

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DSC İLE TERMAL İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ VE UYGULAMALARI

Mediha KÖK

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DSC İLE TERMAL İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ VE UYGULAMALARI

Mediha KÖK

Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

Bu tez, 14.07.2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Üye: Prof. Dr. Mehmet CEYLAN

Üye: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

‘DSC ile Termal İletkenlik Ölçümü ve Uygulamaları’ Adlı Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU’ ya ve tez çalışmalarım sırasında her yönden destek olan eşim Baha Vural KÖK’e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma için numuneleri temin etmemi sağlayan PETKİM A.Ş. ve yetkililerine teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, DPT 2003K 120440-1 nolu proje kapsamında kurulan Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır ve FÜBAP 1168 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
TABLolar LİSTESİ.....	IV
SİMGELER LİSTESİ.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. TERMAL ÖZELLİKLER.....	3
2.1. Isı Kapasitesi.....	3
2.1.1. Isı Kapasitesine Termodinamik Olarak Yaklaşım.....	4
2.1.2. Klasik model (Dulong Petit modeli).....	6
2.1.3. Einstein modeli.....	6
2.1.4. Debye modeli.....	7
2.2. Termal iletkenlik.....	8
2.2.1. Katıların Termal İletkenliği.....	10
2.2.2. Yalıtkanlarda termal iletkenlik.....	10
2.2.3. Yarıiletkenlerde termal iletkenlik.....	10
2.2.4. Metallerde termal iletkenlik.....	11
2.2.5. Termal İletkenlik Ölçüm Yöntemleri.....	12
2.2.5.1. Sürekli durumda termal iletkenlik ölçüm yöntemleri.....	12
2.2.5.2. Korumasız sıcak plaka yöntemi.....	14
2.2.5.3. Korumalı sıcak plaka yöntemi (Koruyuculu ısıtıcılı levha yöntemi).....	15
2.2.5.4. Küresel ölçme cihazı.....	16
2.2.6. Geçici(Süreksiz) Durumda Termal iletkenlik Ölçüm Yöntemleri.....	16
2.2.6.1. Sıcak tel yöntemi.....	16
2.2.6.2. Lazer puls yöntemi.....	17
2.2.6.3. Sıcak disk yöntemi.....	18
2.2.6.4. Doğrusal ısı kaynağı yöntemi.....	18
2.2.6.5. DSC ile ölçüm yöntemi.....	18
3. TERMAL DİFÜZYON.....	19
4. MATERYAL ve METOT.....	20

	<u>Sayfa</u>
4.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçüm Metodu.....	22
4.2. DSC İle Isı Kapasitesi Ölçüm Metodu.....	22
5. DENEYSEL İŞLEMLER.....	24
5.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçümü.....	24
5.2. DSC ile Isı Kapasitesi Ölçümü.....	24
6. ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	25
6.1. Termal İletkenlik.....	25
6.2. Isı Kapasitesi.....	29
6.3. Termal Difüzivite.....	31
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. İnorganik katıların ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi [17].....	5
Şekil 2.2. Oda sıcaklığında çeşitli malzemelerin termal iletkenlik aralığı [19].....	9
Şekil 2.3. Dilim yüzey [29].....	13
Şekil 2.4. Eşmerkezli silindir yüzey [29].....	13
Şekil 2.5. Korumasız sıcak plaka [29].....	14
Şekil 2.6. Lees disk cihazı [30].....	14
Şekil 2.7. Korumalı sıcak plaka cihazının genel özellikleri [31].....	15
Şekil 2.8. Küresel ölçme cihazının şeması [32].....	15
Şekil 2.9. Sıcak tel yöntemi için numunenin hazırlanması [31].....	17
Şekil 2.10. Lazer puls yöntemi düzeneği [16].....	17
Şekil 2.11. Standart DSC de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi [31].....	18
Şekil 4.1. Numune ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri [41].....	22
Şekil 4.2.a) Boş kabın verileri, b)referans malzemenin verileri, c)Numune verileri [42].....	23
Şekil 6.1. PVC nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	27
Şekil 6.2. PS nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	27
Şekil 6.3. PP nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	28
Şekil 6.4. YYPE nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	28
Şekil 6.5. AYPE nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	28
Şekil 6.6. PVC nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	29
Şekil 6.7. PS nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	29
Şekil 6.8. PP nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	30
Şekil 6.9. YYPE nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	30
Şekil 6.10. AYPE nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	30
Şekil 6.11. PVC’ nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 6.12. PS’ nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 6.13. PP’ nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi.....	32
Şekil 6.14. YYPE’ nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi.....	32
Şekil 6.15. AYPE’ nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi.....	32

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Bazı malzemelerin ısı kapasitesi değerleri [1,13].....	4
Tablo 2.2. Bazı malzemelerin termal iletkenlik katsayıları [1,13].....	9
Tablo 4.1. Polimer malzemelerin yoğunlukları.....	21
Tablo 5.1. Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları.....	24
Tablo 6.1. PVC için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s).....	25
Tablo 6.2. PS için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s).....	26
Tablo 6.3. PP için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s).....	26
Tablo 6.4. YYPE için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s).....	26
Tablo 6.5. AYPE için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s).....	27

SİMGELER LİSTESİ

Simge	Birimi
C_v : Sabit hacimde ısı kapasitesi.....	J/g°C
C_p : Sabit basınçta ısı kapasitesi.....	J/g°C
k : Termal İletkenlik katsayısı.....	W/m°C
α : Termal genleşme katsayısı.....	1/°C
a : Termal difüzyon katsayısı.....	m ² /s
H : Entalpi.....	J/g
σ : Elektriksel iletkenlik.....	S/cm
k_B : Boltzman sabiti.....	1,38. 10 ⁻²³ J/K
R : Genel gaz sabiti.....	8,314 J/K mol
N_A : Avagadro sayısı.....	6,022. 10 ²³ (g mol) ⁻¹

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DSC İLE TERMAL İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ VE UYGULAMALARI

Mediha KÖK

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2006, Sayfa : 40

Bu çalışmada teknoloji ve endüstride büyük önemi olan polimer malzemelerden PVC, PS, PP, YYPE, AYPE'nin termal iletkenliği, ısı kapasitesi, termal difüzyivite DSC aracılığı ile bulunmuştur.

Termal iletkenlik değerleri 48 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında; PVC için 0,128-0,099 W/m°C, PS için 0,143-0,126 W/m°C, PP için 0,191-0,491 W/m°C , YYPE için 0,490-0,434 W/m°C ve AYPE için 0,113-0,060 W/m°C aralıklarında bulundu. Isı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; PVC için 0,576-1,752 J/g°C, PS için 1,318-2,388 J/g°C, PP için 1,149-2,232 J/g°C, YYPE için 2,124-3,135 J/g°C ve AYPE için 1,788-2,516 J/g°C aralıklarında bulundu. Termal difüzyivite katsayıları; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında; PVC için $1,25 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,62 \times 10^{-7}$ m²/s , PS için $1,00 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,623 \times 10^{-7}$ m²/s, PP için $1,20 \times 10^{-7}$ m²/s ile $3,2 \times 10^{-7}$ m²/s , YYPE için $2,46 \times 10^{-7}$ m²/s ile $1,87 \times 10^{-7}$ m²/s , AYPE için $0,74 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,39 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu.

Sonuç olarak, DSC ile elde edilen termal iletkenlik, ısı kapasitesi, termal difüzyivite verileri diğer yöntemlerle elde edilen verilerle karşılaştırılmış ve bu verilerin büyük oranda uygunluğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termal iletkenlik, Isı kapasitesi, Termal Difüzyivite, DSC, PVC, PS, PP, YYPE, AYPE

ABSTRACT

Master Thesis

THE MEASUREMENT OF THE THERMAL CONDUCTIVITY BY DSC AND ITS APPLICATIONS

Mediha KÖK

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

2006, Page : 40

In this study, thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity of polymer materials such as PVC, PS, PP, HDPE, LDPE which are of great importance for technology and industry were determined by DSC.

The thermal conduction values of the PVC, PS, PP, HDPE, LDPE were found as 0.128-0.099, 0.143-0.126, 0.191-0.491, 0.490-0.434 and 0.113-0.060 W/m°C, respectively at the temperatures of 48 °C and 156.6°C. The specific heat capacity values of PVC, PS, PP, HDPE, LDPE were found as 0.576-1.752, 1.318-2.388, 1.149-2.232, 2.124-3.135 and 1.788-2.516 J/g°C, respectively between room temperature and 200°C. The thermal diffusivity values of PVC, PS, PP, HDPE, LDPE were calculated as 1.25×10^{-7} - 0.62×10^{-7} m²/s, 1.00×10^{-7} - 0.623×10^{-7} m²/s, 1.20×10^{-7} - 3.2×10^{-7} m²/s, 2.46×10^{-7} - 1.87×10^{-7} m²/s and 0.74×10^{-7} - 0.39×10^{-7} m²/s sequentially at the temperature range of 48-156.6°C.

In conclusion, thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity values obtained by DSC, were compared with the data of other methods and these values were found in good agreement with them.

Keywords: Thermal Conductivity, Specific Heat Capacity, Thermal Diffusivity, DSC, PVC, PS, HDPE, LDPE

1. GİRİŞ

Termal özellik uygulanan ısıya malzemenin verdiği cevap olarak tanımlanır. Eğer bir katı ısıyı enerji olarak depolarsa katının sıcaklığı yükselir ve boyutları da artar [1]. Bir katı ısıtıldığında oluşan sonuçlardan biri ısıyı soğurması yani depolaması diğeri ısı yaymasıdır. Isıyı soğurması ısı kapasitesi olarak adlandırılır. İkinci sonuç ise, ısıyı yayması veya ısıyı iletmesi termal iletkenliktir [2,3]. Termal difüzivite değeri, malzemelerin ısıyı iletme yeteneğinin ısıyı depolama yeteneğine oranıdır [4]. Bu üç özellik, malzemenin ısı transferi karakteristiği ile ilgili mühendislik özelliğidir ve ısı transferi hesaplamaları için önemlidir [5,6]. Ayrıca termal özelliklerin belirlenmesi, yüksek sıcaklıkta ısı transferini ve ısı akısını içeren teknolojik uygulamalarda katı ve sıvı malzemeler için oldukça önemlidir [7].

Termal iletkenlik, malzemelerin termal taşınım özelliğinin anahtarıdır ve malzemelerin çalışma sıcaklık aralığını belirleyen bir özelliktir. Malzemelerin termal iletkenliğinin bilinmesi; yarıiletken endüstrisinde elektronik paketlemenin termal kullanımı, uzay mekikleri yalıtımı, ev yalıtımı için kullanılan çeşitli yapı malzemeleri, polimer püskürtme kalıpları gibi geniş uygulamalarda önemlidir [8]. Metallerin, yarıiletken ve alaşımların, polimerlerin, kompozit malzemelerin ve gıda maddelerinin termal iletkenliğinin belirlenmesi önemlidir.

Termal iletkenlik; malzemelerin çalışılacak sıcaklık aralığını belirlemede, durgun durumlarda ısı transferi içeren problemlerin çözümünde, yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemelerin performansları hakkında bilgi edinmek istediğimizde önemli bir özelliktir ve ölçümü çok zor olan bir fiziksel büyüklüktür [6,9]. Düşük termal iletkenlik değerlerine ısı kaybını düşürmeyi amaçladığımız zaman ihtiyaç vardır. Bunun dışında bir bölgeden başka bir bölgeye ısı transferi sağlanmak istenildiği zaman yüksek termal iletkenlikli malzemeler seçilmelidir [6].

Isı kapasitesi, bir çok uygulamada kritik bir özellik olup küçük ve homojen numuneler için kolayca belirlenebilen termodinamik bir büyüklüktür [9]. Diğer bir deyişle, ısı kapasitesi malzemelerin diğer özellikleri içinde hareketli yapı ve değişimdeki hassasiyetle yakından alakalı olan ana bir termodinamik özelliktir [10]. Kimyasal teçhizatların dizaynı, ayrılma operasyonları ve kimyasal reaktörler için önemli bir bilgi anahtarıdır [7].

Termal difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının ölçüsüdür. Durgun olmayan durumlarda ısı iletimi içeren bütün problemlerde önemli bir özelliktir [6]. Isı transferi olayında, termal iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranı önemli bir özellik olup, termal difüzivite katsayısı olarak adlandırılır.

Bu çalışmada, teknoloji ve endüstride talep olan polimer malzemelerden; polipropilen,

polivinilklör, polistiren, yüksek yoğunluklu polietilen, alçak yoğunluklu polietilenin termal iletkenlikleri ve ısı kapasitesileri DSC ile ölçölerek ve termal difüziviteleri hesaplandı.

2. THERMAL ÖZELLİKLER

Katıların iç enerjisi; atomların titreşim enerjisi ve serbest elektronların kinetik enerjisinden oluşur. Bu yüzden termal özellikler atomların ve serbest elektronların enerji değişimlerine bağlıdır [11]. Bir malzemenin termal özellikleri içinden önemli olanları ısı kapasitesi, termal iletkenlik ve termal difüzyivitedir.

2.1. Isı kapasitesi

Bir malzeme kendi çevresinden ısı soğurduğu zaman, sıcaklığı yükselir. Bu bilinen gözlem malzemelerin ana özelliklerinden biri olan ısı kapasitesi (C) olarak nitelendirilir ve

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.1)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada dQ , dT sıcaklık değişimi için gerekli enerjidir [12].

Çevre şartlarına göre bu özelliği ölçmede iki yol vardır. Birincisi; sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_v , diğeri sabit basınçta ısı kapasitesi C_p dir. C_p her zaman C_v den büyüktür. Bu fark oda sıcaklığı ve altındaki sıcaklıkta bulunan çoğu katılar için önemsizdir [1,12]. Bazı malzemelerin C_p değerleri tablo 2.1. de verilmiştir [14]. Isı kapasitesi malzemenin enerjisi ile yakından ilgilidir ve malzemelerin diğer özellikleri içerisinde hassas değişim gösterir [10]. Isı kapasitesinin düşük olmasının anlamı malzeme boyunca enerji hareketinin az olmasıdır [14].

Sabit basınçta ısı kapasitesi üç farklı yöntemle belirlenebilir. Bu yöntemler; adyabatik kalorimetre, DSC (differential scanning calorimeter) ve TMDSC (Temperature modulated differential scanning calorimeter) dir [15].

Adyabatik kalorimetrede; ısı kapasitesi, düşük sıcaklıkta (0-300K) giriş ısısının ölçümü ve numunenin sıcaklık değişiminden belirlenir ve denklem (2.1) kullanılarak hesaplanır.

Yayınlanan ısı kapasitesi ölçüm yöntemleri içinden DSC bu zamana kadarki en kesin ve hızlı yöntemdir [16]. Standart DSC de iki kalorimetredeki bütün noktalardaki artış aynı ısıtma oranı (q) ile olur. Bu, genellikle $5-40 \text{ K min}^{-1}$ ısıtma oranı ve $100-1000 \text{ K}$ sıcaklık aralığında olur. Referans ve numune arasındaki sıcaklık farkı ($T_r - T_s = \Delta T$) doğrudan ısı akısına bölünür ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi (C_p),

$$C_p = \frac{\Delta T}{q} K \quad (2.2)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada K sabiti kalibrasyondan elde edilir.

TMDSC de; sıcaklık, sıcaklık modülasyonunun ve sabit ısıtma oranının üst üste koyulması ile üretilir. Birçok ölçümler yarı izotermal modla ısıtma oranının altına inmeden yapılır. TMDSC nin yarı izotermal yönteminde, depolanan ısı kapasitesi, ısı akısı oranının genişliğinden (A_{HF}) ve uygun numune sıcaklığının genişliğinden (A_{Ts}),

$$C_p = \frac{A_{HF}}{A_{Ts}} K(\omega) \quad (2.3)$$

ifadesi ile bulunur. Burada ω , saniye içindeki modülasyondaki frekans, $K(\omega)$ referans kalorimetre içindeki modülasyon farkıdır [15].

2.1.1. Isı Kapasitesine Termodinamik Olarak Yaklaşım

Termodinamik; sabit hacimde C_v ve sabit basınçta C_p olmak üzere iki çeşit ısı kapasitesiyle ilgilenilir. Fiziksel olarak sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_v , sabit hacimde malzemenin birim kütledeki sıcaklığının bir derece artırılması için ihtiyaç duyulan enerjidir. Benzer şekilde sabit basınçta ihtiyaç duyulan enerji C_p dir. C_p her zaman C_v den büyüktür çünkü; sabit basınçta sistem genişlemeye izin verir ve bu genişlemede enerji sistemden sağlanmalıdır [19]. Bir cisim ısıtılırken onun hacmini sabit tutmak güç olduğundan, genellikle sabit hacimde ısı kapasitesi ölçülmez. Diğer taraftan mod frekansları ve elektron enerji seviyeleri atomlar arası uzaklığa bağlı olduğundan, sabit basınç altındaki ısı kapasitesini hesaplamak zordur. Sonuç olarak ısı kapasitesi, sabit basınç altında ölçülür ve sabit hacim altında hesaplanır [17].

Tablo 2.1. Bazı malzemelerin ısı kapasitesi değerleri [1,13]

Malzeme	C_p (kJ/kg K)	Malzeme	C_p (kJ/kg K)
Gümüş	0,23	Alüminyum	0,88
Bakır	0,38	Magnezyum	0,03
Nikel	0,44	Polystyrene	1,20
İndium	0,23	Polytetrafluoroethylene	1,05
1025 Çelik	0,48	Naylon 6,6	0,16
Demir	0,44	Polypropylene	0,18
Tungsten	0,13	Polyethylene(yüksek yoğunluk)	0,18

Termodinamiğin birinci yasasına göre; bir cismin soğurduğu dQ ısısı,

$$dQ = dE_T + PdV \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada eşitliğin sağındaki ilk terim cismin toplam enerjisindeki artmayı ikinci terim ise cisim tarafından yapılan işi gösterir [17].

Eğer sistemdeki hacim sabit tutulur sonra hiç iş yapılmazsa ısı kapasitesi

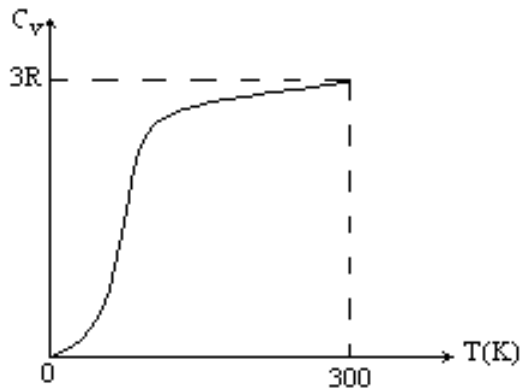
$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2.5)$$

olarak yazılır. Sabit basınçtaki ısı kapasitesi ifadesi,

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.6)$$

olarak verilir [18].

Denklem (2.5) ve (2.6) bize, C_v nin iç enerji değişimi ile ilgili olduğunu, C_p 'nin ise entalpi değişimi ile ilgili olduğunu gösterir. C_v sabit hacimde birim sıcaklıkta malzemenin iç enerjisinin değişmesidir aynı şekilde C_p sabit basınçta birim sıcaklıkta malzemenin entalpisindeki değişimdir. Diğer bir tabirle; C_v malzemenin sıcaklıkla iç enerjisindeki değişimdir, C_p malzemenin sıcaklıkla entalpisindeki değişimdir[19]. İnorganik katılar için C_v 'nin sıcaklıkla değişiminin deneysel ilişkisi şekil 2.1. de verilmiştir. Bu şekil C_v 'nin düşük sıcaklıklarda sıfıra gittiğini, yüksek sıcaklıkta ise $3R$ 'ye gittiğini gösterir.



Şekil 2.1. İnorganik katıların ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi[17]

2.1.2. Klasik model (Dulong Petit modeli)

Katıların ilk ısı kapasitesi modeli, *klasik model* dir. Bu modele göre katıdaki her atom bulunduğu yere harmonik bir kuvvetle bağlıdır. Katı ısıtıldığında, atomlar kendi denge konumları civarında harmonik salınımlar olarak hareket ederler. Bu hareketin enerjisi (2.5) eşitliğindeki E'dir.

Üç boyutlu harmonik salınıcı olarak davranan atomlar için, atom başına ortalama enerji

$$E_{or}=3k_B T \quad (2.7)$$

dir. Ve mol başına ortalama enerji ise

$$E_{ort}=3N_A k_B T=3RT \quad (2.8)$$

olarak bulunur. 2.5 eşitliği, 2.8 de yerine yazılarak

$$C_v = \left(\frac{\partial E_{or}}{\partial T} \right)_v = \frac{d}{dT} (3RT) = 3R \quad (2.9)$$

elde edilir.

(2.9) eşitliğindeki ısı kapasitesi, şekil 2.1.'deki eğrinin yüksek sıcaklık bölgesi ile uyuşmaktadır. Bunun yanında (2.9) ifadesi T sıcaklığına bağlı değildir. Bu yüzden de klasik model, düşük sıcaklık bölgesinde ısı kapasitesinin sabit kaldığını bildirir. Bu ise deneysel sonuçlarla uyuşmamaktadır. Bu modelin aksine; deneysel sonuçları, sıcaklık düşerken ısı kapasitesinin de düştüğünü ve mutlak sıfır sıcaklığında ısı kapasitesinin de sıfır olduğunu göstermektedir. Bu çelişki 1905 yılına kadar sürdü ve o zaman için kuantum kavramını kullanan Einstein tarafından kısmen ortadan kaldırıldı [17].

2.1.3. Einstein modeli

Katıların ısı kapasitesinin ilk kuantum teorisi Einstein' a aittir [21]. Basit olabilmesi için Einstein, N atomlu bir katının aynı ω frekansı ile titreşen 3N tane kipi olduğunu düşünmüştür. Frekansı ise, ısı kapasitesini açıklayan teorisi ile katıda gerçekte oluşan durum arasında uygunluk sağlamada faydalı olacak bir parametre olarak göz önüne almıştır [22].

Ortalama enerji

$$E_{ort} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.10)$$

alınırsa, aynı ω açısal frekansına ve E_{ort} ortalama enerjisine sahip N salınıcı için toplam enerjisi,

$$E = NE_{ort} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.11)$$

olur. Denklem 2.9. ifadesinden sabit hacimde ısı kapasitesi

$$C_v = \left(\frac{\partial E_{ort}}{\partial T} \right) = k_B \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{\left(e^{\Theta/T} - 1 \right)^2} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Burada $\Theta = \hbar\omega/k_B$ dir. Einstein, N atomlu üç boyutlu bir katının 3N tane titreşim modunun aynı frekansa sahip oldukları ve böylece tüm katının denklem (2.12)'in 3N katı kadar bir ısı kapasitesine sahip olduğu varsayımını yaptı. Bu çok kaba model bile yüksek sıcaklıklarda doğru bir sınır değeri verdi: $C_v = 3Nk_B$ ($=3R$, atomların bir molü için deneysel olarak Dulong ve Petit tarafından bulunan ilk değer) [21]. Einstein modelindeki en büyük aksaklık, fiziksel olarak gerçeklere aykırı bir temele dayanmış olmasıdır. Çünkü, model başta bir katı içerisindeki bütün titreşim kipleri için frekansı eşit kabul etmektedir, bu bütün parçacıklar birbirlerinden bağımsız hareket ediyorlarsa doğru olabilir, ancak fiziksel olarak katı içerisinde böyle bir durum düşünülemez [20].

2.1.4. Debye modeli

Isı kapasitesi ile ilgili bir diğer model de Debye tarafından geliştirilmiştir. Debye modeli de alçak sıcaklıklarda katılar için oldukça iyi sonuçlar ortaya koyar. Aynı Einstein gibi Debye de N atomlu bir katı için 3N titreşim modu düşündü, ayrıca her bir kipin enerjisi ile fonon dolumunu da aynen aldı. Bunlara ek olarak Debye, kipin frekansının k dalga vektörüne bağımlı olması gerektiğini varsaydı. Debye,

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \quad (2.13)$$

olmak üzere Debye frekansı olarak bilinen ω_D kesilme frekansına kadar olan tüm frekanslarda geçerli olduğunu varsaydı. Bu değerden yüksek frekanslarda hiçbir mod yoktur. Bu kesilme frekansı toplam örgü kiplerinin sayısını doğru olarak verebilmek için seçilmiştir. Debye, örgü modlarının ses dalgalarına benzer bir yapıya sahip olduklarını ve hepsinin aynı

$$\omega = v_s k \quad (2.14)$$

dağılım bağıntısına uyduklarını kabul etti. $x = \hbar\omega/kT$ alınarak ısı kapasitesi

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \left[\frac{9NkT}{V\Theta_D^3} \right] \int_0^{\Theta_D/kT} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (2.15)$$

elde edilir. Denklem (2.15)' e göre ve $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ ise;

a) $T \gg \Theta_D$, yüksek sıcaklık bölgesinde, $C_v \approx 3N_A k_B = 3R$ bulunur. Bu ise klasik ve Einstein modellerinin verdiği sonuçla aynıdır.

b) $T \ll \Theta_D$, düşük sıcaklık sınırında, ısı kapasitesi

$$C_v = \frac{12Nk_B\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.16)$$

olarak elde edilir. Sonuç olarak düşük sıcaklık sınırında ısı kapasitesinin T^3 ile orantılı olarak değiştiği gösterilmiş olur. Bu, Debye modelinin başarısıdır.

Büyük başarısına rağmen, Debye modeli de sonuçta sadece bir yaklaşımdır. Eğer Debye modeli kesin olarak doğru olsaydı, elde edilen Debye sıcaklığının T den bağımsız olması gerekirdi. Halbuki bulunan Debye sıcaklığı değerleri T 'ye bağlıdır [17, 20, 21, 22].

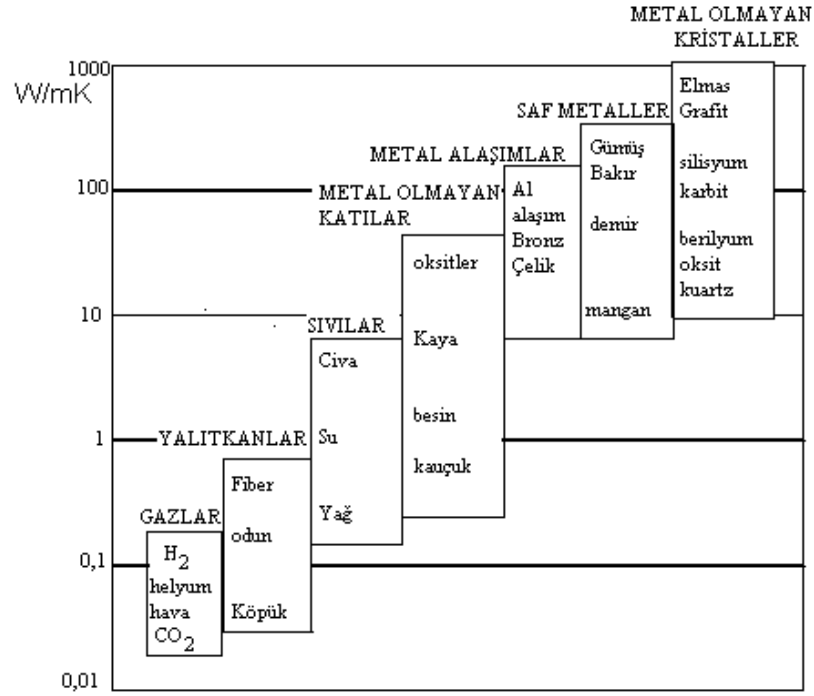
2.2. Termal iletkenlik

Çeşitli malzemelerin ısıyı farklı depoladıkları biliniyor ve C_p özgül ısı kapasitesi malzemelerin termal enerji depolama özelliği olduğunu söylemiştik. Örnek olarak oda sıcaklığında su için $C_p = 4,18$ kJ/kg °C, demir için $C_p = 0,45$ kJ/kg °C dir. Bu şunu gösterir; birim kütle başına su neredeyse 10 kez daha çok enerji depolar. Tam tersi, termal iletkenlik malzemenin ısıyı iletmesinin ölçüsüdür. Örneğin, oda sıcaklığında su için termal iletkenlik $k = 0,608$ W m⁻¹ °C⁻¹ ve demir için $k = 80,2$ W m⁻¹ °C⁻¹ dir. Bu da demirin neredeyse sudan 100 kez daha iyi ısıyı iletmediğini gösterir [19]

Malzemelerin termal iletkenliği birim sıcaklık farkında, birim alanda birim uzunluk boyunca ısı transferinin oranı olarak tanımlanır. Malzemelerin termal iletkenliği malzeme içinde ısının ne kadar hızlı aktığının ölçüsüdür. Yüksek termal iletkenlik değerleri malzemenin

iyi ısı iletkeni olduğunu gösterir. Düşük termal iletkenlik değerleri malzemenin kötü ısı iletkeni, yalıtkan olduğunu gösterir [19].

Geniş aralıktaki çeşitli malzemelerin termal iletkenlik değerleri şekil 2.2.de gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi, saf kristaller ve metaller en yüksek termal iletkenliğe sahipken, gazlar ve yalıtkan malzemeler en düşük termal iletkenliğe sahiptir [19].



Şekil 2.2. Oda sıcaklığında çeşitli malzemelerin termal iletkenlik aralığı [19]

Tablo 2.2. Bazı malzemelerin termal iletkenlik katsayıları [1,13]

Malzeme	k(W/m K)	Malzeme	k(W/mK)
Gümüş	420	Alüminyum	240
Bakır	395	Magnezyum	168
Nikel	88	Polystyrene	0,08
İndium	81	olytetrafluoroethylene	0,25
1025 Çelik	51,9	Naylon 6,6	0,24
Demir	80	Polypropylene	0,12
Tungsten	138	Polyethylene(yüksek yoğunluk)	0,46-0,50

Termal iletkenlik malzeme boyunca fononlarla ve elektronlarla ısının transferidir. Saf metallerde, elektron katkısı baskındır. Yarıiletkenler ve düzensiz alaşımlarda elektron ve fonon katkısı hemen hemen aynıdır. Yalıtkanlarda, elektron katkısı önemsizdir [11]. Çeşitli malzemeler için termal iletkenlik katsayısı değerleri tablo 4.1 de verilmiştir [13].

Termal iletkenlik teorisinde ana problem iki tanedir. Birincisi ısıyı taşıyan şeyin ne olduğunun bilinmesidir. Bilinen mekanizmalardan bir tanesi; metallerde elektron yoluyla, diğeri ise yalıtkanlarda atomların termal titreşimleri yoluyla. İkinci problem; bu mekanizmaların taşıma kapasitesi sınırının ne olduğunun bulunmasıdır. Bunlardan birincisi için iletim, ikincisi için direnç olduğu söylenebilir [23].

2.2.1. Katıların Termal İletkenliği

Katılarda termal enerji, örgü titreşimleri (fononlar) ve serbest elektronların taşınımı olmak üzere iki şekilde iletilir. İyi elektriksel iletkenliğe sahip olan metallerde, serbest elektronlar taşıyıcı olarak hizmet ederler. Serbest elektronlar bu özelliklerinden dolayı sıcaklığın yüksek olduğu bölgeden, sıcaklığın düşük olduğu bölgeye termal enerjiyi taşırlar.

Metallerin dışındaki katılarda enerji, malzemenin örgü yapısında titreşim enerjisi olarak yayılabilir. Fononun hızı , sesin anlık hızına eşittir fakat bir çok çarpışma meydana geldiği için toplam termal iletkenlik metallerinkinden düşüktür. Genel olarak titreşimle enerji transferi elektronla enerji transferi kadar geniş değildir. Bu nedenle iyi elektriksel iletkenliğe sahip malzemeler, hemen hemen her zaman iyi ısı iletirler. Aynı şekilde elektriksel yalıtkan malzemeler genellikle iyi bir ısı yalıtkanıdır [2, 14, 24].

2.2.2. Yalıtkanlarda termal iletkenlik

Seramik malzemelerde veya yalıtkan malzemelerde ısı transferinden örgü titreşimleri veya fononlar sorumludur. Bu tür malzemelerde dolu valans bandı boş iletim bandı arasında geniş bir enerji aralığı bulunduğundan ısı enerjinin elektronları aktive etme gibi bir olasılığı yoktur [11,20].

2.2.3. Yarıiletkenlerde termal iletkenlik

Yarıiletkenlerde termal iletkenlik hem fononlar hem de elektronlarla olur. Yarıiletkenlerin enerji aralığı küçük olduğundan elektronlar kolaylıkla aktive olurlar ve

fononların yanında termal iletkenliğe önemli katkıda bulunurlar. Düşük sıcaklıklarda fononlar enerjinin ana taşıyıcılarıdır. Ancak yüksek sıcaklıklarda elektronlar küçük enerji aralığında iletim bandına doğru hareket ettiği için termal iletkenlik önemli ölçüde yükselir [3, 25].

2.2.4. Metallerde termal iletkenlik

Metallerde termal iletim fononlarla ve serbest elektronlarla sağlanır. Ama elektronik katkılar ısı enerji iletkenliğinde hakim faktördür, çünkü valans bandı tamamen dolmamıştır. Isıl enerji etkisinde aktive olan elektronlar fermi düzeyi üstüne çıkarak serbest hale geçer ve sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket ederek ısı enerji iletirler. Elektronların termal iletkenliği k_e aşağıdaki bağıntıda görüldüğü gibi ortalama serbest yol l_e , yayılma hızı v_e ısı kapasitesi C_e ile orantılıdır.

$$k_e = \frac{1}{3} C_e l_e v_e \quad (2.17)$$

Benzer şekilde fononların sağladığı iletkenlik

$$k_p = \frac{1}{3} C_p l_p v_p \quad (2.18)$$

ifadesi ile verilir. Buna göre termal iletim katsayısı

$$k = k_e + k_p \quad (2.19)$$

dir. Bu katsayı fonon ve elektronik katkıları içermektedir.

Elektronların ortalama serbest yolu l_e fononların l_p yolunun 10-100 katı, hareket hızları v_e fononların v_p hızının 10-100 katıdır. Diğer taraftan malzemenin ısı kapasitesi C de fononların katkısı C_p elektronların katkısı C_e nin 10-100 katı kadardır. Bu bağıntılara göre metallerde elektronların sağladığı termal iletkenlik fononların yaklaşık 10-100 katı kadar olacağı sonucuna varılır.

Metallerin termal iletkenliğinin teorik analizi Wiedemann-Franz-Lorentz kanunu ve ideal gazların termal iletkenliği için iyi bilinen Debye formülüne bağlıdır.

Sommerfeld'in elektron teorisine göre yeterince basit olan ifade elektronun serbest yolu ve hızı için elde edilebilir. Debye formülünde ideal gaz için elektron gazını da eklersek, biz Sommerfeld'in serbest elektron modelinin çerçevesinde, metalin termal iletkenliğinin elektriksel iletkenliği σ 'ya oranı sabittir ve

$$\frac{k_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilir [27]. Burada k Boltzman sabiti, e elektron yükü, T sıcaklıktır. $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$ Lorentz sayısı olarak ifade edilir. Wiedemann Franz- Lorentz yasasına göre metallerin termal iletkenliği

$$k_e = L\sigma T \quad (2.21)$$

olarak yazılır.

Lorentz sayısı gerçekte $1,48 \cdot 10^{-8} - 2,44 \cdot 10^{-8}$ aralığındadır. Yarımetaller için Lorentz sayısı $1,48 \cdot 10^{-8}$ den düşüktür [26].

2.2.5. Termal İletkenlik Ölçüm Yöntemleri

Termal özelliklerin ölçümü ya sürekli yada geçişli durum yöntemlerini içerir. Sürekli durumda ısı numuneye sabit sıcaklığa erişilinceye kadar uygulanır. Geçişli durum yönteminde; ısı numune üzerine periyodik zamanlarda uygulanır ve numune üzerinde sıcaklığın değişimi ölçülür [27].

2.2.5.1. Sürekli durumda termal iletkenlik ölçüm yöntemleri

Bu yöntem Fourier kanununa bağlıdır.

$$q_x = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2.22)$$

Burada q_x , x doğrultusunda malzemeye verilen ısı miktarı, k termal iletkenlik katsayısı, A yüzey alanı, dT ise sıcaklık değişimidir.

Sürekli durum şartları altında; zamanla sıcaklık değişmediğinde numune içindeki sıcaklık dağılımı Laplace denklemi ile yönlendirilir. Sıcaklığın bir koordinatın fonksiyonu olması için özel numune geometrileri seçilir. Bu şartları sağlayan iki geometri vardır. Birincisi lineer ısı akısı ile paralel yüzlü dilim, diğeri radyal ısı akısı ile içi boş silindirdir. İkinci durumda; ısı akısı iki boyutlu olmasına rağmen sıcaklık sadece bir koordinatın fonksiyonudur. Bu şartlar küre ile de sağlanır.

Birinci durum şekil 2.3. de gösterilmiştir. Paralel yüzlü dilimler arasındaki uzaklık x ,

yanal yüzey alanı A , bir yüzün sabit sıcaklığı T , diğer yüzün sabit sıcaklığı $T-dT$ olmak üzere k değeri

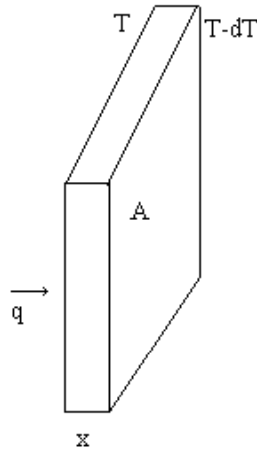
$$k = \frac{qdx}{AdT} \quad (2.23)$$

ifadesi ile verilir.

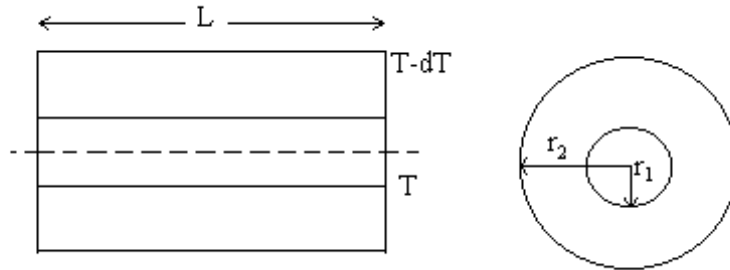
ikinci durum da şekil 2.4. teki düzenek kullanılır. Bu düzenekte, L silindirin boyu, r_1 içteki silindirin yarıçapı, r_2 dıştaki silindirin yarıçapı ve içteki ve dıştaki yüzey arasında sıcaklık farkı dT dir. Bu durumda termal iletkenlik

$$k = \left[\frac{q}{2\pi L dT} \right] \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilir [28,29].



Şekil 2.3. Dilim yüzey [29]

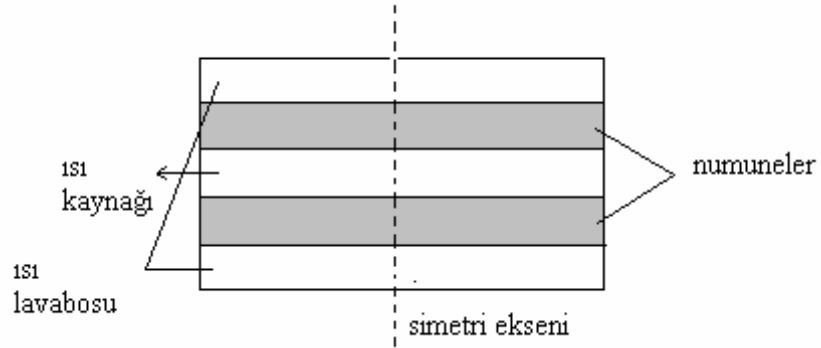


Şekil 2.4. Eşmerkezli silindir yüzey [29]

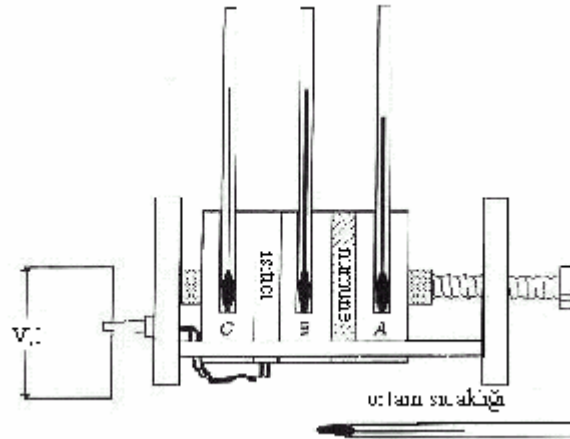
2.2.5.2. Korumasız sıcak plaka yöntemi

Modern korumasız plaka yöntemi çok iyi bilinen Lees disk yöntemine bağlıdır. Bu yöntemde, aynı ölçüdeki numuneler; elektrik ısıtıcısının her iki tarafına ve iki ısı lavabosu arasına yerleştirilmiştir (şekil 2.5). Sabit sıcaklık banyosunda sıvı çevrimi ile ısı lavabolarının verilen sıcaklıkta kalması sağlanır. Cihaz böylece sürekli duruma ulaşır. Termoçift ile numune boyunca sıcaklık ölçülür ve termal iletkenlik denklem (2.24) ile hesaplanır [29].

Lees disk cihazı içinde sıvı bulunan cam termometrelerin yerleştiği bakır tabakadan oluşur (şekil 2.6). Burada 6W lık elektrikli ısıtıcı tabakası bakır tabaka ile aynı çaptadır. Çalışılacak numunede bakır tabaka ile aynı çapta kesilir ve termal iletkenlik ölçümü yapılır[30].

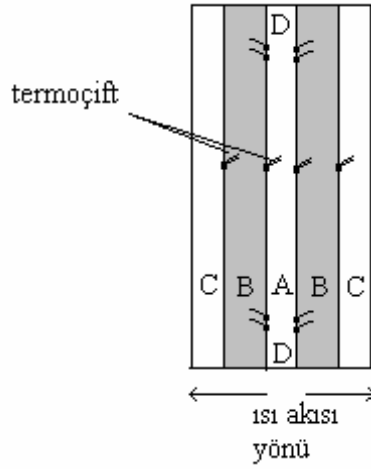


Şekil 2.5. Korumasız sıcak plaka [29]



Şekil 2.6. Lees disk cihazı [30]

2.2.5.3. Korumalı sıcak plaka yöntemi (Koruyuculu ısıtıcı levha yöntemi)

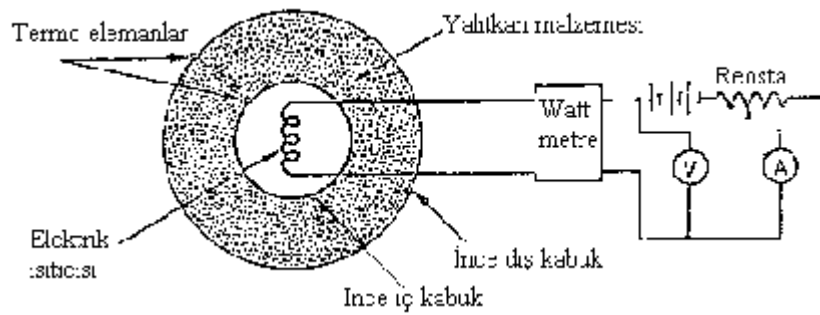


Şekil 2.7. Korumalı sıcak plaka cihazının genel özellikleri [31]

Bu kesin ve sürekli durum yöntemi çok sık kullanılır. İnşaat malzemeleri ile bir çok termal yalıtkan malzemelerin termal iletim katsayılarının tayininde en çok kullanılan yöntem koruyuculu ısıtıcı levha yöntemidir [32]. Yani düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler için kesin sonuç verir. Ancak numunenin levha halinde olması gerekir.

Bu ölçme yönteminde kullanılan cihazın genel özellikleri şekil 2.7. de verilmiştir. Burada; A ısıtıcı, B numuneler, C soğutma ünitesi, D koruyuculu ısıtıcıdır [31].

İki aynı numune dilimi ısıtıcının her iki tarafına, soğutma ünitesi de numunenin ısıtılmayan yüzüne yerleştirilmiştir [31]. Genel olarak bir plaka ısıtılırken diğeri soğutulur bu numunenin sıcaklığının sabit kalmasını sağlar [27]. Korumalı ısıtıcıda ısı kaybını engeller. Eğer numunelerin çevre yüzeyleri dış hava ile temasta olursa ısıtıcının ürettiği ısı enerjisinin bir kısmı atmosfere ısı kaybı olarak akar [32]. Denge durumunda termal iletkenlik denklem 2.24. den hesaplanır [31].



Şekil 2.8. Küresel ölçme cihazının şeması [32]

2.2.5.4. Küresel ölçme cihazı

Küresel ölçme cihazı ile şekil 2.8. de görüldüğü gibi malzemeyi iki küresel kabuk arasına doldurup küre merkezinde bulunan bir elektrikli ısıtıcı yardımıyla ısıtarak radyal yönde sıcaklık ölçmeleri yapılır ve termal iletkenlik katsayısı aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$k = \frac{Q(r_1 - r_2)}{4\pi r_1 r_2 \Delta T} \quad (2.25)$$

Kürenin dış yüzeyinde sabit bir sıcaklık elde etmek amacı ile, dışardan bir vantilator ile dış yüzeyin soğutulması iyi sonuç verir [32].

2.2.6. Geçici(Süreksiz) Durumda Termal iletkenlik Ölçüm Yöntemleri

Geçici durum yöntem boyunca, periyodik zamanlarda numune üstüne ısı uygulanır ve numunenin sıcaklığa karşı değişimi ölçülür [27].

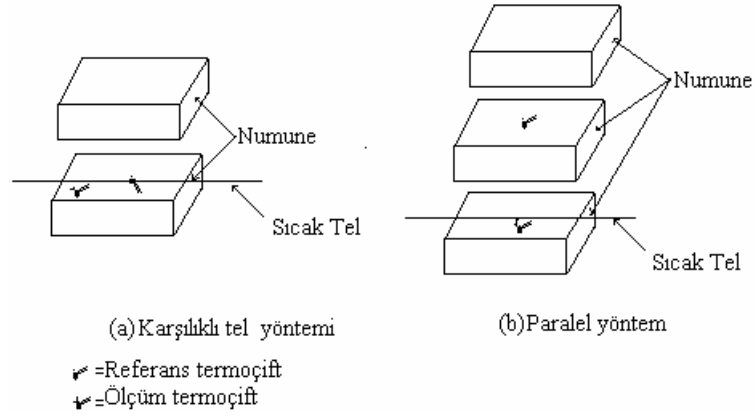
Geçici durumda termal iletkenlik ölçümü için farklı metotlar bulunmaktadır. Bu metotlar sıcak tel yöntemi, laser puls yöntemi, sıcak disk yöntemi, doğrusal ısı kaynağı yöntemi ve DSC ile ölçüm yöntemleridir. Aşağıda kısaca tanıtılan yöntemlerden DSC ile ölçüm yöntemi bu çalışmada kullanılacaktır.

2.2.6.1. Sıcak tel yöntemi

Bu yöntem termal iletkenliği belirlemede geçici durum yöntemidir. Bunun anlamı sıcaklık artışının belirli zaman aralıklarında ölçülmesidir [27]. Çok kullanılan kesin sonuç veren bir yöntemdir [31].

Yöntem numune içine elektrikli ısıtıcı tel yerleştirilmesiyle oluşur [27]. Yöntem farklı iki varyasyona sahiptir. Bunlar karşılıklı tel ve paralel tel yöntemleridir (Şekil 2.9).

Karşılıklı tel yöntemi genellikle $k \leq 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ termal iletkenliğe sahip malzemeler için uygulanabilir. Paralel tel, karşılıklı tel yönteminin benzeridir fakat daha yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelere uygulanabilir ($k \leq 25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [31].

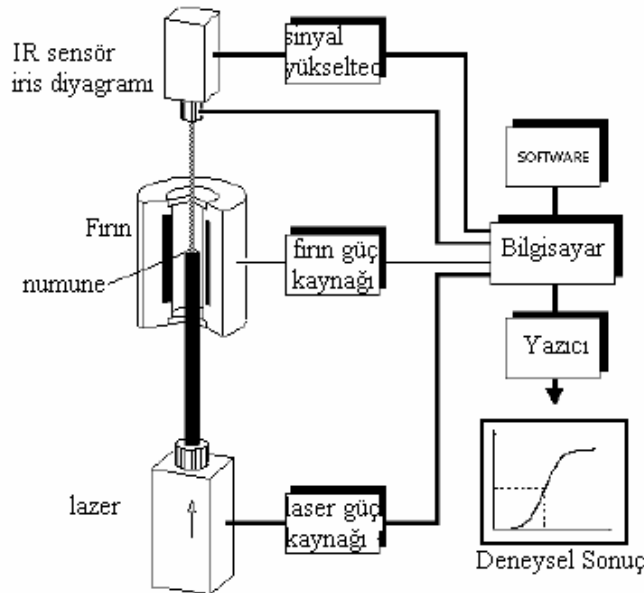


Şekil.2.9. Sıcak tel yöntemi için numunenin hazırlanması [31]

2.2.6.2. Lazer puls yöntemi

Bu yöntem şekil 2.10. da gösterilmiştir. Bu yöntemde ısıнын kısa atması (1 milisaniyeden küçük) lazer puls kullanılarak numunenin ön yüzeyine uygulanır. Arka yüzeyin sıcaklık değişimi IR infrared dedektör ile ölçülür. Arka yüzeydeki sıcaklık yükselişi sonuçları ölçülür ve termal difüzyivite sıcaklık yükselişi ve zaman verilerinden hesaplanır [16].

Bu cihaz termal difüzyiviteyi ve ısı kapasitesini eş zamanlı olarak ölçebilir. Bu değerlerden denklem 2.24 kullanılarak termal iletkenlik katsayısı hesaplanır [16].



Şekil 2.10. Lazer puls yöntemi düzeneği [16]

2.2.6.3. Sıcak disk yöntemi

Termal iletkenlik ve termal difüzyivite ölçümlerinde hızlı ölçüm için geçici durum yöntemi olan sıcak disk yöntemi kullanılabilir [33].

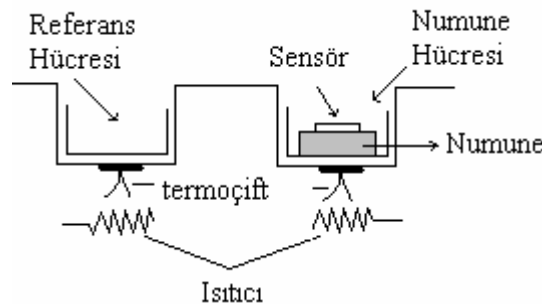
Sıcak disk ölçümü boyunca spiral nikel telden yapılan sıcak disk sensörleri 2 yarım numune arasına sandöviç olacak şekilde yerleştirilir. Sensöre küçük bir elektrik akımı sağlanır. Sensör ısı kaynağı ve sıcaklık monitörü olarak hizmet eder [33]. Numune kısa zaman periyotları için elektrik akımı ile ısıtılır. Dağılan ısı her iki sensörde ve numunede sıcaklık yükselişine sebep olur [16].

2.2.6.4. Doğrusal ısı kaynağı yöntemi

Termal iletkenlik ölçülürken, doğrusal ısı kaynağı öncelikle sabit sıcaklıkta numunenin merkezine yerleştirilir. Daha sonra çizgi kaynak sabit oranda ısıtılır ve ısıtma kaynağının çok yakınındaki sıcaklık zamanla ölçülür [34].

2.2.6.5. DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile ölçüm yöntemi

DSC, geniş değerlere sahip çeşitli katı malzemelerin termal iletkenliğini belirlemede kullanılır. Genellikle yaygın olarak polimerik malzemeler ve camsı malzemelerde bu ölçüm yöntemi kullanılır [35]. Bu yöntem malzemelerin termal iletkenliğini ölçmede hızlı bir yöntemdir [27]. Hızlı ve doğrudan sonuç veren bir yöntem olduğu için geniş bir kullanıma sahip olabileceği beklenir. DSC ile termal iletkenlik ölçüm yöntemi, hassas, çok yönlü ve rutin tespitler için kullanılmaktadır [35]. DSC ile termal iletkenlik ölçüm yönteminde şekil 2.11. deki düzenek kullanılır [31].



Şekil 2.11. Standart DSC de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi [31]

3. TERMAL DİFÜZİVİTE

Termal difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının ölçüsüdür. Durgun olmayan durumlarda ısı iletimi içeren bütün problemlerde önemli bir özelliktir [6]. Formüsel olarak tanımı ise; Isı transferi olayında, termal iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranı önemli bir özellik olup, a termal difüzivite katsayısı olarak adlandırılır.

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (3.1)$$

a değeri kısaca malzemelerin ısı enerjisi iletmeye yeteneğinin ısı enerjisi depolama yeteneğine oranıdır. a değeri büyük olan malzemeler bulundukları ısı çevredekilerde değişimlere çabucak cevap verirken küçük a ya sahip malzemeler daha yavaş cevap verecek, yeni denge haline erişimleri daha uzun zaman alacaktır [4].

Termal iletkenlik, termal difüzivite ve ısı kapasitesinin her biri çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Fakat bunların ikisini ölçümü, üçüncüsünün bulunmasına sebep olur. Bunu denklem (3.1.) den görebiliriz [5, 36].

Ayrıca termal difüzivite , ısı transferinin meydana geldiği kararsız durumda sıcaklığın zamanla değişimidir. Dolaylı ölçüm yöntemiyle ve doğrudan ölçüm yöntemiyle hesaplanır. Dolaylı ölçüm yönteminde termal iletkenlik, yoğunluk ve ısı kapasitesi belirlenerek ölçülür. Doğrudan ölçüm yöntemleri de lineer eğri yöntemi ve logaritmik yöntemidir. Bu yöntemlerin uygulandığı cihaz, su banyosu ve numune ile dolu difüzyon tüpünden oluşmaktadır. İki yöntem aynı cihaza uygulanmaktadır ama bazı farklılıklar vardır [28].

Numuneler için yüksek termal difüziviteye yüksek termal iletkenlik, düşük yoğunluk ve düşük ısı kapasitesi ile ulaşılır [37].

4. MATERİYAL ve METOT

Termal iletkenlik ve ısı kapasitesi ölçümlelerinde kullanılan polimer malzemeler PETKİM AŞ.'den sağlandı. 5 farklı polimer kullanılarak ölçümler yapıldı. Bu polimerlerin bazı fiziksel özellikleri ve kullanım alanları karşılaştırıldığında görüldü ki bunların bir kısmı amorf bir kısmı ise yarı kristal yapıya sahiptir. Bu polimerlerin özellikleri aşağıdaki gibidir.

a) Polivinilklorür (PVC)

PVC, molekül yapısı ve morfolojisi ile her alanda kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Amorf bir polimerdir [38]. PVC oldukça ucuz olduğundan çok geniş uygulama alanlarında kullanılır. PVC yaygın olarak teknik boru işlerinde ve kimyasal ekipmanlarda, genel hizmetlerde, pencere çerçevelerinde, şeffaf profil ve panellerde, ofis ekipmanlarında ve ambalajlamada (zayıf karbondioksit içeren içecek şişeleri gibi) kullanılır. Ayrıca düşük akışkanlı- düşük molekül ağırlıklı gibi enjeksiyonlu türler ise sağlık ve bilgisayar sektörü gibi alanlarda kullanılmaktadır [38].

b) Polistiren (PS)

Amorf bir polimer olup PVC ve poliolefinler ile beraber en çok kullanılan plastiklerdir. Gıda ambalajı, radyo ve televizyon kabinleri, teyp ve video kasetleri, buzdolabı parçaları, dekoratif yapı malzemeleri, masa, sandalye, mobilya, mutfak gereçleri ve oyuncak sanayisinde kullanılır.

Polistirenin diğer termoplastiklerden avantajlı duruma geçiren özellik, onun amorf yapısıdır. Kristal yapıda olmadığından camsı halden eriyik hale geçerken az enerji harcanır. Kristalizasyon enerjisinin olmaması, hızlı ısıtılıp soğutulmasını, dolayısıyla hızlı kalıplanma avantajını sağlar [38].

c) Polipropilen (PP)

Polipropilen, 1960'lı yıllardan beri varolup, polietilen gibi fiyatı düşük olan polimerlerdir [39]. Yarı kristal polimerdir. Polipropilen su buharı bariyer özelliği iyi (AYPE ve YYPE arasında) ancak gaz ve aromayı geçirmeme özelliği vasattır. Propilen hayvansal yağlara karşı polietilenden daha iyi bir bariyerdir [40]. Paketleme filmi, otomobil parçası, çeşitli el

aletleri, ev eşyası, tel ve kablo kaplamasında gıda maddesi ambalajında, PVC ile şişelerde, baskı plakalarında, halı ve yer döşemesi yapımında, halat ve çuval lifi üretiminde, akü kabı imalatında, meşrubat şişesi kasalarında, laboratuvar donanımı yapımında, oyuncak yapımında, radyatör ızgaralarında, hassas cihaz kutularında, sentetik çim yapımında, plastik boru üretiminde, özel giysi üretiminde, balık ağlarında, şerit yapımında, sentetik kağıt üretiminde, mühendislik plastiği uygulamalarında, atılabilir filtre imalatında, optik ve elektrik malzemeleri, seyahat eşyaları, profil, levha, halı, keçe, paspas ve ilaç ambalaj sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır [38].

d) Polietilen

Kristallenebilen bir polimerdir. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olmak üzere ikiye ayrılır [38].

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ucuz bir ürün olup genellikle film, kaplama ve laminatlarda kullanılır [40]. Yoğunluğu $0,91-0,925 \text{ g/cm}^3$ olup, erime noktası aralığı $110-130^\circ\text{C}$ dir. Erime noktası PP’ den ve YYPE’ den düşüktür dolayısıyla dayanıklı olarak kullanılabildiği sıcaklık düşüktür [38].

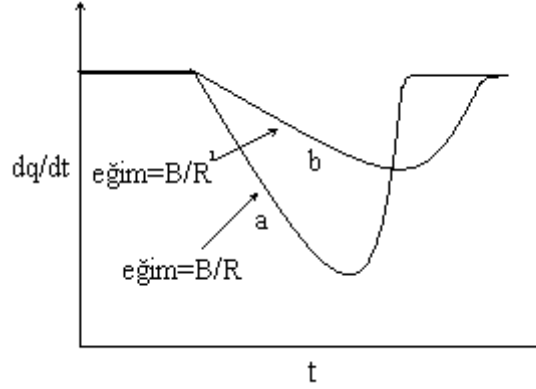
Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) hayvansal yağ (et paketlenmesi) ve aroma geçirmeme, şekil kararlılığının çok iyi olması (sandık gibi enjeksiyon kalıplamayla üretilmiş olanlar), ısıl dayanımının iyi olması (otoklavlarda sterilize edilen süt şişeleri) gibi özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılır [40].

Polimer malzemelerin yoğunlukları Archimedes prensibi kullanılarak bulundu ve tablo halinde verildi (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Polimer malzemelerin yoğunlukları

PP	PVC	PS	YYPE	AYPE
$0,815 \text{ g/cm}^3$	$1,089 \text{ g/cm}^3$	$0,954 \text{ g/cm}^3$	$0,789 \text{ g/cm}^3$	$0,660 \text{ g/cm}^3$

4.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçüm Metodu



Şekil 4.1. Sensör ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri

DSC ile termal iletkenlik ölçümü için şekil 2.11 deki düzenek kurulur. Bu düzende sensör malzeme ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri elde edilir (Şekil 4.1.). Bu eğriler, sensör malzeme ve numune+sensör malzemenin dq/dt nin sıcaklığa karşı değişimini gösteren DSC eğrileridir. Burada; B ısıtma oranı, R kalorimetre ile sensör malzeme arasındaki termal direnç, R^1 kalorimetre ile sensör+numune arasındaki termal dirençtir. Buradan pelet halindeki numunenin termal direnci

$$R_s = R^1 - R \quad (4.1)$$

Pelet numunenin termal iletkenliği ise

$$k = \frac{L}{A(R^1 - R)} = \frac{L}{AR_s} \quad (4.2)$$

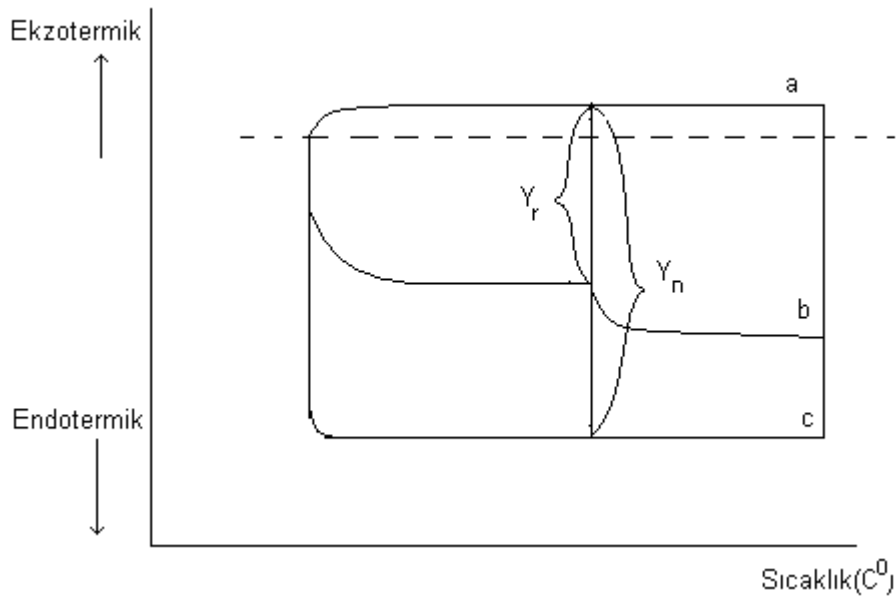
dir. Burada L numunenin boyu, A numune ile sensör malzeme arasındaki yüzey temas alanıdır [41].

4.2. DSC İle Isı Kapasitesi Ölçüm Metodu

DSC ile malzemelerin ısı kapasitelerini bulabilmek için üç ölçümün verilerine ihtiyaç vardır. Bunlar; boş kabın verisi, ısı kapasitesi bilinen bir referans malzemenin verisi ve numunenin verisidir. Bu verileri kullanarak aşağıdaki formülden ısı kapasitesi hesaplanabilir.

$$C_{pn} = \frac{Y_n}{Y_r} \frac{M_r}{M_n} C_{pr} \quad (4.3.)$$

Şekilden de anlaşılacağı gibi Y_n boş kap ile numune arasındaki DSC eğrisinin farkı, Y_r referans malzeme ile boş kap arasındaki DSC eğrisinin farkıdır. C_{pn} , C_{pr} sırasıyla numunenin ısı kapasitesi ve referans malzemenin ısı kapasitesidir. M_n numunenin kütlesi, M_r referans malzemenin kütlesidir [42].



Şekil 4.2. a) Boş kabın verileri, b)referans malzemenin verileri, c)Numune verileri [42].

5. DENEYSEL İŞLEMLER

5.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçümü

Termal iletkenlik ölçümü için Perkin Elmer Sapphire DSC Kullanıldı. Bu ölçümler 10 °C/dak ısıtma hızıyla 50 ml/dak argon atmosferinde gerçekleşti. Ölçüm için, Joseph H. Flynn ve David M. Levin nin yöntemi kullanıldı. Bu yöntemle göre çeşitli sıcaklıklarda keskin erime piki veren tablo 5.1. deki sensör malzemeler seçilip bu sensör malzemelerin eridikleri sıcaklıktaki değerlere göre; numunelerimizin termal iletkenlik değerleri hesaplandı.

5.2. DSC ile Isı Kapasitesi Ölçümü

Numunelerin hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla 20-200 °C sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi ölçümü yapıldı. Bu ölçüm için Perkin Elmer Sapphire DSC (Differential Scanning Calorimeter) kullanıldı. Malzemenin Cp ölçümü için Boş kap, standard malzeme ve numunelerin ısı akısı eğrileri gerekir. Bu eğrilerin herbiri de üç sıcaklık basamağında olmalıdır.

- 1) 20 °C de 6 dakika izotermal
- 2) 20°C den 200°C ye 10 °C/dak ısıtma hızıyla artan sıcaklık
- 3) 200 °C de 6 dakika izotermal

Bu üç basamak gözönüne alınarak öncelikle boş kap (baseline) ısı akısı eğrisi için iki aliminyum boş kap ve kapak DSC fırınının numune ve referans kısmına koyularak ölçüm yapıldı. Daha sonra numune kısmındaki boş kaba standard malzeme olan alumina koyularak standard malzeme eğrisi elde edildi. Son olarak numune kısmına yuvarlak numune koyularak numune ısı akısı eğrisi elde edildi. Sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi bu eğrilerden PKI Muse standard analiz programı kullanılarak bulundu

Tablo 5.1. Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları

Sensör malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)
Benzofenon	48
Phenantren	99
Fluorene	112
Benzamid	127
İndium	156,6

6. ÖLÇÜM SONUÇLARI

6.1. Termal İletkenlik

Termal iletkenliğini bulmak için, 10 °C/dak ısıtma hızı 50 ml/dak argon gazı altında, 590 MPa basınç uygulanan 6mm çaplı pelet halindeki polimer malzemelerin üzerinde erime sıcaklığı 48 °C ile 156 °C arasında değişen 499 MPa basınç uygulanan 5mm çaplı pelet halindeki 5 sensör malzeme kullanılarak DSC ölçümleri alındı. Bu DSC eğrileri, numunenin kalınlığı ve ısıtma hızı göz önüne alınarak termal iletkenlik hesaplaması yapıldı. Bulunan termal iletkenlik değerlerinin kullanılan sensör malzemelerin erime sıcaklıklarına karşı grafiği çizildi. Böylece numunenin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafik üzerinde gözlenmiş oldu. Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları ,numunenin kalınlığı(L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s) tablo 6.1-5 te verildi. Sıcaklığa karşı termal iletkenlik değişimi de şekil 6.1-5'te verildi.

PVC için termal iletkenlik değerleri; 0,128-0,099 W/m°C, PS için termal iletkenlik değerleri; 0,143-0,126 W/m°C, PP için termal iletkenlik değerleri 0,191-0,491 W/m°C , YYPE için termal iletkenlik değerleri; 0.490-0,434 W/m°C ve AYPE için termal iletkenlik değerleri; 0,113-0,060 W/m°C aralıklarında bulundu.

Tablo 6.1. PVC için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s)

Onset Sıcaklığı (°C)	L (mm)	A (mm ²)	R_s (°C/W)
51,47	0,80	19,6349	316,92
101,05	0,80	19,6349	382,49
118,21	0,80	19,6349	441,56
131,17	0,80	19,6349	580,52
160,35	0,80	19,6349	411,79

Tablo 6.2. PS için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s)

Onset Sıcaklığı (°C)	L (mm)	A (mm ²)	R_s (°C/W)
51,37	1,00	19,6349	356,99
103,67	1,00	19,6349	353,89
122,16	1,00	19,6349	551,65
130,2	1,00	19,6349	370,45
161,04	1,00	19,6349	405,03

Tablo 6.3. PP için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s)

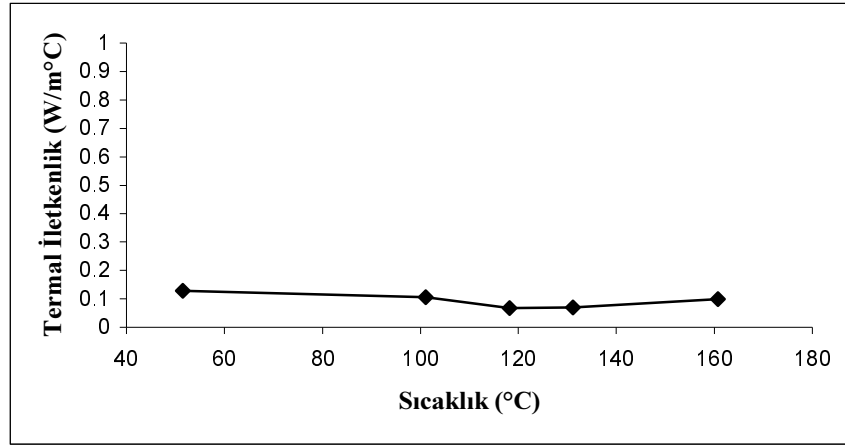
Onset Sıcaklığı (°C)	L (mm)	A (mm ²)	R_s (°C/W)
50,05	1,05	19,6349	279,55
103,76	1,10	19,6349	321,67
118,66	1,10	19,6349	264,17
128,55	1,20	19,6349	337,90
162,1	1,20	19,6349	124,20

Tablo 6.4. YYPE için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s)

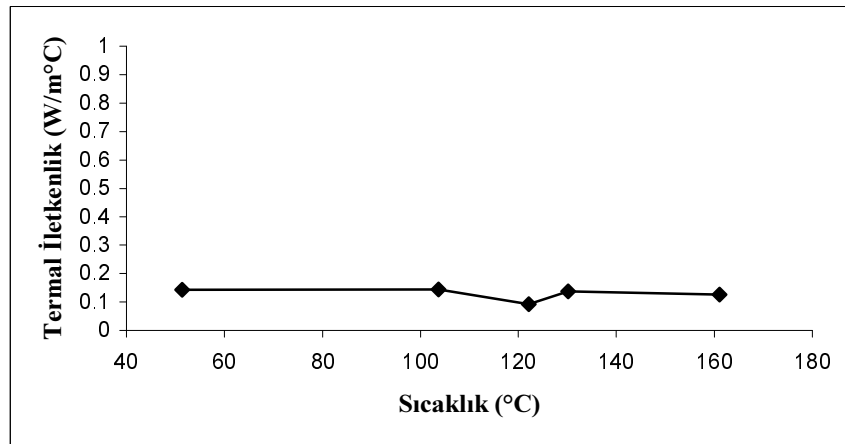
Onset Sıcaklığı (°C)	L (mm)	A (mm ²)	R_s (°C/W)
51,25	1,40	19,6349	145,47
102,09	1,40	19,6349	157,22
124,62	1,40	19,6349	146,22
129,94	1,40	19,6349	32,51
162,1	1,40	19,6349	164,01

Tablo 6.5. AYPE için; Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları, numunenin kalınlığı (L), yüzey temas alanı (A) ve numunenin termal direnci (R_s)

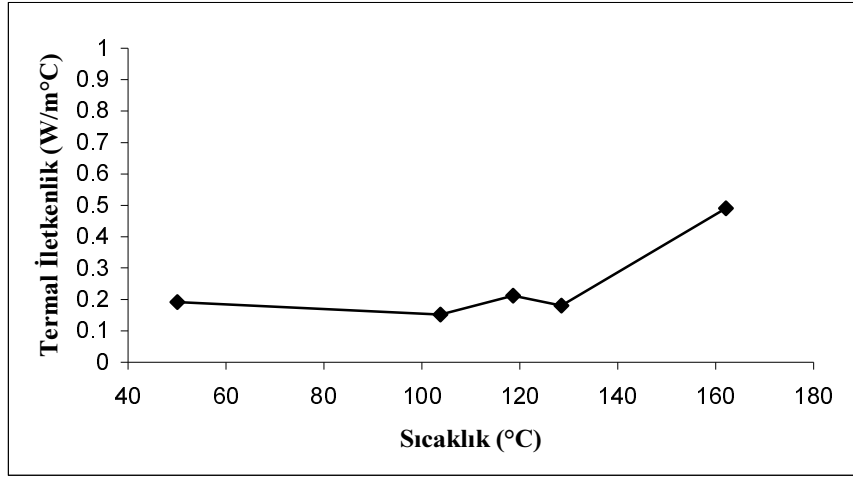
Onset Sıcaklığı (°C)	L (mm)	A (mm ²)	R_s (°C/W)
51,25	1,15	19,6349	518,39
102,09	1,30	19,6349	249,48
124,62	1,15	19,6349	716,68
129,94	1,45	19,6349	705,37
162,1	1,35	19,6349	1349,68



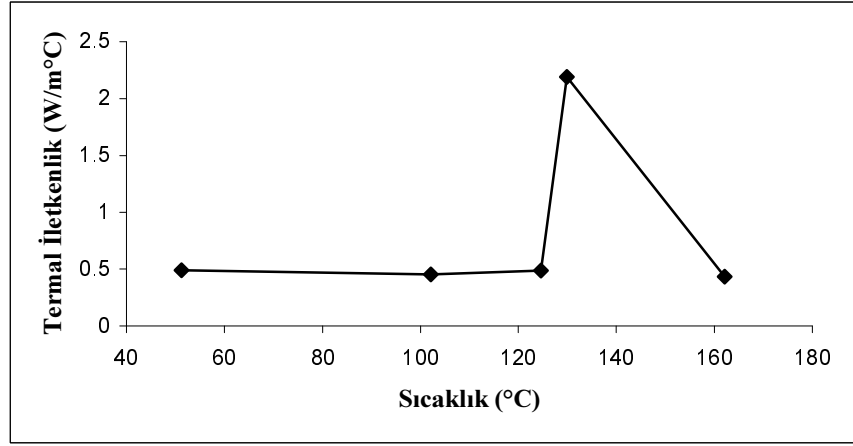
Şekil 6.1. PVC nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



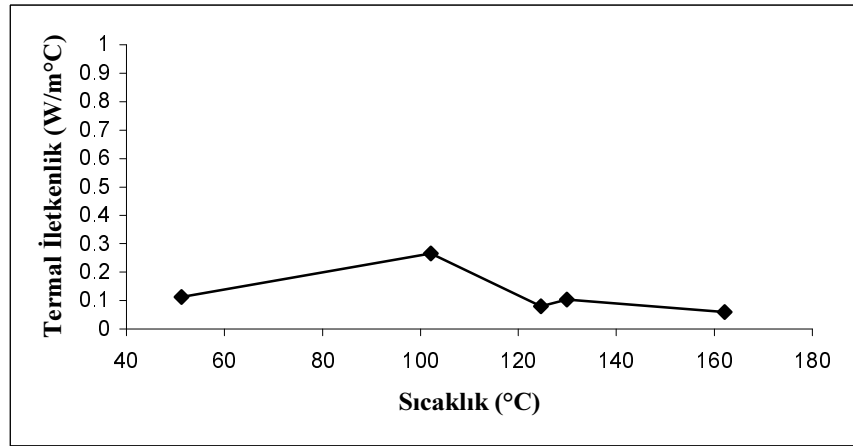
Şekil 6.2. PS nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 6.3. PP nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



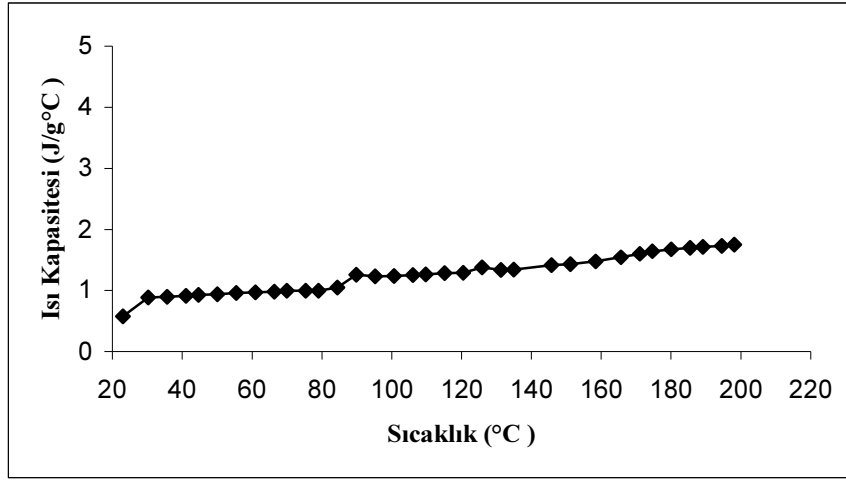
Şekil 6.4. YYPE nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



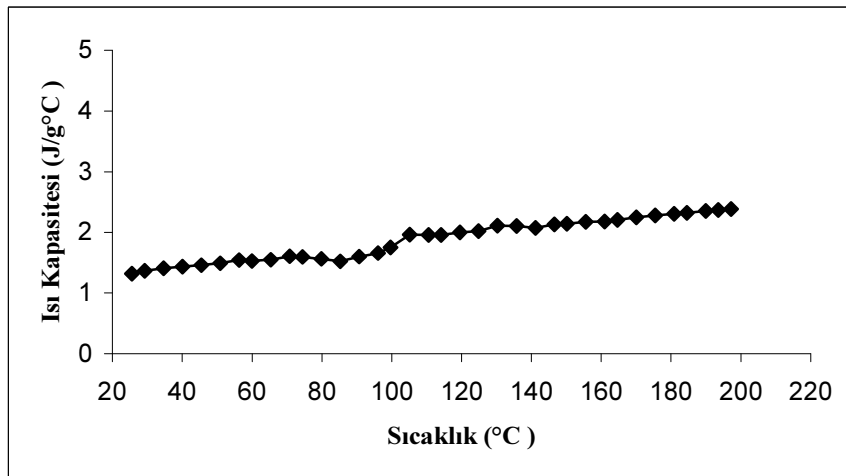
Şekil 6.5. AYPE nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği

6.2. Isı Kapasitesi

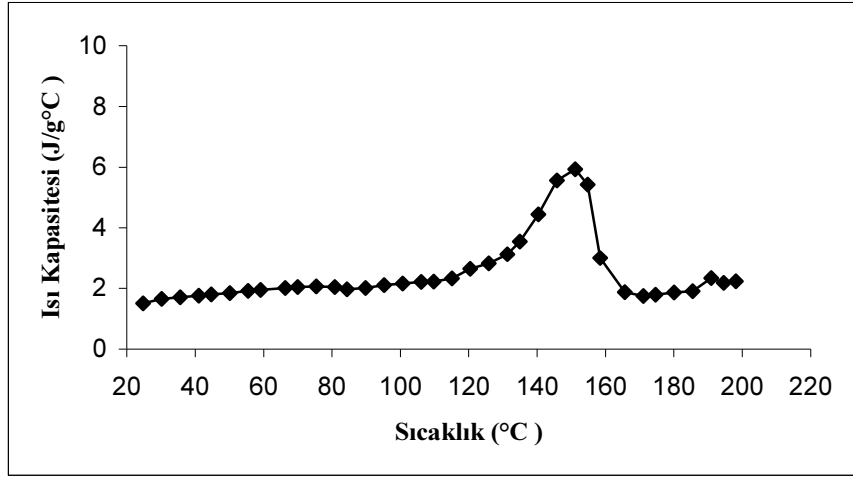
Polimer malzemelerin sıcaklıkla ısı kapasitesi değişimi, 10 °C/dak ısıtma hızı 50 ml/dak hava atmosferinde, üç eğri yöntemiyle Perkin Elmer Muse Software kullanılarak bulundu. Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişim eğrisi şekil 6.6-10 da verildi. Isı kapasitesi değerleri; PP için 1,149-2,232 J/g°C, PVC için 0,576-1,752 J/g°C, PS için 1,318-2,388 J/g°C, PP için 1,149-2,232 J/g°C, YYPE için 2,124-3,135 J/g°C ve AYPE için 1,788-2,516 J/g°C aralıklarında bulundu.



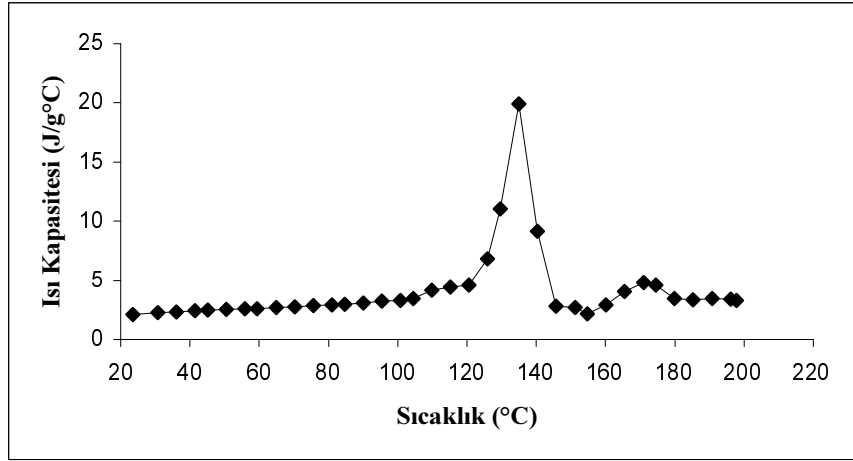
Şekil 6.6. PVC nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği



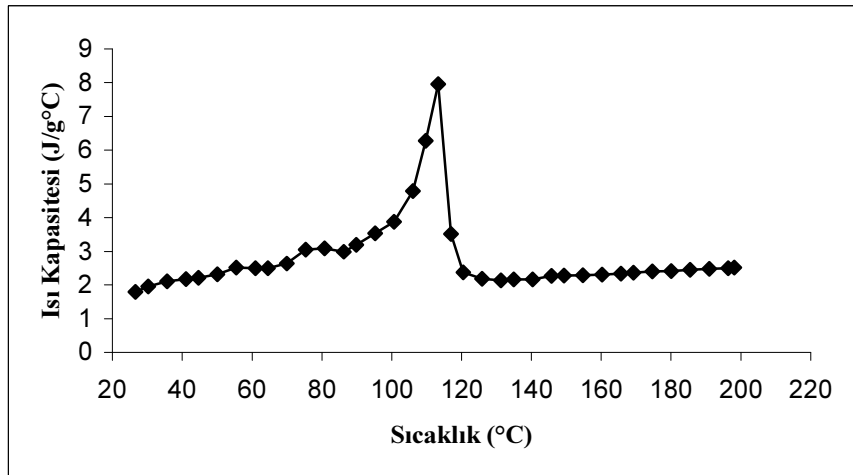
Şekil 6.7. PS nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 6.8. PP nin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği



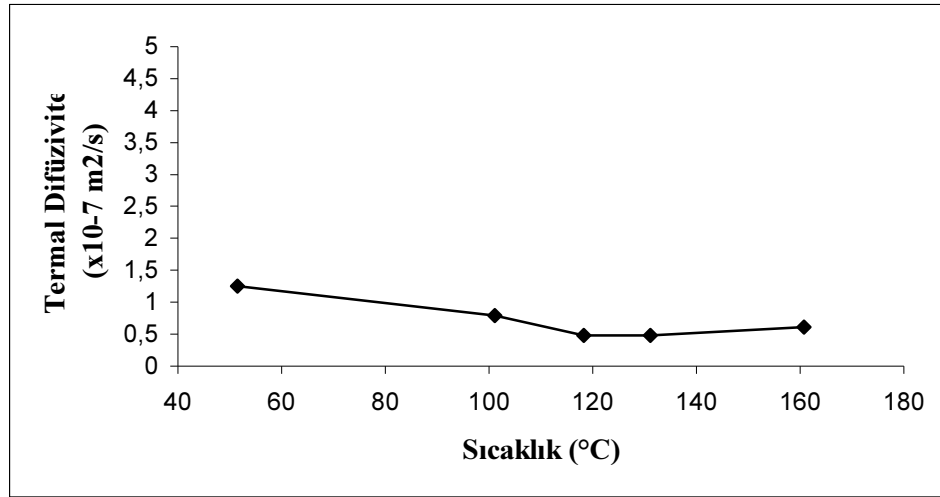
Şekil 6.9. YYPE nin Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği



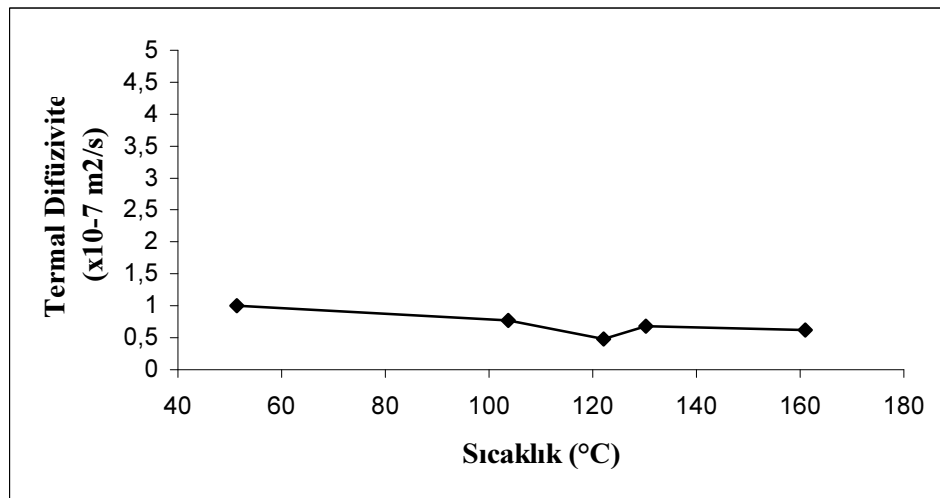
Şekil 6.10. AYPE nin Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

6.3. Termal Difüzivite

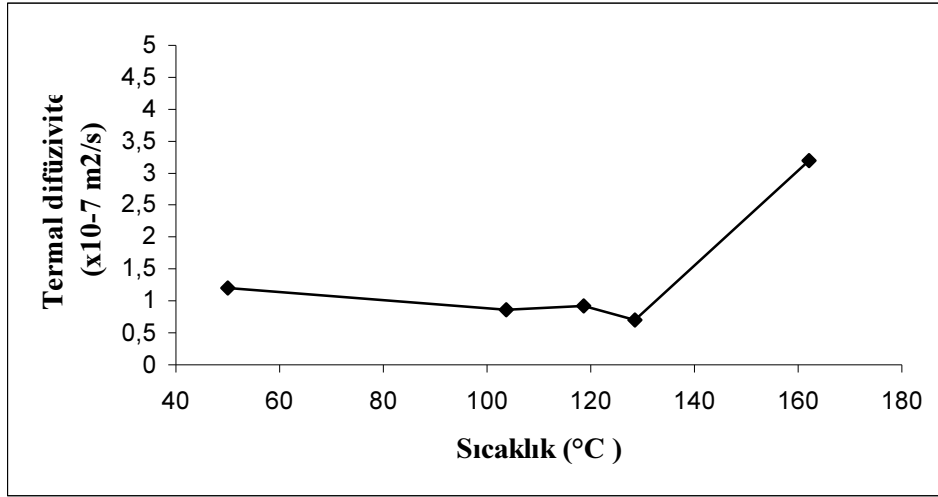
Özgül ısı kapasitesi, termal iletkenlik ve yoğunluk değerleri denklem 3.1. de yerine yazılarak termal difüzivite katsayısı hesaplandı. PVC için termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,25 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ile $0,62 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, PS için termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,00 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ile $0,623 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, PP' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,20 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ile $3,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, YYPE için termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $2,46 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ile $1,87 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, AYPE için termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $0,74 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ile $0,39 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ bulundu.



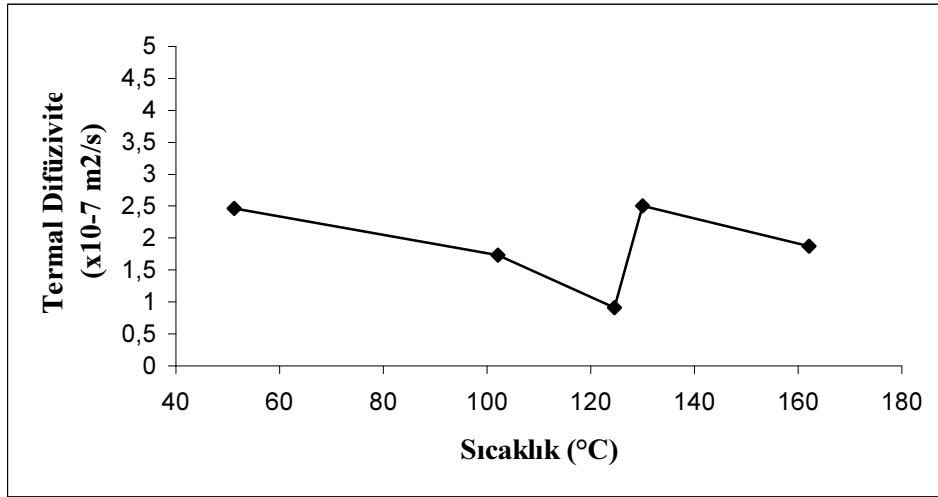
Şekil 6.11. PVC' nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi



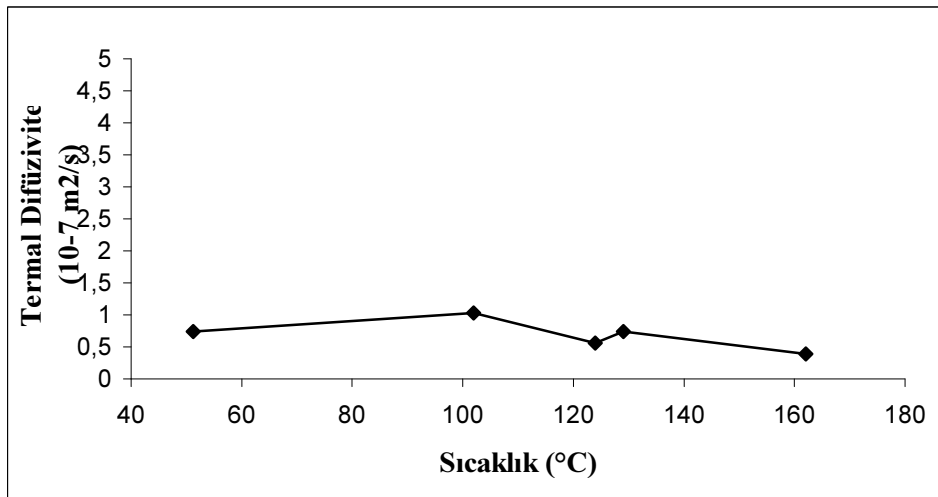
Şekil 6.12. PS' nin termal difüzivitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.13. PP' nin termal difüvizitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.14. YYPE' nin termal difüvizitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.15. AYPE' nin termal difüvizitenin sıcaklıkla değişimi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, DSC kullanılarak PP, PVC, PS, YYPE ve AYPE malzemelerinin önemli termal özelliklerinden; termal iletkenlikleri, ısı kapasiteleri ve termal difüzyivite katsayıları belirlendi.

Polimer malzemeleri yarı kristal polimer (polietilen, polipropilen) ve amorf polimer (polistiren, polivinilklorur vs.) diye ayırabiliriz[43]. Kristal polimerlerin termal iletkenliği amorf polimerlerden daha yüksektir [3].

PVC ' nin termal iletkenliği 48 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında 0,128 W/m°C ile 0,099 W/m°C bulundu. PVC amorf yapılı bir polimerdir. Amorf kristaller için, T_g ye kadar sıcaklıkla termal iletkenlik değerlerinin yaklaşık sabit olur sonra bu sıcaklıktan itibaren bir düşüş meydana gelir [6,44]. T_g nin üstünde; moleküler ayrılmanın arttığı ve böylece enerji transferinin zayıfladığı serbest hacim hızlıca artar dolayısıyla termal iletkenlik kademeli olarak düşer [45]. Şekil 6.1. de görüldüğü gibi PVC nin termal iletkenliği; camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olan 105°C 'ye kadar yaklaşık sabit kalırken T_g den sonra sıcaklıkla termal iletkenliğinde düşüş gözlemlendi.

PS' nin termal iletkenliği 48 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında 0,143 W/m°C ile 0,126 W/m°C bulundu. PS, PVC gibi amorf yapılı bir polimerdir. Şekil 6.2. te görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığına kadar termal iletkenlik sıcaklıkla yaklaşık sabit kalmış ve camsı geçiş sıcaklığından sonra termal iletkenliğinde bir düşüş görülmüştür. Bu amorf polimerler için karakteristik özelliktir.

Polipropilen (PP) 'nin termal iletkenliği 48 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında 0,191 W/m°C ile 0,491 W/m°C bulundu. PP' de sıcaklık artışı ile termal iletkenlik değerinde azalma görüldü. PP gibi yarı kristal polimerler için oda sıcaklığında kristalin erime sıcaklığına kadar termal iletkenlik değeri düşer[6]. Erimesinden itibaren termal iletkenlik değerinde yükselme meydana geldi. Malzemenin erirken genişmesi numunenin boyunu artırır dolayısıyla termal iletkenliği hesaplarken kullandığımız 4.2 denklemindeki L boyu ilk ölçtüğümüz boydan farklıdır buda erime sırasındaki termal iletkenliğin artışının sebebini açıklayabilir.

YYPE' nin termal iletkenliği 40 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında 0,49 W/m°C ile 0,434 W/m°C bulundu. YYPE , PP gibi yarı kristal bir polimerdir. PP' de olduğu gibi erime sıcaklığına kadar termal iletkenlik değerlerinde sıcaklıkla bir düşüş, erimesinden itibaren termal iletkenliğinde ciddi bir artış gözlemlendi. Bu beklenen bir sonuçtur ve yarı kristal polimerlerin karakteristik özelliğidir.

AYPE' nin termal iletkenliği 48 °C ile 156,6°C sıcaklıklarında 0,113 W/m°C ile 0,060 W/m°C bulundu. AYPE' de 70 °C sıcaklıklara ulaşıldığında kristal yapılar bozulmaya başlar.

110 °C' a ulaşıldığında kristal yapılar tamamen ortadan kalkar, AYPE artık gelişigüzel çok hareketli zincir yumaklarından oluşur. Camsı geçiş sıcaklığı 80-90 °C dir. Erime sıcaklığı 105-120 °C dir [41]. Şekil 6.5 te görüldüğü gibi 100 °C civarında termal iletkenlik değerinde artış, bu sıcaklıktan sonrada ciddi bir düşüş görüldü.

Beş polimer malzeme için bulduğumuz termal iletkenlik değerleri, literatür değerleriyle kıyaslandığı zaman şu sonuçlara ulaşılabilir;

- PVC' nin termal iletkenlik değerleri; 0,128 W/m°C ile 0,099 W/m°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyusmaktadır[46].
- PS nin termal iletkenlik değerleri; 0,143 W/m°C ile 0,126 W/m°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleriyle uyusmaktadır[47].
- PP' nin için termal iletkenlik değerleri; 0,191 W/m°C ile 0,491 W/m°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyusmaktadır[45,47].
- YYPE'nin termal iletkenlik değerleri; 0,490 W/m°C ile 0,434 W/m°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleriyle uyusmaktadır[28].
- AYPE'nin termal iletkenlik değerleri; 0,113 W/m°C ile 0,060 W/m°C aralığında bulundu. Bulunan bu değerler literatür değerlerinden 0,2 oranında düşük çıkmıştır. Düşük çıkmasının nedeni malzemenin granül halde olması olabilir.

PVC'nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 0,576 J/g°C ile 1,752 J/g°C aralığında bulundu. PVC'nin ısı kapasitesi değerlerinde sürekli bir artış gözlemlendi. 85°C T_g sıcaklığında ısı kapasitesi değerinde hafif bir artış görüldü. Bu sıcaklıktan itibaren ısı kapasitesi değerindeki artış lineer bir şekilde devam etti. PVC, amorfudur. Amorf yapı bir polimerde erime meydana gelmez. Camsı geçiş olur. Yani yumuşama meydana gelir. Yumuşamanın meydana geldiği camsı geçiş sıcaklığında, ısı kapasitesinde bir artış meydana gelir [6].

PS'nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,318 J/g°C ile 2,388 J/g°C aralığında bulundu. Isı kapasitesi değerinde sürekli artış görüldü. 100 °C T_g değerinde bir hafif bir artış görüldü. Bu artışın sebebinden az önce bahsetmiştik. Amorf yapı polimer malzemelerde bu karakteristik bir özelliktir.

PP'nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,149 J/g°C ile 2,232 J/g°C aralığında bulundu. PP'nin ısı kapasitesi sıcaklıkla artış göstermiştir. Isı kapasitesi değerindeki artış malzemenin erimeye başladığı sıcaklıkta maksimuma erişmiş erime bittikten sonra ise ısı kapasitesindeki artış eski haline dönmüştür. Buradan şu yorumu yapabiliriz. Isı

kapasitesi eğrisine bakarak bu polimer malzemelerin erime sıcaklığını tespit edebiliriz. Erimenin meydana gelirken oluşan keskin pik , ısı kapasitesinde de görülmektedir. Polimer malzemelerin ısı kapasitesi, polimerlerin termal geçiş bölgelerinde farklı değerlerdedir [6,40].

YYPE'nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 2,124 J/g°C ile 3,315 J/g°C aralığında bulundu. Isı kapasitesi değerinde artış gözlemlendi. Bu artış kristal yapıların bozulmaya başladığı 100 °C civarında hafif bir artışla kendini gösterdi. Kristal yapıların tamamen ortadan kalktığı erime esnasında ise keskin bir artış piki gözlemlendi. Denklem 2.6.' dan hatırlanacağı gibi ısı kapasitesi C_p , entalpinin sıcaklığa göre birinci türevine eşittir [40]. Isı kapasitesindeki bu keskin artışın sebebi; erime esnasında entalpi yani enerji değişimindeki keskin artıştır.

AYPE' nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,788 J/g°C ile 2,516 J/g°C aralığında bulundu. Isı kapasitesi eğrisine bakıldığı zaman, bozulmaya başladığı 70 °C civarında eğride hafif bir artış, erimenin başladığı 110 °C civarında keskin bir artış gözlenir. Bunun sebebi YYPE' de izah edildiği gibidir. AYPE yarı kristal bir polimerdir. Diğer yarı kristal polimerlerdeki karakteristik özellikleri gösterir. Literatür değerleriyle kıyaslandığı zaman şu sonuçlar çıkabilir;

- PVC' nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 0,576 J/g°C ile 1,752 J/g°C aralığında bulundu [48].
- PS' nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,318 J/g°C ile 2, 388 J/g°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyushmaktadır [1].
- PP' nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,149 J/g°C ile 2,232 J/g°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyushmaktadır [1,28].
- YYPE'nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 2,124 J/g°C ile 3,315 J/g°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyushmaktadır [1].
- AYPE' nin ısı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında; 1,788 J/g°C ile 2,516 J/g°C aralığında bulundu. Bu değerler literatür değerleri ile uyushmaktadır [28].

Termal difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımı hızılığının bir ölçüsüdür [6]. Şekil 6.11-6.15 termal difüzivitenin sıcaklıkla değiştiğini gösterir. Bu sıcaklığa bağıllık termal iletkenlik ve ısı kapasitesi yönünden açıklanabilir [9]. Yarı kristal polimerlerde termal iletkenlik oda sıcaklığından erimeye kadar sıcaklık artışı ile düşer, aynı sıcaklık aralığında ısı kapasitesi sıcaklık artışı ile artar. Amorf kristaller içinde termal iletkenlik sıcaklık artışı ile hemen hemen sabit kalır, ısı kapasitesi ise aynı çalışma aralığında artar [9];

- PVC' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,25 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,62 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu. Bu değerler literatür değerlerine yakın çıkmıştır [9].
- PS' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,00 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,623 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu. Bu değerler literatür değerlerine yakın çıkmıştır [6,9].
- PP' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $1,20 \times 10^{-7}$ m²/s ile $3,2 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu. Bu değerler literatür değerlerine yakın çıkmıştır [28].
- YYPE' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $2,46 \times 10^{-7}$ m²/s ile $1,87 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu. Bu değerler literatür değerlerine yakın çıkmıştır [28].
- AYPE' nin termal difüzivite katsayısı; 48 °C ile 156,6 °C sıcaklık aralığında $0,74 \times 10^{-7}$ m²/s ile $0,39 \times 10^{-7}$ m²/s bulundu. Bu değerler literatür değerlerine yakın çıkmıştır [28].

Sonuç olarak; yapılan çalışmamızda DSC ile üç önemli termal özellik belli bir sıcaklık aralığında belirlenmiş ve bu belirlenen değerler diğer ölçüm yöntemleri ile belirlenen değerlere yakın çıkmıştır. Bu da tek bir cihazla üç tane temel termal özelliğin belli sıcaklık aralığında bulunabileceğini bize göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Callister, D.W., Fundamental of Materials Science and Engineering, John Wiley& Sons, Newyork
2. Flinn, R.A., Trojan, P.K., 1981, Engineering Materials and Their Applications, Houghton Mifflin Company, Boston
3. Askeland, D.R., çeviri, Erdoğan, M., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel yayınları, Ankara
4. DeWitt, D.P., Incropera, F.P., 2001, çeviri, Derbentli, T., Genceli, O., Güngör, A., İlken, Z., Özbalt, N., Isı ve Kütle geçişinin temelleri, Literatür Yayınları, İstanbul
5. Tekçe, H.S., 2004, Evaluation of Thermophysical Properties of Thermal Conductive Polymer Composite, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
6. Wilson Nunes dos Santos, Paul Mummery, Andrew Wallwork, 2005, Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique, Polymer Testing, 24, 628-634
7. Sampaio, M.O., Nieto de Castro, C.A., 1998, Heat Capacity of Liquid Terpenes, Fluid Phase Equilibria, 150-151, 789-796
8. Yi He, 2005, Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part 1. Theoretical considerations, Thermochimica Acta, 436, 122-129
9. Wilson Nunes dos Santos, 2005, Thermal properties of melt polymers by the hot wire technique, Polymer Testing, xx, 1-10
10. Shao-Xu Wang, Zhi-Cheng Tan, You-Ying Di, Fen Xu, Hong-Tau Zhang, Li-Xian Sun, Tao Zhang, 2004, Heat capacity and thermodynamic properties of 2,4-dichlorobenzaldehyde, J. Chem. Thermodynamics, 36, 393-399
11. Smith, C.O., 1969, The Science of Engineering Materials, Prentice Hall, United States of America
12. James, F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, International edition
13. Vernon, J., 1972, Engineering Materials, Macmillan Press, London
14. Holman, J.P., 1981, Heat Transfer, McGraw-Hill, United States of America
15. Pyda, M., Kwon, Y.K., Wunderlich, B., 2001, Heat Capacity Measurement By Sawtooth Modulated Standard Heat-flux Differential Scanning Calorimetry with sample Temperature Control, Thermochimica Acta, 367-368, 217-227
16. W. Yang, S. Sokhansanje, J. Tang, P. Winter, 2002, Determination of thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity of Borage seeds, Biosystems Engineering, 82 (2), 169-176

17. Musatafa Dikici, 1993, Katıhal Fiziğine Giriş, Samsun
18. M.J.D. Mollet, P. Blümmler, 2002, Thermal and statistical Physics
19. Yunus A. Çengel, Robert H. Turner, 2001, Fundamentals of Thermal- Fluid Sciences, Newyork
20. Tahsin Nuri Durlu, 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, Ankara
21. J.R. Hall, H.E. Hook, 1999, Katıhal Fiziği, Literatür Yayıncılık, İstanbul
22. Charles Kittel, 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Kitapçılık, İstanbul
23. Parrott, J.E., Stuckes, A.D., 1975, Thermal Conductivity of Solids, Pion Limited, London
24. Bennet, C.O., Myers, J.E., 1983, Momentum, Heat and Mass Transfer, International Student Edition, Newyork
25. Onaran, K., 1985, Malzeme Bilimi, Çağlayan Basımevi, İstanbul
26. Ochotin A.S., Zhmakin L.I., Ivanyuk A.P., 1991, The temperature dependence of thermal conductivity of some chemical elements, Experimental Thermal and Fluid Science, 4, 289-300
27. Mathis, N., Chandler, C., 2004, United States Patent
28. Yılmaz, T., 1998, Effective Thermal Conductivity and Diffusivity of Granular Materials, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
29. Kazgan, Ö., 1998, Thermal Conductivity in Isotropic Composite Materials, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
30. Price, D.M., Jarratt, M., 2002, Thermal Conductivity of PTFE ve PTFE Composites, Thermochimica Acta, 392-393, 231-236
31. Khanna, Y.P., Taylor, T.J. and Chomyn, G., 1988, A New Differential Scanning Calorimetry Based Approach For The Estimation of Thermal Conductivity of Polymer Solids and Melts, Polymer Engineering and Science, 28(16), 1033-1041
32. Kakaç, S., 1998, Isı Transferine Giriş 1 Isı iletimi, Tıp teknik, Ankara
33. Yi He, 2004, Heat Capacity, Thermal Conductivity and Thermal Expansion of barium titanate-based ceramic, Thermochimica Acta, 419, 135-141
34. Singh, K.K., Goswami, T.K., 2000, Thermal Properties of Cumin Seed, Journal of Food Engineering, 45, 181-187
35. Luis Alfonso Torres-Gomez, Ricardo Yanez-Nieto, 1988, Wide Range Determination of Thermal Conductivity by Differential Scanning calorimetry, Thermochimica Acta, 140, 139-144
36. Michael E. Brown, 2001, Introduction to Thermal analysis, Kluwer Academic publishers

37. Weidenfeller, B., Höfer, M., Schilling, F.R., 2004, Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat Capacity of Particle Filled Polypropylene, Composites Part A, 35, 423-429
38. Ankara Erhan Pişkin, 1987, Polimer teknolojisine giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul
39. Bahattin Baysal, 1981, Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
40. Ayhan Ezdeşir, Erol Erbay, İsa Taşkiran, M Ali Yağcı, Mehveç Cöbek, Tülin Bilgiç, 1999, Polimerler 1, Pagay yayıncılık, İstanbul
41. Joseph H. Flynn, David M. Levin, 1988, A method for the determination of thermal conductivity of sheet materials by DSC, Thermochimica Acta, 126, 93-100
42. Perkin Elmer Sapphire DSC Kataloğu
43. Xing Zhang, Motoo Fujii, 2003, Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymers, Polymer Engineering and Science, 43(11), 1755-1764.
44. Y. Agari, M. Shimada, A. Ueda, 1997, Thermal diffusivity and conductivity of PS/PPO blends, Polymer, 38 (11), 2649-2655.
45. N. Sombatsonpop, A.K. Wood, 1997, Measurements of the thermal conductivity of polymers using an improved Lee's disk apparatus, Polymer Testing, 16, 203-223.
46. Chui, J. and Fair P.G., 1979, Determination of Thermal Conductivity By Differential Scanning Calorimetry, Thermochimica Acta, 34, 267-273.
47. J.E.S.D. Ladbury, B.R. Currell, 1990, Application of DSC for the measurement of the thermal conductivity of elastomeric materials, Thermochimica Acta, 169, 39-45.
48. www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_6.html

ÖZGEÇMİŞ

03/06/1980 Elazığ doğumluyum. İlk ve orta okul eğitimimi Elazığ'da, lise eğitimimi İzmir'de tamamladım. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümüne 1997 yılında girdim ve bir yıl hazırlık eğitimi alarak 2003 yılında aynı fakülteden mezun oldum. Daha sonra, araştırma görevlisi olarak Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde göreve başladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. Halen Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Mediha KÖK