denklemlerinin çıkarılmasında kullanılan diyagram.....	34
Şekil 2.13. Wulff eğrisi.....	36
Şekil 3.1. T sıcaklığında çekirdeklenme için sürücü kuvvet.....	45

Şekil 3.2.	Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin embriyo yarıçapına bağlılığı.....	46
Şekil 3.3.	Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.4.	Kristal büyütmede katı-sıvı arayüzey morfolojileri	51
Şekil 3.5.	Dengedeki üç fazın birleşim noktası.....	53
Şekil 3.6.	Bir katı-sıvı-buhar sisteminde çok fazlı denge.....	53
Şekil 3.7.	Katı-sıvı arayüzeyi ile simetrik bir eğri sınırının kesişiminde oluşan iki düzlem arasındaki açıda kuvvetlerin gösterimi.....	55
Şekil 3.8.	a. Saf organik malzemeler için katı-sıvı yüzey enerjisi ölçümünde kullanılan ve Skapski tarafından öne sürülen kama düzeneği b. Kılcal cam düzeneği.....	57
Şekil 3.9.	Sıcaklık gradyenti bölgesel erimesinin şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.10.	G sıcaklık gradyentinde bir katı içinde hareketsiz saf sıvı damlacıklarının şematik gösterimi.....	61
Şekil 3.11.	Tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.12.	İzotropik σ_{ks} için K^2 'nin farklı değerlerine karşılık gelen oluk şekilleri.....	64
Şekil 3.13.	Sıcaklık gradyentinde tane sınır oluk tekniği ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü için kullanılan deney sistemi.....	65
Şekil 3.14.	Periyodik tane arayüzey şekillerinin şematik gösterimi.....	66

Şekil 3.15. a. Tane sınır oluk şekillerinden λ ve d parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan şekil.....	68
Şekil 3.15. b. Tane arayüzey oluk şeklinin ϕ ve d 'ye bağlılığını gösteren şekil.....	68
Şekil 3.16. R 'nin üç değeri için δ 'ya karşılık θ değerleri.....	68
Şekil 3.17. Organik malzemelerde tane oluk şekillerini elde etmek için Jones tarafından kullanılan deneysel teknik.....	69
Şekil 3.18. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili.....	71
Şekil 4.1. a. Vakumlu eritme fırınının iç yapısı.....	89
Şekil 4.1. b. Vakumlu eritme fırınının fotoğrafı.....	89
Şekil 4.2. a. Sıcak döküm fırınının iç yapısı	91
Şekil 4.2. b. Sıcak döküm fırınının fotoğrafı.....	91
Şekil 4.3. a. Radyal ısı akış fırını şematik gösterimi.....	92
Şekil 4.3. b. Radyal ısı akış fırını fotoğrafı.....	92
Şekil 4.3. c. Radyal ısı akış fırını iç yapısı.....	93
Şekil 4.4. Numuneyi merkezden ısıtma sistemi.....	94
Şekil 4.5. Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin şematik gösterimi.....	96
Şekil 4.6. Numunelerin sıcaklıklarının ölçümünde kullanılan K -tipi termal çiftler..	97
Şekil 4.7. Bu çalışmada 0°C referans noktası için kullanılan buz-su karışımı.....	97
Şekil 4.8. Sıcaklık ölçümünde kullanılan Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi...	98
Şekil 4.9. Sıcaklık kontrolünde kullanılan Eurotherm 9706 tipi sıcaklık kontrolcüsü.....	98
Şekil 4.10. Salınım periyodunun tespiti.....	99

Şekil 4.11.	a. Tes 3012 model dijital Clampmeter.....	100
Şekil 4.11.	b. Hewlett Packard 34401 model multimetre.....	100
Şekil4.12.	a. Su soğutma kazanı ve numunenin yerleştirilmiş şeklinin şematik görünümü.....	101
Şekil4.12.	b. Su soğutma kazanı, merkezi ısıtıcı tel, akım taşıyıcı bakır çubuklar ve numune kalıbının fotoğrafı.....	101
Şekil 4.13.	a. Su soğutmalı kapağın blok diyagramı.....	102
Şekil 4.13.	b. Su soğutmalı kapağın şematik gösterimi.....	102
Şekil 4.14.	Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını.....	103
Şekil 4.15.	Grafitten yapılmış döküm potası, huni, karıştırıcı ve numune kalıbının fotoğrafı.....	105
Şekil 4.16.	Radyal ısı akış deneyi kalıbı ve kapakları kapatılmış fotoğrafı.....	105
Şekil 4.17.	Numune yapımında kullanılan aletlerin fotoğrafları. a. Torna tezgahı b. Sütunlu matkap c. Tezgah üstü matkap.....	107
Şekil 4.18.	a. Isı iletkenlik katsayısı ölçümü deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna yerleşimi	108
Şekil 4.18.	b. Isı iletkenlik katsayısı ölçümü deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki konumlarının şematik gösterimi.....	108
Şekil 4.19.	Döküm fırınına yerleştirilmek üzere hazırlanmış numune kalıbı.....	108
Şekil 4.20.	Grafit eritme potasının vakumlu eritme fırınına yerleştirilmesi.....	110
Şekil 4.21.	a. Grafit huni b. Grafit eritme potası c. Grafit karıştırıcının şematik gösterimi.....	110
Şekil 4.22.	Kalibrasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	112
Şekil 4.23.	Termal çiftlerin erime noktasında kalibrasyonu.....	112
Şekil 4.24.	a. Numune kesme cihazı b. Enine kesilmiş silindirik numuneler.....	113

Şekil 4.25.	Su soğutmalı zımparalama cihazı.....	114
Şekil 4.26.	a. İnce parlatma cihazı b. Ultrasonik temizleme cihazı.....	115
Şekil 4.27.	Optik mikroskop ve CCD kameradan oluşan görüntü analiz sistemi....	116
Şekil 4. 28.	Numunenin kalınlığını hassas olarak ölçmek için kullanılan mikrometre.....	116
Şekil 4.29.	Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı.	117
Şekil 5.1.	Sn-% 2 ağ. Mg, saf Mg ve saf Sn için katı fazın ısı iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	122
Şekil 5.2.	Sn-% 3,5 ağ. Ag, saf Ag ve saf Sn için katı fazın ısı iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	123
Şekil 5.3.	Sn-% 2 ağ. Mg alaşımının R oranının tayini.....	126
Şekil 5.4.	Sn-% 3,5 ağ. Ag alaşımının R oranının tayini.....	126
Şekil 5.5.	Sıcaklık dalgalanması ve yeterince dengede tutulamaması nedeni ile dengeye gelmemiş bir oluk.....	129
Şekil 5.6.	Cd-Pb ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Cd fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.	130
Şekil 5.7.	Sn-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.	130
Şekil 5.8.	Sn-Mg ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.	131
Şekil 5.9.	Okunan tane arayüzey oluşunun fotoğrafı ve GetData v2.23 programındaki koordinat noktalarının ekran görüntüsü.....	134
Şekil 5.10.	a. Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları x ve y ile ölçülen koordinatları x' ve y' arasındaki bağıntının şematik gösterimi.....	136

Şekil 5.10.	b.Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi.....	136
Şekil 5.10.	c.Tane arayüzey oluşunun HİDC ikinci düzlem üzerindeki konumunun şematik olarak gösterimi.....	136
Şekil 5.11.	Katı-sıvı arayüzey enerjisinden tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan şekil.....	144

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Son elli yıldır fizikçiler, malzeme bilimcileri ve özellikle son yıllarda uygulamalı matematikçiler, alaşımların sıvı fazdan katı faza geçişi, çekirdeklenmeleri, büyüme çalışmaları, katı-sıvı ve katı-katı arayüzey yapısı üzerine yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalar güncelliğini korumakta ve dökümlerle elde edilen bu malzemelerin yapı ve özelliklerinin araştırılmasında yeni teori ve bulgular sürdürülmektedir. Özellikle ötektik katılaştırma, ötektik yapı ile ana faz ilişkisi, kompozit malzeme üretimi üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Döküm olayının bu kadar geç yayılmasının sebepleri belki de katılaştırma olayının ve döküm malzemelerinin mikroyapılarının yeterince anlaşılmamış olmasıdır. Katılaştırma olayının yeterince anlaşılmaması, döküm olayının, kristal büyütmenin bir bilim dalı olmaktan çok bir amelelik işi olarak görülmesinden kaynaklanır [1].

Bu tez çalışmasında ise, Cd-Pb, Sn-Mg, Sn-Ag ikili alaşımları için katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları, Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri gibi bazı termodinamik parametrelerin elde edilmesi ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması amaçlanmıştır.

1.1. Katılaştırma

Katılaştırma, sıvıdan katıya bir faz dönüşümüdür. İnsan yapımı her metalik malzeme, mutlaka bir katılaştırma olayına maruz kalmıştır. Katılaştırmanın en yaygın görüldüğü yer dökümlerdir. Erime sıcaklığı çok yüksek olmayan malzemelerde malzemeye en ekonomik şekil verme yöntemi döküm yapmaktır. Bu işlem 1660°C'ye kadar ekonomik olarak yapılmaktadır.

Katıya şekil verme ısıtılıp, dövme veya baskı ile yapılırken, sıvıya şekil verme dökümle yapılmaktadır. Katılaştırma olayı, malzemenin mikroyapısı ve dolayısı ile kalitesi üzerinde etkili olduğundan, katılaştırma teorisi daha da çok önem kazanır. Eğer

malzemeye dökümle şekil verilecekse, o zaman katılaştırma çok daha büyük önem kazanır, çünkü malzemenin özelliği katılaştırmaya doğrudan bağlıdır. Genellikle ince, küçük mikroyapılı malzemeler daha iyi mekanik özelliklere sahip olurlar ve küçük mikroyapılı malzemeler yüksek katılaştırma hızları ile elde edilir. Bu tür yapılar soğuk döküm kalıbı yüzeyine yakın yerlerde veya lazerle yüzey eritmelerinde elde edilir. Tane yapısı büyürse sertliği fazla olur, ancak tane yapısı küçülürse mekanik özelliği iyi olur. Bunlara ek olarak, bazı saf maddelerin, metallerin katılaştırılması da büyük önem taşır. Mesela yarıiletken Si kristalinin hazırlanması modern katıhal fiziği ve teknolojisinde çok önemli bir adımdır. Çok parçalı elektronik devrelerin üretimi, yeni elektronik sistemlerin temelini oluşturmaktadır (radyo, bilgisayar, saat...). Son 40-50 yılda katılaştırma, yalnızca teknolojik ve pratik bir alan olmaktan çıkıp bilim haline gelmiştir. Katılaştırmanın uygun metodu kullanılarak gaz-türbinleri kanatçıkları üretimi, yüksek hassaslık ve kalitede uygun alaşımın kullanılmasıyla uçak motoru kanatçıkları üretilmektedir.

1.2. Bu Tez Çalışmasında Kullanılan Alaşımlar ve Özellikleri

Tez çalışmasının bu bölümünde Cd-Pb, Sn-Mg ve Sn-Ag alaşımlarını oluşturan elementler ve bu alaşım sistemlerinin teknolojik ve bilimsel açıdan değerlendirmesi yapılacaktır.

Kurşun

Kurşun mat, yoğunluğu yüksek, yumuşak, kolayca biçimlendirilebilir, sünek, mavimsi beyaz, iletkenliği düşük, yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip bir metaldir. Kurşun'un kullanım alanları genellikle şunlardır [2]:

- Kurşun'un en önemli tüketim alanı akü imalatıdır.
- Seramik camların renklendirilmesinde özellikle kırmızı ve sarı renkleri sağlamakta kurşun kullanılır.
- Vitraylarda camın renkli bölümlerinde kurşun kullanılır. Günümüzde bu teknik artık pek kullanılmıyorsa da bunun sebebi sağlık değil daha çok moda değişikliğinden kaynaklanmaktadır.

- Havadan veya mekanik olarak gelen ses ve titreşimlerin sönümlendirilmesi için duvarların içinde kurşun saçları kullanılır. Ses geçirmeyen stüdyo duvarlarında bu teknik kullanılmaktadır.
- Kurşun, daha uzun ve eşit yanması için bazı mumlara katılmaktadır. Avrupa ve Kuzey Amerika'da kurşunun yaratacağı sağlık problemleri nedeniyle mumlara daha pahalı olan çinko katılmaktadır.
- Bu metal, korozyona karşı dirençlidir ve bu özelliğinden dolayı (örneğin sülfürik asit gibi) aşındırıcı sıvıları saklamakta kullanılır.
- Kurşun, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle X-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde de önemli miktarlarda kullanılmaktadır. X-ışını ekipmanlarında ve nükleer santrallerde radyasyon kalkanı olarak işlev görür.
- Eritilmiş kurşun, bazı reaktörlerde soğutucu olarak kullanılır. %12–%28 oranında kurşun oksit içeren camlar farklı optik özellikler ve radyasyon azaltmak için kullanılır. Kurşun oksit, akromatik merceklerde kullanılan ve kırılma indisi yüksek olan kristal camların üretiminde kullanılır.
- Org borularında geleneksel olarak kurşun kullanılır. Orgdan çıkan farklı notaları sağlamak için kalay ile kurşunun farklı oranlarda karışımları kullanılır.
- Elektroliz işlemlerinde elektrot olarak kurşun kullanılır.
- Lehimde kurşun bulunur fakat kurşunun sağlığa ve çevreye zararı nedeni ile bazı ülkeler kurşunsuz lehime geçmektedir.
- Yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar.
- Kurşun, yelkenli gemi omurgalarında denge unsuru olarak kullanılır.
- Pirince katılan kurşun, imalat makinelerinde aşınmayı azaltır.
- Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar çelik konstrüksiyonlarda kullanılır.
- Çatılarda kurşun saçlar kullanılır.
- Kurşun, dalgıç kemerlerinde ağırlık olarak kullanılır.
- Kurşun, arabaların tekerlekleri arasında denge sağlamak için kullanılır. Bu kullanımda da kurşun çevreye zararları nedeni ile başka malzemeler tercih edilmeye başlanmıştır.

- Beyaz, sarı ve kırmızı renklerde pigment olarak kurşun kullanımı, zehirli olduğu için ortadan kalkmıştır. Fakat kurşun kromatları hâlâ kullanılmaktadır.
- Sıcak baskı sistemlerinde sıcak metal olarak kurşun kullanılırdı.
- Benzinde tetraetil kurşun kullanılmaktaydı. Fakat Batı'da sağlık nedeni ile bu kullanım kalkmıştır.
- Sapan cephanesi olarak kurşun kullanılırdı.
- 1940-60'larda birçok arabanın gövdesinde kurşun kullanıldı.
- 7,2 K sıcaklıkta kurşun, süper iletken özelliği göstermektedir. IBM bir kurşun alaşımı kullanarak bir Josephson Efekt Bilgisayarı yapmaya çalıştı.
- Böcek öldürücü ilaçların içeriğine katılan kurşun tuzları, çevre ve insan sağlığına daha az olumsuz etkisi olan organik bileşiklerle yavaş yavaş yer değiştirmektedir.

Kadmiyum

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum, en düşük erime noktasına ve hekzagonal kristal yapısına sahip alaşımların önemli bir bileşenidir. Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayisinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Normal Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur. Ayrıca nötron yutucu özelliği nedeniyle nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında ve zırhlamada kullanılır. Bazı bileşikleri, siyah-beyaz ve renkli televizyon tüplerindeki fosforesan bileşiklerde kullanılır. Bazı bileşikleriyse, PVC maddeye dayanıklılık kazandırır. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir [2].

Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve florasan lamba imalinde, mutfak aletleri, oyuncak, telefon kabloları, yangın alarmları, tıraş makineleri, otomobil radyatörleri, taşıt lastiklerinde, motor yağlarında, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanım alanı bulmuştur [2].

Kurşun-Kadmiyum Alaşımı

Kurşun alaşımlarını yapmada maksat, sert, sert olduğu kadar esnek ve kırılmaya karşı dayanıklı, erime noktaları düşük bir metal karışımı elde etmektir. Kurşun-kadmiyum alaşımı tekstil endüstrisinde viskoz elyafında, baskı pigmentlerinde, mürekkeplerde, bazı plastiklerde bulunabilir. Teknolojik ve bilimsel açıdan önemi erime sıcaklığının düşük ve korozyona dayanıklı olmasıdır. Kurşun-kadmiyum alaşımının yararları olduğu kadar zararları da vardır. Kurşun-kadmiyum, üretimi ucuza mal etmek amacıyla sofrada eşyasında kullanılan zehirli ağır alaşımlardandır. Düşük sıcaklıklarda pişirilen porselen görünümlü seramik sofrada eşyası ürünlerinin sırlarında ergitici olarak kurşun kullanılmış olabilir ve bu ürünler kabul edilebilir limitlerin üzerinde kurşun ve kadmiyum içerebilir. Asitli yiyeceklerin bu tip porselen dekorlardaki kurşun-kadmiyumu çözmesi sonucu ağır metal yemeklerle birlikte insan vücuduna taşınmakta ve insan sağlığına zarar verebilmektedir. Çocuklarda merkezi sinir sistemini tahrip eder, böbreklere ve immun sistemine hasar verir [2].

Magnezyum

1755 yılında İngiltereli Joseph Black tarafından ilk olarak keşfedilmiştir. Gümüşümsü beyaz renkli bir metaldir. Oda koşullarında katı halde bulunur. Hekzagonal kristal kafes yapısına sahip olduğu için çok az soğuk şekil değiştirme bile mukavemet artışına sebep olur. Kurutulmuş meyvelerde bulunur. Yeşil bitkilerde bulunan klorofil yapısında da yer alır. Vücudumuz için hayati önem taşıyan 11 minerale biridir [2].

- Fotoğraf makinelerinin gövde ve flaş kaplamalarında, işaret fişeklerinde ve yangın bombaları başta olmak üzere pirotekni alanında yoğun olarak kullanılır.
- Alüminyumdan üçte bir oranında daha hafif olması nedeniyle, alaşımlarından uçak ve füze yapımında faydalanılır.
- Eczacılık alanında önem taşıyan bileşikler de vardır.
- İtici özellikteki bileşiklerin yapısına katılır. Döküm demir yapımında ve uranyum başta olmak üzere çeşitli metallerin tuzlarından saflaştırılması işleminde kullanılır.
- Şömine tuğlalarının, aydınlatma ampullerinin, renk maddelerinin ve filtrelerin yapımında da yeri vardır.
- Isı izolasyonunda, gıdalarda, kozmetiklerde, kauçuklarda, mürekkeplerde ve camda katkı maddesi olarak kullanılır.

- Sanayide, yüksek sıcaklığa dayanıklı tuğlalarda, elektrik ve ısı izolatörlerinde, çimento, gübre, kauçuk ve plastik imâlinde faydalanılır.
- Magnezyum hafif ve parlak beyaz bir metal olması sebebiyle hafif alaşımların yapılmasında kullanılır. Ayrıca gerekli sertliği ve sağlamlığı ede etmek için birden çok metal ile alaşım hâline getirilir. Bu alaşımları ticarete toz, levha ve şerit halinde satılır.
- Magnezyum ve alaşımları çeşitli alanlarda kullanılır. Meselâ 1920'den sonra uçak yapımında kullanılmaktadır.
- Magnezyum alaşımlarının elektronikte geniş bir kullanma alanı vardır. Radar ekranlarında, antenlerde, teyp şeritlerinde, hafıza disklerinde, elektrik süpürgelerinde, telsiz cihazlarında ve çeşitli şaselerde kullanılır.
- Taşımacılıkta kamyon otobüs kasalarında ve gövdelerinde de magnezyum alaşımları kullanılır. Tren yolu taşımacılığında pek magnezyum kullanılmaz. Ancak pulman ve lokanta vagonlarında mobilya olarak kullanılır.
- Magnezyum, alaşımlarının mukavemeti düşük olduğu halde, mukavemet/yoğunluk değerinin yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir.
- Magnezyum, yüksek elektropozitif karakteri sebebiyle diğer metallerin korunmasında anod olarak kullanılır.
- Vücudumuzdaki 300 den fazla biyokimyasal reaksiyonda rolü vardır. Kas ve sinir fonksiyonlarının yürütülmesi, kemik güçlülüğünün sağlanması, kalp ritminin düzeninin sağlanmasında rolü büyüktür. Enerji metabolizması ve protein sentezinde de yer almaktadır.
- Magnezyum, metalik malzemelerin en hafiflerinden biri olup; günümüzde otomobil ve uçak parçalarının üretimi başta olmak üzere, endüstrinin birçok alanlarında vazgeçilmez bir alaşım elemanı olarak kullanılmaktadır. Mg, bükülebilme, eğilebilme ve kolay şekil alabilme özellikleri nedeniyle uçak sanayide, valiz yapımında, optik malzemelerin yapımında, arabaların motor blokları, kompresörler, subap kapakları, uçak ve helikopter gövdesi yapımı, dişli donanımlar, kaplamalar, elektrik üreteçlerindeki kollar, uçakların yakıt tankları ve iniş takımları Mg alaşımından yapılır. Magnezyum alaşımları, ilk kez II. Dünya Savaşı esnasında uçak parçalarının dökümünde yaygın bir şekilde kullanılmış ve daha sonra da alüminyumla birlikte kullanılarak pek çok değerli yeni alaşımlar geliştirilmiştir. Magnezyum elementinin kullanımı savaşı takip eden yıllarda azalma göstermişse de; daha sonra otomobil

parçalarının hafif olma zorunluluğunun bir sonucu olarak bu metale olan ilgi zamanla yeniden artmıştır [2].

Fiyatının yüksek olması sebebiyle kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Mg alaşımlarındaki ilginç büyüme yapısı özellikle otomotiv sanayisinde yol gösterici olmuştur. Bu büyüme yapısının keşfedilmesiyle holding çalışanları tarafından talep edilen bir malzeme haline gelmiştir [3]. İnşaat malzemesi olarak böyle hafif metallerin kullanımı gelecekte önemli bir anahtar oluşturması bakımından yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Bu alaşımlar mükemmel özelliklerinin yanı sıra uygulama alanlarında bazı dezavantajlara sahiptir. Erime sıcaklığında havanın oksijeniyle temas ettiği takdirde yanma özelliğine sahip olduğundan küle dönüşebilmektedir. Korozyon direncinin düşük olması hava ve suyun aşındırma eğilimini artırmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışma riski oldukça fazladır. Dökümlerde ise soğuma boyunca yaklaşık %5'i, katılaşma esnasında ise yaklaşık %4'ü kalıpta kalmaktadır. Bu kadar olumsuz özelliklere rağmen mühendisler için tercih edilen malzemelerdir.

Kalay

MÖ 3000 yıllardan beri kullanılan bir elementtir. Gümüşümsü parlak renkli ve yumuşak, tetragonal kristal yapısına sahip bir metaldir. Bu elementin en önemli özelliği, asitli maddelere karşı çok dayanıklı olmasıdır. Kalayın göz alıcı bir parıltısı vardır. Kolayca biçimlendirilebilir ve 0,03 milimetreden daha ince yapraklar haline getirilebilir; bu metal yapraklara "kalay folyo" denir. Kalayın insan vücudu üzerinde zehirleyici herhangi bir etkisi yoktur, bu nedenle besin maddelerinin taşınmasında ve korunmasında rahatlıkla kullanılabilir. İnce bir dökme kalay çubuk büküldüğünde bir çıtırtı çıkarır; bu sesin, metalin içindeki kristallerin birbirlerine sürtünerek ezilmesinden kaynaklandığı sanılır. Konserve kutularının yapımında kullanılan teneke denen metal levhalar, kalaylanmış, yani kalay kaplanmış çelik saclardır. Wood metali denen kalay alaşımının erime noktası düşüktür (71°C); balmumu da hemen hemen aynı sıcaklıkta erir. Wood metali binalarda, yangın söndürme tesisatındaki su püskürtme memeleri için tıkaç olarak kullanılır. Yangın başlarsa, bu tıkaçlar kolayca erir ve su otomatik olarak püskürmeye başlar. Kalay, otomotiv endüstrisinde de motor yataklarında, kaporta, radyatör, yağ ve hava filtrelerinde kullanılır. Uçak ve gemi endüstrisi ile elektronik ve elektrik sanayinde geniş bir kullanım alanı vardır. Kimya sanayinde boya, parfüm, sabun, poliüretan üretiminden diş macunu yapımına kadar geniş bir alanda tüketilir.

Bunların yanında, matbaacılıkta, mutfak malzemeleri ve cam endüstrisinde de kullanılmaktadır [2].

Gümüş

Gümüş elementinin keşfi tam olarak bilinmemekle birlikte altın ve bakır elementlerinden sonra keşfedilmiştir. Gümüşün MÖ 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı belirtilmiştir. Son derece sünek, parlak, metallerin en beyazı, paslanmaz, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip değerli bir elementtir.

Gümüş'ün tüketildiği alanları sıralayacak olursak; gümüş elektriği çok iyi geçirdiğinden ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak kullanılmaktaydı, fakat nadir bulunması ve kıymeti dolayısıyla, artık bu amaçla kullanılmamaktadır. Bugün daha ziyade süs eşyası üretiminde, ayna yapımında, fotoğrafçılıkta, bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca eritilir. Dış protezlerinin yapımında, elektrik kontaklarında, bilgisayar röle kontaklarında, gümüş-çinko ve gümüş-kadmiyum pillerin yapımında, mürekkepler, saç boyası yapımı, yapay yağmur yağdırmakta, yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak, gümüş klorür camlara şeffaflık vermek için kullanılmaktadır. Koloidal gümüş tedavide kullanılmaktadır. Fakat, çok yumuşak olup, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Keza toz halinde gümüş, cam ve ahşabı elektrik iletkeni yapmak için yeni seramik tipi kaplama işlerinde kullanılmaktadır [2].

Sn-Mg Alaşımları

Düşük yoğunluk, yüksek dayanım, titreşim sönümleme özelliği ve iyi işlenebilirlik özelliklerinden dolayı; elektronik, havacılık ve otomotiv endüstrisinde geniş kullanım alanları bulmaktadır. Mg alaşımlarının içerisine Sn elementinin katılması o alaşımın korozyon direncini düşürmekte ve mikrosertliğini artırmaktadır [4]. Diğer üretilenler ise helikopterlerin dişli kutularında, traktörlerde, hareketli kolların yapımında, panellerde, tanklarda, soğutucu fanlarda, bina iskeletlerinde, tekerlek çerçevelerinde kullanılmıştır [3].

Sn-Ag Alaşımları

Gümüş alaşımları, arı gümüşün tersine, kullanım alanı çok yaygındır; çünkü alaşım metalleri katkısı, gümüşün temel niteliklerini yitirmesine yol açmadan özellikle düşük olan sertliğini artırır. Bu sebepten daha sert diğer metallerle alaşımları halinde kullanılır. Gümüşe antimon ve kalay ilave edilirse, bu parlaklık ve dayanıklılık daha da artar. Bunlar endüstride saf gümüşten çok daha fazla kullanılır.

Bu alaşımlar olağanüstü nitelikleriyle sıcak su borularında, merkezi ısıtma sistemlerinde, insan sağlığına dikkat edilmesi gereken yerlerde rahatlıkla kullanılabilir. Bu alaşım, sıcaklığın 175°C 'ye vardığı uygulamalarda özelliğinden hiç bir şey yitirmemektedir. Azalmayan parlaklığı bu alaşımı mücevherat alanında ve pastan özellikle kaçınılması gereken sahalarda çok değerli kılar. Dahası bu alaşımla yapılan kaynakta düşük sıcaklığın yeterli olması bu kaynağı, az maliyeti ve kullanım kolaylığıyla sert kaynağa mükemmel bir alternatif yapar. Fakat Sn-Ag alaşımlarının dezavantajları da vardır. Sıcak su borularında, merkezi ısıtma sistemlerinde, içme suyu borularında ısı değişimlerinin kaynak yerleri üzerinde büzülme, çekme, kasılmaya karşı sıcaklık uygulamasının 175°C 'ye kadar uygulanması gerekir. Aksi takdirde kaynak yerleri üzerinde erimeler oluşacaktır [2].

1 Mart 2006 tarihinde Avrupa Birliğinin çevreye zarar veren kurşun gibi metallerin kullanımını yasaklamasından sonra lehim malzemesi olarak Ag-Sn alaşımı kullanılmaya başlanmıştır. En önemli özelliği ise erime sıcaklığının Pb-Sn lehim alaşımından yüksek olması, yumuşaklığı ve mukavemetinin yüksek olmasıdır [5].

Sonuç olarak, katılaştırmanın önemi, Cd-Pb, Sn-Mg, Sn-Ag ikili alaşımlar ve bu alaşımları oluşturan metallerin özellikleri, bazı ticari uygulamaları, ısıya ve zorlanmaya karşı mukavemetleri ve bazı optik uygulamaları hakkında kısaca bilgi verilmiştir. Bundan sonraki bölümde katılaştırmada rol oynayan temel kavramlardan bahsedilecektir.

2. BÖLÜM

KATI-SIVI YÜZEY ENERJİSİ

2.1. Giriş

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} , maddelerin temel fiziksel sabitlerinden (örneğin yoğunluk, iletkenlik, entropi, öz direnç, erime sıcaklığı vb.) birisidir ve katı-sıvı faz dönüşümlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde, katılaştırma teorisinde kritik bir rol oynar. **Katı-sıvı yüzey enerjisi** σ_{ks} ; katı-sıvı arayüzeyinde yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli enerji olarak tanımlanır [6]. Yüzey enerjilerinin temel kavramları bu bölümde sunulacaktır. Katı-sıvı yüzey enerjisi için temel kavramlar; sıvı-katı dönüşümü için aşırı soğumalar ve faz diyagramları kısaca tanımlanacak ve son olarak yüzey enerjileri ölçümünde kullanılan genel bir Gibbs-Thomson denklemi elde edilecektir.

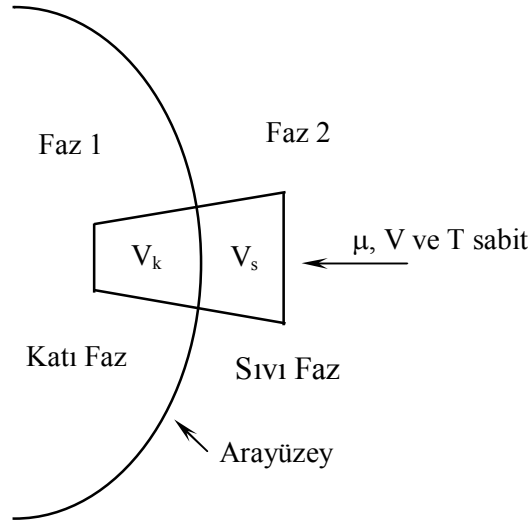
2.2. Temel Kavramlar

Burada ilk olarak Gibbs-Thomson denklemini elde etmek için kullanılacak olan temel kavramlar tartışılacaktır. Bu kavramlar; arayüzeyin tanımı, yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi arasındaki ilişki, Gibbs serbest enerjisi ve denge durumu, sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvettir.

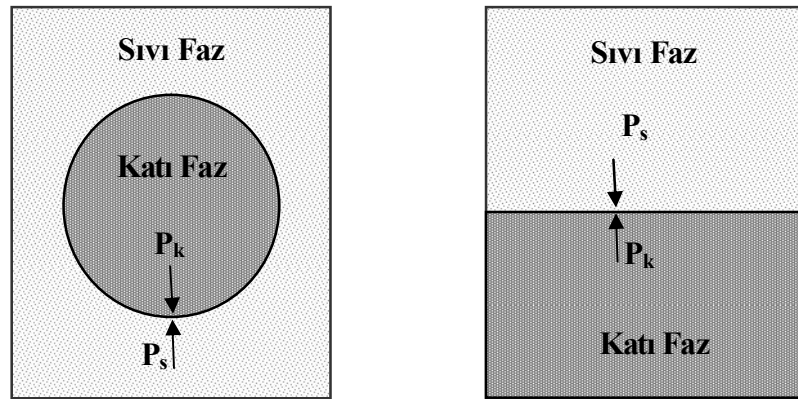
2.2.1. Arayüzeyin Tanımı

Arayüzey iki fazı birbirinden ayıran sınırdır. Katı faz ile sıvı fazın birlikte dengeye gelmesiyle katı-sıvı arayüzeyi oluşur. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyin komşu fazlara etkisini tanımlamada fayda vardır. Her ne kadar mevcut arayüzey komşu fazların arayüzey özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalardaki komşu atomların her biri kendi içerisinde homojendir. İlk olarak, iki fazın arayüzeye kadar homojen olduğunu farzedelim (yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi, vb. özellikleri temas düzlemine kadar düzgündür). Bununla beraber, Gibbs

bunun doğru olamayacağını ortaya koydu [7]. Eğer fazların kütle yoğunlukları aynı ise atomik etkileşimlerden dolayı arayüzeyde enerji sürekli olamaz. Her bir fazdaki denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşimlerden dolayı, her bir faz kendi içerisinde homojendir fakat arayüzeye yakın bölgelerinde homojen değildir. Bir fazdan diğer bir faza geçiş, ince bir tabakada meydana gelir (Şekil 2.1). Geçiş tabakalarının kalınlığı keyfi değildir; geçiş tabakasının kalınlığı, kimyasal denge şartından yani denge durumunda her bir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [8].



Şekil 2.1.a. İki homojen faz ve arayüzey [8].



a. Eğrilmiş katı-sıvı arayüzeyi $P_k > P_s$

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

Şekil 2.1.b. Katı-sıvı arayüzeyi ve basınçlar arasındaki ilişki (k ve s sırasıyla katı ve sıvıyı ifade eder [6].

Problemin çok basit bir uygulamasını elde etmek için Gibbs, geçiş tabakası yerine bölünmüş bir yüzey olarak adlandırdığı geometrik yüzey hipotezini kullandı [7]. Bu

geometrik yüzeye kadar her bir faz kendi içerisinde homojen olarak düşünülür. Dolayısıyla her bir faz için homojen fazların termodinamiği uygulanabilir. İki fazın V_k ve V_s hacimlerinin tayin edilebilmesi için arayüzeyin konumunun kesin olarak bilinmesi gerekir. Arayüzeyin şekli, arayüzey özelliklerini belirlediği için arayüzeyin şeklinin bilinmesi gerekir. Arayüzey, komşu fazların birbiri ile temas ettiği geçiş yüzeyinde oluşur. Eğer arayüzey düz ise, arayüzey sadece alanla karakterize edildiği ve normal doğrultudaki değişimlerin yüzeyi değiştirmeyeceğinden dolayı arayüzeyin gerçek konumu önemsizdir. Çünkü arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirmede arayüzey alanında herhangi bir değişiklik olmaz. Fakat eğrili bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü farklı eğriliğe sahip arayüzeylerin alanları farklı olacağından arayüzey özellikleri de farklı olacaktır [8].

Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı geçiş tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilecek kadar büyük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesi önemlidir. Bununla birlikte eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok küçük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesinden dolayı gelebilecek hata ihmal edilebilir [8].

Gibbs, tek bileşenli bir sistemde atom yoğunluğunun sıfır olduğunu öne sürdü ($N_A = 0$). Böyle bir arayüzeyin yerleşimi için $N_1 + N_2 = N$ olmalıdır. Burada N sistemdeki parçacıkların toplam sayısı, N_1 ile N_2 ise her bir faz içindeki parçacıkların sayısıdır. İki bileşenli sistemlerde arayüzeydeki atom yoğunluğu sıfır değildir. Dolayısıyla iki bileşenli bir sisteme ait katı-sıvı arayüzeyi için $N_1 + N_2 + N_A = N$ olmalıdır. Çok bileşenli bir sistem için arayüzey, ana bileşenin yüzey yoğunluğunun sıfır olacağı şekilde yerleştirilir. Bütün termodinamik özellikler; hacim ve yüzeyden ileri gelen katkıların toplamı olarak tanımlanabilir [8].

2.2.2. 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 gerilim kuvvetidir [8,9]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi (γ ve σ_{ks}) birbirine eşit değildir çünkü arayüzey enerjisi yönelime bağlıdır. Bunlar arasındaki ilişki [10,11];

$$\gamma_{ij} = \delta_{ij}\sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_{ij}}\right), \quad i, j=1,2 \quad .. (2.1)$$

olarak ifade edilir. Burada $\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_{ij}}$ yüzey enerjisinin yönelime bağıllığını göstermektedir.

δ_{ij} kronecker delta ifadesidir, eğer $i = j$ ise, $\delta = 1$, $i \neq j$ ise $\delta = 0$ 'dır. Arayüzey enerjisi izotropik (yönelimden bağımsız) ise $\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_{ij}} = 0$ kabul edilir [9]. Bu durumda, 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. Burada i ve j yönelime karşılık gelmektedir.

Sıvılar için gevşeme zamanı gerilimin durulma zamanından daha azdır. Böylece yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi sıvılar için özdeşir.

Katılarda yüzey değişimi, atom ilavesi veya atomlar arasındaki mesafenin artırılmasıyla meydana gelir, şimdi bu durumu göz önüne alalım. Katıların gerilmeye karşı gösterdikleri dirençten dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyle aynı dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki farkı inceleyebilmek için iki örnek üzerinde duracağız [11]. 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 gerilmesini verir. İkinci olarak, en yakın etkileşim modelindeki en yakın komşu mesafelerini düşünelim. Bu mesafeler en düşük enerji dağılımı ile belirlenir. Böyle bir durumda yüzey dağılımı örgü hacminin tam bir genişletilmiş halidir. Eğer

böyle bir kristal tersinir olarak farklı iki yüzeye bölünürse gerekli olan enerji yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey enerjilerinin toplamına eşit olacaktır. Yüzey şekillenimi hacim içinde yer alan atomların şekillenimi ile tamamen aynı ise yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber; gerçek kristallerde dislokasyon gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen bazı durulmalar (relaksasyon) olmasına rağmen yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Katılar için yüzey gerilmesi ve yüzey enerjisi birbirinden farklıdır. Yüzey gerilmesi ikinci dereceden bu tensörün bileşkesi, yüzey enerjisi ise skaler bir büyüklüktür.

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

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 [12]. Katılarda bu süre uzun olduğundan katılar için yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi birbirinden farklıdır.

2.2.3. Gibbs-Serbest Enerjisi ve Denge

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

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir [13]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü) olup

$$H = E + PV \quad (2.3)$$

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

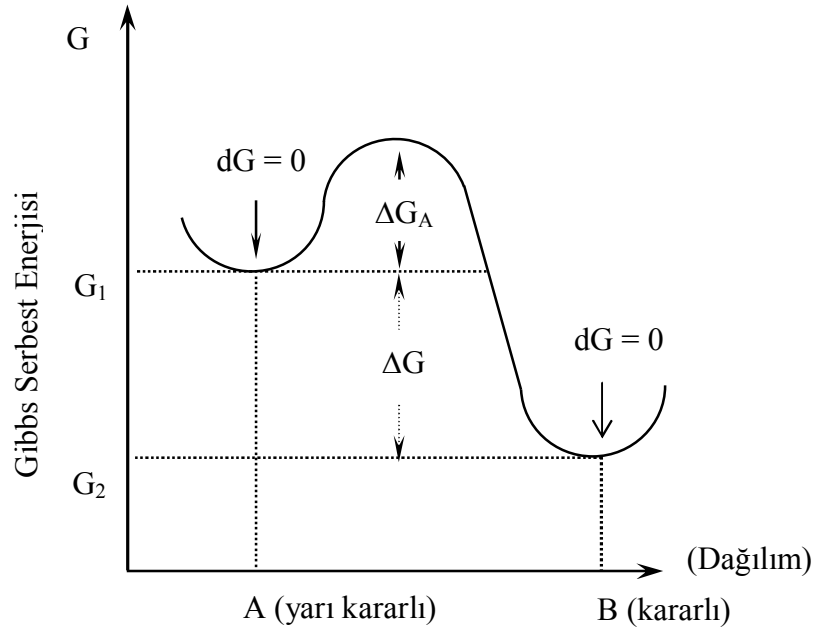
doğrudan bu iç enerjiye ve aynı zamanda hacimdeki değerine de bağlıdır. Katı ve sıvı fazları göz önüne alırken PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan sistemin entalpisi yaklaşık olarak sistemin iç enerjisine eşittir. Yani $H \approx E$ olur.

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,

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

şeklinde ifade edilir. Gibbs serbest enerjisi tanımından görüleceği gibi denklem (2.3) ***kararlı denge*** durumunda, düşük entalpi ile yüksek entropi arasında en uygun uyuma olacaktır. Bu suretle düşük sıcaklıklarda katı faz kuvvetli atomik bağa sahip olacağından iç enerji çok düşüktür ve karardır. Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda -TS terimi hakimdir. Şekil 2.2'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 kararlı 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.

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 [13]. Katı-sıvı faz dönüşümlerinin tartışılması ve arayüzey dengesi için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamikten elde edilir.



Şekil 2.2. Atomların dağılımı ile Gibbs-serbest enerjinin değişimi [12].

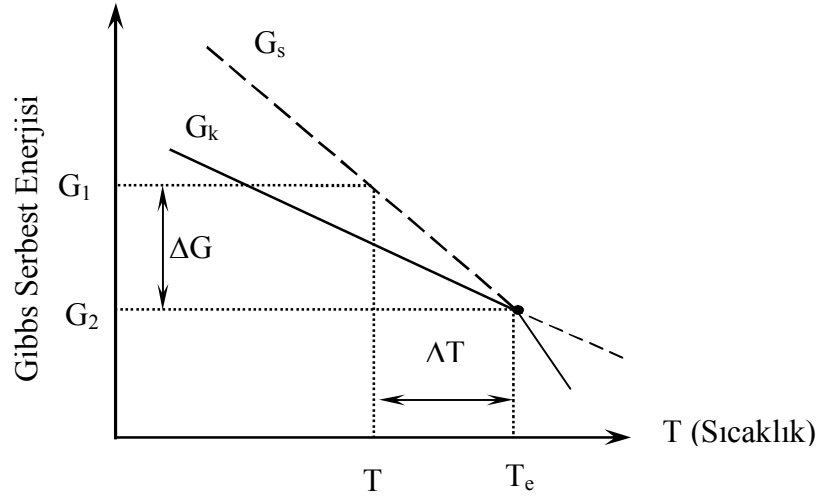
Sabit kütleli ve sabit bileşimli bir sistem için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamiğe göre,

$$dG = -S dT + VdP \quad (2.5)$$

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

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

olur. Buradan Gibbs serbest enerjisinin artan sıcaklıkla azaldığı anlaşılmaktadır. İki fazın Gibbs serbest enerjileri Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.3’den 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.



Şekil 2.3. Tek bileşenli (saf) maddelerde katı ve sıvı fazlar için denge erime noktası T_e civarında Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa göre değişimi.

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 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar aşırı soğutulabilir [14,15]. 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 embrioyu oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi faz dönüşümün olabilmesi için Gibbs serbest enerjideki değişimin negatif olması gerekir. Gibbs serbest enerjideki değişim katılaşmada sürücü kuvveti meydana getir.

2.2.4. Sürücü Kuvvet

Eğer sıvı ΔT kadar aşırı soğutulursa Gibbs serbest enerjisi G 'de ΔG kadar fark oluşacaktır. Bu durumda, $G_2 - G_1 = \Delta G$ 'dir. Şekil 2.3'de de bu açıkça görülmektedir. Enerjide bu kadar azalma katılaşmayı sağlar ve ΔG 'ye **sürücü kuvvet** denir [13]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki şekilde elde edilebilir. Sabit basınçta katı ve sıvı fazlarının Gibbs serbest enerjilerinin erime sıcaklığının altındaki bir T sıcaklığı ile erime sıcaklığı aralığında lineer değiştiğini kabul ederek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri

$$G_s = H_s - T S_s; \quad G_k = H_k - T S_k \quad (2.7)$$

veya

$$\Delta G = G_s - G_k = H_s - H_k - T(S_s - S_k) = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

olur. T_e denge sıcaklığında $G_s = G_k$ ise $\Delta G = 0$ olur. Dolayısıyla

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{L}{T_e} \quad (2.9)$$

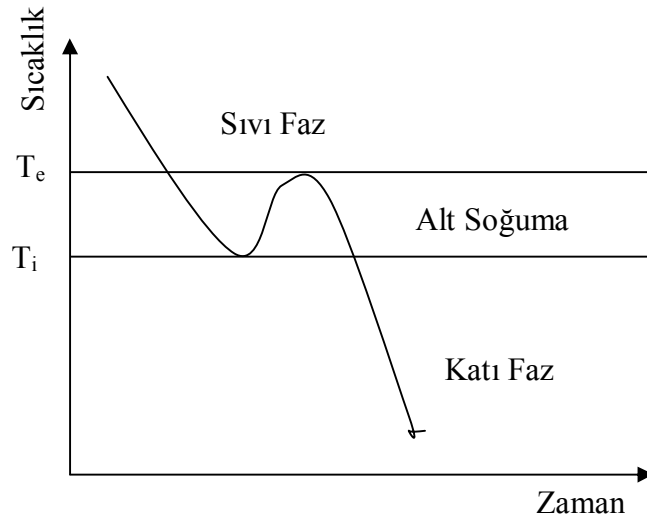
yazılabilir. Burada ΔS erime entropisi, L gizli ergime ısıdır. Sonuç olarak serbest enerjinin azalması, ($T \neq T_e$) için (2.8) ve (2.9) denklemlerinden

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &\approx L - \frac{LT}{T_e} = \frac{L(T_e - T)}{T_e} \\ \Delta G &\approx \frac{L}{T_e} \Delta T = \Delta T \Delta S \end{aligned} \quad (2.10)$$

elde edilir. Denklem (2.10), sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya sürücü kuvveti verir.

2.3. Katı-Sıvı Faz Dönüşümü için Aşırı Soğumalar

Bir maddenin sıvı durumdan katı duruma geçmesi olarak ifade edilen katılaştırma T_e erime sıcaklığında olmayıp bunun altındaki T_i gibi bir sıcaklıkta gerçekleşir. Buna sebep, katı ilk oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyi oluşturmak için büyük bir miktarda enerjiye ihtiyaç vardır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.

Bu enerji T_e ve T_i arasındaki sıcaklık farkından sağlanmaktadır. Bu fark **ΔT aşırı soğuması** olarak isimlendirilir [16]. İkili bir alaşımda ΔT değeri arayüzeyin eğrilğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Aşırı soğuma;

$$\Delta T = T_e - T_i = \Delta T_k + \Delta T_d + \Delta T_r \quad (2.11)$$

olarak ifade edilir. Burada ΔT_k kinetik aşırı soğuması, ΔT_d difüzyon aşırı soğuması, ΔT_r eğrilik aşırı soğumasıdır.

2.3.1. Kinetik Aşırı Soğuması, ΔT_k

Bütün maddelerde atomların katıdan sıvıya geçişleri veya bunun tersi geçişlerde bir enerji engeli vardır. Eğer sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısı, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısından fazlaysa ve bu sadece denge sıcaklığının altında soğutulan arayüzeyde meydana gelirse katı faz büyür, yani katılaştırma olur. Bunun tersi durumda ise yani, katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısı daha fazla ise sıvı faz büyür, erime olur. Atomların geçişlerini sürdürmeleri için gerekli olan bu aşırı soğumaya **kinetik aşırı 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. Bu durumda yani katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda kinetik aşırı soğuma, $\Delta T_k = 0$ 'dır. (Denge durumundaki saf ve çok bileşenli sistemler için ΔT_k her zaman sıfırdır).

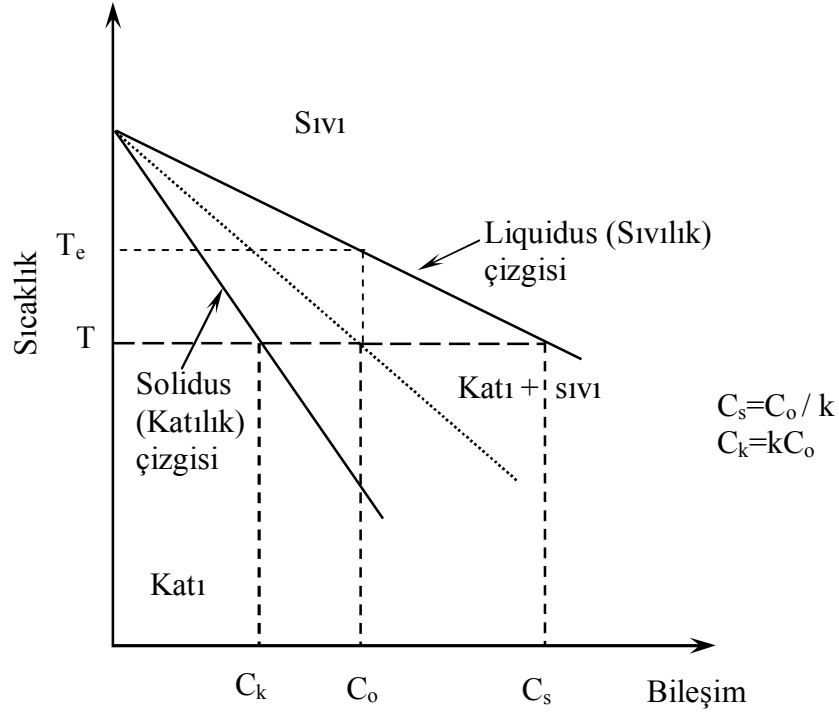
2.3.2. Difüzyon (Çözünürlük) Aşırı Soğuması, ΔT_d

Difüzyon aşırı soğuması, katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimindeki farklılıktan (gradyentten) dolayı meydana gelir ve **difüzyon aşırı soğuması** [17] (Şekil 2.5);

$$\Delta T_s = T_e - T = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (2.12)$$

olarak ifade edilir. Burada C_o , alaşımın başlangıç bileşimidir. C_s , eğri arayüzeyindeki sıvı bileşimidir ve m_s liquidus eğimidir. Denklem (2.12)'den görüldüğü gibi saf maddeler için $C_o = C_s$ olduğundan $k = 1$ 'dir, bu yüzden saf malzemeler için difüzyon

aşırı soğuması $\Delta T_d = 0$ 'dır. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda, sistem ister iki isterse daha fazla bileşenli olsun sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_d = 0$ olur [16].



Şekil 2.5. Difüzyon aşırı soğumasına neden olan faktörlerin şematik olarak gösterimi [17].

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

2.3.3. Eğrilik Aşırı Soğuması, ΔT_r

Eğrilik aşırı soğuması, çoğu zaman **Gibbs-Thomson etkisi** olarak bilinir. Bu aşırı soğuma katı-sıvı arayüzey eğriliğinden ileri gelmektedir. Kimyasal denge ve bir eğri arayüzeyin mekaniksel dengesi göz önüne alınarak; ΔT_r , denklem (2.13)'teki gibi elde edilir [16].

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.13)$$

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 (2.13) denklemi

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (2.14)$$

şeklini alır.

Bu bölümde kimyasal denge ve bir eğri arayüzeyin mekanik dengesi göz önüne alınarak saf maddeler ve çok bileşenli sistemler için eğrilik aşırı soğuması denklemi çıkartılacaktır. Yüzey enerjisinin anizotropisi ve küresel olmayan arayüzey şekillerinin eğrilik aşırı soğumasına etkisi tartışılacaktır. Son olarak erime entropisi ΔS ve arayüzeyin eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 'ye bağlı olarak genel bir eğrilik aşırı soğuma denklemi elde edilecektir ve bu denklem katı-sıvı yüzey enerjilerinin elde edilmesinde kullanılacaktır.

2.4. İkili Faz Diyagramları

2.4.1. Faz ve Bileşen Kavramları

Faz, homojen bir 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 fazlar bir başka faz ile istenilen oranda karıştırılarak tek faza sahip yeni bir faz oluşturabilir. 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 birlikte 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 içine atılan tuz miktarı çözünürlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve bu sefer iki fazlı bir karışım elde edilir [18]. Bir alaşım sistemi için herhangi bir sıcaklık ve bileşimde tek bir sıvı faz vardır fakat pek çok katı faz olabilir [19].

Faz sistemleri tek bileşenli, iki bileşenli (ikili), üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi içerisindeki bileşenlerin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom ve 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. Çünkü normal şartlar altında sudaki oksijen ve hidrojenin birbirinden ayrılması mümkün değildir. Bakır-çinko metalik alaşım sistemi iki bileşenli bir sistemdir. Bakır-çinko metalik alaşım sisteminin farklı kristal yapıya sahip altı fazı vardır, fakat bütün fazlar bakır ve çinkonun cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir [18].

2.4.2. Faz Diyagramı

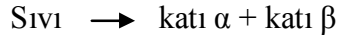
Faz diyagramları, maddenin farklı basınç, sıcaklık ve bileşimdeki mikroyapısını gösteren bir haritadır diye tarif edilebilir [19]. Bu üç özelliği tek bir diyagramda göstermek hem zor hem de kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-sıcaklık, basınç-bileşim ve sıcaklık-bileşim şeklinde ayrı ayrı ele alınırlar. Faz diyagramları tek bileşenli maddeler için çizildiği gibi ikili ve üçlü alaşım sistemleri içinde çizilebilir. Bu çalışmada metalik ikili alaşım sistemlerinde çalışıldığı için ikili alaşımların katı-sıvı geçişlerinde en çok kullanılan sıcaklık-bileşim faz diyagramları üzerinde durulacaktır. İkili sistemlerde katı-sıvı geçişlerinde basıncın etkisi genellikle ihmal edilir [18]. İkili faz diyagramları, iki metalin farklı oranlarda karıştırılması ile ortaya çıkan farklı fazları sıcaklığa bağlı olarak gösteren diyagramdır [19].

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

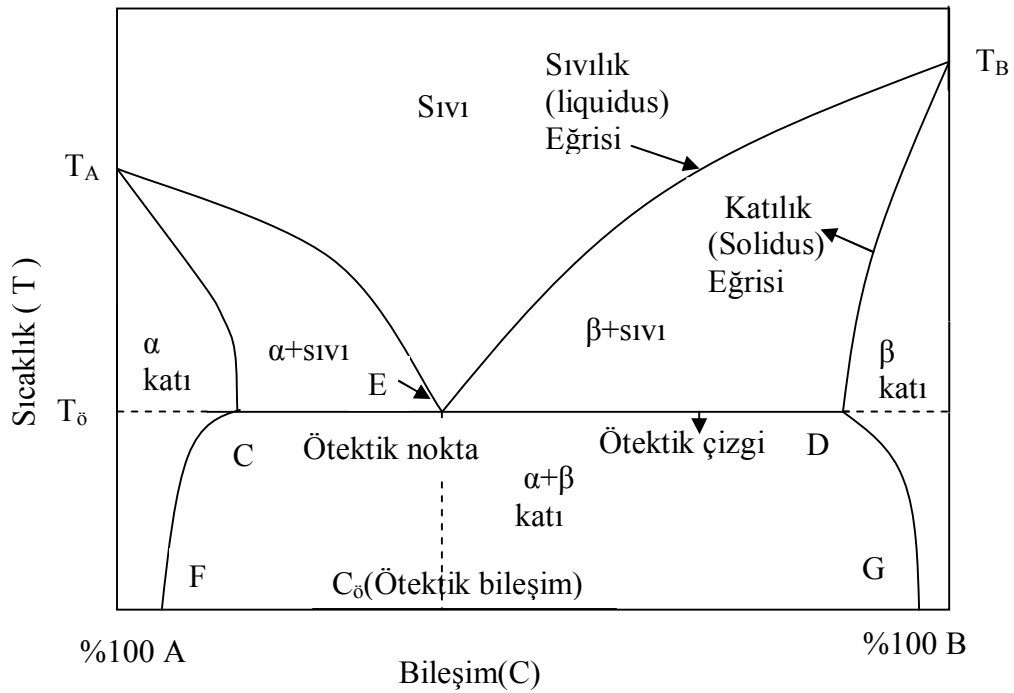
2.4.3. Ötektik Faz Diyagramı

Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren metallerin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşıma denir (Şekil 2.6). Örneğin; saf kadmiyumun erime sıcaklığı $321^{\circ}C$, saf kurşunun erime sıcaklığı $327^{\circ}C$ 'dir. Cd-Pb alaşımının ötektik erime sıcaklığı ise $248^{\circ}C$ '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 tek bir sıcaklıkta erir [18]. 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 [19].

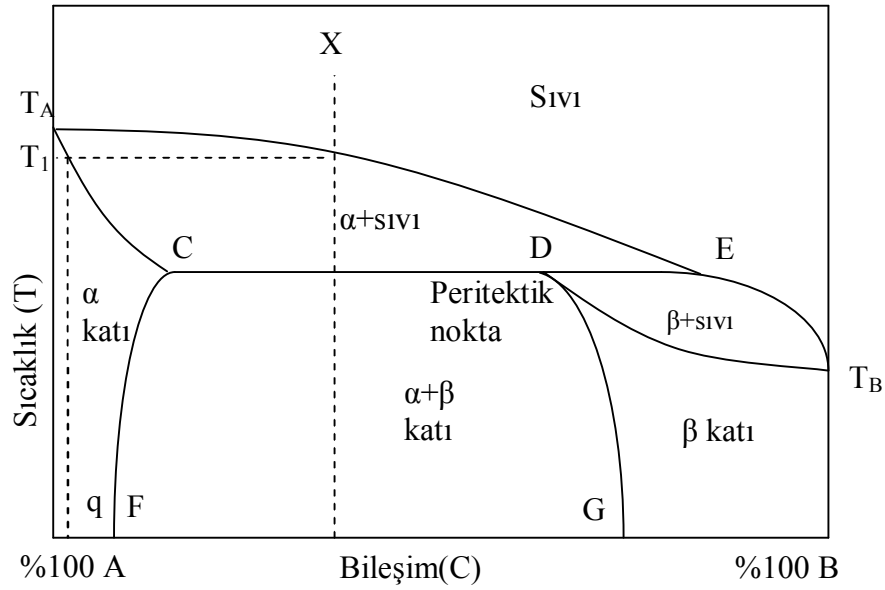


Şekil 2.6. İkili ötektik faz diyagramı [18].

Şekil 2.6’da T_A noktası saf haldeki A maddesinin erime sıcaklığını, T_B noktası ise saf haldeki B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. E noktası ötektik noktadır. AE ve BE eğrileri sıvılık eğrileridir ve bu eğrilerin üzerinde sadece sıvı faz vardır. CA ve DB eğrileri katılık (solidus) eğrileridir ve bu eğrilerin altında sadece katı faz vardır. CD doğrusu ise ötektik çizgidir ve bu çizginin altında α ve β fazlarına ait katı fazlar birlikte bulunur. Katılık eğrisi, sıvılık eğrisi ve ötektik çizgi arasındaki bölgelerde ise katı ve sıvı fazlar birlikte bulunur. FC ve GD eğrileri çözünürlük (solvus) eğrileridir.

2.4.4. Peritektik Faz Diyagramı

Peritektik alaşım; alaşımı meydana getiren iki maddenin saf haldeki erime sıcaklıklarının arasında bir erime sıcaklığına sahip olan alaşıma denir (Şekil 2.7). Örneğin; saf haldeki alüminyumun erime sıcaklığı 660 °C, saf haldeki titanyumun erime sıcaklığı 1670 °C'dir. Peritektik bileşimdeki Al-Ti alaşımının erime sıcaklığı ise 665 °C'dir. Şekil 2.7'de metalik ikili alaşımlarda peritektik faz diyagramı gösterilmiştir.

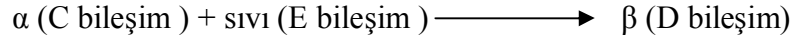


Şekil 2.7. İkili peritektik faz diyagramı [18].

Şekilde T_A noktası A maddesinin erime sıcaklığını, T_B noktası ise B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. AEB eğrisi sıvılık eğrisini, ACDB eğrisi ise katılık eğrisini göstermektedir. FC ve GD eğrileri ise çözünürlük (solvus) eğrileridir. CDE yatay doğrusu peritektik çizgi, D noktası ise peritektik nokta olarak adlandırılır [18, 20, 21].

Şimdi şekildeki X kompozisyonuna sahip sıvının soğutulmasını düşünelim. Sistem soğutulduğunda T_1 sıcaklığında katılaşma başlayacak ve q bileşiminde α katı oluşacaktır. Katılaştırmaya devam edildiğinde sıvının bileşimi sıvılık eğrisini takip ederek E noktasına kadar, katının kompozisyonu ise katılık eğrisini takip ederek C noktasına kadar ilerleyecektir. Peritektik sıcaklığa yaklaşıldığında E bileşimindeki sıvı, C bileşimindeki α katısı ile dengededir. Peritektik sıcaklıktaki bu iki faz birbirleriyle reaksiyona girerek β katı fazını oluşturur.

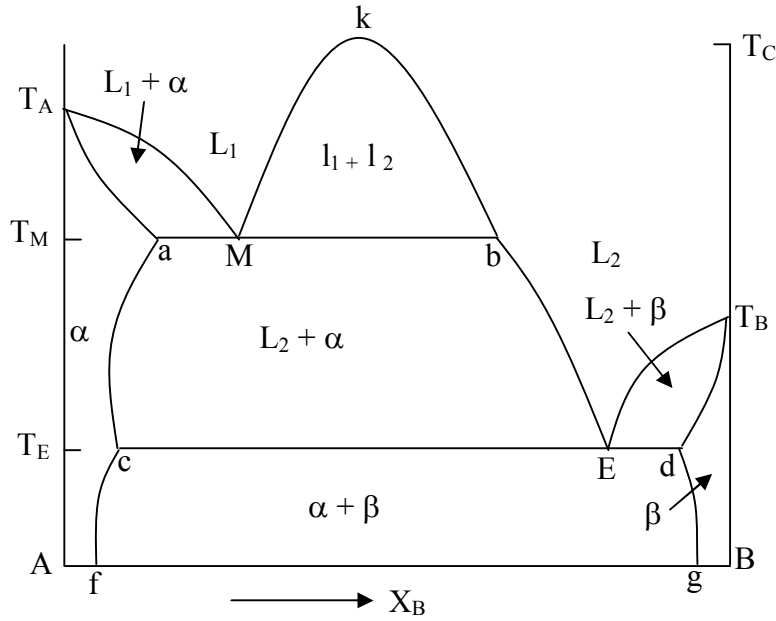
Bu reaksiyon;



şeklinde gösterilebilir. İşte bu reaksiyona *peritektik reaksiyon* denir [18].

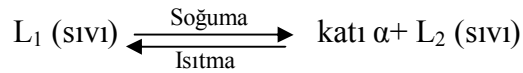
2.4.5. Monotektik Faz Diyagramı

Monotektik reaksiyondaki bir sıvı soğutulursa bir katı faz ve yeni bir sıvı faz oluşur. T_M monotektik sıcaklığının üzerinde iki farklı sıvı faz vardır. T_M sıcaklığından T_C kritik sıcaklığına kadar iki sıvı faz birbirine karışmazlar ve iki farklı tabakada bulunurlar. Monotektik sıcaklığın altında ise genellikle tek bir katı faz bir başka sıvı faz ile dengede bulunurlar (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Monotektik faz diyagramı.

Monotektik reaksiyon,



şeklindedir. M noktasında monotektik alaşım monotektik reaksiyon geçirerek α katısı çekirdeklenmeye başlar. Bu sırada α katısının arasında ise ikinci bir sıvı oluşur. Bu çözeltinin sıcaklığı T_E sıcaklığına düştüğünde ise β katı fazı oluşur.

2.5. Eğrilmiş Bir Katı-Sıvı Arayüzeyi için Laplace Denklemi

Bir sistemin dengede olabilmesi için o sistemin mekaniksel, ısısal ve kimyasal olarak dengede olması gerekir. Katı-sıvı arayüzeyi hareket etmediği zaman sistem mekanik dengededir. Katı-sıvı arayüzeyinin sıcaklığı sabit bir sıcaklıkta tutulduğu zaman katı-sıvı arayüzeyi ısısal dengededir. Kimyasal denge halinde ise fazların kimyasal potansiyelleri eşit olmalıdır.

Kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisi olarak tarif edilir. Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmadığı zaman, arayüzeyin eğriliğinden ileri gelen bir ΔT_r aşırı soğuması vardır ve buna bağlı olarak da σ_{ks} yüzey enerjisinin dikkate alınması gerekir. Eğrilmiş bir arayüzeyde mekaniksel ve kimyasal denge şartları beraber göz önüne alındığı takdirde, σ_{ks} terimini kapsayan eğrilik aşırı soğuması denklemi çıkartılabilir. Kimyasal dengeyi anlamak için ve eğrilmiş bir arayüzeyin denge şartlarını elde etmek için kimyasal potansiyeli tanımlamak gerekir. Şayet sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin çok küçük bir molü, kafi derecede büyük bir faza ilave edilirse, sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A kafi derecede küçükse, sistemin serbest enerjisi ilave edilen A'nın miktarıyla orantılı olarak artar [13]. Böylece kimyasal potansiyel

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.15)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. μ_A sabiti A'nın kısmi molar serbest enerjisi veya fazdaki A'nın kimyasal potansiyeli olarak adlandırılır. Bu sebepten dn_A bileşimi önemli ölçüde değişmeyecek kadar küçük olmalıdır. O halde j türü içindeki i türünün kimyasal potansiyeli, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bir mol i için ilave edilmesiyle ortaya çıkan sistemin serbest enerjisi dG' deki artışa eşittir. Yani $\Delta G = \mu_i$ ve bir bileşenli bir sistemin G 'nin değerindeki artış basit olarak i 'nin serbest molar enerjisidir [22]. Böylece

$$g_i = \mu_i \quad (2.16)$$

dir. Burada g_i molar serbest enerji ve μ_i i bileşenin kimyasal potansiyelidir. Şekil 2.1.b’de gösterildiği gibi sabit V hacimli iki faza sahip ve fazları birbirinden ayıran bir arayüzeye sahip bir sistemi göz önüne alalım. Bu durumda kimyasal denge nedeniyle sabit sıcaklıkta fazların kimyasal potansiyelleri birbirine eşittir ve

$$\mu_{ikr} = \mu_{isr} \quad (\mu_{ik\infty} = \mu_{is\infty}) \quad (2.17)$$

olur. Eğrilmiş bir arayüzeyin iç yüzeyindeki basınç, yüzeydeki gerilim sayesinde dış yüzeydeki basınçtan devamlı olarak daha büyük olacaktır (Şekil 2.1.b). Denge durumunda serbest enerji, yüzeyin şeklindeki herhangi bir sonsuz küçük değişim için kararlıdır. Bu durum da

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (2.18.a)$$

veya

$$dG = -P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (2.18.b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik yüzey enerjileri için sabittir. Böylece $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (2.18.b)’de kullanıldığı zaman;

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (2.19)$$

olur. Burada P basıncı, k katı ve s sıvı fazı, dV hacim değişimini ve dA eğrilik etkisi nedeniyle yüzeyin değişimini gösterir. σ_{ks} ise bilindiği gibi katı-sıvı yüzey enerjisidir. Eğri yüzeyini küre kabul edersek,

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (2.20)$$

ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad (2.21)$$

elde edilir. Denklem (2.21) denklem (2.19)’da yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \Rightarrow \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (2.22)$$

elde edilir [23]. Bu denkleme **Laplace denklemi** denir. Bu denklem yüzey enerjisi ile eğrilmiş yüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} , r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

2.5.1. Saf Maddeler için Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Saf bir maddenin molar hacmi, denklem (2.5) ve (2.16)'dan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (2.23)$$

şeklinde tanımlanır. Saf maddeler için katı ve sıvı fazlar arasındaki molar serbest enerji değişimi (yani sürücü kuvvet),

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v dP \quad (2.24.a)$$

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,

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (2.24.b)$$

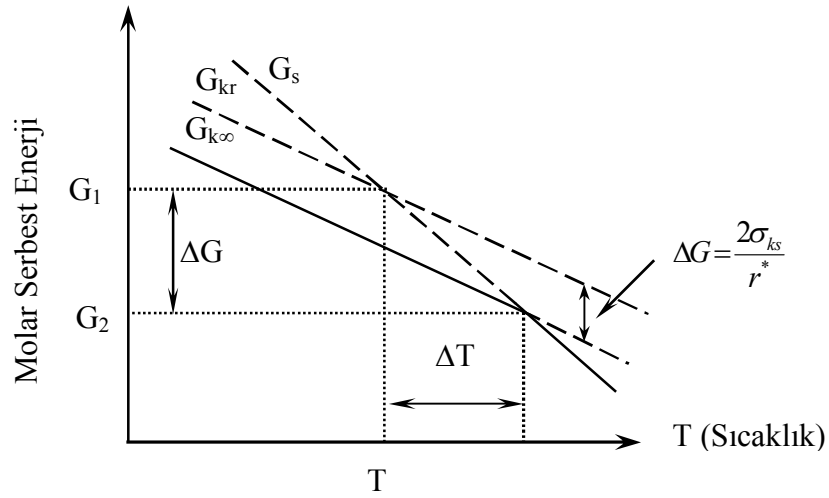
olur. (2.22) ve (2.24) denklemleri kullanılarak (sıkıştırılamayan bir katı için),

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} v \quad (2.25)$$

olur. Katı ve sıvının denge sıcaklığına eğriliğin etkisi Şekil 2.9'da görülmektedir. Burada denge sıcaklığı, eğrilmiş arayüzeyde ΔT kadar aşağıdadır. Şekil 2.9'dan Δg değeri

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta T_r \Delta S \\ \Delta g &= g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \end{aligned} \quad (2.26)$$

olarak tanımlanır.



Şekil 2.9. Eğrilmiş katı-sıvı arayüzeyinin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimine etkisi.

Denklem (2.26), (2.25)'de yerine yazılır ve gerekli düzenleme yapılırsa saf maddeler için eğrilik aşırı soğuması denklemi

$$\Delta g = v \Delta P, \quad \Delta g = \Delta T_r \Delta S, \quad \Delta T_r \Delta S = v \Delta P, \quad \Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{v}} \quad (2.27)$$

olur ve buradan;

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada σ_{ks} ; katı-sıvı yüzey enerjisi, r eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına entropi değişimidir. Denklem (2.28) **Gibbs-Thomson denklemi** olarak bilinir.

2.5.2. Saf Olmayan Maddeler için Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Saf olmayan maddelerin Gibbs serbest enerjisi, saf metallerin Gibbs serbest enerjilerinde olduğu gibi basit değildir ve saf olmayan maddelerin Gibbs serbest enerjileri Şekil 2.10.a'da görüldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazların bileşenlerinin bir fonksiyonudur. (2.16) denkleminden hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir. Burada n_A ve n_B atomların sayısı ve μ_A ile μ_B sırasıyla A ve B bileşenleri için kimyasal potansiyellerdir.

Sabit basınç ve sıcaklıkta saf olmayan maddelerde sıkıştırılamayan küresel katı bir yüzeyin eğriliğinden ileri gelen molar serbest enerji

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= n_A \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} + n_B \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} \\ \left(\frac{\partial \mu_k^A}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} &= V_k^A ; \quad \left(\frac{\partial \mu_k^B}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} = V_k^B \end{aligned} \quad (2.30)$$

olarak ifade edilir. Burada $\mu_{k\infty}^B = \mu_{s\infty}^B = \mu_{k\infty}^A = \mu_{s\infty}^A$ düzlemsel arayüzey içindir. V_k^A ve V_k^B , A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir.

Serbest enerji değişimi denklem (2.30)'dan, sabit basınç altında

$$\begin{aligned} \Delta g &= n_A \int_{P_k}^{P_s} V_k^A dP + n_B \int_{P_k}^{P_s} V_k^B dP \\ \Delta g &= (n_A V_k^A + n_B V_k^B) \Delta P \\ \Delta g &= V_k \Delta P \end{aligned} \quad (2.31)$$

olur. Sıkıştırılamayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (2.18) ve (2.22) denklemlerinden

$$\Delta g = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} V_k \quad (2.32)$$

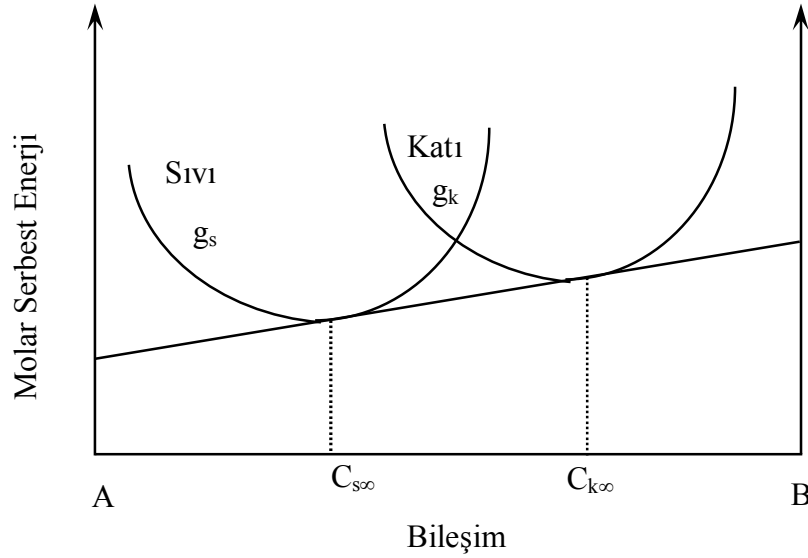
olarak elde edilir. Burada V_k katının molar hacmi,

$$V_k = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (2.33)$$

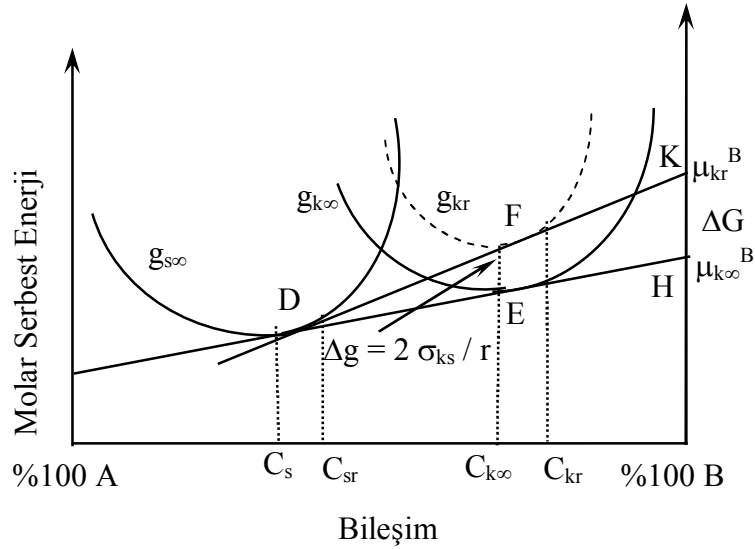
şeklinde tanımlanır.

Saf olmayan maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşenlerindeki değişim Şekil 2.10.a'da gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$, g_{kr} , değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrinin eğiminden elde edilir, yani katı-

sıvı arayüzeyinde $T_k = T_s$ olduğu için her noktanın kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır. Şekil 2.10.b 'den görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{kr} serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır.



Şekil 2.10.a. İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşenle değişimi.



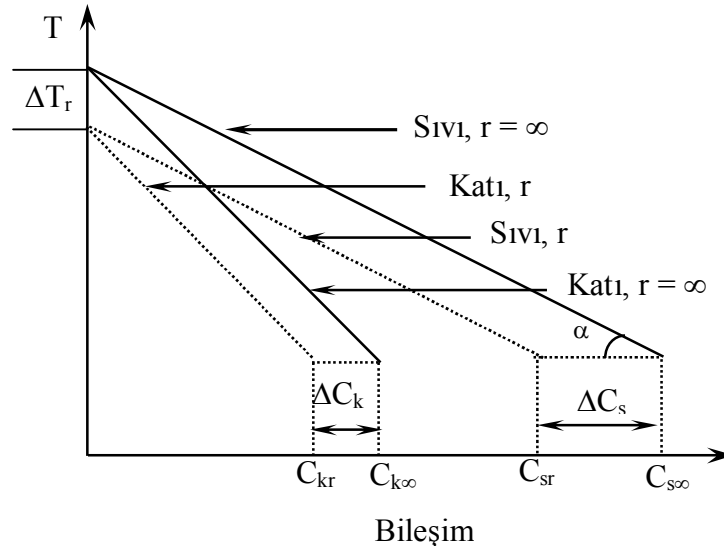
Şekil 2.10.b. Sabit sıcaklıkta ikili alaşım için Gibbs-Thomson (eğriliği) etkisinin gösterimi.

Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil 2.10.b ve Şekil 2.11'den de 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 2.11'den sıvı bileşimdeki değişim $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 2.10.b) çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{KHD} \sim \overset{\Delta}{FED}$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (2.34)$$

olarak elde edilir. Burada $\mu_{k\infty}$, μ_{kr} düz bir arayüzeyin ve eğrilmiş bir arayüzeyin kimyasal potansiyelleridir. $C_{s\infty}$ ve $C_{k\infty}$ düz arayüzeydeki sıvı ve katı fazların denge bileşimleridir.



Şekil 2.11. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı denge sıcaklığındaki azalmanın ve bileşim değişimlerinin gösterilmesi.

Saf olmayan maddeler için sabit basınç ve sıcaklıkta A maddesinin kimyasal potansiyel enerjisi

$$\mu_A = \mu_o + R T \ln (XC) \quad (2.35)$$

şeklindedir [24]. Burada μ_o saf A maddesinin kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, C, A maddesinin bileşimi ve X aktivasyon katsayısıdır. Böylece sabit basınç ve sıcaklıkta serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta \mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (2.36)$$

olarak verilir [24]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda;

$$\ln\left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}}\right) \approx \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (2.37)$$

olur. Buradan

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_{s\infty}}{C_{s\infty}} \quad (2.38)$$

elde edilir. Böylece denklem (2.32), (2.34) ve (2.38) 'den sıvı bileşimindeki değişim

$$\Delta C_s = \frac{2 \sigma_{ks}}{r RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (2.39)$$

olarak yazılır. Sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden ileri gelen sıvı bileşimindeki değişim olan liquidus eğimini kullanarak sabit bileşimindeki sıcaklıktaki değişim olarak ifade edilir (Şekil 2.11) yani, $\Delta T_r = m_s \Delta C_s$ 'dir. Böylece aşırı soğuma eğriliği, fazın bileşimiyle, sıvının eğimi ile, denge sıcaklığıyla, eğrilik yarıçapı ve katı-sıvı yüzey enerjisinin bir fonksiyonu olarak,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k}{r RT} \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (2.40)$$

ifade edilir.

Saf olmayan maddelerin entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s V_k} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (2.41)$$

olarak tanımlanır [23]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, V molar hacim ve $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların bileşimi ve m_s sıvının eğimidir. (2.41) denklemi (2.39) denkleminde yerine yazılırsa

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} V_k \quad (2.42)$$

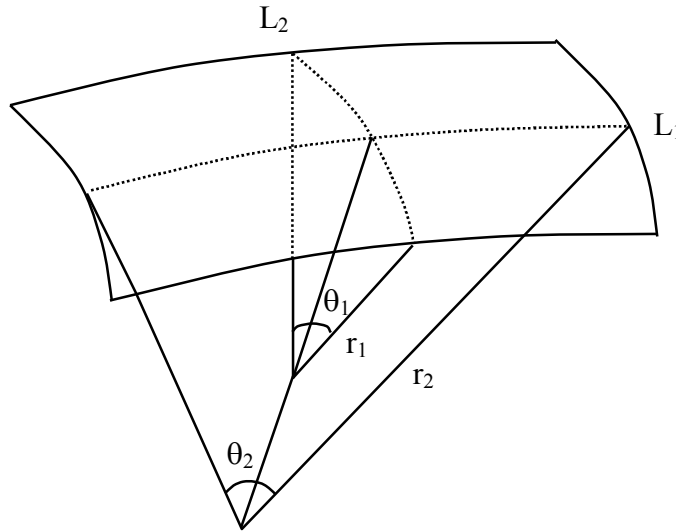
elde edilir. Bu denklem daha önce saf maddeler için elde ettiğimiz denklem olan (2.28) ile aynı yapıdadır. Aynı zamanda katı-sıvı arayüzeyini içeren eğrilik aşırı soğuma denklemleri homojen çekirdeklenme teorisinden elde edilebilir. Denklem (2.42) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmede Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir. Şimdiye kadar aşırı soğuma eğriliği denklemleri elde edildi ve ikili alaşımlar ve saf maddeler için σ_{ks} , izotropik ve küresel katı-sıvı arayüzeyi için tartışıldı. Ayrıca literatür taramasına geçmeden önce yüzey enerjilerinin küresel olmayan yüzeylerin ve kristalografik yönelimlerin etkilerini tartışmada fayda vardır.

2.5.3. Küresel Olmayan Yüzeyler için Gibbs-Thomson Denklemi

Şimdiye kadar yapılan tartışmalarda küresel yüzeyler göz önünde bulunduruldu. Şimdi ise işlemleri küresel olmayan yüzeylere genişletebiliriz [10,23]. Başlangıçta ifade edildiği gibi yüzey enerjisi, arayüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjidir ve birim uzunluğa düşen yüzey gerilimine eşittir. Şekil 2.12’de eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 , yay uzunlukları L_1 ve L_2 olan bir yüzey elemanını göz önüne alalım. Şekil 2.12’den görüleceği gibi $L_1 = L_1\theta_1$ ve $L_2 = L_2\theta_2$ ’ dir. Eğer yüzey elemanı bir dr kadar yer değiştirirse yüzeydeki değişim

$$\begin{aligned} dA &= (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 - \theta_1 \theta_2 r_1 r_2 \\ dA &= (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr + \theta_1 \theta_2 dr^2 \end{aligned} \quad (2.43)$$

şeklinde elde edilir. dr^2 değeri diğer terimlerin yanında ihmal edilebilir.



Şekil 2.12. Küresel olmayan yüzeyler için Gibbs-Thomson denklemlerinin çıkarılmasında kullanılan diyagram [6,23].

Böylece (2.43) denklemi,

$$dA \cong (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (2.44)$$

olur. Yüzey elemanının dr kadar yer değiştirmesi sonucunda hacimdeki değişim dV ,

$$\begin{aligned} dV &= (r_1 \theta_1)(r_2 \theta_2) dr \\ dV &= r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr \end{aligned} \quad (2.45)$$

olur. Elde edilen dA ve dV terimleri (2.19) denkleminde ($\Delta P dV = \sigma_{ks} dA$) yerine yazılırsa,

$$\Delta P r_1 r_2 \theta_1 \theta_2 dr = \sigma_{ks} (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \quad (2.46)$$

elde edilir. Buradan,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.47)$$

dır. (2.47) denklemini (2.24.b) denkleminde yerine yazarsak

$$\Delta g = \sigma_{ks} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) V \quad (2.48)$$

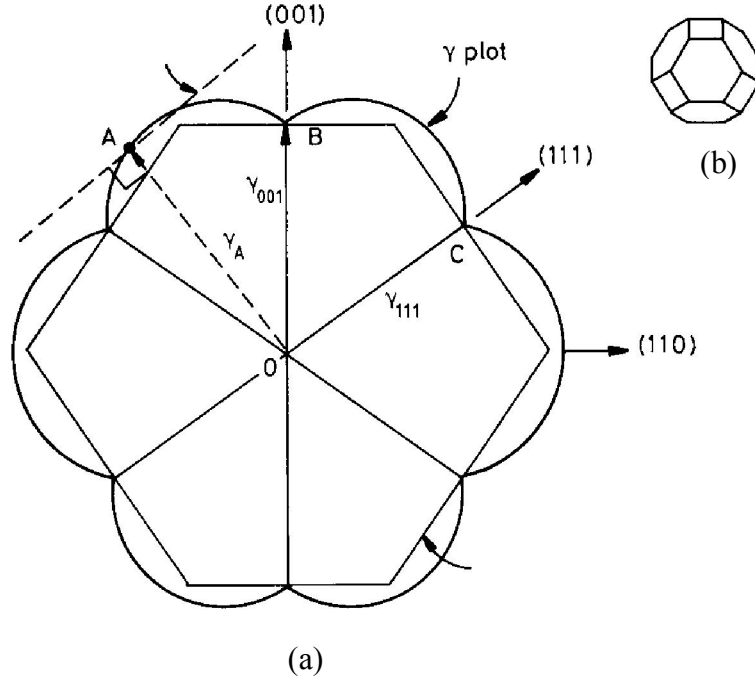
elde edilir. Burada, $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ nin yerine $\frac{2}{r}$ alınırsa (2.28), (2.32) ve (2.40)

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

2.6. Anizotropinin Etkisi

Kristal yapıdaki katılar için arayüzey enerjisi, yüzeyin kristalografik yönelimiyle değişmektedir. Yönelime bağlılık kavramsal olarak ilk defa 0 K'de en yakın komşu bağların hesaba katıldığı çift etkileşim modeliyle gösterilmiştir. Bu durumda, eğer bağ enerjisi sabitse, arayüzeyin birim alanını oluşturabilmek için gerekli olan tersinir iş, arayüzeyde birim alanda bozulan toplam bağ sayısı ile doğru orantılıdır. Farklı arayüzey yönelimleri için birim alandaki atom sayısı ve her bir atom için paralel düzlemlerdeki

atomlarla yapılan bağ sayıları farklı olacağından, yüzey enerjisi yönelimin bir fonksiyonudur. Yönelimle yüzey enerjisindeki değişim genelde kutupsal bir diyagramla gösterilir. Şekil 2.13’de gösterilen bu diyagram γ -eğrisi veya *Wulff-eğrisi* olarak adlandırılır.



Şekil 2.13. Wulff eğrisi a. Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. b. Kristalin üç boyutlu denge şekli [13].

Arayüzey enerjisinin yönelimle değişiminden ileri gelen bazı sonuçları inceleyelim: ilk olarak diyagramdaki sivri uçları yükselten düşük indisli yönelimler (süreksiz $\frac{d\sigma}{d\theta}$) için yüzey enerjisi minimumu gözlenmiştir. Yönelim biraz değiştirilirse arayüzey enerjisi de değişecektir. Sivri uç yöneliminde olmayan yüzeyler düşük arayüzey enerjili yönelimlere doğru dönme eğilimi gösterirler. Böylece σ arayüzey enerjisi, tork terimi olarak adlandırılan $\frac{d\sigma}{d\theta}$ terimiyle yüzeye dönme etkisi yapacaktır. Bu tür tork terimleri, katılar için çok önemli olup farklı fazların dengede olduğu durumlarda hesaba katılmalıdır. Teorik olarak, yüzey entropisi etkilerinden dolayı sıcaklık arttıkça sivri uçların birçoğunun kaybolmasına rağmen sıfır Kelvinde sivri uçlar bütün yönelimlerde oluşur ve yüksek sıcaklık değerlerinde sadece düşük indisli yönelimlerde sivri uçlar oluşur. Katı-sıvı arayüzeyinin kaba olduğu düşük erime entropisine sahip malzemelerde

düşük indisli yönelime sahip sivri uçlar yok olur. Bu durum saf succinonitrile [25] ve saf pivalik asit [26] için gözlenmiştir.

Anizotropik yüzeyler için sabit T , V ve μ 'de yapılan iş

$$W_s = \int_s \sigma dA \quad (2.49)$$

olarak verilir [27]. Buradaki $WS = F - G'$ dir. Yönelimle değişen yüzey enerjisi için denklem (2.49) aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmelidir.

$$W_s = \int_s \delta(\sigma dA) = \min \quad (2.50)$$

Kristalin denge şekli γ -eğrisinden elde edilecek bir Wulff yapısı ile belirlenebilir. γ -eğrisinde orijinden yüzeye doğru çizilen vektörlere yüzeye temas noktalarında dik düzlemler çizilir. Bütün bu düzlemlerin en iç kısmındaki zarf kristalin denge şeklini verir (Şekil 2.13). Orijinden veya kristal içindeki simetri noktalarından kristal yüzeyine olan mesafe o yönelimdeki arayüzey enerjisi ile orantılı olacaktır. Böylece kristalin denge şekli, önemli yönelimler için bağıl yüzey enerjisinin bir ölçüsü olacaktır. γ -eğrisi bilindiği takdirde denge şekli bulunacaktır, fakat bu olayın tersi doğru değildir, yani, denge şekli bilinen yapılarda bazı özel kabuller yapılmadıkça γ -eğrisi çizilemez. Böylece arayüzey enerjilerinin bağıl değeri, kristalin denge şeklinden deneysel olarak bulunabilir.

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

$$dW_K = \sigma_{ks} dA + A d\sigma_{ks}(\theta) \quad (2.51)$$

Denklem (2.22) ile verilen Laplace denklemi

$$\Delta P dV = \sigma_{ks} dA + A d\sigma_{ks}(\theta) \quad (2.52)$$

olur. (2.52) denkleminde tek boyutta eğrilmiş arayüzey üzerindeki basınç farkı

$$\Delta P = \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta^2} \right) \frac{1}{r} \quad (2.53)$$

şeklinde yazılır. Arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu durumlar için,

$$\Delta P = \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_1^2} \right) \frac{1}{r_1} + \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_2^2} \right) \frac{1}{r_2} \quad (2.54)$$

ifadesiyle verilir [13]. r eğrilik yarıçapı, 1 ve 2 alt indisleri ise eğrilik ve yönelimdeki iki temel eğriliğe karşılık gelmektedir. Bir bileşenli bir sistemin denge erime noktası,

$$\Delta T_r = \left(\frac{\sigma}{\Delta S_v} \right) \frac{1}{r} \quad (2.55)$$

(2.25), (2.38), (2.39), (2.40) ve (2.41) denklemlerinden sabit basınçta anizotropik yüzey enerjisi için Gibbs-Thomson bağıntısı,

$$\Delta T_r = \left[\frac{1}{\Delta S} \right] \left[\left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_1^2} \right) \frac{1}{r_1} + \left(\sigma_{ks} + \frac{d^2 \sigma_{ks}}{d\theta_2^2} \right) \frac{1}{r_2} \right] \quad (2.56)$$

olarak elde edilir.

Böylece, eğrilik aşırı soğuması; arayüzeyin eğriliği, yüzey enerjisi ve yüzey enerjisinin ikinci dereceden türevinin bir fonksiyonudur. (2.56) denklemi birim uzunluğa düşen yüzey gerilimine yüzey enerjisinin eşit olduğu durumlarda geçerlidir ($\gamma = \sigma$). Yüzey enerjisinin yüzey geriliminden farklı olduğu durumlarda problem çok karmaşıktır ve bir önce elde edilen Gibbs-Thomson denkleminin türetilmesi henüz yapılamamıştır. (2.56) denkleminden görüleceği gibi yüzey enerjisi izotropik iken (2.56) denklemi

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.57)$$

halini alır. Buradaki ΔS^* birim hacim başına etkin entropi değişimidir. Katı-sıvı arayüzeyi küresel iken yani $r_1 = r_2 = r$ iken denklem (2.57)'den

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (2.58)$$

elde edilir. (2.58) denklemi Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir ve eğrilmiş arayüzey için erime noktasındaki etkin değişim olarak tanımlandığı gibi katılaştırma ve

erimede katı-sıvı yüzey enerjisi etkisini göz önüne almak için önemlidir. Hali hazırda katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek için en kuvvetli metot Gibbs-Thomson denklemini içermektedir. Bu çalışmada ikili alaşımların katı-sıvı yüzey enerjilerini tayin etmek için Gibbs-Thomson denklemi kullanılacaktır.

2.7. SONUÇ

Şu ana kadar arayüzey ve verilen denklemler, katılaştırmada rol oynayan faktörler, faz diyagramları, Laplace denklemi, Gibbs-Thomson denklemi ve katı-sıvı arayüzeyinin denge şartları tartışıldı. Bu bölümde kısaca belirtildiği gibi katı-sıvı arayüzey enerjisi, katılaştırma ve çekirdeklenme teorilerinde önemli bir faktördür. Katı-sıvı yüzey enerjisi, yoğunluk, erime noktası, iletkenlik, entropi, direnç vb. gibi maddelerin ayırt edici özelliklerinden biri olup ayrıca önemli bir fiziksel parametredir. Maalesef katı-sıvı yüzey enerjilerini deneysel ve teorik olarak saf ve çok bileşenli sistemlerde tayin etmek çok da kolay değildir. Gelecek bölümde katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçüm metotları tartışılacaktır.

3. BÖLÜM

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME METOTLARI

3.1. Giriş

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , sıvı metaller tarafından katıların gevrekleştirilmesinde, sıvı faz tortulaşmasında, kaynak olayında, termodinamikte, faz dönüşümlerinde, çekirdeklenme ve kristal büyütme gibi katılaştırma teorilerinde önemli bir faktördür. Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} 'yi teorik ve deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Özellikle son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Saf maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek pek kolay olmadığı gibi saf olmayan maddelerin katı-sıvı yüzey enerjisini ölçmek de kolay değildir. Bu bölümde, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan teorik ve deneysel metotlar sınıflandırılarak açıklandı ve bu çalışmalarda elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri tablolar halinde verildi.

Bu bölümde organik, inorganik maddeler, saf metaller ve alaşımlarda yüzey enerjilerini ölçmek için kullanılan metotlar kısaca incelenecek ve tartışılacaktır. Katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlemek için yapılan çalışmaları teorik ve deneysel çalışmalar olmak üzere iki grupta toplayabiliriz.

3.2. 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 deneysel olarak elde edilen σ_{ks} değerleri ile karşılaştırılacaktır.

Turnbull [14], erime entalpisi ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin orantılı olduğunu ileri sürdü ve bu iki nicelik arasındaki ilişkiyi veren yeni bir deneysel formül önerdi.

$$\sigma_{ks} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_k^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (3.1)$$

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.

Teorik yaklaşım metotlarından biri olan Skapski [28] metodunda σ_{ks} 'nin tayininde kullanılan teorik modeller arasında en bilinenidir. Skapski metodu saf maddelerin erime noktasında geçerli olup, en yakın komşu atomların birbirine bağlanma yaklaşımına dayanır. Bu yaklaşımda σ_{ks} saf bir maddenin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_s} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V_s} \sigma_{sb} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edildi. Burada m komşu tabakadaki en yakın komşu atomlarının tesir kesitidir. L_f erime gizli ısıdır, $\frac{\Delta V}{V_s}$ sıvının molar hacminin bağıl değişimidir. Ω_s katı içerisindeki bir mol atomun alanı, σ_{sb} ise sıvı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu modelde katı-sıvı arayüzey enerjisini bulabilmek için Skapski kabulü olarak bilinen,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (3.3)$$

kabulü yapılır. Buradaki σ_{kb} katı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu kabulün fiziksel olarak bir ispatının olmamasına rağmen Skapski teorisiyle elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} 'nin Turnbull'un teorik homojen çekirdeklenme sonuçları ile iyi uyum gösterdiği görülmektedir (Tablo 3.1.a ve Tablo 3.1.b).

Zadumkin, saf maddeler için elektron-iyon çekirdeği etkileşimi ve erime noktasındaki hacim değişimine (ve dolayısıyla da yoğunluk değişimine) dayanan bir yaklaşımla saf malzemeler için katı-sıvı arayüzey enerjini tespit etmiştir. Atomik boyutta düzgün bir katı-sıvı arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisi ile bir katı-buhar arayüzeyinin yüzey gerilim anizotropisinin aynı olduğunu kabul etti. Bu metotta entropinin katı-sıvı arayüzey enerjisine bir katkısının olmadığı düşünüldü. Bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un elde ettiği sonuçlarla uyumlu olduğu bilinmektedir [29].

Kotze ve Kuhmann-Wilsdorf [30] erime sıcaklığında çoğu metaller için katı-sıvı arayüzey enerjisini büyük açılı tane arayüzeylerinin tane sınır enerjisi σ_{gb} 'den yararlanarak, arayüzey enerjisinin ($\sigma_{ks} = \sigma_{gb}/2$) tane sınır enerjisinin yarısı olduğunu kabul ederek arayüzey enerjilerini belirlediler.

Miller ve Chadwick [31] ise saf metaller için tane sınır yapısının değişmediğini ve σ_{ks} 'nin sabit olduğunu kabul ederek Kotze ve Kuhmann-Wilsdorf'un kabulünde olduğu gibi erime sıcaklığında $\frac{\sigma_{ks}}{\sigma_{gb}} = 0,45$ olduğunu kabul edip, katı-sıvı arayüzey enerjisini elde ettiler.

Ewing [32] şimdiye kadar anlatılan teorik modellerden farklı olarak katı-sıvı arayüzey enerjisine entropinin katkısını da dahil eden yeni bir yaklaşım geliştirdi. Bu yaklaşımla denge sıcaklığında, tek atomlu bir maddenin katı-sıvı arayüzeyi hesaplandı. Bu yaklaşımda toplam arayüzey enerjisi, kristal ve eriyiğin katkılarının toplamı olarak

$$\sigma_{ks} = \frac{nL_f}{4N_a} - T_e \Delta S_{ks} \quad (3.4)$$

ifadesini elde etti. Burada n yüzeydeki atom sayısı, N_a Avagadro sayısı, T_e denge sıcaklığı ve L_f erime gizli ısıdır, S_{ks} ise entropidir. Denklem (3.4)'deki ilk terim en yakın komşu etkileşmesinden, ikinci terim ise hacimsel bölgedeki sıvının radyal dağılım fonksiyonundan gelen entropi katkısıdır. Kristal etrafındaki sıvının entropisindeki azalma nedeniyle ikinci terim ortaya çıkmaktadır.

Waseda ve Miller [33], Ewing yaklaşımını kullanarak, pek çok metalin katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit ettiler. Elde ettikleri sonuçların homojen çekirdeklenme verileriyle uyumlu olduğunu gösterdiler.

Eustathopoulos ve arkadaşları [34-39] ise ana bileşenin A olduğu A-B ikili katı çözelti sisteminde atomik olarak düzgün olmayan arayüzey için bir tabakalı en yakın komşu etkileşim modelini kullandılar. Bu metotta erimiş B bileşeni ile temas halindeki A katısının denge durumu göz önüne alınarak katı A matrisi içerisindeki küçük B sıvı damlacıklarının şekillerinden yararlanıldı. Denge durumunda katı-sıvı arayüzey enerjisi için türetilen ifade yardımıyla bazı ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Warren [40] ise ikili sistemlerin yüzey enerjilerini hesaplamak için hem kimyasal dağılımı hem de yapısal dağılımı hesaba katarak benzer bir metot geliştirdi. 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. Katı A matrisi içinde B sıvısı veya B sıvısı içinde de A katısının difüze olacağı düşünüldü. Bu dağılımın kimyasal kompozisyonda (dolayısıyla da molar serbest enerjide) ve arayüzey yapısında bir değişim oluşturacağı dikkate alındı ve ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Miedema ve den Broeder [41] ile Nalson ve Tiller [42], saf maddelerin ve ikili alaşımların yüzey enerjilerinin ölçümü için Warren'in metoduna benzer bir metot kullandılar. Bu metotta ikili alaşım sistemleri için A bileşeninin katı, B bileşeninin ise sıvı olduğu kabul edildi. İkili faz diyagramlarından da rahatça görülebileceği üzere ne katı ne de sıvı faz tek bir bileşenin fonksiyonu değildir. Her iki faz da daima iki bileşenin fonksiyonudur. Böylece değerinin güvenilir bir şekilde elde edilebilmesi için, bileşenlerinin etkisi dikkatlice incelenmelidir. Bu nedenle bu modelde hem fiziksel hem de kimyasal katkılar göz önünde bulundurularak katı-sıvı yüzey enerjisi için

$$\sigma_{ks} = 2,5 \times 10^{-9} \frac{\Delta H_f}{V_m^{2/3}} + \frac{S^* T_m}{V_m^{2/3}} \quad (3.5)$$

denklemleri 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 metod 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.

Grànàsy ve Tegze [43], kristal ile temasta olan sıvıdaki entropi kaybını hesaba katan bir bağ modeli geliştirmişlerdir. Hesaplamış oldukları katı-sıvı arayüzey enerjisi verilerini aşırı soğuma ve dihedral açı ölçümü deneyleriyle karşılaştırmıştır.

Utigard [44], metallerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini erime ısısı ve buharlaşma ısısı gibi termodinamik özelliklerine bağlı olduğunu ileri sürmüştür.

Jiang ve arkadaşları [45], Gibbs-Thomson denklemini baz almış ve Turnbull'un deneysel denklemini geliştirmişlerdir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için kristalin erime entalpisi ve erime entropisine bağlı bir model geliştirmişlerdir.

Jones [46], metallerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerji değerlerini alt soğuma verilerinden bulmuş ve bağ modellerinden hesaplanan verilerle karşılaştırmıştır.

Digilov [47] ise yarı-deneysel bir model geliştirmiş ve metalik elementlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini bularak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Lu ve arkadaşları [48], Turnbull'un yaklaşımını baz almış ve erime entalpisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu kabul ederek birçok metalik elementin katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir.

3.3. Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

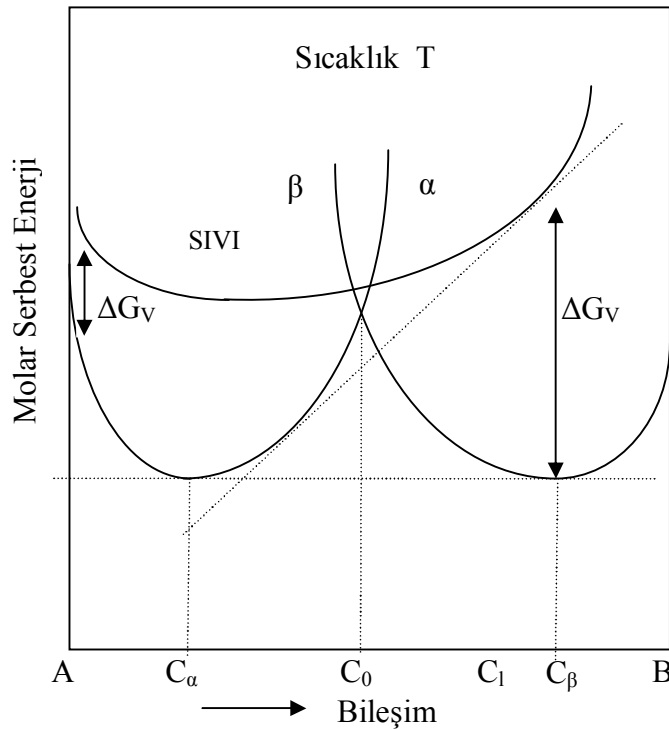
Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için yapılan çalışmaları dört grup altında toplayabiliriz: Klasik çekirdeklenme deneyleri, kristal büyütme deneyleri, dihedral açı ölçümü deneyleri ve Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren deneyler. Bu kısımda bu deneysel çalışmalar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

3.3.1. Klasik Çekirdeklenme Deneyleri

Bir maddenin sıvı durumdan katı duruma geçmesi olarak ifade edilen katılaştırma T_e erime sıcaklığında olmayıp bunun altındaki T_i gibi bir sıcaklıkta gerçekleşir. Buna sebep, katı ilk oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyi oluşturmak için büyük bir miktarda enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji T_e ve T_i arasındaki sıcaklık farkından sağlanmaktadır. T_i sıcaklığında sıvı içerisinde önce aynı moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu katıya benzer bir yapı oluşur, bu yapıya embriyo (çekirdekçik) denir. Embriyoya atom eklenmesiyle büyüme meydana gelir ve katılaşma başlar. Bu olaya çekirdeklenme denir. İki çeşit çekirdeklenme vardır: homojen ve heterojen çekirdeklenme.

3.3.1.1 Homojen Çekirdeklenme Teorisi

Bir katı eriyiği kendi sıvı eriyiği içerisindeki yabancı maddelerin yardımı olmaksızın kendiliğinden çekirdeklenmesine **homojen çekirdeklenme** denir. Bu durum gerçekte çok nadir görülür. Saf malzemelerde çok küçük taneciklerin toplam serbest enerjisine (ΔG) yüzey enerjisi katkısının oldukça büyük olması sebebiyle, bu şekilde çekirdeklenme büyük bir sürücü kuvvet gerektirir [49]. Bununla birlikte alaşımlarda sürücü kuvvet, sıcaklık ve bileşim oranı gibi iki niceliğin bir fonksiyonudur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. T sıcaklığında çekirdeklenme için sürücü kuvvet [49].

Homojen çekirdeklenmede serbest enerjideki toplam değişim, yüzey enerjisindeki artma ve hacimsel serbest enerjideki azalma olmak üzere iki kısımdan meydana gelir.

$$\Delta G = V\Delta G_v + A_{ks}\sigma_{ks} \quad (3.6)$$

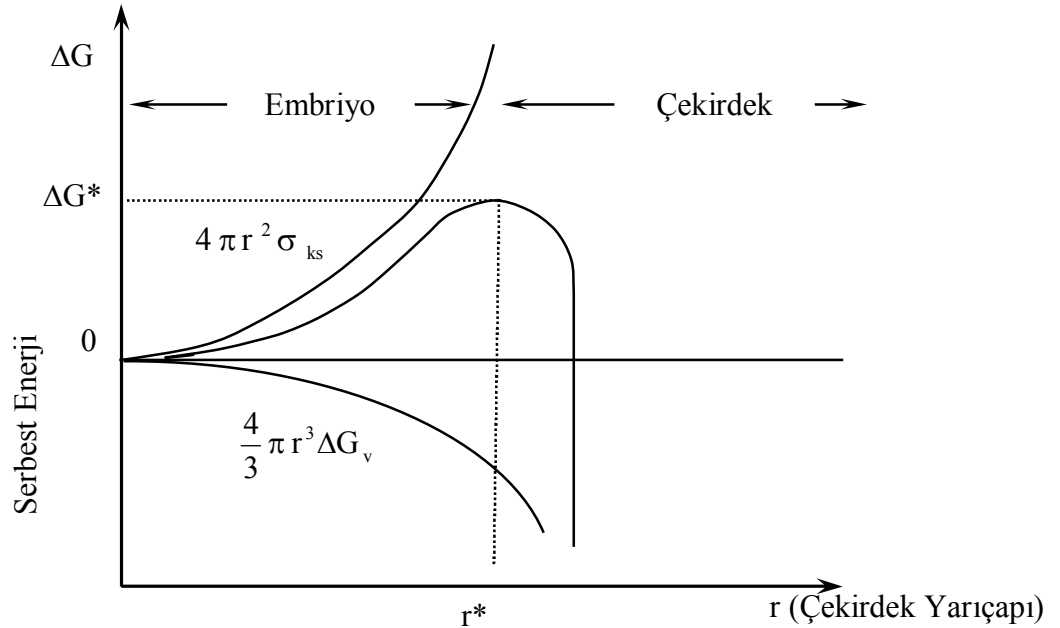
olarak verilir. Burada ΔG_v negatiftir ve oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjideki değişimdir. A_{ks} katı-sıvı arayüzey alanı, V katının hacmi ve σ_{ks} ise birim alan başına düşen serbest yüzey enerjisidir. Serbest enerji değişimi

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_e} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada ΔH erime entalpisi, ΔT aşırı soğuma ve T_e erime sıcaklığını ifade eder. Homojen çekirdeklenmede başlangıçta oluşan embriyonun r yarıçaplı bir küre olduğu kabul edilerek, embriyonun serbest enerjisindeki değişim,

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{ks} \quad (3.8)$$

denklemleriyle verilir. ΔG değeri r 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Homojen çekirdeklenmede embriyonun serbest enerjisinin embriyo yarıçapına bağlılığı [13].

Burada ΔG serbest enerji değeri başlangıçta ΔG^* değerine kadar artış gösterir. r 'nin küçük değerlerinde ΔG kritik bir değere kadar artar ve kritik değerde maksimum olduktan sonra tekrar azalır. ΔG 'nin maksimum olduğu anda ki r değerine kritik yarıçap denir ve r^* ile gösterilir. Kritik yarıçapa karşılık gelen serbest enerji ise ΔG^* ile gösterilir ve aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır, yani homojen çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjidir. Çekirdeklenme kritik yarıçapta başladığı için embriyonun yarıçapı r^* olur. ΔG 'nin eğiminin kritik yarıçaptaki değeri sıfır olacağından, $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem (3.8)'de uygulandığında kritik yarıçap,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_v} \quad (3.9)$$

şeklinde elde edilir. Denklem (3.8), denklem (3.9)'da yerine yazılarak embriyonun yarıçapı,

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks} T_e}{L\Delta T} \quad (3.10)$$

olarak bulunur. Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi küçük değerleri için ΔG artar fakat, kritik bir yarıçap değerinden sonra azalır. Homojen çekirdeklenme için kritik yarıçapa karşılık gelen aktivasyon serbest enerjisi, denklem (3.10)'u, denklem (3.8)'de yerine yazarak şu şekilde bulunur:

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\sigma_{ks}^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3}\pi r^{*2} \sigma_{ks} \quad (3.11)$$

Denklem (3.10)'dan σ_{ks} 'nin artmasıyla veya ΔT 'nin azalmasıyla kritik yarıçap değerinin artacağı anlaşılmaktadır.

Klasik çekirdeklenme teorisinin temelleri Volmer ve Weber [50] tarafından atılmıştır. Turnbull [51-54] ve Becker ve Döring [55] yaptıkları çalışmalarla çekirdeklenme teorilerine temel oluşturmuşlardır. Daha sonra Turnbull ve Fisher [56], Becker ve Döring yaklaşımını kullanarak bir sıvı içerisinde katının çekirdeklenme hızının

belirlenmesi için yeni bir teori geliştirmişlerdir. Bu teori çekirdeklenme kinetiğini tasvir etmek için ve arayüzey enerjisini tahmin etmek için kullanılmıştır. Turnbull [14,51-54] homojen çekirdeklenme hızını (I_{hom}) alt soğumanın bir fonksiyonu olarak ölçmüştür. Erime sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında, sıvının birim hacimdeki homojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{\text{hom}} = N_v \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT}\right) \quad (3.12)$$

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

Çekirdeklenme sırasında çözünmeyen parçacıkları ortadan kaldırmak için sıvı damlacıkların çapları bir mikron ile yüz mikron arasında çok küçük damlacıklara ayrılır. Böylece bu damlacıklardan bazıları heterojen çekirdekçik oluşturamayacak ve gerçek homojen çekirdeklenme meydana gelecektir. Daha önce yapılan deneylerde tanecikler elverişli sıvı maddelerde süspansiyona benzer şekilde dağılmıştır ve çekirdeklenme hızı dilatometri aleti ile ölçülmüştür [52, 53, 57]. Daha sonra tek taneciğin direk olarak incelenmesi elektron mikroskobu [58, 59] veya optik mikroskoptan herhangi birinin kullanılmasıyla yapılmıştır. Homojen çekirdeklenme yöntemi ile saf metaller, inorganik ve organik maddeler için σ_{ks} değerleri elde edilmiştir (Tablo 3.1.a ve Tablo 3.1.b).

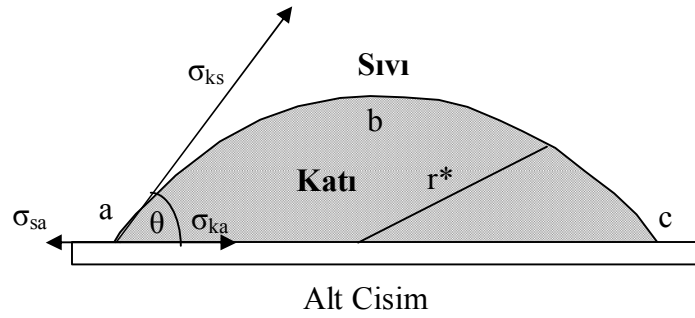
Homojen çekirdeklenme teorisinin eksiklikleri şunlardır:

- Bu metot ile elde edilen σ_{ks} değerleri dengedeki erime sıcaklığının aşağısında (genellikle $0,8 T_e$ civarında) karakteristik sıcaklığı içermektedir.
- Yüzey entropisinin bilinmesi gerekli olduğu halde yüzey entropisi bilinmemektedir.
- σ_{ks} değerleri mevcut bütün yönelmelerin ortalaması üzerinde yapılmıştır.
- Homojen çekirdeklenme şartlarını sağlamak oldukça zordur, hatta mümkün değildir.
- Sıvı damlacığının boyutları azaltıldığında yüksek miktarda alt soğuma gerekmektedir.

Sonuç olarak, bu şartlar altında çekirdeklenmenin homojen olup olmadığı konusunda hala tereddütler vardır. Homojen çekirdeklenme metodu katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesi için uygun ve geçerli bir metot olmasa da katı-sıvı arayüzeyinin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir [60].

3.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme Teorisi

Sıvı içerisinde bulunan yabancı atomların üzerinde, şapka şeklinde çekirdekçiklerin oluşmasıyla heterojen çekirdeklenme başlar. Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye göre çok daha sık rastlanılan ve çekirdeklenme hızının büyük olduğu bir çekirdeklenme türüdür. Çekirdeklenme için taneciğin tam olarak küre olması gerekmez. Şekil 3.3’de küre kabuğu (şapka) biçimli çekirdek gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Küre kabuğu biçimli çekirdeğin şematik gösterimi [61].

Bu şekildeki ac çizgisi boyunca kararlı alt cisim (çekirdekleyici madde) üzerindeki abc çizgisinin küre kabuğu biçimindeki embriyo yüzeyinin genişlemesi vasıtasıyla küre çekirdeklenmeye uğrar. Eğer yüzey enerjisi, izotropik ise ıslatma açısı θ , σ_{ks} katı çekirdekçik ile sıvı arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{ka} katı çekirdek ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini ve σ_{sa} sıvı ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisinin bir fonksiyonudur, yani

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sa} - \sigma_{ka}}{\sigma_{ks}} \quad (3.13)$$

ile gösterilir. Buradan heterojen çekirdeklenme için serbest enerji değişimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G_{\text{het}} = \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{\text{ks}} \right) \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.14)$$

Kritik yarıçapta $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ şartı denklem (3.14)'e uygulanarak kritik yarıçap,

$$r_{\text{het}}^* = \frac{2\sigma_{\text{ks}}}{\Delta G_v} \quad (3.15)$$

elde edilir. Bu r^* değeri denklem (3.14)'de yerine yazılırsa;

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta) \quad (3.16)$$

elde edilir. Burada $f(\theta) = (2 - \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$ temas açısının bir fonksiyonudur.

Denklem (3.11) ve (3.16) birbirine eşitlenirse

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta) \quad (3.17)$$

elde edilir [61]. Böylece heterojen çekirdeklenmeye ait serbest enerji engeli $f(\theta)$ faktörü kadar homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerjiden daha azdır. Enerji engelini küçük olması, heterojen çekirdeklenmede çekirdeklenme hızının büyük olmasını sağlamaktadır. θ , ıslatma açısının küçük olması, heterojen çekirdeklenmedeki enerji engelini azaltmaktadır. $\theta = 0$ olduğunda $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$ olur ki bu durumda çekirdeklenme yok demektir. $\theta = 180^\circ$ olduğunda $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ olur bu durumda ise çekirdeklenme homojendir ve çekirdekçiğin alt cisimle hiçbir teması yoktur. Turnbull ve Fisher [56] heterojen çekirdeklenme hızını,

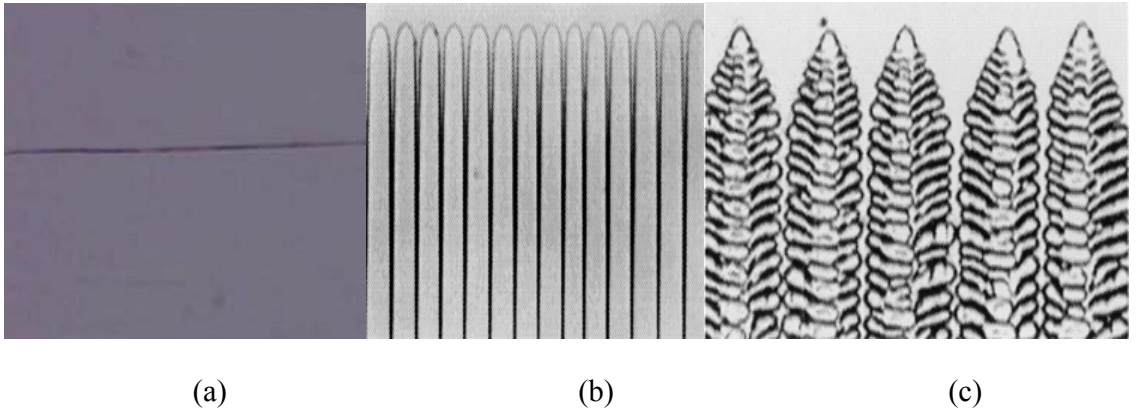
$$I_{\text{het}} = N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{\text{ks}}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT} f(\theta)\right) \quad (3.18)$$

olarak elde etmişlerdir. Burada N_s alt cisimle temas halinde bulunan birim yüzeydeki atom sayısı, ΔG_D katı-sıvı arayüzeyini geçmek için gerekli olan difüzyon enerjisi, ΔG_v ise birim hacimdeki enerji değişimidir.

Homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerinin deneysel olarak test edilemeyeşi bu teorileri test etmek için gerekli olan katı-katı ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümündeki zorluktan ileri gelmektedir. Maraşlı ve Hunt, bu teorileri test etmek için gerekli olan yüzey enerjilerini Al-CuAl₂ sisteminde doğrudan ölçtüler. Bu araştırmacılar ölçmüş oldukları yüzey enerjilerini kullanarak heterojen çekirdeklenme teorisini, aynı zamanda homojen çekirdeklenme teorisini deneysel olarak test ettiler [61] ve çekirdeklenme teorilerinin deneysel uyum içinde olmadığını ortaya koydular. Bunun sonucu olarak çekirdeklenme teorilerini kullanarak elde edilen yüzey enerji değerleri güvenilir değildir.

3.3.2. Kristal Büyütme Yöntemi

Kristal büyümesi esnasında arayüzeyde Şekil 3.4'de de görüldüğü gibi düzlemsel, hücrel veya dendritik büyüme olabilir. Eğer katı-sıvı arayüzeyi sıvıdan katıya doğru çok yavaş olarak ilerliyorsa, arayüzey pürüzsüz ve düzlemsel olacaktır. Arayüzey ilerleme hızı artarsa, arayüzey kararsız hale gelir, arayüzey çizgisindeki hareketlilik artar ve yapısal kararsızlıktan dolayı arayüzeyde hücrel veya dendritik yapılar gözlenebilir.



Şekil 3.4. Kristal büyütmede katı-sıvı arayüzey morfolojileri: a. Düzlemsel. b. Hücrel. c. Dendritik.

Mullins-Sekerka morfolojik kararlılık teorisini kullanarak bazı maddeler için arayüzey enerjilerini tayin etmişlerdir [62]. Bu model Hardy, Hardy ve Coriel [63, 64], Hardy ve arkadaşları [65] tarafından buz-su sistemine uygulandı ve elde edilen σ_{ks} değerlerinin direk metotlarla elde edilen değerlerin neredeyse yarısına eşit çıktığı tespit edildi.

Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde bu metodun kullanılmasının güvenilir olmadığı anlaşılmıştır.

Kotler ve Tarshis [66] hız ve dendritik uç eğriliğini hesaplamak için uç bölgesini parabolik olarak kabul edip buz-su sisteminin arayüzey enerjisini dendritik büyüme metodunu kullanarak hesaplamışlardır. Aynı metotla Kotler-Tarshis [67], benzer bir metot ile de Trivedi [68], beyaz fosforun yüzey enerjisini elde etmişlerdir.

Jordan ve Hunt [69] Pb-Sn sisteminde ötektik olarak büyütülen sistemler için lameller arası mesafeyi ve ötektik alt soğumayı ölçtüler. Jackson ve Hunt [70] ötektik teorisini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin ettiler. Jordan ve Hunt'ın elde ettikleri katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri Turnbull'un homojen çekirdeklenme teorisiyle elde ettiği değerlerle uyumludur. Fakat Al-CuAl₂ sisteminde ötektik alt soğumayı ölçemedikleri için bu sisteme ait katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde başarılı olamadılar. Maraşlı ve Hunt [71] Al-CuAl₂ sisteminde katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerini doğrudan ölçtüler. Ölçülen bu arayüzey enerji değerlerini kullanarak Kim ve arkadaşları [72] ötektik büyütme teorisinin deneyle uyumlu olduğunu ortaya koydular.

3.3.3. Dihedral Açı Ölçümü Deneyleri

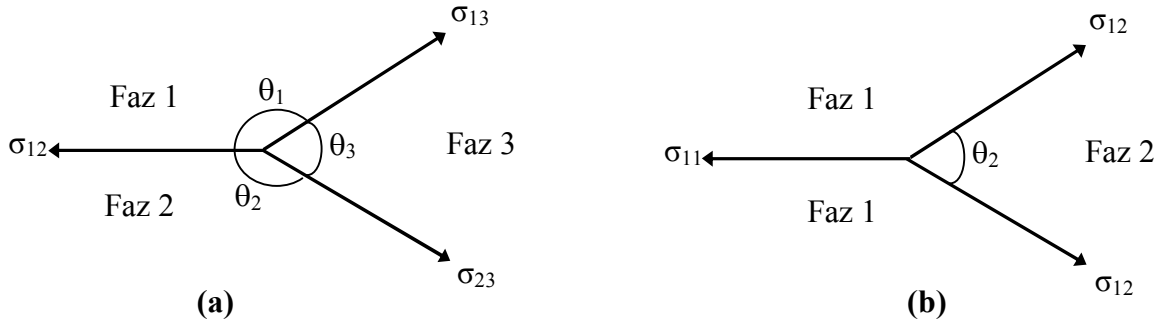
Bu metotta denge halindeki üç fazın veya iki fazın geometrik şekilleri yardımıyla dihedral açı ölçülerek katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenmektedir.

3.3.3.1. Dengedeki Üç Fazın Bileşimi

Şekil 3.5.a'dan yüzey gerilimlerinin izotropik olduğu kabul edilerek;

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\sigma_{13}}{\sin \theta_2} \quad (3.19)$$

yazılır. Bu denklem arayüzeyin yüzey enerjilerinin kesişim açlarına oranını vermektedir. Fakat arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu düşünülürse üçlü fazın denge şartı Herring'in tork terimi [73] dikkate alınarak yeniden düzenlenmelidir. Üçlü faz dengesi metodunun bu uygulamasına *Sessile Drop (yerleşik tanecik) tekniği* denir. Bu teknik bir katı yüzeyinin bir sıvıyla dengeye gelmesinde kullanılır. Bu durumda denge, sadece katı ve sıvının aynı zamanda buhar ile dengede olduğu zaman meydana gelir.



Şekil 3.5. Dengedeki üç fazın birleşim noktası.

Şekil 3.6.a'da gösterildiği gibi, katı-sıvı arayüzeyi ve tane arayüzeyinin kesişiminden oluşan bir sistem için denge durumunda,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{ks} \cdot \left(\cos \frac{\theta_{ks}}{2} \right) \quad (\text{katı-sıvı dengesi}) \quad (3.20.a)$$

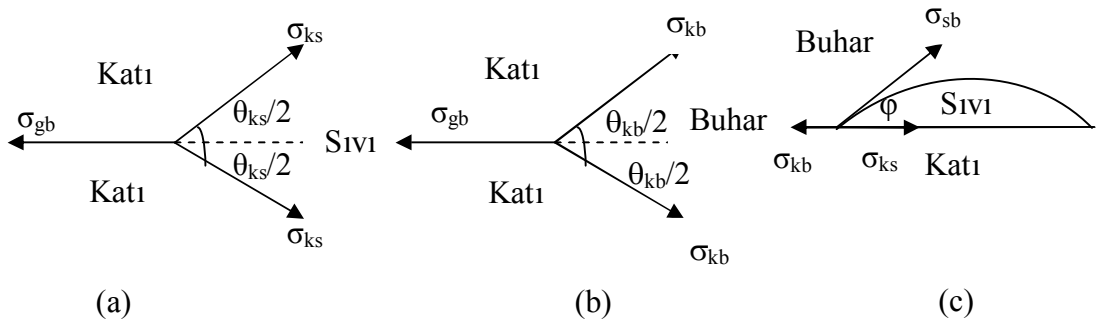
olur. Benzer şekilde Şekil 3.6.b'de görülen katı-buhar sistemi için,

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{kb} \cdot \left(\cos \frac{\theta_{kb}}{2} \right) \quad (\text{katı-buhar dengesi}) \quad (3.20.b)$$

yazılabilir. Şekil 3.6.c'de görülen katı-sıvı-buhar sisteminin denge durumu ise,

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \cos \phi \quad (\text{sıvı-buhar-katı dengesi}) \quad (3.20.c)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu durumda denge, sadece katı ve sıvının aynı zamanda buhar ile dengede olduğu zaman meydana gelir. Burada σ_{gb} , σ_{kb} , σ_{sb} ve σ_{ks} sırasıyla tane arayüzey, katı-buhar, sıvı-buhar ve katı-sıvı arayüzey enerjileridir. θ_{kb} , θ_{sb} ve θ_{ks} ise Şekil 3.6'da ifade edilmektedir.



Şekil 3.6. Bir katı-sıvı-buhar sisteminde çok fazlı denge.

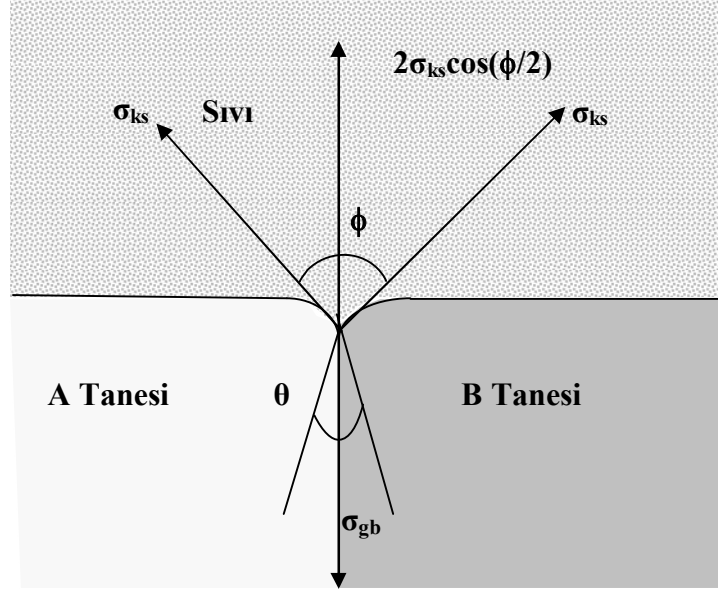
Sadece geniş açılı tane arayüzeyleri göz önünde bulundurularak saf bir madenin σ_{ks} 'si bulunabilir. σ_{kb} , σ_{ks} ile σ_{sb} ölçülürse σ_{gb} buradan hareket edilerek hesaplanabilir. Bu metodu buz-su sisteminin yüzey enerjisi σ_{ks} 'yi hesaplamak için Ketcham-Hobbs [74] kullandılar ve σ_{ks} değerini $33 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde etmişlerdir. Bulunan bu değer, diğer direk metotlarla daha önce bulunan değerlerden daha küçüktür. Suzuki-Kuroiva [75], Ketcham-Hobbs'un tekniğinin pratikte θ_{kb} 'yi ölçmek için hassas olmadığını söylemişlerdir ve bu nedenle Ketcham ve Hobbs'un buz-su sistemi için doğru olarak ölçümünü yapamadıkları θ_{kb} 'yi doğru olarak ölçerek σ_{ks} 'yi ölçmüşlerdir. Elde ettikleri sonuç diğer metotlarla ölçülen değerlerle uyum sağlamaktadır. Knight [76], Ketcham ve Hobbs'un temas açısı ölçümünü kendisi yapmıştır. Bu teknik şimdiye kadar saf maddelere uygulanmamıştır. Fakat katı bakır-sıvı kurşun ve katı alüminyum-sıvı kalay gibi bazı sistemlere uygulanmıştır. Bu sistemlere uygulanan bu metodun ne kadar güvenilir olduğu bilinmemektedir. θ_{kb} açısının ölçümünde tane arayüzeyi ve katı yüzey tamamen saftır, fakat θ_{ks} açısının ölçümünde sıvı faz tane arayüzeyini safsızlaştırır ve σ_{gb} elde edilemez. Bu metotta açı ölçümünden gelebilecek hatanın yüksek olması nedeniyle ve aynı zamanda da arayüzey enerjisinin de bilinmesi gerekli olduğundan dolayı bu metot ile açı ölçümü pek fazla yapılamamıştır.

3.3.3.2. Dengedeki İki Fazın Bileşimi

İki fazın denge durumu göz önüne alınarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü, Şekil 3.7'de görüldüğü gibi taneler arasında oluşan dihedral açının (ϕ) ölçülmesine ve tane arayüzey enerjisinin bilinmesine dayanmaktadır. Glicksman ve Vold [77,78] bizmutun katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmek için tane arayüzeyinde oluşan iki düzlem arasındaki açıyı ölçerek tane arayüzey enerjisi σ_{ks} 'yi hesaplamışlardır. İnce karbon levhalar arasına sıkıştırılmış bizmutun buharlaşmış film tabakası (yaklaşık $2000 \text{ \AA}$) bir elektron mikroskopunun ısıtıcı sistemine yerleştirildi. Numune elektron mikroskobuna yerleştirildi ve radyal sıcaklık gradyenti uygulandı. Eğri sınırlarının şematik olarak seçilmesi ile katı-katı arayüzeyi için **Herring tork terimi** hesaplandı ve denge durumu

$$\sigma_{gb} - 2\sigma_{ks} \cos \phi - 2 \frac{\partial \sigma_{ks}}{\partial \phi} \sin \phi = 0 \quad (3.21)$$

olarak ifade edildi. $\frac{\partial \sigma_{ks}}{\partial \phi}$, σ_{ks} 'nin, sıvı fazdaki kristalografik yönelmelere bağlılığını ifade eden terimlerdir.



Şekil 3.7. Katı-sıvı arayüzeyi ile simetrik bir eğri sınırının kesişiminde oluşan iki düzlem arasındaki açıda kuvvetlerin gösterimi [78].

Katı-sıvı arayüzey oluşunun iki düzlem arasındaki açısı 2 ile katı-sıvı arayüzeyinin eğim açısı θ 'nın ölçülmesiyle σ_{ks} değeri hesaplandı. Tork terimi $\frac{\partial \sigma_{ks}}{\partial \phi}$ ihmal edilerek ve katıdaki dislokasyonların bilinen serbest enerjilerinden σ_{gb} 'nin hesaplanmasıyla bizmutun katı-sıvı yüzey enerjisi $\sigma_{ks} = 61,3 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde edildi. Açı, 0° olduğu durumda (3.21) denkleminde görüldüğü gibi tane sınır enerjisi katı-sıvı arayüzey enerjisinden iki defa daha büyük olur ve denge belirsiz olur.

Daha doğru bir yaklaşımla, bu metot Schaefer, Glicksman ve Ayers [79] tarafından kullanılan morfolojik ölçümleri temel alır. Burada kontrollü bir sıcaklık gradyenti sağlanır ve morfolojik ölçümler tüm oluklar üzerinden alınır. Ayrıca metodun birçok malzemenin yüksek vakum şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aniden buharlaştığı durumlarda uygulanır olması çok zordur. Alaşımlarda da kristaller arasındaki açı yeterince küçük olmadığından ve σ_{gb} yeterli derecede doğru olarak hesaplanamadığından uygulanamaz.

3.3.4. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulanmasını İçeren Deneyler

Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlendiği metotlar en etkili metodlardır. Bu denklem, eğrilmiş bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını göz önünde bulundurarak elde edilir. Şayet bileşim, basınç ve sıcaklık gradyenti gibi değişkenler sabit kalıyorsa denge sıcaklığı (T_e)'nin altındaki herhangi bir T_r sıcaklığında dengede olan r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip olan bir arayüzey için Gibbs-Thomson denklemi

$$\Delta T_r = T_e - T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.22)$$

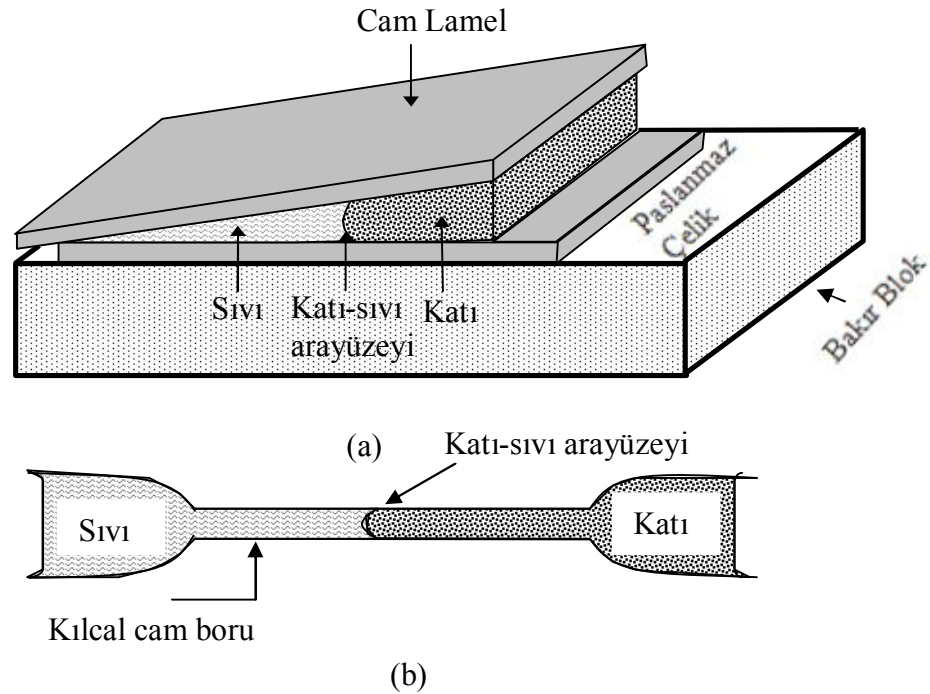
olarak ifade edilir. Burada ΔS birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumunda r_1, r_2 ve ΔT_r ve ΔS biliniyorsa o sistemin katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} doğrudan Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilebilir. Fakat uygulamada Gibbs-Thomson denkleminin kullanımında bazı zorluklar vardır. Eğer tek fazlı bir katı, denge sıcaklığında kendi sıvısıyla çevrilirse çok küçük sıcaklık dalgalanmalarında bile, ya tamamem eriyeceğinden ya da tamamen katılaşıcağından dolayı kararsız denge durumu olur.

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.

Bu zorlukların üstesinden gelerek, katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminde doğrudan belirlemek için değişik teknikler ileri sürülmüştür. Bu teknikler ayrı ayrı tartışılacaktır.

3.3.4.1. Skapski Metodu

Skapski ve arkadaşları [80-82] tarafından öne sürülen bu metotta, saydam organik maddeler (myristic, stearic ve lauric asit, buz-su ve benzene) için Gibbs-Thomson denkleminin direk uygulamasını kullanarak σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisini, ilk kez başarılı bir şekilde ölçülmüşlerdir. Skapski bu metodunda kılcallık etkisini gözlemek ve σ_{ks} , ΔT , r_1 ve r_2 'yi ölçmek için kama şekilli (wedge shape) deney düzeneğini kullanmışlardır. Skapski, Şekil 3.8.a'da gösterilen bu düzenek ile sistemin sabit bir sıcaklıkta kalmasını sağladı.



Şekil 3.8.a. Saf organik malzemeler için katı-sıvı yüzey enerjisi ölçümünde kullanılan ve Skapski tarafından öne sürülen kama düzeneği
b. Kılcal cam düzeneği [81].

Bu düzeneğin, sıcaklıklarda ki küçük dalgalanmalara göre sabit bir sıcaklık verir. Mesela sıcaklık düşerse, katı, dengeyi sağlamak için artan katı-sıvı arayüzey eğriliği kadar büyür. Aynı şekilde sıcaklık yükselirse erime başlar. Böylece sıcaklık daima sabit kalır ve sistemdeki sıcaklık gradyentinin sıfır olur.

Numune içerisinde hava kabarcıklarının veya safsızlıkların bulunması katı-sıvı sisteminin basıncının düşmesine sebep olur. Dolayısıyla da sistemin erime sıcaklığı değişir. Skapski ve arkadaşları [81] hava kabarcıklarının etkisini ortadan kaldırmak için sistemdeki hava kabarcıklarını belirli bir yerde tutmaya yarayan, r_1 ve r_2 'nin doğrudan ölçülebileceği konik şekilli saydam kılcal bir silindir boru kullandılar (Şekil 3.8.b).

Saf saydam maddeler için uygun σ_{ks} değerleri Skapski metoduyla elde edilebilir. Ancak metod saf olmayan maddeler ve alaşım sistemlerine uygulanamaz. Eğer madde yeterince temiz değilse kama şeklinin çok ince olan kısmına veya silindirin çok ince kısmına gider. Bu da erime noktasının düşmesine sebep olur ki ΔT_r hatalı ölçülmüş olur ve dolayısıyla σ_{ks} ölçümünde hataya sebep olur.

3.3.4.2. Küçük Kristallerin Erime Sıcaklıklarındaki Değişim Metodu

Bu metod, küçük kristallerin erime noktalarının ölçümünü kapsar. Eğer izole edilmiş küçük bir katı erime noktasına kadar ısıtılırsa hacmine bağlı olarak bir değişim gösterir. Erime katı-buhar arayüzeyinde başlar ve katı çok ince bir sıvı zar ile çevrilidir. İlk etapta sıvı tabaka çok incedir, fakat sıvı kalınlığı kritik değere ulaştığı zaman ana fazın özelliklerine sahip olur ve hala büyük miktarı oluşturan katı tarafından denge sağlanır. Küçük kristalin sıvısıyla denge durumundaki katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi;

$$T_e - T_r = \left(\frac{2T_e}{L} \right) \left[\frac{\sigma_{ks}}{\rho_k (R - t)} + \frac{\sigma_{sb}}{R} \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_s} \right) \right] \quad (3.23)$$

olarak verilir. Burada R kristalin başlangıç yarıçapı, t sıvının kritik kalınlığı, ρ_k , ρ_s sırasıyla katı ve sıvının yoğunluklarıdır.

Bu metotla Wronski [83] kalay için, Coombes [84] bizmut ve kurşun için, Sambles [85] altın için, Kanig [86] naftalin için katı-sıvı yüzey enerjilerini hesaplamışlardır. Kalay, kurşun, bizmut ve altın deneylerinde, malzeme vakumlu ortamda buharlaştırılarak karbon veya silikon monoksit alt maddesi üzerine 10-100 nm kalınlığında tabaka oluşturacak şekilde yoğunlaştırılmış ve bu maddelerin küçük kristalleri oluşturulmuştur.

Erimenin başlangıcı elektron kırınımıyla veya buharlaşma hızındaki değişiklik ile kontrol edilmiştir. Sonuç olarak bizmut dışında bu malzemeler için (3.23) denkleminin geçerli olduğu ve literatürle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu metoda yakın bir metot da Kubela ve Prokscha [87] tarafından ileri sürülmüştür. Bunlar, silika jel gibi gözeneklerde birikmiş buz, katı benzen ve etilen dibromitin erime sıcaklıklarındaki değişimi ölçmüşlerdir. Benzer deneyler Puri ve çalışma arkadaşları [88, 89] tarafından yapılmıştır. Jones [90] bu verileri kullanarak benzen için σ_{ks} 'yi tekrar hesaplayarak sonuçları analiz etti. Bu metodun aşağıdaki nedenlerden dolayı katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespiti için pek güvenilir olmadığına karar verildi.

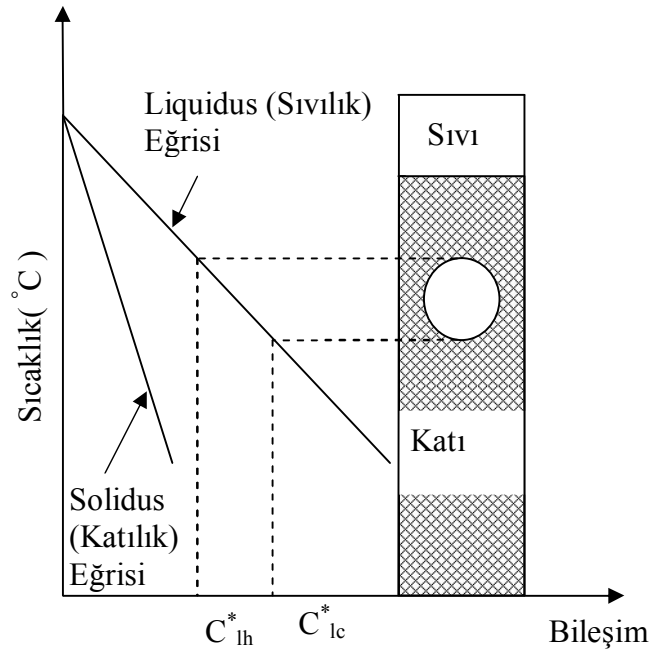
- a) Gözününe alınan malzemenin bir deneyde elde edilen σ_{ks} değeri diğer deneylerde elde edilen σ_{ks} değerlerinden farklı olması,
- b) Bir ucu kapalı olan ince zardaki buhar basıncının ihmal edilemeyecek kadar büyük olması R ölçümünde hataya sebep olmaktadır.
- c) Kabin madde üzerine etkidiği yüzey kuvvetlerinin muhtemelen çok büyük olması.

3.3.4.3. Miksch Metodu

Miksch buz-su sisteminde basıncı artırmak için dengedeki iki fazdaki sıcaklığı azalttı. Bu metot aynı sıcaklıkta fakat farklı basınçtaki buz-su sistemi için geçerlidir. Miksch her bir sistemde dengeye ulaşmak için sistemler arasında bir basınç farkına ihtiyaç olduğunu ve bu yolla farklı büyüklüklerde tane yapısı ve arayüzey eğrilikleri elde edilebileceğini bulmuştur. Miksch, eğrilik yarıçapını ölçmemesine rağmen Jones'un tane büyüklüğü metodundan giderek eğrilik yarıçapını hesaplamıştır. Bu hesabında Miksch, katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} 'nin izotropik olduğunu farzetmiştir. Ayrıca, sıvılarda yüksek açılı bir tane sınırı ile katı-sıvı arayüzeyinin kesişimindeki iki düzlem arasındaki açığı 30° ve cam ile katı-sıvı arayüzeyinin temas açısını 0° olarak hesaplamıştır [91]. Miksch metodundan elde edilen σ_{ks} katı-sıvı arayüzey sonuçlarının diğer araştırmacıların sonuçları ile iyi uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen bu teknik sadece buz-su sistemiyle sınırlı kalmıştır.

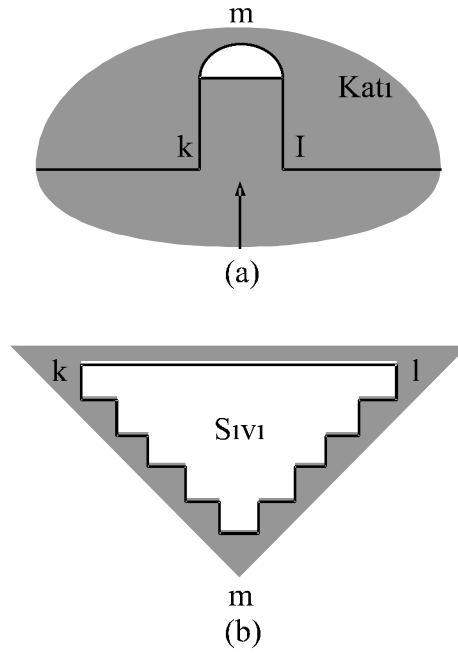
3.3.4.4. Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Metodu

Erime sıcaklığından yeterince yüksek bir sıcaklıkta, saf olmayan bir katı içerisinde, çok sayıda saf olmayan sıvı damlacıkları bulunmaktadır. Bu katı içerisine hapsolan sıvı damlacıklarının büyüklüğü Şekil 3.9’da görüldüğü gibi 1 ile 100 μm arasındadır. Eğer sıcaklık gradyenti G , katı üzerine uygulanırsa, bu damlacıklar katı-sıvı arayüzeyinin sıcak bölgesindeki erimeden dolayı ve arayüzeyinin soğuk bölgesindeki katılaşmadan dolayı sıcak bölgeye doğru hareket ederler [92] (Şekil 3.9). Sıvı damlacıklarının hareketi sistem dengeye ulaşınca kadar devam eder.



Şekil 3.9. Sıcaklık gradyenti bölgesel erimesinin şematik gösterimi [92].

Bununla beraber bazı damlacıklar, sıcaklık gradyentine dik doğrultuda bir tane sınırı ve damlacık arasındaki etkileşim nedeniyle hareketsiz kalırlar (Şekil 3.10). Bu durumda katı-sıvı arayüzeyi denge durumuna gelir. Denge durumunda damlacıklar tamamen düzenli olmalıdır. Bu durumda Şekil 3.10, Gibbs-Thomson denklemiyle ifade edilir ve bu denklemden σ_{ks} hesaplanabilir.

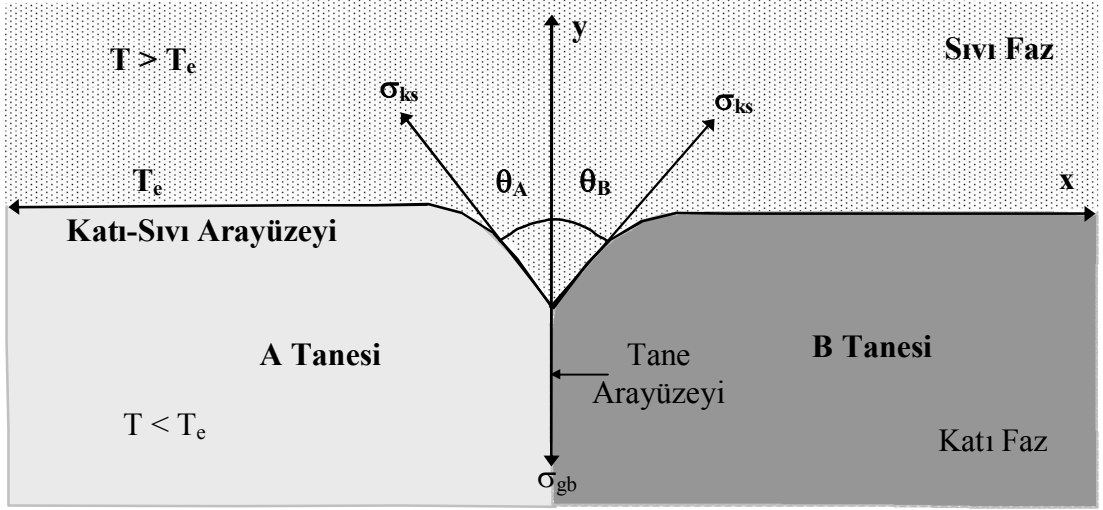


Şekil 3.10. G sıcaklık gradyentinde bir katı içinde hareketsiz saf sıvı damlacıklarının şematik gösterimi.

Neticede bu metod saf olmayan malzemeler dışında geometrik simetrinin olmayışı, damlacık şekillerinin matematiksel olarak ifade edilmeyişi nedeniyle günümüzde direk olarak uygulanamamaktadır.

3.3.4.5. Tane Arayüzey Olduğu Metodu

Bu metotta katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde dengede tutulur ve denge durumunda oluşan tane arayüzey oluk şekillerinden katı-sıvı, katı-katı tane arayüzey enerjileri tayin edilir. Tane arayüzey oluşu deneysel olarak σ_{ks} 'yi ölçmek için en uygun metoddur. Çünkü oluk şekli, saf maddelerde, saf olmayan maddelerde, saydam veya saydam olmayan maddelerde farklı yollarla elde edilebilir. Bu metodla 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 3.11).



Şekil 3.11. Tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.

Arayüzey eğriliğinin x - y düzlemindeki oluşun tabanına doğru artması (eğrilik yarıçapı r'nin küçülmesi) Gibbs-Thomson denkleminde göre arayüzey sıcaklığını dengeler. Oluk

bölgesinde arayüzey üzerindeki her bir noktanın bölgesel eğriliği $\left(\frac{2}{r}\right) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ile

verilir. Burada r_1 ve r_2 oluşun eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyinin, düzlemsel bir tane arayüzey ile kesiştiği durumda $r_2 = \infty$ dur, yani

$\frac{1}{r_2} = 0$ olur. Dolayısıyla eğrilik yarıçapı $r = r_1$ olacağından, denge sıcaklığında ΔT_r aşırı

soğuması ile ilişkisi aşağıdaki Gibbs-Thomson denklemiyle

$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S_f r} \quad (3.24)$$

olarak yazılabilir. Burada ΔS_f birim hacim başına erime entropisi, ΔT_r ise eğrilik aşırı soğumasıdır. Uygulanan sabit sıcaklık gradyentinde oluşan dengedeki tane arayüzey oluk şeklini $\kappa_k = \kappa_s$ için Bolling ve Tiller [93], $\kappa_k \neq \kappa_s$ için Nash ile Glicksman [94] iki boyutta teorik olarak incelemişlerdir. Burada κ_k katı fazın, κ_s ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır.

3.3.4.5.a. Bolling ve Tiller Metodu

Bolling ve Tiller [93], hem katı-sıvı arayüzey enerjisinin izotropik olduğunu kabul edip, hem de katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumları göz önüne alarak, tane arayüzey oluk şekillerini teorik olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada, oluk bölgesinde, sıcaklık dağılımının arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak y 'nin lineer bir fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda, y eksenini boyunca sıcaklık gradyenti lineer olur ve $\Delta T = \Delta G y$ şeklinde yazılır. Bu nedenle ΔT_r denklem (3.24)'ün integre edilmesi ile şu şekilde elde edilir:

$$\Delta T_r = G y = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} y'' [1 + y'^2]^{-2/3} \quad (3.25.a)$$

Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{2G\Delta S^*}$ yazılırsa, denklem (3.25.a)

$$y[1 + y'^2]^{3/2} = K^2 y'' \quad (3.25.b)$$

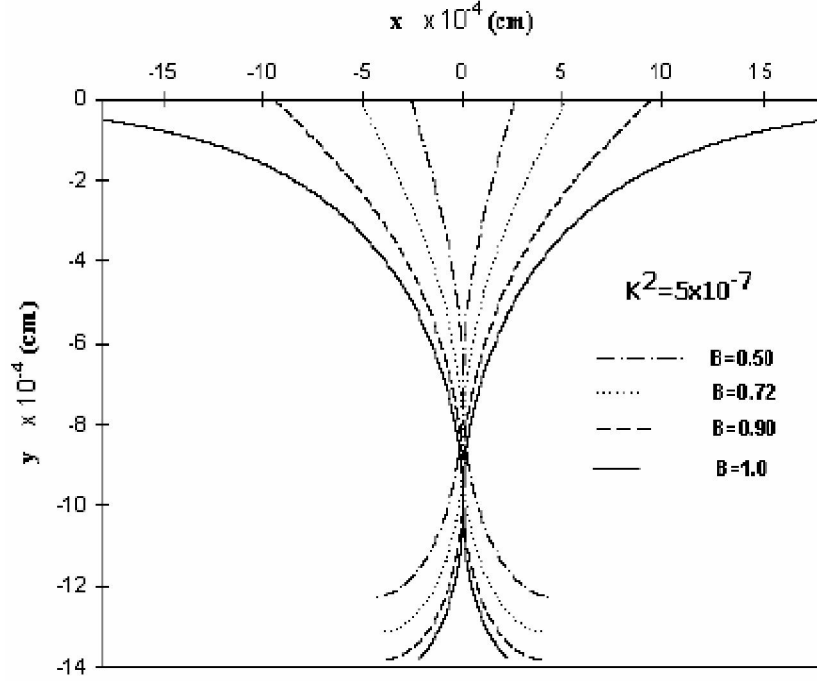
şeklinde yazılabilir. Bu denklem integre edilince,

$$\frac{y^2}{2} = -K^2 [1 + y'^2]^{-1/2} + K^2 B \quad (3.26)$$

denklemini verir. Burada B keyfi bir integrasyon sabitidir. Bolling ve Tiller, bu denklemi $B > 1$, $B = 1$ ve $B < 1$ için ayrı ayrı çözmüşler ve her bir duruma ait arayüzey oluk şeklini elde etmişlerdir. Eğer katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} izotropik ise o zaman $y=0$ ise $y' = 0$ olur ki, denklem (3.26)'dan görüleceği gibi $B = 1$ olur. Böylece arayüzey şekli $x = 0$ 'da $y' = \infty$ 'a karşı

$$x = f(y) = K \ln \left[\frac{2K + (4K^2 - y^2)^{-1/2}}{y} \right] - (4K^2 - y^2)^{-1/2} + K [\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1)] \quad (3.27)$$

formülü ile ifade edilir ve buradan elde edilen oluk şekilleri K^2 'nin farklı değerleri için Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



Şekil 3.12. İzotropik σ_{ks} için K^2 'nin farklı değerlerine karşılık gelen oluk şekilleri [93].

Dengedeki arayüzey oluk şeklini elde etmek için (3.25.a) denklemi Schaefer ile arkadaşları [65] tarafından $\kappa_k = \kappa_s$ durumu için incelenmiştir. Boyutsuz koordinatlarda bu denklemi integre ederek;

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\eta}{1 - (-\eta^2)^{1/2}} \right] - (1 - \eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln[\tan(\xi/2)] + \cos \xi \quad (3.28)$$

denklemini bulmuşlardır. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$, $\xi = \left(\frac{\pi - \varphi}{4} \right)$,dür ve φ , dihedral açısı, h oluk derinliğidir. $h = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\varphi = 0$ durumu için $\xi = \pi/4$ olacağından oluk derinliği

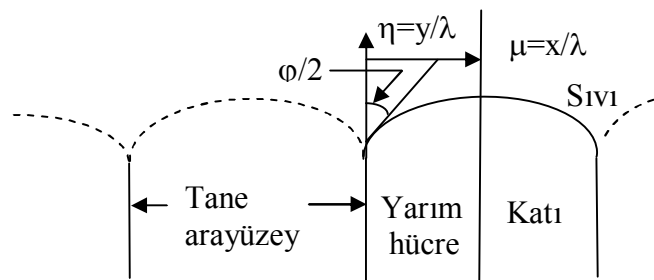
$$h = \left(\frac{2\sigma_{ks}}{G\Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

Schaefer ve arkadaşları gözlemiş oldukları tane arayüzey oluklarının derinliklerini ve sıcaklık gradyentini ölçerek saf succinonitrile'nin katı-sıvı yüzey enerjisini denklem (3.29)'u kullanarak $\sigma_{ks} = 8,94 \pm 0,48 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde ettiler. Bu değer Jones ve Chadwick'in [96] aynı metodla Succinonitrile için elde ettiği $\sigma_{ks} = 28 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ değerinden oldukça küçüktür. Bu farkın her iki çalışmada kullanılan ΔS^* entropi değerinden ileri geldiği görülmüştür. Jones ve Chadwick, Van de Vloed [97] çalışmalarında kullandığı $\Delta S^* = 8,5 \text{ cal/molK}$ değerini kullanmışlardır. Wolff [98] ve Westrum'un [99] çalışmalarında kullandığı entropi değeri ise, $\Delta S^* = 2,68 \text{ cal/molK}$ değeridir. Bu değer Jones ve Chadwick'in sonuçlarına uygulandığında $\sigma_{ks} = 9 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde edilir. Bu değer Schaefer ve arkadaşlarının sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

3.3.4.5.b. Nash ve Glicksman Metodu

Genelde Bolling ve Tiller metodu ile elde edilen σ_{ks} değerlerine şüphe ile bakılmaktadır. Çünkü bu metodda ısı iletkenlik katsayıları eşit kabul edilmiştir. Fakat ısı iletkenlik katsayılarının farklı olduğu durumlar da mevcuttur. Isı iletkenlik katsayılarının eşit olmadığı durumlarda arayüzeydeki sıcaklık dağılımı düzgün değildir ve sıcaklık gradyentinde bir süreksizlik vardır.

Bu problem Nash ve Glicksman [94] tarafından detaylı bir şekilde tartışıldı ve ısı iletkenlik katsayılarının farklılığının etkilerini de içine alacak şekilde bir metod geliştirmişlerdir. Geometrik detayları Şekil 3.14'de görülen bu metotta taneler eğriliğin olmadığı noktalardan yani hücrenin orta noktasından tane arayüzeyine paralel çizgilerle ikiye bölündü. Şekil 3.14'de, λ , tek bir tanenin genişliğinin yarısı olup, boyutsuz koordinatlarda $\eta = y/\lambda$ ve $\mu = x/\lambda$ olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.14. Periyodik tane arayüzey şekillerinin şematik gösterimi [94].

Oluk şekilleri ısı iletkenlik katsayıları oranı $R = \frac{\kappa_s}{\kappa_k}$, iki düzlem arasındaki φ ve θ açılarının bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Burada R sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı, φ dihedral açısı ve θ ise;

$$\theta^2 = \sigma_{ks} [\lambda^2 \Delta S^* G_k]^{-1} \quad (3.29)$$

olarak tanımlanan kompleks boyutsuz bir parametredir. Burada λ , tek bir hücrenin genişliğinin yarısı, G_k katı fazın sıcaklık gradyenti ve θ kompleks boyutsuz bir parametredir. θ , entropi değişimine, katı-sıvı yüzey enerjisine, uygulanan sıcaklık gradyentine ve tane boyutuna bağlıdır. Arayüzeyin şekli, φ ve boyutsuz δ mesafesi ile belirlenir ve δ ;

$$\delta = \frac{d}{\lambda} \quad (3.30)$$

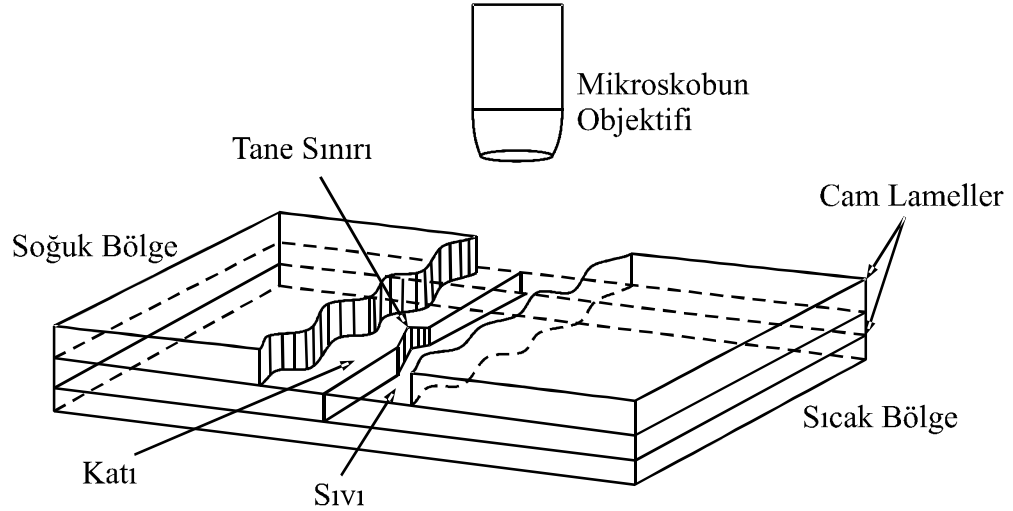
denklemleriyle verilir. Burada d, Şekil 3.15.a ve Şekil 3.15.b’de gösterildiği gibi, açıortay boyunca orijinden arayüzeye kadar olan çizgisel mesafedir.

Nash ve Glicksman metodu ısı iletkenlik katsayıları eşit olmayan sistemlere teorik olarak uygulanabilir. Bunun için aynı R ve μ değerleri için nümerik olarak elde edilmiş özdeş tane arayüzey oluşu profili elde edilmelidir. Aynı R ve μ için δ ’ya bağlı olarak bir θ değeri teorik çizimden belirlenmelidir (Şekil 3.16). Güvenilir σ_{ks} ölçümleri için δ , 0,25’den küçük fakat 0,05’den büyük olmalıdır. Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (3.29)’dan elde edilir.

Nash ve Glicksman metodu, kurşun için Nash ve Glicksman [94], buz-su için Hardy [100] ve değişik saydam organik maddeler için Jones [73] tarafından kullanılmıştır.

Nash ve Glicksman [94] kurşun sisteminde Morris [101] tarafından elde edilen tane arayüzey oluk şekline kendi metotlarını uyguladılar. Morris çalışmasında, tane sınır oluklarını elde etmek için, kurşun malzemesini sıcaklık gradyentinde (12 °C/cm) bir saat tuttuktan daha sonra hızlı bir şekilde katılaştırmıştır (quench). Düzlemde parlatma ve dağlama yaparak tane sınır oluk şekillerini elde etmiş ve σ_{ks} katı-sıvı yüzey enerjisini 76 mJ/m² olarak hesaplamıştır. Bu sonuç kurşun için homojen çekirdeklenme teorisinden elde edilen Stowell’in [59], 74 ± 3 mJ/m² sonucu ile iyi uyuşmaktadır.

Jones [102], saydam organik malzemelerin tane arayüzey oluk şeklini gözlemek için Şekil 3.17’de görülen deneysel sistemi kurmuştur.



Şekil 3.17. Organik malzemelerde tane oluk şekillerini elde etmek için Jones tarafından kullanılan deneysel teknik [102].

Hardy [100] bu tekniği kullanarak buz-su sisteminde katı-sıvı yüzey enerjisini, $\sigma_{ks}=29,1 \pm 8 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [73] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodunu kullanarak aynı R değeri için elde edilen $\sigma_{ks}= 44,0 \pm 10 \text{ mJ/m}^2$ değerinden çok farklıdır. Bu fark G_k ve δ değerlerinin ölçümünden kaynaklanmaktadır. Nash ve Glicksman metodu ısı iletkenlikleri eşit olmayan sistemlere uygulanabilir, fakat denge durumundaki tane sınır oluk şekillerine uygulanması oldukça karmaşık ve zordur.

Singh ve Glicksman [26], Schaefer ve arkadaşlarının [95] 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.

3.3.4.5.c. 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 [23,103,104], metalik sistemlere uygulamasını yapmışlardır. Geliştirdikleri deneysel teknikte silindirik bir numune merkezden eksen boyunca uzanan ince bir ısıtıcı telle ısıtılırken numunenin dış kısmı su soğutmasıyla soğutularak numune üzerinde radyal bir sıcaklık gradyenti oluşturdular. Numune, merkezden ısıtıcı tel etrafında 1,5- 2,0 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritilmiştir. Denge süresince numunenin sıcaklığını $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetinde kontrol ederek, katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesini sağladılar. Denge durumu sağlandıktan sonra merkezi ısıtıcıya verilen güç kesilerek numune ani soğutulmuştur. Ani soğutma yapılan numune ilk olarak enine doğrultuda yaklaşık 25 mm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. Kesilen her bir parça kendi aralarında tekrar silindir eksen boyunca boyuna kesilmiştir. Numuneler parlatılıp, dağlandıktan sonra tane arayüzey oluklarını gözlemişlerdir.

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 çözüm esasına dayanmaktadır. Bu araştırmacılar Gibbs-Thomson denklemini y yönünde integre ederek

$$\int_0^y \Delta T dy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \int_0^y \frac{1}{r} dr \quad (3.31)$$

denklemini elde ettiler. Denklemin sağ tarafı $ds = r d\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 3.18 için aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = \int_0^y \frac{1}{r} r ds \cos \theta = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{1}{r} r d\theta \cos \theta = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \cos \theta d\theta = (1 - \sin \theta) \quad (3.32)$$

Denklem (3.32)'yi, denklem (3.31)'de yerine yazarsak,

Gündüz ve Hunt [23,103,104] termal çiftlerle sıcaklık gradyentini ölçmek yerine, silindirik bir numune üzerindeki ısı akışını gözönüne alarak r_1 ve r_2 yarıçapları arasındaki sıcaklık gradyentini;

$$G = -\frac{Q}{2\pi \ell \kappa_k} = -\frac{T_1 - T_2}{r \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (3.34)$$

denklemini kullanarak ölçtüler. Burada Q , giriş gücü, κ_k katının ısı iletkenlik katsayısı, r_1 ve r_2 , T_1 ve T_2 sıcaklıklarının ölçüldüğü radyal uzaklıktır. Q , κ_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 ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayısı oranları R ise doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak elde edildi.

Maraşlı ve Hunt bu deneysel tekniği erime sıcaklığı 600 °C'nin üzerinde olan ikili metalik ve peritektik alaşımlar için geliştirdi. Maraşlı ve Hunt, arayüzey enerjileri ölçümünün yanında katı-katı yüzey enerjilerinin de ölçülebileceğini, ötektik alaşımlarda çalışıldığı zaman katı-sıvı arayüzey enerjilerinin çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini ortaya koymuşlar ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir [71].

Maraşlı [105,106], Jones'un deneysel tekniğine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik malzemelerden Succinonitrile ve Succinonitrile-Carbon Tetrabromide için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen nümerik metodu da kullanarak bu organik maddelerin Gibbs-Thomson katsayılarını ve Succinonitrile'in katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmüştür.

Bayender ve arkadaşları [107,108] 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 [109], aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Succinonitrile-Carbon Tetrabromür ve Succinonitrile-Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti.

Böyük ve arkadaşları (SCN) - Pyrene (PY) [110], carbon tetrabromide (CTB) [111], DBB - SCN [112], Dichlorobenzene [113], Succinonitrile - (D) Camphor [114], Pehlivanoglu ve arkadaşları p-Dichlorobenzene - Succinonitrile [115], Ocak, Akbulut ve arkadaşları [116-121] ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir.

Bu deneysel metodu kullanarak Saatçi [122] Pb-Cd ve Sn-Zn ikili ötektik sistemlerinin, Erol ve arkadaşları [123-126] Bi-Cd ve Mg-Zn sistemlerinin, Keşlioğlu [127-129] ise Al-Zn ve Al-Ti sistemi için, Pamuk [130] Cd-Zn sistemi için, Çimen [131] Cd-Sn sistemi için, Meydaneri [132] Cd-Zn sistemi için, ikili metalik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Son zamanlarda bu sistem Maraşlı tarafından üçlü alaşım sistemlerine de başarıyla uygulanmıştır [133-135].

3.3.4.5.d. Böyük, Engin ve Maraşlı Metodu

Son zamanlarda Böyük ve arkadaşları [136,137] kullandıkları Bridgman tipi doğrusal katılaştırma tekniği sayesinde tane arayüzey oluk şekillerini elde etmeyi ve dolayısıyla da katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemeyi kolaylaştırmışlardır. Bu teknikte faz diyagramlarının tek fazlı bölgelerinde çalışılmıştır. Numune Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında çok düşük hızlarda tek faz büyütülerek katılaştırılmış ve yüksek sıcaklık gradyentinde 4-6 saat dengede tutulmuştur. Yeterince dengede tutulan numune Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınının soğuk su havuzuna çok hızlı şekilde çekilerek ani soğutulmuş ve numune o anki haliyle katılaştırılmıştır. Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırınından çıkarılan numune çeşitli metalografik işlemler yapıldıktan sonra tane arayüzey oluk şekilleri gözlenmiştir. Böyük ve arkadaşları elde ettikleri tane arayüzey oluk şekillerinden Gibbs-Thomson katsayısını Gündüz ve

Hunt'ın geliştirdikleri nümerik metot ile hesaplanmıştır. Bu metotla elde edilen sonuçların Gündüz ve Hunt'ın uyguladığı radyal ısı akış metoduyla elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu metotla sadece tek faz bölgesinde çalışılabilmektedir. Tek faz bölgesinde çalışılarak aynı anda tane arayüzey oluk şekli gözlenebilmekte ve sıcaklık granyenti ölçülebilmektedir. Çok fazlı bölgede (ötektik nokta) ölçülen sıcaklık gradyentinin hangi faza ait olduğu bilinemediği için bu bölgede çalışılamamaktadır. Bu yüzden her bir faz için ayrı ayrı deney yapılması gerekmektedir.

3.5. SONUÇ

Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçme teknikleri ayrıntılı bir şekilde tartışıldı. Tartışmalardan anlaşıldığı gibi, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin doğrudan ölçümünde kullanılan en etkin teknik tane arayüzey oluk metodudur. Tane arayüzey oluk metodu saydam ve saydam olmayan malzemelere uygulanabildiği gibi, saf ve saf olmayan malzemelere de uygulanabilir. Bir sonraki bölümde deneyde kullanılan fırınlar ve özelliklerinden bahsedilecek ve radyal ısı akış metodunu kullanarak tane arayüzey oluklarını elde etmek için bir deneyin nasıl yapıldığı anlatılacaktır.

Tablo 3.1.a. Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²).

Metal	Teorik		Deneyssel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Altın (Au)	121	[28]	132	[15]	MA
	110	[29]	190 ±100	[34]	IA
	127	[30]	270 ±10	[85]	ESA
	148	[31]	137	[46]	KÇT
	167,7	[33]			
	200	[41]			
	294	[45]			
	141	[47]			
	150	[48]			
	188	[138]			
Alüminyum(Al)	97	[29]	93	[15]	KÇT
	113	[30]	108	[46]	KÇT
	141	[33]	115	[139]	MDS
	154	[41]	131-153	[140]	ESA
	109	[47]	158 ±30	[141]	DA
	110	[48]			
	121	[142]			
	164	[138]			
Antimon (Sb)	83	[30]	101	[15]	MA
	115,5	[33]	130	[46]	KÇT
	136	[41]			
	114	[47]			
	109	[48]			
	189	[138]			
Bakır (Cu)	128	[28]	177	[15]	KÇT
	132	[29]	270 ±150	[34]	
	141	[30]	178	[46]	KÇT
	227,7	[33]	237 ± 26	[36]	DA
	263	[41]	200	[58]	KÇT
	184	[47]	186	[143]	
	200	[48]			
	249	[138]			
Bizmut (Bi)	68	[30]	55-80	[58]	ESA
	59,2	[33]	54,4	[14]	KÇT
	74	[41]	60,2	[144]	KÇT
	66	[45]	61,3	[75]	TAO
	45	[48]	74 ± 3	[78]	DA
	97	[138]	88	[46]	KÇT
	63	[47]	54	[140]	
			79,3	[145]	KÇT

Tablo 3.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Civa (Hg)	25	[29]	24,4	[14]	KÇT
	21,8	[33]	31,2	[146]	ÇD
	30	[41]	23	[144]	KÇT
	21	[47]	31	[46]	KÇT
	21	[48]			
Çinko (Zn)	67	[29]	87 ± 15	[146]	DA
	85	[47]	87	[143]	
Demir (Fe)	185	[25]	240	[15]	KÇT
	255	[26]	277	[46]	KÇT
	264	[30]	204	[140]	MA
	326	[38]	227	[46]	KÇT
	227	[44]			
	186	[45]			
	268	[147]			
Galyum (Ga)	41	[29]	56	[15]	KÇT
	58	[30]	67,7	[57]	ÇD
	52,6	[33]	40,4	[58]	KÇT
	58	[41]	77	[46]	KÇT
	46	[47]			
	61	[48]			
Germanyum(Ge)	216	[30]	181	[15]	KÇT
	202	[33]	251	[58]	KÇT
	273	[41]	300	[46]	KÇT
	271	[47]	165	[148]	
	201	[48]			
	385	[138]			
Gümüş (Ag)	101	[28]	126	[15]	KÇT
	85	[29]	143	[58]	KÇT
	107	[30]	128	[46]	KÇT
	156,9	[33]			
	184	[41]			
	129	[47]			
	137	[48]			
	136	[142]			
	170	[138]			
Hafniyum (Hf)	231	[47]	229	[143]	

Tablo 3.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
İndiyum (In)	34	[33]	30,8	[58]	KÇT
	48	[41]	36	[46]	KÇT
	34	[47]			
İridyum (Ir)	328	[47]	322	[143]	
Kalay (Sn)	60	[29]	54,5	[149]	KÇT
	44	[30]	61,3	[41]	KÇT
	53,6	[33]	65	[53]	KÇT
	66	[41]	59	[58]	KÇT
	50	[47]	49,5-61,3	[68]	
	62	[48]	62 ± 10	[83]	ESA
			75	[46]	KÇT
			70,6	[145]	KÇT
Kobalt (Co)	219	[30]	234	[15]	MA
	303,6	[33]	238	[46]	KÇT
	345	[41]			
	242	[47]			
	248	[48]			
	321	[138]			
Krom (Cr)	295	[47]	230	[143]	
Ksenon (Xe)	9,5	[47]	9,95	[150]	
Kurşun (Pb)	32	[28]	46	[34]	MA
	26	[29]	40	[144]	
	50,2	[33]	33	[53]	KÇT
	62	[41]	69	[57]	KÇT
	66	[45]	34-42,70	[69]	
	42	[47]	76	[101]	
	36	[48]	74 ± 3	[58]	
	34,6	[69]	60	[46]	KÇT
	55	[93]	40 ± 17	[151]	ESA
	49	[138]	150-160	[152]	IA
Lityum (Li)	27	[28]	30	[152]	KÇT
	25	[30]			
	36,1	[33]			
	38	[47]			
	29,7	[142]			

Tablo 3.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Mangan (Mn)	244	[30]	206	[14]	MA
	250,5	[33]	216	[46]	KÇT
	183	[41]	162	[143]	
	184	[47]			
	206	[48]			
	212	[138]			
Molibden (Mo)	324	[47]	315	[143]	
Nikel (Ni)	250	[29]	255	[15]	MA
	270	[30]	300	[46]	KÇT
	325,2	[33]	325,88	[145]	MDS
	356	[41]			
	252	[47]			
	283	[48]			
	350	[138]			
Niobyum (Nb)	283	[47]	262	[143]	
Osmiyum (Os)	398	[47]	402	[143]	
Paladyum (Pd)	185	[30]	209	[15]	MA
	252,1	[33]	207	[46]	KÇT
	302	[41]			
	211	[47]			
	211	[48]			
	289	[138]			
Platin (Pt)	230	[29]	240	[15]	MA
	261	[30]	239	[46]	KÇT
	312	[33]			
	334	[41]			
	236	[47]			
	243	[48]			
	317	[138]			
Renyum (Re)	395	[47]	463	[143]	
Rodyum (Rh)	271	[47]	279	[143]	
Rutenyum (Ru)	313	[47]	329	[143]	

Tablo 3.1.a'nın devamı (Saf metallerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Metal	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Selenyum (Se)	32	[33]	21	[46]	KÇT
	74	[47]	76	[143]	
Silikon (Si)	331,5	[33]	400	[153]	
	411	[47]			
Sodyum (Na)	15	[28]	20	[152]	KÇT
	16	[30]			
	22	[33]			
	21	[47]			
	20	[142]			
Talyum (Tl)	41	[47]			
Tantal (Ta)	335	[47]	335	[143]	
Teknesyum (Tc)	289	[47]	330	[143]	
Tellür (Te)	72	[33]	125	[46]	KÇT
	91	[47]	127	[143]	
Titanyum (Ti)	212	[33]	202	[46]	KÇT
	271	[41]			
	193	[47]			
	235	[138]			
Tungsten (W)	447	[47]	436	[143]	
Vanadyum (V)	273	[47]	242	[143]	
Zirkonyum (Zr)	219	[33]	193	[46]	KÇT
	242	[41]	158	[143]	
	171	[47]			

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

Tablo 3.1.b Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²).

Organik Madde	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Benzene	35	[45]	22	[60]	
	20,7	[47]	22 ± 2	[96]	KÇT
			44 ±10	[154]	TAO
			5	[73]	
			20,4	[155]	
Beyaz Fosfor			10,5 ±2	[96]	KÇT
			0,93±0,05	[66]	
			0,7	[68]	
			12±2	[154]	TAO
			12,6	[155]	
Camphene			5,3 ±0,9	[96]	TAO
			5,99	[108]	TAO
			4,43	[108]	
			0,49	[154]	TAO
			6 ± 1		
Diphenyl			20	[96]	
			50 ±10	[154]	TAO
			24	[155]	KÇT
Etylene Dibromide			35 ± 7	[81]	TAO
Karbon Tetrabromür			10-20	[154]	TAO
			10,7-21,8	[155]	KÇT
Lauric asit			100 ±15	[81]	
			99 ± 5	[81]	
Myristic asit			116 ±10	[80]	
Naphtaline	79	[45]	69	[86]	
			61 ±11	[154]	TAO
			30,1	[155]	KÇT
Neopentylglycol			7,9 ± 1,2	[121]	TAO
Pivalic Asit			2,67	[107]	TAO
			2,84	[73]	FDŞ
Stearic asit			135, 180	[81]	
			180 ±10	[81]	

Tablo 3.1.b'nin devamı (Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m²)).

Organik Madde	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Su (H ₂ O)	16	[10]	41	[96]	TAO
	38-50	[14]	32,1	[14]	KÇT
	39	[33]	28,3	[58]	KÇT
	52	[45]	16	[63]	DBM
	25	[65]	20 ± 2	[63]	
	10-21	[72,142]	20	[66]	DBM
			45 ± 15	[74]	
			33 ± 3	[74]	TAO
			15-32	[74]	KÇT
			26,1	[78]	TAO
			29,1 ± 0,9	[100]	TAO
			44 ± 10	[154]	KÇT
			30,8	[155]	
			33,4	[156]	
Succinonitrile	8,02	[41]	28 ± 5	[96]	
			7,86 ±	[74]	
			0,79	[95]	TAO
			8,94 ± 0,5	[154]	TAO
			28 ±	[73]	FDŞ
			8,9		

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

Tablo 3.2.a. İkili organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Organik Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneyssel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
AMPD-NPG	AMPD	NPG			8,5 ± 1,3	[120]	TAO
SCN-CBr ₄	SCN	SCN-CBr ₄			8,80 ± 0,88	[106]	TAO
SCN-PY	SCN	SCN-PY			9,58 ± 0,96	[110]	TAO
SCN-Etanol	SCN	SCN-Etanol			5,77 ± 0,54	[109]	TAO
SCN-DC	SCN	SCN-DC			7,88 ± 0,79	[114]	TAO
SCN-DC	DC	SCN-DC			10,75 ± 0,11	[116]	TAO
SCN-DCB	SCN	SCN-DCB			7,95 ± 0,80	[117]	TAO

TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method).

Tablo 3.2.b İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneyssel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Al-Cu	Al	AlCu			160,01 ± 19,20	[59]	TAO
Al-Cu	Al	AlCu			163,40 ± 21,24	[103]	TAO
Al-Cu	CuAl ₂	AlCu			88,363 ± 10,60	[59]	TAO
Al-Cu	CuAl ₂	AlCu			87,78 ± 11,41	[103]	TAO
Al-Mg	Al	AlMg			149,2 ± 19,4	[104]	TAO
Al-Ni	Al	AlNi			171,56 ± 20,58	[59]	TAO
Al-Ni	NiAl ₃	AlNi			69,23 ± 8,30	[59]	TAO
Al-Si	Al	AlSi			168,95 ± 21,96	[103]	TAO
Al-Si	Si	AlSi			352,41 ± 45,81	[103]	TAO
Al-Sn	Al	Sn	227	[40]	157 ± 18	[39]	DA
Al-Sn	Al	Sn			237 ± 30	[115]	DA
Al-Ti	Al				174,62 ± 20,95	[59]	TAO
Al-Ti	Al				170,72 ± 16,22	[128]	TAO
Al-Zn	AlZn	β			106,94 ± 9,62	[127]	TAO
Al-Zn	Zn	AlZn			93,496 ± 8,41	[129]	TAO
Bi-Cd	Bi	BiCd	54,4	[14]	72,08 ± 10,09	[123]	TAO
Bi-Cd	Bi	BiCd	79,3	[145]			
Bi-Cd	Bi	BiCd	60,2	[58]	74 ± 1	[78]	
Bi-Cd	Bi	BiCd	59,2	[33]			
Bi-Cd	Bi	BiCd	68	[30]	81,22 ± 11,37	[124]	TAO
Bi-Cd	Cd	BiCd	66	[49]			
Bi-Cd	Cd	BiCd	81	[49]			
Bi-Cd	Cd	BiCd	85	[49]			
Bi-Cd	Cd	BiCd	65,5	[36]			
C-Cu	C	Cu	3930	[40]			
C-Ni	C	Ni	2120	[40]			
Cd-Sn	Sn	CdSn			146±11	[131]	TAO
Cd-Zn	Cd	CdZn			121,46 ± 0,97	[130]	TAO
Cd-Zn	Zn	CdZn			166,81 ± 19,23	[132]	TAO

Tablo 3.2.b.'nin devamı (İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Co-Cu	Co	Cu	405	[40]			
Cu-Pb	Cu	Pb	339	[40]	232 ± 25	[39]	DA
Cu-Pb	Cu	Pb			237 ± 26	[157]	DA
Fe-Ag	Fe	Ag			1370 ± 315	[34]	MFD
Fe-Pb	Fe	Pb	1080	[40]			
In-Bi	Bi	BiIn			54,0±6,5	[158]	TAO
In-Bi	In	BiIn			40,4±4,9	[159]	TAO
In-Bi	In ₂ Bi	BiIn			47,8 ± 5,7	[160]	TAO
Pb-Cd	Pb	Cd			80,32 ± 7,50	[161]	TAO
Pb-Cd	Cd	Pb			184,34 ± 23,53	[161]	TAO
Pb-Sn	Pb	PbSn			56,34 ± 7,31	[103]	TAO
Pb-Sn	Sn	PbSn			132,43±18,94	[103]	TAO
W-Cu	W	Cu	1130	[40]			
W-Ni	W	Ni	715	[40]			
Zn-Bi	Zn	Bi			148	[65]	
Zn-Bi	Zn	Bi			85 ± 15	[146]	
Zn-In	Zn	In			122	[65]	
Zn-In	Zn	In			87 ± 15	[146]	
Zn-Mg	Zn	ZnMg			89,16 ± 12,48	[125]	TAO
Zn-Mg	Mg ₂ Zn ₁₁	ZnMg			20,79 ± 2,91	[126]	TAO
Zn-Pb	Zn	Pb			185	[65]	
Zn-Sn	Sn	Zn			212,17±20,89	[161]	TAO
Zn-Sn	Zn	ZnSn	132	[142]			
Zn-Sn	Zn	ZnSn	129,7	[142]			
Zn-Sn	Zn	ZnSn	127,4	[142]			

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

Tablo 3.3. Üçlü metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m²).

Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Teorik		Deneysel		
			Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Al-Cu-Ag	Al	AlCuAg			67,15 ± 12,89	[162]	TAO
Al-Cu-Ag	Al	AlCuAg			137,40 ± 12,89	[133]	TAO
Al-Cu-Ag	Ag ₂ Al	AlCuAg			145,9 ± 17,5	[134]	TAO
In-Bi-Sn	Sn	InBiSn			144,4 ± 17,3	[135]	TAO
In-Bi-Sn	In ₂ Bi	InBiSn			49,6 ± 5,0	[163]	TAO

TAO: Tane Arayüzey Oluk Metodu (Grain Boundary Groove Method).

4. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Giriş

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi saf malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek deneysel olarak kolay değildir. Alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin doğrudan ölçümünde kullanılan en uygun metot ise “*tane arayüzey oluk şekli*” metodudur. Bu metotta katı-sıvı arayüzeyi sabit sıcaklık gradyentinde dengede tutulur. Denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan oluk şekilleri σ_{ks} 'yi ölçmek için kullanılır. Bu oluk şekillerine Gibbs-Thomson denklemi uygulanarak σ_{ks} , katı-sıvı arayüzey enerjisi elde edilir. Saydam olmayan malzemelerde yani, metalik alaşımlarda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesi kolay değildir. Bu problemin zorluklarının nasıl giderileceği Gündüz ve Hunt [103,104] tarafından gösterildi. Gündüz ve Hunt metalik alaşımlarda katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde kullanılan tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde etmek için bir deney sistemi geliştirdiler. Deney sisteminin basit olarak çalışma prensibi şöyledir: Silindirik bir numune, merkezden ince bir ısıtıcı telle ısıtılırken numunenin dış kısmı su soğutma kazanı ile soğutularak sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulur. Numune, bu sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre dengede tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır ve ani soğutma ile arayüzey oluk şekilleri elde edilir. Daha sonra Maraşlı ve Hunt [71], bu deneysel tekniği, erime sıcaklığı yüksek olan alaşım sistemleri için yeniden düzenledi ve ilk kez alüminyum-titanyum peritektik sistemine uyguladı. Ayrıca, ötektik ve peritektik bileşimlerde çalışarak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme süresini azalttılar ve bir deneyle farklı iki fazın katı-sıvı ve katı-katı yüzey enerjilerinin ölçümünün mümkün olduğunu gösterdiler.

Önceki çalışmalardan da görülebileceği gibi deneysel çalışmanın sonuçlarının güvenilir olabilmesi için,

1. Deney süresince (5-21 gün) arayüzeyde sıcaklık sabit olmalı, dolayısı ile sabit sıcaklık gradyenti, sağlanmalıdır. Sabit sıcaklık gradyentinde sıvı damlacıkları, sıcaklık gradyenti doğrultusunda hareket eder ve katı-sıvı arayüzeyi dengeye gelir. Katı-sıvı arayüzeyi sıcaklık gradyentine dik olur ve tane sınırı ile arayüzeyin kesiştiği yerde oluk şekillerini oluşturur.
2. Sıvı kalınlığının $\sim 1-1,5$ mm olması sağlanmalıdır. Böylece, arayüzeyin dengeye gelmesi ve aniden katılaştırma (quench) kolaylaşacaktır.
3. Arayüzeye paralel yönde sıcaklık gradyenti minimum olmalıdır.
4. Hassas ölçüm yapılabilmesi için tam denge sağlanmalı yani taneler arasında ve katı fazda sıvı kalmamalıdır. Aksi takdirde oluk derinliği tam olarak belirlenemez ve sıcaklık dağılımı homojen olmaz.
5. Alaşımda kullanılan elementlerin yeterince saf olması gerekir (bu çalışmada %99,99 saflıkta Pb, Cd, Ag, Mg ve Sn kullanıldı). Aksi takdirde alaşım içindeki safsızlıklar oluk merkezine birikerek kirlilik oluşturur ve oluk merkezinin belirlenmesini zorlaştırır.
6. Oluklar doğru ölçümleri yapmak için yeterince büyük ve simetrik olmalıdır. Kullanılan nümerik hesaplama metodunda yapılan çok küçük bir hata sonuçları etkileyeceğinden olukların hassas ölçüsü alınması için büyük olması tercih edilir.
7. Ayrıca G_k arayüzey sıcaklık gradyenti, ΔS^* entropisi, sırasıyla ötektik sıcaklıklardaki katı ve sıvının (κ_k ve κ_s) ısı iletkenlik katsayısı, m_s likidusun eğimi ve katı fazın mol hacmi her sistem için bilinmeli veya hesaplanmalıdır.

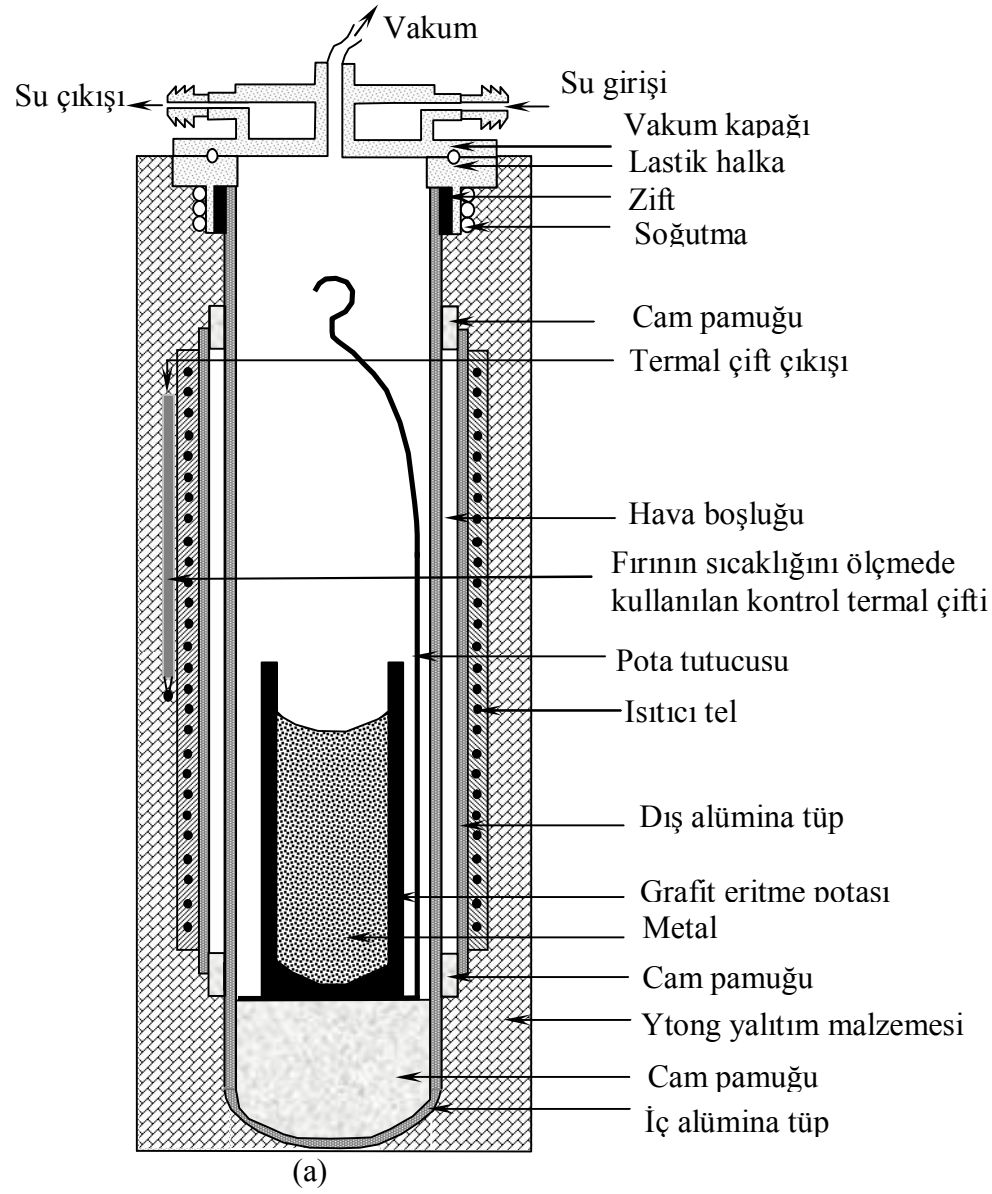
Bu tez çalışmasında Cd-Pb alaşım sisteminde katı Cd fazı için katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi, Sn-% 3,5 ağırlık Ag ve Sn-% 2 ağırlık Mg ikili ötektik alaşım sistemlerinin ise ısı iletkenlik katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri tespit edilecektir.

4.2. Deneyel Sistemler

Bu tez çalışmasında dört ayrı fırın (vakumlu eritme fırını, döküm fırını, doğrusal katılaştırma fırını ve radyal ısı akış fırını) kullanıldı. Bu kesimde tezin gerçekleşmesinde kullanılan deneyel sistemler ile ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

4.2.1. Vakumlu Eritme Fırını ve Özellikleri

İkili metalik alaşımlarda, istenilen bileşimi oksitlenme olmadan elde edebilmek için eritme işleminin vakumlu eritme fırınında yapılması gerekmektedir. Fırın, iç içe geçmiş vakumlanabilen 2 alümina (Al_2O_3) tüp, vakum pompası, sıcaklık kontrolcüsü, ayarlanabilen güç kaynağı ve vakum sağlayan kapağının su soğutma sisteminden oluşur. İçteki alümina tüpün iç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm, uzunluğu 700 mm ve bir ucu kapalı olup vakumlanabilmektedir. Bu alümina tüpün içinde vakumlu ortam sağlanır. Dış alümina tüpün ebatları ise 80 mm × 90 mm × 500 mm olup her iki ucu da açıktır. Dış alümina tüpün etrafı 80 sarım olup, 1,2 mm kalınlığındaki Kanthal A1 teliyle (FeCrAl alaşımından yapılmış tel) sarılmıştır. Isıtıcı telin toplam direnci 28,1 Ω 'dur. Isıtıcı tellerin birbirine değmemesi için sarımların arasını dolduracak şekilde, tellerin etrafı revatman ile sıvanmıştır. Revatman ısındıkça sertleşen iyi bir yalıtım malzemesidir. Fırının ısı kaybını önlemek için alümina tüplerin etrafına gaz beton (Ytong) tuğlası yerleştirilmiştir. İçteki alümina tüp ile vakumlama alt kapağı arasındaki hava sızıntısını önlemek için 250°C sıcaklığa dayanıklı (black-wax) zift kullanılmıştır. Numunenin çıkarılıp yerleştirildiği vakum üst kapağı da prinçten yapılmış olup, fırın ısıtıldıkça ziftin erimemesi için soğutma sisteminden sürekli su dolandırılmaktadır. Fırının ısı kaybını minimuma indirmek, fırın sıcaklığının sabit olmasını sağlamak için alümina tüplerin arasına cam pamuğu yerleştirilmiştir. Bu sisteme bağlı olan vakum pompası vasıtasıyla fırının içinde bulunan numune oksitlenmeden eritilmiştir. Fırının sıcaklığı, varyak yardımıyla 1100 °C'ye kadar (± 2 °C hassaslıkta) çıkabilmektedir. Eritme işlemi vakum pompası yardımıyla 10^{-3} tor basınç altında yapılır. Vakumlu eritme fırının iç yapısı Şekil 4.1.a'da ve fotoğrafı Şekil 4.1.b'de görülmektedir.



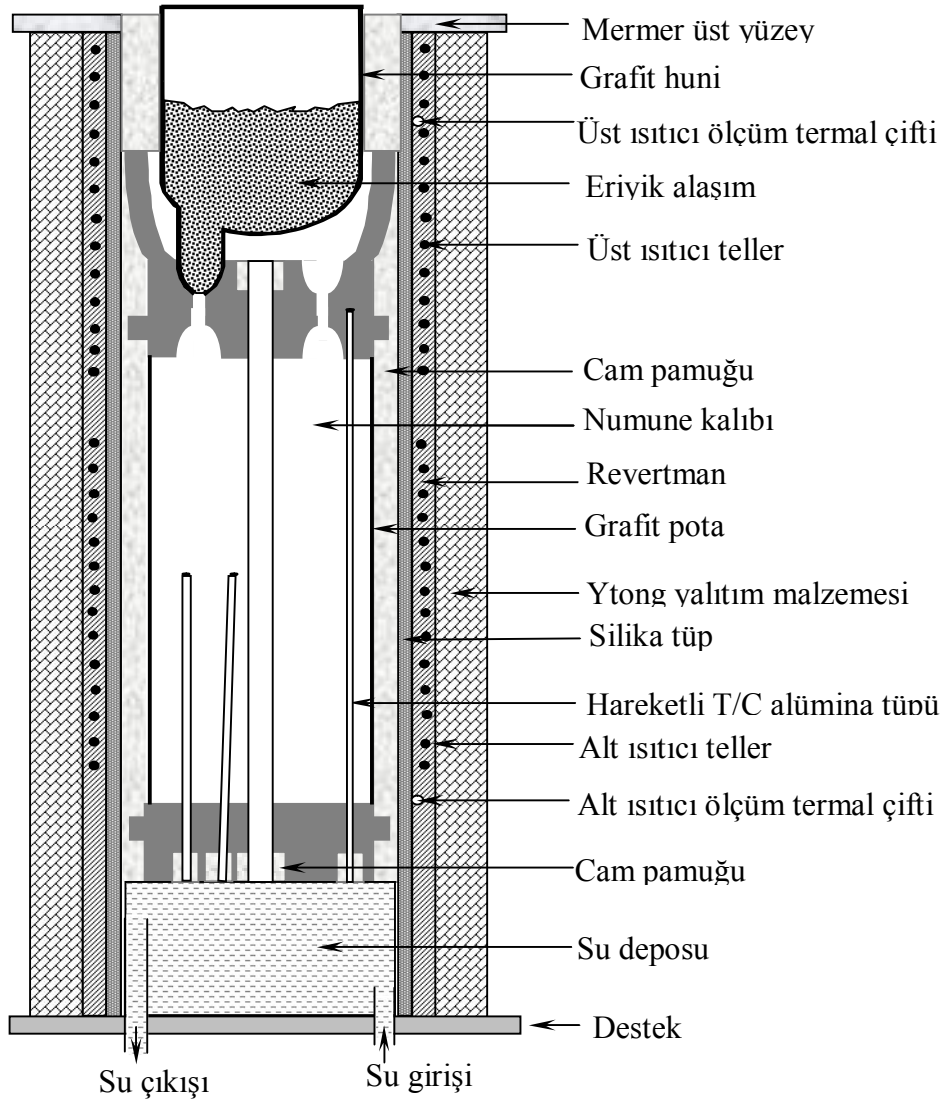
(b)

Şekil 4.1. a. Vakumlu eritme fırınının iç yapısı. b. Vakumlu eritme fırınının fotoğrafı.

4.2.2. Sıcak Döküm Fırını ve Özellikleri

Bu fırın vakumlu eritme fırınında eriyik haldeki alaşımı, önceden hazırlanan ve sıcak döküm fırını içine yerleştirilen grafit potadan yapılmış kalıp içerisine dökümün yapılıp, tek yönlü (doğrusal) katılaştırılması için kullanılmaktadır.

Döküm fırını, iki ucu açık alümina tüp üzerine ısıtıcı tel sarılarak yapılan, alt ısıtıcı, üst ısıtıcı ve soğutma kazanından oluşmaktadır. İç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm ve uzunluğu 750 mm olan alümina tüpün etrafındaki farklı iki bölgeye ısıtıcı teller sarılarak birbirinden bağımsız iki ısıtıcı bölge oluşturulmaktadır. Isıtıcı tel olarak 1,2 mm kalınlığında Kanthal A1 teli kullanılmaktadır. Alt ve üst ısıtıcıların dirençleri sırasıyla 16,675 Ω ve 9,725 Ω olarak ölçülmektedir. Isıtıcı tellerin birbirine değmemesi için sarımların arasını dolduracak şekilde tellerin etrafı revatman ile sıvanır. Alt ve üst ısıtıcıların sıcaklıklarını ölçmek için ısıtıcıya yakın mesafelere iki adet yalıtılmış *K*-tipi termal çift yerleştirilmiştir. Bu fırında iki ayrı bölgede ısıtıcı tel kullanılmasının amacı; alttaki ısıtıcının kapatılıp, fırın içindeki numune kalıbına dökülen malzemenin alt kısımdaki su dolanımı ile alttan katılaşmasının başlatılması, bu esnada üstten ısı kaybını önlemek için üst ısıtıcı açık tutularak aşağıdan yukarıya doğru doğrusal katılaşmanın sağlanmasıdır. Bu olmadığı takdirde üst kısımdan da katılaşma başlayacak ve en son orta bölgenin katılaşması esnasında büzülmeden dolayı hem grafit potamızın duvarları kırılacak, hem de yer yer boşluklar ihtiva eden kusurlu bir alaşım elde edilecektir. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Alümina tüpün alt tarafına 40 mm çapında ve 160 mm uzunluğunda silindirik bir su kazanı yerleştirilir. Alümina tüpün etrafı ise ısı yalıtımı amacıyla gaz beton (Ytong) tuğlası ile kaplanır. Döküm fırınında numune kalıbının alt kısmının sıcaklığı, fırının sıcaklığının sıvı metalin boşaltılmasına uygun olup olmadığını anlamak için bir termal çift ile kontrol edildi. Ayrıca bir termal çift ana ısıtıcıya ve diğer termal çift de üstteki ısıtıcıya yerleştirildi. Burada amaç eritme fırınında sıvı hale gelen metalin sıcaklığına denk bir sıcaklık elde edip metalin grafit borudan geçerek sıcak numune kalıbına boşaltılmasını sağlamaktır. Döküm fırınının sıcaklığı varyak kullanılarak 1100 °C'ye kadar (± 2 °C hassaslıkta) çıkabilmektedir. Döküm yapılıp, sıvı alaşım numune potasına doldurulup karıştırıldıktan sonra, numune alttan soğutularak bu fırında katılaşmaya bırakılır. Şekil 4.2.a'da sıcak döküm fırınının iç yapısı, Şekil 4.2.b'de ise fotoğrafı görülmektedir.



(a)

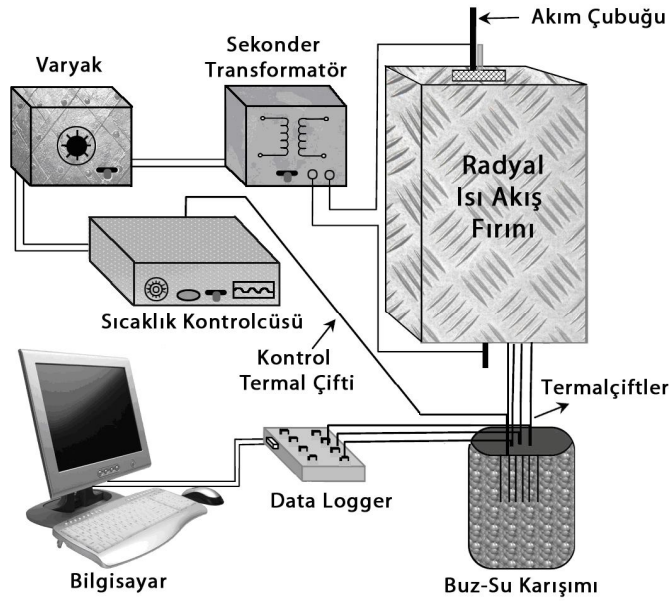


(b)

Şekil 4.2.a. Sıcak döküm fırınının iç yapısı. b. Sıcak döküm fırınının fotoğrafı.

4.2.3. Radyal Isı Akış Fırını

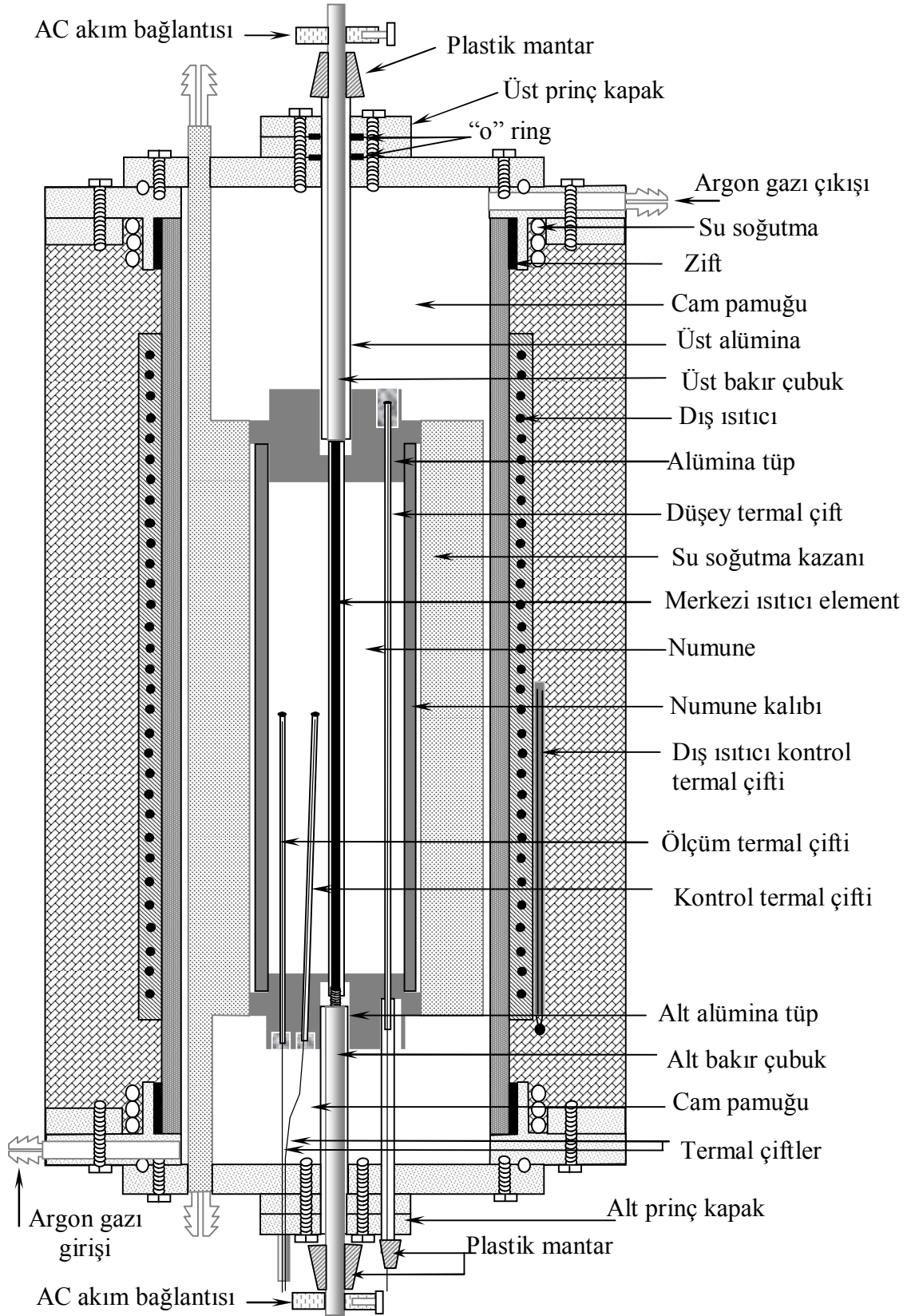
Gündüz ve Hunt tarafından metalik alaşımların tane arayüzey oluk şekillerini ve buradan katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tayin etmek için geliştirilen tekniğe göre merkezinden ısıtılan silindirik bir numune içindeki alaşım yaklaşık sabit sıcaklık gradyentinde, alaşıma bağlı olarak 5-21 gün süre ile dengede tutulup ve alaşımının katılaşması sonucu ani soğutma ile denge halindeki katı-sıvı arayüzeyinin elde edildiği fırındır. Şekil 4.3.a'da şematik gösterimi, Şekil 4.3.b'de fotoğrafı, Şekil 4.3.c'de ise radyal ısı akış fırını iç yapısı verilmiştir.



Şekil 4.3.a. Radyal ısı akış fırını şematik gösterimi.



Şekil 4.3.b. Radyal ısı akış fırını fotoğrafı.

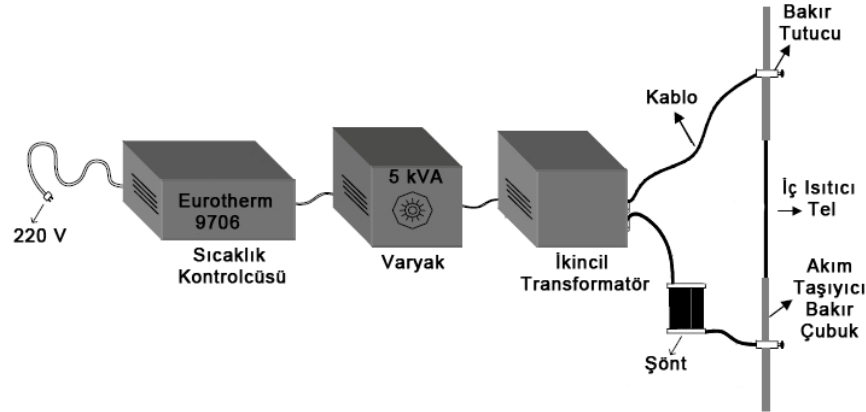


Şekil 4.3.c. Radyal ısı akış fırını iç yapısı.

Kurulan radyal ısı akış düzeneği; merkezi ısıtma sistemi, dış ısıtıcı sistem, sıcaklık kontrol sistemi, su soğutmalı kazan ve su soğutmalı kapaklardan oluşan beş ana başlıkta incelenecektir. Dış ısıtıcı sistem, sıcaklık gradyentini gerektiğinde küçültmek için kullanılmaktadır. Merkezi ısıtma sistemi, silindirik numuneyi merkezden ısıtarak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek için kullanılır. Soğutma sistemi, deney süresince içinden su geçirilen bir soğutma kazanından oluşup, sıcaklık gradyentinin artırılması ve numunenin dış yüzeyini sabit sıcaklıkta tutmak amacıyla kullanılır. Sıcaklık kontrol sistemi ise deney süresi boyunca sıcaklığı sabit tutmak ve katı-sıvı arayüzeyinin hareket etmesini engellemek için kullanılır.

4.2.3.1. Merkezi Isıtma Ünitesi

Silindirik numune içerisinde merkezden dışarıya doğru yaklaşık sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturmak için belki de bu çalışmanın en önemli aşamasıdır. Çünkü dengedeki arayüzey olukları bu aşamada elde edilir. Silindirik numuneyi merkezden ısıtıp, radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti elde etmek amacıyla Şekil 4.4'te görülen merkezi ısıtıcı hazırlanmıştır.



Şekil 4.4. Numuneyi merkezden ısıtma sistemi.

Radyal ısı akış fırınında numuneyi merkezden ısıtmak için 1,7 mm çapında Kanthal A1 teli kullanıldı. Numune boyunca ısı dağılımını kontrol etmek amacıyla merkezi ısıtıcı telin boyunun numune boyundan yaklaşık 1 cm fazla olması sağlandı. Gerektiğinde akım taşıyıcı bakır çubuklar aşağı-yukarı hareket ettirilerek düşey doğrultuda ısı dağılımının homojen olması sağlandı. Merkezi ısıtıcı telin her iki ucuna 1,6 mm'lik kılavuzla ~0,7-1 cm boyunda vida yolu açıldı. Yaklaşık 35-40 cm boyunda ve 6 mm çapındaki akım taşıyıcı bakır çubuklara da 1,6 mm'lik pafta ile ~0,7-1 cm derinliğinde

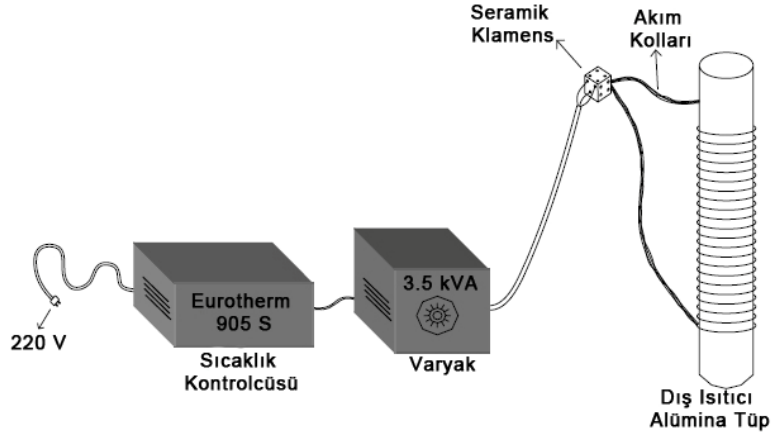
yuva açıldı. Numunenin merkezinden geçirilen merkezi ısıtıcı telin uçlarına akım taşıyıcı bakır çubuklar vidalandı. Bakır çubukları yalıtım için çapı 10 mm olan alümina borular numune kalıbına tutturuldu.

Merkezi ısıtıcı tele sabit bir güç vermek için merkezi ısıtıcı ile Eurotherm 9706 kontrolcü arasına birbirine seri olacak şekilde 5 kVA 'lık bir varyak ve 250 A'lık bir ikincil transformatör bağlandı. İkincil transformatör, yüksek akım-düşük voltaj sağlaması amacıyla kullanılmıştır. Deney esnasında merkezi ısıtıcı tel üzerinden çok yüksek akım geçeceği için ikincil transformatör ile bakır çubuklar arasında 200 A'e dayanıklı elektrik kabloları kullanılmıştır. Numune fırına yerleştirildikten sonra bakır çubuklar ikincil transformatör ile beslenir. Merkezi ısıtıcı tele verilen giriş gücünü tayin etmek için merkezi ısıtıcı telden geçen akım değerinin ölçülmesi gerekmektedir.

4.2.3.2. Dış Isıtıcı Ünite

Termal çiftler eğilip büküldüklerinde gösterdikleri dirençler dolayısı ile bu direnç üzerinden okunan potansiyel fark çok azda olsa değişebilmektedir. Radyal fırına numune takılıp çıkarılırken ister istemez bu termal çiftler eğilip bükülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada her numune için erime sıcaklığında termal çiftlerin gösterdiği sıcaklık değeri ayrı ayrı belirlendi (kalibrasyonu yapıldı). Yani, erime ve katılaşmanın daha ayrıntılı ve belirgin bir şekilde gözlenebilmesi için kalibrasyon düşük sıcaklık gradyentinde yapılır. Bunun için radyal ısı akış fırınında dış ısıtıcı sistem, 80 x 90 x 600 mm ebatlarında alümina tüpün etrafına 1,2 mm çapında Kanthal A1 teli sarılarak oluşturulur. Isıtıcı tel, tüpün tam orta kısmında homojen sıcak bir bölge elde edilecek şekilde ve sarımlar arası mesafelerin eşit olmasına dikkat edilerek sarılır. Telin çok sıkı sarılmasına ve sarımların birbirlerine temas etmemesine özen gösterilir. Bunun için Şekil 4.5'te görüldüğü gibi numunenin bulunduğu alümina tüpün etrafına toplam direnci 25 Ω olan ısıtıcı tel sarıldı. Revatman, ısıdıkça sertleşen ve çabuk donan özel bir yalıtım malzemesidir. Ayrıca alümina tüp etrafına sarılan ısıtıcı tellerin birbirlerine temas etmesini engellemek amacıyla üzerleri de revatmanla kaplanır. Isıtıcı tel sarılarak akım kolları hazırlanan alümina tüp, alt ve üst kapaklar yardımıyla iskeleye tutturulacak hale getirilir. Akım kolları, seramik klamens yardımıyla 3 cm çapındaki kabloyla kontrolcüye bağlı olan 3,5 kVA'lık varyağa bağlanır. Dış ısıtıcı, Eurotherm 905S

model sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edildi. Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Radyal ısı akış fırınının dış ısıtıcı sisteminin şematik gösterimi.

4.2.3.3. Sıcaklık Kontrol Sistemi

Termal çiftlerin çalışma prensibi termal özellikleri birbirinden farklı iki iletkenin oluşur. Bu yüksek sıcaklığa dayanıklı tellerinin birer ucu birleştirilir. Farklı termal özellikleri nedeni ile teller uçları arasında bir emk oluşur ve bu emk sıcaklıkla lineer olarak artar. Böylece tellerin birbirine temas ettiği uç noktası ile buzlu su içindeki uçlar arasındaki sıcaklık farkı potansiyel farkı cinsinden elde edilir. Bu potansiyel farkı hassas bir potansiyometre ile ölçülerek sıcaklık farkı potansiyel farkı cinsinden ölçülebilir ve ölçülen potansiyel farkları V-T grafiği (Ek-1) kullanılarak sıcaklığa çevrilebilir.

Arayüzeyin sıcaklığını gerektiği kadar hassas kontrol edebilmek için, kontrol termal çiftinin sıcak ucunun, içinde merkezi ısıtıcı telin bulunduğu merkezi alümina tüpe değmeden mümkün olduğunca yakın bir noktada bulunması gerekir. Eğer kontrol termal çiftinin bulunduğu alümina tüp merkezi alümina tüpe temas ederse, alümina tüp ve metalik alaşımın ısı iletkenlik katsayıları çok farklı olduğundan kontrol termal çifti alaşım içinde bulunduğu noktanın sıcaklığından farklı bir sıcaklık algılar. Eğer kontrol termal çifti merkezden çok uzakta yerleşirse bu durumda numunenin merkezindeki sıcaklık değişimi kontrolcüye azda olsa geç iletilir, dolayısı ile sıcaklık kontrolündeki hassasiyet azalır. Bu çalışmada merkezi alümina tüpten kontrol termal çiftinin bulunduğu 1,2 mm çaplı üst ucu kapalı eğik alümina tüpün merkeze olan uzaklığı 1 mm'dir ve bu tüplerin içine kontrol termal çifti ve ölçüm termal çiftleri yerleştirilir. Bu

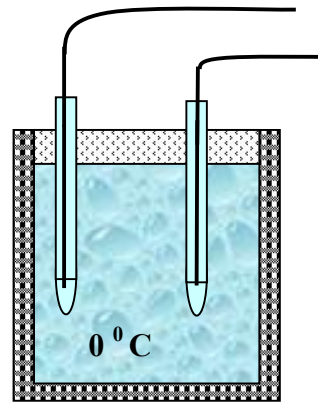
çalışmada Şekil 4.6'da gösterilen 0,5 mm çaplı 1000 mm uzunlukta ortalama direnci 130Ω olan elektriksel yalıtımlı *K*-tipi termal çiftler kullanıldı. *K*-tipi termal çift krom-nikel ve nikel-alüminyum alaşımlarından yapılmıştır ve iki tel birbirine sadece üst uçta temas ettirilir ve tellerin tamamı izole edilmiştir. Deneylerde kullanılan *K*-tipi termal çiftlerden biri kontrolcü, biri düşey sıcaklık ölçümü ve en az ikisi de ölçüm içindir. Düşey termal çift ise numune boyunca hareket edebilecek şekilde yerleştirilmiştir. Kontrol termal çifti kontrolcüye bağlanır ve bağlı uçlar 0°C 'deki sıvının içerisinde alkol doldurulmuş olan cam tüplere daldırılmıştır (Şekil 4.7). Ölçüm ve düşey termal çiftleri ise Pico TC-08 model Datalogger'a bağlanmıştır (Şekil 4.8). Radyal ısı akış sisteminde merkezi ısıtıcı telin sıcaklığı Eurotherm 9706 tipi sıcaklık kontrolcüsü ile kontrol edildi. Bu kontrolcü sinüs dalgası şeklindeki akımın genliğini faz kayması yöntemi ile artırıp azaltarak akımı ani değil, sürekli ve yavaş bir şekilde değiştirir. Eurotherm 9706 tipi sıcaklık kontrolcüsü, numunenin sıcaklığını $\pm 0,01-0,03^\circ\text{C}$ hassasiyetle kontrol edebilmektedir. Bu kontrolcü ile sıcaklık ve zaman sabitleri ayarlanabilmekte, ramp özelliği ile istenilen hızda ısıtılabilir (Şekil 4.9).



Şekil 4.6. Numunelerin sıcaklıklarının ölçümünde kullanılan *K*-tipi termal çiftler.



(a)



(b)

Şekil 4.7. Bu çalışmada 0°C referans noktası için kullanılan buz-su karışımı.

a. Fotoğrafi. b. Şematik gösterimi.

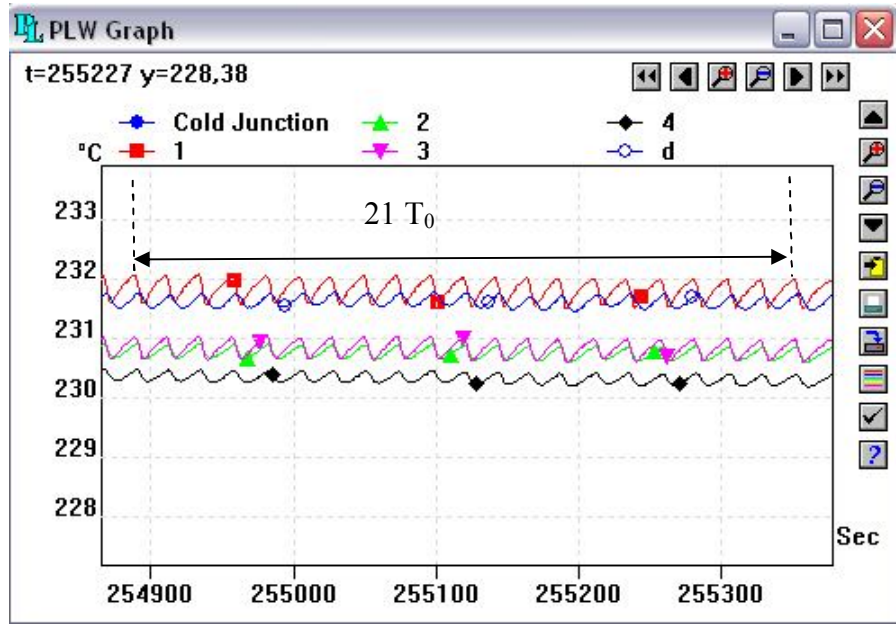


Şekil 4.8. Sıcaklık ölçümünde kullanılan Pico TC-08 model sıcaklık kaydedicisi.



Şekil 4.9. Sıcaklık kontrolünde kullanılan Eurotherm 9706 tipi sıcaklık kontrolcüsü.

İyi bir sıcaklık kontrolü sağlamak için her deneyden önce salınım periyodu ölçülerek sıcaklık kontrolcüsünün PID parametreleri (zaman sabitleri) hesaplanmalıdır. Burada P bant aralığını, I integral sabitini, D ise türev sabitini göstermektedir. Her deneyde alaşım, deney yapılacak sıcaklık, kontrol termal çiftinin merkezi ısıtıcı tele olan uzaklığı gibi deneysel etkenlerin değişmesiyle her bir sistem için PID parametreleri yeniden bulunmalıdır. Sıcaklık kontrolcüsünün PID parametreleri şöyle bulunur: Numune kademeli olarak erime sıcaklığının 10 °C altına kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta numunenin ısıyı çekmesi için yaklaşık 1 saat kadar beklenir. Sıcaklık kontrolcüsünde salınımı elde edebilmek için kontrolcünün T_D ve T_I değerleri sıfıra indirilir ve P_B değeri en düşük bir değere ayarlanır. Sistemde salınım elde edilene kadar P_B değeri yavaş yavaş yükseltilir. Salınımın başladığı bant aralığı değeri P_0 'dır. Salınım Pico TC-08 Datalogger ile kaydedilir. Tam bir salınım elde edildiğinde salınımın herhangi bir aralığındaki ortalama salınım periyodu (T_0) saniye cinsinden bulunur. Şekil 4.10'da Sn-Ag ötektik alaşımı için Pico TC-08 Datalogger ile elde edilmiş salınım periyodunun bulunuşu gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Salınım periyodunun tespiti.

Bulunan salınım periyodundan (T_0) ve bant aralığı değerinden (P_0) faydalanarak zaman sabitleri (PID parametreleri) Ziegler-Nicholls metodu [164] ile hesaplanır.

$$P_B = 1,67 \times P_0$$

$$T_I = 0,5 \times T_0$$

$$T_D = 0,12 \times T_0$$

Burada T_D türev (derivative) zaman sabitini, T_I integral zaman sabitini ve P_B bant aralığını (proportional band) göstermektedir. İyi bir sıcaklık kontrolü için bu sabitlerin, her deneyde, numunenin erime sıcaklığının yaklaşık 10 °C altındaki bir sıcaklıkta yeniden ölçülmesi gerekmektedir.

Ayrıca ısıtıcı tel üzerinden geçen akım Tes 3012 dijital AC 0,1A hassaslıktaki Clampmetre ile akım sağlayan bakır tel üzerinden geçen akımın oluşturduğu manyetik alan vasıtasıyla ölçüldü (Şekil 4.11.a). Akım ölçümü ayrıca, (R_{sh}) şönt direnci üzerindeki potansiyel fark ölçülerek de kontrol edildi. Isıtıcı telin iki ucu arasındaki potansiyel fark ise Hewlett Packard 34401 A tipi $\pm 0,001 \mu V$ hassaslıktaki multimetre ile ölçüldü (Şekil 4.11.b).



(a)



(b)

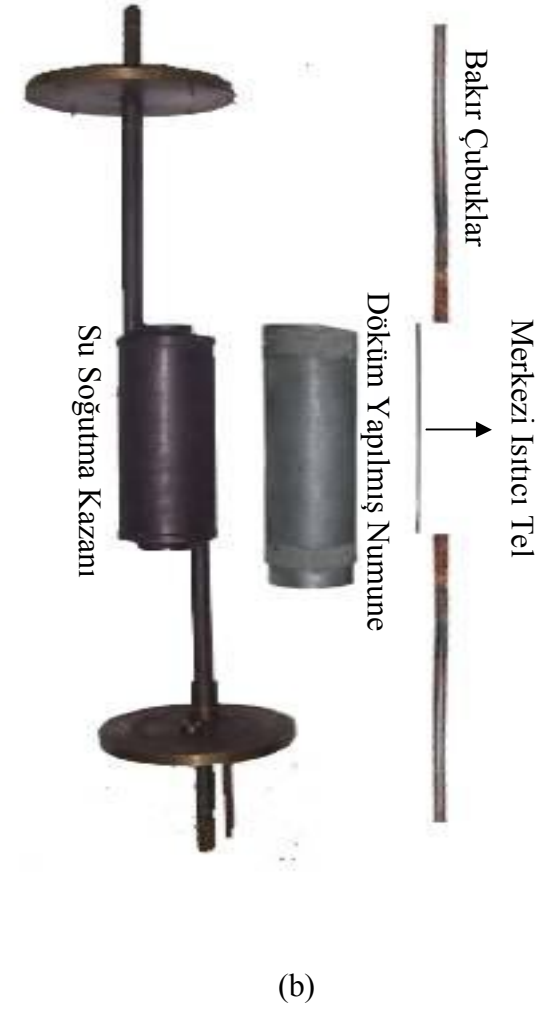
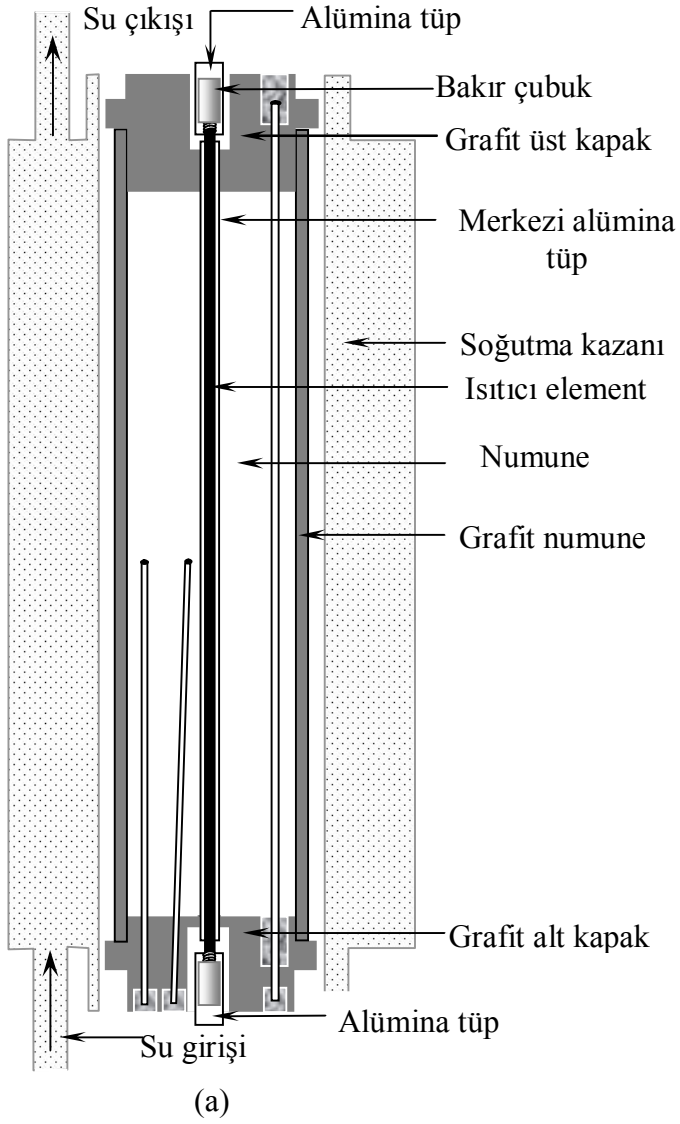
Şekil 4.11.a. Tes 3012 model dijital Clampmeter.

b. Hewlett Packard 34401 model multimetre.

4.2.3.3. Su Soğutmalı Kazan

Numunenin dış yüzeyini soğutarak numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturmak için soğutma sistemi kullanıldı. Katı-sıvı arayüzey elde etmek için kısa mesafede yeterli ve sabit bir sıcaklık gradyenti gerekir. Gradyentin sabit olması için üst ve alt sıcaklıkların sabit olması gerekir. Bu durumda sıcak bölge (silindirik numunenin merkezi) hassas şekilde kontrol edilebilir. Soğuk bölge (numunenin dışı) ise bir soğutma kazanından deney süresince sürekli geçirilen sabit basınç ve sıcaklıktaki su ile yaklaşık olarak 20 °C civarında uzun süre sabit tutulur. Kazan iç içe geçmiş iki çelik silindir levha ve bu silindirler arasında sarılmış çelik borudan oluşur. Soğutma kazanına su alt girişten girerek kazanı doldurmakta ve çıkıştan dışarı akmaktadır. Bu su devir daimi deney süresince sabit olarak devam etmektedir. Çelik boru alttan ve üstten fırının kapaklarından dışarı 10 cm kadar çıkar. Burada alt ve üst ucu plastik su hortumlarına bağlanır. Fırın içinde kazanın hareket etmemesi için bu kazanın altında uzanan çelik boruda yaklaşık hilal şeklinde bir ek bulunur. Bu ek sayesinde kazan alt kapağa vidalanarak merkezi şekilde sabitlenir.

Fırın içerisindeki soğutma sistemi ve numunenin konumu Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b'de gösterilmiştir. Önce merkezi ısıtıcı tel numune kalıbının içerisine yerleştirilir ve soğutma kazanına yerleştirilir. Isıtıcı telin iki ucuna bakır çubuklar vidalanır. Bakır çubukları yalıtım için alümina tüpler kalıba yerleştirilir. Termal çiftler takılarak radyal ısı akış fırınına yerleştirilir.

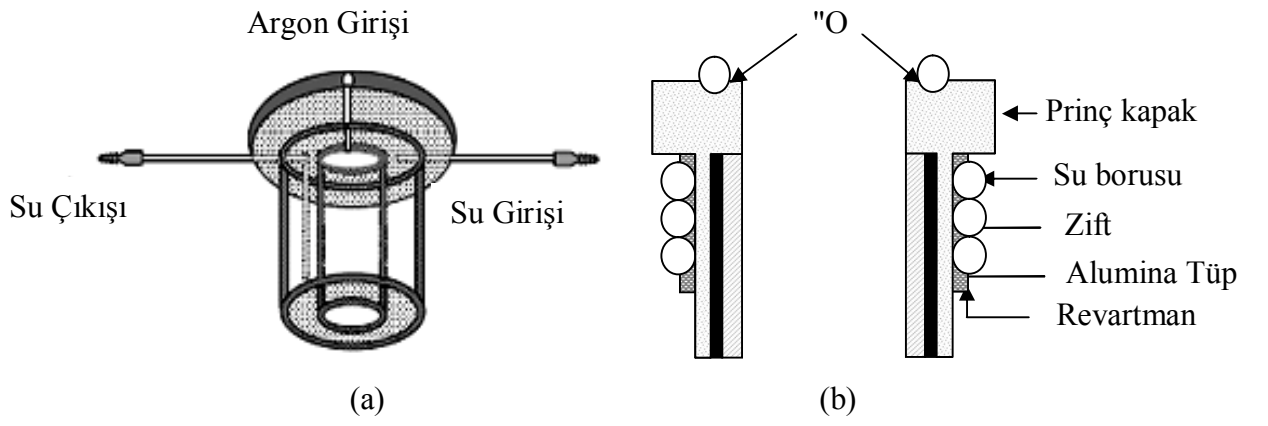


Şekil 4.12.a. Su soğutma kazanı ve numunenin yerleştirilmiş şeklinin şematik görünümü.

b. Su soğutma kazanı, merkezi ısıtıcı tel, akım taşıyıcı bakır çubuklar ve numune kalıbının fotoğrafı.

4.2.3.4. Su Soğutmalı Kapaklar

Hava yalıtımını sağlamak amacıyla fırını oluşturan alümina tüp alt ve üstten prinç kapaklar vasıtasıyla kapatılır. Bu kapaklara zemin oluşturan parça fırını oluşturan alümina tüpe zift ile tutturulmuştur ve su soğutmalıdır. Bu zemin üzerinde O'ring kanalı vardır ve bu kanal içinde kanala uygun çap ve kalınlıkta O'ring vardır. Bu lastik halka (O'ring) zemin üzerine kapatılıp vida ile sabitlenerek prinç kapakla zemin arasında hava yalıtımı sağlar (Şekil 4.13.a ve Şekil 4.13.b).

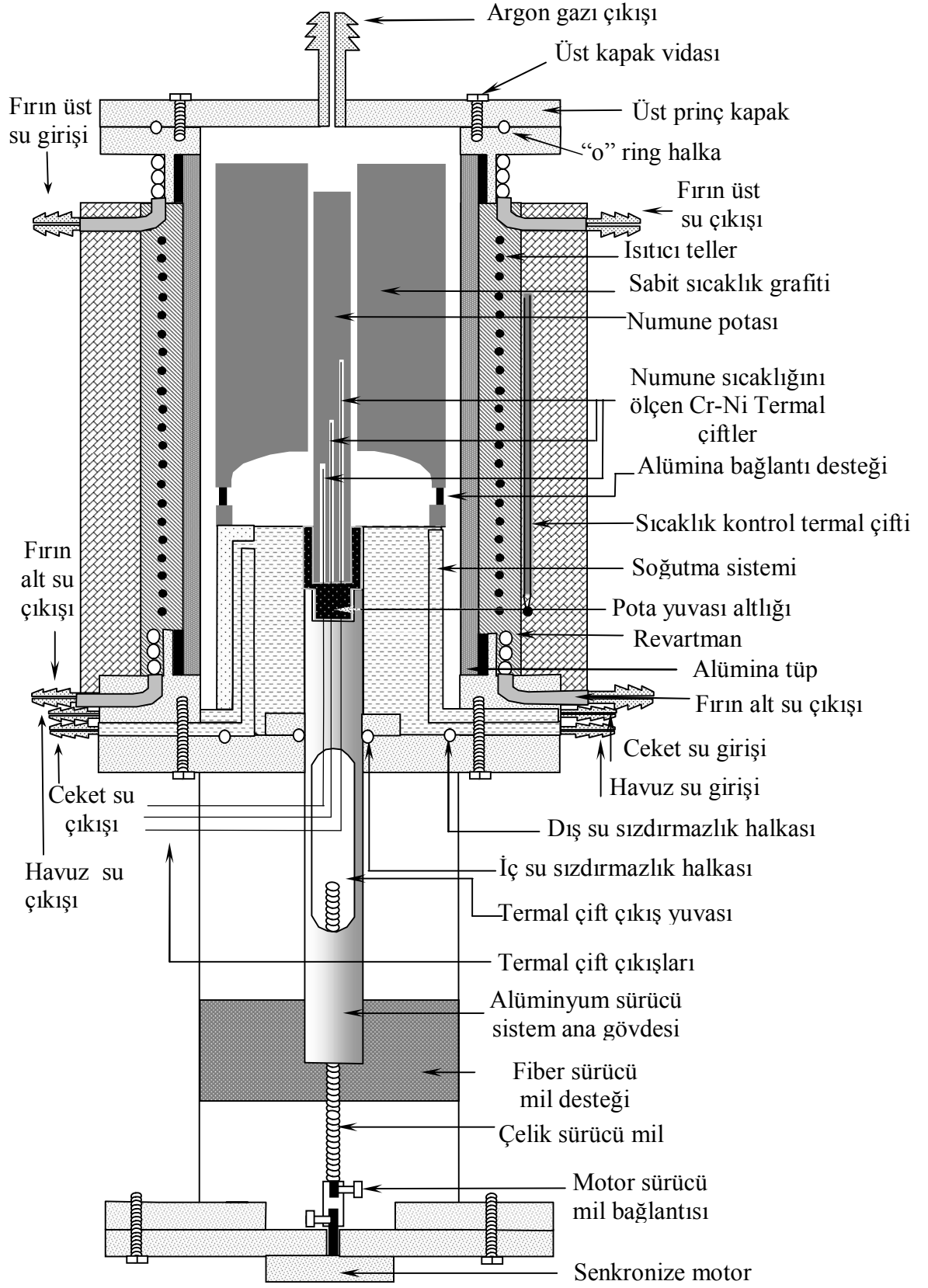


Şekil 4.13. a. Su soğutmalı kapağın blok diyagramı.
b. Su soğutmalı kapağın şematik gösterimi.

4.2.4. Doğrusal Katılaştırma (Bridgman Tipi) Fırını

Kristal büyütme çalışmalarının hemen hemen yarısı Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını ile yapılmaktadır. Özellikle mühendislik alanında gerilime dayanıklı malzeme üretiminde bu fırınlardan yaygın olarak yararlanılmaktadır [162]. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal fırınla ölçmek mümkündür. Ancak, sıvı faz içerisinde konveksiyon ve iletim olması nedeniyle radyal ısı akış fırını ile sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını ölçmek mümkün değildir. Bu nedenle katı fazın ısı iletkenlik katsayısı önceden radyal ısı akış fırınında ölçüldüğü için, sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını hesaplayabilmek için dolaylı olarak $R = \kappa_s / \kappa_k$ oranını belirlenir.

Şekil 4.14'de şematik olarak gösterilen kontrollü katılaştırma fırınında; motor bağlantılı bir sürücü sistem, farklı sıcaklık gradyenti oluşturmak için kullanılan ısıtıcı ve soğutucu sistemler bulunmaktadır.



Şekil 4.14. Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırını.

Bu fırında numune kalıbı, 12 mm dış 10 mm iç çaplı ve 700 mm uzunluktaki prinç boruya hava ve su geçirmeyecek şekilde sabitlenmiştir. Numune sürücü sistem vasıtasıyla sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru çekilerek, kalıp içerisindeki sıvı eriyik alttan yukarıya doğru kontrollü olarak katılaştırılır. Bu katılaşma esnasında numune içerisinde farklı konumlara yerleştirilen termal çiftlerin algıladığı sıcaklık değerleri de Pico TC-08 Dataloger vasıtasıyla bilgisayar ortamına aktarılır. Numunenin hareket hızı bilindiğinden; buradan numune içerisindeki sıcaklığın konuma bağlı değişimi bulunabilir. Kontrollü katılaştırma fırını 1100 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Ayrıca numuneler farklı hızlarda ve farklı sıcaklık gradyentlerinde kontrollü olarak katılaştırılabilmektedir.

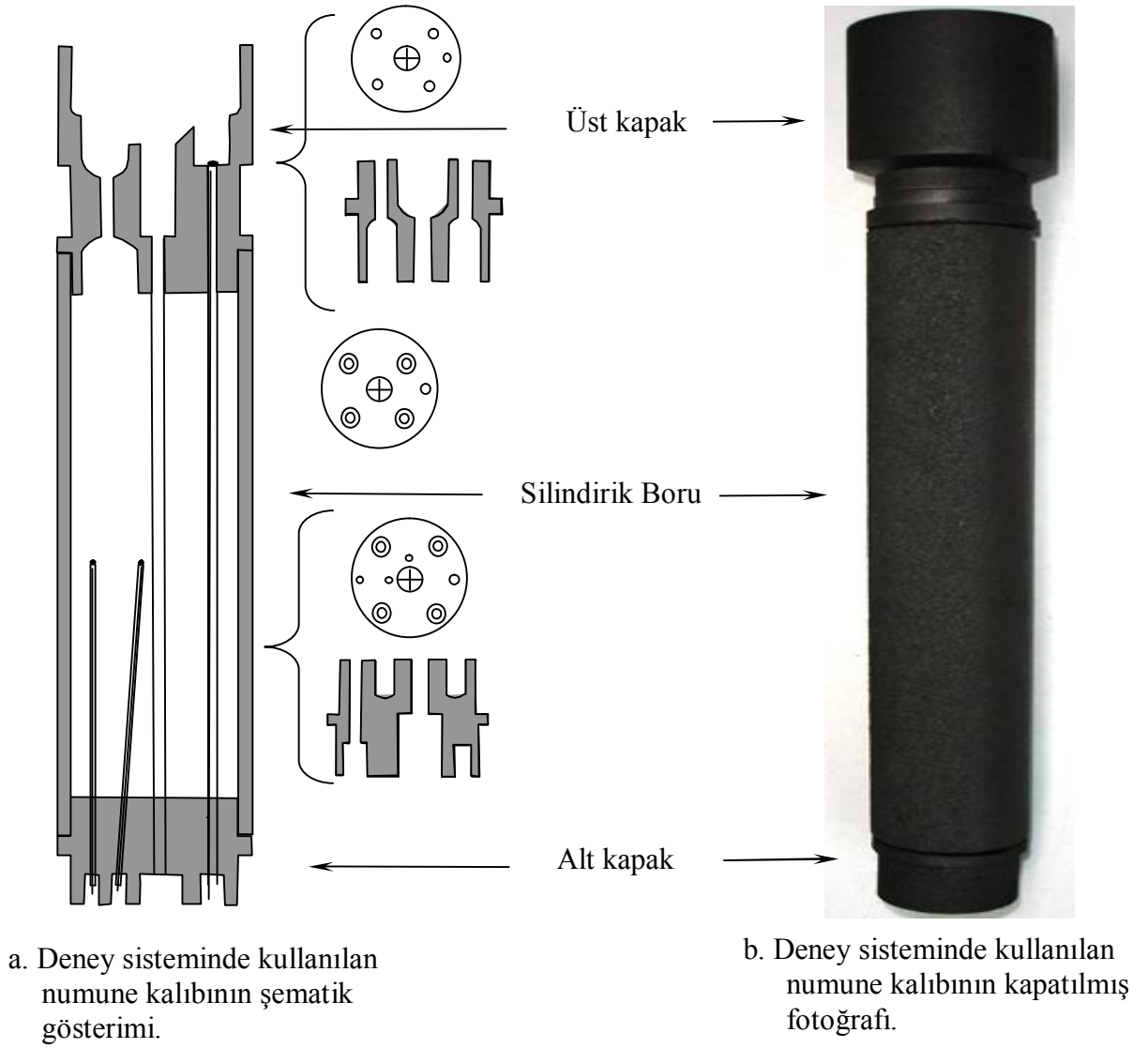
4.3. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü için Bir Deneyin Yapılışı

4.3. 1. Numune Kalıplarının Hazırlanması

Numune kalıplarının yapımı hassaslık ve dikkat isteyen bir konudur. Kalıptaki ufak bir hata deney için harcanan zamanın, emeğin ve malzemelerin boşa gitmesine neden olur. Şekil 4.15.'de görülen döküm potası, huni, karıştırıcı ve numune kalıbı için metallerle reaksiyona girmeyen, kolay işlenebilen, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve iyi bir iletken olan grafit kullanıldı. Deneylerde kullanılan numune kalıbının şematik görünümü ve kapakları kapatılmış fotoğrafı Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Numune kalıpları 40 mm çapındaki grafit boruların tornada işlenmesi ile yapılmıştır. Numune kalıbı alt kapak, üst kapak ve silindirik boru olmak üzere üç parçadan oluşur. Silindirik boru 30 mm iç çapında 40 mm dış çapında ve 120-140 mm uzunluğundadır. Alt ve üst kapağın silindirik boruya hafif sıkılıkta geçirilmesiyle numune kalıbı oluşur (Şekil 4.16). Kapaklar silindirik boruya çok sıkı bir şekilde geçirilmeye çalışılırsa boruda kılcal bir çatlak oluşabilir ve döküm esnasında bu kılcal çatlak büyüyeceğinden dolayı alaşım çatlaktan dışarı sızar. Bu nedenle bağlantı sıkılığının çok iyi ayarlanması gerekir. Alt ve üst kapaklar simetrik yapıdadır. Aralarındaki tek fark üst kapakta döküm esnasında sıvının taşmasını önlemek ve kalıbın tamamen dolmasını sağlamak için havuz kısmının bulunmasıdır. Döküm yapıldıktan sonra radyal ısı akış fırınına yerleştirmeden önce havuz kısmı kesilerek alt ve üst kapaklar simetrik hale getirilir.



Şekil 4.15. Grafitten yapılmış döküm potası, huni, karıştırıcı ve numune kalıbının fotoğrafı.



Şekil 4.16. Radyal ısı akış deneyi kalıbı ve kapakları kapatılmış fotoğrafı.

Alt kapağa 3 mm çapında merkezi alümina tüpün, düşey termal çiftin takılacağı 2 mm çapında alümina tüpün, kontrol ve ölçüm termal çiftlerinin takılacağı 1,2 mm çaplı alümina tüplerin geçirileceği yerler tüp çaplarına uygun olarak tezgah üstü matkapla açıldı. Ölçüm ve kontrol termal çift tüplerinin giriş delikleri yaklaşık 4° açılı olarak delindi. Bunun nedeni numune merkezindeki sıcaklığı kontrol etmektir. Bu deliklere yerleştirilen alüminaların uçları merkezi alüminaya yaklaşık 1 mm mesafededir. Üst kapağa da düşey ve merkezi alümina tüplerin diğer uçlarının geçirileceği delikler alt kapakla simetrik bir şekilde delindi. Merkezi alümina tüp uçlarına ise bakır akım taşıyıcıyı yalıtmak için dış çapı 10 mm iç çapı 8 mm olan alümina tüplerin takılacağı 7-8 mm derinliğinde çukurlar açıldı. Döküm esnasında kalıba sıvı alaşımın dolmasını kolaylaştırmak için üst kapağa 3,5 mm olan 4 tane simetrik delik açıldı. Bu delikler sayesinde sıvı alaşım kalıp içerisinde aşağıdan yukarı doğru katılabilirken hacmindeki küçülme sonucu oluşabilecek boşluklar engellendi.

Numune katılaştıktan sonra havuz kısmı kesilirken veya radyal ısı akış fırınına yerleştirilirken numunenin kalıp içerisinde oynayarak tüplerin kırılması ihtimalini engellemek için alt kapağın üst kısmına 6 mm çapında 10 mm derinliğinde 4'er tane çukur ve üst kapağın alt kısmına da aynı özelliklerde delik açıldı. Daha sonra kapaklar tüpleri yerleştirmeye hazır hale getirildi. Bu grafitleri işlemede kullanılan cihazların fotoğrafları ise Şekil 4.17'de verilmiştir.

Alt kapakta açılı olarak delinen deliklere boyları yaklaşık 100 mm olan 1,2 mm çapında bir ucu oksijen kaynağı ile kapatılmış alümina tüpler (elektrik akımını iletmeyen, sürtünme ile deforme olmayan, metallere tepkimeye girmeyen alümina (seramik) tüpler) takılır. Bir ucu kapalı 2 mm çapında yaklaşık 140 mm uzunluğunda düşey termal çiftin (numune içerisinde düşey sıcaklık dağılımını ölçmek için) yerleştirileceği alümina tüp ve iki ucu açık 3 mm çapında yaklaşık 160 mm uzunluğunda merkezi alümina tüpte düşey konumda alt kapağa takılır. Alüminaların merkezi alüminaya olan uzaklıkları hassas bir şekilde ölçüldü ve kaydedildi. Silindirik boru alümina tüpleri kırmadan dikkatli bir şekilde alt kapağa geçirilir (Şekil 4.18.a ve Şekil 4.18.b). Daha sonra üst kapak, alt kapak ve silindirik borudan oluşan kısma, düşey ve merkezi alümina tüplerin uç kısımlarına zarar vermeden dikkatli bir şekilde geçirilir ve kalıp kapatılır.



(a)



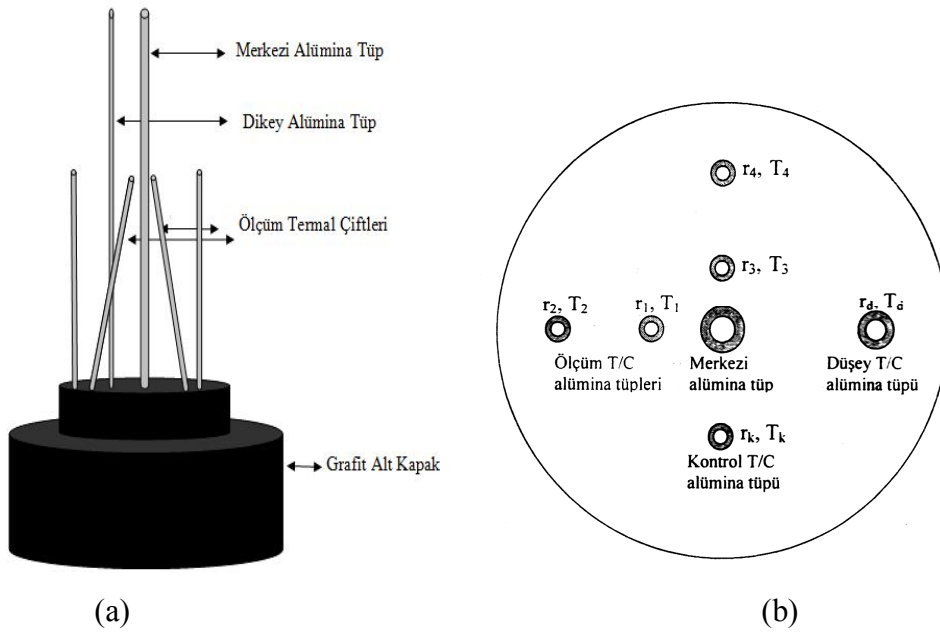
(b)



(c)

Şekil 4.17. Numune yapımında kullanılan aletlerin fotoğrafları. a. Torna tezgahı. b. Sütunlu matkap. c. Tezgah üstü matkap.

Tek yönlü katılaştırma esnasında alümina boruların etrafında boşluk oluşmaması için her bir alümina borunun içerisine dökümden sonra çıkartmak üzere uygun kalınlıklarda teller yerleştirildi. Merkezi alümina borunun ve düşey termal çiftin alümina borusunun kapaklara giren uçları cam pamuğu ile tıkanarak döküm esnasındaki muhtemel sızmaların önüne geçildi.



Şekil 4.18.a. Isı iletkenlik katsayısı ölçümü deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki boyuna yerleşimi .

b. Isı iletkenlik katsayısı ölçümü deneylerinde kullanılan termal çiftlerin numune içindeki konumlarının şematik gösterimi.

4.3.2. Numune Kalıbının Döküm Fırınına Yerleştirilmesi

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi hazırlanan numune kalıbının etrafına döküm fırınına rahatça girebilecek şekilde cam pamuğu sarılıp ince tellerle bağlandı. Dökümden sonra fırından çıkarabilmek için alt kısmından daha uzun teller bağlandı. Bu teller vasıtasıyla döküm fırınının içerisine yerleştirildi. Huninin iç kısmından geçirilen tel aracılığıyla huni kalıbın havuz kısmındaki deliklerden birisine yerleştirildi. Sıvı alaşımın etrafına taşmaması için huninin etrafı cam pamuğu ile tıkandı ve döküme hazır hale getirildi. Fırının üstü cam pamuğu ile kapatılarak ısı kaybı azaltılır.



Şekil 4.19. Döküm fırınına yerleştirilmek üzere hazırlanmış numune kalıbı.

4.4. Alaşımın Bileşimini Hesaplama ve Hazırlama

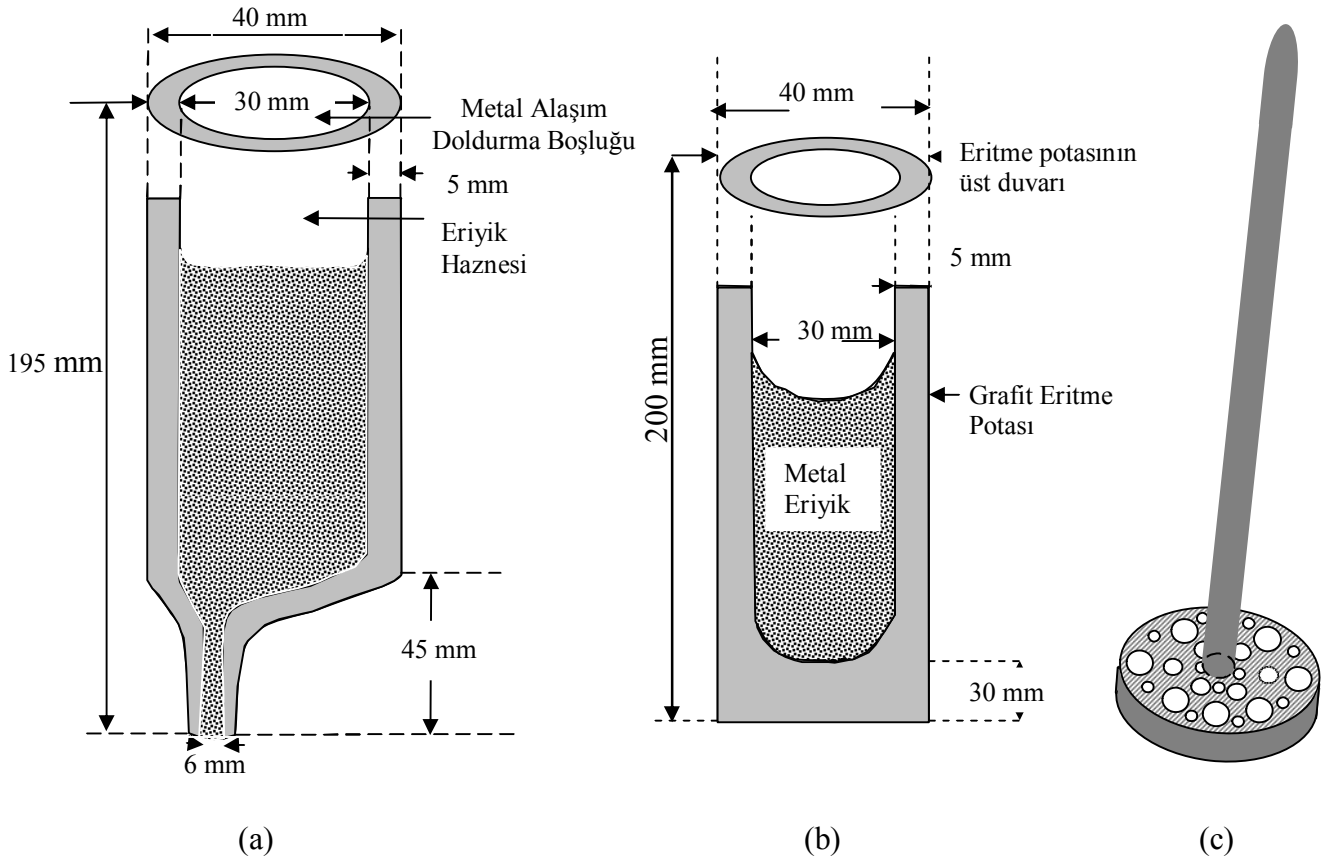
Alaşımın bileşimi faz diyagramından tespit edilir. Alaşıma ait faz diyagramı (EK-2) iyice incelenerek döküm yapılacak olan bileşim seçilir ve ağırlıkça bileşim oranları tespit edilerek hesaplanır. Alaşımı oluşturan elementlerin oldukça saf olmaları çok önemlidir. Yeterince saf olmayan metallerin eritilmesi esnasında safsızlıklar oluşup, yüzeyde birikir. Ayrıca bu safsızlıklar arayüzeyde birikip arayüzey çizgisini kapatır ve görünmez hale gelir. Bu tez çalışmasında % 99,99 saflıkta Mg, Pb, Ag, Cd ve % 99,9 saflıkta Sn kullanıldı. Daha sonra kullanılan kalıbın alt ve üst kapakları arasındaki bölgenin hacmi hesaplanır. Eritme sırasında olabilecek aksaklıklar ve metal besleme hunisinde fazladan olması gereken malzeme dikkate alınarak kalıbın alt ve üst kapakları arasındaki bölgenin hacmi belirlenir. Bu hacim ve belirlenen bileşim dikkate alınarak gerekli malzeme miktarları 0,1 mg'a duyarlı hassas terazide tartılarak hazırlanır. Sn-% 3,5 ağ. Ag alaşımı için iç yarıçapı 1,5 cm, dış yarıçapı 2 cm ve boyu 12 cm'den oluşan numune kalıbının hacmi 84,78 cm³ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu hacim için 21,903 g Ag, 604,24 g Sn metali kullanılmıştır. Sn-% 2 ağ. Mg alaşımı için iç yarıçapı 1,5 cm, dış yarıçapı 2 cm ve boyu 14 cm'den oluşan numune kalıbının hacmi 98,91 cm³ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu hacim için 13,58 g Mg, 665,86 g Sn metali kullanılmıştır. Cd-% 15 ağ. Pb alaşımı için iç yarıçapı 1,25 cm, dış yarıçapı 1,5 cm ve boyu 15 cm'den oluşan numune kalıbının hacmi 73,59 cm³ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu hacim için 98,942 g Pb, 560,774 g Cd metali kullanılmıştır.

4.5. Eritme ve Sıcak Döküm

Şekil 4.15'de vakumlu eritme fırınında alaşımı oluşturacak metalleri eritmede kullanılan grafit pota, karıştırıcı ve huni gösterilmiştir. Grafit potanın içerisi iyice temizlenerek erime sıcaklığı düşük olan metal alt kısma, yüksek olan metal ise üste konularak potaya yerleştirilir. Pota bir tel yardımıyla vakumlu eritme fırınına indirilerek vakumlu eritme fırını alaşımın erime sıcaklığının 50-100 °C üzerine ulaşınca kadar ısıtılır (Şekil 4.20). Eritilen metaller grafit karıştırıcı ile karıştırılarak alaşımın homojen olması sağlanır ve sıvı alaşım, huni yardımıyla döküm fırınındaki numune kalıbına dökülür. Şekil 4.21'de grafit karıştırıcı, huni ve döküm fırınının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.20. Grafit eritme potasının vakumlu eritme fırınına yerleştirilmesi.

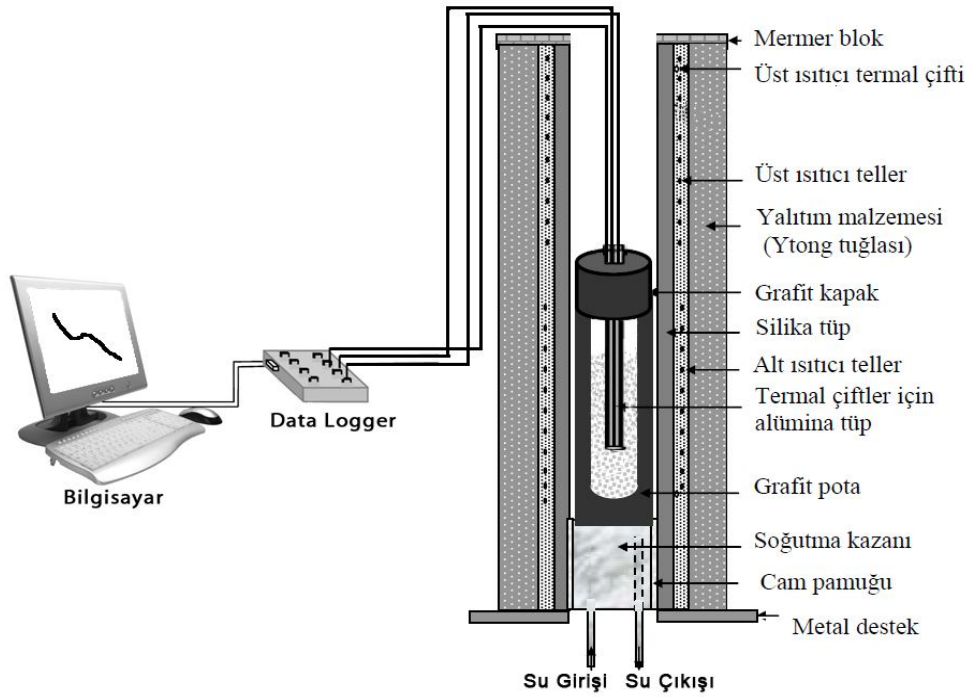


Şekil 4.21.a. Grafit huni. b. Grafit eritme potası. c. Grafit karıştırıcının şematik gösterimi.

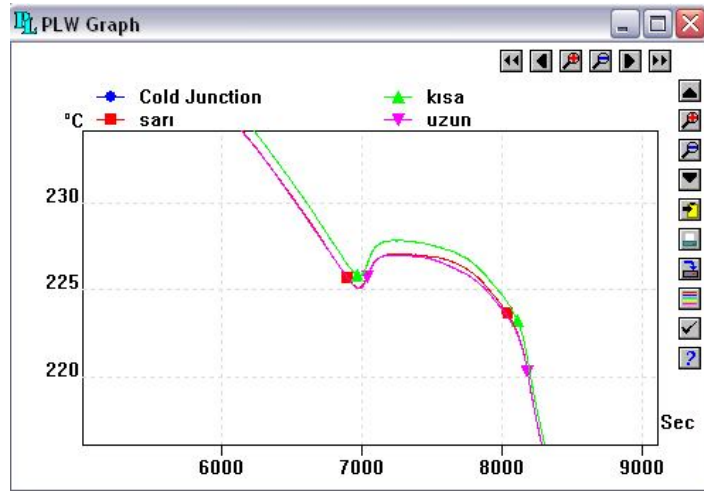
Bu sırada döküm fırınının alt sıcaklığı, alaşımın erime sıcaklığının 40-50 °C üzerine, üst sıcaklığı ise erime sıcaklığından 80-100 °C fazla olacak şekilde alt ve üst termal çiftlere bağlı multimetrelerde okunan sıcaklık değerleri göz önüne alınarak varyaklar ile ayarlanır. Vakumlu eritme fırınından çıkarılan pota bir maşa ile sıkıca tutularak içindeki alaşım katılaşmasını diye hızlı bir şekilde vakum fırınının hemen yanında bulunan sıcak döküm fırını içindeki huniye dikkatlice dökülür. Vakumlu eritme fırınının ısıtıcısı ve vakum kapağı kapatılır. Doğrusal katılaştırma fırınının alt ısıtıcısı kapatılır, soğutma kazanı suyu açılır, huni çıkartılır ve tek yönde katılaşmaya bırakılır. Alaşımın oksitlenme miktarına bağlı olarak numunenin katılaşması belli aralıklarla kalıbın üst kapağındaki deliklerden 2 mm dış çapta, 200 mm uzunlukta, tek ucu kapalı alümina tüp kalıbın içine sokularak kontrol edilir. Bu sayede dar olan bu deliklerde alaşımın erken katılaşarak deliklerin tıkanması ve içinde hava kabarcıklarının oluşması engellenir. Alaşım aşağıdan yukarı doğru simetrik şekilde tamamen katılaştıktan sonra üst ısıtıcı kapatılır ve numune fırın içinde soğumaya bırakılır.

4.6. Kalibrasyon (Erime Sıcaklığı Tayini)

Radyal fırına yerleştirilen numunenin erime sıcaklığını tayin etmek için grafitten yapılmış olan ve yaklaşık 7 cm boyundaki pota kullanılarak numunenin havuz kısmında kalan alaşım yaklaşık erime sıcaklığının 100 °C üzerine kadar eritilir. Pota için hazırlanan kapağın orta noktasından 4 mm çapında 4 delikli alüminaya delik açılır ve ucu kapatılan alümina tüp bu deliğe yerleştirilir. Kapağa yerleştirilen 4 delikli alümina tüpün içine termal çiftler yerleştirildikten sonra potanın üzerine kapatılır. Döküm fırınının alt ve üst ısıtıcıları kapatılıp alaşım soğumaya bırakılır. Sıcaklıklar Pico TC-08 model Datalogger kullanılarak bilgisayar ortamına kaydedilir (Şekil 4.22). Erime sıcaklığında termal çiftlerin kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.23’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Kalibrasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.



Şekil 4.23. Sn-Mg alaşımında termal çiftlerin erime noktasında kalibrasyonu.

4.7. Sistemin Dengeye Bırakılması

Termal çiftler kalibre edilip erime sıcaklığı belirlenen numune radyal fırına yerleştirilir. Ziftlerin erimemesi için kapak suları açılır. İç kazan su bağlantısı yapılır ve iç kazan suyu açılır. Varyak en düşük değerde çalıştırılarak sisteme güç verilir. Sistem iç ısıtıcıdan 50 °C'lik adımlarla ısıtmaya başlanır. Her basamakta numunenin ısıyı çekmesi için yaklaşık 1 saat beklenir ve şönt potansiyeli, ısıtıcı tel uçlarındaki potansiyel fark, akım değeri, düşey sıcaklık dağılımı, termal çiftlerin sıcaklığı

kaydedilir. Sonra ısıtıcı tel yukarı-aşağı oynatılarak yeri ayarlanır ve numunenin orta kısmında sıcaklığın max. olması sağlanır. Numunenin dengeye bırakılacağı sıcaklığın 10-15 °C altında sistem 1 saat kadar bekletilir. Sonra numuneye ait PID değerleri osilasyon grafiğinden hesaplanır ve kontrolcü ayarlanır. Sisteme verilen güç, düşey sıcaklık dağılımı ve merkeze yakın olan termal çiftlerin gösterdiği sıcaklıklar vasıtası ile sistemin durumu kontrol edilir ve veriler kaydedilir. Sistemin kalibrasyonunda belirlenen sıcaklığa gelinceye kadar zaman ayarlı sıcaklık kontrolcüsü küçük değerlerle kendiliğinden sıcaklığı artırarak yükselir. Sıcaklık kontrolcüsü, erime sıcaklığının yaklaşık 1°C üzerine ayarlanır, bu sıcaklıkta sistem dengeye bırakılır. Denge süresince katı faz içindeki sıvı parçacıkları temizlenerek katı-sıvı arayüzeyini oluşturur. Dengeye bırakıldıktan sonra içten ısıtma dıştan soğutma ile denge süresi boyunca sabit sıcaklık gradyenti elde edilir. Isıtıcı telin uçları arasındaki potansiyel fark ve telden geçen akım değerleri ölçülür ve bu iki değer çarpılmasıyla sistemin gücü hesaplanır. Belirlenen sürenin sonunda (5-21 gün) sisteme verilen güç ani olarak kesilir ve ani olarak katılaşmaya bırakılır.

4.8. Kesme, Parlatma, Dağlama ve Görüntüleme

4.8.1. Kesme

Deney sonucunda sisteme verilen güç kesildikten sonra metal malzemenin bulunduğu kalıp itinayla çıkarılır. Numuneleri kesmek için Minitom-ISOTO (Struers) kesme cihazı ve elmas kesici (Struers, 337 CA) kullanılmıştır. Silindirik numunenin boyu ölçülür ve mikroskopta yüzeyleri rahatlıkla gözleyebilmek için numune yaklaşık 20 mm uzunlukta enine silindirik parçalara kesilir (Şekil 4.24).



(a)

Şekil 4.24.a. Numune kesme cihazı.



(b)

b. Enine kesilmiş silindirik numuneler.

Kesme esnasında dikkat edilmesi gereken yapının bozulmasını önlemektir. Numunenin erime sıcaklığı düşük ise kesme esnasında ısıtarak faz geçişi olacağı için yapı bozulur. Bu nedenle kesme işleminin soğutmalı olarak ve yavaş yavaş kesilmesi gerekir.

4.8.2. Parlatma

Kesilen bu parçaların her bir yüzeyi su soğutmalı Struers marka Knuth-Motor 2 tipi zımparalama cihazı ile SiC zımparalarla sırasıyla kabadan inceye doğru 500, 800, 1000, 1500 ve 2400 parça/mm²'lik zımparalarda her aşamada yüzeyde çizik kalmayacak şekilde zımparalanır (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Su soğutmalı zımparalama cihazı.

Daha sonra ince parlatma cihazına geçilir ve numuneler ince parlatma aşamasında topol marka süspansiyon ve keçe ile 5-10 dakika parlatılır (Şekil 4.26.a). Bu sayede numunenin yüzeyi küçük metal parçacıklardan arındırılır. Parlatmanın bir sonraki aşamasında numuneler sırası ile 6, 3, 1, ¼ µm'lik elmas süspansiyonlar ve uygun lubricant (kaydırıcı) kullanılarak her bir aşamada 10-15 dakika parlatılır. Her süspansiyon için ayrı ayrı parlatma keçeleri kullanılmıştır. Sonra Struers Metason 120 tipi ultrasonik temizleme cihazında yaklaşık 2-3 dakika bekletilip gözeneklerdeki metal parçacıklarının dökülmesi sağlanır (Şekil 4.26.b). Bu sayede malzemenin yüzeyi neredeyse pürüzsüz hale getirilir. Son olarak numune üzerinde istenmeyen bir dağlama izi olmaması için alkolsüz sıvı deterjan kullanılarak hassas bir şekilde yıkanıp temizlenir ve oksitlenme olmasın diye saç kurutma makinesi ile yüzeyi iyice kurulanır.



(a)



(b)

Şekil 4.26.a. İnce parlatma cihazı. b. Ultrasonik temizleme cihazı.

4.8.3. Dağlama

Parlatılan numuneyi mikroskopta incelemenden önce numune yüzeyinde renk farkı (kontrast) oluşturabilmek için genelde dağlama çözeltisi ile gerektiği kadar (yaklaşık 1-5 sn) dağlanır, mikroyapı veya arayüzey incelemeye hazır hale getirilir. Dağlama için kullanılacak çözelti literatürdeki benzer alaşımlar için hazırlanan çözeltiler uygulanarak araştırılır. Bu tez çalışmasında ötektik Sn-Ag alaşımının Sn fazı için $2 \text{ gr. CrO}_3 + 98 \text{ ml H}_2\text{O} + 2 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi kullanıldı. Numune 5-7 saniye süre ile bu çözeltide dağlanarak mikroskopta görünebilir hale getirildi.

4.8.4. Görüntüleme

Numune parlatılıp dağlandıktan sonra yüzeyini incelemek için Olympus BH2 marka dijital kamera monte edilmiş optik mikroskoptan oluşan görüntü sistemine yerleştirilir ve incelenir (Şekil 4.27). Arayüzeyde oluklar oluşmuş ise oluk yönelimlerini belirlemek için kesici bir cisim ile (bisturi) parlatılan yüzeye birbirine paralel dik gridler atılır ve numune metal mikroskobuna tekrar yerleştirilir. Önce arayüzeyde dengeye gelmiş oluk şekillerinin 20'lik, 40'lık ve 50'lik objektifler ile fotoğrafları çekilir. 10'luk veya 5'lik objektif ile de oluğun yatay ve düşey yönde gridlere olan uzaklığını ve sıvı kalınlığını tespit etmek için montajla birbirine eklenebilecek şekilde fotoğrafları çekilir.



Şekil 4.27. Optik mikroskop ve CCD kameradan oluşan görüntü analiz sistemi.

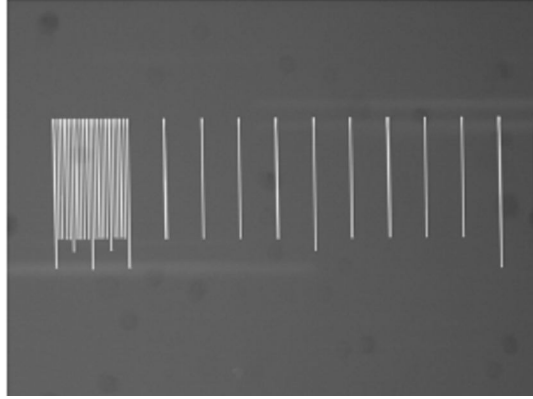
Geometrik düzeltme yapılacak olan numunelerin kalınlıkları (2- 2,5 cm) ise hassasiyeti $\pm 1\mu\text{m}$ olan mikrometre ile ölçülmüştür (Şekil 4. 28).



Şekil 4. 28. Numunenin kalınlığını hassas olarak ölçmek için kullanılan mikrometre.

Fotoğrafi çekilen numune gridleri kaybolmayacak şekilde, kalınlığı 40-70 μm civarında azalacak şekilde ince parlatmaya tabii tutuldu ve birinci katta çekilmiş olan oluğun ikinci katının da aynı şekilde fotoğrafları çekildi. Numune kalınlığı da mikrometre ile tekrar ölçüldü. Daha sonra Adobe Photoshop CS2 programı yardımı ile çekilen fotoğraflar birbirine eklendi ve her iki katta oluğun gridlere olan uzaklıkları ve sıvı kalınlıkları belirlendi. Fotoğrafları montajlanan oluğun sıvı kalınlığı, her iki katta yatay ve düşey gridlere olan uzaklığı hassas şekilde bilgisayarda ölçüldü. Tane arayüzey oluk şekillerinin boyutlarının doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için optik mikroskopun büyütme ölçeğinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Büyütme miktarını hesaplayabilmek için

1 mm'lik bir mikrometre (gratikula) kullanılmıştır (Şekil 4.29). Mikrometrenin fotoğrafı, tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğraflarının çekildiği objektif ile çekilmiştir. Görüntü sisteminde kullanılan CCD kameranın x ve y yönündeki çözünürlükleri aynı oranda olmadığı için mikrometrenin (gratiku) x veya y yönünde fotoğrafları çekilerek her bir objektif için düzeltme çarpanı hesaplanır.



Şekil 4.29. Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı.

5. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Giriş

Bu tez çalışmasında Cd-Pb, Sn-Mg ve Sn-Ag ikili ötektik alaşım sistemlerinin ısı iletkenlik katsayıları, katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri ölçüldü. İlk önce merkezden ısıtılan silindirik numunenin radyal ısı akış fırınında katı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları ölçüldü. Sonra merkezden ısıtılan numunenin, dış kısmı su soğutmalı sistemle soğutularak numune üzerinde radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturularak numune merkezden eritildi ve sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (5-21 gün) tutularak katı-sıvı arayüzeyi dengeye getirildi. Daha sonra numune aniden soğutularak (quench) katı-sıvı arayüzeyinin o anki haliyle katılaşması sağlandı. Ani soğutulan numune çeşitli metalografik işlemlerden geçirildi ve gözlenen tane arayüzey oluklarının fotoğrafları Bölüm 4'te bahsedilen görüntü analiz sistemi ile çekildi. Gözlenen oluk şekillerinin koordinatları, katı fazın üzerindeki sıcaklık gradyenti ve ısı iletim katsayıları kullanılarak katı fazlara ait Gibbs-Thomson, katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri belirlendi.

Bu bölümde ölçülen parametreler ayrıntıları ile izah edilecek, deneysel hatalar belirlenecek ve elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

5.2. Katı ve Sıvı Fazların Isı İletkenlik Katsayılarının Ölçümü

Çoğu saf malzemenin ısı iletkenlik katsayısı teorik ve deneysel olarak bilinmektedir. Buna 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.

5.2.1. Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı κ_k ; Gibbs-Thomson katsayısı ve sıcaklık gradyentinin ölçümü için gereklidir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını ölçmek için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan en yaygın olarak kullanılan, en hassas sonuç veren ve sistemimize en uygun olanı radyal ısı akış metodudur. Radyal ısı akış metotları Mc Elroy ve Moore tarafından sınıflandırılarak incelenmiştir [147].

Şekil 4.18.a ve Şekil 4.18.b.'de görüldüğü gibi eksen boyunca merkezinden ısıtılan silindirik bir numune için kararlı durumda numune üzerindeki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan,

$$G_k = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{A\kappa_k} \quad (5.1)$$

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{2\pi r \ell \kappa_k}$$

ile ifade edilir. Burada Q toplam giriş gücü, A ısı akışına dik yüzeyin alanı, r katı-sıvı arayüzeyinin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklığı, ℓ ise ısıtıcı telin boyu ve κ_k ise katı fazın ısı iletkenlik katsayısıdır. Silindirik bir numune için $A = 2\pi r \ell$ olduğundan katı fazın ısı iletkenlik katsayısı (5.1) denkleminin integre edilmesiyle

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{Q}{2\pi \ell \kappa_k} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \quad (5.2)$$

olarak elde edilir. Buradan iki nokta arasındaki sıcaklık farkı,

$$T_2 - T_1 = -\frac{Q}{2\pi\ell\kappa_k} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (5.3)$$

şeklinde elde edilir. Burada r_1 , r_2 termal çiftlerin merkeze olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 sıcaklıkları ise sırasıyla 1. ve 2. termal çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısı iletkenlik katsayısı,

$$\kappa_k = \frac{1}{2\pi\ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (5.4)$$

olarak elde edilir. Buradaki, $\frac{1}{2\pi\ell} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$ sabiti a_0 olarak, $\Delta T = T_1 - T_2$ olarak yazılırsa;

$$\kappa_k = a_0 \frac{Q}{\Delta T} \quad (5.5)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer Q , ℓ , r_1 , r_2 , T_1 ve T_2 parametreleri hassas olarak ölçülebilirse ve buradan elde edilen değerler (5.5) denkleminde yerine konulursa çalışılan bileşime ait katı fazın ısı iletkenlik katsayısı hesaplanabilir.

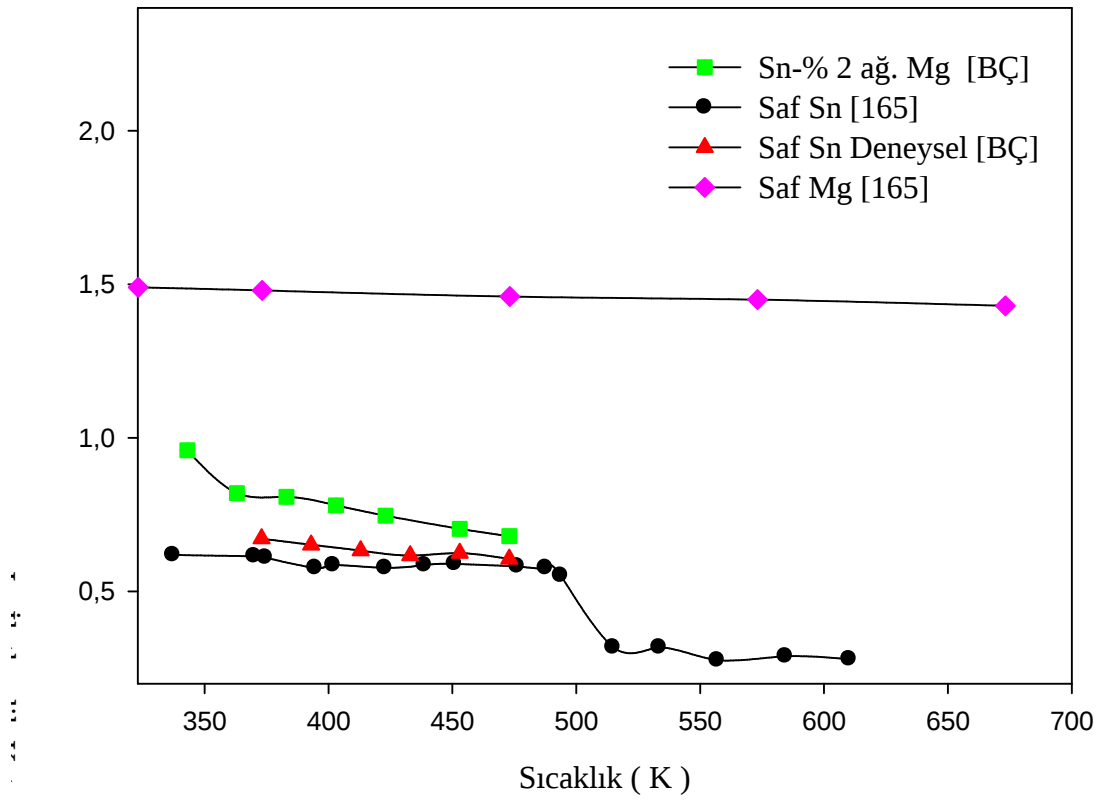
Katı fazın ısı iletkenlik katsayısının ölçümü için yapılan deneylerde katı-sıvı arayüzeyini elde etmek için kullanılan numune kalıbından daha geniş numune kalıbı kullanıldı (dış çapı 40 mm, iç çapı 30 mm). Numune kalıbının çapının artırılmasının nedeni, ölçüm termal çiftleri arasındaki sıcaklık farkının artırılıp, bu farkın ölçümünde yapılabilecek hata oranını azaltmaktır. Ayrıca bu sıcaklık farkını artırmak için numune ile su soğutma kazanı arasına kum konulmuştur. Isı iletkenlik katsayısı ölçümü deneylerinde ölçüm amaçlı 4 tane, kontrol amaçlı 1 tane ve numune boyunca sıcaklığı ölçmek için 1 tane *K*-tipi termal çift kullanıldı. 4 tane ölçüm termal çiftinin kullanılmasının nedeni iki farklı konumdan sıcaklık farkını ölçerek ısı iletkenlik katsayısını en hassas şekilde hesaplamaktır. Bu tüpler radyal olarak aynı doğrultuda, aynı yükseklikte ve diğer ölçüm termal çiftleri gibi alt kapağa düşey konumda yerleştirilmiştir.

Önce ısı iletkenlik katsayısı için numune kalıbına Bölüm 4'te anlatıldığı gibi döküm yapıldı. Termal çiftlerin kalibrasyonu yapılarak numunenin erime sıcaklığı belirlendi. Sonra su soğutma kazanı ile numune arasına kum doldurularak radyal ısı akış fırınına yerleştirildi. Fırının kapak suları açıldı, kazan suyu giriş ve çıkışları hava girmemesi için tıpa ile kapatıldı. Belirlenen kompozisyonda hazırlanan alaşımların ısı iletkenlik katsayısı radyal ısı akış metoduyla 50 °C'den başlayarak 20 °C'lik adımlarla erime sıcaklıklarının 10 °C aşağısına kadar basamak basamak ölçüldü. Her sıcaklık adımında 1 saat dengede bekletildi ve termal çift sıcaklıkları Pico TC-08 Datalogger vasıtasıyla bilgisayar ortamına kaydedildi. Aynı işlemler soğutma sürecinde de tekrarlandı. T_1 ile T_2 ve T_3 ile T_4 ölçüm termal çiftleri arasındaki sıcaklık farkları her basamakta kaydedildi.

Güç ölçümü için gerekli olan şönt ve ısıtıcı tel üzerindeki potansiyel farkları Hewlett Packard 34401A model multimetre ile $\pm 1\mu V$ hassaslıkta ölçüldü. Clampmetre yardımıyla da akım değerleri kaydedildi. Isıtma ve soğutma süreci tamamlandıktan sonra numune radyal ısı akış fırınından çıkarıldı ve ölçüm termal çiftlerinin uç noktalarının bulunduğu yere yakın bir konumdan enine olarak kesildi. Daha sonra alümina tüplerinin uç noktaları görünene kadar dikkatli bir şekilde zımparalandı ve tüplerin etrafında boşluk olup olmadığı gözlemlendi. Şayet boşluk varsa termal çiftler yanlış sıcaklık değerini göstereceğinden deney geçersiz sayılır. Daha sonra r_1 , r_2 , r_3 , r_4 alümina tüplerinin merkeze olan uzaklıkları görüntü analiz sistemiyle çekildi ve Adobe Photoshop CS2 programı yardımıyla uzaklıklar ölçüldü. Isıtıcı elementin boyu milimetrik cetvelle $\pm 0,5$ mm hata payıyla ölçüldü. Her bir sıcaklık adımında T_1 ile T_2 , T_3 ile T_4 ölçüm termal çiftleri arasındaki sıcaklık farkı ve güç değeri hesaplandı. Ölçülen değerler (5.4) denkleminde yerlerine yazılarak belirlenen kompozisyondaki alaşımların katı fazının ısı iletkenlik katsayıları belirlendi. Sn-Mg alaşımı için sonuçlar Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de, Sn-Ag alaşımı için sonuçlar Tablo 5.2 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Sn-% 2 ağ. Mg alaşımda ötektik katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçüm verileri.

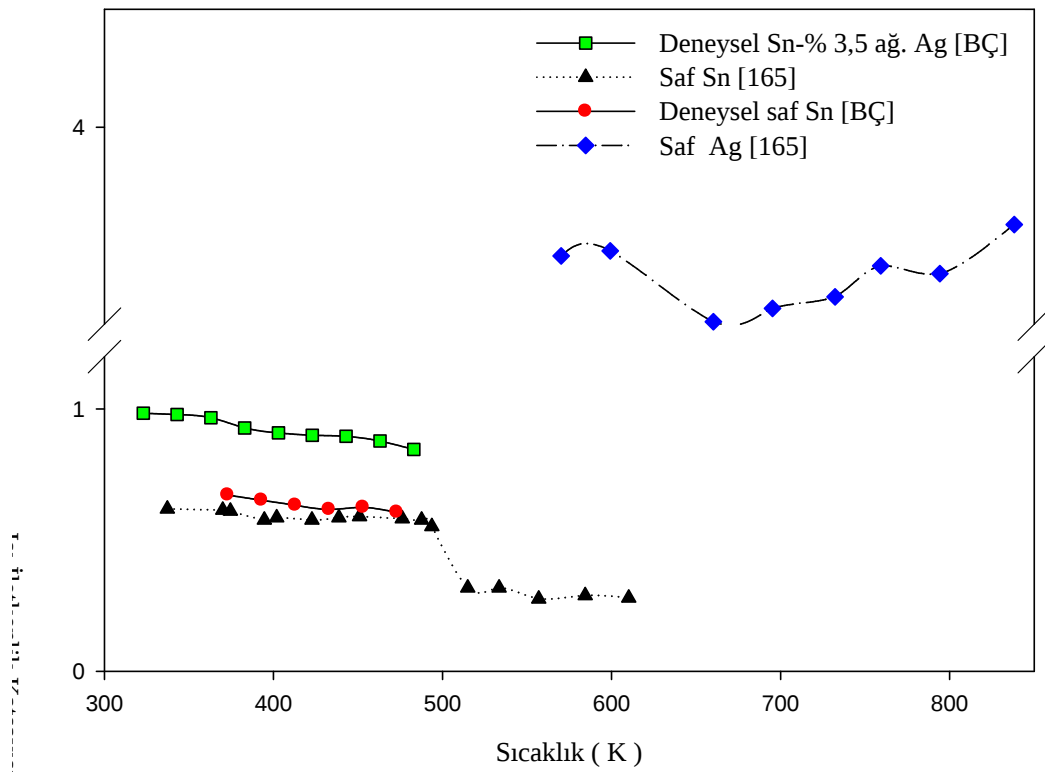
T(K)	Q(W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	$\Delta T(K)$	κ_k (W/K cm)
343	24,65	343,58	343,13	0,45	0,96
363	32,34	363,14	362,43	0,71	0,82
383	38,68	384,14	383,28	0,86	0,80
403	43,33	404,56	403,56	1,00	0,78
423	55,19	424,79	423,46	1,33	0,74
443	68,44	445,08	443,33	1,75	0,70
463	85,00	465,30	463,05	2,25	0,68



Şekil 5.1. Sn-% 2 ağ. Mg, saf Mg ve saf Sn için katı fazın ısı iletkenlik katsayılarının sıcaklıkla değişimi.

Tablo 5.2. Sn- % 3,5 ağ. Ag alaşımda ötektik katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçüm verileri.

T(K)	Q(W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	$\Delta T(K)$	$\kappa_k(W/ K cm)$
323	42,95	323,80	323,32	0,48	0,98
343	47,17	343,59	343,06	0,53	0,97
363	48,37	363,63	363,08	0,55	0,96
383	51,50	383,90	383,29	0,61	0,92
403	57,85	404,04	403,34	0,70	0,90
423	78,59	424,10	423,14	0,96	0,90
443	107,62	444,15	442,83	1,32	0,89
463	132,61	464,86	463,20	1,66	0,87
483	149,97	485,49	483,54	1,95	0,84



Şekil 5.2. Sn- % 3,5 ağ. Ag, saf Ag ve saf Sn için katı fazın ısı iletkenlik katsayılarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi Sn-% 2 ağ. Mg, Sn- % 3,5 ağ. Ag alaşımlarının ötektik noktalarında katı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları sırasıyla 0,68 W/ K cm ve 0,84 W/ K cm olarak elde edildi.

5.2.2. Sıvı Fazın Isı İletkenlik Katsayılarının Ölçümü

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı radyal ısı akış fırınında ölçülebilirken, sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı sıvı içerisindeki konveksiyon ve iletim nedeniyle ölçülemez. Sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı κ_s , Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının, katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı R ölçülerek tespit edilir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı ölçüldüğünden $R = \kappa_s / \kappa_k$ oranından sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı bulunur. Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında kararlı durumda büyütülen bir kristal için katı ve sıvı fazlar arasındaki ilişki,

$$VL \cong \kappa_k G_k - \kappa_s G_s \quad (5.6)$$

olarak verilir [16].

Burada V büyütme hızı, L gizli ergime ısısı, κ_k katı fazın ısı iletkenlik katsayısı, κ_s sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı, G_k katının sıcaklık gradyenti ve G_s sıvının sıcaklık gradyentini ifade etmektedir. Çok düşük büyütme hızları için $VL \ll \kappa_s G_s$ olduğundan denklem (5.6),

$$\kappa_k G_k \cong \kappa_s G_s \quad (5.7)$$

olur. Buradan;

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_k} = \frac{G_k}{G_s} \quad (5.8)$$

elde edilir. Bu ifade

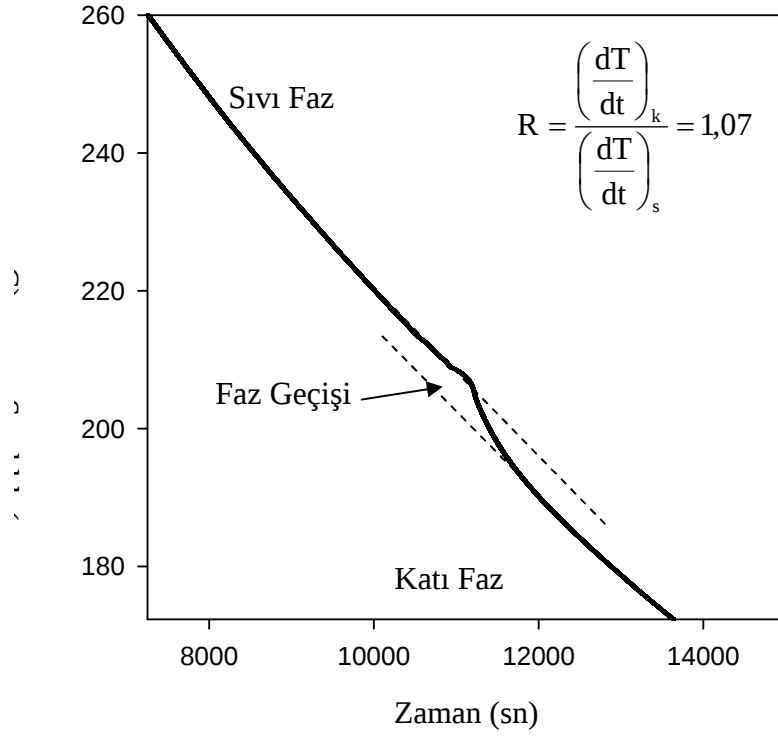
$$\left(\frac{\kappa_s}{\kappa_k}\right) = \left(\frac{G_k}{G_s}\right) = \left(\frac{\left(\frac{dT}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dy}\right)_s}\right) = \left[\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \left(\frac{dt}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \left(\frac{dt}{dy}\right)_s}\right] = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \frac{1}{V_k}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \frac{1}{V_s}} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} \left(\frac{V_s}{V_k}\right) \quad (5.9)$$

olarak yazılabilir. Numuneyi çekme hızı düşük olduğundan ($1 \mu\text{m/s}$) $V_k=V_s$ olur. Böylece (5.7) denkleminde

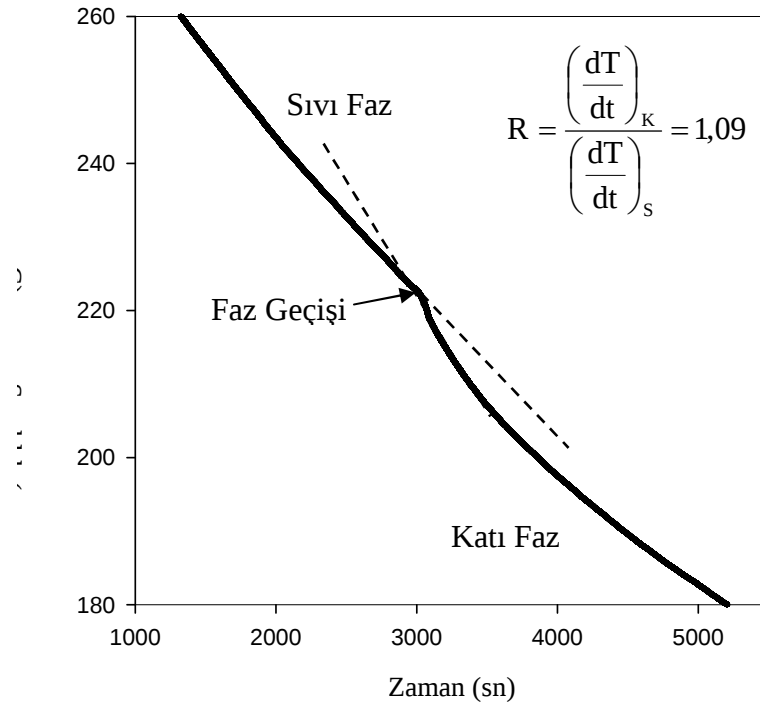
$$R = \frac{\kappa_s}{\kappa_k} = \frac{G_k}{G_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} \quad (5.10)$$

şeklinde ifade edilir [23]. Katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızları Datalogger ile kaydedilen doğruların eğiminden hesaplanır ve R oranı tespit edilir. Katının ısı iletkenlik katsayısı κ_k değeri radyal ısı akış fırını kullanılarak ölçüldü. R ve κ_k değerleri (5.10) denkleminde yerine yazılırsa ötektik sıcaklıktaki sıvının ısı iletkenlik katsayısı κ_s elde edilmiş olur. İç çapı 4 mm dış çapı 6,3 mm ve uzunluğu 160 mm olan silindirik numune kalıbı içerisine ötektik bileşimli alaşımın dökümü yapıldı. Numune fırına yerleştirilmeden önce merkezinde bulunan alümina tüpün içerisine aralarında 10 mm mesafe olacak şekilde 3 tane K-tipi termal çift yerleştirildi.

Termal çift soğuk uçları Bölüm 4'te değinilen buz-su sistemine daldırıldı. Termal çiftin soğuk uçlarından alınan paralel uçları ise Pico TC-08 Datalogger'a takıldı. Fırın soğutma sistemi ve bilgisayar programı açıldı. Fırın çalıştırılarak alaşımın erime sıcaklığının 100-150 °C üzerine set edildi. Sistem bu sıcaklık değerinde 1 saat dengede kaldıktan sonra 1 mm/dakika'lık senkronize motor sürücü mile takıldı ve numune su ile soğutulan bölgeye sürülerek katılaştırıldı. Üç termal çiftin uçlarının bulunduğu noktaların katılma eğrileri bilgisayar ekranından gözlendi. Pico TC-08 Datalogger yardımıyla elde edilen katılma eğrisi grafiğinden R oranı hesaplandı. Sırasıyla Sn- % 2 ağı. Mg, Sn-% 3,5 ağı. Ag ötektik alaşımları için sıvı fazdan katı faza geçiş eğrileri Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de gösterildi.



Şekil 5.3. Sn- % 2 ağ. Mg alaşımlarının R oranının tayini.



Şekil 5.4. Sn- % 3,5 ağ. Ag alaşımlarının R oranının tayini.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'den Sn- % 2 ağ. Mg ve Sn- % 3,5 ağ. Ag ötektik alaşımları için R
 $R_{\text{Sn- \% 2 ağ. Mg}} = \kappa_s (\text{ötektik sıvı}) / \kappa_k (\text{ötektik katı}) = 1,07$ ve $R_{\text{Sn- \% 3,5 ağ. Ag}} = \kappa_s (\text{ötektik sıvı}) / \kappa_k (\text{ötektik katı}) = 1,09$ olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.3. Cd-Pb, Sn-Ag ve Sn-Mg alaşım sistemlerinde katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları ve oranları.

Alaşım	Faz	Erime Sıcaklığı (K)	κ (W/K cm)	$R = \kappa_s / \kappa_k$
Sn-Ag (Ötektik Bileşim)	(Katı Faz)	494	0,84 0,91	1,09
	Sn - % 3,84 at. Ag			
	(Sıvı Faz)			
Sn-Ag	Sn - % 3,84 at. Ag	494	0,577 0,91	1,58
	(Katı Faz)			
	Sn- % 0,09 at. Ag			
Sn-Mg (Ötektik Bileşim)	(Katı Faz)	473	0,68 0,72	1,07
	Sn - % 9 at. Mg			
	(Sıvı Faz)			
Sn-Mg	Sn - % 9 at. Mg	473	0,68 0,649	1,11
	(Katı Faz)			
	Sn - % 0,1 at. Mg			
Cd-Pb (Ötektik Bileşim) [112]	(Katı Faz)	521	0,27 0,28	1,01
	Pb - % 28 at. Cd			
	(Sıvı Faz)			
Cd-Pb [112]	Pb - % 28 at. Cd	521	0,62 0,28	0,44
	(Katı Faz)			
	Pb - % 99,86 at. Cd			
Cd-Pb [112]	(Sıvı Faz)	521	0,62 0,28	0,44
	Pb - % 28 at. Cd			
	(Katı Faz)			

Radyal fırında ölçülen ötektik katı fazın ısı iletkenlik katsayılarında kullanılmasıyla sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları sırasıyla 0,72 W/K cm ve 0,91 W/K cm olarak hesaplanmıştır. Ancak Sn-Mg ve Sn-Ag alaşımlarında kalay içinde Mg ve Ag'nin çözünürlüğü çok az (Sn- % 0,1 at. Mg, Sn- % 0,09 at. Ag) olduğu için ihmal edilebilir ve saf kalayın ısı iletkenlik katsayısı kullanılabilir. Buna göre radyal fırında ötektik sıvılarıyla dengede olan katı Sn oluklarının hesabında kullanılan R oranları ise şu şekilde ifade edilebilir:

(Sn- % 0,1 at. Mg) katı fazın R oranı hesabında, saf kalay için katı fazının ısı iletkenlik katsayısı $\kappa_k = 0,649 \text{ W/ K cm}$ [168] değeri kullanılırsa,

$$R_{Sn} = \frac{\kappa_s (\text{ötektik sıvı})}{\kappa_k (\text{katı Sn})} = \frac{0,720}{0,649} = 1,11 \text{ olarak bulunur.}$$

(Sn- % 0,09 at. Ag) katı fazın R oranı hesabında ise saf kalay için katı fazının ısı iletkenlik katsayısı $\kappa_k = 0,577 \text{ W/K cm}$ [169] değeri kullanılırsa,

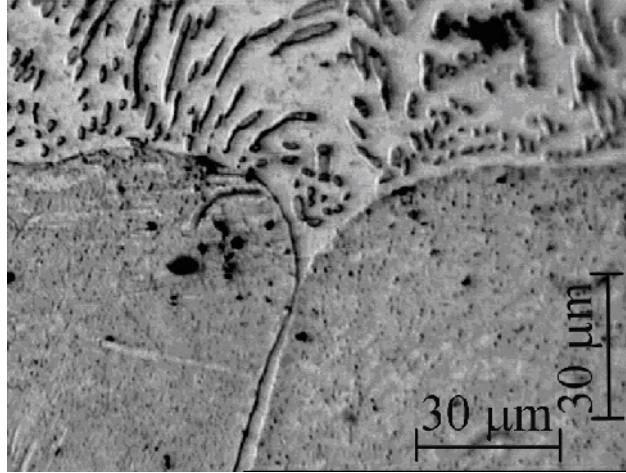
$$R_{Sn} = \frac{\kappa_s (\text{ötektik sıvı})}{\kappa_k (\text{katı Sn})} = \frac{0,910}{0,577} = 1,58 \text{ olarak bulunur.}$$

5.3. Tane Arayüzey Oluklarının Fotoğraflarının Çekilmesi

Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelebilmesi için katı faz içerisinde bulunan sıvı damlacıklarının tamamen sıvı bölgeye geçmesi gerekmektedir. Bu olay bazı alaşımlar için uzun zaman almakta ve alaşımların katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme süresi 5-21 gün almaktadır. Dengeye gelme süresini olumsuz etkileyen faktörlerden birisi yeterli sıcaklık gradyentinin oluşmamasıdır. Yüksek sıcaklık gradyentinde dengeye gelme süresi kısalmaktadır.

Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesini olumsuz yönde etkileyen ve tane arayüzey oluklarının yapısını bozan faktörlerden birisi de sıcaklık dalgalanmasıdır. Küçük bir sıcaklık artışı katı fazın erimesine, küçük bir sıcaklık azalması ise katı-sıvı arayüzeyinin katılaşmasına neden olacaktır ve denge bozulacaktır. Arayüzeyin dengeye gelebilmesi ve simetrik yapıdaki olukların gözlenebilmesi için deney süresince numune üzerindeki sıcaklık değişiminin $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak devam etmesi gerekmektedir.

Numunenin denge sürecinden sonra sisteme verilen güç kesilir ve numunenin o anki haliyle katılaşması sağlanır. Ani soğutma etkin olmadığında katılaşma esnasında sıvı fazdan katı faza geçen atom sayısı artar ve arayüzeyde sıvıya doğru bir büyüme meydana gelerek düzlemsel arayüzey yerine eğrilmiş bir arayüzey elde edilir. Ani soğutmanın etkin olmadığı bir numunenin katı-sıvı arayüzeyindeki oluk şekillerinden alınan veriler katı-sıvı arayüzey enerjisi değerinin hatalı çıkmasına neden olur. Örneğin Şekil 5.5’de Cd-Zn alaşım sisteminde Olympus BH2 metal mikroskobuyla çekilmiş denge durumunda olmayan oluk şekli verilmiştir.



Şekil 5.5. Sıcaklık dalgalanması ve yeterince dengede tutulamaması nedeni ile dengeye gelmemiş bir oluk.

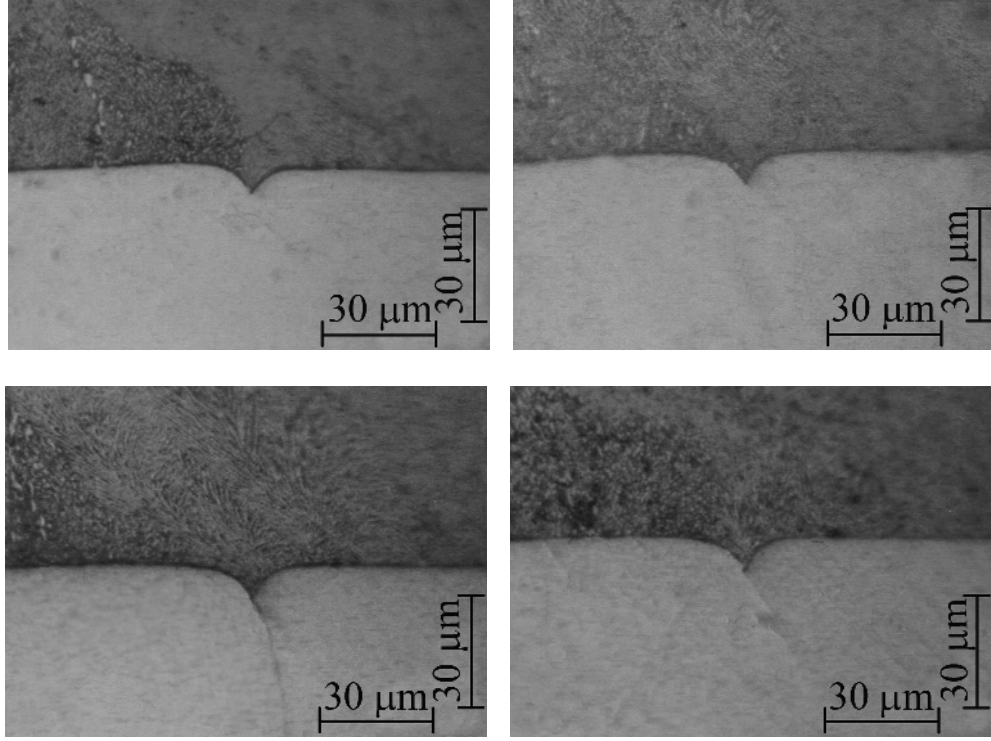
Sonuç olarak tane arayüzey oluk şekilleri üzerinde okunan koordinatlar Gibbs-Thomson katsayısı ve katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamak için kullanılmaktadır. Hesaplamaların hassas olması ise kullanılacak oluk şekillerinin seçimine bağlıdır. Tane arayüzey oluk şekilleri seçilirken aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir.

- a) Katı-sıvı arayüzeyi dengede olmalı,
- b) Katı-sıvı arayüzeli düzlemsel olmalı,
- c) Tane arayüzey oluk şekillerinin her iki tarafı simetrik olmalı,
- d) Tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı,
- e) Sıvı tabakası ince olmalı,
- f) Katılaştırma esnasında arayüzeyin dengesinin bozulmaması için ani soğutma etkin olmalı,

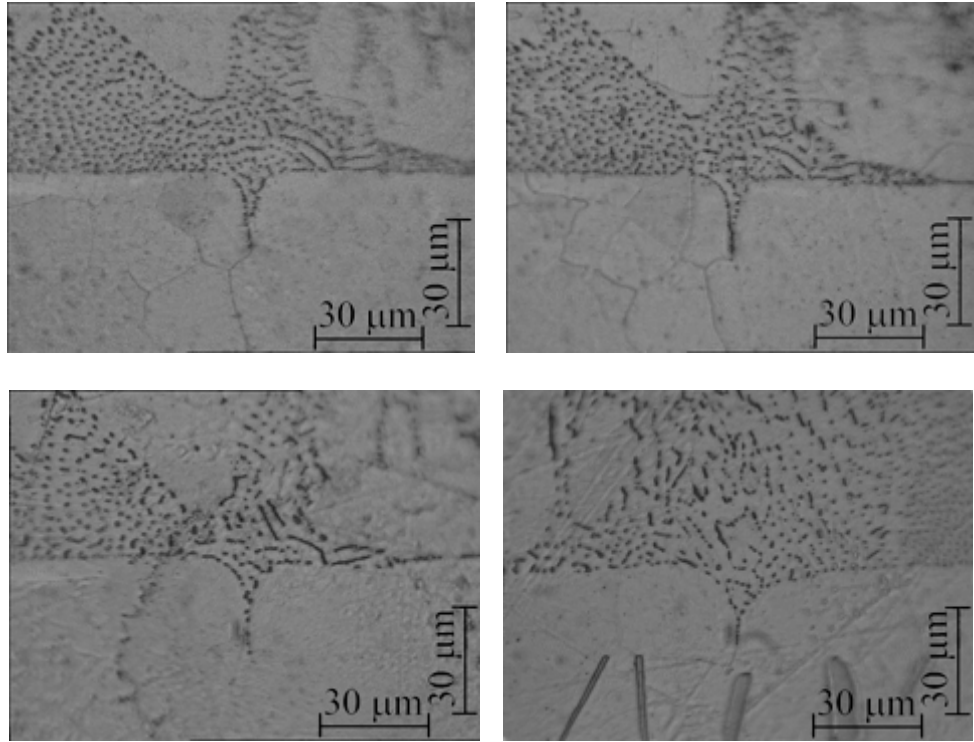
Gibbs-Thomson katsayısı ve katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} 'nin ölçümünün hassas yapılması bu hususlara sahip oluk şekillerinin kullanılması ile mümkündür.

Yukarıda bahsedilen şartların sağlanmasıyla, istenilen özellikte elde edilen olukların fotoğraflarının çekilmesi işlemine geçildi. Tane arayüzey oluk şekilleri, Bölüm 4'te bahsedilen bilgisayar bağlantılı Olympus BH2 tipi dijital kamera monte edilmiş optik ışık mikroskobundan oluşan görüntü analiz sistemi vasıtasıyla çekildi ve bilgisayara kaydedildi.

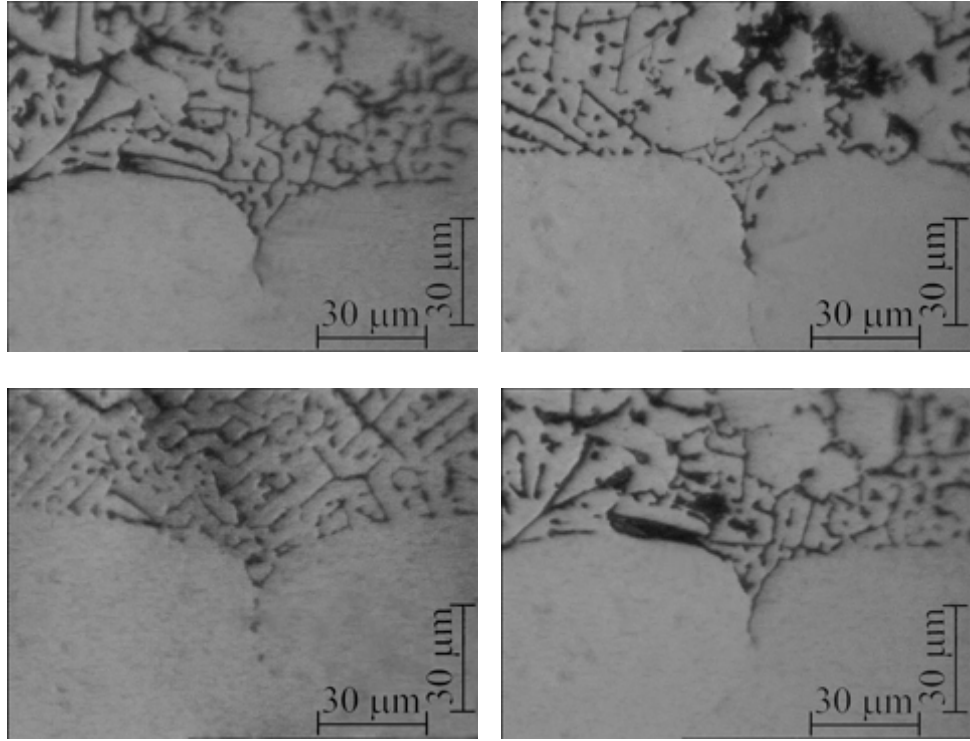
Cd-Pb, Sn-Mg ve Sn-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Cd ve Sn fazlarına ait tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Cd-Pb ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Cd fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.



Şekil 5.7. Sn-Ag ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.



Şekil 5.8. Sn-Mg ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı Sn fazına ait tipik tane arayüzey oluk fotoğrafları.

Olukların koordinatlarının hesaplanması için kullanılacak fotoğraflar 40 kat büyütme yapabilen objektifle, yatay, düşey ve sıvı kalınlıklarının ölçümünde kullanılacak fotoğraflar ise 5 kat büyütme yapabilen objektifle çekildi. Gibbs-Thomson katsayılarının bulunması için büyütme faktörlerinin de hesaplanması gerekmektedir. Büyütme faktörlerinin hesaplanmasında kullandığımız mikrometrenin (gratikula) fotoğrafları da 40 kat ve 5 kat büyütme yapabilen objektifle çekildi.

5.4. Sıcaklık Gradyentinin Ölçümü

Tane arayüzey oluk şekillerini oluşturan tanelerin katı olması, arayüzey enerjilerinin ölçümünde katı fazın sıcaklık gradyentinin ölçülmesini gerektirmektedir. Katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları aynı olan maddeler için her iki fazın sıcaklık gradyentleri eşit olacağından her iki faza ait sıcaklık gradyenti de kullanılabilir. Ancak, genellikle maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları birbirinden farklıdır. Sabit bir sıcaklık gradyentinde katı-sıvı arayüzeyinde denge durumunda oluşan oluk şekillerinin eğriliği, katı fazın içerisine doğrudur. Bu nedenle arayüzey

enerjisinin tayininde katı fazın sıcaklık gradyenti, G_k kullanılır. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluklarından katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplayabilmek için katı fazın sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi gereklidir. Silindirik bir numunede radyal ısı akışının kararlı durumda sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan hareketle, denklem (5.1)'deki gibi ifade edilmişti. Burada Q ($Q=V.I$) ısıtıcı tele verilen toplam güç, κ_k katı fazın erime sıcaklığına yakın sıcaklıktaki ısı iletkenlik katsayısı, r katı-sıvı arayüzeyinin ısıtıcı telin merkezine olan uzaklığı ve ℓ ısıtıcı telin boyudur. Katı-sıvı arayüzeyinin numunenin merkezine olan uzaklığı,

$$r = r_0 + r_L \quad (5.11)$$

olarak ifade edilir. Burada r_0 merkezi alümina tüpün yarıçapı ($\cong 1,55$ mm), r_L ise sıvı tabakasının radyal yöndeki kalınlığıdır. Sıvı tabakasının kalınlığı mikroskop yardımı ile çekilen fotoğraflar kullanılarak ölçülmüştür. Q , r , ℓ , ve κ_k değerleri (5.1) denkleminde yerine konularak her bir oluğa ait katı fazın sıcaklık gradyenti hesaplanmıştır. Katı-sıvı arayüzeyindeki olukların sıvı kalınlıkları birbirlerinden farklı olacağından, aynı deneyde bile farklı oluklar için elde edilen sıcaklık gradyentleri birbirinden farklılık gösterecektir. Cd-Pb'nin Cd fazı için, Sn-Ag'nin Sn fazı için ve Sn-Mg'nin Sn fazı için yapılan her bir deneyde denklem (5.1)'den hesaplanan sıcaklık gradyenti değerleri Gibbs-Thomson katsayılarının hesaplanmasında kullanıldı.

5.5. Büyütme Çarpanının Hesaplanması

Görüntü sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme miktarının belirlenmesi gerekir. Büyütme faktörünü bulmak için 10 μ m eşit aralıklara bölünmüş ve toplam uzunluğu 1mm olan mikrometre (gratikula) kullanıldı. Mikrometrenin x ve y doğrultusundaki fotoğrafları oluk fotoğrafı çekiminde kullanılan objektiflerle çekildi. Mikrometrenin hem x hem de y doğrultusunda fotoğrafların çekilmesinin nedeni, kullanılan CCD kameranın çözünürlüğünün kare pixel olmamasından dolayıdır. Bu nedenle x ve y doğrultusundaki büyütme faktörleri farklıdır. Oluk çekiminde kullanılan objektiflerle çekilen mikrometre fotoğraflarının Adobe Photoshop CS2 programı yardımıyla aralıkları arasındaki mesafe ölçüldü ve

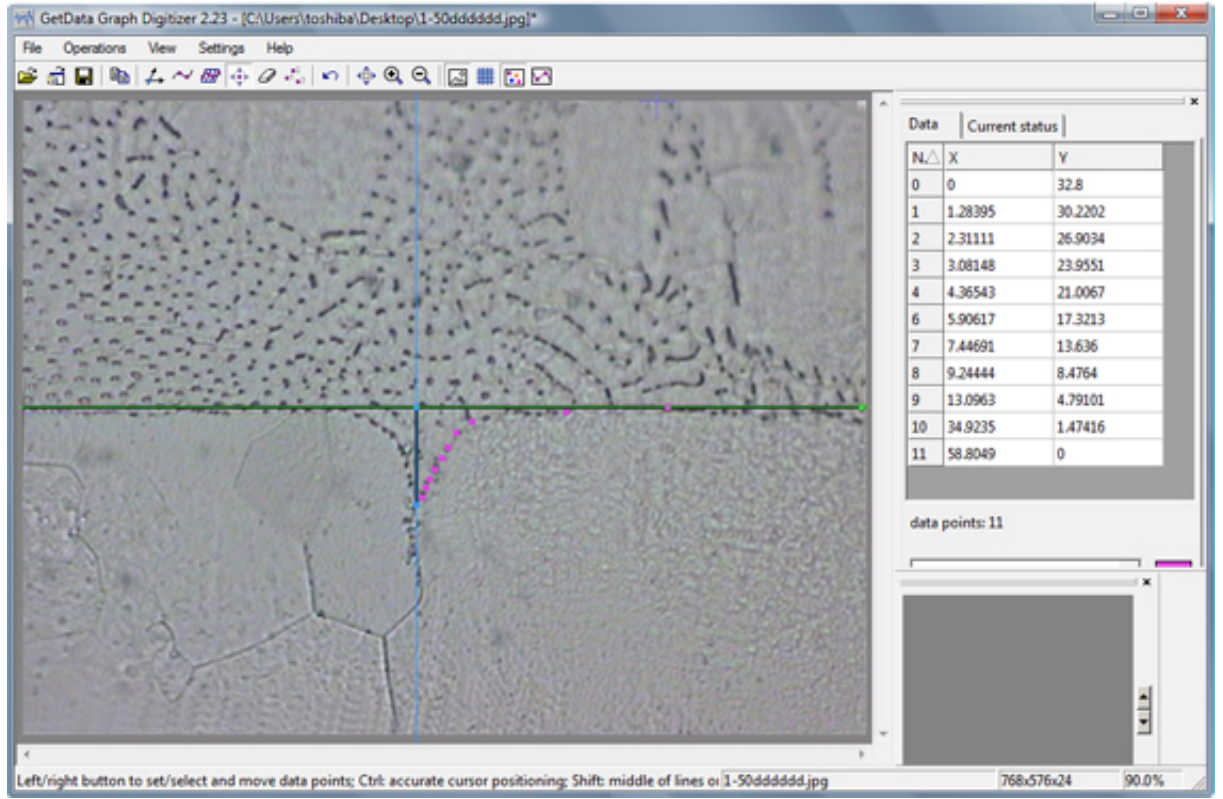
mikrometrenin gerçekte aralıkları arasındaki mesafe bilindiğinden basit bir oranlama ile büyütme çarpanı hesaplandı. Kullanılan gratikulanın fotoğrafı Bölüm 4'te verilmiştir.

Örneğin büyütme miktarının hesaplanması Sn-Ag sisteminde şu şekilde yapıldı: Olukların fotoğrafları $\times 40$ 'lık objektif ile çekildiği için gratikulanın fotoğrafı da $\times 40$ 'lık objektif ile çekildi. Önce gratikulanın yatay $\times 40$ 'lık objektif ile çekilen fotoğrafı Adobe Photoshop CS programında açıldı. Bu fotoğraf üzerinde $100\ \mu\text{m}$ mesafenin $207,4\ \text{mm}$ geldiği ölçüldü. Basit bir orantı kurularak büyütme miktarının $0.00004821\ \text{cm}$ olduğu hesaplandı. Yine aynı şekilde gratikulanın dikey $\times 40$ 'lık objektif ile çekilen fotoğrafı Adobe Photoshop CS programında açıldı. Bu fotoğraf üzerinde $100\ \mu\text{m}$ mesafenin $202\ \text{mm}$ geldiği ölçüldü. Basit bir orantı kurularak büyütme miktarının $0.00004950\ \text{cm}$ olduğu hesaplandı.

Büyütme çarpanı, x , y koordinatları ve sıvı kalınlığı değeri ile çarpıldığında gerçek değerler elde edilir. Büyütme miktarı bilgisayarda okunan oluk koordinatlarının değeri ile çarpıldığında gerçek değer cm cinsinden elde edilmelidir. Çünkü bilgisayar programı cm üzerine yazılmıştır. Bu yüzden büyütme çarpanının birimi cm olacak şekilde elde edilmiştir.

5.6. Tane Arayüzey Oluk Koordinatlarının Tayini

Oluk koordinatlarının hassas olarak okunması çok önemlidir. Çünkü oluk koordinatlarındaki yanlış okumalar Gibbs-Thomson sabitlerinin ve aynı zamanda katı-sıvı ve tane arayüzey enerji değerlerinin yanlış hesaplanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle Şekil 5.9'da görüldüğü gibi uygun oluk fotoğrafı seçilerek üzerine x ve y referans eksenleri çizilir. Oluğun hem sağ tarafından hem de sol tarafından 11 adet nokta seçilerek bu noktaların referans eksenlerine göre x ve y koordinatları Adobe Photoshop CS2 ve GetData v2.23 programları yardımıyla hassas bir şekilde okunur. Çünkü noktalardan birisindeki en küçük bir okuma hatası Gibbs-Thomson katsayısının çok farklı sonuç vermesine neden olmaktadır.



Şekil 5.9. Okunan tane arayüzey oluşunun fotoğrafı ve GetData v2.23 programındaki koordinat noktalarının ekran görüntüsü.

5.6.1. Oluk Koordinatları için Geometrik Düzeltme

Tane arayüzey oluk şeklinin gerçek koordinatları olan x ve y , ortagonal x , y , z eksenleri üzerinden ölçülebilir. Burada x ekseni katı-sıvı arayüzeyine paralel, y ekseni katı-sıvı arayüzeyine normal ve z ekseni ise x ve y eksenlerine dik olarak alınmaktadır. Ani soğutulmuş olan üç boyutlu numunede katı-sıvı arayüzeyini x , y , z gerçek ortagonal koordinatlarda tutmak mümkün değildir. Boyuna veya enine kesilerek metalografik işlemlerle parlatılmış bir numunede katı-sıvı arayüzeyinde bulunan bir olukun ölçülmüş x' ve y' koordinatları gerçek x ve y koordinatlarına Şekil 5.10.a'daki gibi dönüştürülür.

Maraşlı ve Hunt [71] hem boyuna hem de enine kesilmiş numunelerin koordinatlarının geometrik olarak düzeltilmesi için bir metot geliştirmişlerdir. Böylece birbirine paralel düzlemlerdeki oluk şekillerini göz önüne alarak ölçülen x' ve y' koordinatlarını x ve y gerçek koordinatlarına dönüştürmüşlerdir.

Tane arayüzey oluk şeklinin birbirine paralel iki ayrı düzlemdeki pozisyonları Şekil 5.10.b’de gösterilmiştir. Şekil 5.10.b’den de görüldüğü gibi, z eksenini boyunca düzlemler arası mesafe d, oluk üzerinde x’ eksenini boyunca olan yer değiştirme b ve y’ eksenini boyunca olan yer değiştirme ise a dır. x’ ve x eksenleri arasındaki açı α , y’ ve y eksenleri arasındaki açı da β ’dır.

Şekil 5.10.b’deki ABC üçgenine dikkat ederek, x’ ve x arasındaki bağıntıyı,

$$x = x' \cos \alpha = x' \frac{\sqrt{a^2 + d^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + d^2}} \quad (5.12)$$

olarak, y’ ve y arasındaki bağıntıyı;

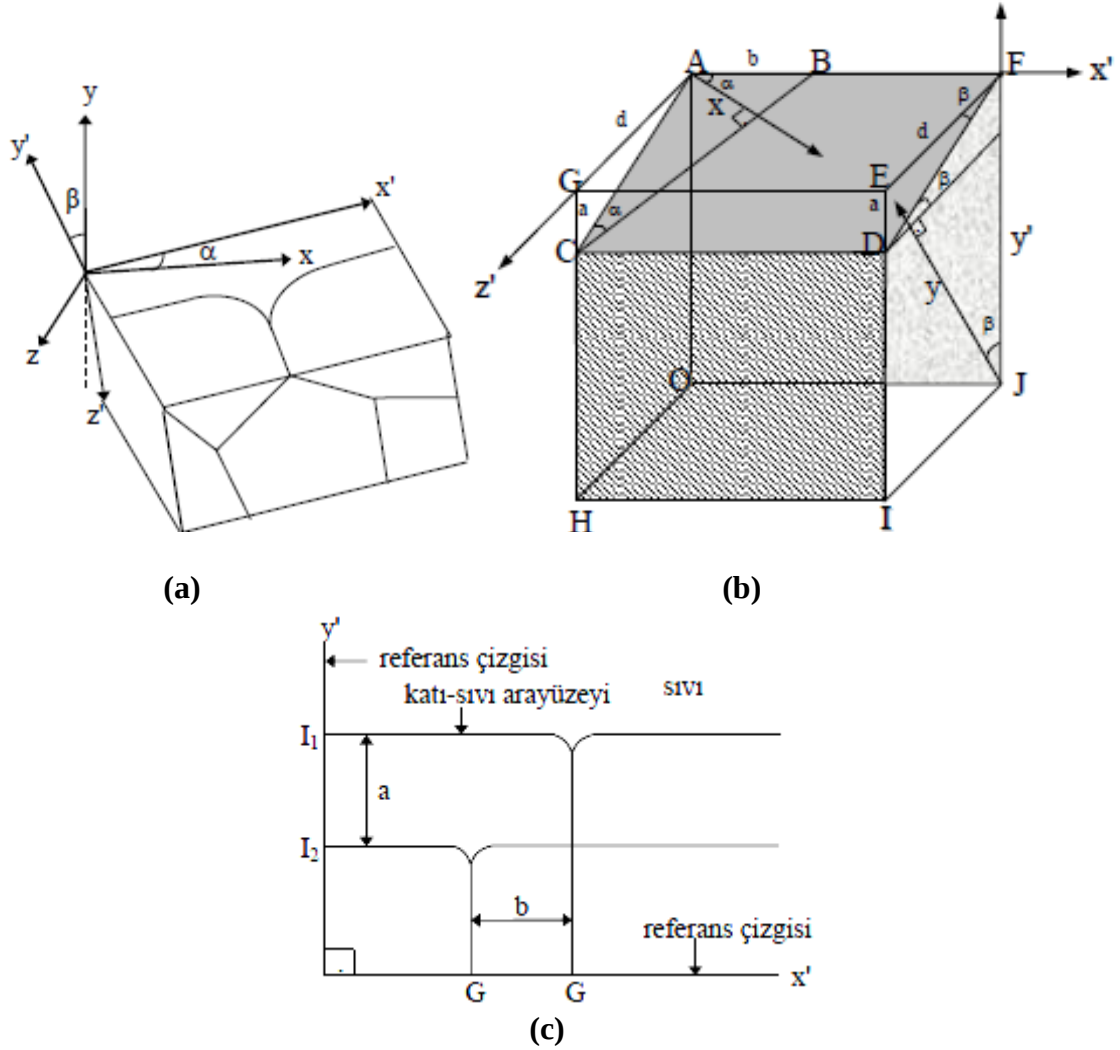
$$y = y' \cos \beta = y' \frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}} \quad (5.13)$$

olarak yazabiliriz. Şekil 5.10.b, denklem (5.12) ve denklem (5.13)’den de görüleceği gibi α ve β sıfır olduğunda a ve b de sıfır olmakta yani ikinci düzlemdeki katı-sıvı arayüzeyi ve tane arayüzey oluşu birinci düzlemle çakışmaktadır. Denklem (5.12) ve denklem (5.13)’den de anlaşılacağı gibi a, b ve d ölçülürse, ölçülen x’ ve y’ koordinatları gerçek koordinatlar olan x ve y’ye dönüştürülebilmektedir [71].

Bu tez çalışmasında gerçek x ve y koordinatları bulunurken aşağıdaki işlemler yapılmıştır: Numune üzerine tane arayüzey oluşu civarında birbirine dik iki referans çizgisi Şekil 5.10.c’deki gibi çizildi, numune yüzeyi parlatılıp dağlandı ve oluşun referans çizgileriyle birlikte fotoğrafları çekildi.

Hassasiyeti ($\pm 1\mu\text{m}$) olan dijital mikrometre ile numunenin kalınlığı birçok değişik noktadan ölçülerek ortalama numune kalınlığı (d_1) tespit edildi. Kalınlık ölçümünden sonra ince bir zımpara ile numune yüzeyinden 40-50 μm ’lik ince bir tabaka zımparalanarak numune parlatıldı ve aynı oluşun tekrar fotoğrafı çekildi. Benzer şekilde mikrometre ile numunenin kalınlığı birçok değişik noktadan tekrar ölçüldü ve ikinci tabakanın ortalama kalınlığı da (d_2) belirlendi. Numune kalınlıkları arasındaki fark $d = d_1 - d_2$ hesaplandı. Her iki durumdaki tane arayüzey oluk şekli fotoğrafları Adobe Photoshop CS2 programında üst üste getirilerek arayüzeyin x’ ve y’ eksenleri boyunca yer değiştirmeleri bulundu. Dolayısıyla a, b ve d mesafeleri bulunarak oluk

koordinatları için geometrik düzeltme yapılmış oldu. Bu tez çalışmasında elde edilen α ve β değerleri Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6.'da verilmiştir.



Şekil 5.10. a) Tane arayüzey oluşunun gerçek koordinatları x ve y ile ölçülen koordinatları x' ve y' arasındaki bağıntının şematik gösterimi. **b)** Numunenin metalik incelemesinin şematik gösterimi: Burada B tane arayüzey oluşunun OJFA birinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. **c)** ise tane arayüzey oluşunun HIDC ikinci düzlem üzerindeki konumunu şematik olarak göstermektedir. $AB = b$, $CG = ED = a$ ve $AG = d$, (c) Tane arayüzey oluşunun pozisyonunun x' ve y' eksenlerinde yer değiştirmesinin şematik gösterimi [71].

5.6.2. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması

Gündüz ve Hunt, Gibbs-Thomson denklemini nümerik olarak çözdüler ve gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirdiler [103]. Q Basic programlama dilinde yazılan ve Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamasında kullanılan program Ek-3'de verilmiştir. Herhangi bir tane arayüzey oluk şekli için ısı iletkenlik katsayıları oranı ($R = \kappa_s / \kappa_k$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_k) ve

oluk koordinatları biliniyorsa Gibbs-Thomson katsayısı Gündüz ve Hunt [103] tarafından yazılan bilgisayar programı ile hesaplanabilir. Bu nümerik program arayüzeyde alınan 11 noktaya göre yazıldığı için her bir oluk fotoğrafı üzerinde oluğun sağ tarafında ve sol tarafında olmak üzere 11 tane noktalama yapıldı ve programdan her bir oluk için Gibbs-Thomson katsayıları elde edildi. Bu tez çalışmasında Cd-Pb, Sn-Mg ve Sn-Ag alaşımlarına ait her bir oluğun geometrik düzeltmeleri dikkate alınarak hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları, ortalaması, deneysel hataları Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da verilmiştir. Gibbs-Thomson katsayısının hesaplanmasındaki deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü ve oluk koordinatının belirlenmesindeki hataların toplamı olup yaklaşık % 5 olarak tespit edilmiştir [135]. Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da görülen α , oluğun bulunduğu farklı x düzlemleri arasındaki açılar, β , ise farklı y düzlemleri arasındaki açılar göstermektedir.

Tablo 5.4. Ötektik Cd-Pb sıvısıyla dengede bulunan katı Cd fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.

Oluk No	α (°)	β (°)	G (°C/cm)	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-8}$ (K m)	$\Gamma_{\text{SAG}} \times 10^{-8}$ (K m)
1	36,33	23,41	16,19	4,73	4,67
2	9,74	3,68	19,38	5,05	5,49
3	16,42	2,50	19,53	5,41	5,87
4	5,54	11,41	19,28	5,22	5,19
5	5,27	16,94	16,21	5,61	5,56
6	9,17	9,47	17,17	5,02	4,76
7	17,23	6,05	19,45	5,69	5,79
8	17,06	10,87	14,98	5,81	5,10
9	14,95	6,10	16,08	5,47	5,36
10	27,07	29,88	16,31	5,67	5,27
$\Gamma_{\text{ort}} = 5,33 \pm 0,26 \times 10^{-8} \text{ K m}$					

Tablo 5.5. Ötektik Sn-Ag sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.

Oluk No	α (°)	β (°)	G (°C/cm)	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-8}$ (K m)	$\Gamma_{\text{SAG}} \times 10^{-8}$ (K m)
1	12,29	24,28	17,13	8,62	8,00
2	13,56	5,65	17,40	8,65	8,25
3	13,21	9,38	17,15	8,47	8,99
4	13,15	5,94	18,07	8,27	8,87
5	7,26	7,10	16,98	8,90	8,07
6	15,99	7,47	16,98	8,54	8,98
7	25,01	24,83	17,10	8,16	8,91
8	12,86	19,10	17,24	8,84	8,20
$\Gamma_{\text{ort}} = 8,54 \pm 0,42 \times 10^{-8} \text{ K m}$					

Tablo 5.6. Ötektik Sn-Mg sıvısıyla dengede bulunan katı Sn fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinden hesaplanan Γ değerleri.

Oluk No	α (°)	β (°)	G (°C/cm)	Gibbs-Thomson Katsayısı	
				$\Gamma_{\text{SOL}} \times 10^{-8}$ (K m)	$\Gamma_{\text{SAG}} \times 10^{-8}$ (K m)
1	8,370	9,370	20,25	7,22	7,07
2	14,09	37,15	18,87	7,26	7,33
3	12,89	6,710	21,06	7,89	7,42
4	18,34	4,200	25,04	7,09	7,57
5	6,480	12,44	18,94	7,26	7,01
6	4,260	5,090	27,26	7,64	7,78
7	17,79	5,010	20,00	7,11	7,38
8	5,090	12,90	24,20	7,35	7,15
9	19,50	7,730	20,86	7,38	7,56
10	14,20	20,28	20,33	7,12	7,56
$\Gamma_{\text{ort}} = 7,35 \pm 0,36 \times 10^{-8} \text{ K m}$					

5.7. Entropi Değişiminin Hesaplanması

σ_{ks} katı-sıvı yüzey enerjisinin Gibbs-Thomson denkleminde hesaplanabilmesi için öncelikle o alaşıma ait entropi değerinin bilinmesi gerekir. İkili metalik alaşımlarda birim hacim başına erime entropisi,

$$\Delta S^* = \frac{R T_0 (C_k - C_s)}{m_s V_k (1 - C_s) C_s} \quad (5.14)$$

denkleminde hesaplanabilmektedir [24]. Burada R gaz sabiti, T_0 ötektik sıcaklık, m_s faz diyagramından (Ek-2) hesaplanan likudus (sıvılık çizgisi) eğimi, V_k molar hacimdir, C_k katı fazın yüzde bileşimi ve C_s 'de sıvı fazın yüzde bileşimidir. V_k molar hacmi, hem atomik kütle ve yoğunluktan hem de birim hücre başına düşen molekül sayısı ve örgü parametrelerinden elde edilebilmektedir. V_k molar hacim ifadesi;

$$V_k = V_c N_a \frac{1}{n} \quad (5.15)$$

denkleminle verilmektedir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, N_a Avogadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır.

Entropi hesabında en büyük ölçüm hatası likudus eğrisinin eğiminin hesaplanmasından gelmektedir, bu ise %4 civarındadır [166]. Böylece entropi değişimi hesabında yapılması muhtemel hata yaklaşık %5 civarındadır. Bu tez çalışmasında Cd-Pb sisteminde katı Cd fazı için, Sn-Ag sisteminde katı Sn fazı için ve Sn-Mg sisteminde katı Sn fazı için erime entropisinin hesabında kullanılan parametreler ve hesaplanan entropi değerlerinin deneysel hataları Tablo 5.7, Tablo 5.8 ve Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.7. Cd-Pb sistemde katı Cd fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Cd-Pb
Katı Faz C_k , [165]	Cd-% 0,14 at. Pb
Sıvı Faz C_s , [165]	Cd-% 72 at. Pb (Ötektik Sıvı)
Katı Cd için $f(C)$	3,56
Erime Sıcaklığı T_e (K) [165]	521
Katı Cd'nin sıvı eğimi, m_s (K/at.fr.)	774
Kristal yapısı	Hexagonal A3
Örgü parametreleri (Å)	$a = 2,978$, $c = 5,617$
n	6
$V_c \times 10^{-24}(\text{cm}^3)$	129,48
$V_k^*(\text{cm}^3)$	12,990
M (gr)	112,40
d (gr/cm ³)	8,65
V_k (cm ³)	12,995
Katı Cd için entropi değişimi $\Delta S^*(\text{J/Km}^3)$	$1,533 \pm 0,07 \times 10^6$

$f(C) = \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s}$, $V_k = M$ ve d değerlerinden hesaplanan değeri, $V_k^* =$ birim hücre parametrelerinden hesaplanan değeri vermektedir.

Tablo 5.8. Sn-Ag ötektik sistemde katı Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Sn-Ag
Katı Faz C_k , [165]	Sn -% 0,09 at. Ag
Sıvı Faz C_s , [165]	Sn- % 3,84 at.Ag (Ötektik Sıvı)
Katı Sn için $f(C)$, [137]	1,62
Erime Sıcaklığı T_e (K) [165]	494
Katı Sn'nin sıvı eğimi, m_s (K/at.fr.)	309,392
Kristal yapısı	Tetragonal A5
Örgü parametreleri (Å)	$a = 5,831$, $c = 3,181$
n	4
$V_c \times 10^{-24}(\text{cm}^3)$	108,18
$V_k^*(\text{cm}^3)$	16,287
M (gr)	118,71
d (gr/cm ³)	7,31
V_k (cm ³)	16,283
Katı Sn için entropi değişimi $\Delta S^*(\text{J/Km}^3)$	$1,327 \pm 0,06 \times 10^6$

$f(C) = \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s}$, $V_k = M$ ve d değerlerinden hesaplanan değeri, $V_k^* =$ birim hücre parametrelerinden hesaplanan değeri vermektedir.

Tablo 5.9. Sn-Mg ötektik sisteminde katı Sn fazının bazı fiziksel özellikleri.

Sistem	Sn-Mg
Katı Faz C_k , [165]	Sn -% 0,1 at. Mg
Sıvı Faz C_s , [165]	Sn - % 9 at. Mg (Ötektik Sıvı)
Katı Sn için $f(C)$	1,086
Erime Sıcaklığı T_e (K) [165]	473
Katı Sn'nin sıvı eğimi, m_s (K/at.fr.)	142,03
Kristal yapısı	Tetragonal A5
Örgü parametreleri (Å)	$a = 5,831$, $c = 3,181$
n	4
$V_c \times 10^{-24} (\text{cm}^3)$	108,18
$V_k^* (\text{cm}^3)$	16,287
M (gr)	118,71
d (gr/cm ³)	7,31
V_k (cm ³)	16,283
Katı Sn için entropi değişimi $\Delta S^* (\text{J/Km}^3)$	$1,856 \pm 0,09 \times 10^6$

$f(C) = \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s}$, $V_k = M$ ve d değerlerinden hesaplanan değeri, $V_k^* =$ birim hücre parametrelerinden hesaplanan değeri vermektedir.

5.8. Katı- Sıvı Arayüzey Enerjisinin Hesaplanması

Maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için Gibbs-Thomson sabitleri ve entropi değişim değerleri bilinmelidir. Bu değerlerin Gibbs-Thomson denkleminde yerine konulmasıyla katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} hesaplanır. Γ 'nın hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata %5, ΔS^* 'ın hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata da %5 olmak üzere katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata %10 olur. Bu tez çalışmasında Cd-Pb sisteminde katı Cd fazı için, Sn-Ag sisteminde katı Sn fazı için ve Sn-Mg sisteminde katı Sn fazı elde edilen katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve literatürle karşılaştırması deneysel hatalarıyla birlikte Tablo 5.10'da verilmiştir. Bu tablodan da açıkça görüldüğü gibi elde edilen sonuçlar literatürle oldukça uyum içindedir.

Tablo 5.10. Cd-Pb, Sn-Ag ve Sn-Mg alaşımlarında elde edilen Γ , σ_{ks} ve σ_{gb} enerjileri ve literatür ile karşılaştırması.

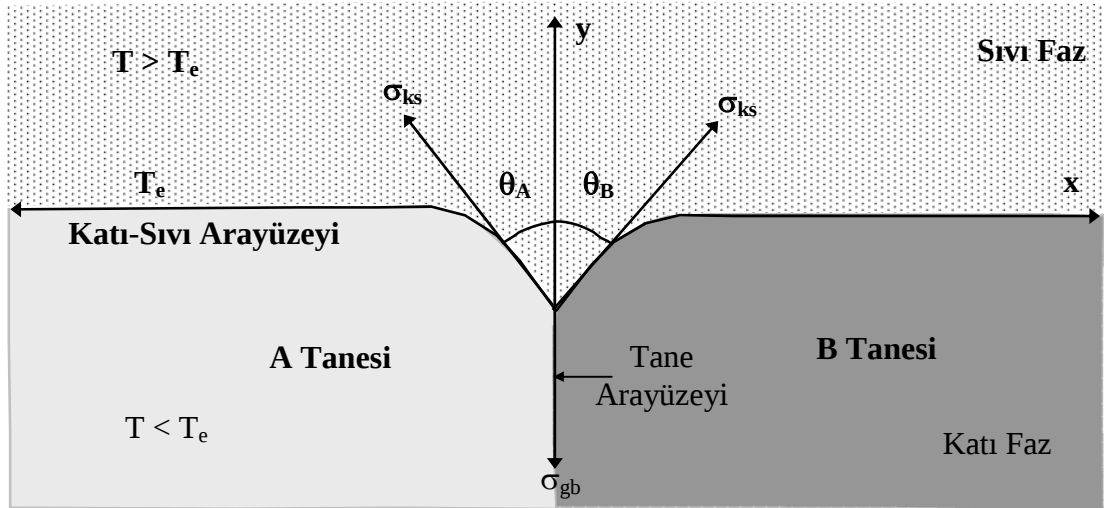
Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	T_e (K)	Gibbs-Thomson Katsayısı $\Gamma \times 10^{-8}$ (K m)	Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\sigma_{ks} \times (\text{mJ/m}^2)$	Tane Arayüzey Enerjisi $\sigma_{gb} \times (\text{mJ/m}^2)$
Pb-Sn [103]	Sn	Ötektik PbSn	456	7,85±0,63	132,43 ± 17,22	262,77 ± 36,79
Sn-Cu [167]	Sn	Peritektik SnCu	500,15	8,7±0,6	113,1±13,6	222,4±28,9
Cd-Sn [131]	Sn	Ötektik CdSn	450	7,3	146 ± 11	283 ± 40
In-Bi-Sn [135]	Sn	Ötektik InBiSn	332,15	7,68±0,39	144,4±14,4	284,6±31,3
Ag-Sn [137]	Sn	Ötektik AgSn	494	8,86±0,71	113,41 ± 14,74	222,96 ± 33,44
Bi-Cd [124]	Cd	Ötektik BiCd	418,7	8,28 ± 0,33	81,22 ± 7,31	154,32 ± 18,52
Cd-Zn [130]	Cd	Ötektik CdZn	539	8,16 ± 0,65	121,46 ± 0,97	242,38 ± 1,93
Sn-Ag	Sn	Ötektik SnAg	494	8,54 ±0,42[BÇ]	113,32±11,33[BÇ]	216,11 ± 23,77[BÇ]
Sn-Mg	Sn	Ötektik SnMg	473	7,35 ±0,36[BÇ]	136,41±13,64[BÇ]	230,95±25,40[BÇ]
Cd-Pb	Cd	Ötektik CdPb	521	5,33 ±0,26[BÇ]	81,70±8,17[BÇ]	153,48± 16,88[BÇ]

5.9. Tane Arayüzey Enerjisi σ_{gb} 'nin Hesaplanması

Denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluşu için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisinden ve oluk açısı θ 'dan yararlanarak tane arayüzey enerjisi σ_{gb} , hesaplanabilir. Şekil 5.11'de gösterilen A ve B taneleri arasındaki tane arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{gb} = \sigma_{ks}^A \cos\theta_A + \sigma_{ks}^B \cos\theta_B \quad (5.16)$$

denklemleri ile verilir. Burada θ_A ve θ_B katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenine ile yaptığı açılarıdır. θ_A , θ_B değerleri Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için kullanılan bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı. Ölçülen bu değerler (5.16) denkleminde yerine yazılarak tane arayüzey enerjileri hesaplandı. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümündeki toplam muhtemel deneysel hata %10 ve tane arayüzey oluk açılarının ölçümünden de yaklaşık %1 standart sapma olduğundan tane arayüzey enerjilerinin hesaplanmasındaki muhtemel deneysel hata %11 dir. Bu tez çalışmasında Cd-Pb sisteminde katı Cd taneleri için, Sn-Ag sisteminde katı Sn taneleri için ve Sn-Mg sisteminde katı Sn taneleri için tane arayüzey enerjileri ve deneysel hataları Tablo 5.11, Tablo 5.12, Tablo 5.13'de verildi. Tablo 5.10'da ise literatürle karşılaştırmaları özetlendi.



Şekil 5.11. Katı-sıvı arayüzey enerjisinden tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan şekil.

Tablo 5.11. Cd-Pb alaşım sisteminin tane arayüzey enerjisi.

[illegible]

Tablo 5.12. Sn-Ag ötektik sisteminin tane arayüzey enerjisi.

Oluk no	Oluğun Sol Tarafı			Oluğun Sağ Tarafı			σ_{gb} (mJ/m ²)
	θ^A	$\cos\theta^A$	$\sigma_{ks}^A \cos\theta^A$	θ^B	$\cos\theta^B$	$\sigma_{ks}^B \cos\theta^B$	
1	16,12	0,96	108,87	16,12	0,96	114,47	223,34
2	17,49	0,95	112,64	27,56	0,88	94,930	207,58
3	8,760	0,98	108,46	13,14	0,97	114,62	223,08
4	9,380	0,98	110,89	8,240	0,98	118,06	228,95
5	10,61	0,98	112,82	10,61	0,98	106,95	219,77
6	37,34	0,79	90,940	28,27	0,88	93,490	184,44
7	12,67	0,97	105,64	11,78	0,97	115,74	221,39
8	13,81	0,97	113,91	12,12	0,97	106,38	220,30

Ortalama $\sigma_{gb} = 216,11 \pm 23,77$ mJ/m²

Tablo 5.13. Sn-Mg ötektik sisteminin tane arayüzey enerjisi.

Oluk no	Olukun Sol Tarafı			Olukun Sağ Tarafı			σ_{gb} (mJ/m ²)
	θ^A	$\cos\theta^A$	$\sigma_{ks}^A \cos\theta^A$	θ^B	$\cos\theta^B$	$\sigma_{ks}^B \cos\theta^B$	
1	25,74	0,90	120,70	25,74	0,90	118,19	238,90
2	33,26	0,83	112,67	33,26	0,83	113,75	226,43
3	33,72	0,83	121,80	33,72	0,83	114,54	236,34
4	39,07	0,77	102,16	39,07	0,77	109,08	211,24
5	25,97	0,89	121,13	25,13	0,90	117,79	238,93
6	47,53	0,67	95,74	43,71	0,72	103,97	199,71
7	21,00	0,93	123,19	38,46	0,78	107,25	230,45
8	28,40	0,87	119,99	25,77	0,90	119,50	239,50
9	22,43	0,92	126,61	21,83	0,92	130,25	256,86
10	38,00	0,78	104,13	25,16	0,90	127,00	231,13
Ortalama $\sigma_{gb} = 230,95 \pm 25,40$ mJ/m ²							

5.10. SONUÇ ve ÖNERİLER

Katı-sıvı arayüzey enerjisi birim katı yüzey oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı olarak tanımlanabilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi katılaştırma işlemlerinde malzemenin katılaşması sonrası özellikleri hakkında önceden fikir yürütmeye yardımcı olan parametrelerden birisidir. Malzemeler için bu enerjiyi teorik ve deneysel olarak belirlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir ve bunların güvenilirliği ve geçerliliği tartışılabilir. Çünkü belirtilen metodlardan bazıları sadece saf malzemelerde geçerli olup alaşım sistemlerinde sonuç vermemekte, bazılarında ise tersi bir durum söz konusudur. Bu nedenle hem saf malzemeler hem de alaşım sistemleri için doğru sonuç veren metod önem taşır. Deneysel yöntemler içerisinde en kullanışlı ve güvenilir yöntem, tane arayüzey oluk yöntemidir. Bu yöntemde katı-sıvı arayüzeyinde oluk şekilleri gözlenir ve bu şekillerden yararlanarak arayüzey enerjisi hesaplanır. Tane arayüzey oluk yöntemi saydam olmayan metalik alaşımlara ilk defa Gündüz ve Hunt [103,104] tarafından uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt silindirik bir numuneyi merkezinden ısıtarak numune içerisinde radyal yönde sıcaklık gradyenti oluşturarak ince bir sıvı tabakası elde ettiler.

Elde ettikleri arayüzeyi sabit sıcaklıkta uzun süre (7-10 gün) dengede beklettikten sonra sistemi ani soğutarak tane arayüzey oluk şekillerini elde ettiler. Ayrıca Gündüz ve Hunt arayüzey oluk şekilleri üzerindeki ısı akış problemini geliştirdikleri bilgisayar programı ile nümerik olarak çözmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt ise bu deneysel sistemi erime sıcaklığı yüksek olan malzemeler için yeniden düzenleyerek katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü yanında katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünü de yapmışlardır.

Bu tez çalışmasında Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen radyal ısı akış metoduyla Cd-Pb sisteminin Cd katı fazı için, Sn-Mg sisteminin katı Sn fazı için ve Sn-Ag sisteminin katı Sn fazı için tane arayüzey oluk şekilleri elde edilmiştir. Ayrıca nümerik metodla tane arayüzey oluklarına ait Gibbs-Thomson katsayılarını hesaplayabilmek için katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları belirlenmiştir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı radyal fırında, sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısının katı fazın ısı iletkenlik katsayısına oranı $R=\kappa_s/\kappa_k$ ise Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında ölçülmüştür. Tane arayüzey oluk şekillerinden yararlanarak Gibbs-Thomson katsayıları, katı fazın sıcaklık gradyenti, oluk koordinatlarının düzeltilmesi yapılmıştır. Bu alışımlara ait faz diyagramlarından yararlanarak erime noktasındaki entropi değerleri hesaplanmıştır. Gibbs-Thomson katsayılarının ve entropi değerlerinin Gibbs-Thomson denkleminde yerine yazılmasıyla yukarıda bahsedilen fazlara ait katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır. Tane arayüzey enerjileri, tane arayüzey oluk şekillerinin tabanındaki kuvvet dengesinden faydalanarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan katı Sn fazları için literatürde bulunan değerlerle yapılan kıyaslamada katı-sıvı arayüzey enerjilerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Farklı alaşım sistemlerinin erime noktalarının ve sıvılık eğrisi eğimlerinin farklı olmasından dolayı erime entropileri birbirinden farklı çıkabilmektedir.

Ayrıca serbest arayüzey enerjisi ve anizotropi çoğu faz dönüşümlerinde kritik rol oynamaktadır. Anizotropinin doğru bir şekilde belirlenmesi ve araştırmaları sınırlıdır. R. Trivedi ve N. Eustathopoulos'un bu konuda farklı alaşım sistemleri için yapmış olduğu anizotropi değerleri de %0,97 oranında değişmektedir [136]. Bu çalışmalarda ötektik sıvısıyla dengede olan katı Sn ve Cd fazları için katı-sıvı arayüzey enerjilerinin izotropik olduğu farzedilmiştir. Yani katı Sn ve Cd fazları için arayüzey enerjilerinin anizotropisi bilinmemektedir.

Yukarıda da belirtildiği gibi metalik alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlemek oldukça zor ve zaman isteyen bir işlemdir. Mevcut deneysel teknikle ikili alaşımlar dışında üçlü alaşım sistemleri için de katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri, Gibbs-Thomson katsayıları, katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları belirlenebilir. Bu termo-fiziksel parametreler dışında alaşım sistemleri için bileşimine bağlı olarak elde edilen katı fazların ısı iletkenlik katsayılarından yararlanarak Wiedeman-Franz yasası ile elektriksel direnç ve elektriksel iletkenliklerin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri incelenebilir. Yine aynı şekilde katı fazlara ait ısı iletkenlik katsayılarından yararlanarak termal genleşme katsayılarının bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenebilir. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını ölçmek için radyal ısı akış fırını kullanılmaktadır. Ancak, ısı iletkenlik katsayısı bilinen bir referans numune ve ısı iletkenlik katsayısı belirlenecek numune ile Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında da katı faza ait ısı iletkenlik katsayısı belirlenebilir. Ayrıca X-RD ölçümleri ile bileşime bağlı olarak malzemelerin yapı parametreleri ve mikrosertlikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bridgman tipi doğrusal katılaştırma sistemi kullanılarak kontrollü katılaştırma parametreleri ile termal özellikler arasındaki ilişki de incelenebilir.

5.11. TARTIŞMA

Bu proje kapsamında Pb-Cd ikili metalik alaşımının katı Cd fazına ait katı-sıvı ve tane arayüzey enerjisi elde edilmiştir. Mg-Sn ikili metalik alaşımına ait ısı iletkenlik katsayıları ve Sn katı fazına ait katı-sıvı ve tane arayüzey enerjisi elde edilmiştir. Yine aynı şekilde Al-Sn ikili metalik alaşımına ait ısı iletkenlik katsayıları elde edilmiştir fakat arayüzey enerjilerini elde etmek için yapılan deneyler başarısız olmuştur. Proje önerisinde bahsedildiği gibi eğer verilen alaşım sistemlerinin bir tanesinde başarısız olunursa alternatif bir alaşım sistemi tercih edilecektir ki bu alaşımda Ag-Sn ikili metalik alaşımıdır. Bu doğrultuda Al-Sn deneylerinde başarısız olduğu için Ag-Sn ikili metalik alaşımına geçilmiştir ve katı Sn fazına ait ısı iletkenlik katsayıları ve arayüzey enerjisi elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. W. Kurz and D.J.Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Third Edition, UK, 1989.
2. www.google.com.tr
3. Edited by K.U. Kainer, Translation by Frank Kaiser, Magnesium -Alloys and Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim, 2003.
4. Kang, D.H., Park, S.S., Kim, N.J., Mater. Sci. Eng. A, 413-414, 555-560, 2005.
5. Lee, C., Lin, C-Y., Yen, Y-W., The 260 °C phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Ag joints, j.jallcom., 458,436-445, 2008.
6. Maraşlı, N., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energy, Ph.D. Thesis, Oxford University, UK, 1994.
7. Gibbs, J. W., Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
8. Trivedi, R. and Hunt, J. D., The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading, 191-226, New York, 1993.
9. Woodroff, D. P., The Solid-Liquid Interface, 4, Cambridge University Press, UK, 1973.
10. Trivedi, R., Lectures in the Theory of Phase Transformations, 65, Editor Aaronson, H. I., Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng., 1975.
11. Mullins, W. W., Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics, 17, Editor Robertson, W. D. and Gjostein, N. A., Metals Park, American Soc. for Metals, 1963.
12. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, New York, 1967.
13. Porter, D. A. and Easterling, K. E., Phase Transformations in Metals and Alloys, 1-16, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, 1991.
14. Turnbull, D. J., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, J. Appl. Phys., 21, 1022-1029, 1950.
15. Turnbull, D. J., Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, J. Chem. Phys., 18, 768-775, 1950.
16. Burden, M. H. and Hunt, J. D., Cellular and Dendritic Growth II, J. Cryst. Grow., 22, 109-116, 1974.

17. Flemings, M. C., Solidification Processing, 267-280, McGraw Hill, New York, 1974.
18. John, V. B., Understanding Phase Diagrams, 2-3, Macmillan Press, London, 1974.
19. Callister, W. D., Mater. Sci. and Eng., Chapter 9, Wiley, Chichester, 1997.
20. Hunt, J. D. and Lu, S. Z., "Handbook of Crystal Growth", V. 2, 1113-1167, Editor D. T. J. Hurle, Elsevier, 1994.
21. John, D. H., The Peritectic Reaction, Acta Metall. Mater., V. 38, 631-636, 1990.
22. Gaskell, D. R., Introduction to Metallurgical Thermodynamic, 105-157, McGraw-Hill, 1973.
23. Gündüz, M., Measurement of Solid-Liquid Surface Energies, Ph. D. Thesis, Oxford University, UK, 1984.
24. Christian, J. W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I, 180, Pergamon Press, 1975.
25. Huang, S. C., and Glicksman, M. E., Acta Metall., 29, 717, 1981.
26. Singh, N.B. and Glicksman, M.E., Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid, J. Cryst. Grow., 98, 573-580, 1989.
27. Yost, F. G., Hosking, F. M., Frear, D. R., The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading, 205, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
28. Skapski, A. S., A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals, Acta Met., 4, 576-582, 1956.
29. Zadumkin, S. N., Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary, Fiz. Met. Metalloved, 13, 24, İngilizce Tercümesi Phys. Metals Metallography, 22, 1962.
30. Kotze, I. A. and Kuhlmann-Wilsdorf, D., A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt, J. Appl. Phys. Lett., 9, 96, 1966.
31. Miller W. W. and Chadwick S. A., On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relation to Grain Boundary Melting, Acta Metall., 15, 607, 1967.
32. Ewing, R. H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function, J. Cryst. Grow., 11, 221-224, 1971.
33. Waseda, Y. and Miller, W.A., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, Trans. Japan. Inst. Met., 19, 546-552, 1978.

34. Eustathopoulos, N., Energetic of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys, *Inter. Met. Rew.*, 28, 4, 189-209, 1983.
35. Eustathopoulos, N., Joud, J. C., and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire I. Applications, *J. Chim. Phys.*, 69, 1599-1609, 1972.
36. Eustathopoulos, N., Joud, J. C. and Desre, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciale Solide/Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire II. Applications, *J. Chim. Phys.*, 71, 777-787, 1974.
37. Coudurier, L., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Concentration Profiles Across Solid-Liquid Interfaces Binary Metallic Systems, *Fluid Phase Equib.*, 4, 71-79, 1980.
38. Passerone, A. and Eustathopoulos, N., Equilibrium Structural Transitions of Solid-Liquid Interfaces in Zinc Based Alloys, *Acta Met.*, 30, 1349, 1982.
39. Camel, D., Eustathopoulos, N. and Desre, J., Chemical Absorption and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys, *Acta Met.*, 28, 239-247, 1980.
40. Warren, R., Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, *J. Mater. Sci.*, 15, 2489-2496, 1980.
41. Miedema, A. R. and den Broeder, F. J. A., On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, *Kolloid-Zeitschrift*, 70, 14-20, 1979.
42. Nason, D. and Tiller, W. A., Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, *Surf. Sci.*, 40, 109-124, 1973.
43. Grànàsy, L. and Tegze, M., Solid-Liquid Interfacial Free Energy, *Mater. Sci. and Eng.*, A133, 577-580, 1991.
44. Utigard, T., Surface and Interfacial Energies of Metals, *Z. Metallkd.* 84, 11, 792-795, 1993.
45. Jiang, Q., Shi, H. X. and Zhao, M., Free Energy of Crystal-Liquid Interface, *Acta Met.*, 47, 7, 2109-2112, 1999.
46. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations Versus Measurements, *Mat. Lett.*, 53, 364-366, 2002.
47. Digilov, R. M., Semi-Emprical Model for Prediction of Crystal-Melt Interfacial Tension, *Surf. Sci.*, 555, 68-74, 2004.
48. Lu, H. M., Wen, Z., and Jiang, Q., Nucleus-Liquid Interfacial Energy of Elements, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 160-165, 2006.

49. Flemings, M. C., Döküm ve Katılaştırma Tekniği, Tercüme: M. Başaran, 322-331, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1976.
50. Volmer, M., and Weber, A., Keimbildung in übersöttingten Gebilden, Z. Phys. Chem., 119, 227, 1926.
51. Turnbull, D., J. Appl. Phys., 21, 804, 1950.
52. Turnbull, D., J. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets, J. Chem. Phys., 20, 411-424, 1952.
53. Turnbull, D., J. Appl. Phys., 20, 817, 1949.
54. Turnbull, D., J. Chem. Phys., 18, 198, 1950.
55. Becker, R., and Döring, W., Kinetics Behandlung der Keimbildung in übersöttingte Dömpfen, Ann. Phys., 24, 719, 1953.
56. Turnbull, D. and Fisher, J. C., Rate of Nucleation in Condensed System, J. Chem. Phys., 17, 71, 1949.
57. Miyazawa, Y. and Pound, G. M., Homogeneous Nucleation of Crystalline Gallium from Liquid Gallium, J. Cryst. Grow., 23, 45, 1974.
58. Skripov, V. P., Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in Crystal Growth and Materials, (Ed. E. Kaldis and H. Schell) 327, North Holland, Amsterdam, 1977.
59. Stowell, M. J., The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead form Supercooling Data, Phil. Mag., 22, 1-6, 1970.
60. Jones, D. R. H., Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces, J. Metals Sci., 9, 1-17, 1974.
61. Maraşlı, N., A Rewiew of Classical Nucleation, Tr. J. Phys., 21, 990-1002, 1997.
62. Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data, J. Appl. Phys., 36, 323, 1963.
63. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability of Cylindrical Ice Crystals, J. Cryst. Grow., 5, 329-337, 1969.
64. Hardy, S. C. and Coriell, S. R., Morphological Stability and The Ice-Water Interfacial Free Energy, J. Cryst. Grow., 3, 4, 569-573, 1968.
65. Hardy, S. C., Coriell, S. R. and Sekerka, R. F., A non-linear Analysis of Experiments on the Morphological From Aqueous Solutions, J. Cryst. Grow., 11, 53-67, 1971.
66. Kotler, G. R., and Tarshis, L. A., J. Cryst. Grow., 34, 603, 1968.

67. Kotler, G. R. and Tarshis, L. A., Sc. Laboratory, Dearborn, Michigan, USA, 1968.
68. Trivedi, R., *Acta Met.*, 18, 287, 1970.
69. Jordan, R. M. and Hunt, J. D., The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl Systems, *Met. Trans.*, 2, 3401-3410, 1971.
70. Jackson, K. A. and Hunt, J. D., Lamellar and Rod Eutectic Growth Karbon-Hexacloretan, *AIME*, 236, 1129-1142, 1966.
71. Maraşlı, N. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, *Acta Mat.*, 44, 1085-1096, 1996.
72. Kim, K. B., Liu, J., Maraşlı, N. and Hunt, J. D., The Effect of Different Atomic Volumes in The Three Phases During Lamellar Eutectic Growth. A Comparison of Experiment and Theory in the Al-Al₂Cu System, *Acta Met.*, 43, 6, 2143-2147, 1995.
73. Jones, D. R. H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
74. Ketcham, W. M. and Hobbs, P. V., An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice, *Phil. Mag.*, 19, 1161-1173, 1969.
75. Suzuki, S. and Kuroiwa, D., Grain Boundary Energy and Grain Boundary Groove Angles in Ice, *J. Glacial*, 11, 265-277, 1972.
76. Knight, C. A., Experimental on the Contact Angle of Water on Ice, *Phil. Mag.*, 23, 153-165, 1971.
77. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Determination of Absolute Solid-Liquid Interfacial Free Energies in Metals, *Acta Met.*, 17, 1-4, 1969.
78. Glicksman, M. E. and Vold, C. I., Establishment of Error Limits of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bismuth, *Scripta Met.*, 5, 493-498, 1971.
79. Schaefer, R.J., Glicksman, M.E. and Ayers, J.D., High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, *Phil.Mag.*, 32, 725-743, 1975.
80. Sill, R. C. and Skapski, A. S., Method for Determination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges, *J. Chem. Phys.*, 24, 644-651, 1956.
81. Skapski, A. S., Billups, B. and Rooney, A., Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids, *J. Chem. Phys.*, 26, 1350, 1957.
82. Skapski, A. S., Billups, B. and Casavant, D., Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene, *J. Chem. Phys.*, 31, 1431, 1959.

83. Wronski, C. R. M., The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1731-1737, 1967.
84. Coombes, C., The Melting of Small Particles of Lead and Indium, *J. Phys. F.*, 2, 441, 1971.
85. Sambles, J. R., An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles the Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles, *Proc. R. Soc.*, A324, 339-351, 1971.
86. Kanig, G. V., Untersuchungen Über Schmelz-und Gefriervorgänge in Konzentrierten Lösungen und Gesättigten Gelen *Kolloid-Zeitschrift*, 173, 97-117, 1960.
87. Kubelka, P. and Prokscha, R., Eine Neue Methode Zur Bestimmung der Oberflächenspannung Van Kristallen, *Z. Kolloid.*, 109, 79, 1944.
88. Puri, B. R., Sharma, L.R. and Lakhampal, M. L., Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapour Pressures, *J. Chem. Phys.*, 58, 289-292 1954.
89. Puri, B. R., Singh, D. D. and Myer, Y. P., Freezing Points of Liquids Adsorbed on Porous Solids, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 530-534, 1957.
90. Jones, D. R. H., Ph. D. Thesis, Cambridge University, UK, 1970.
91. Mikhs, E.S., Equilibration of the Ice-Water Temperature Standard, *The Review of Scientific Instruments*, 36, 6, 797-799, 1965.
92. Allen, D. J. and Hunt, J. D., *Solidification and Casting of Metals*, 39, Metal Soc., 1979.
93. Bolling, G.F. and Tiler, W.A., Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals, *J. Appl. Phys.*, 31, 8, 1345-1350, 1960.
94. Nash, G. E. and Glicksman, M. E., A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies, *Phil. Mag.*, 24, 577-592, 1971.
95. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E. and Ayers, J.D., High-Confidence Measurement of Solid-Liquid Surface Energy in a Pure Material, *Phil. Mag.*, 32, 725-743, 1975.
96. Jones, D. R. H. and Chadwick, G. A., Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies of Transparent Materials, *Phil. Mag.*, 22, 291-300, 1970.
97. A. Van de Vloed, III Etude de l'Influence de la Structure Moléculaire sur la Chaleur latente de Fusion, *Bull.Soc. Chim., Belg.*, 48, 329, 1939.
98. Wolff, J. *Das Gesetz der Transformation der Knochen*. Berlin, Germany: Hirschfeld, 1892.
99. Westrum, E.F., Jr., Gronvold, F., *J. Phys. Chem. Solids* 23, 39, 1962.

100. Hardy, S. C., A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, *Phil. Mag.*, 35, 471-484, 1977.
101. Morris, L. R., Ph. D. Thesis University of Toronto, 1967.
102. Jones, D. R. H., Improved Thecniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient, *Rew. Sci. Inst.*, 41, 1509-1511, 1970.
103. Gündüz, M. and Hunt, J. D., The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems, *Acta Mat.*, 33, 9, 1651-1672, 1985.
104. Gündüz, M. and Hunt, J. D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg Systems, *Acta Mat.*, 37, 1839-1845, 1989.
105. Maraşlı, N., Şişman, H. ve Gündüz, M., Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, *Marmara Ün. Fen Bil. Dergisi*, 7, 41-48, 1990.
106. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K. and Arslan, B., Solid-Liquid Interface Energies in the Succinonitrile and Succinonitrile-Carbon Tetrabromide Eutectic System, *J. Cryst. Grow.*, 247, 3-4, 613-622, 2003.
107. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Şişman, H. and Gündüz M., Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, *J. Cryst. Grow.*, 194, 119-124, 1998.
108. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırılı E. and Gündüz, M., Solid-Liquid Surface Energy of Campene, *Mat. Sci. Eng.*, A-270, 343-348, 1999.
109. Uçkan, A., İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.
110. Büyük, U., Erol, M., Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Succinonitrile-Pyrene Eutectic System, *Mat. Lett.*, 59, 22, 2953-2958, 2005.
111. Büyük, U., Maraşlı, N., Interfacial energies of carbon tetrabromide, *Current Appl. Phys.*, 9359-366, 2009.
112. Büyük, U., Yüceer, K., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N. Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies in The Organic Monotectic Alloys, *Surf. Rev. and Lett.*, 16, 2, 203-214, 2009.
113. Büyük, U., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of Dichlorobenzene, *J. Phys: Condensed Mat.*, 19, 116202-116213, 2007.
114. Keşlioğlu, K., Büyük, U., Erol, M., Maraşlı, N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with

- the Succinonitrile-(D) Camphor Eutectic Liquid, J. Mater. Sci., 41, 7939-7943, 2006.
115. Pehlivanoglu, T., Büyük, U., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., Thermochim. Acta, 463, 44-52, 2007.
 116. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid D-Camphor Solution in Equilibrium with Succinonitrile D-Camphor Eutectic Liquid, Scripta Mater., 55, 235-238, 2006.
 117. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Succinonitrile in Equilibrium with Succinonitrile-Dichlorobenzene Eutectic Liquid, Thermochim. Acta, 445, 86-91, 2006.
 118. Akbulut, S., Ocak, Y., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in the Pyrene Succinonitrile Monotectic System, J. Phys: Condensed Mat., 18, 8403-8412, 2006.
 119. Akbulut, S., Ocak, Y., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of Pyrene, J. Appl. Phys., 100, 123505-123512, 2006.
 120. Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Determination of Interfacial Energies in the Aminomethylpropanediol-Neopentylglycol Organic Alloy, Appl. Surf. Sci., 255, 3594-3599, 2009.
 121. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of Neopentylglycol, J. Colloid and Interf. Sci., 320, 555-562, 2008.
 122. Saatçi, B., İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
 123. Erol, M., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Solid-Liquid Interfacial Energy of Bismuth in the Bi-Cd Eutectic System, Scripta Mater., 51, 131-136, 2004.
 124. Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N., Gündüz, M., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Cd in Bi-Cd Liquid Solutions, j.jallcom., 385, 207-213, 2004.
 125. Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Zn in Equilibrium with the Zn-Mg Eutectic Liquid, Metal. and Mater. Trans. A, Volume 38A, July 2007, 1539.
 126. Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of the Solid Mg_2Zn_{11} Phase in Equilibrium with Zn-Mg Eutectic Liquid, J. Phys.: Condens. Matter, 19, 176003, 14pp, 2007.

127. Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Solid-Liquid Interfacial Energy of the Eutectoid β Phase in the Al-Zn Eutectic System, *Mat. Sci. and Eng. A*, 369, 1-2, 294-301, 2004.
128. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya H. and Çadırlı, E., Solid-Liquid Interfacial Energy in the Al-Ti System, *Mat. Lett.*, 58, 24, 3067-3073, 2004.
129. Keşlioğlu K., Maraslı N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with The Zn-Al Eutectic Liquid, *Metal. and Mater. Trans. A*, 35a (12), 3665-3672, 2004.
130. Saatçi, B., Pamuk, H., Experimental Determination of Solid-Liquid Surface Energy for Solid Cd in Cd-Zn Liquid Solutions, *Condensed Mat.*, 2007.
131. Saatçi, B., Çimen, S., Pamuk, H. and Gündüz, M., The Interfacial Free Energy of Solid Sn on the Boundary Interface with Liquid Cd-Sn Eutectic Solution, 19, 326219, 11pp, 2007.
132. Meydaneri, F., Saatçi, B., Gündüz, M., Özdemir, M., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Zn in the Zn-Cd Eutectic System, *Surf. Sci.*, 601, 2171, 2007.
133. Keşlioğlu, K., Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Kaya, H., Determination of Interfacial Energies for Solid Al Solution in Equilibrium with the Al-Cu-Ag Liquid, *Met. and Mater. Inter.*, (in pres).
134. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Kaya, H., Interfacial energies of solid Ag_2Al solution in the CuAl_2 - Ag_2Al system, *Chin. Phys. B*, Vol 18, No 9, 2009.
135. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırlı, E., Determination of Interfacial Energies of Solid Sn Solution in the In-Bi-Sn Ternary alloy, *Mat. Char.*, 60, 183-192, 2009.
136. Büyük, U., Engin, S., Maraşlı, N., Novel Experimental Tecnique to Observe the Equilibrated Grain Boundary Groove Shapes in Opaque Alloys, *j.jallcom.*, 476, 213-219, 2009.
137. Engin, S., Büyük, U., Maraşlı, N., Determination of Interfacial Energies in the Al-Ag and Sn-Ag Alloys by Using Bridgman Type Solidification Apparatus, *j.jallcom.*, 488, 138-143, 2009.
138. Granasy, L. and Tegze, M., *Mater. Sci. Forum*, 77, 243-256, 1991.
139. Morris, J. R., Lu, Z. Y. and Ho, K. M., *Interf. Sci.*, 10, 143-148, 2002.

140. Quinson, J. F., Brun, M. and Eyraud, C., Liquid to solid phase transformation of divided aluminium, *J. Chem. Phys.*, 76, 10, 857-865, 1979.
141. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud J. C. and Desre, J., Tension Interfaciale Solide-liquide des Systemes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In, *J. Cryst. Grow.*, 33, 105, 1976.
142. Ewing, R. H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distributions Function-Further Calculations, *Phil. Mag.*, 25, 779-784, 1972.
143. Vinet, B., Magnusson L., Fredriksson H. and Derse P., *J. Colloid Interf. Sci.*, 255, 363, 2002.
144. Skripov, V. P., Koverda V. P. and Batorin G. T., *Chem. Abstr.* 80, 149504, 1974.
145. Prepezko, J. H., Rasmussen, K. H., Anderson, I. E. and Loper, C. R., Undercooling of Low-melting metals and Alloy, *Solidification and Casting of Metals*, 169, Metals Society, London, 1979.
146. Passerone, A., Sangiorgi, R, Eustathopoulos, N. and Derse, P., *Met. Sci.* 13, 359, 1979.
147. Mc Elroy, D. L. and Moore, J. P., *Radial Heat Flow Methods for the Measurements of the Thermal Conductivity of Solids*, (R. P. Tye. Ed.), Vol. 1, Chapter 4, 185-239, Academic Press, London, 1969.
148. Kumikov, V. K. and Khokonov, K. B., *J. Appl. Phys.*, 54, 1346, 1983.
149. Hollomon, H. and Turnbull D., *Prog. Met. Phys.* 4, 333, 1953.
150. Stalder, I., and Bilgram, J. H., *J. Chem. Phys.* 118, 7981, 2003.
151. Coombes, C. J., *J. Phys. F (Met. Phys.)* 2, 441, 1972.
152. Taylor, J. W., *The Surface Energies of the Alkali Metals*, *Phil. Mag.*, 46, 867-876, 1955.
153. Liu, R. P., Volkman T. and Herlach D. M., *Acta Mater.* 49, 439, 2001.
154. Hoyt, J. J., Asta, M. and Karma, A., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5530, 2001.
155. Thomas, J. D. and Staveley, A. K., *A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids*, *J. Chem. Soc.*, 4569, 1952.
156. Hobbs, P. V., Ketcham, W. M., and Riehl, N., et. al. (eds.), *Physics of Ice*, Plenum Pres, New York, p. 95, 1965.
157. Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud, J. C. and Desre, J., *J. Chim. Phys.*, 71, 1465, 1974.

158. Ocak, Y., Akbulut, S., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Böyük, U., Kaya, H., Çadırılı, E., Interfacial Energy of Solid Bismuth in Equilibrium with Bi-In Eutectic Liquid at 109.5 Degrees °C Equilibrating Temperature, *Met. and Mater. Inter.*, 14, 177-187, 2008.
159. Maraşlı, N., Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Böyük, U., Kaya, H., Çadırılı, E., Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in the In-Bi Eutectic Alloy at Low Melting Temperature, *J. Phys.-Condensed Mat.*, 19, 506102, 2007.
160. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Böyük, U., Çadırılı, E., Kaya, H., Interfacial Energy of Solid In_2Bi Intermetallic Phase in Equilibrium with In-Bi Eutectic Liquid at 72 Degrees C Equilibrating Temperature, *Mater. Char.*, 59, 1101-1110, 2008.
161. Saatçi, B., İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
162. Bulla, A., Carreno-Bodensiek, C., Pustal, B., Berger, R., Bührig- Polaczek, A., Ludwig, A., Determination of the Solid-Liquid Interface Energy in the Al-Cu-Ag System, *Metall. Mater. Trans. A* 38, 1956, 2007.
163. Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H., Çadırılı, E., Determination of Solid-Liquid Interfacial Energies in the In-Bi-Sn Ternary Alloy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 175302, 10pp, 2008.
164. Geçkinli, A.E., Metalografi, I. Kısım, İTÜ Kütüphanesi, (1989).
165. Hansen, M., Anderko, K., Constitutions of Binary Alloys, p.633, New York: McGraw-Hill Book Company, 1958.
166. Tassa, M., Hunt, J.D., The Measurement of Al-Cu Dendrite Tip and Eutectic Interface Temperatures and Their Use for Predicting the Extent of the Eutectic Range. *J. Cryst. Grow.*, 34-38, 1976.
167. Kaygısız, Y., Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., Thermal Conductivity and Interfacial Energies of Solid Sn in the Sn-Cu Alloy, *J. Mater. Sci.*, 2009.
168. Touloukian, Y.S., Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, vol. 1. Washington: New York, p. 400, 1970.
169. Touloukian, Y.S., Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, vol. 1. Washington: New York, p. 404, 1970.

EK-1
K-Tipi Nikel-Crom/Nikel-Aluminyum İçin Uluslararası Termal çift Referans
Tablosu (μV), (Referans sıcaklık, $^{\circ}C$)

$^{\circ}C$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-270	-6458									
-260	-6441	-6444	-6446	-6448	-6450	-6452	-6453	-6455	-6456	-6457
-250	-6404	-6408	-6413	-6417	-6421	-6425	-6429	-6432	-6435	-6438
-240	-6344	-6351	-6358	-6364	-6371	-6377	-6382	-6388	-6394	-6399
-230	-6262	-6271	-6280	-6289	-6297	-6306	-6314	-6322	-6329	-6337
-220	-6158	-6170	-6181	-6192	-6202	-6213	-6223	-6233	-6243	-6253
-210	-6035	-6048	-6061	-6074	-6087	-6099	-6111	-6123	-6135	-6147
-200	-5891	-5907	-5922	-5936	-5951	-5965	-5980	-5994	-6007	-6021
-190	-5730	-5747	-5763	-5780	-5796	-5813	-5829	-5845	-5860	-5876
-180	-5550	-5569	-5587	-5606	-5624	-5642	-5660	-5678	-5695	-5712
-170	-5354	-5374	-5394	-5414	-5434	-5454	-5474	-5493	-5512	-5531
-160	-5141	-5163	-5185	-5207	-5228	-5249	-5291	-5292	-5313	-5333
-150	-4912	-4936	-4959	-4983	-5006	-5029	-5051	-5074	-5097	-5119
-140	-4669	-4694	-4719	-4743	-4768	-4792	-4817	-4841	-4865	-4889
-130	-4410	-4437	-4463	-4489	-4515	-4541	-4567	-4593	-4618	-4644
-120	-4138	-4166	-4193	-4221	-4248	-4276	-4303	-4330	-4357	-4384
-110	-3852	-3881	-3910	-3939	-3968	-3997	-4025	-4053	-4082	-4110
-100	-3553	-3584	-3614	-3644	-3674	-3704	-3734	-3764	-3793	-3823
-90	-3242	-3274	-3305	-3337	-3368	-3399	-3430	-3461	-3492	-3523
-80	-2920	-2953	-2985	-3018	-3050	-3082	-3115	-3147	-3179	-3211
-70	-2586	-2620	-2654	-2687	-2721	-2754	-2788	-2821	-2854	-2887
-60	-2243	-2277	-2312	-2347	-2381	-2416	-2450	-2484	-2518	-2552
-50	-1889	-1925	-1961	-1996	-2032	-2067	-2102	-2137	-2173	-2208
-40	-1527	-1563	-1600	-1636	-1673	-1709	-1745	-1781	-1817	-1853
-30	-1156	-1193	-1231	-1268	-1305	-1342	-1379	-1416	-1453	-1490
-20	-777	-816	-854	-892	-930	-968	-1005	-1043	-1081	-1118
-10	-392	-431	-469	-508	-547	-585	-624	-662	-701	-739
0	0	-39	-79	-118	-157	-197	-236	-275	-314	-353
0	0	39	79	119	158	198	238	277	317	357
10	397	437	477	517	557	597	637	677	718	758
20	798	838	879	919	960	1000	1041	1081	1122	1162
30	1203	1244	1285	1325	1366	1407	1448	1489	1529	1570
40	1611	1652	1693	1734	1776	1817	1858	1899	1940	1981
50	2022	2064	2105	2146	2188	2229	2270	2312	2353	2394
60	2436	2477	2519	2560	2601	2643	2684	2726	2767	2809
70	2850	2892	2933	2975	3016	3058	3100	3141	3183	3224
80	3266	3307	3349	3390	3432	3473	3515	3556	3598	3639
90	3681	3722	3764	3805	3847	3888	3930	3971	4012	4054
100	4095	4137	4178	4219	4261	4302	4343	4384	4426	4467
110	4508	4549	4590	4632	4673	4714	4755	4796	4837	4878
120	4919	4960	5001	5042	5083	5124	5164	5205	5246	5287
130	5327	5368	5409	5450	5490	5531	5571	5612	5652	5693
140	5733	5774	5814	5855	5895	5936	5976	6016	6067	6097

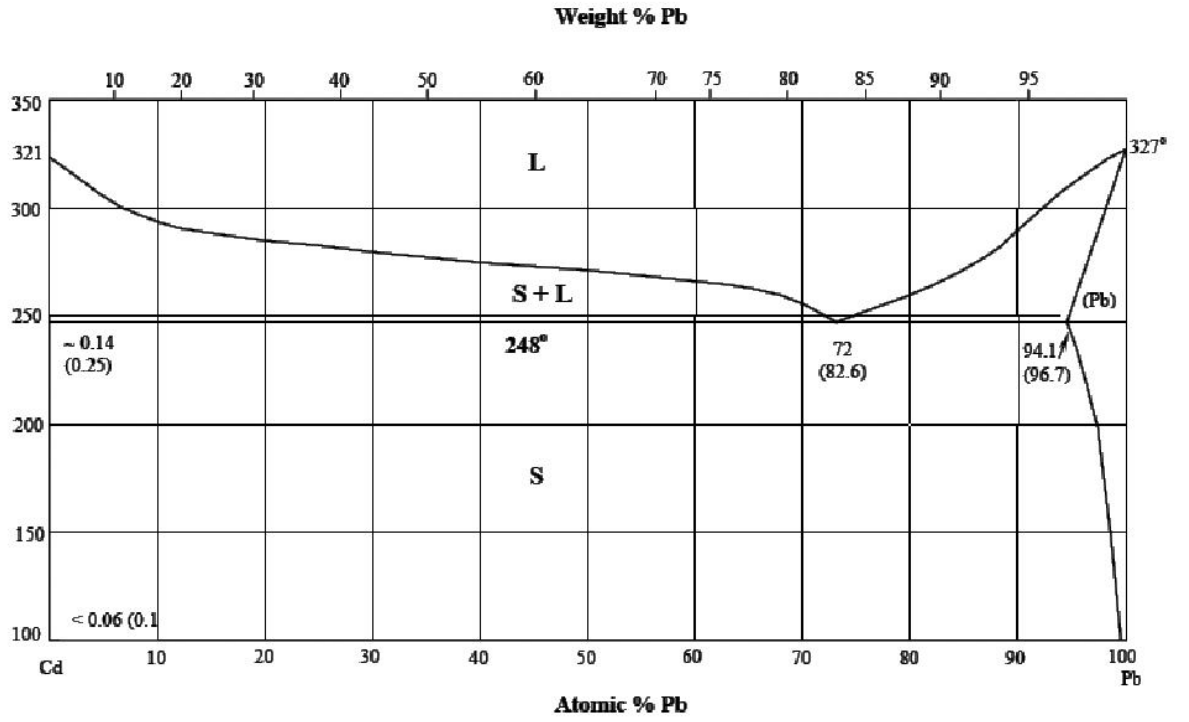
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
150	6137	6177	6218	6258	6298	6338	6378	6419	6459	6499
160	6539	6579	6619	6659	6699	6739	6779	6819	6859	6899
170	6939	6979	7019	7059	7099	7139	7179	7219	7259	7299
180	7338	7378	7418	7458	7498	7538	7578	7618	7658	7697
190	7737	7777	7817	7857	7897	7937	7977	8017	8057	8097
200	8137	8177	8216	8256	8296	8336	8376	8416	8456	8497
210	8537	8577	8617	8657	8697	8737	8777	8817	8857	8898
220	8938	8978	9018	9058	9099	9139	9179	9220	9260	9300
230	9341	9381	9421	9462	9502	9543	9583	9624	9664	9705
240	9745	9786	9826	9867	9907	9948	9989	10029	10070	10111
250	10151	10192	10233	10274	10315	10355	10396	10437	10478	10519
260	10560	10600	10641	10682	10723	10764	10805	10846	10887	10928
270	10969	11010	11051	11093	11134	11175	11216	11257	11298	11339
280	11381	11422	11463	11504	11546	11587	11628	11669	11711	11752
290	11793	11835	11876	11918	11959	12000	12042	12083	12125	12166
300	12207	12249	12290	12332	12373	12415	12456	12498	12539	12581
310	12623	12664	12706	12747	12789	12831	12872	12914	12955	12907
320	13039	13080	13122	13164	13205	13247	13289	13331	13372	13414
330	13456	13497	13539	13581	13623	13665	13706	13748	13790	13832
340	13874	13915	13957	13999	14041	14083	14125	14167	14208	14250
350	14292	14334	14376	14418	14460	14502	14544	14586	14628	14670
360	14712	14754	14796	14838	14880	14922	14964	15006	15048	15090
370	15132	15174	15216	15258	15300	15342	15384	15426	15468	15510
380	15552	15594	15636	15679	15721	15763	15805	15847	15889	15931
390	15974	16016	16058	16100	16142	16184	16227	16269	16311	16353
400	16395	16438	16480	16522	16564	16607	16649	16691	16733	16776
410	16818	16860	16902	16945	16987	17029	17072	17114	17156	17199
420	17241	17283	17326	17368	17410	17453	17495	17537	17580	17622
430	17664	17707	17749	17792	17834	17876	17919	17961	18004	18046
440	18088	18131	18173	18216	18258	18301	18343	18385	18428	18470
450	18513	18555	18598	18640	18683	18725	18768	18810	18853	18895
460	18938	18980	19023	19065	19108	19150	19193	19235	19278	19320
470	19363	19405	19448	19490	19533	19576	19618	19661	19703	19746
480	19788	19831	19873	19916	19959	20001	20044	20086	20129	20172
490	20214	20257	20299	20342	20385	20427	20470	20512	20555	20598
500	20640	20683	20725	20768	20811	20853	20896	20938	20981	21024
510	21066	21109	21152	21194	21237	21280	21322	21365	21407	21450
520	21493	21535	21578	21621	21663	21706	21749	21791	21834	21876
530	21919	21962	22004	22047	22090	22132	22175	22218	22260	22303
540	22346	22388	22431	22473	22516	22559	22601	22644	22687	22729
550	22772	22815	22857	22900	22942	22985	23028	23070	23113	23156
560	23198	23241	23284	23326	23369	23411	23454	23497	23539	23582
570	23624	23667	23710	23752	23795	23837	23880	23923	23965	24008
580	24050	24093	24136	24178	24221	24263	24306	24348	24391	24434
590	24476	24519	24561	24604	24646	24689	24731	24774	24817	24859

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
600	24902	24944	24987	25029	25072	25114	25157	25199	25242	25284
610	25327	25369	25412	25454	25497	25539	25582	25624	25666	25709
620	25751	25794	25836	25879	25921	25964	26006	26048	26091	26133
630	26176	26218	26260	26303	26345	26387	26430	26472	26515	26557
640	26599	26642	26684	26726	26769	26811	26853	26896	26938	26980
650	27022	27065	27107	27149	27192	27234	27276	27318	27361	27403
660	27445	27487	27529	27572	27614	27656	27698	27740	27783	27825
670	27867	27909	27951	27993	28035	28078	28120	28162	28204	28246
680	28288	28330	28372	28414	28456	28498	28540	28583	28625	28667
690	28709	28751	28793	28835	28877	28919	28961	29002	29044	29086
700	29128	29170	29212	29254	29296	29338	29380	29422	29464	29505
710	29547	29589	29631	29673	29715	29756	29798	29840	29882	29924
720	29965	30007	30049	30091	30132	30174	30216	30257	30299	30341
730	30383	30424	30466	30508	30549	30591	30632	30674	30716	30757
740	30799	30840	30882	30924	30965	31007	31048	31090	31131	31173
750	31214	31256	31297	31339	31380	31422	31463	31504	31546	31587
760	31629	31670	31712	31753	31794	31836	31877	31918	31960	32001
770	32042	32084	32125	32166	32207	32249	32290	32331	32372	32414
780	32455	32496	32537	32578	32619	32661	32702	32743	32784	32825
790	32866	32907	32948	32990	33031	33072	33113	33154	33195	33236
800	33277	33318	33359	33400	33441	33482	33523	33564	33604	33645
810	33686	33727	33768	33809	33850	33891	33931	33972	34013	34054
820	34095	34136	34176	34217	34258	34299	34339	34380	34421	34461
830	34502	34543	34583	34624	34665	34705	34746	34787	34827	34868
840	34909	34949	34990	35030	35071	35111	35152	35192	35233	35273
850	35314	35354	35395	35435	35476	35516	35557	35597	35637	35678
860	35718	35758	35799	35839	35880	35920	35960	36000	36041	36081
870	36121	36162	36202	36242	36282	36323	36363	36403	36443	36483
880	36524	36564	36604	36644	36684	36724	36764	36804	36844	36885
890	36925	36965	37005	37045	37085	37125	37165	37205	37245	37285
900	37325	37365	37405	37445	37484	37524	37564	37604	37644	37684
910	37724	37764	37803	37843	37883	37923	37963	38002	38042	38082
920	38122	38162	38201	38241	38281	38320	38360	38400	38439	38479
930	38519	38558	38598	38638	38677	38717	38756	38796	38836	38875
940	38915	38954	38994	39033	39073	39112	39152	39191	39231	39270
950	39310	39349	39388	39428	39467	39507	39546	39585	39625	39664
960	39703	39743	39782	39821	39861	39900	39939	39979	40018	40057
970	40096	40136	40175	40214	40253	40292	40332	40371	40410	40449
980	40488	40527	40566	40605	40645	40684	40723	40762	40801	40840
990	40879	40918	40957	40996	41035	41074	41113	41152	41191	41230
1000	41269	41308	41347	41385	41424	41463	41502	41541	41580	41619
1010	41657	41696	41735	41774	41813	41851	41890	41929	41968	42006
1020	42045	42084	42123	42161	42200	42239	42277	42316	42355	42393
1030	42432	42470	42509	42548	42586	42625	42663	42702	42740	42779
1040	42817	42856	42894	42933	42971	43010	43048	43087	43125	43164

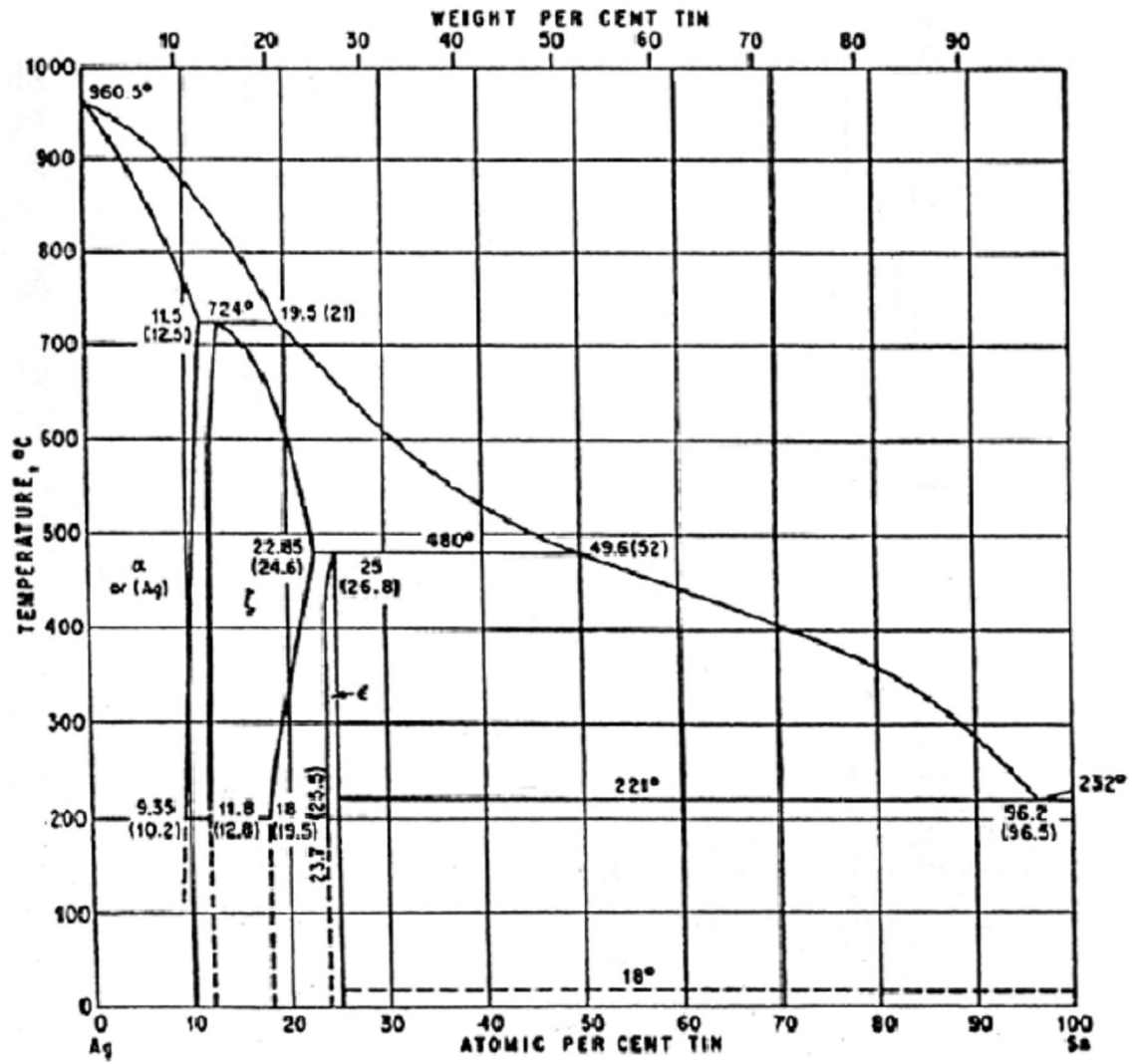
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1050	43202	43240	43279	43317	43356	43394	43432	43471	43509	43547
1060	43585	43624	43662	43700	43739	43777	43815	43853	43891	43930
1070	43968	44006	44044	44082	44121	44159	44197	44235	44273	44311
1080	44349	44387	44425	44463	44501	44539	44577	44615	44653	44691
1090	44729	44767	44805	44843	44881	44919	44957	44995	45033	45070
1100	45108	45146	45184	45222	45260	45297	45335	45373	45411	45448
1110	45486	45524	45561	45599	45637	45675	45712	45750	45787	45825
1120	45863	45900	45938	45975	46013	46051	46088	46126	46163	46201
1130	46238	46275	46313	46350	46388	46425	46463	46500	46537	46575
1140	46612	46649	46687	46724	46761	46799	46836	46873	46910	46948
1150	46985	47022	47059	47096	47134	47171	47208	47245	47282	47319
1160	47356	47393	47430	47468	47505	47542	47579	47616	47653	47689
1170	47726	47763	47800	47837	47874	47911	47948	47985	48021	48058
1180	48095	48132	48169	48205	48242	48279	48316	48352	48389	48426
1190	48462	48499	48536	48572	48609	48645	48682	48718	48755	48792
1200	48828	48865	48901	48937	48974	49010	49047	49083	49120	49156
1210	49192	49229	49265	49301	49338	49374	49410	49446	49483	49519
1220	49555	49591	49627	49663	49700	49736	49772	49808	49844	49880
1230	49916	49952	49988	50024	50060	50096	50132	50168	50204	50240
1240	50276	50311	50347	50383	50419	50455	50491	50526	50562	50598
1250	50633	50669	50705	50741	50776	50812	50847	50883	50919	50954
1260	50990	51025	51061	51096	51132	51167	51203	51238	51274	51309
1270	51344	51380	51415	51450	51486	51521	51556	51592	51627	51662
1280	51697	51733	51768	51803	51838	51873	51908	51943	51979	52014
1290	52049	52084	52119	52154	52189	52224	52259	52294	52329	52364
1300	52398	52433	52468	52503	52538	52573	52608	52642	52677	52712
1310	52747	52781	52816	52851	52886	52920	52955	52989	53024	53059
1320	53093	53128	53162	53197	53232	53266	53301	53335	53370	53404
1330	53439	53473	53507	53542	53576	53611	53645	53679	53714	53748
1340	53782	53817	53851	53885	53920	53954	53988	54022	54057	54091
1350	54125	54159	54193	54228	54262	54296	54330	54364	54398	54432
1360	54466	54501	54535	54569	54603	54637	54671	54705	54739	54773
1370	54807	54841	54875							

EK-2

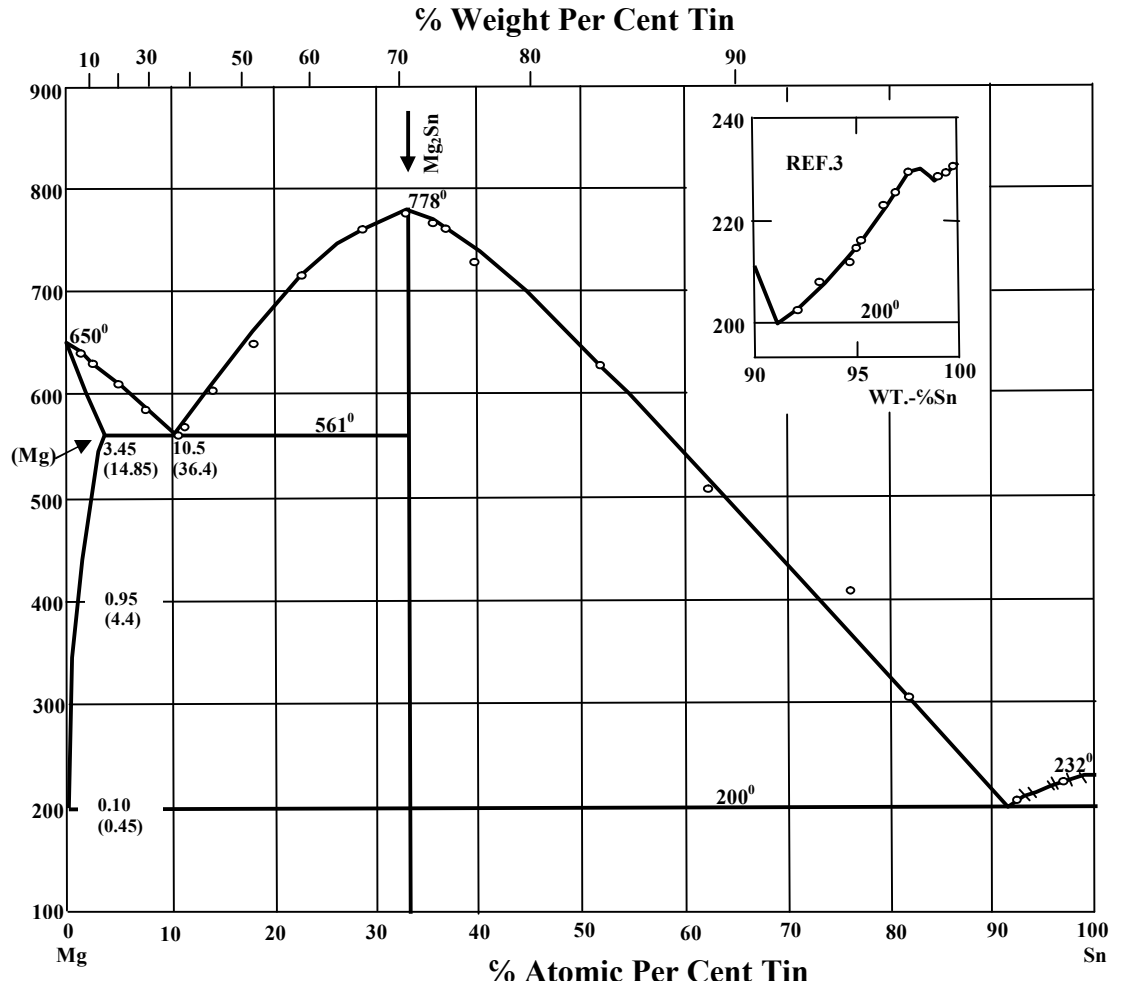
EK-2.a. Pb-Cd Alaşımının Faz Diyagramı [165].



EK-2.b. Ag-Sn Alaşımının Faz Diyagramı [165].



EK-2.c. Mg-Sn Alaşımının Faz Diyagramı [165].



EK-3**Qbasic Dilinde Yazılmış ve Gibbs-Thomson Sabiti, Γ 'yı Hesaplamada 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

1982’de Ankara’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kırıkkale’de tamamladı. 2000-2004 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü bitirdi. 2006 yılında “Saydam Olmayan Malzemelerde Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Hesaplanması” başlıklı tez çalışması ile Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora programına başladı. Halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.

Adres:Erciyes Üniversitesi

Fen-Edeb. Fak., Fizik Bölümü

38039-Kayseri

Email: meydaneri@yahoo.com

meydaneri@hotmail.com

**Pb-Cd, Mg-Sn ve Al-Sn İKİLİ METALİK ALAŞIMLARINDA ISI İLETKENLİK
KATSAYILARININ VE ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI**

Proje No: FBD-09-846

Bu proje kapsamında çıkan çalışmalar ;

1. **Fatma Meydaneri**, Buket Saatçi, Thermal coefficients and thermal conductivities of solid and liquid phases for pure Ag, pure Sn, their binary alloys, International Journal of Engineering Research and Development, Vol.2, No.1, January 2010.

2. **F. Meydaneri**, M. Özdemir, B. Saatçi, A. Ülgen “Experimental Determination of Solid-Liquid Surface Energy for Cd Solid Solution in Pb-Cd Liquid Solutions”, Turkish Physical Society 25. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 487, 25-29 August 2008.

3. **F. Meydaneri**, M. Özdemir, B. Saatçi, M. Gündüz, “Thermal Conductivity of Solid Phase in Mg-98 wt. % Sn Binary Alloy, Turkish Physical Society 25. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 489, 25-29 August 2008.

4. **F. Meydaneri**, M. Özdemir, B. Saatçi, M. Gündüz, “Thermal Conductivities of Solid and Liquid Phases in Mg-Sn Binary Alloys”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 488, 24-27 September 2009.

5. **F. Meydaneri**, M. Özdemir, B. Saatçi, “Thermal Conductivities of Solid and Liquid Phases in Ag-Sn Binary Alloys”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 487, 24-27 September 2009.

6. **F. Meydaneri**, B. Saatçi, M. Özdemir, M. Arı, S. Durmuş, “Structural And Transport Properties of Sn-Mg Alloys”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 486, 24-27 September 2009.

7. E. Gerçekçioğlu, E. Dağışan, **F. Meydaneri**, E. Altuner, B. Saatçi, “Mg-Sn ve Ag-Sn İkili Metalik Alaşımlarının Bileşime Bağlı Mikrosertlik Ölçümleri”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 479, 24-27 September 2009.

8. **F. Meydaneri**, M. Özdemir, B. Saatçi, “Thermal Conductivities of Solid and Liquid Phases in Al-Sn Binary Alloys”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, (Bodrum) Turkey, p. 151, 24-27 September 2009.

9. **Fatma Meydaneri**, Mehmet Özdemir, Buket Saatçi, Murat Lüy, “Ag-Sn İkili Metalik Alaşımında Katı Sn Fazı İçin Katı-Sıvı ve Tane Arayüzey Enerjilerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi”, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, (Ankara), P36, Gazi Üniv. , 6 Kasım 2009.

10. Mehmet Özdemir, **Fatma Meydaneri**, Buket Saatçi, “Mg-Sn Aalaşım Sisteminde Katı Sn Fazı İçin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçülmesi”, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, (Ankara), P37, Gazi Üniv. , 6 Kasım 2009.

Ayrıca bu çalışmaların dışında proje kapsamında Uluslararası Hakemli dergiye gönderilen ve hala sonucu gelmeyen üç adet yurt dışı çalışmada bulunmaktadır. Çalışmadan şu an itibarıyla hala bir sonuç gelmemiştir. Bu nedenle çalışmanın ismi burada belirtilmemektedir.

Thermal Coefficients and Thermal Conductivities of Solid and Liquid Phases for Pure Ag, Pure Sn and Their Binary Alloys

Fatma Meydaneri¹ and Buket Saatçi^{1*}

¹ Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Erciyes University, 38039, Kayseri, Turkey.
Fax: +90 352 437 49 33 Phone: +90 352 437 49 01 / 33 122 meydaneri@yahoo.com, bayender@erciyes.edu.tr

Abstract - The variations of thermal conductivities of solid phases versus temperature for pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys were measured with a radial heat flow apparatus. The thermal conductivities of the solid phases at their melting temperature were also found to be 0.606 ± 0.06 , 0.84 ± 0.09 , 0.69 ± 0.07 W/K.cm. From the graphs of the solid phases thermal conductivity variations versus temperature, temperature coefficients for pure Sn, pure Ag and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys were found to be 0.00098, 0.00024, 0.00087, 0.0014 K^{-1} , respectively. The thermal conductivity ratios of liquid phase to solid phase for the pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag binary alloy at their melting temperature were found to be 1.11 and 1.09 with a Bridgman type directional solidification apparatus. Thus the thermal conductivities of liquid phases for pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag binary alloy at their melting temperature were evaluated to be 0.67 and 0.92 W/K.cm, respectively by using the values of solid phase thermal conductivities, κ_s and the thermal conductivity ratios of liquid phase to solid phase, R.

Keyword: Thermal Conductivity, Radial Heat Flow, Directional Solidification, Ag-Sn Alloy, Thermal Coefficient.

1. Introduction

Recently, Sn-based alloys have been investigated intensively as potential alternative anode materials for lithium ion batteries because of its higher capacity storage than that of the carbonaceous anodes. Lowering the melting temperature of solder has been shown to be one of the key factors required for achieving lead-free electronics packaging. Lead-tin alloys have been used as soldering materials for a long time. However, lead is a heavy poisonous metal and can be harmful to human health. The European Union (EU) has promulgated directives, such as WEEE and RoHS, on 1 July 2006, to restrict the use of Pb in electronic products. Thus, there is an urgent demand for lead-free solders in the electronic industry. A low processing temperature is desirable for preventing heat damage to electronic devices during soldering, and this is a reason for the adoption of other low melting temperature alloys, i.e., Sn-Ag binary alloy and Ag-Sn ternary alloys [1-24]. The lead-tin alloy systems have been the most commonly used soldering materials in electronic interconnection and packaging because of their low cost and unique combination

of physical, chemical, mechanical properties, manufacturability and reliability. During soldering, the molten solders may react with substrates resulting in the formation of intermetallic compounds (IMC)(s) at the interface. It is well known that IMC(s) at the interface have significant effect on the performance of joints. Therefore, information on interfacial reaction between solder and substrate is fundamentally important for the reliability evaluation of electronic joints. Among these Sn-based alloys, Sn-Ag alloy is one of the most promising candidates for Pb-free solder [25-28]. There are many studies dedicated to the study of mechanical properties of lead-free solder materials, including tensile properties, better ductility, higher strength superior resistance to creep and thermal fatigue, under different conditions [29-37].

At high temperature, the microstructure of Sn-base solders would significantly change, and consequently their mechanical properties would be affected. Knowledge about the phase diagram and the thermo-dynamic properties of the studied alloy is required to predict the thermal behaviour, the microstructure evolution of the solder itself and the possible interfacial reactions between solder and substrate [5].

For pure Ag, pure Sn and their binary alloys do not satisfy some technologic parameters as working temperature, for example. The knowledge of the thermodynamics of materials provide fundamental information about the stability of phases and about the driving forces for chemical reactions and diffusion processes. Hence, the purpose of this study is to determine thermal coefficients and thermal conductivities of solid and liquid phases in order to estimated of some thermodynamic properties such as electrical resistivity ρ , Gibbs-Thomson coefficient (Γ), solid-liquid interfacial energy (σ_{SL}) and grain boundary energy (σ_{GB}). These data are of great importance for the development of electronic materials, interconnection technologies, sliding properties, especially in microelectronics and modern industry. Further, these thermal conductivity values will help to people doing the measurement and modeling of these kinds of thermophysical properties.

The thermal conductivity, κ , is one of the main fundamental properties of materials such as density, melting point, entropy, resistance, and crystal structure parameters and it plays a critical role in controlling the performance and

stability of materials. Thermal properties of materials are very important in many industrial applications. The investigation of thermal conductivity is a valuable tool for the study of transport mechanisms of alloys. Although the value of κ for pure materials was obtained theoretically and experimentally, there are not enough information and data available about the thermal conductivity of alloys. The values of κ for alloys change, as in pure materials, not only with temperature but also it changes by compositions of the materials. In the experimental determination of the thermal conductivity of solids, a number of different methods of measurements are required for different ranges of temperature and for various classes of materials having different ranges of thermal conductivity values. A particular method may thus be preferable over the others for a given material and temperature range, and no one method is suitable for all the required conditions of measurement. The various methods for the measurement of thermal conductivity fall in two categories: the steady state and none steady state methods. In the steady state methods of measurement, the specimen is subjected to a temperature profile that is time invariant, and the thermal conductivity is determined directly by measuring the rate of heat flow per unit area and temperature gradient after equilibrium has been reached. In the none steady state methods, the temperature distribution in the specimen varies with time, and the measurement of the rate of temperature change, which normally determines the thermal diffusivity, replaces the measurement of the rate of heat flow. The thermal conductivity is then calculated from the thermal diffusivity with a further knowledge of the density and specific heat of the material.

Many attempts have been made to determine the thermal conductivity values of solid and liquid phases in various materials by using different methods [38-53]. One of the common techniques for measuring the thermal conductivity of solids is the radial heat flow method. There are several different types of apparatus all employing radial heat flow. The classification is mainly based upon specimen geometry; i.e. cylindrical, spherical, ellipsoidal, concentric sphere, concentric cylinder, and plate methods. In present work was used the radial heat flow method. Because, the cylindrical radial heat flow method uses a specimen in the form of a right circular cylinder with a coaxial central hole, that contains either a heater or a heat sink, depending on whether the described heat flow direction is to be radially outward or inward [38]. Temperatures within the specimen are measured by thermocouples. This method was first used for measuring the thermal conductivity of solids for pure materials by Callendar and Nicolson [39] then this method was used by Niven [40] and Powell [41]. A review of radial heat flow methods was presented by McElroy and Moore [42] and this method was widely used for measuring the thermal conductivity of solids for various materials [43-53].

Firstly, the phase diagram of Ag-Sn binary alloy is given in Figure 1 [54]. Then, the dependence of thermal conductivity of solid phases on temperature for the pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys has been investigated. Secondly, the temperature coefficients

of the pure Sn, pure Ag and their binary alloys have been determined from the graph of the thermal conductivity versus temperature. Finally, the thermal conductivity ratios of liquid phases to solid phases at their melting temperatures have been determined to obtain the thermal conductivities of liquid phases for the pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys.

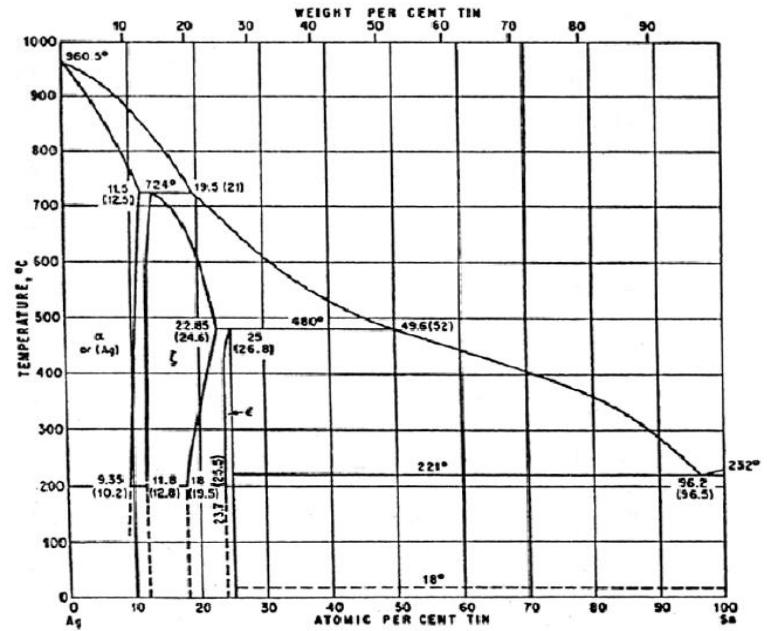


Fig. 1. The phase diagram of Ag-Sn binary alloy [54].

2. Experimental Procedure

2.1. Measurement of thermal conductivity of solid phases

In present work, the radial heat flow apparatus was chosen to determine the thermal conductivity of solids, because of its symmetrical characteristics. A radial heat flow apparatus, originally designed by Gündüz and Hunt [43, 44] and modified by Maraşlı and Hunt [45] were used to experimentally determine the thermal conductivity of solid phases. More details of the apparatus are described in reference [43-53], as shown Figure 2. The radial heat flow apparatus consists of a central heating element and a water cooling jacket. The central heating element was a 1.7 mm Kanthal A-1 wire inside a thin walled alumina tube (3 mm OD x 2 mm ID x 120 mm long) and was used to heat specimen from center. The water cooling jacket is made of stainless steel and was used to cool the outside of the specimen. To get radial heat flow, the specimen was heated from the centre and the outside of the specimen was kept cool with the water cooling jacket. The temperature gradient on the specimen could be changed by placing different materials into the gap between the specimen and the water cooling jacket.

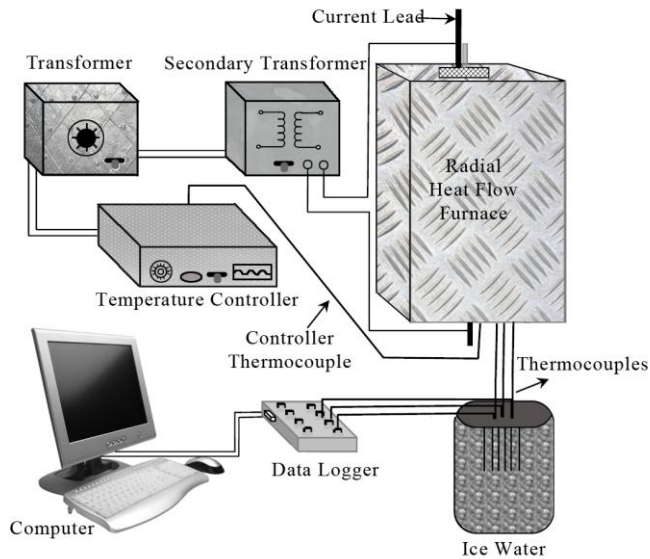


Fig. 2. Block diagram of radial heat flow system.

Consider a cylindrical specimen heated by a heating element along the axis at the center of the specimen. At the steady-state conditions, The radial temperature gradient in the cylindrical specimen is given by Fourier's law

$$G_s = \left(\frac{dT}{dr} \right) = - \frac{Q}{A\kappa_s} \quad (1)$$

where Q is the total input power from the centre of the specimen, A is the surface area of the specimen and κ_s is the thermal conductivity of the solid phase. Integration of the Equation (1) gives

$$\kappa_s = a_0 \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (2)$$

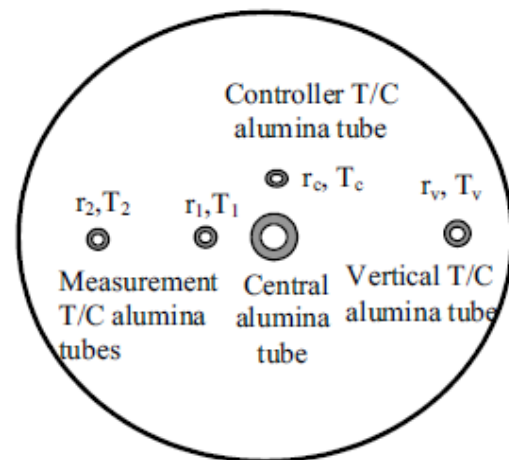
where $a_0 = \ln(r_2 - r_1) / 2\pi \ell$ is an experimental constant, ℓ is the length of the heating element, r_1 and r_2 are fixed distances from the centre of the sample, and T_1 and T_2 are temperatures at the fixed positions ($r_1 > r_2$) r_1 and r_2 , respectively.

$$\kappa_s = \frac{Q \ln(r_2 / r_1)}{2\pi \ell (T_1 - T_2)} \quad (3)$$

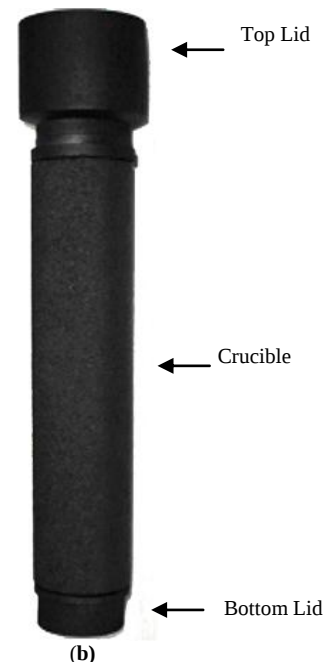
Equation (3) could be used to obtain the thermal conductivity of the solid phase by measuring the difference in temperature between the two fixed points for a given power level provided that the vertical temperature variation is minimum or zero [53]. If the value of Q , r_1 , r_2 , ℓ , T_1 and T_2 can be accurately measured for the well-characterized sample, then reliable κ_s values can be obtained [48].

The crucible was made from high purity graphite obtained from *Morganite* as symmetrical as possible to ensure that the isotherms were almost parallel to the central axis, as shown in Figure 3. (b). The crucible consisted of three parts, a

120 mm length of cylindrical tube, the top and the bottom lids. The lids were pushed tightly into the cylindrical tube. The cylindrical tube was 30 mm ID x 40 mm OD x 120 mm long. The top and bottom lids were made as symmetrical as possible. The top lid had four air or feeding holes, one vertical thermocouple hole and one central hole for the alumina tube. The bottom lid had five holes, three holes for the fixed thermocouples (one of them for the control unit, two others for measurement thermocouples), one for the vertical thermocouple and one for the central alumina tube, as shown in Figure 3. (c). The control unit thermocouple and one of the measurement thermocouples were placed 2-3 mm away from the central alumina tube, the control and the measurement thermocouple holes were drilled at 85.5° to the ends of the cylinder tube. The vertical (moveable) and one of the measurements thermocouple holes were drilled 12-15 mm away from the centre, as shown in Figure 3. (a).



(a)



(b)

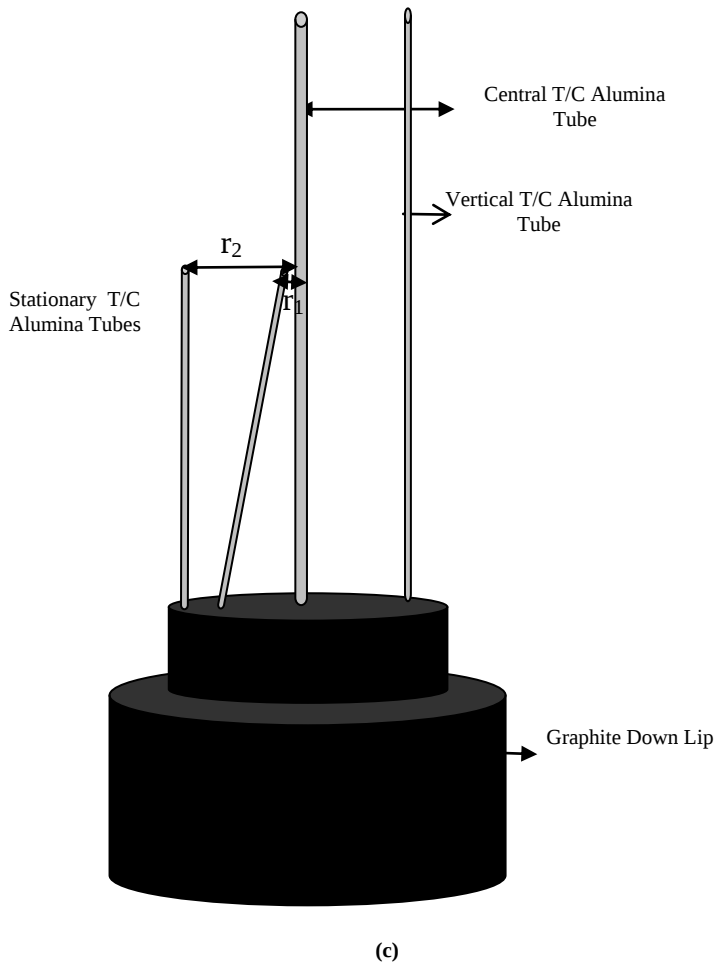


Fig. 3. (a). Transverse section of the sample. (b). Graphite crucible. (c). Longitudinal section of a part of the sample at the central of the specimen.

Sufficient amount of materials to produce an ingot of approximately 120 mm long and 30 mm in diameter were melted in a graphite crucible using the vacuum melting furnace by using 99.9 % pure Sn and 99.9 % pure Ag supplied by *Alfa Aesar*. The specific amount of metal was melted under the vacuum approximately 50 °C above the melting point of the alloys. Then it was stirred with a graphite plunger. After that, the molten metal was poured into the graphite crucible held in a specially constructed casting furnace at approximately 50 °C above the melting temperature of the alloys. It was then directionally solidified from the bottom to the top to ensure that the crucible was completely filled. The sample was then taken out from the casting furnace and placed into the radial heat flow apparatus.

The specimen was heated from the center using a single heating wire in steps of 20-50 °C up to 10 °C below the melting temperature and the outside of the specimen was kept cool with the water cooling jacket to get a radial temperature gradient. The length of the central heating wire was chosen to be slightly longer than the length of the specimen to make the vertical isotherms parallel to the axis. The gap between the cooling jacket and the specimen was filled with free running sand to get a large radial temperature gradient on the

specimen. The larger radial temperature gradient is desired to increase the experimental sensitivity for the solid phase thermal conductivity measurements. The temperature of the specimen was controlled with a Euroterm 9706 type controller and the temperature in the specimen was stable to ± 0.01 - 0.02 °C for at least 2 hours. At the steady state, the total input power and the temperatures of the stationary thermocouples were recorded with *Hewlett Packard 34401* type multimeters and *Pico TC-08* model data logger. The vertical isotherm for each setting was made parallel to the axis at the measurement region by moving the central heater up and down, as shown in Figure 4. After all the desired power setting and the temperature measurements had been completed during the heating procedure, the specimen was started in same steps cool to the room temperature.

Then the sample was moved from the furnace and cut transversely near the temperature measurement point, after that the specimen was ground and polished for the measurements of the r_1 and r_2 . The positions of the thermocouples were then photographed with digital camera placed in conjunction with an Olympus BH2 optical microscope and a graticule ($100 \times 0.01 = 1$ mm) was also photographed using the same objective. The photographs of the positions of the thermocouples and the graticule were superimposed on one another using *Adobe PhotoShop CS2* version software so that accurate measurement of the distances of stationary thermocouples could be made to an accuracy of ± 10 μ m. The transverse and longitudinal sections of the specimen were examined for the porosity, crack and casting defects to make sure that these would not introduce any errors to the measurements.

Experimental data for the thermal conductivity determination of solid phases for pure Sn and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys are given in Table 1, Table 2, Table 3. The variations of solid phase thermal conductivity versus temperature for pure Sn, pure Ag [56] and eutectic Sn-3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys are also shown in Figure 5.

2.2. Determination of the temperature coefficient

For a given composition, the dependence of the thermal conductivity of solid phase on temperature can be expressed as [57]

$$\kappa_s = \kappa_{s0} [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (4)$$

where κ_s is the thermal conductivity of the solid phase at the temperature T , κ_{s0} is the thermal conductivity at the initial temperature and α is the temperature coefficient. From Equation (4), the temperature coefficient, α is written as

$$\alpha = \frac{\kappa_s - \kappa_{s0}}{\kappa_{s0}(T - T_0)} = \frac{1}{\kappa_{s0}} \frac{\Delta\kappa}{\Delta T} \quad (5)$$

This means that the temperature coefficient, α can be obtained from the graph of thermal conductivity versus temperature. The values used in the determination of the temperature coefficient, α of solid phases are given in Table 4.

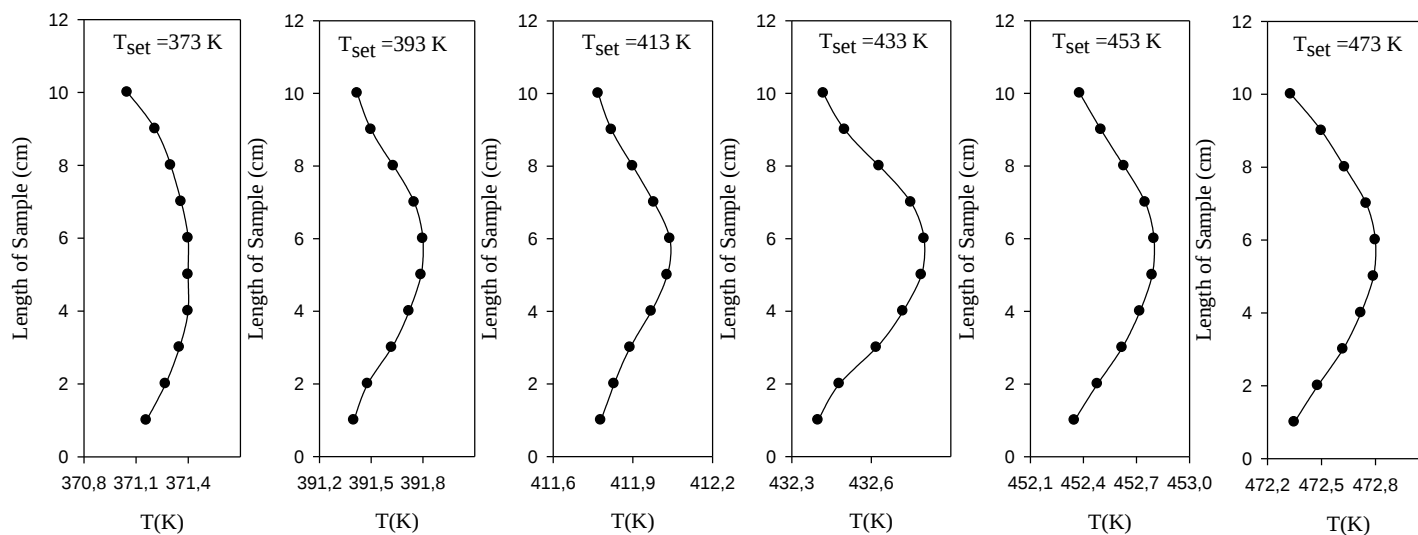


Fig. 4. Typical vertical temperature variations in the specimen at different setting temperatures for Sn.

Table 1. Experimental data for the thermal conductivity determination of solid pure Sn.

T (K)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	$\Delta T = T_1 - T_2$ (K)	κ_s (W/K.cm)
373	17.79	371.70	371.25	0.45	0.672
393	23.78	392.41	391.79	0.62	0.652
413	27.22	412.69	411.96	0.73	0.633
433	31.26	432.31	431.45	0.86	0.617
453	38.65	452.88	451.83	1.05	0.625
473	42.79	473.13	471.93	1.2	0.606

$$r_1 = 0.247 \text{ cm. } r_2 = 1.361 \text{ cm. } l = 15.5 \text{ cm. } a_0 = 0.017 \text{ cm}^{-1}$$

Table 2. Experimental data for the thermal conductivity determination of solid Sn-3.5 wt. % Ag alloy.

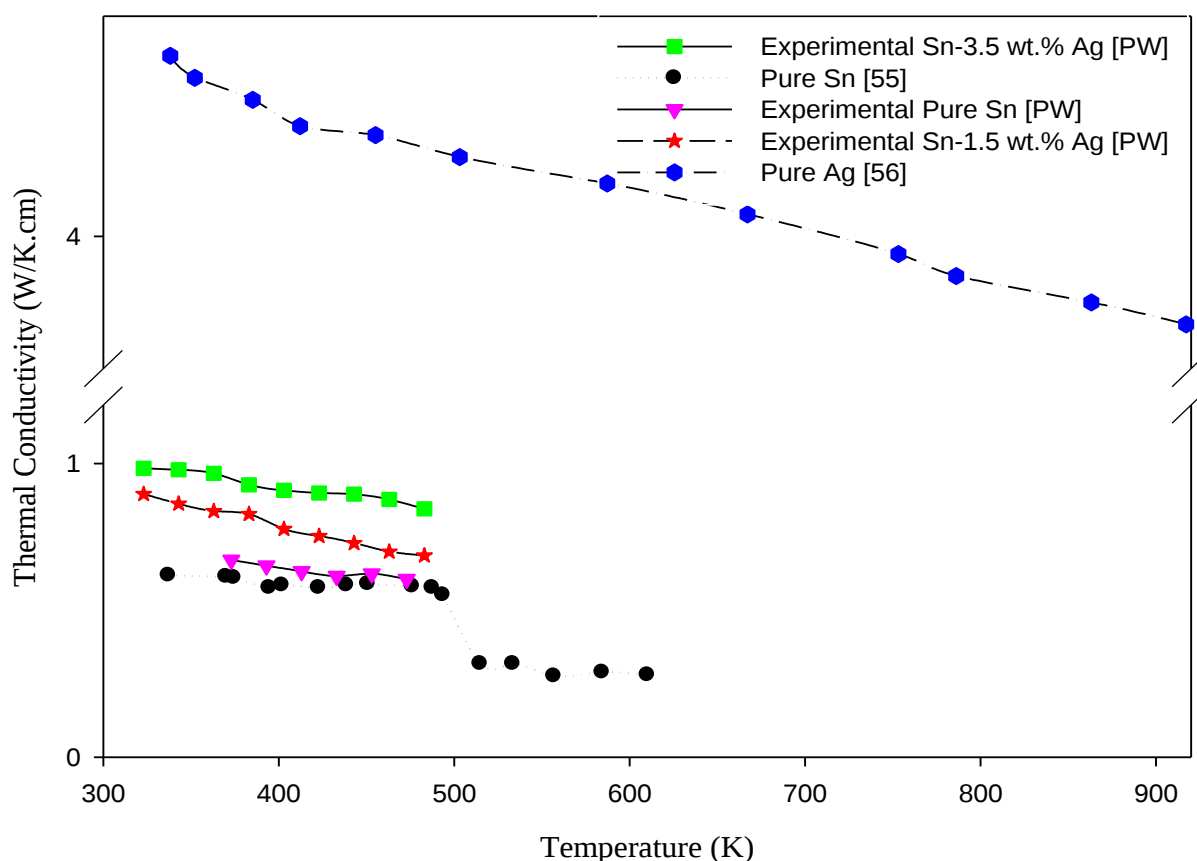
T (K)	Q (W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT (K)	κ_s (W/K.cm)
323	42.95	323.80	323.32	0.48	0.98
343	47.17	343.59	343.06	0.53	0.97
363	48.37	363.63	363.08	0.55	0.96
383	51.50	383.90	383.29	0.61	0.92
403	57.85	404.04	403.34	0.70	0.90
423	78.59	424.10	423.14	0.96	0.90
443	107.62	444.15	442.83	1.32	0.89
463	132.61	464.86	463.20	1.66	0.87
483	149.97	485.49	483.54	1.95	0.84

$$r_1 = 0.462 \text{ cm. } r_2 = 1.524 \text{ cm. } l = 16.4 \text{ cm. } a_0 = 0.011 \text{ cm}^{-1}$$

Table 3. Experimental data for the thermal conductivity determination of solid Sn-1.5 wt. % Ag alloy.

T(K)	Q(W)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	ΔT(K)	κ _s (W/K.cm)
323	9.43	323.69	323.49	0.20	0.89
343	15.90	343.57	343.22	0.35	0.86
363	26.49	364.06	363.46	0.60	0.83
383	32.69	383.98	383.23	0.75	0.82
403	41.73	404.38	403.36	1.02	0.77
423	55.15	423.51	422.12	1.39	0.75
443	64.50	443.78	442.10	1.68	0.72
463	75.92	464.83	462.77	2.06	0.70
483	90.14	486.35	483.88	2.47	0.69

$$r_1 = 0.239 \text{ cm. } r_2 = 1.565 \text{ cm. } l = 15.5 \text{ cm. } a_0 = 0.019 \text{ cm}^{-1}$$

**Fig. 5.** Thermal conductivities of pure Sn [55], pure Ag [56] and Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys versus temperature.**Table 4.** Temperature coefficient (α) obtained from the graph of thermal conductivity versus temperature.

System	κ_{s0} (W/K.cm)	κ_s (W/K.cm)	T ₀ (K)	T (K)	α (K ⁻¹)
Pure Sn	0.672	0.606	373	473	0.00098
Pure Ag	4.41	3.80	338.2	917.2	0.00024
Sn- 3.5 wt. % Ag	0.984	0.846	323	483	0.00087
Sn-1.5 wt. % Ag	0.896	0.687	323	483	0.0014

2.3. Thermal conductivity ratio of liquid phase to solid phase

It is not possible to measure the thermal conductivity of liquid phase with the radial heat flow apparatus since a thick liquid layer (10 mm) is required. A layer of this size would certainly have led to convection. If the ratio of thermal conductivity of the liquid phase to solid phase is known and the thermal conductivity of the solid phase is measured at the melting temperature, the thermal conductivity of the liquid phase can then be evaluated. The thermal conductivity ratio can be obtained during directional growth with the Bridgman type growth apparatus. The heat flow away from the interface through the solid phase must balance that liquid phase plus the latent heat generated at the interface, i.e. [58]

$$VL = \kappa_S G_S - \kappa_L G_L \quad (6)$$

where V is the growth rate, L is the latent heat, G_S and G_L are the temperature gradients in the solid and liquid, respectively and κ_S and κ_L are the thermal conductivities of the solid and the liquid phases, respectively. For very low growth rates $VL \ll \kappa_S G_S - \kappa_L G_L$, so that the conductivity ratio, R is given by

$$\kappa_S G_S \cong \kappa_L G_L, \quad R = \frac{\kappa_L}{\kappa_S} = \frac{G_S}{G_L} \quad (7)$$

If the right hand side of Equation (7) is obtained and the value of κ_S is measured, then the liquid thermal conductivity can be evaluated from Equation (7) [43-53].

In the present work, the thermal conductivity ratio of liquid phase to solid phase, R , was obtained in a directional growth apparatus (Bridgman type) [59]. A directional growth apparatus which was first constructed by McCartney [60] was used to determine the thermal conductivity ratio $R = \kappa_S / \kappa_L$. A thin walled graphite crucible was produced by drilling out a graphite rod of 6.35 mm outer diameter and 220 mm total length to a depth of 180 mm with a 4 mm inner diameter. As mentioned above, the sufficient amount of materials (pure Sn and Ag-Sn binary alloys) was melted in a vacuum furnace. After stirring, the molten metal was poured into thin walled graphite crucibles and the molten alloy was then directionally frozen from bottom to top to ensure that the crucible was completely full. Then, the sample was positioned in a Bridgman type furnace in a graphite rod of 6.35 mm outer diameter and 220 mm total length to a depth of 180 mm with a 4 mm inner diameter and it was heated to 50 °C over the melting temperature. The specimen was then left to reach the thermal equilibrium for at least two hours. The temperature in the specimen was measured with an insulated 0.5 mm K type thermocouple. 1.2 mm OD x 0.8 mm ID alumina tube was used to insulate the thermocouple from the melt and the thermocouple was placed perpendicular to heat flow (growth direction). The temperature on the sample was controlled to an accuracy of ± 0.5 K with a Eurotherm 815 S type controller and the temperature of fluid in the reservoir was approximately 15-20 °C. When the specimen temperature stabilized, the directional growth was begun by turning on the motor and the temperature change with time was recorded by a

Pico TC-08 type data logger via computer. When the solid-liquid interface passed the thermocouple, a change in the slope of the temperature change with time was observed. In the present measurements, the growth rate was 5 mm/minute. After the temperature reading is 20-30 K below the melting temperature the growth was stopped and the samples were quenched by rapidly pulling it down into the fluid reservoir.

The conductivity ratio was evaluated from the change in the slope of the temperature versus time curves. From the temperature versus time curves, the slope of the liquid and solid phases can be written as

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_L = \left(\frac{dT}{dx} \right)_L \left(\frac{dx}{dt} \right)_L = G_L V \quad (8)$$

and

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_S = \left(\frac{dT}{dx} \right)_S \left(\frac{dx}{dt} \right)_S = G_S V \quad (9)$$

From Equations (7), (8) and (9) the thermal conductivity ratio can be written as

$$R = \frac{\kappa_L}{\kappa_S} = \frac{G_S}{G_L} = \frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_S}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_L} \quad (10)$$

where the values of $\left(\frac{dT}{dt} \right)_S$ and $\left(\frac{dT}{dt} \right)_L$ for pure Sn and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag alloy were directly measured from the temperature versus time curve as shown in Figure 6 and Figure 7, respectively.

3. Results and Discussions

3.1. Thermal conductivity and temperature coefficient of solid phase

The thermal conductivities of the κ_S versus temperature for pure Sn, pure Ag [56] and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn-1.5 wt. % Ag binary alloys are shown in Figure 5. The thermal conductivities of solid phases for pure Sn, pure Ag and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn-1.5 wt. % Ag binary alloys decreases with increasing temperature and the values of κ_S for eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn-1.5 wt. % Ag binary alloys lie between the values of κ_S for pure Ag and pure Sn as shown in Figure 5.

The estimated experimental error in the measurement of κ_S is the sum of the fractional uncertainty of the measurements of power, temperature difference, length of heating wire and thermocouples positions which can be expressed as

$$\left| \frac{\Delta \kappa_S}{\kappa_S} \right| = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta \ell}{\ell} \right| + \left| \frac{\Delta r_1}{r_1 \ln r_2 / r_1} \right| + \left| \frac{\Delta r_2}{r_2 \ln r_2 / r_1} \right| \quad (11)$$

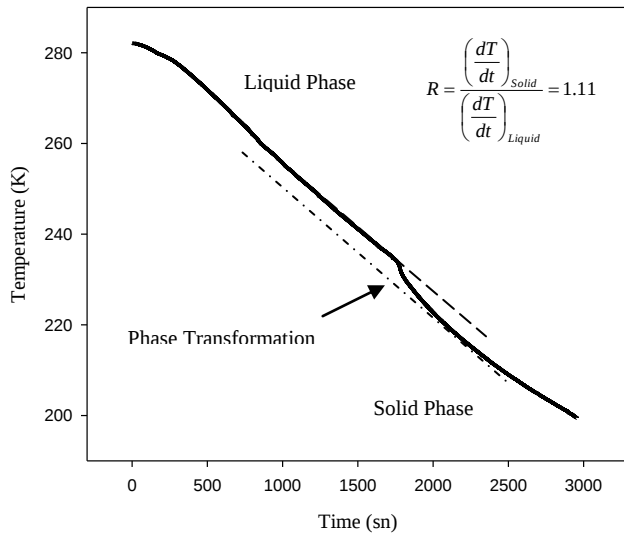


Fig. 6. Temperature versus time for pure Sn.

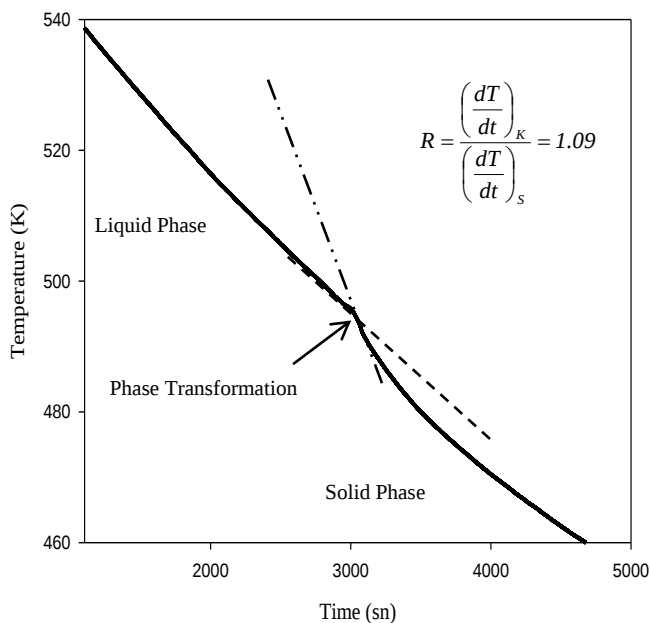


Fig. 7. Cooling rate of Sn- 3.5 wt. % Ag eutectic binary alloy.

3.1.1. Fractional uncertainty in the power measurement

The input power is expressed as

$$Q = V_h I \quad (12)$$

where V_h is the potential difference between the ends of the central heating wire and I is the current outgoing from the central heating wire. The fractional uncertainty in the power measurement can be expressed as

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| = \left| \frac{\Delta V_h}{V_h} \right| + \left| \frac{\Delta I}{I} \right| \quad (13)$$

The potential difference between the ends of the central heating wire was measured with a *Hewlett-Packard 34401-A* multimeter to accuracy of $\pm 1\%$. Current outgoing from the central heating wire was measured with *Clampmeter* to accuracy of $\pm 1\%$. Thus the total fractional uncertainty in power measurement is about 2% .

3.1.2. The fractional uncertainty in the measurement of heating wire's length, ℓ , and the fixed distances (r_1 , r_2)

As can be seen from Tables 1-3, the average lengths of heating wire was 155 mm and measured with an accuracy of ± 0.5 mm. The fractional uncertainty in the measurement of heating wire's length is about 0.3% . The fixed distances of thermocouples from centre of the specimen (r_1 , r_2) were measured using *Adobe PhotoShop CS2* version software from the photographs of the thermocouple's positions to an accuracy of ± 10 μm . The fixed distances from the center of specimen are about 2-4 mm and 13-15 mm. The fractional uncertainty in the measurements of the fixed distances is between 0.2% and 0.5% . Therefore the total fractional uncertainty for measuring the heating wire's length and the fixed distances is 1% .

3.1.3. Fractional uncertainty in the measurement of temperature difference between two thermocouples, $\Delta T = T_1 - T_2$ at the setting temperature

The temperatures on the specimen were measured by using K type thermocouples. The difference of the thermocouples readings, ΔT^* at the same point of specimen with a setting temperature must be known or measured to determine the uncertainty of temperature measurement. To determine the difference of thermocouples readings, the thermocouples were calibrated by detecting the melting point of metallic material as shown in Figure 8. It can be seen from Figure 9 the difference of thermocouples readings, ΔT^* , at the melting temperature of metallic material was ± 0.1 - 0.2 K. As can be seen for Ag-Sn binary alloys from Tables 2-3, the temperature difference between two fixed thermocouples, $\Delta T = T_1 - T_2$ at 483 K changes between 1.95 K and 2.47 K. Thus the uncertainty in the temperature measurement at 483 K is about 9% .

Therefore the total fractional uncertainty in the measurements of thermal conductivity of solid phases is about 12% .

The thermal conductivities of solid phases for pure Sn and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn-1.5 wt. % Ag binary alloys at approximately their melting temperature are found to be 0.606 ± 0.07 , 0.84 ± 0.10 , 0.69 ± 0.08 W/K.cm, respectively. In addition, the temperature coefficients for pure Sn, pure Ag and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn-1.5 wt. % Ag binary alloys

were found to be 0.00098, 0.00024, 0.00087, 0.0014 K⁻¹, respectively from Figure 5.

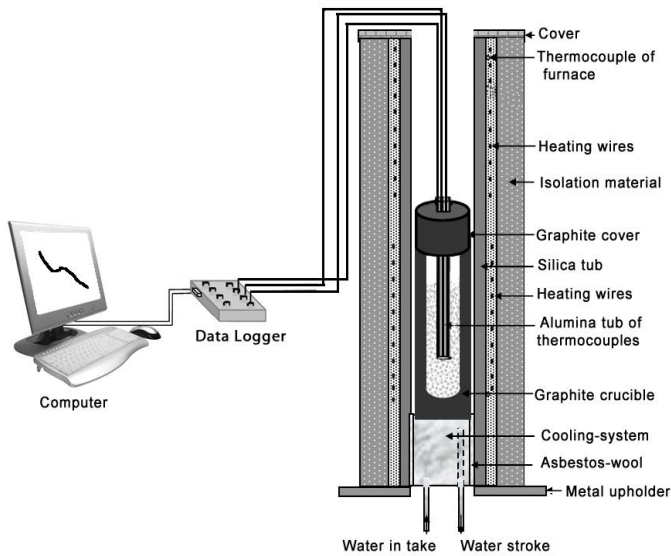


Fig. 8. Schematic-drawing of calibration experimental setup.

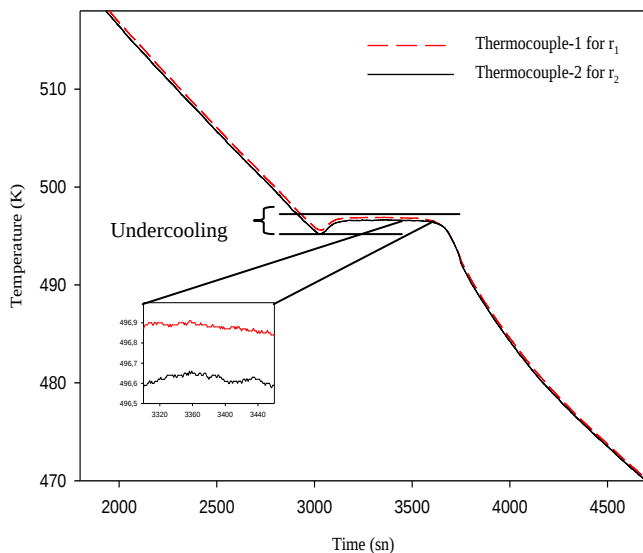


Fig. 9. Thermocouples calibration by detecting melting temperature.

3.2. Thermal conductivity ratio of liquid phase to solid phase

As can be seen from Figure 6 and Figure 7 the value of R can be evaluated from the ratio of the solid phase cooling rate to the liquid phase cooling rate. The values of R for pure Sn and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag alloy at their melting temperatures were found to be 1.11 and 1.09, respectively by Bridgman type directional solidification apparatus and the results are given in the Table 5. The thermal conductivities of solid phases for the same metallic materials at their melting

temperature are measured to be 0.606 ± 0.07 , 0.84 ± 0.10 , 0.69 ± 0.08 W/K.cm, respectively with radial heat flow apparatus. Thus the thermal conductivities of liquid phases, κ_L for pure Sn and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag alloy at their melting temperature were determined to be 0.67 and 0.92 W/K.cm, respectively from Equation (10) using the values of κ_S and R and the evaluated values are also given in Table 5.

The value of R for Sn- 1.5 wt. % Ag alloy at its melting temperature was found from $R = \kappa_L (\text{eutectic liquid}) / \kappa_S (\text{solid})$. $\kappa_L (\text{eutectic liquid})$ was found to be 0.92 W/K.cm. The thermal conductivity of solid phase for Sn- 3.5 wt. % Ag alloy at approximately its melting temperature was found to be 0.69 ± 0.08 W/K.cm with radial heat flow apparatus. Thus, the value of R for same binary alloy at its melting temperature was found to be 1.33. The values of thermal conductivities used in the calculations and a comparison of our results with values of κ_S found in the literature is also given in Table 5. As can be seen from Table 5 and Figure 5, the values measured in present work for pure Sn and Ag-Sn binary alloys are in a good agreement with the values obtained by Touloukian [55, 56, 61, 62]. In the literature, there are very little datas for Ag-Sn binary alloys to make comparison but the values of κ_S for above Ag-Sn binary alloys are between the κ_S values of pure Sn and pure Ag measured in present work.

4. Conclusions

Thermal conductivities of solid and liquid phases for pure Sn and Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys were measured as functions of temperature. The results are summarized as follows:

- The variations of thermal conductivities of solid phase versus temperature for pure Sn and Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys have been measured with ± 12 % experimental error by using radial heat flow apparatus.
- The thermal conductivities of solid phases at approximately their melting temperature and the temperature coefficients for the pure Sn, the pure Ag and Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloys have been determined from the graphs of the solid phase thermal conductivity versus temperature.
- The thermal conductivity ratios of liquid phase to solid phase for pure Sn and Sn- 3.5 wt. % Ag alloy at their melting temperature have been determined with a Bridgman type directional solidification apparatus.
- The value of R for Sn- 1.5 wt. % Ag binary alloy at its melting temperature was found from $R = \kappa_L (\text{eutectic liquid}) / \kappa_S (\text{solid})$.
- The thermal conductivity of liquid phases for pure Sn and eutectic Sn- 3.5 wt. % Ag alloy at their melting temperatures have been evaluated by using the values of solid phase thermal conductivities and the thermal conductivity ratios of liquid phase to solid phase.

5. Acknowledgments

This project was supported by Erciyes University Scientific Research Project Unit under Contract No: FBD-09-846. Authors would like to thank to Erciyes University Scientific

Research Project Unit for their financial supports. The authors would like to thank to Mehmet Özdemir for experimental studies help.

Table 5. Thermal conductivities of solid and liquid phase for pure Sn, pure Ag and Sn- 3.5 wt. % Ag, Sn- 1.5 wt. % Ag, binary alloys.

System	Phase	Temperature (K)	κ (W/K.cm) [PW]	κ (W/K.cm) [Literature]	$R=\kappa_L/\kappa_S$
Pure Sn	Liquid Sn	504	0.672	-	1.11
	Solid Sn	473	0.606	0.602[56]	
Pure Ag	Liquid Ag	1234	-	3.55[61]	-
	Solid Ag	917.2	-	3.80[57]	
Sn- 3.5 wt. % Ag (Eutectic Composition)	(Liquid Phase)				1.06
	Sn- 3.5 wt. % Ag	494	0.92		
	(Solid Phase)	483	0.84	0.611[62]	
Sn- 1.5 wt. % Ag	Sn- 3.5 wt. % Ag				1.33
	(Liquid Phase)				
	Sn- 1.5 wt. % Ag	494	0.92	-	
	(Solid Phase)	483	0.69	0.603[62]	
	Sn- 1.5 wt. % Ag				

[PW]: Present Work

6. References

- [1] Chiapng Lee, Chung-Yung Lin, Yee-Wen Yen, The 260 °C phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Ag joints, *Journal of Alloys and Compounds*, 458, 436-445, (2008).
- [2] A. Rae, A. Handwerker, NEMI's Lead-Free Alloy, *Circuits Assembly*, 2004, pp. 20-25.
- [3] K.J. Puttlitz, K.A. Stalter, *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*, Marcel Dekker, New York, 2004, pp. 239-300.
- [4] C.-H.Wang, S.-W. Chen, *Acta Mater.*, 54, (1), (2006), 247-253.
- [5] S. Hassama, Z. Baharib, B. Legendre, Phase diagram of the Ag-Bi-Sb ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 315, (2001), 211-217.
- [6] Suganuma K, Niihara K. *J Mater Res*, 1998;13:2859.
- [7] Ohtani H, Miyashita M, Ishida K. *J Jpn Inst Met*, 1999;63:685.
- [8] Suganuma K, Murata T, Noguchi H, Toyoda Y. *J Mater Res*, 2000;15:884.
- [9] Vassilev GP, Tedenac JC, Dobrev ES, Evtimova SK. *Arch Metal*, 2001;46:249.
- [10] Vassilev GP, Evtimova SK, Tedenac JC, Dobrev ES. *J Alloys Compd*, 2002;334:182.
- [11] Date M, Shoji T, Fujiyoshi M, Sato K, Tu KN. *Scripta Mater*, 2004;51:641.
- [12] Kim KS, Yang JM, Yu CH, Jung IO, Kim HH. *J Alloys Compd*, 2004;379:314.
- [13] Song JM, Liu PC, Shih CL, Lin KL. *J Electron Mater*, 2005;34:1249.
- [14] Yu DQ, Xie HP, Wang L. *J Alloys Compd*, 2004;385:119.
- [15] Lin KL, Liu PC, Song JM. In: *Proceedings of the 2004 electronic components and technology conference IEEE*; 2004. p. 1310.
- [16] Chou CY, Chen SW. *Acta Mater*, 2006;54:2393.
- [17] Dragan Manasijević, Jan V're'st'al, Du'sko Mini'c, Ale's Kroupa, Dragana Živković, Živan Živković, Phase equilibria and thermodynamics of the Bi-Sb-Sn ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 438, (2007), 150-157.
- [18] J. Sigelko, S. Choi, K.N. Subramanian, J.P. Lucas, T.R. Bieler, *J. Electron. Mater.*, 28, (1999), 1184.
- [19] Ab Tew M, Selvaduray G. lead-free solders in microelectronics [J]. *Mater Sci Eng R*, 2000, R27: 95-141.
- [20] Zeng K, K.N. Tu. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology [J]. *Mater Sci Eng R*, 2002, R38: 55 - 105.
- [21] C. M. L. Wu, Yu DQ, Law CMT, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions [J]. *Mater Sci Eng R*, 2004, R44: 1- 44.
- [22] Kim KS, Imanishi T, Suganuma K, Kumamoto S, Aihara M. Effects of composition on microstructure and on thermal stability of Sn-Ag- In lead-free soldered joints. *Trans MRS-J*, 2004; 29 (5): 2005 - 8.
- [23] Vianco PT, Rejent JA. Properties of ternary Sn-Ag-Bi solder alloys: Part II-Wettability and mechanical properties analyses. *J Electron Mater* 1999; 28(10):1138-43.
- [24] Artaki I, Jackson AM, Vianco PT. Evaluation of lead-free solder joints in electronic assemblies. *J Electron Mater* 1994; 23(8):757-64.
- [25] Y. Chonan, T. Komiyama, J. Onuki, R. Urao, T. Kimura, T. Nagano, *Mater. Trans.*, 43, (2002), 1887-1890.
- [26] C.M. Chuang, P.C. Shih, K.L. Lin, *J. Electron. Mater.*, 33, (2004), 1-6.
- [27] S.L. Allen, M.R. Notis, R.R. Chromik, R.P. Vinci, *J. Mater. Res.*, 19, (2004), 1425-1431.
- [28] J.Y. Tsai, Y.C. Hu, C.M. Tsai, C.R. Kao, *J. Electron. Mater.*, 32, (2003), 1203-1208.
- [29] J. Wang, L.G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu, Z.P. Jin, Interfacial reaction between Sn-Ag alloys and Ni substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, 455, (2008), 159-163.
- [30] J. Liang, N. Gollhardt, P.S. Lee, S.A. Schroeder, W.L. Morris, *Fatigue Fract. Eng. M*, 19, (1996), 1401.
- [31] P.T. Vianco, J.A. Rejent, A.C. Kilgo, *J. Electron. Mater.*, 33, (2004), 1373-1380.
- [32] M. Kerr, N. Chawla, *Acta Mater.*, 52, (2004), 4527.
- [33] J. Liang, S. Downes, N. Dariavach, D. Shangguan, S.M. Heinrich, *J. Electron. Mater.*, 33, (2004), 1507.
- [34] J. Liang, N. Dariavach, G. Barr, Z. Fang, *J. Electron. Mater.*, 35, (2006), 372.

- [35] M.L. Huang, L.Wang, C.M.L.Wu, J. Mater. Res., 17, (2002), 2897.
- [36] M. Amagai, M. Watanabe, M. Omiya, K. Kishimoto, T. Shibuya, Microelectron. Reliab., 42, (2002), 951.
- [37] Sun-Kyoung Seo a, Sung K. Kang b, Da-Yuan Shih b, Hyuck Mo Lee, The evolution of microstructure and microhardness of Sn-Ag and Sn-Cu solders during high temperature aging, Microelectronics Reliability, 49, (2009), 288-295.
- [38] 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.
- [39] H.L.Callender and J.T.Nicolson, Brt. Assoc. Adv. Sci. Rept. Ann. Meeting, 418, (1897)22.
- [40] C.Niven, Proc. Roy.Soc.A 76, (1905) 34.
- [41] R.W.Powell, Proc. Phys. Soc. 51, (1939) 407.
- [42] D.L.McElroy and J.P. Moore, In Thermal Conductivity, Vol. 1, Chapter 4, Academic Press, London, pp.185, 1969.
- [43] M.Gündüz and J. D. Hunt, Acta Mat, 33, (1985) 1651.
- [44] M.Gündüz and J.D. Hunt, Acta Mat, 37, (1989)1839.
- [45] N.Maraşlı and J.D. Hunt, Acta Mat., 44, (1996) 1085.
- [46] B.Saatçi and H. Pamuk, J. of Physics: Condens. Mater, 18, (2006) 10143.
- [47] B. Saatçi, M. Arı, M. Gündüz, F. Meydaneri, M. Bozoklu and S. Durmuş, J. of Physics: Condens Mater, 18, (2006) 10643.
- [48] Saatçi B, Maraşlı N and Gündüz M, 2007 Thermochimica Acta 454 128-34.
- [49] Erol M, Keşlioğlu K, Şahingöz R, Maraşlı N. Experimental determination of thermal conductivity of solid and liquid phases in Bi-Sn and Zn-Mg binary eutectic alloys. Metals Miner Int 2005;11:421.
- [50] Saatçi, B., Çimen, S., Pamuk, H. and Gündüz, M., The interfacial free energy of solid Sn on the boundary interface with liquid Cd-Sn eutectic solution, 19, 326219 (11pp), 2007.
- [51] Meydaneri F, Saatçi B, Gündüz M, Özdemir M. Measurement of solid-liquid interfacial energy for solid Zn in the Zn-Cd eutectic system. Surf Sci 2007;601:2171.
- [52] Kaygısız, Y, Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Kaya, H., Thermal conductivity and interfacial energies of solid Sn in the Sn-Cu Alloy s Journal of Material Science 2009.
- [53] Akbulut, S., Ocak, Y., Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., Kaya, H.,Çadırlı, E., Determination of solid-liquid interfacial energies in the In-Bi-Sn ternary alloy, J. Phys. D: Appl. Phys., 41, (2008), 175302, (10pp).
- [54] Hansen M and Anderko K 1985 Constitutions of Binary Alloys 2nd edition (New York: McGraw-Hill) p. 919.
- [55] Touloukian YS, Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal conductivity metallic elements and alloys, vol. 1. Washington: New York; 1970. p. 404.
- [56] Touloukian YS, Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal conductivity metallic elements and alloys, vol. 1. Washington: New York; 1970. p. 346.
- [57] S. Akbulut, Y. Ocak, K. Keşlioğlu and N. Maraşlı, Thermal conductivities of solid and liquid phases for Neopentylglycol, Aminomethylpropanediol and their binary alloy, Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2008).
- [58] D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, pp.204, 1991.
- [59] E.Çadırlı, D.Phil. Thesis, Erciyes University, Turkey, 1997 pp. 77.
- [60] D.G. Mc Cartney, D.Phil. Thesis, , University of Oxford, UK, pp. 85-175, 1981.
- [61] Touloukian YS, Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal conductivity metallic elements and alloys, vol. 1. Washington: New York; 1970. p. 348.
- [62] Touloukian YS, Powell RW, Ho CY, Klemens PG. Thermal conductivity, metallic elements and alloys, vol. 1. Washington: New York; 1970. (Thermal conductivity of Tin+ Silver Alloys) p. 845.

EXPERIMENTAL DETERMINATION of SOLID-LIQUID SURFACE ENERGY for Cd SOLID SOLUTION in Pb-Cd LIQUID SOLUTIONS

F. MEYDANERİ**, *M. ÖZDEMİR, *B. SAATÇİ**, *A. ÜLGEN*****

**Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 38039 Kayseri,
TÜRKİYE, meydaneri@yahoo.com*

***Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 38039 Kayseri, TÜRKİYE*

The solid-liquid surface energy, σ_{SL} , is defined as the reversible work required to create a unit area of the interface at constant temperature, volume and chemical potentials and it plays a critical role in phase transformations. Many attempts have been made to determine the values of σ_{SL} in various materials by using different methods over the last 50 years. One of the most common experimental techniques to determine σ_{SL} is to use the equilibrated grain boundary groove shapes in an applied temperature gradient. When the stabilized solid-liquid interface intersects with a planar grain boundary a shape of the grain boundary groove is formed. This technique has been used directly to obtain σ_{SL} for the Pb-85 wt. % Cd binary alloy. The Gibbs-Thomson coefficient Γ was calculated using the equilibrated groove shapes in the Pb-85 wt. % Cd system. σ_{SL} values was obtained by using the Gibbs-Thomson equation which is given as

$$\sigma_{SL} = \Gamma \Delta S_f$$

where ΔS_f is the effective entropy change per unit volume.

THERMAL CONDUCTIVITY of SOLID PHASE in Mg- 98 wt. % Sn BINARY ALLOY

F. MEYDANERİ¹, M. ÖZDEMİR², B. SAATÇİ¹, M. GÜNDÜZ¹

*¹Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 38039 Kayseri,
TÜRKİYE, meydaneri@yahoo.com*

²Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 38039 Kayseri, TÜRKİYE

The thermal conductivity, K , is one of the main fundamental properties of materials such as density, melting point, entropy, resistance, and crystal structure parameters. Although the value of κ for pure materials was obtained theoretically and experimentally, there are not enough information and data available about the thermal conductivity of alloys. Many attempts have been made to determine the thermal conductivity values of solid and liquid phases in various materials by using different methods. One of the common techniques for measuring the thermal conductivity of solid is their radial heat flow method.

The goal of the present work is to experimentally determine the thermal conductivity of solid phase for the Sn solution (Mg-98 wt. % Sn) from 50 °C to its melting temperature with a radial heat flow apparatus.

THERMAL CONDUCTIVITIES of SOLID and LIQUID PHASES in Mg-Sn BINARY ALLOYS

F. MEYDANERİ¹, M. ÖZDEMİR², B. SAATÇI¹, M. GÜNDÜZ¹

¹ *Department of Physics, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey,
meydaneri@yahoo.com*

² *Department of Chemistry, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey*

Many attempts have been made to determine the thermal conductivity values of solid and liquid phases in various materials by using different methods. One of the common techniques for measuring the thermal conductivity of the solids is the radial heat flow method. There are several different types of apparatus all employing radial heat flow. Radial heat flow methods are steady state methods and the classification is mainly based upon specimen geometry; cylindrical or spherical. For example the cylindrical heat flow method uses a specimen in the form of a right circular cylinder with a coaxial central hole which contains either a heater or a sink depending on whether the described heat flow direction is to be radially outward or inward [1]. The temperatures within the specimen are measured by thermocouples. This method was widely used for measuring the thermal conductivity of solids for various materials. [2-4].

In this study, the thermal conductivities of the solid phases for (Mg-98wt%Sn), (Mg-99wt.%Sn) and (Mg-94wt.%Sn) systems were measured in the radial heat flow apparatus. The thermal conductivity ratio $R = \kappa_L / \kappa_S$ can be obtained during directional growth with the Bridgman type growth apparatus.

- [1] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens, Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter, New York - Washington, Vol. 1 (1970) p. 17a.
- [2] M. Gündüz and J. D. Hunt, The measurement of solid-liquid surface energies in the Al- Cu, Al-Si, Pb-Sn systems, Acta Metall. ,33, (9) ,(1985) ,1651-1672.
- [3] M. Gündüz and J. D. Hunt, Solid-liquid surface energy in the Al-Mg system, Acta Metall. 37, (7) ,(1989) 1839-1845.
- [4] N. Maraşlı and J. D. Hunt, Solid-liquid surface energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems, Acta Mater. 44,(3) ,(1996), 1085-1096.

THERMAL CONDUCTIVITIES of SOLID AND LIQUID PHASES in Ag-Sn BINARY ALLOYS

F. MEYDANERİ¹, M. ÖZDEMİR², B. SAATÇI¹

¹ *Department of Physics, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey,
meydaneri@yahoo.com*

² *Department of Chemistry, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey*

The thermal conductivity, κ , is one of the main fundamental properties of materials such as density, melting point, entropy, resistance, and crystal structure parameters. Although the value of κ for pure materials was obtained theoretically and experimentally, there are not enough information and data available about the thermal conductivity of alloys. The values of κ for alloys change, as in pure materials, not only with temperature but also it changes by compositions of the materials. Many attempts have been made to determine the thermal conductivity values of solid and liquid phases in various materials by using different methods [1-6]. One of the common techniques for measuring the thermal conductivity of solids is the radial heat flow method and it is based upon specimen geometry; i.e. cylindrical or spherical. It is not possible to measure the thermal conductivity of liquid phase with the radial heat flow apparatus since a thick liquid layer (10 mm) is required. A layer of this size would certainly have led to convection. The thermal conductivity ratio of liquid phase to solid phase, R , was obtained in a directional growth apparatus (Bridgman type) [7]. A directional growth apparatus which was first constructed by McCartney [8] was used to determine the thermal conductivity ratio $R = \kappa_L / \kappa_S$. If the ratio of thermal conductivity of the liquid phase to solid phase is known and the thermal conductivity of the solid phase is measured at the melting temperature, the thermal conductivity of the liquid phase can then be evaluated. The thermal conductivity ratio can be obtained during directional growth with the Bridgman type growth apparatus.

The goal of the present work is to experimentally determine the thermal conductivity of solid and liquid phases for the (Ag-98,5 wt.%Sn), (Ag-96,5 wt.%Sn) binary alloys, pure Sn. Finally, the results have been compared with previous experimental values for binary alloys and pure materials.

- [1] 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.
- [2] H.L.Callender and J.T.Nicolson, Brt. Assoc. Adv. Sci. Rept. Ann. Meeting, 418, (1897)22.
- [3] C.Niven, Proc. Roy.Soc.A 76, (1905) 34.
- [4] R.W.Powell, Proc. Phys. Soc. 51, (1939) 407.
- [5] M.F.Angel, Phys. Rev. 33, (1911) 411.
- [6] D.L.McElroy and J.P. Moore, In Thermal Conductivity, Vol. 1, Chapter 4, Academic Press, London, pp.185, 1969.
- [7] E.Çadrlı, D.Phil. Thesis, Erciyes University, Turkey, 1997 pp. 77.
- [8] D.G. Mc Cartney, D.Phil. Thesis, University of Oxford, UK, pp. 85-175, 1981.

STRUCTURAL AND TRANSPORT PROPERTIES of Sn-Mg ALLOYS

F. MEYDANERİ¹, B. SAATÇI¹, M. ÖZDEMİR², M. ARI¹, S.DURMUŞ¹

¹ *Department of Physics, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey,
meydaneri@yahoo.com*

² *Department of Chemistry, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey*

The structural and temperature dependence transport of Sn-Mg alloys have been investigated for five different samples (Pure Sn, Sn-1.0 wt % Mg , Sn-2.0 wt % Mg , Sn-6.0 wt.% Mg and Pure Mg). Scanning Electron Microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) and Energy Dispersive x-ray Analysis (EDX) measurements were carried out in order to clarify the structural properties of the samples. It has been found that, the samples have tetragonal crystal symmetry except the pure Mg which has hexagonal crystal symmetry. The cell parameters decrease slightly with addition of Mg element. The SEM micrographs of the samples show that, the samples have smooth surfaces with clear grain boundary. There is no crack, porosity or defects on the surfaces. The electrical resistivity of the samples increases almost linearly with the increasing temperature, which were measured by four-point probe technique. The thermal conductivity values are in between 0.60-1.00 W/Km, which are decrease slightly with temperature and increase with composition of Mg. The thermal conductivity values of the alloys are in between the values of the pure samples. Thermal conductivity results of the alloys have been compared with available other studies and a good agreement has been seen between the results. In addition, the temperature coefficients of electrical resistivity and thermal conductivity have been determined, which are independent with the compositions of alloying elements.

Mg-Sn ve Ag-Sn İKİLİ METALİK ALAŞIMLARININ BİLEŞİME BAĞLI MİKROSERTLİK ÖLÇÜMLERİ

***E.GERÇEKÇİOĞLU¹, E.DAĞAŞAN¹, F.MEYDANERİ², E. ALTUNER²,
B. SAATÇİ²***

¹Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü, 38039, Kayseri, TÜRKİYE

²Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039, Kayseri, TÜRKİYE, meydaneri@yahoo.com

Malzemelerin bir kısmı sert, bir kısmı ise yumuşak karakterlere sahiptir. Malzemelerin çok sert olması hem işlenebilirliğini zorlaştırmakta hem de çabuk kırılmalarına sebep olmaktadır. Yumuşak malzemelerin ise eğilip bükülmeleri çabuk olduğundan mukavemetleri kötüdür. Bu yüzden son yıllarda ikili alaşımlar daha ön plana çıkmıştır. Genellikle ikili alaşımlar otomotiv sanayinde, uzay mühendisliğinde, uçak sanayinde vs. oldukça önem kazanmıştır. İkili alaşımlarda alaşımı oluşturan elementlerden biri yumuşak yani çabuk eğilip bükülen mukavemeti kötü ise içerisine daha sert bir element ilave edilmesiyle orta sertlikte daha kullanışlı malzemeler üretilmektedir.

Bu çalışmada da (Mg-98wt.%Sn), (Mg-99wt.%Sn) ve (Mg-94wt.%Sn) ikili metalik alaşımları ile (Ag-98,5 wt.%Sn), (Ag-96,5 wt.%Sn) için kompozisyona bağlı, ayrıca saf Mg, saf Sn, saf Ag malzemeleri için de mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre Mg-Sn ikili metalik alaşımında yumuşak bir malzeme olan kalayın içerisine farklı kompozisyonlarda magnezyum eklenmesiyle alaşımların sertliği arttırılmıştır. Yine ölçüm sonuçlarına göre Ag-Sn ikili metalik alaşımında erime sıcaklığı yüksek ve kalaydan daha sert bir malzeme olan Ag'nin alaşıma ilave edilmesiyle hem alaşımın erime sıcaklığını düşürdüğü hem de belirli oranda sertlik kattığı tespit edilmiştir.

THERMAL CONDUCTIVITIES of SOLID AND LIQUID PHASES in Al-Sn BINARY ALLOYS

F. MEYDANERİ¹, M. ÖZDEMİR², B. SAATÇİ¹

¹ *Department of Physics, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey,
meydaneri@yahoo.com*

² *Department of Chemistry, Faculty Arts and Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey*

The thermal conductivities of the solution (Al- 25 wt. % Sn), the solution (Al- 50 wt. % Sn), the solution (Al- 75 wt. % Sn), the solution (Al- 97,8 wt. % Sn), the eutectic Al-Sn (Al- 99,5 wt. % Sn), pure Al and pure Sn were measured with a radial heat flow apparatus up to eutectic temperature, T_E . The thermal conductivity ratios of the liquid phase to the solid phase, R for the Al-Sn binary alloys, pure Al and pure Sn were found with a Bridgman type directional solidification apparatus at T_E . Thus, the thermal conductivities of the liquid phases, κ_L , for the Al-Sn binary alloys, pure Al and pure Sn were obtained by using the values of κ_S and R . Finally, the results have been compared with previous experimental values for binary alloys and pure materials.

Ag-Sn İkili Metalik Alaşımında Katı Sn Fazı İçin Katı-Sıvı ve Tane Arayüzey Enerjilerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Fatma MEYDANERİ¹, Mehmet ÖZDEMİR², Buket SAATÇİ¹, Murat LÜY³

¹Erciyes Üniversitesi, Fen-Edeb. Fakültesi, Fizik Bölümü, Talas, 38039, Kayseri

²Erciyes Üniversitesi, Fen-Edeb. Fakültesi, Kimya Bölümü, Talas, 38039, Kayseri

³Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Bölümü, Yahşıhan, 71450, Kırıkkale

Katı-sıvı yüzey enerjisi σ_{ks} ; katı-sıvı arayüzeyinde yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli enerji olup, maddelerin temel fiziksel sabitlerinden (örneğin yoğunluk, iletkenlik, entropi, öz direnç, erime sıcaklığı vb.) birisidir ve katı-sıvı faz dönüşümlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde, yüzey gerilim hesaplanmasında büyük etkiye sahiptir. Saf malzemeler ve alaşımlar için katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmek zordur. Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için kullanılan en uygun metod (GBGM) tane arayüzey oluşu metodudur. Bu metodun zorluğu, alaşımlarda makroskobik olarak düzgün bir tane arayüzey oluk şeklini elde edebilmek için numunenin sabit sıcaklık gradyentinde oldukça uzun bir süre tutulmasının gerekliliğidir. σ_{ks} 'yi hesaplamak için katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları, katı fazın sıcaklık gradyenti, oluk koordinatlarının ölçümü yapılır, etkin entropi değerleri hesaplanır ve bu ölçümlerden faydalanarak Gibbs-Thomson (Γ) katsayısı hesaplanır.

Bu çalışmada (Ag-%96,5 ağ.Sn) ötektik alaşımı için elde edilen oluk şekillerinden bilgisayar programı yardımıyla Gibbs-Thomson (Γ) katsayısı elde edilmiştir. Daha sonra faz diyagramından yararlanarak birim hacim başına düşen entropi değişimi hesaplanmıştır. $\sigma_{SL} = \Gamma \Delta S_f$ eşitliğinden σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos \theta_A + \sigma_{ks}^B \cos \theta_B$ eşitliğinden ise σ_{gb} tane arayüzey enerjisi hesaplanmıştır. Buna göre (Ag-%96,5 ağ. Sn) alaşım sistemi için yapılan hesaplamalarda Gibbs-Thomson katsayısı Γ , σ_{ks} enerjisi, σ_{gb} enerjisi sırasıyla $(8,2 \pm 0,65 \times 10^{-8})$ Km, $(104,96 \pm 13,64)$ mJ/m², $(200,61 \pm 30,09)$ mJ/m² olarak belirlenmiştir ve önceki çalışmalarla kıyaslandığında literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [1-3].

[1] M. Gündüz, J.D. Hunt, Acta Metall., 33, (1985), 1651.

[2] M. Gündüz, J.D. Hunt, Acta Metall. , 37, (1989), 1839.

[3] Meydaneri F., Saatçi B., Gündüz M., Özdemir M., Measurement of solid-liquid interfacial energy for solid Zn in the Zn-Cd eutectic system. Surf Sci ., 2007, 601, 2171.

Mg-Sn Alaşım Sisteminde Katı Sn Fazı İçin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçülmesi

Mehmet ÖZDEMİR², Fatma MEYDANERİ¹, Buket SAATÇI¹

¹Erciyes Üniversitesi,Fen-Edeb. Fakültesi, Fizik Bölümü, Talas, 38039, Kayseri

²Erciyes Üniversitesi,Fen-Edeb. Fakültesi, Kimya Bölümü, Talas, 38039, Kayseri

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} ; katı-sıvı arayüzey eğriliğinin denge erime sıcaklığını etkilemesinden dolayı Gibbs-Thomson eşitliğiyle tanımlanmış olup, yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli enerjidir. Ayrıca maddenin temel fiziksel sabitlerinden (yoğunluk, entropi, iletkenlik, öz direnç vb.) birisidir ve faz dönüşümlerinde, metalurjinin yaygın bir alanında, katılaştırma teorilerinde, çekirdeklenme teorilerinde (otomotiv sanayi, optik memoriler, protein kristallerin elde edilmesi, yüksek sıcaklığa dayanıklı uzay araçları yapımı, medikal alanda ileri cam seramiklerin imalatı gibi ileri teknoloji uygulamalarında) oldukça önemlidir. σ_{ks} 'yi ölçmek için kullanılan en yaygın metod "grain boundary groove method" denilen tane arayüzey oluğ metodudur. Bu metod ile saf malzemelerde olduğ gibi ikili ve çok bileşenli sistemlerde de (hem saydam hem de opak) katı-sıvı ve tane arayüzey enerjileri ölçülebilmektedir.

Bu alışmada Mg-%98 ağ. Sn alaşımı için Bridgemen tipi doğrusal katılaştırma fırını kullanılarak sıvı fazın ısı iletkenliğinin katı fazın ısı iletkenliğine oranı R ($R=K_L/K_S$) belirlenmiştir. Radyal ısı akış fırını ile de katı fazın ısı iletkenlik katsayısı belirlenmiştir. Numunenin sabit sıcaklık da 5 gün dengede tutulmasıyla elde edilen tane arayüzey oluk şekillerinden katı fazın sıcaklık gradyenti, oluk koordinatlarının düzeltilmesi hesaplanmıştır ve nümerik metod yardımı ile Gibbs-Thomson katsayısı Γ elde edilmiştir. ΔS_f etkin entropi değışiminin de hesaplanmasıyla katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenmiştir ve literatürle karşılaştırması yapılmıştır [1].

[1] B. Saatçi, S. imen, H. Pamuk and M. Gündüz, The interfacial free energy of solid Sn on the boundary interface with liquid Cd-Sn eutectic solution, J. Phys.: Condens. Matter ,19, (2007).