

## SUCCİNONİTRİLE 'NİN DENDRİTİK KATILAŞTIRILMASI

Emin ÇADIRLI\* , Ahmet ÜLGEN\*\*, Mehmet GÜNDÜZ\*

\* Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü KAYSERİ

\*\* Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KAYSERİ

### ÖZET

Bu çalışmanın amacı saydam organik maddeler ile yapılan kontrollü katılaştırmada, katılaştırma parametreleri ( $G, v$ ) ile yapısal parametrelerin ( $\lambda, \lambda_2, R$ ) ilişkilerini incelemektir.

İlk olarak Succinonitrile'nin yönlendirilmiş olarak katılaştırılması ve  $G, v$ 'yu kontrol etmeye yarayan yatay bir sıcaklık gradyenti sistemi yapıldı. Sabit bir sıcaklık gradyentinde katı-sıvı denge durumu elde edildikten sonra sabit  $v$  hızı ile yönlendirilmiş katılaştırma başlatıldı ve deneyler farklı  $G$  ve  $v$  değerleri için tekrarlandı. Katılaştırma esnasında hücre ve dendritlerin fotoğrafları çekildi, çekilen fotoğraflardan  $\lambda, \lambda_2, R$  ölçümleri yapıldı.

DeneySEL sonuçlar succinonitrile için büyüme parametrelerinin ( $G, v$ ) azalmasına karşılık yapı parametrelerinin ( $\lambda, \lambda_2, R$ ) arttığını göstermektedir.

### DENDRITIC SOLIDIFICATION OF SUCCİNONİTRILE

#### SUMMARY

The goal of this work is to investigate the relationship between growth parameters, ( $G, v$ ) and structure parameters ( $\lambda, \lambda_2, R$ ) for directionally solidified transparent organic materials.

Firstly, a horizontal temperature gradient system was constructed to directionally solidify succinonitrile and control  $G$  and  $v$  values. After the steady-state solid-liquid interface observed in a stable temperature gradient, directional solidification has been started with constant  $v$  value and experiments repeated for different  $G$  and  $v$  values. During the solidification, photographs of the cells and dendrites were taken and  $\lambda, \lambda_2, R$  values were measured from the photographs.

The experimental results are showed that, when the growth parameters ( $G, v$ ) decrease structure parameters ( $\lambda, \lambda_2, R$ ) increase for succinonitrile.

The experimental results are showed that, when the growth parameters ( $G, v$ ) decrease structure parameters ( $\lambda, \lambda_2, R$ ) increase for succinonitrile.

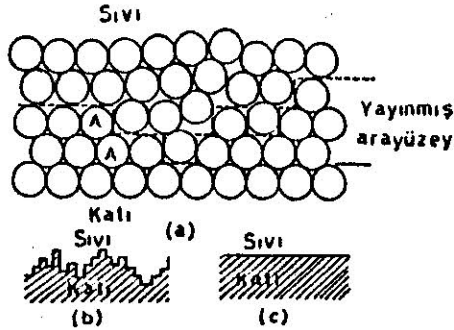
## GİRİŞ

### HÜCRESEL ÖTEKTİK KATILAŞTIRMA

Katılaştırma sıvıdan katıya bir faz değiştirme olayıdır. Katılaştırma şartlarının kontrol altında tutulmasıyla elde edilen katılaşırmaya "Kontrollü Katılaştırma" denmektedir. Alaşımların Hücresel ve Dendritik katılaşmasını incelemeye daha çok tercih edilen ve güvenilir sonuçlar veren katılaştırma modeli kontrollü katılaştırma biçimidir. Katılaştırma olayının daha iyi anlaşılabilmesi için katı-sıvı faz dönüşümü ve aşırı soğumalardan bahsetmek faydalı olacaktır.

### Katı-Sıvı Dönüşümleri

Atomların ilerleyen katı arayüzeyine bağlanabilme kolaylığı arayüzey yapısına bağlıdır. İki farklı tipte arayüzey yapısı vardır [1]. Bunlardan birincisi sıvıdan katıya geçişin bir kaç atom kalınlığında meydana geldiği "Yayınma Arayüzeyi" bu arayüzey düz arayüzeyden daha kolay büyür. İkincisi ise "Düz arayüzey" dir. Bu arayüzey sıkı düzenli bir arayüzeydir. Sıvıdan katıya geçişin tek atom kalınlığında meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil-1: a) Yayınmalı arayüzeydeki atom düzeni

b) Yayınmalı arayüzeyin şemalick görünüşü

c) Atomiksel düz arayüzey biçimi.

### Altsoğumalar

Sıvıdan katıya dönüşüm için bir materyalin sıcaklığı dengedeki erime sıcaklığının ( $T_m$ ) altındaki  $T$  sıcaklığına kadar inmesi gerekir. Bu esnada sistemin toplam altsoğuması  $\Delta T$  ile gösterilir [2,3].

$$\Delta T - T_m - T = \Delta T_s + \Delta T_c + \Delta T_k$$

### Çözünen Altsoğuması ( $\Delta T_s$ )

Bu altsoğuma materyaldeki mevcut çözünen sayesinde meydana gelen altsoğumadır. Bir kısım çözünenin arayüzeyden dönüp sıvı içerisinde yayılmasıyla oluşur.

### Eğrilik Yançapından İleri Gelen Altsoğuma ( $\Delta T_c$ )

Bu aşırı soğumada, sıvı-katı arayüzeyi ile arayüzey enerjisinden ileri gelen etkiler rol oynamaktadır.

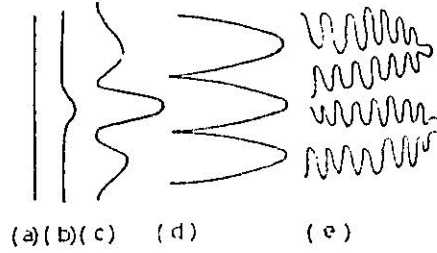
### Kinetik Altsoğuma ( $\Delta T_k$ )

Katılaştıran materyaller için, atomlar katı ve sıvı arasındaki enerji engelini aşacak derecede yeterli enerjiye sahip olmak zorundadır. Eğer burada sıvıdan katıya geçen atomların sayısı daha fazla ise katılaştıran bölümler ve arayüzey denge sıcaklığının altında soğumaya başlarken katılaşma oluşur. Bu esnada kinetik altsoğuma meydana gelir.

### Hücresel Katılaştırmadan-Dendritik Katılaşmaya Geçiş

Düzlemsel cephede bir kararsızlık meydana geldiğinde arayüzeyde çıkıntılar meydana gelir. Çıkıntılardan sıvının içine doğru itilen çözünen maddeler, çıkıntının ön ve yanlarında toplanarak bu bölgeleri çözünen maddelerce zenginleştirerek arayüzey sıcaklığını, likidus denge sıcaklığının altına düşürürler.

Arayüzey sıcaklık gradyenti, kritik sıcaklık gradyentinin altına düştüğü an "Hücresel Katılaşma" meydana gelir. Yeterince hızlı soğutmada ise hücrelerden ikinci dallanmaların çıktığı görülür, şekil olarak çam ağacına benzeyen katılaşma "Dendritik Katılaşma" olarak adlandırılır. Aşağıda düzlemsel cepheden başlayarak hücresel katılaşmaya ve Dendritik katılaşmaya geçiş görülmektedir.



**Şekil-2: Hücresel katılaşmadan dendritik katılaşmaya geçiş**

- a) Düzlemsel katı-sıvı arayüzeyi b) İlk çıkıntılarının oluşması  
c) Arayüzeyin kararsız hale gelmesi d) Hücresel katılaşma  
e) Dendritik katılaşma

Bir çok bilim adamı tarafından gerek metalik alaşımlar üzerine gerekse organik alaşımlar üzerine kontrollü katılaşırma uygulanarak katılaşırma parametreleri ile yapısal parametrelerin ilişkileri incelenmiştir. Aşağıda bazı araştırmacıların yapmış oldukları çalışmalar ve buldukları bağıntılar toplu olarak gösterilmiştir (Tablo-1).

**Tablo-1: Bazı araştırmacıların kontrollü katılaşırma yaparak buldukları sonuçlar.**

Birincil Dendrit Kolları Arası Mesafe ( $\lambda$ ) ile Yapısal Parametreler ( $G_L v$ ) Arasındaki İlişkiler				
Araştırmacılar	Malzeme	Katılaşırma	Sonuç	Ref.
Young ve Kirkwood	Al-Cu	Dendritik	$\lambda \propto (G_L v)^{-0.5}$	[4]
Okamoto ve Kishitake	Alüminyum Alaşımları	Kontrollü Katılaşırma	$\lambda \propto (G_L v)^{-0.5}$	[5]
Taha	Al-Cu	Kontrollü Katılaşırma	$\lambda \propto (G_L v)^{-0.36}$	[6]
Mc Cartney ve Hunt	Al-Cu	Dendritik	$\lambda \propto G_L^{-0.55} v^{-0.28}$	[7]
Dendrit Uç Yarıçapı ( $R$ ) ile Katılaşırma Hızı ( $v$ ) Arasındaki İlişkiler				
Miyata ve Suzuki	Succinonitrile-Acetone	Dendritik	$R \propto v^{0.36}$	[8]
Eseka ve Kurz	Succinonitrile-Acetone	Dendritik	$R \propto v^{0.33}$	[9]
Zecherman	$CD_4$ $C_2 Cl_6$	Kontrollü Katılaşırma	$R \propto v^{0.3}$ $R \propto v^{0.47}$	[10]
Tirivedi ve Mason	Pivalik Asit-Etanol	Kontrollü Katılaşırma	$R \propto v^{0.36}$	[11]

## DENEYSEL METOD

Bu deneysel çalışmada amacımız succinonitrile maddesi ile kontrollü katılaştırma yapmaktır. Bunun için kontrol altında tutacağımız sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızını ölçebileceğimiz bir deney sistemi geliştirdik. Deney sisteminin özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

a) Deney sistemi farklı sıcaklık gradyenti ve farklı katılaştırma hızlarını sağlamaktadır. Seçilen bir sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızı deney süresince sabit kalmaktadır.

b) Deney sistemi, yapı parametrelerinin ( $\lambda$ ,  $\lambda_2$ , R) hassas olarak ölçülmesini sağlamaktadır. Başka bir deyişle saydam organik madelerle çalışıldığında yapı parametreleri katılma olurken tesbit edilmektedir.

## Sıcaklık Gradyenti Sistemi

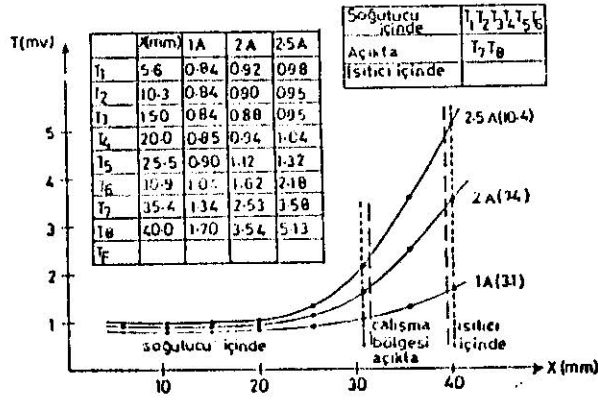
Katılma olayında sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızını değiştirmek suretiyle birincil dendrit kolları arasındaki mesafe ( $\lambda$ ), ikincil dendrit kolları arası mesafe ( $\lambda_2$ ) ve dendrit uç yarıçapı (R) ölçülebilmektedir. Sabit bir sıcaklık gradyentinin elde edilebilmesi için bir ısıtıcı sisteme birde suyla soğutmalı soğutucu sisteme gerek vardır.

Bu halde ısıtıcı ve soğutucu arasındaki sıcaklık dağılımı konumun lineer bir fonksiyonu olmaktadır (Şekil-3).

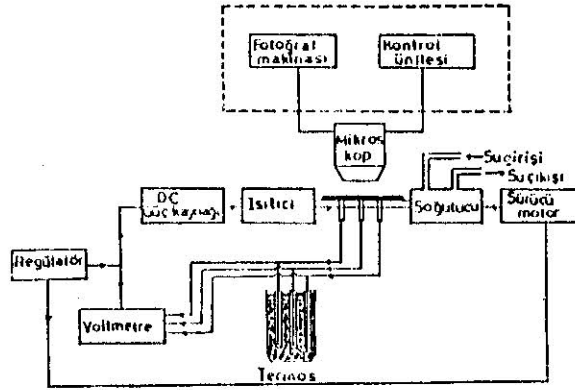
Şekil-4 ve Şekil-5 'de sırasıyla deney sisteminin blok diyagramı ve deney sisteminin mekanizması gösterilmektedir.

Şekil-5 'deki gibi deney sistemi kurulduktan sonra daha önceden hazırlanmış numune kalıbına numune çekildikten sonra incelenecek succinonitrile maddesi sıcaklık gradyenti sistemindeki yerine yerleştirilir, istenilen G'de sistem dengeye geldikten sonra sürücü sisteme bağlı motor ters yönde çalıştırılarak katılmanın oluşması sağlanır, katılma esnasında termokupllar yardımıyla sıcaklık gradyenti, kronometre yardımıyla katılma hızı tesbit edilir.

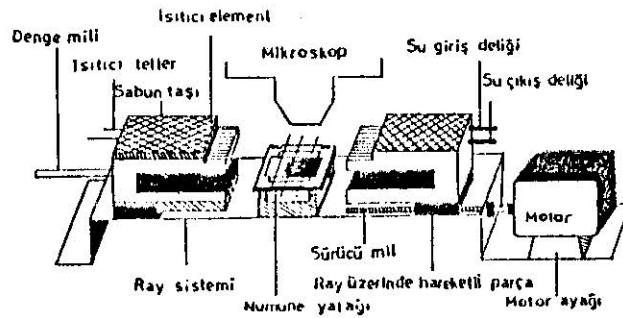
Aynı zamanda katılma esnasında değişik bölgelerin fotoğrafları çekildi ve filmlerin negatiferi laboratuarda agridizör vasıtasıyla büyütülerek yapı parametrelerinin ( $\lambda$ ,  $\lambda_2$ , R) değerleri bulunur.



Şekil-3: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub> Termokuplarının soğutucu içinde olması durumunda numunenin (succinonitrile) sıcaklık dağılımı



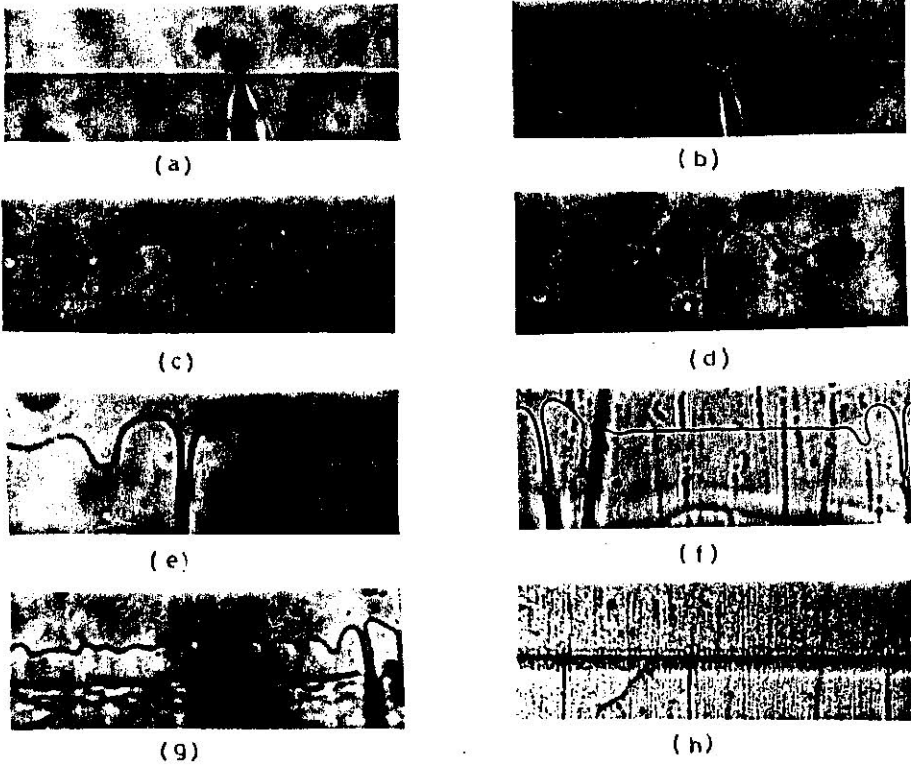
Şekil-4: Deney düzeneğinin şematik diyagramı



Şekil-5: Sıcaklık gradyenti sisteminin genel görünüşü

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Saydam organik madde olan succinonitrile ile yapılan deneyde düzlemsel arayüzeyin bozularak katılama olayının başlaması Şekil-6 'daki fotoğraflarda gösterilmektedir.



Şekil-6: (a) Düzlemsel arayüzey

(b) Denge halinden ilk oluk şeklinin oluşumu

(c) Oluk şeklinin bozulması

(d) Büyümeyi başlaması

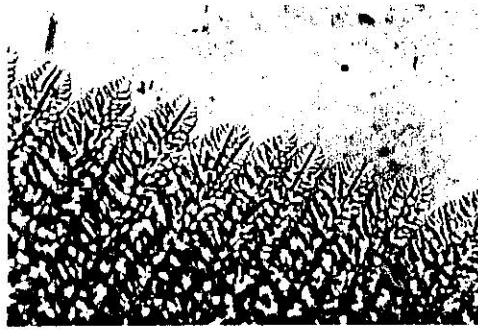
(e) Büyümeyi bir sonraki

(f) İlk çıkıntıların oluşması

(g) Çıkıntıların çoğalması

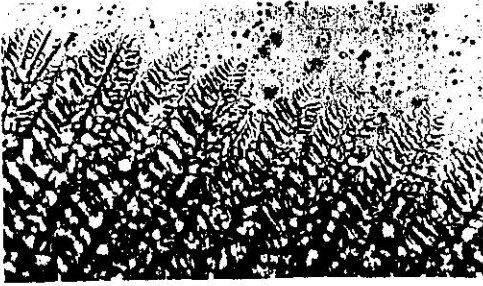
(h) Çoğalan çıkıntıların geniş bir alandaki görünümü.

Yapısal parametrelerin ( $\lambda$ ,  $\lambda_2$ , R) soğuma hızına (Gv) göre değişimini gösteren fotoğraflar Şekil-7 'de gösterilmektedir.



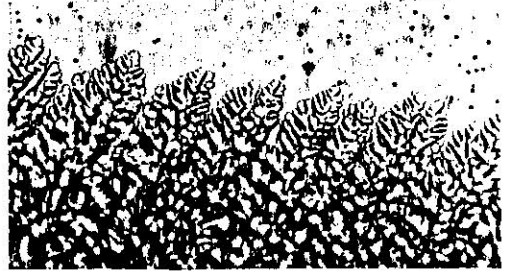
$Gv = 0,219 \text{ C}^\circ / \text{sn}$ .

(a)



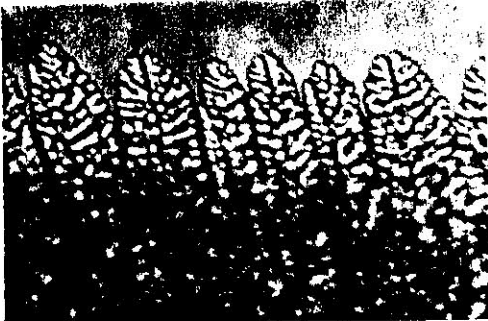
$Gv = 0,189 \text{ C}^\circ / \text{sn}$

(b)



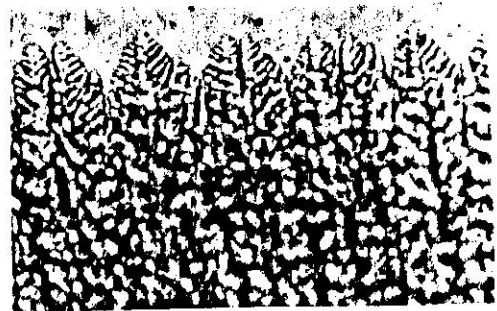
$Gv = 0,166 \text{ C}^\circ / \text{sn}$

(c)



$Gv = 0,074 \text{ C}^\circ / \text{sn}$

(d)



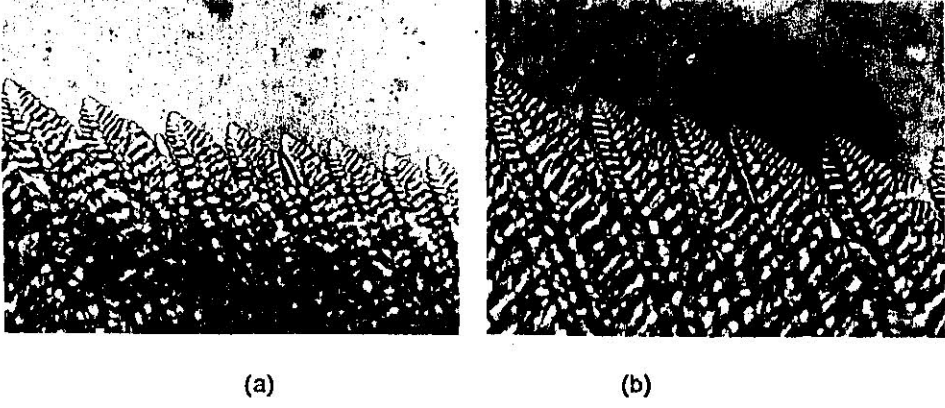
$Gv = 0,063 \text{ C}^\circ / \text{sn}$

(e)

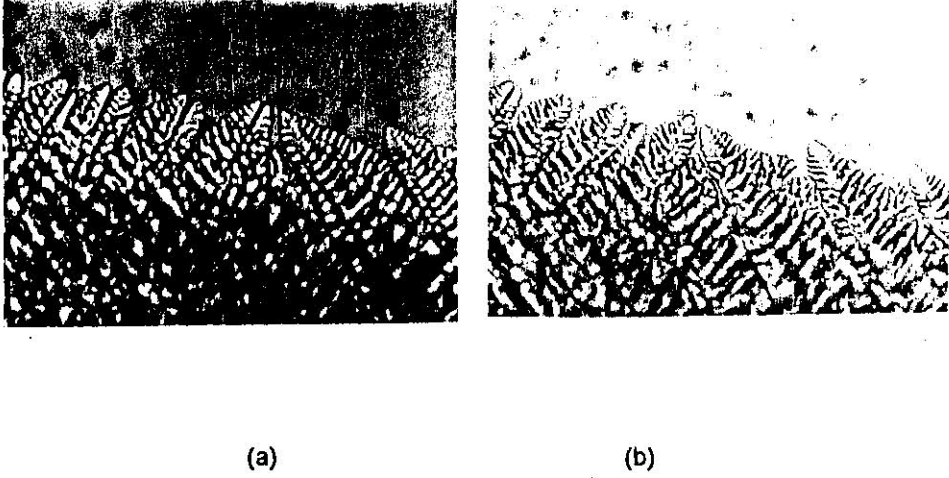
Şekil-7: Azalan soğuma hızı ile yapısal parametrelerin ( $\lambda$ ,  $\lambda_2$ , R) değişimini gösteren fotoğraflar.



Aşağıda ise değişik yönlerde yönelmiş katılaşma gösterilmektedir.



Şekil-8: Kristalografik yönelme etkisi (a) Malzemenin yapısal özelliğinden ileri gelen kristalografik yönelmenin başlaması (b) Kristalografik yönelmenin ilerlemesi.

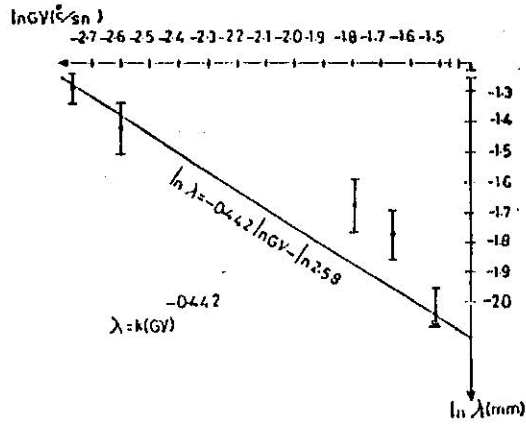
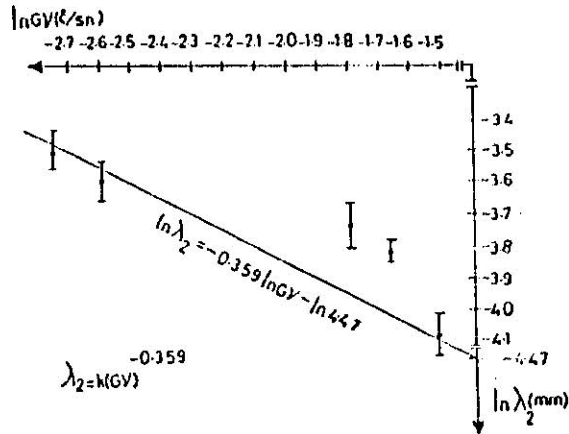


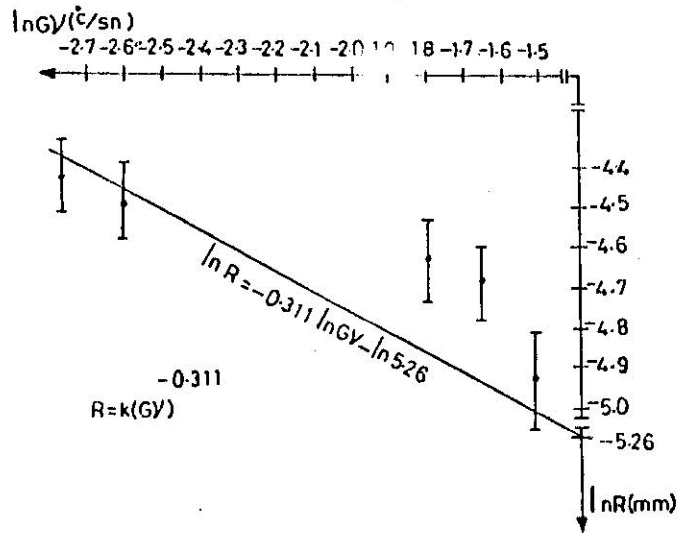
Şekil-9: (a) Düzensiz ısı akışından dolayı düzensiz büyümenin başlaması (b) Isı akışının düzensiz olmasının sonucu olarak katılaşmanın düzensiz olması ve böylece ilerlemesi.

Şimdi soğuma hızına ( $Gv$ ) karşılık yapı parametrelerinin ( $\lambda$ ,  $\lambda_2$ ,  $R$ ) grafiklerini ve aralarında nasıl bir ilişki olduğunu gösteren bağıntıları inceleyelim.

Tablo-2: Toplu Deney sonuçları

$G(\frac{cm}{sn})$	$\gamma \times 10^3$ cm/s	$\lambda \times 10^3$ (mm)	$\lambda_2 \times 10^3$ (mm)	$R \times 10^3$ (mm)	$\ln G$	$\ln \gamma$	$\ln \lambda$	$\ln \lambda_2$	$\ln R$	$\ln G \gamma$
27.47	7.99	$128.94 \pm 30.89$	$16.97 \pm 2.26$	$7.20 \pm 2.04$	3.31	-4.82	-2.04	-4.07	-4.93	-1.51
24.96	7.61	$169.42 \pm 32.01$	$21.96 \pm 1.5$	$9.24 \pm 1.59$	3.21	-4.87	-1.77	-3.81	-4.68	-1.66
20.18	8.23	$187.29 \pm 36.94$	$23.77 \pm 3.47$	$9.79 \pm 2.12$	3.00	-4.79	-1.67	-3.73	-4.62	-1.79
10.78	6.89	$239.92 \pm 44.72$	$27.96 \pm 3.68$	$11.33 \pm 1.98$	2.37	-4.97	-1.42	-3.57	-4.48	-2.60
9.58	6.70	$246.66 \pm 27.44$	$30.37 \pm 4.41$	$11.94 \pm 2.17$	2.25	-5.00	-1.39	-3.49	-4.42	-2.76

Şekil-10:  $\ln G\gamma$  ile  $\ln \lambda$  'nin değişimi.Şekil-11:  $\ln G\gamma$  ile  $\ln \lambda_2$  'nin değişimi.



Şekil-12: ln Gv ile ln R 'nin değişimi.

## SONUÇ

Saydam organik madde olan succinonitrile üzerine yaptığımız Hücreyel-Dendritik katılaştırma deneylerinde elde ettiğimiz sonuçlara ve bağıntılara göre soğuma hızının (Gv) azalmasına karşılık birincil dendrit kolları arası mesafe ( $\lambda_1$ ), ikincil dendrit kolları arası mesafe ( $\lambda_2$ ) ve dendrit uç yarıçapı (R) artma eğilimi göstermektedir.

$$\lambda_1 = k(Gv)^{-0.44} \quad k = 0.39 \quad (1)$$

$$\lambda_2 = k(Gv)^{-0.36} \quad k = 0.22 \quad (2)$$

$$R = k(Gv)^{-0.31} \quad k = 0.19 \quad (3)$$

Sonuç olarak katılaştırma hızı (v) ve sıcaklık gradyentini (G) değiştirmek suretiyle iç yapı parametrelerini ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , R) değiştirmek mümkün olmuştur. Bu deney sistemi ile çok farklı erime sıcaklığına sahip pek çok sayıda maddenin katılaştırılması incelenebilir. İç yapı parametrelerinin değişmesi ise incelenen maddenin mekaniksel özelliklerini değiştirebilmektedir. İncelenen madde metalik alaşım ise alaşımın sertliği, kırılma dayanıklılığı, dayanıklılığı, yoğunluğu, termal iletkenlikleri v.b.. iç yapı parametrelerinin değişimine bağlıdır.

#### KAYNAKLAR

- [1]- Woodruff D.P. The Solid-Liquid Interface Cambridge University Press P.40, 1973
- [2]- Gündüz M. - D.Phil Thesis- The Measurement of the Solid-Liquid Surface Energy P.1-3, 1984
- [3]- Gündüz M., Hunt J.D.The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn Systems -Acta Metal 33, 1651 (1985)
- [4]- Young K.P. - Kirkwood D.H. The Dendrite Arm Spacings of Aluminium-Copper Alloys Solidified Understeady-State Conditions. Met-Trans 6A-197, (1975)
- [5]- Okamoto T - Kishitake K.T. Dendrite Structure in Unidirectionally Solidified Aluminium tin and Zinc Base Binary Alloys. J.Cryst. Growth. 29, 137, (1975)
- [6]- Taha M.A. Some Observations on Dendritic Morphology and Dendrite Arm Spacing Metal Science 13, 9, (1979)
- [7]- Mc.Cartney D.G. Hunt J.D. Measurements of Cell and Primary Dendrite Arm Spacings in Directionally Solidified, Aluminium Alloys Acta Metal 29, 1851, (1981)
- [8]- Miyata Y.- Suzuki T. Cellular and Dendritic Growth Met.Trans 16 A, 1799, (1985)
- [9]- Esaka H.- Kurz W. Columnar Dendrite Growth J.Cryst. Growth 72, 578 (1986)
- [10]- Seetharaman V.- Fabretti L.M.-Trivedi R. Met. Trans (1982 'den sonra).
- [11]- Trivedi R.- Maason J.T. Met.Trans (1982) 'den sonra.