

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂ – WO₃ SİSTEMİNİN
TERMAL ve MİKROYAPISAL İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Miray ÇELİKBİLEK**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

TEMMUZ 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂ – WO₃ SİSTEMİNİN
TERMAL ve MİKROYAPISAL İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Miray ÇELİKBİLEK
(506071226)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Temmuz 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Temmuz 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süheyla AYDIN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gönül ÖZEN (İTÜ)
Doç. Dr. Sabahattin GÜRMEN (İTÜ)**

TEMMUZ 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince tüm kalbiyle paylaştığı sevgisi, hoşgörüsü ve çok kıymetli deneyimleri ile bana en anlamlı desteği veren, yalnızca son yılımda değil lisans öğrenimimin başından beri üzerimdeki büyük emeği için kendisine minnettar olduğum çok sevgili ve değerli hocam Prof.Dr. Süheyla AYDIN'a,

Bilgi birikimine ve çalışkanlığına hayranlık duyduğum, çalışmalarım süresince sonsuz sabrı ve anlayışı ile beni dinleyen, cesaretlendiren ve yol gösteren, tespitleriyle rotamı belirlememi sağlayan çok sevgili ve değerli abim, hocam Yrd.Doç.Dr. Nuri SOLAK'a,

Birlikte çalışmaya başladığımız ilk günden bu yana hergün bir öncekinden daha anlayışlı ve sabırlı hale gelen, gerçekten problem olan ya da benim öyle olduğunu sandığım her konuda yaptığım uzun ve telaşlı konuşmalarımı bıkmadan dinleyen ve sorunları çözmeye çalışan, yardım etmekten vazgeçmeyen, birlikte çalıştığım, aynı odayı paylaştığım, çok sevgili ve değerli arkadaşım Araş.Gör. A.Erçin ERSUNDU'ya,

Yüksek lisans öğrenimime aynı zamanda başladığım, hergün birlikte anlamaya ve başarmaya çalışarak koca bir senenin her gününü keyifle paylaştığım, sakin ve sabırlı karakteriyle bende eksik olan tarafı tamamlayan, çok sevgili ve değerli arkadaşım Günkut KARADUMAN'a,

Lisans öğrenimimde olduğu gibi, yüksek lisansım boyunca da, okula hergün heyecan ve mutluluk gelip aynı şekilde ayrılıyor olmamda en büyük pay sahibi olan, benim için herbirinin yeri ve anlamı çok büyük olan, çok sevgili ve değerli tüm arkadaşlarıma,

Yaşamım boyunca varlıkları en büyük desteğim olan, bana verdikleri büyük sevgi ve emek için minnettar olduğum, çok sevgili ve değerli aileme,

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince, 108M077 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimle...

Temmuz 2009

Miray ÇELİKBİLEK

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TELLÜRİT CAMLAR	3
2.1 Tellür Oksit (TeO_2)	4
2.2 Tellürit Camlar	5
2.3 $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ Sistemi	8
3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	11
3.1 Termal Karakterizasyon	11
3.1.1 Termal karakterizasyon cihazları	12
3.1.1.1 Termogravimetrik analiz cihazı	12
3.1.1.2 Diferansiyel termal analiz cihazı.....	12
3.1.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre	13
3.1.2 Termal karakterizasyon yöntemleri	14
3.1.2.1 İzotermal analiz yöntemleri.....	14
3.1.2.2 Non-izotermal analiz yöntemleri.....	17
3.2 Yapısal Karakterizasyon.....	19
3.2.1 X-ışınları difraktometresi.....	19
3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu	23
4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1 Numunelerin Hazırlanması	29
4.2 Numunelerin Termal Karakterizasyonu	30
4.3 Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu	31
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve YORUMLAR.....	33
5.1 TW2 ($0,98\text{TeO}_2 - 0,02 \text{WO}_3$) Numunesi	33
5.1.1 TW2 numunesinin termal karakterizasyonu.....	33
5.1.2 TW2 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	35
5.1.3 TW2 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu	36
5.2 TW3 ($0,97\text{TeO}_2 - 0,03 \text{WO}_3$) Numunesi	37
5.2.1 TW3 numunesinin termal karakterizasyonu.....	37
5.2.2 TW3 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	39
5.2.3 TW3 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu	40
5.3 TW4 ($0,96\text{TeO}_2 - 0,04 \text{WO}_3$) Numunesi	41
5.3.1 TW4 numunesinin termal karakterizasyonu.....	41
5.3.2 TW4 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	42
5.3.3 TW4 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu	43
5.4 TW5 ($0,95\text{TeO}_2 - 0,05 \text{WO}_3$) Numunesi	45
5.4.1 TW5 numunesinin termal karakterizasyonu.....	45
5.4.2 TW5 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	47
5.4.3 TW5 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu	48
5.5 TW10 ($0,90\text{TeO}_2 - 0,10 \text{WO}_3$) Numunesi	49

5.5.1 TW10 numunesinin termal karakterizasyonu.....	50
5.5.2 TW10 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	51
5.5.3 TW10 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	52
5.6 TW15 (0,85TeO ₂ – 0,15 WO ₃) Numunesi	54
5.6.1 TW15 numunesinin termal karakterizasyonu.....	55
5.6.2 TW15 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	56
5.6.3 TW15 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	57
5.7 TW20 (0,80TeO ₂ – 0,20 WO ₃) Numunesi	59
5.7.1 TW20 numunesinin termal karakterizasyonu.....	60
5.7.2 TW20 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	61
5.7.3 TW20 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	62
5.8 TW25 (0,75TeO ₂ – 0,25 WO ₃) Numunesi	64
5.8.1 TW25 numunesinin termal karakterizasyonu.....	65
5.8.2 TW25 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	66
5.8.3 TW25 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	67
5.9 TW30 (0,70TeO ₂ – 0,30 WO ₃) Numunesi	68
5.9.1 TW30 numunesinin termal karakterizasyonu.....	69
5.9.2 TW30 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	70
5.9.3 TW30 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	71
5.10 TW40 (0,60TeO ₂ – 0,40 WO ₃) Numunesi	73
5.10.1 TW40 numunesinin termal karakterizasyonu.....	73
5.10.2 TW40 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	75
5.10.3 TW40 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	75
5.11 TW60 (0,40TeO ₂ – 0,60 WO ₃) Numunesi	76
5.11.1 TW60 numunesinin termal karakterizasyonu.....	76
5.11.2 TW60 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	78
5.11.3 TW60 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	79
5.12 TW80 (0,20TeO ₂ – 0,80 WO ₃) Numunesi	80
5.12.1 TW80 numunesinin termal karakterizasyonu.....	80
5.12.2 TW80 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu.....	82
5.12.3 TW80 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu.....	83
6. SONUÇLAR ve İRDELEMELER.....	85
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR.....	101

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TW2	: (0,98TeO ₂ – 0,02 WO ₃)
TW3	: (0,97TeO ₂ – 0,03 WO ₃)
TW4	: (0,96TeO ₂ – 0,04 WO ₃)
TW5	: (0,95TeO ₂ – 0,05 WO ₃)
TW10	: (0,90TeO ₂ – 0,10 WO ₃)
TW15	: (0,85TeO ₂ – 0,15 WO ₃)
TW20	: (0,80TeO ₂ – 0,20 WO ₃)
TW25	: (0,75TeO ₂ – 0,25 WO ₃)
TW30	: (0,70TeO ₂ – 0,30 WO ₃)
TW40	: (0,60TeO ₂ – 0,40 WO ₃)
TW60	: (0,40TeO ₂ – 0,60 WO ₃)
TW80	: (0,20TeO ₂ – 0,80 WO ₃)
<i>T_g</i>	: Cam geçiş sıcaklığı
<i>T_c</i>	: Kristalizasyon onset sıcaklığı
<i>T_p</i>	: Kristalizasyon pik sıcaklığı
<i>T_e</i>	: Ötektik onset sıcaklığı
<i>T_m</i>	: Ötektik pik sıcaklığı
<i>T_{liq}</i>	: Likidüs sıcaklığı
<i>T_{pt}</i>	: Faz dönüşüm sıcaklığı
V_F	: Serbest Hacim
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Tellür Oksitin (TeO_2) Genel Özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : Tungsten Oksitin (WO_3) Genel Özellikleri.....	6
Çizelge 3.1 : Farklı Kristallenme Mekanizmaları için n ve m Değerleri.....	16
Çizelge 3.2 : Optik Mikroskop ve Elektron Mikroskobu Karşılaştırması.....	24
Çizelge 4.1 : Deneylerde Kullanılan Bileşimler için Gerekli Toz Miktarları.....	29
Çizelge 5.1 : TW2 Numunesi için DTA Sonuçları.....	35
Çizelge 5.2 : TW3 Numunesi için DTA Sonuçları.....	39
Çizelge 5.3 : TW4 Numunesi için DTA Sonuçları.....	42
Çizelge 5.4 : TW5 Numunesi için DTA Sonuçları.....	47
Çizelge 5.5 : TW10 Numunesi için DTA Sonuçları.....	51
Çizelge 5.6 : TW15 Numunesi için DTA Sonuçları.....	56
Çizelge 5.7 : TW20 Numunesi için DTA Sonuçları.....	61
Çizelge 5.8 : TW25 Numunesi için DTA Sonuçları.....	66
Çizelge 5.9 : TW30 Numunesi için DTA Sonuçları.....	70
Çizelge 5.10 : TW40 Numunesi için DTA Sonuçları.....	74
Çizelge 5.11 : TW60 Numunesi için DTA Sonuçları.....	78
Çizelge 5.12 : TW80 Numunesi için DTA Sonuçları.....	82
Çizelge 6.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları.....	86
Çizelge 6.2 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları.....	88
Çizelge 6.3 : Döküm Sonrası Cam Yapan Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları.....	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sıcaklık – Spesifik Hacim Eğrisi.....	4
Şekil 2.1 : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ Faz Diyagramı	8
Şekil 3.1 : Termal Analiz Termogramı.....	11
Şekil 3.2 : Diferansiyel Termal Analiz Cihazının Şematik Gösterimi.....	13
Şekil 3.3 : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazının Şematik Gösterimi.....	14
Şekil 3.4 : $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ değişimi.....	16
Şekil 3.5 : $\ln k - 1/T$ değişimi.....	17
Şekil 3.6 : $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln \beta$ değişimi.....	18
Şekil 3.7 : $\ln[T_p^2/\beta^n] - 1/T_p$ değişimi	18
Şekil 3.8 : Elektromanyetik Spektrum.....	19
Şekil 3.9 : X-Işınlarının Üretimi.....	19
Şekil 3.10 : XRD Çalışma Mekanizması.....	20
Şekil 3.11 : X-Işınlarının Atomik Düzlemlerden Difraksiyonu.....	21
Şekil 3.12 : Yapıcı ve Yıkıcı Girişim.....	22
Şekil 3.13 : Elektron Demeti Numune Etkileşimi.....	23
Şekil 3.14 : Taramalı Elektron Mikroskopunun Şematik Görünümü.....	24
Şekil 3.15 : Elektron Demeti ve Numune Etkileşimi.....	25
Şekil 4.1 : Deney Düzeneği.....	30
Şekil 4.2 : PerkinElmer™ Diamond TG/DTA Cihazı	31
Şekil 4.3 : Örnek DTA Termogramı.....	31
Şekil 4.4 : Bruker™ AXSD8 Advanced XRD Cihazı	32
Şekil 4.5 : JEOL™ JSM 5410 SEM Cihazı	32
Şekil 5.1 : Döküm Sonrası TW2 Numunesinin Fotoğrafı.....	33
Şekil 5.2 : Döküm Sonrası TW2 Numunesinin DTA Sonucu.....	34
Şekil 5.3 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin DTA Sonucu.....	34
Şekil 5.4 : Döküm Sonrası Elde Edilen ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	35
Şekil 5.5 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x, d)5000x.....	36
Şekil 5.6 : Döküm Sonrası TW3 Numunesinin Fotoğrafı.....	37
Şekil 5.7 : Döküm Sonrası TW3 Numunesinin DTA Sonucu.....	38
Şekil 5.8 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin DTA Sonucu.....	38
Şekil 5.9 : Döküm Sonrası Elde Edilen ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	39
Şekil 5.10 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x, d)5000x.....	40
Şekil 5.11 : Döküm Sonrası TW4 Numunesinin Fotoğrafı.....	41
Şekil 5.12 : Döküm Sonrası TW4 Numunesinin DTA Sonucu.....	41
Şekil 5.13 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin DTA Sonucu.....	42

Şekil 5.14 : Döküm Sonrası Elde Edilen, 430 °C’de ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	43
Şekil 5.15 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x, d)3500x.....	44
Şekil 5.16: 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x.....	45
Şekil 5.17 : Döküm Sonrası TW5 Numunesinin Fotoğrafı.....	45
Şekil 5.18 : Döküm Sonrası TW5 Numunesinin DTA Sonucu.....	46
Şekil 5.19 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin DTA Sonucu.....	46
Şekil 5.20 : Döküm Sonrası Elde Edilen, 430 °C’de ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	47
Şekil 5.21 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x.....	48
Şekil 5.22 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b)200x, c)1000x, d)2000x.....	49
Şekil 5.23 : Döküm Sonrası TW10 Numunesinin Fotoğrafı.....	49
Şekil 5.24 : Döküm Sonrası TW10 Numunesinin DTA Sonucu.....	50
Şekil 5.25 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin DTA Sonucu.....	51
Şekil 5.26 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	52
Şekil 5.27 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x.....	53
Şekil 5.28 : 490 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 3500x.....	53
Şekil 5.29 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x.....	54
Şekil 5.30 : Döküm Sonrası TW15 Numunesinin Fotoğrafı.....	54
Şekil 5.31 : Döküm Sonrası TW15 Numunesinin DTA Sonucu.....	55
Şekil 5.32 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin DTA Sonucu.....	56
Şekil 5.33 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	57
Şekil 5.34 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri a)200x, b) 500x, c) 1000x.....	58
Şekil 5.35 : 490 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 2000x, d) 5000x.....	58
Şekil 5.36 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x.....	59
Şekil 5.37 : Döküm Sonrası TW20 Numunesinin Fotoğrafı.....	60
Şekil 5.38 : Döküm Sonrası TW20 Numunesinin DTA Sonucu.....	60
Şekil 5.39 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin DTA Sonucu.....	61
Şekil 5.40 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	62
Şekil 5.41: 430°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 3500x.....	63
Şekil 5.42 : 490°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x.....	63

Şekil 5.43 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x.....	64
Şekil 5.44 : Döküm Sonrası TW25 Numunesinin Fotoğrafi.....	64
Şekil 5.45 : Döküm Sonrası TW25 Numunesinin DTA Sonucu.....	65
Şekil 5.46 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin DTA Sonucu.....	66
Şekil 5.47 : 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları	67
Şekil 5.48 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin SEM Görüntüsü (200x).....	67
Şekil 5.49 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x.....	68
Şekil 5.50 : Döküm Sonrası TW30 Numunesinin Fotoğrafi.....	68
Şekil 5.51 : Döküm Sonrası TW30 Numunesinin DTA Sonucu.....	69
Şekil 5.52 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin DTA Sonucu.....	70
Şekil 5.53 : 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları.....	71
Şekil 5.54 : 430°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 1000x, c) 5000x.....	72
Şekil 5.55 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x.....	72
Şekil 5.56 : Döküm Sonrası TW40 Numunesinin Fotoğrafi.....	73
Şekil 5.57 : Döküm Sonrası TW40 Numunesinin DTA Sonucu.....	73
Şekil 5.58 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin DTA Sonucu.....	74
Şekil 5.59 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin XRD Sonucu.....	75
Şekil 5.60 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d)5000x.....	76
Şekil 5.61 : Döküm Sonrası TW60 Numunesinin Fotoğrafi.....	76
Şekil 5.62 : Döküm Sonrası TW60 Numunesinin DTA Sonucu.....	77
Şekil 5.63 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin DTA Sonucu.....	78
Şekil 5.64 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin XRD Sonucu.....	79
Şekil 5.65 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d)5000x.....	79
Şekil 5.66 : Döküm Sonrası TW80 Numunesinin Fotoğrafi.....	80
Şekil 5.67 : Döküm Sonrası TW80 Numunesinin DTA Sonucu.....	81
Şekil 5.68 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin DTA Sonucu.....	81
Şekil 5.69 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin XRD Sonucu.....	82
Şekil 5.70 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin SEM Görüntüleri a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d)5000x.....	83
Şekil 6.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu.....	86
Şekil 6.2 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu.....	87

Şekil 6.3 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonucu.....	89
Şekil 6.4 : 490 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonucu.....	90
Şekil 6.5 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonucu.....	91
Şekil 6.6 : TeO ₂ – WO ₃ Faz Diyagramı.....	93
Şekil 6.7 : Döküm Sonrası Cam Yapan Numunelerin Makro Fotoğrafları a) $x = 0,10$, b) $x = 0,15$, c) $x = 0,20$, d) $x = 0,25$, e) $x = 0,30$	95
Şekil 6.8 : Değişen WO ₃ Konsantrasyonunun ΔT Değerine Etkisi.....	96
Şekil 6.9 : Değişen WO ₃ Konsantrasyonunun T_g ve T_c Değerlerine Etkisi.....	97

TeO₂ – WO₃ SİSTEMİNİN TERMAL ve MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

ÖZET

Tellürit camlar, düşük fonon enerjisi, yüksek kırıcılık indeksi, düşük saçılma değeri, düşük cam geçiş ve ergime sıcaklığı, iyi derecede kızılötesi geçirgenliği gibi üstün özelliklerinin sağladığı yüksek optik homojenlik ve yüksek optik güç kapasitesi dolayısıyla; optik veri depolamada, lazerlerde, sensörlerde ve spektroskopik uygulamalarda kullanılmaktadır. TeO₂ koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma özelliği yoktur. Şebeke yapısını bozan, ağır metal oksitler gibi, ikincil bir bileşiğin az miktarda ilavesi ile cam yapabilmektedir. İyi bir bağ kırıcı olan WO₃ bu özelliğinden dolayı, sistemde bağ kırıcı olarak tercih edilmiştir.

Bu çalışmada, TeO₂ – WO₃ sisteminde dengede olan fazların tespiti, sistemin termodinamik ve mikroyapısal incelemesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, TeO₂ – WO₃ ikili sisteminin camsı bölgeleri tespit edilerek, lazer ve optik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulan nadir toprak elementleriyle katkılандırılmış tellür esaslı üçlü sistemlerin optik karakterizasyonu konulu çalışmalar için bir temel oluşturulmuştur. Literatürde daha önce bu sistemle ilgili sınırlı bileşimler için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu çalışmada, geniş bileşim aralığında sistematik olarak gerçekleştirilen termal ve mikroyapısal incelemeler ile literatürdeki veriler arasındaki farklılıkların giderilmesi ve mevcut faz diyagramında iyileştirmeler yapılması hedeflenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, farklı bileşimler; (1-x) TeO₂ – x WO₃ formülü gereğince $x = 0,02 - 0,80$ mol yüzdesi aralığında hazırlanmıştır. Bu amaçla, yüksek saflıktaki tozlar, belirlenen bileşim gereğince, agat havan içerisinde homojen olarak karıştırılmıştır. Platin potalar içerisine yerleştirilen karışımlar, 750°C'deki fırında, 30 dakika boyunca bekletilmiş ve fırından alındıktan sonra suda su verilerek soğutulmuştur. Döküm sonrası elde edilen numunelerin, termal karakterizasyonu diferansiyel termal analiz cihazı (DTA) ile yapılmıştır. Elde edilen DTA sonuçları ışığında, kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde, 430 – 490 – 550 °C sıcaklıkları ortak ısıtım işlem değerleri olarak belirlenmiş ve numunelere 24 saat ısıtım işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmaları sağlanmıştır. Isıtım işlemli numunelerin termal analiz işlemleri tekrarlanmış, faz ve mikroyapı incelemeleri ise XRD ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece, sistemde dengede olan fazlar tespit edilerek faz diyagramı oluşturulmuştur.

Döküm sonrası elde edilen numunelerden $0,10 \leq x \leq 0,30$ bileşimlerinin, uygulanan soğutma koşullarında cam yaptığı tespit edilmiştir. Isıtım işlemli numunelere yapılan faz ve mikroyapı analizlerine göre; 430 °C'de, camsı matris içerisinde α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik γ -TeO₂ fazlarının kristallendiği, 490 °C'de, γ -TeO₂ fazının α -TeO₂'ye dönüşerek yok olduğu ve ortorombik WO₃ fazının oluştuğu, 550 °C'de ise, yapıda α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sıvı $\rightarrow \alpha$ -TeO₂ (paratellürit) + ortorombik WO₃ dönüşümüne ait ötektik reaksiyon onset sıcaklık değeri 617 ± 3 °C olarak ve WO₃'ün

ortorombik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümünü temsil eden faz dönüşüm reaksiyonu onset sıcaklık değeri ise 743 °C olarak tespit edilmiştir.

THERMAL and MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION of TeO_2 – WO_3 SYSTEM

SUMMARY

Tellurite based glasses have been investigated extensively due to their relative low-phonon energy, high refractive index, low glass transition and melting temperature and good infrared transmissivity. Owing to these numerous properties, tellurite glasses are preferable as host materials for some infrared and infrared to visible upconversion applications in optical data storage, lasers, sensors and spectroscopic applications. TeO_2 is the main but the conditional glass former; therefore, addition of a secondary component, such as heavy metal oxides, increases the glass forming ability. Hence, in this study WO_3 is selected as a network modifier.

The present study aims to investigate the phase equilibria, thermal and microstructural characterization of the TeO_2 – WO_3 system. Moreover, by identifying the glassy regions of TeO_2 – WO_3 binary system, a basis obtained for detailed work in the optical characterization of the rare-earth ion doped tellurite based ternary systems which are preferable in laser and optical applications. Present studies in the literature do not cover a widely compositional investigation in the existing system and differences appear in the obtained data. Hence, the present study aims to clarify the contradictions between the literature data and improve the existing phase diagram by running extended compositional and systematical thermodynamic, phase and microstructural investigation.

In the experimental studies, different samples of TeO_2 – WO_3 binary system were prepared with the compositions of $(1-x) \text{TeO}_2 + x \text{WO}_3$, where $x = 0.02 - 0.80$ in molar ratio. After mixing high purity powders homogeneously in an agate mortar, powder batches of 5 g size were melted in a platinum crucible with a closed lid at 750 °C for 30 minutes. The molten samples were removed from furnace at 750 °C, quenched in a shallow water bath and thermal characterizations were carried out by using differential thermal analysis technique (DTA). According to the DTA results, as-cast samples were heat-treated above the crystallization peak temperatures for 24 hours in order to obtain thermal equilibrium. Therefore, 430 – 490 – 550 °C were chosen as annealing temperatures. By repeating thermal analyses and applying phase and microstructural characterizations with XRD and SEM/EDS techniques, phase stability of the system was determined and the phase diagram was obtained.

Under performed quenching conditions, as-cast samples with composition $0.10 \leq x \leq 0.30$ showed glassy character. According to the phase and microstructural characterizations of the annealed samples, at 430 °C, α - TeO_2 (paratellurite) and orthorhombic γ - TeO_2 crystalline phases were formed from the glassy matrix, at 490 °C, γ - TeO_2 was transformed to α - TeO_2 (paratellurite) and orthorhombic WO_3 phase was formed in the structure and at 550 °C, when the final crystallization was achieved, α - TeO_2 (paratellurite) and orthorhombic WO_3 crystalline phases formed in the structure. The onset temperature of the eutectic reaction: liquid $\rightarrow \alpha$ - TeO_2

(paratellurite) + orthorhombic WO_3 was determined at 617 ± 3 °C and the onset temperature of the phase transformation from orthorhombic WO_3 to tetragonal WO_3 was determined at 743 °C.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Optik haberleşme sistemleri, bilginin bir elektromanyetik dalga aracılığıyla taşınması temeline dayanır. Bu sistemlerde, birim zamanda taşınan bilgi miktarı, yani bant genişliği, verimliliği etkileyen öncelikli parametredir. Haberleşme için optimum bölgenin görünür ve yakın kızılötesi bölge olması ve lazer malzemelerin bu frekanslardaki verimliliği, günümüzde yüksek lazer verimine sahip malzemeleri başlıca araştırma konuları arasına koymuştur [1,2].

Yapılan pek çok çalışma, lazerlerde kılavuz ortam olarak, cam fiberlerin kullanımının uygunluğunu göstermiş olup; cam fiberler, hafiflik, kullanım ve işlenme kolaylığı, esneklik, düşük maliyet gibi pek çok avantaja sahiptir. Camlar, kristallerin tersine uzun mesafeli bir diziliş düzenine sahip olmadıkları için, kristal yapıli katı-hal lazerlerinden farklı olarak, cam lazerler; yüksek güç lazerleri, fiber lazerler ve fiber yükselticiler olarak kullanılırlar [1].

Cam matris, fiber optik yükselticilerde kullanılan nadir toprak iyonlarının ışıma verimlerini direkt etkilediği; ayrıca sahip olduğu ısı, mekanik ve kimyasal özelliklerle o camın fiber yükselticilerde kullanımının elverişliliğini belirlediği için, sistemin temel unsurudur [3].

Yüksek güç lazerlerinde neodimiyum katkıli fosfat camları tercih edilirken; cam fiber lazerler ise genellikle nadir toprak elementleri ile katkılandırılırlar [4]. Fiber optik yükselticiler, bir cam matris içerisine nadir toprak elementlerinin katkılanmasıyla üretilirler. Günümüzde en çok kullanılan yükselticiler Er^{3+} katkıli silika esasli fiberlerdir [5]. Yüksek silikalı cam sistemlerin çok tercih edilme nedeni, düşük kayıp oranı (1.3 – 1.55 μm), morötesi bölgeye kadar uzanan yüksek optik geçirgenlik, yüksek kimyasal dayanım ve iyi mekanik özelliklerdir [6-8].

Ancak, yapılan çalışmalar, nadir toprak elementlerinin silika matris içinde düşük çözünürlüğe sahip olduklarını ve dolayısıyla oluşan iyonlar arası kümelenmeler ve çapraz sönümlenmeler ile iyonlar arası enerji transferini olumsuz etkilediklerini kanıtlamıştır. Ayrıca, silika camların yüksek fonon enerjileri ve bunun neden olduğu

çoklu fonon geçişi fazlalığı nedeniyle, aslında lazer malzeme için uygun olmadıkları anlaşılmıştır [2,9].

Tellürit camlar, düşük fonon enerjileri, kimyasal kararlılıkları, korozyon dayanımları, üstün mekanik özellikleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek kırılma indisleri, yüksek optik geçirgenlikleri ve nadir toprak elementleri ile yüksek oranda katkılandırılabilirlikleri sayesinde fiber optik yükselticilerde büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir [9-11].

Avantajlı özellikleri nedeniyle tercih edilen TeO_2 , koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma özelliği yoktur. Şebeke yapısını bozan, ağır metal oksitler gibi, ikincil bir bileşiğin az miktarda ilavesi ile cam yapabilmektedir. İyi bir bağ kırıcı olan WO_3 bu özelliğinden dolayı, bu çalışmada, sistemde bağ kırıcı olarak tercih edilmiştir [12,13].

Literatürde, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ sisteminin termodinamik ve yapısal analizlerini içeren sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Geniş bileşim aralığında, termal analizler ve faz analizleri yapan Blanchandin ve diğ., elde ettiği veriler ışığında, sistemin faz diyagramını oluşturmuştur [13]. Öveçoğlu ve diğ. ise, üç bileşim için termal ve mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları yapmış ve seçtiği bir numune için kristalizasyon kinetiği incelemesi yaparak aktivasyon enerjilerini tespit etmiştir [14]. Kosuge ve diğ., çalıştığı üçlü sistemin bir alt sistemi olan $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ sisteminin üç bileşim için termal analizler yapmıştır [15]. Shaltout ve diğ. ise, pek çok farklı bileşimle yaptığı çalışmalarında tungsten tellürit camların latis yapılarını ve kristalizasyon davranışını incelemiştir [16].

Bu çalışmada, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ sisteminde dengede olan fazların tespiti, sistemin termal ve mikroyapısal incelenmesi gerçekleştirilmiştir. $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ikili sisteminin camsı bölgeleri tespit edilerek, lazer ve optik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulan tellür esaslı üçlü sistemlerin optik karakterizasyonu konulu çalışmalar için bir temel oluşturulmuştur. Literatürde daha önce bu sistemle ilgili sınırlı bileşimler için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu çalışmada, geniş bileşim aralığında sistematik olarak gerçekleştirilen termal ve mikroyapısal incelemeler ile literatürdeki veriler arasındaki farklılıkların giderilmesi ve mevcut faz diyagramında iyileştirmeler yapılması hedeflenmiştir.

2. TELLÜRİT CAMLAR

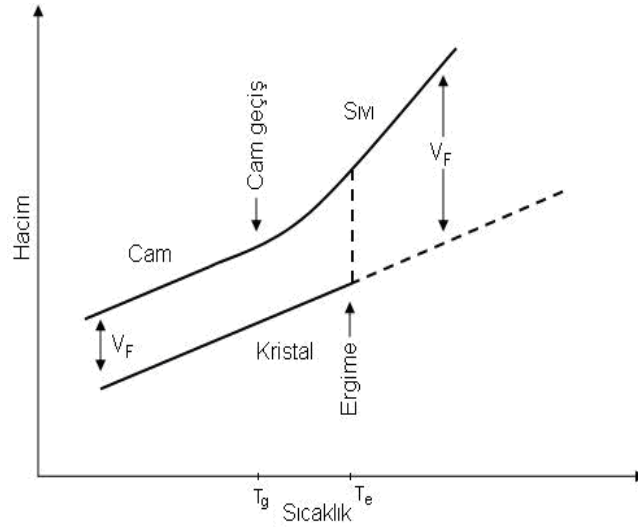
Cam, termodinamik olarak kararlılık göstermeyen, stabil bir şekli olan ve kristal hale gelmeye çalışan, fakat yüksek viskozitesi nedeni ile düşük sıcaklıklarda kristallenmeye imkan bulamayan amorf bir maddedir. Camın karakteristik özellikleri: saydamlığı, sertliği, kırılgenliği ve kimyasal kararlılığıdır [17,18].

Birçok inorganik element ve bileşikler, uygun sıcaklığa ısıtıldıklarında, viskoziteleri suya yakın olan sıvılar oluşturlar. Bu sıvılar, donma noktalarına kadar soğutulduklarında hızla kristallenerek katılaşıır. Eğer kristallenme hızı yeterince yavaşsa, eriyiğı donma noktasının altına kadar kristallenmeden soğutmak mümkün olabilir. Soğudukça viskozitesi artan bu malzemenin mekanik özellikleri elastik bir katınıninkine benzer ve malzeme cam adını alır. Yani, camsı yapının oluşabilmesi için malzemenin ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutulup aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Kristalizasyon hızı cam oluşumunu kontrol eden faktördür [17,18].

Kristal olmayan malzemelerin önemli bir özelliğı olan cam geçiş sıcaklığının altında, serbest molekül hareketi durur. Bu sıcaklıktaki termal enerji, sıvı fazdaki bileşenlerin birbirleriyle etkileşim enerjilerinden daha düşüktür; böylelikle komşu atomların birbirleriyle olan bağları sabitlenerek, malzeme viskoz sıvıdan katı faza geçer. Bir malzeme sadece cam geçiş sıcaklığının altında cam olarak adlandırılır. T_g değeri, uygulanan soğutma hızı ile orantılı olup; düşük soğutma hızları için düşük olur [17,19].

Malzemenin cam geçiş sıcaklığı, T_g , aşırı soğumuş bir sıvının sıcaklık - spesifik hacim eğrisinde meydana gelen yön değışim sıcaklığıdır. Kristal olmayan malzemelerin toplam spesifik hacmi, V , ile işgal ettikleri spesifik hacim, V_o , arasındaki fark olan serbest hacim, V_F , camın düzenli paket yapısına geçebilmesi için gerekli olan boşluktur. Cam geçiş sıcaklığının üzerinde, sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim hızla artar. Bu durumun tam tesi olarak, V_F 'nin kritik bir değerin altına düşmesi ile cam geçiş gerçekleşir. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, sıvı fazdaki

malzemenin hızlı soğutulması ile cam geçiş sıcaklığı civarında cam elde edilirken; yavaş soğutma koşullarında ise, ergime sıcaklığı civarında kristal yapı elde edilir [17,19].



Şekil 2.1 : Sıcaklık – Spesifik Hacim Eğrisi [19]

Bir malzemenin cam geçiş sıcaklığından ilk kristalizasyon sıcaklığına kadar olan bölgeyi kapsayan aralık, camsı kararlılık bölgesi olarak adlandırılır ve ΔT ile gösterilir. Camsı kararlılık bölgesi, malzemenin yapısındaki modifiye edici konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. Malzemenin kullanım alanlarının belirlenmesinde, cam geçiş sıcaklığı ve kararlılık bölgesi genişliği büyük önem teşkil etmektedir [17].

2.1 Tellür Oksit (TeO_2)

Tellür (Te) kimyasal açıdan, metaller ve ametaller arasındaki geçiş pozisyonundan ötürü özel bir önem arz etmektedir [11]. Normal koşullarda kristal formda bulunan TeO_2 , Te elementinin en kararlı oksit halidir [12].

TeO_2 'nin, bulunduğu sistem içindeki, önce kristalin katı, sonrasında da tellürit cam olarak kararlılığı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Schweppe (1968), Uchida ve Ohmachi (1969), TeO_2 'nin piezoelektrik ve fotoelastik özellikleri hakkında çalışırken; Podmaniczky (1976) ve Warner (1972), TeO_2 'nin düşük akustik kayba ve yüksek kırılma indisine sahip olduğunu saptamış ve bu malzemenin lazer ışık modülatörleri için uygun olduğunu düşünmüştür. 1946 yılında, Stehlik ve Balak, X-ışınları analizi yöntemiyle TeO_2 'nin tetragonal yapıdaki kristal yapısı olan $\alpha\text{-TeO}_2$ 'yi (paratellürit) keşfetmiştir. 1967 yılında ise Beyer, $\alpha\text{-TeO}_2$ ve ortorombik $\beta\text{-TeO}_2$ 'i

(tellürit) detaylı olarak karşılaştırmıştır. Daha sonra, Lanqvist (1968), yaptığı X-ışını analizleriyle α -TeO₂ hakkında daha detaylı bilgiler sunmuştur [11].

Detaylı araştırmalara konu olan TeO₂, iki farklı kararlı formda bulunabilmektedir; bunlar: sarı ortorombik mineral tellürit (β -TeO₂) ve renksiz sentetik tetragonal paratellürit (α -TeO₂). Daha sonra yapılan çalışmalarda, Blanchandin ve diğ., TeO₂'nin kararlı formları dışında, yarı kararlı δ -TeO₂ ve γ -TeO₂ formlarının da bulunduğunu X-ışınları analiz yöntemiyle tespit etmiştir [13].

TeO₂, sahip olduğu yüksek optik homojenlik, düşük ışık soğurma ve saçma özelliği ve yüksek optik güç kapasitesi sebebiyle genel olarak optik cihazlarda kullanılmaktadır [20-23]. TeO₂'nin başlıca özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Tellür Oksitin (TeO₂) Genel Özellikleri [24]

Molekül Ağırlığı (g)	159,61
Kristal Yapısı	Tetragonal
Yoğunluk (g/cm³)	6,00
Ergime Sıcaklığı (°C)	733
Suda Çözünürlük	Yok
Renk	Renksiz / Beyaz
Geçirgenlik Aralığı (μm)	0,33 – 5,00
Termal İletkenlik (mW/cmK)	30

2.2 Tellürit Camlar

Tellürit camlar üzerine, 150 yılı aşkın süredir çalışmalar yürütülmektedir [25,26]. Yapılan ilk sistematik çalışma Stanworth (1952) tarafından gerçekleştirilmiş olup; tellür ve diğer cam yapan oksit katyonların (Si, B, P, Ge, As, ve Sb) elektronegativite özelliğini esas almıştır [27,28]. Lambson (1984), yüksek saflıktaki tellür camın fiziksel özelliklerini ölçmüş ve yapının yarı saydam ve soluk yeşil renkte olduğunu bulmuştur. Ayrıca, ikili tellür cam sisteminin, katkı malzemesinin oranına bağlı olarak, renginin ve saydamlığının değiştiğini saptamıştır. Son 10 yıl içerisinde ise, tellürit camların, geniş bant aralığı avantajıyla, düşük kayıplı kızıl ötesi optik fiber ve düzgün kazançlı fiber optik yükseltici olarak kullanılmaya uygun malzemeler olduğu, yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır [11].

TeO₂ koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma özelliği yoktur. Şebeke yapısını bozan ikincil bir bileşiğin az miktarda ilavesi ile matris içinde cam biçimlendiricisi şeklinde davranarak cam yapabilmektedir. Bu ikincil bileşik, cam yapısı olmayan ama TeO₂'nin cam yapmasına yardımcı olan, LiCl, WO₃, K₂O, CdF₂, CdO gibi bir alkali, ağır metal oksit veya bir halejenür olabilir.

Ağır metal oksit içeren tellürit camlar, mekanik olarak serttir, nem tutmaz, kolay hazırlanır, görünür yakın kızıl ötesi bölgede saydamdır (5µm'ye kadar), ergime noktası ve cam geçiş sıcaklığı düşüktür, üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik duyarlılıktadır, doğrusal olmayan özelliktedir, yüksek kimyasal kararlılık ve elektriksel iletkenliktedir [12,13,29-32]. Ayrıca, ağır metal oksit içeren tellürit camlar, geniş bir aralıkta katkılandırılabilimleri ve cam kompozisyonunda üçüncü, dördüncü hatta beşinci bileşenlerle modifiye edilebilmeleri sayesinde, optik özelliklerinin, kimyasal kararlılıklarının ve camsı kararlılıklarının arttırılmasına olanak vermektedir [21,31,33,34]. Bu özelliklerinden dolayı, bu çalışmada tellürit cam elde etmek amacıyla; TeO₂, şebeke yapısını bozan ikincil bileşik olarak WO₃ ile katkılandırılmıştır.

Tungsten Oksit (WO₃)

WO₃'ün kristal yapısı sıcaklığa bağlı olup; en yaygın kristal yapısı monokliniktir. 740 °C üzerindeki sıcaklıklarda tetragonal, 330 – 740 °C aralığında ortorombik, 17 – 330 °C arasında monoklinik ve -50 – 17 °C aralığında ise triklinik yapıda bulunmaktadır [35]. WO₃'in başlıca özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Tungsten Oksitin (WO₃) Genel Özellikleri [35]

Molekül Ağırlığı (g)	231,84
Yoğunluk (g/cm³)	7,16
Ergime Sıcaklığı (°C)	1473
Suda Çözünürlük	Yok
Renk	Sarı

Oksit camları grubunda yer alan tellürit camlar, düşük fonon enerjisi (750cm⁻¹), yüksek kırıcılık indeksi (2.1-2.3), düşük saçılma değeri, yüksek yalıtkanlık sabiti (30-32), yüksek korozyon direnci, termal ve kimyasal kararlılık, zayıf kristallenme, geniş geçirgenlik aralığı, yüksek konsantrasyonlarda nadir toprak elementleriyle

katkılandırmaya uygunluk, düşük cam geçiş ($\sim 310-360$ °C) ve ergime sıcaklığı (~ 800 °C), iyi derecede kızılötesi geçirgenliği ($0.35-6\mu\text{m}$) gibi üstün özellikleriyle, silika, borat ve fosfat camlara kıyasla, kızıl ötesi ve kızıl ötesinden görünür hale uyarılma uygulamalarında kullanılan fotoniklerin ana malzemelerine daha uygun yapıdadır. Tellürit camlar, bahsedilen özelliklerinin sağladığı yüksek optik homojenlik, düşük ışık soğurma ve saçma özelliği ve yüksek optik güç kapasitesi dolayısıyla; optik veri depolamada, lazerlerde, sensörlerde, optik ekranlarda, optik modülatörlerde, doğrusal olmayan optik cihazlarda ve spektroskopik uygulamalarda kullanılır [21,23,29,33,34,36-39].

Tellürit camlar düşük cam geçiş sıcaklıkları nedeniyle, yüksek optik yoğunluklarda ısı bozunmaya maruz kalabilmektedir. Ancak tungsten tellürit camlar, diğer tellürit camlara kıyasla yüksek olan cam geçiş sıcaklıkları ve fonon enerjileri nedeniyle bu dezavantajdan minimum seviyede etkilenmektedir [40].

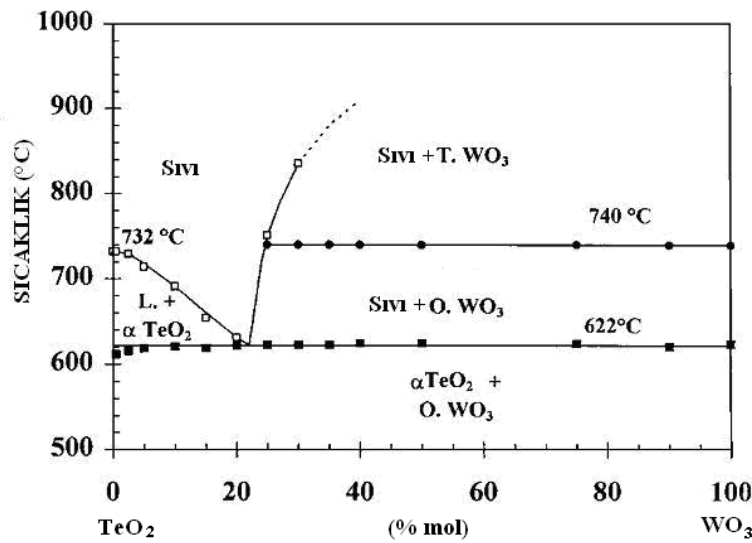
Tellürit camların, uygun fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı ideal uygulama alanı olan lazer malzemelerde, günümüzde yaygın olarak silikat esaslı camlar tercih edilmektedir. Bunun nedeni, silika camların sahip oldukları yüksek kimyasal dayanım, iyi mekanik özellikler ve yüksek optik geçirgenliktir (UV ve VIS bölgede şeffaf). Ancak, zaman içinde, silika, borat ve fosfat camların, sahip oldukları yüksek fonon enerjileri ve bunun neden olduğu çoklu fonon geçişi fazlalığı nedeniyle, aslında lazer malzeme için uygun olmadıkları anlaşılmıştır. Ayrıca, silika cam matrisinde nadir toprak elementleri düşük oranda çözünmekte olup; bu durum iyonlar arası kümelenmelere ve çapraz sönmelenmelere neden olmaktadır. İyonlar arası enerji transferini olumsuz etkileyen bu durum, katkılandırılmış silika camların, lazer malzemeler için uygun matrisler olmadığını göstermektedir [9,21,41,42]. Bunun yanı sıra, silika camlar tellürit camlara göre elli kat daha zayıf üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik duyarlılığa sahiptir [43]. Fosfat camlar ise; düşük kimyasal kararlılıkları ve korozyon dayanımları nedeniyle fiber olarak çekilip kullanılmaya tellürit camlar kadar elverişli değildir [7].

Tellürit camlar, nadir toprak elementleri ile katkılandırıldıklarında, katkı malzemesinin konsantrasyonuna bağlı olarak, optik kayıplar, kuantum verimi, bozunma zamanı ve yakın kızılötesi bölgede ışınım özellikleri değişir [29]. Bu yolla üretilen fotonik malzemeler, başta fiber optik yükselticiler, sensörler ve doğrusal olmayan optik camlar olmak üzere, yakın ve orta kızılötesi bölgede lazer malzemesi

olarak kullanılmaktadır [14,44-46]. Nadir toprak iyonları, diğer adıyla lantanitler, periyodik tabloda özel bir grubu oluşturmaktadır, atom numarası 58 olan seryum ile başlar ve 71 atom numaralı lutesyum ile sona ererler. En belirgin özellikleri, 4f orbitallerinin tamamının dolu olmasıdır. Kuvvetli elektropozitif oldukları için üretimleri zordur [41,47]. Erbiyum, tulyum, neodimiyum ve praseodimiyum, bugüne kadar, lazer uygulamalarda kullanılmış nadir toprak elementleridir [4,6,48].

2.3 TeO₂ – WO₃ Sistemi

Literatürde, TeO₂ – WO₃ sisteminin termal ve yapısal analizlerini içeren sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Blanchandin ve diğ., sistemde dengede olan fazları tespit etmek amacıyla termal analizler ve faz analizleri yapmış olup; geniş bileşim aralığında yaptığı çalışmalarında DSC ve XRD tekniklerini kullanmıştır. Elde ettiği veriler ışığında, literatürde daha önce Safonov ve diğ. ve Ford ve diğ. tarafından oluşturulmuş faz diyagramlarında iyileştirmeler yapan Blanchandin ve diğ.'nin düzenlediği TeO₂ – WO₃ faz diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir. Blanchandin ve diğ., bu çalışmasında sistemin faz diyagramının yanı sıra, camlaşma haritasını çıkarmış olup; uygulanan soğutma koşullarında cam yapan bileşimleri tespit etmiştir. Çalıştığı bileşimler için cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarını belirleyen Blanchandin ve diğ.; ayrıca TeO₂'nin iki yarı kararlı kristal yapısı olduğunu, γ -TeO₂ ve δ -TeO₂, ve yüksek sıcaklıklarda bu iki kristal yapının kararlı α -TeO₂ yapısına dönüştüğünü saptamıştır [13].



Şekil 2.2 : TeO₂ – WO₃ Faz Diyagramı [13]

Öveçoğlu ve diğ. ise, seçtiği üç bileşim için (% 15 – 25 – 30 mol WO₃) DTA, XRD ve SEM analiz tekniklerini ile termal ve mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları yaparak sistemde dengede olan fazları tespit etmiş ve TeO₂ – WO₃ ikili sisteminin ötektik sıcaklığını belirlemiştir. Ayrıca, Tm₂O₃ katkılandırmanın termal özellikler üzerine etkisini incelemiş ve değişim tespit etmemiştir. Kristalizasyon kinetiği incelemesi de yapan Öveçoğlu ve diğ., %15 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin aktivasyon enerjilerini tespit etmiştir [14]. Kosuge ve diğ., K₂O – WO₃ – TeO₂ üçlü sisteminin cam geçiş bölgesindeki termal kararlılık ve ısı kapasitesi değişimlerini incelediği çalışmasının bir alt sistemi olan, TeO₂ – WO₃ sisteminden 3 bileşim için (% 10 – 20 – 30 mol WO₃) DTA analizleri yaparak cam geçiş, kristalizasyon ve ergime sıcaklıklarını belirlemiştir [15]. Shaltout ve diğ. ise, % $5 \leq x \leq 50$ mol bileşim aralığında, DSC ve Raman tekniklerini kullanarak yaptığı analizlerinde tungsten tellürit camların kristal yapılarını, kristalizasyon davranışlarını, termal özelliklerini ve ısı işlemin Raman frekasına etkisini incelemiştir [16].

Lazerler ve optik uygulamalarda geniş uygulama alanı bulan tellürit camlar üzerine 2002 yılında CRC Yayınları tarafından bir el kitabı yayımlanmıştır. Bu kitapta, ikili ve üçlü tellürit camlarının optik özellikleri, yapı ve ısı analizleri, kristallenme kinetikleri ve camlaşma bölgeleri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları, derlenmiş olarak bulunmaktadır [11]. Tellürit camlar el kitabına göre, TeO₂ – WO₃ sisteminin cam yapma aralığı % 11,0 – 33,3 mol WO₃ olarak belirtilmiş olup; sistem üzerine yapılan çalışmalarda, uygulanan farklı hazırlama ve soğutma koşulları nedeniyle, cam yapma aralığı farklı değerlerde saptanmıştır. TeO₂ – WO₃ sisteminin camlaşma aralığı, Blanchandin ve diğ. tarafından % 10 – 30 mol WO₃, Vogel ve diğ. tarafından % 11,5 – 30,8 mol WO₃, Charton ve diğ. tarafından % 32,5 mol WO₃'den düşük konsantrasyonlar, Al-Ani ve diğ. tarafından % 33 mol WO₃'den düşük konsantrasyonlar ve Shaltout ve diğ. tarafından % 50 mol WO₃'den düşük konsantrasyonlar olarak belirlenmiştir [13,16,37,49,78].

3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

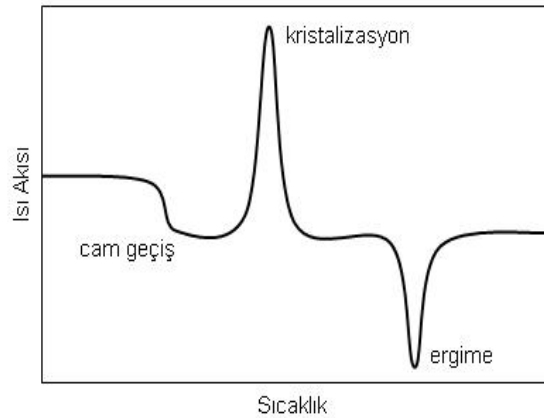
3.1 Termal Karakterizasyon

Termal analiz, bir malzemenin sıcaklık etkisiyle fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin bir referans malzemeye kıyasla ölçülmesi tekniğidir. Belirli bir sıcaklık programı süresince, referans malzemeye oranla, numunede soğurulan ya da açığa çıkan ısıya bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri tespit eder. Termal analiz sırasında değişken parametreler, uygulanan tekniğe bağlı olarak, ısıtma hızı veya belli bir sıcaklıkta tutma süresi olabilir [50].

Non-izotermal olarak da adlandırılan, dinamik termal analiz tekniği, eşit miktarda ısı alan numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farklılığı üzerinden hareket ederken; izotermal teknik, aynı sıcaklıkta tutulan numune ve referans malzemenin zamana bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini temel alır [50,51].

Termal analiz, özellikleri bilinmeyen bir malzemeyi tanıma veya bilinen bir ürünün kalite kontrolü amacıyla kullanılabilir. Termal analiz için tercih edilen başlıca yöntemler TGA, DTA ve DSC [50-52].

Termal analiz sonucu elde edilen termogram, numunede meydana gelen cam geçiş, kristalizasyon, ergime, faz değişimi gibi numunenin ısı kapasitesinde değişime yol açan reaksiyonları simgeleyen ekzotermik ve endotermik pikler içerir. Kristalizasyon kinetiği analizlerinde elde edilen termogram genel olarak, Şekil 3.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1 : Termal Analiz Termogramı

Üretimleri sırasında meydana gelen çekirdeklenme ve kristallenme gibi dönüşüm reaksiyonlarının incelenmesi; cam malzemelerin kararlılıklarının tespiti, dolayısıyla kristallenmeye karşı dirençlerinin belirlenmesi açısından gereklidir. Bu nedenle, termal analiz teknikleri, yaygın olarak cam malzemelerin kristalizasyon kinetiğinin araştırılmasında uygulanır. Ancak, katılardaki dönüşüm reaksiyonlarının heterojen doğası ve dönüşüm oranı tespitinin zorluğu nedeniyle, bir takım ön kabuller yapılarak çeşitli yaklaşımlar kullanılır [51,52].

3.1.1 Termal karakterizasyon cihazları

3.1.1.1 Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA), kontrollü olarak ısıtılan ya da soğutulan bir malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimleri, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak inceler.

Termogravimetrik analiz cihazı temel olarak;

- hassas bir terazi,
- bir fırın,
- kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem,
- inert gazlı bir temizleyici,
- gaz kontrol ünitesinden oluşur.

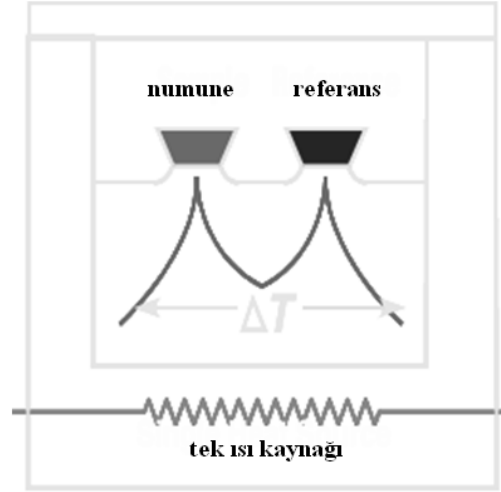
Analiz esnasında, cihazdan inert argon ya da azot gazı geçirilerek, hem olası bir yanma olayı engellenmiş hem de fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünleri temizlenmiş olur.

TGA yöntemi, sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edebildiği için oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme, desorpsiyon ve faz dönüşümü gibi reaksiyonları inceleyebilir [50]. Kullanım alanı oldukça geniş olan, en temel termal analiz cihazıdır.

3.1.1.2 Diferansiyel termal analiz cihazı (DTA)

Diferansiyel termal analiz cihazı, hem izotermal hem de non-izotermal teknikle analiz yapan bir cihazdır. Numune ve referans malzemenin yer aldığı krozeler, bulundukları fırın içerisinde tek bir ısı kaynağı tarafından ısıtılır ya da soğutulurlar

(Şekil 3.2). Isıtma işlemi süresince, krozeler altında bulunan termal çiftler yardımıyla sıcaklık değişimleri tespit edilir. Referans ve numune arasındaki sıcaklık farkı, referans malzeme sıcaklığının ya da zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Krozeler genellikle platin ya da alümina olarak seçilirken; referans malzeme, numuneyle benzer termal özellikler gösteren ve çalışma sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğramayan herhangi bir malzeme olabilir.



Şekil 3.2 : Diferansiyel Termal Analiz Cihazının Şematik Gösterimi

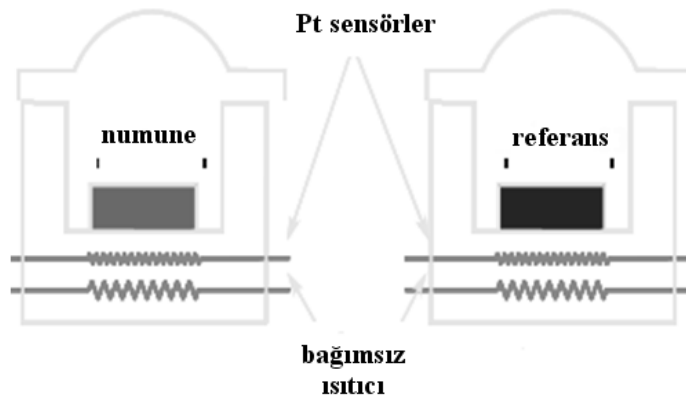
Elde edilen DTA termogramında, numunenin ısı kapasitesinde (C_p) değişime sebep olan faz değişimi ya da kristallenme gibi bir olay gerçekleştiği zaman, endotermik veya ekzotermik pikler görülmektedir. Bu piklerin altında kalan alan, reaksiyonun entalpi değişimini temsil etmektedir. Malzemenin ısı soğurduğu ($\Delta H > 0$) ergime gibi olaylarda $\Delta T = T_{\text{numune}} - T_{\text{referans}}$ negatif sonuç verir ve endotermik pikler gözlenirken; ısı veren ($\Delta H < 0$) kristallenme gibi olaylarda $\Delta T = T_{\text{numune}} - T_{\text{referans}}$ pozitif sonuç verir ve ekzotermik pikler görülür.

DTA tekniği, malzemenin ısı kapasitesinde değişimin gerçekleştiği her türlü reaksiyonun analizini gerçekleştirebildiği için; başta seramik, cam ve mineral numuneler olmak üzere, geniş bir kullanım alanı vardır. Aynı zamanda faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin tespitinde de tercih edilen bir tekniktir [49-52].

3.1.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı, hem izotermal hem de non-izotermal teknikle analiz yapabilen bir cihazdır. Numune ve referans malzemenin yer aldığı

krozeler, bulundukları fırın içerisinde farklı iki ısı kaynağı tarafından ısıtılıp soğutulurlar (Şekil 3.3). Isıtma işlemi süresince, krozeler altında bulunan termal çiftler yardımıyla, sıcaklık değişimleri tespit edilir. Termal çiftler bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı verilir. Referans ve numune aynı sıcaklıkta kalacak şekilde ısıtılarak; verilen ısı farkı, referans malzeme sıcaklığının ya da zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Krozeler, genellikle alüminyum ya da platin olarak seçilirken; referans malzeme, numuneyle benzer termal özellik gösteren ve çalışma sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğramayan herhangi bir malzeme olabilir.



Şekil 3.3 : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazının Şematik Gösterimi

İzotermal ve non-izotermal yöntemle ölçüm yapabilen DSC cihazı, genellikle izotermal analizlerde tercih edilir. Bu sabit sıcaklık modunda, numune ve referans hızlı bir ön ısıtma ile istenilen sıcaklığa çıkartılarak, sıcaklıkları aynı kalacak şekilde tutulur. Numunede meydana gelen reaksiyon sonucunda gerçekleşen ısı değişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Elde edilen DSC termogramında, numunenin ısı kapasitesinde değişime sebep olacak, faz değişimi ya da kristallenme gibi, bir olay gerçekleştiği zaman endotermik ve ekzotermik pikler görülmektedir [50-53].

3.1.2 Termal analiz yöntemleri

3.1.2.1 İzotermal analiz yöntemleri

İzotermal analiz yöntemi, sabit sıcaklıkta tutulan numune ve referans malzemenin zamana bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini temel alır. Fiziksel özelliklerdeki değişimin, oluşan fazın miktarı ile doğru orantılı olduğu kabul edilir. İzotermal analizlerde, genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı tercih edilir. Numune

ve referans malzeme; hızlı bir ön ısıtma ile istenilen sıcaklığa çıkarılır, ısı değişimi olmayana yani reaksiyonlar bitene kadarki ısı değişimi (ΔH) zamanın bir fonksiyonu olarak çizdirilir. İzotermal analiz yöntemi, genellikle, non-izotermal analiz sonucu elde edilen piklerin ayrıntılı incelenmesinde kullanılır. Kristalizasyon kinetiği incelemelerinde, malzeme cam geçiş sıcaklığının hemen üzerine ısıtılıp; meydana gelen kristallenme reaksiyonu süresince, malzemede meydana gelen ısı değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Kristallenme reaksiyonları sonucunda oluşan endotermik veya ekzotermik piklerin altında kalan alan, katı numunenin kristallenme oranının bulunmasında kullanılır [50-53].

DSC eğrisinden dönüşüm oranı hesaplamada kullanılan bağıntı:

$$\alpha = S / S_T \quad (3.1)$$

kristallenme (dönüşüm) oranını (α), pikin altındaki toplam alanın (S_T), t anına kadarki alana (S) oranı şeklinde tanımlar.

İzotermal analiz sonucu elde edilen verilerin incelenmesinde, Johnson-Mehl-Avrami denklemi kullanılır:

$$\alpha = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (3.2)$$

Johnson-Mehl-Avrami denkleminden, kristallerin kaç boyutta büyüdüğünü hesaplamak için; denklem, dönüşüm oranını (α) zamanın (t) bir fonksiyonu olarak tanımlayacak şekilde dönüştürülür. Buna göre (3.2) denklemi;

$$1 - \alpha = \exp[-(kt)^n] \quad (3.2a)$$

$$\ln(1 - \alpha) = -kt^n \quad (3.2b)$$

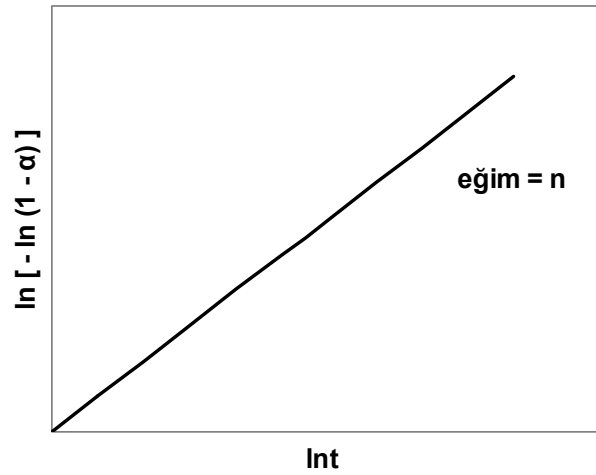
$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \cdot \ln t + \ln k \quad (3.2c)$$

haline getirilerek $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ değişimi çizilir (Şekil 3.4).

Çizilen dönüşüm oranı zaman grafiğinin eğimi, Avrami sabitini (n) verir. Avrami sabitinden hareketle, kristallenme boyutu (m) aşağıdaki bağıntı uyarınca hesaplanır:

$$m = n \quad \text{kristallenme çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız ise} \quad (3.3)$$

$$m = n-1 \quad \text{kristallenme çekirdek sayısı ısıtma hızıyla değişiyor ise} \quad (3.4)$$



Şekil 3.4 : $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ değişimi

Elde edilen m ve n değerleri yardımıyla, Çizelge 3.1'den kristallenme mekanizması belirlenir.

Çizelge 3.1 : Farklı Kristallenme Mekanizmaları için n ve m Değerleri

Kristallenme Mekanizması	n	m
Sabit sayıda çekirdekli hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız)		
Üç boyutlu kristal büyümesi	3	3
İki boyutlu kristal büyümesi	2	2
Tek boyutlu kristal büyümesi	1	1
Artan çekirdek sayılı hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızıyla ters orantılı)		
Üç boyutlu kristal büyümesi	4	3
İki boyutlu kristal büyümesi	3	2
Tek boyutlu kristal büyümesi	2	1
Yüzey kristallenmesi	1	1

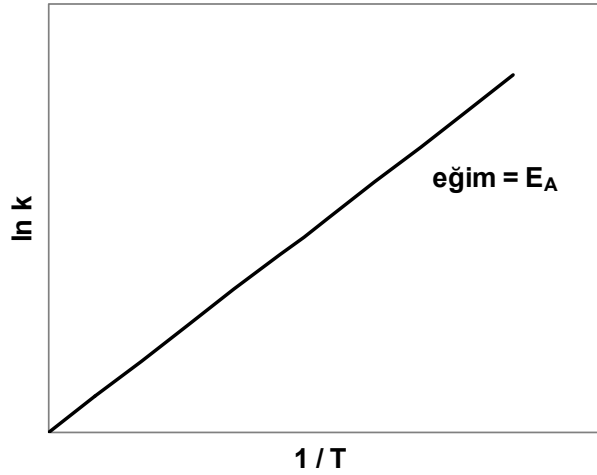
Çizelge 3.1'e göre belirlenen kristallenme mekanizması, yapılacak mikroyapı analizleri ile doğrulanmalıdır.

Daha sonra, aktivasyon enerjisinin (E_A) hesaplanması için, Arrhenius eşitliğinden yararlanılır:

$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad (3.5)$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (3.5a)$$

çizilecek $1/T$ - kristallenme reaksiyon hız katsayısı (k) grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Şekil 3.5) [50-53].



Şekil 3.5 : $\ln k - 1/T$ değişimi

3.1.2.2 Non-izotermal analiz yöntemleri

Non-izotermal analiz yöntemi, eşit miktarda ısı alan numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkının, referans malzemenin sıcaklığına oranını temel alır. Oluşan sıcaklık farkının, ısı kapasitesinin değişmesine neden olan bir olay (cam geçiş, kristallenme, ergime) ile orantılı olduğu kabul edilir. Non-izotermal analizlerde, diferansiyel termal analiz cihazı ya da diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılabilir. Numune ve referans malzemeye farklı ısıtma hızlarında (β) analizler yapılır, elde edilen bütün pikleri kesen ortak bir sıcaklık bulunur (T_p), bu sıcaklığa kadarki kristallenme oranları (α) hesaplanır. İzotermal yöntemde olduğu gibi, oluşan endotermik veya ekzotermik piklerin altında kalan alan, katı numunenin kristallenme oranının bulunmasında kullanılır. Diğer yöntemden farklı olarak, kristallenme oranı her ısıtma hızı için ayrı hesaplanmaktadır [50,54].

Non-izotermal analiz verilerinden, dönüşüm oranı hesaplamak için kullanılan bağıntı, $\alpha = S / S_T$:

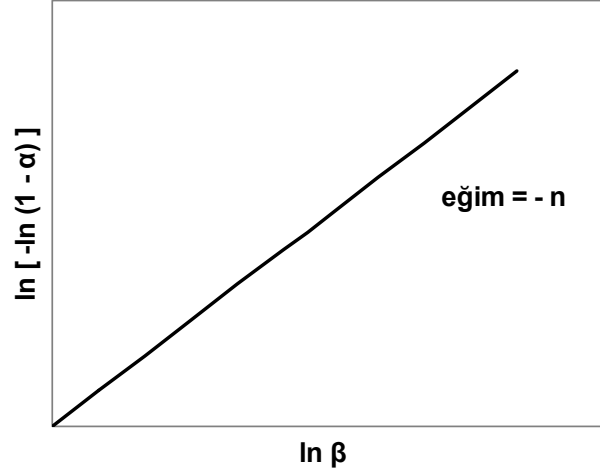
kristallenme (dönüşüm) oranını (α), pikin altındaki toplam alanın (S_T), seçilen ortak sıcaklık değerine kadarki alana (S) oranı şeklinde tanımlar.

Non-izotermal analiz sonucu elde edilen verilerin incelenmesinde, Ozawa denklemi kullanılır :

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = -n \ln \beta + \text{sabit} \quad (3.6)$$

Çizilen dönüşüm oranı ısıtma hızı grafiğinin eğimi (Şekil 3.6), Avrami sabitinin negatif değerini ($-n$) verir. Avrami sabitinden hareketle, kristallenme boyutu (3.3) ve

(3.4) bağıntıları uyarınca hesaplanır. Elde edilen m ve n değerleri yardımıyla, Çizelge 3.1'den kristallenme mekanizması belirlenir. Belirlenen kristallenme mekanizması, yapılan mikroyapı analizleri ile doğrulanmalıdır [25,28,54-58].

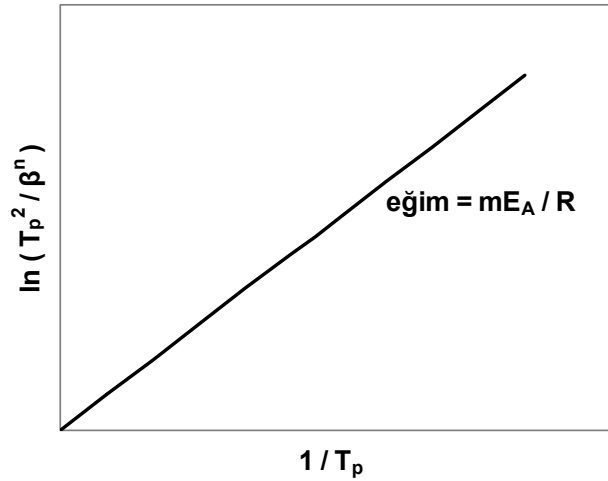


Şekil 3.6 : $\ln[-\ln(1- \alpha)] - \ln\beta$ değişimi

Aktivasyon enerjisinin (E_A) hesaplanmasında ise, Kissinger denkleminde yararlanılır:

$$\ln(T_p^2 / \beta^n) = mE_A/RT_p + \text{sabit} \quad (3.7)$$

Çizilen dönüşüm oranı ısıtma hızı grafiğinin eğimi (Şekil 3.7), aktivasyon enerjisini verir [25,28,56-59].

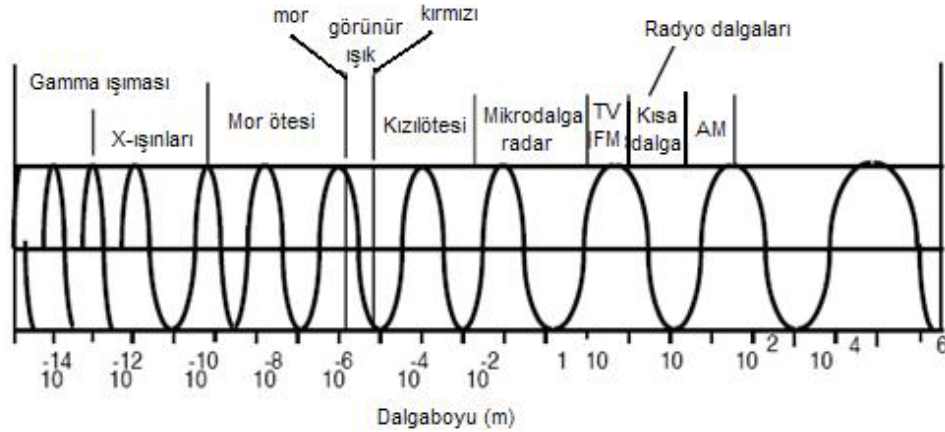


Şekil 3.7 : $\ln[T_p^2/\beta^n] - 1/T_p$ değişimi

3.2 Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

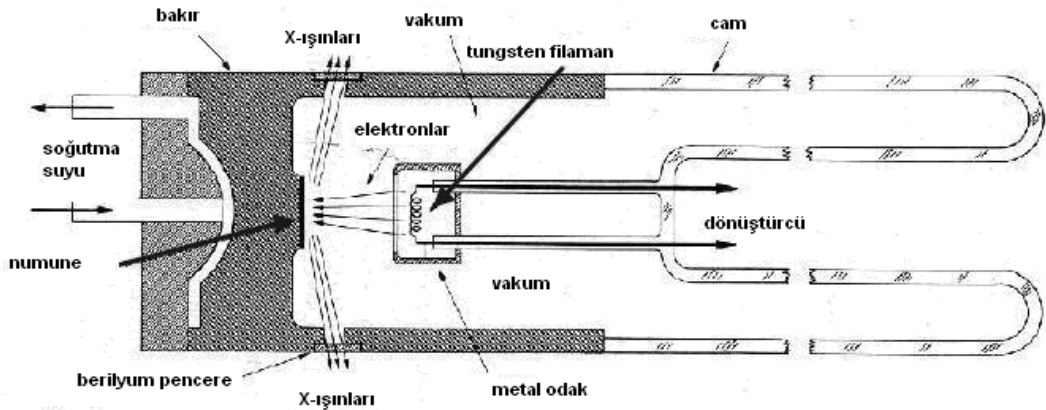
3.2.1 X-ışınları difraktometresi (XRD)

X-ışınları, kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonlar ya da fotonlardır. Yaklaşık $1\text{\AA}$ mertebesinde dalga boyuna sahip olup; elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla gamma ışınları arasındaki bölgeyi işgal ederler (Şekil 3.8) [60,61].



Şekil 3.8 : Elektromanyetik Spektrum [62]

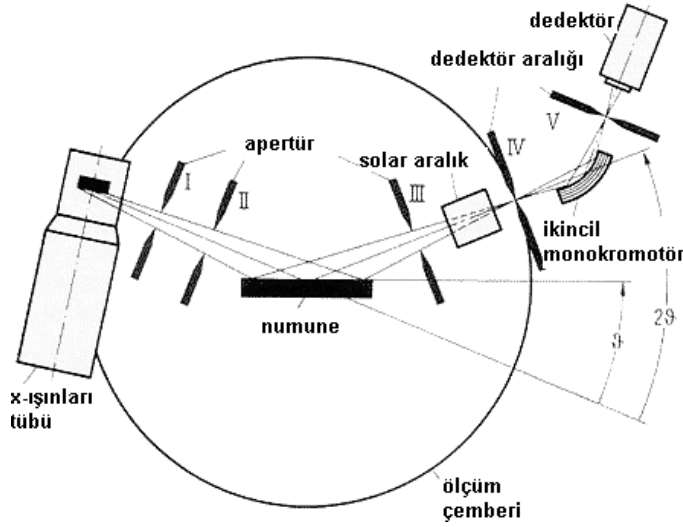
X-ışınları, genellikle yüksek enerjili elektronlarla bir metalin bombardımanından elde edilir (Şekil 3.9). Elektronlar metale dalıp çıkarken yavaşlar ve beyaz radyasyon Bremsstrahlung denilen sürekli bir dalga boyu aralığına sahip ışın üretirler [60,62,63].



Şekil 3.9 : X-Işınlarının Üretimi [63]

Goniometreye yerleştirilip döndürülerek X-ışınları bombardımanına tabi tutulan numunenin iç tabakalarındaki elektronlarla, yansıtılan elektron demetinin çarpışması

sonucunda sürekli bant üzerinde şiddetli birkaç pik meydana gelir (Şekil 3.10) [60,64].



Şekil 3.10 : XRD Çalışma Mekanizması [65]

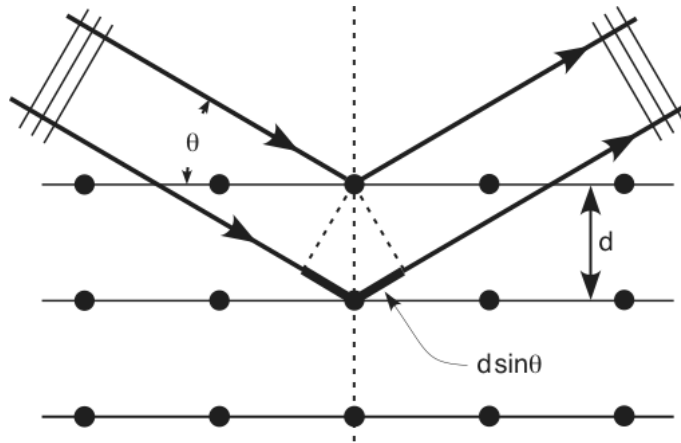
Çarpışma sonucunda iç tabakadan bir elektron uzaklaşır. Yapının yeniden kararlı duruma gelmesi için, dış kabuktaki elektron iç tabakada oluşan boşluğa düşer. İki enerji seviyesi arasındaki fark ise, elektromanyetik ışınım sonucu X-ışını foton yayınlanmasına sebep olur. Elektron K tabakasına düşerse, bu ışınım K-ışınımı olarak sınıflandırılır [60,64].

X-ışını kristalografisi olarak adlandırılan ve bir kristal içindeki atomların dizilimini belirlemeyi sağlayan bu method, malzemelerin atomik yapısını tespit etmek için kullanılan temel metotlardandır. Malzeme hakkında daha detaylı bilgi elde etmek amacıyla çeşitli X-ışını saçılma yöntemleri uygulanabilir. Bu yöntemler; fiber kırınımı, toz kırınımı ve küçük açılı X-ışını saçılmasıdır (SAXS). Tüm bu yöntemlerde, saçılma elastik olup; saçılan X-ışınları gelen X-ışınları ile aynı dalga boyundadır [60,66,67].

X-ışınları kırınımı, iki ya da daha fazla dalga arasında meydana gelen faz bağıntılarından ileri gelen bir atomsal saçılma olayıdır. İki farklı X-ışını demeti arasındaki yol farkı bir faz farkını meydana getirir ve fazda meydana gelen değişimlere bağlı olarak genlikte de bir değişim olması sonucu ortaya çıkar. Malzeme üzerine yollanan X-ışınlarının dalga boyu sabit olduğuna göre, yol farkı ne kadar büyükse faz farkının o kadar büyük olacağı ve yol farkı ve faz farkının dalga boyuna eşit ya da dalga boyunun katları kadar olacağı söylenebilir.

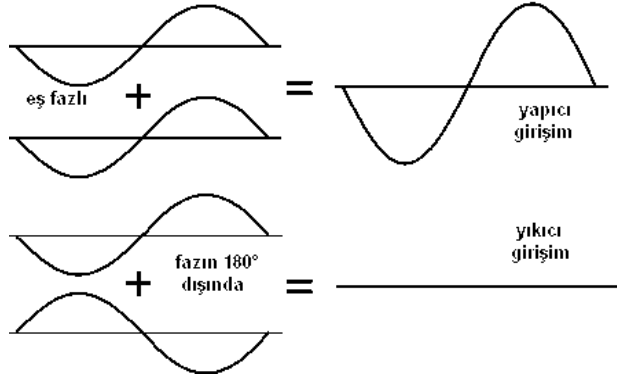
Kısa dalga boyuna sahip X-ışını demeti analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilir. X-ışınları malzemeye çarptığında, bu ışınların bir kısmı ışının yolu üzerinde bulunan atomlar ve iyonlar ile bağlantılı olarak elektronlar tarafından saçılmaya uğratılır. Bunun sonucunda malzemenin kırınım paterni elde edilir. Analiz esnasında elde edilen patern, bileşimi belli olan numunelerin paternleri ile karşılaştırılarak malzemedeki mevcut fazlar (malzemenin kimyasal yapısı) saptanır. Bu method, çok küçük toz halindeki malzemelerin yapısını incelemeye kullanılır [60,64,65].

Avustralyalı Fizikçi William Lawrence Bragg tarafından geliştirilen Bragg teorisine göre, gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansıması göz önüne alınmaktadır. Her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtır ve kırınım olayı, bu farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur (Şekil 3.11). Burada, yansıma sırasında X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır [60,64].



Şekil 3.11 : X-Işınlarının Atomik Düzlemlerden Difraksiyonu [65]

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığını ve θ 'nın gelen ışının malzeme yüzeyi ile yaptığı açı olduğunu varsayalım. Komşu iki düzlemde yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Burada, yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir (Şekil 3.12) [64].



Şekil 3.12 : Yapıcı ve Yıkıcı Girişim [65]

Bragg yasası şu şekilde ifade edilir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

Eşitlikte; d düzlemler arası mesafeyi, 2θ difraksiyon demeti ile geçirilen demet arasındaki açıyı, λ dalga boyunu ve n ise yansıma derecesini temsil eder.

Difraksiyon, dalga hareketinin dalga boyu saçıcı merkezler arasındaki tekrarlanma mesafeleri ile aynı büyüklük mertebesinde olduğu zaman meydana gelir. Bu şart Bragg kanunundan çıkar, $\sin\theta$ birden büyük olamayacağına göre,

$$n\lambda / 2d = \sin\theta < 1 \quad (3.8.a)$$

yazılabilir. Bunun sağlanması için, $n\lambda$ uzunluğu $2d$ 'den daha küçük olmalıdır. Difraksiyon için n 'nin en küçük değeri 1 olduğuna göre, difraksiyon şartı şöyledir:

$$2d > \lambda \quad (3.8.b)$$

Atomlar, üzerine gelen X-ışınlarını her doğrultuda kırınıma uğratar. Bu doğrultuların bazılarında, kırınıma uğrayan X-ışınları demetleri aynı fazda olacağından, birbirlerini kuvvetlendirerek kırınım demetini oluşturur. Şekil 3.12'de de görüldüğü gibi, gelen X-ışınları ile kırınımına uğrayan X-ışınları aynı fazdadırlar. Bu doğrultudaki demetler, aynı fazda oldukları için, birbirlerini güçlendirerek kırınım demetlerini oluşturur. Bir tek düzlemde yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli θ açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açarlar [60,66,67].

X-ışını örneklerinden belirlenen 2θ değerleri, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffractions Standards) kartlarındaki çeşitli kristal fazlara ait 2θ değerleri ile karşılaştırılarak fazlar belirlenir. Toz kırınım teknikleri (X-ışınları kırınım), kırınım çizgilerinin yerlerini ve şiddetlerini geniş bir veri bankası (JCPDS) ile karşılaştırmak

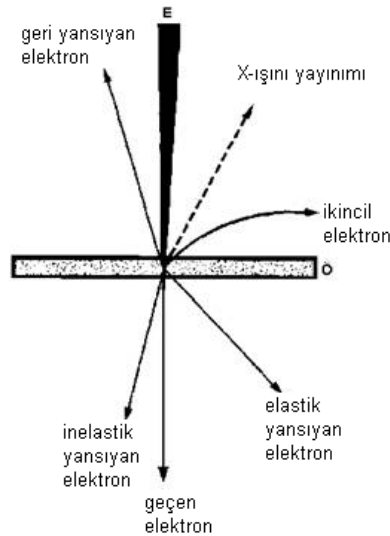
suretiyle, katı bir madde olan örnek malzemenin yapısını teşhis etmede kullanılır [60,64].

3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımıyla, yüksek büyütme oranlarında işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği bir cihazdır [68-70].

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektronların numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması ya da dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmesiyle elde edilir. Elektronlar, atomlarla etkileşerek numunelerin yüzey topolojileri, kompozisyonları ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerinin bilgilerini taşıyan sinyaller üretirler. Tüm sinyal tiplerinin tanımlanması için özel dedektörlere ihtiyaç vardır. SEM tarafından tanımlanan sinyaller, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, karakteristik X-ışınları, ışık (katot ışınması), örnek akım ve iletilmiş elektronları içerir [68,69,71].

Şekil 3.13, elektron demeti numune etkileşimi sonucu ortaya çıkan sinyalleri sembolize etmektedir.



Şekil 3.13 : Elektron Demeti Numune Etkileşimi [70]

Optik mikroskoptan oldukça farklı bir çalışma mekanizmasına sahip olan taramalı elektron mikroskobunun, mikroyapı analizlerinde, optik mikroskoba göre önemli

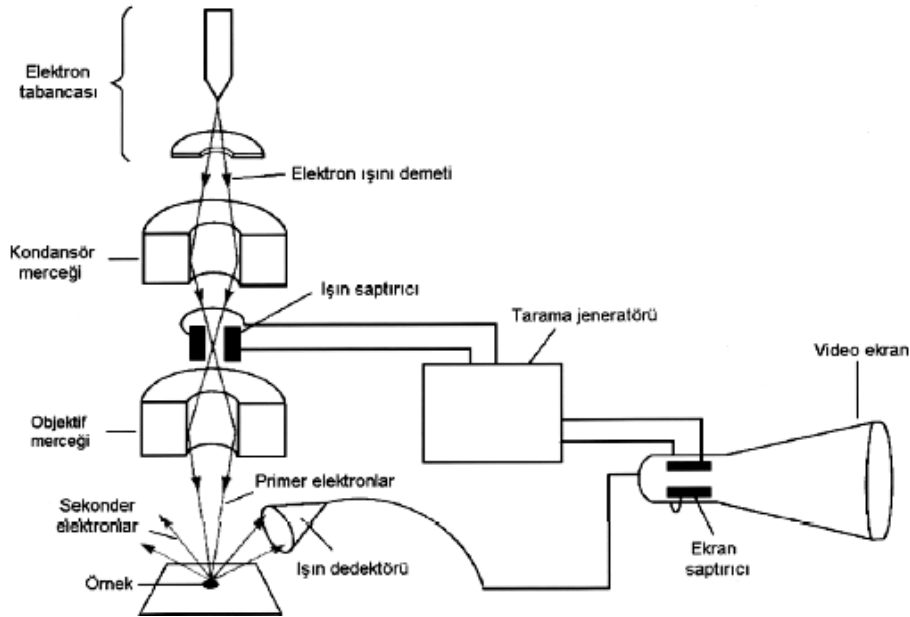
üstünlükleri vardır. Çizelge 3.2’de optik mikroskop ve elektron mikroskobu, özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır [72].

Çizelge 3.2 : Optik Mikroskop ve Elektron Mikroskobu Karşılaştırması [71,72]

	Optik Mikroskop	Elektron Mikroskobu
Aydınlatma Kaynağı	Görünür ışınlar ($\lambda=550\text{nm}$)	Elektron demeti ($\lambda=0,005\text{nm}$)
Çözünürlük	0,25 μm	0,05nm
Maksimum Büyütme	1400X	300.000X
Çalışma ortamı	Hava	Vakum
Lensler	Cam	Elektromanyetik

0,05 nm'ye kadar inen ayırım gücü (resolution), 5X - 300 000X arasında değişen odak derinliği (depth of focus), görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği ile taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanı optik mikroskoba göre oldukça geniştir [68].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.14) [70].



Şekil 3.14 : Taramalı Elektron Mikroskobunun Şematik Görünümü [70]

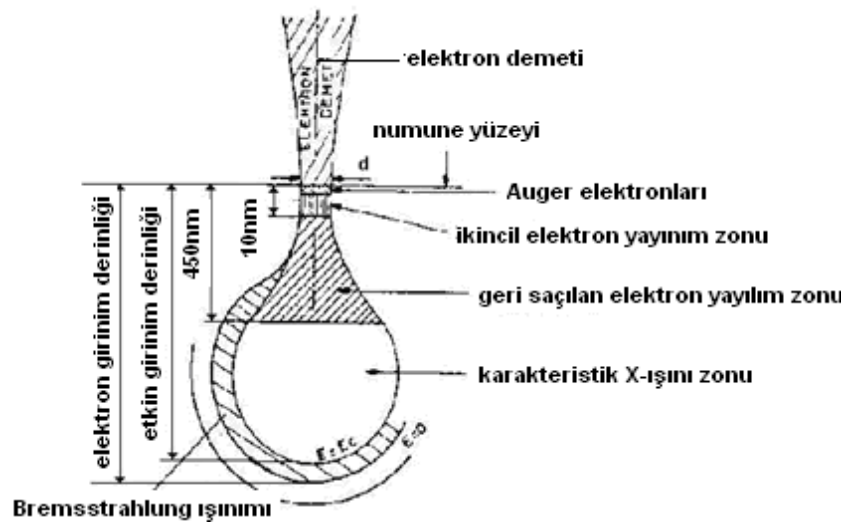
Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer

almaktadır. Mercek sistemleri, elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışmaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda görüntü almada farklılık yaratan en önemli parametreler; uygulanan voltaj değeri, çalışma aralığı ve objektif açıklığıdır [68,69,71,73].

SEM’de incelenecek olan numune, yüzeyine gelen elektronları yansıtabilmesi için kaplama işlemine tabi tutulmalıdır, incelenecek numunenin yüzeyi iletken bir madde ile (genellikle altın) kaplanarak analize hazır hale getirilir. Doğası gereğı iletken olan bir numunenin, elektron mikroskobu analizi için kaplanmasına gerek yoktur [70].

Elektronlar, kolon içinde üst tarafta bulunan tungsten filamanın ısıtılması ile elde edilir. Filamandan yaklaşık 6mm uzaklıktaki anoda uygulanan maksimum 30kV’lık voltaj, elektronları kolondan aşağı doğru hızlandırır. Kolondan aşağı inen elektronlar, bir demet şeklinde, üç elektromanyetik mercekten ve çeşitli diyaframlardan geçerek numune yüzeyindeki atomlarla etkileşimde bulunurlar. Bu etkileşim elastik ve elastik olmayan iki şekilde gerçekteşebilir [68,73].

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim su damlası görünümü olarak tanımlanır (Şekil 3.15) [68,71,73].



Şekil 3.15 : Elektron Demeti ve Numune Etkileşimi [71]

Numuneye çarpan elektronlar, enerjilerinin bir kısmını yörünge elektronlarına verir ve bu elektronların yörüngelerinden kopup numune içinden yüzeye yayınmasına neden olurlar. Ayrıca, yörünge elektronları ile olan girişimleri sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan elektron demeti (tipik enerjileri en fazla 50 eV), numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanır. Numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinliğinden gelen bu elektronlar, ikincil elektron (secondary electrons) adını alır ve sintilatör yardımıyla görüntüleri sinyale çevrilerek numunenin yüksek çözünürlüğe sahip (1 -5 nm) topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu, numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Elastik olmayan saçılmada, elektronun kinetik enerjisi çarptığı atom ve elektronlara iletilir [68,71,73].

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile elastik girişimlerde bulunduğu, elektron demeti, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Geri saçılmış elektronlar olarak tanımlanan ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılan bu elektronlarla elde edilen görüntüye geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü denir. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılı olduğu için; geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Çok fazlı bir sistemde, atom numarası yüksek olan bileşen daha açık (parlak) renkte görüntü verirken, düşük atom numaralı bileşen koyu renkte görüntü verir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bir bölgesinden (yaklaşık 300 nm) geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmakta, bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000X büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır [68,69].

Genellikle taramalı elektron mikroskobunun bir eklentisi şeklinde bulunan enerji yayılım spektrometresi (EDS), elementleri karakteristik X-ışınları spektrumlarına göre tanıyarak numune içindeki oranlarını belirleyen, 150eV ve daha yüksek enerji çözünürlüğüne sahip bir analiz cihazıdır. EDS cihazında, öncelikle elektron ışınları numune üzerine gönderilir, bu ışınlar numune içinde bulunan elementlerle etkileşime

girer ve her element için farklı olan K, L ve M enerji düzeylerinde geri doğru yansıtılırlar. Bu yansımalar, her elementin numune içinde bulunma miktarına bağlı olarak, farklı bir şiddettedir. EDS analiz cihazı, geri doğru yansıyan bu şiddetleri yüzdeye çevirerek her bir elementin numune içinde bulunma miktarını yüzde olarak gösterir. EDS ile tüm enerji spektrumu elde edildiği için aynı anda tüm elementlerin analizi yapılabilir. Atom numarası 11 ve üzeri olan elementlerin analizini yapılabilen EDS cihazı ile ayrıca bir elementin %0,1'e kadar ağırlık yüzdesi saptanabilmektedir [74,75].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, lazer ve optik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulan $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ sisteminde, geniş bileşim aralığında sistematik olarak gerçekleştirilen termal ve mikroyapısal incelemeler ile, literatürde sınırlı bileşimler için yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler arasındaki farklılıkların giderilmesi ve mevcut faz diyagramında iyileştirmeler yapılması hedeflenmiştir.

4.1. Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak TeO_2 (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar Company) ve WO_3 (%99,8 saflıkta, Alfa Aesar Company) tozları kullanılmıştır. On iki farklı bileşim; $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ formülü gereğince $x = 0,02 - 0,03 - 0,04 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80$ mol yüzdelерinde incelenmiştir.

Deneşlerde kullanılan numuneler, TeO_2 (159,6 g/mol) ve WO_3 (231,8 g/mol) molar ağırlıkları esas alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan 5g'lık numunelere ait bileşimler için kullanılan toz miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Deneşlerde Kullanılan Bileşimler için Gerekli Toz Miktarları

Bileşimler	Gerekli TeO_2 (g)	Gerekli WO_3 (g)
TW2 - (0,98TeO_2 – 0,02 WO_3)	4,8560	0,1440
TW3 - (0,97TeO_2 – 0,03 WO_3)	4,7850	0,2150
TW4 - (0,96TeO_2 – 0,04 WO_3)	4,7147	0,2853
TW5 - (0,95TeO_2 – 0,05 WO_3)	4,6450	0,3550
TW10 - (0,90TeO_2 – 0,10 WO_3)	4,3053	0,6947
TW15 - (0,85TeO_2 – 0,15 WO_3)	3,9800	1,0200
TW20 - (0,80TeO_2 – 0,20 WO_3)	3,6682	1,3318
TW25 - (0,75TeO_2 – 0,25 WO_3)	3,3690	1,6310
TW30 - (0,70TeO_2 – 0,30 WO_3)	3,0817	1,9183
TW40 - (0,60TeO_2 – 0,40 WO_3)	2,5403	2,4597
TW60 - (0,40TeO_2 – 0,60 WO_3)	1,5730	3,4270
TW80 - (0,20TeO_2 – 0,80 WO_3)	0,7342	4,2658

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan numuneler, Precisa™ marka hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak, agat havan içerisinde homojen olarak karıştırıldıktan sonra, platin potaya yerleştirilmiştir. Platin pota içerisindeki karışım, 750 °C sıcaklıktaki Nabertherm marka fırında, 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra fırından alınan platin pota, su dolu bir kap içerisine daldırılarak, su verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de deney düzeneği görülmektedir. Elde edilen numuneler, termal karakterizasyon amacıyla, DTA tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Numuneler daha sonra, termal dengeye ulaşmaları için, elde edilen DTA pik sıcaklıklarının üzerinde ısıtılma tabii tutulmuştur. Platin pota içerisinde, ısıtılma işlem sıcaklığındaki fırında, 24 saat bekletilen numuneler, daha sonra kristalizasyonun sağlanması amacıyla, fırın içerisinde kontrollü olarak soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen numuneler, daha sonra, sırasıyla DTA, XRD ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak termal, faz ve mikroyapısal analiz işlemlerine tabii tutulmuştur.



Şekil 4.1 : Deney Düzeneği

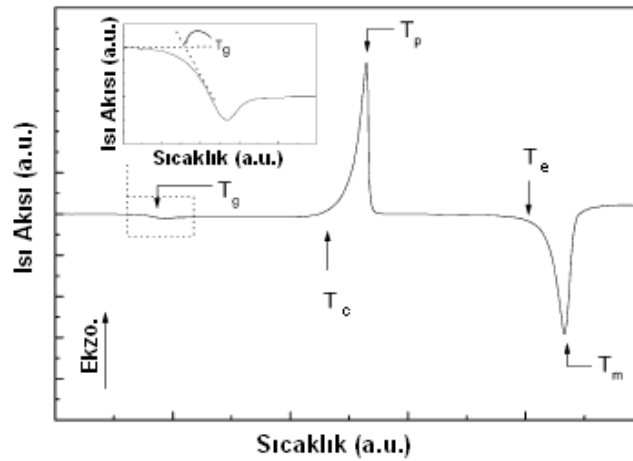
4.2 Numunelerin Termal Karakterizasyonu

Hazırlanan ısıtılma işlemi ve ısıtılmalı numunelerin; cam geçiş, kristalizasyon ve ergime sıcaklıklarının saptanması amacıyla DTA termal karakterizasyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, Şekil 4.2’de görülen PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak; 25mg’lık numuneler, platin krozel içerisinde, 10 K/dakika ısıtılma hızı ile 750 °C’ye kadar ısıtılmıştır.



Şekil 4.2 : PerkinElmer™ Diamond TG/DTA Cihazı

Termal analiz işlemi sonucunda, Şekil 4.3'te yer alan örnek termogramda da görülen, cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset (T_c), kristalizasyon pik (T_p), ötektik onset (T_e), ötektik pik (T_m) sıcaklıklarının yanı sıra, likidüs (T_{liq}) ve faz dönüşümü (T_{pt}) sıcaklıkları da elde edilmiştir.



Şekil 4.3 : Örnek DTA Termogramı [76]

4.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

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

X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları, Şekil 4.4'te görülen Bruker™ AXSD8 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, JCPDS (Joint

Committee on Powder Diffraction Standards) veri dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : Bruker™ AXSD8 Advanced XRD Cihazı

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları, Noran 2100 Freedom enerji dispersif X-ışınları spektrometresi (EDS) bağlı olan JEOL™ JSM 5410 SEM cihazı (Şekil 4.5) ile 15 kV’de gerçekleştirilmiştir. Deney sonucu elde edilen numuneler, SEM/EDS analizi öncesi, yüzeyin iletken hale getirilmesi amacıyla altın kaplanmıştır.



Şekil 4.5 : JEOL™ JSM 5410 SEM Cihazı

5. DENEYSEL SONUÇLAR ve YORUMLAR

5.1 TW2 (0,98 TeO₂ – 0,02 WO₃) Numunesi

750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan TW2 numunesinin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 5.1’de görülmekte olup; uygulanan koşullarda bu bileşimin camsı özellik göstermediği belirlenmiştir.



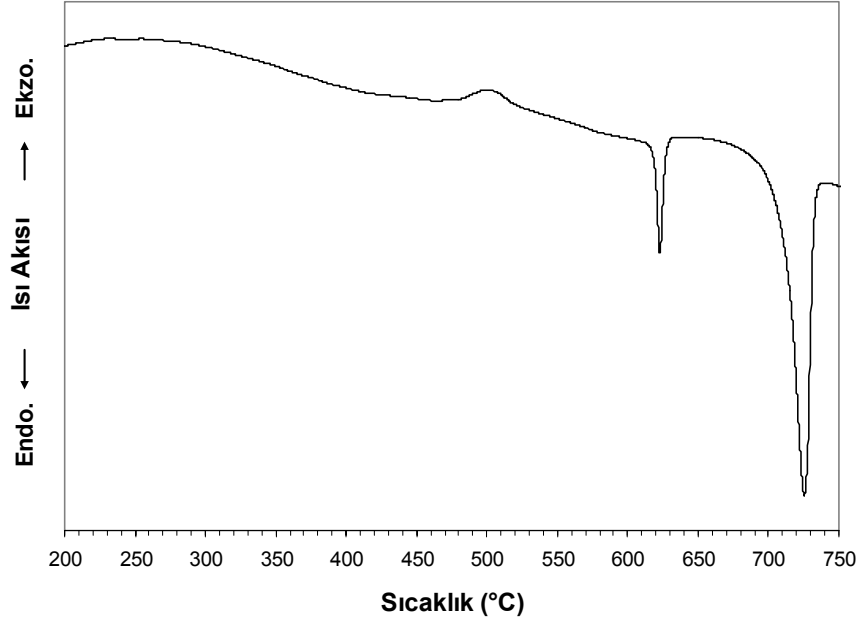
Şekil 5.1 : Döküm Sonrası TW2 Numunesinin Fotoğrafı

5.1.1 TW2 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TW2 (0,98 TeO₂ – 0,02 WO₃) numunesinin termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.2’de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

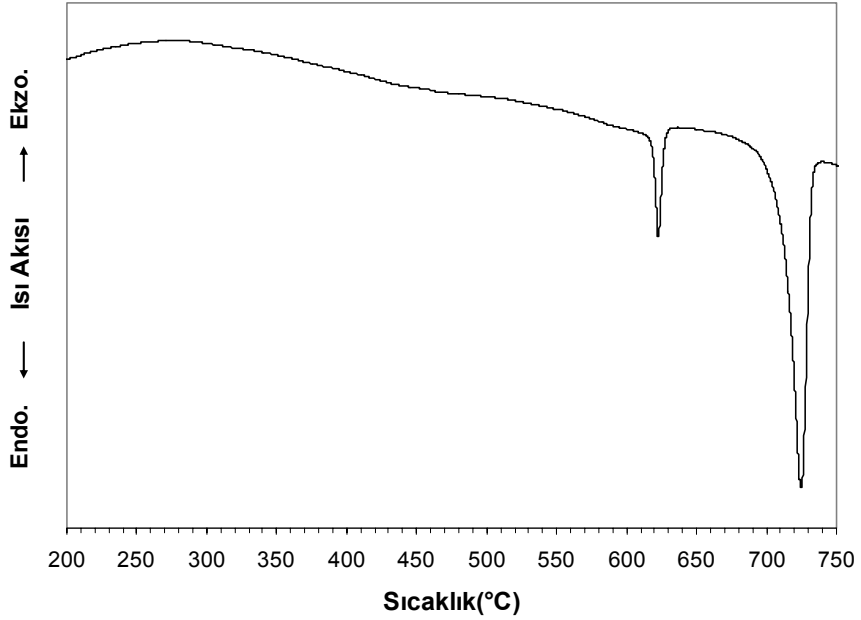
Isıl işlem uygulanmamış %2 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin termal analizi sonucu, cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiş olup, yapıda meydana gelen kristalizasyonu temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 480 °C olarak saptanmıştır. Elde edilen birinci endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri ise 619 °C’de gözlenmiş, likidüs reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 711 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2 : Döküm Sonrası TW2 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, kristalizasyon reaksiyon sıcaklığının üzerinde, 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış TW2 numunesinin DTA termogramı Şekil 5.3’te verilmiştir. 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu, ısıtıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiştir.



Şekil 5.3 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin DTA Sonucu

DTA analizlerinde gözlemlenen endotermik reaksiyonların sıcaklık değerleri, döküm sonrası elde edilen numune ile benzerlik göstermiş olup; onset sıcaklık değerleri, sırasıyla, 619 °C ve 712 °C olarak tespit edilmiştir.

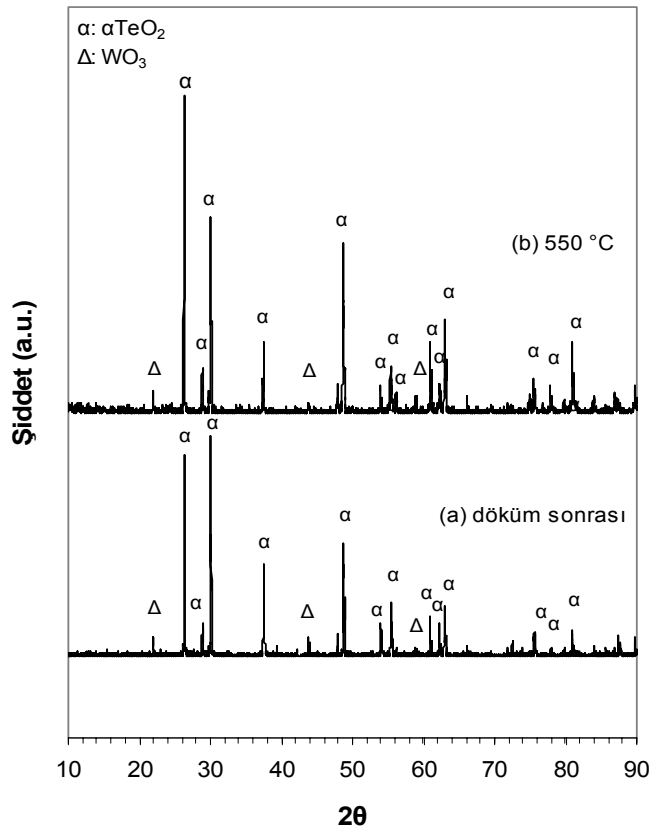
Çizelge 5.1’de, 0,98 TeO₂ – 0,02 WO₃ bileşimindeki numunenin, döküm ve ısıtılma işlem sonrası uygulanan DTA analizleri sonucu elde edilen onset ve pik sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 : TW2 Numunesi için DTA Sonuçları

TW2 (°C)	T_c / T_p	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	480 / 504	619 / 623	711 / 725
Isıl İşlem Sonrası		619 / 623	712 / 725

5.1.2 TW2 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

Termal analiz çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon pikinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, TW2 numunesine X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır.



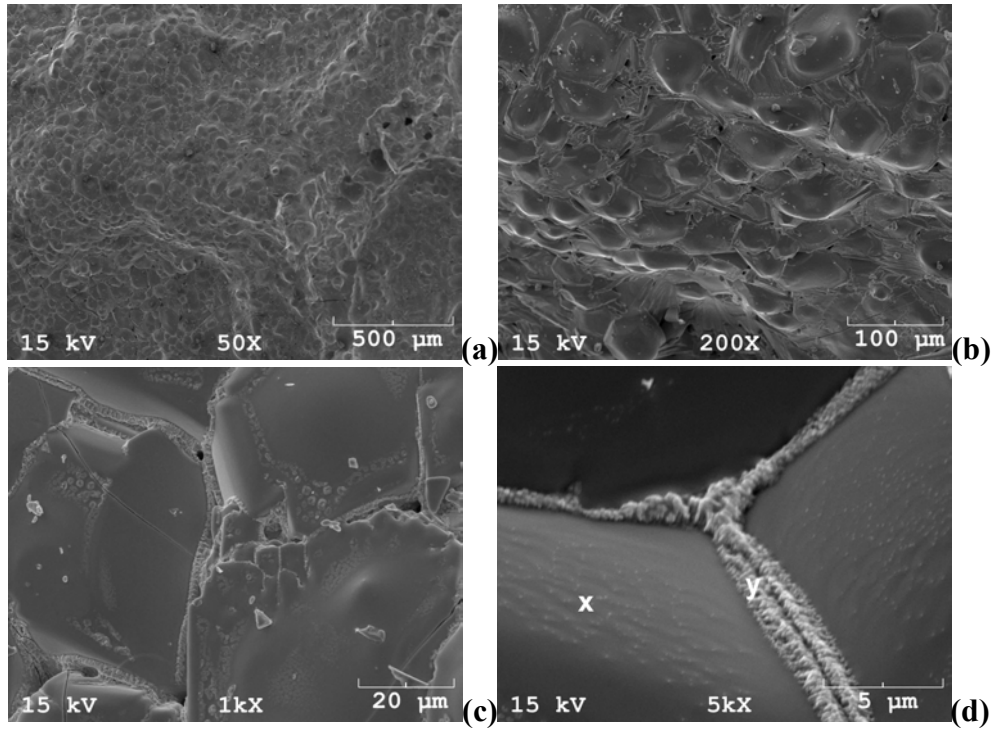
Şekil 5.4 : Döküm Sonrası Elde Edilen ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Şekil 5.4'te, döküm sonrası elde edilen ve kristalizasyon reaksiyon sıcaklığının üzerindeki 550 °C'de 24 saat süreyle ısıtılma uygulanan numunelerin XRD analiz sonuçları verilmiştir.

Döküm sonrası ve ısıtılma sonrası elde edilen TW2 numunesinin XRD analizleri sonucu elde edilen pikler, tetragonal α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik WO₃ fazlarına aittir. Elde edilen XRD sonuçlarından yola çıkarak, döküm sonrası elde edilen numunelerin DTA analizlerinde gözlemlenen ekzotermik pikin cam yapı içerisinde kristallen α -TeO₂'ye ait olduğu düşünülmektedir. Yapıda %2 oranında bulunan WO₃'ün ise; düşük konsantrasyonu nedeniyle kristalizasyon reaksiyonu göstermediği ve camsı yapı içerisinde çözünmüş olarak bulunduğu, dolayısıyla XRD analizlerinde zayıf pikler verdiği öngörülmektedir.

5.1.3 TW2 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

XRD analizleriyle tespit edilen fazların, mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, 550 °C'de 24 saat süreyle ısıtılma uygulanmış TW2 numunesine SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 5.5'te farklı büyütme için elde edilen SEM görüntüleri verilmiş olup; genel yapının eş büyüklükteki tanelerden ve tane sınırlarında çökelmiş olan ikincil bir fazdan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.5 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TW2 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d) 5000x

Tane içinden (Şekil 5.5 d’de x ile gösterilen bölge) alınan EDS analizi sonucu, bu bölgenin at. % $3,5 \pm 0,5$ W içerdiği ve tane sınırından (Şekil 5.5 d’de y ile gösterilen bölge) alınan EDS analizi sonucu ise bu bölgenin at. % $12 \pm 0,5$ W içerdiği tespit edilmiştir. Buna göre, yaklaşık 60 – 100 μm büyüklüğündeki tellürce zengin tanelerin genel yapıyı oluşturduğu ve tane sınırlarında çökelmiş fazın ise WO_3 konsantrasyonu bakımından tane içlerine göre yaklaşık 4 kat daha zengin olduğu tespit edilmiştir.

5.2 TW3 (0,97 TeO_2 – 0,03 WO_3) Numunesi

Döküm sonrası elde edilen ısıtma işlemi uygulanmamış, 0,97 TeO_2 – 0,03 WO_3 bileşimindeki numunenin makro fotoğrafı Şekil 5.6’da verilmiş olup; TW3 numunesinin camsı özellikte olmadığı görülmektedir.



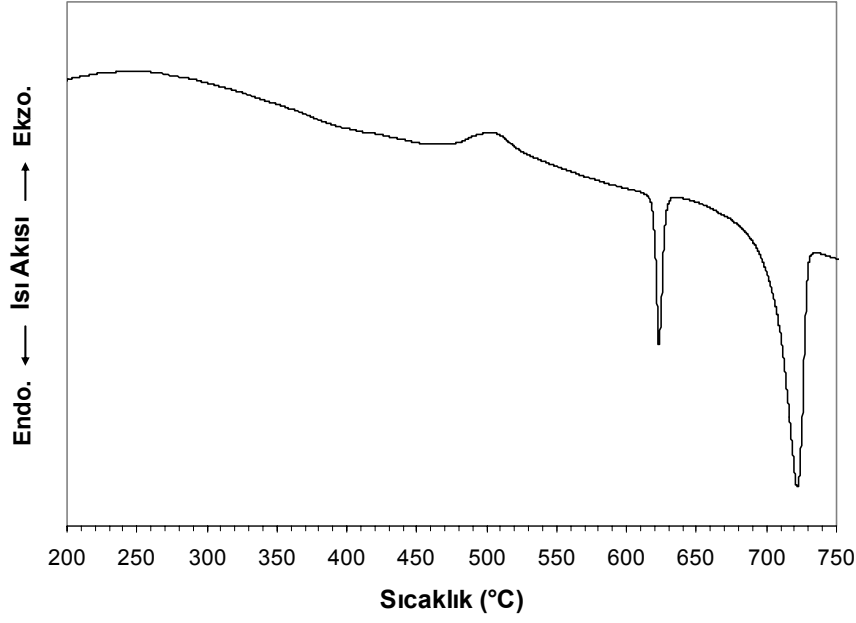
Şekil 5.6 : Döküm Sonrası TW3 Numunesinin Fotoğrafı

5.2.1 TW3 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Isıl İşlem uygulanmamış %3 WO_3 içerikli numunenin termal karakterizasyon sonucu Şekil 5.7’de görülmektedir. 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu bir ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiştir.

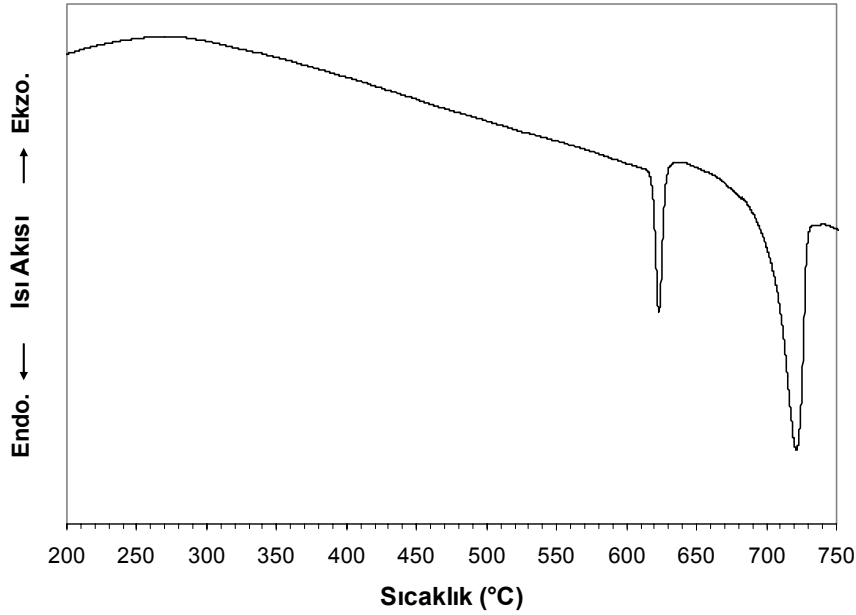
Termal analiz sonuçlarına göre, cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiş ve ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 473 $^{\circ}\text{C}$ olarak saptanmıştır. Elde edilen birinci endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri, TW2 numunesinde olduğu gibi, 619 $^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Likidüs reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 705 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.7 : Döküm Sonrası TW3 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

TW3 numunesine, kristalizasyonun tamamlandığı, 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış olup; elde edilen ısıtıl işlemli numuneye 10 K/dakika ısıtılma hızı ile uygulanan DTA analiz sonucu Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin DTA Sonucu

Termal analiz termogramında da görüldüğü gibi, sistemde onset sıcaklık değerleri, sırasıyla, 618 °C ve 703 °C olan iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.

Isıl işlem öncesi ve sonrası TW3 numunelerinin DTA analizleri sonucu elde edilen reaksiyon onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

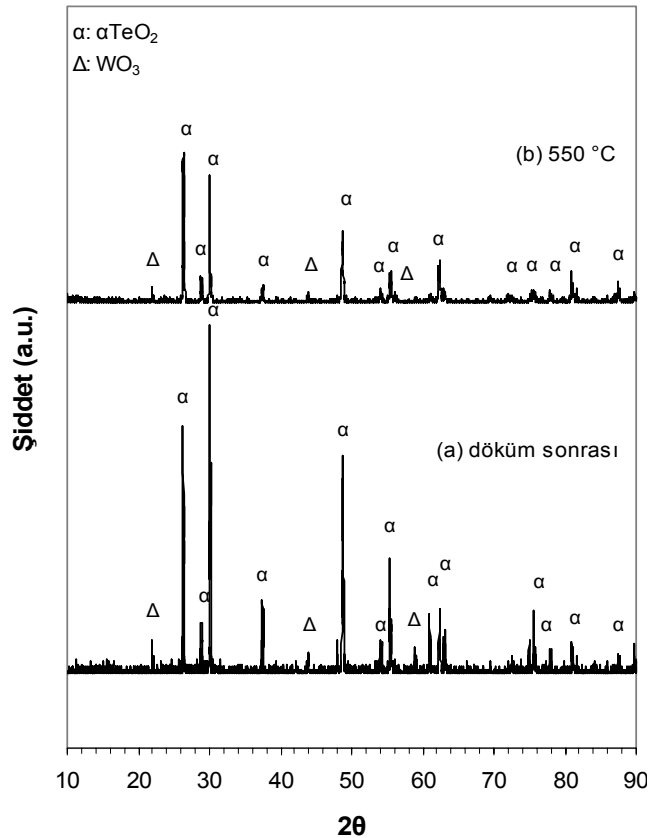
Çizelge 5.2 : TW3 Numunesi için DTA Sonuçları

TW3 (°C)	T_c / T_p	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	473 / 506	619 / 623	705 / 722
Isıl İşlem Sonrası		618 / 623	703 / 721

5.2.2 TW3 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

Döküm sonrası elde edilen ve kristalizasyonların tamamlandığı 550 °C’de 24 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan TW3 numunelerine X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanarak; termal analiz sonucu gözlenen kristalizasyon pikinin temsil ettiği kristalin fazlar karakterize edilmiştir.

Şekil 5.9’da verilen XRD sonuçlarına göre, elde edilen piklerin, tetragonal α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.9 : Döküm Sonrası Elde Edilen ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

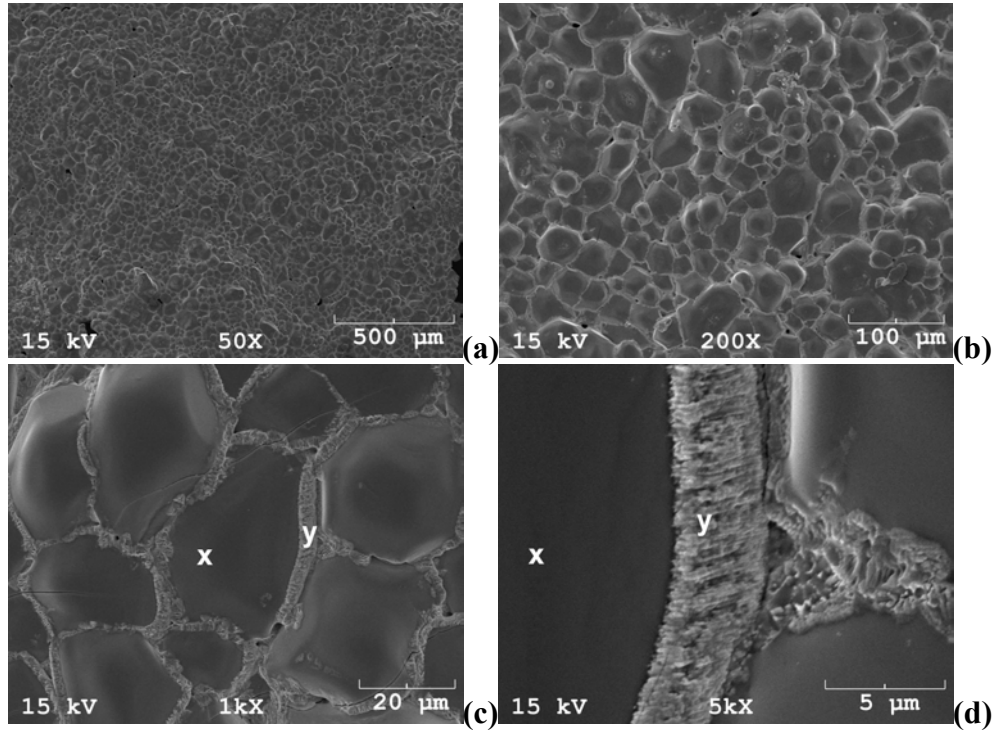
Döküm sonrası elde edilen numunelerin termal analizinde gözlemlenen ekzotermik pikin cam yapı içerisinde kristallenen α -TeO₂’ye ait olduğu ve yapıda %3 oranında

bulunan WO₃'ün ise düşük konsantrasyonu nedeniyle kristalizasyon reaksiyonu göstermediği ve camı yapı içerisinde çözünmüş olarak bulunduğu, XRD analizlerine dayanılarak öngörülmektedir.

5.2.3 TW3 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

Isıl işlemli TW3 numunesinin SEM ve EDS analizleri yapılarak; XRD analizleriyle tespit edilen fazların, mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.10'da farklı büyütme için alınan SEM sonuçları görülmekte olup; genel yapının, %2 WO₃ konsantrasyonuna sahip numuneye benzer şekilde, yaklaşık aynı büyüklükteki taneler ve tane sınırlarında çökelmiş olan ikincil bir fazdan oluştuğu görülmektedir. TW3 numunesinde elde edilen tanelerin, TW2'nin tanelerine göre daha küçük boyutlarda, yaklaşık 40 – 80 µm, olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.10 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TW3 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d) 5000x

Tane içinden ve sınırından alınan EDS analizi sonucu (Şekil 5.10 c ve d'de x ve y ile gösterilen bölgeler); % W oranı, tane içlerinde at. $4,2 \pm 0,6$ olarak, tane sınırında ise at. $18,7 \pm 0,9$ olarak tespit edilmiştir. Buna göre, tellürce zengin tanelerin genel yapıyı oluşturduğu, tane sınırlarında ise ortorombik WO₃ konsantrasyonu bakımından yaklaşık 4,5 kat daha zengin ikincil bir fazın çökeldiği tespit edilmiştir.

5.3 TW4 (0,96 TeO₂ – 0,04 WO₃) Numunesi

Isıl işlem uygulanmamış TW4 numunesinin, %2 ve %3 WO₃ içerikli numunelerde olduğu gibi, uygulanan döküm koşullarında cam yapmadığı gözlemlenmiş olup; numunenin makro fotoğrafı Şekil 5.11’de verilmiştir.

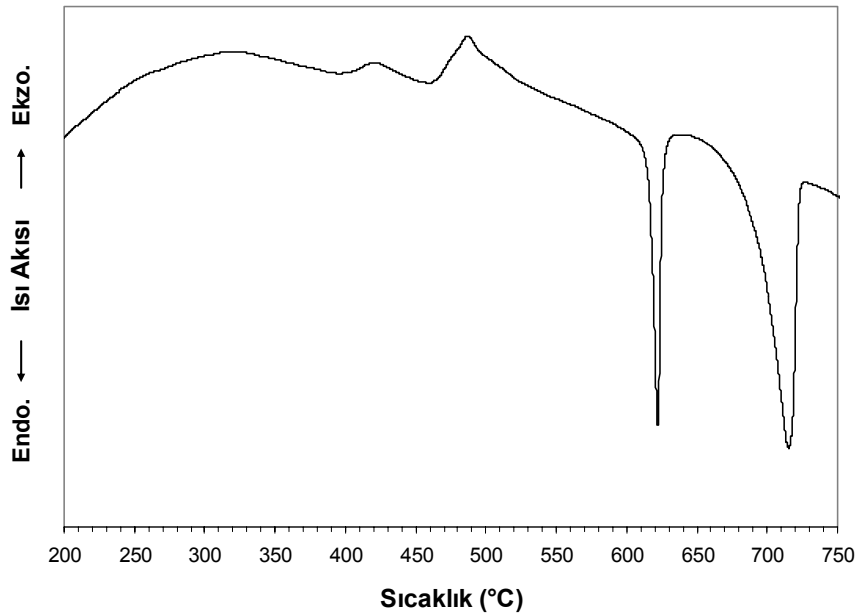


Şekil 5.11 : Döküm Sonrası TW4 Numunesinin Fotoğrafı

5.3.1 TW4 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen 0,96 TeO₂ – 0,04 WO₃ bileşimli numunenin termal analiz termogramı Şekil 5.12’de verilmiş olup; iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



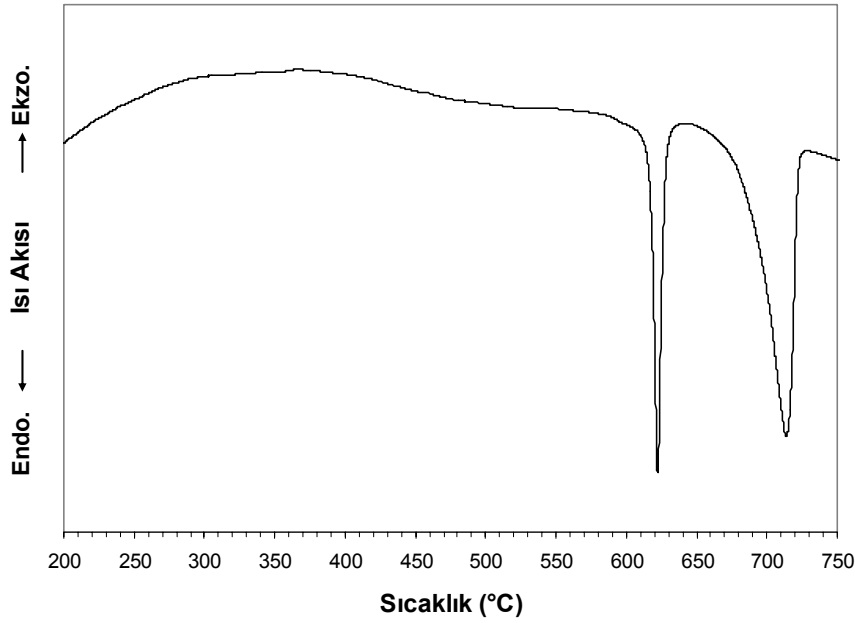
Şekil 5.12 : Döküm Sonrası TW4 Numunesinin DTA Sonucu

Cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonları temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri, sırasıyla, 369 °C ve 461

°C olarak saptanmıştır. Ötektik reaksiyonu temsil eden birinci ve şiddetli endotermik pikin onset sıcaklık değeri 616 °C’de gözlenmiş; likidüs reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 695 °C olarak belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 24 saat süreyle 550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW4 numunesine, 10 K/dakika ısıtma hızı ile diferansiyel termal analiz uygulanmıştır. Elde edilen DTA analizi Şekil 5.13’te verilmiş olup; onset sıcaklık değerleri, sırasıyla, 617 °C ve 690 °C olan iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.



Şekil 5.13 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin DTA Sonucu

Çizelge 5.3’te, %4 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin, döküm ve ısıtıl işlem sonrası elde edilen termal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.3 : TW4 Numunesi için DTA Sonuçları

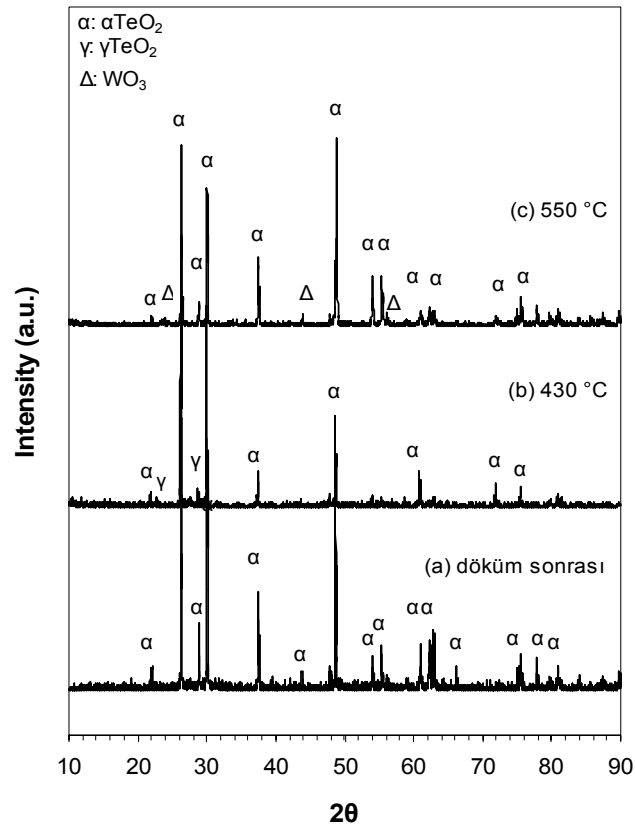
TW4 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	369 / 418	461 / 487	616 / 622	695 / 716
Isıl İşlem Sonrası			617 / 622	690 / 714

5.3.2 TW4 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon pikinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Bu amaçla, TW4 numunesi, kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde

belirlenen iki sıcaklıkta, 430 °C ve 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur.

Şekil 5.14, döküm sonrası elde edilen ve 430 °C ve 550 °C’de ısıtılma uygulanmış TW4 numunesinin X-ışınları analizi sonuçlarını karşılaştırmalı olarak göstermekte olup; döküm sonrası yapıda yalnızca α -TeO₂ fazının bulunduğu, 430 °C’deki ısıtılma sonrası yapıda ortorombik γ -TeO₂ ve tetragonal α -TeO₂ fazlarının birarada bulunduğu; 550 °C’deki ısıtılma sonunda ise, γ -TeO₂’in α -TeO₂’ye dönüşerek kaybolduğu ve yapıda ortorombik WO₃ fazının oluştuğu tespit edilmiştir.



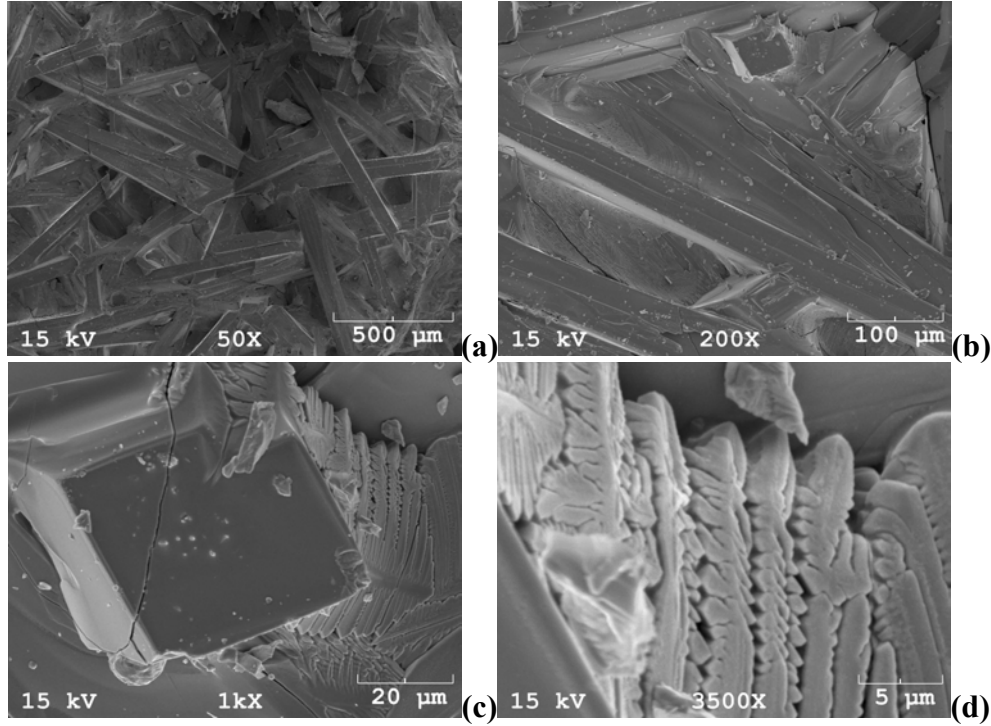
Şekil 5.14 : Döküm Sonrası Elde Edilen, 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

5.3.3 TW4 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

XRD analizleriyle tespit edilen fazların, mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, 430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtılma uygulanmış TW4 numunesinden SEM görüntüleri alınmıştır.

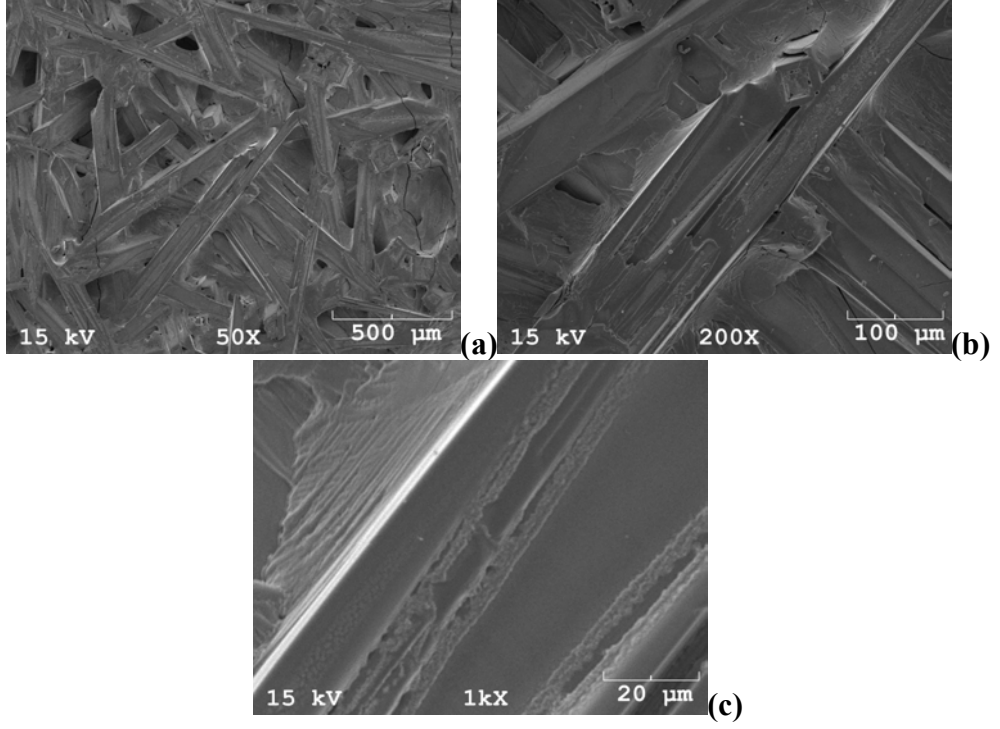
430 °C’de ısıtılma uygulanmış 0,96 TeO₂ – 0,04 WO₃ bileşimindeki numune için elde edilen taramalı elektron mikroskopu analiz sonuçları Şekil 5.15’te verilmiş olup; WO₃ içeriği daha az olan TW2 ve TW3 numunesinde gözlenen eş boyutlu tanelerin

Çubuksu yapıya dönüştüğü saptanmıştır. Yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde, uzun çubuksu yapıların sınırlarının dendritik morfolojiye sahip olduğu görölmektedir. Elde edilen XRD analiz sonuçlarına dayanılarak, çubuksu yapının α - TeO_2 (paratellürit) kristal yapısında olup genel matrisi oluşturduğu, dendritik morfolojideki ikincil fazın γ - TeO_2 kristal yapısında olduğu ve bu sıcaklıkta kristallenmeyen WO_3 'in ise genel yapı içerisinde dağılmış olarak bulunduğu öngörölmektedir.



şekil 5.15 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b)200x, c)1000x, d)3500x

şekil 5.16’da, 550 °C’de ısıt işlem uygulanmış %4 WO_3 konsantrasyonuna sahip numune için elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları görölmektedir. Farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri ile; genel matrisin, 430 °C’de ısıt işlemli numuneye benzer şekilde, çubuksu yapıda olduğu saptanmıştır. α - TeO_2 (paratellürit) fazının çubuksu yapıda genel matrisi oluşturduğu ve 430 °C’de gözlemlenen dendritik görünümlü γ - TeO_2 fazının tamamen α - TeO_2 ’ye dönüşerek kaybolduğu, elde edilen XRD ve SEM analizlerine dayanılarak düşünölmektedir.



Şekil 5.16 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW4 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b)200x, c)1000x

5.4 TW5 (0,95 TeO₂ – 0,05 WO₃) Numunesi

0,95 TeO₂ – 0,05 WO₃ bileşimli işlem uygulanmamış numunenin makro fotoğrafı Şekil 5.17’de verilmiş olup; numunenin cam yapıda olmadığı görülmektedir.

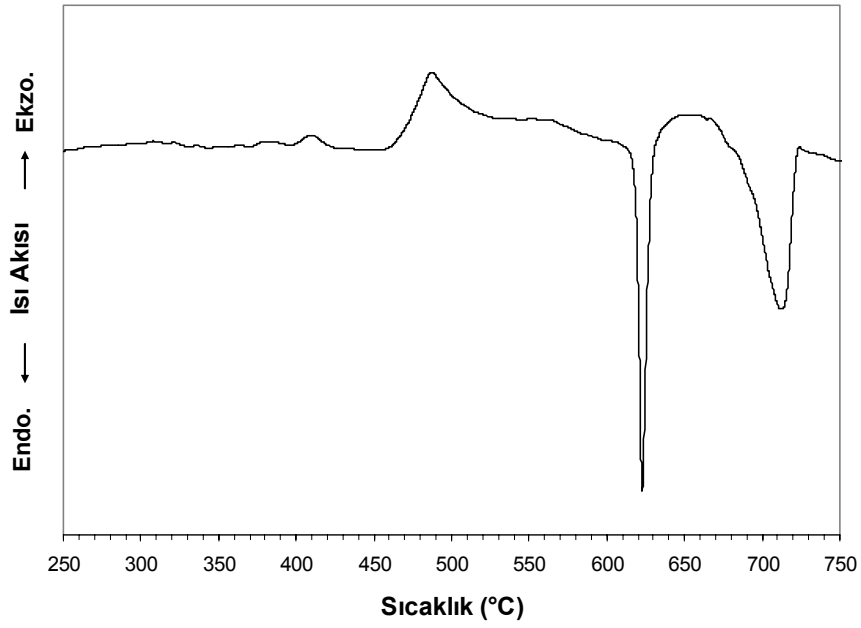


Şekil 5.17 : Döküm Sonrası TW5 Numunesinin Fotoğrafı

5.4.1 TW5 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

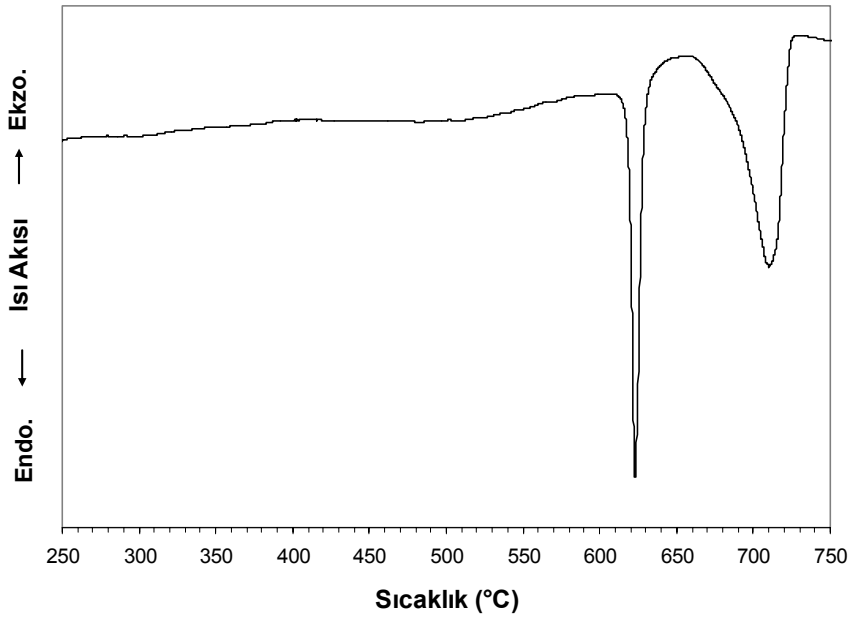
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan TW5 numunesine, döküm sonrası, ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18 : Döküm Sonrası TW5 Numunesinin DTA Sonucu

Elde edilen termogramda, iki ekzotermik ve iki endotermik pik görülmekte olup; cam geçiş sıcaklığı tespit edilememiştir. Birinci ve ikinci ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 399 °C ve 462 °C olarak saptanmıştır. Elde edilen birinci ve şiddetli endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 618 °C olarak belirlenmiş, likidüs reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 690 °C olarak saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası



Şekil 5.19 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin DTA Sonucu

TW5 numunesine 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanarak sistemde dengede olan fazların tespiti için 10 K/dakika ısıtma hızı ile DTA analizi yapılmıştır.

Elde edilen termal analiz termogramı Şekil 5.19’da verilmiş olup; onset sıcaklık değerleri sırasıyla 618 °C ve 686 °C olan iki endotermik reaksiyon belirlenmiştir.

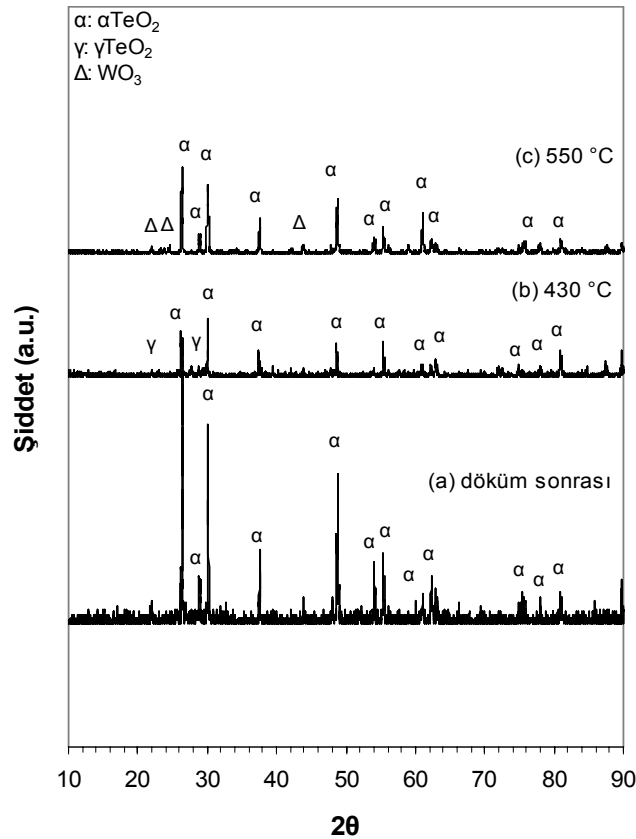
Çizelge 5.4’te, %5 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin, ısıtıl işlem öncesi ve sonrası uygulanan termal analiz sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.4 : TW5 Numunesi için DTA Sonuçları

TW5 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	-	399 / 410	462 / 487	618 / 623	690 / 711
Isıl İşlem Sonrası				618 / 623	686 / 710

5.4.2 TW5 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon piklerinin temsil ettiği fazları karakterize etmek amacıyla, döküm sonrası elde edilen ve 430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış numunelere, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır.



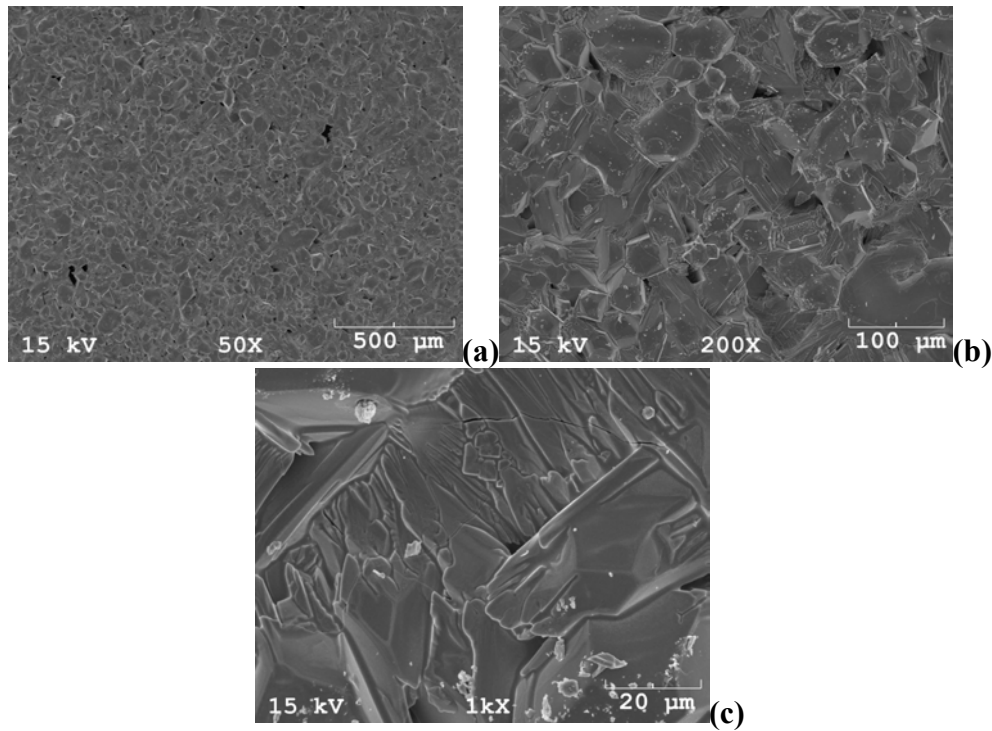
Şekil 5.20 : Döküm Sonrası Elde Edilen, 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Döküm sonrası elde edilen ve ısıt işlem uygulanmış TW5 numunesi için uygulanan X-ışınları analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.20’de verilmiş olup; döküm sonrası yapıda yalnızca α -TeO₂ fazının bulunduğu, 430 °C’de var olan ortorombik γ -TeO₂ fazının 550 °C’de tetragonal α -TeO₂’ye dönüştüğü ve 550 °C’de yapıda ortorombik WO₃ fazının oluştuğu tespit edilmiştir.

5.4.3 TW5 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

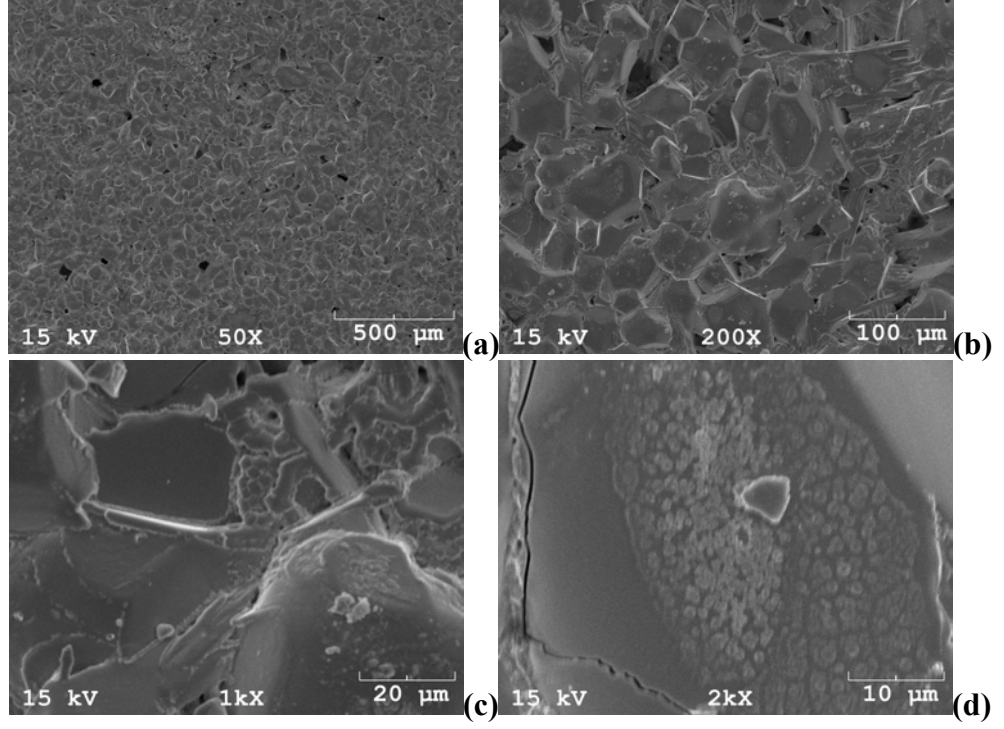
430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıt işlem uygulanmış TW5 numunesinden, tespit edilen fazların mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, SEM görüntüleri alınmıştır.

Şekil 5.21’de, 430 °C’de ısıt işlem uygulanmış 0,95 TeO₂-0,05 WO₃ bileşimindeki numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiş olup; TW4 numunesinde gözlemlenen çubuksu genel yapının bozularak, köşeli tane yapısına dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 5.21 : 430 °C’de Isıt İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b)200x, c)1000x

X-ışını sonuçlarına dayanarak, köşeli tanelerin α -TeO₂ (paratellürit) kristal yapısında olduğu ve genel matrisi oluşturduğu, tane sınırlarında daha açık renkte görülen ikincil fazın ise γ -TeO₂ kristal yapısında olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.22 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW5 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b)200x, c)1000x, d)2000x

550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW5 numunesinin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri Şekil 5.22’de verilmiştir olup; genel matrisin, 430 °C’de ısıtıl işlemli numuneye benzer şekilde köşeli tanelerden oluştuğu görülmektedir.

5.5 TW10 (0,90 TeO₂-0,10 WO₃) Numunesi

750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan 0,90 TeO₂-0,10 WO₃ bileşimindeki numunenin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 5.23’te verilmiştir. Uygulanan döküm koşullarında TW10 numunesinin yarı saydam ve turuncu renkte cam oluşturduğu görülmektedir.

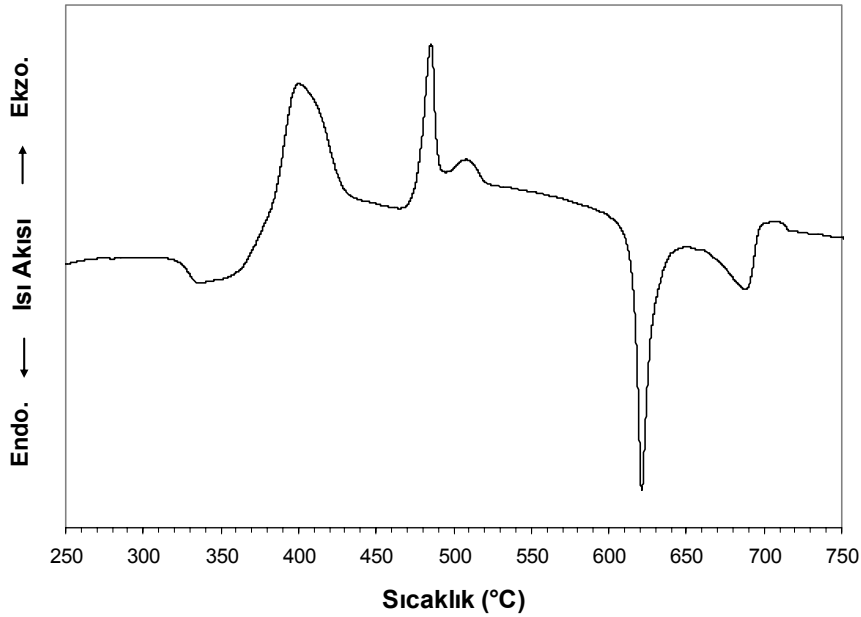


Şekil 5.23 : Döküm Sonrası TW10 Numunesinin Fotoğrafı

5.5.1 TW10 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

TW10 numunesi için 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termal analiz sonucu Şekil 5.24'te verilmiş olup; üç ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiştir.

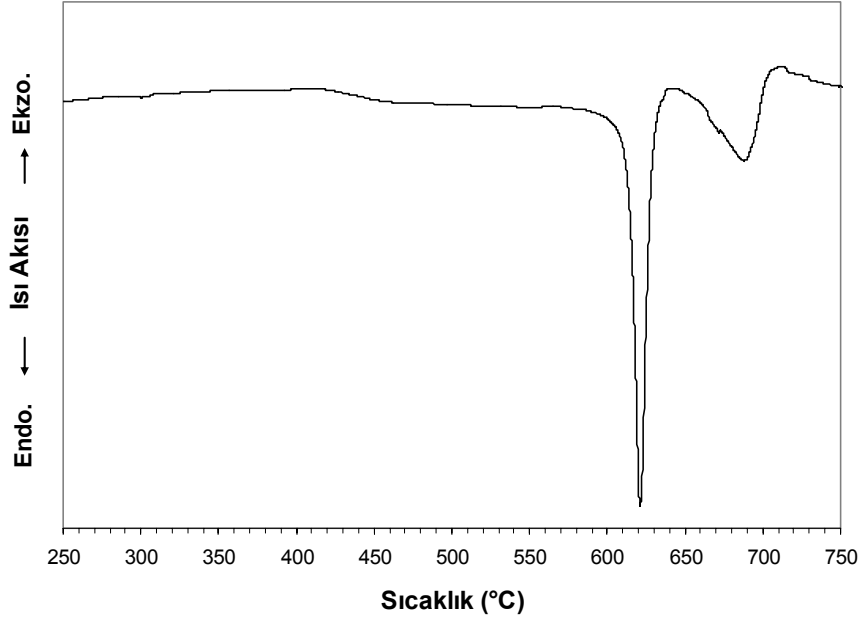


Şekil 5.24 : Döküm Sonrası TW10 Numunesinin DTA Sonucu

Cam geçiş sıcaklığı 319 °C'de gözlemlenmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonları temsil eden ekzotermik reaksiyonlardan birinci ve ikinci ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 386 °C ve 478 °C olarak saptanmış, üçüncü ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir. Elde edilen birinci ve şiddetli endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 615 °C'de gözlenmiş, likidüs reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, tüm kristalizasyonların tamamlandığı, 550 °C'de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış %10 WO₃ konsantrasyonuna sahip numuneye 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin DTA Sonucu

Termal analizler sonucu iki endotermik pik gözlemlenmiş olup; reaksiyon sıcaklık değerleri, ısıtıl işlem uygulanmamış numune ile benzerlik göstermiştir. Birinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 614 °C olarak belirlenmiş, ikinci reaksiyon onset değeri ise tespit edilememiştir.

Çizelge 5.5’te ısıtıl işlem öncesi ve sonrası TW10 numunesi için elde edilen DTA sonuçları görülmektedir.

Çizelge 5.5 : TW10 Numunesi için DTA Sonuçları

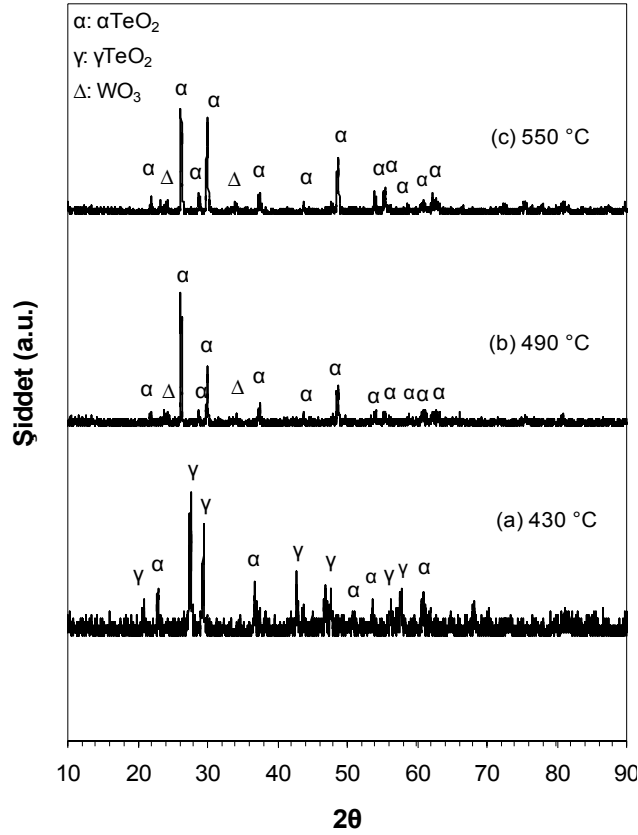
TW10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	319	386 / 402	478 / 486	- / 508	615 / 621	- / 686
Isıl İşlem Sonrası					614 / 621	- / 688

5.5.2 TW10 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon piklerinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Kristalizasyon pik sıcaklıklarının üzerinde, 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış TW10 numunesi için elde edilen X-ışınları analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.26’da verilmiştir.

430 °C’de, ortorombik γ -TeO₂ ile tetragonal α -TeO₂ fazlarının birlikte bulunduğu; 490 °C’de ise γ -TeO₂’nin, α -TeO₂’ye dönüşerek kaybolduğu ve yapıda ortorombik

WO₃ fazının oluştuğu tespit edilmiştir. 550 °C’de ise, yapıda α-TeO₂ ve WO₃ fazlarının bir arada bulunduğu belirlenmiştir.

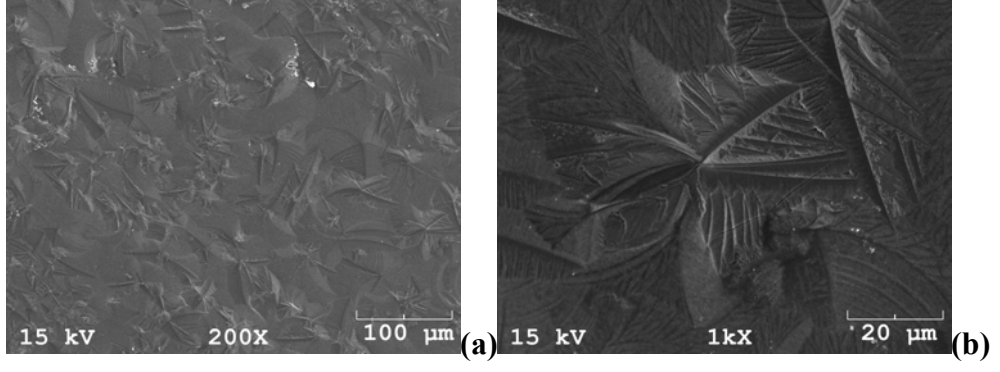


Şekil 5.26 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

5.5.3 TW10 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

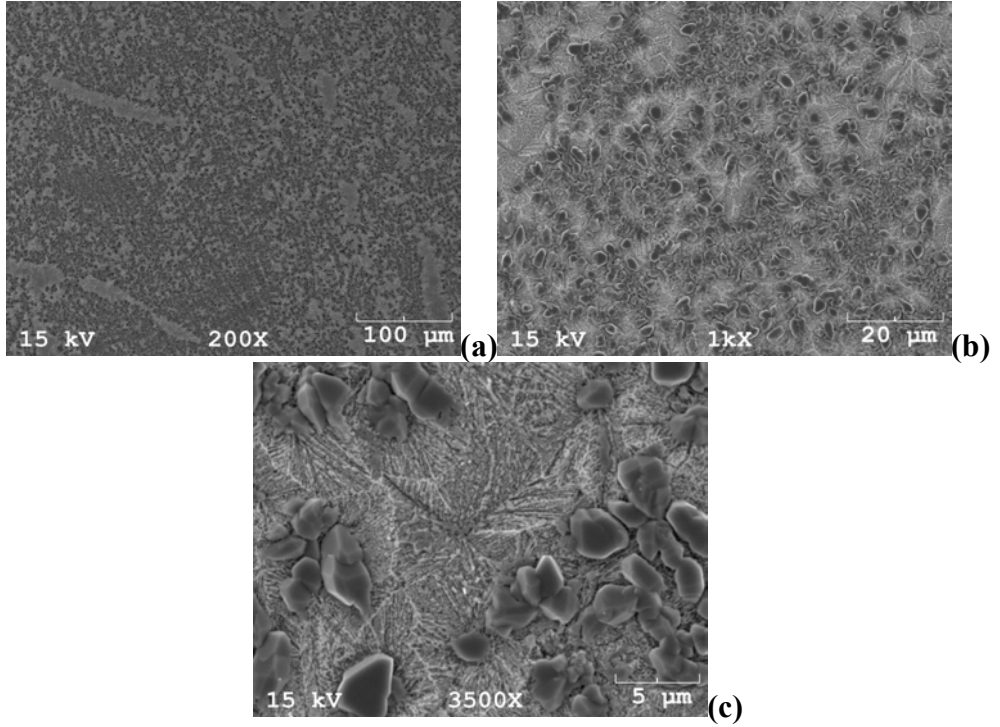
XRD analizleriyle tespit edilen fazların mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtılmış TW10 numunesinden, farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri alınmıştır.

430 °C’de ısıtılmış TW10 numunesinin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri Şekil 5.27’de verilmiş olup; camı matris içerisinde kristallenen merkezden simetrik çiçeksi görünümlü kristalitlerin oluşumu gözlemlenmektedir. γ-TeO₂ ile α-TeO₂ (paratellurit) kristallerinin camı matris içerisinde kristallenerek genel yapıyı oluşturduğu, elde edilen XRD analiz sonuçlarına dayandırılarak, düşünülmektedir.

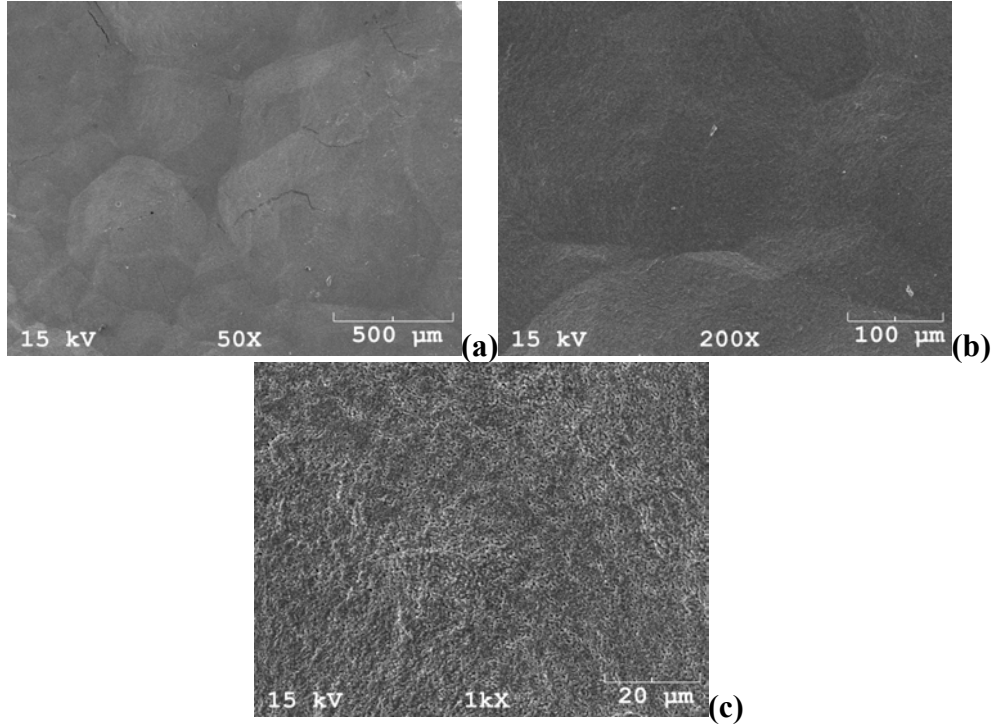


Şekil 5.27 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 1000x

Şekil 5.28’de, 490 °C’de ısıt işlem uygulanmış TW10 numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Genel yapının, 430 °C’de ısıt işlemli numuneye benzer şekilde, merkezden simetrik çiçeksi görünümlü kristallerden oluştuğu ve yüzeyde küçük tanecikler şeklinde ikincil bir fazın kristallendiği belirlenmiştir. α -TeO₂ (paratellürit) fazının çiçeksi yapıdaki genel matrisi oluşturduğu, 430 °C’de gözlemlenen γ -TeO₂ fazının tamamen α -TeO₂’ye dönüşerek kaybolduğu ve yüzeyde küçük taneler şeklinde çökelen ikincil fazın WO₃’e ait olduğu, XRD analizlerine dayanılarak öngörülmektedir.



Şekil 5.28 : 490 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 1000x, c) 3500x



Şekil 5.29 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW10 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x

550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış %10 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.29’da verilmiştir. Farklı büyütmede alınan görüntülerle, 430 °C ve 490 °C’de ısıtıl işlemli numunelerde gözlemlenen çiçeksi yapının tamamen kaybolduğu, genel yapıyı ise büyük tanelerin oluşturduğu tespit edilmiştir.

5.6 TW15 (0,85 TeO₂ – 0,15 WO₃) Numunesi



Şekil 5.30 : Döküm Sonrası TW15 Numunesinin Fotoğrafı

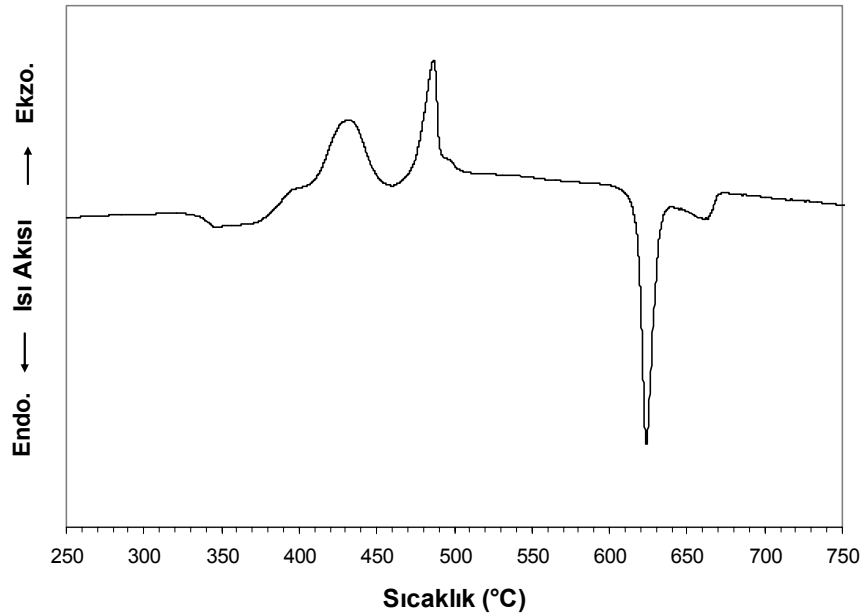
TW15 numunesinin döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 5.30’da verilmiş olup; uygulanan döküm koşullarında, bu numunenin yarı saydam ve koyu sarı renkte bir cam yapısında olduğu görülmektedir.

5.6.1 TW15 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Isıl işlem uygulanmamış TW15 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.31’de verilmiş olup; üç ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiştir.

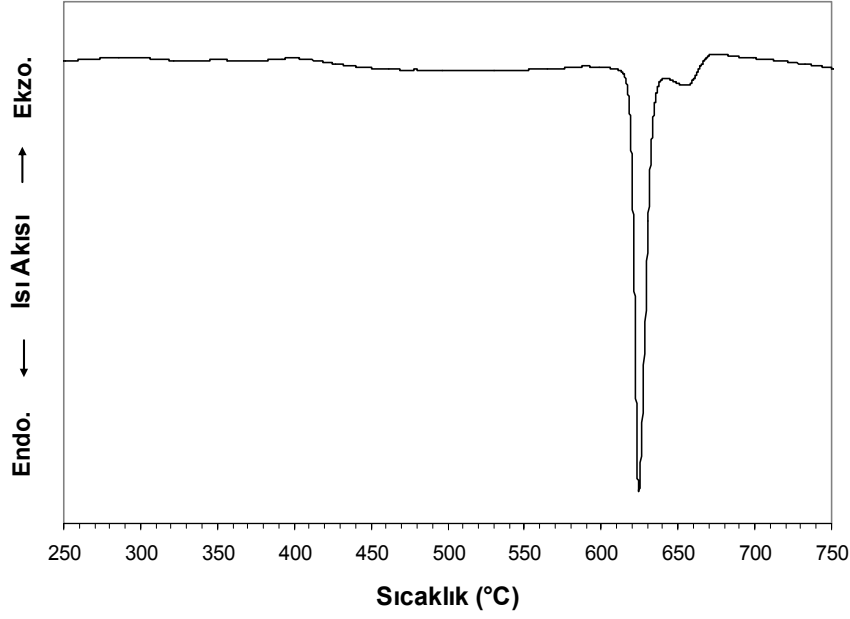
Cam geçiş sıcaklığı 334 °C’de gözlemlenmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonları temsil eden ekzotermik reaksiyonlardan, birinci ve ikinci ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 406 °C ve 475 °C olarak saptanmış, üçüncü ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir. Elde edilen birinci ve şiddetli endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 618 °C’de gözlenmiştir. Likidüs reaksiyonunu simgeleyen, ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir.



Şekil 5.31 : Döküm Sonrası TW15 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

550 °C’de ısıtma işlemi uygulanmış TW15 numunesi için 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA analizleri Şekil 5.32’de yer alan termogramda görülmektedir. İki endotermik reaksiyon gözlenmiş olup; birinci endotermik onset sıcaklık değeri 619 °C olarak saptanmış, ikinci onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir.



Şekil 5.32 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin DTA Sonucu

Çizelge 5.6, ısıtıl işlem öncesi ve sonrası TW15 numunesine ait, termal analiz sonuçlarını içermektedir.

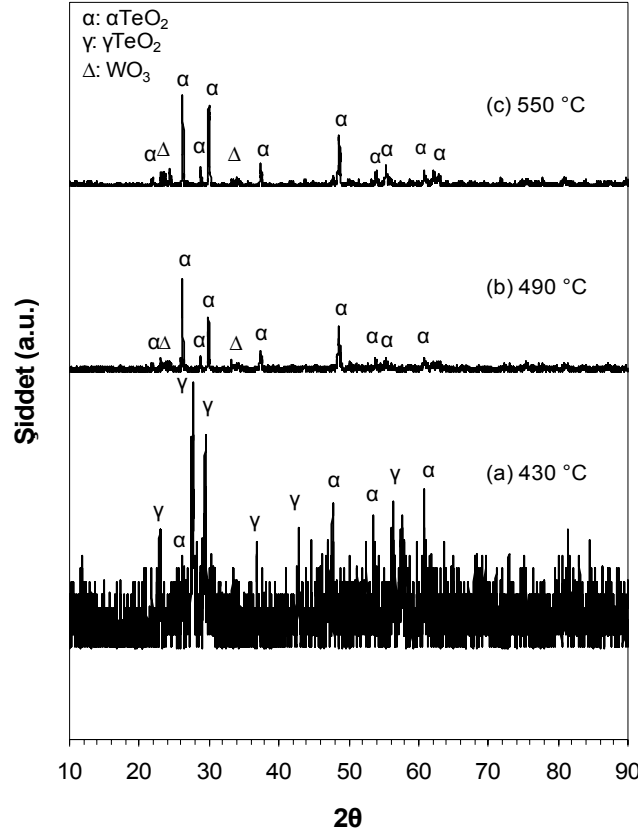
Çizelge 5.6 : TW15 Numunesi için DTA Sonuçları

TW15 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_e / T_m	T_{liq}
Döküm Sonrası	334	406 / 431	475 / 487	- / 497	618 / 624	- / 663
Isıl İşlem Sonrası					619 / 625	- / 657

5.6.2 TW15 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

Termal analizlerde gözlenen ekzotermik kristalizasyon reaksiyonlarının temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla; TW15 numunesi, 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işleme tabi tutulmuş ve XRD analizleri uygulanmıştır.

430 °C, 490 °C ve 550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış 0,85 TeO₂-0,15 WO₃ bileşimindeki numune için elde edilen X-ışınları analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.33’te verilmiştir. 430 °C’de elde edilen amorf görünümlü arka planda, tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik γ -TeO₂ fazları tespit edilmiştir. 490 °C’de γ -TeO₂ fazının, tetragonal α -TeO₂’e dönüşerek yok olduğu ve yapıda ortorombik WO₃ fazının oluştuğu saptanmıştır. 550 °C’de ise, yapıda tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik WO₃ fazlarının bir arada bulunduğu görülmektedir.

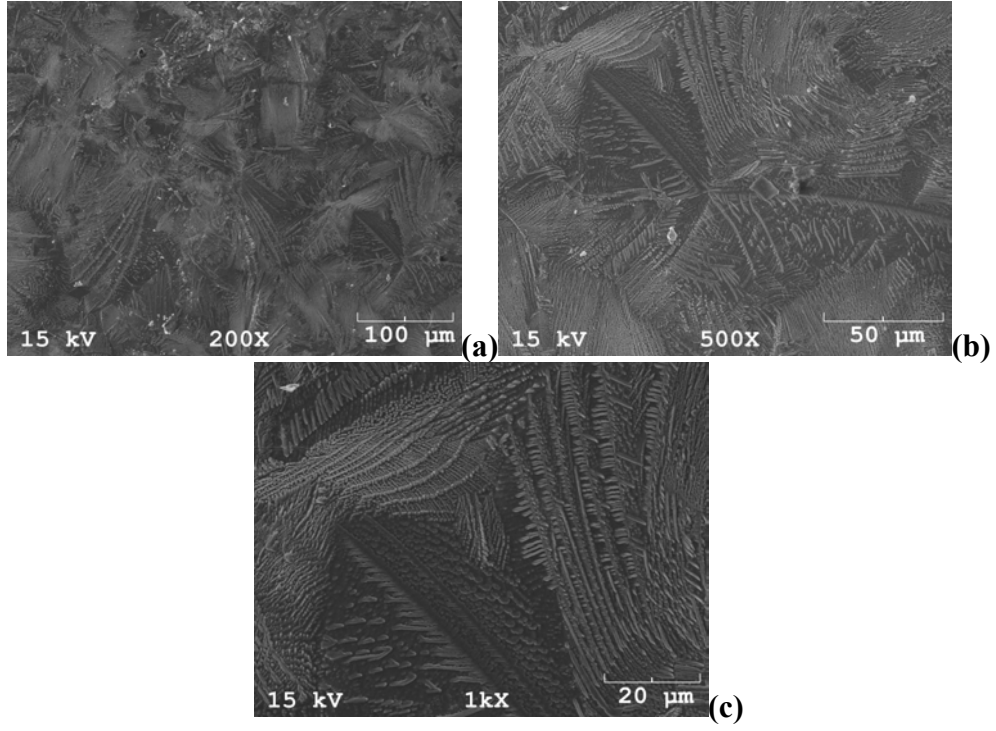


Şekil 5.33 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

5.6.3 TW15 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

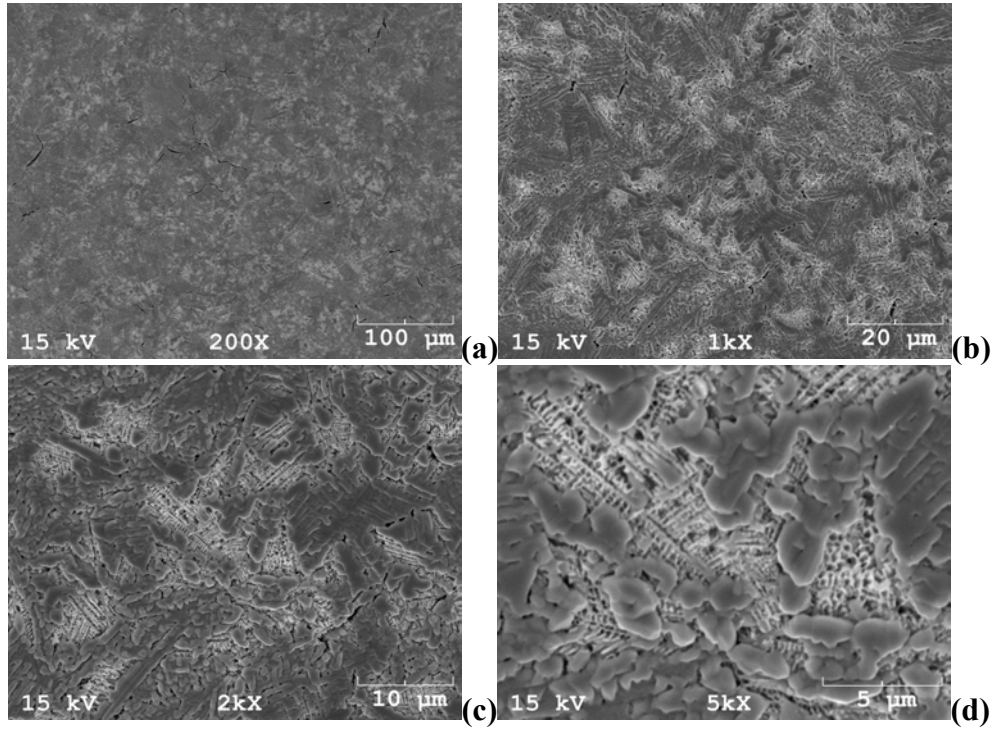
XRD analizleriyle tespit edilen fazların, mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla; farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış TW15 numunesinden SEM görüntüleri alınmıştır.

430 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış TW15 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, Şekil 5.34’te verilmiş olup; genel yapıda, TW10 numunesine benzer şekilde, merkezden simetrik çiçeksi görünümde kristalitlerin olduğu görülmektedir. γ -TeO₂ ile α -TeO₂ (paratellurit) kristallerinin, camsı matris içerisinde kristallenerek, genel yapıyı oluşturduğu elde edilen XRD analizleri ve SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.34 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 500x, c) 1000x

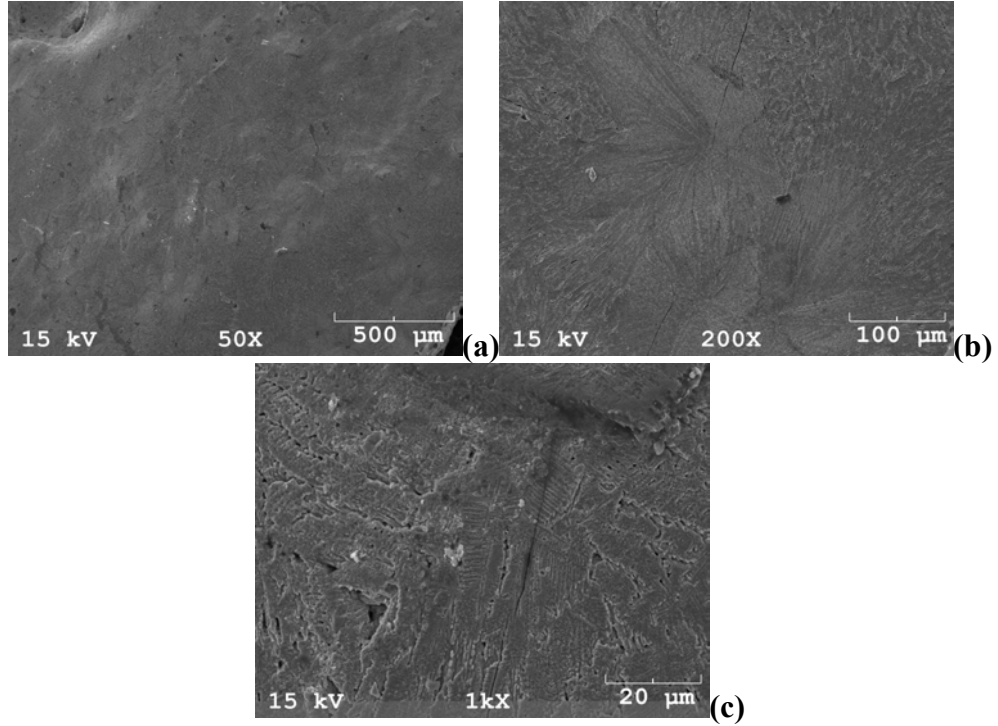
490 °C’de ısıt işlem uygulanmış %15 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 5.35’te verilmiştir.



Şekil 5.35 : 490 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 1000x, c) 2000x, d) 5000x

430 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış numundeli çiçeksi görünümlü kristalitlerin kaybolduğu ve genel yapının ağısı görünümlü ana matris ve yüzeyde çökelen tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Genel yapıyı ağısı görünümde tetragonal α -TeO₂ kristalleri oluşturduğu, yüzeyde ise, TW10 numunesinde gözlenene benzer şekilde, WO₃’ce daha zengin küçük tanelerin çökeldiği düşünülmektedir.

550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW15 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları, Şekil 5.36’da görülmektedir. 430 °C’de gözlemlenen merkezden simetrik çiçeksi yapı, 550 °C’de ısıtıl işlemli numunenin 200x büyütmede alınan SEM görüntüsünde yeniden görülmektedir. Merkezden simetrik çiçeksi görünümlü kristal yapının tetragonal α -TeO₂ fazına ait olduğu ve merkezden dışarı doğru ince çubuklar şeklinde tüm yapı içinde ortorombik WO₃ fazı ile birlikte yayıldığı, elde edilen XRD analiz sonuçlarına dayandırılarak, düşünülmektedir.



Şekil 5.36 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW15 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x

5.7 TW20 (0,80 TeO₂ – 0,20 WO₃) Numunesi

TW20 numunesinin döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 5.37’de verilmiş olup; uygulanan döküm koşullarında, cam oluşturduğu belirlenmiştir. TW20 camının, yarı saydam ve açık sarı renkte olduğu görülmektedir.

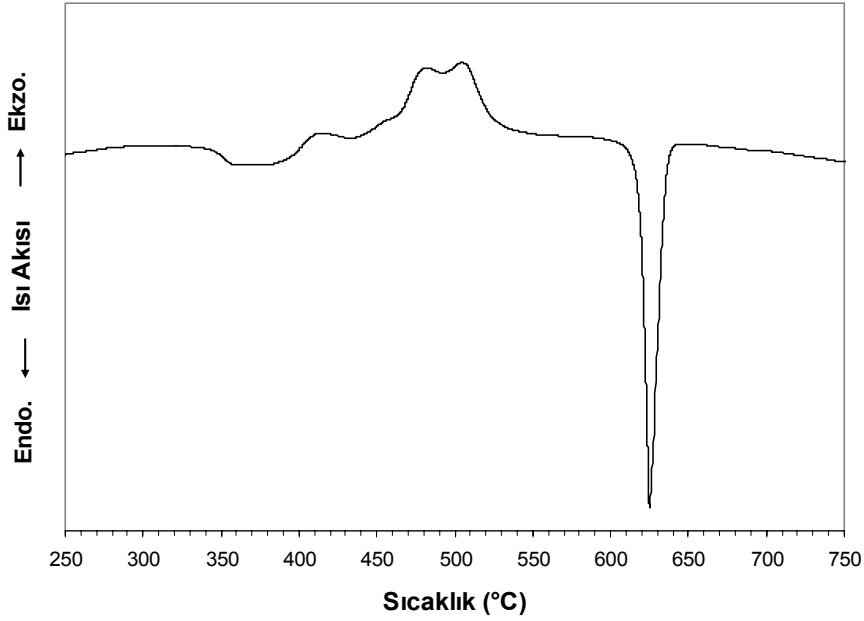


Şekil 5.37 : Döküm Sonrası TW20 Numunesinin Fotoğrafları

5.7.1 TW20 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Isıl işlem uygulanmamış TW20 numunesi için 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.38’de verilmiş olup; üç ekzotermik ve bir endotermik pik belirlenmiştir.

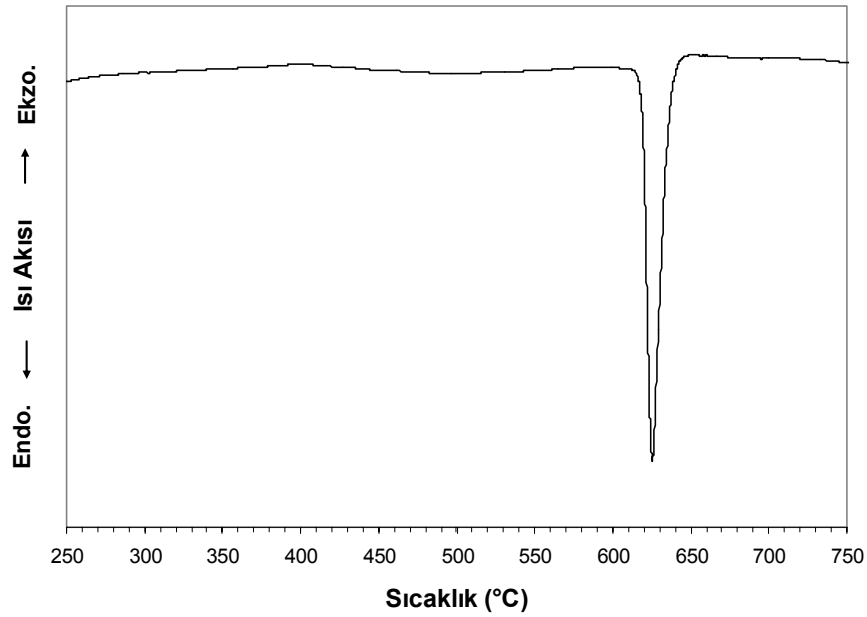


Şekil 5.38 : Döküm Sonrası TW20 Numunesinin DTA Sonucu

Cam geçiş sıcaklığı 340 °C’de gözlemlenmiş olup, yapıda meydana gelen kristalizasyonları temsil eden ekzotermik reaksiyonlardan, birinci ve ikinci ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 452 °C ve 467 °C olarak saptanmış, üçüncü ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise tespit edilememiştir. Elde edilen endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 618 °C olarak saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Tüm kristalizasyonların tamamlandığı 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış TW20 numunesine, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi elde edilen termogram Şekil 5.39’da verilmiştir. Tek bir endotermik reaksiyon görülmüş olup; onset sıcaklık değeri 619 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.39 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin DTA Sonucu

TW20 numunesine ait DTA sonuçları, döküm ve ısıtıl işlem sonrası numuneler için, Çizelge 5.7’de görülmektedir.

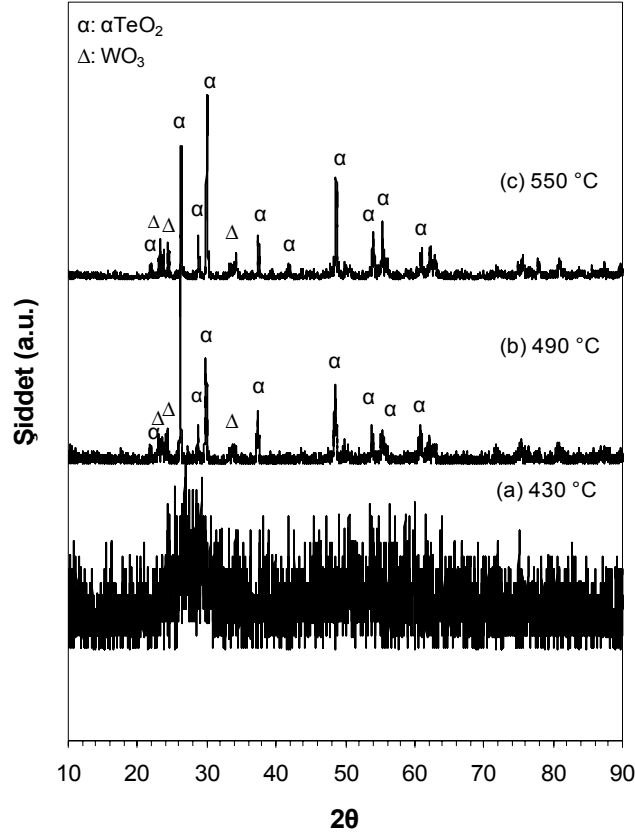
Çizelge 5.7 : TW20 Numunesi için DTA Sonuçları

TW20 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_e / T_m
Döküm Sonrası	340	452 / 463	467 / 479	- / 506	618 / 625
Isıl İşlem Sonrası					619 / 625

5.7.2 TW20 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon piklerinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. TW20 numunesi 430 °C, 490 °C ve 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen XRD sonuçları, üç farklı ısıtıl işlem sıcaklığı için karşılaştırmalı olarak, Şekil 5.40’ta verilmiştir.

Şekil 5.40'ta da görüldüğü gibi, 430 °C'de, mevcut amorf yapıdan dolayı faz karakterizasyonu yapılamamıştır. Bu durum, numunenin camsı karakterde olduğunu doğrulamakta ve bu sıcaklıkta kristalizasyonun henüz başlamadığını göstermektedir. 490 °C ve 550 °C'de yapılan ısıt işlemler sonucu elde edilen piklerin tetragonal α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

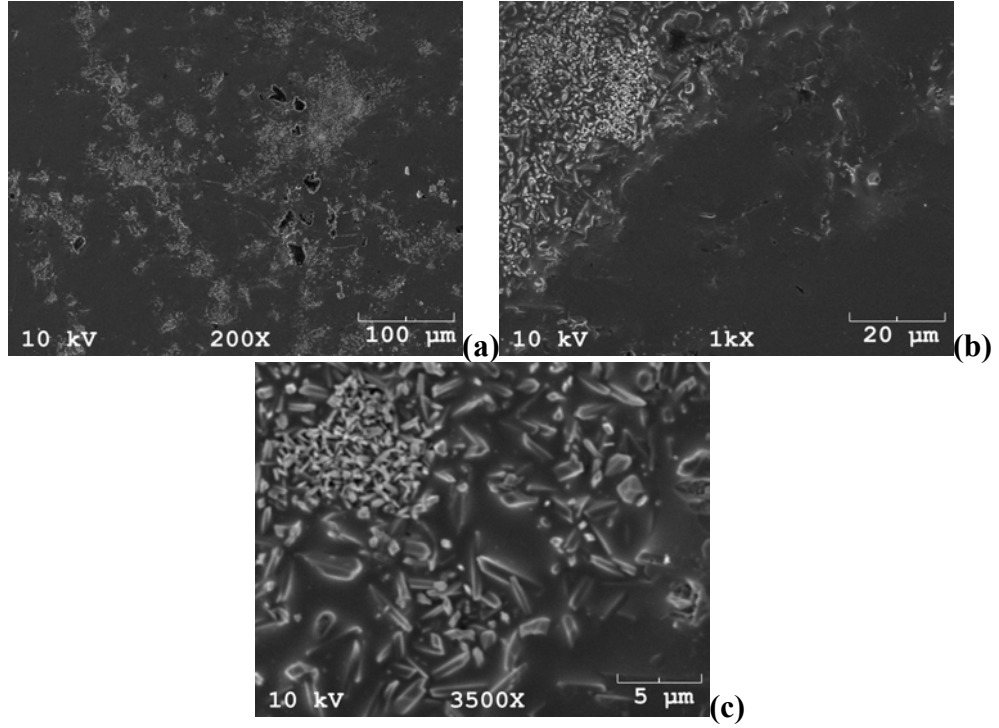


Şekil 5.40 : 430 °C, 490 °C ve 550 °C'de Isıt İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

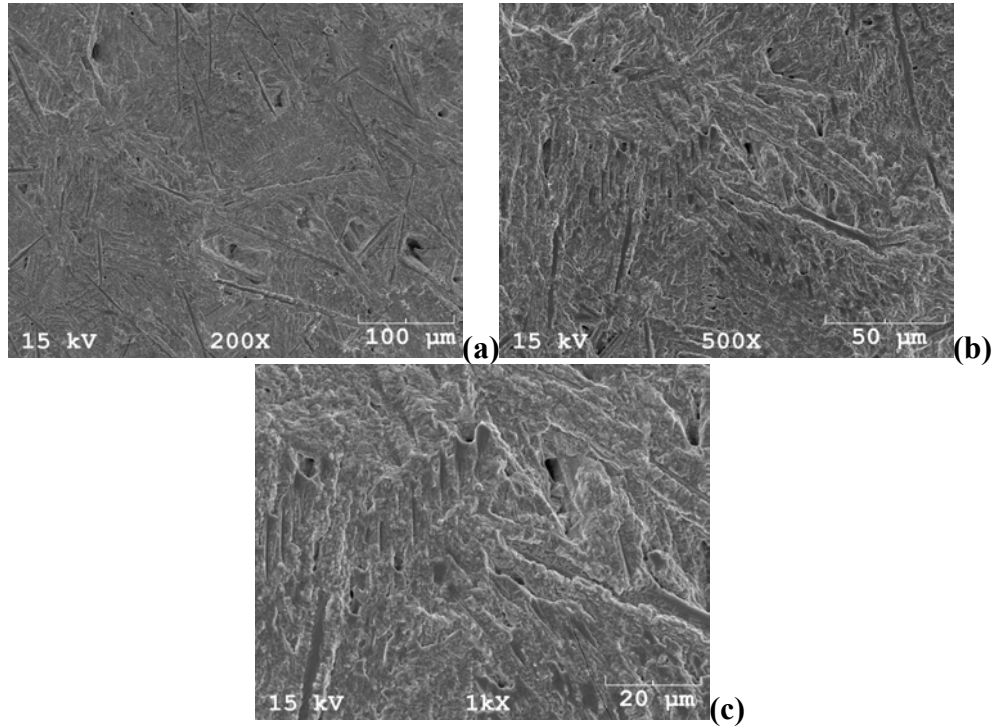
5.7.3 TW20 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

X-ışınları analizleriyle tespit edilen fazların, mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, 430 °C, 490 °C ve 550 °C'de 24 saat süreyle ısıt işlem uygulanmış TW20 numunelerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır.

430 °C'de ısıt işlem uygulanmış 0,80 TeO₂ – 0,20 WO₃ bileşimindeki numuneden alınan görüntüler Şekil 5.41'de görülmekte olup; genel yapıda, TW15 numunesinden farklı olarak, camsı genel yapı içerisinde bölgesel olarak çökelmiş olan çubuksu kristaller görülmektedir.



Şekil 5.41 : 430°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 1000x, c) 3500x

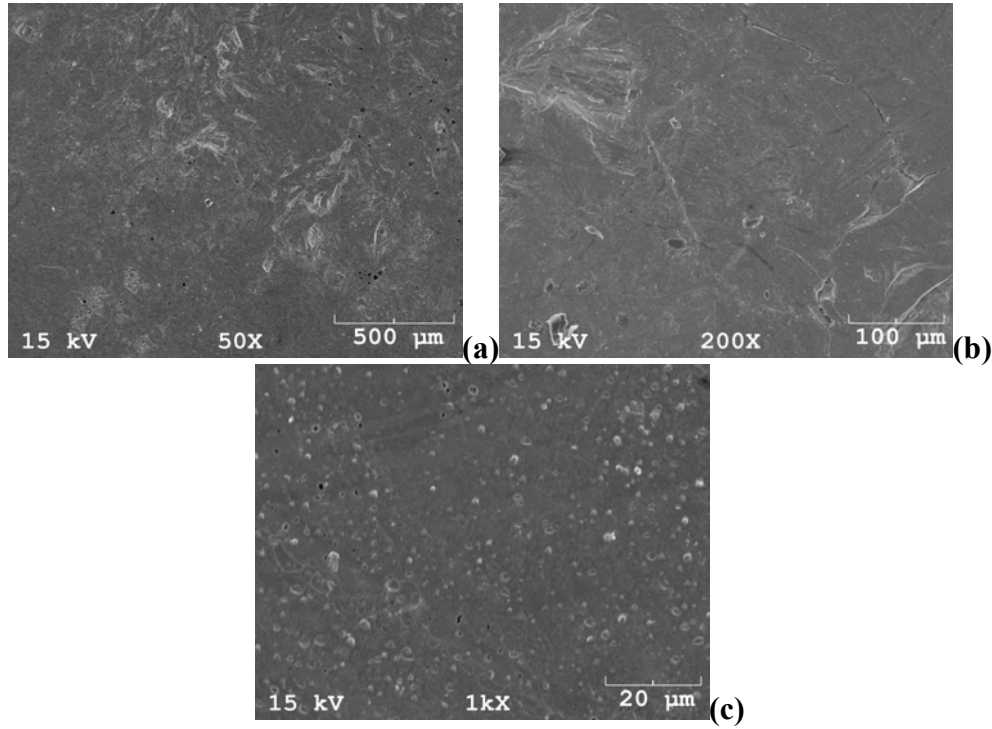


Şekil 5.42 : 490°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 200x, b) 500x, c) 1000x

Şekil 5.42’de, 490 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW20 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiş olup; yüzeyde iğnesel morfolojide tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik WO₃ kristallerinin camsı yapı içerisinde

büyüyerek genel matrisi oluşturduğu, elde edilen XRD analizi sonuçlarına dayandırılarak, düşünülmektedir.

550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış %20 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin SEM görüntüleri Şekil 5.43’te görülmektedir. Tetragonal α -TeO₂ fazının genel yapıyı oluşturduğu ve ortorombik WO₃ fazının yapı içinde küçük taneler şeklinde çökeldiği, elde edilen XRD analiz sonuçlarına dayandırılarak, düşünülmektedir.



Şekil 5.43 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW20 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x

5.8 TW25 (0,75 TeO₂ – 0,25 WO₃) Numunesi



Şekil 5.44 : Döküm Sonrası TW25 Numunesinin Fotoğrafi

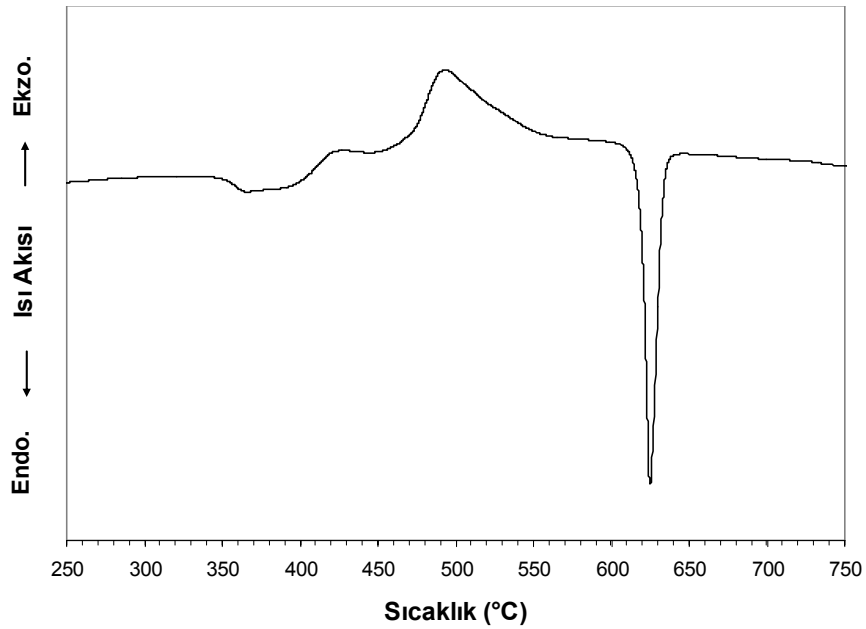
Uygulanan döküm koşullarında cam yapan TW25 numunesinin makro fotoğrafı Şekil 5.44’te verilmiş olup; elde edilen camın yarı saydam ve açık sarı renkte olduğu görülmektedir.

5.8.1 TW25 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

0,75 TeO₂ – 0,25 WO₃ bileşimindeki ısıtma işlem uygulanmamış numuneye, 10 K/dakika ısıtma hızı ile, uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termal analiz sonuçları Şekil 5.45'te verilmiş olup; bir ekzotermik ve bir endotermik pik belirlenmiştir.

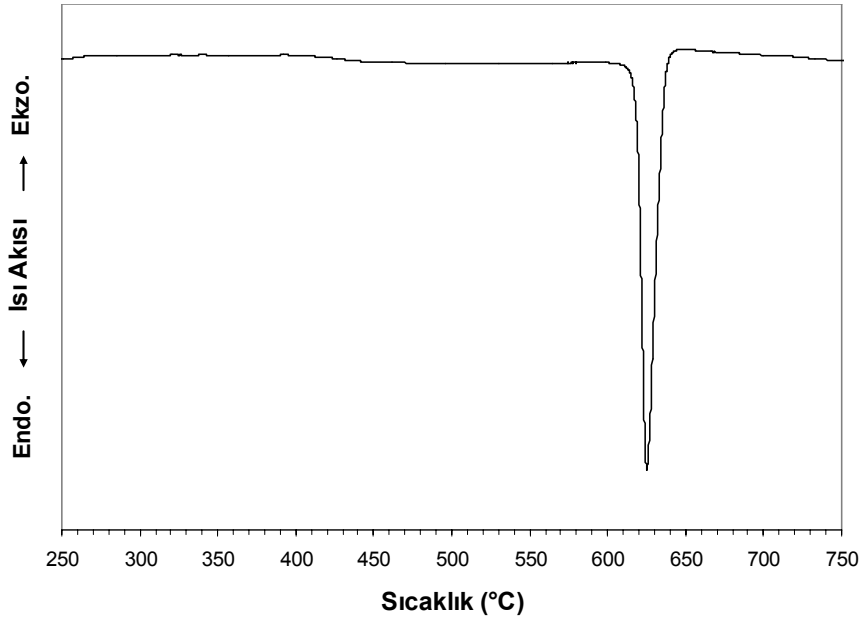
Cam geçiş sıcaklığı 352 °C'de gözlemlenmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonu temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 471 °C olarak saptanmıştır. Elde edilen endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 618 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.45 : Döküm Sonrası TW25 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem uygulanmış TW25 numunesine, tüm kristalizasyonların tamamlandığı 550 °C'de 24 saat süreyle uygulanan ısıtma işlem sonrası, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu elde edilen termogram Şekil 5.46'da verilmiş olup; onset sıcaklık değeri 618 °C olan bir endotermik pik belirlenmiştir.



Şekil 5.46 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl işlem öncesi ve sonrası uygulanan DTA analizi sonuçları, TW25 numunesi için, Çizelge 5.8’de görülmektedir.

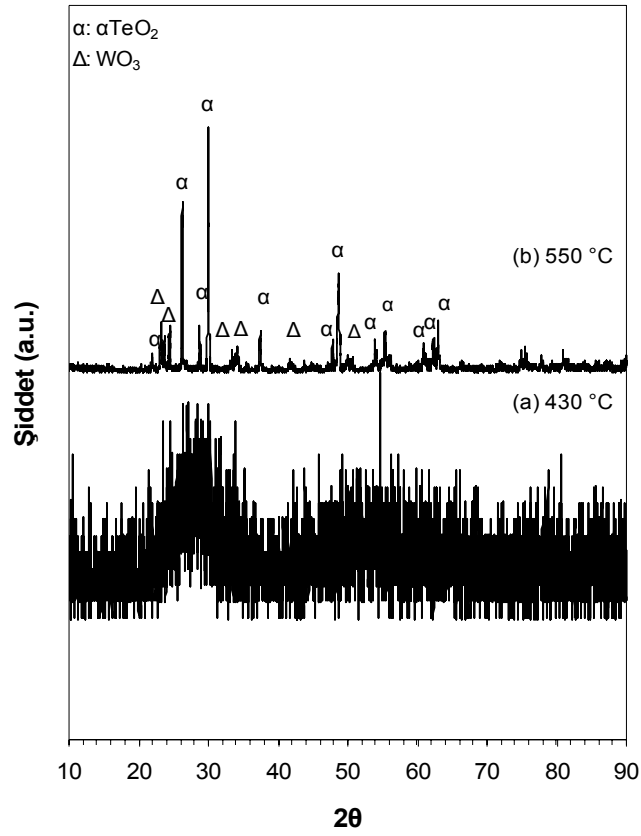
Çizelge 5.8 : TW25 Numunesi için DTA Sonuçları

TW25 (°C)	T_g	T_c / T_p	T_e / T_m
Döküm Sonrası	352	471 / 493	618 / 623
Isıl İşlem Sonrası			618 / 625

5.8.2 TW25 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

Termal analizlerde gözlenen ve yapıda meydana gelen kristalizasyonları simgeleyen ekzotermik reaksiyonların temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla; 430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtılma uygulanan numuneler, XRD analizine tabi tutulmuştur.

Isıl işlem uygulanmış TW25 numunesi için elde edilen X-ışınları analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.47’de verilmiş olup; 430 °C’de mevcut amorf yapıdan dolayı faz karakterizasyonu yapılamamıştır. Bu durum, makro fotoğraflarından da cam yapıda olduğu gözlemlenebilen TW25 numunesinin 430 °C’de yapılan ısıtılma sonucunda henüz kristallenmediğini göstermektedir. 550 °C’de yapılan ısıtılma sonucu elde edilen piklerin, tetragonal α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

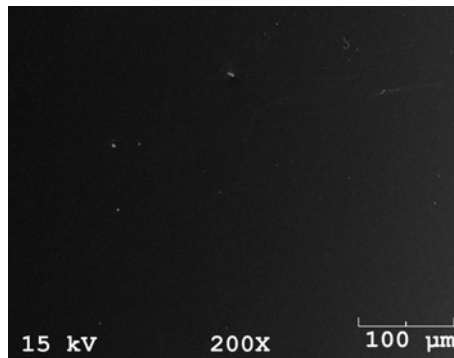


Şekil 5.47 : 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

5.8.3 TW25 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

Elde edilen fazların mikroyapısal karakterizasyonu için, 430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış TW25 numunesinden SEM görüntüleri alınmıştır.

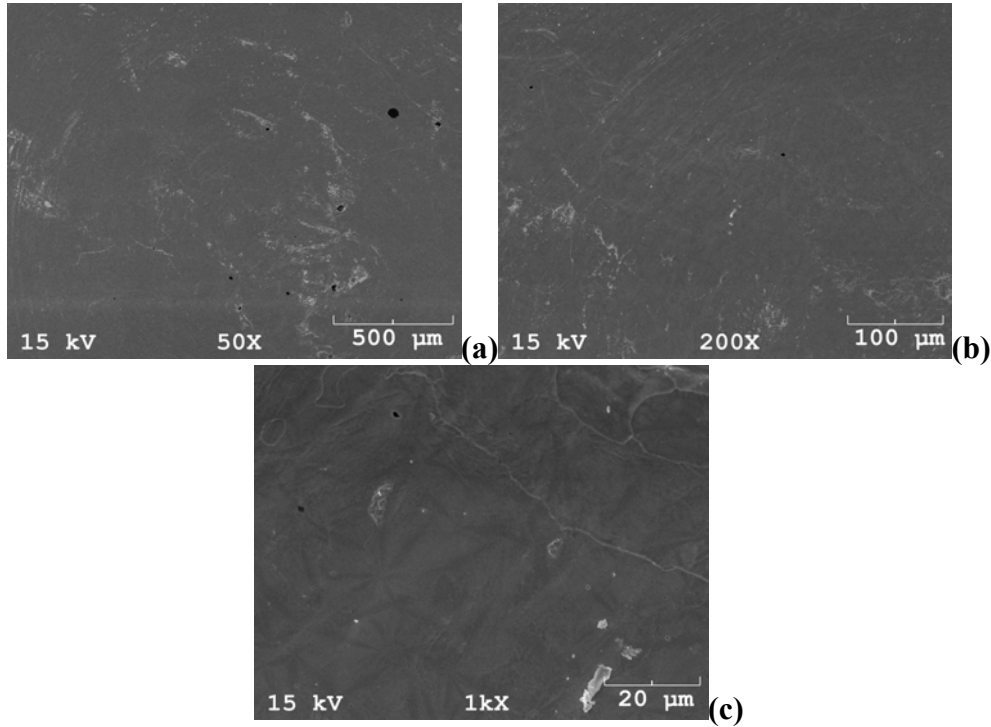
430 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış 0,75 TeO₂-0,25 WO₃ bileşimindeki numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.48’de verilmiştir.



Şekil 5.48 : 430 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin SEM Görüntüsü (200x)

Görüldüğü gibi, koyu bir arka plan elde edilmiş ve herhangi bir kristalizasyona rastlanmamıştır. Uygulanan X-ışınları analizleri sonucu amorf bir yapı elde edilmesi de bu durumu doğrulamaktadır.

550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW25 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.49’da verilmiştir. Genel yapı içerisinde merkezden simetrik iğnesel tanelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapının, tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik WO₃ fazından meydana geldiği, elde edilen XRD analiz sonuçlarına dayandırılarak, belirlenmiştir.



Şekil 5.49 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW25 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x

5.9 TW30 (0,70 TeO₂– 0,30 WO₃) Numunesi



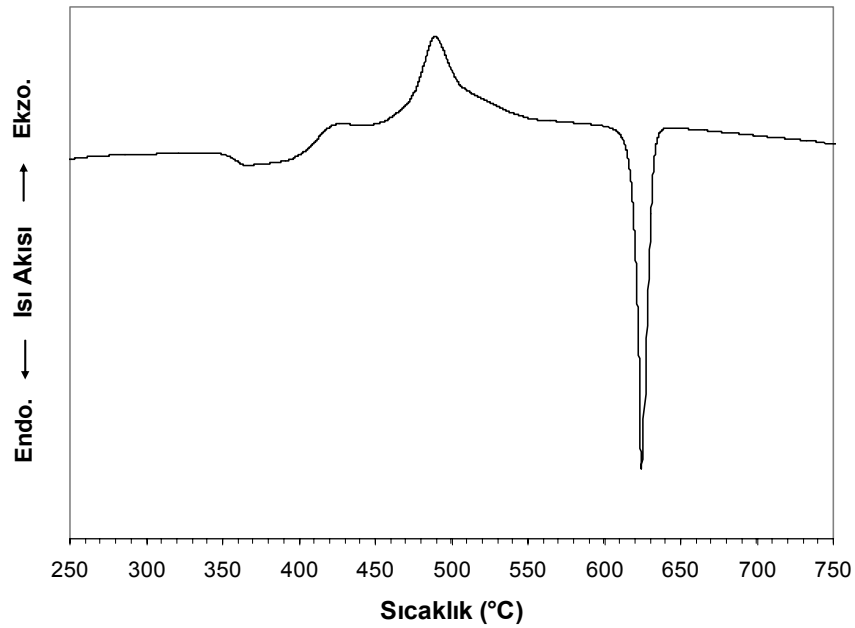
Şekil 5.50 : Döküm Sonrası TW30 Numunesinin Fotoğrafı

Şekil 5.50’de, TW30 numunesinin ısıtma işlem öncesi makro fotoğrafı verilmiştir. Uygulanan döküm koşullarında, elde edilen yapının kısmen camlaştığı, opak ve koyu sarı görünümde olduğu görülmektedir.

5.9.1 TW30 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Isıtma işlem uygulanmamış TW30 numunesi için 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.51’de verilmiş olup; bir ekzotermik ve bir endotermik pik belirlenmiştir.

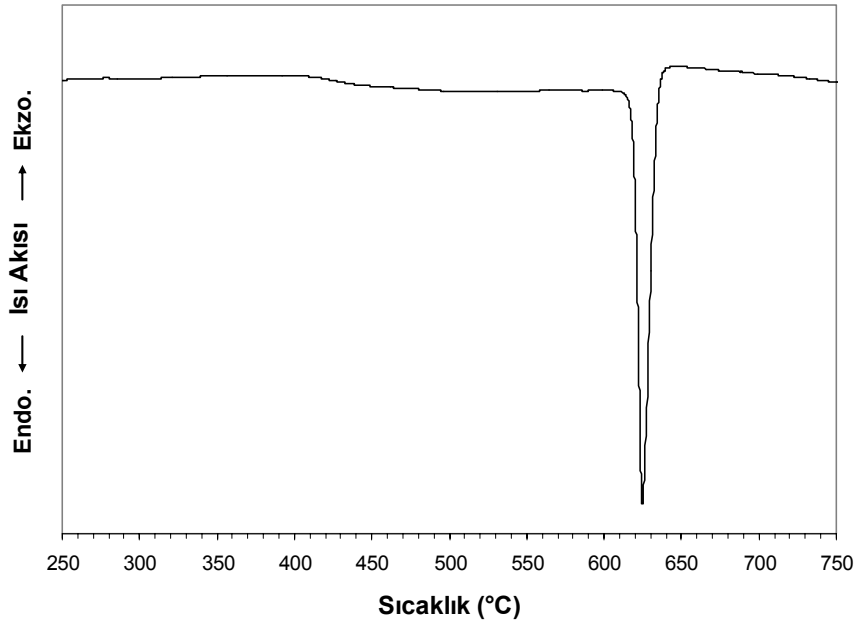


Şekil 5.51 : Döküm Sonrası TW30 Numunesinin DTA Sonucu

Isıtma işlem uygulanmamış numunede, cam geçiş sıcaklığı 349 °C’de gözlemlenmiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 472 °C’de tespit edilmiştir. Elde edilen endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 619 °C olarak belirlenmiştir.

Isıtma İşlem Sonrası

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, tüm kristalizasyonların tamamlandığı, 550 °C’de ısıtma işlem uygulanmış 0,70 TeO₂ – 0,30 WO₃ bileşimindeki numuneye, 10 K/dakika ısıtma hızı ile, uygulanan termal analiz sonuçları Şekil 5.52’de verilmiş olup; onset sıcaklık değeri 619 °C olan bir endotermik pik belirlenmiştir.



Şekil 5.52 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin DTA Sonucu

Çizelge 5.9, döküm ve ısıl işlem sonrası elde edilen TW30 numunesine, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA analizlerinin sonuçlarını göstermektedir.

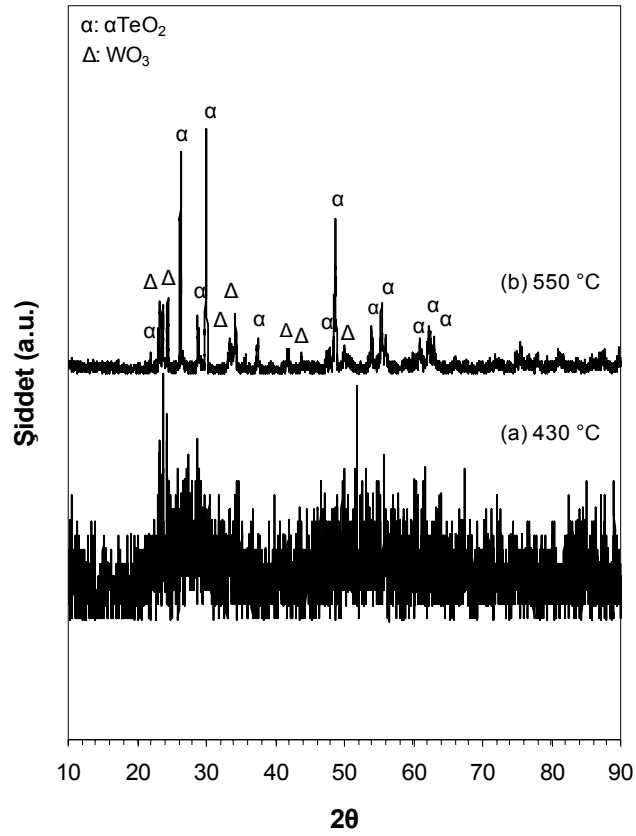
Çizelge 5.9 : TW30 Numunesi için DTA Sonuçları

TW30 (°C)	T_g	T_c / T_p	T_e / T_m
Döküm Sonrası	349	472 / 489	619 / 624
Isıl İşlem Sonrası			619 / 625

5.9.2 TW30 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon pikinin temsil ettiği fazları tanımlamak amacıyla; 430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış TW30 numunesine, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.53’te verilmiştir.

430 °C’de, numunenin kristalizasyonu henüz tamamlanmadığı için amorf yapı görülmüş ve faz karakterizasyonu yapılamamıştır. 550 °C’de ısıl işlemlenmiş numunenin analizi sonucu elde edilen piklerin, tetragonal α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

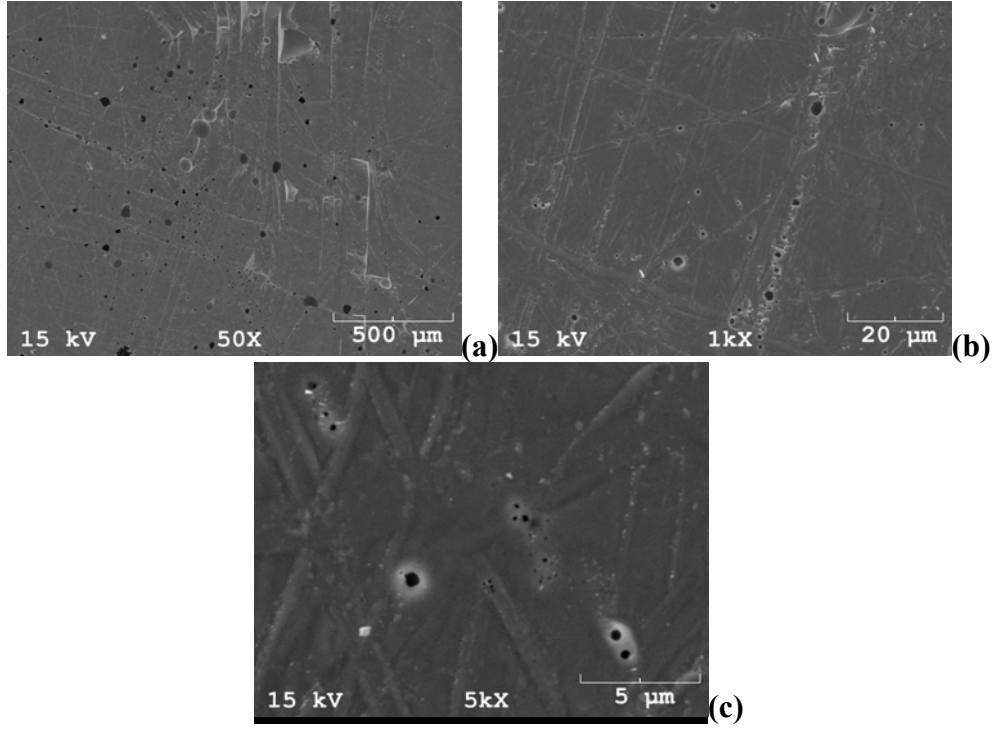


Şekil 5.53: 430 °C ve 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

5.9.3 TW30 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

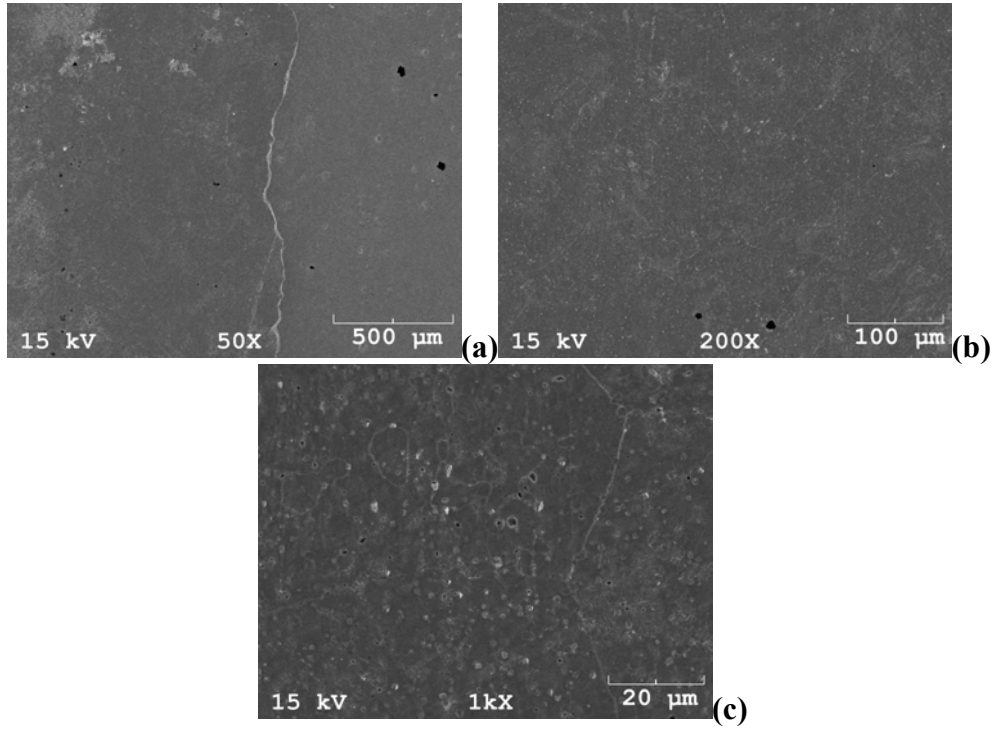
430 °C ve 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış 0,70 TeO₂ – 0,30 WO₃ bileşimindeki numuneden, XRD analizleriyle tespit edilen fazların mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, çeşitli büyütme SEM görüntüleri alınmıştır.

430 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW30 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu analizleri Şekil 5.54’te görülmekte olup; amorf yapı içerisinde bölgesel olarak yüzey kristalizasyonun başladığı saptanmıştır. XRD analizleri sonucu, bu sıcaklıkta ısıtıl işlem görmüş numunenin amorf bir yapı göstermesi bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 5.54: 430°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 1000x, c) 5000x

24 saat süreyle 550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW30 numunesinin SEM görüntüleri Şekil 5.55’te verilmiş olup; matris içerisinde küçük kristalitlerin olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.55 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW30 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x

5.10 TW40 (0,60 TeO₂ – 0,40 WO₃) Numunesi

TW40 numunesine ait makro fotoğraf Şekil 5.56’da verilmiş olup; uygulanan döküm koşullarında, numunenin cam oluşturmadığı görülmektedir.

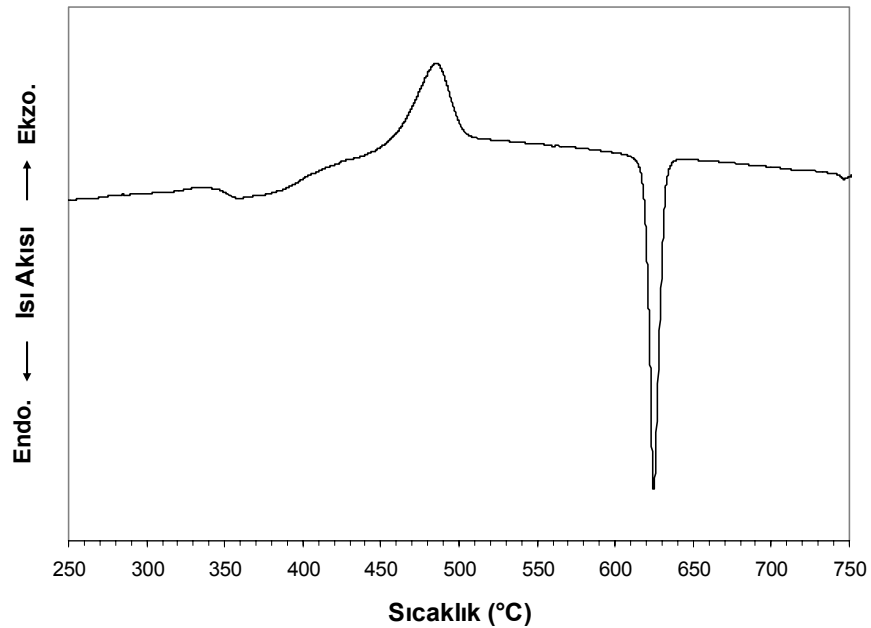


Şekil 5.56 : Döküm Sonrası TW40 Numunesinin Fotoğrafi

5.10.1 TW40 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Isıl işlem öncesi TW40 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.57’de verilmiştir.



Şekil 5.57 : Döküm Sonrası TW40 Numunesinin DTA Sonucu

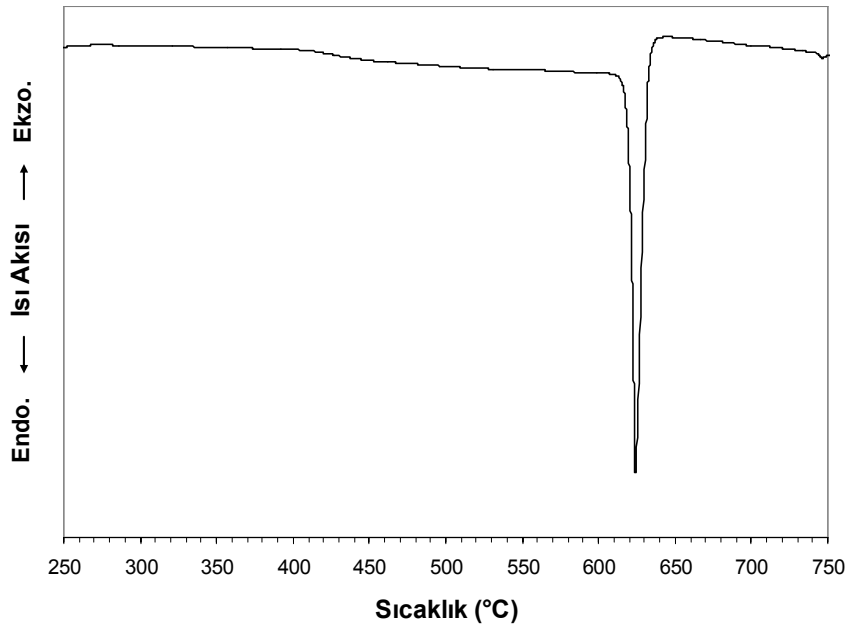
DTA analizleri sonucu, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon belirlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığı 343 °C olarak tespit edilmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonu temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklığı 458°C’de gözlemlenmiştir. Elde edilen birinci ve şiddetli endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 620 °C’de gözlenmiş, WO₃’ in ortorombik

kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümüne ait faz dönüşüm reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 743 °C olarak saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Tüm kristalizasyonların tamamlandığı 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtma hızı ile uygulanmış 0,60 TeO₂-0,40 WO₃ bileşiminde numuneye, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonuçları Şekil 5.58’de verilmiş olup; iki endotermik pik belirlenmiştir.

Endotermik reaksiyon sıcaklık değerleri, ısıtma işlemi uygulanmamış numune ile benzerlik göstermiş olup; birinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 619 °C olarak gözlenmiş, ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 743 °C olarak saptanmıştır.



Şekil 5.58 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin DTA Sonucu

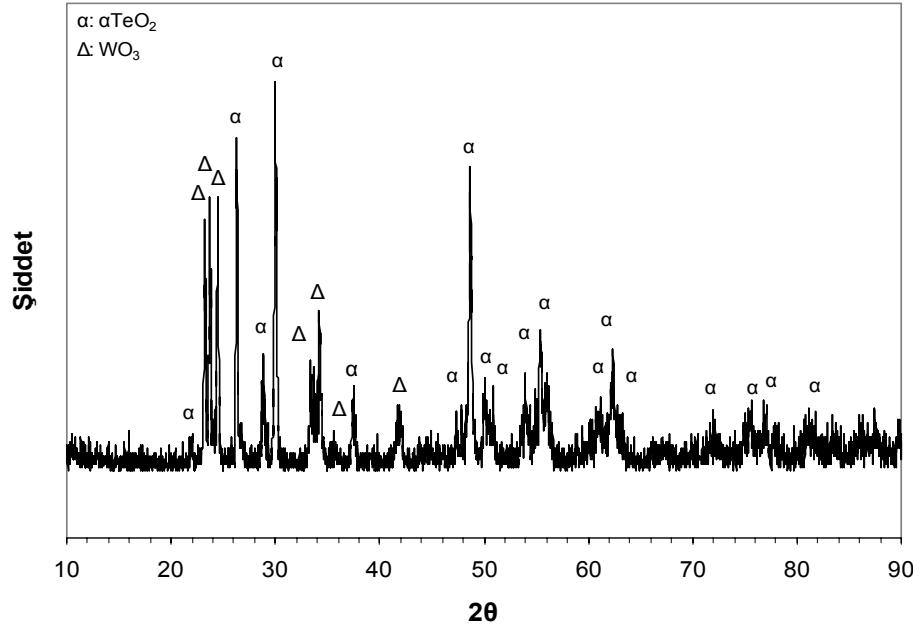
Çizelge 5.10’da döküm ve ısıtma işlem sonrası TW40 numunelerine ait DTA analiz sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.10 : TW40 Numunesi için DTA Sonuçları

TW40 (°C)	T_g	T_c / T_p	T_e / T_m	T_{pt}
Döküm Sonrası	343	458 / 485	620 / 625	743 / 747
Isıl İşlem Sonrası			619 / 624	743 / 746

5.10.2 TW40 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

Yapıdaki kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış TW40 numunesinin XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 5.59’da verilmiş olup; elde edilen tüm piklerin tetragonal α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

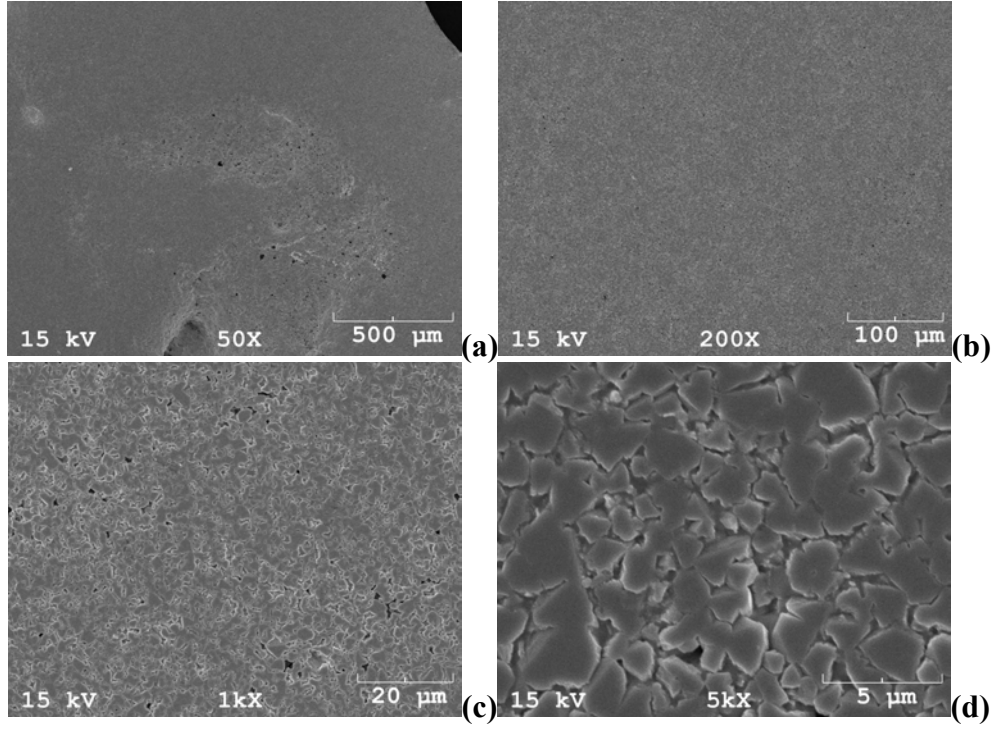


Şekil 5.59 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin XRD Sonucu

5.10.3 TW40 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

Tespit edilen α -TeO₂ ve WO₃ fazlarının mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış numuneden çeşitli büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri alınmıştır.

Şekil 5.60’ta, 550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış 0,60 TeO₂ – 0,40 WO₃ bileşimindeki numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Tam olarak sınırları oluşmamış, yaklaşık 2 – 4 µm boyutunda, tetragonal α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ kristallerinin genel yapı içerisinde dağılımından meydana gelen bir görüntü elde edilmiştir.



Şekil 5.60 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW40 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d) 5000x

5.11 TW60 (0,40 TeO₂ – 0,60 WO₃) Numunesi

Şekil 5.61’de TW60 numunesine ait makro fotoğraf verilmiş olup; uygulanan döküm koşullarında, numunenin cam oluşturmadığı görülmektedir.

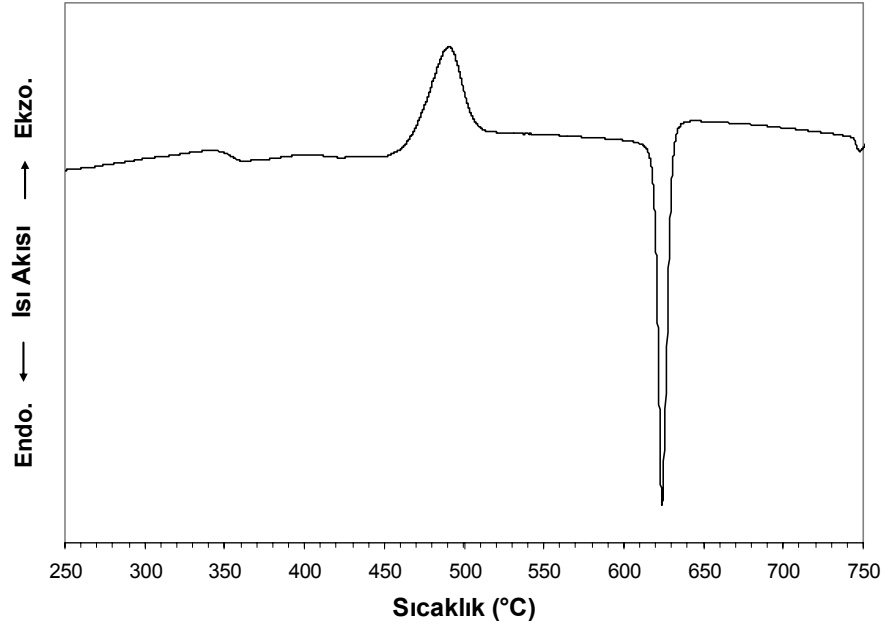


Şekil 5.61 : Döküm Sonrası TW60 Numunesinin Fotoğrafları

5.11.1 TW60 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

Döküm sonrası, ısıtma işlemi 0,40 TeO₂ – 0,60 WO₃ bileşimindeki numuneye, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda, bir ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiştir.



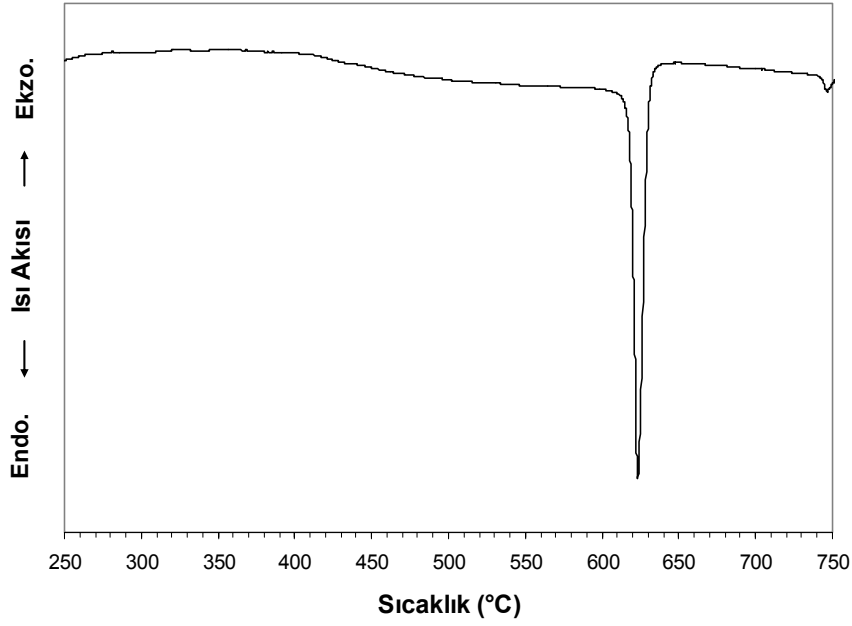
Şekil 5.62 : Döküm Sonrası TW60 Numunesinin DTA Sonucu

Şekil 5.62’de verilen termogramda da görüldüğü gibi, cam geçiş sıcaklığı 348 °C’de gözlemlenmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonu temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 467 °C olarak saptanmıştır. Ötektik reaksiyonu temsil eden birinci ve şiddetli endotermik reaksiyonun onset sıcaklık değeri 619 °C’de gözlenmiş, WO_3 ’ in ortorombik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümüne ait faz dönüşüm reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyonun onset sıcaklık değeri ise 744 °C olarak tespit edilmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 550 °C’de 24 saat ısıtım uygulanmış TW10 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen sonuç Şekil 5.73’te verilmiş olup; iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

Endotermik reaksiyon sıcaklık değerleri, ısıtım uygulanmamış numune ile benzerlik göstermiş olup; birinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 618 °C’de , ikinci onset değeri ise 743 °C’de tespit edilmiştir.



Şekil 5.63 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl işlem öncesi ve sonrası, TW60 numunesi için uygulanan termal analizler sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.11’de görülmektedir.

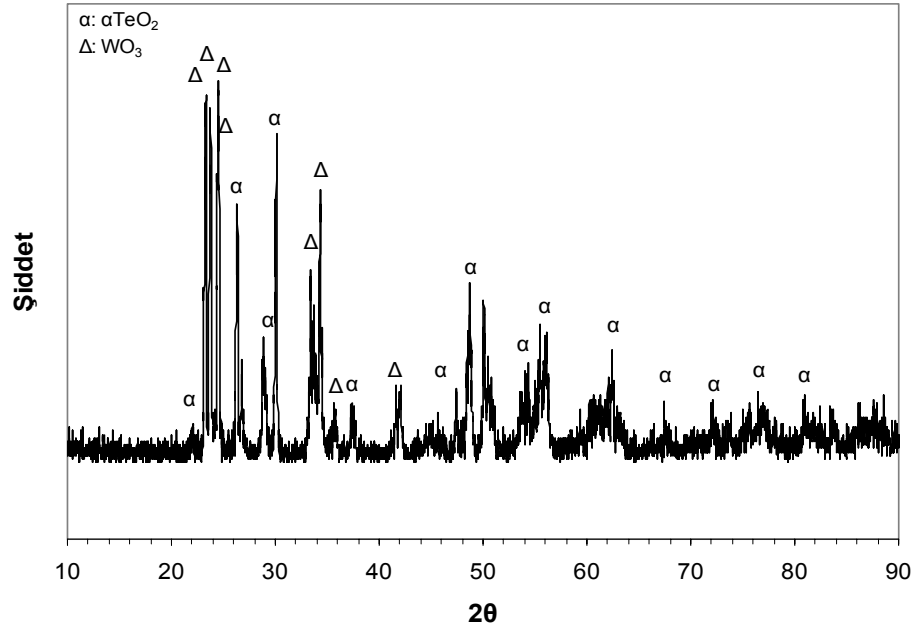
Çizelge 5.11 : TW60 Numunesi için DTA Sonuçları

TW60 (°C)	T_g	T_c / T_p	T_e / T_m	T_{pt}
Döküm Sonrası	348	467 / 490	619 / 624	744 / 748
Isıl İşlem Sonrası			618 / 623	743 / 747

5.11.2 TW60 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon pikinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Bu amaçla, numuneye, kristalizasyon pik sıcaklığının üzerinde, 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulanmıştır.

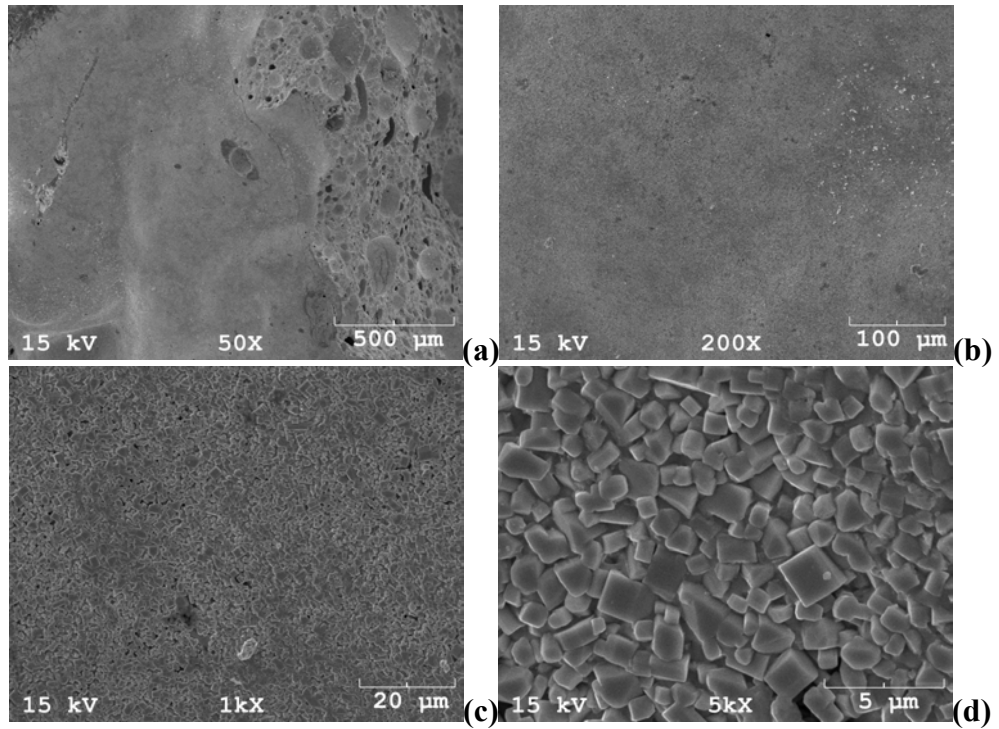
Elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.64’te verilmiş olup; tüm piklerin tetragonal α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.64 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin XRD Sonucu

5.11.3 TW60 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

Tespit edilen fazların mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla; 550 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış TW60 numunesinden SEM görüntüleri alınmıştır, elde edilen analiz sonuçları Şekil 5.65’te verilmiştir.



Şekil 5.65 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW60 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d)5000x

Genel yapının yaklaşık 1 – 3 µm boyutundaki dikdörtgenler prizması şeklindeki kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen X-ışınları analizlerine dayanarak, bu tanelerin tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik WO₃ kristallerine ait olduğu öngörülmektedir.

5.12 TW80 (0,20 TeO₂ – 0,80 WO₃) Numunesi

Isıl işlem uygulanmamış TW80 numunesinin, döküm sonrası çekilen makro fotoğrafı Şekil 5.66’da verilmiştir. Bu bileşimdeki numunenin, uygulanan döküm koşullarında cam oluşturmadığı görülmektedir.



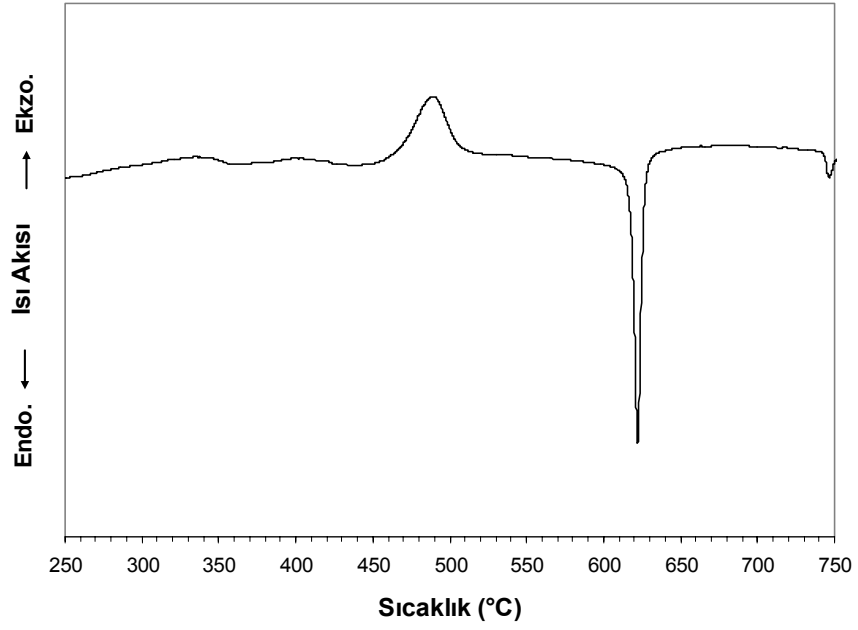
Şekil 5.66 : Döküm Sonrası TW80 Numunesinin Fotoğrafı

5.12.1 TW80 numunesinin termal karakterizasyonu

Döküm Sonrası

TW80 numunesi için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan, DTA incelemesi sonucunda elde edilen termogram Şekil 5.67’de verilmiş olup; bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon belirlenmiştir.

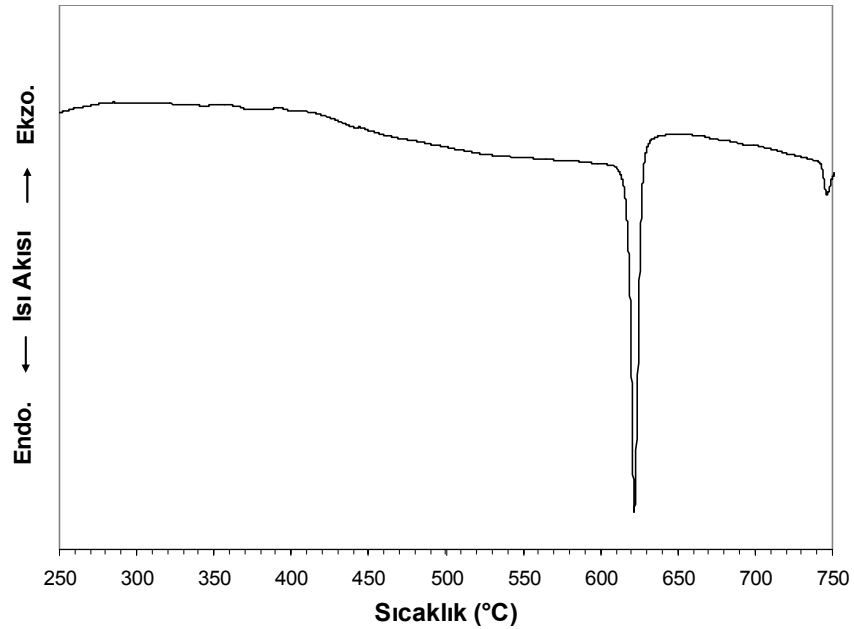
Cam geçiş sıcaklığı 337 °C’de gözlemlenmiş olup; yapıda meydana gelen kristalizasyonu temsil eden ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 466 °C olarak saptanmıştır. Elde edilen birinci ve şiddetli endotermik pik, ötektik reaksiyonu temsil etmekte olup; onset sıcaklık değeri 617 °C’de gözlenmiş, WO₃’ in ortorombik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümüne ait faz dönüşüm reaksiyonunu simgeleyen ikinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 743 °C olarak saptanmıştır.



Şekil 5.67 : Döküm Sonrası TW80 Numunesinin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

Tüm kristalizasyonların tamamlandığı 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmış 0,20 TeO₂ – 0,80 WO₃ bileşimindeki numuneye 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonuçları Şekil 5.68’de verilmiş olup; iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 5.68 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin DTA Sonucu

Birinci endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 618 °C olarak belirlenmiş ve ikinci onset değeri ise 743 °C olarak tespit edilmiş olup; endotermik reaksiyon

sıcaklık değerleri, ısıtıl işlem uygulanmamış numune ile benzerlik göstermiştir. TW80 numunesinde, artan WO_3 konsantrasyonu ile, faz dönüşüm reaksiyonuna ait pik şiddetinin TW40 ve TW60 numunelerine oranla arttığı tespit edilmiştir.

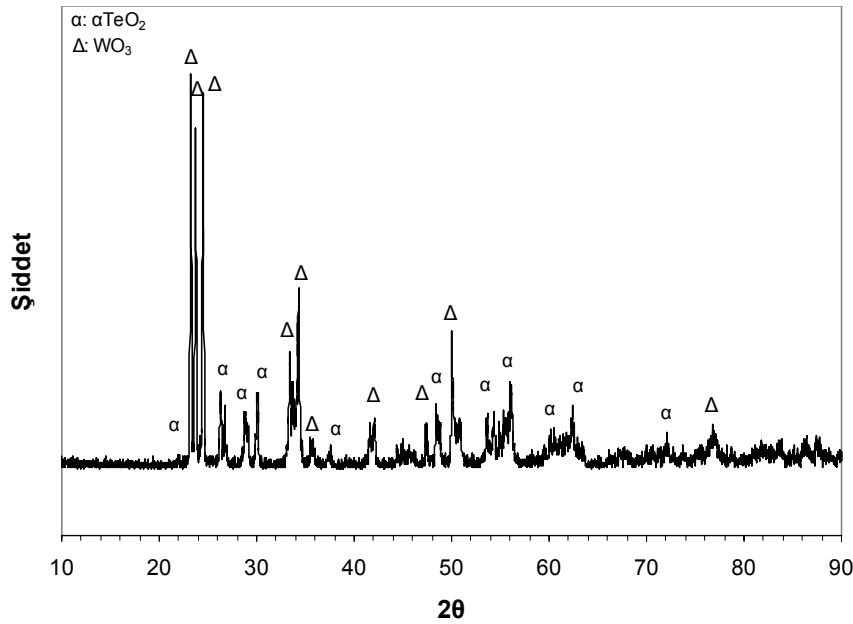
Çizelge 5.12’de, ısıtıl işlemli ve ısıtıl işlemsiz TW80 numunesine ait diferansiyel termal analiz sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.12 : TW80 Numunesi için DTA Sonuçları

TW80 (°C)	T_g	T_c / T_p	T_e / T_m	T_{pt}
Döküm Sonrası	337	466 / 489	617 / 622	743 / 747
Isıl İşlem Sonrası			618 / 622	743 / 747

5.12.2 TW80 numunesinin X-ışınları karakterizasyonu

DTA çalışmaları ile tespit edilen kristalizasyon pikinin temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, X-ışınları difraksiyon analiz çalışmaları uygulanmıştır. Bu amaçla, numunelere, kristalizasyon pik sıcaklığının üzerinde, 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır.



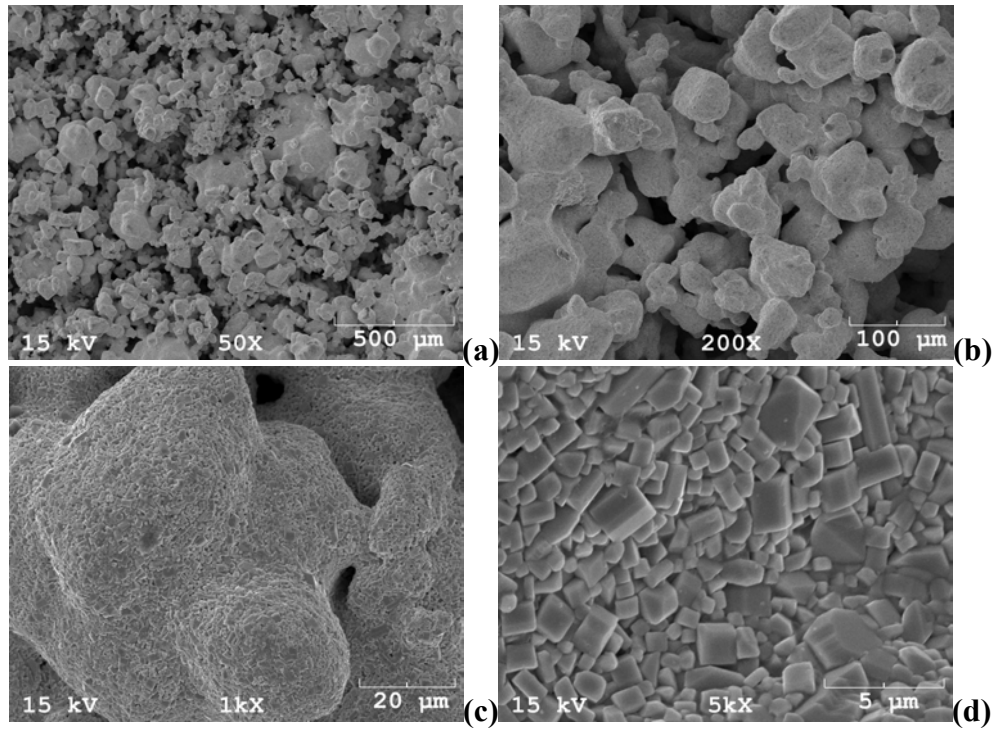
Şekil 5.69 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem uygulanmış TW80 numunesi için elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.69’da verilmiş olup; elde edilen tüm piklerin tetragonal α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik WO₃ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

5.12.3 TW80 numunesinin mikroyapı karakterizasyonu

XRD analizleriyle tespit edilen α -TeO₂ ve WO₃ fazlarının mikroyapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla; ısıtılmalı TW80 numunesinden çeşitli büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri alınmıştır.

Elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, Şekil 5.70’te görülmekte olup; genel yapının TW60 numunesinde görülen yapıya benzer şekilde, yaklaşık 0,5 – 3 μ m boyutundaki dikdörtgenler prizması şeklindeki kristallerden oluştuğu saptanmıştır. Gerçekleştirilen XRD analizine dayanarak, görüntülerdeki kristallerin, tetragonal α -TeO₂ ve ortorombik WO₃’e ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, artan WO₃ konsantrasyonu ile, oluşan ortorombik WO₃ kristallerinin tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir.



Şekil 5.70 : 550°C’de Isıl İşlem Uygulanmış TW80 Numunesinin SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 200x, c) 1000x, d) 5000x

6. SONUÇLAR ve İRDELEMELER

Deneysel çalışmalarda, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ikili sistemini incelemek amacıyla; on iki farklı bileşim, $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ formülü gereğince $x = 0,02 - 0,03 - 0,04 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80$ mol yüzdelerinde çalışılmıştır.

Termal Karakterizasyon

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen tüm numuneler için 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemeleri sonucunda elde edilen veriler, karşılaştırmalı olarak, Şekil 6.1’de ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Düşük WO_3 konsantrasyonlarında ($x = 0,02 - 0,03 - 0,04$), cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiş olup; normal su verme koşullarında cam yapan bileşimlerde ($x = 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30$), artan WO_3 konsantrasyonu ile cam geçiş sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir.

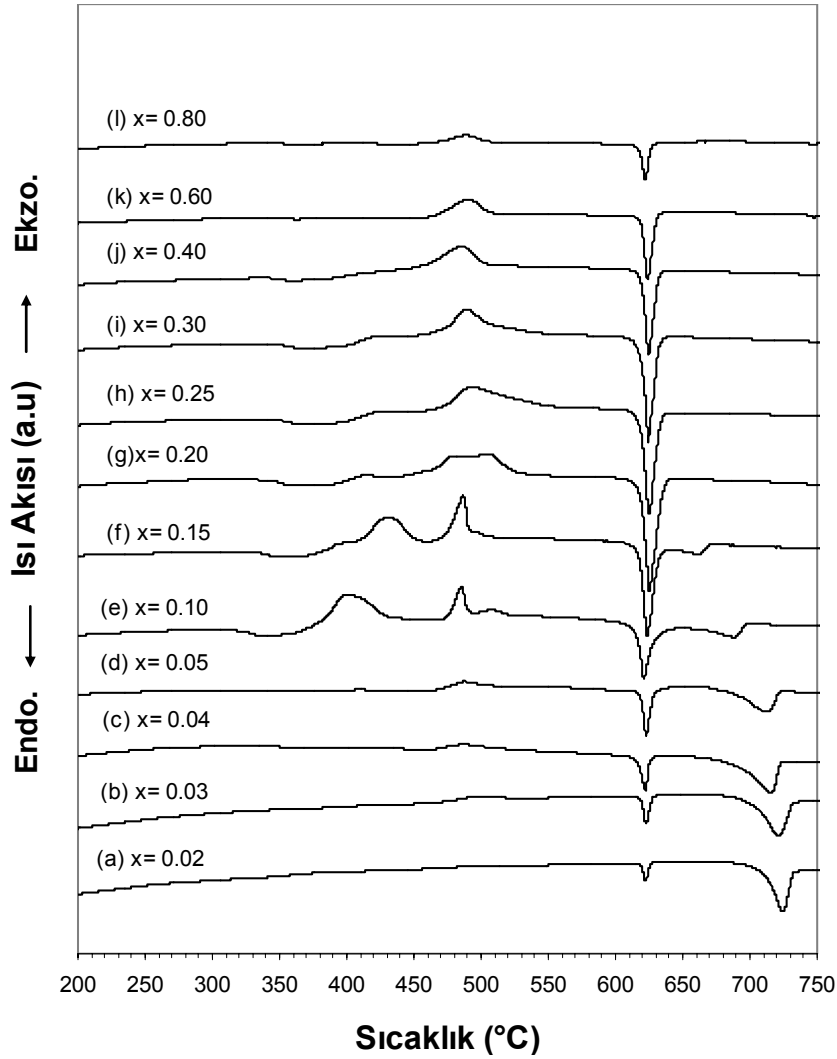
Farklı bileşimler için çeşitli kristalizasyon pikleri elde edilmiş olup; $x = 0,02 - 0,03 - 0,25 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80$ bileşimleri için tek kristalizasyon piki, $x = 0,04 - 0,05$ bileşimleri için iki kristalizasyon piki ve $0,10 - 0,15 - 0,20$ bileşimleri için üç kristalizasyon piki gözlemlenmiştir.

Ötektik reaksiyona ($\text{sıvı} \rightarrow \alpha\text{-TeO}_2 + \text{WO}_3$) ait olan, ilk endotermik pik onset sıcaklık değeri 617 ± 3 °C, pik sıcaklık değeri ise 623 ± 2 °C olarak saptanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, ötektik reaksiyon sıcaklık değeri, Blanchandin ve diğ. tarafından 622 ± 5 °C olarak, Öveçoğlu ve diğ. tarafından ise 622 °C olarak tespit edilmiştir [13,14].

Likidüs eğrisini temsil eden ikinci endotermik piklerin sıcaklık değerleri, artan WO_3 kompozisyonu ile azalmış, $x \geq 0,20$ kompozisyonlarında ise, çalışılan sıcaklık aralığı içerisinde gözlemlenmemiştir.

$x = 0,40 - 0,60 - 0,80$ bileşimine sahip numuneler için, Blanchandin ve diğ.’nin de çalışmasında tespit ettiği gibi, ikinci bir endotermik reaksiyon mevcut olup; onset

sıcaklık değeri 743 °C olan bu reaksiyon, WO₃' in ortorombik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümüne aittir [13].



Şekil 6.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu

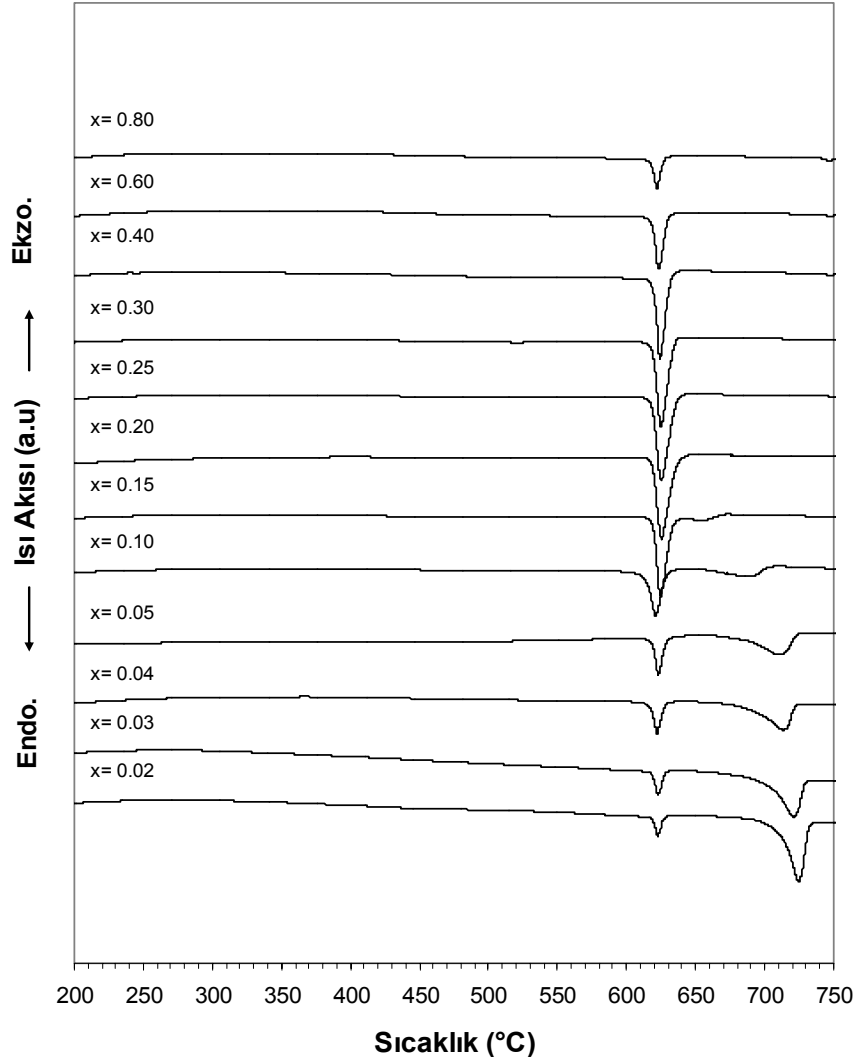
Çizelge 6.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_e / T_m	T_{liq}	T_{pt}
TW2		480 / 504			619 / 623	711 / 725	
TW3		473 / 506			619 / 623	705 / 722	
TW4		396 / 418	461 / 487		616 / 622	695 / 716	
TW5	-	399 / 410	462 / 487		618 / 623	690 / 711	
TW10	319	386 / 402	478 / 486	- / 508	615 / 621	- / 686	
TW15	334	406 / 431	475 / 487	- / 497	618 / 624	- / 663	
TW20	340	452 / 463	467 / 479	- / 506	618 / 625		
TW25	352	471 / 493			618 / 623		
TW30	349	472 / 489			619 / 624		
TW40	343	458 / 485			620 / 625		743 / 747
TW60	348	467 / 490			619 / 624		744 / 748
TW80	337	466 / 489			617 / 622		743 / 747

-: sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Faz dengelerinin tespiti için, elde edilen DTA pik sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C’de, 24 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan ve fırın içerisinde kontrollü olarak soğutulan numunelere 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen veriler, karşılaştırmalı olarak, Şekil 6.2’de ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

550 °C’de, sistemde tüm kristalizasyonlar tamamlandığı için, DTA çalışmaları sonucunda ekzotermik reaksiyon gözlemlenmemiştir.

Ötektik reaksiyona (sıvı $\rightarrow \alpha\text{-TeO}_2$ (paratellürit) + ortorombik WO_3) ait olan ilk endotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 617 ± 3 °C, pik sıcaklık değeri ise $623 \pm$

2 °C olarak saptanmış olup; bu değerlerin döküm sonrası elde edilen numunelerde tespit edilen değerlerle aynı aralıklarda olduğu saptanmıştır.

Faz dönüşümünü temsil eden ikinci endotermik pik sıcaklıkları da, döküm sonrası elde edilen numunelerle aynı değerlerde (T_{pt} : 743 / 747 °C) saptanmıştır.

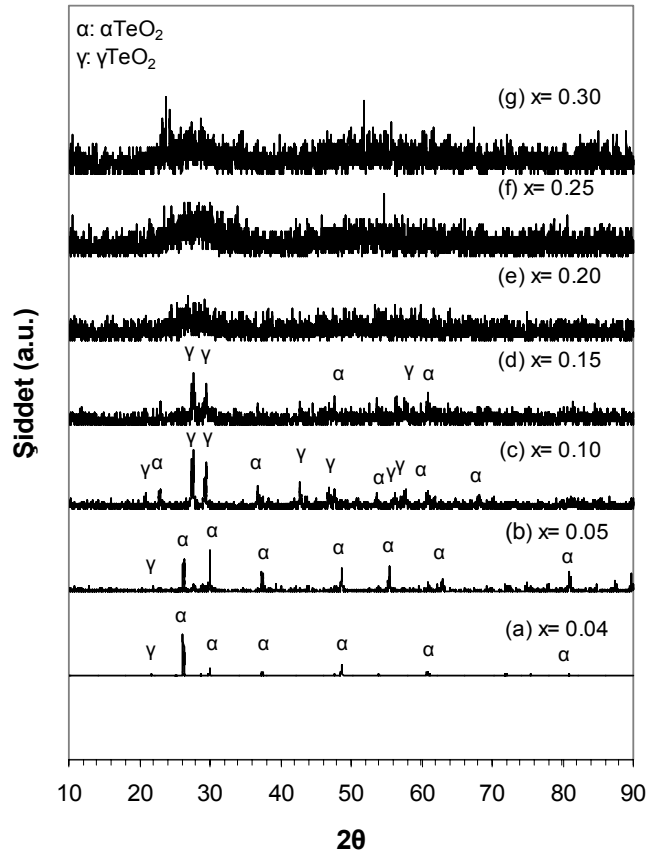
Çizelge 6.2 : 550 °C’de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune (°C)	T_e / T_m	T_{liq}	T_{pt}
TW2	619 / 623	712 / 725	
TW3	618 / 623	703 / 721	
TW4	617 / 622	690 / 714	
TW5	618 / 623	686 / 710	
TW10	614 / 621	- / 688	
TW15	619 / 625	- / 657	
TW20	619 / 625		
TW25	618 / 625		
TW30	619 / 625		
TW40	619 / 624		743 / 746
TW60	618 / 623		743 / 747
TW80	618 / 622		743 / 747

Yapısal Karakterizasyon

DTA pik sıcaklıklarının üzerinde 24 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan ve fırın içerisinde kontrollü olarak soğumaya bırakılan numuneler, sırasıyla XRD ve SEM teknikleri kullanılarak faz ve mikroyapısal analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. Buna göre, kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde üç farklı değer, 430 – 490 – 550 °C, ortak ısıtılma sıcaklığı olarak tespit edilmiştir.

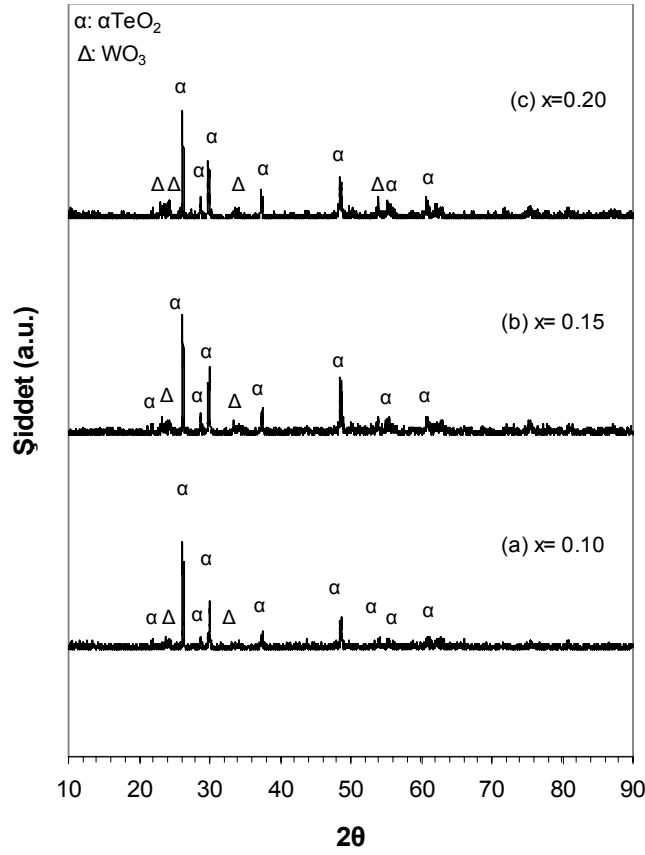
430 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş $x = 0,04 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30$ bileşimlerinin, X-ışınları analizi sonuçları Şekil 6.3’te verilmiş olup; $0,04 \leq x \leq 0,10$ aralığında, elde edilen mikroyapı analiz sonuçlarına dayanarak, camsı matris içerisinde α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik γ -TeO₂ fazlarının kristallendiği tespit edilmiştir. $0,15 \leq x \leq 0,30$ bileşimleri için ise, 430 °C olan ısıtılma sıcaklığı kristalizasyonların tamamlanması için yeterli olmamış ve XRD analizi sonucu amorf yapı gözlemlenmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde görülen amorf geri planın şiddetindeki değişimden yola çıkılarak, artan WO₃ oranı ile camlaşmanın arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.3 : 430 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Blanchandin ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, $x = 0,15$ numunesinin XRD analizi sonucu, bu tez çalışmasında elde edilen amorf yapının aksine, 370 °C’de 24 saat süreyle uygulanan ısıtıl işlem sonrası α -TeO₂ ve γ -TeO₂ fazlarının kristalizasyonu gözlenmiştir, 420 °C’de yapılan ısıtıl işlem sonrası ise, α -TeO₂, γ -TeO₂ ve WO₃ kristalizasyonu saptanmıştır. $x = 0,25$ numunesi için ise, 440 °C’de 24 saat süreyle uygulanan ısıtıl işlem sonrası yapılan X-ışınları analizi sonucu, bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, amorf yapı gözlemlenmiş, α -TeO₂ ve WO₃ fazlarının kristalizasyonu ise 460 °C’deki ısıtıl işlem sonrası tespit edilmiştir [13].

490 °C’de, 24 saat süreyle ısıtıl işleme tabi tutulmuş $x = 0,10 - 0,15 - 0,20$ bileşimlerine ait X-ışınları analizi sonuçları Şekil 6.4’te verilmiş olup; bu bileşimlerde α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ kristalizasyonu gözlemlenmiştir. Elde edilen mikroyapı analizi sonuçlarına da dayanarak, yapılan ısıtıl işlem sonucu, γ -TeO₂ fazının α -TeO₂’ye dönüşerek yok olduğu ve yapıda ortorombik WO₃ fazının oluştuğu belirlenmiştir.

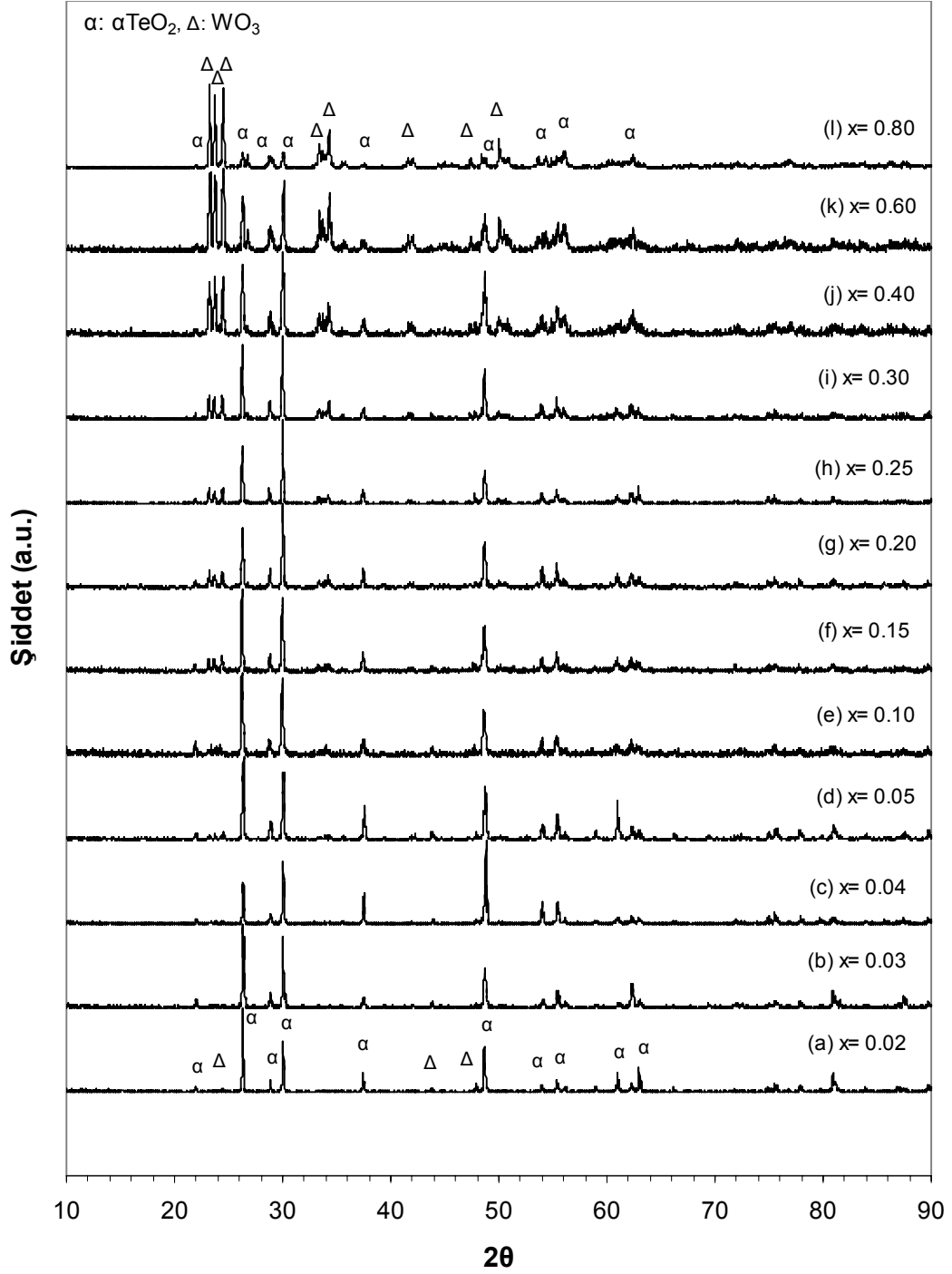


Şekil 6.4 : 490 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Blanchandin ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, $x = 0,15$ numunesi için, 440 °C’de yapılan 24 saat süreli ısıtıl işlem sonrası X-ışınları analiz çalışması uygulanmış ve yapıda α -TeO₂, γ -TeO₂ ve WO₃ fazları saptanmış olup; 460 °C’de yapılan ısıtıl işlem sonrası, α -TeO₂ ve ortorombik WO₃ kristallizasyonları gözlenmiştir [13]. Öveçoğlu ve diğ. tarafından yapılan çalışmada ise, aynı bileşim için 510 °C’de uygulanan ısıtıl işlem sonrası yapılan X-ışınları karakterizasyonu sonucu, yapıda α -TeO₂, γ -TeO₂ ve WO₃ kristallizasyonu saptanmış, 550 °C’deki ısıtıl işlem sonrası ise γ -TeO₂ kristallizasyonuna rastlamamıştır [14]. Bu sonuçlar ışığında, γ -TeO₂ → α -TeO₂ dönüşüm sıcaklığı, Blanchandin ve diğ. tarafından 440 °C – 460 °C aralığında, Öveçoğlu ve diğ. tarafından 510 °C – 550 °C aralığında, bu tez kapsamında yapılan analizler sonucu ise, 450 – 490 °C aralığında tespit edilmiştir.

Blanchandin ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, $x = 0,15$ numunesi için, 380 °C’de 24 saat süreyle uygulanan ısıtıl işlem sonrası yapılan XRD analizlerinde, yapıda α -TeO₂ ve γ -TeO₂ kristallizasyonu gözlenmiş, 420 °C’de yapılan ısıtıl işlem sonrası ise α -TeO₂, γ -TeO₂ ve WO₃ fazlarını tespit etmiştir [13]. Öveçoğlu ve diğ., aynı

bileşim için yaptığı çalışmada, 510 °C’de uygulanan ısıt işlem sonrası α -TeO₂, γ -TeO₂ ve WO₃ kristallizasyonlarını saptamıştır [14]. Bu sonuçlar ışığında, ortorombik WO₃ fazının yapıda oluşum sıcaklığı, Blanchandin ve diğ. tarafından 380 °C – 420 °C aralığında, Öveçoğlu ve diğ. tarafından 510 °C’den düşük bir sıcaklıkta, bu tez kapsamında yapılan analizler sonucu ise, 450 – 490 °C aralığında tespit edilmiştir.

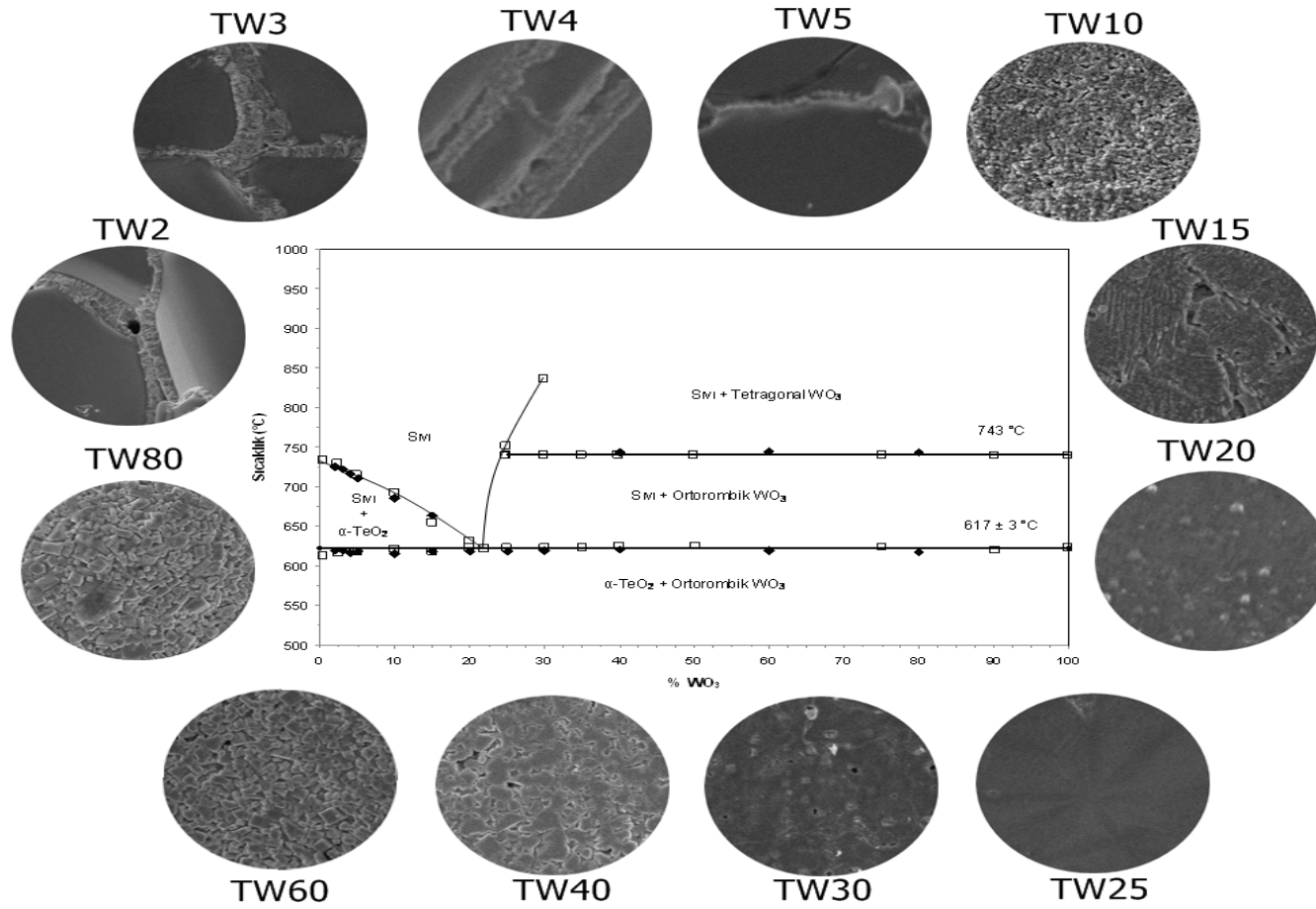


Şekil 6.5 : 550 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Tüm kristalizasyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan 550 °C’de uygulanan ısıtıl işlem sonucu elde edilen numunelerin X-ışını analiz sonuçları Şekil 6.5’te verilmiş olup; tüm bileşimler için α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ kristallizasyonu gözlemlenmiştir. Yapı içerisindeki artan WO₃ kompozisyonuna bağlı olarak XRD paternlerinde WO₃’e ait pik şiddetlerinin arttığı, α -TeO₂ pik şiddetlerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Blanchandin ve diğ. ve Öveçoğlu ve diğ. tarafından yapılan çalışmalarda, %15 WO₃ konsantrasyonuna sahip numunenin 550 °C ve daha üstü sıcaklıklarda uygulanan ısıtıl işlemler sonrası elde edilen XRD analizleri, yapıda yalnızca α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ kristallizasyonlarının görüldüğünü doğrulamaktadır [13,14].

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, tüm kristalizasyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan 550 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işleme tabi tutulan numunelerin DTA sonuçları, X - ışınları ve mikroyapı analizleriyle desteklenerek, TeO₂ – WO₃ sistemi için faz diyagramı oluşturulmuş ve literatürde Blanchandin ve diğ. tarafından oluşturulan faz diyagramı sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.6’da verilmiştir [13].

Blanchandin ve diğ. tarafından yapılan faz diyagramı çalışmasında, Sıvı $\rightarrow$ α -TeO₂ (paratellürit) + ortorombik WO₃ dönüşümüne ait ötektik reaksiyon sıcaklık değeri 622 ± 5 °C ve WO₃’ in ortorombik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşümüne ait faz dönüşüm reaksiyonu sıcaklık değeri 740 ± 5 °C olarak saptanmış olup; bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ötektik reaksiyon onset sıcaklık değeri 617 ± 3 °C ve faz dönüşüm reaksiyonu onset sıcaklık değeri 743 °C’dir. Isıtıl işlemleri tüm bileşimler uygulanan X-ışını analizleri sonucu, Blanchandin ve diğ.’nin yaptığı çalışmada olduğu gibi, α -TeO₂ (paratellürit) ve ortorombik WO₃ fazlarının kristallizasyonu gözlemlenmiştir [13].



□ : Blanchandin ve diğ. tarafından elde edilen sıcaklık değerleri

◆ : Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen onset sıcaklık değerleri

Şekil 6.6 : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ Faz Diyagramı

Cam yapma aralığı; numunenin hazırlanma koşullarına, özellikle de soğutma hızına, bağlı olarak değişir. Bu durum, literatürde daha önce $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ikili sisteminin cam yapma aralığının, Blanchandin ve diğ. tarafından % 10 – 30 mol WO_3 , Vogel ve diğ. tarafından % 11,5 – 30,8 mol WO_3 , Yakhind ve diğ. tarafından % 11,2 – 33 mol WO_3 , Charton ve diğ. tarafından % 32,5 mol WO_3 'den daha düşük konsantrasyonlar, Al-Ani ve diğ. tarafından % 33 mol WO_3 'den daha düşük konsantrasyonlar ve Shaltout ve diğ. tarafından % 50 mol WO_3 'den daha düşük konsantrasyonlar için belirlenmiş olmasını açıklamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ sistemi için farklı ergitme pratikleri uygulanmış olup; Blanchandin ve diğ., çalışmasında 850 °C'deki fırında 30 dakika beklettiği numuneleri 60 °C'deki pirinç kalıba dökerek, Yakhind ve diğ., çalışmasında 700 – 1000 °C'deki fırında beklettiği numuneleri 280 – 300 °C'deki metal kalıba dökerek, Charton ve diğ. çalışmasında 900 °C'deki fırında beklettiği numuneleri -10 °C'deki buz, ethanol, NaCl karışımında hızlı soğutarak, Al-Ani ve diğ. önce 400 °C'de 1 saat daha sonra 800 °C'de 30 dakika beklettiği numuneleri alümina tüp içerisinden üfleyerek, Shaltout ve diğ. çalışmasında 800 – 1000 °C'deki fırında beklettiği numuneleri oda sıcaklığındaki paslanmaz çelik kalıba dökerek üretmiş ve bahsedilen aralıklarda cam elde etmiştir [13,16,37,49,77,78].

Bu tez çalışması kapsamında, 750 °C sıcaklığındaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan numunelerden, $x = 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30$ bileşimleri cam yapmakta olup; döküm sonrası elde edilen numunelerin makro fotoğrafları Şekil 6.7'de verilmiştir.

Şekil 6.7'de de görüldüğü gibi, elde edilen camsı yapılar yarı saydam görünümde olup; literatürde de belirtildiği gibi, artan WO_3 konsantrasyonu ile, numunelerin renkleri açık turuncudan önce sarı, daha sonra soluk yeşile doğru değişmektedir [11,13].



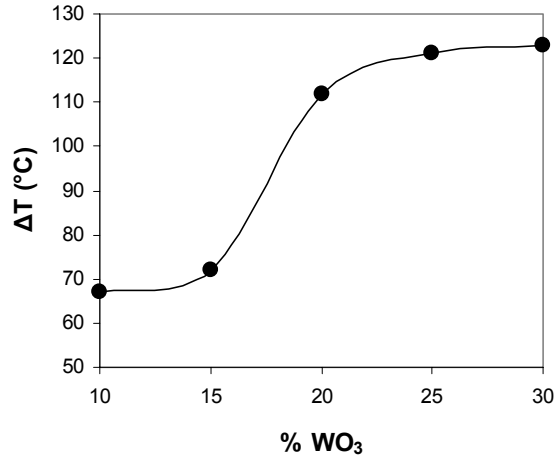
Şekil 6.7 : Döküm Sonrası Cam Yapan Numunelerin Makro Fotoğrafları
a) $x = 0,10$, b) $x = 0,15$, c) $x = 0,20$, d) $x = 0,25$, e) $x = 0,30$

Değişen WO_3 konsantrasyonu, numunelerin yalnızca görüntülerinde değil, cam geçiş sıcaklıklarında ve camsı kararlılık bölgelerinde de farklılıklara neden olmuştur. Camlarda, camsı kararlılık bölgesi olarak adlandırılan ve cam geçiş sıcaklığından ilk kristalizasyon sıcaklığına kadar olan bölgeyi kapsayan aralıklar, ΔT değerleri, tüm numuneler için karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Döküm Sonrası Cam Yapan Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	ΔT
TW10	319	386 / 402	67
TW15	334	406 / 431	72
TW20	340	452 / 463	112
TW25	350	471 / 493	121
TW30	349	472 / 489	123

Artan WO_3 konsantrasyonu ile, numunelerin cam geçiş sıcaklıklarında artış meydana geldiği gözlenmiş olup; camsı kararlılık bölgeleri, artan WO_3 konsantrasyonu ile genişlemektedir. Şekil 6.8, artan WO_3 konsantrasyonu ile değişen ΔT değerlerini göstermektedir.



Şekil 6.8 : Değişen WO_3 Konsantrasyonunun ΔT Değerine Etkisi

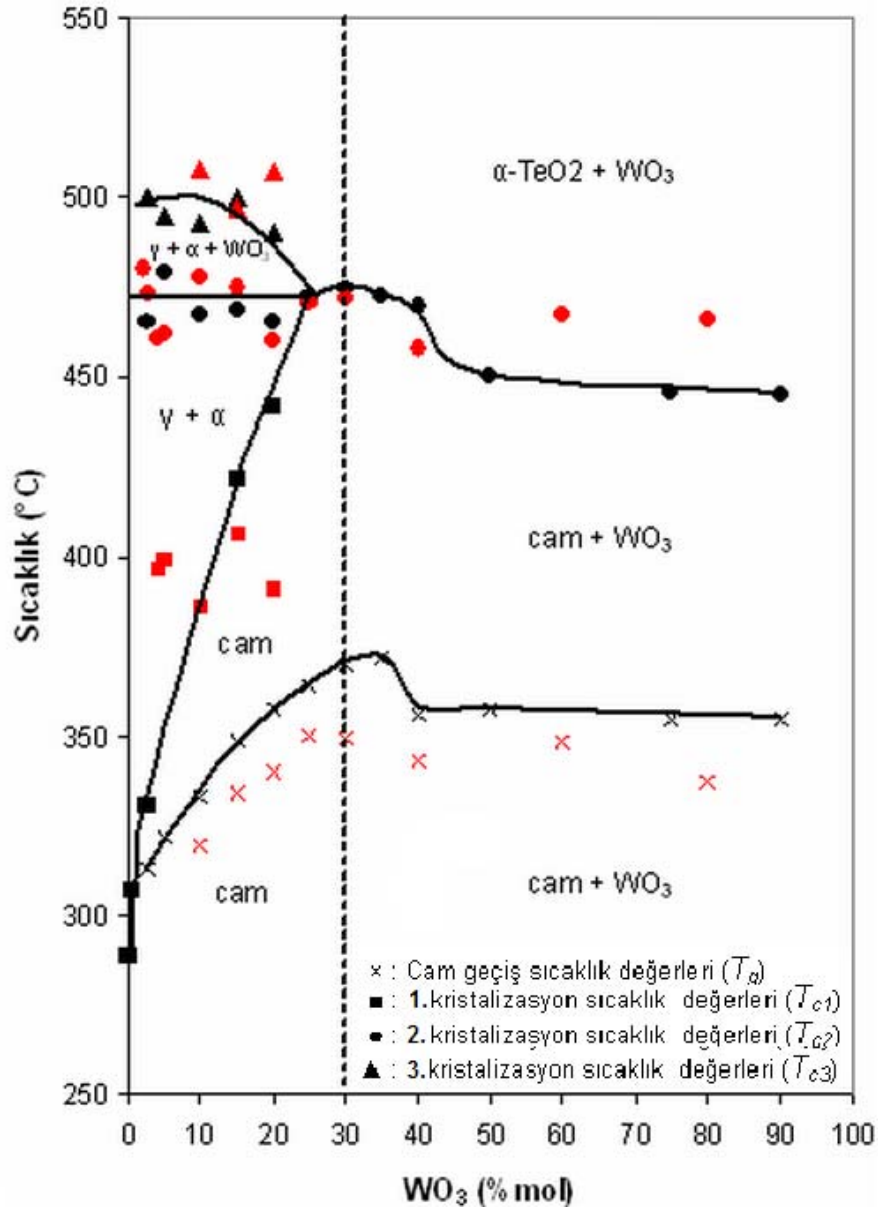
Elde edilen cam geçiş (T_g) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), literatürde daha önce Blanchandin ve diğ. tarafından oluşturulan % WO_3 oranına bağlı olarak T_g ve T_c değişimini gösteren diyagramın sonuçları ile karşılaştırmalı olarak, Şekil 6.9'da verilmiştir [13]. Diyagramda siyah renkli simgeler Blanchandin ve diğ.'nin çalışmasında elde edilen değerleri, kırmızı renkli simgeler ise bu tez çalışması kapsamında elde edilen değerleri temsil etmektedir.

Şekil 6.9'da, uygulanan döküm koşullarında % WO_3 kompozisyonu cinsinden camsı karakter gösteren son bileşim kesikli dikey çizgi ile gösterilmiştir. Bu bileşim, % 30 WO_3 , tez çalışması kapsamında yapılan analizler sonucu, Blanchandin ve diğ. tarafından elde edilen cam yapma üst bileşim oranı ile aynı değerde saptanmıştır.

Deneysel alışmalar kapsamında elde edilen cam geçiş (T_g) sıcaklıkları, Blanchandin ve diğ. tarafından elde edilen sıcaklıklara oranla daha düşük değerlerde tespit edilmiş olmakla birlikte, son derece paralel bir seyir izlemiştir.

Yapılan tez çalışması kapsamında saptanan camsı kararlılık değerleri, ΔT , literatürde Blanchandin ve diğ., Kosuge ve diğ. ve Shaltout ve diğ. tarafından yapılan çalışmalarda da belirlendiği gibi, % WO_3 artışına bağlı olarak artış göstermiştir [13,15,16]. Ayrıca Smirnova ve diğ., uygulanan döküm koşullarında camsı karakter

gösteren $x = 0,10, 0,15, 0,22$ ve $0,25$ bileşimleri için ΔT değerlerini hesaplamış ve tüm bileşimler için yaklaşık aynı değeri, 42 ± 3 °C, bulmuştur [31].



Şekil 6.9 : Değişen WO₃ Konsantrasyonunun T_g ve T_c Değerlerine Etkisi

Sonuç olarak, literatürde yer alan çalışmalarda, TeO₂ – WO₃ sisteminin cam yapan bileşimleri için hesaplanan cam kararlılık bölgelerinin farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Bu farklılıkların nedeni, cam geçiş sıcaklıklarının yaklaşık aynı değerlerde saptanmış olmasına rağmen; numunelerde meydana gelen ilk kristalizasyon reaksiyonlarının farklı sıcaklıklarda tespit edilmiş olmasıdır. İlk kristalizasyon sıcaklıkları arasındaki fark ise, çalışmalarda elde edilen ekzotermik reaksiyon sayısının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Tez çalışması kapsamında yapılan

termal analizler sonucu gözlemlenen ekzotermik reaksiyon sayısı, genel olarak Blanchandin ve diğ.'nin çalışması ile uyum göstermektedir. Ancak, Kosuge ve diğ., Shaltout ve diğ. ve Öveçoğlu ve diğ.'nin çalışmalarında daha az sayıda ekzotermik reaksiyon gözlenmiş ve ilk kristalizasyon sıcaklıkları daha yüksek değerlerde saptanmıştır. Bu durum, söz konusu çalışmalarda, camsı kararlılık bölgelerinin daha geniş olarak tespit edilmesine neden olmuştur [13-16].

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Deneysel çalışmalarda, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ikili sistemini incelemek amacıyla; on iki farklı bileşim, $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ formülü gereğince $x = 0,02 - 0,03 - 0,04 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80$ mol oranlarında çalışılmıştır. Uygulanan termal ve mikroyapısal analizler sonucu aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Döküm sonrası elde edilen numunelere uygulanan termal analizler sonucu, farklı bileşimler için farklı sayılarda kristalizasyon piki elde edilmiş olup; $x = 0,02 - 0,03 - 0,25 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80$ bileşimleri için tek kristalizasyon piki, $x = 0,04 - 0,05$ bileşimleri için iki kristalizasyon piki ve $0,10 - 0,15 - 0,20$ bileşimleri için üç kristalizasyon reaksiyonu gözlemlenmiştir.
2. Döküm sonrası elde edilen numunelerde, ötektik reaksiyona (sıvı $\rightarrow \alpha\text{-TeO}_2$ (paratellürit) + ortorombik WO_3) ait olan, ilk endotermik pik onset sıcaklık değeri $617 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, pik sıcaklık değeri ise $623 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak saptanmıştır.
3. Likidüs eğrisini temsil eden ikinci endotermik piklerin sıcaklık değerleri, artan WO_3 kompozisyonu ile azalmış, $x \geq 0,20$ kompozisyonlarında ise, çalışılan sıcaklık aralığı içerisinde gözlemlenmemiştir.
4. $x = 0,40 - 0,60 - 0,80$ bileşimine sahip numuneler için, WO_3 ' in ortorombik faz yapısından tetragonal faz yapısına dönüşümüne ait reaksiyonu temsil eden ikinci bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiş olup; reaksiyon onset sıcaklık değeri $743 \text{ }^\circ\text{C}$ ve pik sıcaklık değeri $747 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak saptanmıştır.
5. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan numunelerin termal analizleri sonucunda, ekzotermik kristalizasyon piki gözlemlenmemiştir.
6. Isıl işlem uygulanmış numunelerin termal analizleri sonucu elde edilen ve sıvı $\rightarrow \alpha\text{-TeO}_2$ (paratellürit) + ortorombik WO_3 ötektik reaksiyonuna ait olan ilk endotermik reaksiyon sıcaklık değeri ($617 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C} / 623 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), döküm

sonrası elde edilen numunelerin ötektik reaksiyon sıcaklık değerleri ile aynı aralıklarda saptanmıştır.

7. Termal analizler sonucu elde edilen kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde, 430 – 490 – 550 °C sıcaklıklarında, 24 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan numunelere uygulanan mikroyapı analizleri sonucu; 430 °C’de, camsı matris içerisinde α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik γ -TeO₂ fazlarının kristallendiği, 490 °C’de, γ -TeO₂ fazının α -TeO₂’ye dönüşerek yok olduğu ve yapıda ortorombik WO₃ fazının oluştuğu, 550 °C’de ise, yapıda α -TeO₂ (paratellurit) ve ortorombik WO₃ fazlarının mevcut olduğu tespit edilmiştir.
8. Uygulanan döküm koşullarında, $x = 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30$ bileşimleri camsı karakter göstermekte olup; elde edilen camsı yapıların yarı saydam görünümde olduğu ve artan WO₃ konsantrasyonu ile, renklerinin açık turuncudan önce sarı, daha sonra soluk yeşile doğru değişmekte olduğu saptanmıştır. Artan WO₃ konsantrasyonu ile, cam yapıdaki numunelerin, cam geçiş sıcaklıklarının arttığı ve camsı kararlılık bölgelerinin genişlediği belirlenmiştir.

Oluşturulan TeO₂ – WO₃ faz diyagramında, ötektik bileşimin saptanması, cam yapan bileşimlerin nadir toprak elementleriyle katkılandırılarak kristalizasyon davranışındaki değişimin gözlenmesi, tüm bileşimler için kristalizasyon kinetiği çalışması yapılarak aktivasyon enerjilerinin tespit edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Weber, M.J.**, 1990. Science and technology of laser glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **123**, 208-220.
- [2] **Weber, M.J.**, 1967. Probabilities for radiative and nonradiative decay Er^+ in LaF_3 , *Physical Review*, **157**, 262-272.
- [3] **Kobayashbi, K.**, 2003. Development of infrared transmitting glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316**, 403-406.
- [4] **Özsoy, S.**, 2001. Fiber Optik, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [5] **Tanabe, S., Hanada, T., Watanabe, M., Hayashi, T., 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.
- [6] **Yamane, M., Asahara, Y.**, 2000. Glasses for photonics, Cambridge University Press, Cambridge.
- [7] **Bansal, N.P., Doremus, R.H.**, 1986. Handbook of glass properties, Academic Press, New York.
- [8] **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.
- [9] **Weber, M.J.**, 2002. Handbook of Optical Materials, CRC Press, Boca Raton.
- [10] **Wang, J., Vogel, E.M., Snitzer, E.**, 1994. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Optical Materials*, **3**, 187-203.
- [11] **El-Mallawany, R.A.H.**, 2002. Tellurite glasses handbook, CRC Press, Boca Raton.
- [12] **Özen, G., Aydın A., Cenk S., Sennaroğlu, A.**, 2003. Effect of composition on the spontaneous emission probabilities, stimulated emission cross-section and local environment of Tm^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, *Journal of Luminescence*, **101**, 293-306.
- [13] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B., Chagraoui, A.**, 1999. New investigations within the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, **34**, 4285-4292.
- [14] **Öveçoğlu, M.L., Özen, G., Cenk, S.**, 2006. Microstructural characterization and crystallization behaviour of $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{WO}_3$ ($x = 0.15, 0.25, 0.3$ mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1149-1158.

- [15] Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R., Komatsu, T., 1998. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in $K_2O-WO_3-TeO_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **242**, 154-164.
- [16] Shaltout, I., Tang, Y., Braunstein, R., Abu-Elazm, A.M., 1994. Structural studies of tungstate tellurite glasses by raman spectroscopy and differential scanning calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, 141-150.
- [17] İyiel, A., 2009. “Işığa Duyarlı Soda Kireç Camlarının Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [18] Url-1 <http://web.sakarya.edu.tr/~toplano/Cam-ders_notu-y.pdf>, alındığı tarih 15 Nisan 2009.
- [19] Allen, S.M., Thomas, E.L., 1998. The Structure of Materials, MIT Series, Cambridge.
- [20] Url-2 <<http://en.wikipedia.org/wiki/TeO2>>, alındığı tarih 8 Ağustos 2008.
- [21] Tatar, D., Öveçoğlu, M.L., Özen, G., Erim B., 2008. Glass transition and crystallization of $0.8TeO_2 + 0.2CdF_2$ glass, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 329-335.
- [22] Mirgorodsky, A.P., Merle-Méjean, T., Champarnaud, J.C., Thomas, P., Frit, B., 1999. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 501-509.
- [23] Champarnaud-Mesjard, J.C., Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A., Merle-Méjean, T., Frit, B., 1999. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma-TeO_2$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 1499-1507.
- [24] Url-3 <<http://www.almazoptics.com/TeO2.htm>>, alındığı tarih 10 Ağustos 2008.
- [25] Berzelius, J.J., 1834. Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs, *Annalen der Physik und Chemie*, **108**, 577-627.
- [26] Lenher, V., Wolesensky, E., 1913. A study of the metallic tellurites, *Journal of the American Chemical Society*, **35**, 718-733.
- [27] Stanworth, J., 1952. Thallium germanate, tellurite, and antimonite glasses, *Journal of Society of Glass Technology*, **36**, 217-241.
- [28] Shen, S.X., Jha, A., Liu, X.B., Naftaly, M., Bindra, K., Bookey, H.J., Kar, A.K., 2002. Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics, *Journal of American Ceramic Society*, **85**, 1391-1395.
- [29] Öz, B., Kabalcı, I., Öveçoğlu, M.L., Özen, G., 2007. Microstructural characterization and crystallization kinetics of $(1-x)TeO_2-xK_2O$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3239-3251.
- [30] Neov, S., Kozhukharovt, V., Gerasimova, I., Krezhov, K., Sidzhimov, B., 1979. A model for structural recombination in tellurite glasses, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **12**, 2475-2485.

- [31] Smirnova, N.N., Kandehev, K.V., Kut'in, A.M., Churbanov, M.F., Grishin, I.A., Markin, A.V., Bykova, T.A., 2007. Thermodynamic Properties of $(\text{TeO}_2)_n(\text{WO})_{1-n}$ Glasses in the Range 0–650 K, *Journal of Inorganic Materials*, **43**, 1145-1152.
- [32] Silva, M.A.P., Briois V., Poulain, M., Messaddeq, Y., Riberio, S.J.L., 2003. $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and glass ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 95-105.
- [33] Subbalakshmi, P., Veeraiah, N., 2002. Optical absorption and fluorescence properties of Er^{3+} ion in $\text{MO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 1027-1035.
- [34] Lezal, D., Pedlikova, J., Kostka, P., Bludska, J., Poulain, M., Zavadil, J., 2001. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **284**, 288-295.
- [35] Url-4 <http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten%28VI%29_oxide>, alındığı tarih 10 Ağustos 2008.
- [36] Intyushin, E.B., Novikov, V.A., 2008. Tungsten–tellurite glasses and thin films doped with rare-earth elements produced by radio frequency magnetron deposition, *Journal of Thin Solid Films*, **516**, 4194-4200.
- [37] Charton, P., Gengembre, L., Armand, P., 2002. $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ Glasses: Infrared, XPS and XANES structural characterizations, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, 175-183.
- [38] Öveçoğlu, M.L., Kabalcı, I., Özen, G., Öz, B., 2006. Microstructural characterization of $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbF}_2$ ($x = 0.10$, and 0.25 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1801-1804.
- [39] Sokolov, V.O., Plotnichenko, V.G., Dianov, E.M., 2006. Structure of $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ Glasses, *Journal of Inorganic Materials*, **43**, 194-213.
- [40] Zhao, S., Chen, B., Wen, L., Hu, L., 2005. Spectral properties and stability of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glass, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **99**, 210-213.
- [41] Silva, M.A.P., Messaddeq, Y., Briois, V., Poulain, M., Villain, F., Ribeiro, S.J.L., 2001. Synthesis and structural investigations on $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and transparent glass-ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63**, 605-612.
- [42] Skorski, Y., 2000. “Design, Fabrication and Analysis of Integrated Optical Waveguide Devices”, Ph.D. Thesis, University of Toledo.
- [43] Chen, Y., Nie, Q., Xu, T., Dai, S., Wang, X., Shen, X., 2008. A study of nonlinear optical properties in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 3468-3472.
- [44] Shen, S., Naftaly, M., Jha, A., 2002. Tungsten - tellurite - a host glass for broadband EDFA, *Journal of Optics Communications*, **205**, 101-105.
- [45] Garcia-Adeva, A.J., 2007. Spectroscopy, upconversion dynamics and applications of Er^{3+} -doped low-phonon materials, *Journal of Luminescence*, **128**, 697-702.

- [46] **Wang, X.**, 2007. Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped niobic tungsten tellurite glasses, *Spectrochimica Acta Part A*, **70**, 99-103.
- [47] **Brock, V.H.**, 1993. The Norton History of chemistry, W.W. Norton and Company.
- [48] **Hecht, J.**, 1992. The laser guidebook, TAB Books, Paolo Alto.
- [49] **Munoz-Martin, D., Villegas, M.A., Gonzalo, J., Fernandez-Navarro, J.M.**, 2009. Characterisation of glasses in the $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--PbO}$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.018
- [50] **Hatakeyama, T., Quinn, F.X.**, 1994. Thermal analysis: Fundamentals and applications to Polymer Science, Wiley, England and New York.
- [51] **Yinnon, H., Uhlmann, D.R.**, 1983. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids. Part I: Theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **54**, 273-275.
- [52] **Prasad, N.S., Varma, K.B.R.**, 2005. Crystallization kinetics of the $\text{LiBO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ glass using differential thermal analysis, *Journal of American Chemical Society*, **88**, 357-361.
- [53] **Ray, C.S., Yang, Q., Huang, W., Day, D.E.**, 1996. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis, *Journal of American Chemical Society*, **79**, 3155-3160.
- [54] **Matusita, K., Takayuki, K., Ryosuke, Y.**, 1984. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials, *Journal of Materials Science*, **19**, 291-296.
- [55] **Ozawa, T.**, 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**, 1881-1886.
- [56] **Eşin, C., Kabalcı, I., Öveçoğlu, M.L., Özen, G.**, 2007. Crystallization behaviour of $(1-x)\text{TeO}_2\text{--}x\text{BaO}$ ($x = 0.10, 0.15$ and 0.25 in molar ratio) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1797-1800.
- [57] **Öveçoğlu, M.L., Özen, G., Demirata, B., Genç, A.**, 2001. Microstructural characterization and crystallization kinetics of $(1-x)\text{TeO}_2\text{--}x\text{LiCl}$ ($x = 0.6\text{--}0.4$ mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 177-183.
- [58] **Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., Öveçoğlu, M.L.**, 2001. Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2835-2841.
- [59] **Kissinger, H.E.**, 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Journal of Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- [60] **Cullity, B.D.**, 1966. X-Işınları Difraksiyonu, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- [61] **Aydal, D.**, 1990. Cevherdeki toplam demir yüzdesinin XRD-floresans radyasyon şiddeti yardımıyla kantitatif olarak bulunması, *MTA Dergisi*, **111**, 133-152.

- [62] **Url-5** <<http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/EHSM/1221/unite10.pdf>>, alındığı tarih 05 Şubat 2009.
- [63] **Url-6** <<http://www.physics.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>>, alındığı tarih 20 Şubat 2009.
- [64] **Klug, H.P., Alexandre, L.**, 1973. X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [65] **Url-7** <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/HFrame.html>>, alındığı tarih 20 Nisan 2009.
- [66] **Kuzmany, H.**, 1998. Solis-State Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [67] **Omar, M.A.**, 1993. Elementary Solid State Physics, Addison Wesley Longman, Massachusetts.
- [68] **Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L.**, 1993. Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction, Oxford University Press, New York.
- [69] **Url-8** <http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>, alındığı tarih 25 Ocak 2009.
- [70] **Url-9** <<http://bteml.biotek.ankara.edu.tr/wiki/images/6/6f/YASAMBILIMLERİ-4.pdf>>, alındığı tarih 3 Şubat 2009.
- [71] **Url-10** <http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf>, alındığı tarih 15 Ocak 2009.
- [72] **Url-11** <http://histemb.medicine.ankara.edu.tr/Mikroskop_Dersi_2005.pdf>, alındığı tarih 3 Şubat 2009.
- [73] **Url-12**, <http://www.charfac.umn.edu/instruments/sem_primer.pdf>, alındığı tarih 20 Ocak 2009.
- [74] **Çavuşoğlu, K., Çakır, A.Ş.**, 2007. Pinus Nigra (Arnold) Subsp. Nigra Var. Caramanica (Loudun) Rehder türünün yapraklarında kurşun birikiminin araştırılması, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, **11**, 42-46.
- [75] **Paktunç, A.B.**, 1996. Yerbilimlerinde mikroanalitik yöntemler, *Jeoloji Mühendisliği*, **49**, 41-48.
- [76] **Yukimitu, K., Oliveira, V.C., Araujo, E.B., Moraes, J.C.S., Avanci, L.H.**, 2005. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses, *Thermochimica Acta*, **426**, 157-161.
- [77] **Yakhkind, A.K.**, 1966. Tellurite glasses, *Journal of American Chemical Society*, **49**, 670-675.
- [78] **Al-Ani, S., Hogarth, C.A., El-Mallawani, R.A.**, 1985. A Study of optical absorption in tellurite and tungsten tellurite glasses. *Journal of Materials Science*, **20**, 661-667.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Miray ÇELİKBİLEK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 11.09.1984

Lise: Galatasaray Lisesi

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Müh. – İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Gönüllü Y., **Çelikkbilek M.**, Özkahraman B., Yılmaz S., Macit K. and Işık S., 2008: Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Mg AZ91D Alaşımının Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi. *14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, October 16-18, 2008 İstanbul, Turkey.
- Ersundu A.E., **Çelikkbilek M.**, Karaduman G., Solak N. and Aydın S., 2009: Experimental Phase Studies in the $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ System. *The Minerals, Metals and Materials Society 138th Annual Meeting and Exhibition*, February 15-19, 2009 San Francisco, USA.
- **Çelikkbilek M.**, Karaduman G., Ersundu A.E., Solak N., Tatar D. and Aydın S., 2009: Microstructural and Thermal Characterization of the $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ System. *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009 Krakow, Poland.
- Karaduman G., **Çelikkbilek M.**, Ersundu A.E., Solak N., Tatar D. and Aydın S., 2009: Experimental Phase Studies in the $\text{TeO}_2 - \text{CdO}$ System. *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009 Krakow, Poland.
- Ersundu A.E., **Çelikkbilek M.**, Karaduman G., Solak N. and Aydın S., 2009: Phase Studies in the $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ System. *1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress*, October 12-14, 2009 Eskişehir, Turkey.