

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

**Tezi Hazırlayan
Serpil ATIŞ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Sezen AKSÖZ**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2015
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Sezen AKSÖZ danışmanlığında **Serpil ATİŞ** tarafından hazırlanan “**Organik Alaşımın Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Ölçümü**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

29/01/2015

JÜRİ

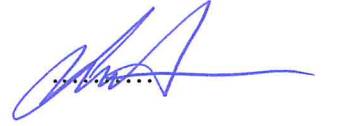
Başkan : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç.Dr.Tacettin YILDIRIM



Üye : Doç.Dr.Sezen AKSÖZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30.01.2015 tarih ve 05.04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

20/2/2015
Doç. Dr. Sahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Serpil ATIŞ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada beni yönlendiren, tüm bilgi birikimini benimle paylaşan, yakın ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Sezen AKSÖZ'e teőekkürü bir borç bilir, minnet ve Őükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvar bilgi ve birikimini benimle paylaşan sayın Arş. Gör. Yemliha ASLANTAŐ'a da teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi destek olan aileme ve hep yanımda olan eŐime sonsuz teőekkürler.

ORGANİK ALAŞIMLARIN KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİLERİNİN ÖLÇÜMÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Serpil ATIŞ

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında SCN-DBBP (SCN-%0,03 mol DBBP) ötektik sıvı fazıyla dengede bulunan katı SCN fazının tane arayüzey oluk şekilleri yatay doğrusal ısı akış sistemiyle doğrudan gözlemlendi. Gözlenen her bir oluk için sıcaklık gradyenti değerleri ölçüldü ve olukların fotoğrafları çekildi. SCN-%0,03 mol DBBP ötektik sıvı fazının termal iletkenliğinin katı SCN fazının ısı iletkenliğine oranı R ; Bridgman tipi doğrusal katılaştırma sistemi kullanılarak 0,8 olarak ölçüldü. Oluk koordinatları, sıcaklık gradyentleri ve ısı iletkenlik katsayısı oranı ve erime entropisi değeri kullanılarak SCN-%0,03 mol DBBP ötektik sıvı fazıyla dengede bulunan katı SCN fazının ortalama Gibbs-Thomson katsayısı (Γ), katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}) ve tane arayüzey enerjisi (σ_{ta}) mevcut bilgisayar programı ile tayin edildi.

Anahtar kelimeler: Arayüzey enerjisi; Kristal büyütme; Organik bileşikler; Faz dönüşümleri; Ötektik alaşımlar.

Tez Danışman: Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

Sayfa Adeti: 96

**THE MEASUREMENT OF SOLID-LIQUID INTERFACIAL ENERGIES IN
THE ORGANIC ALLOYS
(M. Sc. Thesis)**

Serpil ATİŞ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

January 2015

ABSTRACT

In present work of thesis, the grain boundary groove shapes for solid SCN in equilibrium with the SCN-DBBP (SCN-%0.03 mol DBBP) eutectic phase were directly observed by using a horizontal linear temperature gradient apparatus. The temperature gradients for observed grain boundary groove shapes were measured and the photographs of the grain boundary groove shapes were taken. The ratios of thermal conductivity of equilibrated SCN-0.03 mol DBBP eutectic phase to thermal conductivity of solid SCN solution, R were found to be 0.8 by using Bridgman type directional solidification apparatus. From the observed grain boundary groove shape, the Gibbs-Thomson coefficient (Γ) and solid-liquid interfacial energy (σ_{SL}) and grain boundary energy of solid SCN solution were determined with present numerical computation model by using the measured values of R, coordinates of groove shape, the ratios of thermal conductivity of equilibrated eutectic phase to solid SCN solution and entropy of fusion of solid SCN phase.

Keywords: Interfacial energy; Crystal growth; Organic compounds; Phase transformations; Eutectic alloys.

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sezen AKSÖZ

Page Number: 96

İÇİNDEKİLER

KABÜL ve ONAY SAYFASI.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ile İlgili Temel Kavramlar	3
2.1.1. Arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki.....	3
2.1.2. Gibbs-Serbest enerjisi ve denge	6
2.1.3. Katılaşma için sürücü kuvvet.....	9
2.1.4. Faz ve bileşen kavramları.....	10
2.1.5. Faz diyagramları.....	11
2.1.5.1. İkili ötektik faz diyagramları.....	11
2.1.6. Sıvı-katı dönüşümü için alt soğumalar.....	13
2.1.6.1. Kinetik alt soğuması (ΔT_k)	14
2.1.6.2. Çözünürlük alt soğuması (ΔT_s)	14

2.1.6.3. Eğrilik alt soğuması (ΔT_r)	15
2.1.7. Eğrili bir arayüzey için Laplace denklemi	15
2.1.7.1. Saf maddeler için Gibbs-Thomson denklemi.....	17
2.1.7.2. İki bileşenli sistemler için Gibbs-Thomson denklemi	19
2.1.8. Arayüzey enerjisinin yönelime bağlılığı	23
2.2. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar	27
2.2.1. Teorik yaklaşımlar	27
2.2.2. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel ölçüm metotları	30
2.2.2.1. Tane arayüzey oluşu metodu	32
2.2.2.1.1. Bolling ve Tiller metodu	33
2.2.2.1.2. Nash ve Glicksman metodu	36
2.2.2.1.3. Yatay lineer sıcaklık gradyenti metodu.....	39
2.2.2.1.4. Radyal ısı akış tekniği	40
2.2.2.1.5. Düşey lineer ısı akış tekniği	43
3. BÖLÜM	
DENEY DÜZENEGİ VE DENEYSEL METOTLAR	48
3.1. Saydam Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Deneysel Düzenek ve Deneysel Metot	48
3.1.1. Saydam maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesi için kullanılan deneysel düzenek	48
3.1.1.1. Sıcaklık gradyenti sistemi	49
3.1.1.1.1. Isıtıcı sistem	49
3.1.1.1.2. Soğutucu sistem	51
3.1.1.2. Sıcaklık ölçme sistemi	53
3.1.1.3. Görüntü analiz sistemi	56

3.1.2. Deneysel metot.....	58
3.1.2.1. Organik malzemenin seçimi.....	58
3.1.2.2. Numune hazırlama	58
3.1.2.2.2. Numune kalıbının hazırlanması	58
3.1.2.2.3. Numune kalıbının doldurulması.....	60
3.1.3. Tane Arayüzey oluk şeklinin gözlenmesi	62
3.1.4. Sıcaklık gradyentinin ölçülmesi.....	63
4. BÖLÜM	
DENEYSEL BULGULAR	65
4.1. Katı Fazların Sıcaklık Gradyenti Değerlerinin Ölçümü.....	66
4.2. Tane Arayüzey Oluk Şekilleri.....	67
4.2.1. Oluk fotoğraflarının seçimi	67
4.2.2. Oluk koordinatlarının tayini	68
4.2.3. Büyütme çarpanı	68
4.2.4. Alaşımların sıvısının ısı iletkenliğinin katısının ısı iletkenliğine oranının ölçümü	70
4.3. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması	75
4.4. Entropi Değişiminin Hesabı	76
4.5. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Tayini	78
4.6. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesabı.....	78
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
5.1 SCN-DBBP Ötektik Sıvı Fazıyla Dengede Bulunan Katı SCN Fazının Gibbs-Thomson Katsayısı, Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ve Tane Arayüzey Enerjisi Değerleri	81
5.2. Öneriler	82

EKLER.....	84
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	96

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	İkili-Üçlü organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ/m^2).	44
Tablo 2.2.	Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ/m^2).	45
Tablo 4.1.	SCN-DBBP alaşımının tane arayüzey oluk fotoğrafından okunan koordinat değerleri.	70
Tablo 4.2.	SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının erime sıcaklıklarındaki soğuma eğrisi değerleri.	75
Tablo 4.3.	Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları	77
Tablo 4.4.	Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait bazı fiziksel özellikler	78
Tablo 4.5.	SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri.	78
Tablo 4.6.	SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazının tane arayüzey enerjisi değerleri.	80
Tablo 5.1.	Saf SCN ve ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisi için teorik ve deneysel olarak hesaplanan katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri.	82
Tablo 5.2.	Katı SCN fazı için Γ , σ_{ks} , σ_{ta} değerlerinin literatürle karşılaştırılması.	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bir çerçeve içerisine sıkıştırılmış sıvı film	4
Şekil 2.2.	Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [12].....	8
Şekil 2.3.	Sabit basınçta katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	9
Şekil 2.4.	İkili ötektik faz diyagramı [15].....	12
Şekil 2.5.	Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma.	13
Şekil 2.6.	Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [19]..	14
Şekil 2.7.	Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi.....	18
Şekil 2.8.	İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi.	20
Şekil 2.9.	Molar serbest enerji- bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi.	21
Şekil 2.10.	Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık(solidus) ve sıvılık(liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi.	21
Şekil 2.11.	(a) Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. (b) Kristalin üç boyutlu denge şekli. [12]. ...	24
Şekil 2.12.	Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi [24].	24
Şekil 2.13.	Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.14.	Bolling-Tiller metoduyla izotropik σ_{ks} için elde edilen arayüzey şekilleri [45].....	35
Şekil 2.15.	Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [2]	36
Şekil 2.16.	Nash ve Glicksman metodu için periyodik tane arayüzey oluk şekilleri [46]	37
Şekil 2.17.a.	λ ve d Parametrelerinin elde edildiği tane arayüzey oluk şekli [46].	38
Şekil 2.17.b.	Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi [46]	38
Şekil 2.18.	R 'nin üç farklı değeri için δ 'nın θ ile değişimi [46].....	39
Şekil 2.19.	Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [52].....	40

Şekil 2.20.	y ile θ Arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [22]	42
Şekil 3.1.	Isıtıcı sistemin genel görünümü	50
Şekil 3.2a.	Isıtıcı gövdenin ön kapağı.	50
Şekil 3.2b.	Isıtıcı gövdenin arka kapağı.	50
Şekil 3.2c.	Isıtıcı gövdenin şematik gösterimi	51
Şekil 3.2d.	Gövde tutucusunun şematik gösterimi	51
Şekil 3.3a.	Soğutucu sistemin genel görünümü	52
Şekil 3.3b.	Soğutucu bloğun şematik gösterimi	52
Şekil 3.4.	Soğutucu-Isıtıcı sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü.	54
Şekil 3.5.	Epoxy kaplamalı K tipi termal çiftlerin birleşme noktasının şematik gösterimi	55
Şekil 3.6.	Ark kaynak makinesi	55
Şekil 3.7.	Görüntü analiz sistemi.....	56
Şekil 3.8.	Büyütme faktörlerinin hesabında kullanılan gratikulanın yatay doğrultudaki fotoğrafı [93]	57
Şekil 3.9.	Deney sisteminin blok diyagramı.	57
Şekil 3.10a.	Numune kalıbının üstten şematik gösterimi.....	59
Şekil 3.10b.	Numune kalıbının yandan şematik gösterimi.	60
Şekil 3.11.	Numune doldurma sisteminin şematik gösterimi.	61
Şekil 3.12.	Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN çözeltisine ait tane arayüzey oluk şekli.....	63
Şekil 3.13.	Mikroskop altında incelenen numune kalıbının şematik gösterimi	64
Şekil 4.1.	SCN-DBBP ikili alaşımın faz diyagramı [95]	65
Şekil 4.2.	Tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının belirlenmesi.....	69
Şekil 4.3.	Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı..	69
Şekil 4.4.	Isı iletkenlik katsayıları oranını ölçmek için tasarlanan numune kalıbı.	71
Şekil 4.5.	Doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi.	73
Şekil 4.6.	SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının R oranının tayininde kullanılan soğuma eğrisi.....	74
Şekil 4.7.	Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekilleri	76
Şekil 4.8.	Tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan tam arayüzey oluşu	79

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
E	Sistemin iç enerjisi	(J)
H	Entalpi	(J)
H _k	Katının entalpisi	(J)
H _s	Sıvının entalpisi	(J)
L	Erime gizli ısısı	(J)
ΔT	Alt soğuma	(K)
ΔT_k	Kinetik alt soğuması	(K)
ΔT_s	Çözünürlük alt soğuması	(K)
ΔT_r	Eğrilik alt soğuması	(K)
k	Dengesel taksim oranı	--
K _k	Katının ısı iletkenlik katsayısı	(W/m K)
K _s	Sıvının ısı iletkenlik katsayısı	(W/m K)
m _s	Sıvılık eğrisinin eğimi	(K / % at)
h _o	Oluk derinliği	(m)
r	Eğrilik yarıçapı	(m)
r*	Kritik yarıçap	(m)
A _{ks}	Katı-sıvı arayüzey alanı	(m ²)
n	Atom sayısı	--
N _a	Avagadro sabiti	(6.02x10 ²³ mol ⁻¹)
k _B	Boltzmann sabiti	(1.38 10 ⁻²³ J / K)
h	Planck sabiti	(6.62 10 ⁻³⁴ J.s)
R	Gaz sabiti	(8.31 J /mol K)
P _b	Sıcaklık kontrolcüsündeki band aralığı	(%)
T _t	Türev zaman sabiti	(s)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
T_1	İntegral zaman sabiti	(s)
S	Entropi	(J/K)
S_k	Katının entropisi	(J/K)
S_s	Sıvının entropisi	(J/K)
ΔS	Birim hacim başına düşen entropi değişimi	(J/m ³ K)
Q	Güç	(Watt)
ℓ	İç ısıtıcı telin boyu	(m)
F	Kuvvet	(N)
t	Zaman	(s)
P	Basınç	(N/m ²)
P_k	Katının basıncı	(N/m ²)
P_s	Sıvının basıncı	(N/m ²)
V	Hacim	(m ³)
V_k	Katının molar hacmi	(m ³ /mol)
Ω_s	Atomların molar hacmi	(m ³ /mol)
V_s	Sıvının molar hacmi	(m ³ /mol)
L	Yay uzunluğu	(m)
μ	Kimyasal potansiyel	(J/mol)
g	Molar serbest enerji	(J/mol)
γ	Yüzey gerilimi	(N/m)
X	Aktivasyon katsayısı	(J)
θ	İslatma (temas) açısı	(°)
Φ	Dihedral açısı	(°)
Ω_s	Atomların mol hacmi	(m ³ /mol)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
λ	Hücre genişliği	(m)
α	A bileşence zengin faz	--
β	B bileşence zengin faz	--
δ_{ij}	Kronicker Delta	--
ρ_k	Katının yoğunluğu	(gr/cm ³)
ρ_s	Sıvının yoğunluğu	(gr/cm ³)
I_{hom}	Homojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)
I_{het}	Heterojen çekirdeklenme hızı	(atom/s)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Katı-sıvı arayüzey enerjisi (σ_{ks}), sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde kat-sıvı arayüzeyinde birim arayüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Arayüzey enerjisi, erime sıcaklığı, entropi, entalpi gibi maddeler için ayırt edici fiziksel parametrelerden birisi olup termodinamikte, faz dönüşümlerinde, çekirdeklenme ve kristal büyütme gibi katılaştırma teorilerinde önemli bir rol oynamaktadır [1].

Bu tez çalışmasının amacı, saydam organik alaşımlardan Dibromobiphenyl (DBBP) - Süksinonitril (SCN) sisteminde ötektik sıvı (SCN-%0,03 mol DBBP) fazıyla dengede bulunan katı SCN fazının Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjilerini ölçmektir.

Katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü için yapılan çalışmaların incelenmesine geçmeden önce, bu çalışmanın ilk bölümünde katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan denklemler, temel kavramlar ve katı-sıvı dönüşümündeki alt soğumalar hakkında genel bilgiler verildi. Arayüzey eğriliğinin katı-sıvı denge şartlarına etkileri açıklandıktan sonra katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde yaygın olarak kullanılan Gibbs-Thomson denklemi izah edilip sonra katı-sıvı arayüzey enerjisinin yönelime bağlılığı (anizotropi) açıklandı.

Maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçülmesi oldukça zor olması sebebiyle özellikle son yıllarda saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçülmesinde en çok kullanılan deneysel metot tane arayüzey oluk metodudur. Tane arayüzey oluk metodu, Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içermektedir. Bu metot ilk defa Scheafer ve arkadaşları tarafından [2] saydam organik maddelere uygulanmış ve daha sonra da Gündüz ve Hunt tarafından metalik alaşımlara [3,4] uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt ikili metalik alaşımların tane arayüzey oluklarını gözlemek amacıyla yeni bir deneysel teknik geliştirmişler ve aynı zamanda tane arayüzey olukları civarındaki ısı akış problemini de çözmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt ise

[5] bu deneysel sistemi yüksek sıcaklıklar için yeniden düzenlemiş ve bu teknik ile katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünün yanında katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünün de yapılabileceğini göstermişlerdir. Tane arayüzey oluk şekli metodunda katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık gradyentinde tutularak denge durumu oluşturulur ve katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişim noktasında oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Tespit edilen bu oluk şekillerinden faydalanarak da katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{ta}) enerjileri tayin edilir. Bu çalışmalar hakkındaki geniş bir bilgi yine birinci bölümde sunuldu.

İkinci bölümde ise SCN-DBBP alaşımında katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesini sağlayan yatay doğrusal ısı akış sistemiyle birlikte deneysel yöntemler hakkında geniş bilgi verildi.

Bu tez çalışmasının 3. ve 4. bölümlerinde ise kurulan deney sistemleriyle elde edilen deneysel sonuçlar hakkında bilgi verildi, bu sonuçların literatür ile mukayesesi yapılarak deneysel metotların diğer uygulama sahaları anlatıldı. Kısacası bu bölümlerde deneysel ölçümler ve bu ölçümlerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapıldı.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

Katı-sıvı arayüzey enerjisi, yoğunluk, özdirenç, erime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik vb. gibi maddelerin temel fiziksel sabitlerinden birisidir. Bu bölümde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde gerekli olan temel kavramlar, sıvı-katı dönüşümündeki alt soğumalar, ikili ve üçlü faz diyagramları hakkında genel bilgiler verilecektir. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinin ve anizotropik arayüzey enerjisinin katı-sıvı denge şartlarına etkileri açıklanacaktır. Son olarak katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde kullanılan genel bir eğrilik alt soğuma denklemi (Gibbs-Thomson denklemi) elde edilecektir.

2.1. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ile İlgili Temel Kavramlar

Bu kesimde katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayininde gerekli olan temel kavramlar tartışılacaktır. Bu kavramlar; arayüzeyin tanımı, arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki, Gibbs serbest enerjisi ile denge durumu ilişkisi ve sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvettir.

2.1.1. Arayüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki

Arayüzey iki fazı birbirinden ayıran sınıra denir. Katı faz ile sıvı fazın beraber dengeye gelmesiyle katı-sıvı arayüzeyi oluşur. Arayüzey komşu fazların özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların her biri kendi içerisinde homojendir. İki komşu fazın kendi içerisinde homojen olduğu (yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olamayacağını ortaya koymuştur [6]. Gibbs komşu fazlar arasındaki yüzeye geçiş tabakası yerine arayüzey adını vererek olaya yeni bir yaklaşım kazandırmıştır [6].

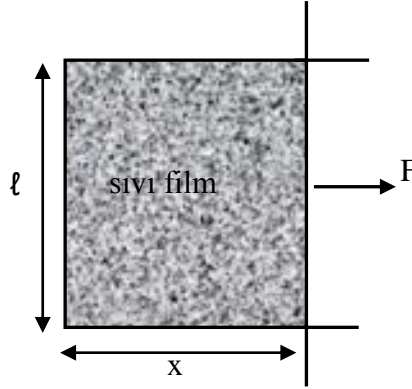
Arayüzey enerjisi (σ_{ks}) sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi (γ) ise, birim uzunluk başına düşen yüzey gerilim kuvvetidir [7,8]. Katı bir fazın yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi birbirine eşit değildir. Çünkü arayüzey enerjisi yönelime bağlıdır. Yüzey gerilimi ile arayüzey enerjisi arasındaki ilişki [9,10],

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

olarak ifade edilir. Burada δ_{ij} Kronecker delta ifadesidir ve değeri; $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ ise $\delta_{ij}=0$ 'dır. $\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}}$ ifadesinin hesaplanmasında arayüzeyin yönelimi sabit kabul edilmiştir [8]. Arayüzey enerjisi izotropik (yönelimden bağımsız) ise yani $\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}} = 0$ ise yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşit olur. Burada i ve j yöneline karşılık gelmektedir. Şimdi bu sonucu akışkanlar ve katı malzemeler için ayrı ayrı inceleyelim.

Akışkanlardaki yüzey gerilme kuvvetini zihnimizde canlandırmak için Şekil 2.1'de görüldüğü gibi uzunluğu ℓ olan dikdörtgensel çerçeve içinde bir tarafı hareket edebilen saf bir maddenin sıvı filmini düşünelim [9]. Bir taraftan sıkıştırılan sıvı diğer taraftan dx kadar hareket ettirildiğinde yapılan iş

$$W = 2 \gamma_{xx} \ell dx \quad (2.2)$$



Şekil 2.1. Bir çerçeve içerisine sıkıştırılmış sıvı film

olacaktır. Yüzey gerilimi (γ_{xx}) çerçevenin hareketli ucuna normal olarak yönelmiştir. Bu ifadedeki 2 faktörü ise filmin iki yüzeyini simgelemektedir. Gerilme öncesi ve sonrası yüzey düzeninin aynı olacağına ve σ yüzey enerjili denge düzenine eşit olacağına dikkat edilmelidir. Filme basınç uygulanmasıyla sıkıştırıldığında, hacimsel bölge (bulk) içindeki atomlar yüzeye doğru hareket eder ve denge düzeni ve

yoğunluğunu koruyabilmek için yüzey alanı artar. Sıvı fazlarda denge düzenini koruyabilmek için atomik hareketlilik artacaktır.

Filmin kalınlığı sıvı içindeki hacimsel gerilmeyi önleyecek şekilde ayarlanır. Uzatılmış film yüzeyi de hacimsel bölge ile aynı düzende olduğu için $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ij}} = 0$ olacaktır. Fazladan

$2 \ell dx$ yüzey alanı oluşturmak için σ enerjisi harcanır. Böylece, yüzey enerjisinin tanımından filmi uzatırken yapılan iş;

$$W = 2 \sigma \ell dx \quad (2.3)$$

olarak yazılır. Denklem (2.2) ile Denklem (2.3) eşitlenirse $\gamma_{xx} = \sigma$ olacaktır. Benzer hesaplamalar y yönünde de yapıldığında $\gamma_{yy} = \sigma$ olacağı açıktır. Yüzey gerilimi (γ) birbirlerine dik x ve y yönlerindeki yüzey gerilimlerinin ortalaması olarak tanımlanır.

$$\gamma = \frac{\gamma_{xx} + \gamma_{yy}}{2} = \sigma \quad (2.4)$$

Böylece akışkan-akışkan arayüzeyi için yüzey gerilimi ve arayüzey enerjisi birbiriyle özdeştir.

Şimdi, atom ilavesi veya atomlar arasındaki mesafenin artırılmasıyla meydana gelen katılardaki yüzey değişimi göz önüne alalım. Katıların gerilmeye karşı gösterdikleri dirençten dolayı bir yüzeyi germek için gerekli olan iş orijinal yüzeyle aynı dağılıma sahip olan ek bir yüzeyi oluşturmak için gerekli olan işten farklıdır. Bu durumda yüzey gerilimi ile yüzey enerjisi arasındaki farkı inceleyebilmek için iki örnek üzerinde duralım. İlk olarak iki boyutlu düzlemde atomların denge düzenini düşünelim. İki boyutlu örgüde atomların mutlak sıfırdaki denge mesafesi ile kristalin hacimsel bölgesinin yapısındaki denge mesafesi birbirinden farklıdır, çünkü komşu atom sayıları farklıdır [10]. Eğer bu iki boyutlu düzlem, arayüzey düzlemi olursa örgü mesafelerinin eşit olabilmesi için düzlem kenarlarına kuvvet uygulanmalıdır. Bu yüzey kuvvetleri, atomik mesafelerin hacimsel bölgesinin yapısındaki mesafelere göre daha kısa veya daha uzun olmasına bağlı olarak gerilme şeklinde veya basınç kuvveti şeklindedir. Atomlar arası mesafelerin düzenlemelerinden dolayı yüzeyden uzaklaşıp diğer tabakalara doğru gidildikçe uygulanan kuvvet azalacaktır. Yüzey düzlemlerinden

uzaklaştıkça arayüzeyi dengede tutmak için yüzeye dik küçük bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. Katı yüzeyindeki bütün bu kuvvetlerin toplamının birim uzunluktaki değeri yüzey gerilimini verir. İkinci olarak, en yakın etkileşim modelindeki en yakın komşu mesafelerini düşünelim. Bu mesafeler en düşük enerji dağılımı ile belirlenir. Böyle bir durumda yüzey dağılımı örgü hacminin tam bir genişletilmiş halidir. Eğer böyle bir kristal tersinir olarak farklı iki yüzeye bölünürse gerekli olan enerji yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey enerjilerinin toplamına eşit olacaktır. Yüzey şekillenimi hacim içinde yer alan atomların şekillenimi ile tamamen aynı ise yüzey kuvvetine gerek yoktur ve yüzey gerilimleri sıfıra eşittir. Bununla beraber; gerçek kristallerde dislokasyon gibi yapı kusurlarının varlığından ileri gelen esneklik (relaksasyon) olmasına rağmen yüzey gerilimleri her zaman mevcuttur. Katılar için yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi birbirinden farklıdır. Yüzey gerilimi ikinci dereceden bu tensörün bileşkesi, yüzey enerjisi ise skaler bir büyüklüktür.

Özet olarak, yüzey gerilimi ile yüzey enerjisinin eşit olup olmaması yüzeydeki atomların dağılımlarına ya da atomların başlangıç durumuna geri dönmesi için gerekli olan durulma zamanına bağlıdır. Bu zaman, sıvılarda küçük olduğundan sıvılar için yüzey enerjisi yüzey gerilimine eşittir [11]. Katılarda bu süre uzun olduğundan katılar için yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi birbirinden farklıdır.

Katı-sıvı arayüzeyinin uzun süre (2-10 gün) dengede tutulması durumunda ise yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi arasındaki fark çok küçüktür. Böylece, arayüzeyin denge şeklini esas alan deneysel çalışmalar, arayüzeyin hareketli olduğu diğer dinamik deneysel çalışmalara tercih edilmektedir. Bu yüzden arayüzey enerjisinin hesaplanmasında tane arayüzey oluk metodu tercih edilmektedir.

2.1.2. Gibbs-serbest enerjisi ve denge

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

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir [12]. Burada T mutlak sıcaklık, S entropi (sistemin düzensizliğinin ölçüsü) ve H entalpi (sistemin ısı kapasitesinin ölçüsü) olup,

$$H = E + PV \quad (2.6)$$

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

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

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.7)$$

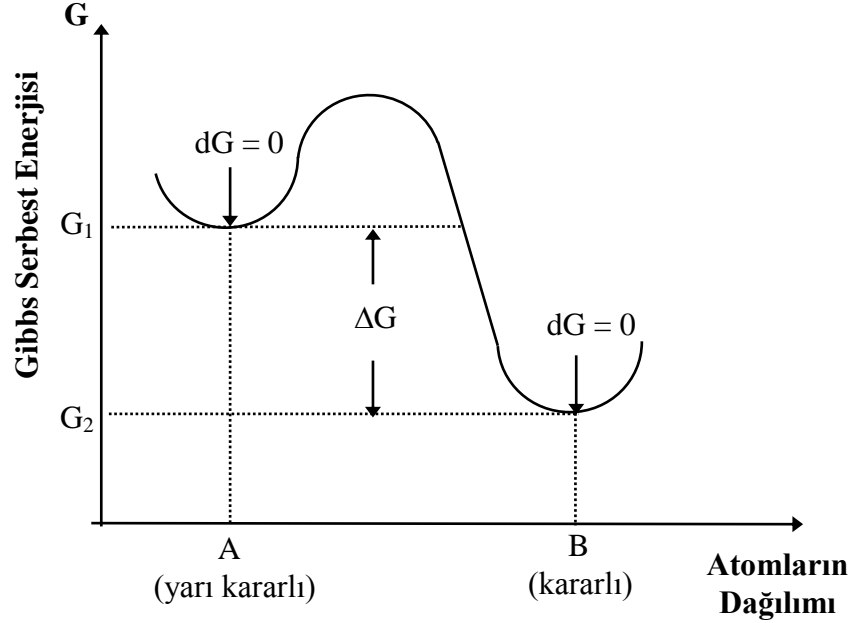
şeklinde ifade edilir. Şekil 2.2’de atomların dizilişine göre Gibbs serbest enerjileri görülmektedir.

Şekil 2.2’den görüldüğü gibi (2.7) denklemini A ve B durumları sağlamaktadır. B durumunda sistemin Gibbs serbest enerjisi mümkün olabilecek en küçük değerine sahip olduğundan sistem kararlı denge durumundadır denir. A durumunda da Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfırdır fakat mümkün olabilecek minimum değerden büyüktür. Bu durumu kararlı denge durumundan ayırt etmek için A noktasına yarı kararlı denge durumu adı verilir. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise kararsız denge durumları denir [12].

Bir sistemde faz dönüşümünün olabilmesi için son durumun Gibbs serbest enerjisinin ilk durumun Gibbs serbest enerjisinden küçük olması gerekir. Yani faz dönüşümünün olabilmesi için $\Delta G < 0$ olmalıdır. Sistemin ilk durumunun Gibbs serbest enerjisi G_1 ve son durumunun Gibbs serbest enerjisi G_2 ise sistemin ilk durumdan son duruma geçebilmesi için $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ olmalıdır. Sistem kararlı denge durumuna ulaşabilmek için yüksek enerjili durumdan (G_1) düşük enerjili duruma (G_2) geçmek isteyecektir.

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

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.8)$$



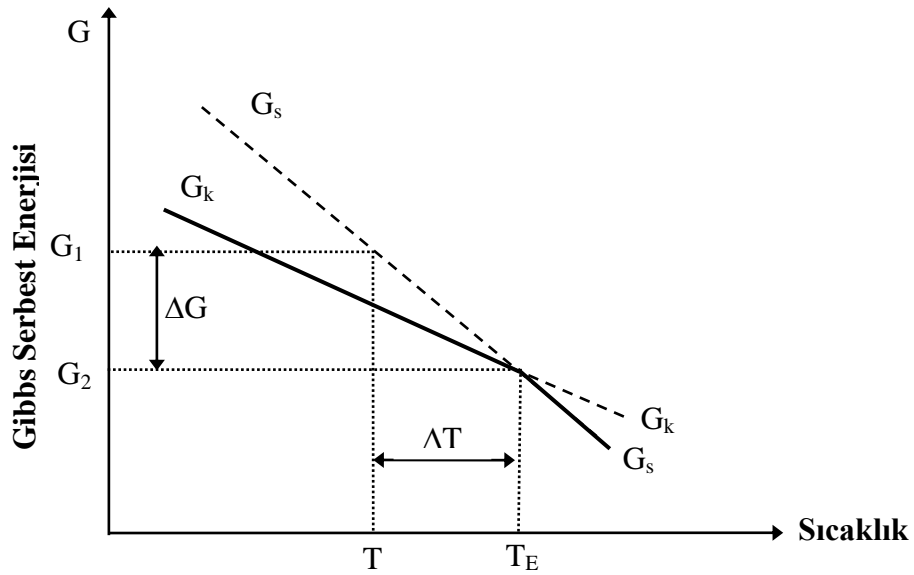
Şekil 2.2. Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [12]

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2.9)$$

olur. Buradan sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.3 'de gösterilmektedir. Sıvı fazın entropisinin büyük olmasından dolayı Şekil 2.3 'den görüldüğü gibi sıvının Gibbs serbest enerjisi katının Gibbs serbest enerjisinden daha hızlı azalmaktadır. Erime sıcaklığına (T_E) kadar katı fazın serbest enerjisi sıvı fazın serbest enerjisinden daha küçüktür. Bu yüzden katı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise sıvının serbest enerjisi katının serbest enerjisinden daha küçüktür. Dolayısıyla erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıvı faz kararlı denge durumundadır. T_E sıcaklığında ise her iki fazın Gibbs serbest enerjileri birbirlerine eşittir. Böylece erime sıcaklığında katı ve sıvı faz dengede birlikte bulunurlar.

Eğer bir sıvı denge erime sıcaklığı T_E ' nin altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvının T_E sıcaklığında aniden katıya dönüşeceği beklenebilir. Oysa bu her zaman mümkün değildir. Örneğin uygun şartlar altında saf metaller sıvı fazdan katı faza geçerken soğuma hızına bağlı olarak erime sıcaklığının birkaç derece altında katılaşabildikleri gibi erime sıcaklığının 300 °C altında dahi katılaşabilirler [13,14]. Bunun sebebi; ilk katı oluşurken yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşumu için büyük miktarda bir enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Sıvı fazdaki atomların katı faza geçmeleri için T_E ' nin altında ΔT kadar bir sıcaklık değişimine ihtiyaç vardır.



Şekil 2.3. Sabit basınçta katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi

Bu sıcaklık düşmesi sırasında sıvıdaki atom veya moleküller katıya benzer yapıya sahip olan atom gruplarını (embriyoyu) oluşturmak için bir araya gelirler. Şekil 2.3 'de gösterildiği gibi sıvı-katı faz dönüşümünün olabilmesi için Gibbs serbest enerjisi azalmalıdır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşmada sürücü kuvveti meydana getirir.

2.1.3. Katılaşma için sürücü kuvvet

Bir sıvı Şekil 2.3 'de görüldüğü gibi ΔT kadar soğutulursa Gibbs serbest enerjisinde $\Delta G = G_1 - G_2$ kadarlık bir değişim oluşacaktır. Gibbs serbest enerjisindeki bu azalma katılaşma için gerekli olan sürücü kuvveti sağlar [12]. Sıvı fazdan katı faza dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişim miktarı aşağıdaki gibi elde edilebilir. Sabit basınç altında katı ve sıvı fazlarının erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan erime

sıcaklığına kadar Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin lineer olduğu kabul edilerek katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjileri,

$$G_s = H_s - TS_s \text{ ve } G_k = H_k - TS_k \quad (2.10)$$

veya

$$\Delta G = G_k - G_s = H_k - H_s - T(S_k - S_s) = \Delta H - T\Delta S \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir. Burada k ve s indisleri katı ve sıvı fazları göstermektedir. Saf bir maddenin faz dönüşüm sıcaklığında (yani T_E 'de) $G_k = G_s$ olacağından $\Delta G = 0$ olur. Buna göre denklem (2.11) 'den,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} = \frac{L}{T_E} \quad (2.12)$$

yazılabilir. Burada ΔS erime entropisi ve L gizli erime veya katılaşma ısısıdır. Sonuç olarak herhangi bir T sıcaklığında Gibbs serbest enerjisindeki değişim (2.11) ve (2.12) denklemlerinden,

$$\begin{aligned} \Delta G &\cong \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &\cong L - \frac{LT}{T_E} = \frac{L(T_E - T)}{T_E} = \frac{L\Delta T}{T_E} = \Delta T \Delta S \end{aligned} \quad (2.13)$$

elde edilir. Denklem (2.13)'e sıvı fazdan katı faza dönüşüm için hacimsel serbest enerji değişimi veya sürücü kuvvet denir [12]. Saf maddeler için erime sıcaklığındaki entalpi değişimi erime gizli ısısına eşittir, yani $\Delta H = L$ ' dir.

2.1.4. Faz ve bileşen kavramları

Faz, homojen maddenin bir parçası olarak tarif edilebilir. Bir fazın mekanik olarak bölünmesiyle özellikleri bakımından birbiriyle aynı olan küçük parçalar oluşur. Fazlar arasındaki temel fark, atomik dizilişlerindeki ve kristal yapılarındaki farklılıktır. Bir faz farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapıları hep aynıdır. Bir faz tek bir maddeden oluşmak zorunda değildir. Örneğin gazlar bir başka gaz ile istenilen oranda karıştırılarak tek faza sahip yeni bir gaz oluşturulabilir. Sıvı veya katıların fazlarının sayısı ise birbiri içerisindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Örneğin zeytinyağı ve su

birbirleri ile karışmazlar. Zeytinyağı üstte su altta olmak üzere iki farklı faz oluştururlar. Bununla beraber alkol ve su birbirleri içerisinde hangi oranda karıştırılırlarsa karıştırılsın çözümler ve bunların karışımından tek bir faz oluşur. Benzer şekilde su ve tuz karıştırılırsa tek fazlı bir karışım elde edilir. Fakat su içerisine atılan tuz miktarı çözümlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve bu sefer iki fazlı bir karışım elde edilir [15]. Bir alaşım sistemi için herhangi bir sıcaklık ve bileşimde tek bir sıvı faz vardır fakat pek çok katı faz olabilir [16].

Faz sistemleri tek bileşenli, iki bileşenli (ikili), üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi içerisindeki bileşenlerin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom ve molekül sayısıdır. Bu ifadeyi örneklerle açıklayalım. Buz, su ve su buharı tek bileşenli bir sistemdir. Su bileşeninin (H_2O) oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucunda oluşmuş olması suyun tek bileşen olması gerçeğini değiştirmez. Bakır-Çinko metalik alaşım sistemi iki bileşenli bir sistemdir. Bakır-Çinko metalik alaşım sisteminin farklı kristal yapıya sahip altı farklı fazı vardır fakat bütün fazlar bakır ve çinkonun cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir [17].

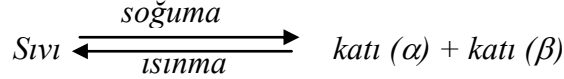
2.1.5. Faz diyagramları

Faz diyagramları, maddenin farklı basınç, sıcaklık ve bileşimdeki mikroyapısını gösteren bir haritadır [15]. Bu üç özelliği tek bir diyagramda göstermek hem zor hem de çok kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-sıcaklık, basınç-bileşim ve sıcaklık-bileşim şeklinde ayrı ayrı ele alınırlar. Faz diyagramları tek bileşenli maddeler için çizilebildiği gibi ikili ve üçlü alaşım sistemleri için de çizilebilirler. Genellikle ikili ve üçlü sistemlerde katı-sıvı geçişlerinde basıncın etkisi ihmal edilir [18]. Bu çalışmada organik ikili ve üçlü alaşım sistemleri çalışıldığı için ikili ve üçlü organik alaşımların katı-sıvı geçişlerinde sıcaklık-bileşim faz diyagramları üzerinde durulacaktır.

2.1.5.1. İkili ötektik faz diyagramları

Ötektik alaşım; alaşımı meydana getiren metallerin erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilen alaşımdır. Örneğin saf haldeyken alüminyumun erime sıcaklığı $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, silisyumun erime sıcaklığı $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Al-Si alaşımının ötektik erime sıcaklığı ise

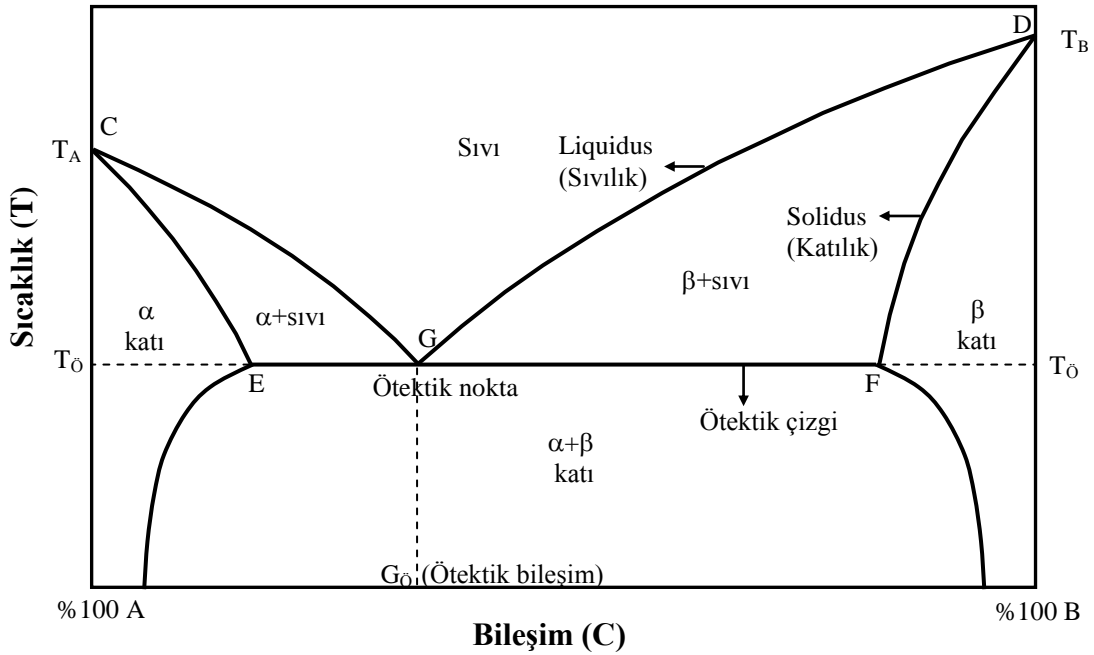
577 °C'dir. *Ötektik nokta*; faz diyagramında V şeklinde olan sıvılık (liquidus) eğrilerinin tabanındaki noktadır. Ötektik noktaya karşılık gelen bileşime ise *ötektik bileşim* denir. Ötektik bileşime sahip bir alaşım, saf maddelerde olduğu gibi ötektik sıcaklıkta aniden erir [15]. İkili alaşımlarda ötektik bileşimdeki sıvı faz soğutulursa aynı anda iki farklı katı faz elde edilir. Yani sıvı alaşımın katılaştırılması neticesinde α ve β katı fazlarının karışımı elde edilir. Böylece ötektik reaksiyon,



şeklinde tanımlanır [15]. Metalik ikili alaşımların sıcaklık-bileşim faz diyagramlarında yatay eksen bileşim, düşey eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Yatay eksen A ve B gibi iki saf metalin mümkün olan bütün bileşim değişimlerini göstermektedir.

Yatay eksenin başlangıcında % 100 oranında A maddesi, sonunda ise % 100 oranında B maddesi vardır. Bileşim ya ağırlıkça orana göre ya da atomik orana göre belirlenir. Faz diyagramlarında sıcaklık birimi olarak °C veya K kullanılır.

Şekil 2.4'de ikili ötektik faz diyagramı verilmektedir. Şekilde A noktası saf haldeki A maddesinin erime sıcaklığını, B noktası ise saf haldeki B maddesinin erime sıcaklığını göstermektedir. G noktası ötektik noktadır.



Şekil 2.4. İkili ötektik faz diyagramı [15]

CG ve *DG* eğrileri sıvılık (liquidus) eğrileridir ve bu eğrilerin üzerinde sadece sıvı faz vardır. *CE* ve *DF* eğrileri ise katılık (solidus) eğrileridir ve bu eğrilerin altında sadece katı faz vardır. *EF* doğrusu ise ötektik çizgidir ve bu çizginin altında α ve β fazlarına ait katı fazlar birlikte bulunur.

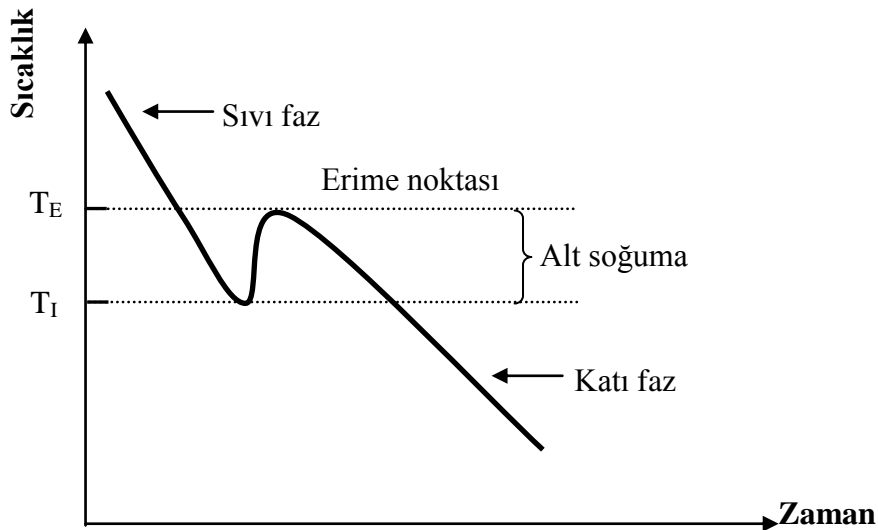
2.1.6. Sıvı-katı dönüşümü için alt soğumalar

Herhangi bir maddenin katılaşması T_E erime sıcaklığında olmayıp erime sıcaklığının altındaki bir T_I sıcaklığında gerçekleşebilir. Maddelerin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmasının sebebi, çekirdeklenme olayının olması için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasındandır (Şekil 2.5).

Bu enerji, ΔT sıcaklık farkından sağlanmakta olup bu farka alt soğuma denir [19]. Alt soğuma arayüzey eğriliğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır. Katılaşma için gerekli olan toplam alt soğuma,

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_k + \Delta T_s + \Delta T_r \quad (2.14)$$

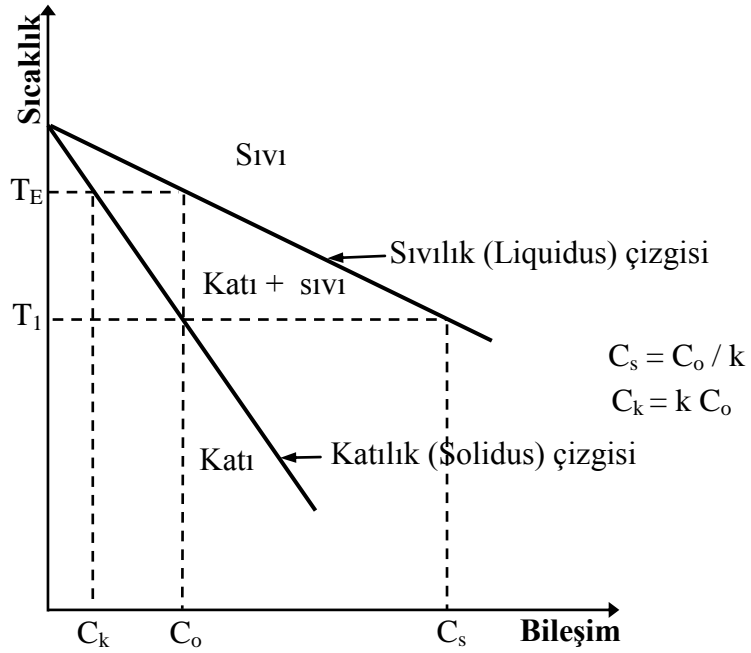
olarak ifade edilir. Buradaki ΔT_k kinetik alt soğuması, ΔT_s çözünürlük alt soğuması ve ΔT_r ise eğrilik alt soğumasıdır.



Şekil 2.5. Zamana bağlı sıcaklık değişimi ve alt soğuma

2.1.6.1 Kinetik alt soğuması (ΔT_k)

Bütün malzemelerde atomların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişini engelleyen bir enerji engeli vardır. Eğer arayüzey denge sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulursa sıvıdan katıya geçen atomların sayısı katıdan sıvıya geçen atomların sayısından fazla olur. Bu durumda katı faz büyür, yani katılaştırma olur. Bu durumun aksine katıdan sıvıya geçen atomların sayısı sıvıdan katıya geçen atomların sayısından daha fazla ise sıvı faz büyür ve erime olur.



Şekil 2.6. Çözünürlük alt soğumasına neden olan faktörlerin şematik gösterimi [19]

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

2.1.6.2. Çözünürlük alt soğuması (ΔT_s)

Çözünürlük alt soğuması, katı-sıvı arayüzeyindeki sıvının bileşimi ile sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimindeki farklılıktan (bileşim gradyenti) dolayı meydana gelir. Çözünürlük alt soğuması (Şekil 2.6) [19];

$$\Delta T_s = T_E - T_1 = m_s (C_o - C_s) = m_s C_o \left(\frac{k-1}{k} \right) \quad (2.15)$$

olarak ifade edilir. Burada C_s sıvı içerisindeki herhangi bir noktanın bileşimi, C_o eğrili arayüzey üzerindeki sıvının bileşimi, m_s liquidus eğimi ve k dağılım katsayısıdır. Tek bileşenli sistemler için yani saf malzemeler için $C_o = C_s$ olduğundan $k=1$ 'dir. Bu yüzden saf malzemeler için çözünürlük alt soğuması $\Delta T_s = 0$ olur. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyinin denge durumunda, sistem ister iki isterse de daha fazla bileşenli olsun sıvı içerisinde bileşim gradyenti olmadığı için $\Delta T_s = 0$ olur [20].

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

2.1.6.3. Eğrilik alt soğuması (ΔT_r)

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

$$\Delta T_r = \Gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.16)$$

olarak verilir [20]. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r_1 ve r_2 ise arayüzeyin eğrilik yarıçaplarıdır. Küresel bir katı-sıvı arayüzeyinin eğrilik yarıçapları $r_1 = r_2 = r$ olduğundan (2.16) denklemi,

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (2.17)$$

şeklini alır.

2.1.7. Eğrili bir arayüzey için Laplace denklemi

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

Kimyasal potansiyel; sabit sıcaklık ve basınçta birim mol başına düşen Gibbs serbest enerjisindeki değişimdir. Şimdi kimyasal potansiyeli matematiksel olarak tarif edelim. Sabit basınç ve sıcaklıktaki çok küçük bir miktar A maddesi, yeterince büyük bir faza ilave edilirse sistemin hacmi dn_A kadar artacaktır. Eğer dn_A yeterince küçükse sistemin serbest enerjisi ilave edilen A maddesinin miktarıyla orantılı olarak artar [12]. Böylece kimyasal potansiyel,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.18)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyeli, n mol sayısını, i ve j ise farklı bileşenleri göstermektedir. Tek bileşenli bir sistemde kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta i türünün içine bir mol yine i türünden bir madde katıldığındaki serbest enerjideki artıştır. Yani $\Delta G = \mu_i$ 'dir ve tek bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin değerindeki artış basit olarak i 'nin molar serbest enerjisidir [21]. Böylece,

$$g_i = \mu_i \quad (2.19)$$

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

$$dG = 0 = dG_1 + dG_2 + dG_k \quad (2.20.a)$$

veya

$$-P_k dV_k - P_s dV_s + d(\sigma_{ks} A) = 0 \quad (2.20.b)$$

olur. Burada σ_{ks} izotropik arayüzey enerjileri için sabittir. $dV = dV_k + dV_s = 0$ şartı denklem (2.20.b)'de kullanıldığı zaman,

$$(P_k - P_s) dV_k = \sigma_{ks} dA \quad (2.21)$$

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

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 & dV &= 4 \pi r^2 dr \\ A &= 4 \pi r^2 & dA &= 8 \pi r dr \end{aligned} \quad (2.22)$$

olduğundan ve $r_1 = r_2 = r$ olacağından,

$$\frac{dA}{dV_k} = \frac{2}{r} \quad (2.23)$$

elde edilir. (2.23) denklemi (2.21) 'de yerine konulursa,

$$\Delta P = \sigma_{ks} \frac{dA}{dV} = \sigma_{ks} \frac{2}{r} \quad \Rightarrow \Delta P = \frac{2 \sigma_{ks}}{r} \quad (2.24)$$

elde edilir [22]. Bu denkleme Laplace denklemi denir. Bu denklem arayüzey enerjisi ile eğrilmiş arayüzeyin yarıçapı ve basınç farkı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu denklemden de faydalanarak σ_{ks} ile, r ve ΔT_r arasındaki bağıntıyı veren bir denklem elde edilebilir

2.1.7.1. Saf maddeler için Gibbs-Thomson denklemi

Saf maddelerin yani tek bileşenli bir sistemin molar hacim denklemi (2.8) ve (2.19)' dan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (2.25)$$

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

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \int_{P_s}^{P_k} v dP \quad (2.26.a)$$

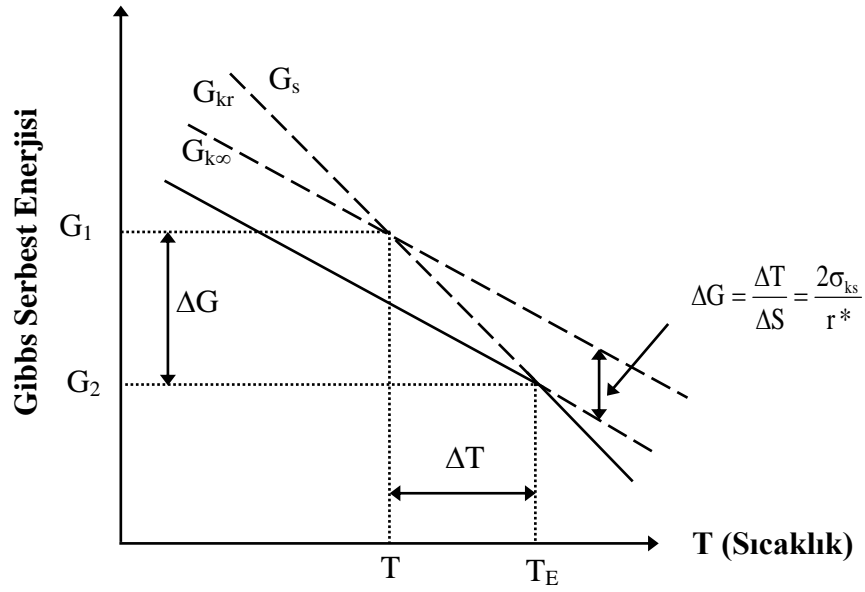
ile verilir. Burada g_{kr} katı fazın eğrisel bir arayüzeyi için molar serbest enerjisi ve $g_{s\infty}$ ise sıvı fazın düzlemsel bir arayüzeyi için molar serbest enerjisidir. Sabit hacimde,

$$\Delta g = v (P_k - P_s) = v \Delta P \quad (2.26.b)$$

olur. (2.24) ve (2.26) denklemleri kullanılarak molar serbest enerji değişimi,

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

şeklinde yazılır.



Şekil 2.7. Eğrilmiş arayüzeyin Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişiminin gösterimi

Katı ve sıvının denge sıcaklığına eğriliğin etkisi Şekil 2.7'de görülmektedir. Eğrilmiş arayüzey üzerindeki sıcaklık denge sıcaklığından ΔT kadar aşağıdadır. Şekil 2.7 'den Δg ifadesi,

$$\Delta g = g_{kr} - g_{s\infty} = \Delta T_r \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_k - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_s \right] = \Delta T_r (S_k - S_s) = \Delta S \Delta T_r \quad (2.28)$$

olarak tanımlanır. Denklem (2.28) ve (2.26.b) denklemleri birbirine eşitlenir ve gerekli düzenleme yapılırsa tek bileşenli maddeler için eğrilik aşırı soğuması denklemi,

$$\Delta T_r \Delta S = V \Delta P \Rightarrow \Delta T_r = \frac{V \Delta P}{\Delta S} = \frac{V}{\Delta S} \frac{2 \sigma_{ks}}{r} = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \frac{\Delta S}{V}} \quad (2.29)$$

olur. Buradan,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S^*} \quad (2.30)$$

elde edilir. Burada; σ_{ks} katı-sıvı arayüzey enerjisi, r eğrilmiş yüzeyin eğrilik yarıçapı ve ΔS^* birim hacim başına düşen entropi değişimidir. Denklem (2.30) Gibbs-Thomson denklemi olarak bilinir.

2.1.7.2. İki bileşenli sistemler için Gibbs-Thomson denklemi

İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjisi, tek bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjilerindeki gibi basit değildir. İki bileşenli maddelerin Gibbs serbest enerjileri, Şekil 2.8'de görüldüğü gibi hem katı hem de sıvı fazın bileşimlerinin bir fonksiyonudur (2.18). denkleminde hareketle iki bileşenli sistemler için Gibbs serbest enerjisi,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (2.31)$$

olarak yazılabilir. Burada n_A ve n_B atomların sayısı, μ_A ve μ_B ise sırasıyla A ve B bileşenlerinin kimyasal potansiyelleridir.

Sabit bileşim ve sıcaklıkta sıkıştırılmayan küresel bir katı için yüzeyin eğriliğinden meydana gelen molar serbest enerji,

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (2.32)$$

olarak ifade edilir. Burada V_k^A ve V_k^B , A ve B bileşenlerinin kısmi molar hacimleridir.

Denklem (2.26) 'den faydalanarak serbest enerji değişimi,

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

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

$$\Delta g = V_k \Delta P$$

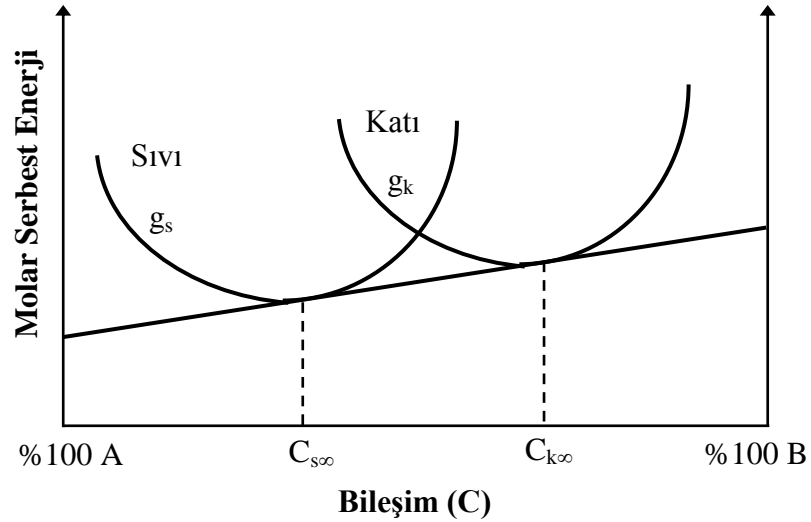
şeklinde bulunur. Sıkıştırılmayan küresel bir katının serbest enerji değişimi (2.24) denkleminde faydalanarak,

$$\Delta g = \frac{2\sigma_{ks}}{r} V_k \quad (2.34)$$

şeklinde elde edilir. Burada V_k katının molar hacmi olup

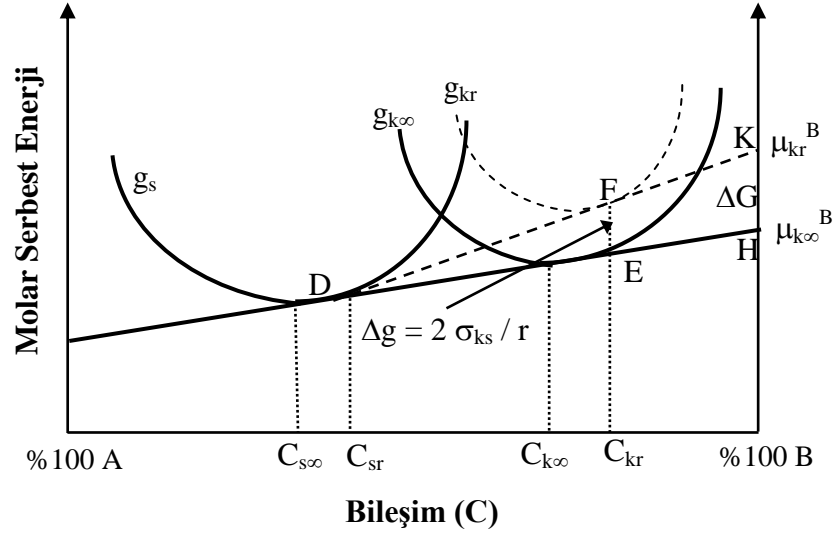
$$V_k = n_A V_k^A + n_B V_k^B \quad (2.35)$$

şeklinde tanımlanır. İki bileşenli maddelerde arayüzeyin eğriliğinden dolayı denge bileşimlerindeki değişim Şekil 2.8 'de gösterilen serbest enerji bileşim diyagramından elde edilir. Bu diyagram bileşime karşılık birim atom başına düşen ortalama serbest enerji değerlerinin yani $g_{k\infty}$, $g_{s\infty}$, g_{kr} değerlerinin bir grafiğidir. Denge şartı eğrilerin ortak eğiminden elde edilir. Yani katı-sıvı arayüzeyinde $T_k = T_s$ olduğu için her noktanın kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır.

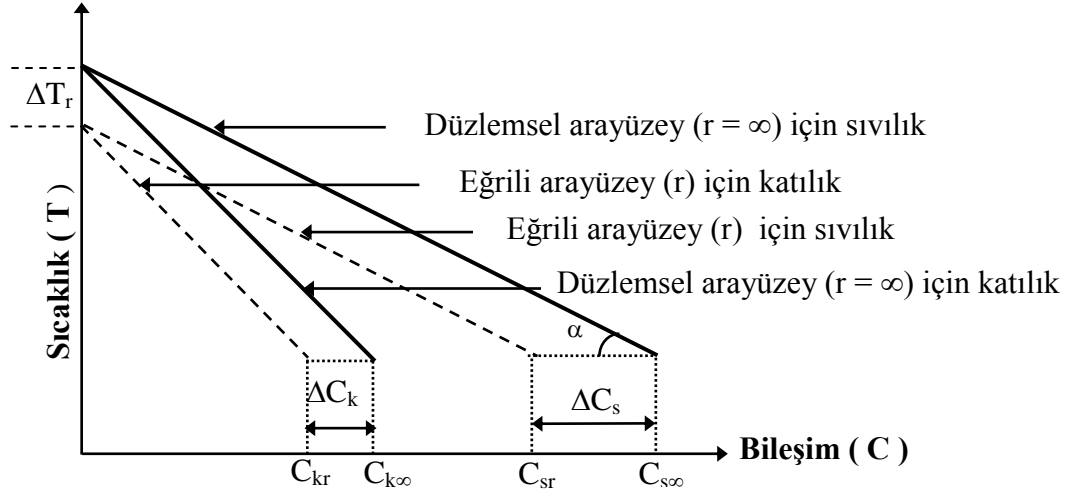


Şekil 2.8. İki bileşenli bir alaşımda sabit sıcaklıkta serbest enerjinin bileşimle değişimi

Şekil 2.9 'den görüldüğü gibi sabit bileşimde g_{sr} , serbest enerji eğrisine ($g_{k\infty}$) göre hafifçe yukarı kaydırılmıştır. Δg , ΔC_s ve ΔT_r arasındaki bağıntı Şekil 2.9 ve Şekil 2.10 'den elde edilebilir. Dolayısıyla ΔT_r ; katı ve sıvı fazların bileşimleri, sıvılık (liquidus) eğimi (m_s), denge sıcaklığı (T), eğrilik yarıçapı (r) ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin (σ_{ks}) bir fonksiyonu olarak elde edilebilir.



Şekil 2.9. Molar serbest enerji- bileşim diyagramında arayüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzeyi dengesine etkisinin gösterimi



Şekil 2.10. Katı-sıvı arayüzey eğriliğinden dolayı katılık(solidus) ve sıvılık(liquidus) eğrilerindeki değişimin gösterimi

Şekil 2.10' den sıvı bileşimdeki değişim $\Delta C_s = C_{sr} - C_{s\infty}$ 'dur. Serbest enerji-bileşim diyagramında (Şekil 2.9) çok küçük değişimler için benzer üçgenler ($\overset{\Delta}{D}HK \sim \overset{\Delta}{D}EF$) kullanılarak,

$$\frac{\Delta G}{\Delta g} = \frac{\mu_{kr}^B - \mu_{k\infty}^B}{g_{kr} - g_{k\infty}} = \frac{1 - C_{s\infty}}{C_{k\infty} - C_{s\infty}} \quad (2.36)$$

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

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

$$\mu_A = \mu_O + R T \ln (XC) \quad (2.37)$$

şeklindedir [23]. Burada μ_o saf A maddesinin kimyasal potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, X aktivasyon katsayısı ve C ise A maddesinin bileşimidir. Böylece sabit basınç ve sıcaklıkta serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta\mu = R T \ln \left(\frac{X_{sr} C_{sr}}{X_{s\infty} C_{s\infty}} \right) \quad (2.38)$$

olarak verilir [23]. Aktivasyon katsayısının bileşim aralığı için sabit olduğunu kabul edelim. Bu durumda,

$$\ln \left(\frac{C_{sr}}{C_{s\infty}} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \right) \cong \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (2.39)$$

olur. Buradan,

$$\Delta G = RT \frac{\Delta C_s}{C_{s\infty}} \quad (2.40)$$

elde edilir. Böylece denklem (2.28), (2.30) ve (2.40) 'den faydalanarak sıvı bileşimindeki değişim,

$$\Delta C_s = \frac{2 \sigma_{ks}}{r RT} V_k \frac{(1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{(C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (2.41)$$

olarak elde edilir. Sabit sıcaklıkta arayüzey eğriliğinden ileri gelen sıvı bileşimindeki değişim (ΔC_s); Şekil 2.10'deki sıvılık (liquidus) eğimi kullanılarak sabit bileşimindeki sıcaklık değişimi olarak ifade edilebilir yani, $\Delta T_r = m_s \Delta C_s$ ' dir. Böylece eğrilik alt soğuması, fazların bileşimi, sıvının eğimi, denge sıcaklığı, eğrilik yarıçapı ve katı-sıvı arayüzey enerjisi cinsinden,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks} m_s V_k (1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}}{r RT (C_{k\infty} - C_{s\infty})} \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir. İki bileşenli maddeler için entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{RT (C_{k\infty} - C_{s\infty})}{m_s (1 - C_{s\infty}) C_{s\infty}} \quad (2.43)$$

olarak tanımlanır [22]. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, $C_{k\infty}$ ve $C_{s\infty}$ katı ve sıvı fazların düzlemsel arayüzeydeki bileşimleri ve m_s sıvının eğimidir. (2.43) denklemi (2.42) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\Delta T_r = \frac{2 \sigma_{ks}}{r \Delta S} v_k \quad (2.44)$$

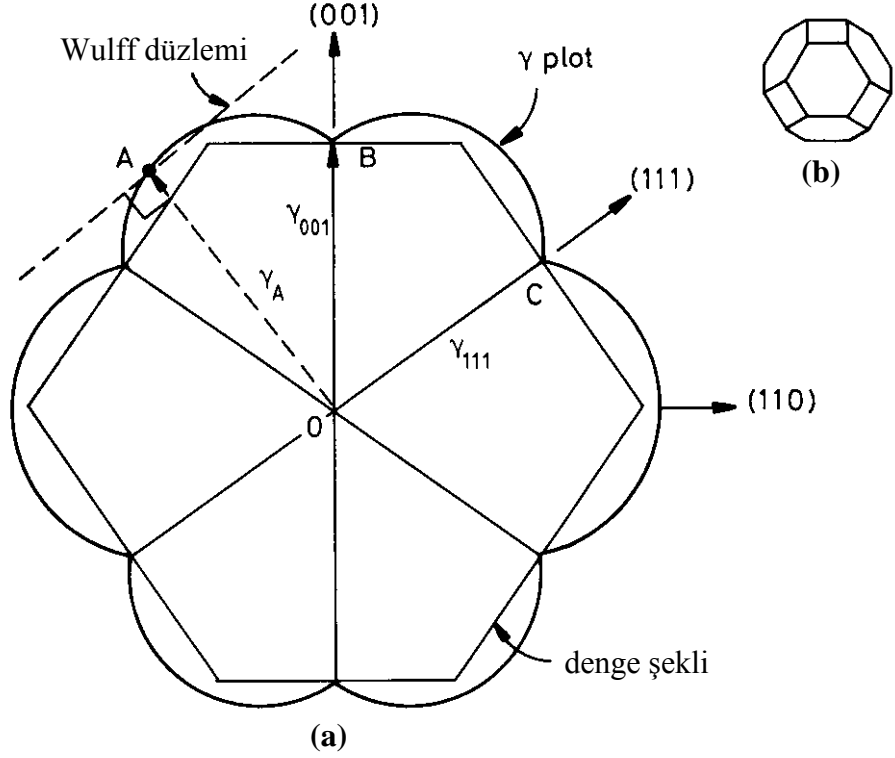
elde edilir. Denklem (2.44) ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin etmekte kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin bir şeklidir.

Şimdiye kadar anlatılan konularda arayüzey enerjilerinin tayininde kullanılan Gibbs-Thomson denklemini çıkartırken arayüzeyin küresel olduğu ve arayüzey enerjisinin izotropik olduğu yani yönetime bağlı olmadığı kabul edildi. Literatürdeki çalışmalara geçmeden önce arayüzeyin küresel olmama durumunu ve kristalografik yönelimlerin arayüzey enerjisine etkilerini açıklamada fayda vardır.

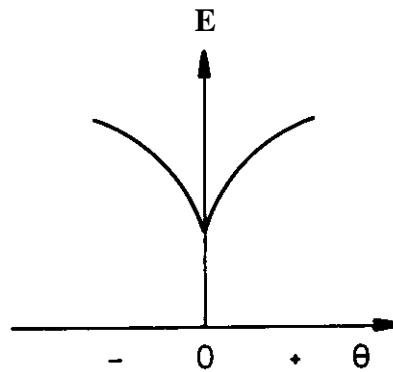
2.1.8. Arayüzey enerjisinin yönetime bağlılığı

Kristal yapıdaki katılar için arayüzey enerjisi, yüzeyin kristalografik yönelimiyle değişmektedir. Yönetime bağlılık teorik olarak ilk defa sıfır Kelvin sıcaklıkta en yakın komşu bağların hesaba katıldığı çift etkileşim modeliyle gösterilmiştir. Bu durumda, eğer bağ enerjisi sabitse, arayüzeyin birim alanını oluşturabilmek için gerekli olan tersinir iş, arayüzeyde birim alanda bozulan toplam bağ sayısı ile doğru orantılıdır. Farklı arayüzey yönelimleri için birim alandaki atom sayısı ve her bir atom için paralel düzlemlerdeki atomlarla yapılan bağ sayıları farklı olacağından, yüzey enerjisi yönelimin bir fonksiyonudur. Yönetime yüzey enerjisindeki değişim genelde kutupsal bir diyagramla gösterilir.

Şekil 2.11'de gösterilen bu diyagram γ -eğrisi veya Wulff-eğrisi olarak adlandırılır. Arayüzey enerjisinin yönelimle değişiminden ileri gelen bazı sonuçları inceleyelim: İlk olarak diyagramdaki sivri uçları yükselten düşük indisli yönelimler (süreksiz $\frac{d\sigma}{d\theta}$) için yüzey enerjisi minimumu gözlenmiştir.



Şekil 2.11. (a) Bir fcc kristalinin γ -eğrisi. (b) Kristalin üç boyutlu denge şekli. [12]



Şekil 2.12. Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi [24]

Yönelim biraz değiştirilirse arayüzey enerjisi de değişecektir. Arayüzey enerjisinin θ açısı ile değişimi Şekil 2.12'da gösterilmiştir [26]. Sivri uç yöneliminde olmayan

yüzeyler düşük arayüzey enerjili yönelimlere doğru dönme eğilimi gösterirler. Böylece σ arayüzey enerjisi, tork terimi olarak adlandırılan $\frac{d\sigma}{d\theta}$ terimiyle yüzeye dönme etkisi yapacaktır.

Bu tür tork terimleri, katılar için çok önemli olup farklı fazların dengede olduğu durumlarda hesaba katılmalıdır. Teorik olarak, yüzey entropisi etkilerinden dolayı sıcaklık arttıkça sivri uçların birçoğunun kaybolmasına rağmen sıfır Kelvinde sivri uçlar bütün yönelimlerde oluşur ve yüksek sıcaklık değerlerinde sadece düşük indisli yönelimlerde sivri uçlar oluşur. Katı-sıvı arayüzeyin kaba olduğu düşük erime entropisine sahip malzemelerde düşük indisli yönelime sahip sivri uçlar yok olur. Bu durum saf süksinonitril [25] ve saf pivalik asit [24] için gözlenmiştir.

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

$$W_s = \int_s \sigma dA \quad (2.45)$$

olarak verilir [26]. Buradaki $W_s = F - G$ ' dir. Burada F, Helmotz Serbest enerjisidir. Yönelimle değişen yüzey enerjisi için Denklem (2.45) aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmelidir.

$$W_s = \int_s \delta (\sigma dA) = \min. \quad (2.46)$$

Kristalin denge şekli γ -eğrisinden elde edilecek bir Wulff yapısı ile belirlenebilir. γ -eğrisinde orijinden yüzeye doğru çizilen vektörlere yüzeye temas noktalarında dik düzlemler çizilir. Bütün bu düzlemlerin en iç kısmındaki zarf kristalin denge şeklini verir (Şekil 2.11). Orijinden veya kristal içindeki simetri noktalarından kristal yüzeyine olan mesafe o yönelimdeki arayüzey enerjisi ile orantılı olacaktır. Böylece kristalin denge şekli, önemli yönelimler için bağıl yüzey enerjisinin bir ölçüsü olacaktır. γ -eğrisi bilindiği takdirde denge şekli bulunacaktır, fakat bu olayın tersi doğru değildir, yani, denge şekli bilinen yapılarda bazı özel kabuller yapılmadıkça γ -eğrisi çizilemez. Böylece arayüzey enerjilerinin bağıl değeri, kristalin denge şeklinden deneysel olarak bulunabilir.

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

$$dW_K = \sigma dA + A d\sigma(\theta) \quad (2.47)$$

Denklem (2.24) ile verilen Laplace denklemi, arayüzey enerjisinin anizotropik olduğu durumlar için,

$$\Delta P = \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \quad (2.48)$$

ile verilir [9]. Burada, $K=K_1+K_2$ dir. 1 ve 2 alt indisleri ise eğrilik ve yönelimdeki iki temel eğriliğe karşılık gelmektedir. Örnek olarak, bir bileşenli bir sistemin denge erime noktası,

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma}{\Delta S_v} \right) K \quad (2.49)$$

ifadesi kullanılarak anizotropik arayüzey enerjisi için Gibbs-Thomson bağıntısı,

$$\Delta T = \left[\frac{1}{\Delta S_v} \right] \left[\left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_1^2} \right] K_1 + \left[\sigma + \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \theta_2^2} \right] K_2 \right] \quad (2.50)$$

ile verilir. Buradan da anlaşılacağı gibi, alt soğuma, arayüzey eğriliğinin ve yönelimin bir fonksiyonudur. Bu ifade $\gamma = \sigma$ için de geçerlidir. Arayüzey enerjisi ve yüzey gerilimi birbirinden farklı değerlerde olduğunda bu ifade daha da karmaşık olacaktır. Bu karmaşık durum için hassas bir Gibbs-Thomson ifadesi henüz türetilmemiştir.

Malzemelerin yoğunluk, öz direnç ve erime sıcaklığı gibi ayırt edici temel fiziksel sabitlerinden birisi olan katı-sıvı arayüzey enerjisi; faz geçişlerinde, termodinamikte ve çekirdeklenme teorilerinde önemli rol oynamaktadır. Katı-sıvı arayüzey enerjisi genelde, arayüzey enerjisinin izotropik yani yönelimden bağımsız olduğu kabul edilerek ve katı-sıvı arayüzeyinin denge şartlarını göz önüne alarak türetilen denklemler kullanılarak elde edilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak elde etmek oldukça zordur. Organik alaşımların denge durumlarında elde edilen tane arayüzey oluk şekilleri kullanılarak Gibbs-Thomson denkleminde katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjileri hesaplanabilir.

Şimdi katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalar hakkında kısa bilgi verilerek mevcut çalışmada kullanılacak metotlar üzerine detaylı bilgi sunulacaktır.

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

2.2.1. Teorik yaklaşımlar

Katı-sıvı arayüzey enerjisi başlangıçta teorik yaklaşımlardan belirlenirken daha sonraları deneysel çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Özellikle son elli yıl içerisinde saf maddelerin ve alaşımların arayüzey enerjilerini ölçmek için birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu kesimde bu metotlar hakkında kısa bir özet sunulmuştur. Daha fazla detaylı bilgi [27] kaynağından temin edilebilir.

Bu kesimde, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan teorik ve deneysel metotlar kısaca bahsedildi ve katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümünde faydalanılan deneysel teknik hakkında geniş bilgi verildi. Organik maddeler için elde edilen katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri tablolar halinde verildi. Tablo 2.1 de ikili-üçlü organik alaşımlar ve Tablo 2.2.de saf organik malzemeler için katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri verildi ve deneysel çalışmalarda elde edilen verilerle de kıyaslandı.

Turnbull [13], erime entalpisi ile katı-sıvı arayüzey enerjisinin orantılı olduğunu ileri sürdü ve bu iki nicelik arasındaki ilişkiyi veren yeni bir deneysel formül önerdi;

$$\sigma_{ks} = \frac{\tau \Delta H_m}{V_k^{2/3} N_a^{1/3}} \quad (2.51)$$

Buradaki τ katsayısı erime noktasının yaklaşık yüzde yirmi altındaki bir alt soğumada metaller için 0.45 (özellikle sıkı paketlenmiş yapıya sahip metaller için) ve metalik olmayan malzemeler için 0.34 olarak hesaplandı. V_k katı fazın molar hacmi ve N_a ise Avagadro sayısıdır. Turnbull tarafından hesaplanan σ_{ks} değeri günümüzde metaller için elde edilen değerden daha küçüktür.

Skapski metodu [28], katı-sıvı arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan teorik modeller arasında en bilinenidir. Skapski metodu saf maddelerin erime noktasında

geçerli olup, en yakın komşu atomların birbirine bağlanma yaklaşımına dayanır. Bu metotta saf maddelerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{ks} = \frac{mL_f}{\Omega_k} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V_k} \sigma_{sb} \quad (2.52)$$

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

$$\sigma_{kb} = \sigma_{ks} + \sigma_{sb} \quad (2.53)$$

kabulü yapılır. Buradaki σ_{kb} katı-buhar arayüzey enerjisidir. Bu kabulün birçok durum için fiziksel bir ispatının olmamasına rağmen bu yöntemle elde edilen sonuçların Turnbull'un homojen çekirdeklenme teorisi ile elde ettiği sonuçlarla uyum gösterdiği Tablo 2.2 'de görülmektedir.

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

Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf [30] herhangi bir fiziksel dayanakları olmamasına rağmen

$\sigma_{ks} = \frac{\sigma_{gb}}{2}$ olduğunu kabul ederek geniş açılı tane arayüzey şekillerine sahip maddeler için hesaplanmış olan tane arayüzey enerjilerinden katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

Miller ve Chadwick [31] ise saf metaller için tane sınır yapısının değişmediğini ve σ_{gb} 'nin sabit olduğunu kabul ederek Kotze ve Kuhlmann-Wilsdorf'un kabulünde

olduğu gibi erime sıcaklığında $\frac{\sigma_{ks}}{\sigma_{gb}} = 0.45$ olduğunu kabul edip katı-sıvı arayüzey enerjisini elde ettiler.

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

$$\sigma_{ks} = \frac{nL_f}{4N_a} - T_E S_{ks} \quad (2.54)$$

Buradaki n yüzeydeki atom sayısı, N_a Avogadro sayısı, L_f ise erime gizli ısısı, T_E erime sıcaklığı ve S_{ks} ise entropidir. Denklem (2.54)'deki ilk terim en yakın komşu etkileşmesinden, ikinci terim ise hacimsel bölgedeki sıvının radyal dağılım fonksiyonundan gelen entropi katkısıdır. Kristal etrafındaki sıvının entropisindeki azalma nedeniyle ikinci terim ortaya çıkmaktadır.

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

Eustathopoulos ve arkadaşları [34,35] ise ana bileşenin A olduğu A-B ikili katı çözelti sisteminde atomik olarak düzgün olmayan arayüzey için bir tabakalı en yakın komşu etkileşim modelini kullandılar. Bu metotta erimiş B bileşeni ile temas halindeki A katısının denge durumu göz önüne alınarak katı A matrisi içerisindeki küçük B sıvı damlacıklarının Şekillerinden yararlanıldı. Denge durumunda katı-sıvı arayüzey enerjisi için türetilen ifade yardımıyla bazı ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Warren [36] arayüzey enerjisine hem kimyasal katkıyı hem de yapısal katkıyı hesaba katarak ikili sistemlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplayabilmek amacıyla benzer bir metod geliştirmiştir. Bu metotta bir fazın molar serbest enerjisinin denge durumunda bileşimin bir fonksiyonu olacağı kabul edildi. Katı A matrisi içinde B sıvısı veya B sıvısı içinde de A katısı difüze olacağı düşünüldü. Bu dağılımın kimyasal

kompozisyonda (dolayısıyla da molar serbest enerjide) ve arayüzey yapısında bir değişim oluşturacağı dikkate alındı ve ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjileri elde edildi.

Miedema ve den Broeder [37] ile Nason ve Tiller [38] saf malzemelerin ve ikili alaşım sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini hesaplamak için benzer bir metot geliştirdiler. Bu metotta ikili alaşım sistemleri için A bileşenin katı, B bileşenin ise sıvı olduğu kabul edildi. İkili faz diyagramlarından da rahatça görülebileceği üzere ne katı ne de sıvı faz tek bir bileşenin fonksiyonu değildir. Her iki faz da daima iki bileşenin fonksiyonudur. Böylece σ_{ks} değerinin güvenilir bir şekilde elde edilebilmesi için, bileşenlerinin etkisi dikkatlice incelenmelidir.

Grànàsy ve Tegze [39], kristal ile temasta olan sıvıdaki entropi kaybını hesaba katan bir bağ modeli geliştirmişlerdir. Hesaplamış oldukları katı-sıvı arayüzey enerjisi verilerini aşırı soğuma ve dihedral açı ölçümü deneyleriyle karşılaştırmıştır. Utigard [40], metallerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini erime ısısı ve buharlaşma ısısı gibi termodinamik özelliklerine bağlı olduğunu ileri sürmüştür.

Jiang ve arkadaşları [41], Gibbs-Thomson denklemini baz almış ve Turnbull'un deneysel denklemini geliştirmişlerdir. Katı-sıvı arayüzey enerjisini bulmak için kristalin erime entalpisi ve erime entropisine bağlı bir model geliştirmişlerdir.

Jones [42], metallerin erime noktasındaki katı-sıvı arayüzey enerji değerlerini alt soğuma verilerinden bulmuş ve bağ modellerinden hesaplanan verilerle karşılaştırmıştır.

Digilov [43] ise yarı-deneysel bir model geliştirmiş ve metalik elementlerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini bularak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Lu ve arkadaşları [44], Turnbull'un yaklaşımını temel almış ve erime entalpisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu kabul ederek birçok metalik elementin katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir.

2.2.2. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel ölçüm metotları

Katı-sıvı arayüzey enerjisini deneysel olarak ölçmek için yapılan çalışmaları beş grup altında toplayabiliriz: klasik çekirdeklenme, kristal büyütme, dihedral açı ölçümü, iki fazın denge durumu ve Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanmasını içeren

deneyler. İlk dört deneysel çalışma metotları hakkındaki geniş bilgi [1,22] kaynaklarında verilmiştir. Bu kısımda katı-sıvı arayüzey enerjisinin deneysel olarak belirlenmesinde kullanılan Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulanması içeren deneysel metotlar hakkında geniş bilgiler verilecektir.

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

$$\Delta T_r = T_E - T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.55)$$

olarak ifade edilir [7]. Burada ΔS^* birim hacim başına düşen erime entropisidir. Bir sistemin denge durumundaki r_1 , r_2 , ΔT_r ve ΔS^* değerleri bilindiğinde, o sistemin katı-sıvı arayüzey enerjisi σ_{ks} , Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilebilir.

Tek fazlı yani saf bir maddenin erime sıcaklığında kendi sıvısı ile dengede tutulması oldukça zordur. Çünkü dengedeki bir arayüzeyde, sıcaklıktaki küçük bir değişim ya tamamen katılaşmaya ya da tamamen erimeye sebep olabilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere Gibbs-Thomson denklemini elde etmekteki zorluklardan birincisi katı-sıvı arayüzeyini dengede tutma zorluğudur.

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

Son zamanlarda bu güçlüklerin üstesinden gelerek, katı-sıvı arayüzey enerjisini Gibbs-Thomson denkleminde doğrudan tayin etmek için pek çok çalışma yapılmıştır.

Gelecek kesimlerde bu tez çalışmasında kullanılan tane arayüzeyi oluşu metodu hakkında detaylı bilgi verilecektir.

2.2.2.1. Tane arayüzey oluşu metodu

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

Şekil 2.13'de sabit bir sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi verilmiştir. Arayüzey üzerinde, oluk şeklinden çok uzak noktalarda oluk eğriliği sıfır olur ve arayüzey düzlemsel hale gelir.

Gibbs-Thomson denklemine göre oluşun tabanına doğru arayüzey eğriliğinin artması (eğrilik yarıçapı r 'nin azalması), arayüzeyin sıcaklığındaki azalmayla dengelenir. Oluk bölgesinde arayüzey üzerindeki her bir noktanın bölgesel eğriliği $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ile verilir.

Burada r_1 ve r_2 oluşun eğrilik yarıçaplarıdır. Düzlemsel bir katı-sıvı arayüzeyinin düzlemsel bir tane arayüzey ile kesiştiği durumda $r_2 = \infty$ 'dur, yani $\frac{1}{r_2} = 0$ olur. Eğrilik yarıçapı $r_1 = r$ alındığında Gibbs-Thomson denklemi,

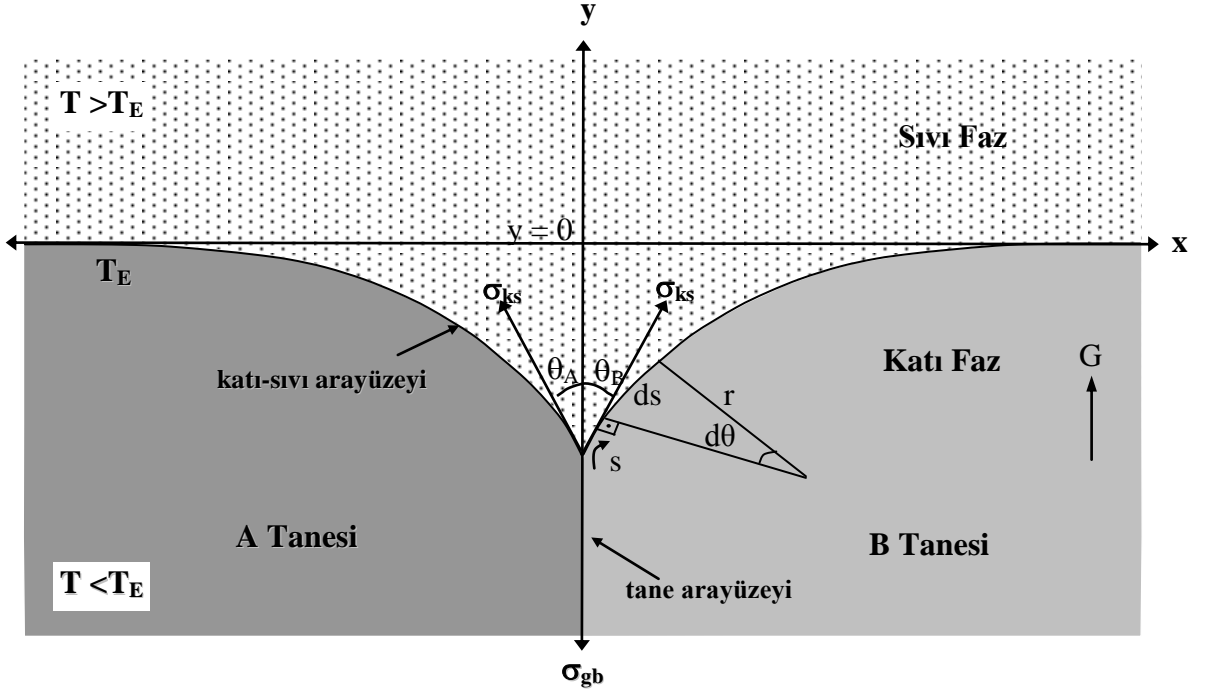
$$T(\infty,0) - T(x,y) = \Delta T_r = \frac{\sigma_{KS}}{\Delta S^* r} \quad (2.56)$$

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

Sabit bir sıcaklık gradyentinde, katı-sıvı arayüzeyinde dengede oluşan tane arayüzey oluk şeklini Bolling ve Tiller [45] $K_K = K_S$ için, Nash ve Glicksman [46] ise $K_K \neq K_S$ için iki boyutta teorik olarak hesapladılar. Burada K_K katı fazın, K_S ise sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarıdır.

2.2.2.1.1. Bolling ve Tiller metodu

Bolling ve Tiller [45], hem katı-sıvı arayüzey enerjisini izotropik olduğunu kabul edip, hem de katı ve sıvı fazın ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu durumları göz önüne alarak, tane arayüzey oluk şekillerini teorik olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada, oluk bölgesinde, sıcaklık dağılımının arayüzeyin şeklinden bağımsız olarak y 'nin lineer bir fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda, y -ekseni boyunca sıcaklık gradyenti lineer olur ve $\Delta T = Gy$ şeklinde yazılır. Bu nedenle ΔT_r denklem 2.56'nin integre edilmesi ile şu şekilde elde edilir.



Şekil 2.13. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluşunun şematik gösterimi

$$\Delta T_r = Gy = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} y'' [1 + (y')^2]^{-3/2} \quad (2.57)$$

Burada $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G\Delta S^*}$ yazılırsa,

$$y = K^2 y'' [1 + (y')^2]^{-3/2} \quad (2.58)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem integre edilince,

$$\frac{y^2}{2} = -K^2 \left[1 + (y')^2 \right]^{-1/2} + K^2 B \quad (2.59)$$

elde edilir. Burada B integrasyon sabitidir. Bolling ve Tiller bu denklemi $B > 1$, $B = 1$ ve $B < 1$ durumları için ayrı ayrı çözümler yaparak her bir durum için arayüzey oluk şekillerini elde etmişlerdir. Arayüzey enerjisinin izotropik olduğu durumda $y = 0$ ise $y' = 0$ olur ki, denklem (2.59)'dan $B = 1$ elde edilir. Böylece oluğun şekli ($x = 0$ 'da $y' = \infty$),

$$x = f(y) = K \ln \left[\frac{2K + (4K^2 - y^2)^{-1/2}}{y} \right] - (4K^2 - y^2)^{-1/2} + K \left[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1) \right] \quad (2.60)$$

formülü ile ifade edilir ve buradan elde edilen oluk şekilleri K^2 'nin farklı değerleri için Şekil 2.14'de gösterilmiştir.

$$r^* = \frac{2\sigma_{ks}}{\Delta G_v} \quad (2.61)$$

Schaefer ve arkadaşları [2] dengedeki arayüzey şekillerini elde edebilmek için denklem (2.61)'yi $K_K = K_S$ durumu için incelemişler ve boyutsuz koordinatlarda bu denklemi integre ederek,

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\eta}{1 - (1 - \eta^2)^{1/2}} \right] - (1 - \eta^2)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \left(\tan \frac{\xi}{2} \right) + \cos \xi \quad (2.62)$$

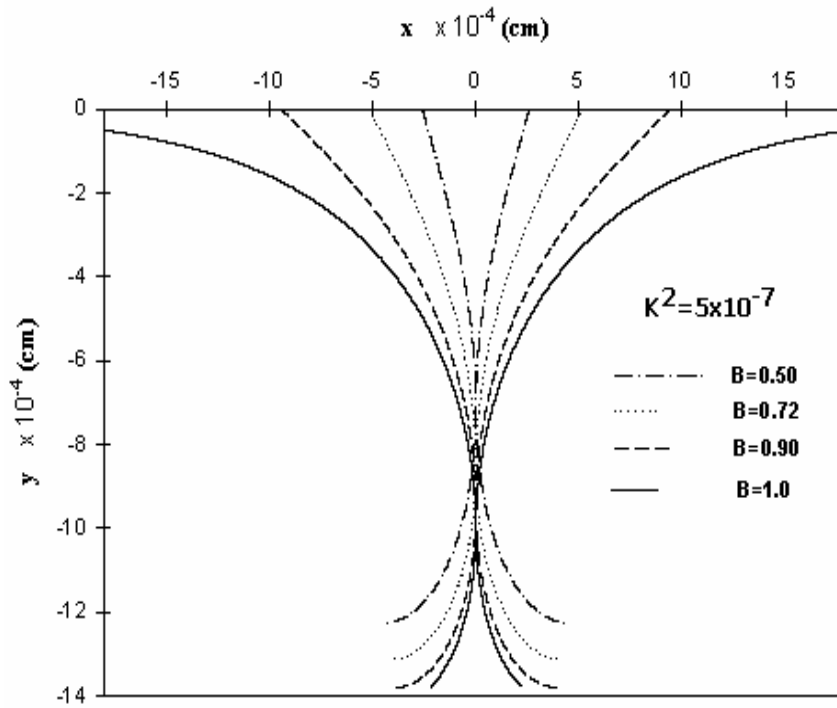
elde etmişlerdir. Burada $\mu = \frac{x}{2K}$, $\eta = \frac{y}{2K}$, $\xi = \frac{\pi - \Psi}{4}$, $K^2 = \frac{\sigma_{ks}}{G \Delta S^*}$ şeklinde tanımlanır. Ψ , dihedral açı, h_0 oluk derinliğidir. $h_0 = 2K \sin \xi$ olarak bulunmuştur. $\Psi = 0$ durumu için $\xi = \pi/4$ olacağından oluk derinliği,

$$h_0 = \left(\frac{2\sigma_{ks}}{G \Delta S^*} \right)^{1/2} \quad (2.63)$$

elde edilir. ΔS^* bağımsız olarak bilinir veya bulunursa ve G ile h_0 da ölçülürse katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.63)'den hesaplanabilir. Bu metodun güvenilirliği G ve h_0 değerlerinin ne kadar hassas ölçüldüğüne ve denge durumunun sağlanıp

sağlanamadığına bağlıdır. Sıcaklık gradyenti arttıkça, oluk derinliği azalır. Düşük sıcaklık gradyentinde arayüzeyi elde edip kontrol etmek zorlaşmaktadır. Yüksek sıcaklık gradyentinde ise oluk ebatları küçüleceğinden oluk derinliğinin ölçümü güvenilir olmayacaktır.

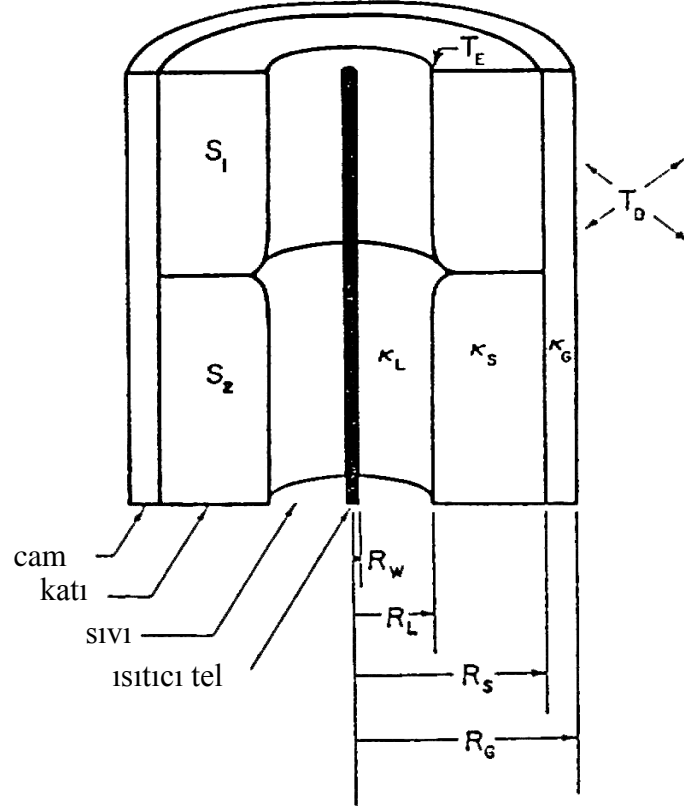
Schaefer ve arkadaşları [2], Bolling ve Tiller tarafından ortaya atılan teorik yaklaşımı kullanarak, saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için Şekil 2.15'deki gibi bir deneysel teknik geliştirdiler. Bu teknikle saydam olan aşırı saflaştırılmış süksinonitril, camdan yapılmış silindirik bir numune kalıbına doldurulmuştur. Numune merkezden ısıtıcı bir tel ile ısıtılırken, dış yüzeyden de su soğutması ile soğutulurak sabit bir sıcaklık gradyenti elde edilmiş ve uzun süre dengede tutularak tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenmiştir.



Şekil 2.14 Bolling-Tiller yöntemiyle izotropik σ_{ks} için elde edilen arayüzey şekilleri [45]

Gözlenen tane arayüzey oluk şekillerinden, oluk derinliği ve sıcaklık gradyenti ölçülerek saf Süksinonitril'nin katı-sıvı arayüzey enerjisi $8.94 \pm 0.48 \text{ mJ/m}^2$ olarak elde edilmiştir. Bu değer Jones ve Chadwick'in [46] aynı metotla Süksinonitril için elde ettiği $28 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ değerinden oldukça farklıdır. Bu farkın her iki çalışmada kullanılan

ΔS^* entropi değerinden kaynaklandığı görülmüştür, aslında sonuçlar birbiriyle uyumludur.

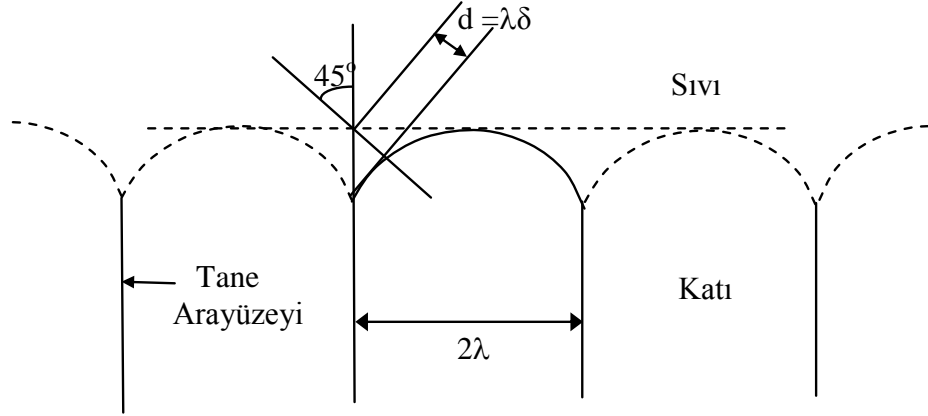


Şekil 2.15. Schaefer ve arkadaşları tarafından saydam maddelerde sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için kullanılan deney sistemi [2]

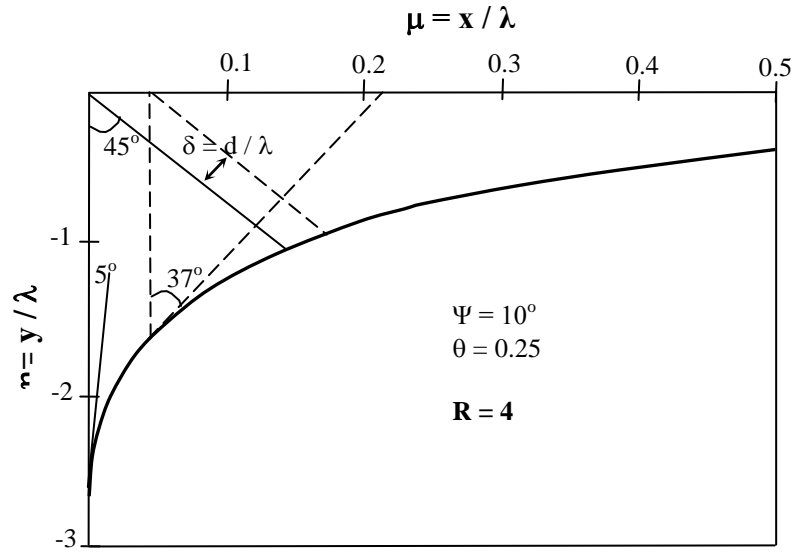
2.2.2.1.2. Nash ve Glicksman metodu

Çoğu malzemelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları birbirine eşit değildir, dolayısıyla da arayüzeydeki sıcaklık dağılımı düzgün değildir. Bolling ve Tiller metodunda, katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olduğu kabul edilerek arayüzey enerjisi bulunduğundan dolayı bu metotla elde edilen arayüzey enerjisi değerlerine şüphe ile bakılmaktadır.

Nash ve Glicksman [47], katı ve sıvı fazların ısı iletkenlik katsayılarının birbirine eşit olmadığı durumlar için de katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirleyebilmek amacıyla yeni bir metot geliştirmişlerdir. Geometrik detayları Şekil 2.16'de görülen bu metotta taneler eğriliğin olmadığı noktalardan yani hücrenin orta noktasından tane arayüzeyine paralel



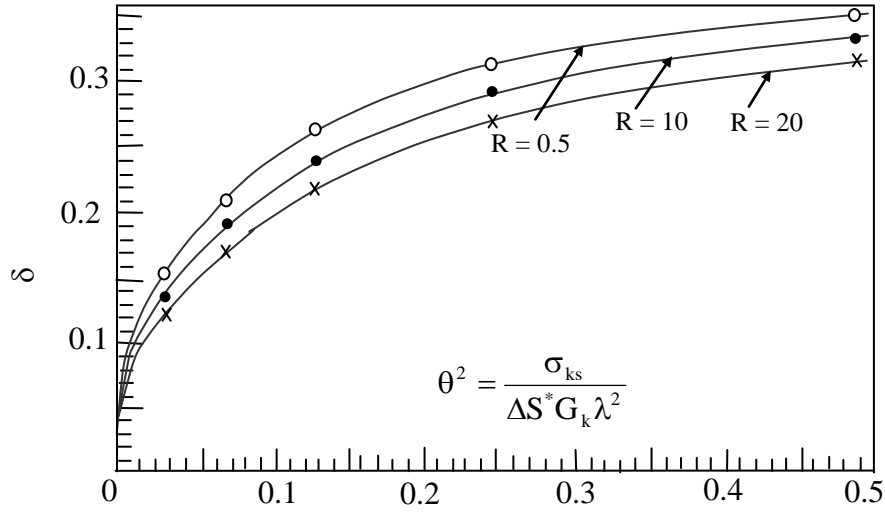
Şekil 2.17.a. λ ve d Parametrelerinin elde edildiği tane arayüzey oluk şekli [47]



Şekil 2.17.b. Tane arayüzey oluk şeklinin Ψ ve d 'ye bağımlılığının gösterimi [47]

Nash ve Glicksman metodu kullanılarak benzer oluk şekilleri elde edilebilir ve katı-sıvı arayüzey enerjisi nümerik hesaplamayla hesaplanabilir. Bunun için aynı R ve $\mu = \frac{x}{\lambda}$ değerleri için nümerik olarak elde edilmiş özdeş tane arayüzey oluk profili elde edilmelidir. δ 'ya karşılık gelen θ değerleri teorik çizimden belirlenmelidir (Şekil 2.18). Böylece katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (2.64)'den elde edilir.

Bolling ve Tiller metodunda ortaya çıkan temel deneysel zorluklar Nash ve Glicksman tarafından teorik olarak çözülmüştür. Bu metot, kurşun için Nash ve Glicksman [47], buz-su için Hardy [48] ve değişik saydam organik maddeler için Jones [49] tarafından kullanılmıştır.



Şekil 2.18. R 'nin üç farklı değeri için δ 'nin θ ile değişimi [47].

Nash ve Glicksman [47] kurşun sisteminde Morris [50] tarafından elde edilen tane arayüzey oluk şekline kendi metotlarını uyguladılar. Morris çalışmasında, kurşun sisteminde tane arayüzey oluk şekillerini elde edebilmek için numuneyi sabit bir sıcaklık gradyentinde ($12\text{ }^\circ\text{C/cm}$) bir saat tuttuktan sonra sistemi aniden katılaştırmış, ve metalografik işlemlerle tane arayüzey oluk şekillerini gözleyerek katı-sıvı arayüzey enerjisini 76 mJ/m^2 olarak elde etmiştir. Bu sonuç kurşun için Stowell [51] tarafından homojen çekirdeklenme teorisi ile elde edilen $74\pm 3\text{ mJ/m}^2$ sonucu ile uyumludur.

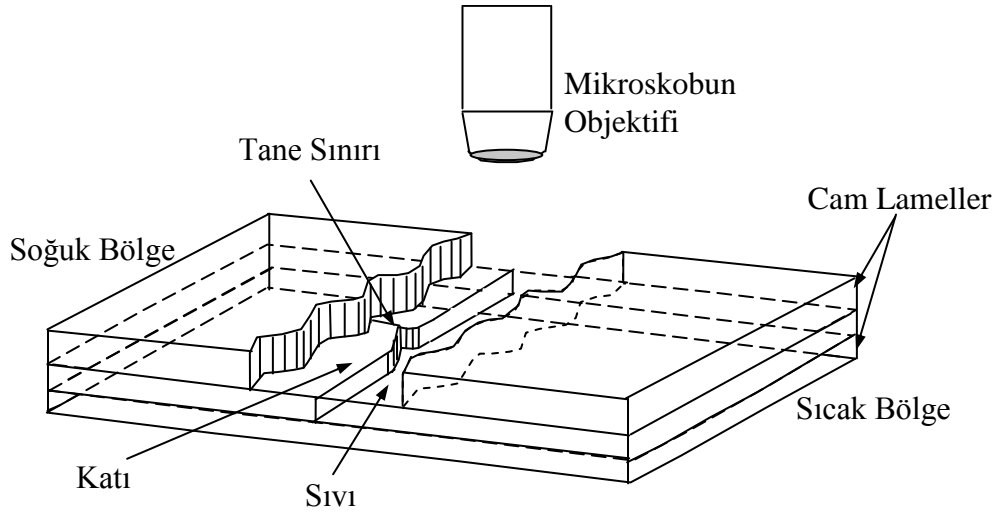
2.2.2.1.3. Yatay lineer sıcaklık gradiyenti metodu

Jones [52] ise saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Şekil 2.19'da görülen deneysel sistemi kurmuştur. Hardy [48] bu metodu buz-su sistemine uygulamış ve buz-su sisteminin katı-sıvı arayüzey enerjisini, $29.1\pm 8\text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur. Bu değer Jones [49] tarafından daha önce tane arayüzey oluk metodunu kullanılarak aynı R değeri için elde edilen $44.0\pm 10\text{ mJ/m}^2$ değerinden çok farklıdır. Her iki ölçüm arasındaki fark G_k ve δ değerlerinin ölçümünde yapılan hatalarla izah edilebilir.

Nash ve Glicksman metodu katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları eşit olmayan sistemlere uygulanabilir. Fakat denge durumunda gözlenmiş tane arayüzey oluk şekillerine uygulanması oldukça karmaşık ve zordur. Nash ve Glicksman, katı-sıvı arayüzey enerjisi değerini güvenilir bir şekilde elde edebilmek için θ^2 'nin

belirlenmesinde δ değerinin 0.25 'den küçük, fakat 0.05 'den büyük olması gerektiğini söylemişlerdir. Aksi takdirde bu yöntemle katı-sıvı arayüzey enerjisi güvenilir sonuçlar vermemektedir.

Singh ve Glicksman [24], Schaefer ve arkadaşlarının [2] geliştirmiş oldukları deneysel metodu kullanarak anizotropik yapıya sahip pivalik asidin simetrik tane arayüzey oluk şekillerini gözlemiş ve katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçların diğer organik malzemeler için elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.19. Saydam organik malzemelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için Jones tarafından kurulan sistem [52]

2.2.2.1.4. Radyal ısı akış tekniği

Saydam olmayan maddeler için tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek mümkün değildir. Saydam organik maddelerin tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözlemek için Schaefer ve arkadaşları [2] tarafından geliştirilen deneysel tekniğin metalik sistemlere uygulamasını Gündüz ve Hunt [22,53,54] yapmıştır. Gündüz ve Hunt saydam olmayan ikili metalik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için radyal ısı akış sistemini kurmuşlar ve geliştirdikleri bu metotla ikili metalik ötektik alaşımların tane arayüzey enerjilerini belirlemişlerdir.

Bu metotta silindirik numune, merkezden ekseni boyunca uzanan merkezi ısıtıcı tel ile ısıtılmış ve numunenin dış kısmı da soğutma sistemi ile soğutularak radyal doğrultuda sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulmuştur. Numune, merkezden, ısıtıcı tel etrafında 0.1-1 mm kalınlığında sıvı olacak şekilde eritilmiştir. Numune sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre (7-14 gün) dengede tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Denge süresince numune üzerindeki sıcaklık ± 0.1 °C hassasiyetinde kontrol edilmiştir. Numune üzerinde düşey doğrultudaki sıcaklık farkının minimum olabilmesi için numunenin alt ve üst kısmına iki adet ısıtıcı yerleştirilmiştir. Denge durumu sağlandıktan sonra merkezi ısıtıcıya verilen güç kesilerek numune ani soğutulmuştur. Soğutulan numune radyal ısı akış fırınından çıkartıldıktan sonra 2.5 cm'lik dilimler halinde enine kesilmiştir. Enine kesilen her bir parça boyuna da kesilerek ikiye ayrılmıştır. Kesilen her bir numune çeşitli metalografik işlemlerden geçirildikten sonra tane arayüzey oluklarını gözlemiştir.

Gündüz ve Hunt [22,53,54] tarafından deneysel olarak elde edilen tane arayüzey oluklarının ısı akış problemi, sınır koşulları ve sıcaklık dağılım şartları ile nümerik olarak çözülmüştür. Yani, Şekil 2.20'den de görüleceği gibi Gibbs-Thomson denklemi y yönünde integre edilerek,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma \int_0^y \frac{1}{r} dy \quad (2.66)$$

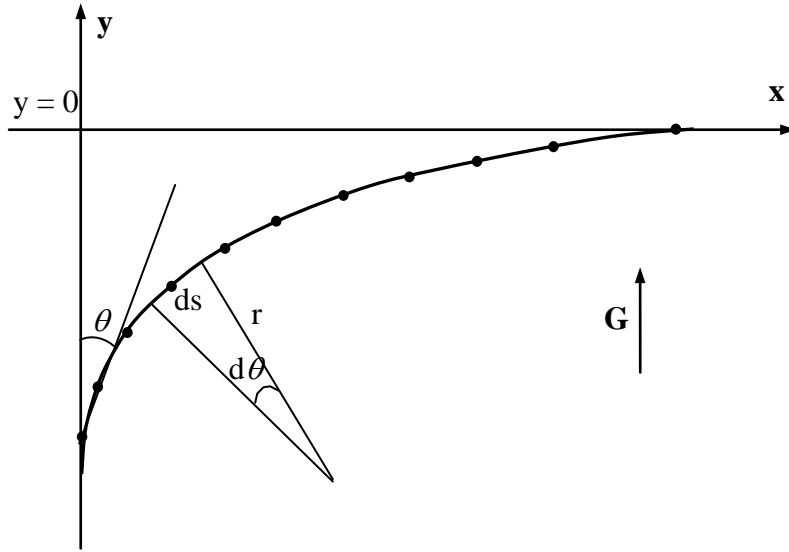
elde edilir. Denklem 2.66'nin sağ tarafı $ds = r d\theta$ şeklinde tanımlanmak suretiyle (s arayüzey boyunca mesafe, θ ise y ile arayüzey arasındaki açıdır) Şekil 2.7 için Denklem 2.66'nin sağ tarafı aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\int_0^y \frac{1}{r} dy = \int_0^y \frac{1}{r} r ds \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{1}{r} r d\theta \cos \theta = \int_{\pi/2}^{\theta} \cos \theta d\theta = (1 - \sin \theta) \quad (2.67)$$

Denklem 2.67'i, denklem 2.66'de yerine yazarsak,

$$\int_0^y \Delta T_r dy = \Gamma(1 - \sin \theta) \quad (2.68)$$

elde edilir. Eğer eğrilik alt soğuması ΔT_r , konumun (y 'nin) bir fonksiyonu olarak biliniyorsa denklem 2.68'un sol tarafı nümerik olarak hesaplanır. Gibbs-Thomson katsayısını bulabilmek için $\int_0^{-y} \Delta T_r dy$ integrali, Trapezium kuralını kullanarak, sınırlı fark metodu (finite difference method) ile çözülmüştür. Denklemin sağ tarafı y ile arayüzey arasındaki açı θ 'nın değerinin ölçülmesi ile hesaplanır. θ ise eğrili arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir. Gündüz ve Hunt [22,53,54] gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirilmiştir. Bu nümerik metot ile Gibbs-Thomson katsayısını hesaplamak için tane arayüzeyinin oluk koordinatlarını, katı fazın sıcaklık gradyentini G_K ve katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları oranı değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Gündüz ve Hunt [22,53,54] Al-Cu, Al-Si, Al-Mg ve Pb-Sn ikili ötektik sistemlerde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.



Şekil 2.20. y ile θ arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanılan tane arayüzey oluk profili [22]

Maraşlı ve Hunt [17] bu tekniği erime sıcaklığı $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki ikili alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmek için geliştirmiş ve ilk defa peritektik bir sisteme uygulamışlardır. Maraşlı ve Hunt [17] aynı zamanda ilk defa farklı fazlara ait tane arayüzey oluklarını birlikte gözleyerek katı-katı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. Maraşlı ve Hunt [17] ayrıca ötektik bileşimde çalışmak suretiyle katı-sıvı arayüzeyinin

çok kısa bir zamanda dengeye gelebileceğini göstermiş ve Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ ötektik ve Al-Ti peritektik sisteminde katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçmüşlerdir.

Aynı deneysel tekniği kullanarak, Keşlioğlu ve arkadaşları [55,56] da Al-Ti peritektik ve Al-Zn ötektik sistemlerinin katı-sıvı arayüzey enerjilerini ölçtüler. Benzer şekilde Akbulut ve arkadaşları [57] In-Bi-Sn üçlü metalik alaşımın, Ocak ve arkadaşları da [58] Al-Cu-Ag üçlü metalik alaşımın katı-sıvı arayüzey enerjilerini belirlediler.

2.2.2.1.5. Düşey lineer ısı akış tekniği

Son zamanlarda Büyük ve arkadaşları [59] kullandıkları Bridgman tipi doğrusal katılaştırma tekniği sayesinde tane arayüzey oluk şekillerini elde etmeyi ve dolayısıyla da katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemeyi kolaylaştırmışlardır. Bu teknikte faz diyagramlarının tek fazlı bölgelerinde çalışılmıştır. Numune Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınında çok düşük hızlarda tek faz büyütülerek katılaştırılmış ve yüksek sıcaklık gradyentinde 4-6 saat dengede tutulmuştur. Yeterince dengede tutulan numune Bridgman tipi doğrusal katılaştırma fırınının soğuk su havuzuna çok hızlı şekilde çekilerek ani soğutulmuş ve numune o anki haliyle katılaştırılmıştır. Bridgman tipi kontrollü katılaştırma fırınından çıkarılan numune çeşitli metalografik işlemler yapıldıktan sonra tane arayüzey oluk şekilleri gözlenmiştir.

Büyük ve arkadaşları elde ettikleri tane arayüzey oluk şekillerinden Gibbs-Thomson katsayısını Gündüz ve Hunt'ın geliştirdikleri nümerik metot ile hesaplanmıştır. Bu metotla elde edilen sonuçların Gündüz ve Hunt'ın uyguladığı radyal ısı akış metoduyla elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür [59].

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

Tablo 2.1 İkili-Üçlü organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerji değerleri (mJ /m²)

Organik Alaşım	Katı Faz	Sıvı Faz	Deneysel		
			Değer	Ref.	Metot
AMPD-NPG	AMPD	NPG	8,5 ± 1,3	[69]	TAO
SCN-CBr ₄	SCN	SCN-CBr ₄	8,80 ± 0,88	[61]	TAO
SCN-PY	SCN	SCN-PY	9,58 ± 0,96	[66]	TAO
SCN-Etanol	SCN	SCN-Etanol	5,77 ± 0,54	[64]	TAO
SCN-DK	SCN	SCN-DK	7,88 ± 0,79	[65]	TAO
SCN-DK	DK	SCN-DK	10,75 ± 0,11	[70]	TAO
SCN-DKB	SCN	SCN-DKB	7,95 ± 0,80	[67]	TAO
SCN-PY	PY	SCN-PY	21,9 ± 3,28	[66]	TAO
SCN-DBB	DBB	SCN-DBB	23,9 ± 3,6	[71]	TAO
SCN- <i>p</i> DKB	<i>p</i> DKB	SCN- <i>p</i> DKB	29,2 ± 4,4	[72]	TAO
NPG-DK	NPG	NPG-DK	8,1 ± 1,2	[68]	TAO
NPG-AMPD	NPG	NPG-AMPD	6,4 ± 1,0	[73]	TAO
NPG-SCN-AMPD	NPG	NPG-SCN - AMPD	8,1 ± 1,2	[74]	TAO
SCN-DBBP	SCN	SCN-DBBP	7,85 ± 1,18	Bu çalışma	TAO

Tablo 2.2. Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri (mJ /m²)

Organik Madde	Teorik		Deneysel		Metot
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	
Benzen	35	[41]	22	[75]	
	20,7	[43]	22 ± 2	[47]	KÇT
			44 ± 10	[76]	TAO
			5	[49]	
Beyaz Fosfor			20,4	[77]	
			10,5 ± 2	[47]	KÇT
			0,93±0,05	[78]	
			0,7	[79]	
Camphen			12±2	[76]	TAO
			12,6	[77]	
			5,3 ± 0,9	[47]	TAO
			5,99	[63]	TAO
Diphenyl			4,43 ± 0,49	[63]	
			6 ± 1	[76]	TAO
			20	[47]	
			50 ± 10	[76]	TAO
Dibromobenzene (DBB)			24	[77]	KÇT
			24,7 ± 3,7	[71]	TAO
Etylene Dibromide			35 ± 7	[80]	TAO
Karbon Tetrabromür (CTB)			10-20	[76]	TAO
			10,7- 21,8	[77]	KÇT
Laurik asit			100 ± 15	[80]	
			99 ± 5	[80]	
Myristik asit			116 ± 10	[81]	
Naphtalin	79	[41]	69	[82]	
			61 ± 11	[76]	TAO
			30,1	[77]	KÇT
Neopentilglükol (NPG)			7,9 ± 1,2	[83]	TAO
Aminomethylpropanediol (AMPD)			8,4 ± 1,27	[84]	TAO
Pyren (PY)			21,9±3,3	[85]	TAO
Pivalik Asit (PVA)			2,67	[62]	
			2,54 ± 0,21	[55]	TAO
			2,84	[49]	FDS
Stearik asit			135, 180	[80]	
			180 ± 10	[80]	
Süksinonitril (SCN)	8,02	[37]	28 ± 5	[47]	
			7,86 ± 0,79	[86]	
			8,94 ± 0,5	[87]	TAO
			28 ±	[76]	TAO
			8,9	[49]	FDS

Tablo 2.2' nin devamı (Saf organik malzemelerin katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri) (mJ /m²)

Organik Madde	Teorik		Deneysel		
	Değer	Ref.	Değer	Ref.	Metot
Su (H ₂ O)	16	[9]	41	[47]	TAO
	38-50	[13]	32,1	[13]	KÇT
	39	[33]	28,3	[88]	KÇT
	52	[41]	16	[89]	DBM
	25	[92]	20 ± 2	[89]	
	10-21	[93,94]	20	[78]	DBM
			45 ± 15	[86]	
				[86]	TAO
			33 ± 3	[86]	KÇT
			15-32	[90]	KÇT
			26,1	[48]	TAO
			29,1 ± 0,9	[76]	TAO
			44 ± 10	[77]	KÇT
			30,8	[91]	
			33,4		

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

Maraşlı ve arkadaşları [60,61] Jones'un deneysel sistemine benzer bir deneysel sistem kurarak saydam organik maddelerden Süksinonitril ve Süksinonitril – Carbon Tetrabromür sistemleri için tane arayüzey oluk şekillerini elde etmiştir. Bayender ve arkadaşları [62,63] ise saydam organik malzemeler için kurulmuş olan bu deneysel sistemi geliştirerek saydam organik maddelerden camphen ve pivalik asit için dengedeki tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan elde ettiler. Uçkan [64]' da aynı deneysel sistemi kullanarak ikili organik alaşımlardan Süksinonitril - Karbon Tetrabromür ve Succinonitril - Etanol sistemlerinin arayüzey enerjilerini tayin etti. Büyük ve arkadaşları [65] Süksinonitril (SCN)–Dikamfor (DK), Akbulut ve arkadaşları [66] Süksinonitril (SCN)–Pyren (PY), Ocak ve arkadaşları [67] Dichlorobenzen (DKB)-Süksinonitril (SCN), Bayram ve arkadaşları Neopentilglikol (NPG)- Dikamfor (DK) [68] ikili saydam organik alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjilerini tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarda Gündüz ve Hunt'ın geliştirdikleri bilgisayar programı kullanarak bu

Gibbs-Thomson katsayıları bulunmuş ve daha sonra da katı-sıvı arayüzey enerjileri ve tane arayüzey enerjileri hesaplanmıştır.

Özetle; bu tez çalışmasında SCN-DBBP ötektik sıvı (SCN-%0,03 mol DBBP) fazıyla dengede bulunan katı SCN fazının tane arayüzey oluk şekilleri yatay doğrusal ısı akış sistemiyle doğrudan gözlenerek bu alaşım sistemlerine ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjileri belirlenmiştir. Dolayısıyla gelecek bölümde deneysel metotlar ve deneysel sistemler hakkında geniş bilgi verilecektir.

BÖLÜM 3

DENEY DÜZENEGİ VE DENEYSEL METOTLAR

3.1. Saydam Maddelerin Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Deney Düzenegi ve Deneysel Metot

Birinci bölümde ayrıntılı bir şekilde belirtildiği gibi maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel olarak tespit etmek oldukça zordur. Bilim adamları arayüzey enerjilerinin tespiti konusu üzerine son elli yılda teorik ve deneysel birçok metot geliştirmişlerdir. Bu metotlar içerisinde maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin deneysel tayininde kullanılan en güvenilir metodun tane arayüzey oluk metodu olduğu görülmüştür. Tane arayüzey oluk metodu, Gibbs-Thomson denkleminin doğrudan uygulamasını içermektedir. Bu metot ilk defa saydam organik maddelere Scheafer ve arkadaşları [2] tarafından, saydam olmayan metalik ikili alaşımlara ise Gündüz ve Hunt [53,54] tarafından uygulanmıştır. Gündüz ve Hunt [53,54], saydam olmayan maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini gözlemleyebilmek için yeni bir deneysel metot geliştirmişlerdir ve tane arayüzey oluk şekli etrafındaki ısı akışını nümerik olarak hesaplamışlardır. Maraşlı ve Hunt [17] ise bu deneysel sistemi yüksek erime sıcaklıkları için (600 °C'nin üzeri) düzenleyerek, katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünün yanında katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümünü de yapmışlardır.

Bu tez çalışmasının amaçlarından birisi SCN-DBBP organik alaşımlarına ait katı-sıvı arayüzey enerjilerini deneysel ölçülmeğdir. Dolayısıyla bu kısımda saydam organik maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümünde kullanılacak olan tane arayüzey oluk şekillerinin doğrudan gözlenmesini sağlayan deney düzenegi detaylarıyla anlatılacaktır ve deneysel metot hakkında bilgi verilecektir.

3.1.1. Saydam maddelerin katı-sıvı arayüzey enerjisinin belirlenmesi için deney düzenegi

Saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek ve katı-sıvı arayüzey enerjisini tayin edebilmek için sıcaklık gradyenti sistemi kullanıldı. Bu deney sistemi;

a) Sıcaklık gradyenti sistemi

b) Sıcaklık ölçme sistemi

c) Görüntü analiz sistemi

olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

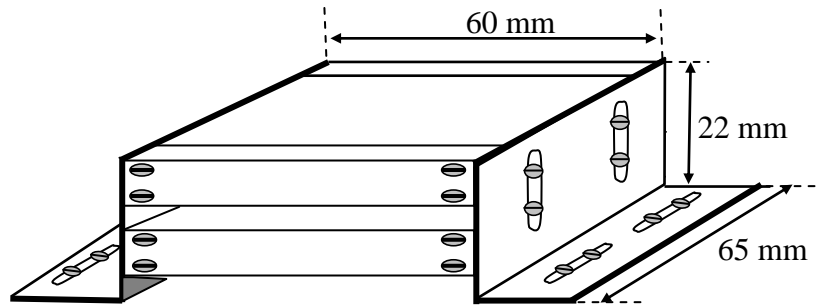
3.1.1.1. Sıcaklık gradyenti sistemi

Saydam organik maddelerde tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için ilk defa Hunt ve arkadaşları tarafından kurulan deney sistemine benzer bir sıcaklık gradyenti sistemi kullanıldı. Bu sıcaklık gradyenti sistemi, soğutucu ve ısıtıcı sisteminden oluşmaktadır. Sabit sıcaklık gradyenti elde edebilmek için deney süresi boyunca ısıtıcı ve soğutucu sistemlerin sıcaklıklarının sabit olması gerekmektedir. Şimdi ısıtıcı ve soğutucu sistemleri ayrı ayrı inceleyelim.

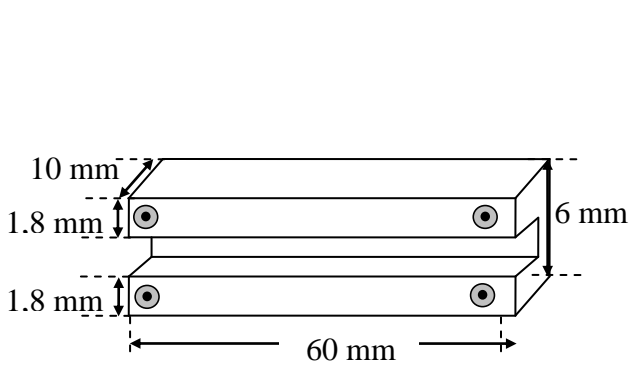
3.1.1.1.1. Isıtıcı sistem

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ısıtıcı sistem 2 adet ana gövde, 4 adet kapak ve 2 adet gövde tutucusu olmak üzere sekiz parçadan meydana gelmektedir. Isıtıcı sistem; yüksek sıcaklık iletimi, oksitlenmeye dayanıklılık ve kolay işlenebilir olması nedeniyle pirinç malzemedен yapıldı. Bu sistem 45 mm boyunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında iki pirinç gövdeden oluşmaktadır. Şekil 3.2a’da görüldüğü gibi gövdelerin ön kısmına pirinç malzemedен yapılmış; 60 mm eninde 6 mm boyunda 10 mm kalınlığında; direnç tellerini yalıtım için ön kapaklar oluşturuldu. Şekil 3.2b’de görüldüğü gibi her bir gövdenin arka kısmına da yine pirinç malzemedен yapılmış; 60 mm eninde, 6 mm boyunda ve 10 mm kalınlığında iki tane arka kapak oluşturuldu. Alt ve üst kapağın her birine ısıtıcı tellerin giriş ve çıkışını sağlamak için 2 mm çapında ikişer tane delik açıldı. Arka ve ön kapaklar ana gövdeye ikişer adet vida ile tutturuldu. Isıtıcı sistemin sıcaklığını termal çiftle ölçmek için ısıtıcı sistemin arka üst kapağına 2 mm çapında ve 30 mm derinliğinde bir delik açıldı. Isıtıcı sistemin numuneye temas etmesi ve homojen bir ısı dağılımı sağlanması için ısıtıcı sistemin alt ve üst yüzeyleri parlatıldı. Her bir gövdenin içine 8 adet, 2 mm çapında delikler açılarak ısıtıcı yatağı oluşturuldu. Bu ısıtıcı yatağının içine 0,5 mm çapında direnç telleri Şekil 3.2c’de görüldüğü gibi

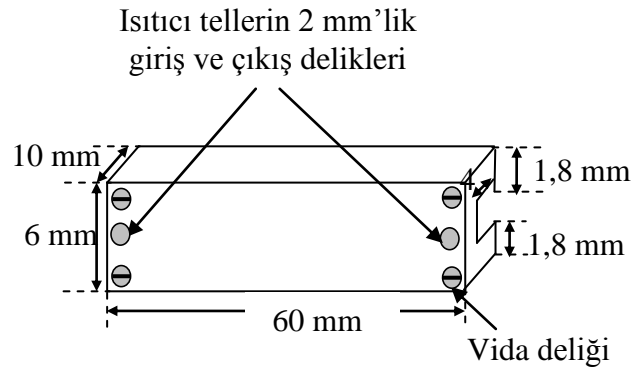
yerleştirildi. Direnç telleri ise iç çapı 0,8 mm, dış çapı 1,2 mm olan alümina tüpler yardımıyla yalıtıldı. Şekil 3.2d’de görüldüğü gibi alt ve üst gövdeyi tablaya tutturmak için 22 mm yüksekliğinde, 19 mm eninde ve 65 mm uzunluğunda köşebentler kullanıldı. Isıtıcı gövdelerini sabit tutmak ve gövdeler arasındaki düşey mesafeyi numune kalınlığına göre ayarlayabilmek için sağ ve sol tutuculara kaydırılabilir vida yuvaları açıldı. Isıtıcı blok 5 mm kalınlığında, 130 mm eninde ve 310 mm boyunda tahta bir tabla üzerine yerleştirildi. Tabla olarak tahta kullanmamızın nedeni ise ısının mikroskoba iletilmesini engellemektir. Isıtıcı sistemin sıcaklığı 905S tipi Eurotherm sıcaklık kontrolcüsü ile $\pm 0,1$ °C aralığında kontrol edildi. Isıtıcı sistemle 400 °C’nin üzerindeki sıcaklıklara çıkılabilesine rağmen, mikroskop objektiflerinin yüksek sıcaklıktan zarar görmemesi için deneylerimizde 250 °C sıcaklığın üzerine çıkılmamıştır.



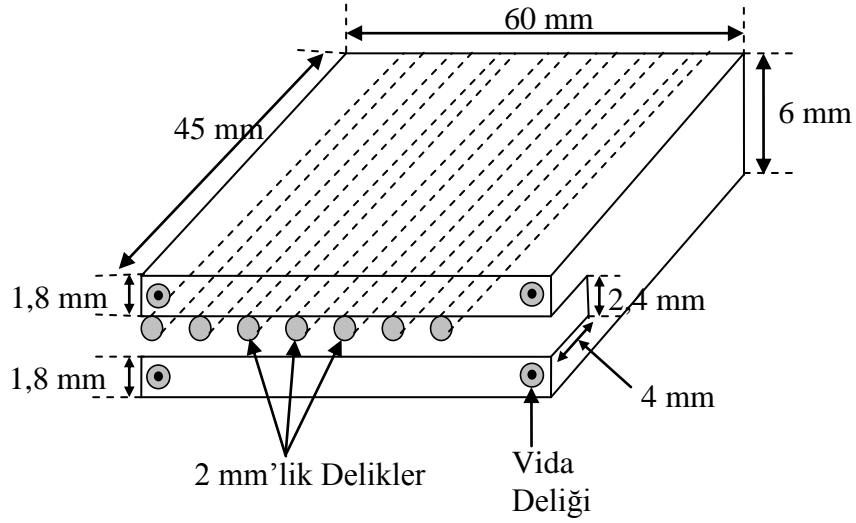
Şekil 3.1. Isıtıcı sistemin genel görünümü



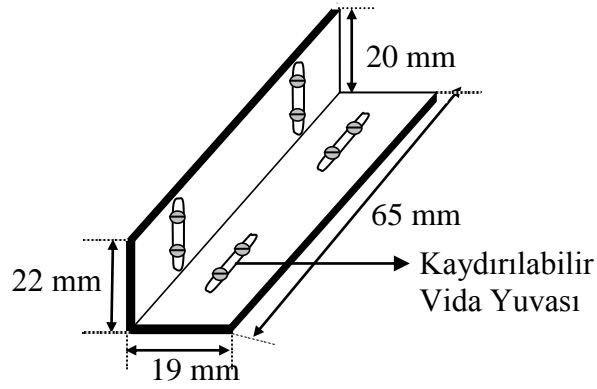
Şekil 3.2a. Isıtıcı gövdenin ön kapağı



Şekil 3.2b. Isıtıcı gövdenin arka kapağı



Şekil 3.2c. Isıtıcı gövdenin şematik gösterimi

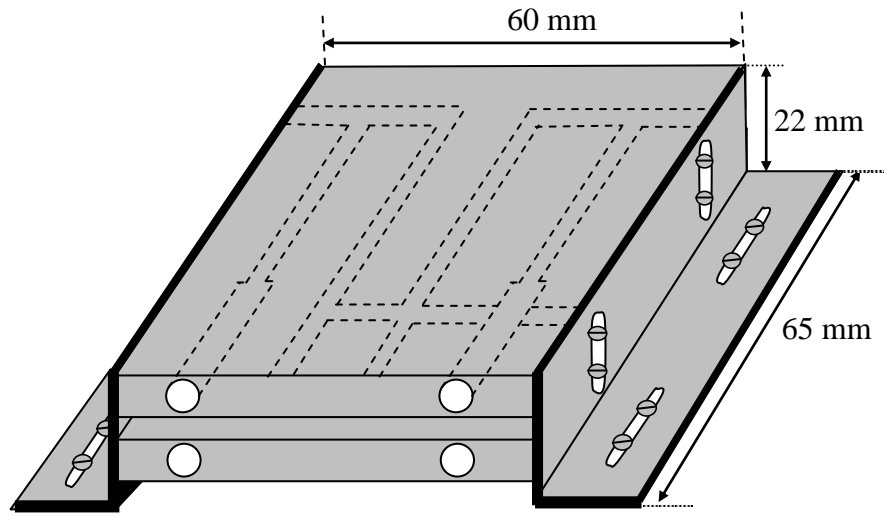


Şekil 3.2d. Gövde tutucusunun şematik gösterimi

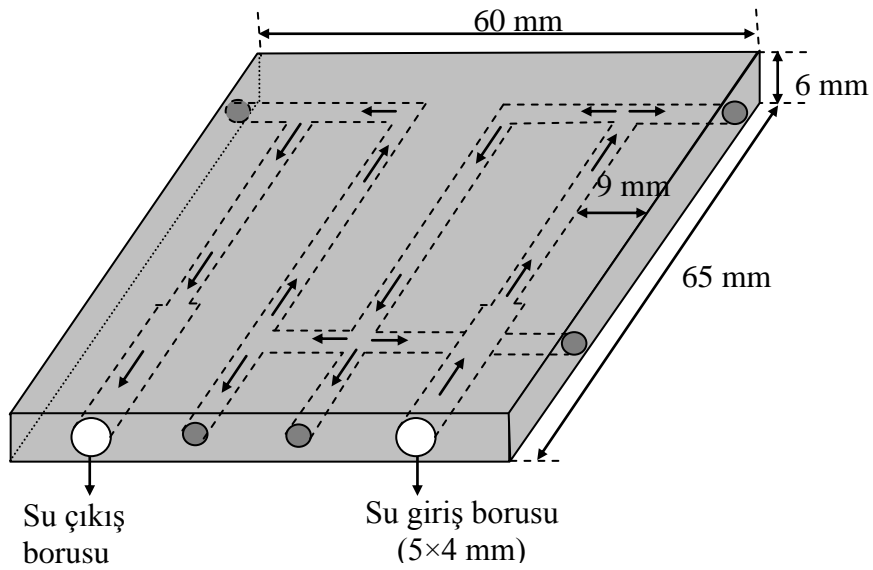
3.1.1.1.2. Soğutucu sistem

Soğutucu sistem, ısıtıcı sisteme benzer şekilde pirinç malzemeden yapılmış olup 2 adet soğutucu gövde ve 2 adet gövde tutucusu olmak üzere 4 parçadan oluşmaktadır (Şekil 3.3a). Şekil 3.3b'de gösterildiği gibi soğutucu gövde, 65 mm uzunluğunda, 60 mm eninde ve 6 mm kalınlığında 2 tane pirinç bloktan yapılmıştır ve her bir bloğa 5 mm çapında su giriş ve çıkış kanalı açılmıştır. Ayrıca homojen soğutma elde edebilmek için 4 mm çapında ve birbirine paralel 4 tane kanal açıldı. Su kanallarının yüksek basınca dayanabilmesi ve suyu sızdırmaması için kanal girişleri kaynak ile kapatıldı. Sadece su giriş ve çıkış delikleri açık bırakılmak suretiyle bu deliklere 3 mm çapında 8 cm uzunluğunda pirinç borular kaynak edildi. Alt ve üst soğutucu blokların numune

tutucusuna tam temasının sağlanması için soğutucu sistemin temas noktaları parlatma setinde parlatıldı. Su geçişini sağlamak amacıyla alt soğutucu bloğun çıkışı ile üst soğutucu bloğun girişi hortum ile bağlandı. Bu şekilde su devir-daimi yapılarak sistem homojen olarak soğutulmakta ve incelenecek numunenin sabit bir sıcaklık gradyentinde tutulması sağlanmaktadır.



Şekil 3.3a. Soğutucu sistemin genel görünümü



Şekil 3.3b. Soğutucu bloğun şematik gösterimi

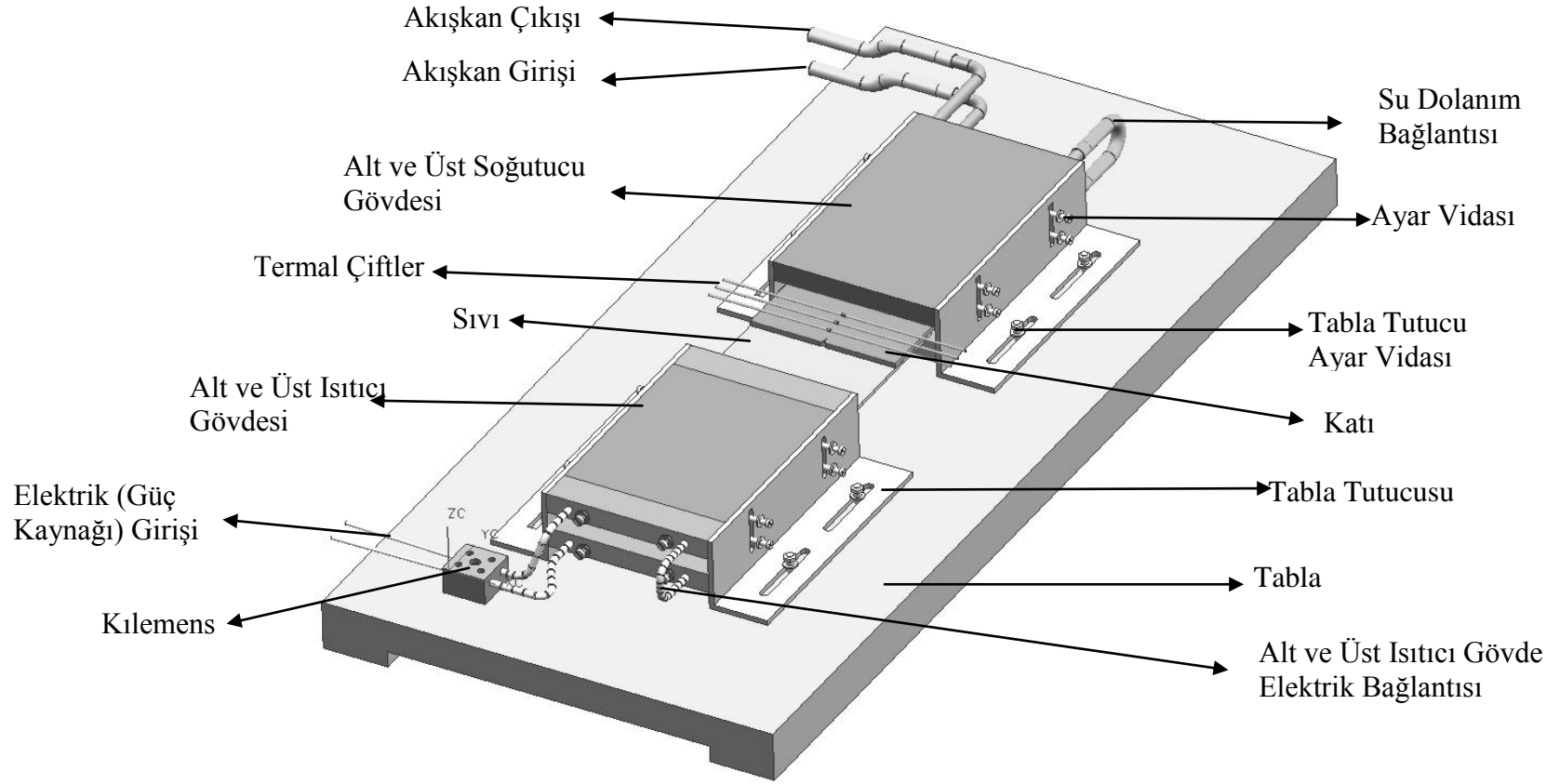
Soğutucu gövdeleri tablaya tutturmak için Şekil 3.2d’de görülen 22 mm yüksekliğinde, 19 mm eninde ve 65mm uzunluğunda pirinç köşebentler kullanıldı. Bu köşebentler ayarlanabilir vida ile soğutucu bloğa monte edildi. Daha sonra bu soğutucu sistem ısıtıcı sistemin monte edildiği tabla üzerine yerleştirilerek sabitlendi. Şekil 3.4’de soğutucu-ısıtıcılı sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü verilmiştir.

Soğutucu sistemin sıcaklığı 9702 model PolyScience tipi dijital su dolanım sistemi ile kontrol edildi. Kullandığımız su dolanım sistemi; 13 litre su kapasitesine sahip olup -40°C ile 200°C arasında sıcaklık kontrolü yapabilmektedir. $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ sıcaklık hassasiyetine sahip dijital LCD grafik özelliğine sahiptir. Su dolanım sistemi; 12-25 litre/dakika pompalama hızına ve 8-18 litre/dakika emme hızına sahiptir.

3.1.1.2. Sıcaklık ölçme sistemi

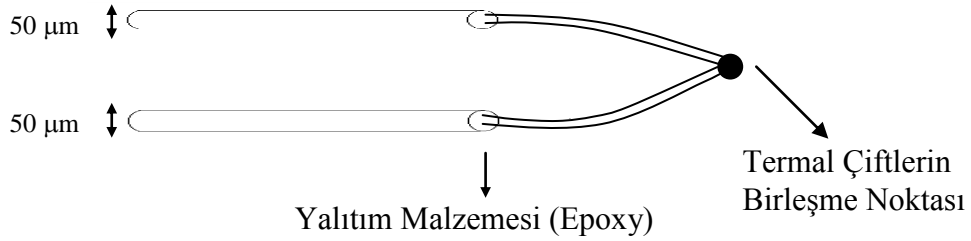
Numune üzerindeki sıcaklıklar K tipi yalıtılmış termal çiftler yardımıyla ölçüldü. Burada termal çiftler hakkında genel bir bilgi vermek faydalı olacaktır. Termal çiftler fırınların ve ısıtılan maddelerin sıcaklıklarının hassas bir biçimde ölçülmesinde ve sıcaklık kontrolü yapan aletlerde kullanılır. Termal çift; iki farklı iletken telden oluşan ve sıcaklık ölçümünde kullanılan iletken tel çiftidir. En yaygın kullanılan termal çiftler Chromel – Alümel (K tipi) ve Platin – Platin %13 Rodyum (R tipi) termal çiftlerdir. Düşük sıcaklıklarda K tipi termal çiftlerinin, yüksek sıcaklıklarda ise R tipi termal çiftlerinin kullanılması daha uygundur. Termal çiftlerin bir uçları oksijen kaynağı veya ark kaynağı ile birleştirilir. Birleştirilen uç sıcaklığı ölçülecek bölgeye yerleştirilirken diğer uçlar referans noktasına yani buz-su karışımı içerisine daldırılır.

Böylece sıcak bölge ile soğuk uçlar arasında bir termoelektrik e.m.k doğar. Termal çiftlerin uçları arasında sıcaklık farkından dolayı oluşan bu potansiyel fark voltmetre ile okunarak (tespit edilen potansiyele karşılık gelen sıcaklık değeri belirlenerek) istenilen bölgenin sıcaklığı ölçülmüş olur. K tipi termal çift için, potansiyel fark-sıcaklık dönüşüm tablosu Ek-1’de verilmiştir.

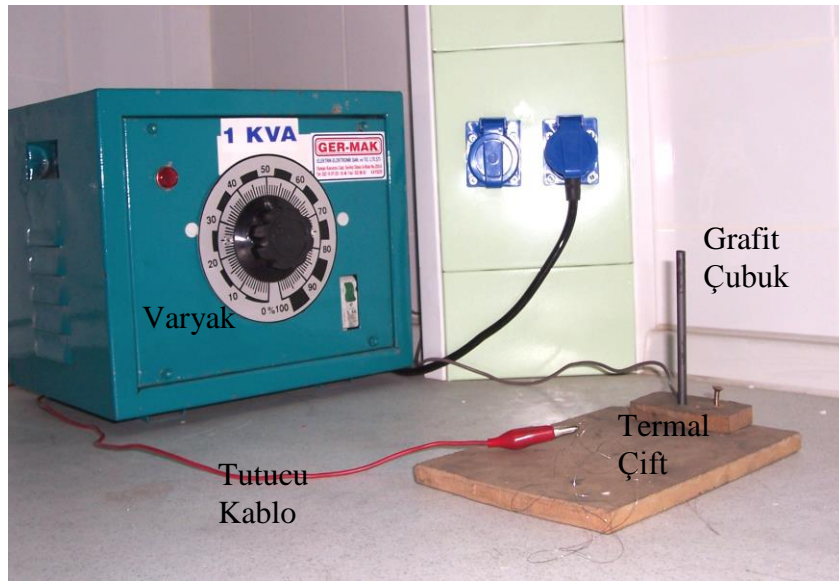


Şekil 3.4. Soğutucu-Isıtıcı sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü

Bu çalışmada 0,05 mm çapında (0,003 mm kalınlığında epoxy yalıtımlı) K tipi Chromel-Alümel (Ni90-Cr10 ve Ni95- Al+Mn+Si5) termal çiftler kullanılmıştır. Farklı alaşımlardan oluşan bu tellerin kaynak yapılmak suretiyle uçlarının birleştirilmesi gerekmektedir. Şekil 3.5’de gösterildiği gibi yalıtılmış özel alaşımlı tellerin birer uçları bir araya getirilerek Şekil 3.6’da gösterilen ark kaynağı makinesiyle kaynak yapıldı. Benzer şekilde üç adet termal çift hazırlanarak numune kalıbı içine yerleştirildi. Böylece alaşımların sıcaklık gradyentini tespit etmekte kullanılacak termal çiftler hazırlanmış oldu ve bilgisayara bağlı *Pico Logger TC08* model Data Logger’a bağlanarak sıcaklık ölçümleri hassas olarak yapıldı.



Şekil 3.5. Epoxy kaplamalı K tipi termal çiftlerin birleşme noktasının şematik gösterimi



Şekil 3.6. Ark kaynak makinesi

3.1.1.3. Görüntü analiz sistemi

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılacak olan tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafları, bilgisayar bağlantılı Olympus DP12 model dijital kamera monte edilmiş Olympus BX51 model optik mikroskobundan oluşan görüntü sistemi vasıtasıyla çekildi ve bilgisayara kaydedildi. Olukların koordinatlarının hesaplanması için kullanılacak fotoğraflar 100'lük objektifle çekildi. Görüntü analiz sisteminin fotoğrafı Şekil 3.7'de görülmektedir.

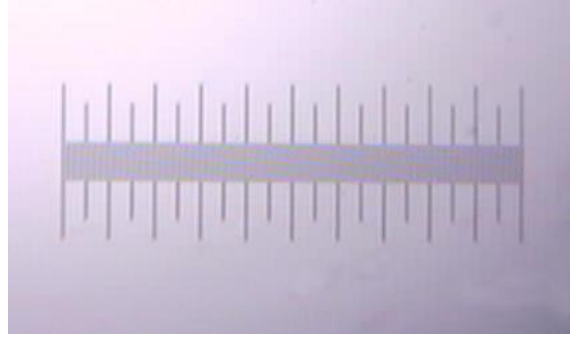


Şekil 3.7. Görüntü analiz sistemi

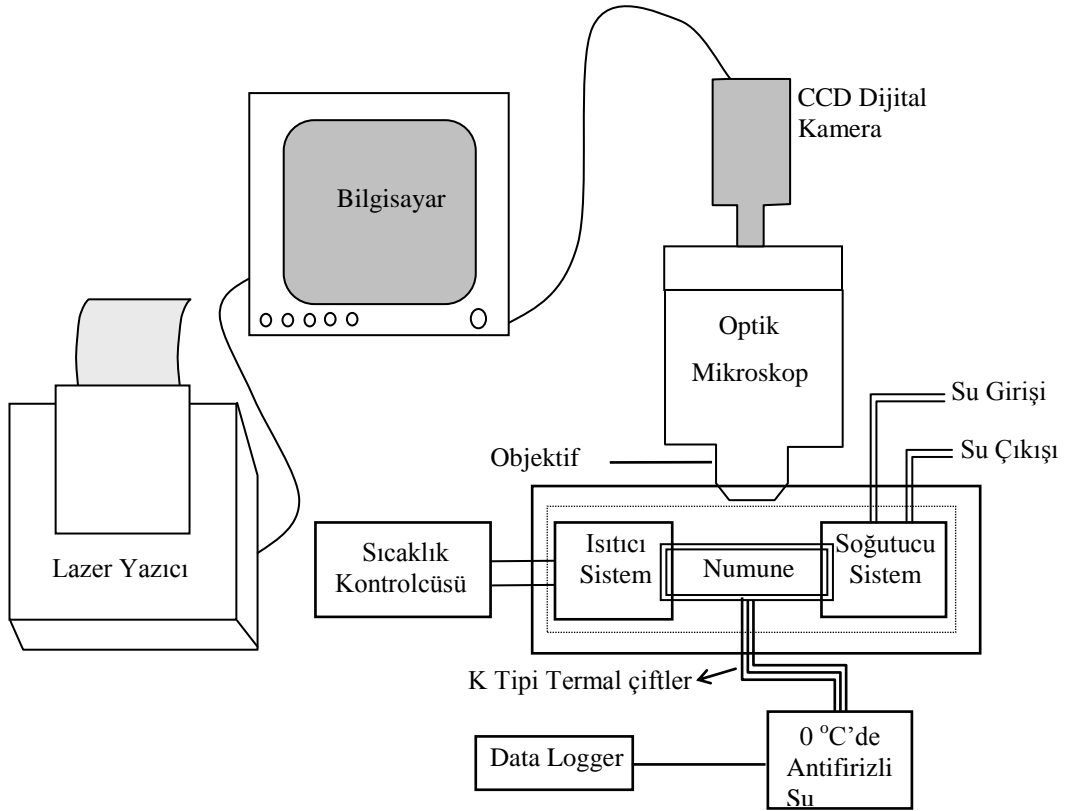
Görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme miktarının belirlenmesi gerekir. Büyütme çarpanı, 10 μm 'lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan mikrometrenin (gratiküla) fotoğrafı yardımıyla hesaplanır.

Görüntü analiz sisteminde kullanılan kamera fotoğraflarının gerçek koordinatlarını bulabilmek için fotoğraf koordinatlarının büyütme faktörüyle çarpılması gerekir. Görüntü analiz sistemindeki Olympus DP12 model dijital kamera kare pikselli olduğundan, yani x ve y yönlerindeki çözünürlükleri aynı olduğundan çekilen fotoğrafların x ve y doğrultularındaki büyütme aynıdır. (x,y) doğrultularında hesaplanan büyütme miktarları ölçülen koordinatlar ile çarpılır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, ölçüm yapılacak fotoğraf hangi objektif ile çekilmiş ise gratiküla, fotoğrafının da aynı objektif ile çekilmesidir. Gratikülanın fotoğrafı Şekil 3.8'de gösterildi. Oluk fotoğrafında belirlenen x ve y koordinatları büyütme faktörü ile çarpıldı ve gerçek koordinatlar elde edildi.

Deney sistemi, görüntü analiz sistemine Şekil 3.9’da gösterilen blok diyagramda olduğu gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Büyütme faktörlerinin hesabında kullanılan gratikulanın yatay doğrultudaki fotoğrafı [95]



Şekil 3.9. Deney sisteminin blok diyagramı

3.1.2. Deneysel metot

Deneysel metot; organik malzeme seçimi, numune hazırlama, tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenmesi ve sıcaklık gradyentinin ölçümü olmak üzere dört ayrı işlemden oluşmaktadır. Bu kesimde bunlar detaylarıyla izah edilecektir.

3.1.2.1. Organik malzemenin seçimi

Bazı organik saydam maddelerin (süksinonitril, camphen, pivalik asit vb.) katılaşması metalik sistemlerin katılaşmasına benzer özellik göstermektedir. Bu maddelere organik analog maddeler denir. Organik analog maddeler metalik maddeler için temel teşkil etmektedir ve araştırmalar öncelikle bu maddeler üzerine yapılmaktadır. Yakın zamanlarda SCN-DBBP saydam organik alaşımına ait faz diyagramı elde edilmiştir (Şekil 4.1). Bu zamana kadar bu alaşımın termofiziksel parametrelerinden Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi belirlenmemiştir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında SCN-DBBP alaşımına ait Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi değerleri elde edildi.

3.1.2.2. Numune hazırlama

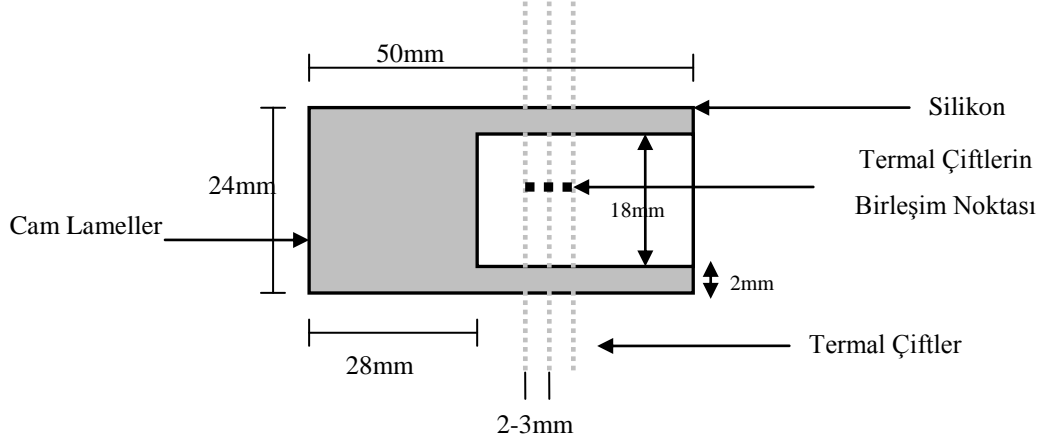
Numune hazırlama iki aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- a) Numune kalıbının hazırlanması
- b) Numune kalıbının doldurulması şeklinde sıralanabilir.

3.1.2.2.1. Numune kalıbının hazırlanması

Kurulan deney sisteminde saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzeyinin denge halinin sağlanabilmesi ve tane arayüzey oluklarının doğrudan mikroskop ile gözlenebilmesi için numune kalıbının saydam maddelerden yapılması gerekir. Bu durumu mümkün kılabilmek için numune kalıpları 24mm × 50mm × 0.15mm ebatlarında cam lamellerden yapıldı. Ayrıca düşey doğrultudaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyuttaki eğriliği ortadan kaldırmak ve erimiş durumdaki saydam

organik alaşımı numune kalıbına doldurabilmek için numune kalıbının yeterince ince olması gereklidir.



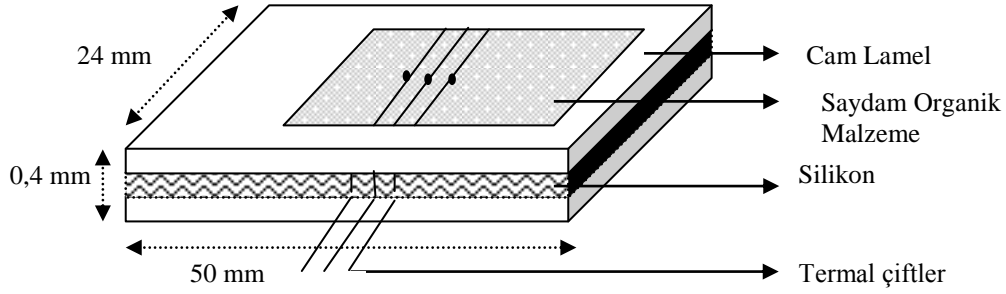
Şekil 3.10a. Numune kalıbının üstten şematik gösterimi

Numune kalıbına organik malzemenin numune doldurma sisteminde dolabilmesi için numune kalıbı Şekil 3.10a'da gösterildiği gibi tasarlandı. Bu şekilde tasarlanan numune kalıbına organik malzeme daha rahat dolmakta ve kalıp içerisinde hava kabarcığı kalmamaktadır. Bu numune kalıbının yapılabilmesi için bir kağıt üzerine ebatları yukarıda belirtilmiş olan cam lamel şeffaf bant yardımıyla sabitlendi. Numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla üç adet K tipi termal çift birbirine paralel olarak 2-3 mm aralıklarla alt lamel üzerinden geçirilip kağıt üzerine sabitlendi. Daha sonra hazırladığımız cam lamelin üst yüzey kenarlarına Şekil 3.10a'da gösterildiği gibi 300 °C'ye dayanıklı silikon sürüldü.

Ardından alt lamelle aynı ebatlarda ikinci bir lamel alt lamelin üzerine kapatılıp hafif bir kuvvet uygulanmak suretiyle yapıştırıldı (Şekil 3.10b). Silikonun kuruması için en az üç saat beklendi. Silikon kuruduktan sonra numune kalıbının dış yüzeyi deney esnasında mikroskopik incelemelerde görüntü netliğinin sağlanması için etil alkol ile temizlendi.

Numune kalıbı hazırlanırken şu hususlara dikkat edilmelidir:

1-) Düşey doğrultudaki ısı akışını minimuma indirmek, üçüncü boyuttaki eğriliği ortadan kaldırmak ve erimiş haldeki organik malzemeyi numune kalıbına doldurabilmek için cam lameller arası mesafe olabilecek en küçük değerde olmalıdır (yaklaşık 80-100



Şekil 3.10b. Numune kalıbının yandan şematik gösterimi

μm). Kullanılan silikon, lamellerin kenarlarından 2 mm kalınlığını aşmayacak şekilde ince ve düzgün yapıştırılmalıdır.

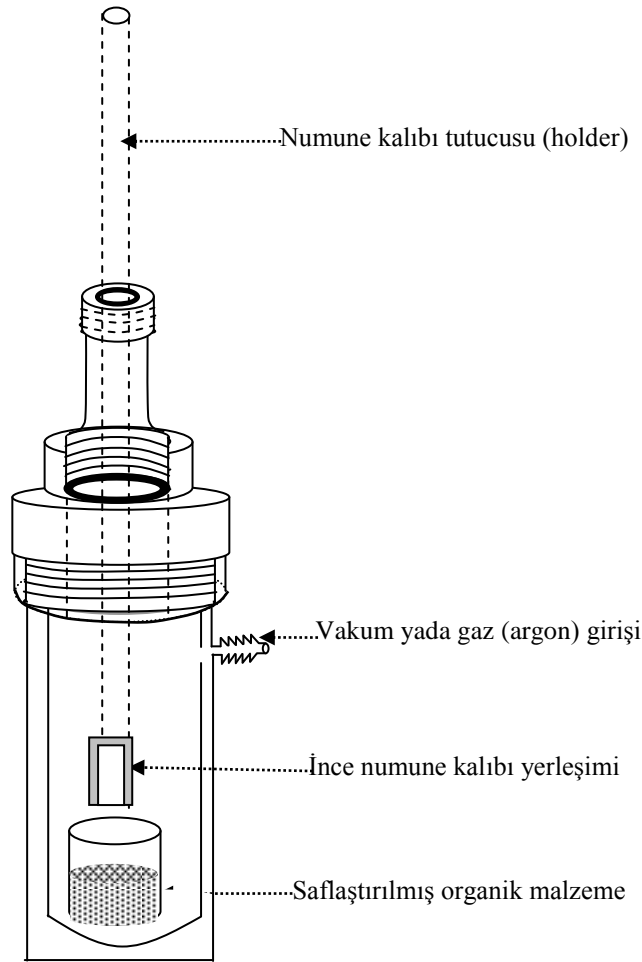
2-) Olukları gözlemleyebilmek ve fotoğraflarını net çekebilmek için numune kalıbının temiz olmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde cam lamel üzerinde kalan kirler alaşımda safsızlığa neden olmakta ve katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin gözlemlenmesine engel olmaktadır.

3-) Katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi tespit edilecek organik malzemenin numune kalıbına tam dolması ve numune kalıbı içinde hava boşluğu kalmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde hava boşlukları sistem üzerindeki sıcaklık gradyentini olumsuz yönde etkilemektedir.

3.1.2.2.2. Numune kalıbının doldurulması

Damıtılmış maddelerin ve alaşımlarının vakumlu ortamda eritilmesi, alaşımın hazırlanması ve numune kalıbının vakumlu ortamda doldurulması için numune doldurma sistemi kuruldu. Numune kalıbı doldurma sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.11'de verilmektedir. Şekil 3.11'de görülen numune doldurma sisteminde doldurulacak olan numune kalıbı numune doldurma sisteminin tutucusuna alüminyum bant vasıtası ile sabitlendi. Ardından ısıtıcının üzerinde bulunan numune doldurma sisteminin içine yerleştirildi. Daha önceden damıtma işleminde doldurulan cam borular numune doldurma sisteminin yan ceplerinden geçirildi ve istenilen miktarda organik malzeme vakum altında eritilip manyetik karıştırıcı vasıtası ile homojen bir şekilde organik

alaşım hazırlandı. Hazırlanan eriyik halindeki alaşımın içine numune kalıbının ucu 5-6 mm kadar daldırılıp bir süre bu şekilde sistemin içinde ısınması için bekletildi. Bu işlemin ardından vakum kapatılıp 10-12 atm basınç değerindeki argon gazı aniden sisteme verildi ve bu basıncın etkisiyle numune doldurma sisteminde bulunan numune kalıbının içine organik alaşım dolduruldu. Ardından argon gazı altında numune kalıbının eriyik halindeki organik malzeme ile teması kesilip belli bir yüksekliğe kadar kaldırıldı ve yaklaşık 10 dakika malzeme kristalleşinceye kadar numune argon gazı altında bekletildi. Numune kalıbındaki malzemenin kristalleşmesinden sonra argon gazı kapatılıp sisteme tekrar vakum verildi ve organik alaşım vakum altında yaklaşık 1 saat katılaşması için bekletildi. Organik malzeme tamamen katılaşınca, çok yavaş bir şekilde tutucu yukarı çekilerek numune kalıbı numune doldurma sisteminin içinden çıkarıldı.



Şekil 3.11. Numune doldurma sisteminin şematik gösterimi

Organik malzeme ile doldurulan numune kalıbı dışarı çıkarıldıktan sonra cam lamelin açık olan ucu silikon ile kapatıldı. Cam lameller üzerinde kalan artık maddelerin tane arayüzey oluklarını gözlemlememizi zorlaştırmaması için alkolle temizlendi. Bununla beraber temizleme anında alkolün numune kalıbının içine kaçmamasına da dikkat edildi. Numune kalıbı yatay sıcaklık gradyenti sistemine yerleştirilerek deneye hazır hale getirildi.

Numune kalıbının hazırlanmasında kullanılan silikonu seçerken yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasına ve kimyasal maddelerle reaksiyon vermemesine dikkat edildi. Çünkü yapıştırıcı olarak kullanılan silikon, arayüzey enerjisini tespit etmek istediğimiz aşamla reaksiyona girerse deneyin güvenilir ve hassas sonuç vermesine engel olur. Bu çalışmamızda 300 °C sıcaklığa dayanıklı ve kimyasal maddelerle reaksiyona girmeyen silikon yapıştırıcı kullanıldı.

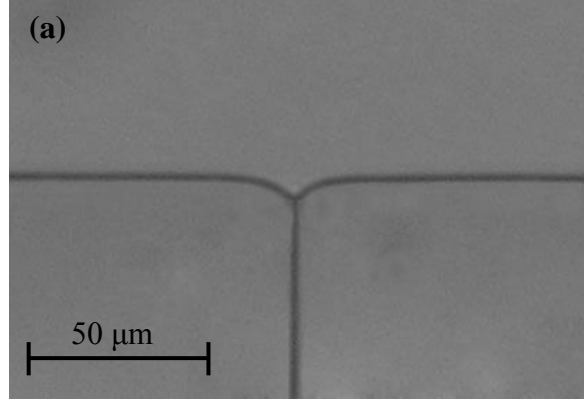
3.1.3. Tane arayüzey oluk şeklinin gözlenmesi

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin ölçümü denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenmesine bağlıdır. Tane arayüzey oluk şekillerini gözlemek için, numunenin bir tarafı sıvı kalınlığı 2-3 mm olacak şekilde eritilir ve diğer tarafı soğutma sistemi ile soğutulur. Dolayısıyla numune üzerinde sabit bir sıcaklık gradyenti oluşturulur. Numune bu sabit sıcaklık gradyentinde malzemenin karakteristiğine bağlı olarak belli bir süre (1-2 gün) tutularak katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır.

Başlangıçta erimiş bölgede katı-sıvı karışık durumdadır. Sabit sıcaklık gradyentinde uzun süre tutularak katı ve sıvı fazların ayrışması ve katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi sağlanır. Denge durumunda katı faz içerisinde sıvı ve sıvı faz içerisinde de katı parçacıkları olmamalıdır. Aksi takdirde ayrışma ve temizlenme olmamıştır. Bu ise arayüzeyin dengeye ulaşmadığının bir göstergesidir.

Denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey oluk şekillerinin fotoğrafı mikroskop üzerine yerleştirilmiş Olympus DP12 model dijital kamera ile çekildi. Şekil 3.12’de ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekli görülmektedir. Denge durumunda meydana gelen çok küçük

sıcaklık azalmasında katı-sıvı arayüzeyi katılaşımakta, sıcaklık artmasında ise arayüzeyde erime olmaktadır. Bu yüzden numune sabit sıcaklıkta tutularak katı-sıvı denge durumu elde edildiğinde katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesiştiği yerde tane arayüzey oluk şekli oluşmaktadır.



Şekil 3.12. Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekli.

3.1.4. Sıcaklık gradyentinin ölçülmesi

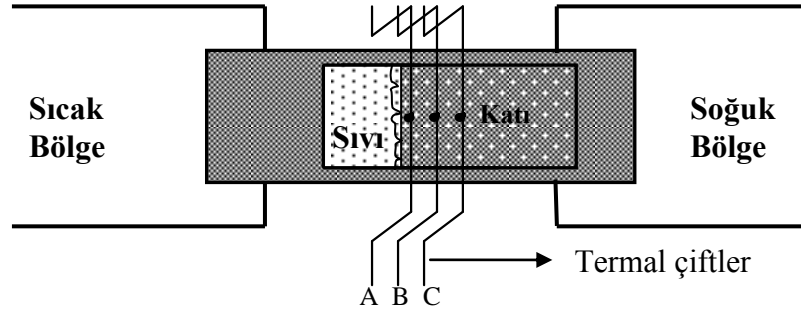
Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluklarından katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplayabilmek için sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi gereklidir. Sıcaklık gradyenti;

$$G_K = \frac{\Delta T}{\Delta X} = \frac{T_A - T_B}{X_A - X_B} \quad (3.1)$$

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

Hazırlanan numune kalıbı içerisine, numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek amacıyla birbirine paralel ve birbirinden 2-3 mm aralıklarla üç termal çift yerleştirildi (Şekil 3.13). Dengeye gelmiş tane arayüzey oluk fotoğraflarının çekimi yapılırken aynı zamanda katı faz üzerindeki sabit sıcaklık gradyentini ölçmek için termal çiftlerin buldukları noktaların sıcaklıkları Data Logger ile kayıt edildi.

Böylece her bir termal çiftin gösterdiği sıcaklıklar ölçülmüş oldu. Termal çiftlerin birbirleri arasındaki mesafeleri tespit etmek için termal çiftlerin fotoğrafı 5×'lik objektifle çekildi.



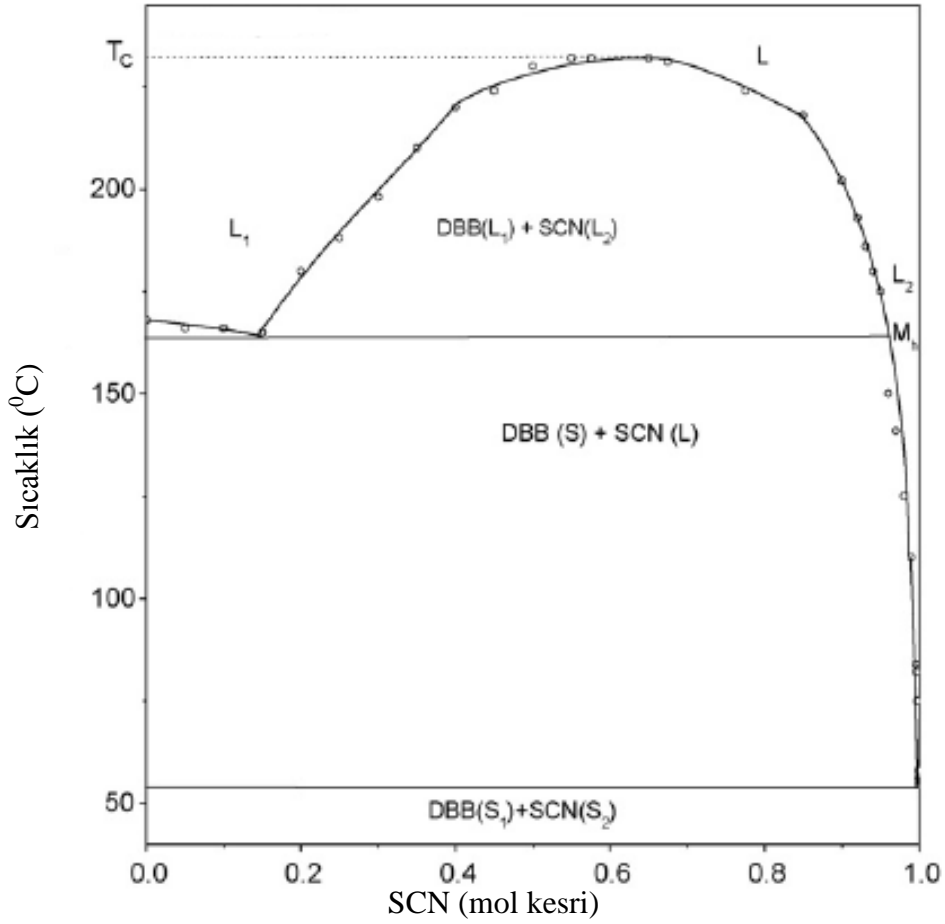
Şekil 3.13. Mikroskop altında incelenen numune kalıbının şematik gösterimi

Termal çiftler arasındaki mesafelerin gerçek değerlerinin bulunabilmesi için mikroskop büyütme oranının bilinmesi gerekir. Büyütme faktörünü hesaplayabilmek için 1 mm'lik bir mikrometre (gratikula) kullanıldı. Mikrometrenin fotoğrafı da yine 5×'lik objektifle çekildi. Böylelikle mikroskopun büyütme oranı tespit edildi. Büyütme oranı kullanılarak *Adobe Photoshop 8.0* programı yardımıyla termal çiftlerin birbiri arasındaki mesafelerin gerçek değerleri tespit edildi. Elde edilen ΔT ve ΔX değerleri Denklem (3.1)'de kullanılarak numune üzerindeki sıcaklık gradyenti belirlendi. Ölçümler sonucunda alınan değerler ve yapılan hesaplamalar 4. bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL BULGULAR

SCN'nin plastik-kristal formu, polaritesi yüksek ortamda çözülmüş çeşitli tuzlarda, yüksek iyonik iletkenlik elde etmek için kullanılır. SCN'nin yüksek difüzyon, plastisite ve çözünme gücü yüksek iyonik iletkenliğe sahip çok sayıda malzemenin hazırlanmasına izin vermektedir. Katı iyonik iletkenler elektrokimyasal cihazlardaki, özellikle lityum pillerindeki [96] uygulama potansiyelinden dolayı aktif olarak aranan bir malzemedir. Çok yakın zamanda Rai [97] tarafından SCN-DBBP ikili organik sistemin faz diyagramı tayin edildi. SCN-DBBP organik alaşımının faz diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. SCN-DBBP ikili alaşımının faz diyagramı [97]

Bu çalışmada SCN-DBBP alaşımının, Gibbs-Thomson katsayısı, katı-sıvı arayüzey enerjisi ve tane arayüzey enerjisi gibi fiziksel parametrelerinin ölçümü yapılmıştır.

4.1. Katı fazların sıcaklık gradyenti değerlerinin ölçümü

Genellikle maddelerin katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayılarının (K_k, K_s) farklı olması, katı fazın sıcaklık gradyentinin sıvı fazın sıcaklık gradyentinden farklı olmasına neden olur. Tane arayüzey oluk şekillerini oluşturan tanelerin katı olması, arayüzey enerjilerinin ölçümünde katı fazın sıcaklık gradyentinin ölçülmesini gerektirmektedir.

Katı ve sıvı fazlarının ısı iletkenlik katsayıları aynı olan maddeler için her iki fazın sıcaklık gradyentleri eşit olacağından her iki faza ait sıcaklık gradyenti de kullanılabilir.

Bu çalışmada sıvı fazın sıcaklık gradyentinden ziyade katı fazın sıcaklık gradyenti ölçüldü. Çünkü sabit bir sıcaklık gradyentinde katı-sıvı arayüzeyinde denge durumunda oluşan oluk şekillerinin eğriliği, katı fazın içerisine doğrudur. Bu nedenle arayüzey enerjisinin tayininde katı fazın sıcaklık gradyenti, G_K kullanılır. Sabit sıcaklık gradyentinde oluşan tane arayüzey oluklarından katı-sıvı arayüzey enerjisini hesaplayabilmek için katı fazın sıcaklık gradyentinin tespit edilmesi gereklidir. Numune üzerindeki sıcaklık gradyentini ölçmek için 50 μm kalınlığında, 3 μm epoxy yalıtımlı en az üç termal çift kullanıldı. Katı fazın sıcaklık gradyentini ölçebilmek için termal çiftler katı faz içinde kalacak şekilde yerleştirilerek katı-sıvı denge durumu sağlandı. Termal çiftlerle sıcaklık dalgalanmalarının olmadığı denge durumunda ölçümler yapıldı. Bu sistemde sıcaklığın sabit tutulması çok önemlidir. Sıcaklık dalgalanmaları katı-sıvı arayüzeyinde, erime veya katılaşmaya neden olarak tane arayüzey oluk şeklini bozar. Sonuç olarak oluk derinliği büyümüş yada küçülmüş olur. Bu ise arayüzey enerjisinin yanlış hesaplanmasına sebep olur. Termal çiftlerin numune kalıbı içerisindeki koordinatları (X_A, X_B, X_C) ve bu noktaların sıcaklıkları (T_A, T_B, T_C) hassas olarak ölçüldü. Dolayısıyla ölçülen X ve T değerleri kullanılarak katı fazın sıcaklık gradyenti Denklem (3.1) yardımıyla hesaplandı.

Sıcaklık gradyentinin tespitindeki toplam belirsizlik G 'nin ölçümündeki yaklaşık hata olarak ifade edilir. Bu ise,

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta T^*}{\Delta T} + \frac{\Delta X^*}{\Delta X} \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada ΔT^* sıcaklığın ölçümündeki belirsizlik, ΔX^* koordinat ölçümündeki belirsizlik, ΔT iki termal çift arası sıcaklık farkı ve ΔX iki termal çift arası mesafedir. Bu çalışmada ΔT^* , ΔX^* , ΔT ve ΔX değerleri sırasıyla $\pm 0,3$ K, ± 10 μm , 6-7 K ve 1500-2000 μm 'dir. İki termal çift sıvı faz içerisinde olacak şekilde katı sıvı arayüzeyi dengeye getirildi. Denge durumu sağlandıktan sonra katı-sıvı arayüzey 8-10 $\mu\text{m}/\text{sn}$ düşük büyüme hızıyla düzlemsel olarak büyütüldü ve katı-sıvı arayüzeyin sıcaklığı her iki termal çiftle ölçüldü. Dolayısıyla termal çiftlerin aynı noktanın sıcaklığını okumadaki farklılık ± 0.2 K olarak ölçüldü. Termal çiftler arasındaki gerçek mesafeyi ölçmekte kullandığımız gratikulanın birbirine yakın iki çizgisi arasındaki mesafe ise ± 10 μm 'dir. Katı faz içerisinde dengeye gelmiş iki termal çiftin ölçtüğü sıcaklıklar arasındaki fark 5-6 K dir. 1500-2000 μm mesafe ise termal çiftler arasındaki mesafedir. Bu sonuçlardan sıcaklık gradyentinin belirlenmesinde yaklaşık % 5 oranında bir hata yapılabileceği hesaplanmıştır.

4.2. Tane Arayüzey Oluk Şekilleri

Tane arayüzey oluk şekillerinin gözlenebilmesi için katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelmesi gerekir. Katı-sıvı arayüzeyinin dengeye gelme koşulları ise Bölüm 2'de detaylı şekilde anlatılmıştır. Bu çalışmada katı SCN fazının ötektik SCN-DBBP sıvı fazıyla dengeye gelmesi için eritilmiş numuneler sabit bir sıcaklık gradyentinde 1-2 gün süreyle tutuldu.

4.2.1. Oluk fotoğraflarının seçimi

Gibbs-Thomson katsayısının ve dolayısıyla katı-sıvı arayüzey enerjisinin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi hesaplamalarda kullanılacak olukların seçimine bağlıdır. Tane arayüzey oluk şekli; arayüzeydeki sıcaklık değişimlerine ve sistemin dengeye gelip gelmemesine bağlıdır. Gibbs-Thomson katsayısını ve katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede kullanılacak tane arayüzey oluk şekilleri seçilirken şu noktalara dikkat edilmelidir;

- i. Katı-sıvı arayüzeyi denge durumunda olmalı yani katı içinde sıvı, sıvı içerisinde katı faz olmamalı,
- ii. Katı-sıvı arayüzeyi düzlemsel olmalı,
- iii. Tane arayüzeyi katı-sıvı arayüzeyine dik olmalı,
- iv. Tane arayüzey oluklarının sağ ile solu birbirine simetrik olmalı,
- v. Tane arayüzey olukları yeterince büyük olmalı.

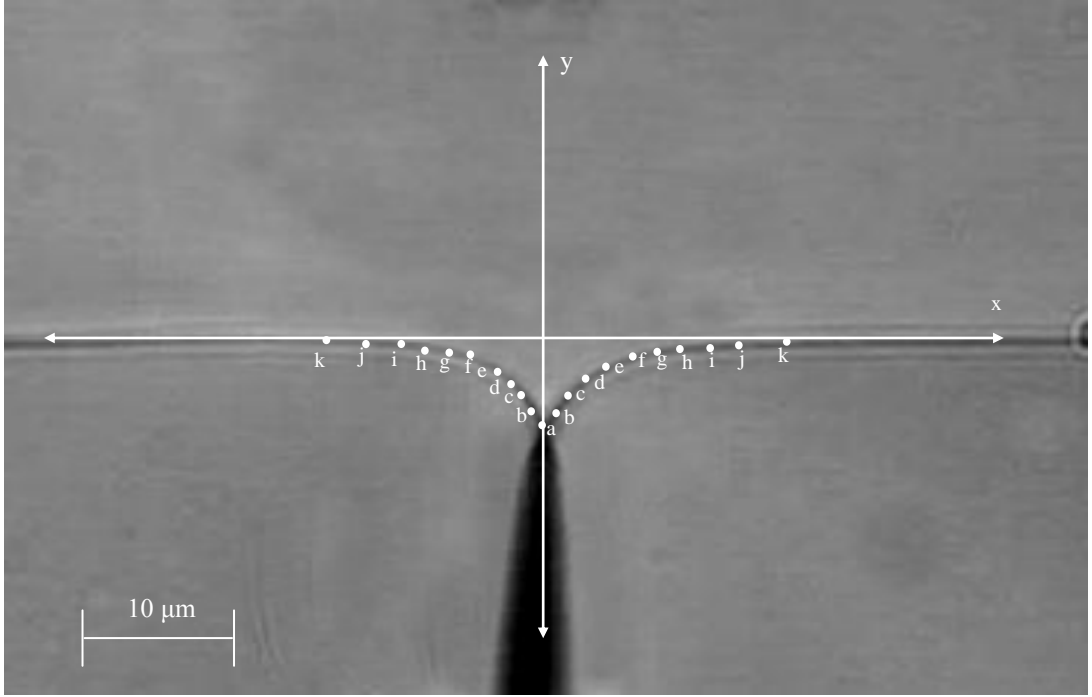
Yukarıda sıralanan özellikleri sağlayan oluk şekillerinin fotoğrafları 100'lük objektifle çekilerek oluk koordinatlarının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir.

4.2.2. Oluk koordinatlarının tayini

Oluk koordinatlarının hassas olarak okunması çok önemlidir. Oluk koordinatlarındaki yanlış okumalar Gibbs-Thomson katsayılarının dolayısıyla katı-sıvı ve tane arayüzey enerjilerinin yanlış hesaplanmasına neden olur. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi oluk fotoğrafı üzerine x ve y referans eksenleri çizilir. Oluğun hem sağ tarafından hem de sol tarafından 11 adet nokta seçilerek bu noktaların referans eksenlerine göre x ve y koordinatları milimetrenin onda biri hassasiyetinde *Adobe Photoshop 8.0* programı yardımıyla okunur. Oluk koordinatlarını okumada çok hassas davranılması gerekmektedir. Çünkü noktalardan birisindeki en küçük bir okuma hatası Gibbs-Thomson katsayısının çok farklı sonuç vermesine neden olmaktadır. Örnek olması sebebiyle Şekil 4.2'de SCN-DBBP sisteminde katı SCN fazına ait oluk fotoğrafı, Tablo 4.1'de bu tane arayüzey oluşuna ait oluk koordinatları verilmiştir.

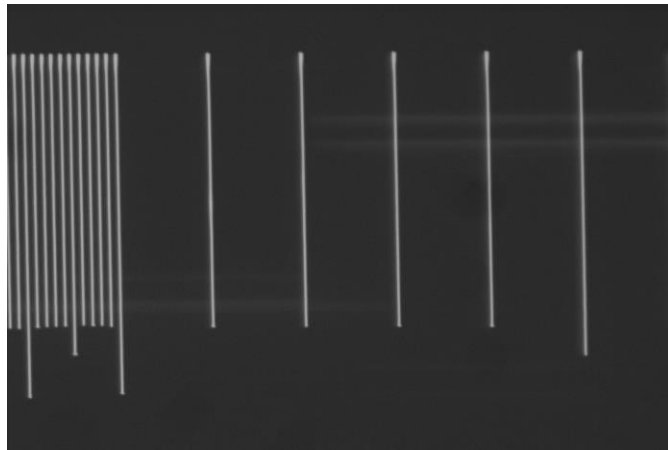
4.2.3. Büyütme çarpanı

Görüntü analiz sistemi yardımıyla çekilen oluk fotoğraflarının gerçek boyutlarının bulunması için büyütme miktarının belirlenmesi gerekir. Büyütme çarpanı, 10 µm'lik eşit dilimlere bölünmüş toplam uzunluğu 1 mm olan mikrometrenin (gratiküla) fotoğrafı yardımıyla hesaplanır.



Şekil 4.2. Tane arayüzey oluk fotoğrafından oluk koordinatlarının belirlenmesi

Görüntü analiz sistemindeki Olympus DP12 model dijital kamera kare pikseli olduğundan, yani x ve y yönlerindeki çözünürlükleri aynı olduğundan çekilen fotoğrafların x ve y doğrultularındaki büyütme aynıdır. (x,y) doğrultularında hesaplanan büyütme miktarları ölçülen koordinatlar ile çarpılır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, ölçüm yapılacak fotoğraf hangi objektif ile çekilmiş ise gratiküla, fotoğrafının da aynı objektif ile çekilmesidir. Gratikülanın fotoğrafı Şekil 4.3'de gösterildi. Oluk fotoğrafında belirlenen x ve y koordinatları büyütme faktörü ile çarpıldı ve gerçek koordinatlar elde edildi.



Şekil 4.3. Büyütme çarpanlarının hesaplanmasında kullanılan mikrometre fotoğrafı

Tablo 4.1. SCN-DBBP alaşımının tane arayüzey oluk fotoğrafından okunan koordinat değerleri

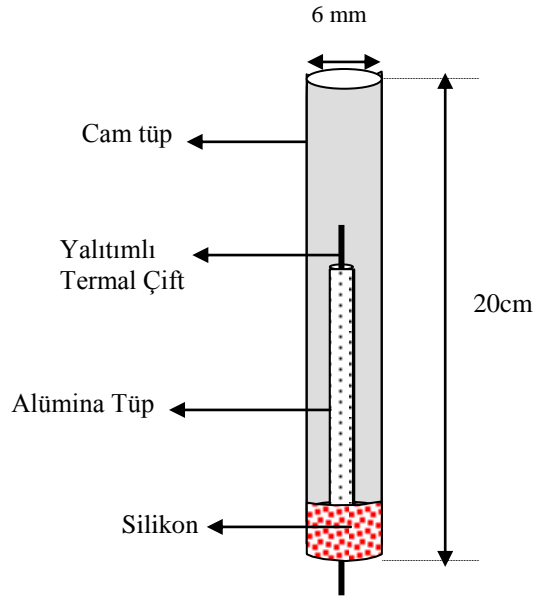
$G_k \times 10^2$ (°C/m)	x Yönündeki Büyütme Oranı	y Yönündeki Büyütme Oranı	Noktalar	OLUĞUN SOL TARAFI		OLUĞUN SAĞ TARAFI	
				RJ (J) (mm)	XK (K) (mm)	RJ (J) (mm)	XK (K) (mm)
22.47	0.000198	0.000198	a	0.0	2.36	0.0	2.36
			b	0.21	1.94	0.19	1.94
			c	0.42	1.61	0.42	1.62
			d	0.69	1.33	0.69	1.36
			e	0.99	1.06	0.99	1.08
			f	1.31	0.83	1.38	0.83
			g	1.75	0.58	1.75	0.56
			h	2.13	0.38	2.13	0.39
			i	2.79	0.25	2.78	0.25
			j	3.18	0.12	3.17	0.11
			k	4.57	0.0	4.54	0.0

Büyütme çarpanının hesaplanması şu şekilde yapıldı. Olukların fotoğrafları 100'lük objektif ile çekildiği için gratikülünün fotoğrafı da önce 100'lük objektif ile çekildi. Önce gratikülünün 100'lük objektif ile çekilen fotoğrafı Adobe Photoshop CS programında açıldı. Bu fotoğraf üzerinde 100 µm mesafenin 50,35 cm geldiği ölçüldü. Basit bir orantı kurularak büyütme çarpanının 0,000198 cm olduğu hesaplandı. Büyütme miktarının hesaplanmasında yapılan muhtemel hata % 0.5 'dir.

4.2.4. Alaşımların sıvısının ısı iletkenliğinin katısının ısı iletkenliğine oranının ölçümü

Bu çalışmada SCN- %0,03 mol DBBP sıvı fazın termal iletkenliğinin aynı bileşime sahip alaşımın katı fazın termal iletkenliğine oranı doğrusal katılaştırma yöntemiyle belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi numune kalıbı her iki ucu açık

20 cm boyunda 6 mm çapında cam tüpten yapıldı. Sıvıdan katı veya katıdan sıvı geçiş eğrilerini gözleyebilmek için termal çifti numune kalıbının düşey doğrultusunda ve tam merkezinde tutmak gerekir. Aksi halde termal çiftlerin cama teması veya yaklaşması katı-sıvı faz geçiş eğrilerini gözlememizi engelleyebilir. Bu problemi gidermek için numune kalıbının açık uçlarından bir tanesi 1-2 cm kalınlığında yüksek sıcaklığa dayanıklı (300 °C) ve organik alaşımlarla etkileşime girmeyen silikon yapıştırıcı ile kapatıldı. Silikon yapıştırıcının kuruması için 8-10 saat beklendikten sonra kapatılan bu uç tam merkezi noktadan ilk önce 1 mm'lik daha sonra 1.2 mm'lik matkap ucuyla delindi. Açılan bu deliğe her iki ucu açık 9 cm boyunda iç çapı 0,8 mm ve dış yarıçapı 1,2 mm olan alümina tüp yerleştirildi ve yapıştırıcı ile sabitlendi. Mineral yalıtkanlı ve metal kaplı 0,5 mm kalınlığındaki K tipi termal çift bu tüpün içerisinden geçirilerek numune kalıbına yerleştirildi ve tüp ile termal çift arasındaki boşluk tekrar silikon ile kapatılarak alaşımın sıvı halde akması engellenmiş oldu. Numune kalıbı doğrusal katılaştırma fırınına düşey doğrultuda yerleştirileceği için numune kalıbının üst kısmı açık tutuldu. Bölüm 2'de anlatıldığı gibi alaşım hazırlandı ve hazırlanan alaşım etüvde ısıtıldı. Eriyen alaşım hazırlanan numune kalıbının açık ucundan dolduruldu ve cam numunede hava kabarcığı kalmamasına dikkat edildi. Sıvı haldeki numunenin katlaşması için beklenildi.



Şekil 4.4. Isı iletkenlik katsayıları oranını ölçmek için tasarlanan numune kalıbı

Daha sonra doldurulan numune kalıbı Şekil 4.5’de çizimi gösterilen kontrollü katılaştırma fırınına yerleştirildi. Numune kalıbı kontrollü doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirildikten sonra fırının sıcaklığı 200-210 °C’ye kadar çıkarıldı ve sıcaklık 905S tipi *Euroterm* sıcaklık kontrolcüsü ile $\pm 0,5$ °C aralığında kontrol edildi. Tespit edilen sıcaklıkta 1 saat tutularak sıcaklığın kararlı hale gelmesi için beklendi.

Daha sonra doldurulan numune kalıbı Şekil 4.5’de çizimi gösterilen kontrollü katılaştırma fırınına yerleştirildi. Numune kalıbı kontrollü doğrusal katılaştırma fırınına yerleştirildikten sonra fırının sıcaklığı 100-110 °C’ye kadar çıkarıldı ve sıcaklık 905S tipi *Euroterm* sıcaklık kontrolcüsü ile $\pm 0,5$ °C aralığında kontrol edildi. Tespit edilen sıcaklıkta 1 saat tutularak sıcaklığın kararlı hale gelmesi için beklendi.

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

$$VL = K_k G_k - K_s G_s \quad (4.2)$$

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

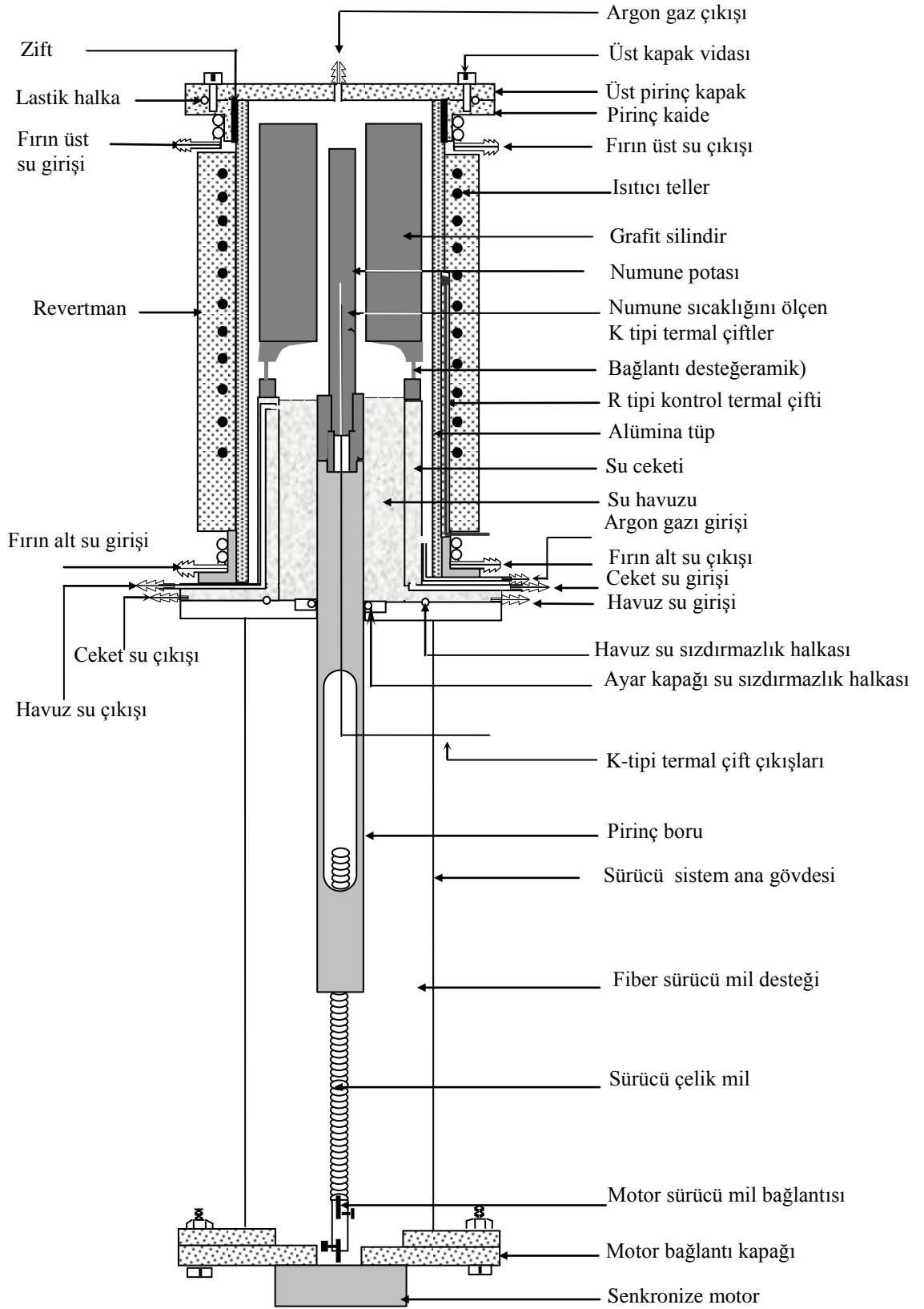
$$K_k G_k - K_s G_s = 0 \quad (4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$R = \frac{K_s}{K_k} = \frac{G_k}{G_s} \quad (4.4)$$

olur.

Numunedeki katı ve sıvı fazlara ait soğuma hızlarının oranı kullanılarak,



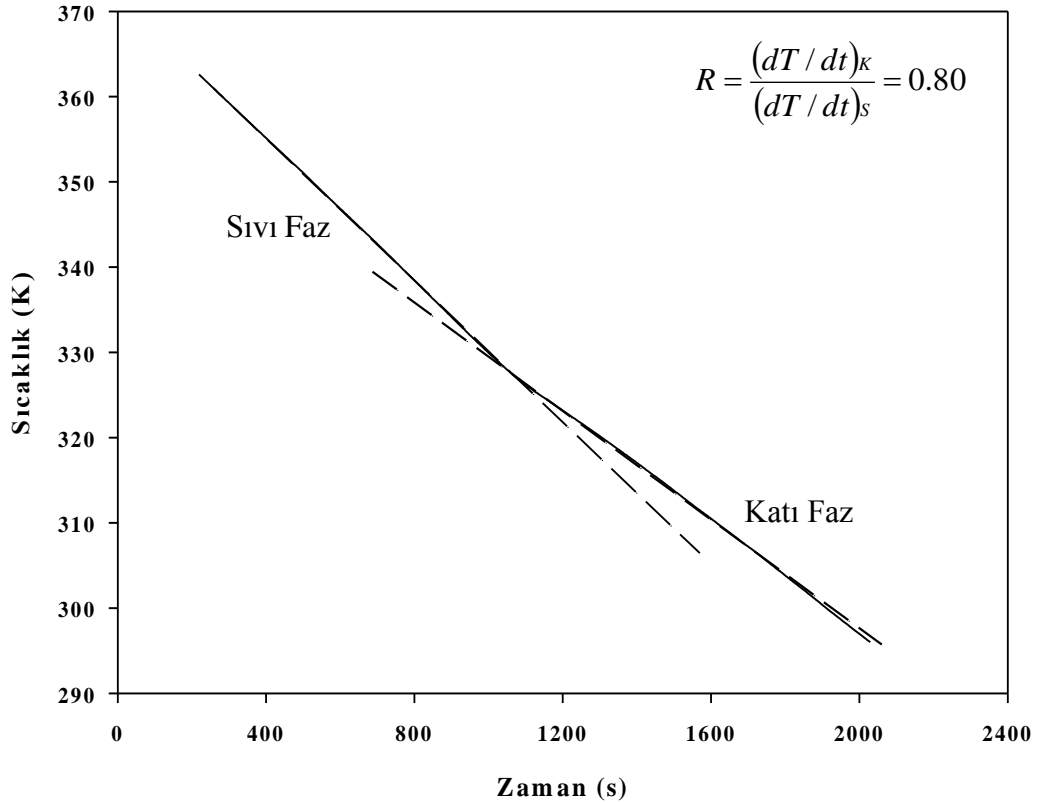
Şekil 4.5. Doğrusal katılaştırma fırınının şematik gösterimi

$$R = \frac{\left(\frac{dT}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \left(\frac{dt}{dy}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \left(\frac{dt}{dy}\right)_s} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k \frac{1}{V_k}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s \frac{1}{V_s}} \quad (4.5)$$

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

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s} = \frac{G_k}{G_s} = \frac{K_s}{K_k} = R \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir. SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının soğuma eğrisi doğrusal katılaştırma yöntemiyle elde edildi. Elde edilen soğuma eğrileri Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının sıvı fazın termal iletkenliğinin aynı bileşime sahip katı fazın termal iletkenliğine oranı soğuma eğrisinden elde edildi ve Tablo 4.2’de verildi.



Şekil 4.6. SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının R oranının tayininde kullanılan soğuma eğrisi

Tablo 4.2. SCN-%0,03 mol DBBP alaşımının erime sıcaklığındaki soğuma eğrisi değerleri.

Sistem	Fazlar	Sıcaklık (K)	$R=K_K/K_S$
SCN-DBBP	Katı (SCN)	327.5	0.80
	Sıvı (SCN-%0,03 mol DBBP)		

4.3. Gibbs-Thomson Katsayısının Hesaplanması

Katı-sıvı arayüzey enerjisi Gibbs-Thomson denkleminde tayin edilir. Gibbs -Thomson denklemi,

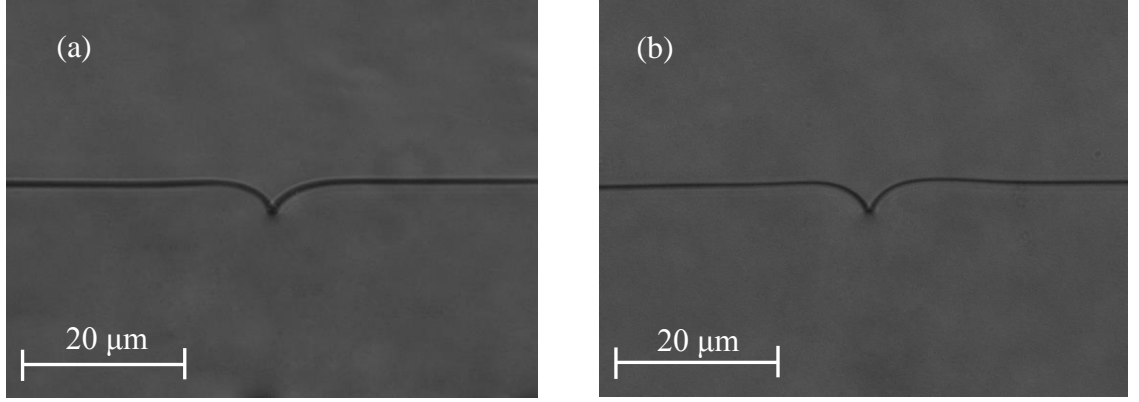
$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Γ Gibbs-Thomson katsayısı, r eğrilik yarıçapı ve ΔT_r eğrilik alt soğumasıdır. Gündüz ve Hunt, Gibbs-Thomson denklemini nümerik olarak çözdüler ve gözlenen herhangi bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısını hesaplayan nümerik bir model geliştirdiler [53]. Q Basic programlama dilinde yazılan ve Gibbs-Thomson katsayısının hesaplamasında kullanılan program Ek-2'de verilmiştir.

Herhangi bir tane arayüzey oluk şekli için ısı iletkenlik katsayıları oranı ($R=K_K/K_S$), katı fazın sıcaklık gradyenti (G_K) ve oluk koordinatları biliniyorsa ölçülen her bir oluk şekli için Gibbs-Thomson katsayısı Gündüz ve Hunt [54] tarafından yazılan bilgisayar programı ile hesaplanabilir.

Bu tez çalışmasında her bir oluğa ait sıcaklık gradyenti ve oluk koordinatları kullanılarak ötektik SCN-DBBP sistemine ait tane arayüzey oluk şekilleri için Gibbs-Thomson katsayıları mevcut bilgisayar programıyla hesaplandı. Bu katsayıların hesaplanmasında her faz için onar adet tane arayüzey oluk şekilleri kullanılmıştır. SCN-

DBBP sistemlerine ait tane arayüzey oluk fotoğrafları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Bu oluk fotoğraflarından bilgisayar programı ile hesaplanan Gibbs-Thomson katsayıları Tablo 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekilleri

Gibbs-Thomson katsayısının belirlenmesinde oluşabilecek deneysel hata, sıcaklık gradyenti ölçümü, ısı iletkenlik katsayıların ölçümü ve oluk koordinatlarının belirlenmesinden gelebilecek hataların toplamı olacaktır.

Daha önceki kesimde belirtildiği gibi sıcaklık gradyenti ölçümünden gelebilecek hata %5, ısı iletkenlik katsayılarının ölçümünden gelecek hata %5 ve oluk koordinatlarının ölçümünden gelebilecek deneysel hata %0,5 dir. Böylece Gibbs- Thomson katsayısını belirlemede oluşabilecek toplam deneysel hata %10 civarında olacaktır.

4.4. Entropi Değişiminin Hesabı

Gibbs-Thomson denklemi;

$$\Gamma = r\Delta T_r = \frac{\sigma_{ks}}{\Delta S^*} \quad (4.7)$$

olarak ifade edilir. (4.7) denkleminden katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilebilmesi için hacim başına entropi değişiminin (ΔS^*) bilinmesi gerekir.

Tablo 4.3. Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait Gibbs-Thomson katsayıları

Oluk No	$G_k \times 10^2$ (K/m)	Gibbs-Thomson Katsayısı Γ (K m)	
		$\Gamma_{sol} \times 10^{-8}$	$\Gamma_{sağ} \times 10^{-8}$
a	24,88	5,6	5,4
b	23,14	4,9	5,4
c	22,45	5,5	5,3
d	22,08	4,8	5,3
e	22,47	5,1	5,6
f	22,31	5,2	5,1
g	21,23	5,2	5,1
h	23,09	5,7	5,8
i	21,04	5,5	5,1
j	26,30	5,5	5,1
		$\bar{\Gamma} = (5,31 \pm 0,53) \times 10^{-8} \text{ K m}$	

Hacim başına entropi değişimi,

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T_E} \frac{1}{V_k} \quad (4.8)$$

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

$$V_k = V_C N_a \frac{1}{n} \quad (4.9)$$

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

SCN-DBBP sistemi için katı fazın molar hacmi ve birim hacim başına düşen entropi değişim değerleri hesaplanmıştır. Burada birim hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde muhtemel hata yaklaşık %5 civarındadır [1]. Katı SCN fazının erime entropsinin hesaplanmasında kullanılan bazı fiziksel parametreler Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait bazı fiziksel özellikler

Özellikler	Sembol	Değerler
Erime noktası	T_M [K(°C)]	327,5 (54,5) ^[98]
Molekül hacmi	V_S (m ³ /mol)	$76,50 \times 10^{-6}$ ^[98]
Entalpi değişimi	ΔH_M (J/mol)	3710 ^[98]
Bileşimin entropisi	ΔS^* (J/K m ³)	$1,48 \times 10^5$

4.5. Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Tayini

Eğer Gibbs-Thomson katsayısı ve birim hacim başına düşen entropi değişim değeri biliniyor veya ölçülebiliyorsa katı-sıvı arayüzey enerjisi denklem (4.7)'den elde edilebilir. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayin edilmesindeki muhtemel deneysel hata Gibbs-Thomson katsayısının ve birim hacim başına düşen entropi değişiminin belirlenmesinde oluşabilecek muhtemel hataların toplamıdır. Dolayısıyla mevcut deneysel çalışmada toplam deneysel hata %15 civarındadır. SCN-DBBP ötektik sıvısıyla dengede bulunan katı SCN fazının katı-sıvı arayüzey enerji değeri denklem (4.7) yardımıyla hesaplandı ve Tablo 4.5'de verildi.

Tablo 4.5. SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri

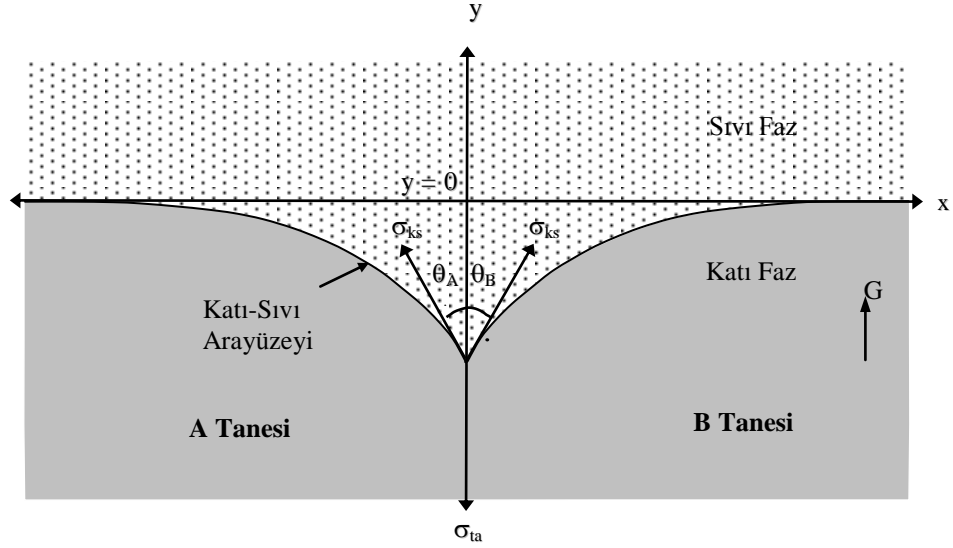
Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	σ_{ks} (deneysel) $\times 10^{-3}$ (Jm ⁻²)
SCN-DBBP	SCN	SCN-%0,03 mol DBBP	7.85 \pm 1.18

4.6. Tane Arayüzey Enerjisinin Hesabı

Eğer katı-sıvı arayüzey enerjisi biliniyorsa denge durumunda katı-sıvı arayüzeyinde oluşan tane arayüzey olduğundan faydalanarak katı-katı ve tane arayüzey enerjileri tespit edilebilir. Şekil 4.8'de gösterilen A ve B taneleri arasındaki katı-katı arayüzey enerjisi,

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ks}^A \cos\theta_A + \sigma_{ks}^B \cos\theta_B \quad (4.10)$$

şeklindedir. Burada θ_A ve θ_B açıları katı-sıvı arayüzey enerjilerinin y eksenine yaptığı açılarıdır. Bu açıları eğri arayüzey üzerindeki komşu noktaların Taylor serisi açılımından elde edilir.



Şekil 4.8. Tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan tane arayüzey oluşu

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

$$\sigma_{ta} = 2 \sigma_{ks} \cos\theta \quad (4.11)$$

formülü ile verilir. Denklem (4.10) ve (4.11)'den görüldüğü gibi $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri küçükse θ 'nın ölçümündeki hatalar σ_{kk} ve σ_{ta} 'nin ölçümünde önemli hatalara sebep olmamaktadır. Buradaki $\theta = (\theta_A + \theta_B) / 2$ değeri bilgisayar programıyla ölçüldü. θ açısının belirlenmesinden gelebilecek hata standart sapmadan %3 olarak belirlendi. Dolayısıyla tane arayüzey enerjisinin hesaplanmasındaki toplam deneysel hata %18 civarındadır. Ölçülen σ_{ks} ve θ değerleri denklem (4.11)'de kullanılarak tane arayüzey enerjileri hesaplandı ve tane arayüzey enerji değerleri Tablo 4.6'da verildi.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi; SCN-DBBP sisteminde SCN-%0,03 mol DBBP ötektik sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazı için ortalama Gibbs-Thomson

katsayısı $\Gamma = (5,3 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ K m}$, katı-sıvı arayüzey enerjisi $\sigma_{ks} = (7,8 \pm 1,1) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ve tane arayüzey enerjisi $\sigma_{ta} = (12,3 \pm 1,9) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ olarak elde edildi.

Tablo 4.6. SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazının tane arayüzey enerjisi değerleri

Sistem	Katı Faz	Sıvı Faz	$\sigma_{ta} \times 10^{-3} \text{ (j m}^{-2}\text{)}$
SCN-DBBP	SCN	SCN-%0,03 mol DBBP	12.34 ± 1.97

BÖLÜM 5

TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 SCN-DBBP Ötektik Sıvı Fazıyla Dengede Bulunan Katı SCN Fazının Gibbs-Thomson Katsayısı, Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi ve Tane Arayüzey Enerjisi Değerleri

Katı-sıvı arayüzey enerjisinin tespitinde kullanılan en yaygın deneysel metot tane arayüzey oluk metodudur. Bu metotta sabit bir sıcaklık gradyentinde katı ile sıvı faz dengede tutulur, denge durumunda katı-sıvı arayüzeyi ile tane arayüzeyinin kesişim bölgesinde oluşan tane arayüzey oluk şekilleri gözlenir. Gözlenen oluk şekillerinden katı-sıvı (σ_{ks}), katı-katı (σ_{kk}) ve tane arayüzey (σ_{ta}) enerjileri tayin edilir. Denge halinde oluk şekillerini elde edebilmek, sıcaklık gradyentini hassas olarak ölçebilmek ve oluk koordinatlarını tespit edebilmek katı-sıvı arayüzey enerjisini belirlemede en önemli faktörlerdir. İkili ve üçlü saydam organik alaşımlarda tane arayüzey oluk şekillerini doğrudan gözleyebilmek için bir deneysel sistem kuruldu. Bu sistemle sabit sıcaklıkta denge durumunda oluşan oluk şekillerinin fotoğrafları çekilebilmekte ve gözlenen her bir oluk şekline ait sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçülebilmektedir. Gözlenen tane arayüzey oluk şekilleri ve ölçülen fiziksel parametreler kullanılarak fazlara ait Gibbs-Thomson katsayıları, katı-sıvı arayüzey enerji değerleri ve tane arayüzey enerji değerleri deneysel olarak belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada SCN-DBBP ötektik sıvı fazıyla dengede bulunan katı SCN fazına ait tane arayüzey oluk şekilleri doğrudan gözlenerek her bir oluğun katı fazının sıcaklık gradyenti hassas olarak ölçüldü. Ötektik SCN-DBBP sıvısının termal iletkenlik değeri katı SCN fazının termal iletkenlik değerine oranı yani R değeri doğrusal katılaştırma yöntemiyle elde edildi. Ölçülen oluk koordinatları, sıcaklık gradyenti ve R değerleri kullanılarak mevcut bilgisayar programıyla ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazının ortalama Gibbs-Thomson katsayısı değeri $(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-8}$ K m olarak hesaplandı. Katı SCN fazının fiziksel parametrelerinden biri olan erime entropisi değeri, $1,48 \times 10^5$ J /K m olarak hesaplandı. Ortalama Gibbs-Thomson katsayısı, erime noktalarındaki entropi değişim ve katı-sıvı arayüzey

enerjilerinin y eksenini ile yaptığı açı değerleri kullanılarak ötektik SCN-DBBP sıvı fazıyla dengede bulunan katı SCN fazına ait katı-sıvı arayüzey enerjisi $(7,8 \pm 1,1) \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ ve tane arayüzey enerjisi $(12,3 \pm 1,9) \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ olarak hesaplandı.

Tablo 5.1. Saf SCN ve ötektik SCN-DBBP sıvısıyla dengeye gelmiş katı SCN fazı için teorik ve deneysel olarak hesaplanan katı-sıvı arayüzey enerjisi değerleri

Katı Faz	Sıvı Faz	Turnbull $\sigma_{KS}^{(teorik)} \times 10^{-3}$ (Jm^{-2})	$\sigma_{KS}^{(deneysel)} \times 10^{-3}$ (Jm^{-2})
SCN	SCN	8,08	$7,9 \pm 1,2^{[83]}$
SCN-%0,03 mol DBBP	SCN-%0,03 mol DBBP	-	$7,85 \pm 1,18^{[Bu \text{ Çalışma}]}$

SCN-DBBP ötektik sisteminden elde edilen deneysel sonuçlar literatürdeki benzer katı fazlar için elde edilen verilerle mukayesesi Tablo 5.2’de verilmiştir. Tablo 5.2’den de görüldüğü gibi elde edilen sonuçların literatürdeki deneysel verilerle uyumlu olduğu gözlemlendi.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında lineer ısı akışı tekniğiyle saydam organik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü %15 deneysel hatayla ölçülmektedir.

Lineer sıcaklık gradyenti sistemiyle saf ve çoklu saydam organik alaşımların katı sıvı arayüzey enerjilerinin belirlenmesinin yanı sıra ileri ki çalışmalarda;

- Kontrollü doğrusal katılaştırma yapılarak mikroyapı parametreleri ile katılaştırma parametreleri arasındaki ilişki,
- Isı iletiminin kristal yapılara göre değişim göstermesi,
- Kristal büyütme hızının ısı iletimine etkisi,
- Mevcut olan deneysel sistem daha da geliştirilerek katı-sıvı arayüzey enerjilerinin yönelime bağlılığı, gibi konular ayrıca incelenebilir.

Tablo 5.2. Katı SCN fazı için Γ , σ_{ks} , σ_{ta} değerlerinin literatürle karşılaştırılması

Katı Faz (% mol)	Sıvı Faz (% mol)	Sıcaklık (K)	$V_K \times 10^{-6}$ (m ³ /mol)	τ_{ort}	Kristal Yapı	$\Gamma \times 10^{-8}$ (Km)	$\sigma_{SL} \times 10^{-3}$ (Jm ⁻²)	$\sigma_{gb} \times 10^{-3}$ (Jm ⁻²)	Referans
SCN	SCN	331,23		0,33		$5,43 \pm 0,27$	$7,86 \pm 0,79$	$15,03 \pm 1,95$	[61]
				0,37		$6,2$	$8,94 \pm 0,50$	$15,95$	[2]
				0,36		$6,1$	$8,90$	-	[47]
SCN	SCN-4 CTB	318,15		0,35		$5,56 \pm 0,28$	$8,80 \pm 0,88$	$16,51 \pm 2,15$	[61]
SCN	SCN-1,8 DBB	325,65		0,33		$5,47 \pm 0,60$	$8,12 \pm 1,22$	$15,19 \pm 2,58$	[99]
SCN	SCN-25,6 PY	326,45	76,50	0,32	bcc	$5,21 \pm 0,26$	$9,58 \pm 0,96$	$18,30 \pm 2,38$	[100]
SCN	SCN-5,71 DCB	319,15		0,34		$5,43 \pm 0,27$	$7,95 \pm 0,80$	$14,77 \pm 1,77$	[67]
SCN-0,16 DC	SCN-13,9 DC	311,50		0,34		$5,39 \pm 0,27$	$7,88 \pm 0,79$	$14,95 \pm 1,79$	[65]
SCN	SCN-9,55 NPG	317,10		0,34		$5,43 \pm 0,50$	$8,09 \pm 1,21$	$14,22 \pm 2,28$	[101]
SCN	SCN-0,03 DBBP	327,5		0,32		$5,3 \pm 0,5$	$7,8 \pm 1,1$	$12,3 \pm 1,9$	Bu çalışma

EK-1**K Tipi (Nikel-Krom/Nikel-Alüminyum) Termal Çiftin
Uluslararası Referans Tablosu**

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
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	6057	6097
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	8139	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

EK-2

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

```

20  DEFINT I-L, N, S, W: INPUT "FILE"; F$: INPUT "RA"; RA
23  READ W, L, SK: DATA 11,23,5: PRINT "W,L,SK,RA"; W; L; SK; RA
24  N = L * W: PRINT "N"; N; : DIM D(253, 12), Y(253), B(23), RJ(11), XK(23)
25  INPUT "FROM DISC=1,ENTER DATA=2"; J: IF J = 1 THEN GOSUB 2220:
    INPUT "2 COR XK"; ZK: INPUT "2 COR RJ"; ZJ: FOR K = 1 TO L: XK(K) =
    XK(K) * ZK: NEXT: FOR J = 1 TO W: RJ(J) = RJ(J) * ZJ: NEXT ELSE GOTO 40
30  INPUT "DIRECT=1,INDIRECT=2,CALCULATE A=3,STOP=4"; J
32  IF J = 1 THEN GOTO 70
34  IF J = 2 THEN GOSUB 3220: GOTO 3380
36  IF J = 3 THEN GOSUB 3220: GOTO 6010
    IF J = 4 THEN STOP
40  INPUT "COR RJ(J)"; C: INPUT "COR XK(K)"; B: INPUT "G"; G: FOR J = 1
    TO W: PRINT "RJ("; J; ")"; : INPUT RJ: RJ(J) = RJ * C: PRINT "X("; J; ")"; :
    INPUT X: XK(J + SK - 1) = -X * B: NEXT J
43  PRINT "RJ(J)", "-X(J)": FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J), XK(J + SK - 1):
    NEXT
45  FOR K = W + SK TO L: XK(K) = 4 * XK(K - 1) - 3 * XK(K - 2): NEXT
50  FOR K = SK TO 1 STEP -1: XK(K) = XK(K + 1) - 1.5 * (XK(K + 2) - XK(K +
    1)): NEXT
55  X = XK(W + SK - 1) - XK(1) * 2 + XK(2): FOR K = 1 TO L: XK(K) = XK(K)
    + X: NEXT
60  T1 = -XK(SK + W - 1) * G: T2 = (XK(L) * 2 - XK(L - 1) - XK(SK + W - 1)) * G /
    RA
65  GOSUB 1860: GOSUB 1280
70  FOR K = 1 TO L: PRINT XK(K); : NEXT
75  PRINT : FOR J = 1 TO W: PRINT RJ(J); : NEXT
100 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
120 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
140 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 200
160 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 200
180 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
200 C1 = HE + HW
220 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * RJ(2): D = 0: C = 2 * C1 / HN: GOTO
320
260 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = 2 * HS: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
    GOTO 320
280 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
300 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
320 B = A1 / HE: A = A1 / HW
340 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
360 E = A + B + C + D
380 IF K = 1 THEN Y(I) = -A * T1: A = 0: GOTO 440
420 IF K = L THEN Y(I) = -B * T2: B = 0

```

```

440 B(1) = A: B(W) = D: B(W + 1) = -E: B(W + 2) = C: B(W + W + 1) = B
480 FOR KK = 1 TO W: II = I - W - 1 + KK: IF II < 1 OR B(KK) = 0 GOTO 520

500 Z = B(KK) / D(II, 1): Y(I) = Y(I) - Y(II) * Z: FOR JJ = 1 TO W + 1: T = KK +
JJ - 1: B(T) = B(T) - D(II, JJ) * Z: NEXT
520 NEXT: FOR JP = 1 TO W + 1: D(I, JP) = B(JP + W): B(JP + W) = 0: B(JP) = 0:
NEXT: B(W + 1) = 0: A = N - 1: PRINT Q; 1018, A; : NEXT
540 NEXT K
560 FOR K = N TO 2 STEP -1: FOR I = K - 1 TO K - W STEP -1: IF I < 1 OR D(K,
1) = 0 THEN GOTO 580 ELSE Y(I) = Y(I) - Y(K) * D(I, K - I + 1) / D(K, 1)
580 NEXT: NEXT
600 FOR I = 1 TO N: IF D(I, 1) = 0 THEN GOTO 620 ELSE Y(I) = Y(I) / D(I, 1)
620 NEXT
625 GOSUB 680: GOTO 6010
680 I = 0: A = 3
700 IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
720 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
740 FOR K = 1 TO KK: I = I + 1: C$ = C$ + MKS$(Y(I)): NEXT: LSET A$ = C$:
PUT 1, A: CLOSE : A = A + 1: IF I <> N GOTO 700
760 RETURN
1280 OPEN "R", 1, F$, 255
1300 FIELD 1, 255 AS A$
1320 C$ = "": FOR K = 1 TO L: C$ = C$ + MKS$(XK(K)): NEXT
1340 FOR J = 1 TO W: C$ = C$ + MKS$(RJ(J)): NEXT
1360 C$ = C$ + MKS$(TB): C$ = C$ + MKI$(PT)
1380 LSET A$ = C$
1400 PUT 1, 2: CLOSE
1420 RETURN
1860 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: C$ = ""
1862 A = W: GOSUB 1870: A = L: GOSUB 1870: A = SK: GOSUB 1870: A = G:
GOSUB 1870
1864 A = RA: GOSUB 1870: A = T1: GOSUB 1870: A = T2: GOSUB 1870: A = TH:
GOSUB 1870
1866 A = SJ: GOSUB 1870
1868 LSET A$ = C$: PUT 1, 1: CLOSE : RETURN
1870 C$ = C$ + MKS$(A): RETURN
2220 OPEN "R", 1, F$, 255: FIELD 1, 255 AS A$: GET 1, 1: C$ = A$: CLOSE
2222 I = 0: GOSUB 2230: W = A: GOSUB 2230: L = A: GOSUB 2230: SK = A:
GOSUB 2230: G = A
2224 GOSUB 2230: RA = A: GOSUB 2230: T1 = A: GOSUB 2230: T2 = A: GOSUB
2230 TH = A
2226 GOSUB 2230: SJ = A
2228 GOTO 2240
2230 A = CVS(MID$(C$, I * 4 + 1, 4)): I = I + 1: RETURN
2240 PRINT "W,L,SK,G,RA,T1,T2,TH,SJ"; W; L; SK; G; RA; T1; T2; TH; SJ
2320 C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
2340 FIELD 1, 255 AS A$
2360 GET 1, 2: C$ = A$

```

```

2400 I = 1: FOR K = 1 TO L: XK(K) = CVS(MID$(C$, I * 4 - 3, 4)): I = I + 1: NEXT
2420 FOR J = 1 TO W: RJ(J) = CVS(MID$(C$, 4 * I - 3, 4)): I = I + 1: NEXT
2460 CLOSE : RETURN
3220 I = 0: A = 3
3240 IF N - I > 60 THEN KK = 60 ELSE KK = N - I
3260 C$ = "": OPEN "R", 1, F$, 255
3280 FIELD 1, 255 AS A$
3300 GET 1, A
3320 C$ = A$: FOR K = 1 TO KK: I = I + 1
3340 Y(I) = CVS(MID$(C$, K * 4 - 3, 4)): NEXT: CLOSE
3360 A = A + 1: IF N <> I GOTO 3240
3370 RETURN
3380 FOR I = 1 TO N: D(I, 1) = Y(I): NEXT: TA = 1.5: TB = 1
3440 S1 = SK: S2 = 1: I = 0: FOR K = 1 TO L
3460 FOR J = 1 TO W: I = I + 1
3480 IF K = L THEN HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = HW: GOTO 3540
3500 IF K = 1 THEN HW = XK(1): HE = XK(2) - XK(1): GOTO 3540
3520 HW = XK(K) - XK(K - 1): HE = XK(K + 1) - XK(K)
3540 C1 = HE + HW
3560 IF J = 1 THEN HN = RJ(2): A1 = 2 * HN: D = 0: C = C1 * 2 / HN: GOTO 3660
3600 IF J = W THEN HS = RJ(W) - RJ(W - 1): A1 = HS * 2: C = 0: D = C1 * 2 / HS:
GOTO 3660
3620 HN = RJ(J + 1) - RJ(J): HS = RJ(J) - RJ(J - 1)
3640 A1 = HN + HS: C = C1 / HN: D = C1 / HS
3660 B = A1 / HE: A = A1 / HW
3680 IF K = S1 AND J = S2 THEN D = D * RA: B = B * RA: S1 = S1 + 1: S2 = S2 + 1
3700 E = A + B + C + D
3760 D(I, 2) = A: D(I, 3) = B: D(I, 4) = C: D(I, 5) = D: D(I, 6) = E
3780 NEXT J
3800 NEXT K
3820 FOR JJ = 1 TO 100: D(1, 1) = TA * (T1 * D(1, 2) + D(W + 1, 1) * D(1, 3) +
D(2, 1) * D(1, 4)) / D(1, 6) - (TA - 1) * D(1, 1)
3840 FOR I = 2 TO W: D(I, 1) = TA * (T1 * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1,
1) * D(I, 4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): NEXT
3880 I = W + 1
3900 FOR K = 2 TO L - 1: FOR J = 1 TO W
3920 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I + W, 1) * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I,
4) + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
3960 NEXT
3980 FOR J = 1 TO W - 1
4000 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + T2 * D(I, 3) + D(I + 1, 1) * D(I, 4) + D(I
- 1, 1) * D(I, 5)) / D(I, 6) - (TA - 1) * D(I, 1): I = I + 1: NEXT
4010 D(I, 1) = TA * (D(I - W, 1) * D(I, 2) + D(I, 3) * T2 + D(I - 1, 1) * D(I, 5)) / D(I,
6) - (TA - 1) * D(I, 1)
4020 I = W * (SK - 1) + 1
4040 PRINT "D(I)", "Y(I)", "TB"; TB: FOR K = SK TO W + SK - 1: PRINT D(I, 1), Y(I)
4060 I = I + W + 1: NEXT
4080 TB = TB + 1: NEXT
4100 FOR I = 1 TO N: Y(I) = D(I, 1): NEXT: GOSUB 680: GOTO 6010

```



```

4200 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220: GOTO 3380
4540 K = SK + J - 1: Y1 = XK(K - 1) - XK(K): Y2 = XK(K + 1) - XK(K): X1 = RJ(J
- 1)-
      RJ(J): X2 = RJ(J + 1) - RJ(J): T4 = ATN(((Y1 / Y2) * X2 - (Y2 / Y1) * X1) /
(Y1 - Y2)): PRINT (T4 * 180 / (4 * ATN(1))); : RETURN
6000 INPUT "FILE"; F$: GOSUB 2220: GOSUB 3220
6010 HT = ATN((RJ(W) - RJ(W - 1)) / (XK(SK + W - 1) - XK(SK + W - 2))): H = 1:
      HH = W - 1
6015 X3 = 0: X4 = 0: XY = 0: Y3 = 0: X5 = 0: X6 = 0: YX = 0: Y5 = 0: S1 = 0: S2 = 0
6020 II = (W + SK - 1) * W: FOR J = H TO HH
6030 B = 0: I = (J + SK - 2) * W + J: D = 0
6040 FOR K = J + SK - 1 TO SK + W - 2: JJ = K - SK + 1
6050 Y = Y(II) - (Y(I + W + 1) + Y(I)) / 2: B = B + Y * (XK(K + 1) - XK(K)): D = D
+ Y * (RJ(JJ + 1) - RJ(JJ)): I = I + W + 1: NEXT
6060 GOSUB 4540
6065 Y = XK(SK + W - 1) - XK(SK + J - 1): B = B / Y
6070 C = (SIN(HT) - SIN(T4)) / Y: PRINT B; C
6075 Y = RJ(W) - RJ(J): D = D / Y: E = (COS(T4) - COS(HT)) / Y: PRINT D; E
6077 IF J < 8 THEN S2 = S2 + 1: X5 = X5 + E: X6 = X6 + E * E: YX = YX + D * E:
      Y5 = Y5 + D
6080 IF J > 1 OR J = 10 THEN S1 = S1 + 1: X3 = X3 + C: X4 = X4 + C * C: XY =
      XY + C * B: Y3 = Y3 + B
6082 NEXT
6085 A = (YX * (S2) - X5 * Y5) / (X6 * (S2) - X5 * X5): PRINT "AX="; A
6090 B = (XY * (S1) - X3 * Y3) / (X4 * (S1) - X3 * X3): PRINT "AY="; B; (A + B) / 2
      INPUT "NEW RES=1,ITERATIVE=2,CHANGE START=3,NEW
      DATA=4,STOP=5"; J
      IF J = 1 THEN GOTO 6000
6095 IF J = 2 THEN GOTO 3380
6097 IF J = 4 THEN GOTO 25
6100 IF J = 3 THEN INPUT "START J"; H: INPUT "END J"; HH: GOTO 6015
      STOP

```

KAYNAKLAR

1. Maraşlı, N., “The measurement of solid-liquid surface energy”, *Ph.D. Thesis, Oxford University*, UK, 1994.
2. Schaefer, R. J., Glicksman, M. E., Ayers, J.D., “High-Confidence measurement of solid-liquid surface energy in a pure material”, *Phil. Mag.*, 32, 725-743, 1975.
3. Gündüz, M., 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.
4. Gündüz, M., Hunt, J. D., “Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Mg Systems”, *Acta Mat.*, 37, 1839-1845, 1989.
5. Maraşlı, N., Hunt, J. D., “Solid-Liquid Surface Energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems”, *Acta Mat.*, 44, 1085-1096, 1996.
6. Gibbs, J. W., “Scientific Papers of J. Willard Gibbs”, Vol. 1, Dover Publication, New York, 1961.
7. Trivedi, R. , Hunt, J. D., “The Mechanics of Solder Alloy: Wetting and Spreading”, New York, 191-226, 1993.
8. Woodroff, D. P., “The Solid-Liquid Interface 4”, *Cambridge University Press*, UK, 1973.
9. Trivedi, R., “Lectures in the Theory of Phase Transformations”, Editör *Aaronson, H. I., Metallurgical Soc. and American Ins. Mining and Pet. Eng.*, 65, 1975.
10. Mullins, W. W., “Metal Surface: Structure, Energetic and Kinetics”, Editör *Robertson, W. D., Gjostein, N. A.*, Metals Park, American Soc. for Metals, 17, 1963.
11. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, *Interscience Publishers*, New York, 1967.
12. Porter, D.A., Easterling, K.E., “Phase Transformation in Metals and Alloys”, *Van Nostrand and Reinhold*, New York, 1-17, 217-223, 1984.
13. Turnbull, D. J., “Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals”, *J. Appl. Phys.*, 21, 1022-1029, 1950.
14. Turnbull, D. J., “Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin”, *J.Chem. Phys.*, 18, 768-775, 1950.
15. John, V. B., “Understanding Phase Diagrams 2-3”, *Macmillan Press*, London, 1974.

16. Callister, W. D., "Material Science and Engineering", Chapter 9, Wiley, Chichester, 1997.
17. John, V. B., "Understanding Phase Diagrams 2-3", Macmillan Press, London, 1974.
18. <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol212/ternaryphdiag.htm>
19. Flemings, M. C., "Solidification Processing", , McGraw Hill, New York, 267-280, 1974.
20. Burden, M. H., Hunt, J. D., "Cellular and Dendritic Growth II", *J. of Crystal Growth.*, 22, 109-116, 1974.
21. Gaskell, D. R., "Introduction to Metallurgical Thermodynamic", 105-157, McGraw-Hill, 1973.
22. Flemings, M. C., Solidification Processing, 267-280, McGraw Hill, New York, 1974.
23. Christian, J. W., "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Part I, 180, Pergamon Press, 1975.
24. Singh, N.B., Glicksman, M.E., "Determination of the Mean Solid-Liquid Interface Energy of Pivalic Acid", *J. Crystal Growth.*, 98, 573-580, 1989.
25. Huang, S. C., Glicksman, M. E., *Acta Metall.*, 29, 717, 1981.
26. Yost, F. G., Hosking, F. M., Frear, D. R., "The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading", 205, *Van Nostrand Reinhold*, New York, 1993.
27. Aksöz S., "Üçlü Metalik Alaşımın Kati-Sivi arayüzey Enerjilerinin Ölçümü", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s. 34, Kayseri, 2010.
28. Skapski, A. S., "A Theory of Surface Tension of Solids-I Application to Metals", *Acta Met.*, 4, 576-582, 1956.
29. Zadumkin, S. N., "Statistical Electron Theory of the Interface Surface Energy of Metals on a Crystal-Melt Boundary", *Fiz. Met. Metalloved.*, 13, 24, (İngilizce Tercümesi *Phys. Metals Metallography*, 22) 1962.
30. Kotze, I. A., Kuhlmann-Wilsdorf, D., "A Theory of the Interfacial Energy Between a Crystal and Melt", *J. Appl. Phys. Letters.*, 9, 96, 1966.
31. Miller, W. W., Chadwick, S. A., "On the Magnitude of the Solid-Liquid Interfacial Energy of Pure Metals and Its Relation to Grain Boundary Melting", *Acta Metall.*, 15, 607, 1967.

32. Ewing, R. H., "The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distribution Function", *J. of Crystal Growth.*, 11, 221-224, 1971.
33. Waseda, Y., Miller, W.A., "Calculation of the Crystal Melt Interfacial Free Energy from Experimental Radial Distribution Function Data", *Trans. Japan. Inst. Met.*, 19, 546-552, 1978.
34. Eustathopoulos, N., "Energetic of Solid-Liquid Interfaces Metals and Alloys", *Inter. Met. Review.*, 28, 4, 189-209, 1983.
35. Camel, D., Eustathopoulos, N., Desre, J., "Chemical Absorption and Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys", *Acta Met.*, 28, 239-247, 1980.
36. Warren, R., "Solid-Liquid Interfacial Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems", *J. Mater. Sci.*, 15, 2489-2496, 1980.
37. Miedema, A. R., den Broeder, F. J. A., "On the Interfacial Energy in Solid-Liquid and Solid-Solid Metal Combinations", *Kolloid-Zeitschrift*, 70, 14-20, 1979.
38. Nason, D., Tiller, W. A., "Solid-Liquid Interfacial Free Energies In Binary Systems", *Surface Science*, 40, 109-124, 1973.
39. Grànàsy, L., Tegze, M., "Solid-Liquid Interfacial Free Energy", *Materials Science and Engineering*, A133, 577-580, 1991.
40. Utigard, T., "Surface and Interfacial Energies of Metals", *Z. Metallkd.* 84, 11, 792-795, 1993.
41. Jiang, Q., Shi, H. X., Zhao, M., "Free Energy of Crystal-Liquid Interface", *Acta Mater.*, 47, 7, 2109-2112, 1999.
42. Jones, H., "The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations Versus Measurements", *Materials Letters*, 53, 364-366, 2002.
43. Digilov, R. M., "Semi-Emprical Model for Prediction of Crystal-Melt Interfacial Tension", *Surface Science*, 555, 68-74, 2004.
44. Lu, H. M., Wen, Z., Jiang, Q., "Nucleus-Liquid Interfacial Energy of Elements", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 278, 160-165, 2006.
45. Bolling, G.F., Tiler, W.A., "Growth from the Melt. I. Influence of Surface Intersection In Pure Metals", *J. Appl. Phys.*, 31, 8, 1345-1350, 1960.
46. Nash, G. E., Glicksman, M. E., "A General Method for Determining Solid- Liquid Interfacial Free Energies", *Phil. Mag.*, 24, 577-592, 1971.

47. Jones, D. R. H., Chadwick, G. A., “Experimental Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energies of Transparent Materials”, *Phil. Mag.*, 22, 291-300, 1970.
48. Hardy, S. C., “A Grain Boundary Groove Measurement of the Surface Tension Between Ice and Water”, *Phil. Mag.*, 35, 471-484, 1977.
49. Jones, D. R. H., “The Measurements of Solid-Liquid Interfacial Energies From the Shapes of Grain Boundary Grooves”, *Phil. Mag.*, 27, 569-584, 1978.
50. Morris, L. R., *Ph. D. Thesis*, University of Toronto, 1967.
51. Stowell, M. J., “The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data”, *Phil. Mag.*, 22, 1-6, 1970.
52. Jones, D. R. H., “Improved Techniques for the Quantitative Optical Microscopy of Solid-Liquid Systems in a Temperature Gradient”, *Rev. Sci. Inst.*, 41, 1509-1511, 1970.
53. Gündüz, M., Hunt, J. D., “The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems”, *Acta Materialia.*, 33, 1651-1672, 1985.
54. Gündüz, M., Hunt, J. D., “Solid-Liquid surface energies in the Al-Mg systems”, *Acta Materialia.*, 37, 1839-1845, 1989.
55. Keşlioğlu K., Maraşlı N., “Solid-liquid interfacial energy of the eutectoid β phase in the Al-Zn eutectic system”, *Mat. Sci. Eng. A*, 369, 294-301, 2004.
56. Keşlioğlu K., Gündüz M., Kaya H., Çadırılı E., “Solid-liquid interfacial energy in the Al-Ti system”, *Mater.Lett.* 58, 3067-3073, 2004.
57. Akbulut S., Ocak Y., Maraşlı N., Keşlioğlu K., Kaya H., Çadırılı E., “Determination Of Interfacial Energies Of Solid Sn Solution In The In-Bi-Sn Ternary Alloy”, *Materials characterization*, 60, 183-192, 2009.
58. Ocak Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., Çadırılı, E., Kaya, H., “Interfacial energies of solid Ag_2Al solution in the $CuAl_2$ - Ag_2Al system”, *Chinese Physics B*.
59. Engin S., “Metalik Alaşımların Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Doğrusal Büyütme Tekniği İle Ölçümü”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, s. 50, 2009.
60. Maraşlı N., Şişman H., Gündüz M., “Saydam Organik Maddelerin Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü”, *Marmara Ün. Fen Bil. Dergisi*, 7, 41-48, 1990.

61. Maraşlı, N., Keşlioğlu, K., 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.
62. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı, E., Şişman, H., Gündüz M., “Solid-Liquid Surface Energy of Pivalic Acid”, *J. of Crystal Growth*., 194, 119-124, 1998.
63. Bayender, B., Maraşlı, N., Çadırlı E., Gündüz, M., “Solid-Liquid Surface Energy of Campene”, *Mat. Sci.Eng.*, A-270, 343-348, 1999.
64. Uçkan, A., “İkili Saydam Organik Alaşımlarda Katı-Sıvı Yüzey Enerjisinin Ölçümü”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, s. 45, 2000.
65. Keşlioğlu K., Büyük U., Erol M., Maraşlı N., “Experimental Determination of Solid-Liquid Interfacial Energy for Succinonitrile Solid Solution in Equilibrium with the Succinonitrile-(D) Camphor Eutectic Liquid”, *Journal of Materials Science*, 41, 7939-7943, 2006.
66. Akbulut S., Ocak Y., Büyük U., Erol M., Keşlioğlu K., Maraşlı N., “Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy in Pyrene-Succinonitrile Monotectic System”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 8403-8412, 2006.
67. Ocak Y., Akbulut S., Büyük U., Erol M., Keşlioğlu K., Maraşlı N., “Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid Succinonitrile in Equilibrium with Succinonitrile Dichlorobenzene Eutectic Liquid”, *Thermochemica Acta*, 445, 86-91, 2006.
68. Bayram Ü., Aksöz S., Maraşlı N., “Solid–liquid interfacial energy of neopentylglycol solid solution in equilibrium with neopentylglycol–(D) camphor eutectic liquid”, *J. Cryst. Growth*, 338,181–188.
69. Akbulut, S., Ocak, Y., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., “Determination of interfacial energies in the aminomethylpropanediol-neopentylglycol organic alloy”, *Applied Surface Science*, 255, 3594–3599, 2009.
70. Ocak, Y., Akbulut, S., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., “Measurement of Solid-Liquid Interfacial Energy for Solid D Camphor Solution in Equilibrium with Succinonitrile D Camphor Eutectic Liquid”, *Scripta Materialia*, 55, 3, 235-238, 2006.

71. Büyük, U., Yüceer, K., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., “Measurements of Solid–Liquid Interfacial Energies in The Organic Monotectic Alloys”, *Surface Review and Letters*, 16, 203–214, 2009.
72. Pehlivanoğlu, T., Büyük, U., Keşlioğlu, K., Ülgen, A., Maraşlı, N., “Interfacial energies of *p*-dichlorobenzene–succinonitrile alloy”, *Thermochimica Acta*, 463, 44–52, 2007.
73. Ozer, A, Bayram, U., Aksoz, S.,Marasli, N., “Solid-liquid interfacial energy of neopentylglycol solid solution in equilibrium with succinonitrile-neopentylglycol-aminomethylpropanediol liquid”, *Journal Of Crystal Growth*, 364, 34-39, 2013
74. Bayram, U., Ozer, A, Aksoz, S.,Marasli, N., “Solid-Liquid Interfacial Energy of Solid Neopentylglycol Solution in Equilibrium with Neopentylglycol-Aminomethylpropanediol Eutectic Liquid”, *Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 44A, 4042-4050, 2013
75. Jones, D. R. H., “Review The Free Energies of Solid-Liquid Interfaces”, *J. Metals Sci.*, 9, 1-17, 1974.
76. Hoyt, J. J., Asta, M., Karma, A., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5530, 2001.
77. Thomas, J. D., Staveley, A. K., “A Study of the Supercooling of Droplets of Some Molecular Liquids”, *J. of Chem. Soc.*, 4569, 1952.
78. Kotler, G. R., Tarshis, L. A., *J. Crystal Growth*, 34, 603, 1968.
79. Jordan, R. M., Hunt, J. D.,”The Growth of Lamellar Eutectic Structure in the Pb-Sn and Al-CuAl Systems”, *Met. Trans.*, 2, 3401-3410, 1971.
80. Skapski, A. S., Billups, B., Rooney A., “Capillary Cone Melting for Determination of Surface Tension of Solids”, *J. of Chem. Phys.*, 26, 1350, 1957.
81. Sill, R. C., Skapski, A. S., “Method for Determination of the Surface Tension of Solids, from Their Melting Points in Thin Wedges”, *J. of Chem. Phys.*, 24, 644-651, 1956.
82. Kanig, G. V., “Untersuchungen Uber Schmelz-und Gefriervorgange in Konzentrierten Losungen und Gesattingten Gelen“, *Kolloid-Zeitschrift*, 173, 97-117, 1960.
83. Ocak Y., Akbulut S., Keşlioğlu K., Maraşlı N., “Solid–liquid interfacial energy of neopentylglycol”, *J.Colloid. Interf. Sci.*, 320, 555-562, 2008.

84. Ocak, Y., Akbulut, S., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., “Solid–liquid interfacial energy of aminomethylpropanediol”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 065309-065317, 2008.
85. Akbulut, S., Ocak, Y., Büyük, U., Erol, M., Keşlioğlu, K., Maraşlı, N., “Solid-liquid interfacial energy of pyrene”, *Journal of Applied Physics*, 100, 123505-123511, 2006.
86. Ketcham, W. M. , Hobbs, P. V., “An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice”, *Phil. Mag.*, 19, 1161-1173, 1969.
87. Coombes, C., “The Melting of Small Particles of Lead and Indium”, *J. of Phys. F.*, 2, 441, 1971.
88. Skripov, V. P., “Homogeneous Nucleation in Metals and Amorphous Films, in *Crystal Growth and Materials*”, Ed. *E. Kaldis, H. Schell*, 327, North Holland, Amsterdam, 1977.
89. Hardy, S. C., Coriell, S. R., “Morphological Stability of Cylindrical Ice Crystals”, *J. of Crystal Growth.*, 5, 329-337, 1969.
90. Glicksman, M. E., Vold, C. I., “Establishment of Error Limits of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Bismuth”, *Scripta Met.*, 5, 493-498, 1971.
91. Hobbs, P. V., Ketcham, W. M., Riehl, N., et. al. (eds.), “Physics of Ice”, *Plenum Pres*, New York, p. 95, 1965.
92. Hardy, S. C., Coriell, S. R., Sekerka, R. F., “A non-linear Analysis of Experiments on the Morphological From Aqueous Solutions”, *J. Crystal Growth.*, 11, 53-67, 1971.
93. Kim, K. B., Liu, J., Maraşlı, N., Hunt, J. D., “The Effect of Different Atomic Volumes in The Three Phases During Lamellar Eutectic Growth. A Comparison of Experiment and Theory in the Al-Al₂Cu System”, *Acta Met.*, 43(6), 2143-2147, 1995.
94. Ewing, R. H., “The Free Energy of the Crystal-Melt Interface from the Radial Distributions Function-Further Calculations”, *Phil. Mag.*, 25, 779-784, 1972.
95. Keşlioğlu, K., “Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisinin Ölçümü”, *Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 2002.

96. Alarco P. J., Yaser A. L., Abouimran A., Armand M., “The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors”, *Nature Mater.*, 3: 476 – 81, 2004.
97. Rai, R. N., Varma, K. B. R., “Thermal, Miscibility Gap and Microstructural Studies of Organic Analog of Metal–Nonmetal System: p-Dibromobenzene-Succinonitrile”, *Thermochimica Acta*, 387 (2), 101-107, 2002.
98. Jones, H., The Solid-Liquid Interfacial Energy of Metals: Calculations versus Measurements, *Materials Letters* 53, 364-366, 2002.
99. Büyük U., Maraşlı N., “Investigation of liquid composition effect on Gibbs–Thomson coefficient and solid–liquid interfacial energy in SCN based binary alloys”, *Mater Charact.*, 59, 998, 2008.
100. Büyük U., Keşlioğlu K., Erol M., Maraşlı N., “Measurement Of Solid-Liquid Interfacial Energy In Succinonitrile-Pyrene Eutectic System”, *Mater. Lett.*, 59, 2953, 2005.
101. Karadağ S.B., Altıntaş Y., Öztürk E., Aksöz S., Keşlioğlu K., Maraşlı N., *J. Cryst. Growth.*, 380, 209, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Serpil ATIŞ 1973 yılında Niğde’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Niğde’de tamamladı. 1992’de kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. Evli olup halen Öğretmenlik görevine devam etmektedir.

Adres: Mevlana mah. Halef Hoca cad. 76/9 Talas/KAYSERİ
Telefon: 0533 563 0593
e-posta : serpilatis@gmail.com