T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Cd-Zn İKİLİ METALİK ALAŞIMINDA KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN ELDE EDİLMESİ

Tezi Hazırlayan
Hakan PAMUK

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Buket SAATÇİ

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2005
KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. Buket Saatçi danışmanlığında **Hakan Pamuk** tarafından hazırlanan **"Cd-Zn İkili Metalik Alaşımında Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

03.08.2005

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ

Üye : Prof. Dr. Sedat ÖZSOY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Buket SAATÇİ

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 18/08/2005 tarih ve 2005.28/07 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18/.08./2005..

T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ 1993

N. Ayyıldız

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında elinden gelen her türlü maddi ve manevi yardımı esirgemeyen ve bu çalışmada büyük pay sahibi olan tez danışmanım sayın hocam Buket SAATÇİ' ye sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman en iyiyi hedefleyip bizi bu doğrultuda yönlendiren, hatalarımız için eleştirmek yerine hiç bitmeyen hoşgörüsü ile doğruyu gösteren, sorunlar karşısında her zaman en doğru ve etkili çözümleri bulup bize aktararak ufkumuzu aydınlatan, bilgisi tecrübesi ve sabrı ile bize örnek olarak bu tez çalışmasına ve bizim karakterimize hakkı ödenmez katkılar sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ' e teşekkür ederim.

Deneysel çalışma ve teorik hesaplamalar konusunda yaptığı çok büyük yardımı ve katkısı için sayın Sevgi ÇİMEN' e ve burada ismini sayamadığım ama bu çalışma sırasında bilgi ve destekleri ile bana katkısı olan hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca anneme beni şartsız ve karşılıksız sevdiği için ve her zaman destek olduğu için teşekkür ederim.

Cd-Zn İKİLİ METALİK ALAŞIMINDA KATI SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ

Hakan PAMUK
Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi Temmuz 2005
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Buket SAATÇİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında Cd-Zn alaşım sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü yapılmıştır.

Kararlı bir katı-sıvı arayüzeyi elde etmek için numune sabit sıcaklık gradyentinde 7-10 gün dengede tutuldu. Deney süresince akım, sıcaklık ve potansiyel değerleri kaydedildi. Daha sonra numune ani bir şekilde soğutuldu ve tane arayüzey oluk şekilleri elde edildi, oluk şekillerinin fotoğrafları çekildi.

Cd %5 ağ Zn ve Cd % 17,4 ağ Zn sistemleri için katı faz ısı iletkenlik katsayıları radyal ısı akış fırınında; sıvı ve katı fazın ısı iletkenlik katsayıları oranı ise doğrusal katılaştırma fırınında ölçüldü.

Katı Cd- sıvı Cd-Zn sisteminde geometrik düzeltmeleri yapılan oluk şekilleri için nümerik yöntem kullanılarak Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı ve ortalama değer $(4,86 \pm 0,59) \times 10^{-8}$ K.m olarak elde edildi.

Aynı sistem için etkin entropi değişimi ve Gibbs-Thomson katsayısı değerlerini Gibbs-Thomson denkleminde kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisi $125,87 \pm 12,95$ mJ/m^2 olarak hesaplandı. Daha sonra katı-sıvı arayüzey enerjileri ve oluk ıslatma açılarını kullanarak tane arayüzey enerjileri hesaplandı ve ortalama değer $242,26 \pm 21,69$ mJ/m^2 olarak elde edildi. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki ilgili çalışmalarla karşılaştırıldı ve sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Kadmiyum, Çinko, Arayüzey Enerjisi, Yüzey Enerjisi, Isı İletkenlik Katsayısı.

THE MEASUREMENT OF SOLID LIQUID INTERFACE ENERGY IN CD-ZN BINARY ALLOY

Hakan PAMUK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M. Sc. Thesis, July 2005
Thesis Supervisor: Assist. Prof. Buket SAATÇİ

ABSTRACT

In this thesis, the solid-liquid interface energy was measured in the Cd-Zn alloy system.

The sample was hold in a stable temperature gradient for 7-10 days to produce a stable solid-liquid interface. The values of current, temperature and potential were recorded during the run, and then sample was quenched and the groove shapes were observed, groove shapes were photographed.

The thermal conductivities of the solid phases for Cd % 5 wt Zn and Cd % 17,4 wt Zn systems were measured in the radial heat flow apparatus. The thermal conductivities ratio of liquid phase and solid phase were measured in the directional solidification apparatus. Using the numerical method, the Gibbs-Thomson constants were calculated from the groove shapes. The average Γ value was found to be $(4{,}86 \pm 0{,}59) \times 10^{-8}$ K.m. the solid Cd- liquid Cd-Zn solution system

For the same system the solid-liquid interface energy was calculated using the values of effective entropy change and Gibbs-Thomson constants in Gibbs-Thomson equation and the average value found to be $125{,}87 \pm 12{,}95$ mJ/m^2. Later using solid-liquid interface energies and wetting angles of the groove shapes, the grain boundary energy was calculated and the average value found to be $242{,}26 \pm 21{,}69$ mJ/m^2. These results were compared with related results in the literature and these agree reasonable well with the previous results.

Keywords: Cadmium, Zinc, interface energy, surface energy, thermal conductivity coefficient.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Semboller		Anlamları	Birimleri
A_{ks}	:	Katı-sıvı arayüzey alanı	(m^2)
ağ.	:	Ağırlıkça	--
at.	:	Atomik olarak	--
C_o	:	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 enerji	(J/mol)
G_s	:	Sıvının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
G_k	:	Katının Gibbs-serbest enerjisi	(J)
ΔG	:	Gibbs serbest enerjisi	(J/mol)
h	:	Planck sabiti	(J.s)
h_o	:	Oluk derinliği	(m)
H	:	Entalpi	(cal.mol)
H_k	:	Katının entalpisi	(cal.mol)
H_s	:	Sıvının entalpisi	(cal.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 ısısı	(J/m^3)
m_s	:	Likudusun eğimi	(K / % at)
n	:	Atom sayısı	--

N_a	:	Avagadro sabiti	($6.03X10^{23}mol^{-1}$)
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	(J/m^3K)
S_s	:	Sıvının entropisi	(J/m^3K)
ΔS	:	Entropi değişimi	(J/m^3K)
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)
$T_ö$	:	Ötektik sıcaklığı	(K)
ΔT	:	Aşırı 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)
X	:	Aktivasyon enerjisi	(J)
θ	:	Islanma (temas) açısı	(^{o})
Φ	:	Dihedral açısı	(^{o})
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.cm)
Ψ	:	Dihedral açı	(^{o})
R_E	:	Katı fazın merkeze olan uzaklığı	(m)
R_I	:	Katı-sıvı arayüzeyinin merkeze olan uzaklığı	(m)
R_o		Merkezi alumina tüpün yarıçapı	(m)

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1a Metalik Alaşım Sistemleri İçin Tane Arayüzey Oluk Yöntemi İle Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri..... ……...33

Tablo 2.1b Organik Malzemeler İçin Tane Arayüzey Oluk Yöntemi İle Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri…...……..34

Tablo 4.1 Cd-Zn Alaşım Sistemine Ait Isı İletkenlik Katsayısı Değerleri.....……....70

Tablo 4.2 Cd-Zn Alaşım Sistemi İçin Elde Edilen K_k ve R Değerleri…….……...71

Tablo 4.3a Şekil (4.7.a)' Daki Oluğun Koordinatları (Fotoğraflar Adobe Photoshop Programına Sabit Büyütme İle Aktarılmış ve Koordinatlar Okunduğu Değerle Tabloya Aktarılmıştır)...……..78

Tablo 4.3b Şekil (4.7.b)' Deki Oluğun Koordinatları…….....79

Tablo 4.4 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Cd_α Fazı İçin Yapılan Hesaplamalarda Kullanılan Oluk Şekillerine Ait Γ Değerleri…..…81

Tablo 4.5 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Cd_α Fazına Ait Γ Değerleri……...82

Tablo 4.6 Cd-Zn Sisteminde Katı Cd Fazının Mol Hacmi……..83

Tablo 4.7 Faz Diyagramından Elde Edilen Parametreler (C_s, C_k, $T_ö$, M_s)……..83

Tablo 4.8 Bu Çalışmada Hesaplanan Entropi Değişim Değerleri……...83

Tablo 4.9 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Bu Çalışmada Elde Edilen σ_{ks} Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (Erg/Cm^2)… ……84

Tablo 4.10 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Bu Çalışmada Elde Edilen σ_{ks} Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri (Erg/Cm^2)……...84

Tablo 4.11 Bu Çalışmada Katı Cd Sıvı Cd-Zn Sistemi İçin Elde Edilen Katı-Sıvı Yüzey Enerjisi Değerinin Literatürdeki Benzer Sistemler İle Karşılaştırılması.....……..…84

Tablo 4.12 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Cd_α Fazı İçin Elde Edilen σ_{gb} Tane Arayüzey Enerji Değerleri…….……....85

Tablo 4.13 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Cd_α Fazı İçin Elde Edilen σ_{gb} Tane Arayüzey Enerji Değerleri……86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Difüzyon Aşırı Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Olarak Gösterimi……..……..2
Şekil 1.2. Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinindeğişimi...……....6
Şekil 1.3. Katı ve Sıvı Fazların Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi…….7
Şekil 1.4. Eğrisel Katı-Sıvı Arayüzeyi……...….10
Şekil 1.5. Katı-Sıvı Arayüzey Şekli İle Basınçlar Arasındaki İlişki……...10
Şekil 1.6. İki Bileşenli Bir Alaşımda Sabit Sıcaklıkta Serbest Enerjinin Bileşime Bağlı Değişimi…….……13
Şekil 1.7. Molar Serbest Enerji-Bileşim Diyagramında Arayüzey Enerjisinin, Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Dengeye Etkisinin Gösterimi……...13
Şekil 1.8. Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Solidus ve Liquidus Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi……...14
Şekil 2.1. T Sıcaklığında Çekirdeklenme İçin Sürücü Kuvvetler……..……..18
Şekil 2.2. Sabit Sıcaklıkla Çekirdeklenmeye Karşı Serbest Enerji Engelinin Gösterimi…….19
Şekil 2.3. Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Olarak Gösterimi……22
Şekil 2.4. Bolling ve Tiller Yöntemiyle İzotropik σ_{ks} İçin Elde Edilen Arayüzey Şekilleri ……....25
Şekil 2.5. Saydam Maddelerde Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek İçin Kullanılan Deney Sisteminin Şematik Gösterimi……....28
Şekil 2.6. Periyodik Tane Arayüzey Oluk Şekillerinin Şematik Gösterimi…...……29
Şekil 2.7. λ ve d Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli……...…..29
Şekil 2.8. Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi……...30
Şekil 2.9. Y İle θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili……..32
Şekil 3.1. Vakumlu Eritme Fırınının Yapısı……37
Şekil 3.2. Doğrusal Katılaştırma (Döküm) Fırını Yapısı...……..39
Şekil 3.3. Radyal Isı Akış Fırınının İç Yapısı...……...41
Şekil 3.4. Buzlu Suyun Sıcaklığındaki Değişimin Denge Sıcaklığına Etkisini Gösteren Grafik……..……45
Şekil 3.5. Bu Çalışmada Kullanılan Buzlu Su Sistemi……...…….46

Şekil 3.6. Bridgman Tipi Kontrollü Katılaştırma Fırını Yapısı...……50
Şekil 3.7. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbı Fotografi ve İç Yapısı...…….52
Şekil 3.8. Radyal Isı Akış Deneyinde Kullanılan Alt Kapağın Yapısı ve Kılcal Alümina Tüplerin Yerleştirilmesi……...……...…….53
Şekil 3.9. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbına Ait Üst Kapağın Yapısı...……..55
Şekil 3.10. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbına Ait Grafit Silindirin Yapısı……..56
Şekil 3.11. Isı İletkenlik Deneyi Kalıbının Yapısı……...……57
Şekil 3.12. Cd-Zn Alaşımı İçin Faz Diyagramı……...……....59
Şekil 3.13. Cd Ağ % 98,5 Zn Alaşımı İçin Kalibrasyon Grafiği…...……..61
Şekil 3.14. Cd Ağ%17.4 Zn (Eutectic) Alaşımı İçin R Oranının Belirlendiği Grafik.....64
Şekil 4.1. Isı İletkenlik Katsayısı Ölçümünde Kullanılan Termal Çiftlerinin Şematik Gösterimi……...68
Şekil 4.2. Cd-Zn Alaşım Sistemi İçin Sıcaklığa Bağlı Isı İletkenlik Katsayısı Eğrileri..69
Şekil 4.3. Cd % 17,4 Ağ Zn Ötektik Fazda R Oranının Belirlendiği Grafik...……72
Şekil 4.4. Oluk Geometrik Kaymasının Şematik Gösterimi……...74
Şekil 4.5. Sıcaklık Dalgalanması Nedeni İle Dengeye Gelmemiş Bir Oluk…...……76
Şekil 4.6. Simetrik Olmayan Bir Oluk Fotoğrafı…...……..76
Şekil 4.7.a. Gibbs-Thomson Katsayısı Hesaplamada Kullanılan Bir Oluğun Dikdörtgen Pikselli Kamera İle Elde Edilen Görüntüsü…….....….77
Şekil 4.7.b. Kare Pikselli Elektron Mikroskobunda Şekil 4.7.a' daki Oluk...…….....78
Şekil 4.8. Cd_{α} Fazı İçin Yapılan Hesaplamalarda Kullanılan Oluk Şekilleri…...…..….80
Şekil 4.9. Geometrik Düzeltmenin İhmal Edildiği Durumda Cd_{α} Fazına Ait Histogram……..81

İÇİNDEKİLER

ONAY……....i
TEŞEKKÜR……..ii
ÖZET……...iii
SUMMARY……iv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR……...v
TABLOLARIN LİSTESİ……...viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ……....ix
İÇİNDEKİLER……xi

BÖLÜM 1 KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ……1

1.1. GİRİŞ……1
1.2. AŞIRI SOĞUMALAR……...1
1.2.1. Kinetik Aşırı Soğuması ΔT_k……...2
1.2.2. Difüzyon Aşırı Soğuması ΔT_d……2
1.2.3. Eğrilik Aşırı Soğuması ΔT_r ……...3
1.3. TEMEL KAVRAMLAR……3
1.3.1. Arayüzeyin tanımı……..3
1.3.2. Gibbs Serbest Enerjisi ve Denge……....5
1.3.3. Sürücü Kuvvet……8
1.4. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESAPLANMASI……..9
1.5. İKİLİ ALAŞIMLAR İÇİN ΔT_r İLE σ_{ks} ARASINDAKİ İLŞKİ……..11

BÖLÜM 2 KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME YÖNTEMLERİ…..17

2.1. GİRİŞ……17
2.2. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN DOLAYLI OLARAK BELİRLENMESİ…….....……17
2.2.1. Homojen Çekirdeklenme Teorisi ile σ_{ks}' nin Hesaplanması..……18
2.2.2. Heterojen Çekirdeklenme Yöntemi……..……..21
2.2.3. Kristal Büyütme Yöntemi ile Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi…….....22

2.3. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ DOĞRUDAN ÖLÇME YÖNTEMLERİ ……...23
2.3.1. Dihedral Açının Ölçümünden Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi……..23
2.3.2. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulamasıyla Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi……...24
2.3.2.1 Bolling ve Tiller Yöntemi ($K_k=K_s$ durumu)……..25
2.3.2.2. Nash ve Glicksman yöntemi ($K_k \neq K_s$)……..28
2.4. GÜNDÜZ - HUNT YÖNTEMİ……...30

BÖLÜM 3 DENEY SİSTEMİ……..35

3.1. GİRİŞ……35
3.2. DENEYDE KULLANILAN FIRINLAR…….36
3.2.1.Vakumlu Eritme Fırını……...36
3.2.2. Doğrusal Katılaştırma (Sıcak Döküm) Fırını……...38
3.2.3. Radyal Isı Akış Fırını……...40
3.2.3.1. Merkezi Isıtma Ünitesi…….42
3.2.3.1.a. Kontrol ve Ölçüm Termal Çiftleri……42
3.2.3.1.b. Ara Birim (TC 08 Dataloger)……...43
3.2.3.1.c. Buzlu Su Karışımı…….44
3.2.3.1.d. Sıcaklık Kontrolcüsü……46
3.2.3.1.e. Merkezi Isıtıcı Tel, Varyak, Sekonder Transformatör Regülatör, Clampmetre ve Multimetre…….46
3.2.3.2. Dış Isıtıcı Ünite…….47
3.2.3.3. Su Soğutmalı Kazan…….48
3.2.3.4. Argon Gazı Bağlantısı……..48
3.2.3.5. Alt ve Üst Kapaklar……..48
3.2.4. Kontollü Katılaştırma (Sıcak Döküm) Fırnı ……49
3.2.4.1. Isıtma Sistemi……49
3.2.4.2. Kontrol Sistemi……..49
3.2.4.3. Soğutma Sistemi……49
3.2.4.4. Sürücü Sistemi……...51
3.3. NUMUNE KALIPLARI……...51

3.3.1. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbı……..51
3.3.1.1. Alt Kapak……..53
3.3.1.2. Üst Kapak…….55
3.3.1.3. Grafit silindir……56
3.3.2. Kalıbın hazırlanışı……....56
3.3.3. Isı İletkenlik Katsayısı Deneyi Kalıbı……..57
3.4. BİLEŞİMİ HESAPLAMA VE HAZIRLAMA……..58
3.5. ERİTME ve SICAK DÖKÜM…….59
3.6. RADYAL ISI AKIŞ FIRININDA KALİBRASYON……..60
3.7. SİSTEMİN DENGEYE BIRAKILMASI…….62
3.8. ISI İLETKENLİK KATSAYISININ ÖLÇÜMÜ…….62
3.9. $R= K_s/K_k$ ORANININ BELİRLENMESİ……63
3.10. PARLATMA DAĞLAMA ve GÖRÜNTÜLEME ……64
3.10.1. Parlatma……..64
3.10.2. Dağlama……..65
3.10.3. Görüntüleme……...65

BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA……..66

4.1. GİRİŞ……66
4.2. ISI İLETKENLİK KATSAYILARININ ÖLÇÜMÜ……...66
4.2.1. Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü…….66
4.2.2 Sıvı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Hesaplanması…….70
4.3. SICAKLIK GRADYENTİNİN ÖLÇÜMÜ……..72
4.4. BÜYÜTME ÇARPANI……73
4.5. OLUK ŞEKİLLERİNİN SEÇİMİ……75
4.5.1. Sıcaklık Dalgalanmalarının Oluk Şekillerine Etkisi…….75
4.5.2 Simetrik Olmayan Oluk Şekilleri……..76
4.6. GİBBS-THOMSON KATSAYISININ HESAPLANMASI……77
4.7. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESAPLANMASI……..…….82
4.8. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESAPLANMASI……84
4.9. TANE ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESAPLANMASI……..……..85
4.10. SONUÇ……..86
KAYNAKLAR……88

EK-1 K-Tipi Nikel-Crom/Nikel-Aluminyum İçin Uluslar arası Termal çift Referans Tablosu (μV), (Referans sıcaklık, ^{o}C)……..…...95
EK-2 Qbasic Dilinde Yazılmış ve Gibbs-Thomson Sabiti, Γ ” yı Hesaplamada Kullanılan Program……99
ÖZGEÇMİŞ……...103

BÖLÜM 1

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

1.1. GİRİŞ

Malzemelerin yoğunluk, iletkenlik, erime sıcaklığı gibi fiziksel sabitlerinden birisi olan katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} katı- sıvı arayüzeyinde yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanabilir. Katı- sıvı arayüzey enerjisi; katılaştırma teorisi, çekirdeklenme teorisi ve katı-sıvı faz dönüşümlerinde önemli bir faktördür. Bu bölümde öncelikle katı-sıvı arayüzeyinin oluşmasını belirleyen temel kavramlar, katı-sıvı dönüşümünde etkin olan aşırı soğumalar ve katı-sıvı arayüzey eğriliğinin denge şartlarına etkileri kısaca açıklanmaya çalışılacaktır. Son olarak katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmek için kullanılacak genel bir denklem (Gibbs-Thomson denklemi) elde edilecektir.

1.2. AŞIRI SOĞUMALAR

Bir maddenin sıvı fazdan katı faza geçmesi "katılaşma" olarak adlandırılır. Katılaşma denge erime sıcaklığı T_e de olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_i sıcaklığında gerçekleşir. Bunun sebebi sıvını içerisinde yeni bir katı-sıvı arayüzeyi oluşturmak için belirli bir enerji gereksinimidir. Bu enerji T_e ve T_i arasındaki sıcaklık farkından sağlanır. Bu fark yüzeyin eğriliğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. ΔT aşırı soğuması matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta T = T_e - T_i = \Delta T_k + \Delta T_d + \Delta T_r \qquad (1.1)$$

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

1.2.1. Kinetik Aşırı Soğuması ΔT_k

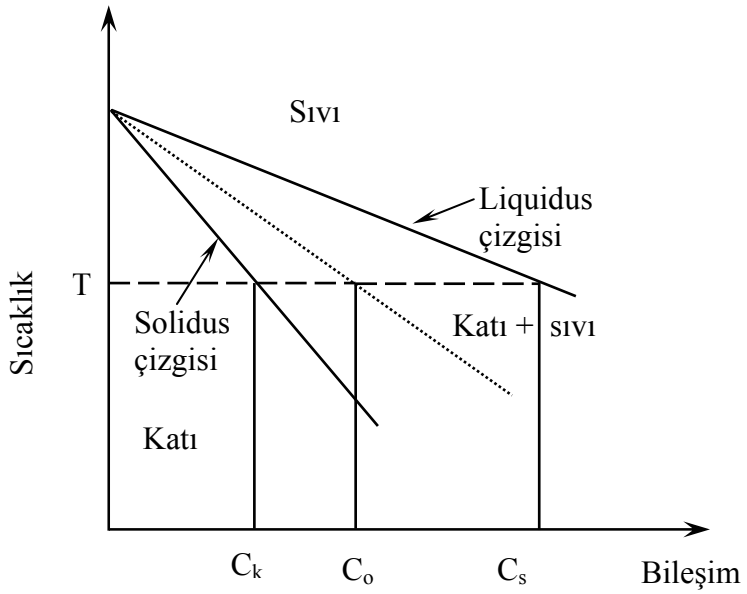
Bütün maddelerde katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza doğru atomların geçmesini engelleyen bir enerji engeli vardır. Eğer birim zamanda sıvı fazdan katı faza geçen atom sayısı fazlaysa yani arayüzey sıcaklığı, denge erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulmuşsa bu engel aşılır ve katılaşma oluşur, tersi durumda yani birim zamanda katı fazdan sıvı faza geçen atom sayısı fazla ise erime meydana gelir. Atomların geçişlerini sürdürmeleri için gerekli olan aşırı soğumaya **kinetik aşırı soğuması** denir. Bir katı-sıvı aryüzeyinde sıvı fazdan katı faza geçen atomların sayısı katı fazdan sıvı faza geçen atomların sayısına eşitse katı-sıvı arayüzeyi dengededir ve $\Delta T_k=0$ dır.

1.2.2. Difizyon Aşırı Soğuması ΔT_d

Difizyon aşrı soğuması katı-sıvı arayüzeyinde sıvının bileşim gradyentinden dolayı meydana gelir ve;

$$\Delta T_d = T_e - T_i = m_s(C_k - C_s) \qquad (1.2)$$

olarak ifade edilir (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1.1. Difüzyon Aşırı Soğumasına Neden Olan Faktörlerin Şematik Olarak Gösterimi [1].

Burada m_s likuidus çizgisinin eğimi, C_o ilk durumda malzemenin bileşimi, C_s arayüzey civarında sıvı fazın bileşimi, C_k arayüzey civarında katı fazın bileşimidir. Saf malzemeler için $C_k=C_s$ olur ve denklem (1.2)' den $\Delta T_d = 0$ olur. Çok bileşenli malzemeler için katı-sıvı arayüzeyi denge durumunda iken sıvının ve katının bileşim değişimi sıfırdır ve difüzyon aşırı soğuması $\Delta T_d=0$ olur[2].
Sonuç olarak denge halinde toplam aşırı soğuma eğrilik aşırı soğumasına eşittir.

1.2.3. Eğrilik Aşırı Soğuması ΔT_r

Eğrilik aşırı soğuması genellikle Gibbs Thomson aşırı soğuması olarak bilinir ve katı-sıvı arayüzey eğriliğinden meydana gelmektedir. Eğrisel bir arayüzeyin kimyasal ve mekaniksel dengesi göz önüne alındığında eğrilik aşırı soğuması ΔT_r,

$$\Delta T_r = \Gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \tag{1.3}$$

denklemiyle verilir [2]. Burada Γ Gibbs Thomson katsayısı, r_1 ve r_2 arayüzeyin eğrilik yarıçaplarıdır. Bu bölümde eğrilmiş bir arayüzeyin mekaniksel ve kimyasal denge şartları göz önüne alınarak iki bileşenli sistemler için eğrilik aşırı soğuması denklemi çıkartılacaktır. Sonuç olarak erime entropisi değişimi ΔS ve r_1, r_2 eğrilik yarıçaplarına bağlı olarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilmesinde kullanılacak olan genel bir eğrilik aşırı soğuma denklemi elde edilecektir.

1.3. TEMEL KAVRAMLAR

Bu kesimde katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmek için kullanılacak temel kavramlar tartışılacaktır. Bu kavramlar arayüzeyin tanımı, yüzey enerjisi, gerilimi, sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvet, Gibbs serbest enerjisi ve denge durumudur.

1.3.1. Arayüzeyin tanımı

İki fazı birbirinden ayıran sınıra "arayüzey" denir. Katı faz ile sıvı fazın birbiri ile dengeye gelmesi ile katı-sıvı arayüzeyi oluşur. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyi oluşturan fazların arayüzeyle olan etkileşmelerini tanımlamada fayda vardır. Her ne kadar mevcut arayüzey komşu fazların arayüzeyini etkilese de arayüzeyden uzak

noktalarda komşu fazların herbiri kendi içinde homojendir. İki komşu fazın kendi içerisinde arayüzeye kadar homojen olduğu (yani herbir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olmadığını ortaya koydu[3]. Eğer temas yüzeyine kadar fazların kütle yoğunlukları aynı ise, atomik etkileşmelerden dolayı enerji sürekli olamaz. Herbir faz denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşmeden dolayı, kendi içinde homojendir, fakat arayüzeye yakın noktalarda homojen değildir. Şekil (1.1) de görüldüğü gibi bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelir. Geçiş tabakalarının kalınlığı keyfi değildir ve geçiş tabakasının kalınlığı kimyasal denge şartından yani; denge durumunda herbir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [4].

Problemin çok basit bir uygulamasını elde etmek için Gibbs [3], geçiş tabakası yerine bölünmüş bir yüzey olarak adlandırdığı geometrik yüzey hipotezini kullandı. Bu geometrik yüzeye kadar her bir faz homojen olarak düşünülür. Dolayısıyla her bir faz için homojen fazların termodinamiği uygulanabilir. İki fazın V_1 ve V_2 hacimlerinin işaretini belirleme ve eğrinin değerini tanımlamak için bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesine gerek vardır. Bölünmüş yüzey dönüşüm tabakası içerisinde oluşturulabilir. Yani yüzeyin üzerindeki her bir noktanın yüzeyin komşu noktalarına benzer noktalarla çevrili olduğu kabul edilebilir, böyle bir yüzey sadece bölünmüş yüzeyin normali olarak tanımlanabilir. Böylece bu yüzeye paralel olan geçiş tabakasındaki diğer herhangi bir yüzey, aynı zamanda bölünmüş yüzeyi tanımlayacaktır. Eğer arayüzey düz ise (eğrilik sıfıra eşit ise), arayüzey sadece alanla karekterize edildiği ve normal doğrultudaki değişimlerin yüzeyi değiştirmeyeceğinden dolayı arayüzeyin gerçek konumu önemsizdir.

Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı dönüşüm tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilecek kadar büyük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesi önemlidir. Bununla birlikte eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok büyük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesinden dolayı gelebilecek hata ihmal edilebilir. Bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesinde uygun bir kabul seçilebilir. Gibbs, tek bileşenli bir sistemdeki atomların yüzey yoğunluğunun sıfır olduğu tek bir bölme olduğunu öne sürdü. Böyle bir arayüzeyin yerleşimi $N_1 + N_2 = N$ ve $N_S = 0$ şartı ile verilir. Burada N sistemdeki parçacıkların toplam sayısı ve N_1 ile N_2 her bir faz içindeki parçacıkların sayısıdır. Daha sonra göreceğimiz gibi bu kabul, tek bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisinin

yüzey enerjisine eşit olduğu sonucunu verir ve bütün dışa yönelik termodinamik nicelikler; hacim ve yüzey katkılarının toplamı olarak tanımlanabilir [4].

1.3.2. Gibbs Serbest Enerjisi ve Denge

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta meydana gelen bir faz dönüşümü için sistemin dengesi Gibbs serbest enerjisi ile tanımlanır. Gibbs serbest enerjisi;

$$G = H - TS \tag{1.4}$$

denklemi ile ifade edilir. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpidir (sistemin ısı kapasitesi). Entalpi;

$$H = E + PV \tag{1.5}$$

ile tanımlanır. Burada E sistemin iç enerjisi, P basıncı ve V hacmidir. İç enerji sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjileri toplamıdır. Kinetik enerji, katı ve sıvıdaki atomik titreşimler ile atom veya moleküllerin dönme ve öteleme kinetik enerjilerinden oluşur. Potansiyel enerji ise atomlar arasındaki etkileşme ve bağ enerjilerinden oluşur. Bir faz dönüşümünde alınan veya verilen ısı sistemin iç enerjisindeki değişme ile hacmindeki değişmeye bağlı olacaktır. Katı-sıvı faz dönüşümlerinde PV terimi E ile mukayese edildiğinde çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Bu durumda sistemin entalpisi yaklaşık olarak iç enerjisine eşittir.

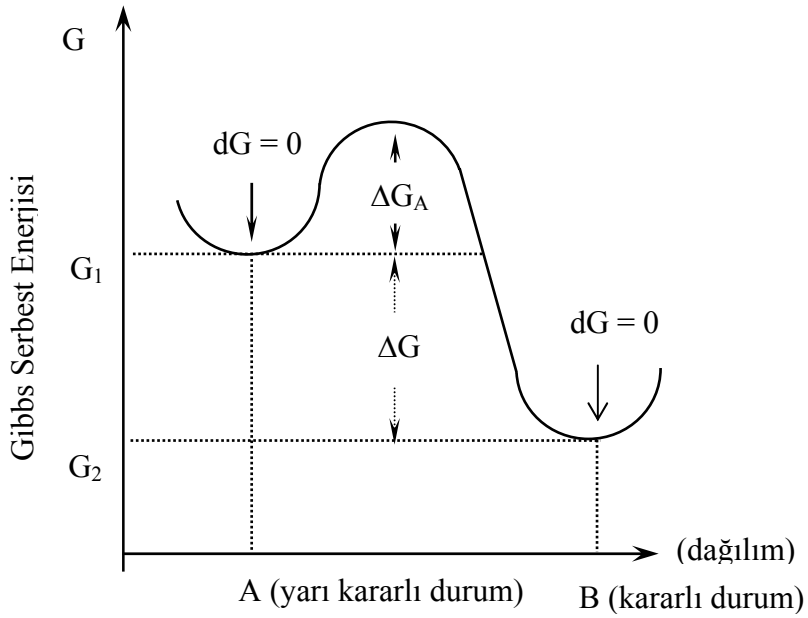
$$H \approx E \tag{1.6}$$

Klasik termodinamik kanunlarına göre; sabit sıcaklık ve sabit basınçta bulunan kapalı bir sistem Gibbs serbest enerjisinin minimum değerine sahip ise denge durumundadır. Yani kapalı bir sistemin denge durumu matematiksel olarak;

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

şeklinde ifade edilir. Gibbs serbest enerjisini tanımlayan (1.4) denklemine göre kararlı denge durumu düşük entalpi ile yüksek entropi arasındaki en uygun uyuşmadır. Bundan dolayı düşük sıcaklıklarda katı faz kuvvetli atomik bağa sahip olacağından iç enerjisi çok düşüktür ve sistem kararlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ise –TS terimi hakimdir, atomik bağlar kuvvetli değildir. Şekil (1.2) de atomların dağılımına göre Gibbs serbest

enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil (1.2)'ye göre (1.7) denklemini A ve B durumları sağlamaktadır. B durumunda sistem mümkün olan en düşük enerji değerine sahip olduğundan **kararlı denge durumundadır**. A durumunda da serbest enerji düşüktür ama yinede mümkün olabilecek en küçük değerden büyüktür. Bu durumu kararlı denge durumundan ayırt etmek için A noktasına **yarı kararlı denge durumu** denir. $(dG)_{TP} \neq 0$ olduğu durumlara ise **kararsız denge durumları** denir [5].



Şekil 1.2. Atomların Dağılımına Göre Gibbs Serbest Enerjisinin Değişimi [5].

Bir sistemde faz dönüşümü olabilmesi için başlangıç durumunun son durumundan daha az kararlı olması gerekir, yani Şekil (1.2)' ye göre sistemin son durumdaki Gibbs serbest enerjisi G_2 başlangıç durumundaki Gibbs serbest enerjisi G_1' den küçük olursa ($\Delta G=G_2-G_1<0$); faz dönüşümü olur.

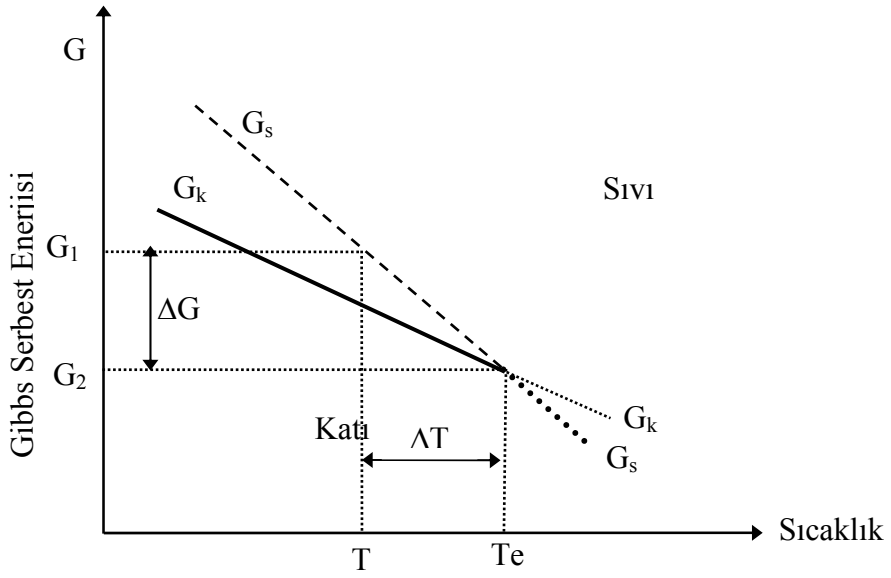
Katı-sıvı faz dönüşümü ve arayüzeyin dengesini tayin etmek için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimine bakılır. Gibbs serbest enerşisinin sıcaklıkla değişimi klasik termodinamiğe göre;

$$dG= -SdT +VdP \tag{1.8}$$

şeklindedir. Sabit basınçta dP=0 olduğundan;

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

elde edilir. Sıcaklık artırılırsa (1.9) denklemi Gibbs serbest enerjisinin azalacağını ifade eder. Katı ve sıvı fazın Gibbs serbest enerjisi sıcaklıkla değişir. Bu durum Şekil (1.3)' te gösterilmektedir.



Şekil 1.3 Katı ve Sıvı Fazların Gibbs Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi.

Şekil (1.3)' te görüldüğü gibi sıvı fazın Gibbs serbest enerjisindeki azalma katı fazın Gibbs serbest enerjisindeki azalmadan daha hızlıdır. Çünkü sıvı fazın entropisi katı fazın entropisinden daha büyüktür. T_e (erime sıcaklığı)' ye kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha düşüktür ve katı faz kararlı denge durumundadır. T_e' nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı fazın serbest enerjisi katı fazın serbest enerjisinden daha düşüktür ve sıvı faz kararlı denge durumundadır. T_e' de ise her iki fazın serbest enerjisi eşittir ve iki faz denge durumundadır. Bir sıvı, denge erime sıcaklığı T_e' nin altında ΔT kadar soğutulursa sıvı aniden katılaşmaz ve aşırı soğutulmuş sıvı olarak bir süre kalır. Örneğin uygun şartlar altında, saf metaller kendiliğinden katılaşmaya bırakılmadan birkaç C^0 den 300 C^0 nin üzerine kadar aşırı soğutulabilir[6,7]. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri için T_e' nin altında ΔT kadar bir sıcaklık

değişimine ihtiyaç vardır. Sıcaklık düşmesi esnasında sıvı fazdaki atom veya moleküller, çekirdekleri veya atom guruplarını oluşturmak için bir araya gelirler.

1.3.3. Sürücü Kuvvet

Bir sıvı katılaşmadan önce erime sıcaklığı T_e' den ΔT kadar aşırı soğutulursa Şekil(1.3)' e göre $\Delta G = G_2 - G_1$ kadarlık değişim olacaktır. Katılaşma Gibbs serbest enerjisindeki ΔG azalmasına bağlı olacaktır ve bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir[5]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıda gösterildiği gibi elde edilir. Sabit basınçta katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan erime sıcaklığına kadar lineer değiştiğini kabul ederek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri;

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

veya

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

şeklinde olur. Burada k indisi katı fazı, s indisi sıvı fazı göstermektedir. Denge erime sıcaklığı T_e' de $G_s = G_k$ olduğuna göre $\Delta G = 0$ olur. Buna göre (1.11) eşitliğinden;

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{L}{T_e} \tag{1.12}$$

yazılabilir. Burada L gizli erime ısısı ve ΔS erime entropisidir. (1.11) ve (1.12) denklemlerinden herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = L - \frac{LT}{T_e} = \frac{L\,(T_e - T)}{T_e} = \frac{L\,\Delta T}{T_e} = \Delta T\,\Delta S \tag{1.13}$$

olarak elde edilir. Denklem (1.13) sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya sürücü kuvveti verir.

1.4. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESAPLANMASI

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} ancak dengeye gelmiş bir arayüzeyin termal, mekaniksel ve kimyasal denge şartlarını bir arada sağlayarak elde edilebilir. Katı-sıvı arayüzeyi sabit sıcaklıkta ise yani arayüzeyde bir dalgalanma (hareket) olmuyorsa arayüzey mekanik dengededir. Kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır. Matematiksel olarak;

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \tag{1.14}$$

şeklinde ifade edilir. Burada n mol sayısını, i ve j farklı bileşenleri göstermektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta tek bileşenli bir sistemin; i. bileşeninin kimyasal potansiyeli, sisteme bir mol i cinsinden malzeme katıldığında Gibbs serbest enerjisindeki artışa eşittir yani; $\Delta G=\mu_i$ dir. Gibbs serbest enerjisindeki artış basit olarak i bileşeninin molar serbest enerjisidir.

$$g_i=\mu_i \tag{1.15}$$

dir. Burada g_i, molar serbest enerji, μ_i ise i bileşeninin sahip olduğu kimyasal potansiyeldir. Bu durumda;

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \tag{1.16a}$$

veya;

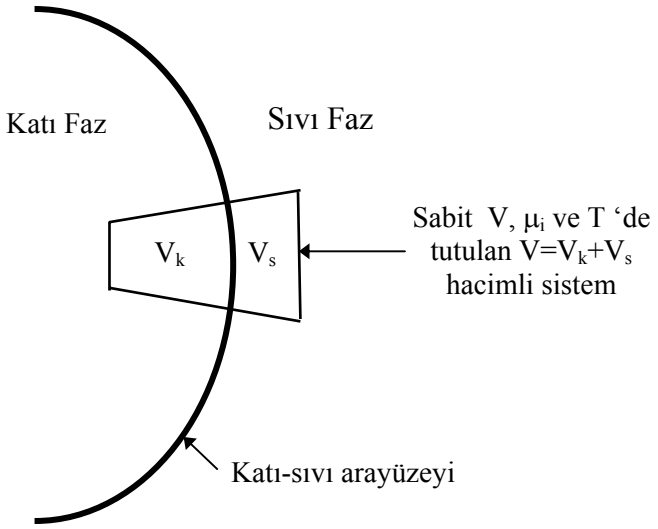
$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \tag{1.16b}$$

olur. İki faza ve fazları birbirinden ayıran bir arayüzeye sahip sabit V hacimli bir sistemi göz önüne alalım. Sabit sıcaklıkta fazların kimyasal potansiyelleri kimyasal denge nedeni ile birbirlerine eşittir. Şekil (1.4)'te eğri bir arayüzey şematik olarak gösterilmektedir ve Şekil(1.5a.)'da gösterildiği gibi eğrilmiş bir arayüzeyin iç yüzeyindeki basınç, yüzey geriliminden dolayı dış yüzeyindeki basınçtan daima büyük olacaktır.

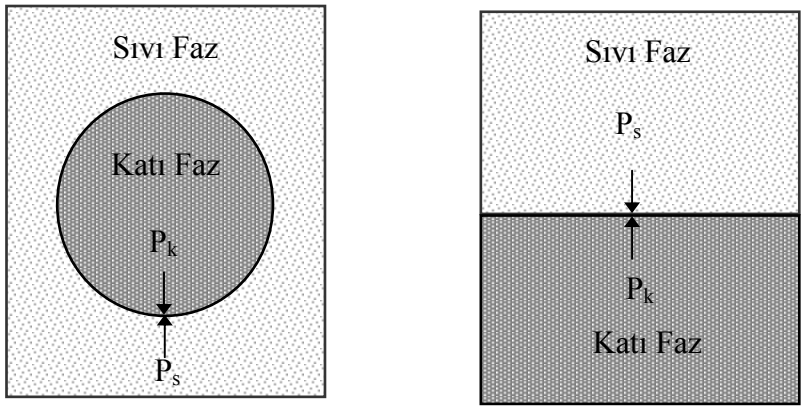
Sistem mekanik olarak dengede ise arayüzeyin sonsuz küçük bir değeri için Gibbs serbest enerjisi kararlıdır yani;

$$(P_k - P_s)dV_k = \sigma_{ks}dA \tag{1.17}$$

Burada P basınç, k ve s sırası ile katı ve sıvı faza ait indislerdir. dA ve dV ise eğrisel etkiden dolayı sonsuz küçük yüzey ve hacim değişimleridir.



Şekil 1.4. Eğrisel Katı-Sıvı Arayüzeyi [3].



a) Eğrisel katı-sıvı arayüzeyi $P_k > P_s$

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

Şekil 1.5. Katı-Sıvı Arayüzey Şekli ile Basınçlar Arasındaki İlişki [4].

Küresel bir eğrilmiş arayüzey için,

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad dV = 4\pi r^2 dr$$
$$A = 4\pi r^2 \qquad dA = 8\pi r\, dr \tag{1.18}$$

şeklindedir. Buradan;

$$\frac{dA}{dV_k} = \frac{2}{r} \tag{1.19}$$

bulunur. (1.19) denklemi (1.17) denkleminde yerine konulursa;

$$\Delta P = \sigma_{ks}\frac{dA}{dV} = \sigma_{ks}\frac{2}{r} \qquad \Rightarrow \Delta P = \frac{2\sigma_{ks}}{r} \tag{1.20}$$

elde edilir [18]. Bu denkleme Laplace denklemi denir. Bu denklem yüzey enerjisi ile eğrilmiş yüzeyin yarıçapı ve katı ve sıvı fazlar arasındaki basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklem yardımıyla σ_{ks} , r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir.

1.5. İKİLİ ALAŞIMLAR İÇİN ΔT_r İLE σ_{ks} ARASINDAKİ İLŞKİ

İkili alaşımların Gibbs serbest enerjisi katı ve sıvı fazın biçimlerinin bir fonksiyonudur. Şekil (1.6) ve (1.14) denklemi yardımıyla iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi;

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \tag{1.21}$$

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B} = n_A\left(\frac{\partial \mu^A}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B} + n_B\left(\frac{\partial \mu^B}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B} = n_A v_k^A + n_B v_k^B \qquad (1.22)$$

olarak ifade edilir. Burada V_k^A ve V_k^B, A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir. Denklem (1.22) yardımı ile serbest enerji değişimi,

$$\Delta g = n_A \int_{P_S}^{P_k} v_k^A dP + n_B \int_{P_S}^{P_k} v_k^B dP$$

$$\Delta g = \left(n_A v_k^A + n_B v_k^B\right)\Delta P \qquad (1.23)$$

$$\Delta g = v_k \Delta P$$

şeklinde bulunur. Sıkıştırılmayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (1.20) denkleminin (1.23) denkleminde yerine konulması ile,

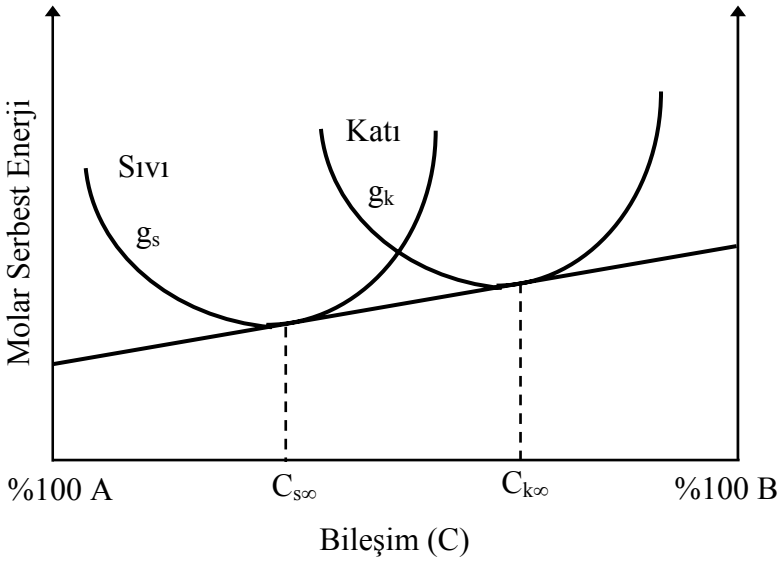
$$\Delta g = \frac{2\sigma_{ks}}{r} v_k \qquad (1.24)$$

şeklinde elde edilir. Burada V_k katının molar hacmidir ve

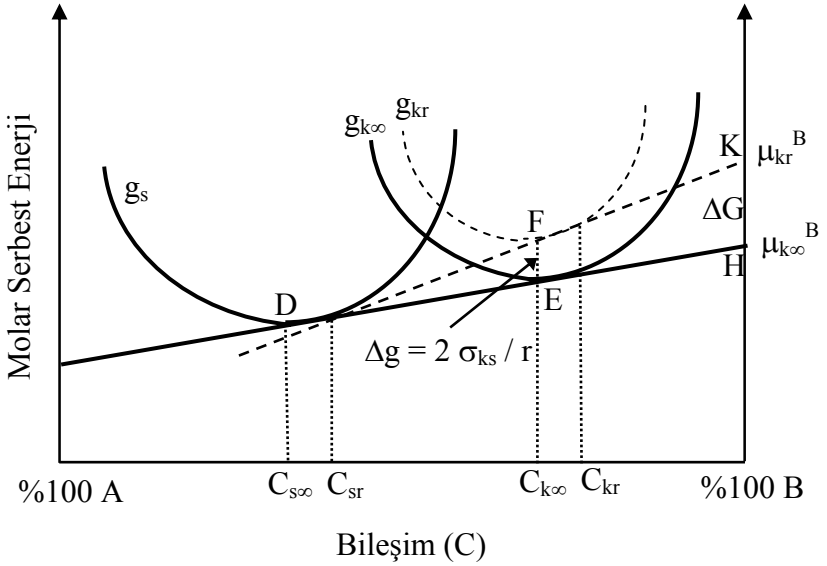
$$v_k = n_A v_k^A + n_B v_k^B \qquad (1.25)$$

olur. Şekil (1.6), Şekil (1.7) ve Şekil (1.8) de molar serbest enerji ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin sıcaklık bileşim ve arayüzey eğriliğine bağlılığı grafiksel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır.

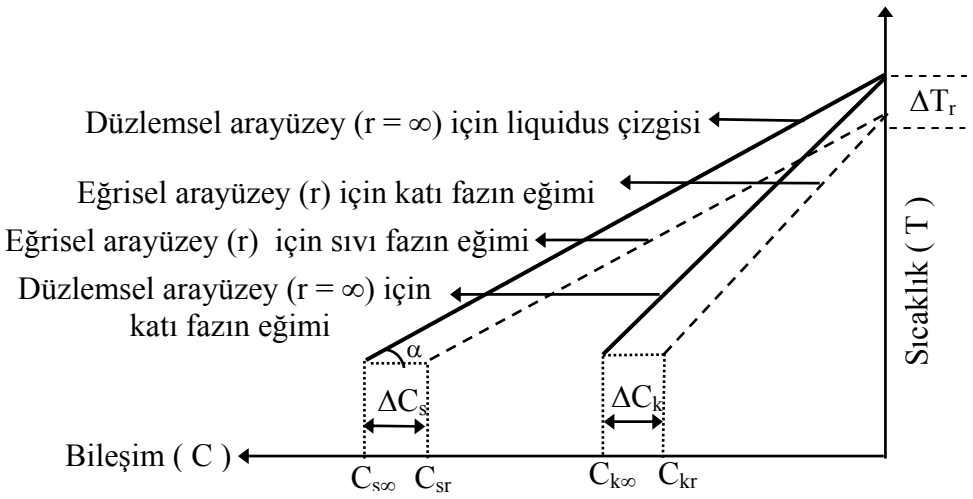
İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşenlerindeki değişim Şekil(1.7)'de gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$,$g_{s\infty}$,g_{kr} değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrilerin ortak eğiminden elde edilir. Yani katı-sıvı arayüzeyinde T_k=T_s olduğu için her noktanın kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır.



Şekil 1.6. İki Bileşenli Bir Alaşımda Sabit Sıcaklıkta Serbest Enerjinin Bileşime Bağlı Değişimi



Şekil 1.7. Molar Serbest Enerji-Bileşim Diyagramında Arayüzey Enerjisinin, Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Dengeye Etkisinin Gösterimi



Şekil 1.8. Katı-Sıvı Arayüzey Eğriliğinden Dolayı Solidus ve Liquidus Eğrilerindeki Değişimin Gösterimi

Şekil(1.7) den görüldüğü gibi sabit bileşimde $g_{s\infty}$ serbest enerji eğrisine göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg, ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil (1.7) ve Şekil (1.8) den elde edilebilir. Dolayısı ile ΔT_r; katı ve sıvı fazların bileşimleri, liquidus eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T_e), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir. Şekil (1.8)' den, sıvı bileşimdeki değişim; $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ olur. Serbest enerji bileşimi diyagramında Şekil(1.7)' de görüldüğü gibi çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{KHD} \approx \overset{\Delta}{FED}$) kullanılarak;

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu^B_{kr} \quad \mu^B_{k\infty}}{g_{kr} \quad g_{k\infty}} = = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \tag{1.26}$$

olarak tanımlanır. Burada $\mu_{k\infty}$ ve μ_{kr} sırasıyla düzlemsel ve eğrisel bir arayüzeyin kimyasal potansiyelleridir. $C_{s\infty}$ ve $C_{k\infty}$ düzlemsel bir arayüzeydeki sıvı ve katı fazların denge bileşimleridir. İki bileşenli malzemeler için sabit sıcaklık ve basınçta A maddesinin kimyasal potansiyeli;

$$\mu_A = \mu_O + R\,T \ln (XC) \tag{1.27}$$

şeklindedir[8]. Burada μ_0 saf A noktasının kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, X aktivasyon katsayısı, C ise A maddesinin bileşenidir. Böylece sabit sıcaklık ve basınçta serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \Delta\mu = R\ T \ln\left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}}\right) \tag{1.28}$$

olarak verilir [8]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda;

$$\ln\left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}}\right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \tag{1.29}$$

olur. Buradan;

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \tag{1.30}$$

elde edilir. Böylece (1.24), (1.26) ve (1.30) denklemlerinden, sıvı bileşimindeki değişim;

$$\Delta C_s = \frac{2\sigma_{ks}}{r\,RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \tag{1.31}$$

olarak yazılır.

Sabit sıcaklıktaki arayüzey gerilimden ileri gelen, sıvı bileşimindeki değişim (ΔC_s), liqudus eğrisinin eğimini kullanarak sabit bileşimde sıcaklıktaki değişime bağlı olarak ifade edilebilir. Yani $\Delta T_r = m_s\ \Delta C_s$' dir. Böylece eğrilik aşırı soğuması (ΔT_r) fazların bileşimine, denge sıcaklığına, liqudusun eğimine, eğrilik yarıçapına ve katı-sıvı arayüzey enerjisine bağlı olarak;

$$\Delta T_r = \frac{2\sigma_{ks}\, m_s V_k}{r\,RT} \frac{(1 - C_{s\infty})\, C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \tag{1.32}$$

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli malzemeler için entropi değişimi;

$$\Delta S = \frac{RT}{m_s} \frac{(C_{k\infty} - C_{s\infty})}{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \tag{1.33}$$

olarak tanımlanır[9]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimi, m_s liqudus eğimidir. (1.33) denklemi (1.32) denkleminde kullanılırsa;

$$\Delta T_r = \frac{2\,\sigma_{ks}}{r\,\Delta S} v_k \tag{1.34}$$

elde edilir. Bu denklemin katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmede kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin bir formudur. Katı-sıvı arayüzeyi küresel olmadığı zaman yani $r_1 \neq r_2$ iken (1.34) denklemi;

$$\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{1.35}$$

şeklini alır ve burada $\Delta S^* = \Delta S / V_k$ birim hacim başına etkin entropi değişmidir. (1.35) denklemi Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir. Bu denklem, katı-sıvı dönüşümlerinde katı-sıvı arayüzey enerjisinin etkisini açıklayan bir denklemdir. Günümüzde katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmekte kullanılan en kullanışlı yöntem Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içeren tane arayüzey oluk yöntemidir. Bu çalışmada Cd-Zn metalik ikili alaşımının katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemek için Gibbs-Thomson denklemi kullanılacaktır.

BÖLÜM 2

KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ ÖLÇME YÖNTEMLERİ

2.1. GİRİŞ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks,}$ maddelerin temel fiziksel özelliklerinden birisidir ve faz dönüşümlerinde rol oynayan önemli bir fiziksel parametredir. Saf maddelerin veya alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü oldukça zordur ve bu zorluğu yenmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Yakın zamana kadar elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ya teorik yaklaşımlardan [12-26] yada çekirdeklenme veya kristal büyütme deneylerinden [27-49] dolaylı olarak elde edilmiştir. Bazı saydam organik malzemelerde [50-60] ve saydam olmayan ikili metalik alaşım sistemlerinde [61-63] ise katı-sıvı arayüzey enerjisi doğrudan deneysel olarak ölçülmüştür.

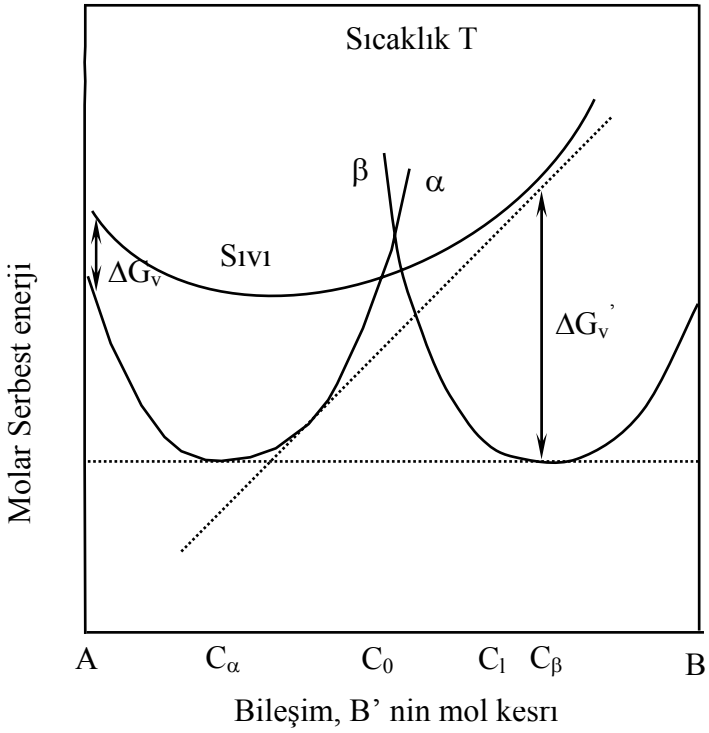
Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamak için kullanılan teorik modellerden kısaca bahsedilecek, kullanılan deneysel yöntemler içinde arayüzey enerjisini en hassas şekilde ölçmeye yarayan **Tane Arayüzey Oluk yöntemi** detayları ile açıklanacak ve diğer deneysel yöntemler ise kısaca tartışılacaktır.

2.2. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN DOLAYLI OLARAK BELİRLENMESİ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks}‘ nin deneysel yöntemlerle ölçülmesi oldukça zor olduğundan başlangıçta dolaylı olarak ölçülmeye çalışılmıştır. Ancak dolaylı yöntemlerle elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla yeterince uyum içinde olmadığı anlaşılmış ve deneysel olarak belirlenen σ_{ks} değerinin daha güvenilir olması gerektiğinden çalışmalar daha çok deneysel olarak sürdürülmüştür. Burada bazı dolaylı yöntemler kısaca açıklanacaktır.

2.2.1. Homojen Çekirdeklenme Teorisi ile σ_{ks}' nin Hesaplanması

Çekirdeklenme Teorisi; Volmer ve Webher [64], Becker ve Döring [65], Turnbull ve Fisher' in [28] ve daha birçoklarının çalışmalarını esas almaktadır. Bir katı eriyiği kendi sıvı eriyiği içindeki yabancı malzemelerin yardımı olmaksızın teşekkül edince homojen olarak çekirdeklendi denir [66]. 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. Bununla birlikte alaşımlarda sürücü kuvvet; sıcaklık ve bileşim oranı gibi iki niceliğin bir fonksiyonudur Şekil (2.1).



Şekil 2.1. T Sıcaklığında Çekirdeklenme İçin Sürücü Kuvvetler [67].

Homojen çekirdeklenmede serbest enerjideki toplam değişim yüzey enerjisindeki artma ve hacimsel serbest enerjideki azalma olmak üzere iki kısımdan meydana gelir [68].

$$\Delta G = V \Delta G_v + A_{ks} \sigma_{ks} \qquad (2.1)$$

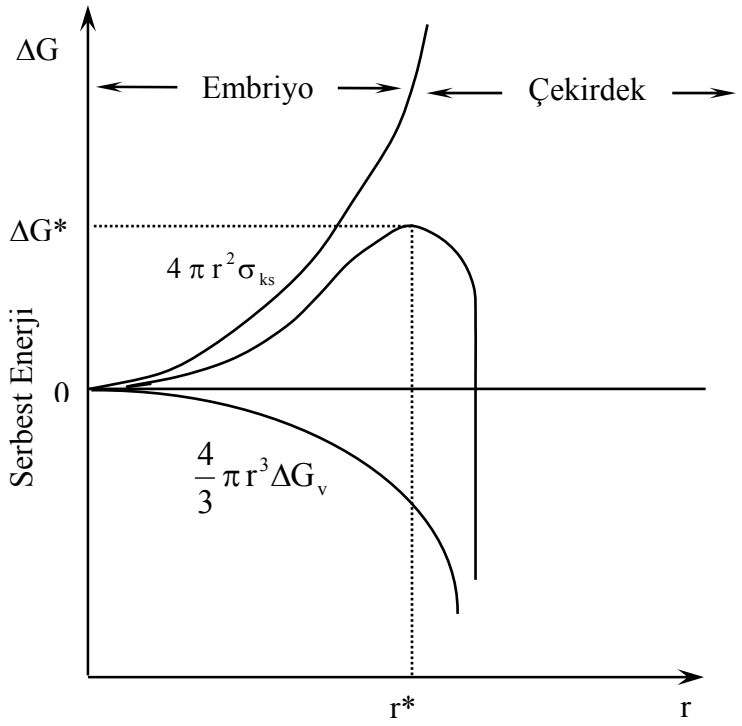
olarak verilir. Burada ΔG_v negatiftir ve oluşan katının birim hacmi başına düşen serbest enerjideki değişimdir. V katının hacmi, A_{ks} katı-sıvı arayüzey alanı ve σ_{ks} ise birim alan başına düşen serbest yüzey enerjisidir. Serbest enerji değişimi,

$$\Delta G_v = \frac{L\,\Delta T}{T_e} \tag{2.2}$$

ile verilir. Burada L erime gizli ısısı, ΔT aşırı soğuma ve T_e erime sıcaklığını ifade eder. Küresel bir embriyonun r yarıçapı göz önüne alınırsa, toplam serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3\,\Delta G_v + 4\pi r^2\,\sigma_{ks} \tag{2.3}$$

denklemiyle verilir. ΔG değeri r 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil (2.2) 'de gösterilmiştir. Şekil (2.2) de görüldüğü gibi ΔG serbest enerji değeri başlangıçta ΔG^* (kritik yarıçapta oluşan maximum serbest enerji değişimi) değerine kadar artış gösterir.



Şekil 2.2. Sabit Sıcaklıkla Çekirdeklenmeye Karşı Serbest Enerji Engelinin Gösterimi [67].

Kritik yarıçap r* değerinde serbest enerji değişimi maksimum olmaktadır. r > r* için toplam serbest enerjideki azalış nedeniyle parçacık büyüklüğü kendiliğinden artış gösterir ve bu durumda (2.3) denklemindeki hacimsel serbest enerji terimi baskın olmaya başlar. r < r* için serbest enerjide azalma olduğundan dolayı parçacığın büyüklüğünde azalma olur. ΔG* 'daki r çekirdeklenme için kritik yarıçaptır, r* ile gösterilir ve r* ;

$$r^* = \frac{2\,\sigma_{ks}}{\Delta G_v} \tag{2.4}$$

ile verilir[67]. Buradan homojen çekirdeklenme için kritik yarıçap başına aktivasyon serbest enerjisi

$$\Delta G^*_{hom} = \frac{16\,\pi\,\sigma_{ks}^3}{3\,\Delta G_v^2} \tag{2.5}$$

olur. (2.2) denklemini (2.5) denkleminde yerine yazacak olursak

$$\Delta G_v = \frac{16\,\pi\,\sigma_{ks}^3\,T_e^2}{3\,(L\ \Delta T)^2} \tag{2.6}$$

elde edilir. Buna karşılık gelen kritik yarıçap değeri

$$r^*_{hom} = \frac{2\,\sigma_{ks}\ T_e}{L\,\Delta T} \tag{2.7}$$

denklemi ile verilir. Burada L erime entalpisindeki değişim miktarı, ΔT aşırı soğumadaki değişim miktarı, T_e dengedeki erime sıcaklığı, σ_{ks} değeri ise birim alan başına düşen katı-sıvı arayüzey enerjisidir.

ΔG* ve r* 'nin her ikisi de artan aşırı soğuma miktarı ile azalmaktadır. Buradan homojen çekirdeklenme hızı I_{hom} olarak gösterilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [67].

$$I_{hom} = \frac{nkT}{h}\ \exp\ \frac{\dfrac{16\,\pi\,\sigma_{ks}^3\,T_e^2}{3(L\,\Delta T)^2}\ +\Delta G_d}{kT} \tag{2.8}$$

Burada n birim hacim başına düşen atomların sayısı, k Boltzmann sabiti, h Planck sabiti ve ΔG_d difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Safsızlık ve homojen çekirdeklenme çalışmaları heterojen çekirdeklenmelerden daima kaçınmak için küçük damlacıklarla (çapları birkaç mikron ile birkaç yüz mikron) yapılmaktadır. Böyle bir damlacıkta, basit bir çekirdeğin teşekkülü baştan başa hızlı bir şekilde meydana gelir. Daha önce yapılan deneylerde tanecikler elverişli sıvı maddelerde süspansiyona benzer şekilde dağılmıştır ve çekirdeklenme hızı dilatometre aleti ile ölçülmüştür [6,7,27,29,30]. Daha sonra tek taneciğin direk olarak incelenmesi elektron mikroskobu [31,32] veya optik mikroskoptan herhangi birinin kullanılmasıyla yapılmıştır.

Homojen çekirdeklenme yöntemi ile saf metaller, inorganik ve organik maddeler için σ_{ks} değerleri elde edilmiştir [69,70]. Ancak bu yöntemin aşağıda belirtilen eksikliklerinden dolayı elde edilen σ_{ks} değerleri hakkında bazı tereddütler vardır:

a) Bu yöntem ile elde edilen σ_{ks} değerleri dengedeki erime sıcaklığının (genellikle 0,8 T_e civarında) aşağısında karakteristik sıcaklığı içermektedir. Ayrıca sisteme ait yüzey entropisi gerekli olduğu halde yüzey entropisi bilinmemektedir.

b) σ_{ks} değerleri tüm mevcut bulunan yönelmelerin ortalaması üzerinde yapılmıştır.

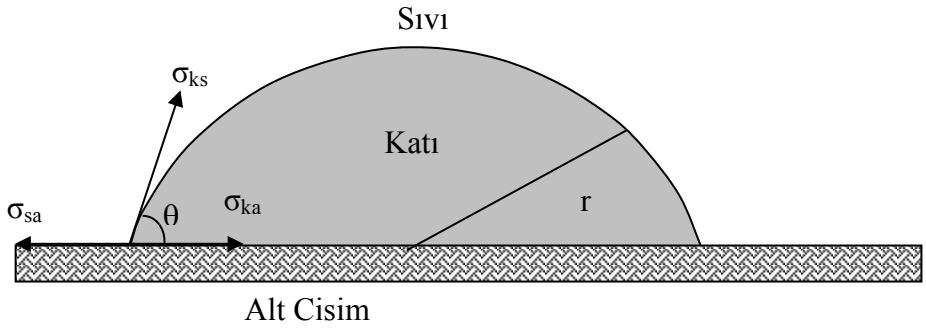
c) Çekirdeklenmenin tam olarak homojen olup olmadığı hakkında tereddütler vardır.

d) Böylece σ_{ks} 'nin homojen çekirdeklenme deneyleri ile ölçülmesi muhtemelen hassas değildir [34].

2.2.2. Heterojen Çekirdeklenme Yöntemi

Heterojen çekirdeklenme tabiatta en çok gözlenen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenmeye göre daha kısa sürede gerçekleşir. Heterojen çekirdeklenme sıvı içerisinde bulunan yabancı bir madde üzerinde şapka şeklinde bir çekirdekçiğin oluşması ile başlar. Heterojen çekirdeklenmede düz bir alt cisim üzerine küresel bir çekirdeklenmenin olduğu kabul edilir. Şekil (2.3) 'te heterojen çekirdeklenme şematik olarak gösterilmiştir. Burada σ_{ks} katı çekirdekçik ile sıvı arasındaki arayüzey enerjisini,

σ_{ka} katı ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini, σ_{sa} ise sıvı ile alt cisim arasındaki arayüzey enerjisini ifade etmektedir. θ açısı ise ıslatma açısı olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Heterojen Çekirdeklenmenin Şematik Olarak Gösterimi.

Homojen çekirdeklenme teorisinde olduğu gibi burada da kritik bir yarıçap, serbest enerji ve çekirdeklenme hızı ifadeleri teorik olarak ispatlanabilir[28]. Homojen ve heterojen çekirdeklenme teorilerinin deneysel olarak test edilemeyişi bu teorileri test etmek için gerekli olan katı-katı ve katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümündeki zorluklardan ileri gelmektedir. Sonuç olarak homojen ve heterojen çekirdeklenme teorileri kullanılarak elde edilen σ_{ks} değerleri güvenilir değildir.

2.2.3. Kristal Büyütme Yöntemi ile Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisi kristal büyütme tekniği üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Kristal büyütme, yapısal kararlı bir büyütme olup arayüzeyin düzlemsel [35-38] , dendritik [39-42] yada ötektik büyütülmesi [43,44, 71] şeklinde olabilir. Eğer katı-sıvı arayüzeyi sıvıdan katıya doğru çok yavaş olarak ilerliyorsa arayüzey düzlemsel olarak büyür. Bununla birlikte katı-sıvı arayüzeyi hızlı olarak ilerliyorsa arayüzeyde çıkıntılar oluşur ve arayüzey düzlemsellikten uzaklaşır. Arayüzey çıkıntılarından elde edilen veriler Mullins Sekerka [45] yapısal kararlılık teorisinde kullanılarak katı-sıvı arayüzey enerjisi elde edilir. Bu model Hardy ve arkadaşları[38] tarafından buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanıldı. Bu yöntemle elde edilen sonuçların diğer yöntemlerle elde edilen sonuçların yarısı olduğu görüldü. Bu durumda katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesabında bu yöntemin uygulanması güvenilir değildir.

Jordan ve Hunt[43] Pb-Sn sistemi için Jackson ve Hunt [71] ötektik teorisini kullanarak katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçtüler. Jordan ve Hunt'ın Pb ve Sn için elde ettikleri değerler Turnbull'un homejen çekirdeklenme teorisiyle bulduğu sonuçlarla uyum içindedir. Jordan ve Hunt [43] Jackson ve Hunt [71]' in ötektik büyütme teorisini Al-$CuAl_2$ sistemine de uyguladılar. Jackson ve Hunt [71] ötektik büyütme teorisinin Al-$CuAl_2$ sistemine uygulanması başarılı olmadı ve günümüzde başka sistemler için pek kullanılmadı.

Sonuç olarak dolaylı yada teorik yöntemlerle elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olması gerekir. Bu nedenle bundan sonra bu konu ile ilgili yapılmış deneysel çalışmalarda katı-sıvı arayüzey enerjisini doğrudan ölçmede kullanılan bazı deneysel çalışmalar açıklanmaya çalışılacak ve en güvenilir sonuçların elde edildiği Tane Arayüzey Oluk Yöntemi detaylı olarak açıklanacak.

2.3. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİ DOĞRUDAN ÖLÇME YÖNTEMLERİ

Yakın zamana kadar katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri ya teorik yaklaşımlardan [12-26] yada çekirdeklenme veya kristal büyütme teorilerinden [27-49] dolaylı olarak elde edilmiştir. Teorik yaklaşımlarla elde edilen değerlerin güvenilir olabilmesi için bu değerlerin deneysel sonuçlarla uyum göstermesi gerekir. Bu yüzden bu kesimde katı-sıvı arayüzey enerjilerinin tespitinde kullanılan deneysel yöntemler üzerinde durulacaktır. Saf maddelerin ve çok bileşenli maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel ölçümü,

a) Dihedral açı ölçümünden,

b) Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasından, olmak üzere iki metot ile yapılır.

2.3.1. Dihedral Açının Ölçümünden Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

Dihedral açının ölçümü; dengedeki üçlü ve ikili fazların geometrik şeklinden faydalanarak yapılmıştır. Bu yöntemde katı-sıvı arayüzeyi elektron mikroskobunda doğrudan gözlenmesi gerekir. Bu nedenle yöntemin uygulanabilmesi oldukça zordur. Çünkü pek çok malzeme yüksek sıcaklıklarda özellikle elektron mikroskobu

içerisindeki yüksek vakum ortamında hızlı bir şekilde buharlaşmaktadır. Bu yöntem sadece saf Bi metalinin katı-sıvı arayüzey enerjisini ölçmede kullanılmış ve başka malzemelere ve alaşımlara uygulanmamıştır[72-73].

2.3.2. Gibbs-Thomson Denkleminin Doğrudan Uygulamasıyla Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisini tespit etmekte kullanılan en etkili deneysel metot Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasıdır. Bu denklem eğrilmiş bir arayüzeyin mekaniksel denge şartları ile kimyasal denge şartlarını birlikte göz önünde bulundurarak elde edilir. Bileşim, basınç ve sıcaklık gradyenti gibi değişkenler sabit kalmak şartıyla denge sıcaklığının (T_e) altındaki herhangi bir T_l sıcaklığında r_1 ve r_2 eğrilik yarıçaplarına sahip olan bir katı-sıvı arayüzeyi için Gibbs-Thomson denklemi denklem (1.35) 'te olduğu gibi,

$$\Delta T_r = T_e - T_l = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{2.9}$$

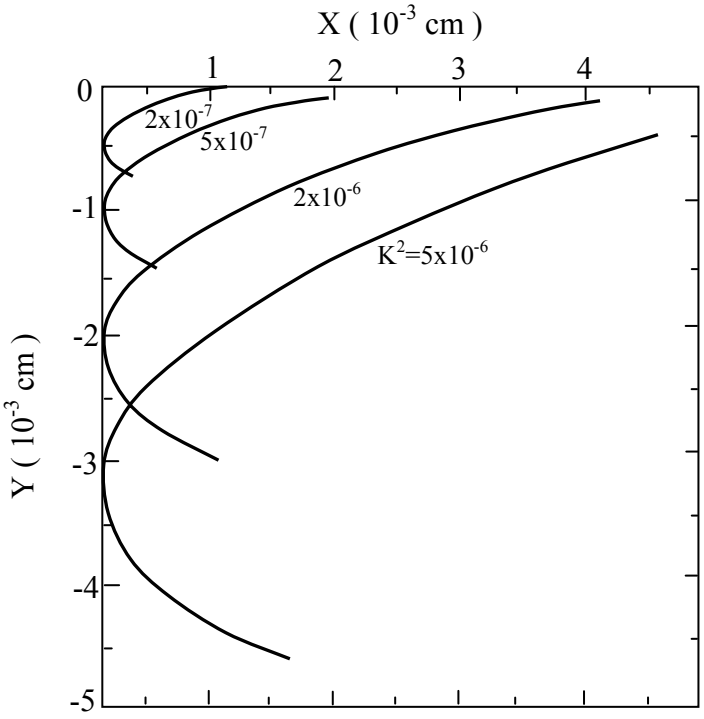
şeklinde verilir. Bu denklem Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1, r_2, ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiği taktirde o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} doğrudan Gibbs-Thomson denkleminden tayin edilebilir.

Gibbs-Thomson denklemi ile katı-sıvı arayüzey enerjisi doğrudan tespit edilebilmesine rağmen Gibbs-Thomson denkleminin kullanımı ile ilgili birçok pratik zorluklar vardır. Tek fazlı bir katının denge sıcaklığında kendi sıvısı ile dengede tutulması çok zordur. Çünkü denge sıcaklığındaki küçük bir değişim ya tamamen katılaşmaya yada tamamen erimeye sebep olur. Böylece Gibbs-Thomson denklemini elde etmekteki zorluklardan birincisi katı-sıvı arayüzeyini dengede tutmanın zorluğudur. Küçük r_1 ve r_2 değerleri ($\leq$ 0,1 μm) ve büyük ΔT_r değerleri için sıcaklık kontrolü çok önemli değildir. Fakat küçük r değerlerinden dolayı sistemi içerisinde bulunduran kabın duvarlarından ileri gelen yüzey kuvvetleri ciddi olarak σ_{ks} 'yi etkileyebilir. r_1 ve r_2 değerlerinin büyük olduğu tersi durumlarda ($\geq$ 1 μm) ise yüzey kuvvetleri genellikle önemsizdir. Fakat küçük sıcaklık aralığında sıcaklığı kontrol etmek oldukça zordur. Son zamanlarda bu güçlüklerin üstesinden gelinerek katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson

denkleminden doğrudan tayin etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlar: **Skapski Yöntemi**[51-53], **Küçük Kristallerin Erime Sıcaklığındaki Değişim Yöntemi[**78-81]**, Sıcaklık Gradyentindeki Sabit Sıvı Damlacığı Yöntemi**[77-82], **Bolling ve Tiller Yöntemi, Nash ve Glicksman Yöntemi** ve **Gündüz-Hunt Yöntemi** başlıca yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında bizim çalışmamıza temel oluşturan **Bolling ve Tiller yöntemi** ile **Nash ve Glicksman** yöntemi kısaca açıklanmaya çalışılacak diğer yöntemlere değinilmeyecektir. Son olarakta en güvenilir sonuçların elde edildiği **Gündüz - Hunt Yöntemi** detaylı şekilde incelenecektir.

2.3.2.1 Bolling ve Tiller Yöntemi (K_k=K_s durumu)

Katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumda tane arayüzey oluk bölgesinde sıcaklık dağılımı arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak y 'nin lineer bir fonksiyonudur Şekil (2.4).



Şekil 2.4. Bolling ve Tiller Yöntemiyle İzotropik σ_{ks} İçin Elde Edilen Arayüzey Şekilleri [83].

Bu durum y ekseni boyunca sıcaklık gradyentinin lineer olmasına sebep olur ve $\Delta T = Gy$ şeklinde olur. Böylece lineer sıcaklık dağılımı Gibbs-Thomson denklemini

integre edilebilme imkanını sağlar. Bu durum Bolling ve Tiller [83] tarafından katı-sıvı arayüzey enerjisini izotropik kabul etmek suretiyle çözülmüştür. Bolling ve Tiller, Gibbs Thomson denklemini,

$$\Delta T_r = Gy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} y''\left[1+(y')^2\right]^{-3/2} \tag{2.10a}$$

şeklinde yazmışlardır. Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ tanımlaması yapılarak (2.10a) denklemi,

$$y = K^2 y''\left[1+(y')^2\right]^{-3/2} \tag{2.10b}$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemi integre edersek,

$$\frac{y^2}{2} = -K^2\left[1+(y')^2\right]^{-1/2} + K^2 B \tag{2.11}$$

elde edilir. Burada B integrasyon sabitidir. Denklem (2.11) Bolling ve Tiller [83] tarafından B>1, B=1, B<1 durumları için ayrı ayrı çözülüp her bir durum için arayüzey şekillenimi gösterilmiştir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi izotropik iken y = 0 ise y' = 0 olur ve denklem (2.11) 'den B = 1 elde edilir. Böylece oluğun şekli (x = 0 'da y' = ∞),

$$x = f(y) = K\ln\left[\frac{2K+\left(4K^2-y^2\right)^{-1/2}}{y}\right] - \left(4K^2-y^2\right)^{-1/2} + K\left[\sqrt{2}-\ln\left(\sqrt{2}+1\right)\right] \tag{2.12}$$

formülü ile ifade edilir ve buradan elde edilen oluk şekilleri K^2 'nin farklı değerleri için Şekil (2.4.) 'te gösterilmiştir.

Dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için (2.10a) denklemi Schaefer ve arkadaşları [54] tarafından $K_K = K_S$ durumu için incelenmiştir. Boyutsuz koordinatlar için bu integrasyonun sonucu,

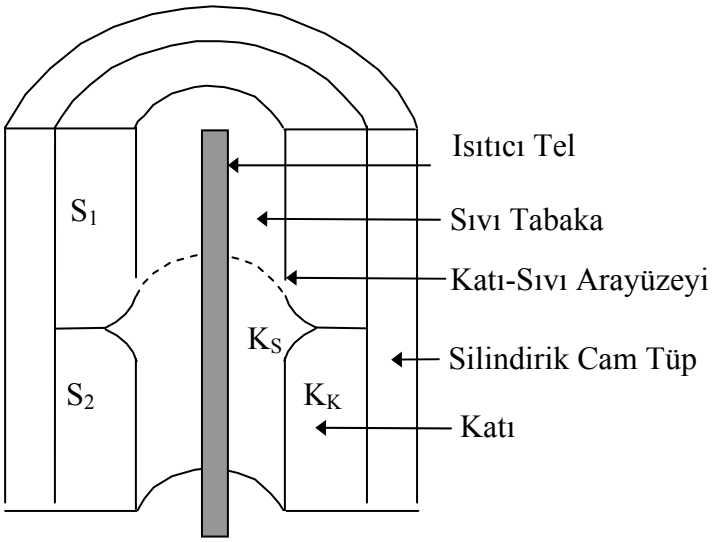
$$\mu = \frac{1}{2}\ln\left[-\frac{\eta}{1-\left(1-\eta^2\right)^{1/2}}\right] - \left(1-\eta^2\right)^{1/2} + \frac{1}{2}\ln\left(\tan\frac{\xi}{2}\right) + \cos\xi \tag{2.13}$$

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

$$h_o = \left(\frac{2\,\sigma_{ks}}{G\,\Delta S^*} \right)^{1/2} \tag{2.14}$$

elde edilir. ΔS^* bağımsız olarak bilinir ve G ile h_o da ölçülebilirse katı-sıvı arayüzey enerjisi (2.14) denkleminden hesaplanabilir. Bu metodun güvenilirliği G ve h_o değerlerinin ne kadar hassas ölçüldüğüne ve denge durumunun sağlanıp sağlanamadığına bağlıdır. Küçük bir sıcaklık gradyenti kullanıldığında oluk derinliği büyük olur, fakat bu gradyentte sıcaklık kontrolünü sağlamak çok zordur. Tersi durumda da sıcaklık kontrolünü sağlamak mümkün olabilir, fakat oluk derinliği küçük olacağından oluk derinliği ölçümü güvenilir olmayacaktır.

Schaefer ve arkadaşları [54] aşırı saflıkta succinonitril 'in yüzey enerjisini ölçmek için tane arayüzey oluk şekillerini gözlediler. Tane arayüzey oluk şekillerini gözleyebilmek için numune silindirik bir camın içerisine doldurduldu. Silindirik numune merkezden ısıtıcı bir tel ile ısıtılırken dış yüzeyi ise su ile soğutarak sabit bir sıcaklık gradyenti elde ettiler ve katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda oluşan tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlediler. Şekil (2.5). Schaefer ve arkadaşları [54] gözlemiş oldukları tane arayüzey oluk şekillerinden oluk derinliğini ve sıcaklık gradyentini ölçerek saf succinonitrile'in katı-sıvı arayüzey enerjisini $\sigma_{ks} = 8{,}94 \pm 0{,}48$ erg /cm^2 olarak elde ettiler. Bu değer Jones ve Chadwick 'in [56] aynı metotla Succinonitril için elde ettiği $\sigma_{ks} = 28 \pm 5$ erg /cm^2 değerinden oldukça farklıdır. Bu farkın kullanılan ΔS^* entropi değerinden kaynaklandığı görülmüştür. Jones ve Chadwick [56] Van de Vloed [84] 'ın çalışmasında kullandığı $\Delta S^* = 8{,}5$ Cal / mol K değerini kullanmışlardır. Scheafer ve arkadaşlarının [54] ise Wulff ve Westrum 'un [85] çalışmalarında kullandığı entropi değeri olan $\Delta S^* = 2{,}68$ Cal /mol K değerini kullanmışlardır. Bu değer Jones ve Chadwick 'in [56] sonuçlarına uygulandığında $\sigma_{ks} = 9 \pm 2$ erg /cm^2 olarak elde edilir. Bu değer Scheafer ve arkadaşlarının [54] sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil 2.5. Saydam Maddelerde Sabit Sıcaklık Gradyentinde Oluşan Tane Arayüzey Oluk Şekillerini Gözlemek İçin Kullanılan Deney Sisteminin Şematik Gösterimi [54].

2.3.2.2. Nash ve Glicksman yöntemi ($K_k \neq K_s$)

Bolling ve Tiller yönteminde katı fazın ısı iletkenlik katsayısı sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısına eşit kabul edilmiştir. Bunun aksine çoğu maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları birbirine eşit değildir. Bu durumda ise arayüzeydeki sıcaklık dağılımı ve sıcaklık gradyentinde bir süreksizlik vardır. Nash ve Glicksman [86] bu problemi çözebilmek için Bolling ve Tiller yöntemini katı ve sıvı fazın farklı ısı iletkenlik katsayısına sahip olduğu durumlara genellediler. Bu problemi çözebilmek için boyutsuz koordinatlarda $\mu = \frac{y}{\lambda}$ ve $\eta = \frac{x}{\lambda}$ tanımlaması yaptılar. Arayüzey için çözümler, $x(\lambda)$ koordinatı boyunca periyodik olarak yerleşen tane arayüzeylerinin paralel düzlemi ile kesiştiği katı-sıvı arayüzeyinin kullanılması ile elde edildi. Oluk şeklinin ısı iletkenlik katsayılarının oranı $R=K_s/K_k$ iki düzlem arasındaki Ψ ve θ açılarının bir fonksiyonu olarak elde edildi. Burada Ψ dihedral açı, θ ise ;

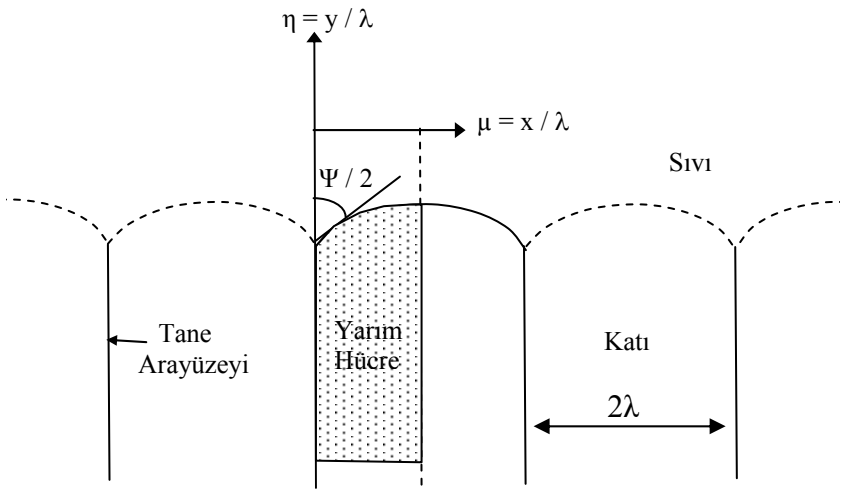
$$\theta^2 = \sigma_{ks}\left[\lambda^2 \Delta S^* G_k\right]^1 \tag{2.15}$$

olarak tanımlanan kompleks boyutsuz bir parametredir. Burada λ tek bir tanenin genişliğinin yarısı, G_k ise katı fazın sıcaklık gradyentidir Şekil (2.6).

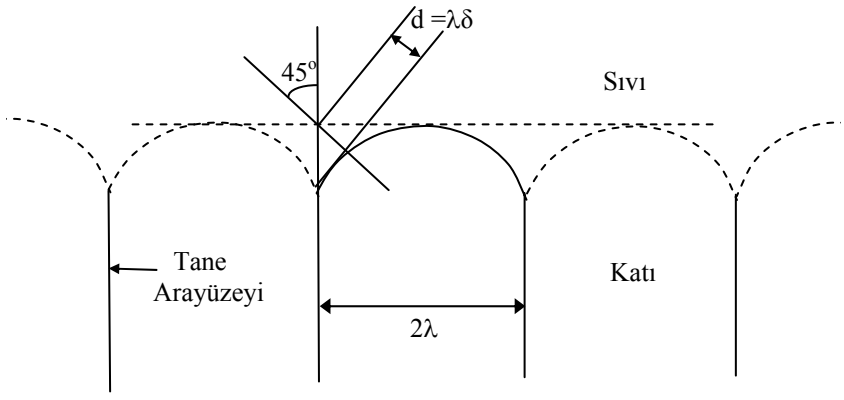
Denklem (2.15)' ten görüleceği gibi θ, entropi değişimine, katı-sıvı arayüzey enerjisine, uygulanan sıcaklık gradyentine ve tanelerin boyutuna bağlıdır. Arayüzeyin şekli Ψ ve boyutsuz δ boyutsuz mesafesi ile belirlenir Şekil (2.7). Burada;

$$\delta = \frac{d}{\lambda} \tag{2.16}$$

denklemi ile verilir. Burada d açıortay boyunca orijinden arayüzeye olan çizgisel mesafedir.



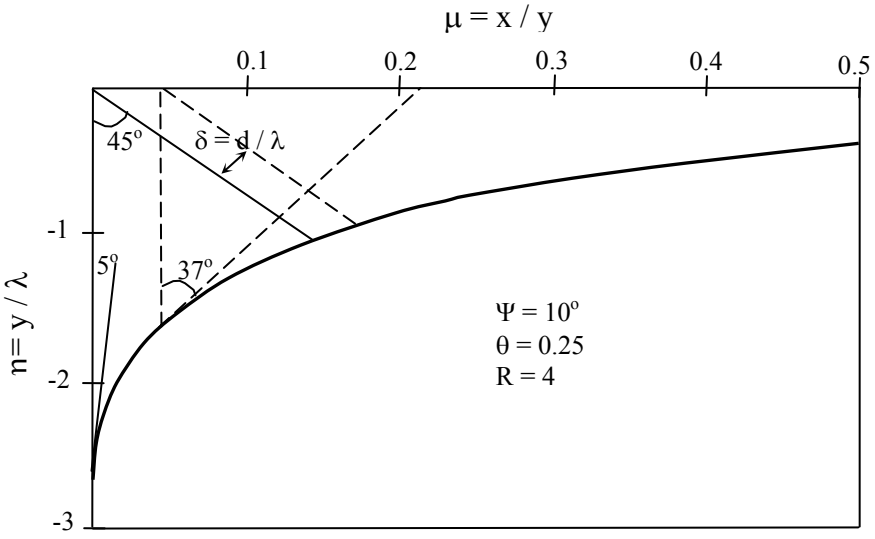
Şekil 2.6. Periyodik Tane Arayüzey Oluk Şekillerinin Şematik Gösterimi [86].



Şekil 2.7. λ Ve D Parametrelerinin Elde Edildiği Tane Arayüzey Oluk Şekli [87].

Nash ve Glicksman metodu kullanılarak nümerik hesaplamayla benzer oluk şekilleri elde edilerek katı-sıvı arayüzey enerjisi hesaplanabilir. Bunun için Aynı R ve μ değerleri için gözlenen her bir oluk şekline ait birbirlerine özdeş nümerik olarak elde

edilmiş tane arayüzey oluk profili elde edilmelidir. δ 'ye karşılık gelen θ değerleri θ 'nın fonksiyonu olarak δ'nin teorik çiziminden belirlenmelidir Şekil (2.8). Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.15) 'ten elde edilir.



Şekil 2.8.Tane Arayüzey Oluk Şeklinin Ψ ve d 'ye Bağımlılığının Gösterimi [83].

Şimdiye kadar Nash ve Glicksman yöntemi Nash ve Glicksman tarafından Pb için [86], buz-su için Hardy [87], değişik saydam organik maddeler için Jones [55] tarafından uygulanmıştır. Yöntem ilk defa Gündüz - Hunt tarafından [61,62] Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn, Al-Mg metalik alaşım sistemlerine,uygulanmıştır.

2.4. GÜNDÜZ - HUNT YÖNTEMİ

Radyal ısı akış yöntemi saydam olmayan ikili metalik alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bu sistem daha sonra Maraşlı ve Hunt [63] tarafından daha da geliştirilmiştir. Saydam olmayan maddelerin sabit sıcaklık gradyentinde denge durumunda oluşan tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek mümkün değildir. Gündüz ve Hunt [61,62] saydam olmayan ikili metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözleyebilmek için radyal ısı akış düzeneğini kullanmışlardır. Bu deney düzeneğinde silindirik bir numune sabit sıcaklıkta (±0,1 C^0) merkezden ince bir ısıtıcı tel ile ısıtılmıştır. Numunenin dış yüzeyinde su ile soğutulan silindirik kazan

kullanılarak radyal bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Numune üzerindeki sıcaklık dağılımı ve katı-sıvı arayüzeyinin konumunun sabit kalması için radyal sıcaklık gradyenti deney süresince sabit tutulmuştur. Merkezi ısıtıcı telin etrafında çok ince bir sıvı tabakası(~1mm) oluşturulmuş ve numunenin katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi için uzun süre (7-10 gün) sabit sıcaklık gradyentinde dengede tutulmuştur. Bu süre sonunda numune ani soğutularak o anki haliyle katılaşması sağlanmıştır.

Böylece katı faz içerisindeki sıvı damlacıklarının temizlenerek arayüzeyin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Numunenin bu bölgesi iyice parlatılıp dağlandığında bileşim farklılığından dolayı katı faz, sıvı faz ve arayüzey şekli net şekilde elde edilmiş olur.
Gündüz ve Hunt' ın deneysel tekniğinin diğer yöntemlerden farkı; deneysel olarak elde edilen tane arayüzey oluk şekli üzerindeki herbir noktanın ısı akış problemini nümerik metodla çözmüş olmalarıdır. Nümerik metod düzlemsel arayüzey ile eğrilmiş arayüzey üzerindeki noktalar arasındaki sıcaklık farkını veren ısı akış probleminin çözümü esasına dayanmaktadır.

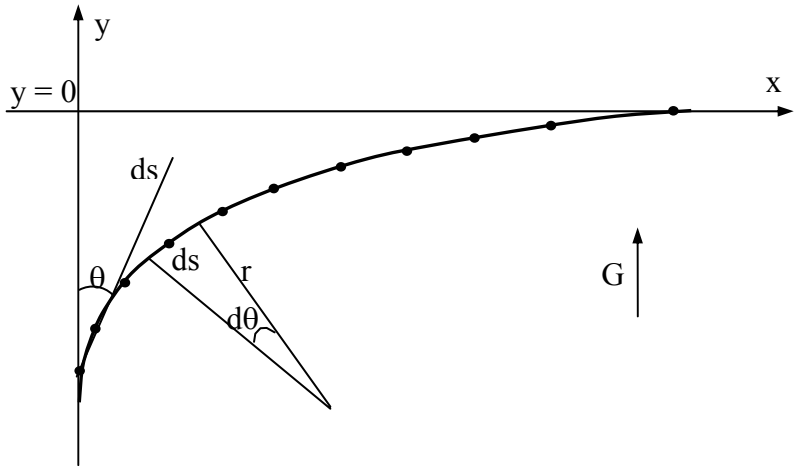
$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^* r} \qquad (2.17a)$$

Buna göre; (2.17a) denkleminin y yönünde integre edilmesiyle;

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \qquad (2.17b)$$

elde edilir. (2.17b) denkleminin sağ tarafı $ds=rd\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle; (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil (2.9)' da gösterilen herhangi bir şekil için aşağıdaki gibi hesaplanır [61].

Denklemin sol tarafı bilgisayar programıyla hesaplanan ΔT_r değerlerini kullanılarak integre edilir. Sağ tarafı ise oluk şekilleri üzerinde yapılan ölçümlerle hesaplanır. θ ise y ekseni ile arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisine açılımından elde edilir. Böylece Gibbs-Thomson katsayısı hesaplanabilir. Bu katsayıların hesaplanabilmesi için katı fazın sıcaklık gradyenti G_k, katı fazın ısı iletkenlik katsayısı K_k sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı K_s ve oluk koordinatlarının bilinmesi gerekir. Gibbs Thomson katsayısının güvenirliliği bu değerlerin doğru olarak ölçülmesine bağlıdır.



Şekil 2.9. Y ile θ Arasındaki İlişkinin Tanımlanmasında Kullanılan Tane Arayüzey Oluk Profili [61].

Gündüz ve Hunt [62] kararlı durumda silindirik numune üzerindeki ısı akışını göz önüne alarak merkezden r_1 ve r_2 uzaklığında aynı eksen üzerinde bulunan noktalar arasındaki radyal sıcaklık gradyentini,

$$G = -\frac{Q}{2\pi\, r \ell K_K} = -\frac{\Delta T}{r \ln(r_2 / r_1)} \tag{2.18}$$

deklemini kullanarak ölçtüler. Burada Q giriş gücü ,K_k katı fazın ısı iletkenlik katısayısı, ℓ ısıtıcı telin boyu , r_1 ve r_2, T_1 ve T_2 sıcaklıkların ölçüldüğü radyal uzaklıklar, r ise katı-sıvı arayüzeyinin numune merkezine olan uzaklığıdır. Gündüz ve Hunt ölçülen bu değerler yardımıyla her bir oluk için sıcaklık gıradyetini hesapladılar. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısını radyal ısı akış fırınında sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını ise kontrollü katılaştırma fırınında $R = K_s/K_k$ oranını ölçerek tayin etmişlerdir.

Gündüz ve Hunt [61,62] bu yöntemle Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn ve Al-Mg ikili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Gündüz ve Hunt geliştirdikleri nümerik modeli test etmek için diğer modellerde elde edilen oluklar [86,87,54] üzerinde kendi modellerini uygulamışlar ve elde edilen sonuçların diğer değerlerle uyum içinde olduğunu göstermişlerdir. Bu sonuç Gündüz ve Hunt modeli ile elde sonuçların son derece güvenilir olduğunu göstermektedir.

Yöntem daha sonra Maraşlı ve Hunt tarafından daha da geliştirilerek Al-$CuAl_2$, Al-$NiAl_3$, Al-Ti [63] sistemlerine Saatçi tarafından Cd-Pb ve Sn-Zn alaşım sistemlerine [88], Keşlioğlu ve arkadaşları tarafından Bi-Cd, Al-Ti Al-Zn^{β} ve Al-Zn sistemlerine [89,90,91,103], Erol ve arkadaşları tarafından Bi-Cd alaşım sistemine [92] uygulanmıştır. Bayender ve arkadaşları camphen ve PVA için tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ederek Gibbs-Thomson katsayılarını, katı-sıvı arayüzey enerjilerini ve tane arayüzey enerjilerini çok hassas olarak belirlediler [58,59]. Uçkan [60] aynı sistemi kullanarak Succinonitril-Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etmiştir. Maraşlı ve arkadaşları [93] SCN ve SCN- CBr_3, Böyük ve arkadaşları [94] SCN-PY için tane arayüzey olukları elde etmişlerdir. Tane arayüzey oluk yöntemi ile yapılan çalışmalar ve sonuçları Tablo (2.1a) ve Tablo (2.1b)'de verilmiştir.

Tablo 2.1.a Metalik Alaşım Sistemleri İçin Tane Arayüzey Oluk Yöntemi İle Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri.

			Arayüzey Enerjisi	
İkili Alaşım	**Katı Faz**	**Sıvı Faz**	**σ_{ks} (mJ/m^2)**	**Kaynaklar**
Al-$CuAl_2$	Al	AlCu	163,40 ± 21,2	[61]
	Al	AlCu	160,01 ± 19,20	[63]
	$CuAl_2$	AlCu	87,78 ± 10,79	[61]
	$CuAl_2$	AlCu	88,36 ± 10,60	[63]
Al-Si	Al	AlSi	168,95 ± 20,44	[61]
	Si	AlSi	352,41 ± 38,41	[61]
Al-Mg	Al	AlMg	149,2 ± 19,4	[62]
Pb-Sn	Pb	PbSn	56,24 ± 8,15	[61]
	Sn	PbSn	132,43 ± 18,94	[61]
Al-Sn	Sn	AlSn	157.00 ± 18	[23]
Al-Ti	Al	AlTi	174,62 ± 20,95	[63]
Al-$NiAl_3$	Al	AlNi	171,56 ± 20,58	[63]
	$NiAl_3$	AlNi	69,23 ± 8,30	[63]

Tablo 2.1 a devamı- Metalik Alaşım Sistemleri İçin Tane Arayüzey Oluk Yöntemi İle Elde Edilen Katı-sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri.

			Arayüzey Enerjisi	
İkili Alaşım	**Katı Faz**	**Sıvı Faz**	**σ_{ks} (mJ/m^2)**	**Kaynaklar**
Al-Zn	Zn_β	AlZn	106.94 ± 9.62	[91]
Al-Zn	Zn	AlZn	93,50 ± 7,57	[103]
Bi-Cd	Cd	CdBi	81.22 ± 7.31	[89]
Bi-Cd	Bi	CdBi	72,08 ± 6,49	[92]
Al-Ti	Al	AlTi	170,72 ± 16,22	[90]
Pb-Cd	Pb	CdBi	80,32 ± 7,50	[88]
	Cd	PbCd	184,34 ± 23,53	[88]
Sn-Zn	Sn	ZnSn	212 ±17 ± 20,89	[88]
	Zn	SnZn	247,11 ± 12,89	[88]

Tablo 2.1.b Organik Malzemeler İçin Tane Arayüzey Oluk Yöntemi İle Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi Değerleri.

			Arayüzey Enerjisi	
Malzeme	**Katı Faz**	**Sıvı Faz**	**σ_{ks} (mJ/m^2)**	**Kaynaklar**
Camphene	Camphene	Camphene	4,43 ± 0,49	[59]
PVA	PVA	PVA	2,54 ± 0,21	[58]
SCN	SCN	SCN-ethanol	5,766 ± 0,54	[60]
SCN	SCN	SCN-CBr_4	8,80 ± 0,88	[93]
SCN	SCN	SCN	7,86 ± 0,79	[93]
SCN-PY	SCN	SCNPY	9,58 ± 0,96	[94]

BÖLÜM 3

DENEY SİSTEMİ

3.1. GİRİŞ

Bölüm 2' de metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak ölçmede kullanılan yöntemler içinde en kullanışlı olan yöntemin tane arayüzey oluk yöntemi olduğu belirtilmiştir. Bu yöntem Gibbs – Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içerir ve bu yöntemle yapılan deneylerin sonuçları ile teorik olarak bulunan sonuçlar genellikle uyum içindedir.

Bu deneysel çalışmada kullanılan yöntem ilk defa Jones[55] ve Scheafer [54] tarafından saydam organik malzemelere uygulanmıştır. Bu yöntem saydam olmayan malzemelere ilk defa Gündüz ve Hunt [61,62] tarafından uygulanmıştır. Bu çalışma da Tane Arayüzey Oluk Yöntemi üzerinde bazı ufak değişikler ile Cd-Zn ikili metalik alaşımına ait katı-sıvı arayüzey enerjisini bulunmaya çalışılmıştır.

Tane arayüzey oluk yöntemi uygularken;

1. Deney süresince (5-10 gün) arayüzeyde sıcaklık sabit olmalı dolayısı ile sabit sıcaklık gradyenti G, sağlanmalıdır (bu çalışmada sıcaklık gün boyunca yaklaşık ± 4 μV yani ± 0,1 ^{o}C sabitlikte idi). Sabit G' de 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 1 mm civarında 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 taktirde oluk derinliği net olarak belirlenemez ve sıcaklık dağılımı homojen olmaz.

5. Alaşımda kullanılan elementlerin yeterince saf olması gerekir (bu çalışmada Cd % 99,99 – Zn %99,99 saflıkta idi). Aksi taktirde alaşım içindeki safsızlıklar oluk merkezine birikerek kirlilik oluşturur ve oluk merkezinin belirlenmesini zorlaştırır.

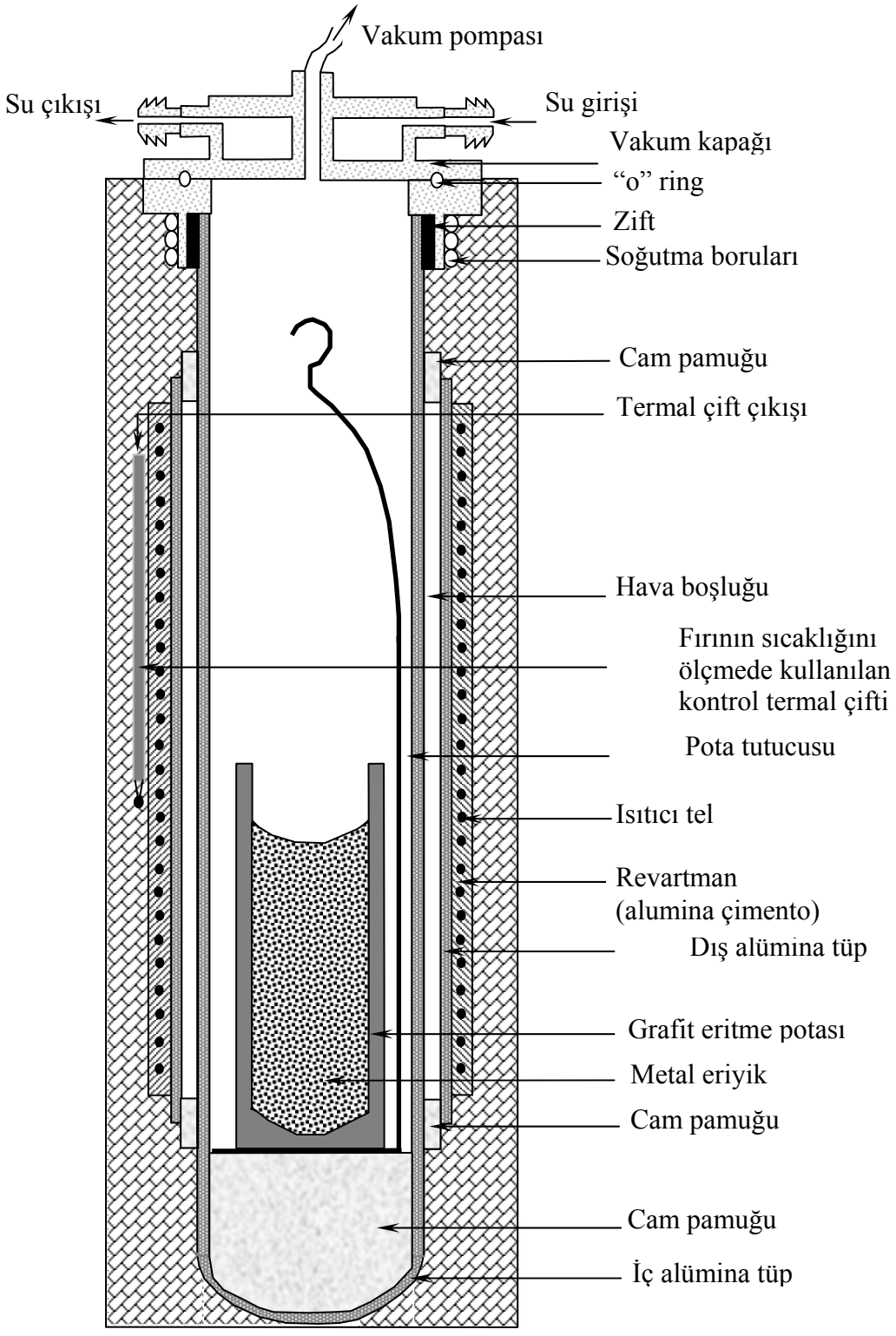
Bu şartları sağlayan deney sistemi aşağıda tanıtılmaya çalışılmıştır. Bu deney sistemi kullanılarak Cd-Zn alaşımına ait katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmeye çalışılmıştır.

3.2. DENEYDE KULLANILAN FIRINLAR

Bu deneyde kullanılan fırınlar sırasıyla Vakumlu Eritme Fırını, Doğrusal Katılaştırma (Döküm) Fırını, Radyal Isı Akış Fırını ve Kontrollü Katılaştırma Fırınıdır. Şimdi bu fırınları, kullanılan araçları ve bu fırınların kullanılış amaçlarını açıklamaya çalışacağız

3.2.1.Vakumlu Eritme Fırını

Bu fırın metalik alaşımları vakumlu ortamda oksitlenme olmadan eritmek ve homojen bir alaşım elde etmek için kullanılır. Fırın iç içe geçmiş 2 alümina tüp, vakum pompası, sıcaklık kontrolcüsü, varyak ve vakum sağlayan kapağın su soğutma sisteminden oluşur, Şekil (3.1). İç alümina tüp 50 mm × 60 mm × 800 mm ebatlarında olup bir ucu kapalıdır, vakum bu tüp içerisinde sağlanır. Dış alümina tüp 80 mm × 90 mm × 500 mm ebatlarında olup iki ucu açıktır. Bu iki tüp iç içe geçmiş durumdadır. Isıtma işlemi dış alümina tüpe sarılı 2 mm kalınlıkta kanthal A_1 tel ile sağlanır. Üzerinde 80 sarım vardır ve direnci 25.7 Ω dur. Isınan teldeki sarımların genleşme sonucu hareket ederek birbirine değmemesi ve oksitlenmesinin yavaşlaması için teller revartman (alümina çimento) ile sıvanmıştır. Revartman kuru iken MΩ mertebesinde direnç gösterir. Alümina tüpler cam pamuğuna sarılmış ve gaz-beton (ytong) kullanılarak sabitlenmiş ve en dışta saç levha ile muhafaza edilmiştir. Eritme işleminin yapılacağı iç alümina tüpte vakum elde etmek ve rahat açılıp kapanabilirliği sağlamak için, tüpün açık ucunda prinçten yapılmış, su soğutmalı kapak sistemi bulunur. Kapağın kapatıldığı prinç zemin alümina tüpe zift ile yapıştırılmıştır ve yüksek sıcaklıkta zifttin erimemesi için prinç zemin su ile soğutulmaktadır.



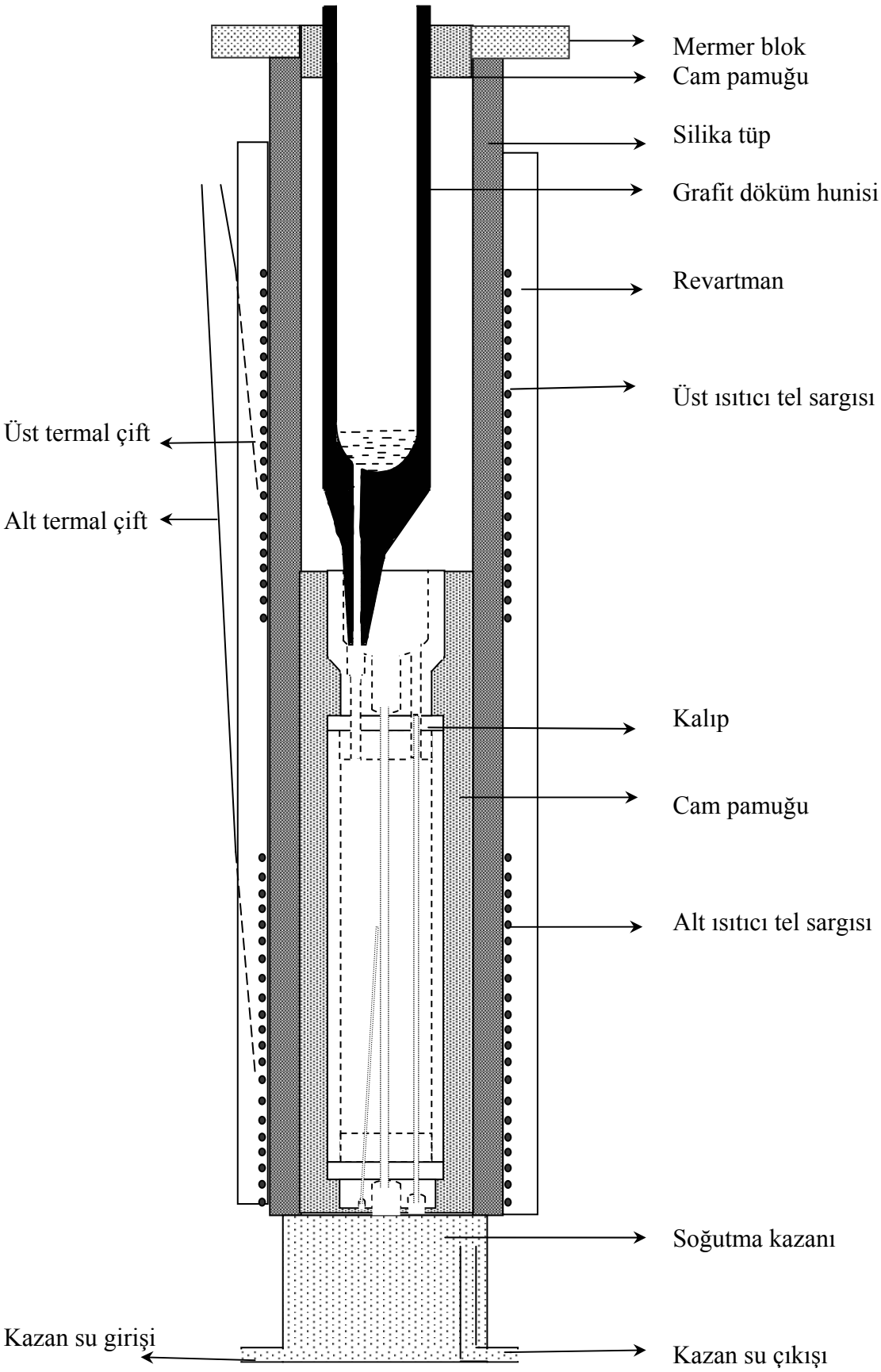
Şekil 3.1. Vakumlu Eritme Fırınının Yapısı.

Fırında iç içe 2 alümina tüp kullanılmasının nedeni yüksek sıcaklıkta vakumlu tüpün kapağının açılıp kapanması esnasında ani değişen sıcaklık ve hava basıncının alümina tüpün çok çabuk kırılmasını engellemek içindir. Vakum sağlayan alümina tüp kırıldığında ısıtıcı teli de değiştirmemek için teller vakumlu olmayan iki ucu açık başka bir alümina tüpe sarılmıştır. Sıcaklık kontrol sistemi dış tüpün etrafında ısıtıcı tellere dokunmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Ucu iç alümina tüpün ortasına yakın bir yere yerleştirilmiş K tipi termal çift ve bu termal çifte bağlı 1 ^{0}C hassaslıkta kontrol sağlayabilen sıcaklık kontrolcüsü ile sağlanır. Tüplerin çevresi ısı kaybını önlemek için cam pamuğu ile sarılmış, üst bölge yutong tuğlası ile kapatılmış, dış taraf saç levha ile muhafaza edilmiştir. Bu vakumlu eritme fırını ile 1100 ^{0}C' ye kadar 10^{-3} tor basınç altında eritme işlemi ve istenilen oranda alaşım hazırlama işlemi yapılabilir.

3.2.2. Doğrusal Katılaştırma (Sıcak Döküm) Fırını

Adından da anlaşılacağı gibi bu fırında sıvı alaşımın numune kalıbı içinde doğrusal olarak katılaşması sağlanır. Böylece kılcal alümina tüplerin kırılması, kalıp içerisinde boşluk kalması önlenir. Böylece bu boşluklar nedeni ile sıcaklık gradyentinin değişmesi dolayısı ile de dengeninin bozulması engellenir.

Fırın iki ucu açık 50 x 60 x 400 mm ebatta silika tüp, soğutma kazanı, silika tüpün etrafına sarılmış iki farklı sargı ısıtıcı tel, bu tellere bağlı iki varyak, bu tellerde oluşan sıcaklığı ölçmek için iki termal çift ve soğutma kazanından oluşur. Şekil (3.2)' de görüldüğü gibi döküm kalıbı silika tüp içerisine düşey konumda yerleştirilir. Silika tüpün altında soğutma kazanı bulunur. Silika tüpün çevresinde iki ayrı sargı ısıtıcı tel bulunur. Bunun için 1,2mm çapında kanthal A_1 teli kullanılmıştır. Alt ve üst ısıtıcı tel sargılarının dirençleri sırasıyla 16,6 Ω ve 9,7 Ω dur ve bu teller varyaklara bağlıdır. Her iki, sarımın yaklaşık orta noktasındaki sıcaklığı okuyabilmek için bu noktalara K tipi termal çiftler yerleştirilmiştir. Termal çiftler bu bölgelerin sıcaklıklarını doğru ölçmek için tellere mümkün olduğunca yakın olması buna karşın, akım geçen tellerin yüksek akıma dayanıklı olmayan termal çiftlere temas etmemesi gerekir. Ayrıca ısıtıcı tellerin genleşme sonucu hareket ederek birbirlerine değmemesi ve oksitlenmemesi için ısıtıcı teller ile onlara yakın ancak temas ettirilmeyen termal çiftler elektriksel yalıtımı çok iyi olan, yüksek sıcaklıkta deforme olmayan revartman ile sıvanmıştır.



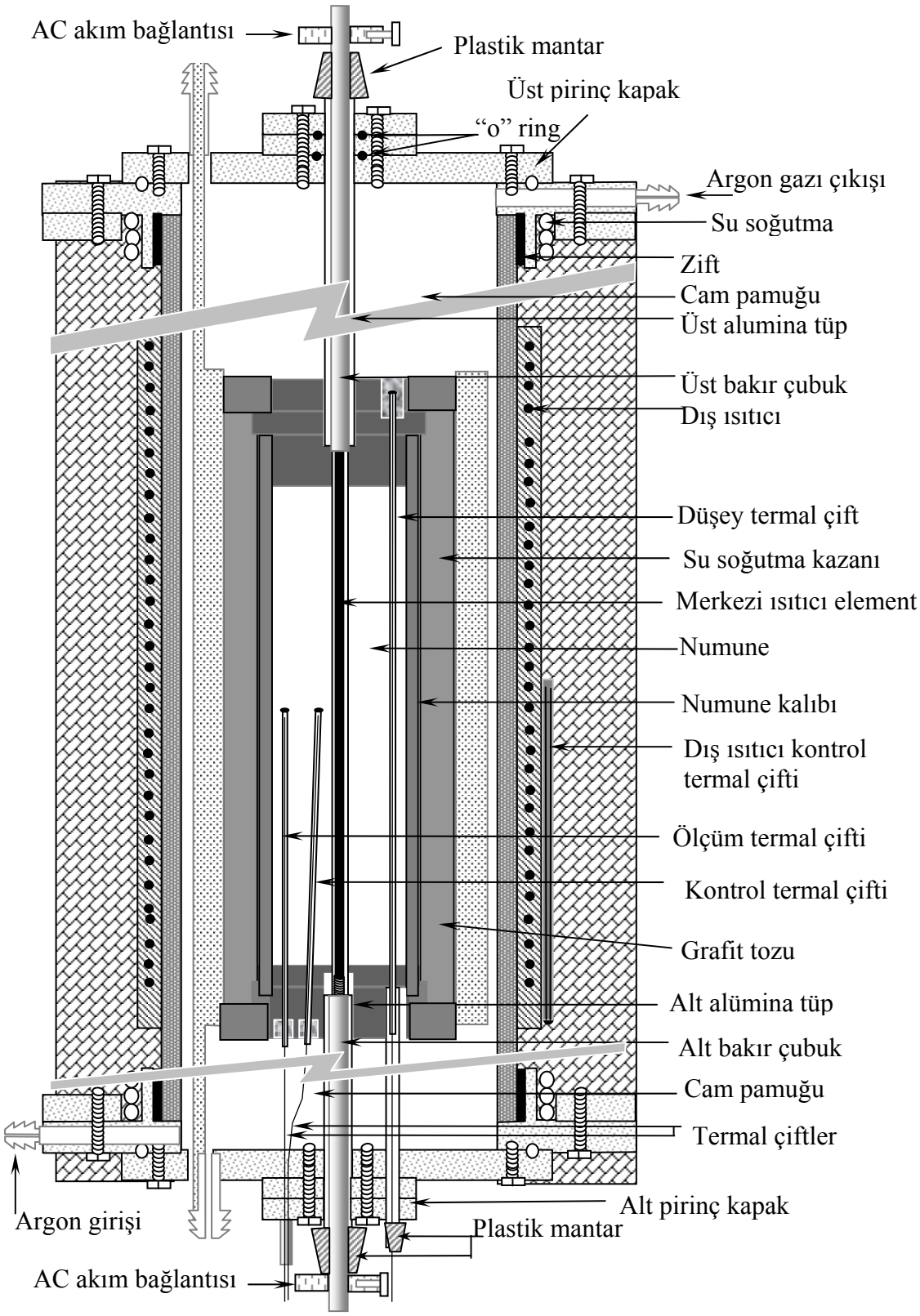
Şekil 3.2. Doğrusal Katılaştırma (Döküm) Fırını Yapısı.

Yukarıdan aşağıya doğru azalan, etkin bir sıcaklık oluşturmak için silika tüpün alt tarafında su soğutma kazanı vardır. Silika tüpün çevresi ısı kaybını önlemek için cam pamuğu ile yaklaşık 10 cm kalınlıkta kaplanmıştır. Daha sonra saç levha ile muhafaza edilmiştir. Üst bölgeye çıplak elle dokunulabileceğinden burası alt tarafından 5 cm kalınlığında cam pamuğu ile yalıtılmıştır ve 30 mm kalınlığında ortası 100 mm çapında boşluk olan ve bu boşluktan silika tüpe ulaşan mermer ile kapanmıştır. Bu fırının sıcaklığı eritme fırınında hazırlanan metalik alaşımın sıcaklığında olacak şekilde hazırlanır ve fırının alt bölgesinin sıcaklığının alaşımın erime sıcaklığının üzerinde olması sağlanır.

3.2.3. 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, (bu çalışmada katı-sıvı arayüzeyinde yaklaşık ±0,025 ^{0}C hassaslıkta) alaşıma bağlı olarak (5 -10 gün) süre ile dengede tutulur ve alaşımın katılaşması sonucu ani soğutma ile denge halindeki katı-sıvı arayüzeyi elde edilir. Böylece numune enine kesilip iyi bir şekilde parlatıldığında katı faz, sıvı faz ve taneler arasında oluşan oluklar aynı anda gözlenebilir. Dengede oluşan taneler arasındaki oluklar üzerinde yapılan ölçümlerin sonuçları yine Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilmiş nümerik yöntem kullanılarak alaşıma ait katı-sıvı arayüzey enerjisi tayin edilir. Bu çalışmada bu teknik ile Cd-Zn metalik alaşımı için katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlenmeye çalışıldı, bu alaşımın katı fazlarının (katı Cd, katı Zn, katı Cd-Zn eutectic) ısı iletkenlik katsayısı deneysel olarak ölçüldü. Şekil (3.3)' te radyal ısı akış fırını yapısı görülmektedir.

Radyal ısı akış fırını 85x100x600 mm ebatlarındaki alümina tüp, merkezi ısıtıcı ünite, dış ısıtıcı ünite, su soğutmalı kazan, argon gazı bağlantısı ve su soğutmalı kapaklardan oluşur.



Şekil 3.3. Radyal Isı Akış Fırınının İç Yapısı.

3.2.3.1. Merkezi Isıtma Ünitesi

Silindirik numune içerisinde merkezden dışarıya doğru yaklaşık sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturmak belki de bu çalışmanın en önemli aşamasıdır. Çünkü dengedeki arayüzey dolayısıyla oluklar bu aşamada elde edilir. Bunu en iyi şekilde sağlamak için merkezden verilen güç mümkün olduğunca sabit olmalıdır. Numune içindeki sıcaklığı kontrol eden termal çift merkezi alümina tüpe yeterince yakın olmalıdır. (merkezi tüpe yaklaşık 1 mm uzaklıkta idi). Düşey yönde sıcaklık gradyenti merkeze yakın yerlerde sıfır olmalıdır. Düşey yönde sıcaklık dağılımının alt ve üstte düşük, ortada yüksek olması tercih edilir. Numunede sıcaklık yeterince hassas şekilde kontrol edilebilmelidir. (bu çalışmada ±0,025 ^{0}C hassalıkta bir sıcaklık gradyenti elde edilmiştir.)

Merkezi ısıtma ünitesi birbirine değişik yollardan bağlanan kontrol ve ölçüm termal çiftleri, buz-su karışımı (referans noktası), sıcaklık kontrolcüsü, ara birim (dataloger), klampmetre, multimetre, varyak, sekonder transformatör ve regülatör şeklinde sıralanabilir.

3.2.3.1.a. Kontrol ve Ölçüm Termal Çiftleri

Termal çiftlerin çalışma prensibi termal özellikleri birbirinden farklı iki iletkenden oluşur. Bu yüksek sıcaklığa dayanıklı tellerinin birer ucu birleştirilir. Farklı termal özellikleri nedeni ile tellerin uçları arasında bir e.m.k. oluşur ve bu e.m.k. sıcaklıkla lineer olarak artar. Böylece tellerin birbirine temas ettiği uç noktası ile buzlu su içindeki uçlar arasındaki sıcaklık farkı potansiyel farkı cinsinden ifade 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 merkezine olan uzaklık 0,8-2 mm arasında tutuldu, bu ise arayüzeyde sıcaklığı yeterince hassas kontrol edebilmemizi sağladı.

Numune kalıbı elle hazırlandığından ve kullanılan delme aletlerinde bir miktar hata payı bulunduğundan alt kapağa 1,2 mm çapında hep aynı yönde ve açıda delik açılamamaktadır. Numune merkezinde en yakın noktadan sıcaklığı kontrol ederken seçim şansını artırmak ve numune içinde sıcaklığın doğru kontrol edilip edilmediğini sürekli takip etmek için 3 tane delik açılır. Bu deliklere 0,8 mm iç, 1,2 mm dış çaplı tek ucu kapalı alümina tüpler takılır. Yukarıdaki şartlara en uygun tüpe kontrol termal çifti ve diğer iki tüpe de ölçüm termal çiftleri yerleştirilir. Bu çalışmada 0.5 mm çaplı 1000 mm uzunlukta ortalama direnci 130 Ω 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.

3.2.3.1.b. Ara Birim (TC 08 Dataloger)

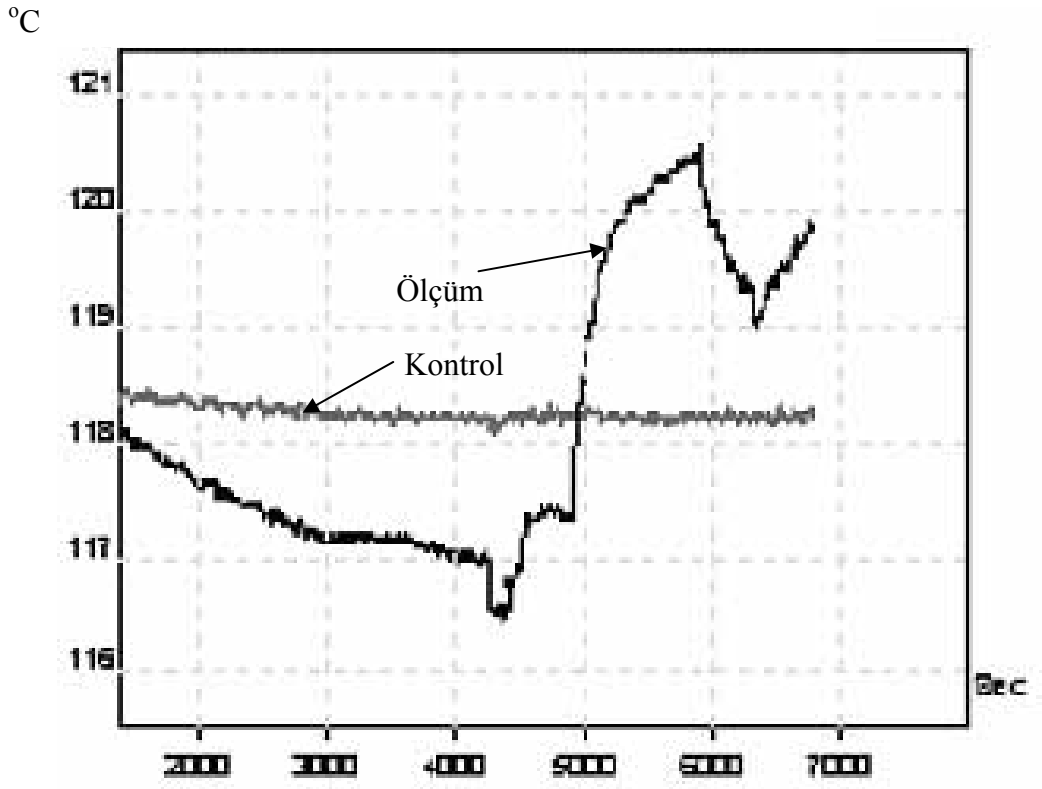
Pico marka bu ara birim sayesinde aynı anda herhangi tip 8 termal çiftin gösterdiği sıcaklık istenilen zaman aralıklarında bilgisayara aktarılabilir, bu veriler grafiksel olarak takip edilebilir ve eldeki grafiğin herhangi bir bölgesi istenilen büyüklükte kağıda aktarılabilir. Ancak bu arabirimin en büyük dezavantajı termal çiftlerin ölçtüğü farkın üzerine algıladığı ortam sıcaklığını eklemesidir. Bu nedenle bu ara birim termal çiftlerin gösterdiği gerçek farkları göstermekte yeterince hassas değildir. Bunun için bu sistem farklı termal çiftler arasındaki fark değerlerini belirlemek, numunenin erime sıcaklığına gelip gelmediğini anında gözlemek ve gün boyunca numune içinde ani sıcaklık değişimlerini takip etmek için bu çalışmada kullanıldı. Numunenin erime sıcaklığına göre her deney için termal çiftlerin kalibrasyonu yapılarak sistemin dengeye bırakılacağı sıcaklık değeri belirlendi.

3.2.3.1.c. Buzlu Su Karışımı

Termal çiftler sıcaklık farkı ölçerler ve bu sistemin kontrolü K tipi termal çift ile sağlanmaktadır. Dolayısı ile sabit sıcaklık kontrolü sağlamak için sabit bir sıcaklık referansı gerekir. Bu amaçla normalde termal çiftlerin soğuk uçları sıcaklığı ve basıncı gün içerisinde değişen oda koşullarında, sıcaklığı neredeyse değişmeyen, bildiğimiz en uygun referans noktasına yani buz-su karışımı içine konulur. Ancak bu çalışmada kullanılan buz ve su şehir hattından sağlanmaktadır. Su yeterince saf olmadığından buzlu su içerisindeki buzun miktarı ve sıcaklığı değişince referans noktasının sıcaklığının da değiştiği yapılan bir çalışmayla gözlendi. Bu gözlem şöyle yapıldı; soğuk ucu içinde az miktarda buz bulunan (buz su oranı ¼ civarında) buz-su karışımı içindeki ölçüm termal çifti ve soğuk ucu içerisinde bol miktarda buz bulunan (buz-su oranı 3/2 civarında) buz-su karışımı içindeki kontrol termal çifti radyal fırına yerleştirilmiş bir numunenin kontrol termal çifti için kullanılan alümina tüpün içine yerleştirildi. Kontrol termal çifti ile kontrol edilen sistem 100 ^{o}C (K tipi termal çift için 4095 μV) ye set edildi, iç kazan ve kapak suları açıldı ve sistem merkezden ısıtılarak dengeye getirildi. (böylece yaklaşık sabit bir referans noktası elde edildi). Dengede yaklaşık 1 saat beklendikten sonra ölçüm termal çiftinin soğuk ucunun bulunduğu buzlu su karışımına, içinde yaklaşık yarı yarıya buz ve su olan bir karışımdan alınan, buz ilave edilerek buz-su oranı yaklaşık 3/2 ye ulaştırıldı. Deney esnasında termal çiftlerin içinde bulunduğu alkollü cam boruların yüzeylerinin büyük ölçüde su ile temas etmesine özen gösterildi. Bu süreç yukarıda özellikleri verilen bilgisayara bağlı ara birim ile kaydedildi ve aşağıdaki grafik elde edildi. Grafikte termal çiftlerin bu süreçte gösterdiği sıcaklık değerleri zamana bağlı olarak verilmiştir. Burada ara birimin termal çiftlerden okuduğu sıcaklık değerlerine bulunduğu ortamın sıcaklığını da eklediği unutulmamalıdır. Yani dengede azda olsa sıcaklığın değişme nedeni ara birimin içinde bulunduğu ortam sıcaklığından etkilenmesidir, Şekil (3.4)

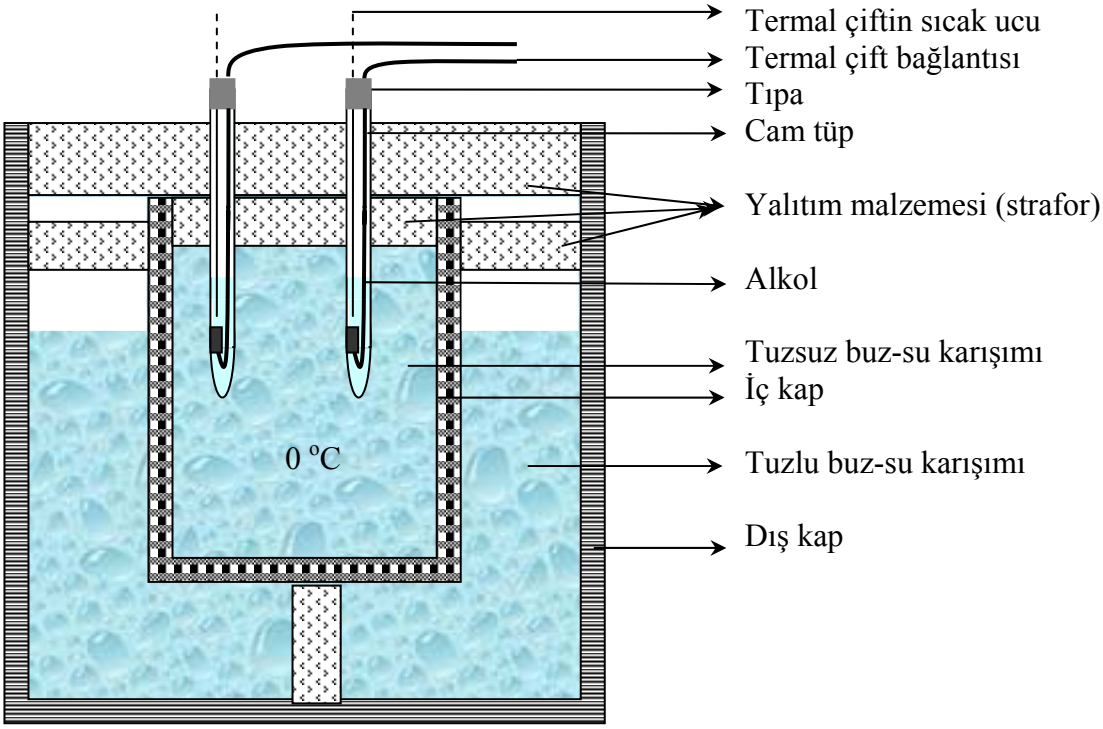
Grafikte görüldüğü gibi buz miktarı sabit tutulan karışım içindeki kontrol termal çifti sıcaklığı yaklaşık sabit gösterirken buz miktarı ani olarak artan ölçüm termal çifti ani bir sıcaklık artışı algılamış ve bu değerde sabitlenmiştir. Ölçüm termal çiftinin gösterdiği sıcaklık değerinin tekrar azalmaması bu durumun dalgalanma değil süreklilik arz ettiğini gösterir. Şekil (3.5)' te bu çalışmada kullanılan buzlu su sistemi yapısı gösterilmiştir. Bu düzenekte şehir hattından alınan suyla hazırlanmış buz su karışımı ısı

yalıtımlı bir termos içindedir. Bu termos içinde tuzlu buz ve tuzlu su kullanılan ve yine ısı yalıtımlı başka bir termosun yaklaşık ortasına sabitlenmiştir. Kapların her ikiside üst üste yalıtım malzemesi (strafor) ile yalıtılmıştır ve içteki kaba (termosa) Şekil (3.5)'teki gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Buzlu Suyun Sıcaklığındaki Değişimin Denge Sıcaklığına Etkisini Gösteren Grafik.

Bu sistemde dış kaba sadece tuzlu buz-su karışımına tuzlu buz ilave edilir. Dış kapta tuzlu buz kullanılmasının nedeni, kapların üst kısmında yalıtımın yeterli olmaması dolayısı ile iç kabın üstündeki ısı kaybının telafi edilmesi gereğidir. Ortalama 12 saatte bir buz ilave edilen tuzlu buz-su karışımının sıcaklığı yaklaşık 5 gr/litre'lik karışımda -1 ila -3 ^{0}C civarındadır. Tuzlu buz-su karışımında buz su oranı dolayısı ile sıcaklık en fazla 3 ^{0}C değişir. Üstelik bu karışımın sıcaklığı ile iç kaptaki karışımın sıcaklığı birbirine çok yakındır, iç kap ısı yalıtımlı olduğundan bu değişimi neredeyse algılayamaz. Bu konsantrasyonla elde edilen negatif sıcaklık gradyenti ile ısı yalıtımlı iç kapta bulunan buz-su karışımının sıcaklığı sürekli olarak sabit tutulabilmektedir.



Şekil 3.5. Bu Çalışmada 0 ^{o}C Referans Noktası İçin Kullanılan Buz-Su Karışımı.

3.2.3.1.d. Sıcaklık Kontrolcüsü:

Bu çalışmada Eurotherm 9706 tip sıcaklık kontrolcüsü ile numunenin merkezi ile referans noktası arasındaki sıcaklık farkı kontrol edildi. Bu kontrolcü sinüs dalgası şeklindeki akımın genliğini faz kayması yöntemi ile artırıp azaltarak akımı ani değil, sürekli ve yavaş yavaş değiştirir. Bu sayede merkezi alümina tüpe yakın bölgelerde ± 0,025 ^{0}C hassaslıkta sıcaklık kontrolü sağlanabilir.

3.2.3.1.e. Merkezi Isıtıcı Tel, Varyak, Sekonder Transformatör, Regülatör, Klampmetre ve Multimetre:

Bu çalışmada silindirik numuneyi merkezden ısıtarak merkezi alümina tüp etrafında ince bir sıvı tabakası (0,5 - 2 mm) elde edildi ve bu bölgedeki radyal sıcaklık gradyenti sabit tutularak arayüzey dengeye getirildi. Bunu sağlamak için numunenin merkezi boyunca uzanan 3 mm dış, 2 mm iç çaplı, 180 mm boyunda olan alümina tüp içinde uzanan 1,8 mm çapında alümina tüpten ortalama 30 mm daha uzun olan kanthal A_1 tel kullanıldı. Bu telin her iki ucuna 1,6 mm dış çaplı pafta yardımı ile yaklaşık 8 mm

uzunlukta vida yolu açıldı ve her iki uç 6 mm dış çaplı yaklaşık 550 mm uzunluğunda bir ucu 1,6 mm çapta kılavuzlanmış akım taşıyıcı bakır çubuklara sabitlendi. Bu bakır çubuklar yüksek sıcaklıkta elektrik akımı ve gaz geçirmeyen 8 mm×10 mm×400 mm ebattaki alümina borularla fırın içinde izole edildi. Daha sonra bu bakır çubuklar vidalama yöntemi ile sekonder transformatöre bağlandı. Bu transformatör ise 5 kVA'lık güç sağlayabilen ve güç değeri ayarlanabilen varyağa bağlandı. Varyak sıcaklık kontrolcüsüne bağlanarak dalgalanması çok az olan akımın dolayısı ile gücün istenilen sıcaklık değerine göre ayarlanması sağlandı. Regülatör (tam otomatik serve regülatör 1 faz 50 hz) şehir hattından sağlanan akımdaki potansiyel dalgalanmalarını ve frekans değişikliklerini minimuma indirerek düzenli güç sağlamak için kullanıldı. Isıtıcı tel üzerinden geçen akım Tes 3012 dijital AC 0.1 A hassaslıktaki klampmetre ile akım sağlayan bakır tel üzerinde geçen akımın oluşturduğu manyetik alan vasıtasıyla ölçüldü. Akım ölçümü ayrıca R_{sh} direnci üzerindeki potansiyel ölçülerek de kontrol edildi. Sistemde kullanılan dirençler ve ısıtıcı telden geçen akımın genliği Hewlett Packard 34401A tipi ±0,001 μV hassaslıktaki multimetre ile ölçüldü.

3.2.3.2. Dış Isıtıcı Ünite

Termal çiftler eğilip büküldüklerinde gösterdikleri dirençler dolayısı ile de bu direnç üzerinden okunan potansiyel farkı 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). Erime ve katılaşma süresini uzun tutup erime ve katılaşmayı daha ayrıntılı ve belirgin gözleyebilmek için kalibrsyonu düşük sıcaklık gradyentinde yaptık. Ayrıca Cd-Zn Alaşımında Cd_{α} ve Zn_{β} Katı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarını tayin ederken dış ısıtıcıdan yararlandık. Termal çiftlerin dirençleri arasında biraz farklılık olduğundan dolayı herhangi bir sıcaklığı termal çiftler farklı algılar. Bu fark sıcaklık arttıkça belirginleşir. Bu nedenle numune içinde her 20 ^{0}C için yaklaşık sıfır sıcaklık gradyenti oluşturuldu ve bu sıcaklık değerlerini termal çiftlerin nasıl algıladığı kaydedildi. Düşük yada sıfır gradyent oluşturmak için ise numuneyi dışarıdan homojen ve kontrollü ısıttık. Bunun için Şekil (3.3)' te görüldüğü gibi numunenin bulunduğu alümina tüpün etrafına toplam direnci 5,83 Ω olan ısıtıcı tel sarılmış ve bu tele 3.5 kWA'lık kontrol edilebilir varyak, bu varyaktan elde edilen gücü alümina tüpün dış bölgesinde ısıtıcı tellerin ortasına yakın

bir noktaya yerleştirilmiş K tipi bir termal çift ile 1 ^{0}C hassaslıkla kontrol edebilen Eurotherm 805S tipi sıcaklık kontrolcüsü ile numune dışarıdan ısıtılmıştır.

3.2.3.3. Su Soğutmalı Kazan

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 edilebilmektedir. Soğuk bölge (numunenin dışı) ise bir soğutma kazanından deney süresince sürekli geçirilen sabit basınç ve sıcaklıktaki su ile yaklaşık olarak 20 ^{0}C civarında uzun süre sabit tutulur. Kazan iç içe geçmiş iki çelik silindir levha ve bu silindirler arasında sarılmış çelik borudan oluşur. 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.

3.2.3.4. Argon Gazı Bağlantısı

Bazı metaller ve grafit oksijenli ortamda sıcaklığın da etkisi ile hızlı oksitlenirler. Bu oksitlenme ise homojenliğin bozulmasına ve metalin ısı iletkenlik katsayısının değişmesine dolayısı ile sıcaklık gradyentinin değişmesine neden olur. Bu durumu önlemek yani ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için numunenin yerleştirildiği alümina tüp hava geçmeyecek şekilde yalıtılır. Alt ve üst kapaklardan yapılan bağlantıya düşük basınçta argon gazı verilerek ortamdaki oksijen gazı yok edilir. Gaz dolaşımının sağlanıp sağlanmadığını kontrol etmek için gazın çıkış hortumu, içerisinde gliserin bulunan bir kaba batırılır ve çıkan kabarcıklarla gaz çıkışı gözlenir. Buradan geçen argon kimyasal nem emme ortamından geçirilerek numune ortamına verilir.

3.2.3.5. Alt ve Üst Kapaklar

Hava yalıtımı sağlamak amacıyla fırını oluşturan alümina tüp alt ve üstten pirinç 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 pirinç kapakla zemin arasında hava yalıtımı sağlar.

3.2.4. Kontrollü Katılaştırma (Sıcak Döküm) Fırını

Kontrollü katılaştırma fırını kullanılarak radyal ısı akış fırınında çalışılan alaşım sistemi için ötektik alaşımın katı faz/sıvı faz ısı iletkenlik katsayısı için $R=K_S/K_K$ oranı belirlendi ve buradan konveksiyon nedeni ile doğrudan elde edilemeyen K_K değeri dolaylı olarak ölçüldü. Fırın doğrusal katılaştırma deneyleri içinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu fırını kullanma amacımız düşey yönde sabit sıcaklık gradyentin de sabit bir katılaşma hızında erime bölgesinin konuma bağlı değişimini kullanarak ötektik alaşım için K_S/K_K oranını bulmaktır. Şekil (3.6) Kontrollü katılaştırma fırınında, ısıtma sistemi, soğutma sistemi, kontrol sistemi, argon bağlantısı ve sürücü sistem bulunmaktadır.

3.2.4.1. Isıtma Sistemi

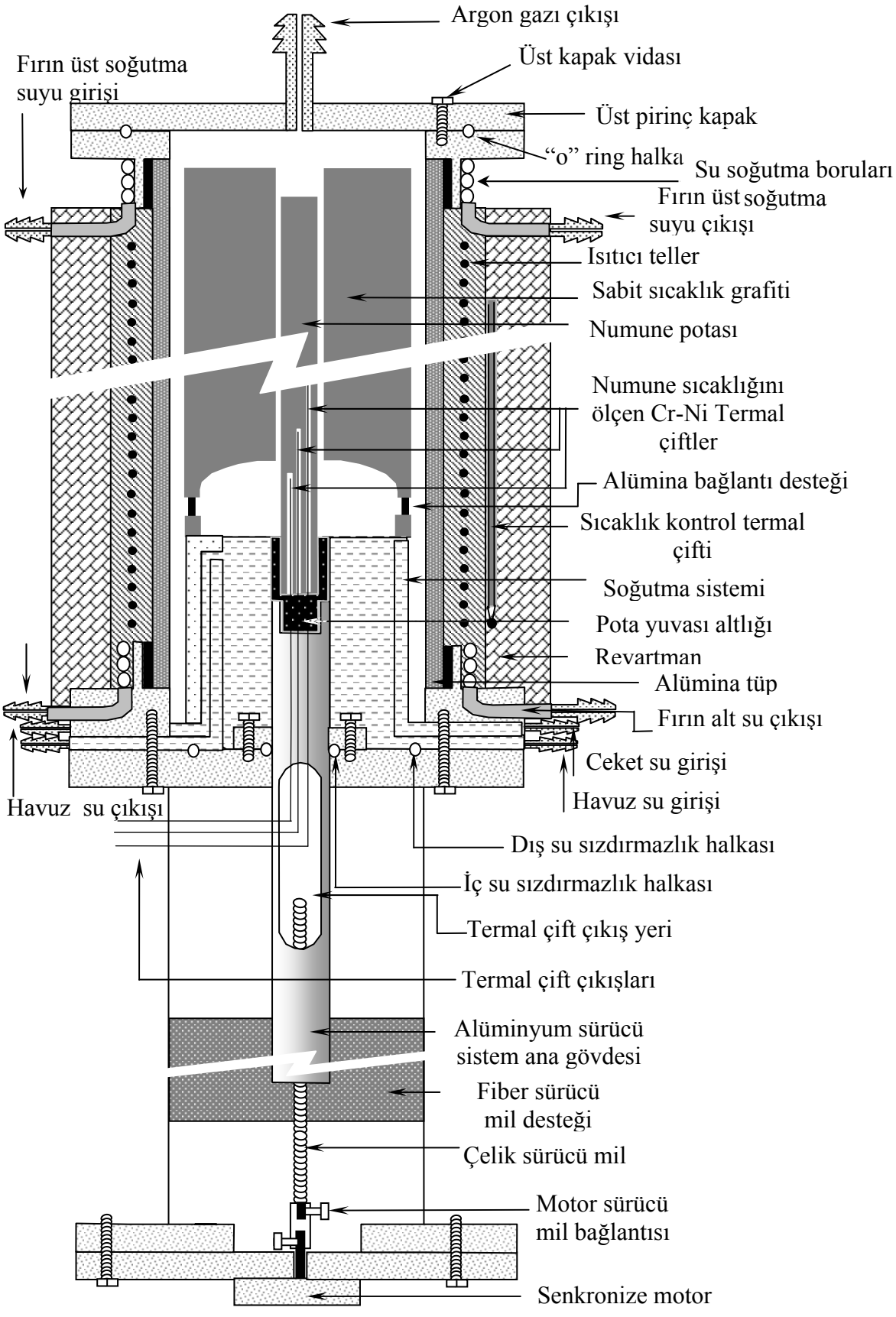
50 mm × 60 mm × 800 mm ebatlarında olan alümina tüp, bu alümina tüpe zift ile yapıştırılmış su soğutmalı alt ve üst kapaklar, alümina tüpün etrafına sarılmış 80 sarım 1,8 mm dış çaplı ve yaklaşık 9,26 Ω dirençli Kanthal A_1 tel sargısı, bu telin uçlarına bağlanan varyak, ve varyağa verilen gücü tellere yakın bir yerdeki R tipi termal çift ile 1 ^{0}C hassaslıkta kontrol sağlayan Eurotherm 805S tipi sıcaklık kontrolcüsünden oluşur.

3.2.4.2. Kontrol Sistemi

Numune içindeki sıcaklık, aralarında yaklaşık 10 mm uzaklık bulunan 3 adet K tipi termal çift ile takip edilir. Bu termal çiftler buzlu su karışımına batırıldıktan sonra ara birim ile bilgisayara bağlanır. Bu sayede sıcaklıklar bilgisayar ortamında zamana bağlı takip edilir. Numunenin hareket hızı bilindiğinden; buradan numune içerisindeki sıcaklığın konuma bağlı değişimi bulunabilir.

3.2.4.3. Soğutma Sistemi

Bu sistem iç içe iki su havuzundan oluşur. İç havuzdaki su ile grafit kalıp temas halindedir. Sıcaklık gradyentini sabit tutmak için bu havuz suyu çok düşük basınç altındadır ve bu suyun çok az akması sağlanır.



Şekil 3.6. Bridgman Tipi Kontrollü Katılaştırma Fırını Yapısı.

Ayrıca bu su dış havuz ile sürekli ve etkin bir şekilde soğutulur. Dış havuz kapalı sistemdir yani, dış havuz suyunun basıncı şehir suyu basıncındadır. Ancak fırın içine taşmaz. Bu sayede iç havuzdaki suyun dolayısı ile numunenin alt kısmı şehir suyu sıcaklığında yaklaşık olarak sabit tutulmuş olur. Sistemde radyal ısı akış fırınındakine benzer argon gazı bağlantısı da vardır ve gerektiğinde aynı amaç için kullanılabilir.

3.2.4.4. Sürücü Sistemi

Sabit sıcaklık gradyentindeki numuneyi soğuk bölgeye doğru sabit bir hızla çekerek numunenin katılaşmasını sağlamak için kullanılır. Numune kalıbı, 12 mm dış 10 mm iç çaplı ve 700 mm uzunluktaki pirinç boruya hava ve su geçirmeyecek şekilde sabitlenmiştir. Borunun altına yakın bir yerde termal çift çıkışları için açık bir bölge vardır. Bu prinç boru, fiber bir parça ile sürücü mile vidalı şekilde (sürücü mil döndürülerek fiber içerisinde düşey yönde hareket eder) bağlanır. Ayrıca bu boru alümina tüp çıkışında hava ve su yalıtımı için O'ring ile yalıtılır. Sürücü mil tamamen vida yolu açılmış 300 mm uzunlukta 3 mm kalınlıkta çelik çubuktur. Bu çubuk alt ucu senkronize bir motora bağlıdır. Numune bu motor yardımıyla sabit bir hızda hareket ettirilir.

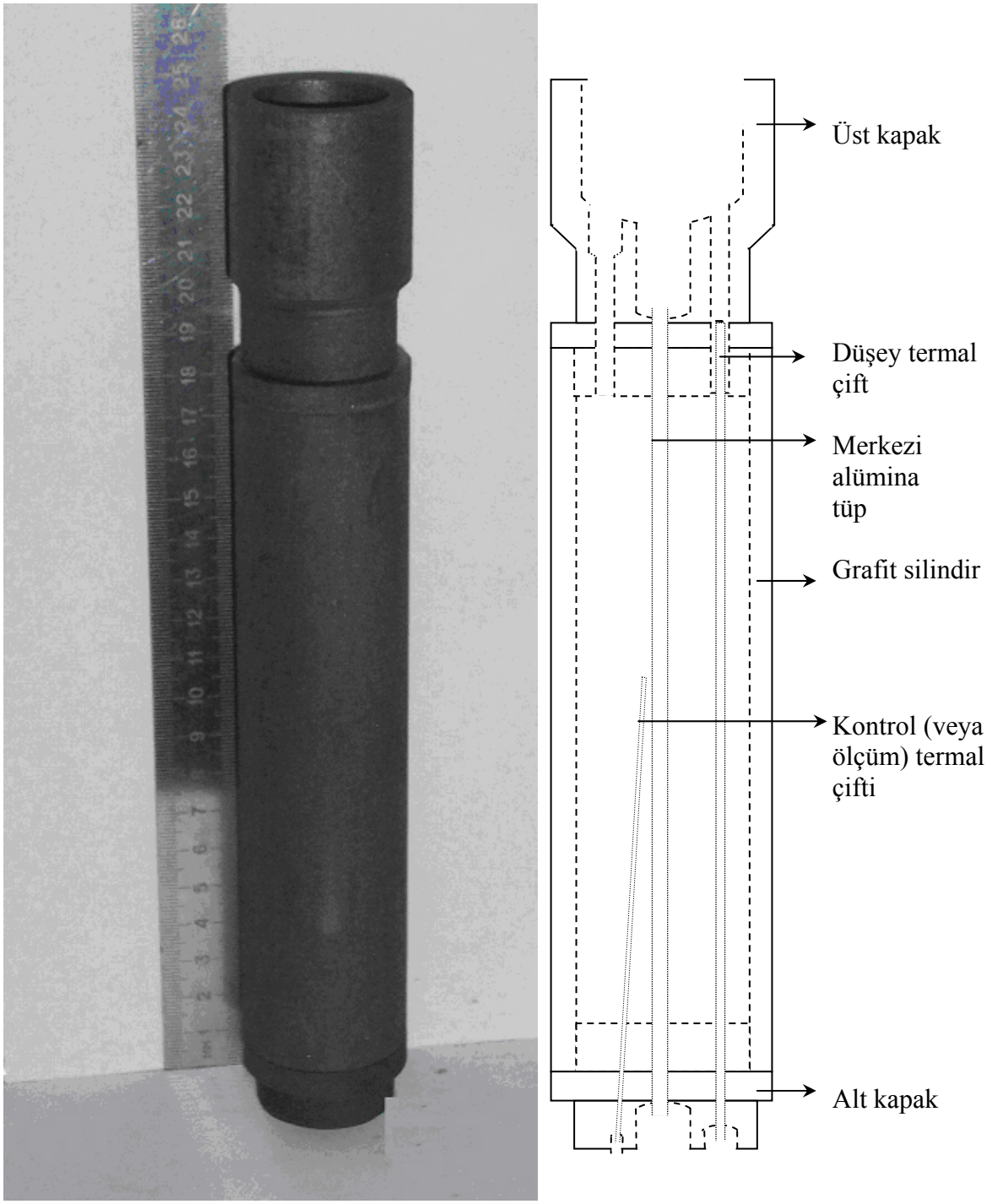
3.3. NUMUNE KALIPLARI

Numune kalıplarının yapımı hassaslık ve sabır gerektiren bir konudur. Kalıptaki ufak bir hata deney için harcanan zamanın, emeğin ve malzemelerin boşa gitmesine neden olur. Yaptığımız çalışma için iki farklı kalıp hazırlandı. Şimdi bu kalıpları açıklamaya çalışalım;

3.3.1. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbı

Bu kalıbın hazırlanma amacı, metalik malzemeyi radyal fırında sabit sıcaklıkta ve sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (5-14 gün) dengede tutmaktır. Bu amaçla: deneyde kullanılan metalerle reaksiyona girmeyen, kolay işlenebilen, yüksek sıcaklığa (2000 C°) dayanıklı ve iyi bir iletken olan grafit ve elektrik akımı iletmeyen, yüksek sıcaklığa dayanıklı, sürtünme ile deforme olmayan, metallerle tepkimeye girmeyen,

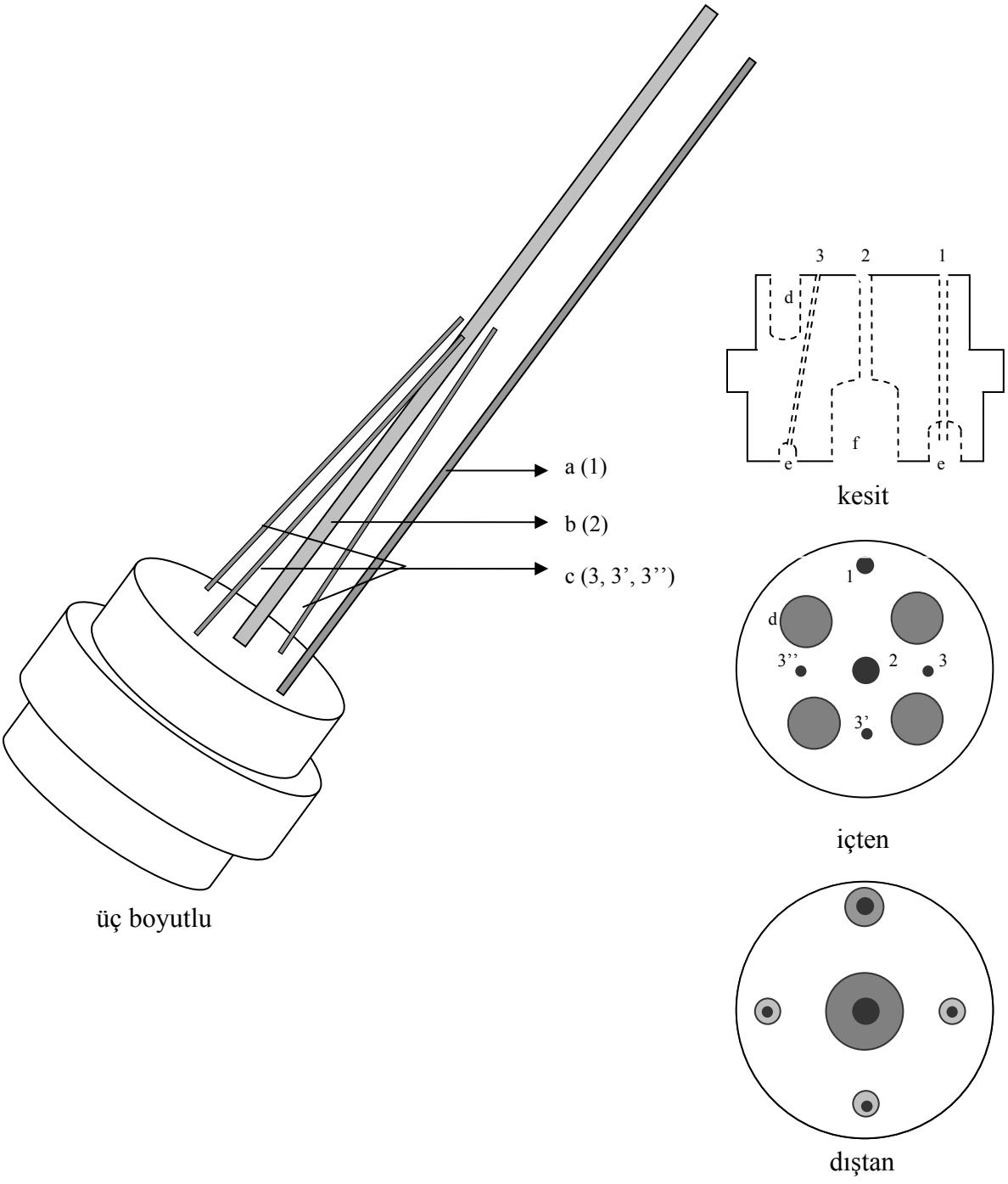
alümina(seramik) tüpler kullanılır. Kalıp alt kapak , üst kapak ve bu kapakların kapatıldığı silindir grafit borudan oluşur Şekil (3.7).



Şekil 3.7. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbı Fotoğrafı ve İç Yapısı.

3.3.1.1. Alt Kapak

Alt kapağın ayrıntılı yapısı Şekil (3.8)' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Radyal Isı Akış Deneyinde Kullanılan Alt Kapağın Yapısı ve Kılcal Alümina Tüplerin Yerleştirilmesi.

a) Düşey alümina tüp; Sistemin düşey sıcaklığını kontrol etmekte kullanılan düşey olarak hareket edebilen termal çiftin yerleştirildiği 2 mm dış 1,2 mm iç çaplı, üst

ucu eritilerek kapatılmış, kapakların ve grafit borunun boyuna bağlı olarak yaklaşık 180 mm uzunluğunda alümina tüptür. Alt kapak alümina tüpün rahatça girebilmesi için alkol ile ıslatılır ve **1** numaralı deliğe alt kapağın altından 2-3 mm içeride kalacak şekilde ve alümina boruyu kırmayacak hassaslıkta küçük darbelerle çakılır. Bu işlemin bir kerede yapılması tavsiye edilir. Aksi taktirde alümina tüpün gireceği delik genişleyebilir ve döküm sırasında bu delikten sıvı numune sızabilir.

b) Merkezi alümina tüp; Yaklaşık 200 mm uzunlukta 1,8 mm çapındaki merkezi ısıtıcı telin geçeceği ve silindirik kalıbın merkezi doğrultusunda olan 3mm dış 2mm iç çaplı kapakların ve grafit silindirin boyuna bağlı olarak yaklaşık 180mm uzunluğunda iki ucu açık alümina borudur**.** Alt kapakta **2** numaralı deliğe, alt kapağın altında grafitten 2-3mm çıkacak ve alt kapağın altından 8-10 mm içeride kalacak şekilde, sıkı bir şekilde yerleştirilir. Burada alkol kullanılması gerekmez. Çünkü 3 mm çaptaki alümina tüp yavaş çekiç darbelerine dayanabilecek kadar sağlamdır.

c) Eğik alümina tüpler; Sistemin merkezindeki sıcaklığı kontrol etmemizi sağlayacak termal çiftlerin yerleştirileceği 1,2 mm dış çaplı 0,8mm iç çaplı yaklaşık 100 mm uzunluğunda üst ucu kapalı alümina tüplerdir. Çakma işlemini kolaylaştırmak için alt kapak alkol ile ıslatıldıktan sonra, Alt kapağın merkezinden yaklaşık 8 mm uzakta açılan ve düşeyle yaklaşık 4 derecelik açı yapan 1,2 mm çaplı deliklere (**3, 3' ve 3''** numaralı deliklere) alt kapaktan 2-3 mm içeride kalacak ve grafitten 2-3 mm dışarı çıkacak şekilde çakılır. Bu sayede yaklaşık 150 mm uzunlukta olan metal malzemenin merkezinden 1,7-3 mm uzakta ve radyal doğrultuda (merkezi alümina tüpün kenarından 0,2-1,5 mm uzakta) yerleştirilmiş olur ve sistemin sıcaklığı bizim kontrol edebileceğimiz maximum hassaslıkta (arayüzey civarında ±0,025 C°) kontrol edilebilir.

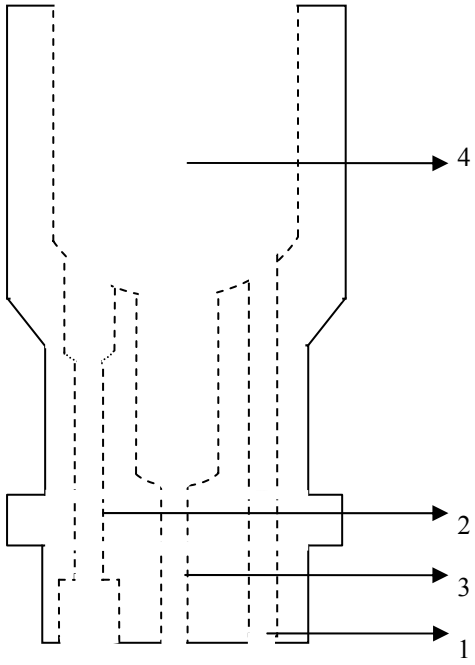
d) Tutucu çukurlar; Metal malzeme katılaştığında hacmi küçüleceğinden numune radyal ısı akış fırınına yerleştirilirken hareket edecektir. Bu sırada numunenin kalıp içinde alümina tüpleri kırmaması için alt ve üst kapağa açılan yaklaşık 10mm derinlikte ve 6mm genişlikte 4'er tane çukurdur.

e) Termal çift çukurları; Alt kapağın altında termal çiftlerle grafit arasında teması önlemek için (eğik tüpler için çapı 3 mm derinliği 5 mm, düşey tüp için çapı 6 mm derinliği 7 mm) açılmış deliklerdir.

f) İzolasyon çukuru; Yaklaşık 10 mm çapında ve 12 mm derinlikte açılan merkezi çukurdur. Bu çukura daha sonra radyal fırında ısıtıcı elementten akım geçiren bakır çubukların grafit ve radyal fırından izolasyonunu sağlayan 10 mm dış çapında 8 mm iç çapta yaklaşık 400 mm uzunluğunda iki ucu açık alümina tüp takılır.

3.3.1.2. Üst Kapak

Üst kapağın ayrıntılı yapısı Şekil (3.9)' da gösterilmiştir



Şekil 3.9. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbına Ait Üst Kapağın Yapısı.

1- Düşey termal çift girişi; Düşey doğrultuda hareketli termal çiftin gireceği ve üst kapağa 3 mm çapta merkezden yaklaşık 10 mm uzaktan açılan deliktir.

2- Sıvı metal girişi; Metal besleme hunisinden döküm kalıbına metal akışını sağlayan ve böylece metal kalıp içinde aşağıdan yukarıya doğru katılaşırken hacimdeki küçülme sonucu oluşabilecek boşluğu önleyen 4 adet, en dar yeri 3,5 mm olan, alttan yaklaşık 6 mm çapında 10 mm derinlikte üstten 8 mm çapında 10 mm

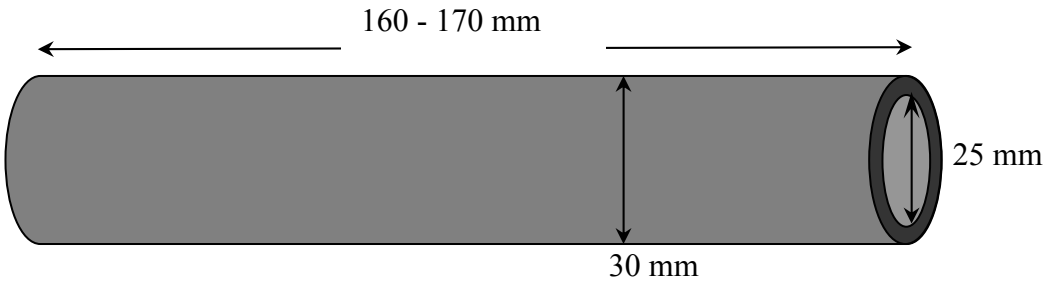
derinlikte genişletilmiş ve merkezden 8-10 mm uzakta merkeze ve birbirlerine göre simetrik açılmış deliklerdir.

3- Merkezi alümina tüp girişi; Merkezi alümina borunun sıkı geçirildiği deliktir. Çapı üst kapağın altından 15 mm yükselene kadar 3 mm daha sonra 10 mm dir. Bunun nedeni dökümden sonra metal besleme hunisi kesildiğinde alt kapakla aynı simetride üst kapak oluşturmaktır.

4- Metal besleme hunisi; Yaklaşık 30 mm çapında ve 30-40 mm derinliktedir.

3.3.1.3. Grafit silindir

Alt ve üst kapakların sıkıca geçtiği ve metalin içine döküldüğü grafit borudur. İç çapı 25 mm dış çapı 30 mm yüksekliği 160-170 mm civarındadır.



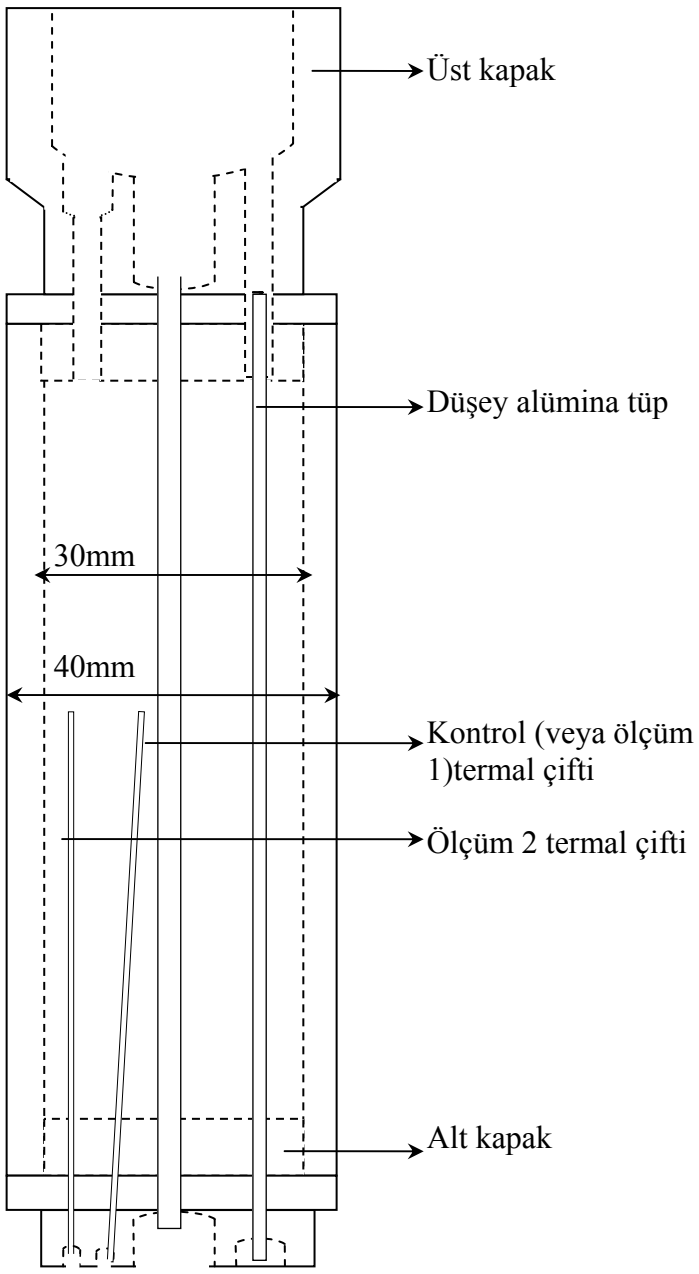
Şekil 3.10. Radyal Isı Akış Deneyi Kalıbına Ait Grafit Silindirin Yapısı.

3.3.2. Kalıbın hazırlanışı

Alümina tüpleri alt kapağa sıkıca geçirdikten sonra alt kapak grafit boruya sıkıca geçirilir. Düşey tüp ve merkezi tüp üst kapağa dikkatlice geçirildikten sonra grafit boruya geçirilerek kalıp kapatılır. Daha sonra merkezi ısıtıcı tel 3 mm dış çaplı merkezi alümina tüpe takılır. Alt kapaktaki diğer tüplere ise yaklaşık 0,5 mm çapında iyi iletken teller alt kapaktan dışarıya taşmayacak şekilde yerleştirilir. Sonra alt ve üst kapaktaki 10 mm çapındaki merkezi çukurlar aynı çapta grafit tıpalarla, alt kapaktaki tüplere ait çukurlar ise cam pamuğu ile sıkıca kapatılır. Böylece olası metal sızıntısı engellenir. Hazırlanan kalıbın çevresine yaklaşık 10 mm kalınlığında cam pamuğu sarılır ve kalıp doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirilmeye hazır hale gelmiş olur.

3.3.3. Isı İletkenlik Katsayısı Deneyinde Kullanılan Kalıp

Radyal Fırında çalıştığımız alaşımın katı Cd_{α}, katı Zn_{β} ve katı Cd-Zn ötektik fazlarına ait ısı iletkenlik katsayısını belirlemeye çalışıldı. Bu amaçla arayüzey enerjisini elde etmek için kullanılan kalıba benzer bir kalıp hazırlandı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Isı İletkenlik Deneyi Kalıbının Yapısı.

Bu kalıbın radyal ısı akış deneyi kalıbından farkı yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi alt kapakta fazladan 2 alümina tüp bulunması, kalıbın dış çapının 40 mm ve kalıbın iç çapının 30 mm olmasıdır. Şekil (3.11)' de görüldüğü gibi yeni eklenen tüpler radyal yönde ölçüm tüpleri ile aynı doğrultuda ve alt kapaktan aynı yüksekliktedir. Bu sayede radyal yönde ölçülmesi gereken sıcaklık farkı hassas bir şekilde ölçülebilir. Kalıbın iç ve dış çapının artma nedeni daha uzun mesafedeki sıcaklık farkını dikkate alarak ölçüm noktaları arasındaki mesafenin ölçümünde yapılabilecek hatayı en aza indirmek içindir.

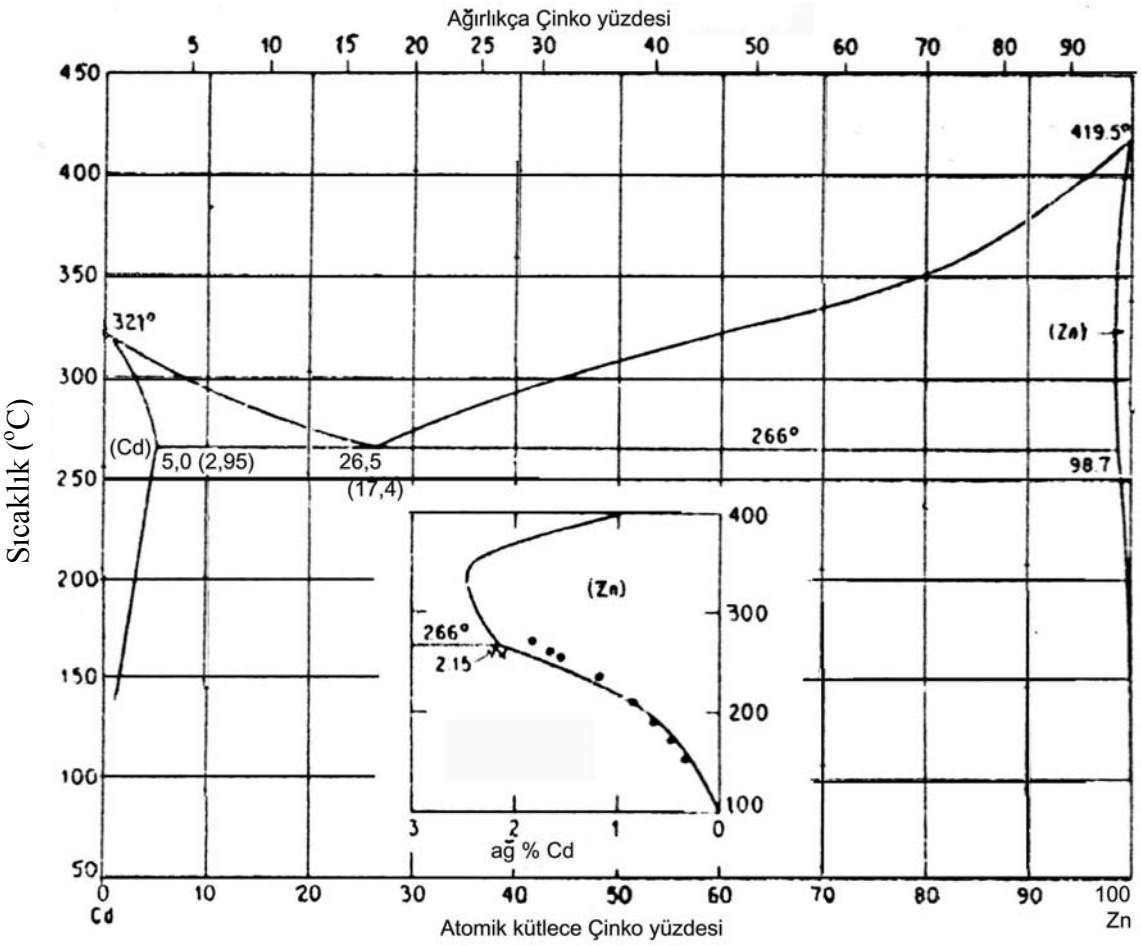
3.4. BİLEŞİMİ HESAPLAMA VE HAZIRLAMA

Çalışılan alaşımın konsantrasyon-sıcaklık diyagramından (faz diyagramından) [95] Şekil (3.12) α ve β fazında döküm yapmak için hangi bileşimde döküm yapılacağı belirlerken Lever kanunu kullanılarak;

$$\frac{\text{Katı faz}}{\text{Sıvı faz}} = \frac{R_E^2 - R_I^2}{R_I^2 - R_0^2} = \frac{C_E - C_0}{C_0 - C_K} \tag{3.1}$$

denkleminden yararlanılır. Burada; R_0=1,55 mm, R_I≈2mm, R_E≈3 mm olması ideal durumdur. Burada R_0 alümina tüpün yarıçapı, R_I katı-sıvı arayüzeyinin radyal yönde merkeze olan uzaklığı, R_E temizlenecek katı fazın radyal yönde merkeze olan uzaklığı ve arayüzeyin merkeze uzaklığının toplamı (sıcaklığın T_E olduğu konum) C_E ötektik bileşimde (denge halindeki) sıvı fazın yüzde bileşimi C_K faz diyagramında katı faz tarafının yüzde bileşimi, (denge halindeki fazın bileşimi) C_0 belirlenmeye çalışılan bileşimdir. (3.1.) eşitliğinden yararlanarak yaklaşık 0,5 mm kalınlığında sıvı tabaka oluşturabilmek için gerekli konsantrasyon belirlenir.

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 kalıbının alt ve üst kapakları arasındaki bölgenin hacminden yaklaşık 10 cm³ fazla olacak şekilde hacim belirlenir.(Bu çalışmada bu hacim 70-80 cm³ civarındadır.) Bu hacim ve yukarıda belirlenen bileşim dikkate alınarak gerekli malzeme miktarları üç sıfır hassaslıktaki terazide tartılarak hazırlanır.



Şekil 3.12. Cd-Zn alaşımı için faz diyagramı.

3.5. ERİTME ve SICAK DÖKÜM

Radyal ısı akış deneyi kalıbı doğrusal katılaştırma fırınına Şekil (3.2.)' deki gibi merkezi şekilde yerleştirilir. Etrafına cam pamuğu ile sıkıca dolgu yapılarak kalıbın hareket etmesi engellenir ve sıvı alaşım kalıba döküldükten sonra olabilecek taşmaların fırının altına sızması engellenir. Daha sonra döküm hunisi Şekil (3.2)' deki gibi arayüzeyin üst kapağındaki deliklerden biri huninin deliğine denk gelecek şekilde yerleştirilir. Huninin etrafına cam pamuğu ile hafifçe dolgu yapılarak huni sabitlenir. Fırının üstü cam pamuğu ile kapatılarak ısı kaybı azaltılır.

Döküm fırınının kazan suyu kontrol edilir ve bu fırına güç verilerek fırın alttan ve üstten ısıtılır. Vakumlu eritme fırını çalışılacak alaşımın erime sıcaklığının 50-100 ^{o}C üzerine ulaşınca önceden tartılarak hazırlanan alaşım bileşenlerinden en az oksitlenen ve erime sıcaklığı düşük olan seçilerek döküm potasına konulur. Vakumlu eritme fırını içine 30

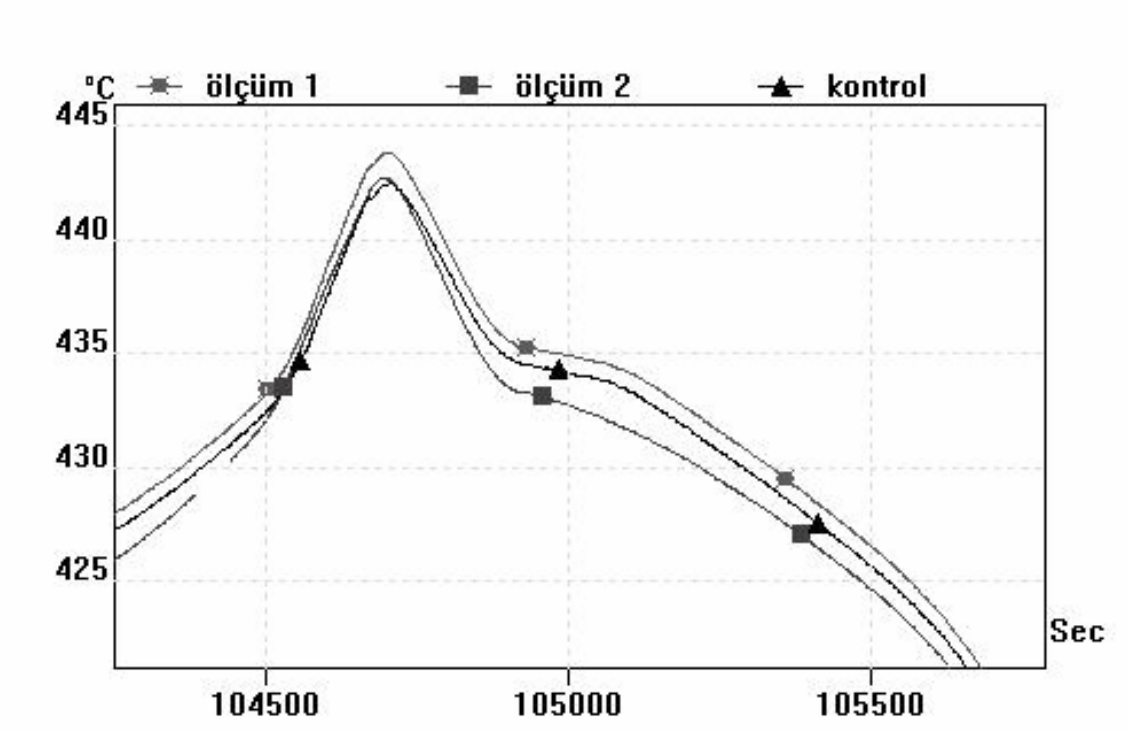
mm iç, 40 mm dış çaplı, yaklaşık 250 mm uzunlukta ve 200 mm derinlikteki döküm potası yerleştirilir. Vakum kapağı kapatılıp bir süre beklendikten sonra (bileşen tamamen sıvılaştıktan sonra) diğer bileşen eklenir. Her ikisi de sıvılaştıktan sonra alaşım 10 dakika aralıklarla grafit karıştırıcı ile karıştırılarak alaşımın homojenleşmesi sağlanır. Bu sırada döküm fırını alt sıcaklığı alaşımın erime sıcaklığından 40-50 ^{o}C yüksek, üst sıcaklığı ise erime sıcaklığından 80-100 ^{o}C fazla olacak şekilde alt üst termal çiftlere bağlı multimetrelerde okunan sıcaklık değerleri göz önüne alınarak varyaklarla ayarlanır. Vakumlu eritme fırınından çıkarılan pota bir maşa ile sıkıca tutularak içindeki alaşım, vakum fırınına yakın bir yerde 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 ve huni çıkartılır. 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 engellenir. Alaşım aşağıdan yukarı doğru simetrik şekilde tamamen katılaştıktan sonra üst ısıtıcı kapatılır ve numune fırın içinde soğumaya bırakılır.

3.6. RADYAL ISI AKIŞ FIRININDA KALİBRASYON

Radyal ısı akış deneyi kalıbının metal besleme hunisi alt kapakla aynı simetride üst kapak oluşturacak şekilde kesilir, cam pamukları ve grafit tıpalar çıkarılır, alt kapakta bulunan alümina tüplere daha önce numaralandırılmış termal çiftler yerleştirilir. İstenilen sıcaklık gradyentine bağlı olarak soğutma kazanı ve arayüzey kalıbı arasındaki bölge grafit tozu veya ytong tozu ile sıkıca doldurulur, (grafit veya ytong tozunun alttan dökülmemesi için soğutma kazanının altında ve üstünde dış çapı kazanın iç çapına yakın (~ 52 mm) iç çapı kalıbın çıkamayacağı çapta (~30 mm) olan 10 mm kalınlığında tıpalar kazana vidalanarak sağlandı). Düşey termal çifti yalıtmak için kullanılan 6,35 mm dış çaplı alümina tüp ve akım taşıyan bakır çubuğu yalıtmak için kullanılan 10 mm dış çaplı alümina tüp kalıptaki yerlerine sıkıca yerleştirilir. Kazan ve alt kapak arası yeterince cam pamuğu ile sargı şeklinde doldurulur ve kazanın sabitlendiği alt kapak fırına vidalanarak sabitlenir. Üst alümina tüp yerleştirilip bu bölgeye de cam pamuğu ile dolgu yapılır, üst kapak kapatılır. Isıtıcı tel bağlantısı yapılır, olası hava ve elektrik

kaçakları kontrol edilir. Fırın kapak suları açılır, iç kazandaki su boşaltılır ve iç kazanın su giriş çıkışları tıpa ile kapatılarak hava sirkülasyonu engellenir.

Sistem dıştan ısıtılmaya başlanır. Numunenin erime sıcaklığının yaklaşık 10 ^{o}C altına kadar ısıtılır, burada 1 saat kadar dengede beklenerek düşey sıcaklık dağılımının dengeye gelmesi sağlanır. Daha sonra iç kontrolcü numunenin erime sıcaklığının 5-10 ^{o}C üstüne set edilir, yeterince güç verilir. Numunenin dışardan ısıtılma nedeni iç ısıtıcıya verilen az bir güçle numunenin sıcaklığını yükselterek erime ve katılaşma platolarını uzun süre ve ayrıntılı şekilde gözleyebilmek içindir. Numunenin sıcaklık değişimi bütün termal çiftlerin bağlı olduğu ara birim vasıtasıyla bilgisayar ekranında grafiksel olarak takip edilir. Bu sırada iç kontrolcü ekranında sıcaklık değerleri μv cinsinden yaklaşık her 30 saniyede bir kayıt edilir. Bunun nedeni sistemin set edileceği gerçek sıcaklık değerlerinin iç kontrolcünün gösterdiği sıcaklık değerine göre yapılacak olmasıdır. Numune tamamen eridikten sonra iç ve dış ısıtıcılar kapatılır ve numunenin katılaşması gözlenir. Şekil (3.13)' te Cd ağ % 98,5 Zn alaşımı için gözlenen kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 3.13. Cd Ağ % 98,5 Zn Alaşımı İçin Kalibrasyon Grafiği.

3.7. SİSTEMİN DENGEYE BIRAKILMASI

Termal çiftler kalibre edildikten sonra fırının iç kazan su bağlantısını yapabilmek için numune içindeki sıcaklığın 100 ^{o}C nin altına düşmesi beklenir. Daha sonra iç kazan su bağlantısı yapılır ve iç kazan suyu açılır. Sistem iç ısıtıcıdan 50 ^{o}C' lik adımlarla ısıtılmaya başlanır. Numunenin dengeye bırakılacağı sıcaklığın 10-15 ^{o}C altında sistem 1 saat kadar bekletilir. Sisteme verilen güç, düşey sıcaklık dağılımı ve merkeze yakın olan termal çiftlerin gösterdiği sıcaklıklar vasıtası ile sistemin durumu kontrol edilir ve veriler kaydedilir. Daha sonra sistem kalibrasyonda belirlenen sıcaklığa gelinceye kadar iç kontrolcü set değeri yavaş yavaş arttırılır. Sistemin set edileceği sıcaklık; çalışılan bileşimdeki yumuşak bölge kalınlığı kontrolcü termal çiftin merkeze olan uzaklığı, iç kazan ve kalıp arasında kullanılan malzeme (sistemdeki radyal sıcaklık gradyenti) ve düşey sıcaklık dağılımı dikkate alınarak numune içindeki merkezi alümina tüp etrafında yaklaşık 0,5mm sıvı kalınlığı olacak şekilde belirlenir ve bu sıcaklıkta sistem dengeye bırakılır. Buz ekleme dönemlerinde (yaklaşık 12 saatte bir defa) sisteme verilen güç ve numunedeki sıcaklık dağılımı ölçülür ve kaydedilir. Belirlenen sürenin sonunda (5-14 gün) sisteme verilen güç ani olarak kesilir.

3.8. ISI İLETKENLİK KATSAYISININ ÖLÇÜMÜ

Hazırlanan kalıp, önceki deneyde olduğu gibi radyal fırına yerleştirilir. Burada önemli olan en büyük sıcaklık gradyentini elde edebilmektir, bu sayede sıcaklık farkının ölçümünde yapılabilecek hata en aza inecektir.

Kalıbın iç çapının 5mm arttırılması sistemin ihtiyaç duyduğu gücü neredeyse 2 katına çıkardığından yüksek sıcaklıklarda kazan ile kalıp arasındaki bölgede dolgu malzemesi olarak ytong tozu, düşük sıcaklıklarda ise grafit tozu kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda kum içindeki bazı maddeler eriyebileceğinden ve sıcaklık gradyentini azda olsa değiştirebileceğinden bu çalışmada kum kullanılmadı.

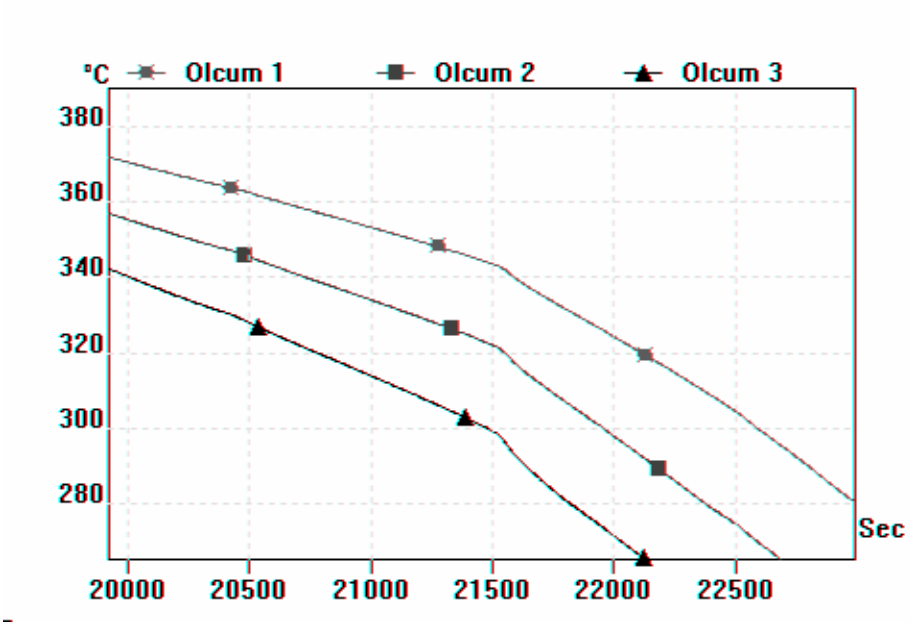
Sistemdeki elektrik kontağı ve hava kaçağı kontrol edilir. İç ısıtıcı tel takılır, iç kazan suyu kapatılır (iç kazanda su bulunmamalıdır), iç kazan su girişleri tıpa ile kapatılır, kapak suyu açılır. Sistem dışarıdan periyodik olarak basamak basamak (bu çalışmada 20 °C aralıklarla) ısıtılır ve her basamakta en az 1 saat beklendikten sonra termal çiftlerin gösterdiği sıcaklık kaydedilir. Erime sıcaklığının 5 °C altında 8-12 saat beklendikten

sonra aynı işlem sıcaklık basamak basamak düşürülerek tekrarlanır. Böylece çalışılan sıcaklık bölgesinde (bu çalışmada 50-260 °C) her bölgede termal çiftler arasındaki sıcaklık farkında oluşabilecek dalgalanmalar hesaba katılmış oldu.

Daha sonra dış ısıtıcı kapatılır. Fırın sıcaklığı 50 °C civarına gelince iç kazan suyu açılır ve sistem iç kontrolcü vasıtasıyla basamak basamak ısıtılır (20 °C aralıklarla) ve her basamakta en az bir saat beklendikten sonra sisteme verilen güç, düşey sıcaklık dağılımı ve termal çiftlerin gösterdiği sıcaklık kaydedilir. Erime sıcaklığının 5 °C altında bir süre beklendikten sonra aynı işlemler sıcaklık düşürülerek tekrarlanır. Elde edilen veriler 4. bölümde açıklanacak yöntemde kullanılarak çalışılan malzemenin (bu çalışmada Cd-Zn) katı fazının ısı iletkenlik katsayısı belirlenir.

3.9. R= K_s/K_k ORANININ BELİRLENMESİ

Numune kontrollü katılaştırma fırınına en üstte olacak şekilde yerleştirilir, elektrik ve hava kaçağı kontrol edildikten sonra kapak suları açılır. Havuzlara gerekli basınçta su verilir. (iç havuzun giriş ve çıkışında ortalama 5 saniyede 1 damla olacak şekilde) Sonra fırın ısıtılmaya başlanır. Bu sırada sıcaklığın lineer artışı bilgisayar ekranında takip edilir. Numunenin erimesi her üç termal çiftte de gözlendikten sonra erime sıcaklığın 50- 60 °C üzerinde fırın içinde sıcaklığı dengeye getirmek için 60 dakika kadar beklenir. Bunun nedeni numunenin tamamının erimesini sağlamaktır. Daha sonra düşük devirli senkronize bir motorun (genellikle 2 devir/dakika) bağlı olduğu mil numuneyi aşağı hareket ettirecek yönde döndürülmeye başlanır. Aralarında ortalama 10’ ar mm uzaklık bulunan üç termal çifttede katılaşma eğrisi gözlendikten sonra, numune hızla suyun içine çekilerek ani olarak (quench yapılır) katılaştırılır. Daha sonra elde edilen $R = K_s/K_k$ oranı belirlenir, Şekil (3.14). Bu hesabın nasıl yapılacağı Bölüm 4’ te verilecektir.



Şekil 3.14. Cd % 17.4 ağ. Zn (Eutectic) Alaşımı İçin R Oranının Belirlendiği Grafik.

3.10. PARLATMA DAĞLAMA ve GÖRÜNTÜLEME

3.10.1. Parlatma

Deney sonucunda sisteme verilen güç kesildikten sonra metal malzemenin bulunduğu kalıp çıkarılır. Numune silindirik şekildedir ve numunenin radyal düzleminde mümkün olduğunca çok yüzey elde etmek ve mikroskopta yüzeyleri rahatlıkla gözleyebilmek için numune yaklaşık 25 mm uzunlukta parçalara kesilir. Daha sonra bu parçaların her bir yüzeyi su soğutmalı SiC zımparalarla sırasıyla 80, 120, 180, 500, 1000 ve 2400 parça/mm^2' lik zımparalarda her aşamada yüzeyde çizik kalmayacak şekilde zımparalanır. Daha sonra parçalar ince parlatma aşamasında topol marka süspansiyon kullanılarak 3-5 dakika parlatılır. Bu sayede numunenin yüzeyi küçük metal parçacıklardan arındırılır. Parlatmanın en son aşamasında numuneler sırası ile 6, 3, 1, 1/4 μm' lik elmas süspansiyonlar ve uygun lübricant (kaydırıcı) kullanılarak her bir aşamada 5 dakika parlatılır. Bu sayede malzemenin yüzeyi neredeyse pürüzsüz hale getirilir. Numune (bu çalışmada Cd-Zn) son olarak alkolsüz sıvı deterjan kullanılarak hassas bir şekilde yıkanarak temizlenir ve oksitlenme olmaması için saç kurutma makinesi ile iyice kurulanır.

3.10.2. Dağlama

Parlatılan numuneyi mikroskopta incelemeden önce katı ve sıvı bölgeler arasında kontras farkı oluşturabilmek için genelde dağlama çözeltisi ile gerektiği kadar dağlanır. Dağlama için kullanılacak çözelti literatürdeki benzer alaşımlar için hazırlanan çözeltiler tek tek uygulanarak araştırılır. Cd-Zn alaşımının Cd_{α} ve Zn_{β} fazlarının her ikisi için 100 ml suya 2 ml nitrik asit katılarak hazırlanan çözelti kullanıldı ve her defasında çözeltinin taze hazırlanmış olmasına özen gösterildi. Numune 5 saniye süre ile bu çözeltide tutuldu.

3.10.3. Görüntüleme

Numune parlatılıp dağlandıktan sonra yüzeyini incelemek için Olympus BH2 marka mikroskoba yerleştirildi. Arayüzeyde denge halinde oluklar oluşmuş ise numune mikroskoptan çıkarıldı. Oluk yönelimlerini belirlemek için kesici bir cisim ile (bisturi) parlatılan yüzeye birbirine dik gridler atıldı. Numune metal mikroskobuna tekrar yerleştirildi. Önce arayüzeyde dengeye gelmiş oluk fotoğrafı 50’ lik mercek ile çekildi, 5’ lik mercek ile oluğun yatay ve düşey yönde gridlere olan uzaklığını ve sıvı kalınlığını tespit etmek için montajla birbirine eklenebilecek şekilde fotoğraflar çekildi. Ardından numunenin kalınlığı ±1 μm hassaslıktaki dijital mikrometre ile ölçüldü. Fotoğrafı çekilen numune gridleri kaybolmayacak şekilde, kalınlığı 50 μm civarında azalacak şekilde kaba, ince parlatıldı ve dağlandı. Bir önceki katta fotoğrafları çekilen oluk belirlendi ve yine yukarıdaki gibi fotoğrafları çekildi. Daha sonra Adobe Photoshop programı yardımı ile çekilen fotoğraflar birbirine eklendi ve her iki katta oluğun gridlere olan uzaklığı ve sıvı kalınlığı belirlendi. Numune kalınlığıda mikrometre ile tekrar ölçüldü. Fotoğrafları montajlanan oluğun sıvı kalınlığı ve her iki katta yatay ve düşey gridlere olan uzaklığı hassas şekilde bilgisayarda ölçüldü.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel olarak ölçümü için geliştirilmiş en uygun ve verimli yöntem tane arayüzey oluk yöntemidir. 1. bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin fiziksel tanımı, önemi ve gerekliliği açıklandı. 2. bölümde arayüzey enerjisi elde etmek için geliştirilmiş çeşitli deneysel ve teorik yöntemler kısaca tanıtıldı. Bu yöntemler içerisinde en güvenilir sonuçları veren tane arayüzey oluk yöntemi detayları ile birlikte incelendi. 3. bölümde tane arayüzey oluk yönteminin Cd-Zn alaşımına uygulanması açıklandı. Bu bölümde ise deneysel çalışmada elde edilen verilerin kullanılması ile elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların tutarlılığı ve önemi üzerinde durulacaktır. Katı-sıvı arayüzey oluk şeklinden σ_{ks} elde edilirken denge durumundaki oluk şekli ile, oluk şekli etrafındaki katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları, katı fazdaki sıcaklık gradyenti G_k, Gibbs –Thomson katsayısı Γ ve etkin entropi değişimi ΔS_f ' nin belirlenmesi gerekir.

4.2. ISI İLETKENLİK KATSAYILARININ ÖLÇÜMÜ

Katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin ederken bilinmesi gereken değerlerden biri de katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarıdır. Katı fazın ısı iletkenlik katsayısının radyal ısı akış fırınında ölçümü ve $R = K_s / K_k$ oranının kontrollü katılaştırma fırınında ölçümü için yapılan deneysel çalışma Kesim 3.8' de verilmiştir. Bu kesimde ise elde edilen verilerin nasıl kullanıldığı açıklanacaktır.

4.2.1. Katı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Ölçümü

Katı-fazın ısı iletkenlik katsayısının tayininde kullanılan birçok yöntem geliştirilmiştir [96-97]. Fakat bunlar içinde simetri özelliği nedeni ile en kullanışlı ve hassas sonuç

vereni radyal ısı akış yöntemleridir. Radyal ısı akış yöntemleri M. Etray ve Moore [100] tarafından detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bu çalışmada katı fazın ısı iletkenlik katsayısının ölçümünde silindirik radyal ısı akış yöntemi kullanılmıştır.

Ekseni boyunca, merkezinden ısıtılan silindirik bir numune için: Kararlı durumda numune üzerindeki sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan,

$$G_k = \frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{AK_K} \tag{4.1}$$

ile ifade edilir. Burada Q giriş gücü, A ısı akışına dik olan yüzeyin alanı ve K_K katı fazın ısı iletkenlik katsayısıdır. Silindirik bir numune için $A = 2\pi r\ell$ olduğundan katı fazın ısı iletkenlik katsayısı (4.1) denkleminin integre edilmesiyle

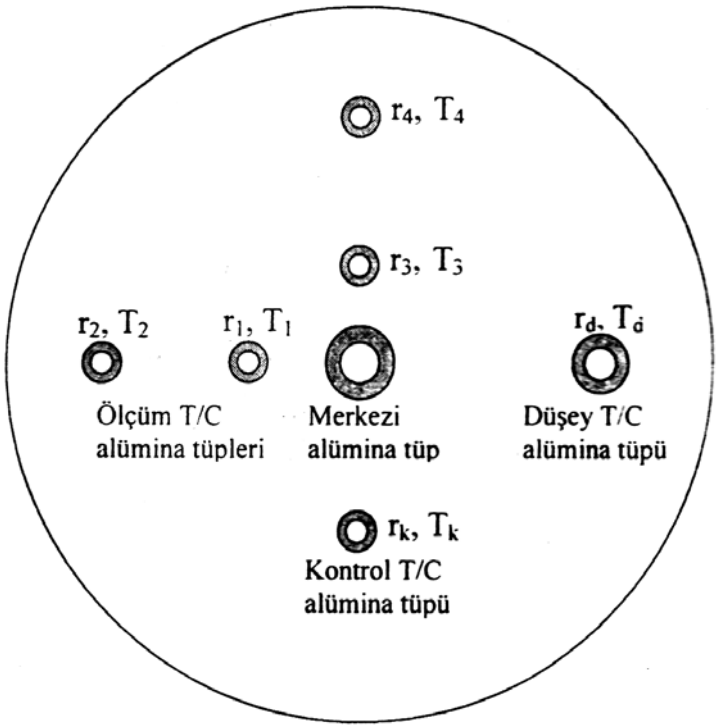
$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{Q}{2\pi\ell K_k} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \tag{4.2}$$

$$T_2 - T_1 = -\frac{Q}{2\pi\ell K_K} \ln(\frac{r_2}{r_1}) \tag{4.3}$$

şeklinde elde edilir. Şekil (4.1)' de görüldüğü gibi r_1, r_2 ısıl çiftlerin merkeze olan uzaklıkları, T_1 ve T_2 sıcaklıkları ise sırasıyla 1. ve 2. ısıl çiftlerin bulundukları noktaların sıcaklıklarıdır. Böylece katı fazın ısı iletkenlik katsayısı,

$$K_K = \frac{1}{2\pi\ell} \ln(\frac{r_2}{r_1}) \frac{Q}{T_1 - T_2} \tag{4.4}$$

olarak elde edilir. Burada *l* ısıtıcı telin boyudur. Eğer Q, *l*, r_1, r_2 T_1 ve T_2 parametreleri deneysel olarak ölçülebilirse ve buradan elde edilen veriler (4.4) denkleminde yerine konulursa çalışılan bileşime ait katı faz ısı iletkenlik katsayısı hesaplanabilir. Isı iletkenlik katsayısı küçük sıcaklık aralığında (yaklaşık 20 ^{0}C) güç farkının sıcaklık farkına oranı kullanılarak ta hesaplanabilir [9]. Ancak bu deneysel çalışma yaklaşık 2 gün sürdüğünden ve gün boyunca referans noktasının sıcaklığı ve ortam sıcaklığı (dataloger da gözlenen ortam sıcaklığı ve numunenin sıcaklığının toplamı) azda olsa değiştiğinden dolayı bu yöntem kullanılmadı.

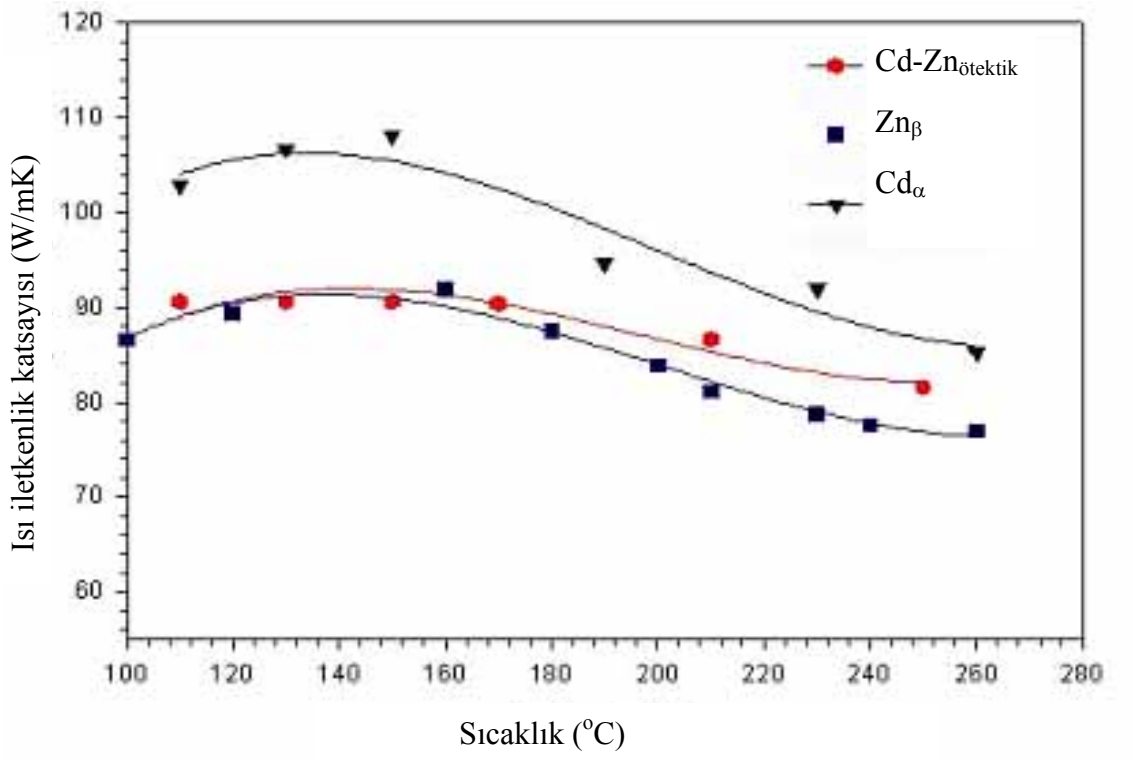


Şekil 4.1. Isı İletkenlik Katsayısı Ölçümünde Kullanılan
Termal Çiftlerinin Şematik Gösterimi.

Bu çalışmada Cd-Zn alaşım sisteminde katı fazın ısı iletkenlik katsayıları ölçülmüştür. Bu işlem kesim' 3.8 de açıklandığı gibi 100° C den başlayarak 20° C aralıklarla artarak 270 °C yi kadar çıkıldı, daha sonra 20 °C aralıklarla 100 °C ye inildi. Her bir basamakta yaklaşık 1 saat beklendikten sonra T_1, T_2 ve T_3, T_4 sıcaklıkları bilgisayar ekranında gözlendi ve o anda sistem verilen güç klampmetre ile akım (±1mA hassaslıkta), Hp 34401A model multimetre ile potansiyel farkı (±1 μV hassaslıkta) ölçülerek; akım ve potansiyel farkı değerlerinin çarpımından elde edildi. r_1, r_2, r_3, r_4 değerleri hazırlanan kalıp kapatılmadan önce 1μm hassaslıktaki dijital multimetre ile ölçüldü. Bu ölçümün alümina tüplerin ucuna gelen bölgenin kesilip parlatılarak yüzey üzerinde mikroskop yardımı ile yapılmamasının nedeni alümina tüplerin tepesinin oksijen kaynağı ile eritilerek kapatılırken tam dairesel şekilde kapanmaması azda olsa eğrilik olmasıdır. Bu ise mikroskop altında alümina tüpün merkezini belirlerken azda olsa hataya neden olabilir. Ancak dijital mikrometre ile yapılan ölçümler aynı zamanda ikinci yöntemle yapılarak kıyaslandı, yani numune alüminaların uçlarına yakın bölgelerden kesilip uçları

gözükene kadar parlatıldı. Uç noktaları etrafında boşluk olup olmadığı kontrol edildi ve dairesel kapatılmış alümina tüp için mesafenin değişmediği görüldü.

Katı fazın ısı iletkenlik katsayısı belirlenirken Şekil (4.1)'de görüldüğü gibi 4 adet ölçüm termal çifti 1 adet sıcaklık kontrol termal çifti ve 1 adet düşey yönde hareket edebilen ve silindirik numunenin düşey sıcaklık dağılımın belirlemekte kullanılan toplam 6 termal çift kullanıldı. Cd-Zn sisteminde sırasıyla Cd-%98,7 ağ Zn(Zn_β), Cd%17,4 ağ Zn ($Cd\text{-}Zn_{ötektik}$) ve Cd %5 ağ Zn (Cd_α) bileşimlerindeki ısı iletkenlik katsayıları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil (4.2) ve Tablo (4.1)' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Cd-Zn Alaşım Sistemi İçin Sıcaklığa Bağlı Isı İletkenlik Katsayısı Eğrileri.

Tablo 4.1 Cd-Zn Alaşım Sistemine Ait Isı İletkenlik Katsayısı Değerleri.

Sıcaklık (^oC)	**$K_{Cd\text{-}Zn(öt)}$ W/mK**	**$K_{Zn\beta}$ W/mK**	**$K_{Cd\alpha}$ W/mK**
100		86,62	
110	90,51		102,79
120		89,44	
130	90,61		106,69
150	90,58		107,98
160		91,89	
180		87,5	
190	86,53		94,64
200		83,91	
210		81,09	
230	81,64	78,69	91,89
240		77,57	
260		76,97	85,28

4.2.2. Sıvı Fazın Isı İletkenlik Katsayısının Hesaplanması

Sıvı metal içerisindeki konveksiyon nedeni ile sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı radyal ısı akış fırınında net olarak ölçülemez. Ancak sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı dolaylı olarak belirlenebilir. Sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısını dolaylı olarak belirlemek için $R = \frac{K_s}{K_k}$ oranının ve K_k (katı fazın ısı iletkenlik katsayısı) değerinin bilinmesi yeterlidir. Önceki kesimde K_k değerinin nasıl belirlendiği açıklanmıştı R oranı ise kesim 3.2.4' de detaylı şekilde açıklanan Bridgmann tipi kontrollü katılaştırma fırınında bulunabilir. Bridgmann tipi kontrollü katılaştırma yöntemiyle kararlı durumda büyütülen bir kristal için,

$$VL = K_k G_k - K_s G_s \tag{4.5}$$

Burada V hız, L gizli ergime ısısı, K_k katı fazın ısı iletkenlik katsayısı, K_s sıvı fazın ısı iletkenlik katsayısı, G_k katının sıcaklık gradyenti ve G_s sıvının sıcaklık gradyenti ile ifade edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan VL terimi $<< K_s G_s$ 'dir. Böylece

$$K_k G_k \cong K_s G_s \tag{4.6}$$

olur. Buradan;

$$\frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} \tag{4.7}$$

elde edilir. Bu ifade

$$(\frac{K_s}{K_k}) = (\frac{G_k}{G_s}) = \left(\frac{(\frac{dT}{dt})_k}{(\frac{dT}{dt})_s} \right) = \left[\frac{(\frac{dT}{dy})_k (\frac{dy}{dt})_k}{(\frac{dT}{dy})_s (\frac{dy}{dT})_s} \right] = (\frac{G_k}{G_s} \frac{V_k}{V_s}) \tag{4.8}$$

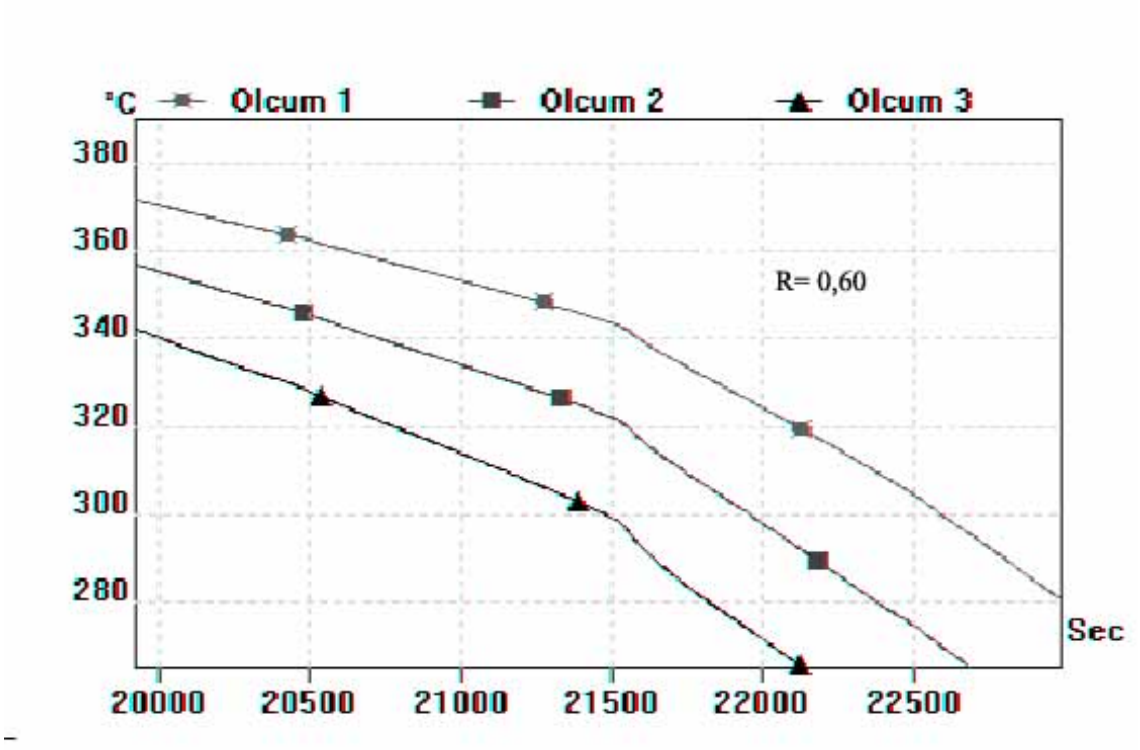
olarak yazılabilir. Numuneyi çekme hızı düşük olduğundan (1 mm/s) $V_k = V_s$ olur. Böylece (4.6) denkleminden

$$R = \frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} = \frac{(\frac{dT}{dt})_k}{(\frac{dT}{dt})_s} \tag{4.9}$$

şeklinde ifade edilir. Katının ısı iletkenlik katsayısı K_k değeri radyal ısı akış fırını kullanılarak, ölçüldü. Bu değerler (4.7) denkleminde yerine yazılırsa ötektik sıcaklıktaki sıvının ısı iletkenlik katsayısı K_s elde edilmiş olur . Kontrollü katılaştırma fırınında Cd % 17,4 ağ Zn (ötektik) noktanın R oranı tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayıları Tablo (4.2) de verilmiştir. Ayrıca Şekil (4.3)'te Cd % 17,4 ağ Zn için R oranının belirlendiği grafik verilmiştir.

Tablo 4.2 Cd-Zn Alaşım Sistemi için Elde Edilen K_k ve R Değerleri.

Sistem	**Fazlar**	**Alaşım**	**K (W/mK)**	**$R=K_s/K_k$**
Cd-Zn	Katı Cd_α	Cd-%2,95 ağ Zn	86	0,70
	sıvı Cd-$Zn_{ötektik}$	Cd-%17,4 ağ Zn	60	
	Katı Zn_β	Cd-%98,7 ağ Zn	77	0,78
	Sıvı Cd-$Zn_{ötektik}$	Cd-%17,4 ağ Zn	60	



Şekil 4.3. Cd % 17,4 Ağ Zn Ötektik Fazda R Oranının Belirlendiği Grafik.

4.3. SICAKLIK GRADYENTİNİN ÖLÇÜMÜ

Silindirik bir numunede radyal ısı akışının kararlı durumda sıcaklık gradyenti Fourier kanunundan hareketle,

$$G_K = \frac{dT}{dr} = \frac{Q}{2\pi r l K_k} \tag{4.10}$$

şeklinde ifade edilir. Burada Q (Q=V.I) ısıtıcı tele verilen toplam güç, K_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,

$$r = r_o + r_L \tag{4.11}$$

olarak ifade edilir. Burada r_0 merkezi alümina tüpün yarıçapı (≅ 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 K_k değerleri (4.10) denkleminde yerine konularak her bir oluğa ait sıcaklık gradyenti hesaplanmıştır.

4.4. BÜYÜTME ÇARPANININ HESAPLANMASI

Fotoğrafı çekilen olukların gerçek koordinat değerlerini ve sıvı kalınlarını bulmak için verilerin büyütme faktörüyle çarpılması gerekir. Büyütme faktörünü bulmak için 100 μm eşit aralıklara bölünmüş ve toplam uzunluğu 10 mm olan mikrometre (gratiküla) kullanıldı. Mikrometrenin x ve y doğrultusundaki fotoğrafları oluk fotoğrafı çekiminde kullanılan objektiflerle çekildi. Mikrometrenin hem x hemde 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 programı yardımıyla aralıkları arasındaki mesafe ölçüldü ve mikrometrenin gerçekte aralıkları arasındaki mesafe bilindiğinden basit bir oranlama ile büyütme çarpanı hesaplandı. Büyütme çarpanı oluk koordinat değerleri ve sıvı kalınlığı değeri ile çarpıldığında gerçek değerler elde edilir. Gerçek değerlerin cm boyutunda elde edilmesi gerektiğinden büyütme faktörünü gerçek değerleri cm boyutunda verecek şekilde hesaplanmıştır. Cd-Sn alaşım sisteminde 50’ lik objektif için düşey doğrultudaki büyütme çarpanı 0,00004784, yatay doğrultudaki büyütme çarpanı ise 0,00004032 olarak bulundu.

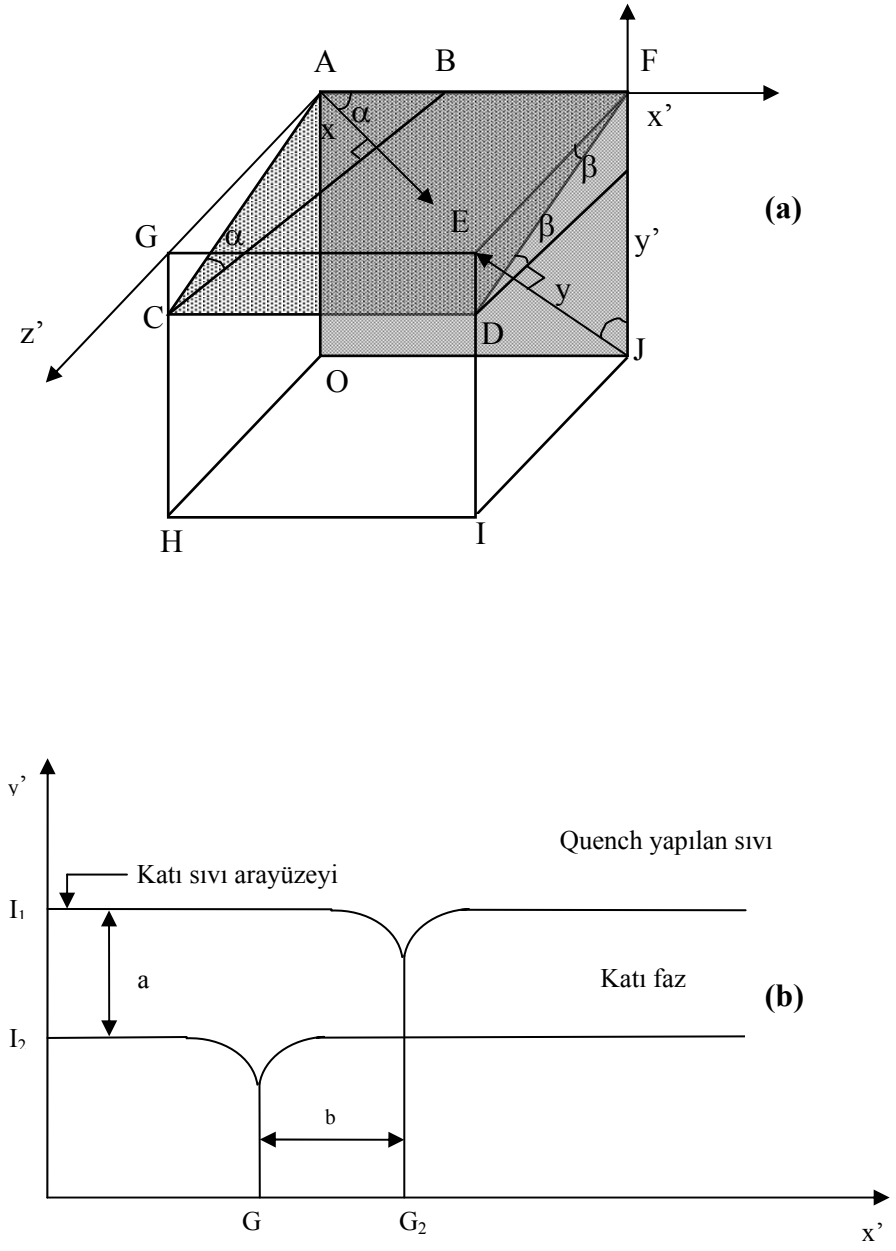
Kesim 3.6’ da anlatıldığı şekilde oluk koordinatlarını ve geometrik düzeltme açılarını belirlemek için çekilen fotoğrafların montajları yapıldı. Buna ek olarak d mesafesi kesim 3.6 ‘da anlatıldığı gibi belirlendi. Daha sonra bu montajlanan fotoğraflar üzerinde oluğun sıvı kalınlığı ve her iki katta yatay ve düşey gridlere olan uzaklığı hassas şekilde bilgisayarda ölçüldü. Oluğun her iki kattaki düşey (a), yatay (b), ve derinlik (d) boyutlarında ölçülen değerleri birbirinden çıkarılarak ± 1 μm hassaslıkta kayma miktarları belirlendi. Daha sonra bu veriler

$$x = x'\cos\alpha = x'\frac{\sqrt{a^2 + d^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + d^2}} \tag{4.12}$$

$$y = y'\cos\beta = y'\frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}} \tag{4.13}$$

denklem (4.12) ve denklem (4.13)’ te kullanılarak oluğun arayüzeye ve arayüzeye derinlemesine dik yöndeki geometrik düzeltme açıları belirlendi. Bu açı değerlerinin

cosinüs bileşenleri ile yatay ve düşey yöndeki büyütme çarpanları çarpılarak oluğun geometrik kaymasız haldeki koordinatları elde edildi. Başka bir deyişle oluğa dik yönde bakılmaya başlandı. Bu sayede Gündüz-Hunt tarafından geliştirilen ve oluğu ideal kabul ederek Gibbs-Thomson katsayısı hesaplayan programda olukların Gibbs-Thomson katsayıları hesaplandı. Şekil (4.4)' de olukların geometrik kaymaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Oluk Geometrik Kaymasının Şematik Gösterimi[63].

4.5 OLUK ŞEKİLLERİNİN SEÇİMİ

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullandığımız olukların şekli arayüzey enerjisini etkileyen en önemli değişkendir. Çünkü oluk derinliği ve oluk eğriliği arayüzey enerjisine bağlı olarak değişir. Arayüzey enerjisini hesaplamada kullanılacak olukları seçerken bazı hususlara dikkat edilmelidir. Bu sayede arayüzey enerjisi için bulunan değerin hassaslığı artacaktır, bu hususlar;

a) Katı-sıvı arayüzeyinde denge sağlanmış olmalı,

b) Olukların sağ ve sol tarafları simetrik olmalı,

c) Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı,

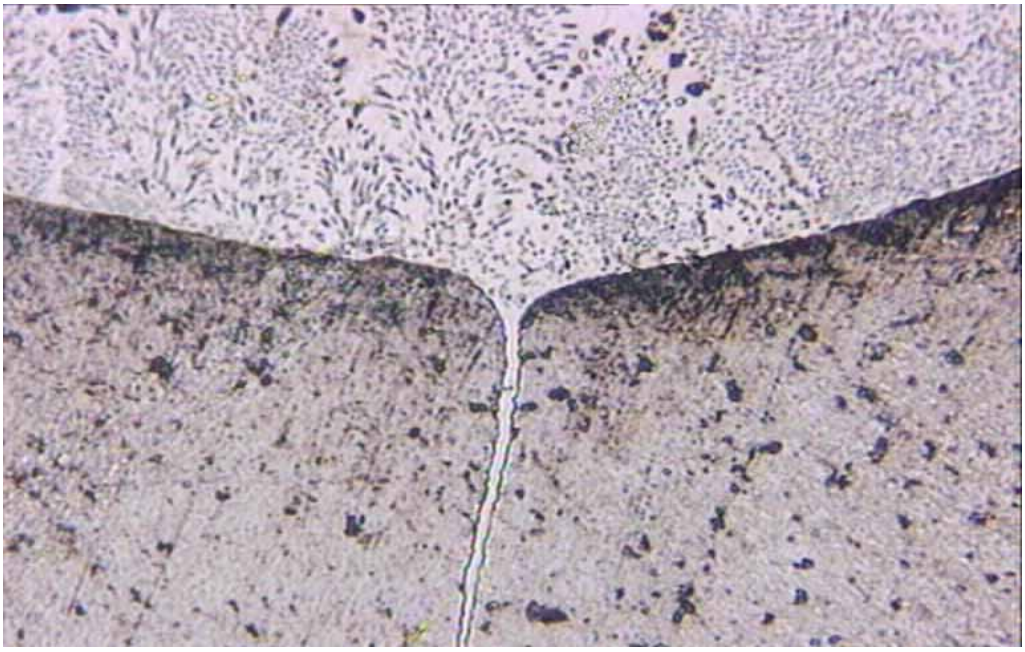
d) Oluk merkezi net olarak belirlenebilir olmalı,

e) Sıvı tabaka kalınlığı mümkün olduğunca ince olmalı,

f) Katı-sıvı arayüzeyi ısı akış yönüne dik olmalı,

4.5.1. Sıcaklık Dalgalanmalarının Oluk Şekillerine Etkisi

Metalik alaşımların katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi 5-10 gün kadar sürer. Bu süre zarfında arayüzey boyunca sıcaklık değişimi 0,1°C den küçük olmalıdır. Aksi taktirde arayüzeyin şekli bozulur. Denge süresince yumuşak bölgeden sıvı damlacıkları sıvı bölgeye doğru hareket eder. Dengede yeterince beklendiğinde katı faz (dengeye gelmiş yumuşak bölge) içerisindeki sıvı damlacıkları temizlenir ve dengede büyüyen tanelerin birleşim noktalarında oluk şekilleri oluşur. Eğer denge süresi yeterli olmazsa Şekil (4.5)' tekine benzeyen şekiller gözlenir. Gözlenen bu şekillerden ise bu alaşıma ait katı sıvı arayüzey enerjisi sağlıklı olarak belirlenemez. Çünkü h_0 oluk derinliği net değildir. Tane sınırında ve katı bölgede hala sıvı damlacıkları vardır.



Şekil 4.5. Sıcaklık Dalgalanması Nedeni ile Dengeye Gelmemiş Bir Oluk.

4.5.2 Simetrik Olmayan Oluk Şekilleri

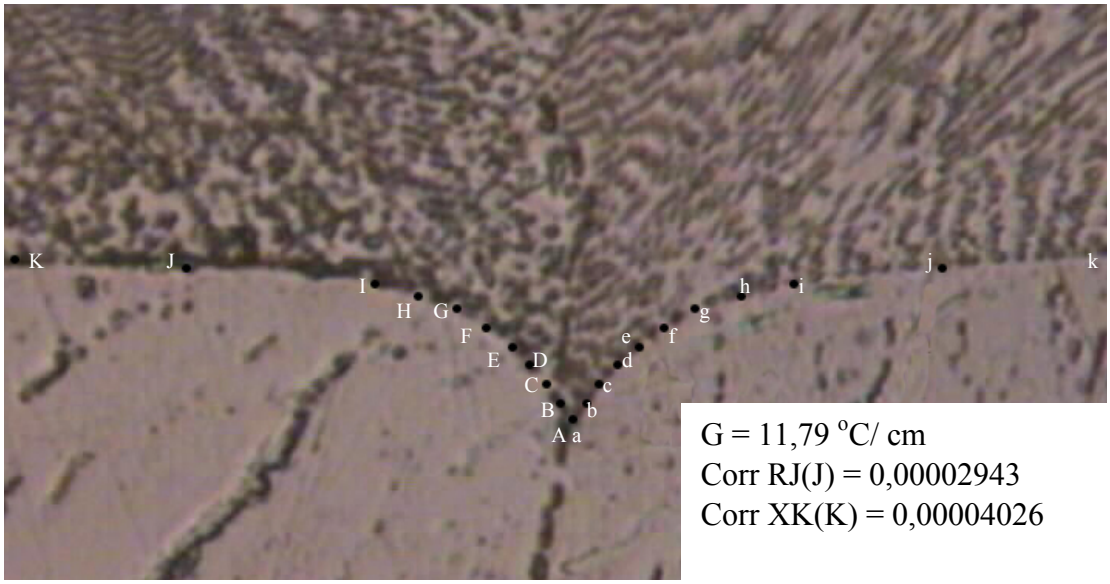
Katı-sıvı arayüzey enerjisi oluk şekline doğrudan bağlıdır. Eğer hesaplamada kullanılacak oluk simetrik olmazsa oluğun sağ ve sol tarafları için yapılan ölçümler birbirleri ile tutarlı olmaz. Bu durumda ise katı-sıvı arayüzey enerjisi hatalı hesaplanmış olur. Şekil (4.6**)'** da simetrik olmayan bir oluk fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.6. Simetrik Olmayan Bir Oluk Fotoğrafı.

4.6. GİBBS-THOMSON KATSAYISININ HESAPLANMASI

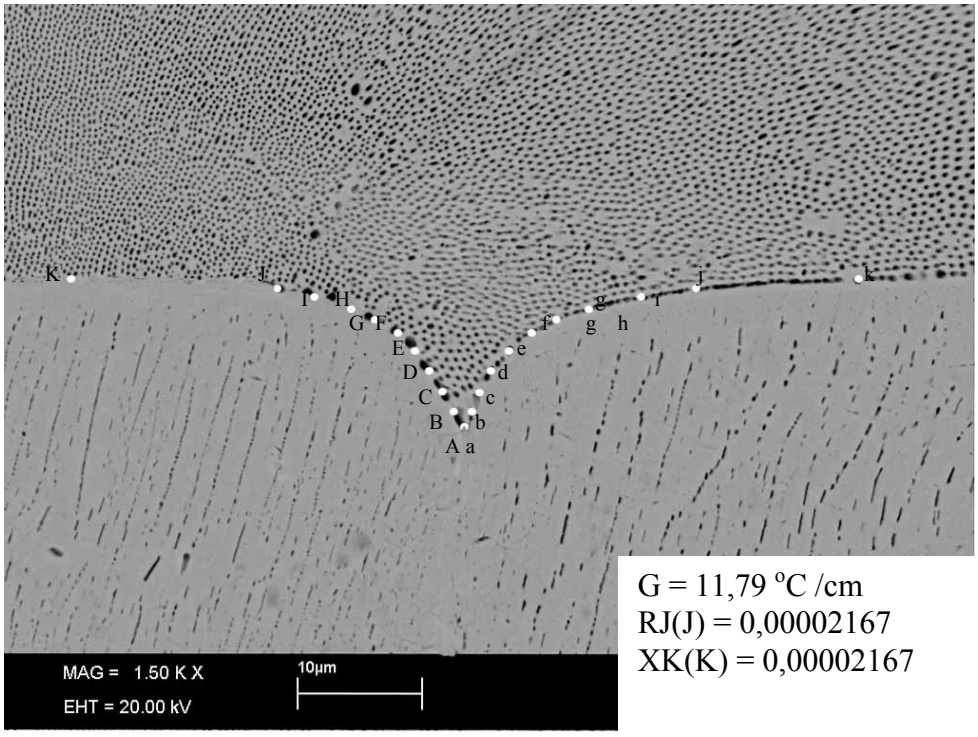
Bu çalışmada elde edilen her bir oluk fotoğrafı üzerinde Şekil (4.7.a)' da olduğu gibi 11 tane oluğun sağ tarafından 11 tanede oluğun sol tarafından noktalama yapıldı. Böylece kabaca oluğun koordinatları tespit edilmiş oldu. R oranı, sıcaklık gradyenti ve büyütme çarpanı da hesaplandıktan sonra bu veriler Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen programda kullanılarak o oluğa ait Gibbs-Thomson katsayısı ve ıslatma açısı elde edildi. Ayrıca oluğun geometrik düzeltmesi de dikkate alınarak Gibbs-Thomson katsayıları her bir oluk için belirlendi. Şekil (4.6a)' da koordinatları belirlenmiş bir oluğun dikdörtgen pikselli kamera ile elde edilen görüntüsü, Tablo (4.3a)' da bu oluğa ait koordinatlar verilmiştir. Şekil (4.7b)' de ise aynı oluğun kare pikselli elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafı verilmiştir. Ayrıca Tablo (4.3b)' de aynı oluğa ait koordinatlar verilmiştir. Bu oluk üzerinde yapılan hesaplamalarda sonucun her iki fotoğraf içinde aynı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7a Gibbs-Thomson Katsayısı Hesaplamada Kullanılan Bir Oluğun Dikdörtgen Pikselli Kamera İle Elde Edilen Görüntüsü.

Tablo 4.3a Şekil 4.7a' daki Oluğun Koordinatları
(Fotoğraflar Adobe Photoshop Programına
Sabit Büyütme ile Aktarılmış ve Koordinatlar
Okunduğu Değerle Tabloya Aktarılmıştır).

Sol Taraf			Sağ Taraf		
Noktalar	**RJ(J)**	**XK(K)**	**Noktalar**	**RJ(J)**	**XK(K)**
A	0,0	26,2	**a**	0	26,2
B	2,4	22,8	**b**	2,5	22,8
C	4,6	19,1	**c**	5,4	19,1
D	7,0	15,1	**d**	8,9	15,4
E	10,9	11,4	**e**	13,5	11,7
F	15,9	8,5	**f**	19,5	8,5
G	22,0	6,1	**g**	26,2	6,1
H	27,3	4,6	**h**	34,4	4,5
I	36,2	2,2	**i**	46,0	2,3
J	52,7	1,4	**j**	63,5	1,5
K	81,1	0,0	**k**	88,4	0,0

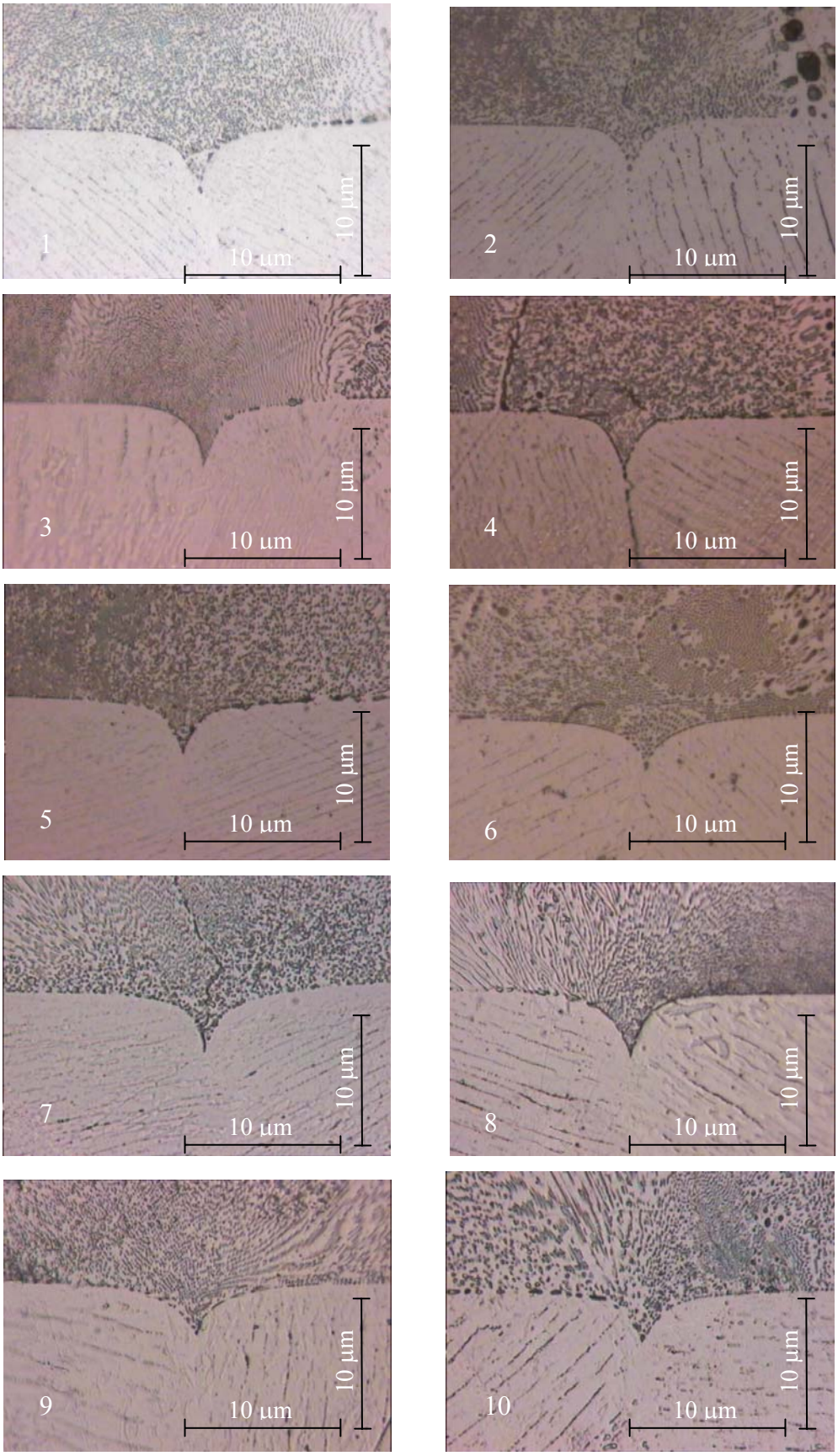


Şekil 4.7b. Kare Pikselli Elektron Mikroskobunda Şekil (4.7.a)' daki Oluk.

Tablo 4.3b Şekil 4.7b' deki oluğun koordinatları.

Sol Taraf			Sağ Taraf		
Noktalar	**RJ(J)**	**XK(K)**	**Noktalar**	**RJ(J)**	**XK(K)**
A	0,0	55,0	**a**	0,0	55,0
B	3,7	49,5	**b**	2,7	49,3
C	7,9	42,0	**c**	5,6	42,2
D	12,9	34,2	**d**	9,9	34,3
E	18,1	26,8	**e**	16,6	26,7
F	24,5	20,1	**f**	25,2	20,1
G	32,9	15,2	**g**	34,5	15,2
H	41,8	11,2	**h**	46,5	11,4
I	55,8	6,6	**i**	65,6	6,6
J	69,6	3,7	**j**	86,2	3,5
K	145,9	0,0	**k**	146,6	0,0

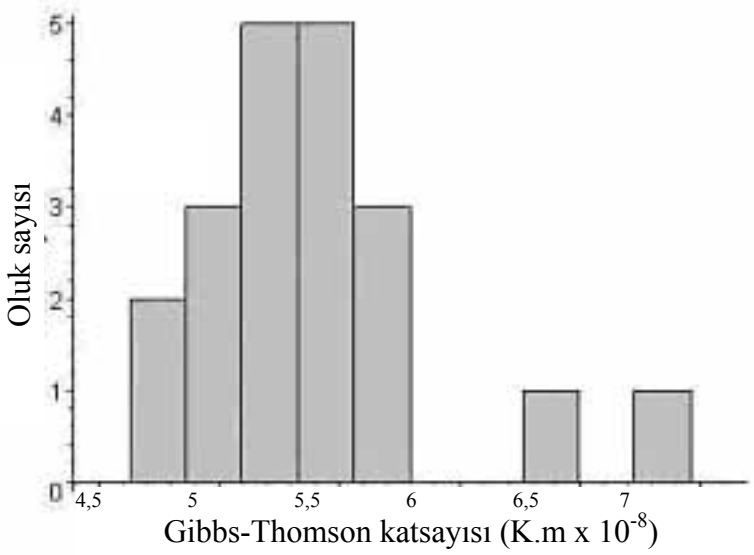
Bu çalışmada Gibbs Thomson katsayısını hesaplamak için Cd_{α} fazında on adet oluk şekli kullanıldı. Şekil (4.8)' de hesaplamalarda kullanılan oluk şekilleri verilmiştir. Bu oluk şekilleri kullanılarak geometrik düzeltmeler dikkate alınmadan elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları ise Tablo (4.4)' te verilmiştir. Bununla birlikte Şekil (4.9)' da Geometrik düzeltmelerin dikkate alınmadığı durumlar için Cd_{α} fazına ait histogram verilmiştir.



Şekil 4.8. Cd_{α} Fazı İçin Yapılan Hesaplamalarda Kullanılan Oluk Şekilleri

Tablo 4.4 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Cd_α Fazı İçin Yapılan Hesaplamalarda Kullanılan Oluk Şekillerine Ait Γ Değerleri.

Oluk No:	**G (^oC/cm)**	**Sol taraf (Γ x 10^{-8} K.m)**	**Sağ taraf (Γ x 10^{-8} K.m)**
		Γ_y	Γ_y
1	9,0	5,68	5,14
2	11,79	4,99	5,78
3	8,49	5,49	5,56
4	8,97	5,19	5,20
5	9,32	4,86	5,50
6	9,97	6,29	6,96
7	8,91	5,34	5,04
8	7,67	5,26	5,67
9	7,74	4,98	4,63
10	7,98	5,46	5,24
$\Gamma_{ort} = 5,41 \pm 0,52 \times 10^{-8}$ K.m			



Şekil 4.9 Geometrik Düzeltmelerin İhmal Edildiği Durumda Cd_α Fazına Ait Histogram.

Kesim 4.4' te açıklandığı gibi oluk yönelim açıları cosα ve cosβ hesaplandı ve bu açı değerleri yatay ve düşey büyütme faktörüyle çarpıldı. Elde edilen yeni büyütme çarpanları kullanılarak aynı oluklar için Geometrik düzeltmeli Gibbs-Thomson

katsayıları hesaplandı. Oluk yönelimlerinin dikkate alındığı durumda Cd_α fazına ait on adet oluk için elde edilen Gibbs-Thomson katsayıları Tablo (4.5)' te verilmiş ve sonuçların tutarlı olduğu gözlenmiştir

Tablo 4.5 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Cd_α Fazına Ait Γ Değerleri.

Oluk No:	**α (°)**	**β (°)**	**G (°C/cm)**	**Sol taraf x10^{-8} (K.m)**	**Sağ taraf x10^{-8} (K.m)**
				Γ_y	**Γ_y**
1	22,5	9,5	9,00	5,20	4,75
2	3,9	42,6	11,79	4,29	4,39
3	30,9	19,2	8,49	4,29	4,51
4	8,8	27,5	8,97	4,31	4,35
5	25,8	30	9,32	4,38	4,61
6	23,0	42,9	9,97	4,17	4,94
7	2,0	5,6	8,91	5,33	5,00
8	5,9	1,0	7,67	5,53	5,53
9	81,8	40,7	7,74	5,25	5,80
10	10,6	12,9	7,98	5,42	5,14
$\Gamma_{ort} = 4{,}86 \pm 0{,}50 \times 10^{-8}$ K.m					

4.7. ENTROPİ DEĞİŞİMİNİN HESABI

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

$$\Delta S^* = \frac{R\, T_{ö}\, (C_k - C_s)}{m_s\, V_k\, (1 - C_s) C_s} \tag{4.14}$$

denkleminden hesaplanabilmektedir [10]. Burada R gaz sabiti, $T_{ö}$ ötektik sıcaklık, m_s faz diyagramından hesaplanan likudus eğimi, V_k mol hacmidir. V_k molar hacmi ise hem atomik kütle ve yoğunluktan hem de birim hücre başına düşen molekül sayısı ve örgü parametrelerinden elde edilebilmektedir. V_k molar hacim ifadesi;

$$V_k = V_c\, N_a \frac{1}{n} \tag{4.13}$$

denklemiyle verilmektedir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, N_a Avagadro sayısı ve n birim hücre başına düşen atom sayısıdır. Tablo (4.6)'da atomik kütle ile yoğunluktan ve birim hücre başına düşen molekül sayısı ve örgü parametrelerinden hesaplanan mol hacmi değerleri verilmiştir. (4.14) denklemindeki diğer parametreler ise ilgili olan faz diyagramından hesaplanmış ve Tablo (4.7)'de verilmiştir. Bu çalışmada Tablo (4.6) ve Tablo (4.7)' deki değerler kullanılarak Cd-Zn ikili metalik alaşım sistemi için entropi değerleri hesaplanmıştır ve Tablo (4.8)' de verilmiştir.

Tablo 4.6 Cd-Zn Sisteminde Katı Cd Fazının Mol Hacmi.

Katı Fazlar C_k	**M (kg/mol)**	**d (kg/m^3) x 10^{-6}**	**V_k (m^3) x 10^{-9}**	**Kristal yapısı [101]**	**Örgü parametreleri (Å) [101]**	**n**	**$V_c x10^{-33}$ (m^3)**	**V_k* (m^3) x 10^{-9}**
Cd_α(Cd-%5 atZn)	0,1124	8,65	12,99	Hexagonal A3	a = 2,978, c = 5,62	6	129,48	12,99

V_k = M ve d değerlerinden hesaplanan değeri. V_k* = birim hücre parametrelerinden hesaplanan değeri.

Tablo 4.7 Faz Diyagramından Elde Edilen Parametreler (C_s, C_k, $T_ö$, m_s).

Sistem	**Quench yapılan sıvı faz C_s**	**Katı Faz C_k**	**$T_ö$ (K)**	**$m_s x10^2$ (K/at)**
Cd-Zn	Cd-% 26,5 at. Zn	Cd-% 5 at. Zn	539	-1,469

Tablo 4.8 Bu Çalışmada Hesaplanan Entropi Değişim Değerleri.

Sistem	**Quench yapılan sıvı faz C_s**	**Katı Faz C_k**	**f(C)**	**$T_ö$ (K)**	**V_k (m^3) x10^{-9}**	**V_k* (m^3) x10^{-9}**	**$\Delta S^* x10^9$ (J/m^3K)**
Cd-Zn	Cd % 26,5 at. Zn Cd % 17,4 ağ. Zn	Cd_α (Cd % 5 at.Zn) Cd_α(Cd %2,95ağ.Zn)	-1,10	539	12,99	12,99	2,590

$$V_k = \frac{M}{d}, \qquad V_k^* = V_c\, N_a \frac{1}{n}, \qquad f(C) = \frac{C_k - C_s}{(1 - C_s)C_s},$$

4.8. KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİNİN HESAPLANMASI

Cd_α fazı için önce geometrik düzeltmeler dikkate alınmadan daha sonra ise geometrik düzeltmeler dikkate alınarak elde edilen Gibbs-Thomson katsayılarının ortalamaları ve hesaplanan entropi değerleri Gibbs Thomson denkleminde kullanılarak Cd_α ait olukların katı-sıvı arayüzey enerjileri hesaplandı Geometrik düzeltmelerin dikkate alınmadığı durumda bulunan sonuçlar Tablo (4.9)' da, Geometrik düzeltmelerin dikkate alındığı durumda bulunan sonuçlar ise Tablo (4.10)' da verilmiştir. Ayrıca Geometrik düzeltmelerin dikkate alındığı durumda bulunan değerlerin daha önce benzer çalışmalarda edilen sonuçlarla karşılaştırılması Tablo (4.11)' de yapılmıştır.

Tablo 4.9 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Bu Çalışmada Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri.

Sistem	**Quench yapılan sıvı fazlar, C_s**	**Katı Fazlar C_k**	**$\Delta Sx10^9$ (J/m^3K)**	**$\Gamma \times 10^{-8}$ (K.m)**	**σ_{ks} x 10 (mJ/m^2)**
Cd-Zn	Cd % 17,4 ağ. Zn	Cd_α	2,590	5,41	140,19 ± 11,61

Tablo 4.10 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Bu Çalışmada Elde Edilen Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Değerleri.

Sistem	**Quench yapılan sıvı fazlar, C_s**	**Katı Fazlar C_k**	**$\Delta Sx10^9$ (J/m^3K)**	**$\Gamma \times 10^{-8}$ (K.m)**	**σ_{ks} x 10 (mJ/m^2)**
Cd-Zn	Cd % 17,4 ağ. Zn	Cd_α	2,590	4,86	125,87 ± 12,95

Tablo 4.11 Bu Çalışmada Katı Cd Sıvı Cd-Zn Sistemi için Elde Edilen Katı-Sıvı Yüzey Enerjisi Değerinin Literatürdeki Benzer Sistemler İle Karşılaştırılması.

Alaşım	**Fazlar**		**Katı-sıvı yüzey enerjileri (mJ/m^2)**
	Katı	**Sıvı (ötektik)**	
Cd-Zn	Cd	CdZn	125,87 ± 12,95 [Bu çalışmada]
Pb-Cd	Cd	PbCd	184,34 ± 23,53 [88]
Bi-Cd	Cd	BiCd	81,22 ± 7.31 [89]

4.9 TANE ARAYÜZEY ENERJİSİ σ_{gb}' NİN HESAPLANMASI

Eğer katı-sıvı arayüzey enerjisi ve arayüzeyin merkezinde oluk yönelimlerini belirten ıslatma açıları biliniyorsa tane arayüzey enerjisi, σ_{gb} (4.14) denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma_{gb} = \sigma_{ks}^{A} Cos\theta_A + \sigma_{ks}^{B} Cos\theta_B \qquad (4.14)$$

yazılabilir. θ_A ve θ_B oluk dibi teğetlerinin y ekseni ile yapmış olduğu açılar, σ_{ks}^{A} ve σ_{ks}^{B} oluğun sağ ve sol tarafının katı-sıvı yüzey gerilimleri ve σ_{gb} tane arayüzey enerjisidir. Tablo (4.12)' de Cd_α fazı için geometrik düzeltmelerin dikkate alınmadığı durumda seçilen oluk şekillerinden elde edilen tane arayüzey enerji değerleri akabinde Tablo (4.13)' te Cd_α fazı için geometrik düzeltmelerin dikkate alındığı durumda elde edilen tane arayüzey enerji değerleri verilmiştir.

Tablo 4.12 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alınmadığı Durumda Cd_α Fazı için Elde Edilen σ_{gb} Tane Arayüzey Enerji Değerleri.

OLUK NO	OLUĞUN SOL TARAFI		OLUĞUN SAĞ TARAFI		σ_{gb} (mJ/m^2)
	σ^{A}_{ks} (mJ/m^2)	θ(sol)	σ^{B}_{ks} (mJ/m^2)	θ(sağ)	
1	145,79	7,69	132,07	7,21	277,86
2	126,27	12,30	146,27	12,30	272,54
3	137,04	15,47	138,00	16,61	275,03
4	131,03	12,90	131,53	12,42	262,56
5	121,20	15,66	136,57	16,52	257,77
6	158,52	13,34	173,79	15,40	332,31
7	132,60	16,52	124,86	16,96	257,46
8	130,30	16,98	139,45	18,27	269,75
9	124,72	14,77	115,66	15,31	240,38
10	128,42	24,75	126,77	20,92	255,19

Ortalama σ_{gb} = 270,08 ± 23,31 mJ/m^2

Tablo 4.13 Geometrik Düzeltmelerin Dikkate Alındığı Durumda Cd_{α} Fazı İçin Elde Edilen σ_{gb} Tane Arayüzey Enerji Değerleri.

OLUK NO	OLUĞUN SOL TARAFI		OLUĞUN SAĞ TARAFI		σ_{gb} (mJ/m^2)
	σ^{A}_{ks} (mJ/m^2)	θ(sol)	σ^{B}_{ks} (mJ/m^2)	θ(sağ)	
1	134,68	7,69	123,03	7,21	255,52
2	111,11	12,30	113,70	12,30	219,65
3	111,11	15,47	116,81	16,61	219,02
4	111,63	12,90	112,67	12,42	218,84
5	113,44	15,66	119,40	16,52	223,70
6	108,00	13,34	127,95	15,40	228,44
7	138,05	16,52	129,50	16,96	256,22
8	143,23	16,98	143,23	18,27	272,99
9	135,97	14,77	150,22	15,31	276,37
10	140,38	24,75	133,13	20,92	251,83

Ortalama $\sigma_{gb} = 242,26 \pm 21,69$ mJ/m^2

4.10 SONUÇ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi birim katı yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı olarak tanımlanabilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisi katılaştırma işlemlerinde malzemenin katılaşma sonrası özellikleri hakkında önceden fikir yürütmeye yardımcı olan parametrelerden biridir. Malzemeler için bu enerjiyi teorik ve deneysel olarak belirlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir. 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 yaygın olarak ilk defa Gündüz ve Hunt [59,60] 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 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 çalışmada Gündüz ve Hunt tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak Cd-Zn alaşım sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisi belirlendi. Ayrıca Cd_{α} , Zn_{β} ve Cd-$Zn_{ötektik}$ katı fazlarına ait ısı iletkenlik katsayıları ile Brigmann tipi kontrollü katılaştırma fırını kullanılarak $R = K_s/K_k$ oranı belirlendi.

Bu veriler ışığında Cd-Zn alaşım sisteminde Geometrik düzeltmeler dikkate alındığında katı Cd_{α} fazı için $\Gamma_{ort} = 4{,}86 \pm 0{,}50 \times 10^{-8}$ K.m olarak bulundu. Bu ortalama Γ değerleri ve hesaplanan entropi değerleri Gibbs-Thomson denkleminde kullanılarak katı Cd_{α} sıvı Cd-Zn sistemi için σ_{ks}=125,87 ± 12,95 mJ/m^2 olarak hesaplandı. Son olarak katı-sıvı arayüzey enerjileri ve oluklar üzerinden ölçülen θ (ıslatma açısı) değerleri kullanılarak her bir oluk için geometrik düzeltmeler dikkate alınarak tane arayüzey enerjileri hesaplandı. Katı Cd_{α} fazı için σ_{gb}= 242,26 ± 21,69 mJ/m^2 olarak elde edildi. Bu çalışmada sıcaklık kontrolünde referans noktası olarak kullanılan üçlü noktanın (buz-su karışımı) 7-10 gün aynı sıcaklık değerinde (± 0,1 ^{o}C hassaslıkta) tutulmasını sağlamak için yeni bir düzenleme yapılarak sabit sıcaklığın korunması sağlandı. Yüksek sıcaklıkta eriyen ve kolay oksitlenen alaşım sistemlerine bu yöntemi uygulamak için radyal ısı akış fırının yeniden düzenlenerek eritme ve katılaştırma işlemlerinin de bu fırında yapılabileceği görüldü.

KAYNAKLAR

1. Flemings, M.C., Solidification Processing, 267, Mc Grow Hill, Newyork, 1974.
2. Burden, M.H. and Hunt, J.D, Cellular and Dendritic Growth II, J. of Crystal Growth., 22, 109-116, 1974.
3. Gibss, J.W., Scientific Papers of J. Willard Gibss, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
4. Trivedi, R. and Hunt, J.D., The Mechanics of Solder, Alloy Wetting and Spreading, 191-226, New York, 1993.
5. Porter, D.A. and Easterling, K.E., Phase Transformations in Metals and Alloys, 1-16, Van Nostrnad Reinhold Co. Ltd., UK, 1984.
6. Turnbull, D.J., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals J. Appl. Phys., 21, 1022-1029, 1950.
7. Turnbull, D.J., Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin, J. Chem. Phys., 18, 768-775, 1950.
8. Gaskell, D.R., Introduction to Metallurgical Thermodynamic, 105-157, McGraw-Hill, 1973.
9. Maraşlı, N., The Measument of Solid-liquid Surface Energy, D. Phil. Thesis., Oxford University, 1994.
10. Gündüz, M., Measument of Solid-liquid Interface Energies, D.Phil. Thesis, Oxford University, (1984).
11. Christian, J.W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I,180, second editon Pergamon Press, 1975.
12. Skapski, A.S., A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals, Acta Met., 4, 576-582, 1956.
13. Zadumkin, S.N., Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary" Fiz. Met. Metalloved, 13, 24, 1962 (English Translation in Phys. Metals Metallography, 22).
14. Kotze, I.A. and Kuhlmann –Wilsdorf D., A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt, J. Appl. Phys. Letters., 9, 96, 1966.
16. Ewing, R.H., The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Ration Distribution Function, J. Crystal Growth., 11, 221-224, 1971.
17. Waseda, Y. and Miller, W.A., Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy

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

18. Eustathopoulos, N., Energetics of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloy, Inter. Met. Rewiew., 28, 4, 189-209, 1983.
19. Eustathopoulos, N., Joud, J.C. and Derse, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciole Solide / Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire I. Description et Calcul Statistique J. Chim, Phys., 1599-1609, 1972.
20. Eustathopoulos, N., Joud, J.C. and Derse, J., Etude Thermodynamique de la Tension Interfaciole Solide / Liquide Pour un Systeme Metallique Binoire II. Applications, J. Chim. Phys., 71, 35, 777-787, 1974.
21. Couduier, L. and Eustathopoulos, N., Concentration Profiles Across Solid-Liquid Interfaces of Binary Metallic Systems, Fluid. Phase. Equib., 4, 71-89, 1980.
22. Passerone, A. and Eustathopoulos, N., Equilibrium Structural Transitions of Solid-Liquid Interfaces in Zinc Based Alloys, Acta Met., 30, 1349, 1982.
23. Camel D., Eustathopoulos N. and Derse J., Chemical Adsorbtion and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys, Acta Met., 28, 239-247, 1980.
24. Waren, R., Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems, J. Mater. Sci., 15, 2489-2496, 1980.
25. Miedema, A.R.and Broeder, F.J.A, On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations, Kolloid-Zeitschrift, 70, 14-20, 1980.
26. Nason, D.and Tiler, W.A., Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems, Surf. Sci., 40, 109-124,1980.
27. Turnbull, D.J, Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets, J. Chem. Phys., 20, 411-424, 1951.
28. Turnbull, D.J. and Fisher, Y.J., Rate of Nucleation in Condensed System ,J. Chem., Phys., 17, 71, 1949.
29. Turnbull, D.J., The Subcooling of Small Droplets of Mercury and Tin, J. Appl. Phys., 20, 817-824, 1949.
30. Miyazawa, Y. and Pound, G.W., Homogeneous Nucleation of Crsytalline Gallium from Liquid Gallium, J. Crystal Growth., 23, 45, 1974.

31. Skripov, V.P., Homogeneous Nucleaiton in Metals and Amorphoun Films, in Crytstal Growth and Materials, (ed. E. Kaldis and H. Schell) 327, Amsterdam, North Holland, 1977.
32. Stowell, M.J., The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead form Supercooling Data, Phil. Mag., 22, 1-6, 1970.
33. Prepezko, J.H., Nucleation in Undercooled Liquids, Mater. Sci. Eng., 65, 125-135, 1984.
34. Jones, D.R.H., Rewiew the Free Energies of Solid-Liquid Inerfaces J. Mat. Sci., 9, 1-17, 1974.
35. Kirkaldy, J.S. and Shrama, R.C, Stability Principles for Lamellar Eutectoidcics Reactions, Acta. Mat., 28, 1009-1021, 1980.
36. Hardy, S.C. and Coriell, S.R., Morphological stability of cylindirical ice cystals, J. Crystal Growth., 5, 329-337, 1969.
37. Hardy, S.C. and Coriell, S.R., Morphological Stability and The Ice-Water Interfacial Free Energy, J. Crystal Growth., 3,4, 569-573, 1968.
38. Hardy, S.C., Coriell, S.R. and Sekerka R.F., A non-lineer Analysis of Experiments on the Morphological from Aqueous Solutions, J. Crystal Growth., 11, 53-67, 1971.
39. Trivedi, R., Growth of Dendritic Needles from a Super Cooled Melt, Acta Met., 18, 287-296, 1970.
40. Miller-Klubhaar, H. and Lange, J:S., Theory of Dendritic Growth-III. Effect of Surface Tension, Acta Mat. , 26, 1697-1708, 1978.
41. Glicksman, M.E. and Schaefer, R.J., Investigation of Soid-Liquid Interface Temperature via Isenthalpic Solidification, J. Crystal Growth., 1, 297-310, 1968.
42. Hunt, J.D., Cellular and Primary Dendrite Spacing, Solidification and Casting of Metals, Metal Society., 3-9, 1979.
43. Jordan, R.M. and Hunt, J.D. The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl System, Met. Trans., 2, 3401-3410, 1971.
44. Tassa, M. and Hunt, J.D., The Mesurement of Al-Cu Dendrite Tip and Eutectic Interface Temperature and Their Use for Predicting the Extent of the Eutectic Range, J. Crystal Growth., 34, 38-48, 1976.
45. 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,

46. Prepezko, J.H., Rasmussen, K.H., Anderson, I.E. and Loper, C.R. Jr, Undercooling of Low-melting metals and Alloy, Solidification and Casting of Metals, 169, Metals Soc. London, 1979.
47. Taylor, J.W., The Surface Energies of the Alkali Metals, J. Phil. Mag., 46, 867-876, 1955.
48. Thomas, J.D. and Staveley, A.K., A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids, Chem, Soc., 4569, 1952.
49. Kotler, G.R. and Tarshis, L.A., On the Dendritic Growth of Pure Materials, J. Crystal Growth., 3, 4, 603-610, 1968.
50. Ketcham, W.M. and Hobbs, P.V., An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice, Phil. Mag., 19, 1161-1173, 1969.
51. Sill, R.C. and Skapski, A.S., Method for Determaination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges, J. Chem. Phys., 24,644-651, 1956.
52. Skapski, A.S., Billups, B. and Rooney, A., Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids, J. Chem Phys., 24, 1350, 1956.
53. Skapski, A.S., Billups, B. and Casavant, D., Interfacial Tension Solid-Liquid of Benzene, J. Chem. Phys., 31, 1431, 1959.
54. 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.
55. Jones, D.R.H., The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies from the Shapes of Grain Boundary Grooves, Phil. Mag., 27, 569-584, 1972.
56. Jones, D.R.H. and Chadwick, G.A., Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies Transparent of Materials, Phil. Mag., 22, 291-300, 1970.
57. Singh, N.B. and Glicksman, M.E., Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid, J. Crystal Growth., 98, 573-580, 1989.
58. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Şişman, H. and Gündüz, M., Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid, J. of Crystal Growth., 194, 119-124, 1998.
59. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı, E. and Gündüz, M. Solid-Liquid Surface Energy of Campene, Mat. Sci.Eng., A-270, 343-348, 1999.

60. Uçkan, A., İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü,Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.

61. 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.

62. Gündüz, M.and J.D. Hunt, J.D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg Systems, Acta Mat., 37, 1839-1845, 1989.

63. Maraşlı, N.and Hunt, J.D., Solid-Liquid Surface Energies in the Al-$CuAl_2$, Al-$NiAl_3$ and Al-Ti systems, Acta Mat., 44, 1085-1096, 1996.

64. Volmer, M. and Webher, A., Keimbildung in übersöttingten Gebilden, Z. Phys. Chem., 119, 227, 1926.

65. Becker, R. and Döring, W, Kinetics Behandlung der Keimbildung in übersöttigte Dömpfen, Ann. Phys., 24, 719,1953.

66. Başaran, M., Döküm ve Katılaştırma Tekniği, 331, İ.T.Ü. Matbaası Gümüşsuyu, İstanbul, 1976.

67. Elliott, R., Eutectic Solidifcation Processing, 58-59, Butterworths, U.K., 1983.

68. Maraşlı, N., A Rewiew of Classical Nucleation, Tr. Journal of Physics., 21, 990-1002, 1997.

69. Gilman, J.J. and Johnston, W.G., Engineering Materials Science, 237-239, John Wiley and Sons. Inc, Newyork, 1957.

70. Söhnel, O., Electrolyte, Crystal-Aqueous Solution Interfacial Tension From Crystallization Data, J. Crystal Growth., 57, 101, 1982.

71. Jackson, K.A. and Hunt, J.D., Lamellar and Rod Eutectic Growth Karbon-Hexacloretan, AIME., 236, 1129-1142, 1966.

72. Glicksman, M.E.and Vold, C.I., Determination of Absolute Solid-Liquid Interfacial Free Energies in Metals, Acta Met., 17, 1-4, 1969.

73. Glicksman, M.E.and Vold, C.I., Establishment of Error Limits o the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bizmuth, Scripta Met., 5, 493-498, 1971.

74. Wronski, C.R.M., The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin, J. Appl. Phys., 18, 1731-1737, 1967.

75. Sambles, J.R., An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles the Kelvin Equation for Liquid Gold and the Loweing of the Melting Point of Solid Gold

Paritcles, Proc. R. Soc., A324, 339-351, 1957.

76. Coombes, C., The Melting of Small Particles of Lead and Indium, J. Phys. F., 2, 441, 1971.
77. Jones, D.R.H. ,Ph. D. Thesis, Cambridge University, UK,1970.
78. Kanig, G.V., Untersuchungen uber schmelz-und Gefriervargange in konzentrierten Losungen und gesattingten Gelen Kolloid-Zeitschrift, 173, 97-117, 1960.
79. Kubelka, P., and Prolscha, R., Eine Neue Methode Zur Bestimmung der Oberf Lachenspennung Van Kristallen", Z. Kolloid., 109, 79, 1944.
80. Puri, B.R., Sharma, L.R.and Lakhompal, M.L., Freezing Point of Water Held in Porous Bodies at Different Vapour Pressures, J. Chem. Phys., 58, 289-292 1954.
81. Puri, B.R., Singh, D.D. and Myer, Y.P., Freezing Points of Liquids Adsorbed on Porous Solids, Trans., Fraday, Soc., 53, 530-534, 1957.
82. Allen, D.J. and Hunt, J.D., Solidification and Casting of Metals, 39, Metal Society, 1979.
83. 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.
84. Van de Vloed, A., III Etude de I Influence de la Structure Moleculacire sur la Chaleur iatentede Fusion, Bull. Soc.Chim., Belg, 48, 329, 1939.
85. Wulff, C.A. and Westrum, E.F., J. Physc. Chem.,67,2376, 1960.
86. Nash, G.E. and Glicksman, M.E., A General Method for Determining Solid-Liquid Interfacial Free Energies, Phil. Mag., 24, 577-592, 1971.
87. Hardy, S.C., A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water, Phil. Mag., 35, 471-484, 1977.
88. Saatçi, B., İkili Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü,Doktora Tezi, Kayseri, 2000.
89. Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N. and Gündüz, M., "Experimental determination of solid–liquid interfacial energy for solid Cd in Bi–Cd liquid solutions, J. of Alloys and Compounds, 385, 1-2, 207-213, 2004.
90. Keşlioğlu, K., Gündüz, M., Kaya, H. and Çadırlı, E., Solid–liquid interfacial energy in the Al–Ti system , Mat. Letters, 58, 24, 3067-3073, 2004.
91. Keşlioğlu, K. and Maraşlı, N., Solid–liquid interfacial energy of the eutectoid βphase

in the Al–Zn eutectic system, Mat. Science and Engineering A, 369, 1-2, 294-301, 2004.

92. Erol, M., Maraşlı N., Keşlioğlu, K. and Gündüz, M., Solid–liquid interfacial energy of bismuth in the Bi–Cd eutectic system, Scripta Mat., 51, 2, 131-136, 2004.

93. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K. and Arslan, B., Solid–liquid interface energies in the succinonitrile and succinonitrile–carbon tetrabromide eutectic system, J. of Crystal Growth, 247, 3-4, 613-622, 2003.

94. Böyük, U., Keşlioğlu, K., Erol, M., Maraşlı, N.,Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Succinonitrile-Pyrene Eutectic System, Materials Letters, 59, 22, 2953-2958, 2005.

95. Hansen, M. and Anderko, K., Constitutions of Binary Alloys, second edition, 446,447 McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.

96. Callender, H.L. and Nicolson, J.T., Bit. Assoc. Adv. Sci. Rept.Ann. Meeting, 418-422, 1987.

97. Niven, C., On a Method of Finding the Conductivity for Heat, Proc. Roy. Soc., London, A76, 34-48, 1905.

98. Powell, R.W., Further Measuments of the Thermal and Electrical Conductivity of Iron at High Temperatures, Proc. Phys. Soc, London, 51, 407-18, 1939.

99. Angel, M.F., Thermal Conductivity at High Temperatures, Phys. Rew., 33, 5, 421-432, 1911.

100. Mc Elroy, D.L. and Moore J.P., Radial Heat Flow Methods for the Measurements of the Thermal Conductivity of Solids, in Thermal Conductivity, (R.P. Tye. Ed.), 1, Chapher 4,185-239, Academic Press, London, 1969.

101. Keşlioğlu, K., Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü, Doktora Tezi, Kayseri, 2002.

102. Cullity, B.D., Elements, of X-Ray Diffraction, 482-484, Addison-Wesley Publishing Company, America, 1967.

103. Keslioglu K., Marasli N., Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Zn Solid Solution in Equilibrium with The Zn-Al Eutectic Liquid, Metallurgical and Materials Transactions A, 35a (12), 3665-3672, 2004

Ek-1
K-Tipi Nikel-Crom/Nikel-Aluminyum İçin Uluslar arasın Termal çift Referans Tablosu (μV), (Referans sıcaklık, ^{o}C)

^{0}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

^{0}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	22539	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

^{0}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

^{0}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

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

1980 yılında Kayseri' de doğdu. İlk okula 1985 yılında Müncübe Cıngıllıoğlu İlk Okulu' nda başladı. Orta okulu 1990-1993 yıllarında Kadı Burhanettin Orta Okulu' nda tamamladı. Liseyi 1993-1996 yılları arasında Kayseri Lisesi' nde tamamladı. 1998-2002 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nü bitirdi 2002 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde öğrenci olarak bulunmaktadır.

Esenyurt mahallesi Kavaklık caddesi No: 20
Pk: 38050 Melikgazi/ Kayseri

Tel: 0 (352) 225 14 07

Email: 1050222204@erciyes.edu.tr