

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂-Na₂O İKİLİ SİSTEMİNİN CAMLAŞMA DAVRANIŞININ ve
FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kutlu Berkay KAVAKLIOĞLU

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂-Na₂O İKİLİ SİSTEMİNİN CAMLAŞMA DAVRANIŞININ ve
FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kutlu Berkay KAVAKLIOĞLU
(521111003)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521111003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kutlu Berkay KAVAKLIOĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TeO₂-Na₂O İKİLİ SİSTEMİNİN CAMLAŞMA DAVRANIŞININ ve FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süheyla AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **04 Haziran 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım süresince, engin tecrübelerini ve sevgisini asla esirgemeyen, yalnızca bilimsel çalışmalarım da değil günlük hayatta da bana kattıklarından ötürü minnettar olduğum ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım, çok değerli ve sevgili hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Lisans dönemimin birinci sınıfında basketbol takımı koçu olarak ilk kez tanıdığım, lisans ve yüksek lisans çalışmalarım süresince ise bana en büyük yol gösterici olan, bilime bakışına, bilgi birikimine ve çalışma disiplinine saygı duyarak kendime her alanda örnek almaya çalıştığım, beni sabırla dinleyen ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli ve sevgili çalışma arkadaşım, abim Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım süresince, beni sabırla dinleyip her konuda destek olmaya çalışan, büyük bir özveriyle bana öğrettiklerine teşekkür borçlu olduğum ve hayatımın bir döneminde birlikte çalışmış olmaktan dolayı kendimi şanslı hissettiğim çok değerli ve sevgili arkadaşım Yük. Met. Müh. Miray ÇELİKBİLEK'e,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, yeri geldiğinde beraber deney yaptığım, yeri geldiğinde beraber araştırma yaptığım, konuştuğum her konuda beni ilgiyle, sıkılmadan dinleyen çok değerli ve sevgili arkadaşım Yük. Met. Müh. Duygu YARDIMCI'ya,

Bugüne gelmemde en büyük emeğin sahibi, elimi attığım her konuda bana destek olan ve güvenen, varlıklarıyla bana kuvvet veren değerli aileme,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, 111M236 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a

Teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2013

Kutlu Berkay Kavaklıoğlu

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TELLÜR OKSİT ESASLI SİSTEMLER	5
2.1 Camlaşma ve Cam Yapısı.....	5
2.2 Tellürit Camlar.....	9
2.3 TeO ₂ -Na ₂ O Sistemi	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
3.1 Numunelerin Hazırlanması	15
3.2 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu	16
3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu	17
3.4 Numunelerin Yapısal İncelenmesi	17
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	19
4.1 TN5 (0,95TeO ₂ – 0,05Na ₂ O) Numunesi	19
4.1.1 TN5 Numunesinin ısı karakterizasyonu	19
4.1.2 TN5 Numunesinin faz analizi	21
4.1.3 TN5 Numunesinin mikroyapı analizi	22
4.2 TN7,5 (0,925 TeO ₂ – 0,075 Na ₂ O) Numunesi.....	22
4.2.1 TN7,5 Numunesinin ısı karakterizasyonu	24
4.2.2 TN7,5 Numunesinin faz analizi	25
4.2.3 TN7,5 Numunesinin mikroyapı analizi	26
4.3 TN10 (0,90 TeO ₂ – 0,10 Na ₂ O) Numunesi	27
4.3.1 TN10 Numunesinin ısı karakterizasyonu	28
4.3.2 TN10 Numunesinin faz analizi	29
4.3.3 TN10 Numunesinin mikroyapı analizi	30
4.4 TN15 (0,85 TeO ₂ – 0,15 Na ₂ O) Numunesi	31
4.4.1 TN15 Numunesinin ısı karakterizasyonu	31
4.4.2 TN15 Numunesinin faz analizi	33
4.4.3 TN15 Numunesinin mikroyapı analizi	34
4.5 TN20 (0,80TeO ₂ – 0,20Na ₂ O) Numunesi	35
4.5.1 TN20 Numunesinin ısı karakterizasyonu	35
4.5.2 TN20 Numunesinin faz analizi	37
4.5.3 TN20 Numunesinin mikroyapı analizi	37
4.6 TN25 (0,75TeO ₂ – 0,25Na ₂ O) Numunesi	38
4.6.1 TN25 Numunesinin ısı karakterizasyonu	39
4.6.2 TN25 Numunesinin faz analizi	40
4.6.3 TN25 Numunesinin mikroyapı analizi	41

4.7 TN30 (0,70TeO ₂ – 0,30Na ₂ O) Numunesi	42
4.7.1 TN30 Numunesinin ısı karakterizasyonu	42
4.7.2 TN30 Numunesinin faz analizi	44
4.7.3 TN30 Numunesinin mikroyapı analizi	44
4.8 TN33 (0,67TeO ₂ – 0,33Na ₂ O) Numunesi	46
4.8.1 TN33 Numunesinin ısı karakterizasyonu	46
4.8.2 TN33 Numunesinin faz analizi	48
4.8.3 TN33 Numunesinin mikroyapı analizi	49
4.9 TN35 (0,65TeO ₂ – 0,35Na ₂ O) Numunesi	49
4.9.1 TN35 Numunesinin ısı karakterizasyonu	50
4.9.2 TN35 Numunesinin faz analizi	52
4.9.3 TN35 Numunesinin mikroyapı analizi	52
4.10 TN40 (0,60TeO ₂ – 0,40Na ₂ O) Numunesi	53
4.10.1 TN40 Numunesinin ısı karakterizasyonu	54
4.10.2 TN40 Numunesinin faz analizi	55
4.10.3 TN40 Numunesinin mikroyapı analizi	56
4.11 TN42,5 (0,575TeO ₂ – 0,425Na ₂ O) Numunesi	57
4.11.1 TN42,5 Numunesinin ısı karakterizasyonu	57
4.12 TN45 (0,55TeO ₂ – 0,45Na ₂ O) Numunesi	59
4.12.1 TN45 Numunesinin ısı karakterizasyonu	59
4.12.2 TN45 Numunesinin faz analizi	61
4.12.3 TN45 Numunesinin mikroyapı analizi	61
4.13 TN50 (0,50TeO ₂ -0,50Na ₂ O) Numunesi.....	62
4.13.1 TN50 Numunesinin ısı karakterizasyonu	62
4.13.2 TN50 Numunesinin faz analizi	64
4.14 TN60 (0,40TeO ₂ -0,60Na ₂ O) Numunesi.....	64
4.14.1 TN60 Numunesinin ısı karakterizasyonu	65
4.14.2 TN60 Numunesinin faz analizi	66
4.15 TN70 (0,30TeO ₂ -0,70Na ₂ O) Numunesi.....	67
4.15.1 TN70 Numunesinin ısı karakterizasyonu	67
4.15.2 TN70 Numunesinin faz analizi	69
5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER	71
5.1 TeO ₂ -Na ₂ O İkili Sisteminin Camlaşma Davranışının İncelenmesi	71
5.2 TeO ₂ -Na ₂ O İkili Sisteminin Faz Dengelerinin İncelenmesi	77
5.2.1 TeO ₂ -Na ₂ O Sisteminin %0-20 mol Na ₂ O bölgesi	77
5.2.2 TeO ₂ -Na ₂ O Sisteminin %20-33 mol Na ₂ O bölgesi.....	82
5.2.3 TeO ₂ -Na ₂ O Sisteminin %33-50 mol Na ₂ O bölgesi.....	84
5.2.4 TeO ₂ -Na ₂ O Sisteminin %50-70 mol Na ₂ O bölgesi.....	86
5.3 TeO ₂ -Na ₂ O Sisteminin Faz Diyagramı	91
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	103

KISALTMALAR

C	: Bileşimdeki oksijen atomu sayısı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dispersif X-ışınları Spektrometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
ICDD	: The International Centre for Diffraction Data
M_i	: Bileşenin mol ağırlığı
M	: Bileşimin mol ağırlığı
n_i	: Bileşendeki oksijen atomu sayısı
OPD	: Oksijen paketlenme yoğunluğu
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon onset sıcaklığı
T_p	: Kristalizasyon pik sıcaklığı
T_{eo}	: Endotermik onset sıcaklığı
T_{ep}	: Endotermik pik sıcaklığı
TN5	: 0,95 TeO ₂ – 0,05 Na ₂ O
TN7,5	: 0,925 TeO ₂ – 0,075 Na ₂ O
TN10	: 0,90 TeO ₂ – 0,10 Na ₂ O
TN15	: 0,85 TeO ₂ – 0,15 Na ₂ O
TN20	: 0,80 TeO ₂ – 0,20 Na ₂ O
TN25	: 0,75 TeO ₂ – 0,25 Na ₂ O
TN30	: 0,70 TeO ₂ – 0,30 Na ₂ O
TN33	: 0,67 TeO ₂ – 0,33 Na ₂ O
TN35	: 0,65 TeO ₂ – 0,35 Na ₂ O
TN40	: 0,60 TeO ₂ – 0,40 Na ₂ O
TN42,5	: 0,575 TeO ₂ – 0,425 Na ₂ O
TN45	: 0,55 TeO ₂ – 0,45 Na ₂ O
TN50	: 0,50 TeO ₂ – 0,50 Na ₂ O
TN60	: 0,60 TeO ₂ – 0,40 Na ₂ O
TN70	: 0,70 TeO ₂ – 0,30 Na ₂ O
V_M	: Molar hacim
V_O	: Oksijen molar hacim
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
x_i	: Bileşenin mol fraksiyonu
ΔT	: Cam kararlılık
ρ_{ort}	: Ortalama yoğunluk
ρ_{teo}	: Teorik yoğunluk

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: TeO ₂ -Na ₂ O sisteminde kullanılan bileşimler için gerekli toz miktarları.	15
Çizelge 4.1: TN5 numunesi için DTA sonuçları.	20
Çizelge 4.2: TN7,5 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	23
Çizelge 4.3: TN7,5 numunesinin ısı analiz sonuçları.	25
Çizelge 4.4: TN10 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	28
Çizelge 4.5: TN10 numunesinin ısı analiz sonuçları.	29
Çizelge 4.6: TN15 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	31
Çizelge 4.7: TN15 numunesinin ısı analiz sonuçları.	33
Çizelge 4.8: TN20 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	35
Çizelge 4.9: TN20 numunesinin ısı analiz sonuçları.	37
Çizelge 4.10: TN25 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	39
Çizelge 4.11: TN25 numunesi için ısı analiz sonuçları.	40
Çizelge 4.12: TN30 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	42
Çizelge 4.13: TN30 numunesinin ısı analiz sonuçları.	43
Çizelge 4.14: TN33 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	46
Çizelge 4.15: TN33 numunesinin ısı analiz sonuçları.	48
Çizelge 4.16: TN35 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	50
Çizelge 4.17: TN35 numunesinin ısı analiz sonuçları.	51
Çizelge 4.18: TN40 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.	54
Çizelge 4.19: TN40 numunesinin ısı analiz sonuçları.	55
Çizelge 4.20: TN42,5 numunesinin ısı analiz sonuçları.	59
Çizelge 4.21: TN45 numunesinin ısı analiz sonuçları.	60
Çizelge 4.22: TN50 numunesinin ısı analiz sonuçları.	64
Çizelge 4.23: TN60 numunesinin ısı analiz sonuçları.	66
Çizelge 4.24: TN70 numunesinin ısı analiz sonuçları.	69
Çizelge 5.1: Camların cam geçiş sıcaklığı (T_g), ilk kristalizasyon onset sıcaklığı (T_{cl}), cam kararlılık (ΔT), teorik yoğunluk (ρ_{teo}), ortalama yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerlerinin bileşime bağlı değişimi.	73

Çizelge 5.2: %0-20 mol Na ₂ O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	78
Çizelge 5.3: 8TeO ₂ .Na ₂ O ara bileşiğinin incelenmesi amacıyla belirlenen ısıtım parametreleri.	80
Çizelge 5.4: %20-33 mol Na ₂ O bölgesinde 365°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	83
Çizelge 5.5: %33-45 mol Na ₂ O bölgesinde 400°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DTA verileri.	85
Çizelge 5.6: %50-70 mol Na ₂ O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	87

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sıcaklık-entalpi değişim grafiği.	7
Şekil 2.2: Troitskii ve diğ. tarafından oluşturulmuş faz diyagramı [44].	12
Şekil 2.3: Zhu ve arkadaşları tarafından güncellenmiş $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili faz diyagramı [19].	13
Şekil 4.1: TN5 numunesinin görüntüsü.	19
Şekil 4.2: TN5 numunesinin döküm sonrası DTA sonucu.	19
Şekil 4.3: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN5 numunesinin DTA sonucu.	20
Şekil 4.4: a) 336°C’de 5 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN5 numunesinin XRD sonucu.	21
Şekil 4.5: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN5 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)5000x.	22
Şekil 4.6: TN7,5 numunesinin görüntüsü.	23
Şekil 4.7: Döküm sonrası TN7,5 numunesinin XRD sonucu.	23
Şekil 4.8: Döküm sonrası TN7,5 numunesinin DTA sonucu.	24
Şekil 4.9: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN7,5 numunesinin DTA sonucu.	25
Şekil 4.10: a) Döküm sonrası, b) 336°C’de 5 saat ve c) 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN7,5 numunelerinin XRD sonucu.	26
Şekil 4.11: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN7,5 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)5000x.	27
Şekil 4.12: TN10 numunesinin görüntüsü.	27
Şekil 4.13: Döküm sonrası TN10 numunesinin DTA sonucu.	28
Şekil 4.14: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN10 numunesinin DTA sonucu.	29
Şekil 4.15: a) 336°C’de 5 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN10 numunesinin XRD sonucu.	30
Şekil 4.16: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN10 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)15000x.	30
Şekil 4.17: TN15 numunesinin görüntüsü.	31
Şekil 4.18: TN15 numunesinin DTA sonucu.	32
Şekil 4.19: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN15 numunesinin DTA sonucu.	33
Şekil 4.20: a) 325°C’de 24 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN15 numunelerinin XRD sonucu.	34
Şekil 4.21: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN15 numunesinin SEM görüntüleri.	34
Şekil 4.22: TN20 numunesinin görüntüsü.	35
Şekil 4.23: TN20 numunesinin DTA sonucu.	36
Şekil 4.24: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN20 numunesinin DTA sonucu.	36

Şekil 4.25: 425°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN20 numunesinin XRD sonucu.	37
Şekil 4.26: 425°C’de 48saat ısıt işlem uygulanmış TN20 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c) 5000x.	38
Şekil 4.27: TN25 numunesinin görüntüsü.	38
Şekil 4.28: Döküm sonrası TN25 numunesinin DTA sonucu.	39
Şekil 4.29: 365°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN25 numunesinin DTA sonucu.	40
Şekil 4.30: 365°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN25 numunesinin XRD sonucu.	40
Şekil 4.31: 365°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN25 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 2000x.	41
Şekil 4.32: TN30 numunesinin görüntüsü.	42
Şekil 4.33: Döküm sonrası TN30 numunesinin DTA sonucu.	42
Şekil 4.34: 365°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN30 numunesinin DTA sonucu.	43
Şekil 4.35: 365°C’de 48 ısıt işlem uygulanmış TN30 numunelerinin XRD sonucu a)ısıt işlemden hemen sonra, b)ısıt işlemden 1 ay sonra.	44
Şekil 4.36: 365°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN30 numunesinin ısıt işlemden hemen sonra a) 500x, b) 2000x, c) 2000x ve ısıt işlemden yaklaşık 1 ay sonra d) 500x, e) 2000x alınmış SEM görüntüleri.	45
Şekil 4.37: TN33 numunesinin görüntüsü.	46
Şekil 4.38: Döküm sonrası TN33 numunesinin DTA sonucu.	47
Şekil 4.39: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN33 numunesinin DTA sonucu.	47
Şekil 4.40: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN33 numunesinin XRD sonucu.	48
Şekil 4.41: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN33 numunesinin üretimden hemen sonra alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.	49
Şekil 4.42: TN35 numunesinin görüntüsü.	50
Şekil 4.43: Döküm sonrası TN35 numunesinin DTA sonucu.	50
Şekil 4.44: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN35 numunesinin DTA sonucu.	51
Şekil 4.45: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN35 numunesinin XRD sonucu.	52
Şekil 4.46: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN35 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 2000x.	53
Şekil 4.47: Döküm sonrası TN40 numunesinin görüntüsü.	53
Şekil 4.48: Döküm sonrası TN40 numunesinin DTA sonucu.	54
Şekil 4.49: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN40 numunesinin DTA sonucu.	55
Şekil 4.50: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN40 numunesinin XRD sonucu.	56
Şekil 4.51: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.	56
Şekil 4.52: TN42,5 numunesinin görüntüsü.	57
Şekil 4.53: Döküm sonrası TN42,5 numunesinin DTA sonucu.	57
Şekil 4.54: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN42,5 numunesinin DTA sonucu.	58
Şekil 4.55: TN45 numunesinin görüntüsü.	59

Şekil 4.56: Döküm sonrası TN45 numunesinin DTA sonucu.	59
Şekil 4.57: 400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN45 numunesinin DTA sonucu.	60
Şekil 4.58: 400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN45 numunesinin XRD sonucu.	61
Şekil 4.59: 400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN45 numunesinin üretimden hemen sonra alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.	62
Şekil 4.60: TN50 numunesinin görüntüsü.	62
Şekil 4.61: Döküm sonrası TN50 numunesinin DTA sonucu.	63
Şekil 4.62: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN50 numunesinin DTA sonucu.	63
Şekil 4.63: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN50 numunesinin XRD sonucu.	64
Şekil 4.64: TN60 numunesinin görüntüsü.	65
Şekil 4.65: Döküm sonrası TN60 numunesinin DTA sonucu.	65
Şekil 4.66: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin DTA sonucu.	66
Şekil 4.67: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin XRD sonucu.	67
Şekil 4.68: TN70 numunesinin görüntüsü.	67
Şekil 4.69: TN70 numunesinin DTA sonucu.	68
Şekil 4.70: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin DTA sonucu.	68
Şekil 4.71: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin XRD sonucu.	69
Şekil 5.1: Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin DTA sonuçları.	71
Şekil 5.2: Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin XRD sonuçları.	72
Şekil 5.3: Cam numunelerin FTIR analizi sonuçları.	75
Şekil 5.4: %0-20 mol Na ₂ O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	78
Şekil 5.5: %0-20 mol Na ₂ O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.	79
Şekil 5.6: Ara ısıtıl işlem uygulanan numunelerin XRD analizi sonuçları.	81
Şekil 5.7: %20-33 mol Na ₂ O bölgesinde 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	82
Şekil 5.8: %20-33 mol Na ₂ O bölgesinde 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.	83
Şekil 5.9: %33-45 mol Na ₂ O bölgesine ait ısıtıl işlem sonrası numunelerin DTA sonuçları.	84
Şekil 5.10: %33-45 mol Na ₂ O bölgesine ait ısıtıl işlem sonrası numunelerin XRD sonuçları.	86
Şekil 5.11: %50-70 mol Na ₂ O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.	87
Şekil 5.12: %50-70 mol Na ₂ O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.	88
Şekil 5.13: Aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilmiş ve 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin DTA sonucu.	90
Şekil 5.14: Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilmiş TN60 numunesinin XRD sonucu.	91

Şekil 5.15: $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ faz diyagramı [44] ve ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin ısıtıl analiz sonuçları.	92
---	----

TeO₂-Na₂O İKİLİ SİSTEMİNİN CAMLAŞMA DAVRANIŞININ ve FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Tellür oksit (TeO₂) esaslı camlar yüksek oranda nadir toprak iyonlarıyla katkılanırlabilirlik, düşük fonon enerjisi, iyi derecede kızılötesi geçirgenliği, geniş bant aralığı, yüksek kırılma indisi, yüksek ısı ve kimyasal kararlılık, düşük ergime sıcaklığı ve kristallenme kabiliyeti gibi avantajlı özellikler ile optik haberleşme teknolojilerinde kullanım potansiyeline sahip malzemelerdir. Tellürit camlarda ağ yapıcı olan TeO₂ koşullu bir cam yapıcı olup yapısına katılan ağır metal oksitler, alkali oksitler veya halojenürler gibi ikincil bileşenler aracılığıyla cam oluşturabilmektedir. Bileşime bağlı olarak cam yapısında meydana getirdiği değişimler ile nadir toprak iyonlarının çözünürlüğünü arttırdığı bilinen sodyum oksit (Na₂O) bu çalışmada ağ yapısını değiştirici olarak seçilmiştir.

Bu çalışmada TeO₂-Na₂O ikili sisteminin camlaşma davranışının ve faz dengelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatürde, TeO₂-Na₂O sistemi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmakta olup geniş cam yapma aralığına sahip olduğu bilinen sistemden elde edilen camlara ait sistematik bir çalışma mevcut değildir. Bunun yanı sıra ikili sistemin 1967 yılında oluşturulmuş faz diyagramı üzerine tartışmalar bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, ısı ve yapısal incelemeler gerçekleştirilerek ikili sistemin cam yapan bileşim aralığının belirlenmesi, ikili sisteme ait camların camlaşma özelliklerinde ve yapısında bileşime bağlı meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve faz diyagramındaki denge fazlarının tespiti hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, (1-x)TeO₂-xNa₂O ikili sisteminde 15 farklı bileşim 0,05≤x≤0,70 mol Na₂O aralığında hazırlanmıştır. Geleneksel ergitme döküm tekniği ile hazırlanmış 15 farklı bileşimin yanı sıra yüksek oranda (x≥0,50 mol Na₂O) sodyum oksit içeren bileşimlerin üretilmesi amacıyla aşamalı ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama teknikleri kullanılmıştır. Numunelerin ısı karakterizasyonu, diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ile cam oldukları belirlenen numunelerin yapısal incelemeleri amacıyla yoğunluk ölçümleri ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi analizleri gerçekleştirilmiştir. Faz dengelerinin incelenmesi amacıyla ısı işlem uygulanarak numunelerin ısı dengeye ulaşması sağlanmıştır. Isı işlem uygulanmış numunelerin ısı analizlerinin ardından XRD ve SEM/EDS analizleriyle numunelerin faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş ve sistemde dengede olan fazlar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında sistemin faz diyagramı güncellenmiştir.

Uygulanan üretim şartlarında sistemin cam yapma aralığı 0,05<x<0,425 mol Na₂O olarak belirlenmiştir. Cam yapısında artan sodyum oksit oranı ile yapıyı oluşturan üçgensel çift piramit TeO₄ birimlerinin üçgensel piramit TeO₃ birimlerine dönüştüğü ve ağ yapısının serbestleştiği belirlenmiştir.

Isı işlem uygulanmış numunelerin faz ve mikroyapı analizleri sonucunda 0<x<0,20 mol Na₂O aralığında tetragonal α-TeO₂ (paratellürit) ve triklinik Na₂Te₄O₉ fazlarının

dengede olduğu ve bu aralıkta tespit edilen birinci ötektik reaksiyonun ($\alpha\text{-TeO}_2 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Sıvı}$) onset sıcaklığının $477\pm 2^\circ\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. $0,20 < x < 0,33$ mol Na_2O aralığında ise $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve monoklinik $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarının dengede olduğu belirlenmiştir. Bu bileşim aralığında tespit edilen “ $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Sıvı}$ ” reaksiyonunun sistemdeki ikinci ötektik reaksiyon olduğu belirlenmiş ve onset sıcaklık değeri $427\pm 3^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve monoklinik Na_2TeO_3 fazlarının dengede olduğu tespit edilen $0,33 < x \leq 0,45$ mol Na_2O aralığında sistemdeki üçüncü ötektik reaksiyonun ($\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{Sıvı}$) pik sıcaklığı $429\pm 5^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. 3.ötektik bölgenin ötektik üstü bileşim aralığında ötektik ve likidüs sıcaklıkları arasında onset sıcaklığı $527\pm 2^\circ\text{C}$ olan bir endotermik pik tespit edilmiş ancak pikin temsil ettiği reaksiyon, yapısında yüksek oranda Na_2O numunelerin üretilmemesi sebebiyle belirlenememiştir. Geleneksel ergitme-döküm ve aşamalı ergitme-döküm teknikleriyle $x \geq 0,50$ mol % Na_2O içeren numunelerin yapısında sodyum karbonatın varlığı tespit edilmiş ve faz dengeleri incelemeleri gerçekleştirilememiştir. Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniğiyle üretilen numunelerde ise sodyum klorür oluşumu sebebiyle ikili sisteme ait denge fazları incelenememiştir.

INVESTIGATION of GLASS FORMATION BEHAVIOUR and PHASE EQUILIBRIA of the $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ BINARY SYSTEM

SUMMARY

Tellurite glasses have become candidate materials for optical communication technologies due to their advantageous properties such as, capability of incorporating large concentrations of rare earth ions, low phonon energy, large transparency from near ultraviolet to middle infrared region, large bandwidth values, high refractive index, high thermal and chemical stability, low melting temperature and crystallization ability. Recently, owing to these advantageous properties, scientists show very much attention to tellurite glasses which are composed of TeO_2 as the main glass former and at least one network modifier such as a heavy metal oxide, halogen or an alkali oxide since tellurium oxide is a conditional glass former.

In this study sodium oxide was selected as a network modifier. Although there are numerous spectroscopic studies in the literature, limited number of studies exists on the structure and glass formation properties of sodium-tellurite glasses and phase equilibria. Therefore, the aim of this study was investigating the glass formation behavior and phase equilibria of the $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ binary system was aimed. Compositional dependence of the glass structure, glass formation properties and phases in equilibrium in the binary system were determined by means of thermal and structural analyses

Experimental studies were conducted in the $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ binary system using 15 different compositions between $0.05 \leq x \leq 0.70$ Na_2O mol%. Samples were prepared by using conventional melt-quenching method. High purity powders of TeO_2 (99.99% purity, Alfa Aesar) and Na_2CO_3 (99.9% purity, Alfa Aesar) were mixed to prepare 5g size powder batches and the mixtures were melted in a platinum crucible with a closed lid at 800°C for 30 minutes in an electrical furnace. Afterwards molten batches were quenched in water bath to obtain as-cast samples.

For samples containing $x \geq 0.50$ Na_2O mol% a modified version of conventional melt-quenching technique was also applied to increase the efficiency of calcination of sodium carbonate to achieve the desired amount of sodium oxide in the samples. A different sample preparation technique namely organic-inorganic steric entrapment method was also used to prepare samples with $x \geq 0.50$ mol Na_2O .

Thermal characterization of the glass samples were realized using differential thermal analysis (DTA). Amorphous structure of the samples was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis. Densities of the samples were measured for further structural investigations. Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer was used to characterize structure of the glasses. For phase equilibria studies heat-treatments were applied at selected temperatures for 48 hours to achieve thermal equilibrium in each sample. Phases in equilibrium were determined by XRD analyses. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis were realized for microstructural investigations.

Amorphous structure of each transparent sample was recorded by XRD analysis proving the vitreous nature. Glass formation range of the binary $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system was determined as $0.05 < x < 0.425$ Na_2O mol% under applied sample preparation conditions. It was observed that glasses showed a color change from dark yellow to light yellow depending on the increasing Na_2O content. With increasing Na_2O content, glass transition values tended to decrease between $0.075 \leq x \leq 0.33$ Na_2O mol% and increase between $0.33 \leq x \leq 0.40$ Na_2O mol%. Glass containing $x=0.20$ Na_2O mol% showed the highest glass stability value. Density values of the glasses decreased with increasing Na_2O content.

Structural investigations on sodium-tellurite glasses revealed that with increasing Na_2O content, the glass structure becomes less densely packed due to the breakdown of the network structure as a result of the transformation of TeO_4 units to TeO_{3+1} and TeO_3 units.

As a result of the thermal, phase and microstructural characterizations of the samples in thermal equilibrium, it was determined that three different eutectic regions exist between $0 \leq x \leq 0.50$ Na_2O mol% of the binary system. $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratellurite) and $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ phases were found to be in equilibrium between $0 < x < 0.20$ Na_2O mol%. The first eutectic reaction ($\alpha\text{-TeO}_2 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Liquid}$) had an onset temperature value of $477 \pm 2^\circ\text{C}$.

In the literature, existence of a new crystalline phase called as $8\text{TeO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ was observed by Zhu et al. between $0 < x < 0.20$ mol% Na_2O . NMR studies conducted by Holland et al. revealed that when a sample with $x=0.10$ mol% Na_2O content heat-treated at 325°C , $\delta\text{-TeO}_2$ phase crystallizes and it contained sodium but the crystal was very disordered. In order to investigate the existence of $8\text{TeO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ ($x=11.11$ Na_2O mol%) phase, samples containing $0.5 < x < 0.15$ Na_2O mol% were heat-treated above the first crystallization peak temperatures. XRD results obtained from these samples showed that $8\text{TeO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ phase didn't exist in the binary system and $\delta\text{-TeO}_2$ phase crystallized between $0.075 \leq x \leq 0.15$ Na_2O mol%.

$\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ and $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ phases were stable when the final crystallization was achieved between $0.20 < x < 0.33$ Na_2O mol% content. The onset temperature value of the second eutectic reaction ($\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Liquid}$) was determined as $427 \pm 3^\circ\text{C}$.

The third eutectic region determined between $0.33 < x < 0.50$ Na_2O mol% where $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ and Na_2TeO_3 phases were thermally stable. Peak temperature value of the third eutectic reaction ($\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{Liquid}$) was observed at $429 \pm 5^\circ\text{C}$.

A second endothermic reaction was observed for each sample in the third hyper-eutectic region ($0.38 < x < 0.50$ mol% Na_2O), Onset and peak temperatures of the endothermic reaction were determined as $527 \pm 2^\circ\text{C}$ and $535 \pm 5^\circ\text{C}$, respectively. To our knowledge, no endothermic reaction was reported in this region at similar temperatures in the literature. The reaction indicated by the peak could not be identified since samples with $x \geq 0.50$ Na_2O mol% content could not be prepared in this study.

Approximately one month after the heat-treatments were applied, XRD analyses were repeated. Comparison of the first and the second XRD results revealed that $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ and Na_2TeO_3 phases were hygroscopic and susceptible to moisture in air atmosphere.

Based on the determined XRD investigations between $0.50 \leq x \leq 0.70$ Na₂O mol%, calcination of sodium carbonate was not fully achieved during melting. Therefore, equilibrium phases of the binary system could not be determined from the samples containing $x \geq 0.50$ Na₂O mol% prepared by conventional melt-quenching technique.

Modified melt-quenching technique was applied to prepare samples with $x \geq 0.50$ Na₂O mol% content and obtained samples were heat-treated to achieve thermal equilibrium. According to the XRD results of the heat-treated samples, the efficiency of the calcination reactions were increased, when samples were prepared using the modified melt-quenching. However, it was found that decomposition of sodium carbonate was still incomplete avoiding achieving the desired amount of sodium oxide in the samples.

Organic-inorganic steric entrapment method was also applied for the preparation of the samples containing $x \geq 0.50$ Na₂O mol%. XRD analyses confirmed that formation of sodium chloride occurred during the process indicating that desired amount of Na₂O was not achieved in the samples. Therefore, equilibrium phases could not be investigated neither with the samples prepared by the modified melt quenching nor organic-inorganic steric entrapment method.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde veri iletimi elektronik ve optik olmak üzere iki yolla sağlanmaktadır. Dünyada veri iletiminin her ne kadar büyük bir çoğunluğu elektronik olarak sağlansa da optik haberleşme teknolojisine sahip olduğu yüksek veri taşıma kapasitesi ve iletim hızı gibi üstün özellikleri sayesinde günümüzde fiber optik kablolarla olan talep giderek artmaktadır. 2013 yılı itibarıyla 150 milyon kilometre olan dünyadaki yıllık fiber üretim hacminin 2017 yılında 200 milyon kilometreye ulaşacağı tahmin edilmektedir [1].

1966 yılında Charles Kao ve Charles Hockham'ın optik fiberlerin veri iletimi için uygun olabileceğini ileri sürmesiyle oluşturulmaya başlanan optik haberleşme sistemleri çok hızlı gelişen bir teknoloji haline gelmiştir. 1970 yılında Corning firması tarafından silika esaslı camlar kullanılarak ticari kullanıma elverişli olan optik fiberler üretilmiştir. 1980'lerde Kuzey Amerika'nın uzak mesafelerde telefon ağlarının temelini oluşturan bu teknoloji, günümüzde tüm dünyada deniz aşırı veri iletim ağının başlıca ögesi haline gelmiştir. Ana veri iletim merkezinden son kullanıcıya doğrudan ulaşım sağlaması sayesinde internet erişimini mümkün hale getirmiştir [2,3].

Veri iletimi sırasında bakır tellere oranla daha az veri kaybı sağlaması, hızla gelişmekte olan optik haberleşme sistemlerinin sahip olduğu en önemli üstünlük olarak gösterilebilir. Optik fiberlerin tercih edilme sebepleri arasında öne çıkan diğer bir unsur ise yüksek bant genişliği sayesinde yaklaşık 1000 kat daha fazla veri taşıma kapasitesi ve daha yüksek iletim hızı sağlamasıdır. Optik fiberler bakır tellerle kıyaslandığında kullanım alanına göre %1-5 daha yüksek maliyetli olmaları sebebiyle genellikle uzun mesafelerde tercih edildiklerinde daha fazla avantaj sağlamaktadırlar [4].

Veri iletimini bir elektromanyetik dalga aracılığıyla sağlayan optik fiberler eş eksenli üç katmandan oluşmaktadır. İçinden elektromanyetik dalganın iletildiği ve kılavuz ortam görevi gören en iç cam katmana öz (core) adı verilmektedir. Özü oluşturan

cam matris fiber optik kabloların en önemli bileşeni olup günümüzde pek çok araştırmaya konu olmaktadır. Öz bölgesini saran ve kırılma indisi özden düşük olan diğer bir cam katman ise yelek (cladding) olarak adlandırılmaktadır. En dış katman olan kılıf (coating) fiberi ortam şartlarından koruyan termoplastik kaplamadır.

Uzun mesafelerde veri iletimi söz konusu olduğu durumlarda, optik fiberlerin de dahil olduğu tüm haberleşme teknolojileri aktarılan veri sinyalinin kuvvetlendirilmesine ihtiyaç duymaktadır. Optik haberleşme ağı içerisinde belirli mesafelerde yerleştirilen fiber optik kuvvetlendiriciler veri sinyalini kuvvetlendirme işlemini gerçekleştirmek amacıyla kullanılırlar. Kuvvetlendirici içerisinde kullanılan optik fiber cam lazer olarak adlandırılmakta olup veri iletiminde kullanılanlardan farkı, özü oluşturan cam matrisin nadir toprak elementlerinin aktif iyonlarıyla katkılanmış olmasıdır [2,5].

Günümüzde fiber optik kuvvetlendirici uygulamalarında en yaygın kullanılan cam matrisler erbiyum (Er^{3+}) katkılı silika camlardır [6]. Bu sistemin tercih edilmesinde; düşük veri kaybı, morötesi bölgeye kadar uzanan yüksek optik geçirgenlik, kimyasal dayanımın yüksekliği ve iyi mekanik özellikler başlıca sebepler olarak sayılmaktadır [7-9]. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda, silika matriste nadir toprak elementi çözünürlüğünün düşük oluşunun iyonlar arası enerji transferinde kayıplara sebebiyet verdiği belirlenmiştir. Silika camların gözlemlenen diğer bir dezavantajı ise kuvvetlendirici verimini düşüren yüksek fonon enerjisine sahip olmasıdır [10,11].

Sahip olduğu dezavantajları sebebiyle son yıllarda silika camlara alternatif cam sistemleri üzerine araştırmalar yoğunlaşmış ve tellürit camlar sahip oldukları bir takım fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bilim adamları tarafından en çok çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Nadir toprak elementlerini yüksek oranda çözebilmeleri ve düşük fonon enerjisine sahip olmaları tellürit camları fiber optik yükselticiler için potansiyel malzemeler haline getirmektedir. Tellürit camların büyük bir kullanım potansiyeline sahip olmasının diğer sebepleri arasında; yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek korozyon dayanımları, üstün mekanik özellikleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek kırılma indisleri ve yüksek optik geçirgenlikleri sayılabilir [11-14]. Tellürit camlarda ağ yapıcı olarak görev alan tellür oksit (TeO_2); ağır metal oksitler, alkali oksitler ve halojenler gibi ikincil bileşenlerin yapısına katılmasıyla cam oluşturabilen koşullu bir cam yapıcıdır. Diğer bir ifadeyle silika

camların aksine geleneksel cam üretim yöntemiyle kendi başına cam oluşturmamaktadır [15,16].

Optik fiberlerin üretim parametreleri, tellür oksite yapılan katkıların camın ısı ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisine bağlı olarak değişmektedir. Fiber üretiminin fiber çekme aşamasında cam geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklara ısıtılarak şekillendirilen cama, sonraki adımda içerdiği gerilmelerin giderilmesi için ısı işlem uygulanması gerekmektedir. Tellürit camın bileşimine ve uygulanan üretim koşullarına bağlı olarak cam yapısı içerisinde kristalizasyonlar ve/veya camın ağ yapısında değişimler meydana gelebilmektedir. Bu değişimler ise camın optik özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Bu sebeple elde edilmek istenen fiber camının ısı davranışı ve fiziksel özellikleri önemli parametreler olmaktadır. Cam kararlılık bölgesi olarak adlandırılan cam geçiş ve ilk kristalizasyon sıcaklıkları arasında kalan bölgenin geniş olması ve düşük cam geçiş sıcaklığı; fiber çekme prosesinde üretimi kolaylaştırması, hata oluşma riskini azaltması ve enerji verimini artırması sebebiyle arzu edilen özelliklerdir.

Ağ yapısını değiştirici olarak tellür oksite eklenen sodyum oksit (Na_2O) tellürit camların viskozitesini ve cam geçiş sıcaklığını düşürerek, üretim sırasında şekillendirmeyi kolaylaştırdığı ve camın ağ yapısını parçalayıcı etki göstererek nadir toprak iyonlarının çözünürlüğünü arttırdığı bilinmektedir [17,18]. Bunun yanı sıra geniş cam yapma aralığına sahip olduğu bilinen $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sistemine ait camların yapısı ve denge fazları hakkında sistematik bir çalışma literatürde mevcut olmamakla birlikte sisteme ait faz diyagramı üzerine tartışmalar bulunmaktadır [19,20].

Bu çalışmada $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sisteminin camlaşma davranışının ve faz dengelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda ikili sistemde ısı ve yapısal analizler gerçekleştirilmiş olup; sistemin cam yapan bileşim aralığının belirlenmesi, camların camlaşma özelliklerinde bileşime bağlı meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve denge fazlarının incelenmesi hedeflenmiştir.

2. TELLÜR OKSİT ESASLI SİSTEMLER

Günlük hayatta kullanılan ve geleneksel cam olarak adlandırılan çoğu malzeme oksit esaslı ve inorganiktir. Kimyasal yapısı itibariyle organik veya metalik camlar da günümüzde kullanım alanı bulabilmekte ve araştırma konusu olmaktadır. Dolayısıyla kimyasal yapılarından bağımsız olarak camları, sahip oldukları iki ortak özelliklerle tanımlamak gerekir. İlk özellik, cam yapısı içerisindeki atomların uzun mesafede ($<10 \text{ Å}$) periyodik bir düzen göstermemesi, diğer bir deyişle camların amorf olmasıdır. İkinci özellik ise, her camın cam geçiş bölgesi olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında cam geçiş davranışı göstermesidir. Bir malzemenin camlaşma eğilimi ve kabiliyeti hakkında yapısal ve kinetik yaklaşımlar literatürde mevcut olup, günümüzde, teorik olarak kristalizasyon reaksiyonlarının yaşanması için gereken süreden daha kısa bir sürede bir maddenin sıvı halden soğutulması halinde camsı yapı elde edilebileceği kabul edilmektedir. Cam üretiminde kullanılan en yaygın yöntem ergitme ve hızlı soğutma tekniğidir. Günümüzde ihtiyaç duyulan özelliklere sahip camların üretimi ve/veya şekillendirilmesinde geleneksel ergitme ve hızlı soğutma tekniğinin yanı sıra sinterleme, sol-jel, buhar fazından biriktirme veya nötron ışıması gibi teknikler kullanılabilmektedir. [21,22].

Belirli bir kimyasal bileşimdeki camın sahip olduğu amorf yapı, likidüs sıcaklığının altında bir sıcaklıkta denge halinde bulunan kristalin bir faza göre yarı kararlı bir yapıdır [22]. Dolayısıyla ortam şartları elverişli olduğu takdirde yarı kararlı amorf yapı içerisinde kristalizasyon reaksiyonları gerçekleşerek termodinamik açıdan daha kararlı kristalin bir faz veya fazlar oluşabilir. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi adı altında birbirini takip eden iki aşama ile gerçekleşen kristalizasyon [23], cam üretiminde kesinlikle istenmeyen bir durum olmasına karşın bazı durumlarda oldukça arzu edilen özelliklerin malzemeye kazandırılmasına imkân vermektedir.

2.1 Camlaşma ve Cam Yapısı

Malzemenin camlaşma davranışı üzerine geliştirilen ilk teoriler geleneksel ergitme ve hızlı soğutma sürecinde oksit esaslı bazı malzemelerin cam oluşturma eğilimlerini

karşılaştırmaya yöneliktir. Goldschmidt, Zachariasen, Sun ve Stanworth gibi bilim adamları tarafından oluşturulmuş bu teoriler o dönemde camlaşma eğiliminin yüksek olduğu hali hazırda bilinen silikat eriyiğinin davranışı ve silika kristallerinin yapısal özelliklerinden yola çıkılarak hazırlanmıştır [21].

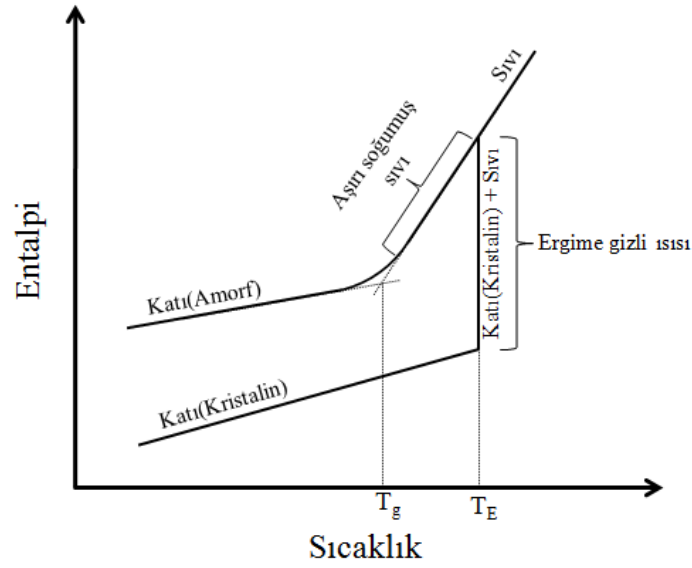
Bir oksitin camlaşma eğilimi Goldschmidt tarafından anyon çapı/kasyon çapı oranıyla ilişkilendirilmişken, ilerleyen süreçte Zachariasen tarafından ağ(şebeke) yapısı teorisi ile açıklanmıştır [21,24]. Stanworth ise, oksitlerin camlaşma eğilimine anyon ve kasyon elektronegativitelerini göz önüne alan bir ölçüt geliştirerek oksitleri ağ yapıcı oksitler, ara (koşullu cam yapıcı) oksitler ve ağ yapısını değiştirici oksitler olmak üzere üç sınıfa ayırmıştır [21]. Bu sınıflandırma içerisinde ağ yapıcı oksitler arasında bulunan silikadan farklı olarak, tellür ve oksijen iyonlarının elektronegativiteleri arasındaki görece orta seviyedeki fark sebebiyle tellür oksit koşullu cam yapıcılar arasında yer almaktadır. Tellür oksit esaslı camın keşfi de bu teoriye dayanmaktadır [25].

Camlaşma ve cam yapısı ile ilgili geçmişten günümüze çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Dietzel'in iyonik alan mukavemeti teorisi ve Lebedev'in cam yapısı üzerine ortaya attığı kristalit modeli [21,24] bu yaklaşımlara örnek verilebilir. Farklı kimyasal bileşimlerde, farklı bağ özellikleri içeren veya farklı yapılara sahip pek çok malzemenin cam oluşturabildiği gözlemlenmesi ise, malzemelerin sıvı veya buhar fazından ölçülebilir miktarda kristalizasyon yaşanmadan cam oluşturması için ne kadar hızlı soğutulması gerektiği sorusunun daha çok önem kazanmasına neden olmuştur [24]. Bu amaçla bir malzemenin camlaşması termodinamik ve kinetik açılardan incelenmelidir.

Denge likidüs sıcaklığı üzerinde sıvı fazda bulunan bir malzeme sabit bir hızda soğumaya bırakıldığında ergime (likidüs) sıcaklığına ulaşan eriyik içerisinde kristalizasyon olayları, diğer bir deyişle, katılaşma gerçekleşmeye başlayabilir. Çünkü bu sıcaklıkta sıvı ve katı fazlar termodinamik kanunları gereği dengededir. Bu sıcaklıktan itibaren soğuma devam ettirildiğinde Şekil 2.1'de görüldüğü gibi kristalizasyon reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan kristalizasyon gizli ısı katılaşma tamamlanana kadar geçen sürede malzemenin sıcaklığının düşüşüne engel olur ve sistemin entalpisinde süresiz bir değişim gözlenir [25,26]. Katılaşma tamamlandığında ise, kararlı ve daha düşük enerjili kristalin yapıdaki katı faz soğumaya devam eder. Malzemenin bu soğuma davranışı pratikte sıklıkla gözlenen

bir durum değildir ve malzemede kristalizasyon reaksiyonlarının başlatılabilmesi için aşırı soğumaya ihtiyaç duyulur [26].

Sıvı fazdan ergime sıcaklığının altına soğutulan ve yapısında hiçbir kristalizasyonun gerçekleşmediği malzemeye aşırı soğutulmuş sıvı adı verilir ve sahip olduğu yapı termodinamik açıdan yarı karardır. Kritik aşırı soğuma sıcaklığına ulaşıldığında, aşırı soğumuş sıvı içerisinde önce çekirdeklenme ve ardından kristal büyümesi reaksiyonları kendiliğinden gerçekleşmeye başlar ve denge fazları oluşur [26].



Şekil 2.1: Sıcaklık-entalpi değişim grafiği¹.

Aşırı soğumuş sıvı içerisinde çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken kinetik bir engel vardır [26]. Yeteri kadar düşük viskoziteye ve dolayısıyla yüksek çekirdeklenme hızına sahip bir eriyiği oluşturan atom ve/veya moleküller bu kinetik engeli aşabilirler. Ancak ergime sıcaklığında yüksek viskoziteye sahip olduğu bilinen cam oluşturabilen eriyikler aşırı soğutulduğunda giderek artan viskozitelerinin de etkisiyle gözlenebilir seviyede çekirdeklenme sağlayamazlar ve cam geçiş sıcaklığı adı verilen kritik bir sıcaklığın altına soğutulduklarında kristalizasyon reaksiyonları gerçekleşmeden katılaşırlar. Oluşan katıya cam adı verilir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi camlaşma olayı herhangi bir gizli ısının açığa çıkışıyla ilişkili olmayıp, malzemenin yapısının, entropisinin ve entalpisinin süreksiz değişimi ile bağlantılıdır.

¹ [21] numaralı kaynaktan uyarlanmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi camlar amorf malzemelerdir ve sahip oldukları yapı ağ yapısı olarak adlandırılır. Ağ yapısı incelendiğinde genellikle üçgensel geometrideki temel oksit birimlerinden oluştuğu görülür. Ağ yapısında en küçük alt birimi temsil eden temel birimler ağ yapıcı veya ara oksitlerdir ve bir katyon ve katyonun koordinasyon numarası kadar oksijenden meydana gelir [24].

Temel birimler bağ yapıcı oksijenleri aracılığıyla birbirlerine farklı açılarda bağlanarak bölgesel olarak serbest enerjiyi en düşük seviyeye indirmeye çalışır [21,27]. Bağlanma açılarının farklılığı temel birimlerin birbirleriyle bağlanması sırasında uzun mesafede düzen oluşumunu engelleyerek iki veya üç boyutlu kısa mesafeli düzenin oluşumunu teşvik ederler. Sodyum oksit gibi ağ yapısını değiştirici alkali oksitler yapıya katıldığında bu oksitin sağladığı fazla oksijen köprü yapan bağların kırılmasına neden olurken katyonu ise ağ yapısındaki boşluklara yerleşir. Bunun sonucunda bir bağ yapan oksijene karşılık bağ yapmayan iki oksijen atomu ortaya çıkar. Bağ yapmayan oksijenlerin oluşturduğu yük dengesizliği ise boşluklardaki katyonlar tarafından dengelenir. Bağ yapan oksijen miktarına karşılık bağ yapmayan oksijen miktarının artmasıyla ağ yapısı giderek parçalanmaya başlar ve camın yoğunluğunda azalma gözlenir. Camın fiziksel özelliklerini etkileyen yoğunluk değişimi, ağ yapısını değiştirici oksitin türüne bağlı olarak farklılık gösterir. Bunun yanı sıra, ağ yapısındaki değişimler camın kırılma indisi ve ısıl genleşme katsayısı gibi özelliklerini de etkilemektedir [21].

Cam yapısını oluşturan amorf faz yarı kararlı olsa da cam içerisinde serbest enerjisi daha düşük kristalin fazların oluşumu dışarıdan itici bir güç olmaması halinde kendiliğinden gerçekleşmez. Amorf faz içerisinde serbest enerjisi daha düşük faz veya fazlar, kristalizasyon adı verilen ve birbirini takip eden çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşan karmaşık bir reaksiyon süreci sonucu oluşur [23,24,27].

Kristalizasyonun ilk aşaması olan çekirdeklenme, artan sıcaklıkla yapıyı oluşturan atomların ve/veya moleküllerin belirli bir düzende bir araya gelerek kritik yarıçapa sahip çekirdekçikleri ve ardından katı çekirdekleri oluşturmalarıdır. Çekirdeklerin sahip olduğu serbest enerji, etrafını saran amorf fazın serbest enerjisinden düşüktür ve aradaki serbest enerji farkı çekirdeklenmenin ve dolayısıyla kristalizasyonun başlaması için gerekli itici gücü oluşturur. Ancak kritik yarıçapa sahip çekirdekçiklerin oluşum serbest enerjisi, çekirdeklenme için termodinamik bir engel

teşkil eder. Bunun yanı sıra amorf faz içerisindeki atomların ve/veya moleküllerin sıcaklığa bağlı olarak değişen mobilitesi ise çekirdeklenmede kinetik engeli oluşturur. Bu iki engel çekirdeklenme hızını belirleyen parametreler olup, çekirdeklenme hızı belirli bir sıcaklıkta maksimum değerine ulaşır [24].

Kristalizasyonun ikinci aşaması kristal büyümesidir. Amorf faz içerisinde kritik yarıçapa ulaşmış çekirdeklere doğru amorf/kristal ara yüzeyinden atom ve/veya moleküllerin difüzyonu gerçekleşir ve bunun sonucunda çekirdeğin boyutu giderek artar. Amorf faz ile kristalin çekirdek arasındaki serbest enerji farkı ve amorf/kristal ara yüzeyinde başarılı olarak gerçekleşen atom ve/veya molekül geçişinin sıklığı büyümeyi kontrol eden parametrelerdir. Bu iki parametre sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişir ve belirli bir sıcaklıkta büyüme hızı en yüksek değerine ulaşır [25].

Camın kristalizasyonu önündeki termodinamik ve kinetik engeller sisteme yeterli enerjinin ısı olarak verilmesiyle aşılabılır. Bu amaçla camlara ısı işlemleri uygulanabilir ve cam içerisinde daha kararlı fazlar elde edilebilir. Ekzotermik bir reaksiyon olan kristalizasyon için gerekli ısı işlem sıcaklığı camın ısı analizi yardımıyla belirlenebilir. Ancak camın ısı analizinde gözlenen her kristalizasyon reaksiyonu kararlı bir fazın oluşumunu temsil etmez. Belirli bir bileşime sahip camda en kararlı yapı denge fazlarının kristalizasyonunu sağlamak suretiyle ısı dengeye getirilerek oluşturulabilir.

2.2 Tellürit Camlar

Tellür oksitin koşullu bir cam yapıcı olduğu literatürde belirtilmektedir [28-37]. Bu açıdan diğer ağ yapısı oluşturan oksitlere göre tellürit camların yapısı oldukça farklı karakterdedir.

Tellür oksitin cam yapan bir oksit olduğu ilk kez Barady tarafından keşfedilmiştir [13]. İkinci bileşen olarak lityum oksitin kullanıldığı çalışmada, tellür oksitin cam yapmak için ikinci bir katkıya ihtiyaç duyduğu tespit edilmekle beraber, X-ışınları analiziyle yapılan incelemelerde tellür ve oksijen atomlarının çarpık sekiz yüzlü yapılar oluşturduğu, sekiz yüzlü içerisinde iki farklı Te–O bağ uzunluğu bulunduğunu ve Te atomunun 4+2'lik koordinasyona sahip olduğunu tespit edilmiştir. Bu durum tellür elementinin valans karakteriyle açıklanmaktadır. Soğuma sırasında tellür oksite yapılan katkılar sekiz yüzlü yapıların kenar paylaşımını

engelleyerek rijit katının oluşumunu engellemektedir. Eklenen katkılarla TeO_4 temel birimleri TeO_3 'e dönüşebilmektedir. Bu yönüyle tellürit camlar silika camlarından farklıdır. Çünkü silika camlarının ağ yapısını oluşturması sırasında gerçekleşen olay silika dört yüzlü yapılarını birbirine bağlayan ve köşelerde yer alan Si–O bağlarının kopmasıdır ve bu proses için iki dört yüzlü arasındaki açının değişmesi yeterlidir. Bu sayede SiO_2 kendi başına cam oluşturabilmekte ve hızlı soğutma koşullarına ihtiyaç duymamaktadır. Öte yandan TeO_2 , yapısındaki koordinasyonu tamamlamak için ekstra anyonlara ve katyonlara ihtiyaç duymaktadır [13]. Tellür oksitin alkali oksitler ile katkılanmasıyla oluşturulan camların yapısını X-ışınları fotoelektron spektrometresi tekniği ile inceleyen Himei ve diğ. ve McLaughlin ve diğ. alkali oranının artırılmasıyla TeO_4 yapısının TeO_3 yapısına dönüşümünü tespit etmişlerdir [38,39]. Benzer sonuçlar Heo ve diğ.'nin kızılötesi ve Raman spektroskopisi incelemeleri sonucunda sodyum tellürit camları için tespit edilmiştir [40].

Tellürit camların oluşturulabilmesi için TeO_2 'e yapılacak katkılar ağır metal oksitler, alkali oksitler veya halojenürler olabilir [15]. Yapılan ilk sistematik çalışma Stanworth tarafından gerçekleştirilmiş olup; bu çalışmada tellür ve diğer cam yapan oksit katyonların (Si, B, P, Ge, As, ve Sb) elektronegativiteleri esas alınmıştır [41]. İlerleyen yıllarda yapılan araştırmalarda ağ yapısını modifiye edici farklı katkılar ile tellürit camların, cam yapma aralığı gibi cam oluşturma özellikleri Mochida, Kozhukarov ve Marinov gibi araştırmacılar tarafından incelenmiştir [13]. Bunun yanı sıra yapılan farklı katkıların cam kararlılık ve cam oluşturma eğilimlerine farklı etkilerde bulunduğu bilinmektedir. Tellürit camlar genellikle sarı renklidir ancak katkılar ile bu renk değişebilmektedir. Ergime noktaları silikat camlara göre düşüktür ($<1000^\circ\text{C}$) ve camların yumuşama gösterdiği cam geçiş sıcaklığı $250\text{-}350^\circ\text{C}$ arasındadır.

Burger ve diğ. tellürit camların görünür bölgede iyi geçirgen olmasının yanında kızılötesi ve orta kızılötesi bölgede geçirgenlik gösterdiklerini tespit etmiştir. Tellür oksiti Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, ve Pb ile katkılandıran Mochida, elde ettiği camların kızılötesi absorpsiyonunu incelemiş olup; Te–O bağlarının gerilme titreşimlerini tanımlayan bandın Na_2O katkılanmış camda 660 cm^{-1} değerinde gözlemlendiğini tespit etmiştir [13].

2.3 TeO₂-Na₂O Sistemi

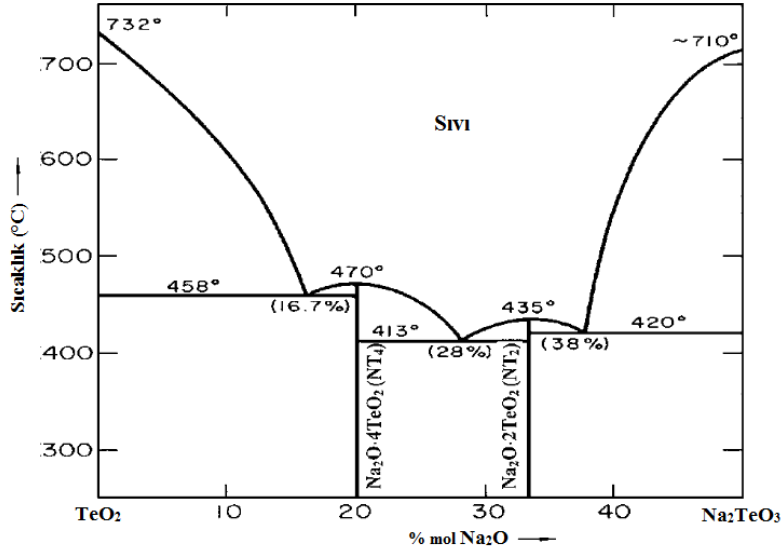
Tellür elementi periyodik tabloda metaller ve ametaller arasında bir geçiş pozisyonunda yer almakta olup; tellür oksit (TeO₂) bileşiği tellür elementinin en kararlı oksitidir. Tellür oksitin yüksek kararlılığı ilk olarak kristalin katılar, ilerleyen süreçte de cam yapıcı karakteri açısından araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Schweppe (1968), Uchida ve Ohmachi (1969), TeO₂'in piezoelektrik ve fotoelastik özellikleri hakkında çalışırken; Podmaniczky (1976) ve Warner (1972), TeO₂'in düşük akustik kayba ve yüksek kırılma indisine sahip olduğunu saptamış ve bu malzemenin lazer ışık modülatörleri için uygun olduğunu düşünmüştür. Arlt ve Schweppe (1968) tellür oksit kristallerinin dielektrik sabitlerini belirlemiş, Samsonov (1973) bu kristallerin bant aralıklarını tespit etmiştir. TeO₂ tek kristallerinin elektrik iletkenliği Jain ve Nowick (1981) tarafından araştırılmış ve bu iletkenliğin 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda iyonik olarak sağlandığı tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda tellür oksitin iletkenliğinin düştüğü aynı çalışmada belirlenmiştir [13].

α -TeO₂ (paratellürit), β -TeO₂ (tellürit), δ -TeO₂ ve γ -TeO₂ olmak üzere tellür oksitin dört farklı polimorfu bulunmaktadır. Bunlardan δ -TeO₂ ve γ -TeO₂ polimorfları tellür oksitin yarı kararlı formlarıdır. α -TeO₂ dört yüzlü, β -TeO₂ ise ortorombik yapıya sahiptir. Paratellüritin yapısı Lanqvist tarafından 1968'de incelendiğinde üç boyutlu uzayda dört yüzlü yapının üçgensel çift piramit yapısındaki TeO₄ alt birimleri tarafından oluşturulduğu ve her bir oksijen atomunun iki alt birim tarafından paylaşıldığı görülmüştür. Ortorombik β -TeO₂ ise paratellüritten farklı olarak üçgensel çift piramit alt birimlerinin birbirlerine kenarlardan bağlanması sonucu tabakalı (iki boyutlu) bir yapı oluşturmaktadır [13,42].

Kristalin haldeki tellür oksit akusto-optik uygulamalarda kullanılmakla beraber tellürit camlar fiber-optik ve lazer uygulamalarında kullanılmak üzere birçok araştırmanın konusu olmaktadır.

Na₂O, inorganik bir bileşik olup α -Na₂O β -Na₂O ve γ -Na₂O olmak üzere üç polimorfu olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığında kararlı olan γ -Na₂O hacim merkezli kübik yapıdadır. Molekül ağırlığı 61,98 g/mol, yoğunluğu 2,27 g/cm³ ve ergime noktası 1134°C'dir [43].

TeO₂–Na₂O sistemine ait Şekil 2.2’de görülen faz diyagramı ilk olarak 1967 yılında Troitskii ve diğ. tarafından molce %0-50 Na₂O bileşimleri arasında oluşturulmuştur [19].

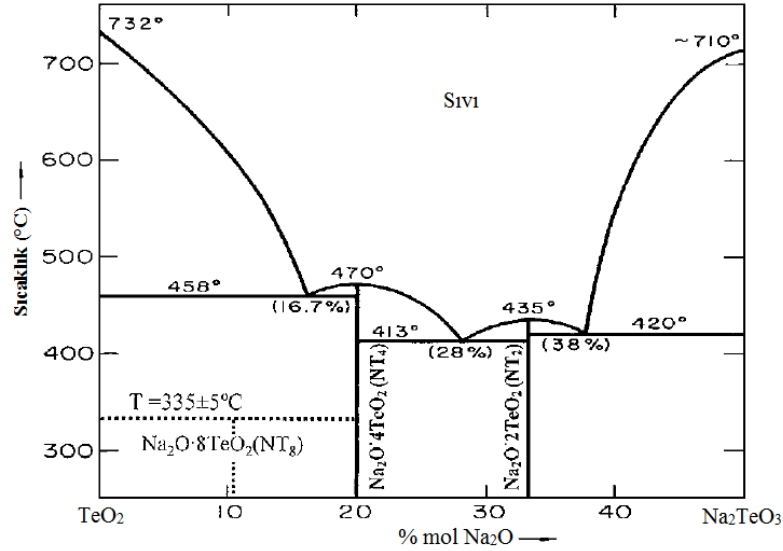


Şekil 2.2: Troitskii ve diğ. tarafından oluşturulmuş faz diyagramı [44].

Bu faz diyagramında sistem, üç adet ötektik bileşim ve Na₂Te₄O₉ (4TeO₂.Na₂O), Na₂Te₂O₅ (2TeO₂.Na₂O) ve Na₂TeO₃ (TeO₂.Na₂O) olmak üzere üç adet ara bileşik içermektedir. Zhu ve diğ.’nin 2001 yılında gerçekleştirdiği bir araştırma sonucu EDS analiziyle bileşimi %11.11 Na₂O olarak gözlemlenmiş olan yarı kararlı bir ara bileşiğin var olabileceğini belirtmiştir. 8TeO₂.Na₂O (Na₂Te₈O₁₇) olarak adlandırılan bu ara bileşik 330°C’ye kadar kararlıdır ancak 340°C’nin üzerinde kararlılığını tersinir olmayan bir dönüşümle kaybetmektedir. Tespit edilen 8TeO₂.Na₂O fazının varlığını belirleyen araştırmacılar faz diyagramını güncelleyerek Şekil 2.3’te görülen faz diyagramını oluşturmuşlardır [19].

Holland ve diğ. ¹²⁵Te ve ²³Na izotoplarıyla NMR analizini sodyum tellürit ikili sistemine ait farklı bileşimler için uygulamış, molce %20 Na₂O içeren bileşimin en kararlı cam yapısını oluşturduğunu belirtmiştir. Aynı çalışmada elde edilen DTA ve NMR verileri sonucunda Na₂Te₄O₉ fazının yarı kararlı bir polimorfunun olduğuna işaret etmişlerdir [20]. Bunun yanı sıra Zhu ve diğ tarafından varlığı iddia edilen 8TeO₂.Na₂O fazı üzerine NMR incelemeleri de yapan Holland ve diğ., bu fazın δ-TeO₂ yarı kararlı fazı olabileceğini belirtmişlerdir. Santic ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir araştırmada ise, molce %33 Na₂O içeren Na₂Te₂O₅ ara bileşiğinin polimorfik dönüşüm gösterdiği belirtilmiştir [46]. 1994 yılında Tagg ve

arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışma ise $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve Na_2TeO_3 ara bileşiklerinin yapısal incelemesi üzerinedir. Yapılan araştırmada X-ışınları kristalografisi ve NMR teknikleri kullanılmış ve yapının tellür oksit tabakalarından oluştuğu ve bu tabakalar arasında sodyum iyonlarının yer aldığı belirlenmiştir. Tabaka yapısının ise birbirlerine köşelerden bağlanmış Te_2O_6 kristalleri tarafından oluşturulduğu belirtilmiştir [45].



Şekil 2.3: Zhu ve arkadaşları tarafından güncellenmiş TeO_2 - Na_2O ikili faz diyagramı [19].

1978 yılında Mochida ve diğ. tarafından yapılan çalışmada sistemin cam yapan bileşim aralığı %10-46,5 mol Na_2O olarak bildirilmiştir [13]. Literatürde sodyum tellürit camlar üzerine yapılan sınırlı sayıdaki çalışmada ağ yapısını oluşturan TeO_4 birimlerinin artan sodyum oksit oranıyla TeO_3 birimlerine dönüştüğü ve bağ yapmayan oksijen yapıda arttığı belirtilmektedir [40,46,47].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numunelerin Hazırlanması

$(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Na}_2\text{O}$ ikili sisteminde molce $x = 0,05, 0,075, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,33, 0,35, 0,40, 0,425, 0,45, 0,50, 0,60, 0,70$ Na_2O bileşimlerinde, 5'er gram ağırlığında numuneler hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan numuneler, TeO_2 (159,6 g/mol), Na_2CO_3 (105,99 g/mol) ve Na_2O (61,98 g/mol) molar ağırlıkları esas alınarak hazırlanmıştır. Bileşenlerin her bir bileşim için ağırlıkları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak TeO_2 (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar marka) ve Na_2CO_3 (%99,9) tozları kullanılmıştır. Tozlar, Sartorius marka hassas terazide (10^{-4} g hassasiyetle) tartılarak, agat havan içerisinde homojen olarak karıştırıldıktan sonra, platin potaya yerleştirilmiştir.

Çizelge 3.1: $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sisteminde kullanılan bileşimler için gerekli toz miktarları.

Kısaltmalar	Bileşimler	Gerekli TeO_2 (g)	Gerekli Na_2CO_3 (g)
TN5	(0,95 $\text{TeO}_2 - 0,05 \text{Na}_2\text{O}$)	4,8999	0,1713
TN7,5	(0,925 $\text{TeO}_2 - 0,075 \text{Na}_2\text{O}$)	4,8474	0,2610
TN10	(0,90 $\text{TeO}_2 - 0,10 \text{Na}_2\text{O}$)	4,7932	0,3537
TN15	(0,85 $\text{TeO}_2 - 0,15 \text{Na}_2\text{O}$)	4,6793	0,5484
TN20	(0,80 $\text{TeO}_2 - 0,20 \text{Na}_2\text{O}$)	4,5575	0,7567
TN25	(0,75 $\text{TeO}_2 - 0,25 \text{Na}_2\text{O}$)	4,4269	0,9800
TN30	(0,70 $\text{TeO}_2 - 0,30 \text{Na}_2\text{O}$)	4,2866	1,2200
TN33	(0,67 $\text{TeO}_2 - 0,33 \text{Na}_2\text{O}$)	4,1871	1,3901
TN35	(0,65 $\text{TeO}_2 - 0,35 \text{Na}_2\text{O}$)	4,1352	1,4787
TN40	(0,60 $\text{TeO}_2 - 0,40 \text{Na}_2\text{O}$)	3,9717	1,7584
TN42,5	(0,575 $\text{TeO}_2 - 0,425 \text{Na}_2\text{O}$)	3,8849	1,9069
TN45	(0,55 $\text{TeO}_2 - 0,45 \text{Na}_2\text{O}$)	3,7944	2,0617
TN50	(0,50 $\text{TeO}_2 - 0,50 \text{Na}_2\text{O}$)	3,6014	2,3917
TN60	(0,60 $\text{TeO}_2 - 0,40 \text{Na}_2\text{O}$)	3,1595	3,1473
TN70	(0,70 $\text{TeO}_2 - 0,30 \text{Na}_2\text{O}$)	2,6231	4,0646

Daha sonra platin pota içerisindeki karışım, Nabertherm marka fırında, ergime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta ve 30 dakika bekletilerek ergitilmiş ve süre sonunda platin pota, su dolu bir kap içerisine daldırılarak, hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel ergitme döküm tekniğinin yanı sıra, aşamalı ergitme-döküm tekniği kullanılarak molce $x \geq 0,50$ Na_2O içeren numuneler üretilmiştir. Aşamalı ergitme-döküm tekniğinde üretilen numune miktarı 2g'a düşürülmüş ve kullanılacak toplam sodyum karbonatın tamamı tek sefer yerine üç veya daha fazla seferde eklenmiştir. Her döküm sonrası gerçekleştirilen öğütme ve karıştırma işlemleri ile tane boyutu küçültmek ve karışımın homojenliğini arttırmak amaçlanmıştır. Aynı zamanda numune içerisindeki sodyum karbonat miktarı arttıkça fırın sıcaklığı yükseltilmiş ve her döküm işlemi öncesi karışımın ergiyip ergimediği kontrol edilmiştir.

Geleneksel ergitme-döküm ve aşamalı ergitme-döküm tekniklerinin yanı sıra organik-inorganik yapısal tuzaklama olarak isimlendirilen malzeme sentezleme tekniği ile molce $x \geq 0,50$ Na_2O içeren numuneler üretilmiştir. Tekniğin temel mekanizması, aynı çözücü içerisinde çözünmüş anyon ve katyonların yine aynı çözücü içerisinde çözünmüş polimerleştirici görevi gören PVA (polivinil alkol) veya EG (etilen glikol) tarafından, iyonların birbirleriyle etkileşmesini engelleyecek şekilde, tuzaklanmasına dayanmaktadır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada tellür kaynağı olarak TeCl_4 (%99,9 safiyet), sodyum kaynağı olarak CH_3COONa (%99 safiyet), polimerleştirici olarak etilen glikol ve çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Öncelikle istenen oranlarda TeCl_4 , CH_3COONa ve EG'ün ayrı beherlerde, manyetik balık yardımıyla etanol içerisinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Ardından üç çözelti tek bir beherde birleştirilerek elde edilen çözeltinin homojenizasyonu sağlanmıştır. Homojenizasyon işleminden sonra çözelti içerisindeki etanolün uzaklaştırılması amacıyla çözelti ısıtılmış ve jelleştirilmiştir. Ardından etüvde kurutmaya bırakılan jelin, termogravimetrik ısı analiz yardımıyla belirlenen sıcaklıkta kalsinasyonu gerçekleştirilmiş ve içerdiği organiklerin ve iyonların oksidasyonu sağlanarak numune üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.2 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu

Elde edilen numunelere ısı karakterizasyon amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği uygulanmıştır. TeO_2 - Na_2O ikili sistemi için hazırlanan numuneler cam geçiş, kristalizasyon ve ergime sıcaklıklarının tespit edilmesi amacıyla DTA ısı karakterizasyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 25mg'lık numunelere, platin krozeler içerisinde, PerkinElmerTM Diamond marka TG/DTA cihazı kullanılarak ısı analizler yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 800°C sıcaklığına

10K/dakika ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Analiz sırasında referans olarak boş platin pota kullanılmıştır. Elde edilen termogramlardan cam geçiş (T_g), ekzotermik (kristalizasyon) onset (T_c), ekzotermik pik (T_p), endotermik onset (T_{eo}), endotermik pik (T_{ep}) sıcaklıkları tespit edilmiştir.

$$\Delta T = T_{cl} - T_g \quad (3.1)$$

İkili sistemden elde edilen cam numunelerin cam kararlılık (ΔT) değerleri Denklem 3.1 gereğince hesaplanmıştır.

3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Deneyler sonucu elde edilen numunelere, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılım X-ışınları spektrometresi (SEM/EDS) yöntemleri uygulanarak; faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Molce %25 Na₂O'ten daha yüksek sodyum oksit içeren bileşime sahip ısıtma işlemi uygulanmış numuneler, ısıtma işlemi sonrası dengeli soğumanın tamamlandığı andan itibaren silika jel içerisinde, 150°C'deki etüvde saklanarak hava atmosferindeki nemden korunmuştur. Isıtma işlemi takiben numunelerin XRD ve SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD çalışmaları, Bruker™ D8 Advanced XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40kV ve 40mA ayarlarında, $2\theta=10^\circ-90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen kristal fazlar; pik pozisyonları ve şiddetlerine göre, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

SEM/EDS çalışmaları, Oxford Inca EDS bağlı JEOL™ JSM 7000F SEM ve Noran Instruments Freedom EDS bağlı JEOL™ JSM 5410 SEM cihazları ile 15kV enerji kullanarak platin veya altın kaplanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. SEM çalışmalarında numunelerden ikincil elektron görüntüleri alınmıştır.

3.4 Numunelerin Yapısal İncelenmesi

Üretiminin ardından cam olarak elde edilen numunelerin yapısal incelenmesi amacıyla yoğunlukları Arşimet prensibi kullanılarak ölçülmüştür. Daldırma sıvısı

olarak etanolün kullanıldığı ölçümlerde her bir numune için üç ölçüm yapılmış (10^{-4} g hassasiyet) ve ortalama yoğunluk (ρ_{ort}) değerleri hesaplanmıştır. Camların molar hacimleri (V_M) belirlenen ortalama yoğunluk değerlerinden yola çıkılarak Denklem 3.2 gereğince hesaplanmıştır.

$$V_M = \sum \left(\frac{x_i M_i}{\rho_{ort}} \right) \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'deki, x_i , bileşenlerin mol fraksiyonu olup M_i , bileşenlerin mol ağırlığıdır. Camlara ait oksijen molar hacim (V_O) değerleri molar hacim değerleri dikkate alınarak Denklem 3.3 uyarınca hesaplanmıştır.

$$V_O = \left[\sum \left(\frac{x_i M_i}{\rho_{ort}} \right) \right] \left[\frac{1}{\sum (x_i n_i)} \right] \quad (3.3)$$

Denklem 3.3'teki, n_i , bileşenlerdeki oksijen sayısıdır. Oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değeri ise ortalama yoğunluğun ve bileşimin bir fonksiyonu olup Denklem 3.4 gereğince hesaplanmıştır.

$$OPD = 1000 C \left(\frac{\rho_{ort}}{M} \right) \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'te yer alan, C , incelenen bileşimdeki oksijen atomu sayısı ve, M , bileşimin sahip olduğu mol ağırlığıdır.

Cam numunelerde yapı içerisindeki bağların karakterizasyonu amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. PerkinElmerTM Frontier marka FTIR spektrometresinin kullanıldığı analizler oda sıcaklığında saydam pelet şeklinde hazırlanmış numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Pelet oluşturmak için 5 mg'lık tozlaştırılmış cam numune 300 mg CsI tozu ile agat havanda karıştırılıp öğütüldükten sonra karışım 10 ton basınç altında 1 dakika sıkıştırılmıştır. Analizler $400-1000 \text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 TN5 (0,95TeO₂ – 0,05Na₂O) Numunesi

750°C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan TN5 numunesinin görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir.

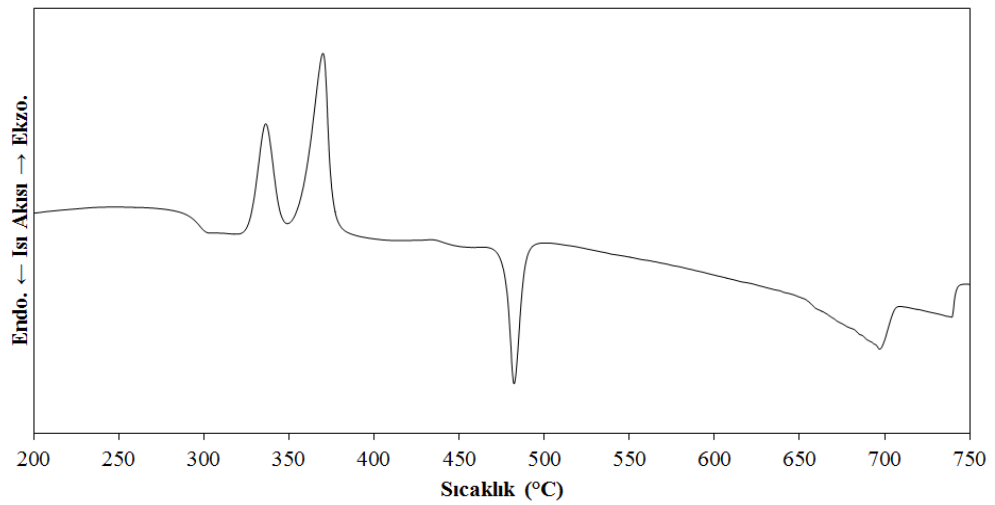


Şekil 4.1: TN5 numunesinin görüntüsü.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi numunenin koyu sarı renkte ve kısmi olarak saydam olduğu görülmüştür.

4.1.1 TN5 Numunesinin ısı karakterizasyonu

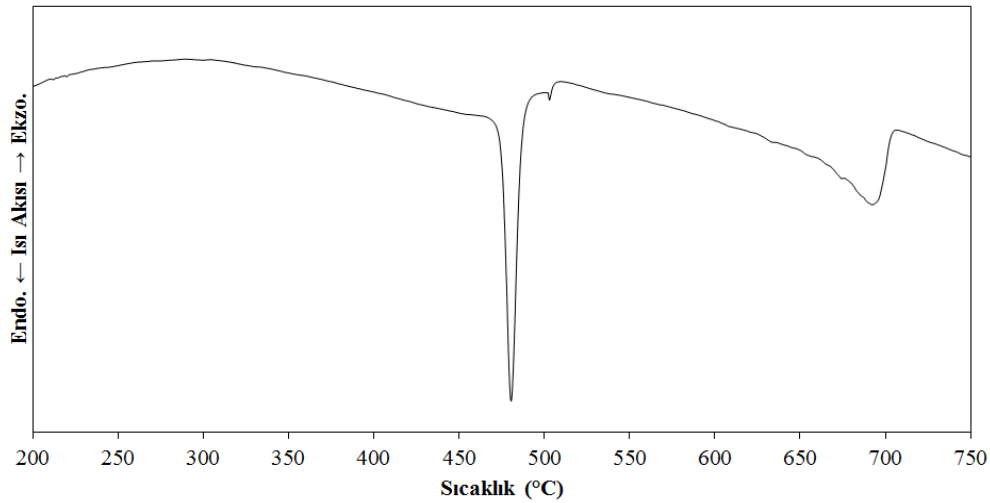
TN5 numunesinin saydam bölgesinden alınan örneğin DTA incelemesi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: TN5 numunesinin döküm sonrası DTA sonucu.

Döküm sonrası numunenin ısı analiz sonucunda cam geçiş reaksiyonu, iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığı 289°C olarak belirlenmiş olup; tespit edilen iki ekzotermik reaksiyondan ilkinin onset sıcaklığı 327°C ve pik sıcaklığı 336°C olarak belirlenmiştir. İkinci ekzotermik pikin onset sıcaklığı tespit edilememiş ancak pik sıcaklığının 370°C olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen ilk endotermik pikin onset ve pik sıcaklıkları, sırasıyla, 477°C ve 482°C olduğu belirlenmiştir. İkinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığı ise 697°C olduğu tespit edilmiştir.

Sistemde dengede olan fazların tespiti amacıyla, döküm sonrası ısı analiz verilerinden yola çıkılarak ekzotermik pik sıcaklıklarının üzerinde, 425°C’de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanmış TN5 numunesinin ısı analiz sonucu Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3: 425°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN5 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.1’de, TN5 numunesinin, döküm sonrası ve ısı işlem sonrası DTA sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1: TN5 numunesi için DTA sonuçları.

TN5	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p3} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	289	327 / 336	- / 370	477 / 482	- / 697
425°C’de ısı işlem sonrası				475 / 480	- / 692

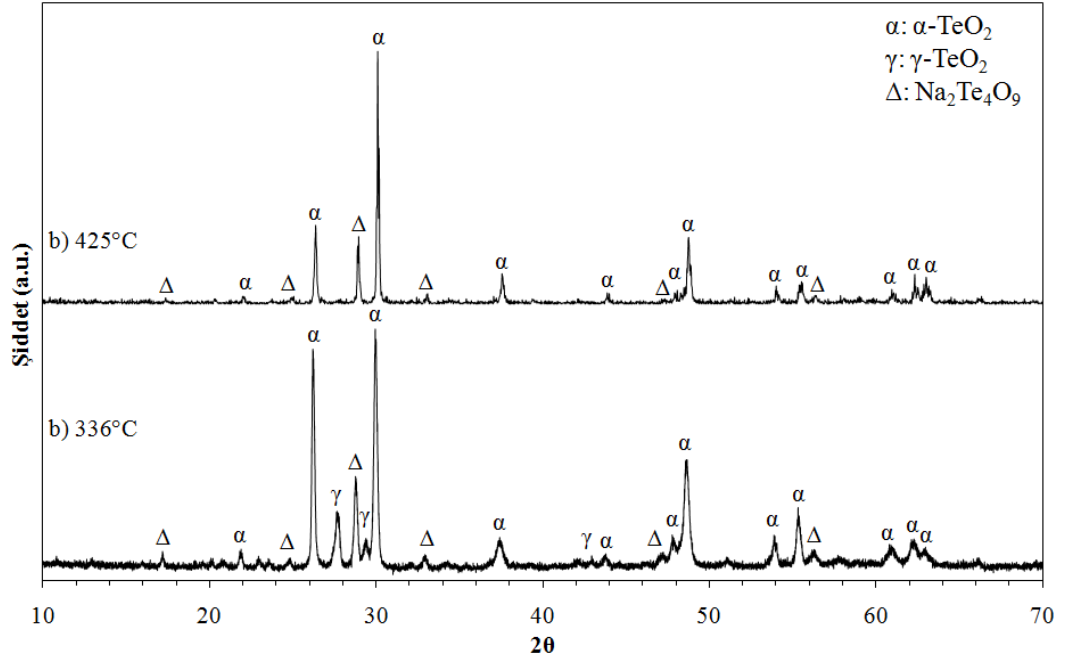
Şekil 4.3’te görüldüğü gibi ısı işlem sonrası numunede herhangi bir ekzotermik pik gözlenmemiştir. Tespit edilen iki endotermik reaksiyondan ilkinin onset ve pik

sıcaklıkları sırasıyla, 475°C ve 480°C olarak belirlenmiştir. İkinci endotermik reaksiyona ait pik sıcaklığının ise 692°C olduğu belirlenmiştir.

4.1.2 TN5 Numunesinin faz analizi

Döküm sonrası TN5 numunesinin ısı analizi sonucunda tespit edilen iki ekzotermik pikin temsil ettiği kristalizasyon reaksiyonlarının belirlenmesi amacıyla TN5 numunesinin saydam kısmından alınan örneklere 336°C’de 5 saat ve 425°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmıştır.

Şekil 4.4’te 336°C’de ve 425°C’de ısı işlem uygulanmış numunelerin XRD analizi sonuçları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

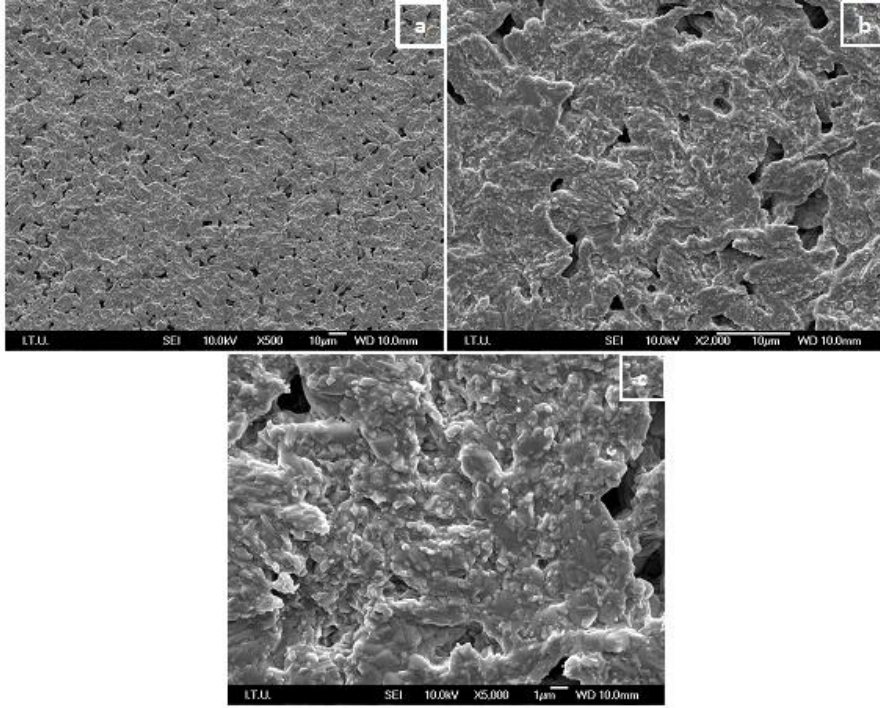


Şekil 4.4: a) 336°C’de 5 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN5 numunesinin XRD sonucu.

336°C’de 5 saat ısı işlem görmüş numunede (Şekil 4.4a) tetragonal α-TeO₂, ortorombik γ-TeO₂, ve triklinik Na₂Te₄O₉ fazlarının bir arada bulunduğu görülmüştür. 425°C’de gerçekleştirilen ısı işlem sonrasında ise, γ-TeO₂ fazının kaybolarak α-TeO₂ fazına dönüştüğü ve nihai yapının α-TeO₂ ve Na₂Te₄O₉ fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

4.1.3 TN5 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl dengede bulunan fazların incelenmesi amacıyla 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem görmüş TN5 numunesinden SEM görüntüleri alınmış olup; elde edilen görüntüler Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.5: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN5 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)5000x.

Şekil 4.5a’da görülen ve düşük büyütmede gerçekleştirilmiş olan taramalı elektron mikroskobu incelemesinde numunenin genel yapısını homojen olarak dağılmış ve birbiri içine geçmiş şekilsiz tanelerin oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 4.5b’de ve Şekil 4.5c’de görülen ve yüksek büyütmelede gerçekleştirilmiş incelemelerde ise, genel yapı üzerinde dağılmış küçük tanelerin var olduğu tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda genel yapıyı oluşturan şekilsiz tanelerin α -TeO₂ olduğu ve küçük tanelerin Na₂Te₄O₉ kristallerine ait olduğu belirlenmiştir.

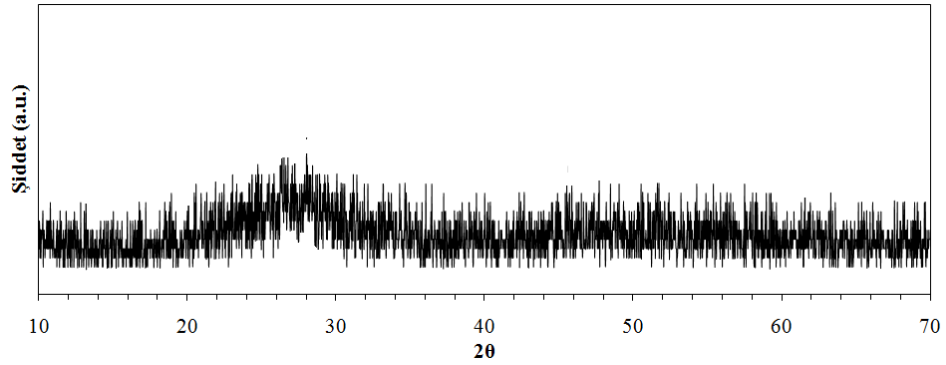
4.2 TN7,5 (0,925 TeO₂ – 0,075 Na₂O) Numunesi

750°C sıcaklıktan geleneksel ergitme-döküm tekniği ile üretilmiş TN7,5 numunesinin görüntüsü Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: TN7,5 numunesinin görüntüsü.

Döküm sonrası numunenin saydam ve koyu sarı renkte olduğu gözlemlenmiştir. TN7,5 numunesinin amorf yapıda olduğunun doğrulanması amacıyla gerçekleştirilen XRD analizin sonucu Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7: Döküm sonrası TN7,5 numunesinin XRD sonucu.

Döküm sonrası saydam olarak elde edilen TN7,5 numunesinin Şekil 4.7’de görülen XRD sonucunda herhangi bir kristalizasyon pikine rastlanmamasından ötürü amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Saydam olarak elde edilen tüm numunelerin cam olduğunu gösteren döküm sonrası XRD sonuçları, sonuçlar ve irdelemeler başlığı altında verilmiştir.

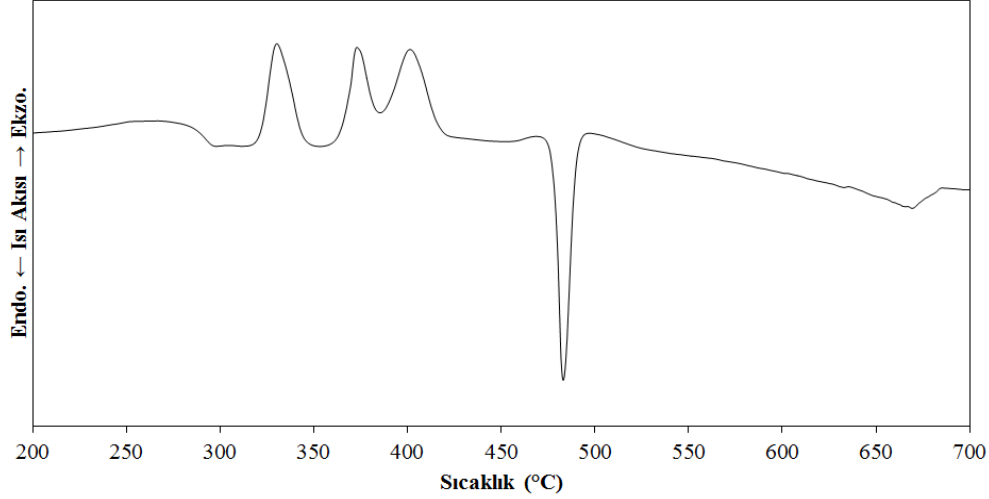
Cam numunenin yapısal incelenmesi amacıyla ölçülen ortalama yoğunluğu ve yoğunluğundan yola çıkılarak hesaplanan molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.2: TN7,5 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
5,22	29,20	15,47	65,93

4.2.1 TN7,5 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Şekil 4.8'de döküm sonrası elde edilen TN7,5 numunesinin 10K/dakika ısıtma hızıyla yapılan DTA incelemesi sonucu verilmiştir.

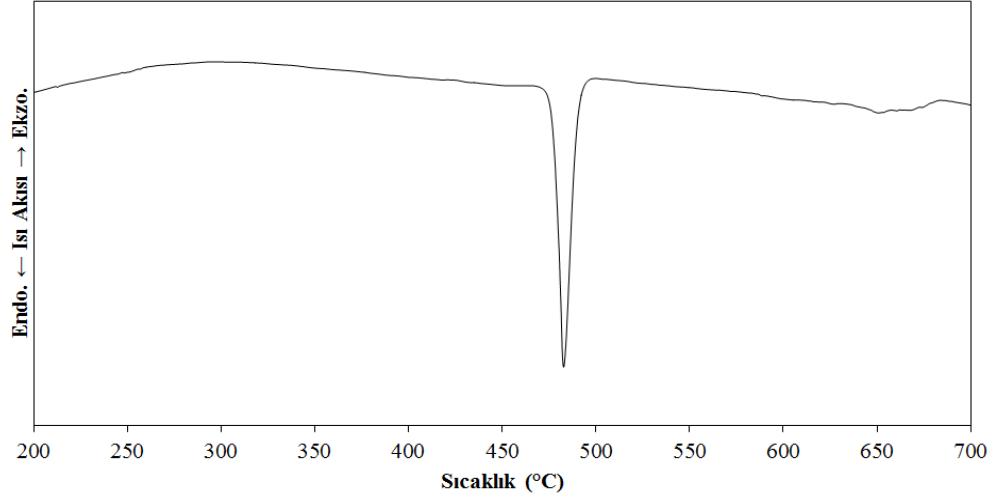


Şekil 4.8: Döküm sonrası TN7,5 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi numunenin DTA sonucu cam geçiş reaksiyonu, üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon içerdiği tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığı 283°C olup; ilk ekzotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 321°C ve 330°C olarak belirlenmiştir. İkinci ekzotermik pikin onset değeri 366°C ve pik sıcaklığı 373°C olarak tespit edilmiştir. Onset sıcaklığı belirlenemeyen üçüncü ekzotermik reaksiyonun pik sıcaklığının 401°C olduğu tespit edilmiştir. İlk endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları, sırasıyla, 478°C ve 483°C olarak belirlenmiştir. İkinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının ise 670°C olduğu tespit edilmiştir.

Faz dengelerinin incelenmesi amacıyla tüm kristalizasyon pik sıcaklıklarının üzerinde, 425°C'de 48 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanmış TN7,5 numunesinin ısıtma analizi sonucu Şekil 4.9'da verilmiştir.

425°C'de gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrası TN7,5 numunesinin ısıtma analizinde hiçbir ekzotermik reaksiyona rastlanmamış olup iki adet endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. İlk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığının 477°C ve pik sıcaklığının 483°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığı ise 670°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9: 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN7,5 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.2’de döküm sonrası ve ısıtım uygulanmış TN7,5 numunesinin DTA sonuçları görülmektedir.

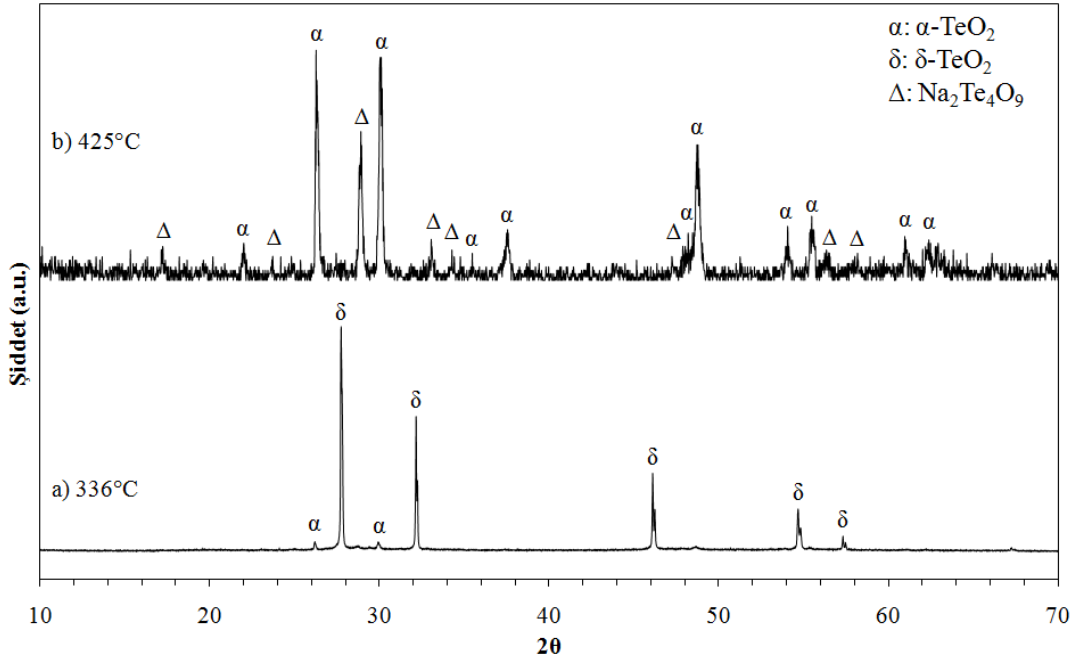
Çizelge 4.3: TN7,5 numunesinin ısıtım analiz sonuçları.

TN7,5	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	283	321 / 330	366 / 373	- / 401	478 / 483	- / 670
425°C’de ısıtım sonrası					477 / 483	- / 670

4.2.2 TN7,5 Numunesinin faz analizi

Döküm sonrası DTA sonucunda gözlemlenen ilk ekzotermik pikin temsil ettiği kristalin fazı belirlemek amacıyla 336°C’de 5 saat ve ısıtım dengede bulunan fazları tespit etmek amacıyla 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN7,5 numunesinin XRD analizi sonuçları döküm sonrası XRD sonucu ile birlikte Şekil 4.10’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

336°C’de 5 saat ısıtım uygulanmış TN7,5 numunesinde kübik δ -TeO₂ ve tetragonal α -TeO₂ fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiştir. 425°C’de 48 saat süreyle gerçekleştirilmiş ısıtım sonrasında ise δ -TeO₂ fazının α -TeO₂ fazına dönüştüğü ve yapı içerisinde Na₂Te₄O₉ fazının kristallendiği tespit edilmiştir.

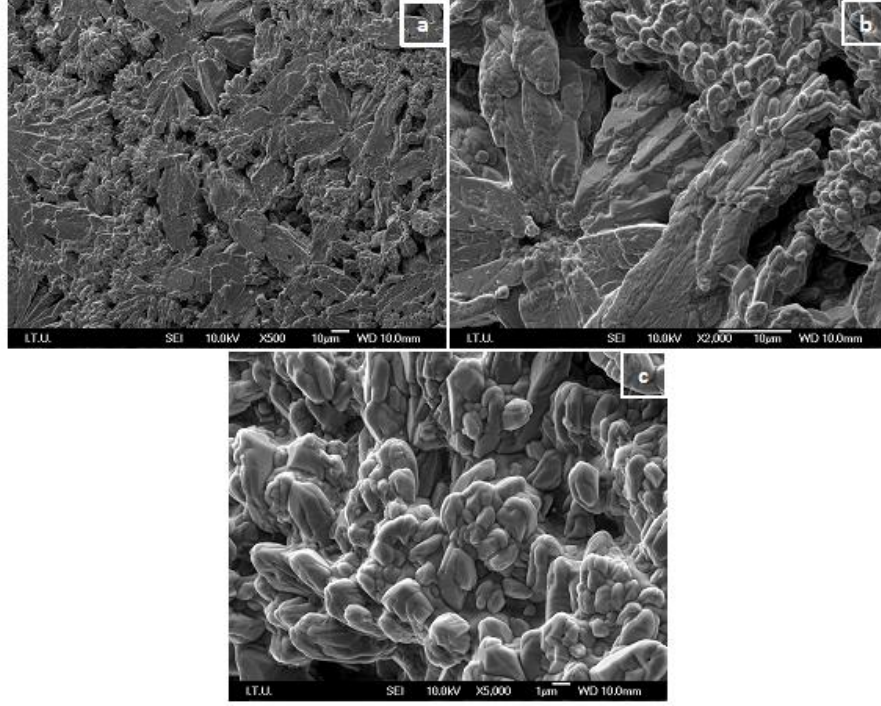


Şekil 4.10: a) Döküm sonrası, b) 336°C’de 5 saat ve c) 425°C’de 48 saat ısıtılmış TN7,5 numunelerinin XRD sonucu.

4.2.3 TN7,5 Numunesinin mikroyapı analizi

TN7,5 numunesinde kararlı fazların mikroyapısal karakterizasyonu amacıyla, 425°C’de 48 saat ısıtılmış TN7,5 numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

Şekil 4.11a’da verilen SEM analizi sonucundan yapının genelinde iki farklı mikroyapının varlığı belirlenmiştir. Yüksek büyütmelerde daha belirgin olarak görülen bu iki farklı mikroyapıdan çiçek benzeri morfolojiye sahip yapının α -TeO₂ fazı, çiçek benzeri yapının sınırlarında kristallenmiş ve tane morfolojisine sahip fazın ise Na₂Te₄O₉ kristalleri olduğu EDS analizleri ile belirlenmiştir.



Şekil 4.11: 425°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN7,5 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)5000x.

4.3 TN10 (0,90 TeO₂ – 0,10 Na₂O) Numunesi

Döküm sonrası elde edilen TN10 numunesinin görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12: TN10 numunesinin görüntüsü.

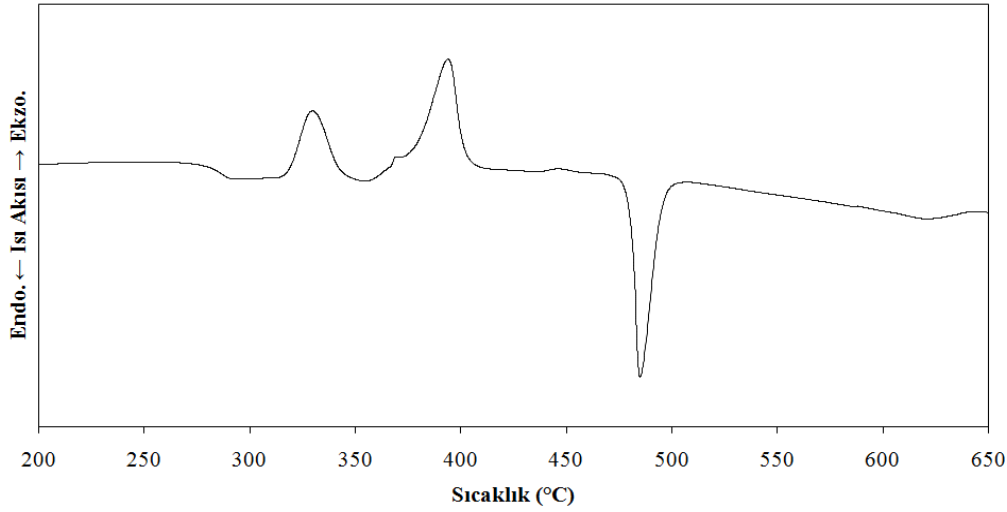
TN10 numunesinin, uygulanan döküm koşullarında saydam ve koyu sarı renkte cam olarak elde edildiği görülmektedir. Molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değerleri TN10 camının yapısal incelemeleri amacıyla yoğunluk değerlerinden yola çıkılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4: TN10 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
5,14	29,14	15,75	65,19

4.3.1 TN10 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Döküm sonrası elde edilen numunenin DTA incelemesi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.13'te verilmiştir.

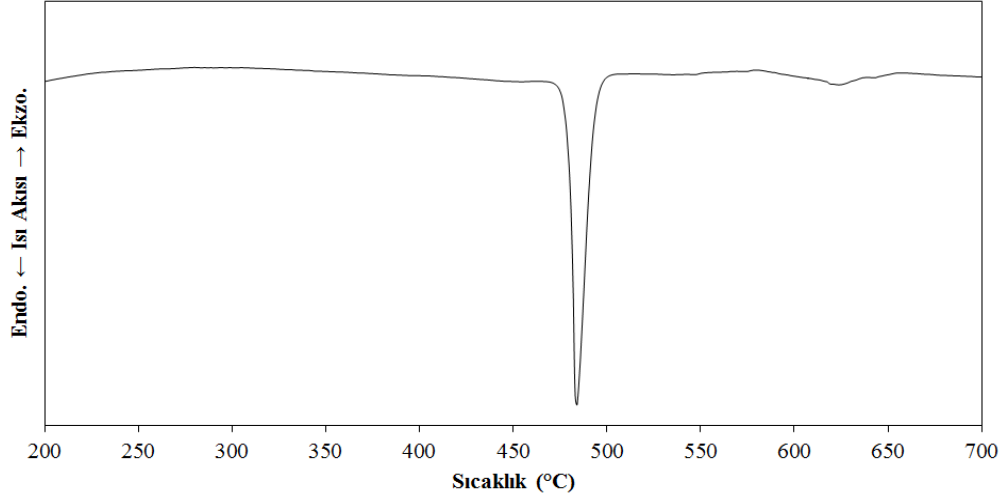


Şekil 4.13: Döküm sonrası TN10 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.13'te görülen termogramda cam geçiş reaksiyonu, iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklık değeri 277°C olarak belirlenmiştir. İlk ekzotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları, sırasıyla, 318°C ve 330°C olarak belirlenmiş olup; ikinci ekzotermik reaksiyonun onset sıcaklığı tespit edilememiş ve pik sıcaklığı 394°C olarak belirlenmiştir. İlk endotermik pikin onset sıcaklığı 481°C olarak tespit edilmiş ve ikinci endotermik pikin onset değeri ise belirlenememiştir.

Sistemde dengede olan fazların incelenmesi amacıyla TN10 numunesine 425°C'de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanan ısı işlemin ardından gerçekleştirilen ısı analizinin sonucu Şekil 4.14'te verilmiştir.

Isıl analiz sonucunda numunede hiçbir ekzotermik reaksiyon gözlenmemiş olup iki endotermik pik tespit edilmiştir. İlk endotermik pikin onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 478°C ve 484°C olarak belirlenmiştir. Şekil 4.14'te gözlemlenen ikinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının 625°C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.14: 425°C’de 48 saat ısıtım işlemi uygulanmış TN10 numunesinin DTA sonucu.

TN10 numunesine ait döküm sonrası ve ısıtım işlemi sonrası DTA sonuçları Çizelge 4.5’te görülmektedir.

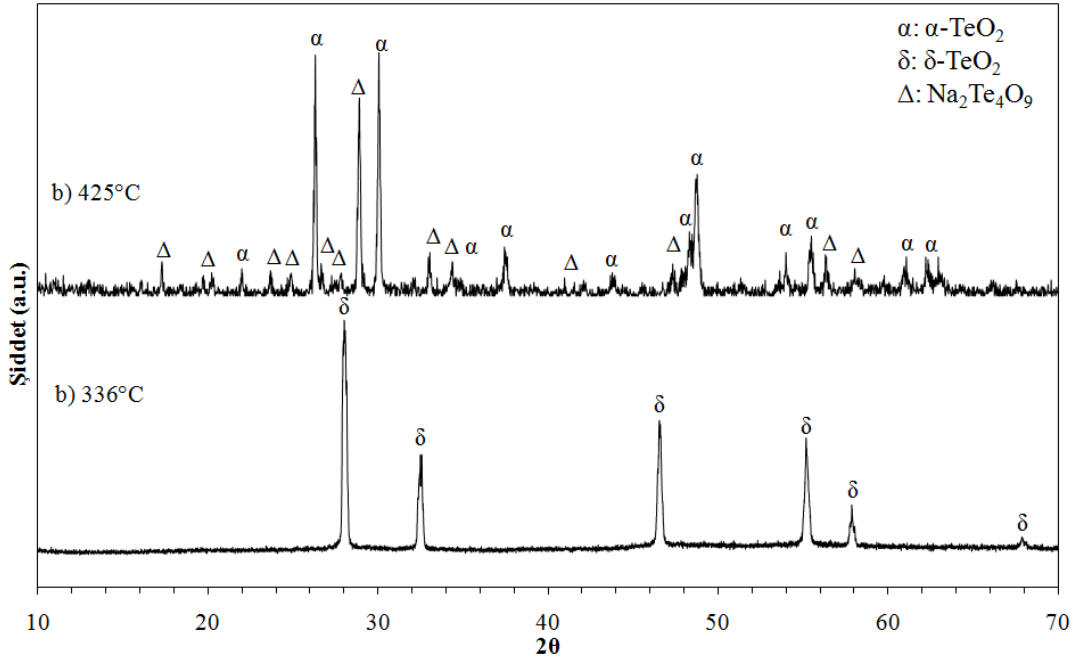
Çizelge 4.5: TN10 numunesinin ısıtım analiz sonuçları.

TN10	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	277	318 / 330	- / 394	481/ 485	- / 621
425°C’de ısıtım işlemi sonrası				478/ 484	- / 625

4.3.2 TN10 Numunesinin faz analizi

Döküm sonrası TN10 numunesinin DTA sonucunda gözlenen ilk ekzotermik reaksiyonun tanımlanması amacıyla 336°C’de 5 saat ve TN10 numunesini ısıtım dengeye ulaştırmak amacıyla 425°C’de 48 saat süreyle uygulanan ısıtım işlemlerin ardından elde edilen numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 4.15’te verilmiştir.

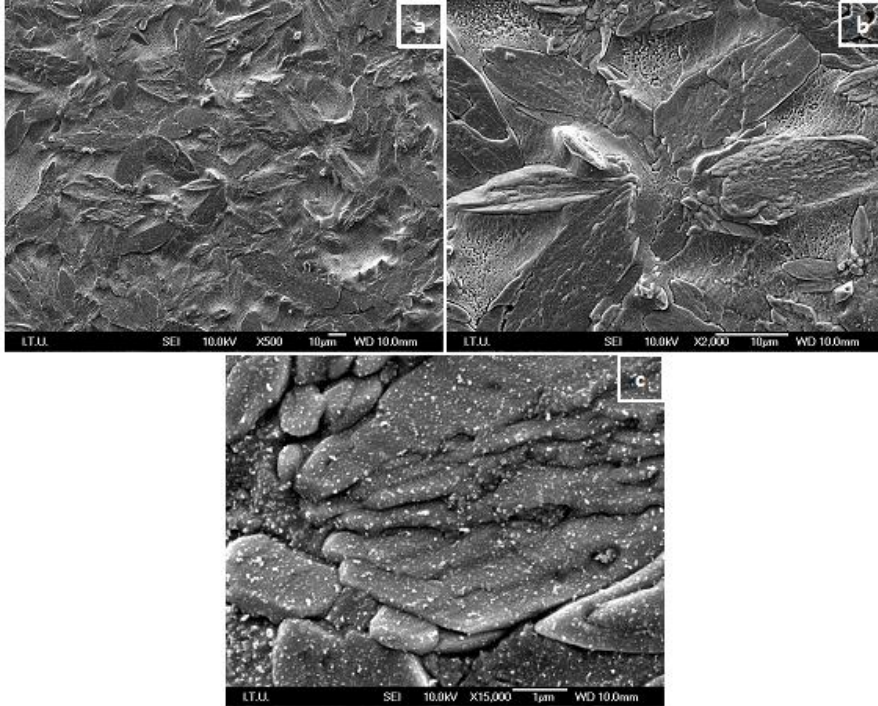
Şekil 4.15a’da görüldüğü gibi 336°C’de 5 saat ısıtım işlemi uygulanmış TN10 numunesinde kübik δ -TeO₂ fazının kristallendiği belirlenmiştir. ısıtım dengeye ulaşması sağlanmış TN10 numunesinin Şekil 4.15b’de görülen XRD sonucunda δ -TeO₂ fazının α -TeO₂’e dönüştüğü belirlenmiş olup α -TeO₂ ile birlikte Na₂Te₄O₉ fazının yapıda kararlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15: a) 336°C’de 5 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN10 numunesinin XRD sonucu.

4.3.3 TN10 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl dengeye ulaşması sağlanmış TN10 numunesinde kararlı fazların mikroyapısal karakterizasyonu amacıyla farklı büyütme ölçeklerinde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4.16: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN10 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c)15000x.

TN10 numunesine ait SEM görüntülerinde TN7,5 numunesindeki benzer çiçek morfolojisi Şekil 4.16a ve Şekil 4.16b’de görülmektedir. Çiçek morfolojisinin XRD analizi sonuçlarında yapıda varlığı tespit edilen α -TeO₂ fazına ait olduğu EDS analiziyle belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, yüksek büyütmede elde edilmiş Şekil 4.16c’de görülen SEM görüntüsündeki numunenin genel yapısını oluşturan çiçek benzeri yapının üzerine dağılmış halde bulunan küçük beyaz tanelerin Na₂Te₄O₉ fazına ait olduğu EDS analizi aracılığıyla tespit edilmiştir.

4.4 TN15 (0,85 TeO₂ – 0,15 Na₂O) Numunesi

Uygulanan numune üretim tekniği ile elde edilen TN15 numunesinin görüntüsü Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: TN15 numunesinin görüntüsü.

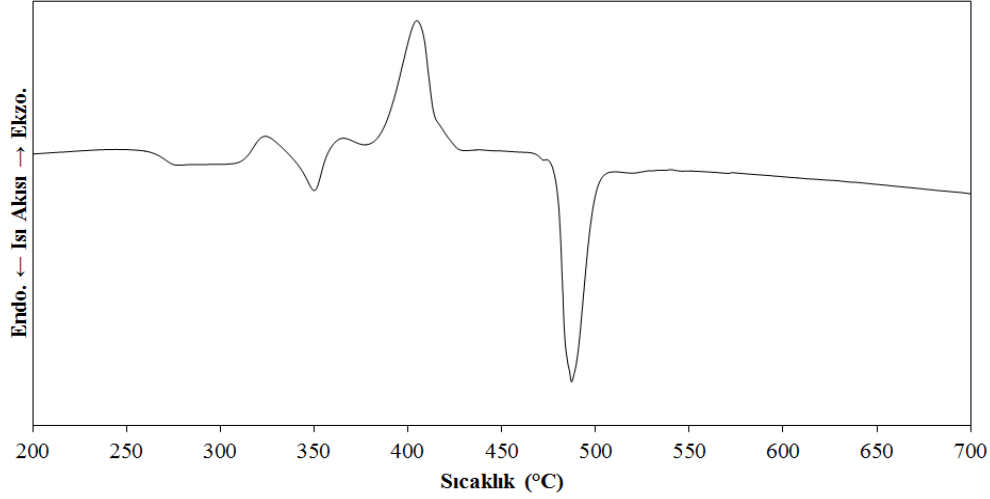
Uygulanan deneysel şartlarda döküm sonrası elde edilmiş TN15 numunesinin saydam ve koyu sarı renkte cam oluşturduğu gözlemlenmiştir. TN15 camının ortalama yoğunluk değerleri ve hesaplanan fiziksel özellikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6: TN15 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,94	29,36	16,54	63,01

4.4.1 TN15 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Şekil 4.18’de döküm sonrası elde edilen numuneye 10K/dakika ile uygulanan DTA incelemesi sonucu verilmiştir.

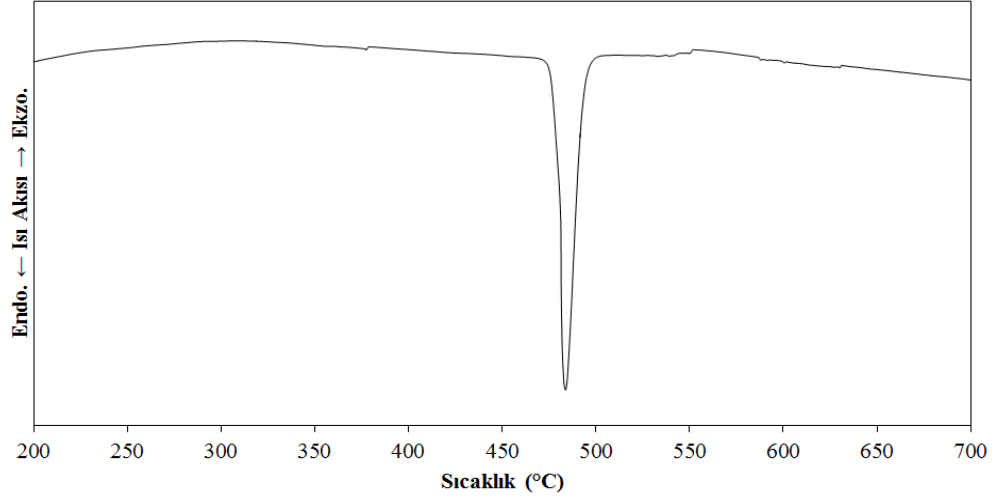


Şekil 4.18: TN15 numunesinin DTA sonucu.

Elde edilen ısı analiz sonucunda cam geçiş reaksiyonunun ardından sırasıyla, bir ekzotermik, bir endotermik, iki ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset değeri 263°C olarak belirlenmiştir. İlk ekzotermik reaksiyonun onset sıcaklığının 312°C ve pik sıcaklığının 324°C olduğu tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci ekzotermik pikler arasında gerçekleşen ilk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığı belirlenememiş olup pik sıcaklığının 350°C olduğu belirlenmiştir. İkinci ve üçüncü ekzotermik reaksiyonların pik sıcaklıkları sırasıyla, 365°C ve 405°C olarak tespit edilmiştir. Gözlemlenen ikinci endotermik pikin onset değeri 480°C olarak belirlenmiştir.

Sistemde dengede olan fazların tespiti amacıyla döküm sonrası numunesine 425°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmıştır ve elde edilen numunenin DTA analizi sonucu Şekil 4.19’da verilmiştir.

Şekil 4.19’daki ısı analiz sonucunda herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir. Isıl analiz sonucunda gözlemlenen tek endotermik pikin onset sıcaklığı 476°C ve pik sıcaklığı 484°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19: 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN15 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası ve ısıtım uygulanmış TN15 numunesinin DTA sonuçlarından elde edilen sıcaklık değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.7’de verilmiştir.

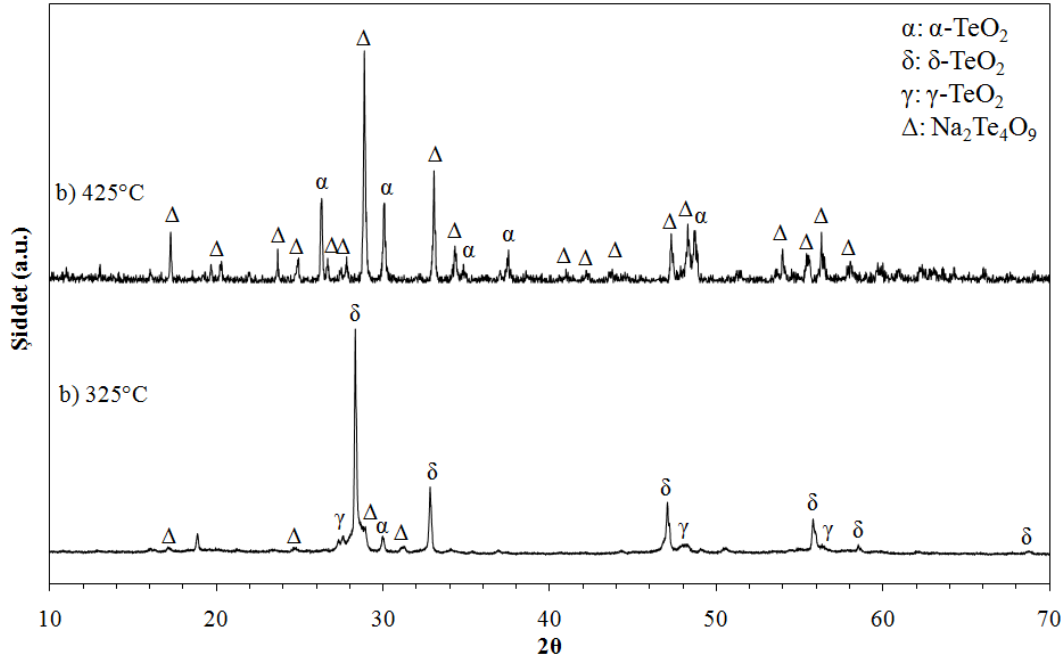
Çizelge 4.7: TN15 numunesinin ısıtım analiz sonuçları.

TN15	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	263	312 / 324	- / 350	- / 365	- / 405	480 / 487
425°C’de ısıtım sonrası						476 / 484

4.4.2 TN15 Numunesinin faz analizi

325°C’de 24 saat ve 425°C’de 48 saat süreyle ısıtım uygulanmış TN15 numunelerinde kristallenmiş fazların tespiti amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.20’de verilmiştir.

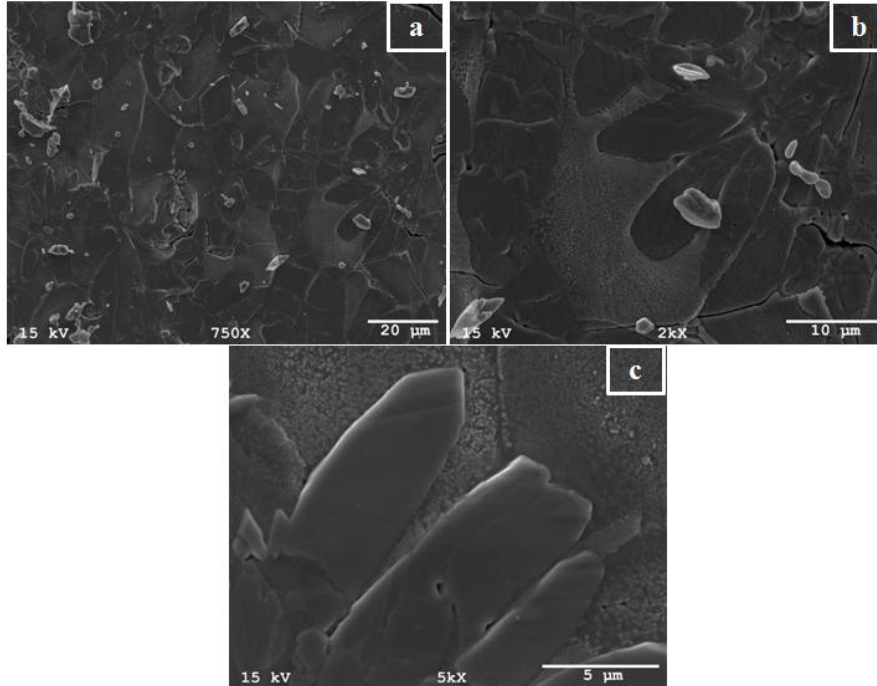
TN15 numunesine 325°C’de 24 saat süreyle uygulanan ısıtım işlemin ardından numunede δ -TeO₂, γ -TeO₂, ve α -TeO₂ fazlarının yanı sıra az miktarda Na₂Te₄O₉ fazının kristallendiği tespit edilmiştir. 425°C’de yapılan ısıtım işlemin ardından ise δ -TeO₂ ve γ -TeO₂ fazlarının α -TeO₂ fazına dönüştüğü belirlenmiş olup nihai yapıda paratellurit ve Na₂Te₄O₉ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.20: a) 325°C’de 24 saat ve b) 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN15 numunelerinin XRD sonucu.

4.4.3 TN15 Numunesinin mikroyapı analizi

TN15 numunesinde kararlı fazların mikroyapı incelemeleri 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numuneden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.21: 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN15 numunesinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.21’de verilen SEM görüntülerinde yapıya farklı morfolojilerde iki fazın hakim olduğu görülmektedir. Çiçek benzeri morfolojiye sahip yapının sodyum içermediği EDS analizi ile tespit edilmiş olup α -TeO₂ kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Çiçek benzeri tanelerin arasında görülen küçük beyaz tanelerin ise Na₂Te₄O₉ kristalleri olduğu EDS analizi sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

4.5 TN20 (0,80TeO₂ – 0,20Na₂O) Numunesi

Geleneksel cam döküm tekniği ile üretilen TN20 numunesinin görüntüsü Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22: TN20 numunesinin görüntüsü.

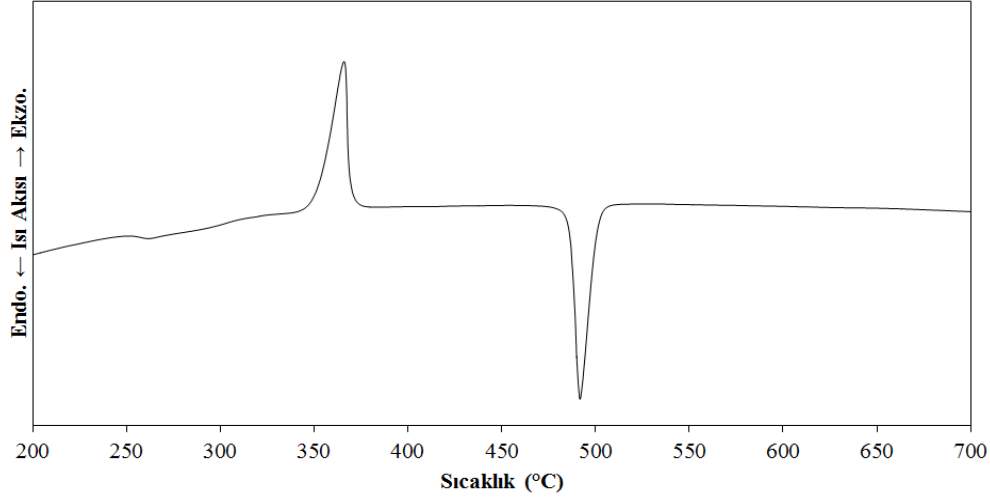
Elde edilen TN20 camının saydam ve koyu sarı renkte olduğu gözlemlenmiştir. TN20 camının yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiş olup ortalama yoğunluk değeri ve yoğunluğundan hesaplanan molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8: TN20 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,74	29,55	17,38	60,92

4.5.1 TN20 Numunesinin ısı karakterizasyonu

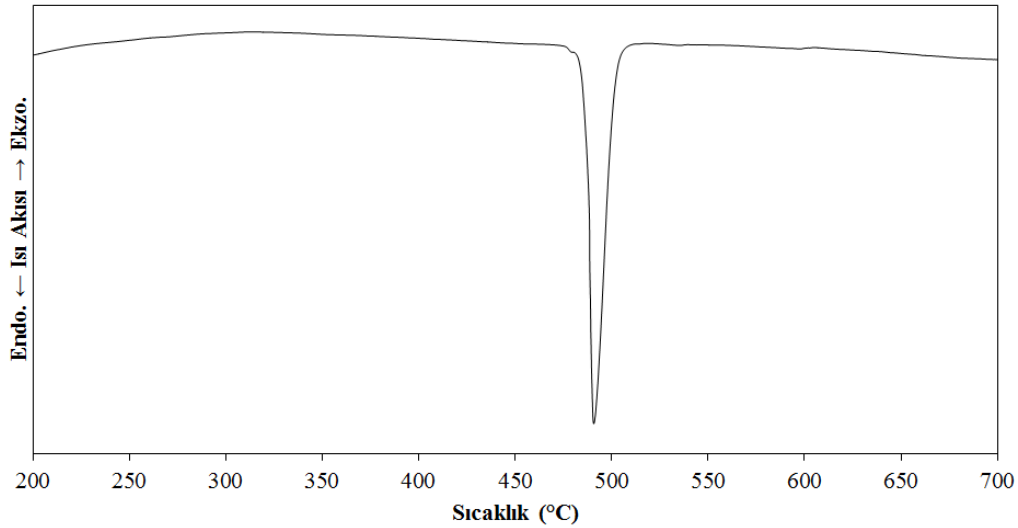
Döküm sonrası elde edilen numuneye uygulanan DTA incelemesine ait termogram Şekil 4.23’te verilmiştir.



Şekil 4.23: TN20 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası numunesinde gerçekleştirilen ısı analiz sonucunda cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığının 250°C olduğu tespit edilmiştir. Gözlemlenen tek ekzotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 352°C ve 366° olarak belirlenmiştir. Endotermik pikin onset değerinin 486°C ve pik sıcaklığının 492°C olduğu tespit edilmiştir.

Isıl dengeye ulaşması amacıyla 425°C’de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanan TN20 numunesinin DTA sonucu Şekil 4.24’te verilmiştir.



Şekil 4.24: 425°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN20 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.24’te görülen tek endotermik reaksiyonunun onset sıcaklığı 487°C ve pik sıcaklığı 491°C olarak tespit edilmiştir.

Döküm sonrası ve ısıtıl işlem uygulanmış TN20 numunesinin DTA sonuçları Çizelge 4.9’da görülmektedir.

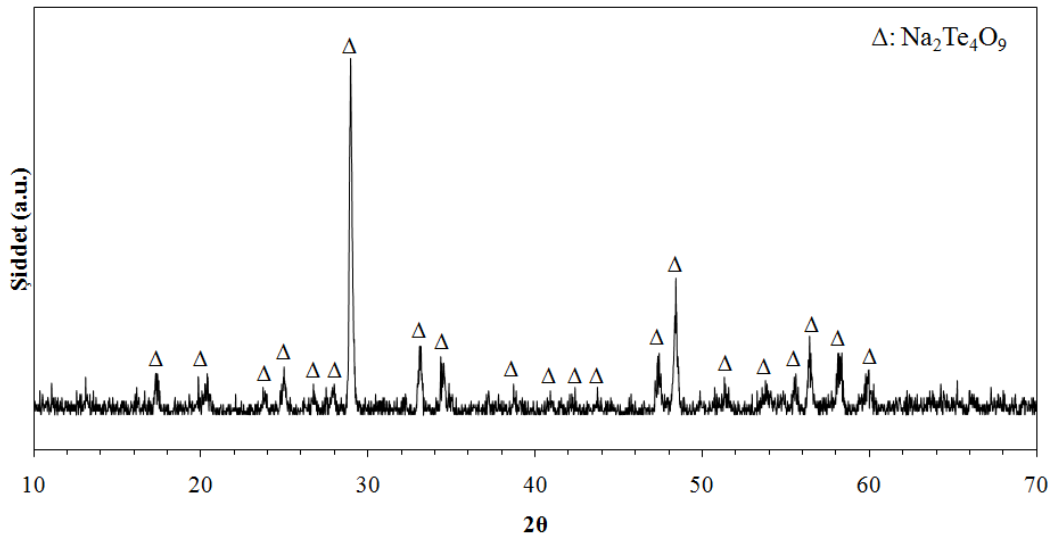
Çizelge 4.9: TN20 numunesinin ısıtıl analiz sonuçları.

TN20	T _g (°C)	T _{c1} / T _{p1} (°C)	T _{eo} / T _{ep} (°C)
Döküm sonrası	250	352 / 366	486 / 492
425°C’de ısıtıl işlem sonrası			487 / 491

4.5.2 TN20 Numunesinin faz analizi

Sistemde dengedeki fazların tespiti amacıyla ısıtıl işlem uygulanmış TN20 numunesinin XRD analizi gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.25’te verilmiştir.

Şekil 4.25’te verilmiş olan XRD sonucunda tespit edilen piklerin Na₂Te₄O₉ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



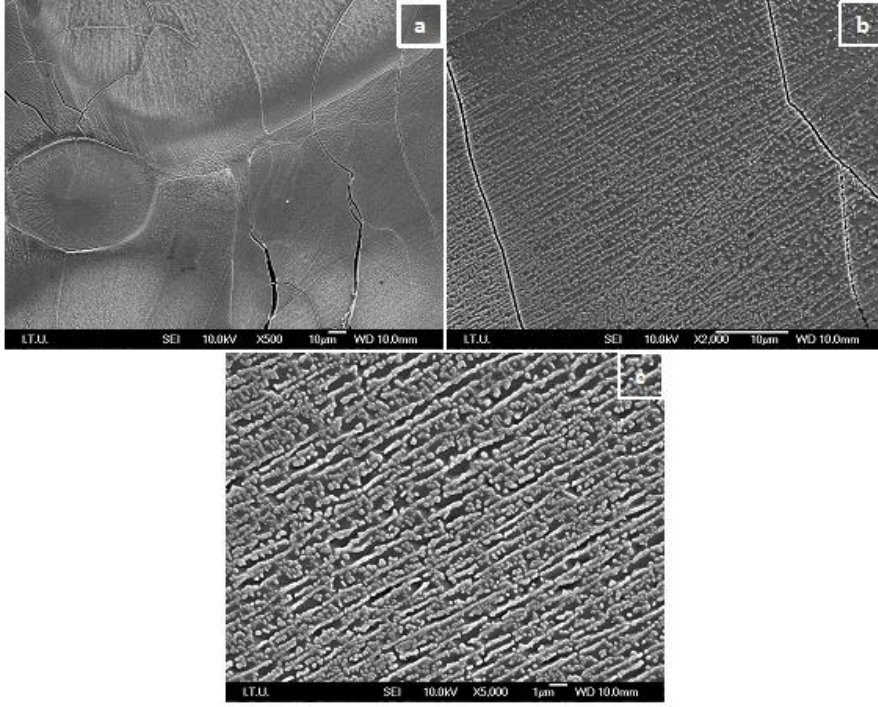
Şekil 4.25: 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN20 numunesinin XRD sonucu.

4.5.3 TN20 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl işlem uygulanmış TN20 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu amacıyla, numuneden Şekil 4.26’da görülen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır.

Daha düşük Na₂O içeriğine sahip numunelerde gözlenen çiçek benzeri morfolojiye TN20 numunesinde rastlanmamış olup numunenin yapısında küçük ve beyaz renkte

tanelerin homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Tespit edilen küçük tanelerin $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ kristalleri olduğu EDS analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 4.26: 425°C’de 48saat ısıtılmış TN20 numunesinin SEM görüntüleri a)500x, b)2000x, c) 5000x.

4.6 TN25 ($0,75\text{TeO}_2 - 0,25\text{Na}_2\text{O}$) Numunesi

Şekil 4.27’de TN25 numunesinin üretim sonrası görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.27: TN25 numunesinin görüntüsü.

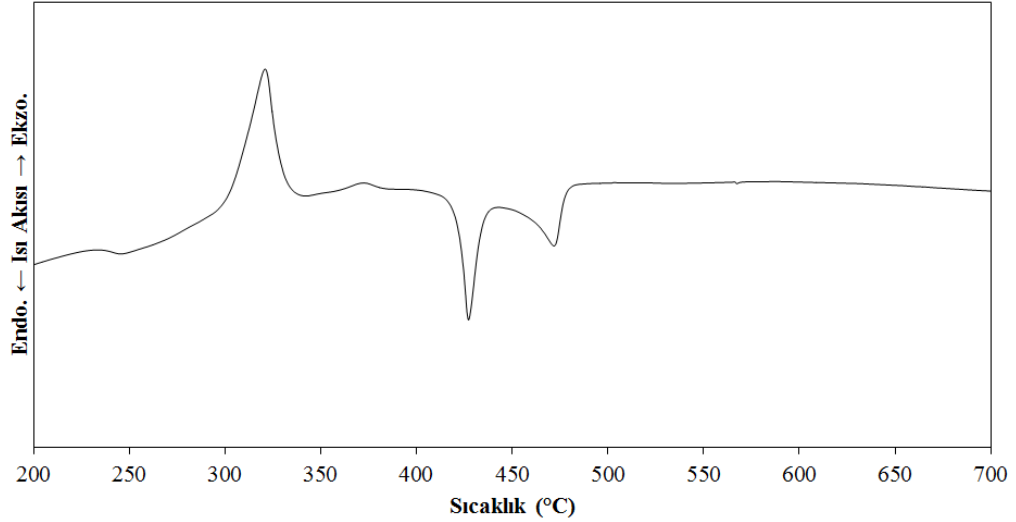
Döküm sonrası elde edilen numunenin koyu sarı renkte ve saydam olduğu görülmektedir. TN25 camının yapısal incelemeleri amacıyla ölçülen yoğunluk değeri ve yoğunluğundan yola çıkılarak hesaplanan molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10: TN25 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,54	29,75	18,31	58,82

4.6.1 TN25 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Şekil 4.28’de döküm sonrası elde edilen numunenin DTA sonucu görülmektedir.

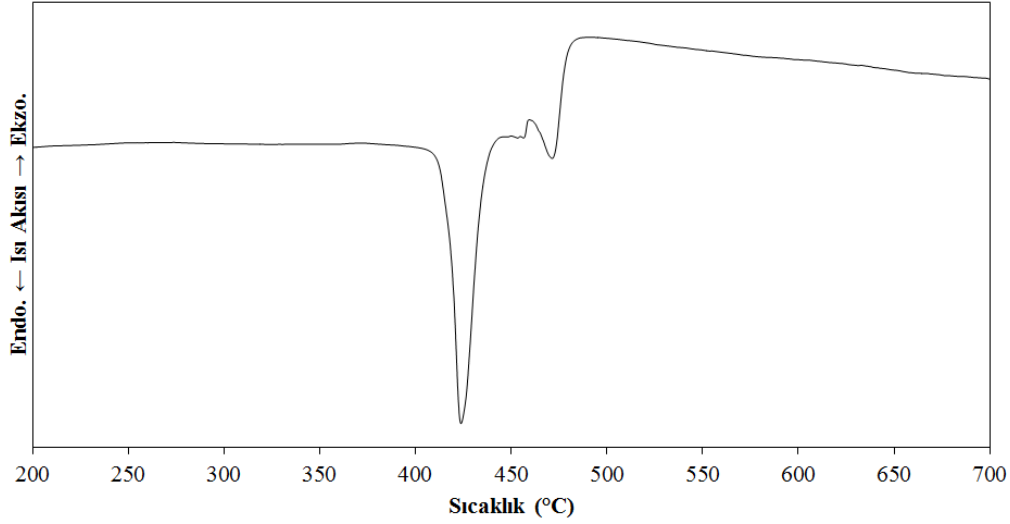


Şekil 4.28: Döküm sonrası TN25 numunesinin DTA sonucu.

TN25 numunesinin Şekil 4.28’de görülen döküm sonrası ısı analiz sonucunda cam geçiş reaksiyonu, iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Onset sıcaklığı 232°C olarak belirlenen cam geçiş reaksiyonundan sonra gözlemlenen ilk ekzotermik pikin onset ve pik sıcaklıklarının sırasıyla, 304°C ve 321°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci ekzotermik pikin onset sıcaklığı 360°C olarak belirlenmiştir. Birinci ve ikinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklıklarının sırasıyla, 427°C ve 472°C olduğu tespit edilmiştir.

Tüm kristalizasyonların tamamlandığı 365°C’de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanmış TN25 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.29’da verilmiştir.

Isıl işlem sonrası yapılan ısı analiz sonucunda iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen ilk endotermik pikin onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 420°C ve 424°C olarak belirlenmiştir. İkinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının ise 471°C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.29: 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN25 numunesinin DTA sonucu.

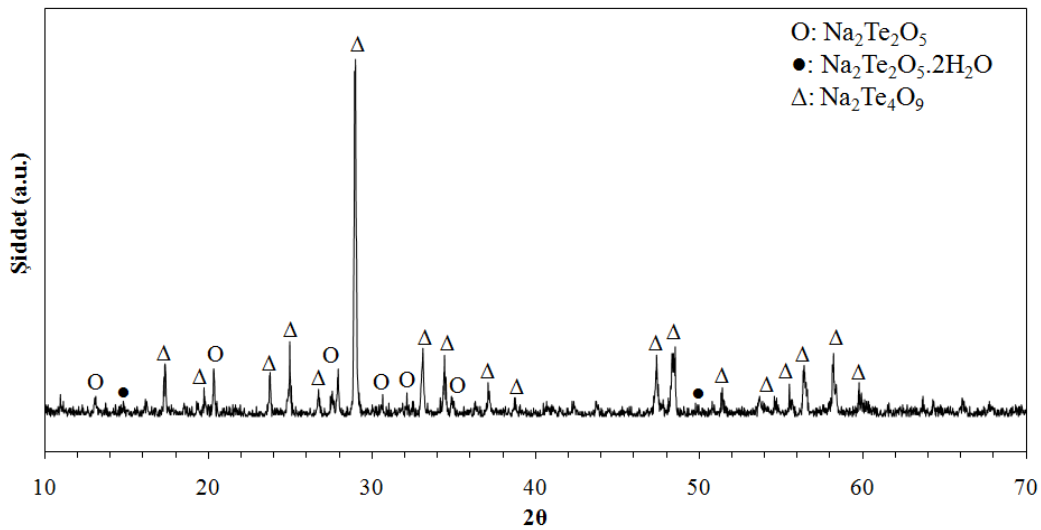
TN25 numunesinin DTA sonuçları Çizelge 4.11’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.11: TN25 numunesi için ısıtıl analiz sonuçları.

TN25	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	232	304 / 321	360 / 373	421 / 427	- / 472
365°C’de ısıtıl işlem sonrası				420 / 424	- / 471

4.6.2 TN25 Numunesinin faz analizi

Isıl işlem sonrası TN25 numunesinde ısıtıl dengede bulunan kararlı fazların tespiti amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş olup; elde edilen patern Şekil 4.30’da verilmiştir.

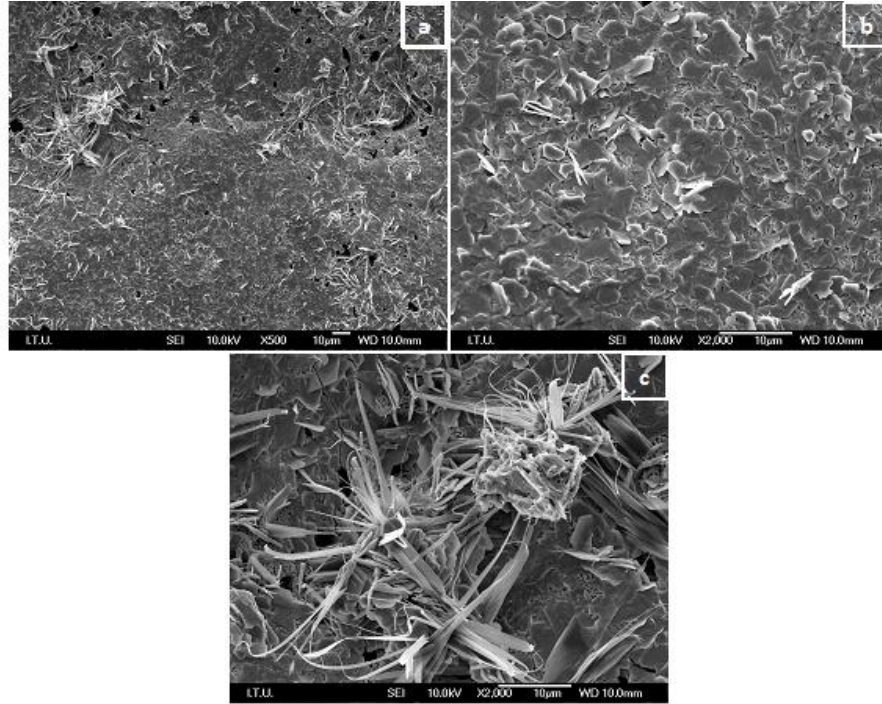


Şekil 4.30: 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN25 numunesinin XRD sonucu.

Isıl dengeye ulaşmış TN25 numunesinin Şekil 4.30'da görülen XRD sonucunda $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazının yanı sıra monoklinik $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazının kristalizasyonunun da gerçekleştiği ve yapıda bu iki fazın kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu iki fazın yanı sıra yapıda az sayıda ve düşük şiddetli $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazına ait pikler tespit edilmiştir.

4.6.3 TN25 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl işlem görmüş TN25 numunesinin yapısındaki kararlı fazların mikroyapısal incelenmesi amacıyla Şekil 4.31'de verilen SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.31: 365°C'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN25 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 2000x.

Düşük büyütmede alınan ve Şekil 4.31a'da verilen görüntüde 3 farklı morfolojinin varlığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.31b'de görülen ve yapının genelini oluşturan köşeli plaka yapısındaki tanelerin $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazına ait olduğu ve köşeli taneler arasında kıvrımlı ve şekilsiz taneler olarak kristallenen fazın $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ olduğu EDS analizleri ile tespit edilmiştir.

Yapının genelinde az miktarda olduğu tespit edilen ve Şekil 4.31c'deki SEM görüntüsünde şerit benzeri morfolojiye sahip yapının XRD sonuçlarında az miktarda tespit edilen $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.7 TN30 (0,70TeO₂ – 0,30Na₂O) Numunesi

Uygulanan numune üretim süreci sonrası elde edilen TN30 numunesinin görüntüsü Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32: TN30 numunesinin görüntüsü.

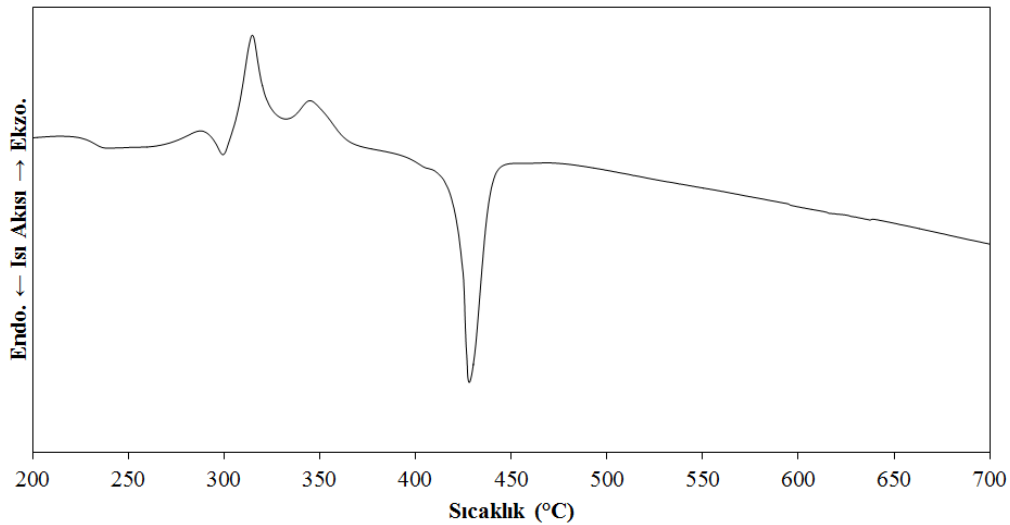
Döküm sonrası elde edilen TN30 numunesinin açık sarı renkte ve saydam cam olduğu gözlemlenmiştir. Cam numunenin yapısal incelenmesi amacıyla ölçülen ve hesaplanan fiziksel özellikleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12: TN30 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,36	29,92	19,30	56,82

4.7.1 TN30 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Döküm sonrası elde edilen numuneye 10K/dakika ile uygulanan ısı analiz termogramı Şekil 4.33’te verilmiştir.

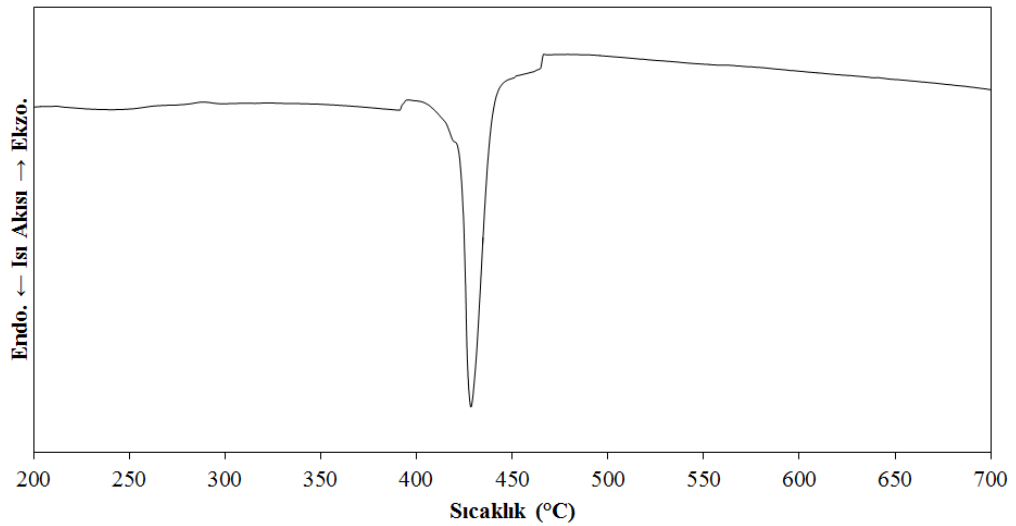


Şekil 4.33: Döküm sonrası TN30 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.33'ten de görüldüğü gibi döküm sonrası numunesinde cam geçiş reaksiyonunun ardından sırasıyla, bir ekzotermik, bir endotermik, iki ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklık değeri 222°C olarak belirlenmiştir. Birinci ekzotermik reaksiyonun onset değeri 269°C ve pik sıcaklığı 287°C olarak belirlenmiştir. Birinci endotermik, ikinci ve üçüncü ekzotermik reaksiyonların onset sıcaklıkları tespit edilememiş olup pik sıcaklıkları sırasıyla, 299°C, 315°C ve 345°C olarak belirlenmiştir. İkinci endotermik pikin onset sıcaklığını ise 422°C olduğu tespit edilmiştir.

Sistemde dengede olan fazların tespiti amacıyla döküm sonrası numunesine 365°C'de 48 saat ısıtılma uygulanmıştır ve elde edilen numunenin DTA sonucu Şekil 4.34'te görülmektedir.

Isıl işlem sonrasında gerçekleştirilen DTA analizinde onset değeri 422°C ve pik sıcaklığı 429°C olan bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.34: 365°C'de 48 saat ısıtılma uygulanmış TN30 numunesinin DTA sonucu.

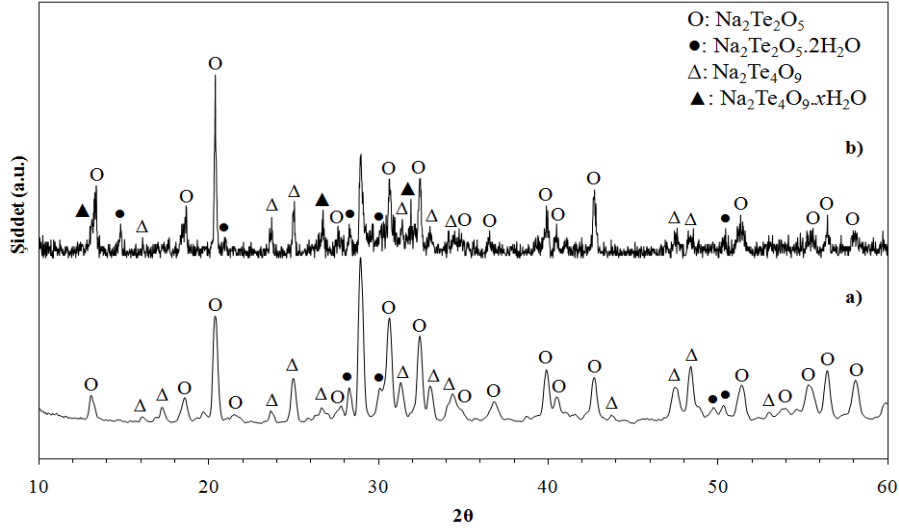
Çizelge 4.13'te TN30 numunesinin elde edilen ısıtılma analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.13: TN30 numunesinin ısıtılma analiz sonuçları.

TN30	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	222	269 / 287	- / 299	- / 315	- / 345	422 / 428
365°C'de ısıtılma sonrası						422 / 429

4.7.2 TN30 Numunesinin faz analizi

Isıl işlem uygulanmış TN30 numunesinin yapısındaki kararlı fazların tespiti amacıyla X-ışınları karakterizasyonu gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'te verilmiştir.



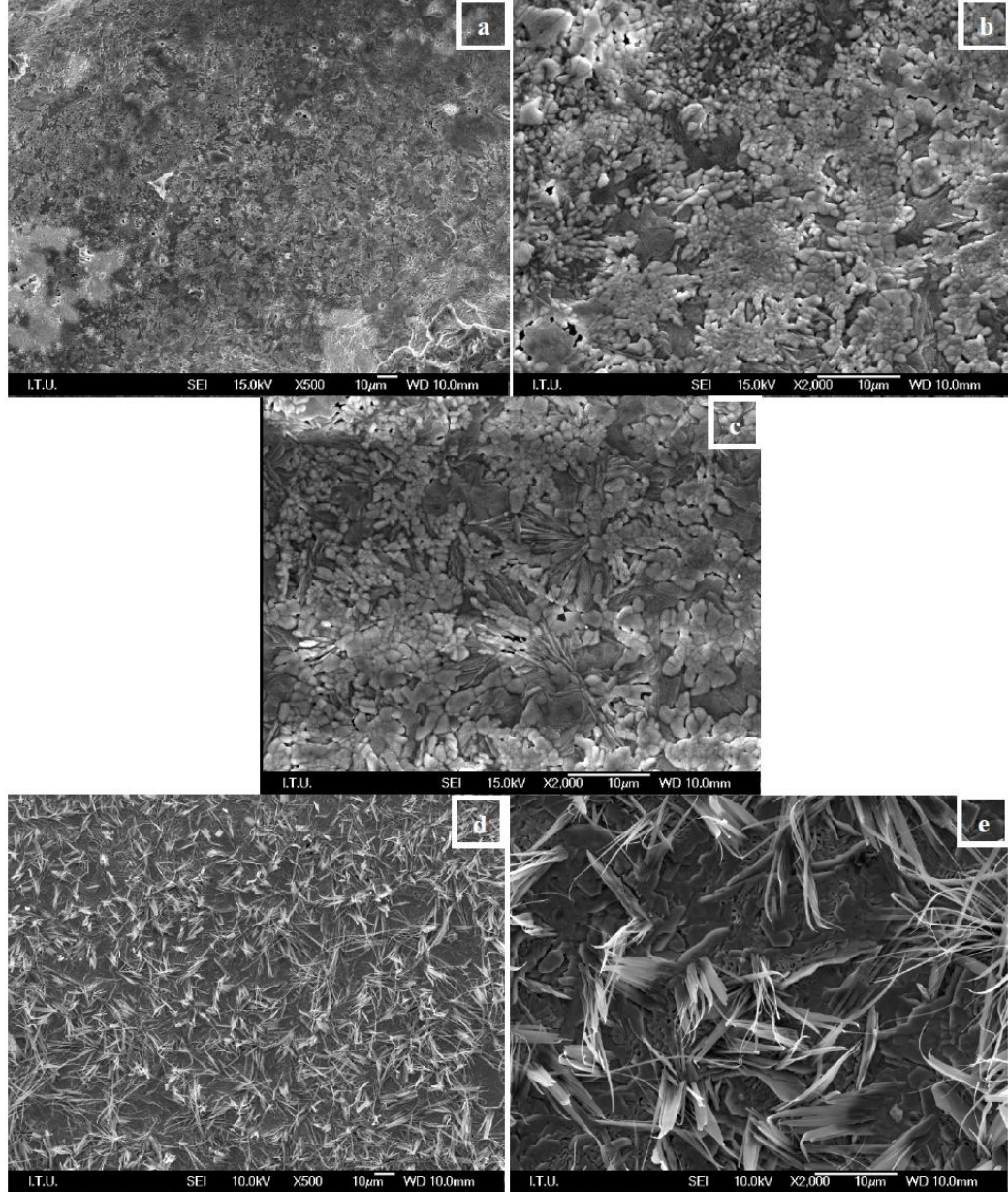
Şekil 4.35: 365°C'de 48 ısıt işlem uygulanmış TN30 numunelerinin XRD sonucu
a)ısıt işlemden hemen sonra, b)ısıt işlemden 1 ay sonra.

Uygulanan ısıt işlemden hemen sonra yapılan XRD analizinin Şekil 4.35a'da görülen sonucunda $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarına ait piklerin yanı sıra az sayıda $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazına ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazının yapıda oluşumunun incelenmesi amacıyla, uygulanan ısıt işlemden sonra yaklaşık bir ay süreyle hava atmosferinde bekletilmiş TN30 numunesinin XRD analizi tekrarlanmıştır. Şekil 4.35b'de görüldüğü gibi $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazının yanı sıra $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fazına ait pikler de tespit edilmiş olup hidrat yapılarının $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarının neme duyarlı olması sebebiyle zamana bağlı olarak oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak ısıt dengeye ulaştırılmış TN30 numunesinde nihai yapıda $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarının kararlı olduğu tespit edilmiştir.

4.7.3 TN30 Numunesinin mikroyapı analizi

365°C'de ısıt işlem uygulanmış TN30 numunelerinin X-ışınları difraktometresi analizlerinin ardından numunelerden SEM görüntüleri alınarak mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.36'da verilmiştir.

Şekil 4.36a’da verilen mikroyapı görüntüsünde yapının genelinde iç içe geçmiş açık ve koyu renkli bölgelerin varlığı görülmektedir. Açık renkli bölgelerin şekilsiz tanelerden ve koyu renkli görülen bölgelerin ise köşeli plaka morfolojisine sahip tanelerden oluştuğu Şekil 4.36b ve Şekil 4.36c’deki yüksek büyütmeden alınmış görüntülerden belirlenmiştir. Gerçekleştirilen EDS analizleri sonucunda köşeli plaka şeklindeki tane yapısının $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazı ve şekilsiz tane yapısının ise $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazı tarafından oluşturulduğu doğrulanmıştır.



Şekil 4.36: 365°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN30 numunesinin ısıtım işleminden hemen sonra a) 500x, b) 2000x, c) 2000x ve ısıtım işleminden yaklaşık 1 ay sonra d) 500x, e) 2000x alınmış SEM görüntüleri.

Uygulanan ısıtıl işlemde bir ay sonra alınmış SEM görüntülerinde ise XRD sonuçlarında da olduğu gibi değişim gözlenmiş olup mikroyapıda ısıtıl işlem uygulanmış TN20 numunesinde de gözlemlenen şerit benzeri morfolojiye sahip bir yapının daha oluştuğu tespit edilmiştir. Bu yapının XRD sonuçlarında tespit edilen hidrat yapılarına ait olduğu düşünülmektedir.

4.8 TN33 (0,67TeO₂ – 0,33Na₂O) Numunesi

Uygulanan numune üretim süreci sonrası elde edilen TN33 numunesinin görüntüsü Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37: TN33 numunesinin görüntüsü.

Şekil 4.37’de açık sarı renkte saydam cam oluşturdğu gözlenen TN33 numunesinin yapısal incelenmesi amacıyla yoğunluk ölçümü yapılmış ve ortalama yoğunluk değeri belirlenmiştir. TN33 camına ait Çizelge 4.14’te verilen molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değeri, belirlenen ortalama yoğunluk derinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.14: TN33 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketleme yoğunluğu (OPD) değeri.

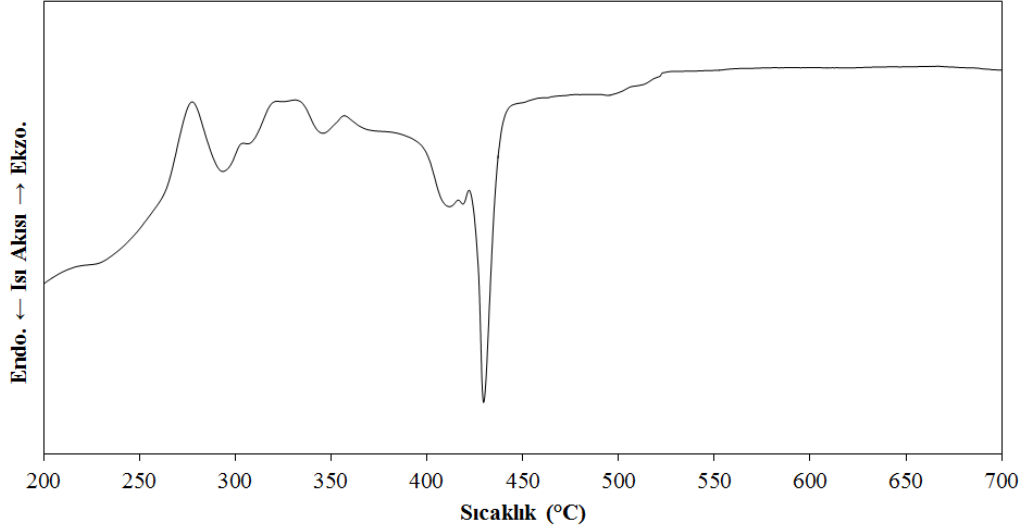
ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,20	30,24	20,16	55,12

4.8.1 TN33 Numunesinin ısıtıl karakterizasyonu

Şekil 4.38’de TN33 cam numunesinin üretiminin ardından gerçekleştirilen ısıtıl analiz sonucu verilmiştir.

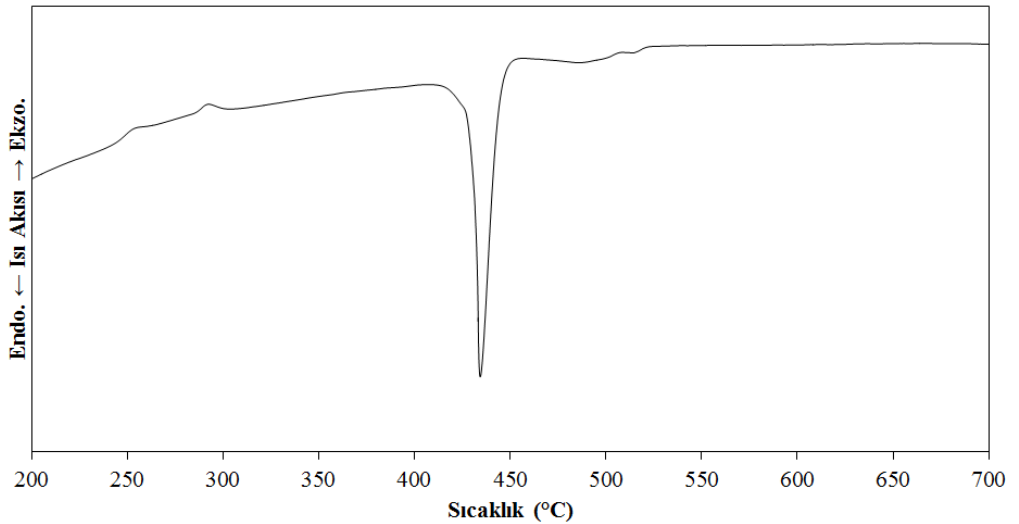
Döküm sonrası elde edilen DTA sonucunda cam geçiş reaksiyonuna ek olarak 4 ekzotermik ve 3 endotermik pik tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığı 211°C olarak belirlenmiştir. İlk ekzotermik reaksiyona ait onset sıcaklığının

263°C ve pik sıcaklığının 278°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci, üçüncü ve dördüncü ekzotermik piklerin onset sıcaklıkları elde edilen termogramdan belirlenememiş olup pik sıcaklıkları sırasıyla, 304°C, 329°C ve 357°C olduğu belirlenmiştir. Gözlemlenen ilk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığının 398°C olarak belirlenmiş olup ikinci ve üçüncü endotermik piklerin pik sıcaklıklarının 419°C ve 430°C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.38: Döküm sonrası TN33 numunesinin DTA sonucu.

400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN33 numunesinin 10K/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş ısıtıl analiz sonucu Şekil 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.39: 400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN33 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem sonrası DTA sonucunda bir endotermik reaksiyon tespit edilmiş olup; onset sıcaklığı 432°C olarak tespit edilmiş olan ilk endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının 434°C olduğu belirlenmiştir.

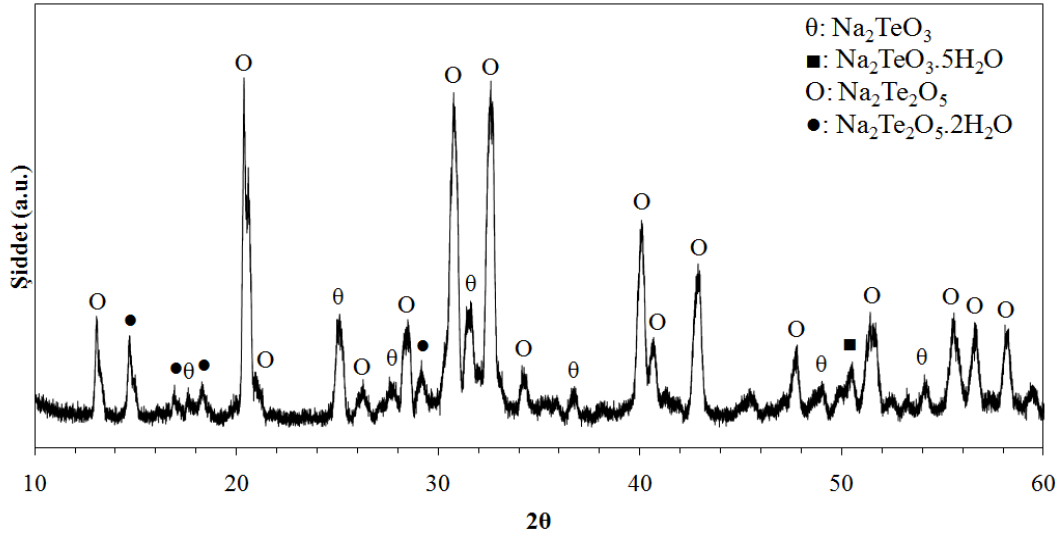
Çizelge 4.15'te döküm sonrası ve ısıtıl işlem uygulanmış TN33 numunesinin DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Çizelge 4.15: TN33 numunesinin ısıtıl analiz sonuçları.

TN33	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{c4} / T_{p4} (°C)
Döküm sonrası	211	263 / 278	- / 304	- / 329	- / 357
400°C'de ısıtıl işlem sonrası					
	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)		
Döküm sonrası	398 / 412	- / 419	- / 430		
400°C'de ısıtıl işlem sonrası			432 / 434		

4.8.2 TN33 Numunesinin faz analizi

400°C'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN33 numunesinin yapısındaki kararlı fazların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.40'ta verilmiştir.



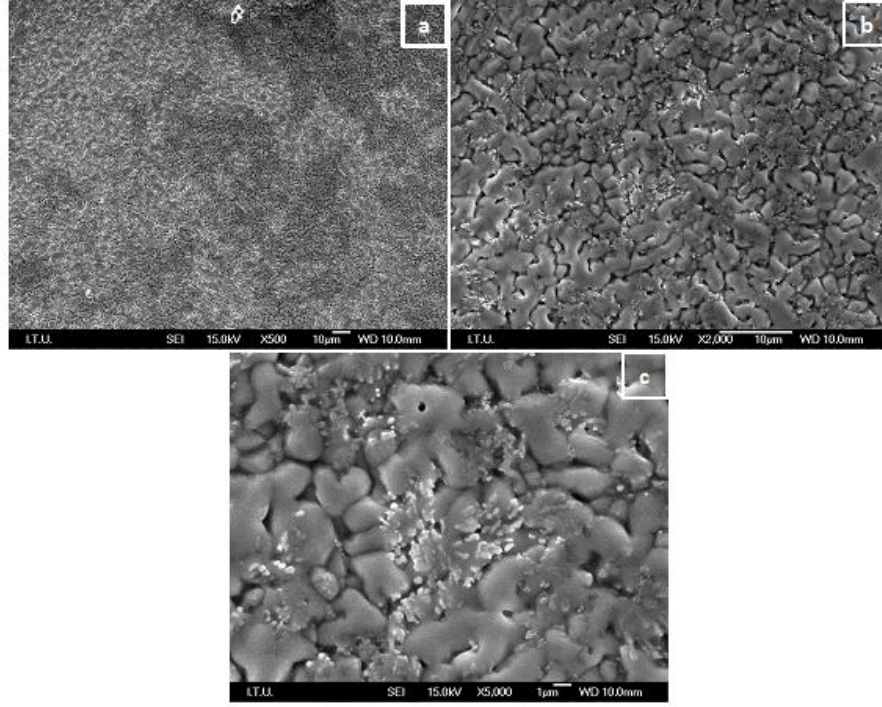
Şekil 4.40: 400°C'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN33 numunesinin XRD sonucu.

TN33 numunesinin Şekil 4.40'ta görülen XRD sonucunda monoklinik yapıdaki Na_2TeO_3 ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarının yanı sıra $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

fazlarına ait pikler tespit edilmiş olup ısı dengeye ulaştırılmış yapıda Na_2TeO_3 ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazlarının kararlı olduğu belirlenmiştir.

4.8.3 TN33 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl dengeye ulaştırılmış TN33 numunesinin mikroyapısal incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş SEM analizinden alınan görüntüler Şekil 4.41’de verilmektedir.



Şekil 4.41: 400°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN33 numunesinin üretimden hemen sonra alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.

TN33 numunesinde yapının genelini kıvrımlı ve şekilsiz morfolojideki tanelerin oluşturduğu Şekil 4.41’de verilen SEM görüntülerinden belirlenmiş olup yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde tane sınırlarında küçük beyaz tanelerin kristallendiği tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda kıvrımlı ve şekilsiz morfolojideki tanelerin $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ yapısında olduğu ve küçük beyaz tanelerin Na_2TeO_3 kristalleri olduğu belirlenmiştir.

4.9 TN35 (0,65 TeO_2 – 0,35 Na_2O) Numunesi

Geleneksel ergitme döküm tekniği ile üretilmiş TN35 numunesinin görüntüsü Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.42: TN35 numunesinin görüntüsü.

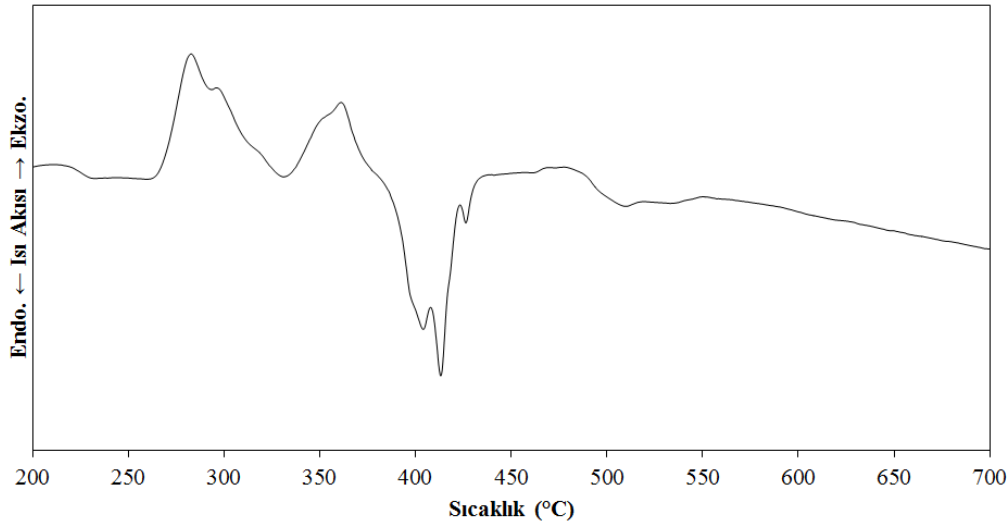
Cam olarak elde edilmiş TN35 numunesinin açık sarı renkte ve saydam olduğu Şekil 4.42’de görülmektedir. TN35 numunesinin yapısal incelenmesi amacıyla fiziksel özelliklerine ait ölçülmüş ve hesaplanmış değerler Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16: TN35 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,16	30,17	20,45	54,69

4.9.1 TN35 Numunesinin ısı karakterizasyonu

TN35 camının üretiminin ardından gerçekleştirilen ısı analize ait termogram Şekil 4.43’te verilmiştir.

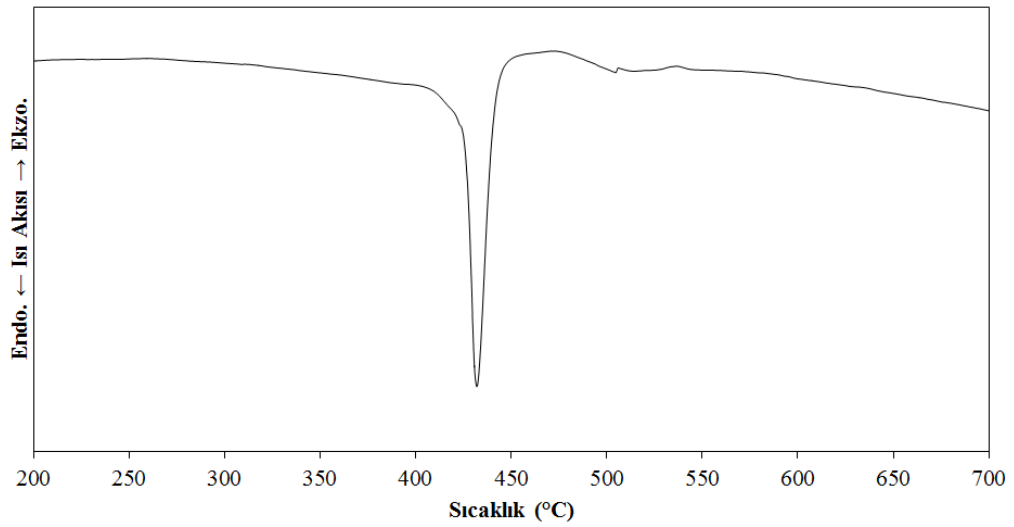


Şekil 4.43: Döküm sonrası TN35 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası elde edilen TN35 numunesinin DTA sonucunda cam geçiş reaksiyonuna, üç ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığı 215°C olarak belirlenmiştir. İlk ekzotermik reaksiyona ait onset sıcaklığı 268°C ve pik sıcaklığı 283°C olarak belirlenmiştir. İkinci ve

üçüncü ekzotermik reaksiyonların onset sıcaklıkları elde edilen termogramdan belirlenememiş olup pik sıcaklıklarının sırasıyla, 297°C ve 361°C olduğu tespit edilmiştir. Gözlemlenen ilk üç endotermik reaksiyonun pik sıcaklıklarının sırasıyla 404°C, 413°C ve 426°C olduğu elde edilen DTA sonucundan belirlenmiştir.

Döküm sonrası TN35 numunesini ısı dengeye ulaştırmak amacıyla 400°C’de 48 saat süreyle uygulanan ısı işlem sonrası elde edilen ısı analiz sonucu Şekil 4.44’te verilmiştir.



Şekil 4.44: 400°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN35 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlemin ardından elde edilen DTA analizi sonucunda bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiş olup reaksiyonu temsil eden pikin onset sıcaklığı 426°C ve pik sıcaklığı 432°C olarak tespit edilmiştir.

TN35 numunesinin ısı analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17’de görülmektedir.

Çizelge 4.17: TN35 numunesinin ısı analiz sonuçları.

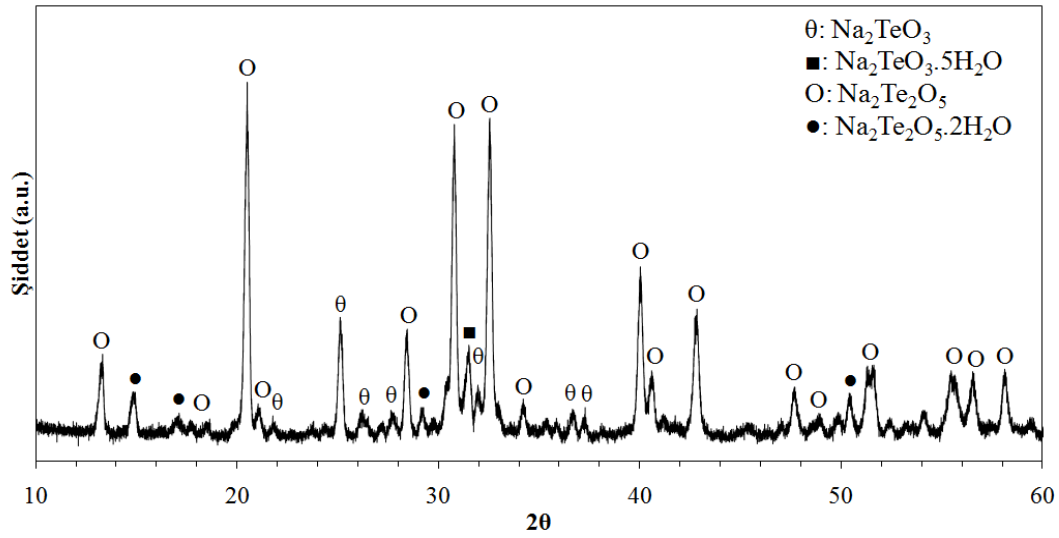
TN35	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
Döküm sonrası	215	268 / 283	- / 297	- / 361	390 / 404	- / 413	- / 426
400°C’de ısı işlem sonrası							426 / 432

4.9.2 TN35 Numunesinin faz analizi

400°C’de ısıtıl işlem uygulanarak ısıtıl dengeye ulaştırılmış TN35 numunesinin yapısındaki fazların tespiti amacıyla gerçekleştirilen X-ışınları difraksiyonu analizi sonuçları Şekil 4.45’te verilmiştir.

$\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve Na_2TeO_3 fazlarının ısıtıl işlem görmüş TN35 numunesinin yapısında kararlı olduğu Şekil 4.45’te görülen XRD sonucundan tespit edilmiştir.

Elde edilen paternde tespit edilen kararlı fazlara ek olarak bu fazların hidrat formu olan $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yapılarına ait piklerin var olduğu belirlenmiştir.

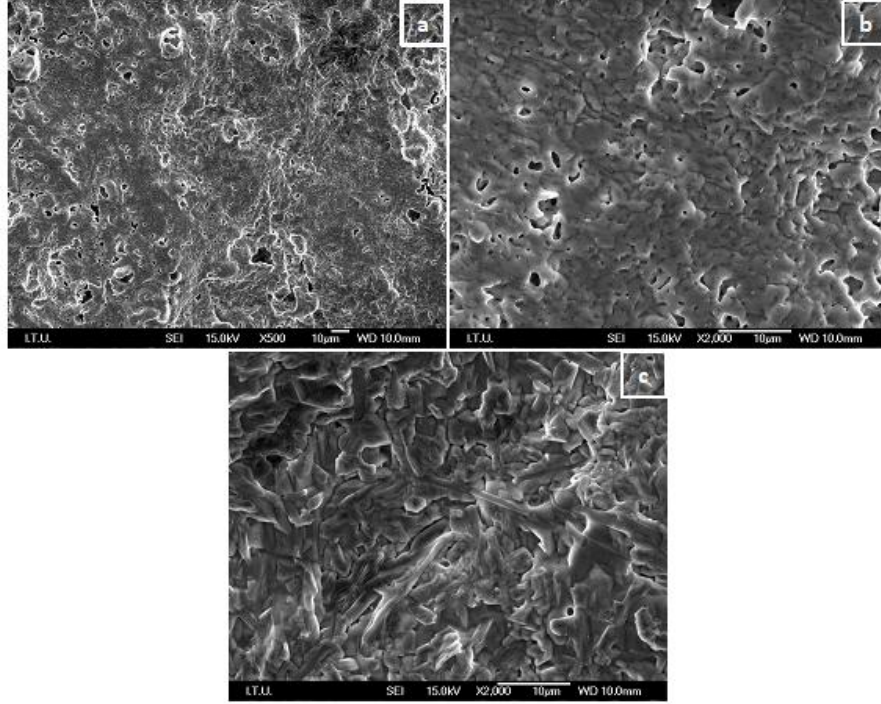


Şekil 4.45: 400°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN35 numunesinin XRD sonucu.

4.9.3 TN35 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl işlem uygulanmış TN35 numunesinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.46’da verilmiştir.

Düşük büyütmedeki Şekil 4.46a’da $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazına ait olduğu EDS analizi sonucunda belirlenen şekilsiz tane morfolojisinin yapının geneline hakim olduğu belirlenmiştir. Yüksek büyütmelemlerden alınan görüntülerde ise şekilsiz tanelerin yer yer uzamış olduğu tespit edilmiş olup tane sınırlarında kristallenmiş küçük beyaz tanelerin var olduğu belirlenmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda küçük beyaz tanelerin Na_2TeO_3 fazının kompozisyonuna sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.46: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN35 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 2000x.

4.10 TN40 (0,60TeO₂ – 0,40Na₂O) Numunesi

Uygulanan numune üretim süreci sonrası elde edilen TN40 numunesinin görüntüsü Şekil 4.47’de verilmiştir.



Şekil 4.47: Döküm sonrası TN40 numunesinin görüntüsü.

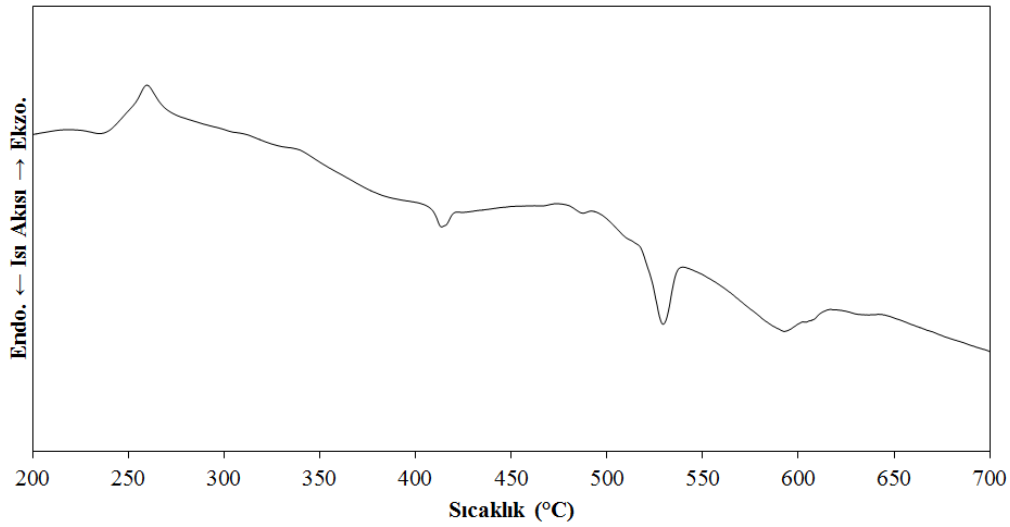
Döküm sonrası elde edilen TN40 numunesinin, saydam ve çok açık sarı renkte cam oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yapısal incelemeler amacıyla cam numuneden elde edilen yoğunluk ve bundan yola çıkılarak hesaplanan molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketleme yoğunluğu değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18: TN40 numunesinin yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
4,01	30,08	21,49	53,19

4.10.1 TN40 Numunesinin ısı karakterizasyonu

TN40 camının üretiminin ardından gerçekleştirilen DTA analizinin sonucu Şekil 4.48’de verilmiştir.

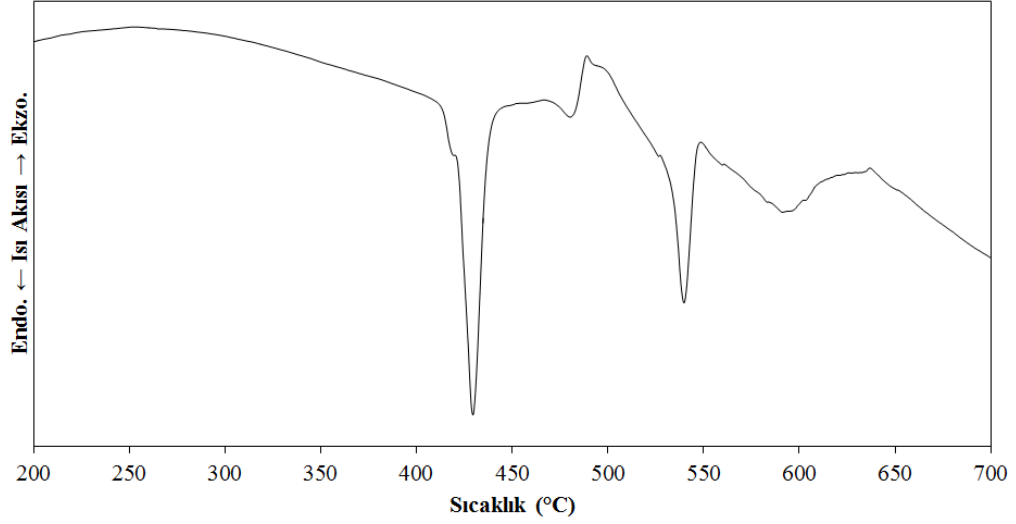


Şekil 4.48: Döküm sonrası TN40 numunesinin DTA sonucu.

TN40 numunesine ait ısı analiz sonucunda cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik reaksiyon ve dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Cam geçiş reaksiyonunun onset sıcaklığının 221°C olduğu belirlenmiştir. Onset değeri 254°C olarak belirlenen ilk ekzotermik reaksiyonun pik sıcaklığı 260°C olarak tespit edilmiştir. Gözlemlenen birinci, ikinci ve üçüncü endotermik reaksiyonların pik sıcaklıklarının ise sırasıyla, 414°C, 529°C ve 592°C olduğu belirlenmiştir.

TN40 numunesinin yapısında tüm kristalizasyonların tamamlanarak sistemdeki denge fazlarının tespiti amacıyla numuneye 400°C’de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmış numunenin ısı analiz sonucu Şekil 4.49’da verilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış numunenin ısı analiz sonucunda 3 endotermik reaksiyon tespit edilmiş olup ilk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığı 420°C ve pik sıcaklığı 430°C olarak belirlenmiştir. İkinci ve üçüncü endotermik reaksiyonun pik sıcaklıklarının sırasıyla, 539°C ve 593°C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.49: 400°C’de 48 saat ısıtılmış TN40 numunesinin DTA sonucu.
Döküm sonrası ve ısıtılmış TN40 numunesinin DTA sonuçları Çizelge 4.19’da görülmektedir.

Çizelge 4.19: TN40 numunesinin ısıtılma sonuçları.

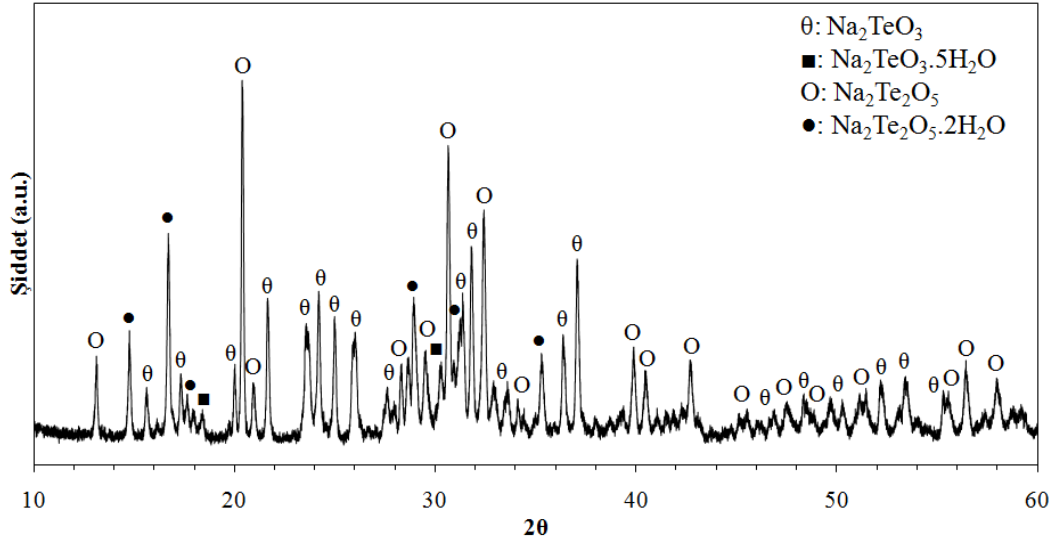
TN40	T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
Döküm sonrası	221	254 / 260	408 / 414	520 / 529	- / 592
400°C’de ısıtılmış işlem sonrası			420 / 430	529 / 539	- / 593

4.10.2 TN40 Numunesinin faz analizi

Isıl dengeye ulaştırılmış TN40 numunesinin yapısındaki kararlı fazların tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiş XRD analizi sonucu Şekil 4.50’de verilmiştir.

Elde edilen XRD sonucunda $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve Na_2TeO_3 kristallerini temsil eden pikler tespit edilmiş olup bu fazların ısıtılmış numunenin yapısında kararlı olduğu belirlenmiştir.

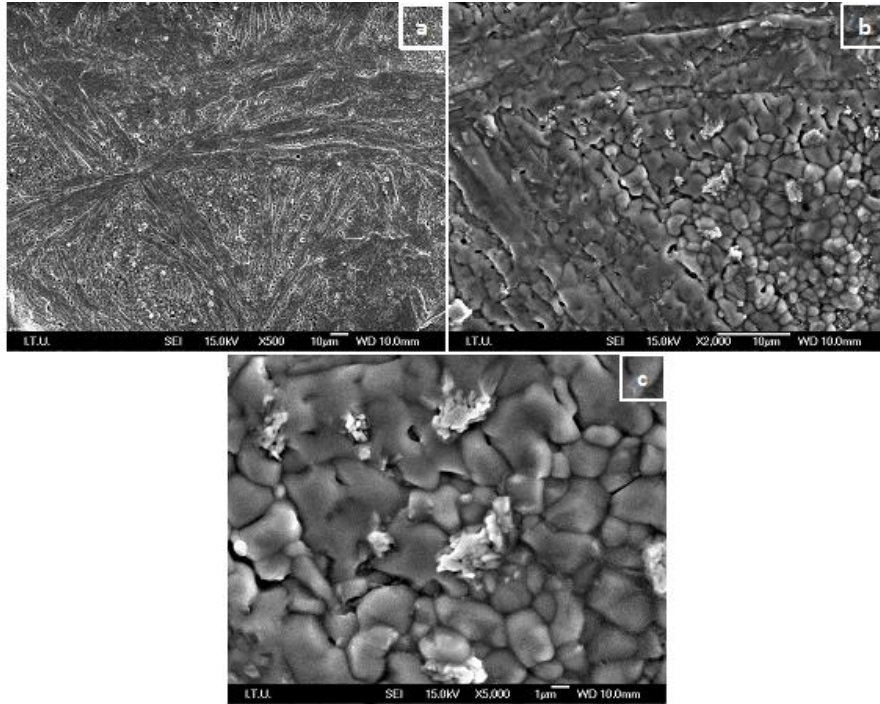
Şekil 4.50’de görüldüğü gibi zamana ve hava atmosferindeki neme bağlı olarak oluştuğu tespit edilen $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yapılarına ait pikler TN40 numunesinin yapısında tespit edilmiştir.



Şekil 4.50: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN40 numunesinin XRD sonucu.

4.10.3 TN40 Numunesinin mikroyapı analizi

Isıl dengeye ulaştırılmış TN40 numunesinde mikroyapısal incelemeler yapmak amacıyla farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.51: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.

Şekil 4.51’de görülen SEM görüntüleri incelendiğinde yapıya iki farklı morfolojinin hakim olduğu gözlemlenmiştir. Bir kısmı uzamış gibi görünen ve yoğun şekilsiz tane morfolojisinin $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazına ait olduğu EDS analizi aracılığıyla tespit edilmiş

olup bu tanelerin sınırlarında kristallendiği belirlenen küçük beyaz tanelerin Na_2TeO_3 fazının bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

4.11 TN42,5 (0,575 TeO_2 – 0,425 Na_2O) Numunesi

Uygulanan numune üretim süreci sonrası elde edilen TN42,5 numunesinin görüntüsü Şekil 4.52’de verilmiştir

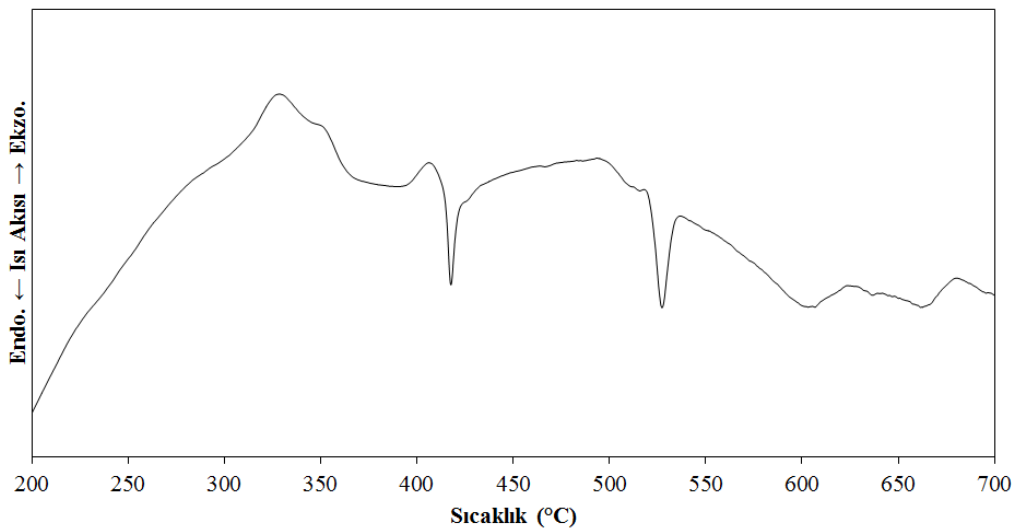


Şekil 4.52: TN42,5 numunesinin görüntüsü.

Şekil 4.52’de görüldüğü üzere döküm sonrası TN42,5 numunesinin kısmi cam oluşturduğu tespit edilmiş olup saydam kısmının çok açık sarı renkte ve opak kısmının ise beyaz renkte olduğu belirlenmiştir.

4.11.1 TN42,5 Numunesinin ısı karakterizasyonu

Döküm sonrası elde edilen numuneye 10K/dakika ile uygulanan ısı analizinin sonucu Şekil 4.53’te görülmektedir.

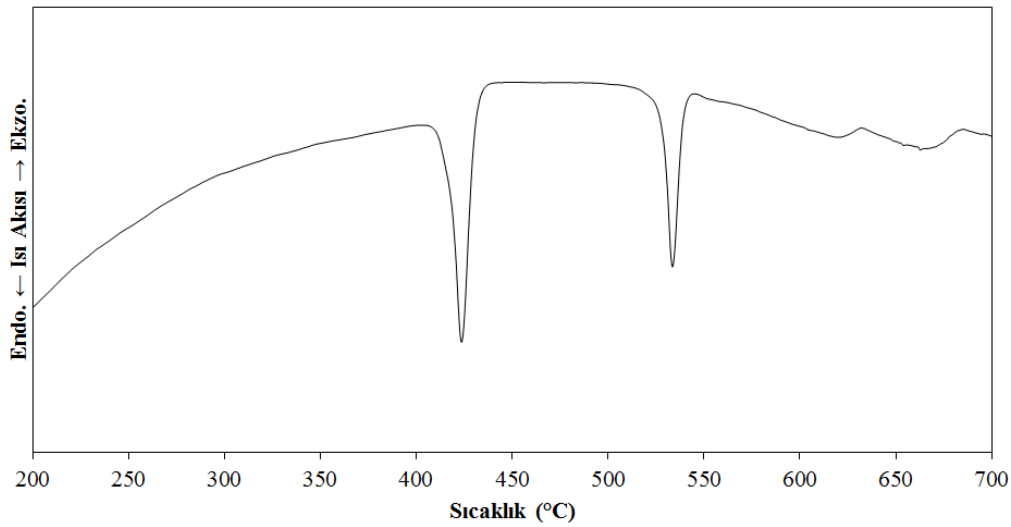


Şekil 4.53: Döküm sonrası TN42,5 numunesinin DTA sonucu.

TN42,5 numunesine ait ısı analiz sonucunda bir ekzotermik reaksiyon ve üç endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Onset değeri 311°C olarak belirlenen ilk ekzotermik reaksiyonun pik sıcaklığı 330°C olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen ilk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığı belirlenememiş olup; pik sıcaklığın 418°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci ve üçüncü endotermik reaksiyonların pik sıcaklıkları ise, sırasıyla, 527°C ve 607°C olarak belirlenmiştir.

TN42,5 numunesinin ısı dengeye ulaştırmak amacıyla 400°C’de 48 saat süreyle uygulanan ısı işlemin ardından yapılan ısı analiz sonucu Şekil 4.54’te verilmiştir.

Isıl işlem sonrası DTA sonuçlarında Şekil 4.54’te görüldüğü üzere üç endotermik reaksiyon tespit edilmiş olup ilk endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 417°C ve 424°C olarak tespit edilmiştir. Gözlemlenen ikinci endotermik pikin onset sıcaklığı ise 529°C ve pik sıcaklığının 534°C olduğu belirlenmiştir. Pik sıcaklığının 621°C olduğu tespit edilen üçüncü endotermik pikin onset sıcaklığı belirlenememiştir.



Şekil 4.54: 400°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN42,5 numunesinin DTA sonucu.

TN42,5 numunesi, TN40 numunesinin döküm sonrası ve ısı işlem sonrası ısı analiz sonuçlarında tespit edilen ikinci endotermik reaksiyonun incelenmesi amacıyla üretilmiş olup ısı işlem uygulanmış numunenin yapısal ve mikroyapısal incelemeleri gerçekleştirilmemiştir.

TN42,5 numunesine ait DTA sonuçları Çizelge 4.20’de karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Çizelge 4.20: TN42,5 numunesinin ısı analiz sonuçları.

TN42,5	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
Döküm sonrası	311 / 330	- / 418	520 / 527	- / 607
400°C’de ısı işlem sonrası		417 / 424	529 / 534	- / 621

4.12 TN45 (0,55TeO₂ – 0,45Na₂O) Numunesi

Uygulanan numune üretim süreci sonrası elde edilen TN45 numunesinin görüntüsü Şekil 4.55’te verilmiştir.

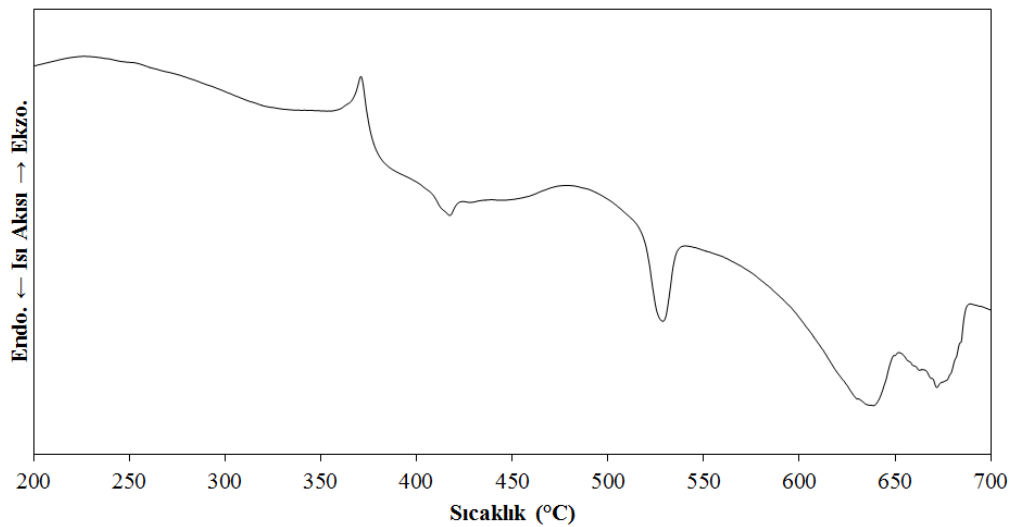


Şekil 4.55: TN45 numunesinin görüntüsü.

Döküm sonrası elde edilen numunenin opak ve çok açık sarı renkte olduğu gözlenmiştir.

4.12.1 TN45 Numunesinin ısı karakterizasyonu

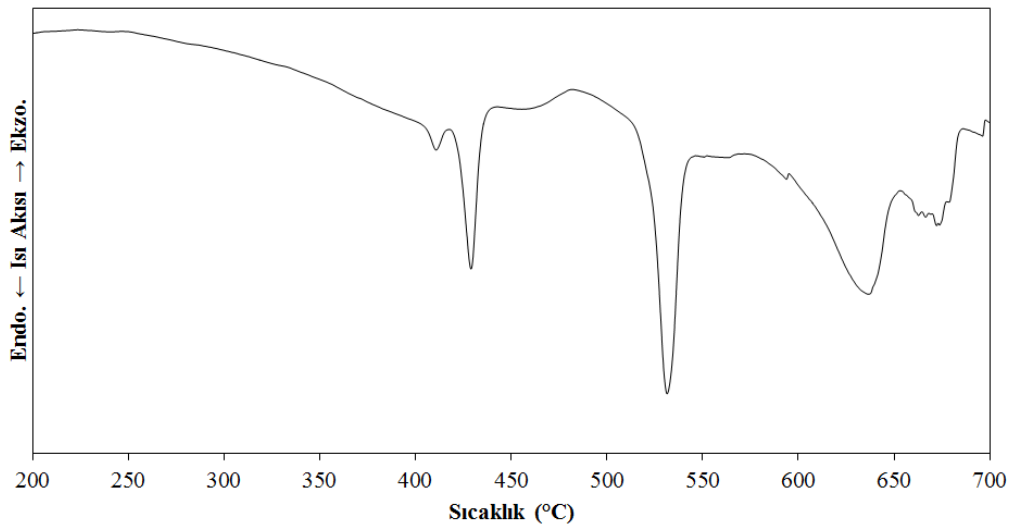
Şekil 4.56’da döküm sonrası elde edilen numuneye 10K/dakika ile uygulanan ısı analize ait termogram verilmiştir.



Şekil 4.56: Döküm sonrası TN45 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası elde edilen TN45 numunesine ait DTA sonucunda bir ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Ekzotermik pike ait onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 365°C ve 371°C olarak belirlenmiştir. İlk endotermik pikin onset sıcaklığının 407°C ve pik sıcaklığının 417°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci, üçüncü ve dördüncü endotermik reaksiyonların pik sıcaklıkları ise sırasıyla, 528°C, 639°C ve 671°C olduğu belirlenmiştir.

Sistemde dengedeki fazların tespiti amacıyla TN45 numunesine 400°C’de 48 saat süre ile ısıtım uygulanmıştır. Isıtım işlem sonrasında elde edilen numuneye ait DTA sonucu Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.57: 400°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış TN45 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.57’de görülen DTA termogramında herhangi bir ekzotermik reaksiyon saptanmazken 5 endotermik reaksiyon gözlenmiştir. Birinci ve üçüncü endotermik reaksiyonun onset değerleri, sırasıyla, 406°C ve 524°C olarak tespit edilmiştir. Diğer endotermik reaksiyonlar için onset değeri tespit edilememiş olup pik sıcaklıkları Çizelge 4.21’de belirtilmiştir.

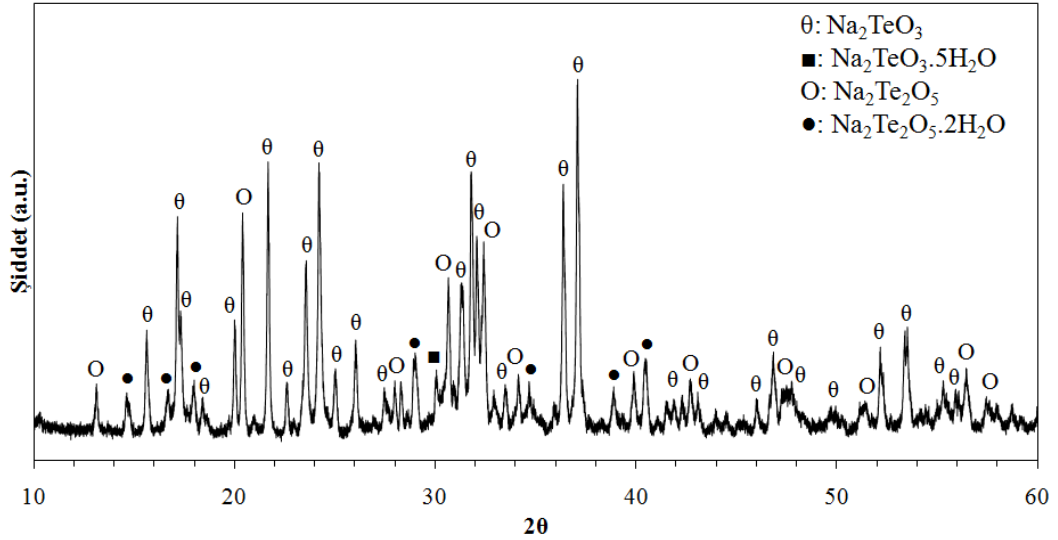
Çizelge 4.21’de döküm sonrası ve ısıtım uygulanmış TN45 numunesinin ısıtım analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.21: TN45 numunesinin ısıtım analiz sonuçları.

TN45	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)	T_{eo4} / T_{ep4} (°C)	T_{eo5} / T_{ep5} (°C)
Döküm sonrası	365 / 371	407 / 417		514 / 528	- / 639	- / 671
400°C’de ısıtım sonrası		406 / 411	- / 430	524 / 531	- / 638	- / 672

4.12.2 TN45 Numunesinin faz analizi

Tüm kristalizasyon reaksiyonların tamamlandığı bir sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanmış TN45 numunesinin nihai yapısını oluşturan fazların tespiti amacıyla yapılan X-ışınları difraksiyonu analizi sonuçları Şekil 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.58: 400°C’de 48 saat ısıtma işlemi uygulanmış TN45 numunesinin XRD sonucu.

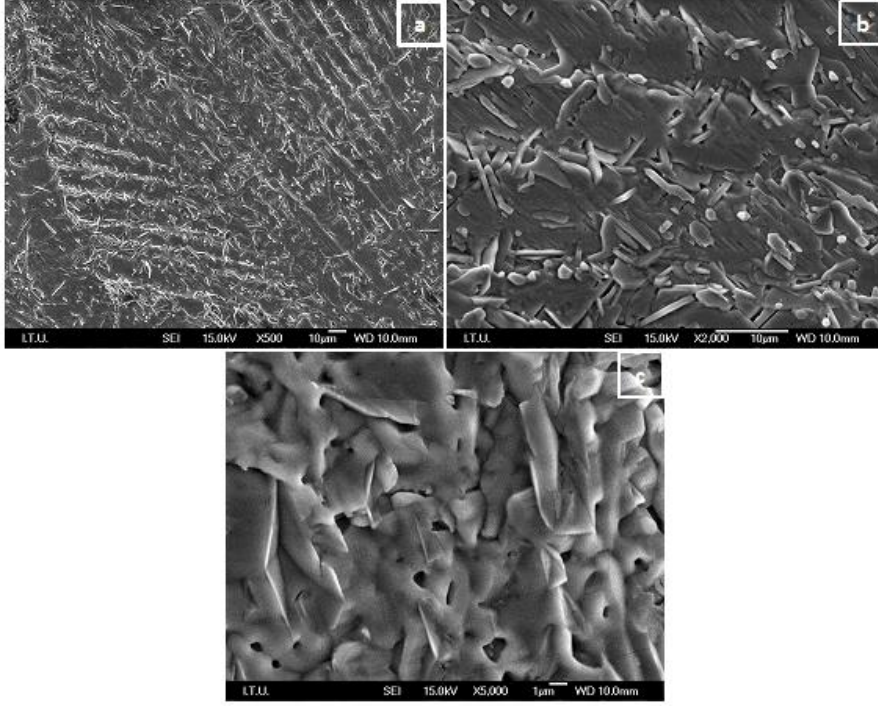
Isıtma işlemi uygulanmış TN45 numunesinin X-ışınları analizi sonuçlarında $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve Na_2TeO_3 fazlarına ait pikler tespit edilmiş olup bu fazların nihai yapıyı oluşturdıkları belirlenmiştir.

Şekil 4.58’de görülen XRD sonucunda $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hidrat yapılarına ait difraksiyon piklerinin varlığı gözlemlenmiştir.

4.12.3 TN45 Numunesinin mikroyapı analizi

400°C’de 48 saat ısıtma işlemi uygulanmış TN45 numunelerinin X-ışınları difraktometresi analizinin ardından numunelerden SEM görüntüleri alınarak var olan fazların mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.59’da verilmiştir.

Isıtma işlemi uygulanmış TN45 numunesinde Na_2TeO_3 fazını temsil ettiği EDS analiziyle doğrulanan kalın plaka benzeri tane morfolojisine sahip yapıların varlığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra Şekil 4.59c’de görülen şekilsiz tane yapısındaki $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazının varlığı EDS analizi yardımıyla tespit edilmiştir.



Şekil 4.59: 400°C’de 48 saat ısıt işlem uygulanmış TN45 numunesinin üretimden hemen sonra alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.

4.13 TN50 (0,50TeO₂-0,50Na₂O) Numunesi

800°C’den su verme ile hızlı soğutularak elde edilmiş TN50 numunesinin görüntüsü Şekil 4.60’da verilmiştir.

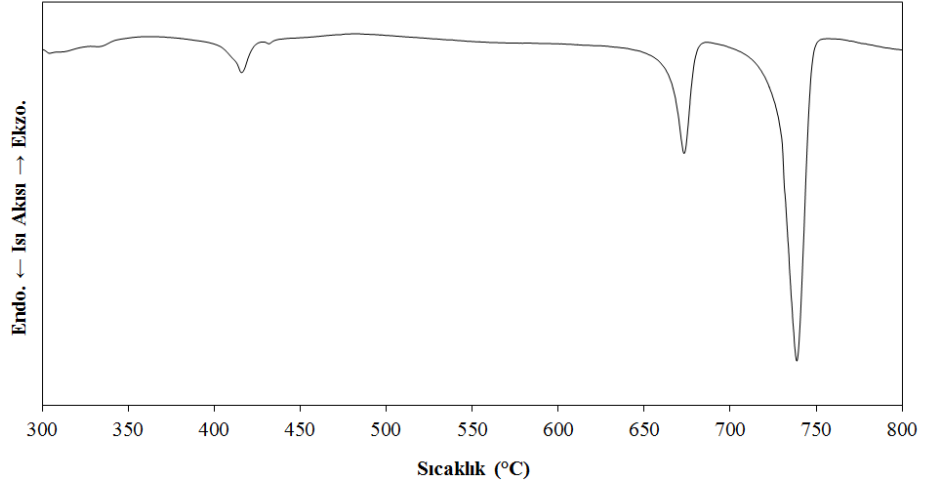


Şekil 4.60: TN50 numunesinin görüntüsü.

Şekil 4.60’da görüntüsü verilen döküm sonrası elde edilen TN50 numunesinin çok beyaza çok yakın çok açık sarı renkte ve opak olduğu görülmektedir.

4.13.1 TN50 Numunesinin ısıl karakterizasyonu

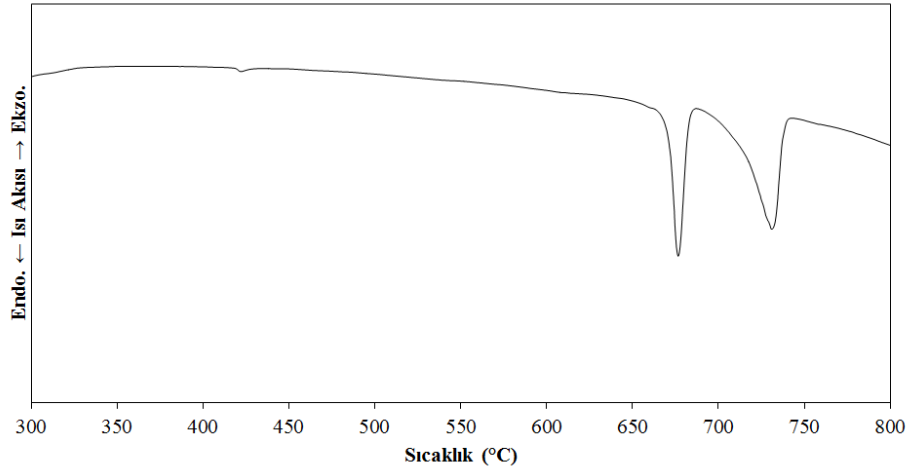
Numuneye 10K/dakika ısıtma hızı ile ısıl analiz uygulanmış olup elde edilen termogram Şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.61: Döküm sonrası TN50 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası elde edilen TN50 numunesinin Şekil 4.61’de görülen ısı analiz sonucunda üç endotermik reaksiyon piki gözlemlenmiştir. Gözlemlenen piklerin onset sıcaklıkları birinci, ikinci ve üçüncü pikler için sırasıyla, 406°C, 665°C ve 727°C olarak belirlenmiş olup pik sıcaklıkları Çizelge 4.22’de görülmektedir.

Döküm sonrası elde edilen TN50 numunesini ısı dengeye ulaştırmak amacıyla 500°C’de 48 saat süreyle uygulanan ısı işlemin ardından yapılan ısı analiz sonucunda Şekil 4.62’de verilmiştir.



Şekil 4.62: 500°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN50 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.62’de görülen ısı analiz sonucunda iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiş olup pik sıcaklıkları sırasıyla, 677°C ve 730°C olarak belirlenmiştir.

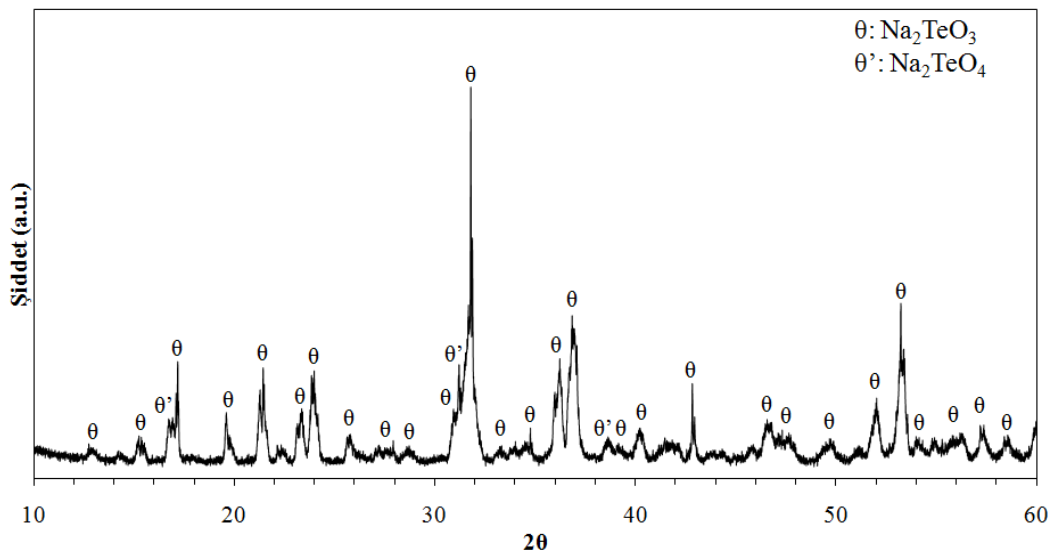
TN50 numunesine ait DTA sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22: TN50 numunesinin ısı analiz sonuçları.

TN50	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
Döküm sonrası	406 / 416	665 / 674	727 / 736
500°C’de ısı işlem sonrası		668 / 677	- / 730

4.13.2 TN50 Numunesinin faz analizi

Sistemde faz dengelerinin incelenmesi amacıyla ısı işlem uygulanmış TN50 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.63’te verilmiştir.



Şekil 4.63: 500°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN50 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.63’te görülen XRD analizi sonucunda tespit edilen piklerden numune yapısında Na_2TeO_3 ve ortorombik yapıdaki Na_2TeO_4 fazlarının bir arada bulunduğu belirlenmiştir.

Isı işlem sonrası TN50 numunesinin yapısında tespit edilen Na_2TeO_4 fazının TeO_2 - Na_2O ikili sisteminde ait bir denge fazı olmaması sebebiyle numunenin mikroyapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmemiştir.

4.14 TN60 (0,40 TeO_2 -0,60 Na_2O) Numunesi

Ergitme işlemi 800°C’de gerçekleştirilen döküm sonrası TN60 numunesinin görüntüsü Şekil 4.64’te verilmiştir.

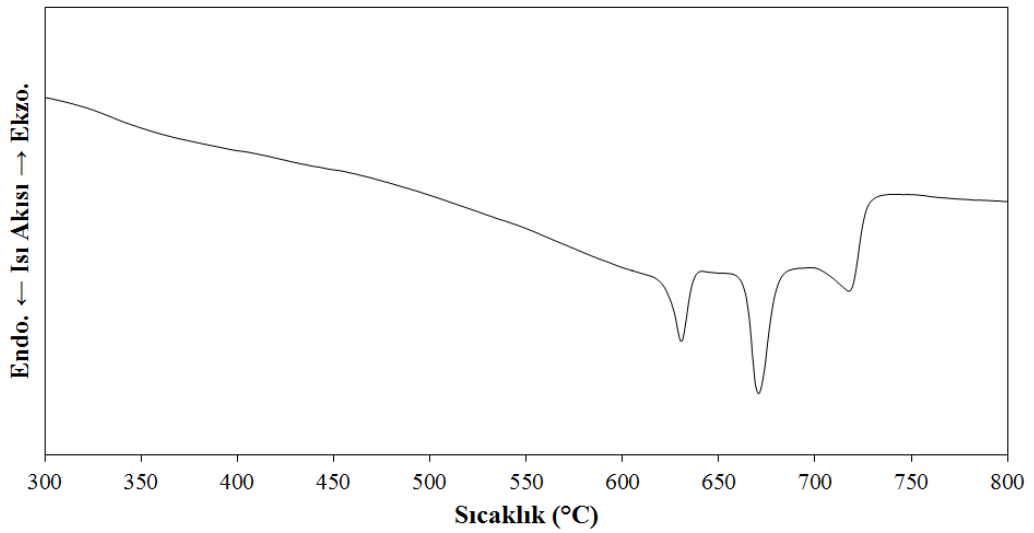


Şekil 4.64: TN60 numunesinin görüntüsü.

Şekil 4.64'te görülen döküm sonrası elde edilen TN60 numunesinin beyaza çok yakın bir renkte ve opak olduğu gözlemlenmiştir.

4.14.1 TN60 Numunesinin ısı karakterizasyonu

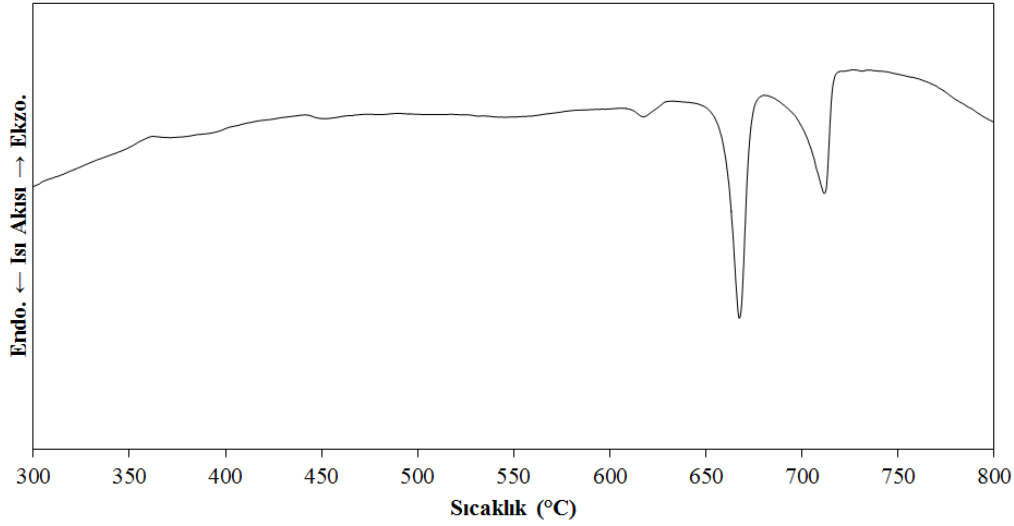
Şekil 4.65'te numuneye 10K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen DTA sonucuna ait termogram verilmiştir.



Şekil 4.65: Döküm sonrası TN60 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.65'te görülen DTA sonucunda üç endotermik reaksiyon görülmektedir. Tespit edilen ilk reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 621°C ve 631°C olarak belirlenmiştir. Onset sıcaklığı 663°C olarak belirlenen ikinci endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının 671°C olduğu, üçüncü endotermik reaksiyonun pik sıcaklığının ise 717°C olduğu tespit edilmiştir.

Döküm sonrası elde edilen TN60 numunesine 500°C'de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanmış olup ısı işlemin ardından elde edilen numunenin ısı analiz sonucu Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4.66: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.66’da görülen ısıtıl işlem uygulanmış numuneye ait DTA sonucunda üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiş olup birinci endotermik pikin onset ve pik sıcaklıklarının sırasıyla, 611°C ve 617°C olduğu tespit edilmiştir. Gözlemlenen ikinci endotermik pikin onset sıcaklığı 660°C olup, onset sıcaklığı tespit edilememiş olan üçüncü endotermik reaksiyonun pik sıcaklığı ise 711°C olarak belirlenmiştir.

Döküm sonrası ve ısıtıl işlem sonrası gerçekleştirilmiş ısıtıl analizlerin sonuçları Çizelge 4.23’te verilmiştir.

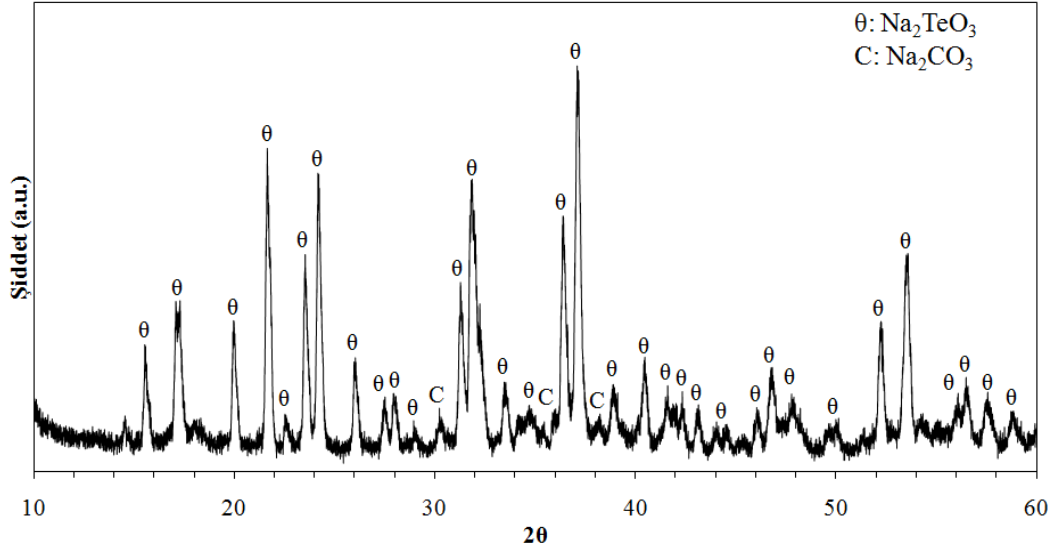
Çizelge 4.23: TN60 numunesinin ısıtıl analiz sonuçları.

TN60	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
Döküm sonrası	621 / 631	663 / 671	- / 717
500°C’de ısıtıl işlem sonrası	611 / 617	660 / 671	- / 711

4.14.2 TN60 Numunesinin faz analizi

Isıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinde ısıtıl dengedeki fazların tespiti amacıyla numuneye XRD analizi yapılmış olup, elde edilen sonuç Şekil 4.67’de verilmiştir.

Şekil 4.67’de görülen XRD analizi sonucuna bakıldığında TN50 numunesinin yapısında Na_2TeO_3 ve Na_2CO_3 fazlarının varlığı belirlenmiş olup uygulanan numune üretim koşullarında sodyum karbonatın parçalanmasının tamamlanmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.67: 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin XRD sonucu.

XRD analizi sonucunda tespit edilen sodyum karbonatın $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sisteminde bir denge fazı olmaması nedeniyle ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinin mikroyapı analizi gerçekleştirilmemiştir.

4.15 TN70 (0,30 TeO_2 -0,70 Na_2O) Numunesi

Ergitme işlemi 800°C’de gerçekleştirilen döküm sonrası TN70 numunesinin görüntüsü Şekil 4.68’de verilmiştir.

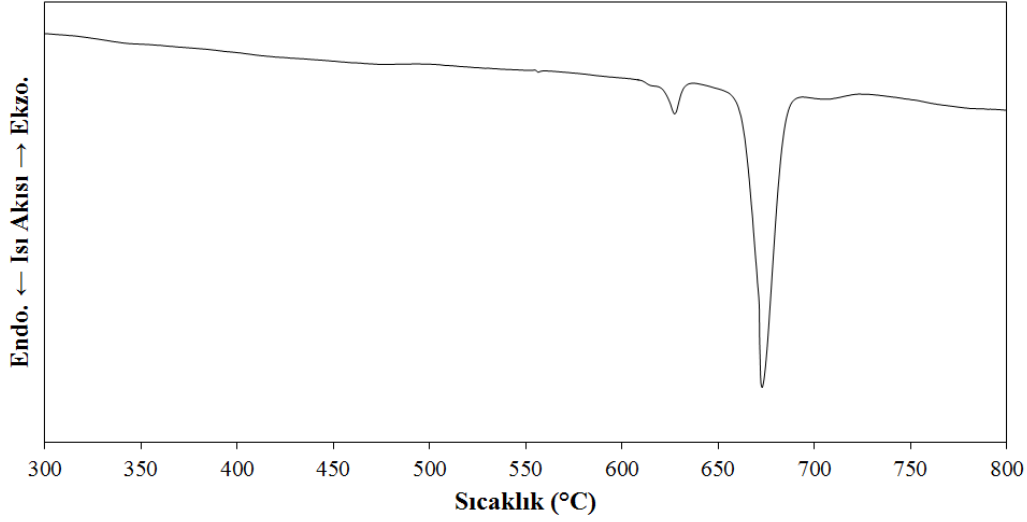


Şekil 4.68: TN70 numunesinin görüntüsü.

Döküm sonrası elde edilen TN70 numunesinin beyaz renkte ve opak olduğu Şekil 4.68’de görülmektedir.

4.15.1 TN70 Numunesinin ısıtıl karakterizasyonu

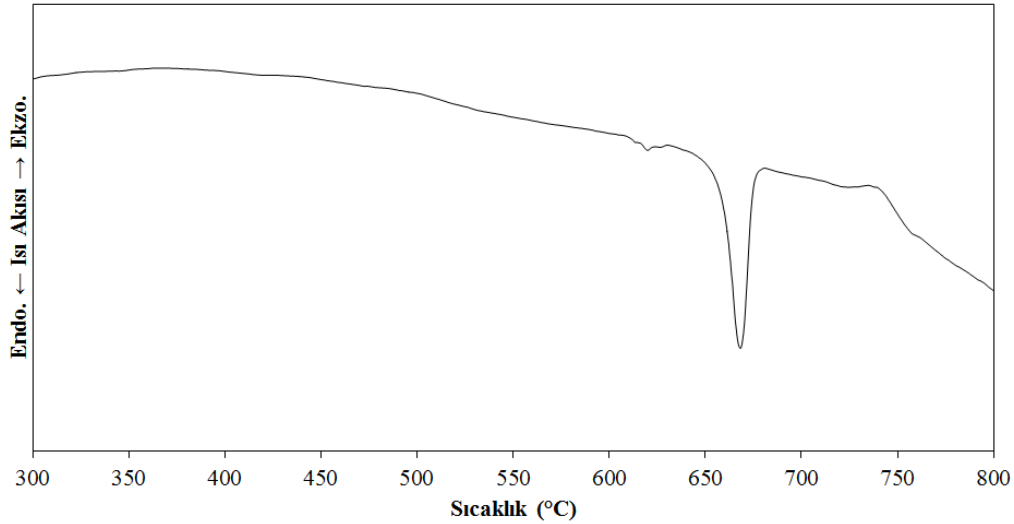
Numuneye 10K/dakika ısıtılma hızı ile ısıtıl analiz uygulanmış olup elde edilen sonuç Şekil 4.69’da verilmiştir.



Şekil 4.69: TN70 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası elde edilen TN70 numunesinin Şekil 4.69'da görülen ısı analiz sonucunda iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. İlk endotermik reaksiyonun onset sıcaklığı 618°C ve pik sıcaklığı 627°C olarak belirlenmiş olup; ikinci endotermik reaksiyonun onset ve pik sıcaklıklarının sırasıyla, 663°C ve 673°C olduğu tespit edilmiştir.

Döküm sonrası elde edilen TN70 numunesini ısıl dengeye ulaştırmak amacıyla 500°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Elde edilen numunenin ısıl analiz sonucu Şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.70: 500°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem sonrası elde edilen TN70 numunesinin ısıl analiz sonucunda (Şekil 4.70) iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. İlk endotermik reaksiyonun onset

sıcaklığı tespit edilememiş olup; pik sıcaklığı 620°C olarak belirlenmiştir. İkinci endotermik reaksiyon pikinin onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, 659°C ve 672°C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.24'te döküm sonrası ve ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin DTA sonuçları verilmiştir.

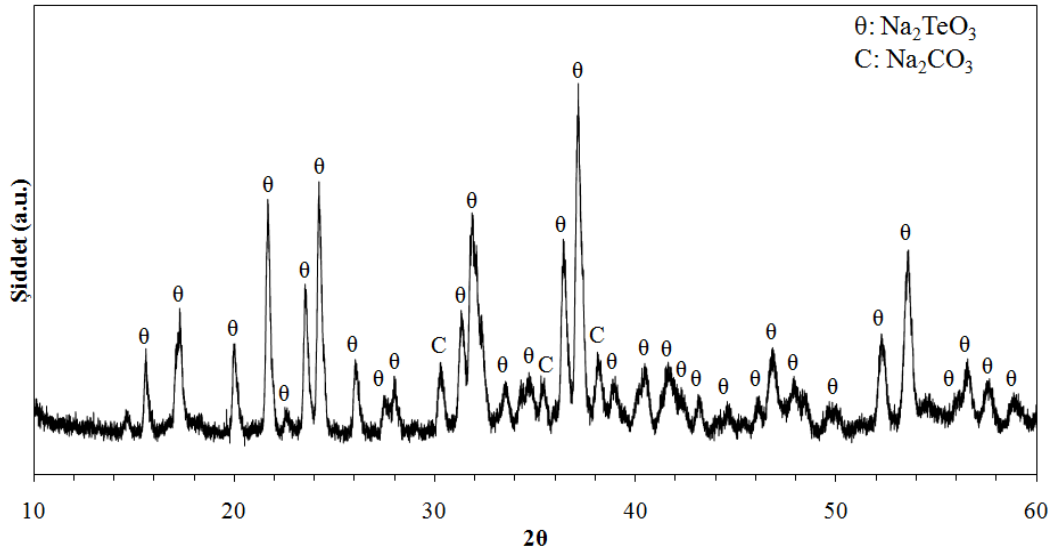
Çizelge 4.24: TN70 numunesinin ısıtıl analiz sonuçları.

TN70	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)
Döküm sonrası	618 / 627	663 / 673
500°C'de ısıtıl işlem sonrası	- / 620	659 / 672

4.15.2 TN70 Numunesinin faz analizi

500°C'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.71'de verilmiştir.

Şekil 4.71'de görülen XRD analizi sonucunda gözlemlenen fazlar ısıtıl işlem uygulanmış TN60 numunesinde tespit edilen fazlar ile aynıdır. Elde edilen XRD sonucunda ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin yapısında Na_2TeO_3 ve Na_2CO_3 fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiş olup artan sodyum oksit oranına bağlı olarak sodyum karbonata ait pik şiddetlerinde TN60 numunesine göre artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.71: 500°C'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış TN70 numunesinin XRD sonucu.

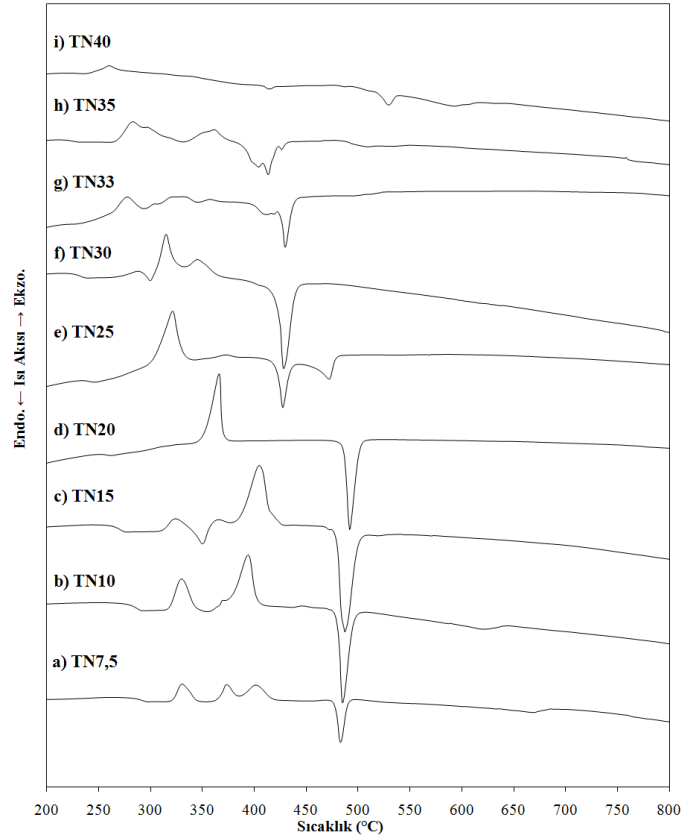
XRD analizi sonucunda tespit edilen sodyum karbonatın $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sisteminde bir denge fazı olmaması nedeniyle ısıtıl işlem uygulanmış molce %70 Na_2O numunesinin mikroyapı analizi gerçekleştirilmemiştir.

5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

TeO₂-Na₂O ikili sisteminde camlaşma özelliklerinin ve faz dengelerinin tespiti amacı ile molce %5-70 Na₂O aralığında 15 farklı bileşimde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

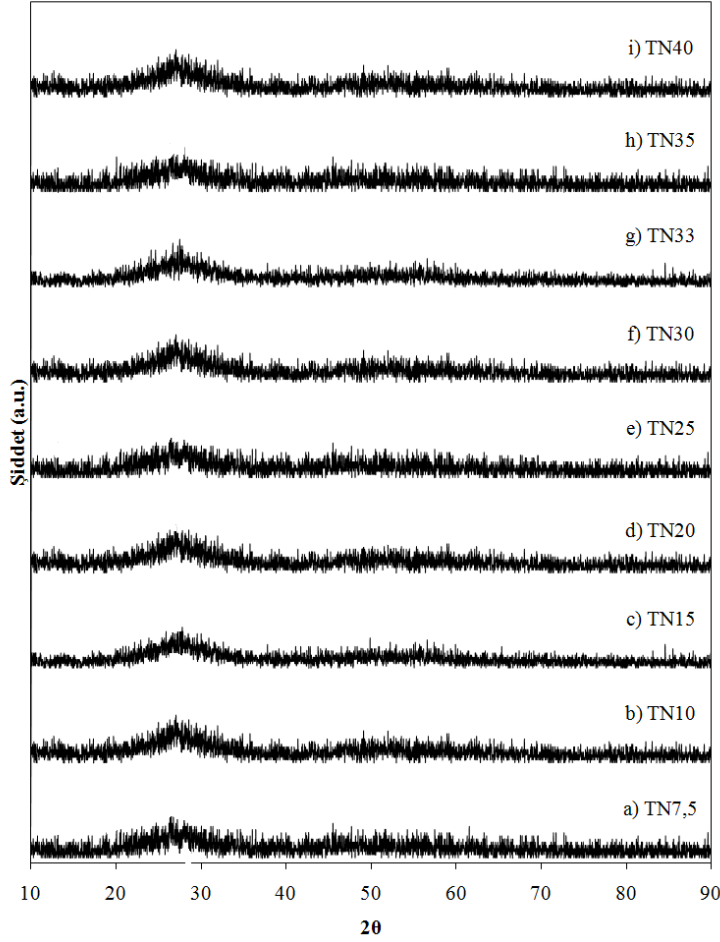
5.1 TeO₂-Na₂O İkili Sisteminin Camlaşma Davranışının İncelenmesi

Numune üretimi sonrası yapılan görsel incelemede molce %5 Na₂O içeren numunenin kısmi olarak saydam, molce %7,5-40 Na₂O bileşim aralığındaki numunelerin saydam, molce %42,5 Na₂O içeren numunenin kısmi olarak saydam ve molce %45-70 Na₂O içeren numunelerin opak olduğu gözlemlenmiştir. Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin ısı analiz sonuçları Şekil 5.1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.1: Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin DTA sonuçları.

TN7,5, TN10, TN15, TN20, TN25, TN30, TN33, TN35 ve TN40 numunelerinin DTA sonuçlarında Şekil 5.1’de görüldüğü gibi cam geçiş reaksiyonu gözlemlenmiştir. Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin amorf yapıda olduklarının doğrulanması amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2: Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin XRD sonuçları.

Şekil 5.2’de görülen XRD analizi sonuçlarından döküm sonrası saydam olarak elde edilmiş numunelerin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla uygulanan numune üretim şartlarında TN5 ve TN42,5 numunelerinin kısmi cam oluşturması göz önüne alınarak, $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{Na}_2\text{O}$ sisteminin camlaşma aralığı $0,05 < x < 0,425$ mol Na_2O olarak belirlenmiştir. Mochida ve diğ. tarafından $0,10 < x < 0,465$ mol Na_2O , Holland ve diğ. tarafından $0,075 < x < 0,40$ mol Na_2O olarak belirtilen cam oluşturma aralığının bu çalışmada uygulanan üretim şartları sonrası literatüre göre tellür oksitçe zengin tarafa doğru kaydığı ve genişlediği tespit edilmiştir [13,20]. Camların

renginin numune bileşiminde artan sodyum oksit oranına bağlı olarak koyu sarıdan çok açık sarıya doğru değiştiği görsel inceleme sonucu belirlenmiştir.

Cam numunelerin camlaşma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Şekil 5.1'deki DTA sonuçlarından cam geçiş ve ilk kristalizasyon onset sıcaklıkları belirlenmiş olup cam kararlılık değerleri hesaplanmıştır. Yapısal incelemeler amacıyla ise camların yoğunlukları ölçülmüş olup ortalama yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Camların molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri tespit edilen ortalama yoğunluk değerlerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Camların, yapılan incelemeler sonucu elde edilen ısıl ve fiziksel özelliklerine ait değerler Çizelge 5.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.1: Camların cam geçiş sıcaklığı (T_g), ilk kristalizasyon onset sıcaklığı (T_{c1}), cam kararlılık (ΔT), teorik yoğunluk (ρ_{teo}), ortalama yoğunluk (ρ_{ort}), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerlerinin bileşime bağlı değişimi.

Numune	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	ΔT (°C)	ρ_{teo} (g/cm ³)	ρ_{ort} (g/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	OPD (mol/L)
TN7,5	283	321	38	5,415	5,22	29,20	15,47	65,93
TN10	277	318	41	5,330	5,14	29,14	15,75	65,19
TN15	263	312	49	5,160	4,94	29,36	16,54	63,01
TN20	250	352	102	4,990	4,74	29,55	17,38	60,92
TN25	232	304	72	4,820	4,54	29,75	18,31	58,82
TN30	222	269	43	4,650	4,36	29,92	19,30	56,82
TN33	211	263	52	4,537	4,20	30,24	20,16	55,12
TN35	215	268	53	4,480	4,16	30,17	20,45	54,69
TN40	221	254	33	4,310	4,01	30,08	21,49	53,19

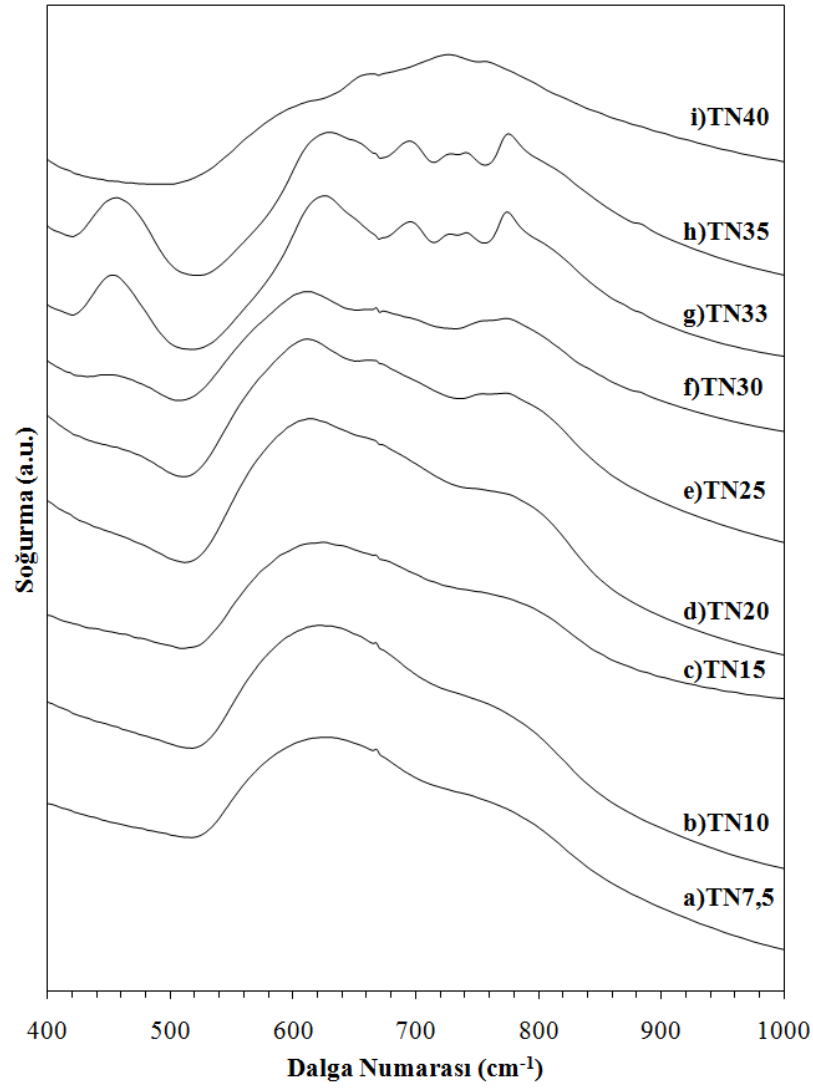
DTA sonuçlarından elde edilen verilerin bulunduğu Çizelge 5.1'e bakıldığında, molce % 33 Na₂O bileşimine kadar artan sodyum oksit oranıyla birlikte cam geçiş sıcaklığının 283°C'den 211°C'ye düştüğü tespit edilmiştir. Molce % 35-40 Na₂O bileşimine sahip numunelerde ise artan sodyum oksit oranıyla beraber cam geçiş sıcaklığının 211°C'den 221°C'ye yükseldiği belirlenmiştir. Literatürde %7,5-35 mol Na₂O bileşim aralığındaki sodyum tellürit camları için cam geçiş sıcaklığı değerleri mevcut olup; artan sodyum oksit ile cam geçiş sıcaklığının düştüğü belirtilmektedir. Heo ve diğ. molce %10 Na₂O içeren camın cam geçiş sıcaklığını 290°C, Holland ve diğ. ise 279°C olarak belirlemiştir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında tespit edilen cam geçiş sıcaklığı değerlerinin Holland ve diğ.'nin tespit ettiği değerlere yakın Heo ve diğ.'nin belirttiği değerlerden ise düşük olduğu gözlemlenmiştir [20,40].

Cam numunelerin ısı analizleri sırasında camdan kristallenen ilk fazların farklı olması nedeniyle Çizelge 5.1’de verilen ilk kristalizasyon onset sıcaklıkları artan sodyum oksit bileşimine bağlı olarak düzensiz bir değişim göstermektedir. En yüksek ilk kristalizasyon onset sıcaklığı 352°C olarak TN20 numunesinde tespit edilmiştir. İlk kristalizasyon onset değerlerindeki düzensiz değişime bağlı olarak sodyum tellürit camlarının cam kararlılık değerlerinin de düzensiz bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tespit edilen en yüksek değer TN20 numunesine ait olup 102°C olarak hesaplanmıştır. 2008 yılında El-Mallawany ve diğ., tellürit camların ısı özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, dört bileşenli tellürit camların cam kararlılık değerlerini hesaplamıştır. Bu hesapta, literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak ilk kristalizasyon onset sıcaklığı yerine, ilk kristalizasyon pik sıcaklığı kullanılmıştır. Yaptıkları inceleme sonucunda El-Mallawany ve diğ., nadir toprak elementi ile katkılanmış optik fiber uygulamaları için 100°C’nin üzerindeki cam kararlılık değerlerinin ideal olduğunu belirtmektedir [48]. TN20 camının bu açıdan uygun cam kararlılık değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Üretim süreci sonunda cam olarak elde edilen numunelerin yapısal incelemeleri amacıyla gerçekleştirilen yoğunluk ölçümleri sonucu hesaplanan ortalama yoğunluk değerleri, teorik yoğunluk değerleri ile uyumlu olup artan sodyum oksit oranıyla beraber 5,22 g/cm³’ten 4,01 g/cm³ değerine düşmektedir. Yoğunluk değerlerindeki düşüş, sodyum oksitin yoğunluğunun tellür oksite göre düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Ortalama yoğunluk değerlerinden Denklem 3.2 gereğince hesaplanan molar hacmin artan sodyum oksit oranıyla 29,20 cm³/mol’den 30,08 cm³/mol değerine yükseldiği ve buna bağlı olarak cam yapısının daha az yoğun hale geldiği tespit edilmiştir. Bununla beraber artan sodyum oksit oranıyla oksijen molar hacminin 15,47 cm³/mol’den 21,49 cm³/mol değerine yükseldiği ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerlerinin 65,93 mol/L’den 53,19 mol/L değerine düştüğü belirlenmiştir. Oksijen molar hacminin artması ve oksijen paketleme yoğunluğunun azalması, cam yapısının daha az sıkı paketlenmiş hale gelmesi ve serbestleşmesinden kaynaklanmaktadır [28,30].

Cam numunelerin yapısal incelemeleri amacıyla 400-1000 cm⁻¹ dalga numarası aralığında gerçekleştirilmiş FTIR analizi sonuçları Şekil 5.3’te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.3: Cam numunelerin FTIR analizi sonuçları.

TN7,5, TN10, TN15 ve TN20 numunelerinin Şekil 5.3'te görülen FTIR analizi sonuçlarına bakıldığında, $550-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında artan sodyum oksit ile daha küçük değerlere kaymakta olan geniş bir pik ve $700-850\text{ cm}^{-1}$ aralığında artan sodyum oksit miktarıyla şiddeti artan bir omuz tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra TN20 numunesinde $430-500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde düşük şiddetli bir pikin oluştuğu tespit edilmiştir. $550-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pik birbirlerine köşelerden bağlanan TeO_4 üçgensel çift piramitlerindeki $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ ve $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$ bağlantılarının gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. $700-850\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen omuz ise üçgensel çift piramit TeO_4 ve üçgensel piramit TeO_3 yapısındaki $\text{Te}-\text{O}$ bağlarının gerilme titreşimlerini simgelemektedir [28,40,49,50]. Dolayısıyla, bu çalışmada %20 mol Na_2O 'ten daha düşük Na_2O içeren sodyum tellürit camlarında ağ yapısının ağırlıklı olarak TeO_4 birimleri tarafından oluşturulduğu belirlenmiştir.

TN25 ve TN30 numunelerinin sonuçlarında artan sodyum oksit oranıyla $650-700\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığındaki omuzun daha düşük dalga numaralarına kaydığı ve şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. $430-500\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikin şiddetinin arttığı ve daha yüksek dalga numaralarına doğru kaydığı gözlemlenmiştir. $650-700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen omuz birbirine eş Te–O bağları tarafından oluşturulmuş Te–O–Te bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkili olup $\text{Te}_{\text{ek}}\text{--O}^-$ içeren TeO_4 yapı birimlerinin azalmasıyla şiddeti azalmaktadır. Dolayısıyla bu pikin şiddetinin azalışı ağ yapısında TeO_{3+1} üçgensel yapılarının artışı temsil etmektedir [49]. Sodyum tellürit camlarında literatürde şimdiye kadar bu bölgede yapılan FTIR incelemelerinde tespit edilmemiş olan $430-500\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Te–O–Te bağlantılarını temsil etmektedir [28,40,49,50].

TN33 ve TN35 numunelerinin FTIR sonuçları incelendiğinde, $430-500\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddetinin artan sodyum oksitle arttığı tespit edilmiştir. Daha düşük sodyum oksit içeren camlarda $550-700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş pikin bu numunelerde iki pikten oluştuğu belirlenmiştir. Bu piklerden düşük dalga numarasındaki pikin şiddetinin azalarak daha düşük dalga numaralarına doğru kaydığı ve omuz oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yüksek dalga numarasına sahip olan pikin ise daha yüksek dalga numarasına kaydığı ve TeO_3 üçgensel piramitlerini temsil ettiği tespit edilmiştir [49,50]. Buna benzer şekilde daha düşük sodyum oksit içeren camlarda $650-700\text{ cm}^{-1}$ ve $700-850\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen piklerin TN33 ve TN35 numunelerinde $660-800\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığındaki piklere ayrıştığı ve oluşan piklerin şiddetinin artan sodyum oksit ile arttığı ve bazılarının küçük dalga numaralarına kaydığı gözlemlenmiştir. TeO_3 veya TeO_{3+1} birimlerinin sahip olduğu Te–O⁻ ve Te=O bağlarının gerilme titreşimlerinin bu dalga numarası aralığında pikler oluşturduğu ve bazı piklerin düşük dalgalarına kaymasının bağ yapmayan oksijen atomlarının en yakın Te atomlarıyla etkileşmesinden kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir [49].

TN40 numunesinin FTIR sonucunda ise TN33 ve TN35 numunelerinde gözlemlenen piklerde meydana gelen kayma sonucu birleşerek $550-800\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında geniş bir pik oluşturdukları tespit edilmiştir. Daha düşük sodyum oksit içeren sodyum tellürit camlarında $430-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikin TN40 numunesinde kaybolduğu belirlenmiştir. Gözlemlenen bu değişimler ağ yapısının ağırlıklı olarak $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ birimlerinden oluştuğunu ve Te–O–Te birimlerinin

kırılarak ağ yapısının daha az sıkı paketlenabilir hale geldiğini göstermektedir [28,40,49,50].

Yapılan FTIR analizleri sonucunda artan sodyum oksit oranı ile yapıda TeO_4 üçgensel çift piramitlerinin $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ üçgensel piramitlerine dönüştüğü belirlenmiş ve yapıya katılan Na_2O 'ın etkisiyle Te-O-Te birimlerinin kırılarak ağ yapısının daha az sıkı paketlenabilir hale geldiği ve bağ yapmayan oksijen bölgelerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen yoğunluk değerleri ve bu değerlerden hesaplanan molar hacim, oksijen molar hacim ve oksijen paketlenme yoğunluğundaki değişimler de göz önünde bulundurulduğunda, artan sodyum oksit oranı ile birlikte $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ camlarının yapısında meydana gelen dönüşüm ile birlikte ağ yapısının kırılarak daha serbest bir yapı oluşturduğu tespit edilmiştir.

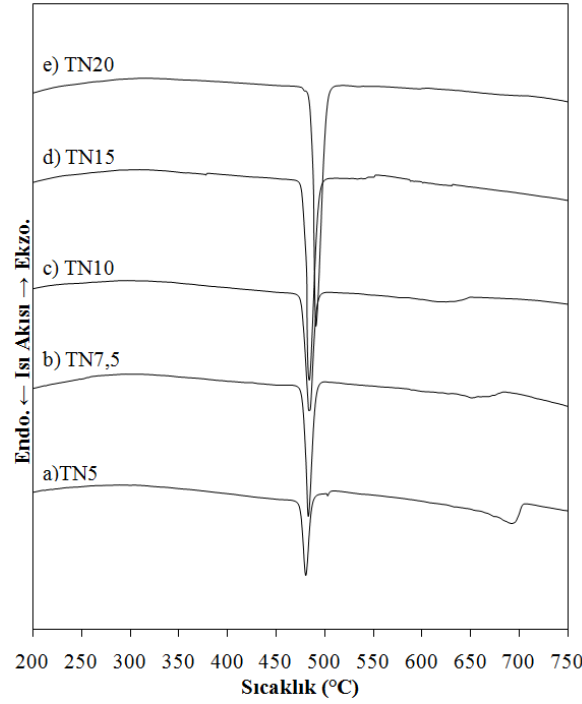
5.2 $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ İkili Sisteminin Faz Dengelerinin İncelenmesi

$\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sisteminde numunelerin döküm sonrası ısı analiz sonuçları ve Troitskii ve diğ. tarafından oluşturulmuş faz diyagramı göz önünde bulundurularak faz dengelerinin incelenmesi amacıyla faz diyagramı 4 farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir.

5.2.1 $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Sisteminin %0-20 mol Na_2O bölgesi

Molce % 0-20 Na_2O içeren bileşim aralığı bölgesinde TN5, TN7,5, TN10, TN15 ve TN20 olmak üzere beş farklı numune üretilmiş olup numunelere uygulanan ısı işlemin ardından ısı, faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Molce %0-20 Na_2O bölgesinde faz dengelerinin tespiti için, döküm sonrası elde edilen tüm numunelerde ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak bir sıcaklık olan 425°C 'de 48 saat süreyle ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlemin ardından elde edilen numunelerin DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.4: %0-20 mol Na₂O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Çizelge 5.2: %0-20 mol Na₂O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Numune	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{eo2} (°C)
TN5	475 / 480	- / 692
TN7,5	477 / 483	- / 670
TN10	478 / 484	- / 625
TN15	476 / 484	
TN20	487 / 491	

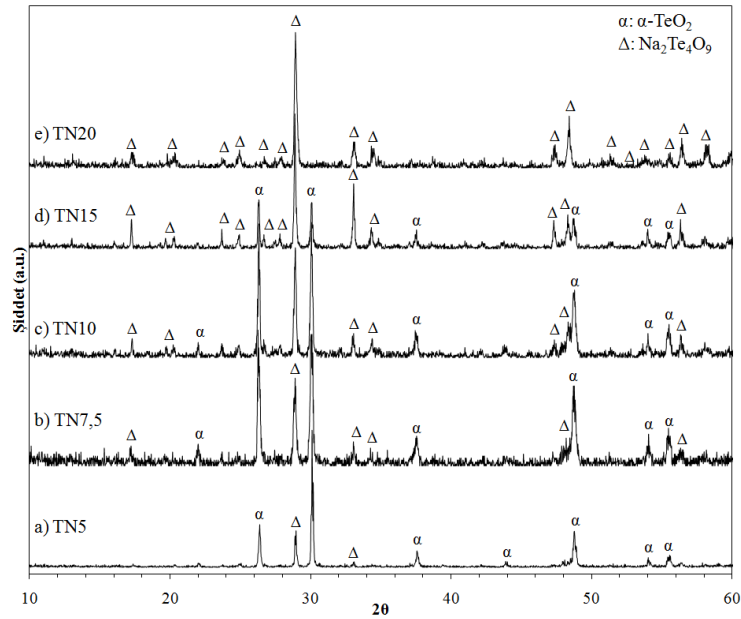
Şekil 5.4’te görülen DTA sonuçlarında hiçbir ekzotermik reaksiyon tespit edilmemiştir. Uygulanan ısıtıl işlem süresince numunelerin döküm sonrası DTA sonuçlarında gözlemlenen kristalizasyon reaksiyonlarının tamamının gerçekleşerek numunelerin ısıtıl dengeye ulaştığı belirlenmiştir. TN5, TN7,5, TN10 ve TN15 numunelerinin Şekil 5.4’te verilen DTA sonuçlarından onset sıcaklığı $477 \pm 2^\circ\text{C}$ ve pik sıcaklığı $484 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak tespit edilen bir endotermik pik görülmektedir. Literatürdeki faz diyagramında “ $\alpha\text{-TeO}_2 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Sıvı}$ ” ötektik reaksiyonunu temsil ettiği belirlenen bu endotermik pikin onset sıcaklık değeri literatürde 458°C olarak belirtilen sıcaklık değerinden yüksektir.

TN20 numunesinde gözlemlenen tek endotermik pikin onset ve pik sıcaklıkları ise, 487°C ve 491°C olarak belirlenmiş olup TN20 numunesinin döküm sonrası DTA

analizi sonucunda gözlemlenen tek endotermik pik ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu pik, Troitskii ve diğ. tarafından oluşturulmuş faz diyagramında 470°C’de ergidiği belirtilen $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ara bileşiğinin ergime reaksiyonuna aittir [44].

TN15 numunesi hariç diğer tüm numunelerde gözlemlenen ve likidüs reaksiyonunu temsil eden ikinci endotermik reaksiyon pik sıcaklık değerlerinin, döküm sonrası elde edilen ikinci endotermik pik sıcaklık değerleri ile benzer olduğu tespit edilmiştir. TN15 numunesinde ısıtım işlem sonrası likidüs reaksiyonunun tespit edilememesi, incelenen bileşimin literatürde %16,3 mol Na_2O olarak belirtilen ötektik bileşimine oldukça yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Isıl dengeye ulaştığı belirlenen numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonu amacıyla X-ışınları ve taramalı elektron mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.5’te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.5: %0-20 mol Na_2O bölgesinde 425°C’de 48 saat ısıtım uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.

Şekil 5.5’de verilen ısıtım sonrası XRD analizi sonuçlarından TN5, TN7,5, TN10 ve TN15 numunelerinde $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve $\alpha\text{-TeO}_2$ fazlarının varlığı tespit edilmiş olup; numune bileşiminde artan sodyum oksit miktarıyla $\alpha\text{-TeO}_2$ fazına ait piklerin sayısı ve şiddetinin azaldığı, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazına ait piklerin sayısı ve şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. TN20 numunesinin XRD sonucunda ise sadece $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazına ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçların literatürdeki faz diyagramı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [19].

Isıl dengedeki kararlı fazlar SEM/EDS analizleri ile incelenmiş olup; bileşime bağlı olarak mikroyapıdaki değişimler deneysel çalışmalarda verilmiştir. TN5 numunesinde genel yapıyı oluşturan şekilsiz tane (Şekil 4.5) morfolojisine sahip α -TeO₂ tanelerinin artan sodyum oksit oranıyla TN7,5, TN10 ve TN15 numunelerinde çiçek benzeri morfolojideki (Şekil 4.16) yapıları oluşturduğu belirlenmiştir. EDS analizleri ile küçük taneler olarak α -TeO₂ tarafından oluşan genel yapı üzerine dağılmış halde kristallendiği tespit edilen Na₂Te₄O₉ fazının TN20 numunesinde yapının tamamını oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.26).

Denge fazlarının incelenmesinin yanı sıra bu tez çalışmasında %0-20 mol Na₂O bileşim aralığında δ -TeO₂ fazının oluşumu molce %5-15 Na₂O bileşimine sahip numunelere uygulanan ısı işlemler sonucu tespit edilmiştir.

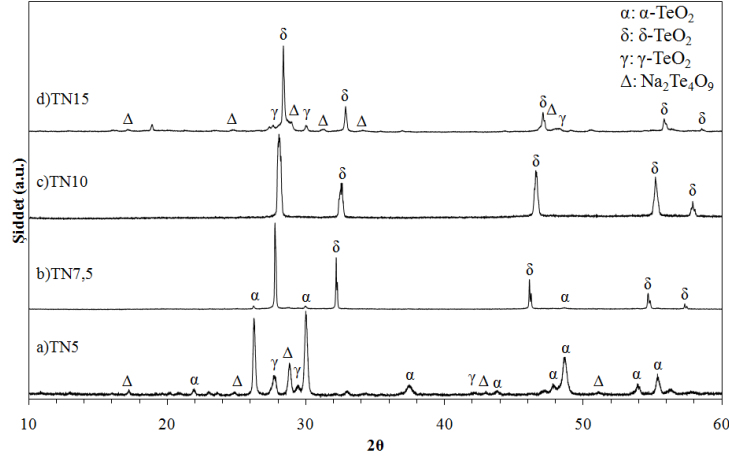
Zhu ve diğ.'nin 2001 yılında yaptıkları çalışmada %11.11 mol Na₂O bileşiminde, 335±5°C'nin altında kararlı, 335±5°C'nin üstüne çıkıldığında ise kararlılığını tersinir olmayan şekilde kaybeden ve 8TeO₂.Na₂O olarak adlandırılan bir ara bileşiğin var olduğu belirtilmiştir [19]. Aynı bileşik Holland ve diğ. tarafından yapılan çalışmada incelenmiş ve gerçekleştirilen NMR analizleri sonucunda bu bileşiğin oldukça düzensiz bir yapıda olduğu, tellür oksitin tüm polimorflarının özelliklerini taşıdığı ve sodyum içeriğinin oldukça az olduğu tespit edilmiş ve bileşiğin δ -TeO₂ fazı olma ihtimali üzerinde durulmuştur [20].

8TeO₂.Na₂O ara bileşiği olarak adlandırılan fazın varlığı bu çalışmada faz dengeleri açısından incelenmiş olup; bu amaçla TN5, TN7,5, TN10 ve TN15 numunelerine döküm sonrası DTA sonuçlarında gözlemlenen ilk ekzotermik piklerin üzerinde ısı işlemler uygulanmıştır. Uygulanan ısı işlem parametreleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3: 8TeO₂.Na₂O ara bileşiğinin incelenmesi amacıyla belirlenen ısı işlem parametreleri.

Numune	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (saat)
TN5	336	5
TN7,5	336	5
TN10	336	5
TN15	325	24

Çizelge 5.3'te sıcaklık ve süreleri belirtilmiş ısı işlemler gerçekleştirildikten sonra numunelerin yapısında bulunan fazların tespiti amacıyla XRD analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6: Ara ısıt işlem uygulanan numunelerin XRD analizi sonuçları.

Şekil 5.6’da görülen XRD analizleri sonucunda TN5 numunesinin yapısında α -TeO₂, γ -TeO₂ ve Na₂Te₄O₉ fazlarının bir arada bulunduğu belirlenmiştir. TN7,5 numunesinde ise yapıda α -TeO₂ fazının δ -TeO₂ fazı ile birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem sonrası TN10 numunesinin XRD sonucunda ise TN7,5 numunesinde de tespit edilen δ -TeO₂ fazının TN10 numunesinin yapısında tek başına bulunduğu gözlemlenmiştir. TN15 numunesinde ise, α -TeO₂, γ -TeO₂, δ -TeO₂ ve Na₂Te₄O₉ fazlarının yapıda bir arada bulunduğu belirlenmiştir.

δ -TeO₂ fazının TN5 numunesinde gözlemlenmemesi sebebiyle mevcut faz diyagramının %0-20 mol Na₂O bileşim aralığının tamamında kararlı olmadığı ve bileşime bağlı olarak oluşan yarı kararlı bir faz olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları dikkatle incelendiğinde kübik yapıdaki δ -TeO₂ fazına ait piklerin bileşime bağlı olarak yüksek açılara doğru kaydığı belirlenmiştir.

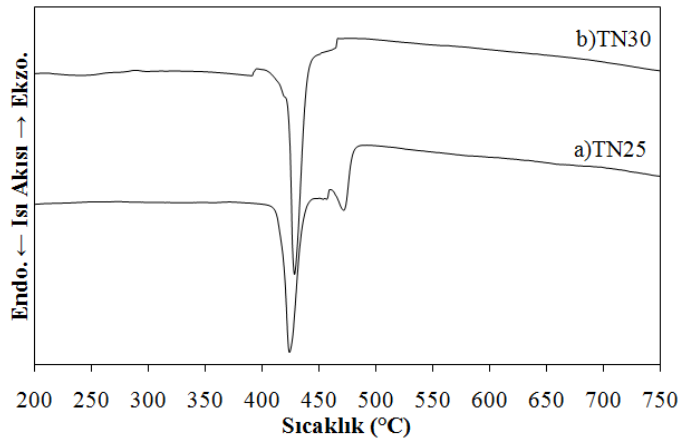
Şekil 5.6’daki sonuçlardan görüldüğü üzere Zhu ve diğ.’nin benzer açılarda tespit ettikleri ve 8TeO₂.Na₂O olarak isimlendirdikleri bu fazın Holland ve diğ.’nin NMR analizleri sonucunda belirttiği gibi tellür oksitin yarı kararlı bir polimorfu olan δ -TeO₂ fazı olduğu tespit edilmiştir. [19,20]. Literatürde, δ -TeO₂ fazının tellür oksite ikinci bir bileşenin yaklaşık olarak molce en az %5 ilavesi ile kristallendiği ve yapısal olarak tellür oksitin tüm polimorflarının özelliklerini taşıdığı belirtilmektedir [32,33,42,51,52]. Bununla birlikte, Blanchandin ve diğ. yaptıkları deneyler sonucunda kübik yapıda olduğunu belirledikleri δ -TeO₂ fazının XRD piklerinde artan ikinci bileşen miktarıyla yüksek açılara doğru bir kaymanın gerçekleştiğini belirtmiş olup bu fazın ICDD kart dosyasını oluşturmuşlardır [42].

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatürdeki veriler ışığında %0-20 mol Na_2O bileşim aralığında tellür oksitin yarı kararlı bir polimorfu olan $\delta\text{-TeO}_2$ fazının kristalizasyonunun molce %5'ten fazla sodyum oksit eklentisiyle gerçekleştiği tespit edilmiştir.

5.2.2 $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Sisteminin %20-33 mol Na_2O bölgesi

Molce % 20-33 Na_2O içeren bileşim aralığı bölgesinde TN25 ve TN30 olmak üzere iki farklı numune üretilmiş olup numunelere uygulanan ısıtıl işlemin ardından ısıtıl, faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Molce %20-33 Na_2O bölgesinde, faz dengelerinin tespiti için, döküm sonrası elde edilen tüm numunelerde ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak bir sıcaklık olan 365°C 'de 48 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. Isıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7 ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.7: %20-33 mol Na_2O bölgesinde 365°C 'de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Isıtıl işlem sonrası Şekil 5.7'de görülen ısıtıl analiz sonucunda hiçbir ekzotermik reaksiyon saptanmamış olup ısıtıl işlem süresince tüm kristalizasyonların gerçekleştiği ve numunelerin ısıtıl dengeye ulaştığı belirlenmiştir. İncelenen iki numunenin DTA sonuçlarında ortak bir sıcaklıkta gerçekleştiği belirlenen ilk endotermik pikin onset sıcaklığı $421\pm 1^\circ\text{C}$ ve pik sıcaklığı $427\pm 3^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. " $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sıvı}$ " ötektik reaksiyonunu temsil ettiği belirlenen bu pikin onset sıcaklık değerinin literatürde belirtilen 413°C sıcaklık değerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

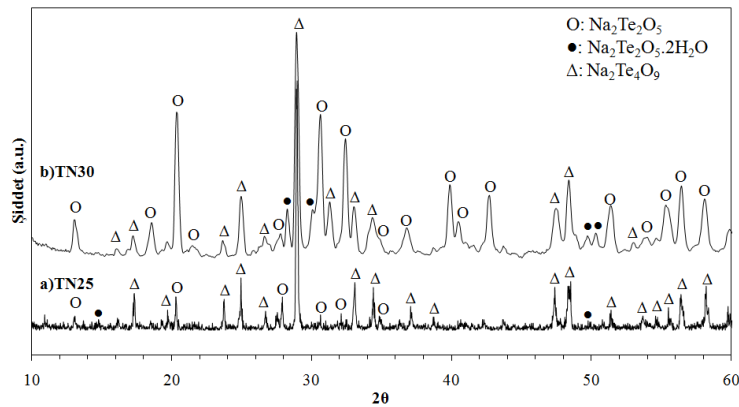
Çizelge 5.4: %20-33 mol Na₂O bölgesinde 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Numune	T _{eo1} / T _{ep1} (°C)	T _{eo2} / T _{ep2} (°C)
TN25	420 / 424	- / 471
TN30	422 / 429	

Isıl analiz sonuçlarında tespit edilen ikinci endotermik pikler likidüs reaksiyonuna aittir ve çizelge 5.4’te verilmiş olan pik sıcaklıkları döküm sonrası DTA sonuçlarıyla uyumludur.

Isıl dengeye ulaştığı belirlenen numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonu amacıyla X-ışınları ve taramalı elektron mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.8’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 5.8’deki XRD sonuçlarını incelendiğinde Na₂Te₄O₉, Na₂Te₂O₅ ve Na₂Te₂O₅.2H₂O fazlarının iki numunenin de yapısında bulunduğu tespit edilmiştir. Na₂Te₂O₅.2H₂O fazı Na₂Te₂O₅ fazının hidrat formu olup ısıtıl işlem sonrası ortam koşullarındaki nemin etkisiyle zamanla oluştuğu farklı zamanlarda yapılan XRD analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Dolayısıyla molce %20-33 Na₂O içeren TN25 ve TN30 numunelerinin yapısında Na₂Te₄O₉ ve Na₂Te₂O₅ fazlarının kararlı olduğu belirlenmiştir. Numune bileşimindeki sodyum oksit miktarının artışına bağlı olarak Na₂Te₂O₅ fazına ait piklerin sayısında ve şiddetinde Na₂Te₄O₉ fazına ait piklere oranla artış gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki faz diyagramı ile uyum göstermektedir [19].



Şekil 5.8: %20-33 mol Na₂O bölgesinde 365°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.

SEM analizlerinden alınan mikroyapı görüntülerinde %0-20 mol Na₂O bölgesinde küçük taneler olarak gözlenen Na₂Te₄O₉ ara bileşiğinin %20-33 mol Na₂O bileşim

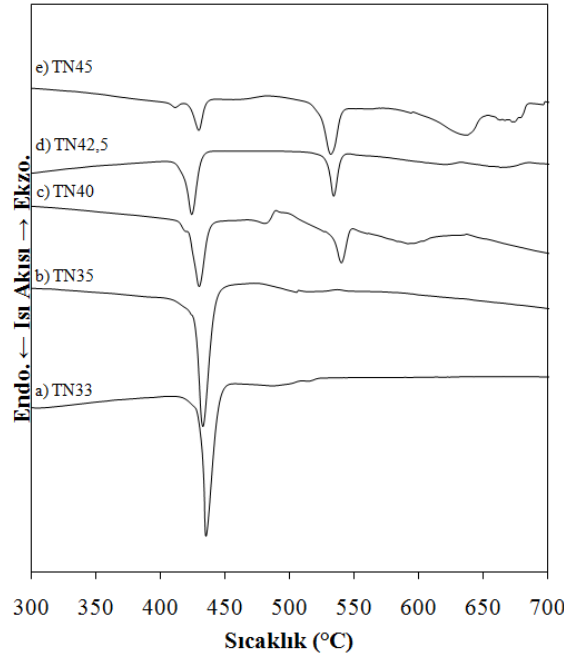
aralığında köşeli tane morfolojisinde büyüdüğü ve TN25 numunesinde (Şekil 4.31) genel yapıyı oluşturduğu tespit edilmiştir. Şekilsiz taneler olarak görülen $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ fazının ise TN30 numunesinde (Şekil 4.36) genel yapıyı oluşturduğu tespit edilmiştir.

5.2.3 TeO_2 - Na_2O Sisteminin %33-50 mol Na_2O bölgesi

Molce % 33-50 Na_2O içeren bileşim aralığı bölgesinde TN33, TN35, TN40 ve TN45 olmak üzere dört farklı numune üretilmiş olup numunelere uygulanan ısıtıl işlemin ardından ısıtıl, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Molce %33-50 Na_2O bölgesinde, faz dengelerinin tespiti için, döküm sonrası elde edilen tüm numunelerde ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak bir sıcaklık olan 400°C 'de 48 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. ısıtıl işlemin ardından elde edilen numunelerin DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.9 ve Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Uygulanan ısıtıl işlem sonrasında numunelerin ısıtıl dengeye ulaştığı Şekil 5.9'da verilen DTA sonuçlarından görülmektedir. İlk endotermik reaksiyonun beş numunedeki ortak olduğu ve " $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{Sıvı}$ " ötektik reaksiyonunu temsil ettiği belirlenmiştir. Ötektik reaksiyona ait ortak pik sıcaklığı $429 \pm 5^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9: %33-45 mol Na_2O bölgesine ait ısıtıl işlem sonrası numunelerin DTA sonuçları.

Çizelge 5.5: %33-45 mol Na₂O bölgesinde 400°C’de 48 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin DTA verileri.

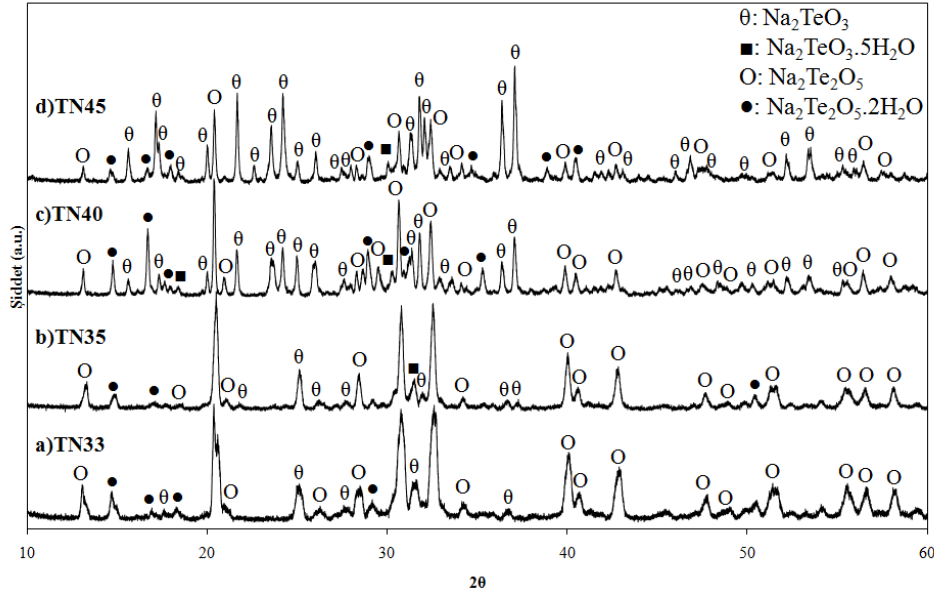
Numune	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
TN33	432 / 434		
TN35	426 / 432		
TN40	420 / 430	529 / 539	- / 593
TN42,5	417 / 424	529 / 534	- / 621
TN45	- / 430	524 / 531	- / 638

Literatürdeki faz diyagramında 3.ötektik bölgenin ötektik üstü bileşim aralığındaki TN40, TN42,5 ve TN45 numunelerinde ortak olduğu tespit edilen ikinci endotermik reaksiyon pikinin onset sıcaklığı 527±2°C olarak belirlenmiştir. Döküm sonrası ısıtma analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilen ve literatürde tanımlanmamış olan bu pikin hangi reaksiyonu temsil ettiği bu tez çalışmasında tespit edilememiştir.

TN33 ve TN35 numunelerinin ısıtma işlemi sonrası ısıtma analiz sonuçlarında likidüs reaksiyonu tespit edilememiştir. TN40, TN42,5 ve TN45 numunelerinin ısıtma analiz sonuçlarında gözlemlenen üçüncü endotermik reaksiyonların likidüs reaksiyonları olduğu belirlenmiştir. Likidüs reaksiyonlarının tespit edilen pik sıcaklıklarının döküm sonrası elde edilen değerlerle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Isıtma dengeye ulaştığı belirlenen numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonu amacıyla X-ışınları ve taramalı elektron mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.10’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 5.10’da verilen XRD analizi sonuçlarına bakıldığında Molce %33-45 Na₂O içeren numunelerde Na₂Te₂O₅, Na₂Te₂O₅.2H₂O, Na₂TeO₃ ve Na₂TeO₃.5H₂O fazları tespit edilmiş olup ısıtma dengede bulunan Na₂Te₂O₅ ve Na₂TeO₃ fazlarının bu bileşim aralığında bulunan numunelerde nihai yapıyı oluşturduğu belirlenmiştir. Numunelerdeki sodyum oksit bileşiminin artışına bağlı olarak Na₂TeO₃ fazına ait pik sayısı ve şiddetinde artış ve Na₂Te₂O₅ fazına ait pik sayısı ve şiddetinde azalış gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçların literatürdeki faz diyagramı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [19].



Şekil 5.10: %33-45 mol Na₂O bölgesine ait ısıtıl işlem sonrası numunelerin XRD sonuçları.

Literatürdeki faz diyagramındaki Na₂Te₂O₅ ara bileşiğinin sahip olduğu stokiometrik oranın hedeflendiği TN33 (%33 mol Na₂O) numunesinin yapısında kararlı iki fazın bulunduğu belirlenmiş olup numune üretim aşamasında TN33 numunesinin hedeflenen stokiometrik bileşim oranından sodyum oksitçe zengin bölgeye doğru saptığı düşünülmektedir. Bu sebeple Na₂Te₂O₅ bileşiğinin ergime sıcaklığı tespit edilememiştir.

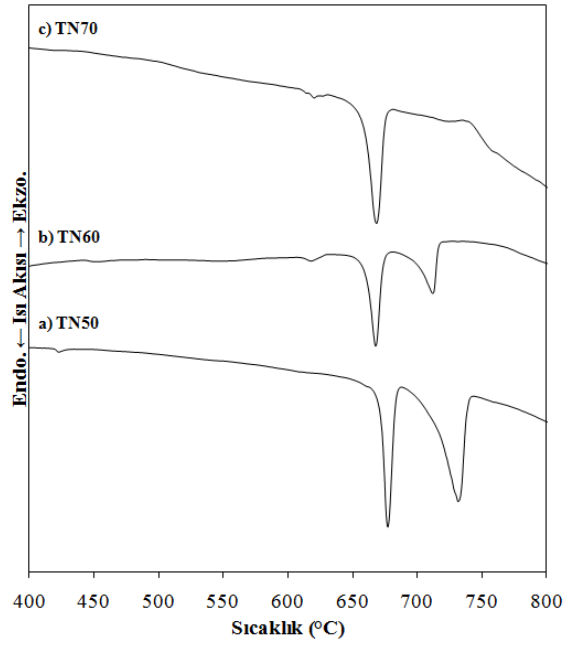
SEM analizlerinden alınan görüntülerde şekilsiz tane morfolojisine sahip Na₂Te₂O₅ fazının ötektik altı bileşim aralığındaki numunelerde genel yapıyı oluşturduğu (Şekil 4.41, Şekil 4.46) ve bu tanelerin sınırlarında kristallenen küçük beyaz Na₂TeO₃ tanelerinin artan sodyum oksit miktarıyla plaka morfolojisinde beyaz taneler şeklinde büyüyerek ötektik üstü bölgedeki numunelerde (Şekil 4.59) genel yapıyı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

5.2.4 TeO₂-Na₂O Sisteminin %50-70 mol Na₂O bölgesi

Molce %50-70 Na₂O bileşim aralığı bölgesinde TN50, TN60 ve TN70 olmak üzere üç farklı bileşimde numune üretilmiş olup numunelere uygulanan ısıtıl işlemin ardından ısıtıl ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Literatürde bu bölge ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Döküm sonrası elde edilen TN50, TN60 ve TN70 numunelerine 500°C’de 48 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanarak ısıtıl dengeye ulaşmaları amaçlanmış ve ısıtıl işlem

sonrası elde edilen DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.11 ve Çizelge 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.11: %50-70 mol Na₂O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Çizelge 5.6: %50-70 mol Na₂O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

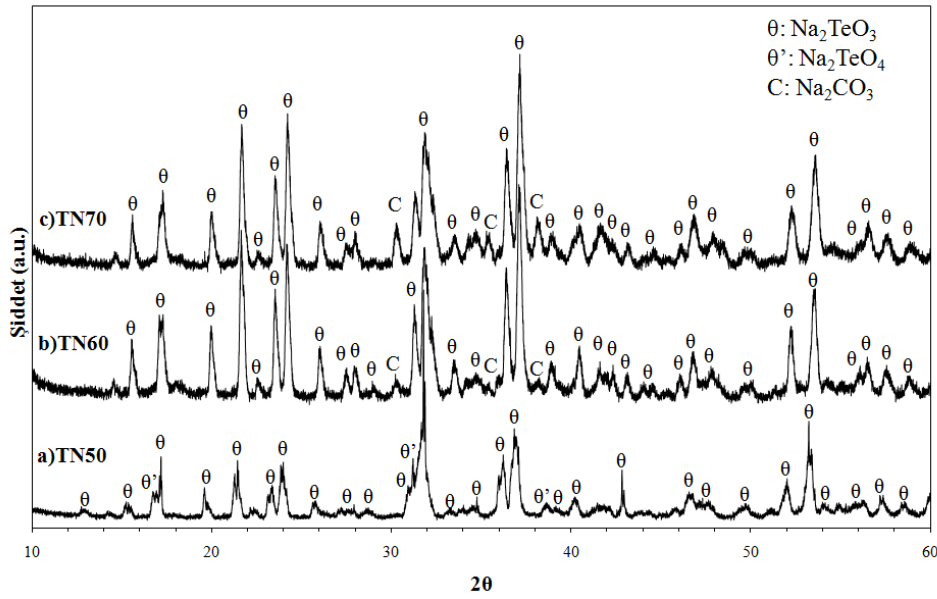
Numune	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	
TN50	668 / 677	- / 730	
	T_{eo1} / T_{ep1} (°C)	T_{eo2} / T_{ep2} (°C)	T_{eo3} / T_{ep3} (°C)
TN60	610 / 617	660 / 668	- / 711
TN70	- / 620	659 / 671	

Döküm sonrası ve ısıtıl işlem uygulanmış TN60 ve TN70 numunelerinin DTA sonuçlarında ortak olduğu belirlenmiş olan düşük şiddetli birinci endotermik pikin pik sıcaklığı $618 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Döküm sonrası ısıtıl analiz sonuçları ile benzerlik gösteren bu pikin şiddetinin ısıtıl işlem sonrası azaldığı tespit edilmiştir.

TN50 numunesinde tespit edilen ilk endotermik reaksiyon ile TN60 ve TN70 numunelerinin DTA sonuçlarında ikinci endotermik reaksiyonların ortak olduğu gözlemlenmiş olup pikin onset sıcaklığı $664 \pm 5^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Döküm sonrası DTA sonuçları ile uyum gösterdiği belirlenen ikinci endotermik pikin bir ötektik reaksiyonu temsil ettiği düşünülmektedir.

TN50 ve TN60 numunelerinde gözlemlenen üçüncü endotermik reaksiyonun ise artan sodyum oksit oranı ile daha düşük sıcaklıklara ötelendiği ve TN70 numunesinde kaybolduğu olduğu tespit edilmiştir. Döküm sonrası ısı analiz sonuçlarında da gözlemlenen bu reaksiyonun bir likidüs reaksiyonu olduğu düşünülmektedir

500°C’de uygulanan ısı işlem sonucu elde edilen numunelerin faz karakterizasyonu amacıyla, numunelerin X-ışınları analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.12’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.12: %50-70 mol Na₂O bölgesinde 500°C’de 48 saat ısı işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.

500°C’de gerçekleştirilen ısı işlemlerin ardından incelenen üç numunenin yapısında da ortak olarak Na₂TeO₃ fazının kararlı olduğu Şekil 5.12’de görülen XRD analizi sonuçlarından tespit edilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış TN50 numunesinin XRD sonuçlarında Na₂TeO₃ fazına ek olarak Na₂TeO₄ fazının yapıda var olduğu tespit edilmiştir. TN60 ve TN70 numunelerinde ise sodyum karbonata ait pikler tespit edilmiştir. Dolayısıyla, hammadde olarak kullanılan Na₂CO₃’ın kalsinasyonunun %50-70 mol Na₂O bölgesinde tamamlanmadığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, bu sonuçlardan yola çıkılarak TN60 ve TN70 numunelerinde ısı işlem sonrası şiddetinin azaldığı tespit edilen ilk endotermik pikin sodyum karbonatın ısı parçalanma reaksiyonunu temsil ettiği düşünülmektedir.

Deneyisel çalışmalarda uygulanan koşullar altında sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanmaması nedeniyle TN50, TN60 ve TN70 numunelerinde denge fazlarının tespiti ve incelenmesi gerçekleştirilememiştir.

Kalsinasyon işleminin tamamlanarak hedeflenen oranlarda sodyum oksitin numune yapısına kazandırılması amacıyla, numune üretimi sürecinde değişiklikler yapılmış olup aşamalı ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama teknikleri ile bu bileşim aralığında numuneler üretilmiştir.

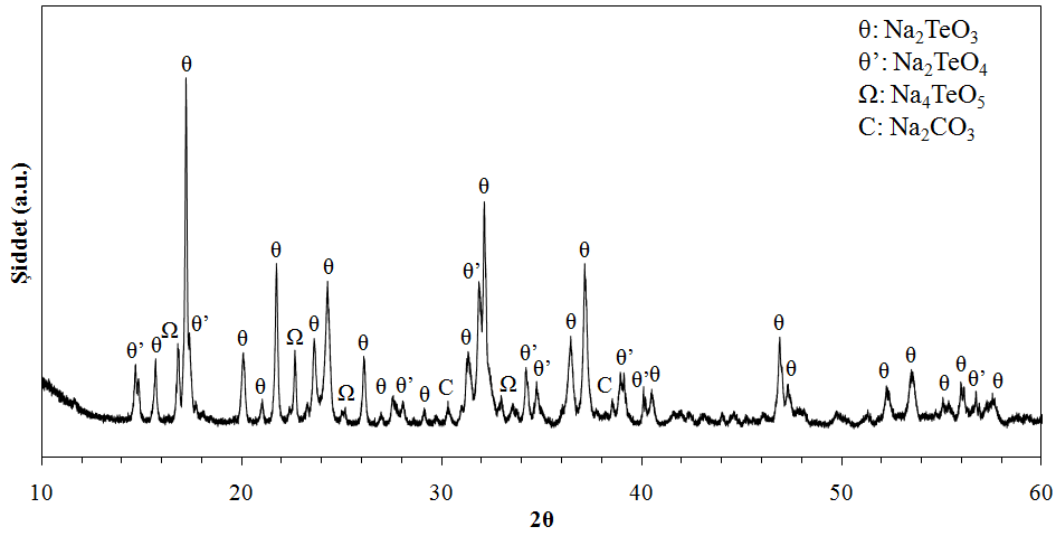
Sodyum oksit içeren ve üretiminde ergitme-döküm tekniği kullanılan pek çok sistemde hammadde olarak Na_2CO_3 kullanılmaktadır. Ergitme sırasında “ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ” reaksiyonu ile gerçekleşen sodyum karbonatın kalsinasyonu, yüksek sodyum karbonat oranlarında tam verimle gerçekleşmemektedir. Buna örnek olarak $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sistemi verilebilir. $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sisteminde hava atmosferinde geleneksel ergitme-döküm tekniği kullanılarak molce en fazla %61,8 Na_2O içeren bileşimler elde edilebilmekte olup daha yüksek sodyum oksit içeren bileşimlerin üretimi ancak kontrollü atmosfere sahip fırınlarda ve hammadde olarak NaN_3 ve NaNO_3 kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [53]. $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sistemine ait numunelerin üretiminde kullanılan ergitme sıcaklıkları tellür oksitin yaklaşık olarak 900°C 'de buharlaşması sebebiyle $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sistemine göre düşük kalmaktadır. Dolayısıyla $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sisteminde molce %50 ve üzeri Na_2O içeren bileşimlerde sodyum karbonatın ısı parçalanması tamamlanamamaktadır.

$\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sisteminde yapısında yüksek oranda ($\geq\%50$ mol Na_2O) içeren numunelerin üretimi ve faz dengelerinin incelenmesi amacıyla aşamalı ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama teknikleri ile numuneler üretilmiş olup TN60 numunesinin faz karakterizasyonu sonuçları bu tez çalışması kapsamında bu bölgeyi temsilen verilmiştir.

Aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilmiş TN60 numunesini ısı dengeye ulaştırmak amacıyla 500°C 'de 48 saat süreyle uygulanan ısı işlemin ardından elde edilen XRD analizi sonucu Şekil 5.13'te verilmiştir.

Şekil 5.13'te görülen sonuçta TN60 numunesinin yapısında Na_2TeO_3 fazının yanı sıra Na_2TeO_4 , Na_4TeO_5 ve Na_2CO_3 fazlarının bir arada bulunduğu belirlenmiştir. Tespit edilen kristalin fazlardan sadece Na_2TeO_3 'ün $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili sistemine ait bir denge fazı olması sebebiyle aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilen numunelerde

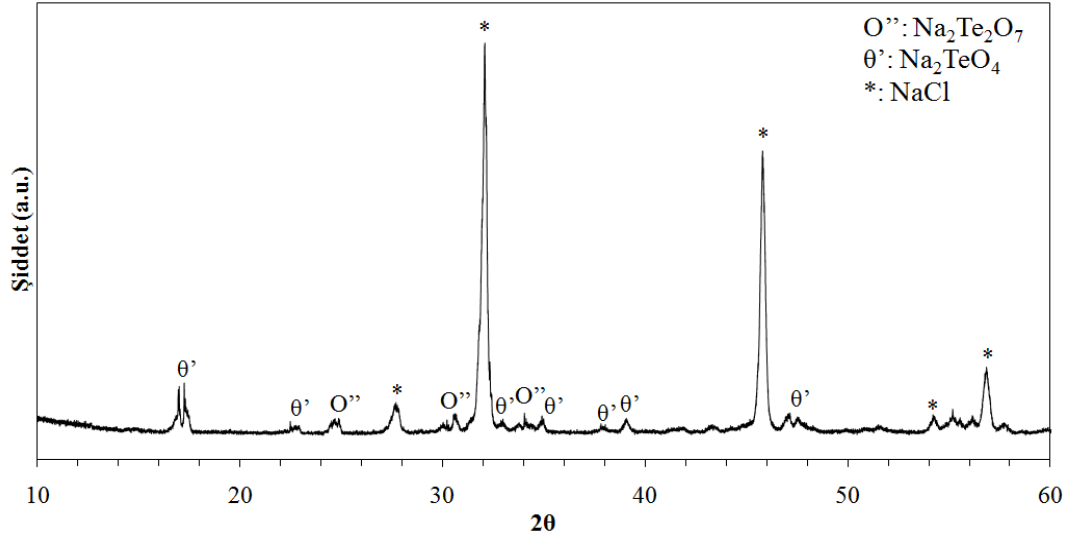
denge fazlarının incelenmesi gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte elde edilen sonuçlar ışığında, sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanmadığı ancak yapıda var olduğu tespit edilen Na_4TeO_5 fazının içerdiği stokiometrik sodyum oksit oranı göz önüne alındığında, numune yapısına geleneksel ergitme-döküm sürecinde elde edilen numunelere göre daha fazla Na_2O 'in katıldığı belirlenmiştir. Bu sebeple aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilen numunelerde sodyum karbonatın ısı parçalanmasının daha verimli hale geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.13: Aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilmiş ve 500°C'de 48 saat ısı işlem uygulanmış TN60 numunesinin DTA sonucu.

Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilen TN60 numunesine 500°C'de 48 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.14'te verilmiştir.

Şekil 5.14'te görülen TN60 numunesinin XRD sonucundan anlaşıldığı üzere oksidasyon işlemi sırasında çözelti de bulunan klor iyonlarının sıcaklık etkisiyle uzaklaşması sağlanamamış olup çözeltideki sodyum iyonları ile sodyum klorür oluşturduğu tespit edilmiştir. XRD sonucunda NaCl 'nin yanı sıra $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ve Na_2TeO_4 fazlarının yapıda var olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlar molce %33 Na_2O bileşimindeki $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ara bileşiğinin ve molce %50 Na_2O bileşimindeki Na_2TeO_3 ara bileşiklerin yapısına fazladan oksijen almış formlarıdır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile TeO_2 - Na_2O faz diyagramının yüksek oranda sodyum oksit içeren kısmına ait numuneler üretilmemiş olup faz dengelerinin tespiti gerçekleştirilememiştir.



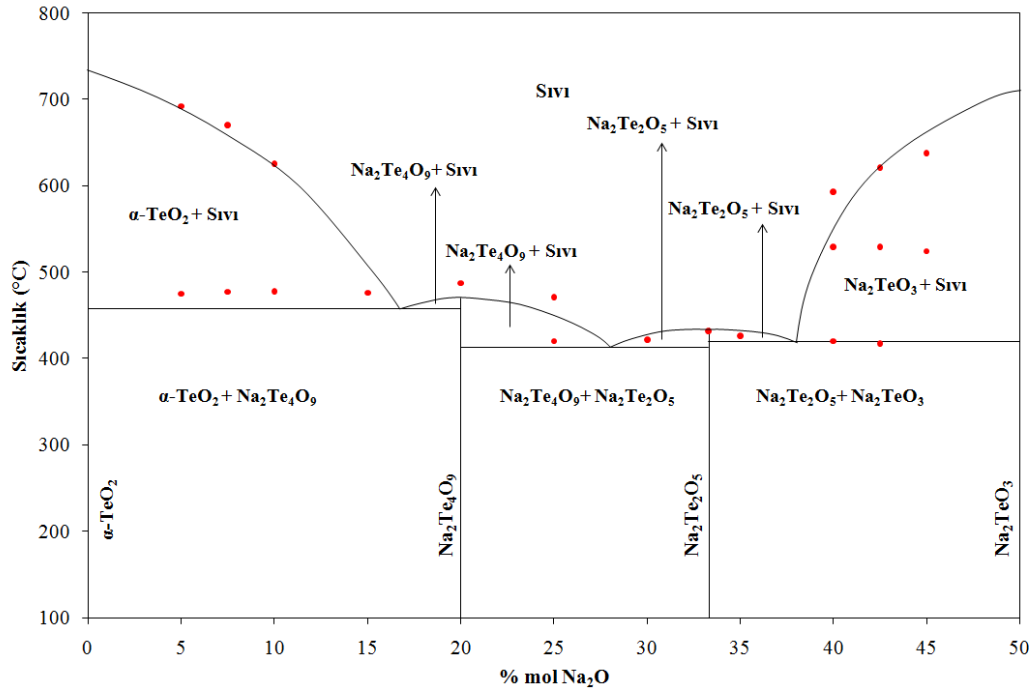
Şekil 5.14: Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilmiş TN60 numunesinin XRD sonucu.

Bu tez çalışması kapsamında yapısında yüksek oranda Na_2O içeren numunelerde faz dengelerinin incelenmesi amacıyla geleneksel ergitme-döküm, aşamalı ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama teknikleri ile numuneler üretilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, geleneksel ergitme-döküm tekniğinde tamamlanamayan sodyum karbonatın kalsinasyonunun, aşamalı ergitme-döküm tekniği ile daha verimli hale geldiği ancak tamamlanamadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra aşamalı ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilen numunelerde ikili sisteme ait ara bileşiklerin yapılarına fazlardan oksijen aldıkları belirlenmiştir. Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilen numunelerde ise sodyum klorür oluşumu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, bu çalışma kapsamında kullanılan üretim tekniklerinde yüksek oranda sodyum oksit içeren TN50, TN60 ve TN70 numunelerinin üretimi gerçekleştirilememiş olup ikili sistemin bu bölgesine ait faz dengeleri incelemeleri kullanılan mevcut üretim şartları altında tamamlanamamıştır.

5.3 $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Sisteminin Faz Diyagramı

Isıl dengeye ulaşmış numunelerin ısı analiz sonuçlarında gözlemlenen endotermik reaksiyon verileri ve yapılan faz karakterizasyonu sonuçları literatürdeki mevcut $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ikili faz diyagramı üzerine yerleştirilerek Şekil 5.15'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

TeO₂-Na₂O ikili sistemi üzerine yapılan bu çalışmada %5-15 mol Na₂O içeren numunelerde tespit edilen ötektik reaksiyon sıcaklığının Şekil 5.15'te görülen faz diyagramında belirtilen ötektik reaksiyon sıcaklığından yüksek olduğu belirlenmiştir. %20 mol Na₂O içeren numunenin yapısında kararlı haldeki tek faz olan Na₂Te₄O₉ ara bileşiğinin tespit edilen ergime sıcaklığının ise benzer şekilde faz diyagramında belirtilenden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşim aralığında tespit edilen likidüs reaksiyonu sıcaklıklarının ise faz diyagramıyla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15: TeO₂-Na₂O faz diyagramı [44] ve ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin ısıtıl analiz sonuçları.

Bunun yanı sıra %11.11 mol Na₂O içeren ve 8TeO₂.Na₂O olarak isimlendirilen bir fazın olabileceği literatürde belirtilmiş ancak bu çalışma kapsamında bu ara bileşiğin %0-20mol Na₂O bölgesinde kararlı bir faz olmayıp tellür oksitin yarı kararlı bir polimorfu olan δ-TeO₂ olduğu tespit edilmiştir.

%20 ile %33 mol Na₂O bileşim aralığında belirlenen ötektik ve likidüs sıcaklıklarının faz diyagramında belirtilenden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Faz diyagramına göre molce %28-33 Na₂O bölgesinde bir likidüs reaksiyonu tespit edilememiş olup bunun ötektik ve likidüs reaksiyonlarının birbirlerine çok yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra denge fazlarının literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Faz diyagramında $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ara bileşiğinin sahip olduğu stokiometrik oran olan molce %33 Na_2O bileşiminin hedeflendiği numunenin faz karakterizasyonu sonucunda $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve Na_2TeO_3 fazlarının yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla numune stokiometrisinin faz diyagramının sodyum oksitçe zengin bölgesine kaydığı düşünülmektedir.

%33-45 mol Na_2O bileşim aralığındaki bölgeye bakıldığında ötektik reaksiyon sıcaklığının ve denge fazlarının faz diyagramı ile uyumlu olduğu görülmektedir. %33-45 mol Na_2O bileşim aralığında ötektik altı (%33-38 mol Na_2O) bölgede ötektik ve likidüs reaksiyonlarının sıcaklık değerlerinin birbirine yakın olması sebebiyle bu bölgenin ısı analiz sonuçlarında bir likidüs reaksiyonu gözlemlenemediği düşünülmektedir. Ötektik üstü (%38-50 mol Na_2O) bölgede yer alan numunelerde tespit edilen likidüs sıcaklıklarının ise faz diyagramı ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Literatürden farklı olarak ötektik bölgenin ötektik üstü bileşim aralığında ötektik ve likidüs reaksiyonları arasında ortak sıcaklıkta ve şiddetli bir endotermik reaksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiş olup yapısında molce %50 ve üzerinde sodyum oksit içeren numunelerin bu tez çalışması kapsamında üretilmemesinden dolayı tanımlanamamıştır.

Molce %50 ve üzerinde Na_2O içeren numunelerin üretiminde uygulanan deneysel koşullarda hammadde olarak kullanılan sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, faz diyagramının yüksek oranda sodyum oksit (molce $\geq\%50\text{Na}_2\text{O}$) içeren bölgesinde faz dengeleri incelemeleri gerçekleştirilememiştir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

TeO₂-Na₂O ikili sisteminde camlaşma özelliklerinin ve faz dengelerinin tespiti amacı ile molce %5-70 Na₂O aralığında 15 farklı bileşimde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Faz dengeleri incelemeleri amacıyla tüm numunelere DTA, XRD ve SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Camlaşma özelliklerinin tespiti amacıyla ise %7,5-40 mol Na₂O içeren numunelerde DTA analizinin yanı sıra yoğunluk ve FTIR incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Döküm sonrası saydam olarak elde edilen numunelerin XRD analizleri sonucunda (1-x)TeO₂-xNa₂O ikili sisteminin cam oluşturan bileşim aralığı 0,5<x<0,425 mol Na₂O olarak tespit edilmiştir. Camların renginin artan sodyum oksit oranıyla koyu sarıdan çok açık sarıya doğru değiştiği gözlemlenmiştir.
- 2) Camların cam geçiş sıcaklığının artan sodyum oksit oranıyla önce azalan sonra artan bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Camsı fazdan kristallenen ilk fazların farklı olması sebebiyle tespit edilen cam kararlılık değerlerinin artan sodyum oksit oranıyla düzensiz bir değişim gösterdiği belirlenmiş olup en yüksek cam kararlılık değeri 102°C olarak molce %20 sodyum oksit içeren camda tespit edilmiştir.
- 3) Camların ortalama yoğunluğunun artan sodyum oksit oranıyla düştüğü, molar hacmin ise yükseldiği ve buna bağlı olarak cam yapısının daha az yoğun hale geldiği belirlenmiştir. Yapıya katılan sodyum oksit miktarının artmasıyla oksijen molar hacminin yükseldiği ve oksijen paketlenme yoğunluğunun düştüğü tespit edilmiş olup camın ağ yapısının serbestleştiği belirlenmiştir.
- 4) Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucunda ağ yapısını oluşturan üçgensel çift piramit TeO₄ birimlerinin artan sodyum oksit oranıyla üçgensel piramit TeO₃ birimlerine dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu dönüşüm ile birlikte ağ yapısını oluşturan birimler arasındaki Te—O—Te bağlantılarının koparak yapıda bağ yapmayan oksijen miktarının arttığı ve ağ yapısının parçalandığı tespit edilmiştir.
- 5) Molce %5-15 Na₂O içeren numunelerde denge fazlarının α-TeO₂ ve Na₂Te₄O₉ olduğu tespit edilmiş olup %0-20 mol Na₂O aralığında tespit edilen “α-TeO₂ +

$\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{sıvı}$ ötektik reaksiyonunun onset sıcaklığı $477 \pm 2^\circ\text{C}$ ve pik sıcaklığı $484 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Ötektik reaksiyon onset sıcaklığının literatürdeki faz diyagramında belirtilenden yüksek olduğu, likidüs reaksiyonunu temsil eden piklerin pik sıcaklıklarının ise faz diyagramı ile uyumlu bir değişim gösterdiği belirlenmiştir.

- 6) Literatürde $8\text{TeO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ olarak adlandırılan ve %0-20 mol Na_2O bileşim aralığında $335 \pm 5^\circ\text{C}$ 'nin altında kararlı olduğu belirtilen ara bileşiğin faz dengeleri açısından incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Molce %5-15 Na_2O içeren numunelere ilk kristalizasyon pik sıcaklıkları üzerinde yapılan ısı işlemler sonrası molce %7,5, %10 ve %15 Na_2O içeren numunelerin yapısında $\delta\text{-TeO}_2$ fazının varlığı tespit edilmiş olup molce %5 Na_2O içeren numunenin yapısında $\delta\text{-TeO}_2$ fazının bulunmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar ve literatürdeki veriler ışığında $8\text{TeO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ olarak adlandırılan ara bileşiğin TeO_2 'in yarıkararlı bir polimorfu olan $\delta\text{-TeO}_2$ fazı olduğu tespit edilmiş olup tellür oksite molce %5'ten fazla sodyum oksitin ilavesiyle amorf fazdan kristallendirilebildiği tespit edilmiştir.
- 7) Molce %20 Na_2O içeren numunenin yapısında sadece $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ fazının kararlı olduğu belirlenmiş olup bu fazın ergime reaksiyonunun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla 487°C ve 491°C olarak tespit edilmiştir.
- 8) Molce %25 ve %30 Na_2O içeren numunelerdeki denge fazlarının $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ve $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ olduğu belirlenmiş olup %20-33 mol Na_2O bileşim aralığında " $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{sıvı}$ " ötektik reaksiyonunun onset sıcaklığı $420 \pm 4^\circ\text{C}$ ve pik sıcaklığı $427 \pm 3^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tespit edilen ötektik onset ve likidüs pik sıcaklıklarının literatürdeki faz diyagramından yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
- 9) Molce %33-45 mol Na_2O bileşim aralığında $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ve Na_2TeO_3 fazlarının ısı dengede bulunduğu tespit edilmiştir. Isıl işlemler sonrası ısı analiz sonuçlarında gözlemlenen ve " $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{sıvı}$ " ötektik reaksiyonunun pik sıcaklığı $429 \pm 5^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. %33-45 mol Na_2O bileşim aralığının ötektik üstü bölgesinde (%38-45 mol Na_2O) tespit edilen likidüs reaksiyonu pik sıcaklıklarının ise literatürdeki faz diyagramı ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.
- 10) Molce %40-45 mol Na_2O içeren numunelerin ısı analiz sonuçlarında ötektik ve likidüs reaksiyonlarının arasında ortak sıcaklıkta bir endotermik pik tespit edilmiştir. Literatürde tanımlanmamış olan bu reaksiyonun onset ve pik sıcaklıkları sırasıyla, $527 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $535 \pm 4^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışma

kapsamında molce %45'ten fazla Na_2O içeren numunelerin üretiminde sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanmaması sebebiyle, tespit edilen endotermik pikin temsil ettiği reaksiyon tanımlanamamıştır..

- 11) TeO_2 - Na_2O ikili sisteminde tespit edilen ara bileşiklerin neme duyarlı olduğu ve hava atmosferinde bekletilen numunelerin yapısında zaman bağlı olarak ara bileşiklerin hidrat formlarının olduğu gözlemlenmiştir.
- 12) Molce %50-70 Na_2O içeren numunelerin geleneksel ergitme döküm tekniği ile üretiminde hammadde olarak kullanılan Na_2CO_3 'ın kalsinasyonunun tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple %50-70 mol Na_2O bileşim aralığında faz dengelerinin incelenmesi gerçekleştirilememiştir. TeO_2 - Na_2O sistemi için literatürde ilk defa gözlemlenen bu durumun numune üretiminde kullanılan ergitme sıcaklığının (750 - 800°C) yüksek oranlardaki sodyum karbonatın ısıl parçalanması için yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 13) Sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanması amacıyla aşamalı ergitme-döküm tekniği ile molce %50-70 Na_2O içeren numuneler üretilmiştir. Aşamalı ergitme-döküm tekniği ile üretilmiş ve ısıl işlem uygulanmış numunelerin yapısında Na_2CO_3 'ın varlığı gözlemlenmiş olup aşamalı ergitme-döküm tekniğinin sodyum karbonatın kalsinasyonunun tamamlanması için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Bu sebeple elde edilen numunelerde denge fazlarının incelenmesi gerçekleştirilememiştir. Bunun yanı sıra numunelerin yapısında tespit edilen Na_4TeO_5 fazının sahip olduğu stokiometrik sodyum oksit oranı göz önüne alınarak aşamalı ergitme-döküm tekniğinin sodyum karbonatın kalsinasyonunu daha verimli hale getirdiği ve buna bağlı olarak numunelerin yapısına daha fazla sodyum oksitin katıldığı belirlenmiştir.
- 14) Organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile %50-70 mol Na_2O bileşim aralığında numuneler üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, oksidasyon işlemi sırasında çözelti de bulunan klor iyonlarının sıcaklık etkisiyle uzaklaşması sağlanamamış olup, çözeltideki sodyum iyonları ile sodyum klorür oluşturduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, organik-inorganik yapısal tuzaklama tekniği ile üretilen numunelerde TeO_2 - Na_2O sisteminde denge fazlarının tespiti gerçekleştirilememiştir.

TeO₂-Na₂O ikili sistemine ait faz diyagramının literatürde tanımlanmamış yüksek oranda sodyum oksit içeren bölgesinde (≥ 50 mol Na₂O) faz dengelerinin incelenmesi için sodyum oksit kaynağı olarak farklı bir hammaddenin kullanılması ve numune üretiminin kontrollü atmosferde gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Morris, S. ve Ballato, J.**, (2013). Molten-core fabrication of novel optical fibers, *American Ceramic Society Bulletin*, 92, 4.
- [2] **Mitschke, F.** (2009). *Fiber Optics: Physics and Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [3] **Roessner, D., Carr, R., Feller, I., McGeary, M. ve Newman, N.**, (1998). The Role of NSF's Support of Engineering in Enabling Technological Innovation Phase II, *SRI International*.
- [4] **Url-1** < <http://www.thefoa.org/tech/fo-or-cu.htm> >, alındığı tarih 20.04.2013
- [5] **Downing, J.N.**, (2005). *Fiber Optic Communications*, Thomson Delmar Learning, New York.
- [6] **Tanabe, S., Hanada, T., Watanabe, M., Hayashi, T. ve Soga, N.**, (1995). Optical properties of Dy^{3+} doped low phonon energy glasses for 1.3mm optical amplifiers, *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2917-2922.
- [7] **Yamane, M. ve Asahara, Y.**, (2000). *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [8] **Bansal, N.P. ve Doremus, R.H.**, (1986). *Handbook of Glass Properties*, Academic Press, New York.
- [9] **Tanabe, S.**, (2006). Optical Properties and Local Structure of Rare-Earth Doped Amplifier for Broadband Telecommunication, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 675-679.
- [10] **Weber, M.J.**, (1967). Probabilities for radiative and nonradiative decay Er^{+} in LaF_3 , *Physical Review*, 157, 262-272.
- [11] **Weber, M.J.**, (2002). *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton
- [12] **Wang, J., Vogel, E.M. ve Snitzer, E.**, (1994). Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices, *Optical Materials*, 3, 187-203.
- [13] **El-Mallawany, R.A.H.**, (2002). *Tellurite Glasses Handbook*, CRC Press, Boca Raton.
- [14] **Çelikkilek, M., Ersundu, A.E., Solak, N. ve Aydın, S.**, (2011). Crystallization Kinetics of the Tungsten-Tellurite Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 88-95.
- [15] **Çelikkilek, M., Ersundu, A.E., Solak, N. ve Aydın, S.**, (2011). Investigation on Thermal and Microstructural Characterization of the TeO_2-WO_3 System, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5646-5654.

- [16] **Babu, S.S., Jang, K., Cho, E.J., Lee, H. ve Jayasankar, C.K.,** (2007). Thermal, Structural And Optical Properties of Eu^{3+} -Doped Zinc-Tellurite Glasses.
- [17] **Tincher, B., Massera, L., Petit, L. ve Richardson K.,** (2010). Viscosity properties of tellurite-based glasses, *Material Research Bulletin*, 45, 1861-1865.
- [18] **Desirena, H., Schülzgen, A., Sabet, S., Ramos-Ortiz, G., de la Rosa, E. ve Peyghambarian, N.,** (2009). Effect of alkali metal oxides R_2O ($\text{R}=\text{Li, Na, K, Rb and Cs}$) and network intermediate MO ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ba and Pb}$) in tellurite glasses, *Optical Materials*, 31, 784-789.
- [19] **Zhu, D., Zhou, W., ve Ray, C.S.,** (2001). A new crystalline phase ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8\text{TeO}_2$) in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system, *Journal of Materials science Letters*, 20, 1961-1963.
- [20] **Holland, D., Bailey, J., Ward, B., Turner P., Tierney, P. ve Dupree, R.,** (2005). ^{125}Te and ^{23}Na NMR investigation of the structure and crystallization of sodium tellurite glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 27, 16-17.
- [21] **Shelby, J.E.,** (2005). *Introduction to glass science and technology*, 2nd Edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [22] **Doremus, R.H.,** (1994). *Glass science*, 2nd Editon, John Wiley & Sons Inc, New York.
- [23] **Çelikkilek, M., Ersundu, A.E. ve Aydın, S.,** (2012). Crystallization Kinetics of Amorphous Materials, *Advances in Crystallization Processes*, Yitzhak Mastai (Ed.), InTech.
- [24] **Vogel, W.,** (1994). *Glass chemistry*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin.
- [25] **Rao, K.J.,** (2002). *Structural chemistry of glasses*, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam.
- [26] **Schmelzer, J.W.P. ve Gutzow, I.S.,** (2011), *Glasses and the glass transition*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [27] **Lewis, M.H.,** (1989). *Glasses and glass-ceramics*, Chapman and Hall, London.
- [28] **Ersundu, A.E., Çelikkilek, M. ve Aydın, S.,** (2012), Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 containing tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 641-647.
- [29] **Çelikkilek, M., Karaduman, G., Ersundu, A.E., Solak, N., Tatar, D. ve Aydın, S.,** (2010). Microstructural and thermal characterization of the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system, *Materialy Ceramiczne / Ceramic Materials*, 62, 4, 556-559.
- [30] **Ersundu, A.E., Çelikkilek, M., Solak, N. ve Aydın, S.,** (2011). Glass formation area and characterization studies in the $\text{CdO-WO}_3\text{-TeO}_2$ ternary system, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2775-2781.

- [31] **Ersundu, A.E., Karaduman, G., Çelikkilek, M., Solak, N. ve Aydın, S.,** (2010). Effect of rare-earth dopants on the thermal behavior of tungsten-tellurite glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 508, 266-272.
- [32] **Karaduman, G., Ersundu, A.E., Çelikkilek, M., Solak, N. ve Aydın, S.,** (2012). Phase equilibria and glass formation studies in the $(1-x)\text{TeO}_2$ - $x\text{CdO}$ ($0,05 \leq x \leq 0,33\text{mol}$) system, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 603-610.
- [33] **Ersundu, A.E., Karaduman, G., Çelikkilek, M., Solak, N. ve Aydın, S.,** (2010). Stability of the δ - TeO_2 phase in the binary and ternary TeO_2 glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 3087-3092.
- [34] **Yardımcı, D., Çelikkilek, M., Ersundu, A.E. ve Aydın, S.,** (2013). Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO_2 - B_2O_3 system, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 999-1016.
- [35] **Kavaklıoğlu, K.B., Çelikkilek, M., Ersundu A.E. ve Aydın, S.,** (2012). Phase Equilibria and glass formation studies in the TeO_2 - Na_2O system, *Materials Science and Technology Conference 2012*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- [36] **Kavaklıoğlu, K.B., Çelikkilek, M., Ersundu A.E. ve Aydın, S.,** (2012). Thermal behavior and non-isothermal kinetic studies of lithium-tellurite glasses, *16th International Metallurgy and Materials Congress-IMMC'12*, Istanbul, Turkey
- [37] **Kavaklıoğlu, K.B., Celayir, U., Jadidi, P., Saraçoğlu, K., Ceren, M., Gönülhan, B., Ersundu, A.E., Çelikkilek, M., Solak, N. ve Aydın, S.,** (2011). Glasses of TeO_2 - ZnO system for fiber-optic applications, *2nd International Ceramic, Glass, Porcelain, Glaze and Pigment Congress-SERES'11*, Istanbul, Turkey.
- [38] **McLaughlin, J.C., Tagg, S.L. ve Zwanziger, J. W.,** (2001). The Structure of Alkali Tellurite Glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, B, 105, 67-75.
- [39] **Himei, Y., Miura, Y., Nanba T. ve Osaka, A.,** (1997). X-ray photoelectron spectroscopy of alkali tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211, 64-71.
- [40] **Heo, J., Lam,D., Sigel, G.H.Jr., Mendoza, E.A. ve Hensley, D.A.,** (1992). Spectroscopic Analysis of the Structure and Properties of Alkali Tellurite Glasses, *Journal of American Ceramic Society*, 75, 2, 277-18.
- [41] **Shen, S.X., Jha, A., Liu, X.B., Naftaly, M., Bindra, K., Bookey, H.J. ve Kar, A.K.,** (2002). Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics, *Journal of American Ceramic Society*, 85, 1391-1395.
- [42] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B. Ve Chagraoui, A.,** (1999). New investigations within the TeO_2 - WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, 34, 4285-4292.

- [43] **Massalski, T.B., (Ed.),** (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, ASM International, Metals Park, Ohio.
- [44] **Troitskii B.P., Yakhkind, A.K. ve Martyshchenko, N.S.,** (1967). *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 3, 4, 741.
- [45] **Tagg, S.L., Huffman, J.C., ve Zwanziger, J.W.,** (1994). Crystal Structure and Sodium Environments in Sodium Tetatellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and Sodyum Tellurite, Na_2TeO_3 , by X-ray Crystallography and Sodium-23 NMR, *Chem. Mater.*, 6, 1884-1889.
- [46] **Šantić, A., Moguš-Milanković, A., Furić, K., Rajić-Linarić, M., Ray, C.S. ve Day, D.,** (2008). Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses, *CROATICA CHEMICA ACTA CCACAA*, 81, 4, 559-567.
- [47] **Tagg, S.L., Youngmen, R.E. ve Zwanziger, J.W.,** (1995). The Structure of Sodium Tellurite Glasses: Sodium Cation Environments from Sodium-23 NMR, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5111-5116.
- [48] **El-Mallawany, R. ve Ahmed, I.A.,** (2008). Thermal properties of multicomponent tellurite glass, *Journal of Materials Science*, 43, 5131-5138.
- [49] **Sekiya, T., Mochida, N., Ohtsuka, A. ve Tonokawa, M.,** (1992). Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{-TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144, 128-144.
- [50] **Kalampounias, A.G. ve Boghosian, S.,** (2012). Distribution of tellurite polymorphs in the $x\text{M}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Cs and Rb) binary glasses using Raman spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 59, 18-22.
- [51] **Tatar, D., Özen, G., Erim. ve Öveçoğlu, M.L.,** (2010). Raman characterizations and structural properties of the binary $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-CdF}_2$ and ternary $\text{TeO}_2\text{-CdF}_2\text{-WO}_3$ glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 797-807.
- [52] **Blanchandin, S., Thomas, P., Marchet, P., Champarnaud-Mesjard, J.C. ve Frit, B.,** (1999). Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO_2 -rich part of the $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1785-1788.
- [53] **Rys, M. ve Müller, M.,** (2010). Thermal analysis of the Na_2O -rich concentration region of the quasi-binary system $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, *Thermochimica Acta*, 502, 8-13.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Kutlu Berkay Kavaklıoğlu
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 23.02.1988
E-Posta: kavakliogluk@itu.edu.tr
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yayın Listesi:

- Kavaklıoğlu K.B., Celayir U., Jadidi P., Saraçoğlu K., Ceren M., Gönülhan B., Ersundu A.E., Çelibilek M., Solak N., Aydın S., “Glasses of TeO₂-ZnO System for Fiber-optic Applications”, II. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi – Seres’11, Eskişehir, Türkiye, 2011
- Kavaklıoğlu K.B., Çelibilek M., Ersundu A.E., Aydın S., “Thermal Behavior and Non-isothermal Kinetic Studies of Lithium-tellurite Glasses”, 16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi – IMMC’12, İstanbul, Türkiye, 2012
- Can F., Ergeneman M., Ereke M., Topçu M., Atabay O., Kavaklıoğlu K.B., ”Kompozit Malzeme Şasili Güneş Arabası için Şasi Destek Elemanlarının Optimizasyonu”, 6. Otomotiv Teknolojileri Kongresi – OTEKON 2012, Bursa, Türkiye, 2012

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Kavaklıoğlu K.B., Çelibilek M., Ersundu A.E., Aydın S., “Phase Equilibria and Glass Formation Studies in the TeO₂-Na₂O System”, Materials Science and Technology Conference 2012, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2012