

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CAM SERAMİK MADDELERDE JOHNSON-MEHL-AVRAMI-
KOLMOGOROV PARAMETRELERİNDEN FAYDALANARAK FAZ
DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

AKİL BİRKAN SELÇUK

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMENTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ – 2002

116 616

116616

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAM SERAMİK MADDELERDE JOHNSON-MEHL-AVRAMI-
KOLMOGOROV PARAMETRELERİNDEN FAYDALANARAK
FAZ DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

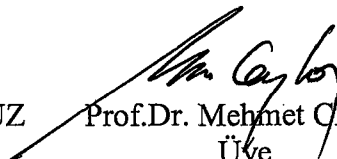
AKİL BİRKAN SELÇUK

DOKTORA TEZİ

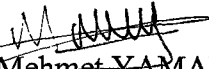
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez, 19.09.2002 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. Hulusi YAVUZ
Danışman


Prof.Dr. Mehmet CEYLAN
Üye


Prof.Dr. Yusuf Atıcı
Üye


Prof.Dr. Mehmet YAMAN
Üye


Doç.Dr. Veysel KUZUCU
Üye

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

ÖZET

DOKTORA TEZİ

CAM SERAMİK MADDELERDE JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV
PARAMETRELERİNDEN FAYDALANARAK FAZ DÖNÜŞÜM
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Akil Birkan SELÇUK

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2002, Sayfa: 123

Bu çalışmada, Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) yaklaşımı kullanılarak %33CuO-%67PbO camının faz dönüşüm parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen numunenin optik mikroskop fotoğrafları, x-ışını difraksiyon ölçümleri ve DSC ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler değişik soğutma yöntemi ve ısıtma işlemi uygulanan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. DSC değerlendirmelerinde izotermal olmayan JMAK yöntemi kullanılmıştır. Aktivasyon enerjileri ekzotermik pikler için 201 kJ/mol ile 349 kJ/mol arasında, endotermik pikler için ise 839 kJ/mol ile 1430 kJ/mol arasında hesaplanmıştır. Avrami üstelleri 0,4 ile 3,1 arasında elde edilmiştir. Radyasyonun reaksiyon kinetiği üzerinde etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: JMAK Kinetikleri, Reaksiyon Kinetikleri, Cam Seramikler, CuO-PbO Camı.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF PHASE TRANSFORMATION MECHANISM IN GLASS
CERAMIC MATERIALS BY USING JHONSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV
PARAMETERS

Akil Birkan SELÇUK

Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2002, Page: 123

In this study, phase transformation parameters were determined for %33CuO-%67PbO glass composition by using Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) kinetics. DSC measurements were performed for different heating rates. For %33CuO-%67PbO glass composition, optical microscope photographs and x-ray diffraction studies were performed. Kinetic parameters were determined for different heat treatment applied samples by using non-isothermal JMAK method. Activation energies were obtained for exothermic peaks in the range of 201-349 kJ/mol and for endothermic peaks in the range of 839-1430 kJ/mol. Avrami exponents were calculated in the range of 0.4 and 3.1. The γ radiation effects were investigated on the reaction kinetics.

Keywords: JMAK Kinetics, Reaction Kinetics, Glass-Ceramics, CuO-PbO Glass.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimi hazırlamada yardımlarını esirgemeyenlere başta danışmanım Yrd.Doç.Dr. Hulusi YAVUZ'a, Fizik Bölüm Başkanı Prof.Dr. Mehmet CEYLAN'a, çalışmama her türlü destek veren babam Prof.Dr. Ata SELÇUK'a, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürü Doç.Dr. İsmail ERCAN'a, Bölüm Başkanı Dr. Erdal TAN'a, arkadaşım Haluk KORALAY'a, Ferrochrom tesislerindeki arkadaşım İlhan AYDIN'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, her şartta beni destekleyen Aileme teşekkür ederim.

Akil Birkan SELÇUK

İÇİNDEKİLER

ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. CAMLAR	2
2.1. Cam Oluşumunun Şartları	2
2.1.1. Cam Yapısı Hakkında Genel Bilgiler	2
2.1.2. Yapısal Yaklaşımlar	5
2.1.3. Bağlanma Kriteri	7
2.1.4. Kinetik Faktörler ve Cam Oluşumu	7
2.1.5. Camların Kimyasal Kompozisyonları	9
2.2. Aşırı Soğutulmuş Sıvılarda Kristalleşme	10
2.2.1. Genel Kristalleşme Süreci	10
2.3. Aşırı Soğutulmuş Sıvıların Çekirdeklenmesi ve Kristalleşmesi	10
2.3.1. Kristal büyüme	12
2.3.2. Camların Kararlılığı	14
2.3.3. Camların Erime Davranışları	15
2.3.4. Camların Mikrokristal Seramik Yapıya Dönüşümü	15
2.4. Cam Seramiklerin Özellikleri	18
2.4.1. Mikroyapı	18
2.4.2. Cam Seramiklerin Mekanik Özellikleri	18
2.5. Cam-Seramik Yapılarda Analiz Metotları	19
2.5.1. X-ışını Analizleri	19
2.5.2. Optik ve Elektron Mikroskopisi	19
2.5.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	20
3. JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGROV (JMAK) KİNETİKLERİ	23
3.1. İzotermal JMAK Kinetikleri	23
3.2. İzotermal Olmayan JMAK Kinetikleri	26
3.3. İzotermal Olmayan Davranışta Kristalleşme Hızı	29
4. KULLANILAN MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ	34
4.1. Bakır Elementinin ve Oksitlerinin Özellikleri	34
4.2. Kurşun Elementinin ve Oksitlerinin Özellikleri	37

5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	42
5.1.	Cam-Seramik Malzemelerin Hazırlanışı	42
5.2.	X-ışını Difraksiyonu Ölçümleri.....	42
5.3.	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri.....	43
5.4.	Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümü	43
5.5.	Optik Mikroskobu Gözlemleri	43
5.6.	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	43
6.	SONUÇLAR.....	46
6.1.	XRD Sonuçları	46
6.2.	Termal Analiz Sonuçları	49
6.3.	Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçüm Sonuçları	115
6.4.	Optik Mikroskop Sonuçları	115
7.	TARTIŞMA.....	117
8.	ÖNERİLER.....	120
9.	KAYNAKLAR.....	121

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir kristalde moleküler düzenlenme (Gibbs, 2000).	3
Şekil 2.2 Bir camdaki moleküler düzenlenme (Gibbs, 2000).	4
Şekil 2.3 Sodyum oksit ve tetrahedra silika arasındaki reaksiyon (McMillan, 1979).	6
Şekil 2.4 Soda silika camının yapısı (McMillan, 1979).	8
Şekil 2.5 Silikat örgüsünde alüminyum (McMillan, 1979).	8
Şekil 2.6 Viskoz sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları (McMillan, 1979).	11
Şekil 2.7 Cam-seramik oluşumu için ideal ısıtma-ışıl işlem (McMillan, 1979).	16
Şekil 2.8 Tipik DSC eğrisi.	21
Şekil 4.1 Cu-O faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).	35
Şekil 4.2 Cu-Pb faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).	36
Şekil 4.3 Cu ₂ O kristali (Winter, 2002).	37
Şekil 4.4 CuO kristali (Winter, 2002).	37
Şekil 4.5 PbO (litharge) kristali (Winter, 2002).	39
Şekil 4.6 Pb ₃ O ₄ kristali (Winter, 2002).	40
Şekil 4.7 PbO ₂ kristali (Winter, 2002).	40
Şekil 4.8 Pb-O faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).	41
Şekil 5.1 Temsili DSC grafiği üzerinde belirlenen değerlerin gösterimi.	44
Şekil 6.1 Çeşitli numunelerin X-ışını difraksiyon eğrileri. (a) ısıtma işlem görmemiş malzeme, (b) 240°C'de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme, (c) 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış, (d) 430°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış.	46
Şekil 6.2 ısıtma işlem uygulanmamış numunenin x-ışını difraksiyon eğrisi.	47
Şekil 6.3 240°C'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.	47
Şekil 6.4 300°C'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.	48
Şekil 6.5 430°C'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.	48
Şekil 6.6 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	51
Şekil 6.7 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	51

Şekil 6.8 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	52
Şekil 6.9 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	52
Şekil 6.10 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	54
Şekil 6.11 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	54
Şekil 6.12 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	55
Şekil 6.13 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	55
Şekil 6.14 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	56
Şekil 6.15 Isıtma işlemi uygulanmamış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	56
Şekil 6.16 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	57
Şekil 6.17 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	57
Şekil 6.18 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	58
Şekil 6.19 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	58
Şekil 6.20 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	60
Şekil 6.21 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	60
Şekil 6.22 240°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	61

Şekil 6.23 240°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	61
Şekil 6.24 240°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	62
Şekil 6.25 240°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	62
Şekil 6.26 240°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin IV numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	63
Şekil 6.27 240°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin IV numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	63
Şekil 6.28 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	64
Şekil 6.29 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	64
Şekil 6.30 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	65
Şekil 6.31 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	65
Şekil 6.32 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	67
Şekil 6.33 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	67
Şekil 6.34 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	68
Şekil 6.35 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	68
Şekil 6.36 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	69
Şekil 6.37 280°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	69

Şekil 6.38 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	70
Şekil 6.39 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	70
Şekil 6.40 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	71
Şekil 6.41 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	71
Şekil 6.42 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	73
Şekil 6.43 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	73
Şekil 6.44 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	74
Şekil 6.45 300°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	74
Şekil 6.46 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	75
Şekil 6.47 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	75
Şekil 6.48 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	76
Şekil 6.49 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	76
Şekil 6.50 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	78
Şekil 6.51 350°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	78
Şekil 6.52 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	79
Şekil 6.53 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	79

Şekil 6.54 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	80
Şekil 6.55 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	80
Şekil 6.56 430°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	82
Şekil 6.57 430°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1 - x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	82
Şekil 6.58 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	83
Şekil 6.59 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	83
Şekil 6.60 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	84
Şekil 6.61 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	84
Şekil 6.62 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	86
Şekil 6.63 460°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1 - x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	86
Şekil 6.64 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	87
Şekil 6.65 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	87
Şekil 6.66 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	88
Şekil 6.67 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	88
Şekil 6.68 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.	90
Şekil 6.69 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1 - x)] - \ln \alpha$ eğrisi.	90

Şekil 6.70 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	91
Şekil 6.71 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln\alpha$ eğrisi.	91
Şekil 6.72 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	92
Şekil 6.73 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln\alpha$ eğrisi.	92
Şekil 6.74 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	93
Şekil 6.75 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	93
Şekil 6.76 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	94
Şekil 6.77 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.	94
Şekil 6.78 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	96
Şekil 6.79 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln\alpha$ eğrisi.	96
Şekil 6.80 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	97
Şekil 6.81 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln\alpha$ eğrisi.	97
Şekil 6.82 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.	98
Şekil 6.83 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln\alpha$ eğrisi.	98
Şekil 6.84 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunelerin DSC grafikleri.	104

XIII

Şekil 6.85 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	105
Şekil 6.86 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	105
Şekil 6.87 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	106
Şekil 6.88 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	106
Şekil 6.89 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	107
Şekil 6.90 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.....	107
Şekil 6.91 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtıl işlem uygulanmamış numunelerin DSC grafikleri.	108
Şekil 6.92 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin DSC grafikleri.....	108
Şekil 6.93 Isıl işlem uygulanmamış numunenin azot ortamındaki TGA eğrisi.	115
Şekil 6.94 850°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış malzemenin optik mikroskop fotoğrafları. (a) numunenin yüzey fotoğrafı x35 (b) numunenin havayla temas eden kenar yüzünün fotoğrafı x35 (c) numunenin yüzey fotoğrafı x75 (d) numunenin yüzey fotoğrafı x150 (e) yüzey fotoğrafı x300.....	116

TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	53
Tablo 6.2 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	53
Tablo 6.3 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	53
Tablo 6.4 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.	53
Tablo 6.5 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	59
Tablo 6.6 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	59
Tablo 6.7 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	59
Tablo 6.8 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.	59
Tablo 6.9 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin IV. piklerinin hesaplanan değerleri.	59
Tablo 6.10 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	66
Tablo 6.11 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	66
Tablo 6.12 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	66
Tablo 6.13 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.	66
Tablo 6.14 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	72
Tablo 6.15 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	72
Tablo 6.16 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	72
Tablo 6.17 350°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	77
Tablo 6.18 350°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	77

Tablo 6.19 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	81
Tablo 6.20 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	81
Tablo 6.21 460°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	85
Tablo 6.22 460°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	85
Tablo 6.23 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.....	89
Tablo 6.24 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	89
Tablo 6.25 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	89
Tablo 6.26 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.	89
Tablo 6.27 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.	95
Tablo 6.28 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.	95
Tablo 6.29 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.	95
Tablo 6.30 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.	95
Tablo 6.31 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	99
Tablo 6.32 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	99
Tablo 6.33 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	99
Tablo 6.34 240°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	99
Tablo 6.35 240°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	100

Tablo 6.36 240°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	100
Tablo 6.37 240°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin IV. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	100
Tablo 6.38 280°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	100
Tablo 6.39 280°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	101
Tablo 6.40 280°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	101
Tablo 6.41 300°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	101
Tablo 6.42 300°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	101
Tablo 6.43 350°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	102
Tablo 6.44 430°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	102
Tablo 6.45 460°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	102
Tablo 6.46 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	102
Tablo 6.47 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	103
Tablo 6.48 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	103
Tablo 6.49 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	103
Tablo 6.50 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	104
Tablo 6.51 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.	104

SİMGELER LİSTESİ

α	: Isıtma hızı.
ΔG	: Hacim serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi.
ΔH_f	: Kristalleşmenin molar sayısı.
$\delta(t)$	: Delta dağılım fonksiyonu.
η	: Viskozite.
ρ	: Numunenin yoğunluğu.
τ	: Zaman.
τ_N	: Çekirdeklenme kuluçka zamanı.
ν	: Titreşim frekansı.
A	: Pik altındaki alan.
A_x	: Pik altındaki kısmi alan.
a_0	: Atomlar arası uzaklık.
D	: Difüzyon katsayısı.
d	: Çap.
E	: Aktivasyon enerjisi.
F	: İyonik alan kuvveti.
f	: Büyümenin olabileceği merkezlerin toplam sayısı.
g	: Geometrik sabit.
I	: Çekirdeklenme hızı.
I_0	: Kararlı durum çekirdeklenme hızı.
J	: Isı akısı.
K	: Kalibrasyon faktörü.
k	: Boltzmann sabiti, reaksiyon hızı.
k_0	: Frekans faktörü.
L	: Gizli ısı.
l	: Uzunluk.
M	: Moleküler ağırlık.
N	: Mol sayısı.

XVIII

- N_0 : Reaksiyona uğramış mol sayısı.
- n : cm^3 başına düşen atom sayısı, Avrami üsteli.
- R : Gaz sabiti.
- R_c : Kritik soğutma hızı.
- r : İyonik yarıçap, yarıçap.
- r^2 : Düzeltme faktörü.
- T : Mutlak sıcaklık.
- T_{bas} : Pik başlangıç sıcaklığı.
- T_{bit} : Pik bitiş sıcaklığı.
- T_x : Kısmi sıcaklık.
- t : Zaman.
- U : Kristal büyüme hızı.
- V : Hacim.
- X_t : t zaman sonra kristalleşen hacim oranı.
- x : Dönüşüme uğrayan hacim oranı.
- y_c : Kritik kalınlık.
- Z : Valans.

1. GİRİŞ

Cam-seramik malzemeler, camların kontrollü bir şekilde kristalleşmesiyle elde edilen çok kristalli katılardır. Kristalleşme, amorf olan camların ısıtılma işlemiyle tutulması sonucu kristal fazların oluşmasıdır. Genellikle malzemenin tamamı kristal hale gelemeyebilir. Bu özellik malzemeleri seramiklerden ayırır.

Kristalleşme mekanizmasının incelenmesinde cam-seramik malzemeler bir örnek teşkil ederler. Cam malzemelerinin bileşimine giren kimyasal maddelerin oranlarının değiştirilmesiyle elde edilecek cam özellikleri birbirlerinden farklı olmaktadır. Aynı zamanda bileşenlerin kimyasal oranları aynı kalmak şartıyla camların özellikleri büyük oranda ısıtılma işlemiyle ilgili olarak farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle, uygun ve istenen özelliklere sahip cam seramik yapı elde etmek mümkündür.

Günümüzde cam-seramik malzemeler uzay ve havacılık sanayisinde, elektronik sanayisinde, malzeme kaplama teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada CuO ve PbO malzemeleri kullanılmıştır. Burada PbO cam ağı, CuO ise cam oluşturmaya malzeme olarak kullanılmıştır. CuO-PbO camı hakkında literatürde fazla bilgi yoktur. Bu cam ile ilgili tek çalışma Hazra ve Ghosh tarafından 1995 yılında yayımlanmıştır ve cam oluşumu için gerekli CuO oranının %15-50 mol arasında olabileceğine karar vermişlerdir (Hazra ve Ghosh, 1995). Şimdiye kadar bu cam malzemenin reaksiyon kinetikleri, çekirdeklenme ve kristalleşmesi hakkında hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez kapsamında CuO, %33 oranında alınarak CuO-PbO camı elde edilmiştir. Malzeme üzerinde değişik soğutma teknikleri denenmiştir. Değişik ısıtılma işlemleri uygulanmış ve malzemenin kontrollü bir şekilde çekirdeklenmesi ve kristalleşmesi sağlanmıştır. Numunelerin x-ışını difraksiyonu pikleri alınmıştır. İzotermal olmayan DSC ölçümlerinin değerlendirilmesinde JMAK yöntemi kullanılmıştır.

2. CAMLAR

Cam malzemeler şeffaf, sert ve kırılğan olarak tanımlanabilirler. Bunun yanında, cam malzemeler çok değişik özelliklere sahiptirler.

Bir amorf madde 10 nm'den daha büyük atomik düzende bulunmaz. Bu aynı zamanda camın genel tanımıdır (McMillan, 1979). Camsı yapılar hakkında daha fazla bilgi edinmek, katı ve sıvı durumlar arasındaki yapı ilişkilerini anlamaktan geçer. Sıvılar için x-ışını difraksiyonu belli bir düzgünlük gösterir. Difraksiyon örnekleri bir veya daha fazla yayılmış pikler içerirler. Bu sonuç, gaz gibi yapısız olmadıklarına işaret eder. Cam malzemelerde kısa gruplar veya moleküler düzenler mevcuttur. Atomik ve moleküler yapı birimleri kristal katılarla aynıdır. Yalnız, bu birimler düzenli değildirler.

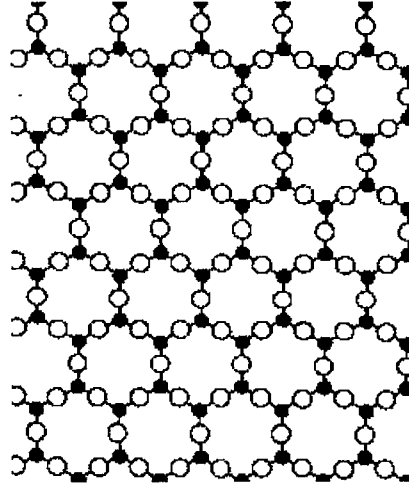
Saf malzeme eriyikleri soğutulduğunda, genellikle katılaşmanın başladığı yerlerden kristalleşme nedeniyle belirli donma noktaları gözlenir. Bunun yanında, sıvının kristal yapısını oluşturmada donma noktasının altına inmek mümkündür. Bu duruma, *sıvının aşırı soğutulması* denir. Aşırı soğutma zor elde edilebilen bir fiziksel olay değildir ve özellikle kristal büyümeyi sağlayacak (çekirdek etkisi gösterecek) toz gibi etkenler içermeyecek şekilde uygun önlemler alınınca aşırı soğutma kolayca meydana getirilebilir. Aşırı soğutulmuş sıvılar yarı-kararlı durum gösterirler. Çünkü serbest enerjileri kristallere karşılık gelen enerjiden büyüktür. Bir karışımdan cam yapı (amorf) elde edilmesi için kristalleşme sıcaklığının altına hızla soğutulması gerekmektedir. Bu sağlandığında cam yapıya geçilmiş olur. Sıvının viskozitesi en yüksek değere ulaşır. Böylece, kristalleşme için gerekli enerji bulunamaz ve katı cam yapı oluşur.

2.1. Cam Oluşumunun Şartları

2.1.1. Cam Yapısı Hakkında Genel Bilgiler

Katılar makroskopik ölçülerde kristal yapıdadırlar. Moleküller düzgün örgüler biçiminde düzenlenmişlerdir. Katılar ısıtılırken molekülleri erime noktasına varıncaya kadar örgü içinde kendi pozisyonları etrafında titreşirler. Devamında kristal bağları kırılır ve moleküller akmaya başlar. Katı ve sıvı hal arasında keskin bir fark vardır. İki hal

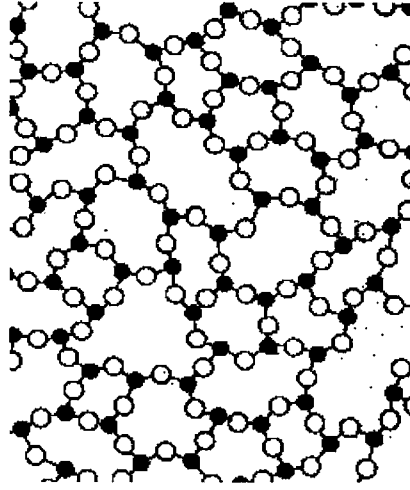
birbirinden *birinci derece dönüşümle* ayrılmışlardır. Donma ise ısı salınmasıyla kendini belli eder. Buna *füzyon ısısı* denir.



Şekil 2.1 Bir kristalde moleküler düzenlenme (Gibbs, 2000).

Sıvı viskoziteye sahiptir. Viskozite akma ya karşı direncin bir ölçüsüdür. Oda sıcaklığında suyun viskozitesi 0,01 poise'dir. Kalın yağ 1,0 poise civarında viskoziteye sahiptir (Gibbs, 2000). Sıvı soğutulurken viskozitesi normal olarak artar. Viskozite artışı kristalleşmeye mani olan bir faktördür. Genellikle bir sıvı donma noktasının altına soğutulurken kristaller oluşur ve katılaşır. Fakat, aşırı soğutulduğunda donma noktasının altında sıvı kalır. Çünkü, kristalleşmeyi başlatacak çekirdeklenme alanları oluşmamıştır. Daha fazla aşırı soğutma yapılırken viskozite yeterince yükselirse, asla kristalleşme olmaz. Katı parçacıkların bir arada tutunması ile kristal olmayan düzensiz yapıda bir amorf katı, yani cam meydana gelir.

Bazı araştırmacılar, malzemelerin soğutulurken birinci dereceden dönüşüm olmamasından dolayı camın gerçekten aşırı soğutulmuş sıvı olduğu fikrindedirler. Aslında, aşırı soğutulmuş sıvı hali ve cam hali arasında *ikinci dereceden dönüşüm* vardır. Dönüşüm faz değişimi kadar belirgin değildir. Bu geçişte sıvı, kristal yapı katılara dönüşür. Dönüşüm, genişleme ve ısı kapasitesinde meydana gelen değişimle algılanabilir.



Şekil 2.2 Bir camdaki moleküler düzenlenme (Gibbs, 2000).

Cam dönüşüm sıcaklığı malzemelerin nasıl soğutulduğuna bağlı olarak değişir. Yavaş soğutma uygulanırsa dönüşüm daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve cam daha yoğun oluşur. Ancak çok daha yavaş soğutulma durumunda malzeme kristalleşir. O yüzden cam dönüşüm sıcaklığının minimum bir değeri vardır.

Üç ana moleküler düzenlenme olduğu söylenebilir:

- **Kristal yapıli katılar:** Moleküller düzgün örgüde düzenlenmişlerdir.
- **Akışkanlar:** Moleküller düzensizdirler ve rijit olarak bağıli değillerdir.
- **Camlar:** Moleküller düzensizdirler fakat rijit olarak bağılırlar.

Bu noktada “camların sıvı mı yoksa katı mı?” sorusu sorulabilir. Eğer camsı malzemeler cam dönüşümünde aşırı soğutulmuş sıvıdan amorf katı yapıya değışseydi sonuca varmak daha kolay olurdu. Fakat, bu soruya cevap vermek oldukça zordur. Kavuçuk gibi polimerleşmiş malzemeler düşük sıcaklıklarda açıkça cam dönüşümü gösterirler fakat, normal olarak cam ve lastik şartlarının her ikisi katı olarak kabul edilir. Bu yüzden, camın bazen sıvı ya da katı olmadığı söylenebilir. Sıvıların ve katıların özellikleriyle oldukça farklı yapıdadırlar.

Genellikle katılardan ve sıvılardan bahsedildiğı zaman moleküllerin düzenlenmesinden ziyade makroskopik malzeme özelliklerine bakılır. Makroskopik olarak malzemeler çok geniş aralıkta davranış gösterirler. Katılar, sıvılar ve gazlar; sıkıştırılabilirlik, viskozite, elastiklik, gerilme ve sertlik gibi özelliklerin yardımıyla birbirlerinden ayrılırlar. Malzemeler genellikle bu tip ideal davranış göstermezler.

Kristal yapılı maddeler için katı ve sıvı haller arasındaki farklar belirgindir, fakat camlar için durum açık değildir. Aynı maksatla, polimerlerin, jellerin, köpüklerin, sıvı kristallerin, tozların ve kolloitlerin bu tablonun neresine konulabileceği sorusu ortaya çıkar. Bir kısım araştırmacılar, genelde katı ve sıvı arasında belirgin bir fark olmadığını söylerler. Bir katı, çok yüksek viskoziteye sahip sıvı olarak tanımlanabilir. Bunun için rastgele bir değer belirlenmiştir. Viskozitesi 10^{13} poise değerinin üstünde olan maddeler katı, bu değer altında viskoziteye sahip maddeler sıvı olarak kabul edilmişlerdir (Elliot, 1994; Gibbs, 2000; Neumann, 2000).

Başka bir açıdan, sıvıların viskozitesi ve katıların platisitesi arasındaki fark göz ardı edilmiştir. Melas, çam reçinesi ve cam macunu üzerlerine sadece kuvvet uygulandığında çok yavaş akan çok yüksek viskoziteli sıvılardır. Diğer yandan, plastikler çok yumuşak olabilirler fakat, katı olarak kabul edilirler. Çünkü rijittirler ve akamazlar (Plumb, 1989).

2.1.2. Yapısal Yaklaşımlar

Bazı oksitlerden kolayca cam elde edilebilir. Oksit olmayan malzemelerle de cam elde edilebilir, fakat cam oluşumunun temel prensiplerinin bilinmesi çok önemlidir.

Camlardaki atomlar belirli denge pozisyonlarında titreşim yaparlar. Camlardaki örgüler, kristallerde olduğu gibi üç boyutlu yapıda bağ oluştururlar. Daha önce belirtildiği gibi camlardaki örgü, kristallerdeki gibi periyodik değildir ve keskin x-ışını difraksiyonu vermezler. Kristallerde yapısal birimler düzenlidir fakat camsı yapılarda ise bağ açıları çarpıktır ve yapısal birimler düzensizdir. Periyodiklik mevcut değildir.

Camsı borik asit (B_2O_3) üçgensel birimlerin oluşturduğu yapıya iyi bir örnektir. Burada bulunan yapılar birçok borat kristalinde mevcuttur. Tetrahedral birimlerin oluşturduğu cam yapılara örnek olarak camsı silika (SiO_2), germenya (GeO_2), fosfor pentoksit (P_2O_5) ve arsenik oksit (As_2O_5) verilebilir.

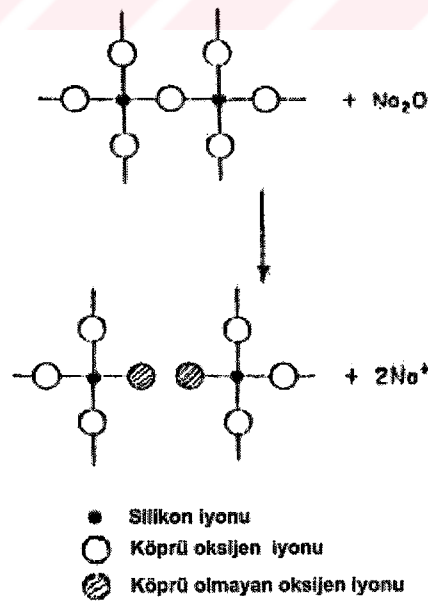
Camın yapısını oluşturacak eritilmiş ve soğutulmuş malzemelerde kullanılan oksitler *yapıcı oksitler* olarak isimlendirilirler. Cam yapılar dikkate alındığında iki tip oksitten bahsedilebilir. Bunlar sırasıyla örgü oluşturucu oksitler ve ara oksitlerdir. Örgü oluşturucu oksitler üç boyutlu sürekli örgü yapısını oluşturma kabiliyetine sahiptirler ve genellikle zayıf cam örgüsüne sebep olurlar. Sodyum oksit oluşturucu okside bir örnek

olarak verilebilir. Ara oksitler genellikle cam oluşumu sağlamamasına rağmen cam örgünün bir kısmında yer alır. Buna alüminyum oksit örnek olarak verilebilir.

Sodyum oksit (Na_2O), silika camıyla bir araya getirilirse sodyum silikat camı oluşur. Bu camın yapısındaki değişim Şekil. 2.3'te görüldüğü gibi olacaktır.

Köprü oksijen iyonlarının yerine iki SiO_4 , tetrahedra bağlayan atom yerine iki tane köprü olmayan oksijen gelir. Bunlardan biri sodyum oksit tarafından verilir. Böylece, sodyum oksidin etkisi sürekli örgü yapısında aralık oluşturmaktadır. Sodyum iyonları boşluklara veya rastgele örgülerdeki yarıklara yerleşir. Şekil 2.4'te olay görülmektedir.

Na_2O 'nun cama katılması viskozitenin düşmesine ve ısı genleşme katsayısının artmasına neden olur. Bu etki de cam örgüsü içindeki bağların zayıflamasını sağlar (Wakasugi ve diğ., 1999; Burgner ve Weinberg, 2000). Benzer şekilde davranışı litium oksit veya potasyum oksit gibi alkali metal oksitler de gerçekleştirir. Lityum iyonları sodyuma göre daha küçük yapısal yarıklara yerleşirler. MgO , CaO ve BaO gibi toprak alkalın oksitler oluşturuca oksitler olarak görev yaparlar. Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} gibi +2 değerli katyon durumlarında; bir katyon köprü olmayan her oksijen iyon çiftiyle birliktedir. Li^+ , Na^+ , K^+ gibi +1 değerli katyonlar durumlarında ise iki katyon, köprü olmayan her oksijen iyon çiftiyle bağlanmış olacaktır (McMillan, 1979).



Şekil 2.3 Sodyum oksit ve tetrahedra silika arasındaki reaksiyon (McMillan, 1979).

Ara oksitlere örnek olarak alüminyum oksit verilebilir. Kristal yapıda bir alüminyum iyonu dört veya altı oksijen atomuyla komşuluk yapar. Yani, tetrahedral AlO_4 veya oktahedral AlO_6 gruplarını oluşturur. Tetrahedral gruplar silikat örgüde SiO_4 tetrahedra yapılarla yer değiştirebilir. Şekil 2.5'te bu durum gösterilmiştir.

Her alüminyum iyonu +3 yüküne ve her silikon iyonu +4 yüküne sahip olduğundan fazla olan pozitif birim yük için nötrlüğün sağlanması gerekir. AlO_4 tetrahedronu başına düşen bir alkali iyon bu gereksinimini karşılar ve alkali metal iyonları tetrahedral gruplar arasındaki yarıklara yerleşebilir. Bu tip yapısal düzenlenmeler felsparlar ve zeolitler gibi bir çok alüminosilikatlarda bulunurlar. Burada kristaller SiO_4 ve AlO_4 gruplarının bağlanmasıyla oluşmuşlardır.

2.1.3. Bağlanma Kriteri

Cam oluşumundaki diğer oksitlerin etkisi, doğal geometrileri ve iyonik yarıçaplarıyla da ilgilidir. Katyonları bağlayan oksitlerin görevi vardır. Bu oksitler oldukça kuvvetli kovalent yapı oluştururlar. Kovalent bağ oluşabilmesi için elektronu çeken katyonun iyonik alan kuvveti,

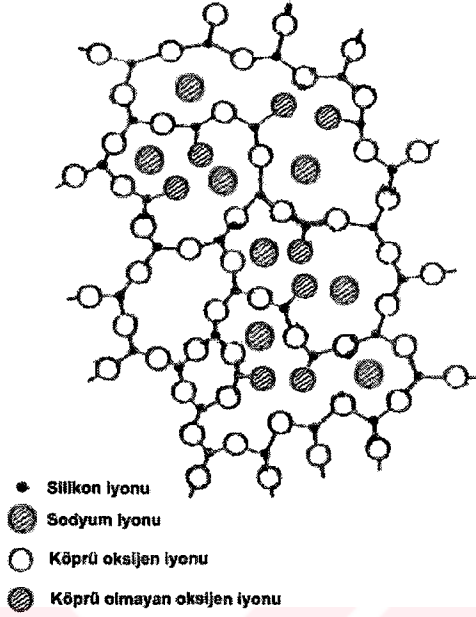
$$F = \frac{Z}{r^2} \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Burada Z valans ve r iyonik yarıçaptır. Oksijen ve katyonlar arasındaki elektronegatif farklar cam oluşumunu önemli ölçüde etkileyen diğer bir faktördür.

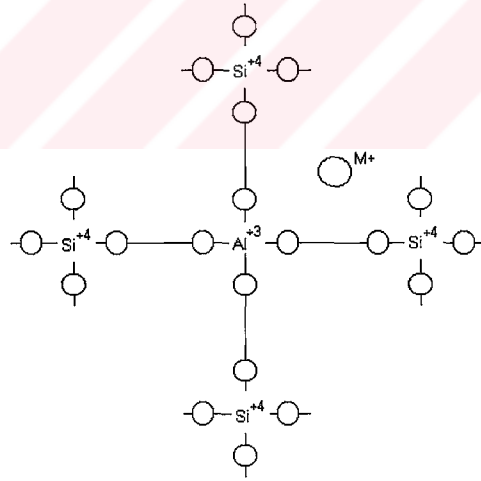
2.1.4. Kinetik Faktörler ve Cam Oluşumu

Eriyik ve kristal arasındaki esas fark; kristal yapıda uzun mesafeli düzenlenmelerin meydana gelmesidir. Cam oluşturan sıvılar için bu dönüşüm oldukça zordur. Bir sıvının kristalleşme hızı,

$$X_t = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} U^3 t^4\right) \quad (2.2)$$



Şekil 2.4 Soda silika camının yapısı (McMillan, 1979).



Şekil 2.5 Silikat örgüsünde alüminyum (McMillan, 1979).

ile ifade edilir. Burada, X_t t zaman sonra kristalleşen hacim oranı, U kristal büyüme hızı ve I çekirdeklenme hızıdır. O halde cam oluşumu, U 'nun ya da I 'nin veya her ikisinin küçük olmasına bağlıdır. Cam oluşumunda iki faktör önemlidir. Bunlar kritik soğutma hızı ve malzemenin kritik kalınlığıdır. Kritik soğutma hızı ve kritik kalınlık sırasıyla,

$$R_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N} \quad (2.3)$$

ve

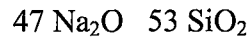
$$y_c \approx \sqrt{D \cdot \tau_N} \quad (2.4)$$

ile ifade edilirler. Burada, ΔT_N çekirdeklenmenin en az görüldüğü sıcaklık aralığı, D difüzyon katsayısı, τ_N çekirdeklenmenin en az olduğu sıcaklık aralığındaki kuluçka zamanıdır.

2.1.5. Camların Kimyasal Kompozisyonları

Çok bileşenli camların oluşumunda bazı oksitler önemli görev yaparlar. Cam oluşturan oksitlerin en önemlilerine silika (SiO_2), borik asit (B_2O_3) ve fosfor pentoksit (P_2O_5) gibi örnekler verilebilir. Ticari camların genel çoğunluğu silikat ve borosilikat kompozisyonlardır.

Çok bileşenli camlarda cam oluşumunu sağlayan oksitlerin oranında bir alt sınır mevcuttur. İki bileşenli camlar silika, borik asit veya fosfor pentoksit ile alkali oksitlerin kompozisyonu ile elde edilebilirler. Bütün bu kompozisyonlarda alkali oksit oranlarında bir sınır mevcuttur. Bu limitlere moleküler yüzde cinsinden örnek olarak,



verilebilir (McMillan, 1979). Kompozisyon sınırı alkali metal oksitlerdeki yapısal değişikliğe bağlıdır. Köprü olmayan oksijenin karışımda olması cam viskozitesinin düşmesine neden olur. Bu durum, kristal çekirdeklenme ve büyüme hızının artmasını sağlar.

2.2. Aşırı Soğutulmuş Sıvılarda Kristalleşme

2.2.1. Genel Kristalleşme Süreci

Kristalleşme, az düzenli sıvı yapıdan düzgün örgülerin oluşması sürecidir. Basit olarak, saf element eriyiğinin veya bileşiminin soğuması ile görülür. Bu olay sabit basınç altında ve donma noktasında oluşur.

Uygun bir çözücünde ayrıışmış bir tuz halinde olay oldukça karışıktır. Denge şartları iki noktadan ele alınabilir. Saf bir katı kendi sıvısı içinde denge halinde ise (buz örneği gibi), çözelti donma (veya ergime) noktasındadır. Çizilen sıcaklık-oran değişimi eğrisi *donma noktası eğrisi* adını alır. Diğer taraftan çözeltide çözülen katının katı fazı çözücü sıvısı ile denge halinde ise *doymuş eriyik* adını alır ve sıcaklık ile orandaki değişim eğrisi *çözünme eğrisi* olarak isimlendirilir (Jena, 1995).

A ve B saf maddelerinden oluşan bir karışım (sodyum oksit ve silisyum) A ve B'nin çeşitli oranlarında homojen bir karışımları olacak şekilde eritilebilir. Bu durumda, yukarıda bahsedilen çözücü-çözelti mefhumu, donma noktası eğrileri ve çözünürlük eğrileri anlamlarını kaybederler. Böyle bir durumda sıcaklık ve oran bağıntısını belirten sıvılık eğrisi göz önüne alınır. Bu eğri donma noktası eğrisine karşılık gelir. Eğri, erimiş karışımın yavaş yavaş soğutulma sırasında eriyiğin kompozisyona bağlı olarak kristalleşmenin başladığı sıcaklığı gösteren bir grafikdir. Yani, A'nın ve B'nin karşılıklı oranları değiştikçe kristalleşmenin hangi sıcaklıkta başladığını gösterir.

2.3. Aşırı Soğutulmuş Sıvıların Çekirdeklenmesi ve Kristalleşmesi

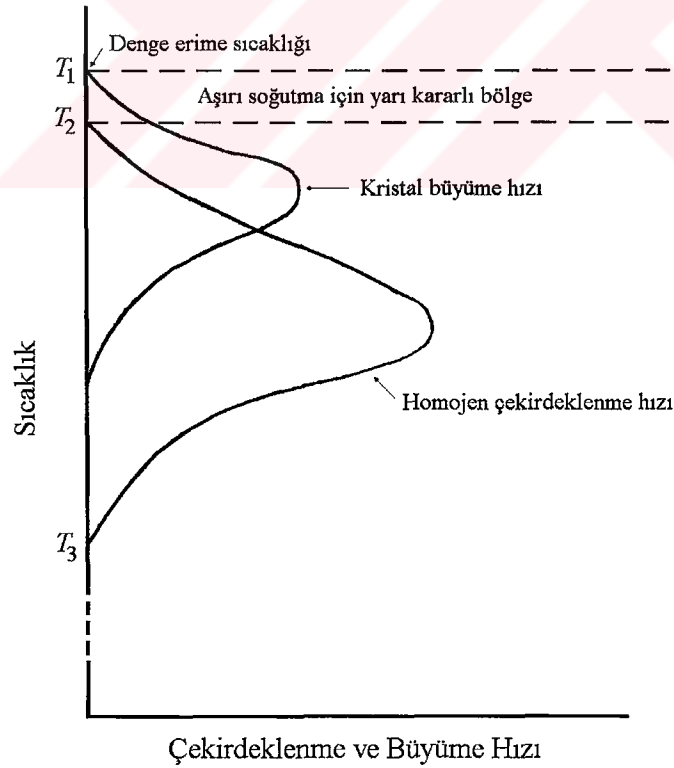
Aşırı doymuş çözeltinin ortalama ömrü aşırı doymuşlukla ters orantılıdır ve aşırı doymuşluğun derecesiyle homojen çekirdeklenme ihtimali artar. Aşırı doymuş çözeltiler *yarı-kararlı* çözeltiler olarak tanımlanmıştır. Aşırı doymuş çözeltiler için kendiliğinden oluşan katı fazlar belli bir zaman sonra görülmeye başlanır. Bunun gibi çözeltiler kararsız çözeltilerdir (McMillan, 1979).

Konsantrasyonun artması yarı-kararlı çözeltiyi kararsız bir hale dönüştürecek ve değişim noktasındaki konsantrasyon değeri *yarı kararlılık sınırı* olarak isimlendirilebilir. Yarı-kararlı konsantrasyonlar altında kristal çekirdeklerinin kendiliğinden oluşumu açıkça meydana gelmez. Çözeltiler basınç, sıcaklık veya yerel buharlaşma gibi ol-

dukça küçük etkilere maruz kaldığı zaman, yarı kararlılık sınırının civarında kendiliğinden meydana gelebilen kristal çökelmeleri olur. Kristalleşme iki faktörle kontrol edilir (McMillan, 1979):

- i) Çekirdeklenmelerin oluşma hızı.
- ii) Kristal büyüme hızı.

Soğuma süresince viskozitesi hızlı artan eriyiklerde (cam oluşumu gibi) çekirdeklenmede ve kristal büyüme hızlarında en yüksek değerlere ulaşılabilir. Çünkü, daha düşük sıcaklıklarda viskozitenin daha da büyümesi atomik hareketlerin yavaşlaması ve difüzyon olayının azalmasıdır ki bunlar çekirdeklenme ve kristal büyüme için gereklidir. Sıvı eriyiklerde çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı için eğriler Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Eğer amaç küçük kristallerin en fazla sayıda üretilmesi ise en yüksek çekirdeklenme hızının meydana geldiği sıcaklık kullanılmalıdır. Aşırı soğutma için yarı-kararlı bölge (T_1-T_2) denge erime sıcaklığının meydana geldiği yerin altındadır. Şekil 2.6'dan da görüldüğü gibi T_3 sıcaklığının altında homojen çekirdeklenme hızı sıfırdır. Çünkü, burada eriyik yüksek viskoziteye sahiptir.



Şekil 2.6 Viskoz sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları (McMillan, 1979).

2.3.1. Kristal büyüme

Camların kontrollü kristalleşmelerinde çekirdeklenme kadar kristal büyüme de meydana gelir. Büyüme süreci üretilen malzemenin morfolojisini belirler. Kristal büyüme iki faktöre bağlıdır. Bunlar (McMillan, 1979):

- i) Düzensiz cam yapıda gelişen kristalin periyodik örgü haline düzenlenme hızı.
- ii) Faz dönüşümü süresince salınan enerjinin yok olma hızı (kristal-cam ara yüzeyinden uzaklaşan ısı akış hızı).

Yapısal dönüşümün ilk süreci ele alındığında, cam fazındaki atoma karşılık gelen kristal yapıdaki atomun serbest enerjisi kristalleşmenin ΔG hacim serbest enerjisi kadar daha az enerjiye sahiptir. Bununla birlikte, cam ve kristal fazları arasındaki arayüzeyi geçen atom aktivasyon serbest enerji $\Delta G''$ 'ye karşılık gelen enerji engelini yenmesi gerekir. Buradan kristalleşme hızı U için

$$U = a_0 v \exp \left[-\frac{\Delta G''}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{\Delta G}{RT} \right] \quad (2.6)$$

yazılabilir. Burada a_0 atomlar arası mesafe, v kristal-cam ara kesitinde titreşim frekansıdır. Büyüme ihtimaliyeti,

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (2.7)$$

olarak verilmiştir. Bu soğutma aralığı ΔT ile değişir. Denklem 2.6'nın sağ tarafındaki terimler bu katsayı ile çarpılırlar. Difüzyon katsayısı,

$$D = a_0^2 v \exp \left[-\frac{\Delta G''}{RT} \right] \quad (2.8)$$

ve

$$D = \frac{RT}{3\pi N \eta a_0} \quad (2.9)$$

biçimlerinde yazılabilir. Bu değerleri yerine koyarak aşağıdaki ifade elde edilir.

$$U = fRT \frac{1 - \exp \frac{\Delta G}{RT}}{3\pi Na_0^2 \eta} \quad (2.10)$$

Elde edilen son ifade viskozite değişim etkisini açıkça ortaya koyar. Viskozitesi η olan ortamda çapı d olan parçacığı hareket ettirmek için gerekli olan kuvvet denklem 2.11’de verilmiştir.

$$F = 3\pi\eta d \quad (2.11)$$

Büyüme hızı,

$$U = \frac{\Delta G}{3\pi\eta a_0 d} \quad (2.12)$$

dir. $a_0 \approx d$ ve

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (2.13)$$

ise

$$U = \frac{\Delta H_f \Delta T}{3\pi\eta a_0^2 T_m} \quad (2.14)$$

sonucu çıkar. Burada ΔH_f kristalleşmenin molar ısısıdır. Böylece, $U = \text{sabit} \frac{\Delta T}{\eta}$ yapısı

elde edilir. Kristalleşme süresince ısı akısı,

$$J = \frac{UA\rho\Delta H_f}{M} \quad (2.15)$$

olur. Burada U lineer büyüme hızı, A yüzey alanı, ρ yoğunluk ve M moleküler ağırlıktır. Isı akısı sıcaklık gradyenti ile orantılıdır.

$$J = AK \frac{dT}{dx} \quad (2.16)$$

Burada K termal iletkenliktir.

2.3.2. Camların Kararlılığı

Camlar erime sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda kristalleşme oluşmaz. O yüzden camlar yarı-kararlı durumdadırlar. Aşırı soğutulan camlarda kristal oluşumunun tamamlanamamasının iki nedeni vardır. Bunlar sırasıyla çekirdeklenme hızının çok yavaş olması veya çekirdekler üzerinde kristallerin büyüme hızıdır. Bu etkilerden hangisinin daha önemli olduğuna karar vermek güçtür. Bazı camlarda iki faktörden sadece biri etkiliyken, diğer cam çeşitlerinde her ikisi de önemli ölçüde etki edebilir.

Erimiş camlar kir veya toz parçacıkları için iyi bir çözücüdür. Cam içine düşen toz parçacıkları heterojen çekirdeklenmeye ve camsı yapının bozulmasına sebep olurlar.

Cam kararlılığının belirlenmesinde kristal büyüme dikkate alındığında çekirdeklenmenin homojen olduğu varsayılır. Camın kristalleşip kırılğan hale gelmesi dikkate alınmadan cam kritik sıcaklığın altına soğutulur. Bu işlem, kristal büyüme hızını ve çekirdeklenme hızını sıfıra düşürmek için gerçekleştirilir. Seçilen bu sıcaklık, viskozitenin en yüksek olduğu yerdir. Böylece, difüzyon sürecinden kurtulunulur ve kristal büyüme kontrol altına alınır. Bu sıcaklığın altında cam, bütün uygulamalar için tamamen kararlıdır.

Bütün bunlardan, çekirdeklenme hızının ve kristal büyüme hızının cam kararlılığında etkili faktörler olduğu anlaşılır. Düşen sıcaklıkla viskozitenin aniden yükselmesi kristal oluşumunu en etkin biçimde engeller. Silika camları ergime sıcaklığında en yüksek viskoziteye sahiptirler. Bu sıcaklıkta, dengedeki ilk kristal faz sıvı camdakiyle aynıdır. Düşük sıvılaşıma sıcaklıkları camın kararlılığını artırır.

Cam oluşturan sistemlerin bir çoğunun ısı işleme maruz bırakılması kristal olmayan iki faza ayrışmasına neden olur. Eğer bu ayrışma sıvılık sıcaklığının üzerinde meydana gelirse *kararlı homojenliğe ulaşma* olarak; sıvılık sıcaklığının altında meydana gelirse *yarı kararlı homojenliğe ulaşma* olarak tanımlanır.

2.3.3. Camların Erime Davranışları

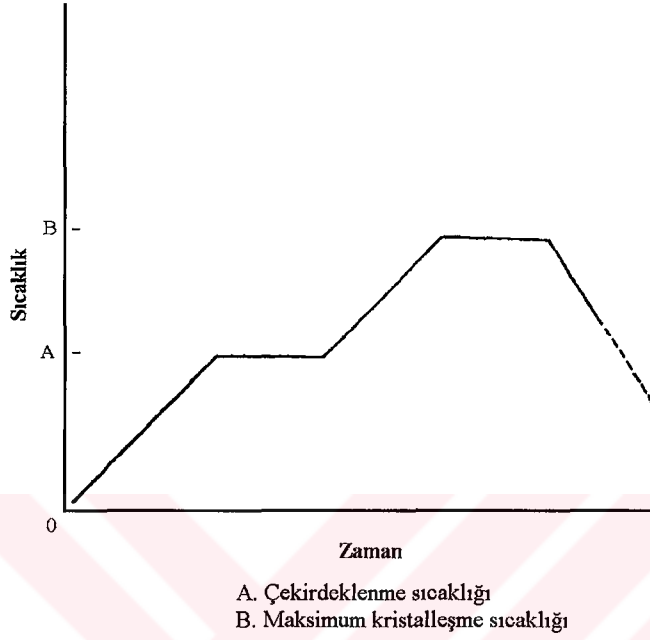
Belirli cam ağı oluşturunucuları, cam eriyiklerinin viskozitesini düşürür ve böylece erime sürecini hızlandırırlar. Alkali oksitler bu etkiye sahiptirler. Lityum oksit, sodyum oksitten ve potasyum oksitten daha fazla viskozite düşürücü etkisine sahiptir. Borik oksit erime ve işleme zamanı azaltması yönünde oldukça etkindir. Titanyum dioksit bazı cam sistemlerinde etkin çekirdeklenme elemanıdır.

2.3.4. Camların Mikrokristal Seramik Yapıya Dönüşümü

Isıl işlemdeki amaç camın özelliklerini koruyarak mikrokristal seramik yapıya dönüştürmektir. Bu işlemde yüksek mekanik kuvvetlere ulaşmak önemlidir. Amaç, birbirlerine çok yakın kenetlenmiş küçük boyutlarda kristal içeren cam-seramik üretmektir. Çekirdeklenmiş cam elde etmek için çekirdeklenme üzerinde kristal büyümenin olabilmesi amacıyla sıcaklık yükseltilmelidir. Sıcaklık yükselişinin hızı dikkatlice kontrol edilmelidir. Dikkatli kontrol, cam-seramiğin deformasyondan uzak kalması içindir. Uygulanacak ısıtma hızı çok yüksek olursa, kristal büyüme hızı yeterince hızlı olmayacak ve sert kristal iskeleti oluşacaktır. Çok küçük ısıtma hızı uygulandığında ise deformasyon meydana gelmez ve yüksek oranda cam fazları gözlenir. Bunun yanında, deformasyonun istenmeyen etkilerinden kaçınabilmek için hızlı ısıtmalardan uzak durmak gereklidir. Aksi taktirde, cam-seramiğin çatlamasıyla karşılaşılır. Bu tehlikeli durum, kristallerin farklı yoğunlukta olmalarından kaynaklanır. Cam fazlar ve kristal fazlar arasında zorlar üretir. Yavaş ısıtma ile bu zorlar cam fazının viskoz akışı ile azaltılır. Sıcaklığın artışı yüksek sıcaklık sınırına kadar devam etmelidir. Bu sınır kristalleşme sıcaklığının en üst seviyesidir. Cam-seramik malzemeyi yüksek kristalleşme sıcaklığında uygun zaman aralığında bırakarak kristalleşmenin tamamlanması sağlanır. Böylece, az oranda kalıntı cam fazları kalır. Çok kademeli ısıl işlem şekil 2.7'deki gibi uygulanabilir. Uygulanan her kademenin farklı önemi vardır.

Şekil 2.7'deki sürecin ilk kısmı camı oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtmadır. Isıl genleşme katsayısının önemli rol oynamasına rağmen uygulanacak hıza cam malzemenin kalınlığı esas olarak belirler. Düşük genleşme katsayıları camın kırılmadan yüksek sıcaklık gradyanlarına dayanmasını sağlar. Normalde $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ -

5°C/dk arasındaki hızlar uygulanır. İnce camlar için 10°C/dk hıza çıkılabilir (McMillan, 1979; Ernsberger, 1980; Elliott, 1983).



Şekil 2.7 Cam-seramik oluşumu için ideal ısıt-ilşlem (McMillan, 1979).

En uygun çekirdeklenme sıcaklığı viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise arasında olmasını sağlayan sıcaklıktır. En uygun dengelenmeyi sağlayan sıcaklık deneysel olarak belirlenir. En uygun çekirdeklenme sıcaklığının daha tam olarak belirleyen metot şöyledir (McMillan, 1979):

Bir cam parçası minyatür fırın içinde eritilir. Bu sırada mikroskopik gözlem altında cam parçasının sıcaklığı düzgün ve hızlı bir şekilde ölçülür. Parça rastgele seçilen bir sıcaklığa soğutulur. Bu sıcaklıkta bir dakika bekletilir ve/veya camın sıvılaşıma sıcaklığının altına yeniden ısıtılır. Eğer yeniden ısıtma sırasında kristalleşme meydana gelmezse, damla tamamen yeniden erimiş olur ve kristal oluşumu gözlemek için yavaşça yeniden ısıtıldığı sıcaklığa soğutulur. Bu işleme maksimum çekirdeklenme hızının olduğu sıcaklığı bulana kadar devam edilir. Çekirdeklenme sıcaklığında kalma aralığı 30 dakikadan 2 saate kadar değişebilir. Optimum çekirdeklenme ve tavlama hızı arasındaki herhangi bir sıcaklıkta çekirdeklenme olmasına rağmen, daha düşük sıcaklık-

ların kullanılması çekirdeklenmenin tamamlanması için gerekli olan zamanı uzatır. Bunun yanında, sıcaklığın düşmesiyle viskozitenin artışı çekirdeklenmeyi azaltır. Çekirdeklenme işlemine bağlı en önemli nokta cam-seramiğin en uygun gerilmeye ulaşmasıdır. Bunun için cam, çekirdeklenme ısıtma kademesi öncesinde maksimum çekirdeklenme sıcaklığının altına soğutulmalıdır.

Çekirdeklenmenin en uygun sıcaklığının belirlenmesinde diğer bir metot, ısıtma işlemi ile yapılır. Bunun için yaklaşık 1 saat süreyle numuneler çekirdeklenme sınırı içinde çeşitli sıcaklıklarda tutulurlar. Daha sonra, kristal büyüme sıcaklığında tutulan fırına alınırlar. Belli bir süre sonra numuneler fırından çıkarılırlar. Etkin olarak soğutulup büyüme durdurulur. Optik veya elektron mikroskobu ile büyüme merkezlerinin sayısı ve kristal boyutu hesaplanabilir.

Çekirdeklenme kademesinden sonra camın sıcaklığı kontrollü bir şekilde yavaş hızda arttırılarak kristal büyümeye izin verilir. Böylece, camın deformasyonu önlenir. İlk kristal fazını sıvılaşma sıcaklığına ulaşırken kristalleşme hızlı ve artan bir şekilde meydana gelir.

Cam-seramik için seçilen üst kristalleşme sıcaklığı aşırı deformasyon oluşturmayacak bölgedir.

Çeşitli kristal fazların bulunduğu sıvılaşma sıcaklığının belirlenmesindeki bir metot da önceden çekirdeklenmiş bir cam çubuğun gradyen fırında fırın boyunca sıcaklığı ölçülerek ısıtılmasıdır. Bu işlem sonrasında çubuğun bir kısmı çekirdeklenme sıcaklığının üzerinde ısınacaktır. Fakat, en yüksek sıvılaşma sıcaklığının altında kristal malzeme bulunacaktır. En yüksek sıvılaşma sıcaklığının üstünde kalan bölge kristallerden arınır. Çubuğun kristalleşmiş kısmında farklı bölgelerde çeşitli fazlar oluşur ve bu fazlar sıcaklığa bağlı olarak özel bölgelerde meydana gelirler. Bu durumda x-ışını difraksiyonu analizi ve mikroskobik deneyimler fazların bölgelerini belirlemede kullanılabilirler.

En yüksek sıvılaşma sıcaklığını belirlemede izlenen en belirgin metotlardan biri ise cam parçasını minyatür fırında çekirdeklenmesi için ısıtmaktır. Arkasından tekrar bütün kristaller çözüninceye kadar ısıtılır ve sıcaklık belirlenir.

2.4. Cam Seramiklerin Özellikleri

2.4.1. Mikroyapı

Cam-seramiklerin en belirgin özelliği, oldukça ince ve küçük tanecik büyüklüğüne sahip olmalarıdır. Aynı zamanda, ideal polikristal yapılardır. Bundan dolayı, çok iyi dokuda ve sertliktedirler. Rastgele yönelmişlerdir.

Ortalama kristal büyüklüğü birkaç mikrondan büyük değildir. Bu değer yaklaşık olarak 200Å-300Å'dur. Camların kristalleşmesiyle oluşan bazı malzemeler daha büyük ortalama tanecik boyutlarına sahiptirler. Bu durumda çekirdeklenme yoğunluğu azdır ve kristal büyüme küresel yapıdadır. Fakat bu tipte oluşan çoğu yapılar iyi mekanik dayanıklılığa sahip değildir.

Düşük genleşmeli cam-seramikler için kristal fazların hacim oranları 0,86 – 0,90 arasındadır. Bu durumda, geri kalan artık cam hacim oranı 0,1 bölgesinde olacaktır.

Cam seramik malzemelerde kristal fazların hacim oranının düşük olması, malzemelerin sıvı fazların etkisinde olduğuna işaret eder. Bu düşük değer 0,35-0,40 aralığından daha az olması anlamına gelir. Hacim oranlarının eşit olması iki fazın birbirleri içine saçılarak örgü oluşturmalarına neden olur. Kristal fazların oranlarının fazla olması, komşu kristallerin arasında ince bir katman olarak kalmasına veya bazı durumlarda tane sınırlarında izole olmuş cepçikler şeklinde kalmasına sebep olur.

Cam-seramiklerdeki kristaller zorların olmadığı şartlar altında homojen sıvı (cam) fazların çökmesi yoluyla oluşmalarından dolayı rastgele yönelmişlerdir. Yönelimlerin olmaması cam-seramiklerin izotropik olması anlamına gelir. Hatta farklı kristalografik yönlerde kristallerin varlığı, farklı özelliklere sahip olmasını sağlayabilmesine rağmen bunlar cam-seramik içinde ortalama davranış gösterirler.

2.4.2. Cam Seramiklerin Mekanik Özellikleri

Malzemelerin mekanik dayanıklılığının bilinmesi özel uygulamalarda kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. Örneğin, ani sıcaklık değişimlerine karşı koyabilmesi mekanik dayanıklılıkla yakından ilgilidir. Cam malzemelerin sadece normal çevre sıcaklık şartlarında mekaniksel dayanıklılık göstermesi istenmeyebilir. Artan sıcaklığa karşı veya ani sıcaklık farklarında bile dirençli olması istenebilir. Bu nedenle cam-

seramiklerin dirençlerinin oluşum süreciyle ve hangi dış faktörlerle etkilendiklerinin bilinmesi gereklidir.

Oda sıcaklığındaki cam-seramikler sıradan camlar ve seramikler gibi kırılğan malzemelerdir. Bunun anlamı; yumuşama ve plastik bölge göstermezler. Bu yüzden kırılana kadar mükemmel elastik davranış gösterirler ve çatal biçiminde çatlarlar.

2.5. Cam-Seramik Yapılarda Analiz Metotları

2.5.1. X-ışını Analizleri

Kristal malzemeler keskin x-ışını difraksiyon pikleri verir. Camlarda ise x-ışını difraksiyon örnekleri oldukça dağınıktırlar. Bundan dolayı, x-ışını difraksiyon metodu camların kristalleşmeleri konularında kullanılırlar.

Malzemenin değişik ısı işlemlere maruz bırakılmasıyla çeşitli kristal fazlar oluşturulur ve sıcaklık şartları, zaman gibi faktörler belirlenebilir. Yani, kristal fazların belirlenmesinin yanında bu fazların hangi şartlar altında olduğu hakkında bir fikir verir.

2.5.2. Optik ve Elektron Mikroskopisi

Bir çok cam-seramik için yapısal özelliklerin belirlenmesi optik mikroskopların çözünürlüğüyle sınırlıdır. Çekirdeklenen parçaların 10 nm'den küçük boyutları için bu durum söz konusudur. Bu yüzden, elektron mikroskopisi mikroyapısal çalışmalar için kullanılır.

Optik mikroskop kullanımıyla cam-seramik mikroyapılarındaki bileşimlerin değişimleri açıklığa kavuşturulur. Çok yüksek büyütme istendiğinde ve optik mikroskopunun yetersiz kaldığı durumlarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır. SEM'de alt çözünürlük sınırı 20 nm'dir. Buna rağmen, bir çok yapısal özellik hakkında önemli bilgiler verir. Genel olarak, SEM'deki cam-seramiklerin üzeri elektrik iletken filmle (altın, platin gibi) kaplanır. Yoksa, numune üzerindeki yük alınan fotoğrafın kalitesini düşürür.

Çok yüksek çözünürlükte faz ayrışımı ve çekirdeklenme sürecinin üzerindeki çalışmalar için geçirme elektron mikroskobu (TEM) kullanılır. Bu yöntemle, birkaç

nanometre boyutlarındaki özellikler algılanabilir. Daha yüksek çözünürlüğe STEM'le ulaşılabilir. Çözünürlük bir Angstrom'a kadar indirilebilir.

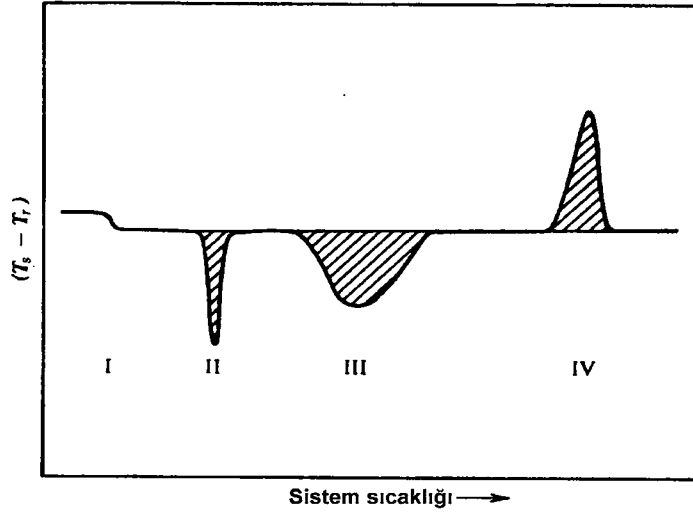
2.5.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

Kristaller ve camsı malzemelerdeki kimyasal reaksiyonlar veya yapısal değişimler, açığa enerji salmaları veya açıktan enerji almalarıyla belirlenebilir. Malzemeler kristal yapıya geçerken; düzenli kristal örgülerin serbest enerjisi düzensiz sıvı yapıdan daha az olduğundan ekzotermik etki meydana gelir. Buna karşın, kristallerin erimesi endotermik etki gösterir. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) tekniğinde numune, platin veya başka bir uygun kaba yerleştirilir. Kullanılan ikinci kaba alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik özellik göstermeyen malzeme konulur. Termoçift yardımıyla bu iki kap arasındaki ısı akışı gözlenir. DSC tekniği reaksiyonların veya faz dönüşümlerin araştırılmasında kullanılır.

Numunedeki sıcaklık endotermik veya ekzotermik entalpi dönüşümlerinin ve faz değişimlerinin sebep olduğu reaksiyonlar yüzünden değişir. Buna sebep olan faz değişimleri füzyon, kristal yapının alt üst olması, kaynama, süblimleşme ve buharlaşma, nem alma reaksiyonları, oksitlenme ve kütle kaybetme, kristal örgü yapısının bozulması ve diğer kimyasal reaksiyonlardır. Genelde, faz dönüşümleri, su kaybı, kütle kaybı ve bazı bozulma reaksiyonları endotermik etkiler yapar. Bunun yanında kristalleşme, oksitlenme ve bazı bozulma reaksiyonları ekzotermik etkiler doğurur.

Tipik DSC eğrisi Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Şekilde dört tip dönüşüm mevcuttur. Bunlar (Wendlandt, 1974):

- i) İkinci dereceden dönüşüm.
- ii) Füzyon veya erime dönüşümlerinin sebep olduğu endotermik pik.
- iii) Bozunma veya ayrışma reaksiyonları yüzünden meydana gelen endotermik pik.
- iv) Kristal faz değişiminin sebep olduğu ekzotermik pikidir.



Şekil 2.8 Tipik DSC eğrisi.

Piklerin sayısı, şekli ve pozisyonu araştırılan malzemenin kalitesini belirler. Bununla birlikte, pikin altındaki alan, ısı akışıyla orantılı olduğundan bu teknik, meydana gelen reaksiyon miktarını belirler. Organik ve inorganik bileşiklerin, metallerin, minerallerin, yağların, polimer malzemelerin, kömürlerin, petrolerin, ve diğer maddelerin kısmi niceliklerinin ve kalitelerinin tanımlanmasında kullanılabilir. Bunun yanında, bazı polimer malzemelerin ısıma hasarı, çeşitli minerallerde depolanan ısıma enerji miktarı, ısı kapma, katalitik malzemelerin etkinlikleri, polimerleşme sıcaklığı ve diğer özellikler tespit edilebilir.

DSC eğrileri iki genel kategoriye bağlıdır. Bunlar (Wendlandt, 1974):

1- Deneysel faktörler:

- a) Fırın atmosferi,
- b) Fırın ölçüleri ve şekli,
- c) Numune kabının malzemesi,
- d) Numune kabının geometrisi,
- e) Termoçiftin tel ve kaynak noktasının büyüklüğü,
- f) Isıtma hızı,
- g) Kayıt cihazının hızı ve duyarlılığı,
- h) Numune içinde termoçiftin pozisyonu,

2- Numune karakteristikleri:

- a) Parçacık büyüklüğü,

- b) Isıl iletkenlik,
- c) Isı kapasitesi,
- d) Paketlenme yoğunluğu,
- e) Numunenin genleşme veya büzülme payı,
- f) Numune miktarı,
- g) Katkının etkisi,
- h) Kristallik derecesi.

DSC piklerinin alanı entalpi değişimiyle doğru orantılı olduğundan

$$alan = K\Delta H_m \quad (2.17)$$

yazılabilir. Burada K kalibrasyon katsayısı sıcaklıktan bağımsızdır.



3. JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGROV (JMAK) KİNETİKLERİ

Cam yapının kristalleşme kinetik hesaplarında DSC tekniğinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Genellikle izotermal yöntemle kristalleşmeye ait DSC eğrilerini elde ederek n reaksiyon derecesi ve k reaksiyon hızını hesaplamak kolaydır. Böylece, reaksiyon derecesinden büyüme ve morfoloji hakkında, reaksiyon hız sabiti ile de reaksiyon hızı hakkında bilgi edinilmiş olur. Bu metotla E aktivasyon enerjisi de elde edilir.

Genellikle DSC ölçümleri sabit ısıtma hızında elde edilmektedir. Bu nedenle, izotermal olmayan metotlar da araştırılmıştır. Bu metotlarda sayısal integraller karşımıza çıkmaktadır. n ve k 'nın hesaplanmasında JMAK yaklaşımı kolaylık sağlamaktadır. Bu metotta, seçilen reaksiyon pikinin çeşitli ısıtma hızlarında alınan grafiklerinde tepe noktasının karşılık geldiği T_p sıcaklık değeri ve α ısıtma hızları alınarak $1/T_p$ 'ye karşı T_p^2 / α grafiği çizilir ve bu grafikten (lineer doğru) kinetik sabitler hesaplanır (Matheis ve diğ., 1993; Seon ve diğ., 1999, Vazquez ve diğ., 2000).

3.1. İzotermal JMAK Kinetikleri

Ana ve ürün faz arasındaki arayüzeyde rastgele çekirdeklenme ve büyüme hızıyla kontrol edilen sistemin dönüşüm kinetikleri

$$x(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t v(t, \tau) I(\tau) d\tau \right] \quad (3.1)$$

biçiminde yazılabilir (Woldt, 1992). Burada $x(t)$, t zamanda dönüşüme uğramış orandır ve 0-1 aralığında değişim gösterir. Üstel fonksiyon *geniş hacim* olarak isimlendirilir. Bu üstel fonksiyon 0 ve t aralığında muhtemel çekirdeklenme zamanı τ 'yu içerir. İntegral ifadesi çekirdeklenme hızı ve $v(t, \tau)$ hızıyla çekirdeklenen ürün fazın τ zamanındaki parçacıkların hacmiyle çarpımıdır.

m boyutta izotropik büyüme olduğunda denklem (3.1)

$$x(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t g \left[\int_{\tau}^t Y(\theta) d\theta \right]^m I(\tau) d\tau \right] \quad (3.2)$$

olarak tekrar yazılabilir (Woldt, 1992). $Y(\theta)$ bütün m boyutlarda büyüme hızı, g geometrik sabittir. Çekirdeklenme hızı $I(\tau)$ ve büyüme hızı $Y(\theta)$ sadece sıcaklığın fonksiyonudur. Bu fonksiyonlar,

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 \exp \left(- \frac{E_I}{RT} \right) \\ Y(t) &= Y_0 \exp \left(- \frac{E_Y}{RT} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

şeklinde. Burada E_I çekirdeklenme için aktivasyon enerjisi, E_Y büyüme için aktivasyon enerjisidir. İzotermal şartlar altında sıcaklık T , zamandan bağımsızdır. Çekirdeklenme hızı ve büyüme hızı denklem (3.2)'deki integralde sabitler olarak işleme alınabilirler. Bu şartlar altında denklem (3.2)'deki integral çözüldüğünde denklem (3.4) elde edilir.

$$x(t) = 1 - \exp \left[- \frac{g}{m+1} Y_0^m I_0 \times \exp \left(- \frac{E_I + mE_Y}{RT} \right) t^{m+1} \right] \quad (3.4)$$

Denklem (3.4) çekirdeklenmenin sürekli çekirdeklenme bölgesinde olduğunu kabul eder. Alternatif olarak çekirdeklenmeye doymuş bölge kullanılabilir. Burada bütün çekirdekler izotermal sürecin başında meydana gelirler ve dönüşüm boyunca yeni çekirdekler oluşmaz. Bu durum için çekirdeklenme hızı,

$$I(t) = I_0 \exp \left(- \frac{E_I}{RT} \right) \delta(t) \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\delta(t)$ delta dağılım fonksiyonunu temsil eder. Böylece denklem (3.2)'nin integrali alındığında denklem (3.6) elde edilir.

$$x(t) = 1 - \exp \left[-gY_0^m I_0 \exp \left(-\frac{E_I + mE_Y}{RT} \right) t^m \right] \quad (3.6)$$

Denklem (3.4) ve denklem (3.6) aşağıdaki genel yapıda özetlenebilir.

$$x(t) = 1 - \exp \left[- (k(T)t)^n \right] \quad (3.7)$$

$$k(T) = k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3.8)$$

Yukarıda elde edilen ifade sabit sıcaklıkta dönüşüme uğramış oranın zamanın fonksiyonu olarak veren JMAK ifadesidir ve katıhal izotermal dönüşümleri tanımlar. Genelleştirilmiş aktivasyon enerjisi E sürekli ve çekirdeklenmeye doymuş bölge için aynıdır. k reaksiyon hızı sabitidir. k 'nın sıcaklığa bağımlılığı genellikle Arrhenius denklemi ile ifade edilir. k_0 frekans faktörü, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Bununla birlikte, k_0 ve Avrami üssü olarak isimlendirilen n iki durum için farklıdır. Sürekli çekirdeklenme bölgesinde ve çekirdeklenmeye doymuş bölgede aktivasyon enerjisi E , $E_I + mE_Y$ 'dir. Frekans faktörü sürekli çekirdeklenme bölgesinde $gY_0^m I_0 / (m+1)$ ve çekirdeklenmeye doymuş bölgede $gY_0^m I_0$ 'dir. Avrami üsteli n ise sürekli çekirdeklenme bölgesinde $m+1$, çekirdeklenmeye doymuş bölgede m 'dir.

Denklem (3.7)'nin izotermal süreçlerini tanımladığına dikkat edilmelidir. Bu yüzden $k(T)$ sabittir. Reaksiyon hızı ifadesi dx/dt , denklem (3.7)'nin t 'ye göre sabit sıcaklıkta türevi alınarak aşağıdaki gibi elde edilir (Vazquez, 2000).

$$\frac{dx}{dt} = nk^n t^{n-1} (1-x) = nk(1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.10)$$

Bu denklemle verilen kristalleşme hızı sıcaklığın ve dönüşüme uğramış hacim oranının basit bir fonksiyonudur. DSC kullanarak deney yapıldığı zaman çeşitli zamanlarda kris-

talleşme hızı dx/dt doğrudan ölçülür. Bununla birlikte, denklem (3.7)'nin yardımıyla sonuçlar daha kolaylıkla analiz edilebilir. Denklem (3.7)'nin iki kere logaritması alınarak

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (3.11)$$

ifadesi elde edilir.

E , k_0 ve n parametrelerini deneysel verilerden belirleyebilmek için genellikle farklı sıcaklıklardaki izotermal ölçümler kullanılır. İlk önce $\ln(-\ln(1-x))$ 'e karşılık $\ln t$ grafiği çizilerek n Avrami üsteli elde edilebilir. Sonra reaksiyon piki zamanının logaritmasına ($\ln t$) karşılık $1/T$ grafiğinde en yakın geçen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Önceden elde edilen n değeri kullanılarak, kesişimden üstel faktör elde edilir (Xie ve Gao, 1998).

3.2. İzotermal Olmayan JMAK Kinetikleri

İzotermal olmayan şartlarda belli bir ısıtma hızı $\alpha = dT/dt$ için denklem (3.2) ve (3.3) geçerlidir. Bununla birlikte, denklem (3.2)'nin integrali çok daha zor alınır. Bu yüzden lineer ısıtma süresince dönüşüme uğrayan oranı elde etmek için başka yollar denenir. Bunun yanında, denklem (3.2)'de istenen amacı gerçekleştirmek için küçük yaklaşımlar kullanılır. İlk olarak, denklem (3.2)'deki iç integralin çözülmesi gerekir (Woldt, 1992).

$$F(t, \tau) = \int_{\tau}^t Y_0 \exp\left(-\frac{E_y}{R\theta\alpha}\right) d\theta \quad (3.12)$$

Burada α parametresi ısıtma hızını temsil etmektedir. Isıtmanın $T=0$ K'den ve $t=0$ zamanında başladığını belirtmek için α , ifadesi kullanılabilir.

$$F(t, \tau) = Y_0 \left(t Q_2 \left(\frac{E_y}{R\alpha_t} \right) - \tau Q_2 \left(\frac{E_y}{R\alpha_{\tau}} \right) \right) \quad (3.13)$$

Bu ifade yüksek dereceden üstel integral kullanımına imkan verir. Q_n fonksiyonları basit analitik yapıda ifade edilemezler. Fakat çeşitli yaklaşımlarda bulunmak mümkündür. Burada kabul edilen durumlarda üstel integral fonksiyonu, Q_n 0'dan biraz büyüktür. Bunun için, Q_n 'nin asimptotik açılımı kullanılır.

$$Q_n(x) \approx \frac{\exp(x)}{x} \left(1 - \frac{n}{x} + \frac{n(n+1)}{x^2} - \frac{n(n+1)(n+2)}{x^3} + \dots \right) \quad (3.14)$$

Denklem (3.14)'te $1/x$ 'den daha küçük terimler hesaplamaları kolaylaştırmak için ihmal edilir ve yaklaşım denklem (3.13)'te kullanıldığında,

$$F(t, \tau) \approx Y_0 a \left(t^2 \exp\left(-\frac{1}{at}\right) (1 - 2at) - \tau^2 \exp\left(-\frac{1}{a\tau}\right) (1 - 2a\tau) \right) \quad (3.15)$$

olur. Burada a , $\frac{\alpha R}{E_Y}$ ifadesinin kısaltmasıdır. Bunun yanında,

$$\varepsilon = \frac{E_I}{E_Y} \quad (3.16)$$

kısaltması ve

$$f(at) = (at)^2 \exp\left(-\frac{1}{at}\right) (1 - 2at), \quad f(a\tau) = (a\tau)^2 \exp\left(-\frac{1}{a\tau}\right) (1 - 2a\tau) \quad (3.17)$$

ifadeleri kullanıldığında, denklem (3.2)'deki dış integral aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$Z(t) \approx gI_0 \left(\frac{Y_0}{a} \right)^m \int_0^t [f(at) - f(a\tau)]^m \times \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a\tau}\right) d\tau \quad (3.18)$$

Burada $Z(t)$ dış integrali temsil etmektedir. Tamsayı değer olarak m alındığında binomiyal ifade değerlendirilebilir ve integral terim terim çözülür. Üç-boyutlu büyüme durumunda ($m = 3$) dört terim:

$$\text{Terim 1} = f^3(at) \int_0^t \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a\tau}\right) d\tau = f^3(at) t Q_2\left(\frac{\varepsilon}{at}\right)$$

$$\text{Terim 2} = -3f^2(at) \int_0^t f(a\tau) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a\tau}\right) d\tau = -3f^2(at)(at)^2 t \left[Q_4\left(\frac{1+\varepsilon}{at}\right) - 2at Q_5\left(\frac{1+\varepsilon}{at}\right) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Terim 3} &= 3f(at) \int_0^t f^2(a\tau) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a\tau}\right) d\tau \\ &= 3f(at)(at)^4 t \left[Q_6\left(\frac{2+\varepsilon}{at}\right) - 2at Q_7\left(\frac{2+\varepsilon}{at}\right) + 4(at)^2 Q_8\left(\frac{2+\varepsilon}{at}\right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Terim 4} &= - \int_0^t f^3(a\tau) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a\tau}\right) d\tau \\ &= -(at)^6 t \left[Q_8\left(\frac{3+\varepsilon}{at}\right) - 6at Q_9\left(\frac{3+\varepsilon}{at}\right) + 12(at)^2 Q_{10}\left(\frac{3+\varepsilon}{at}\right) - 8(at)^3 Q_{11}\left(\frac{3+\varepsilon}{at}\right) \right] \end{aligned}$$

Yukarıda değinilen dört terim kullanılarak,

$$Z(t) \approx gI_0 \left(\frac{Y_0}{a}\right)^3 (at)^7 t \exp\left(-\frac{3+\varepsilon}{at}\right) C(\varepsilon, at) \quad (3.19)$$

yazılabilir. Kullanılan yaklaşıma göre $C(\varepsilon, at)$ birinci dereceden polinomdur ve polinomun iki katsayısı aktivasyon enerjilerinin (ε) oranına bağlıdır.

$$C_0(\varepsilon, at) = C_0(\varepsilon) + at C_1(\varepsilon) \quad (3.20)$$

$$C_0(\varepsilon) = \frac{6}{\varepsilon^4 + 6\varepsilon^3 + 11\varepsilon^2 + 6\varepsilon} \quad (3.21)$$

$$C_1(\varepsilon) = \frac{6(\varepsilon^7 + 10\varepsilon^6 + 38\varepsilon^5 + 68\varepsilon^4 + 37\varepsilon^3 - 62\varepsilon^2 - 80\varepsilon - 12)}{\varepsilon^2(\varepsilon^6 + 12\varepsilon^5 + 58\varepsilon^4 + 144\varepsilon^3 + 193\varepsilon^2 + 132\varepsilon + 36)} \quad (3.22)$$

Bununla birlikte, denklem (3.19)'daki diğer t' 'ye bağlı faktörlerle karşılaştırıldığında at 1'den çok küçük olduğundan $C(\varepsilon, at)$ sabit olarak kabul edilebilir. $C(\varepsilon, at)$ sabit alındığında, belirli deneyler için her iki aktivasyon enerjilerin oranı da sabit olduğundan denklem (3.2) şu şekilde yazılabilir.

$$x(t) \approx 1 - \exp\left(-gI_0Y_0^3Ca^4t^8 \exp\left(-\frac{3E_Y + E_I}{RT}\right)\right) \quad (3.23)$$

Yine elde edilen bu ifade kısaltılarak denklem (3.24) ve denklem (3.25) elde edilir.

$$x(t, T) \approx 1 - \exp(-k'(T)t^8) \quad (3.24)$$

$$k'(T) = k_0' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \quad (3.25)$$

Denklem (3.25), denklem (3.8) ile aynı yapıdadır. Ayrıca aktivasyon enerjisi E' izotermal aktivasyon enerjisi E ile özdeştir ve $3E_Y + E_I$ 'ya eşittir. $k_0' = -gI_0Y_0^3Ca^4$ 'tür. a^4 ısıtma hızı α 'ye bağlıdır. C , aktivasyon enerjileri oranına bağlıdır (Woldt, 1992).

3.3. İzotermal Olmayan Davranışta Kristalleşme Hızı

Zamanın fonksiyonu olarak fiziksel işlem uygulanan deneylerde denklem (3.7)'in genelleştirilmesi oldukça ilginçtir. Dönüşüm ürünlerinin ve mekanizmasının sıcaklıkla değişmediği farzedilirse, o zaman T sıcaklığında t zaman aralığında denklem (3.7), kt atomik atlamaların sayısıyla orantılı olacaktır. Dönüşümün gidişiyatının atomik sıçramaların sayısı yardımıyla belirlendiği varsayılır. O zaman denklem (3.7)

$$x(t) = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k[T(t')]dt'\right)^n\right] = 1 - \exp(-I^n) \quad (3.26)$$

ifadesine genelleştirilebilir. Burada $k[T(t')]$ halâ denklem (3.8) tarafından verildiği gibidir ve $T(t')$, t' 'deki sıcaklıktır. Kristalleşen hacim oranı, t' 'den daha önceki zamanlar için t' 'ye ve sıcaklık geçmişi $T(t')$ 'ne bağlıdır. Aynı durum I integrali için de geçerlidir (Vazquez, 2000).

Denklem (3.26)'nın zamana göre türevi alınarak, kristalleşme hızı

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)I^{n-1} \quad (3.27)$$

olarak elde edilir. Maksimum kristalleşme hızı $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$ yardımıyla bulunur. Böylece,

$$nk_p(I^n)\Big|_p = \frac{\alpha EI_p}{RT_p} + (n-1)k_p \quad (3.28)$$

ilişkisi elde edilir. Burada $\alpha = dT/dt$ izotermal olmayan süreç için ısıtma hızıdır ve maksimum kristalleşme hızına karşılık gelen değerler p indisi ile ifade edilmiştir.

$y' = \frac{E}{RT'}$ ifadesini kullanarak, I integrali aşağıdaki gibi alternatif serilerle gösterilebilir (Vazquez, 2000).

$$I = -e^{-y'} y'^{-2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (k+1)!}{y'^k} \quad (3.29)$$

Burada ilk terim dışındakiler ihmal edilerek,

$$I = RT^2 k(\alpha E)^{-1} \left(1 - 2 \frac{RT}{E} \right) \quad (3.30)$$

yazılabilir. T_0 başlangıç sıcaklığının $T_0 \ll T$ olduğu düşünülürse böylece, y_0 sonsuz olarak alınabilir. Denklem (3.28)'de, I 'nın son ifadesini yerine koyarak,

$$I_p = \left(1 - 2 \frac{RT_p}{nE}\right)^{1/n} \quad (3.31)$$

ilişkisi elde edilir. Denklem (3.31), denklem (3.30) ile eşitlendiği zaman aşağıdaki ifadeyi verir.

$$RT_p^2 (\alpha E)^{-1} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) = \left(1 - 2 \frac{RT_p}{nE}\right)^{1/n} \times \left(1 - 2 \frac{RT_p}{E}\right)^{-1} \quad (3.32)$$

Denklem (3.32) logaritmik yapıda

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) + \ln k_0 - \frac{E}{RT_p} \approx \left(2 \frac{RT_p}{E}\right) \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad (3.33)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $z = 2 \frac{RT_p}{nE}$ veya $z = 2 \frac{RT_p}{E}$ ifadeleri kullanarak $\ln(1 - z)$ fonksiyonu ile seri olarak genişletilebilir ve sadece ilk terim dikkate alınır. Denklem (3.33)'ün $n = 1$ durumunda, Kissinger ifadesine dönüştüğüne dikkate edilmelidir. Bu homojen reaksiyon durumuna karşılık gelir. Bir çok kristalleşme reaksiyonları için denklem (3.33)'ün sağ tarafı genel ısıtma hızları için ($\leq 100 \text{ Kmin}^{-1}$) sol taraftaki her bir terimle karşılaştırıldığında genellikle ihmal edilebilir. Böylece, sadece homojen reaksiyonlar için uygun olduğu görülebilir. Fakat, bununla birlikte heterojen analizler için izotermal deneyler JMAK eşitliği tarafından tanımlanmıştır. Denklem (3.33)'teki yaklaşım, sağ tarafın sıfıra eşitlenmesiyle aşağıdaki ifade bulunur.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{E}{R} \quad (3.34)$$

Burada E/R 'nin hata yaklaşımı %3 olmalıdır. $n > 1$ ve $E/RT_p > 25$ durumlarında, denklem (3.33)'ün sağ tarafının 0 alındığında E/R 'nin hatası %1'den daha azdır. Bunun yanında, frekans faktörü k_0 , $\ln(T_p^2/\alpha)$ 'ya karşılık $1/T_p$ grafiğinden denklem (3.33) yardımıyla hesaplanır. Denklem (3.27) reaksiyon hızının zamana bağımlılığını açıklar. Sağ tarafın 0 alınmasıyla denklem (3.30)'daki $2RT/E$ terimi 1 ile karşılaştırıldığında ihmal edilirse denklem (3.33) elde edilir. Böylece, bir çok kristalleşme reaksiyonları $E/RT \gg 1$ 'dir (genellikle $E/RT \geq 25$). Bu kabullenmelerle, maksimum kristalleşme hızı için denklem (3.27)

$$I_p = RT_p^2 K_p (\alpha E)^{-1} \quad (3.35)$$

biçiminde tekrar yazılabilir. İfade, denklem (3.28)'de yerine konularak $I_p = 1$ elde edilir. Denklem (3.27) kullanılarak

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p RT_p^2 (0,37\alpha E)^{-1} \quad (3.36)$$

elde edilebilir. Bu sonuç da kinetik üssün hesaplanmasına imkân verir (Vazquez, 2000).

İzotermal olmayan deneylerde $\ln(T_p^2)/\alpha$ 'ya karşılık $1/T_p$ grafiğinin eğimi E/R değerini, eksenini kestiği nokta $\ln(E/R) - \ln k_0$ değerini verir. Avrami üsteli n birden fazla tarama tekniği kullanılarak elde edilebilir. Bunun için ilk önce, farklı hızlardaki kristalleşme piklerinden seçilen aynı sıcaklıklar için x değerleri bulunur. Bu değer, kısmi alanın tüm alana oranıyla hesaplanır. Daha sonra $\ln[-\ln(1-x)]$ 'ye karşılık $\ln \alpha$ grafiği çizilir. En yakın geçen doğrunun eğimi $-n$ değerini verir. (Xie ve Gao, 1998)

$$d \ln[-\ln(1-x)] / d \ln \alpha = -n \quad (3.37)$$

Literatürde yapılan daha önceki çalışmalardan n değerleri 1, 2, 3 ve 4 olabileceği anlaşılmıştır. Elde edilecek olan n değerleri farklı kristalleşme mekanizmalarına işaret etmektedir. n 'nin alabileceği değerlerin anlamları aşağıdaki gibidir:

Yüzeyden iç kısımlara doğru,

- $n = 4$; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutlu büyümeye,
- $n = 3$; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyümeye,
- $n = 2$; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyümeye,
- $n = 1$; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyümeye,

karşı geldiği bilinmektedir (Xie ve Gao, 1998).



4. KULLANILAN MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada Merck firmasından temin edilen CuO ve PbO bileşenleri kullanılmıştır.

4.1. Bakır Elementinin ve Oksitlerinin Özellikleri

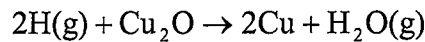
Bakır elementinin atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol'dür. Rengi kırmızımsı ve metal parlaklığındadır. Gümüşten sonra en iyi elektrik ve ısı iletkenliğe sahiptir. Bakır üretiminin önemli bir kısmı sülfür madenlerinden elde edilmesine rağmen demir madenlerinde de oldukça fazladır.

Bakır elementinin kristal yapısı kübiktir. Bakır örgülerinin sıralanmasında meydana gelen herhangi bir düzensizlik elektronların saçılmasına yol açtığından elektrik iletkenliğini düşürür. Bakır örgülerindeki safsızlıklar farklı atomik boyutlara sahip olduklarından yerel bölgelerin elastik olarak zorlanmalarına neden olurlar ve iletkenliği düşürürler. İkincil fazların bulunması da aynı etkiyi meydana getirir (Mills ve diğ., 1992a; Davis ve diğ., 1993).

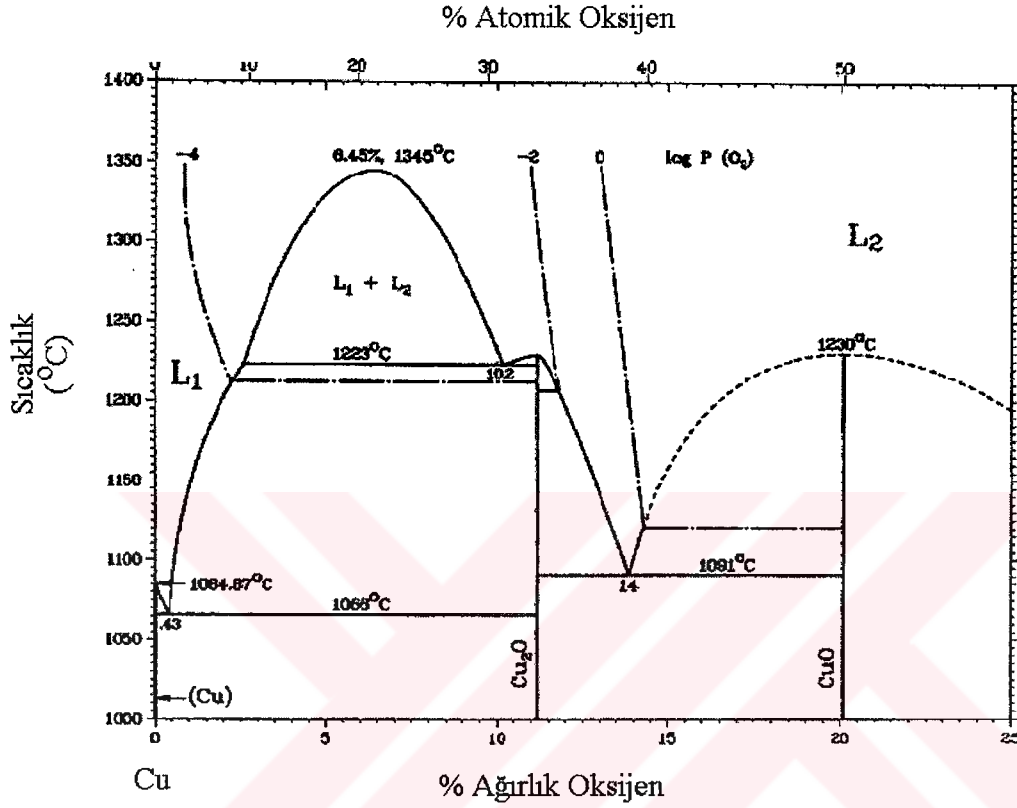
Bakır-oksijen sisteminin faz diyagramı şekil 4.1'de görülmektedir. Bakır soğutulurken ötektik reaksiyona uğrar. Bu esnada bakırca zengin katı çözelti (α) ve Cu₂O oluşur. Oksijenin katıhaldeki bakırın içinde çözünmesi oldukça düşüktür. Oksijenin ötektik tertibi %0,39'dur.

Külçe döküm durumlarında oksijen %0,39'dan daha az ise kristal yapı α ve ötektik katıdır. Tavlama sonra ötektik yapı özdeşliğini kaybeder ve oksitler malzeme içinde dağılmış yabancı maddeler olarak görülürler. Fakat mekanik özellikler üzerinde fazla etkisi yoktur.

Oksijen içeren bakır, 400°C'nin üzerine hidrojen içeren atmosfer içinde ısıtıldığında, hidrojen bakır içine hızlı bir şekilde yayılır. Aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Reaksiyon sonucu ortaya çıkan su molekülleri bir araya gelerek gaz cepçikleri şeklinde bulunur. Bu gaz cepçikleri bakır içinde çözünmezler ve gözenekli yapıdan bakırı terk ederler. Böylece zorlanma önemli ölçüde azalır.

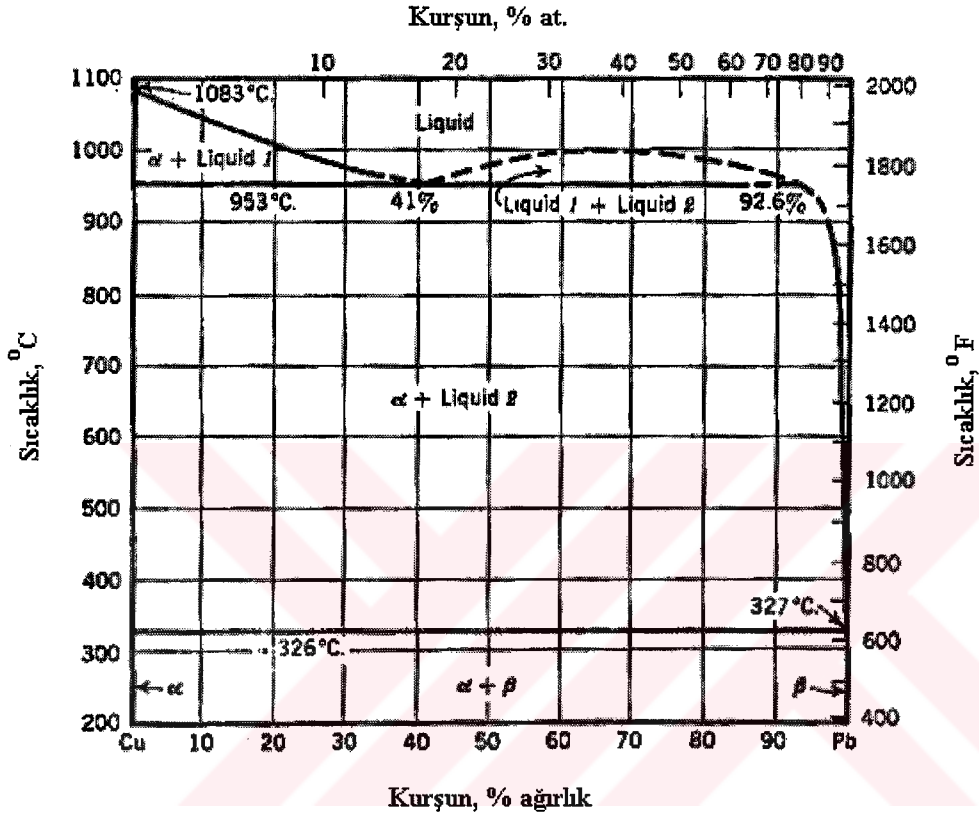


Şekil 4.1 Cu-O faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).

Bakır sıcak çalışılacaksa, kurşun ihtivası %0,005'den daha fazla olmamalıdır. Bakır kurşun faz diyagramı şekil 4.2'de görülmektedir.

Bakır ve kurşunun erime sıcaklıkları birbirlerinden oldukça farklıdır. %99,94 kurşun oranında bir ötektik mevcuttur. 326°C'den 955°C'ye kadar iki faz bölgesi bulunur. Kurşunun katı bakır içindeki çözünürlüğü %0,007 oranındadır. Kurşun bu değeri geçtiğinde 500-900°C arasındaki sıcak çalışmalarda alaşım iki fazlıdır. Bunun sonucu sıvı kurşun, α -bakır tane sınırları üzerlerinde film tabakası oluşturur. Kurşun oranı oda sıcaklığında %0,5 olursa tane sınırları boyunca yerleşir ve parçacıklar halinde ayrılırlar. %0,5-3 arasındaki oranlarda kurşun çok düzenli dağılım gösterirler. Donmanın tamam-

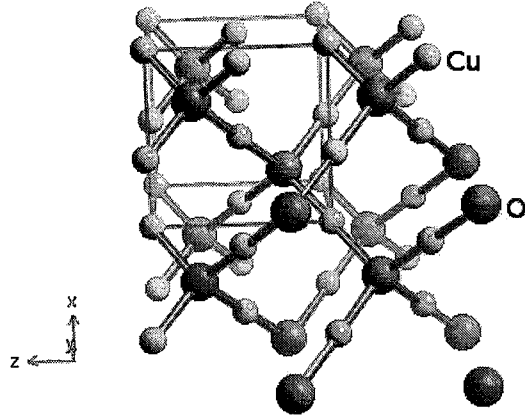
lanmasının ardından yapı esas olarak α yapısı üzerine kuruludur. %36 kadar Pb az miktarda monoötektik kompozisyondadır. Daha fazla soğutma altında α yapısı ve kurşunca zengin yapı oluşur (Mills ve diğ., 1992a; Davis ve diğ., 1993).



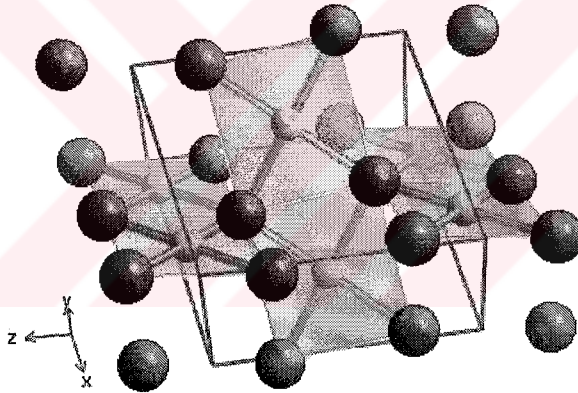
Şekil 4.2 Cu-Pb faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).

Bakır (I) oksit'in (Cu_2O) formül ağırlığı 143,01 g/mol, erime sıcaklığı 1230°C, yoğunluğu 6000 kg/m³'tür. Rengi kırmızı, sarı veya kahverengidir. %88,82 Cu, %11,18 O ihtiva eder. Cu_2O *kuprit* olarak isimlendirilir. Kristal sistemi kübiktir.

Bakır (II) oksit'in (CuO) formül ağırlığı 79,545 g/mol, erime sıcaklığı 1345°C, yoğunluğu 6310 kg/m³'tür. Rengi siyah veya kahverengi-siyahtır. %79,89 Cu, %20,11 O ihtiva eder. CuO *tenorite* olarak isimlendirilir. Kristal sistemi monoklinikdir.



Şekil 4.3 Cu_2O kristali (Winter, 2002).



Şekil 4.4 CuO kristali (Winter, 2002).

4.2. Kurşun Elementinin ve Oksitlerinin Özellikleri

Kurşun mavimsi beyaz renkte parlak bir metaldir. Çok yumuşak, kolay ezilebilen, kolay kopartılabilen ve elektrik iletkenliği zayıf olan bir malzemedir. Korozyona karşı oldukça dirençlidir. Havayla temas ettiğinde yüzeyi kararır. Atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol'dür. Kristal sistemi heksagonaldır.

Kurşun elementi birçok oksit oluşturur. Bunlar α -PbO, β -PbO, PbO₂, Pb₃O₄, Pb₂O₃, Pb₅O₈, Pb₁₂O₁₉'dur.

Kurşun monoksit (PbO), formül ağırlığı 223,21 g/mol'dür. Tetragonal kırmızı kristaller ve orthorombik kristaller olmak üzere iki yapıda bulunur. Kırmızı α - PbO *litharge* olarak isimlendirilir ve yoğunluğu 9320 kg/m³'tür. Oda sıcaklığında kararlıdır. Sarı β - PbO *massicot* olarak isimlendirilir ve yoğunluğu 9665 kg/m³'tür. %92,83 Pb, %7,17 O ihtiva eder. 300°C'de kararlıdır. 886°C'nin üzerinde erir. Bütün asitlerle etkilendir.

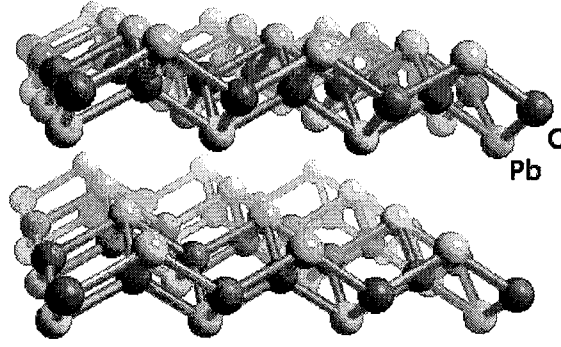
Tetragonal kurşun monoksit, iyonik kurşun dioksitlerin aksine kovalent olarak görülür. Kurşun atomları dikkate değer biçimde herbirinin etrafında dört oksijen olacak şekilde düzenlenmiştir. Kristal içindeki düzende oksijen atomları iki kurşun katmanı arasında yer alır. Şekil 4.5'te PbO kristali görülmektedir.

Kurşun monoksitin orthorombik yapısının henüz tam bilinmemesine rağmen burada da kurşun atomları katmanlar içindedir. Katmanlar arasında bağ yapıları henüz kesinlik kazanmamıştır.

Kurşun monoksitin elde edilmesinde dört yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

- i) Kurşun kısmi olarak oksitlenir ve öğütülerek toz haline getirilir. Daha sonra oksitlenmenin tamamlanması için fırın içinde 600°C'de bekletilir.
- ii) Parçacık kurşun oksitlenir ve fırın içinde karıştırılarak fırınlanır.
- iii) Eritilmiş kurşun fırın içinde 1000°C'de bekletilir eritilmiş litharge üretilir.
- iv) Eritilmiş kurşun 500°C'de alevle atomize edilir. Kuvvetlice yanarak gaz litharge elde edilir.

Yukarıdaki bütün metotlarda oluşacak olan Pb₃O₄'ten kaçınmak için ürünler 300°C'nin altına hızlı bir şekilde soğutulur. Süblime litharge yani gaz litharge 0,25-0,5 mikron yarı çapta oldukça ince parçacık büyüklüğüne sahiptir ve üretildiği andan itibaren kullanıma hazırdır. Diğer yöntemlerle elde edilen litharge kullanılacak parçacık büyüklüklerine göre 1,5-8 mikron yarıçapında öğütülür. Kurşun monoksitin en çok kullanıldığı yerlerden bazıları akü ve cam yapımıdır. Ayrıca plastik ve kavuuk yapımında, benzinden sülfürün atılmasında, camların ve seramiklerin sırlanmasında kullanılır.



Şekil 4.5 PbO (litharge) kristali (Winter, 2002).

Tri-Kurşun tetroksit (kırmızı kurşun, minium), Pb_3O_4 'ün formül ağırlığı 685,63 g/mol, erime sıcaklığı 830°C , yoğunluğu 8300 kg/m^3 'tür. %90,67 Pb, 9,33 O ihtiva eder. Kristal sistemi tetragonalıdır. Muhtemelen zıt kenarlarını paylaşan $Pb^{IV}O_6$ octohedra zincir yapısını oluşturur. Zincirler Pb^{II} atomlarıyla oksijen atomlarının oluşturduğu pramid yapı tarafından birbirlerine bağlanmışlardır. Pb_3O_4 suda çözünmez. Sulu asetik asitte çözünürler. Mineral asitler tarafından ayrıştırılırlar. Şekil 4.6'da Pb_3O_4 kristali görülmektedir.



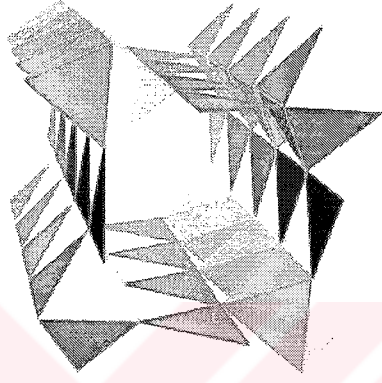
Bazı minerallerin amonyum tuzları benzer şekilde Pb_3O_4 ile reaksiyona girer. Hava ortamında 550°C civarına ısıtıldığında ve klorinle kurşun dioksit oluşturmak için okside edildiğinde Pb_3O_4 'den oksijen salınır.

Kırmızı kurşundan kurşun monoksit elde etmek için hava ortamında $400-500^\circ\text{C}$ civarlarında ısıtılır.

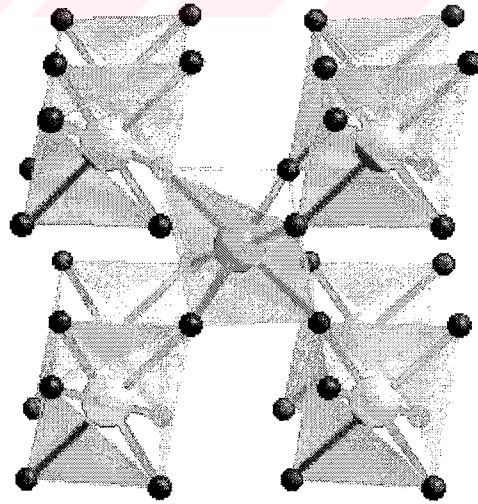
Di-kurşun trioksit Pb_2O_3 'ün formül ağırlığı 462,44 g/mol, yoğunluğu 10000 kg/m^3 , erime sıcaklığı 530°C 'dir. 530°C 'de Pb_3O_4 'e bozunur. Pb_2O_3 300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kurşun dioksitin bozunması yoluyla siyah monoklinik kristaller biçiminde oluşur.

Kurşun dioksit (plattnerite), kurşun (IV) oksit, PbO_2 'nin formül ağırlığı 239,21 g/mol, kahverengiden siyaha kadar ve kırmızı renge sahiptir, yoğunluğu 9640 kg/m^3 'tür.

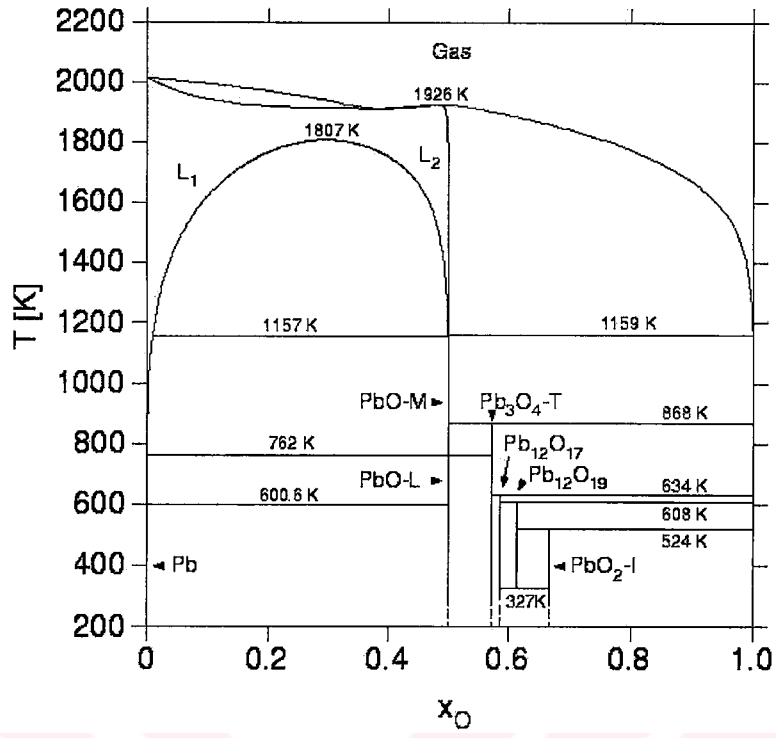
%86,62 Pb, %13,38 O ihtiva eder. PbO_2 kristali şekil 4.7’de görülmektedir. 300°C ve üzerine ısıtıldığında oksijen salarak daha düşük oksitlere bozunur (Pb_3O_4). Kristal yapısı genelde tetragonaldır. Orthorombik ve kübik yapılarda da bulunabilir. Asetik asit ve amonyum asetatta yavaşça çözünür. Nitrik asit ve hidrojen peroksit karışımında hızlı bir şekilde çözünür (Morsi, 1970; Greenwood ve Earnshaw, 1997; Cotton ve diğ., 1999). Pb-O sisteminin faz diyagramı şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.6 Pb_3O_4 kristali (Winter, 2002).



Şekil 4.7 PbO_2 kristali (Winter, 2002).



Şekil 4.8 Pb-O faz diyagramı (Mills ve diğ., 1993b).

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Cam-Seramik Malzemelerin Hazırlanışı

%33 CuO ve %67 PbO mol oranları kullanılarak CuO-PbO camı elde edildi. Belirlenen oranlarda toz halindeki malzemeler 6 saat karıştırılarak homojen hale getirildi. Mümkün olduğu kadar homojen hale getirilen karışım 6 ton yüksek basınç altında 1,5 cm çapında küçük tabletler haline getirildi.

Tabletler alümina pota içinde 1050-1150 °C'de 20 dakika boyunca eriyik halde bırakıldı. Fırından alınan malzemeler daha sonra farklı hızlı soğutma işlemlerine maruz bırakıldı. Bir kısım malzeme sıvı azot sıcaklığına, bir kısım malzeme ise buzlu su sıcaklığına soğutuldu. Değişik soğutma işlemlerinde her iki malzemeye de aynı yöntem uygulanmıştır. Eritilen tabletler sıvı azotla temas halindeki metal levha üzerine dökülerek sıvı azot içine alındı. Aynı işlem buzlu su sıcaklığına soğutulan numuneler için de uygulandı. Daha sonra numuneler toz haline getirildi. Sıvı azotta elde edilen malzemenin bir kısmı 50MRAD Co-60 γ radyasyonuna tutuldu. Diğer kısmı gruplara ayrılarak ısıtıl işlem uygulandı. Numuneler 4°C/dk hızla 240°C, 280°C, 300°C, 350°C, 430°C ve 460°C sıcaklıklara ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıklarda 3 saat bekletildi. Buzlu su sıcaklığına soğutulan malzemeye herhangi bir işlem uygulanmadı.

Numunelerin özelliklerinin araştırılmasında x-ışını difraksiyonu, DSC ölçümleri, optik mikroskop fotoğrafları kullanılmıştır.

5.2. X-ışını Difraksiyonu Ölçümleri

Sıvı azot sıcaklığına ani soğutulan malzemenin camsı yapıda olup olmadığının anlaşılması, uygulanan ısıtıl işleme göre difraksiyon piklerindeki değişimlerin ve camdaki yapıların belirlenmesi amacıyla malzemelerin x-ışını toz difraksiyonu alındı. İlk difraksiyon ölçümü herhangi bir işlem uygulanmamış numunede camsı yapının elde edildiğinden emin olmak için gerçekleştirildi. Daha sonra 240°C, 300°C, ve 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanan numunelerin x-ışını difraksiyonu ölçümleri yapılmıştır. Malzemele- rin x-ışını difraksiyonları Co hedefli 1,7902Å dalgaboyunda Philips XRD cihazında Ortadoğu Teknik Üniversitesinde alındı.

5.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri

DSC ölçümleri, ANAEM Karakterizasyon Laboratuvarında TA Instruments DSC 2010 analiz cihazında ve azot gazı ortamında yapılmıştır. Değerlendirmelerde JMAK yaklaşımı kullanılmıştır. Numunelerin DSC ölçümleri,

- Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında,
- 3 saat boyunca hava ortamında 240°C, 280°C, 300°C, 350°C, 430°C ve 460°C'de ısıtma işlemi görmüş numunelerin 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında,
- Co-60 γ -kaynağında 50 MRAD doza maruz bırakılan numunenin 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında,
- Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında,

yapılmıştır.

5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümü

Kütle değişiminin kontrolü için azot ortamında ısıtma işlemi görmemiş malzemenin 20°C/dk ısıtma hızında, TGA ölçümü Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kömür Laboratuvarında DuPont 2000 TGA cihazında gerçekleştirilmiştir.

5.5. Optik Mikroskobu Gözlemleri

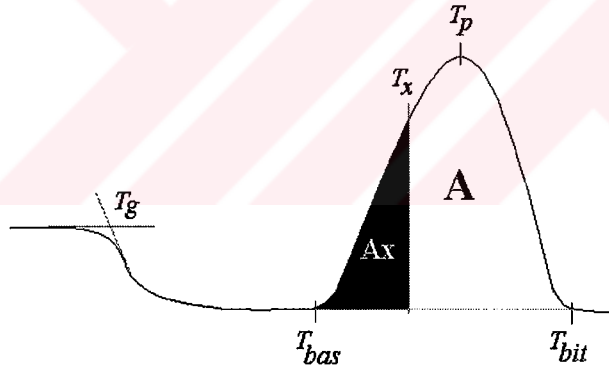
Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş CuO-PbO camının toz haline getirilip preslenerek tablet haline getirilen numuneye 850°C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış ve Olympus marka optik mikroskobu ile yüzey fotoğrafları elde edilmiştir.

5.6. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Gruplara ayrılmış numuneler için 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında alınan DSC ölçümlerinin değerlendirmeleri aşağıda açıklanan biçimde yapılmıştır:

- a) Değişik ısıtma hızlarında DSC grafikleri çizilmiştir. Açıklama amacıyla $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı uygulanmış grafikler üzerinde önemli noktalar bir defaya mahsus olarak gösterilmiştir.
- b) Her bir DSC grafiği için cam geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.
- c) Numaralandırılan her bir pikin tepe noktası bulunmuştur.
- d) Numaralandırılan her bir pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir.
- e) Her bir pikte hesaplamalar için aynı kısmi sıcaklık seçilmiştir.
- f) Her bir grupta yer alan DSC grafiklerinde numaralandırılmış her bir pik ve seçilen sıcaklığa karşı gelen kısmi alanlar hesaplanmıştır.
- g) Her bir grup için seçilen kısmi sıcaklık değerinde reaksiyona giren oran, aktivasyon enerjisi, frekans faktörü, reaksiyon hızı ve Avrami üsteli hesaplanmıştır.

DSC grafiklerinin değerlendirilmesinde kullanılan ifadeler şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Temsili DSC grafiği üzerinde belirlenen değerlerin gösterimi.

Şekil 5.1’de T_g : cam geçiş sıcaklığını; T_{bas} : pikin başlangıç sıcaklığını; T_{bit} : pikin bitiş sıcaklığını; T_p : pikin tepe noktası sıcaklığını; T_x : kısmi sıcaklığını; A_x : pikin kısmi alanını; A : pikin tüm alanını temsil etmektedir. Reaksiyona giren oran

$$x = \frac{A_x}{A} \quad (5.1)$$

ifadesi ile hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisi E , $\ln(T_p^2)/\alpha$ 'ya karşılık $1/T_p$ grafiğinin eğiminden, frekans faktörü k_0 ise bu doğrunun y-eksenini kestiği noktanın x-ekseninden olan mesafenin $\ln(E/R) - \ln k_0$ değerine karşılık gelmesinden faydalanarak hesaplanmıştır. Grafikler üzerinde belirtilen $y = mx + b$ yapısındaki denklemler en yakın geçen doğrunun denklemleridir. Aynı şekilde düzeltme faktörü r^2 ile, aktivasyon enerjisi E ile, frekans faktörü k_0 ile ifade edilmişlerdir.

Avrami üsteli n 'nin elde edilebilmesi için $\ln[-\ln(1-x)]$ 'ye karşılık $\ln \alpha$ grafiği çizilmiştir. Grafik üzerinde en yakın geçen doğrunun denklemi $y = mx + b$ biçiminde belirtilmiştir. Bu doğrunun eğimi $-n$ değerini verir.

Grafik çizimlerinden ve değerlerin belirlenmesinden sonra T_p , E , n , k_0 ve k değerleri tablolar halinde verilmiştir.

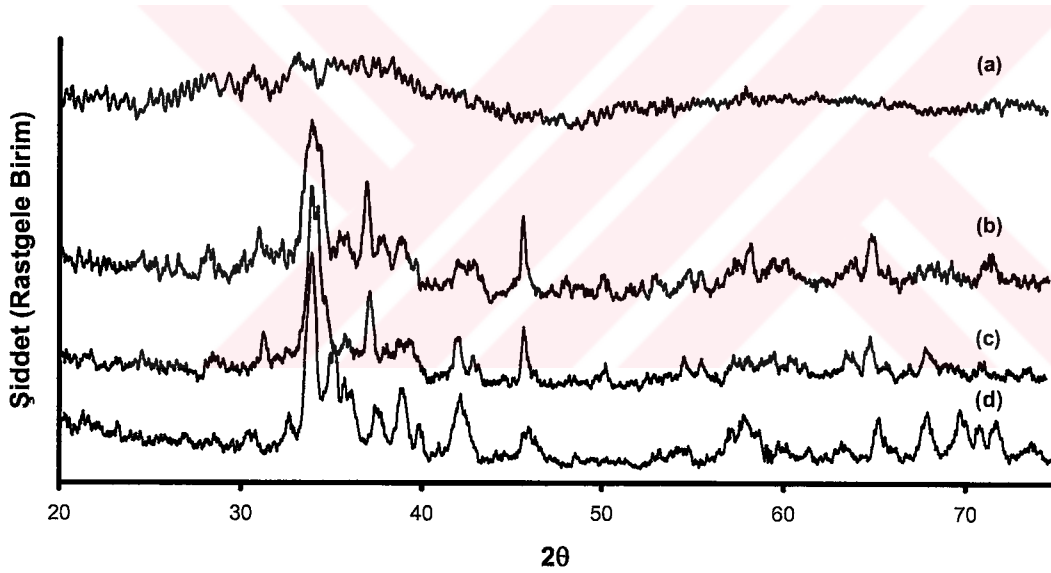
DSC ölçümlerinin analizlerinde Microsoft Visual C++ programlama diliyle geliştirilen analiz programıyla yapılmıştır (Selçuk ve diğ., 2001).

6. SONUÇLAR

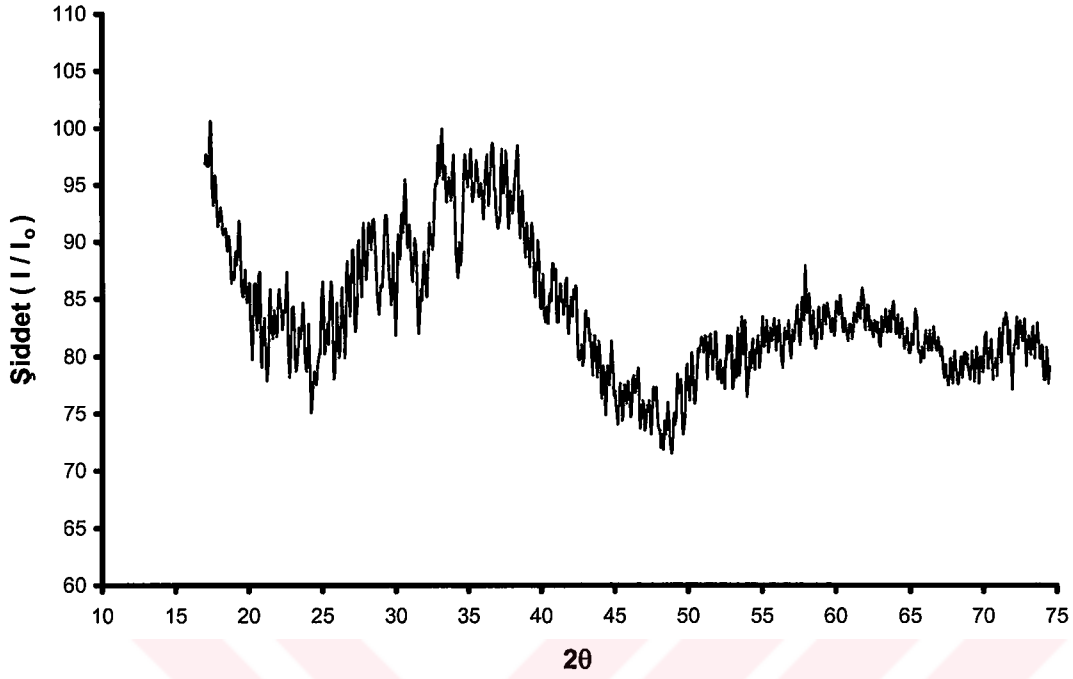
5. bölümün içinde anlatıldığı biçimde malzemeler hazırlandıktan sonra numunelerin x-ışını toz difraksiyonu, optik mikroskop fotoğrafları ve DSC spektrumları alınmıştır.

6.1. X-ışını Difraksiyonu Sonuçları

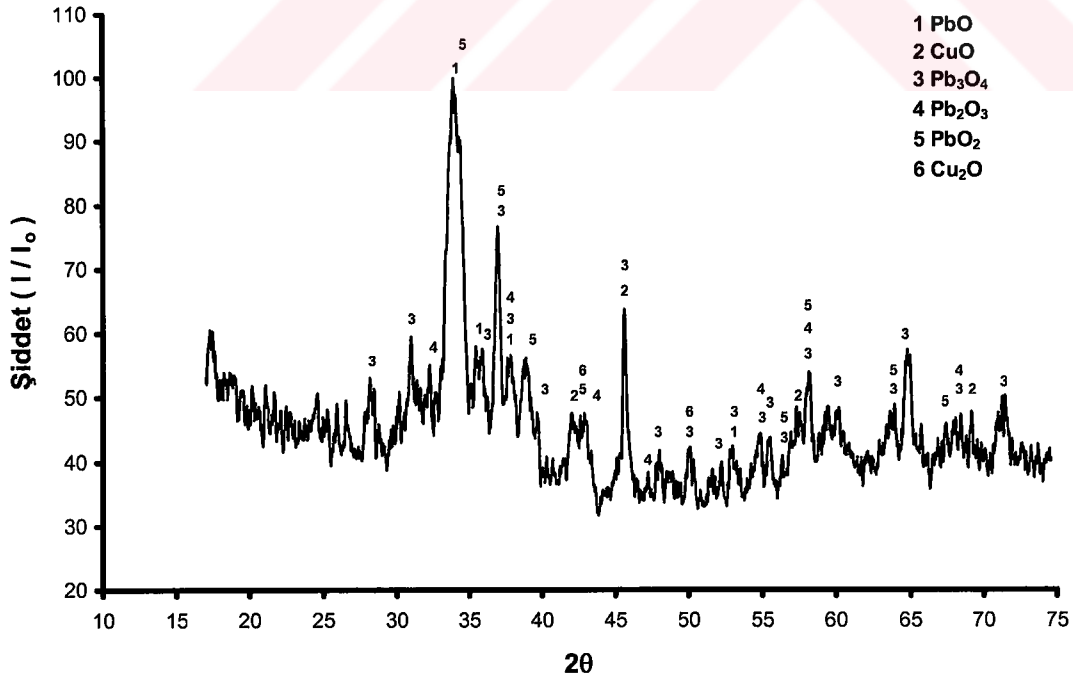
Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş numunenin x-ışını difraksiyon eğrisi şekil 6.1’de görülmektedir. Aynı şekil üzerinde 240°C, 300°C ve 430°C’de 3 saat ısıtılma maruz kalmış numunelerin de difraksiyon eğrileri gösterilmiştir. İlave olarak her bir grafik ayrı ayrı şekil 6.2, şekil 6.3, şekil 6.4 ve şekil 6.5’te verilmiştir.



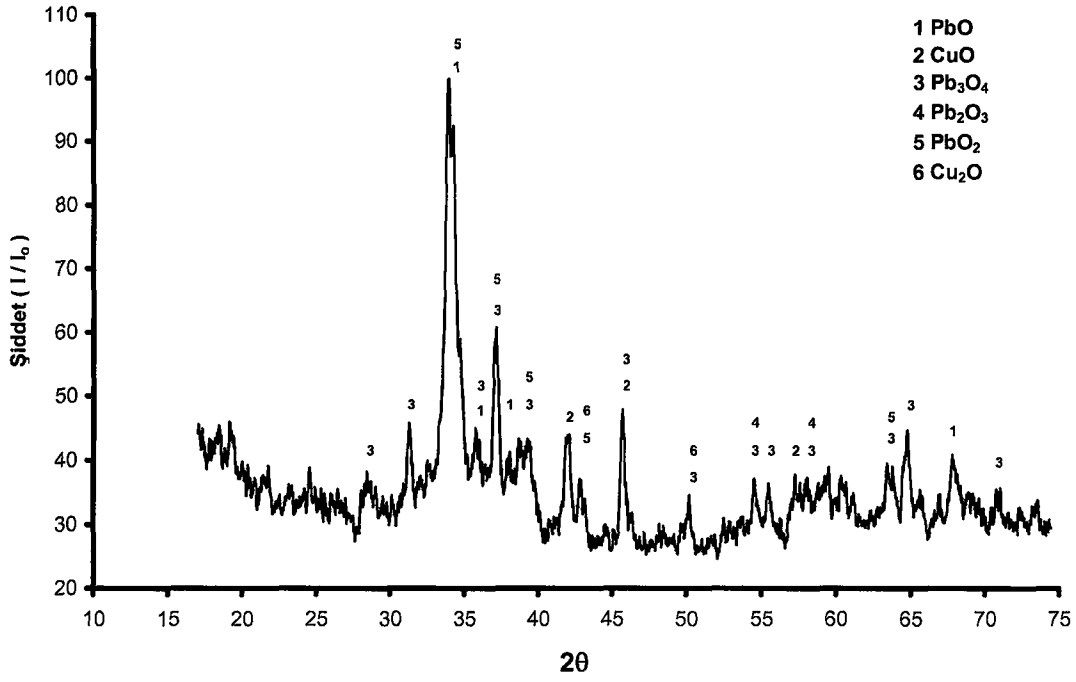
Şekil 6.1 Çeşitli numunelerin X-ışını difraksiyon eğrileri. (a) ısıtılma işlem görmemiş malzeme, (b) 240°C’de 3 saat ısıtılma işlem görmüş malzeme, (c) 300°C’de 3 saat ısıtılma işlem uygulanmış, (d) 430°C’de 3 saat ısıtılma işlem uygulanmış.



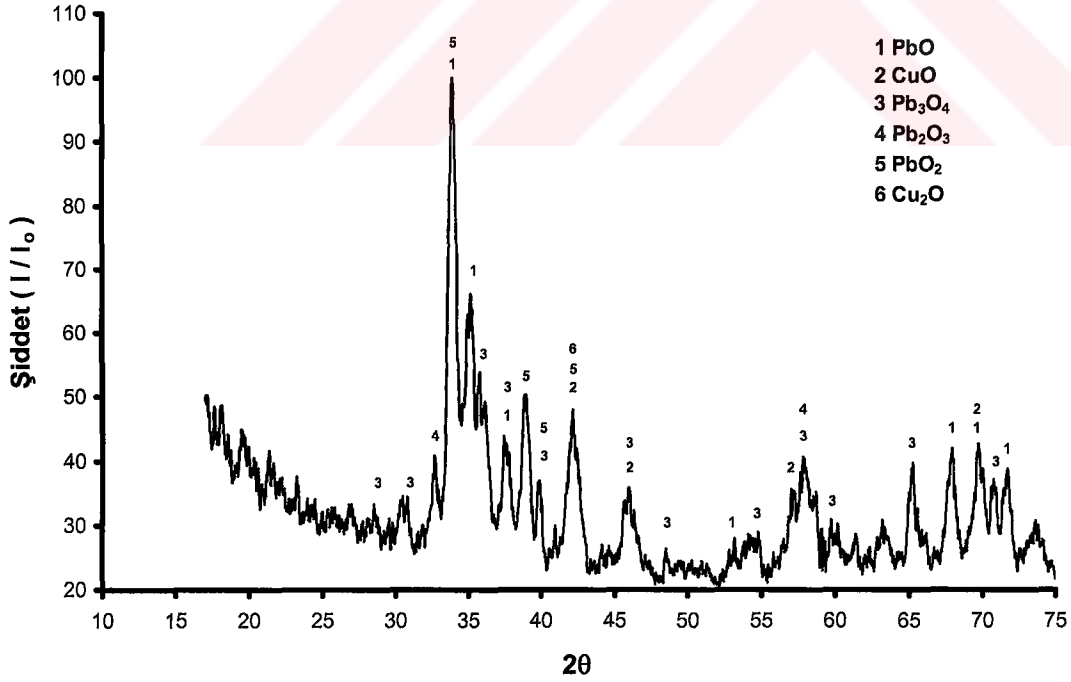
Şekil 6.2 Işıl işlem uygulanmamış numunenin x-ışını difraksiyon eğrisi.



Şekil 6.3 240°C'de 3 saat hava ortamında ısıtılmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.



Şekil 6.4 300°C'de 3 saat hava ortamında ısıtılmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.



Şekil 6.5 430°C'de 3 saat hava ortamında ısıtılmış numunenin x-ışını difraksiyon pikleri.

Bu grafiklerden tavlama öncesinde camsı yapının, ısıtıl işlemlerden sonra da camsı yapı üzerinde kristalleşmelerin ortaya çıktığı görülmektedir.

Isıl işlem uygulanmayan numunenin difraksiyon eğrisi şekil 6.2’de verilmiştir. Herhangi bir kristal piki görülmemektedir.

Şekil 6.3’ten de görüldüğü gibi 240°C’de 3 saat hava ortamında tavlanan numunenin pikleri geniştir ve taban çizgisi belli bir seviyeye oturmamıştır. Taban çizgisindeki değişimler kristal piklerinin camsı yapı üzerinde oluşmaya başladığını göstermektedir.

Şekil 6.4, 300°C’de 3 saat hava ortamında ısıtıl işlem uygulanmış malzemenin difraksiyon örneğidir. Burada da taban çizgisi belli bir seviyeye yerleşmemiştir. Taban çizgisindeki değişimler hala camsı yapının olduğunu ve bu yapının üzerinde kısmen kristal yapılar oluşmaya başladığını gösterir. Pikler biraz daha belirginleşmişlerdir.

Şekil 6.5, 430°C’de 3 saat hava ortamında ısıtıl işlem uygulanmış malzemenin difraksiyon örneğidir. Bu difraksiyonun taban çizgisi diğerlerine nispeten daha kararlı duruma yaklaşmıştır. Fakat tamamen belli bir seviyeye yerleşmemiştir. Pikler diğer difraksiyon piklerine göre daha keskin ve belirgindirler. Burada da karışık kristal yapılar bulunmaktadır.

6.2. Termal Analiz Sonuçları

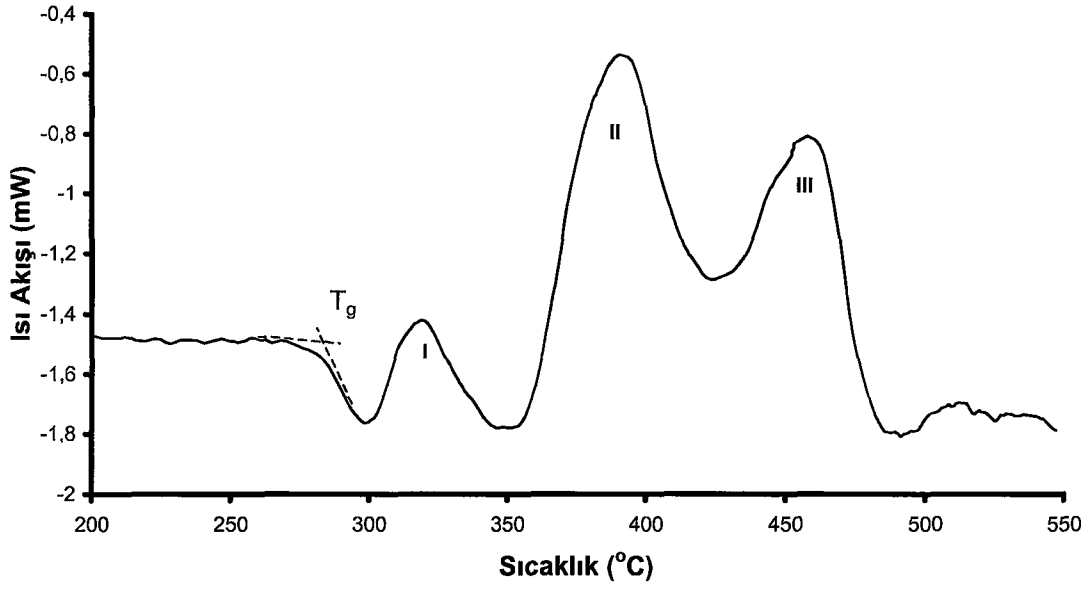
Aşağıda listesi verilmiş numune gruplarının 4cm³/dk hızında azot ortamında ve alüminyum potalarda DSC ölçümleri 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ısıtma hızlarında yapılmış ve elde edilen piklere ait reaksiyon kinetikleri hesaplanmıştır.

- a) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş numune
- b) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 240°C’de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune
- c) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 280°C’de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune

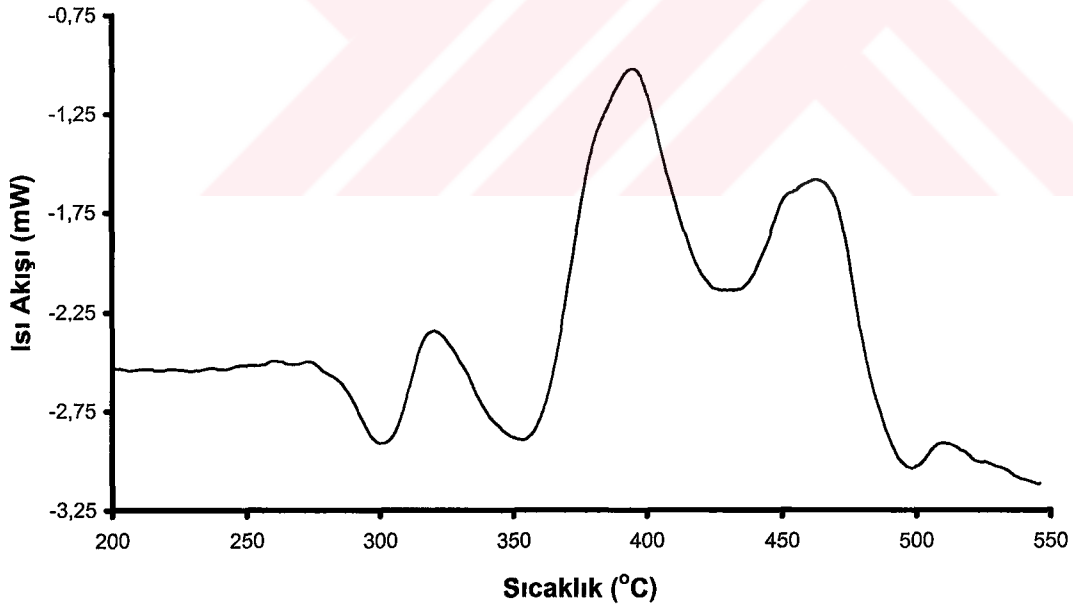
- d) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş 300°C 'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune
- e) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 350°C 'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune
- f) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 430°C 'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune
- g) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 460°C 'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune
- h) Buzlu su sıcaklığına hızlı soğutulmuş numune
- i) Sıvı azot sıcaklığına hızlı soğutulmuş, 50MRAD Co-60 γ radyasyonuna tutulmuş numune

İzotermal olmayan deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde JMAK yaklaşımı kullanılmıştır. Bunun için, bölüm 3.3'te İzotermal Olmayan Davranışta Kristalleşme Hızı başlığı altında anlatıldığı gibi aktivasyon enerjisi E , avrami üsteli n , frekans faktörü k_0 hesaplanmıştır.

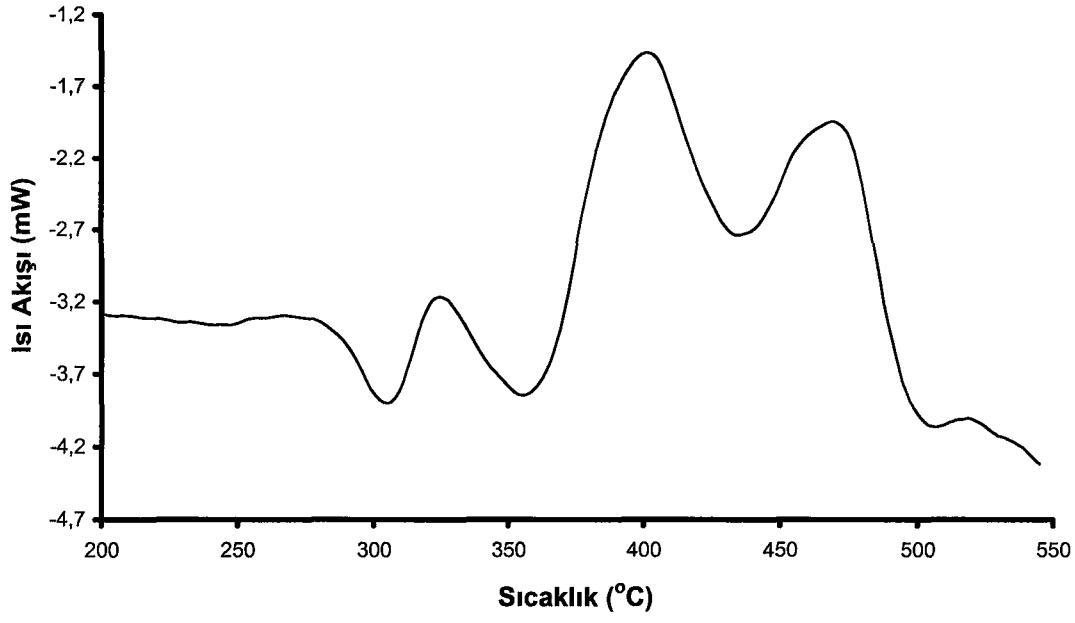
Dönüşüme uğrayan hacim oranını bulmak için bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bu program yardımıyla pik sıcaklıkları, pik altındaki alan, entalpi ($-\Delta H$) gibi kinetik faktörler belirlenmiştir. DSC pik yapıları üzerindeki muhtemel yorumlar, bölüm 4'teki bilgilerden ve x-ışını difraksiyonlarından elde edilen bilgilerden faydalanarak yapılmıştır.



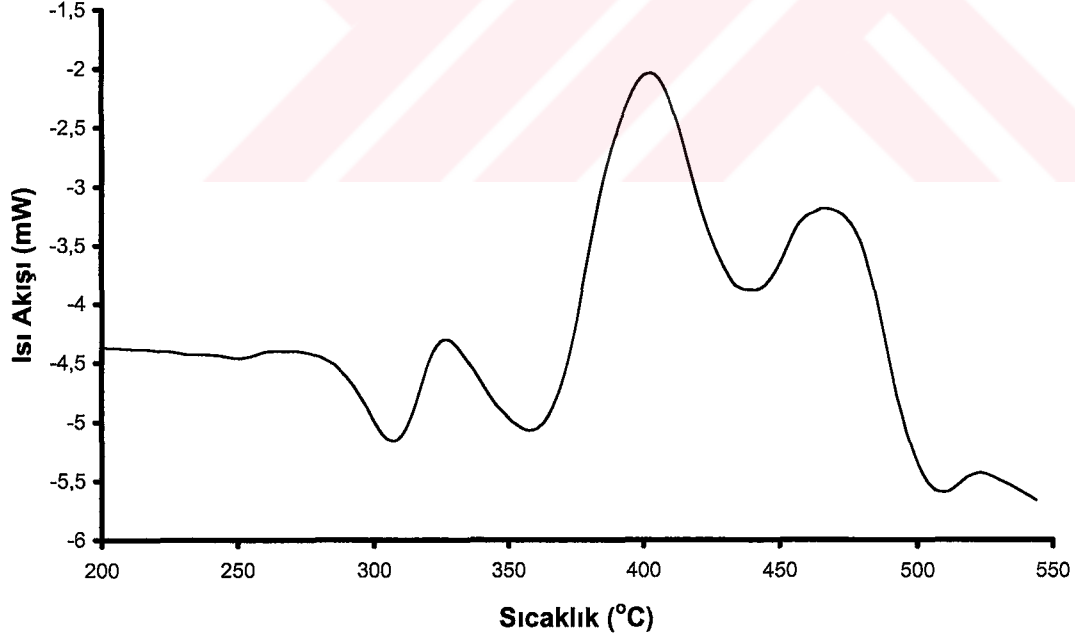
Şekil 6.6 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.7 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.8 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.9 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.1 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	32,5	283,78
15 °C/dk	32,5	287,57
20 °C/dk	32,9	292,35
25 °C/dk	32,6	293,94

Tablo 6.2 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

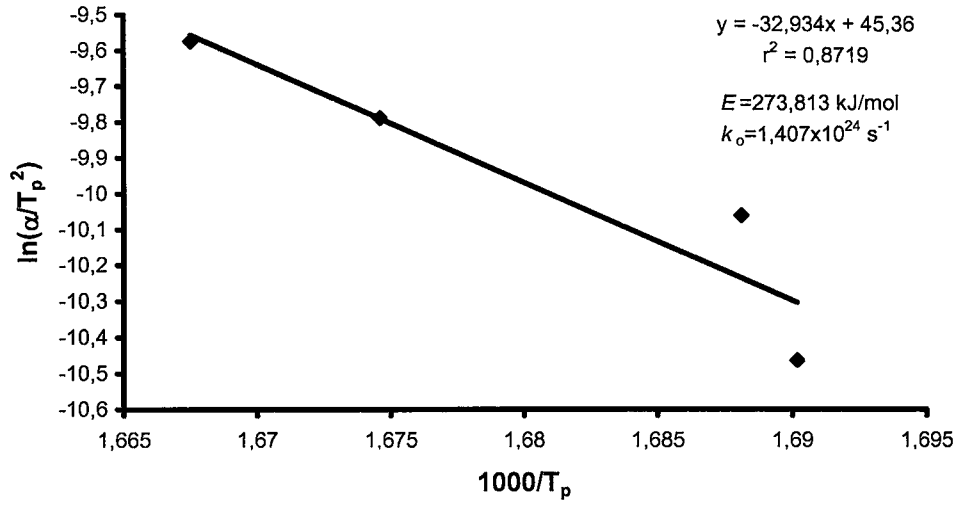
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	298,04	348,03	315	318,66	0,314	1,56
15 °C/dk	301,41	353,40	315	319,38	0,183	1,74
20 °C/dk	304,97	355,82	315	324,16	0,072	1,71
25 °C/dk	307,39	357,60	315	326,70	0,033	1,62

Tablo 6.3 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

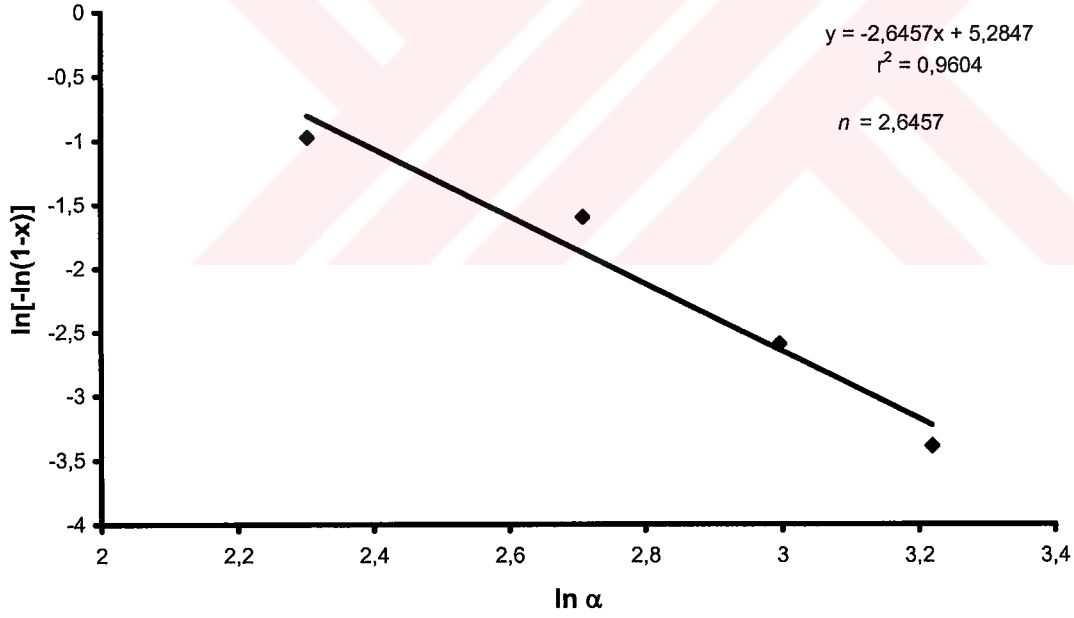
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	355,07	424,57	385	388,71	0,347	9,65
15 °C/dk	353,40	431,87	385	392,68	0,279	10,56
20 °C/dk	355,82	435,21	385	398,98	0,191	10,78
25 °C/dk	357,60	441,28	385	400,31	0,149	11,09

Tablo 6.4 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.

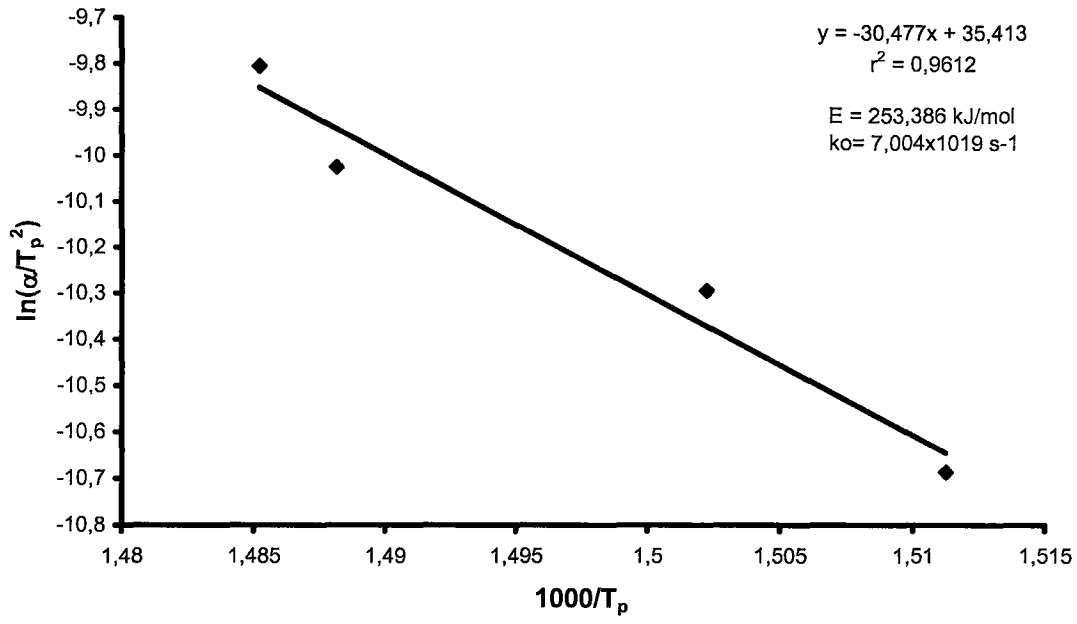
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	424,57	482,16	460	459,99	0,70	6,71
15 °C/dk	431,87	489,90	460	465,65	0,55	6,64
20 °C/dk	435,21	497,37	460	471,73	0,43	7,74
25 °C/dk	441,28	496,12	460	472,51	0,36	5,99



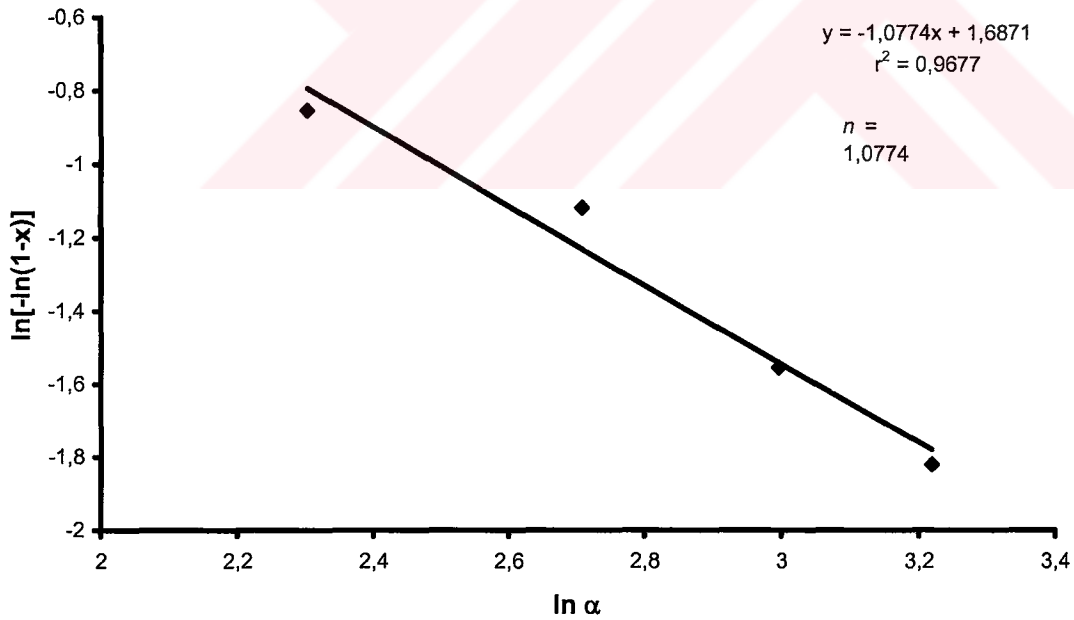
Şekil 6.10 Isıl işlem uygulanmamış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



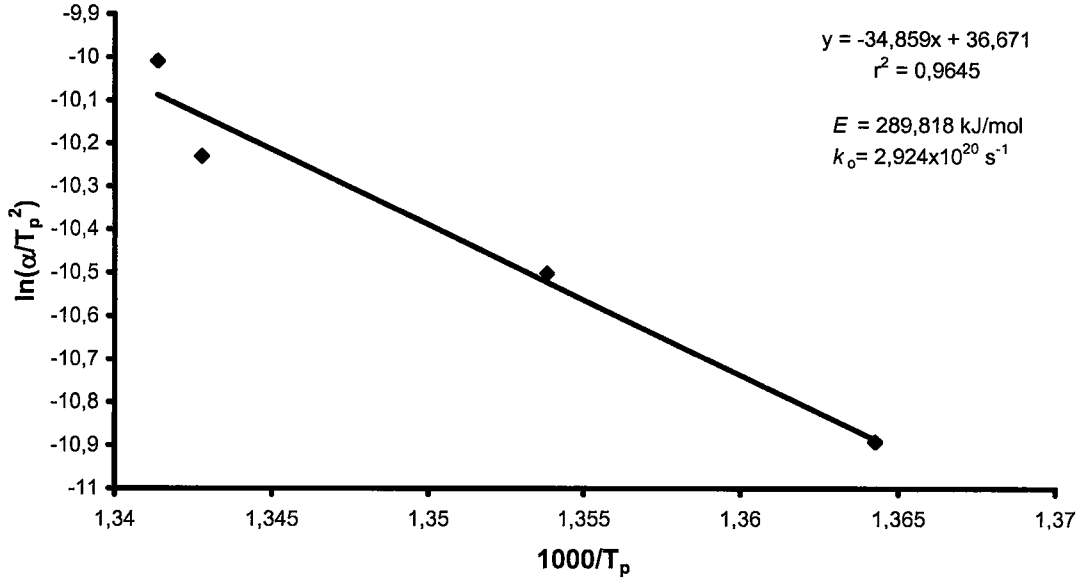
Şekil 6.11 Isıl işlem uygulanmamış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



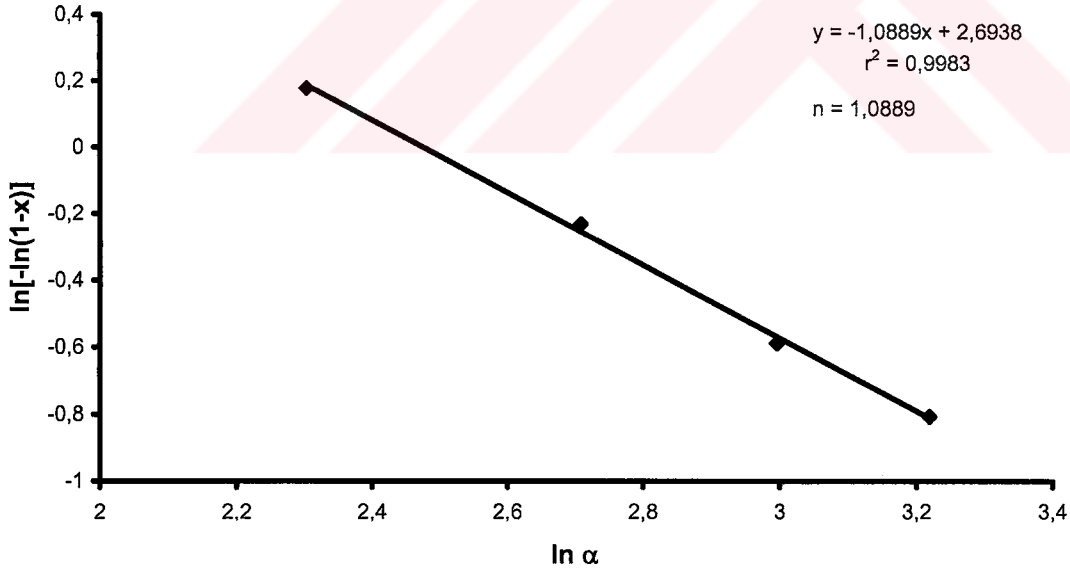
Şekil 6.12 Isıl işlem uygulanmamış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



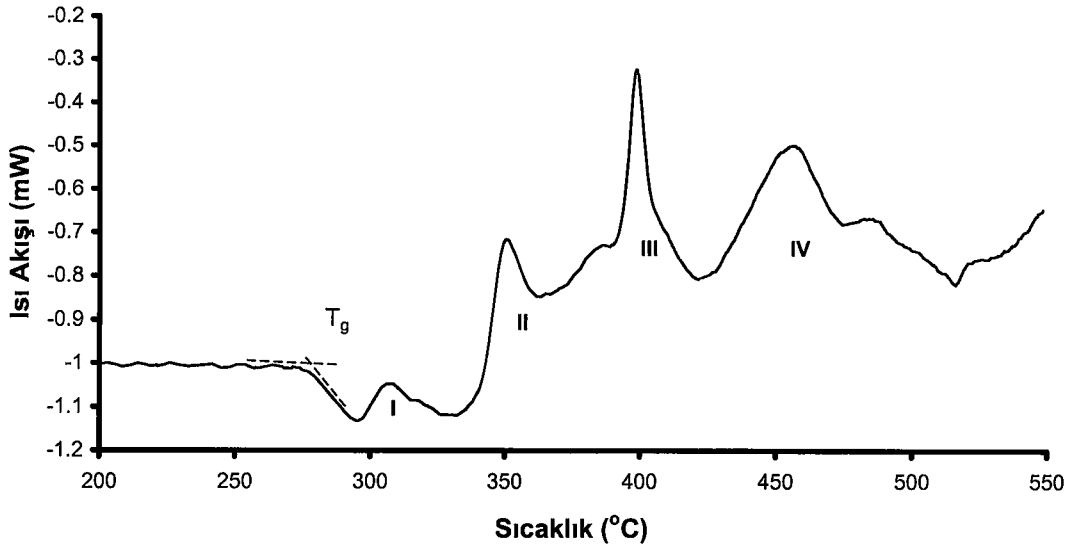
Şekil 6.13 Isıl işlem uygulanmamış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



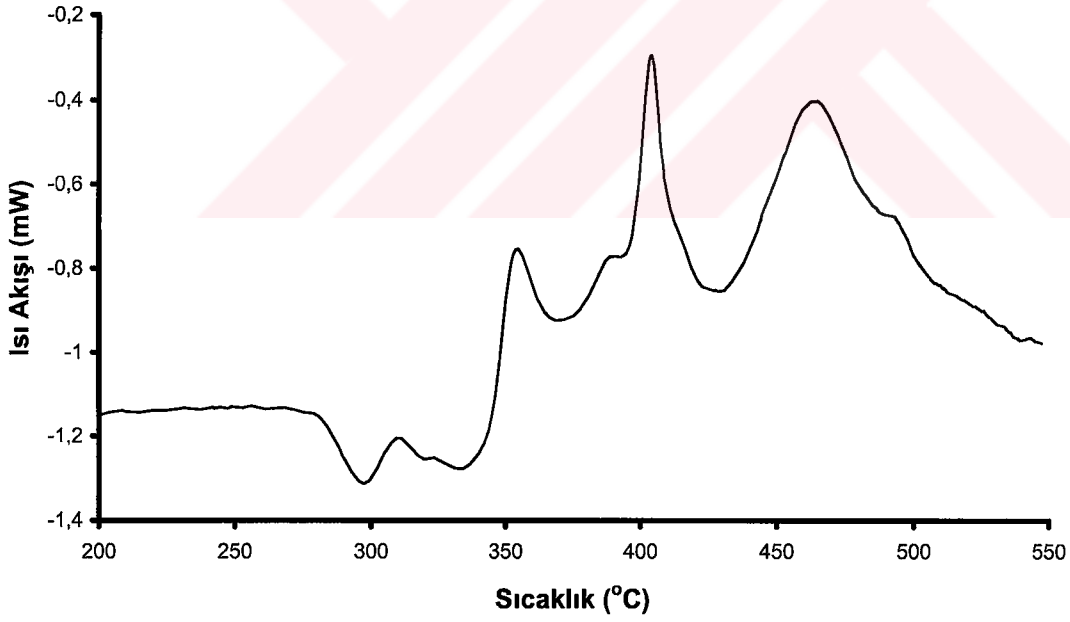
Şekil 6.14 Isıl işlem uygulanmamış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



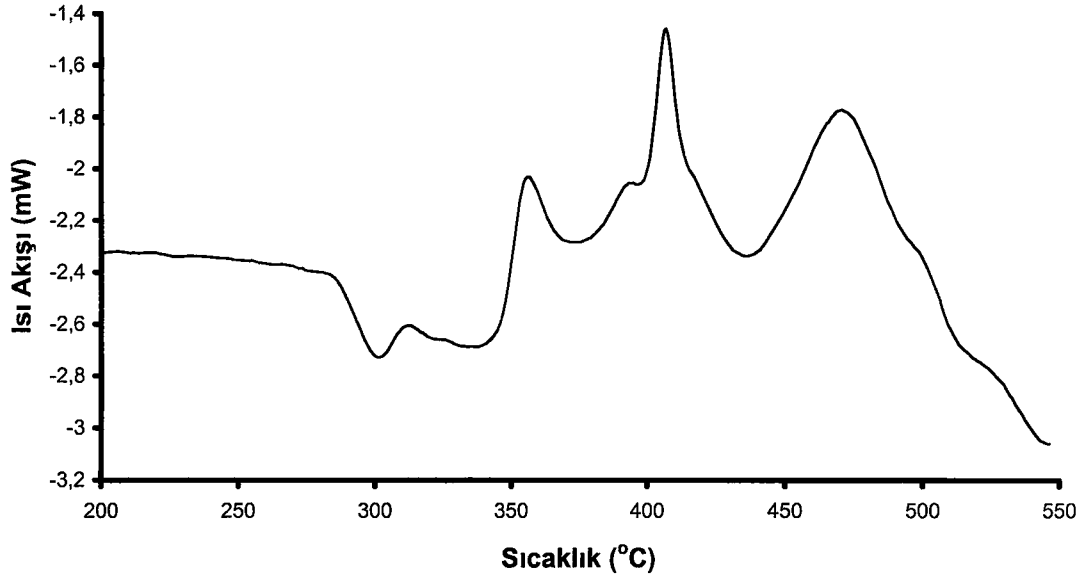
Şekil 6.15 Isıl işlem uygulanmamış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



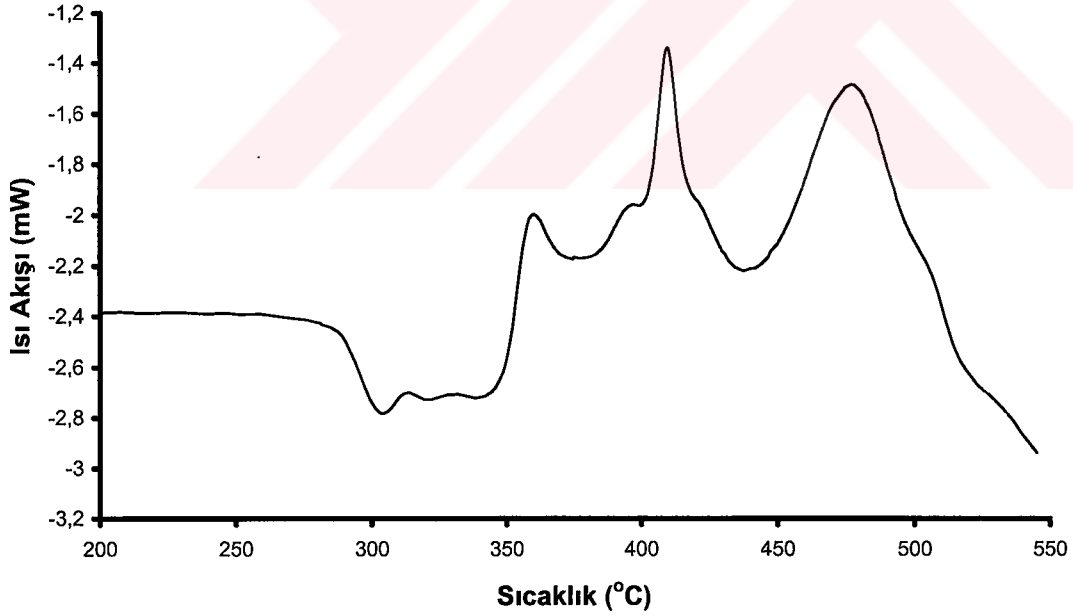
Şekil 6.16 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtılma uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.17 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtılma uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.18 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.19 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.5 240°C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	17,4	276,59
15 °C/dk	17,3	281,47
20 °C/dk	17,0	286,02
25 °C/dk	17,6	288,32

Tablo 6.6 240°C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	295,17	329,30	313,50	306,02	0,659	0,53
15 °C/dk	297,61	334,12	313,50	309,64	0,474	0,51
20 °C/dk	301,15	331,52	313,50	311,36	0,386	0,39
25 °C/dk	304,35	338,45	313,50	313,74	0,193	0,29

Tablo 6.7 240°C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

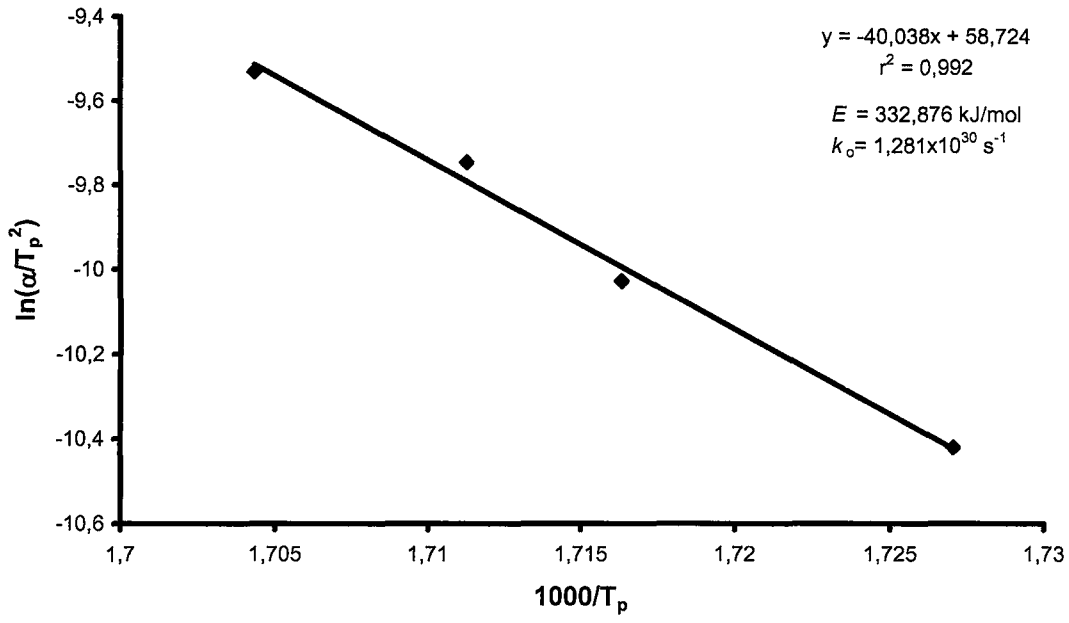
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	337,97	363,31	351,35	350,29	0,431	2,42
15 °C/dk	340,17	371,63	351,35	354,72	0,216	2,74
20 °C/dk	343,04	375,33	351,35	356,70	0,122	2,63
25 °C/dk	346,33	377,06	351,35	360,04	0,053	2,37

Tablo 6.8 240°C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.

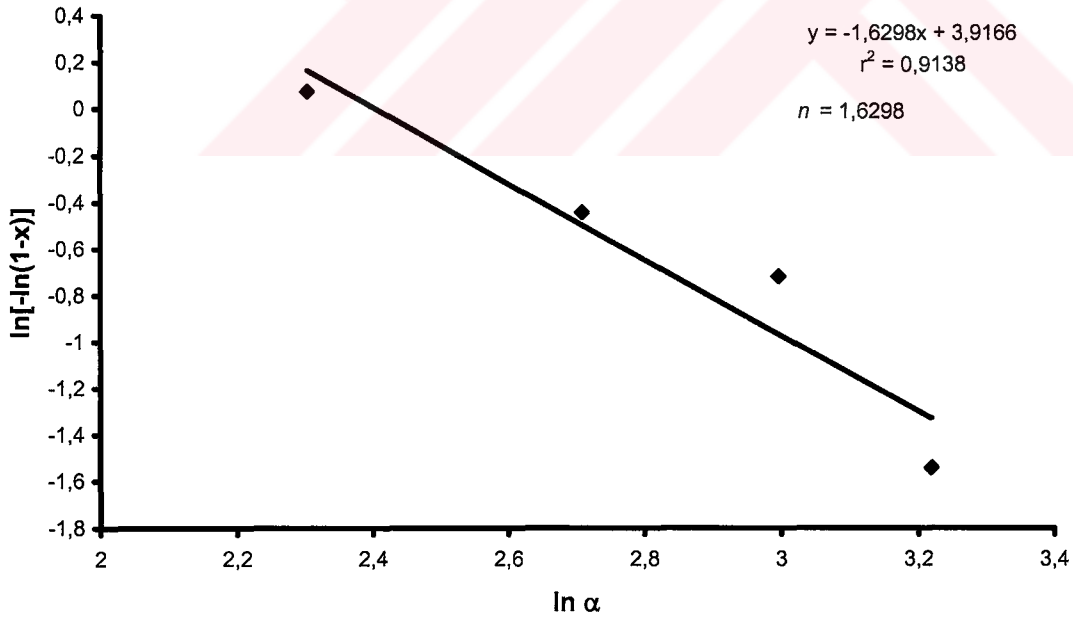
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	363,31	421,31	404	398,60	0,717	8,46
15 °C/dk	371,63	428,26	404	403,88	0,548	7,54
20 °C/dk	375,33	436,23	404	406,69	0,441	7,07
25 °C/dk	377,06	437,05	404	409,53	0,401	6,71

Tablo 6.9 240°C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin IV. piklerinin hesaplanan değerleri.

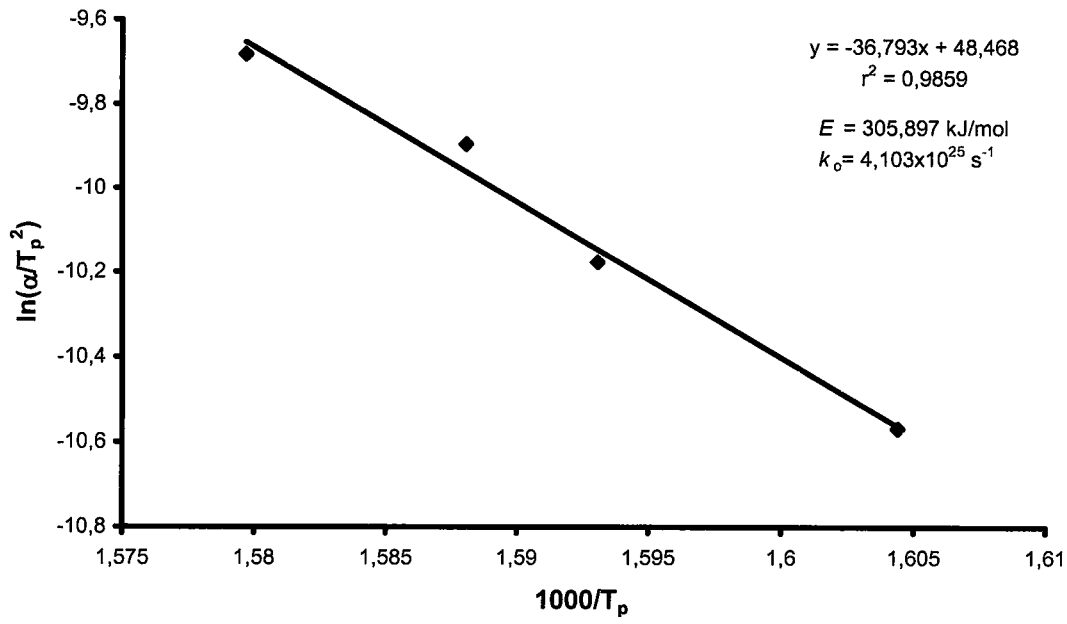
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	421,31	516,01	465	456,73	0,502	14,95
15 °C/dk	428,26	539,16	465	464,76	0,373	15,46
20 °C/dk	436,23	541,25	465	470,32	0,353	12,99
25 °C/dk	437,05	545,26	465	476,53	0,298	11,43



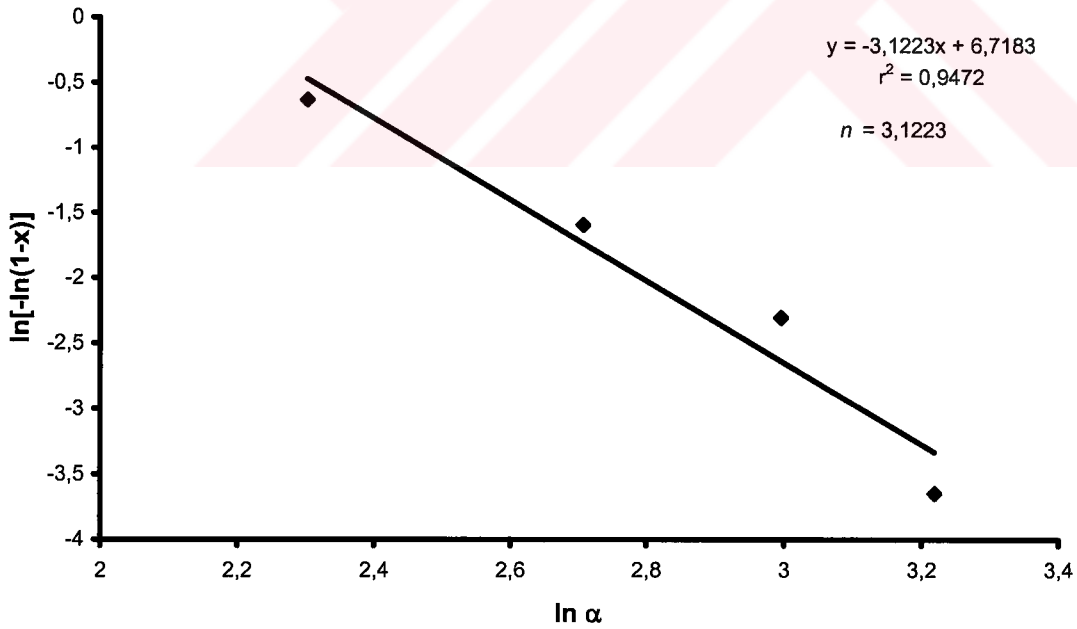
Şekil 6.20 240°C’de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



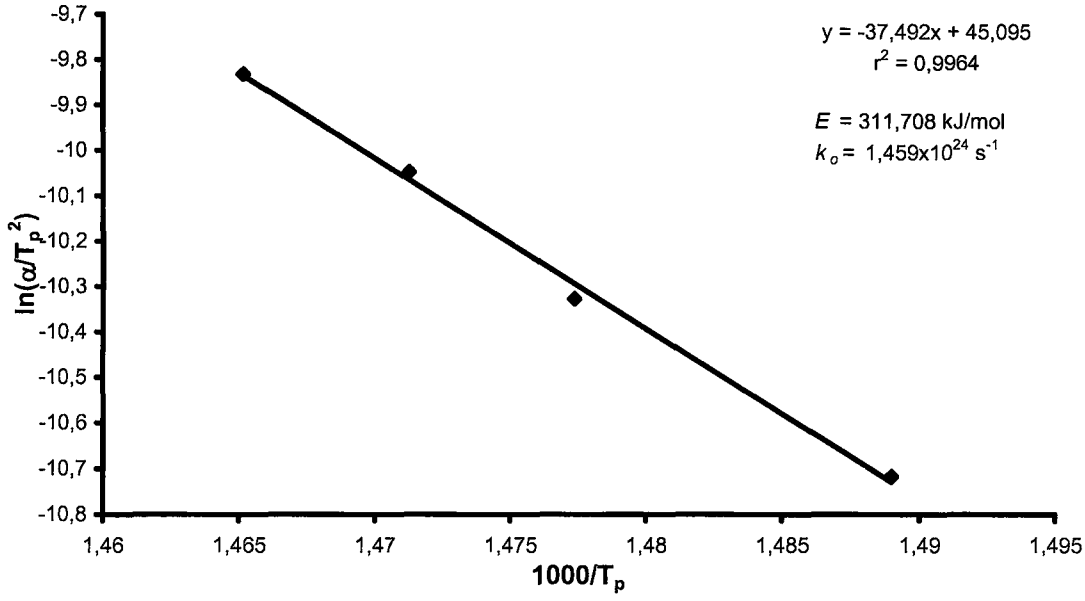
Şekil 6.21 240°C’de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



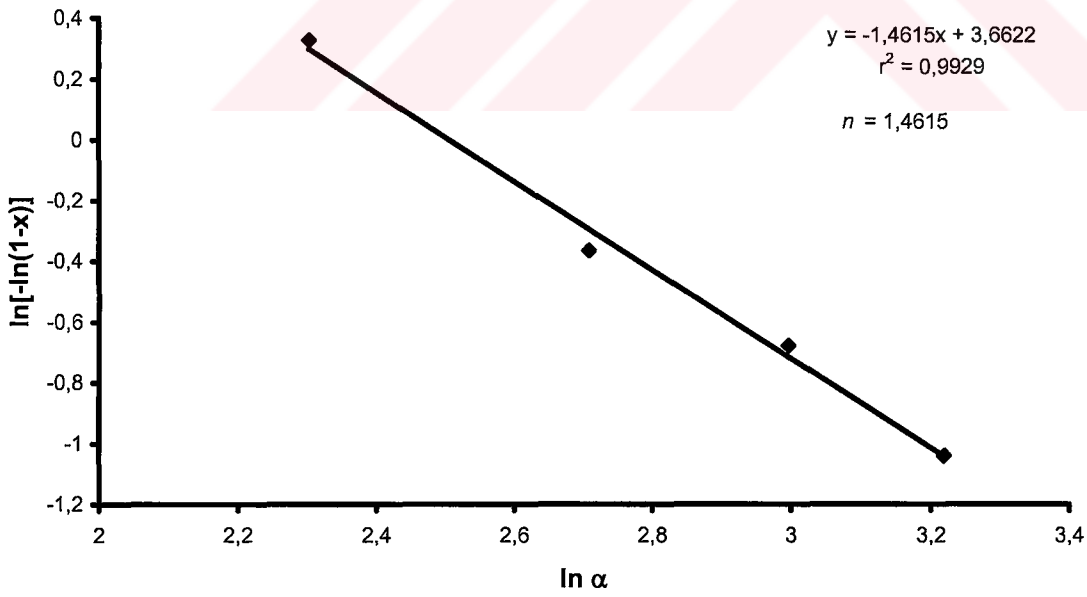
Şekil 6.22 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



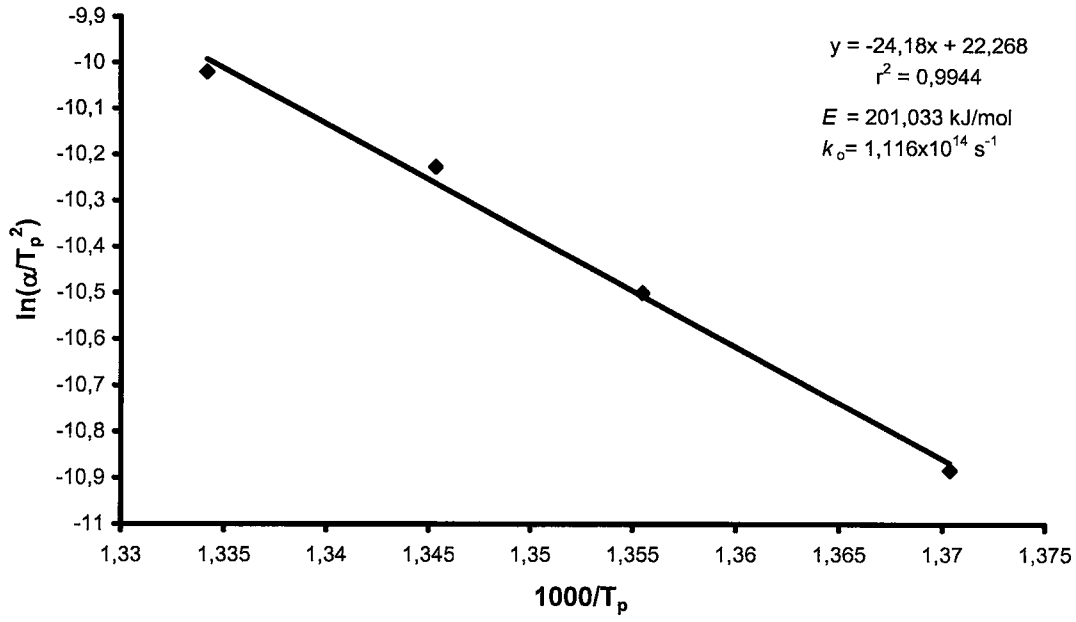
Şekil 6.23 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



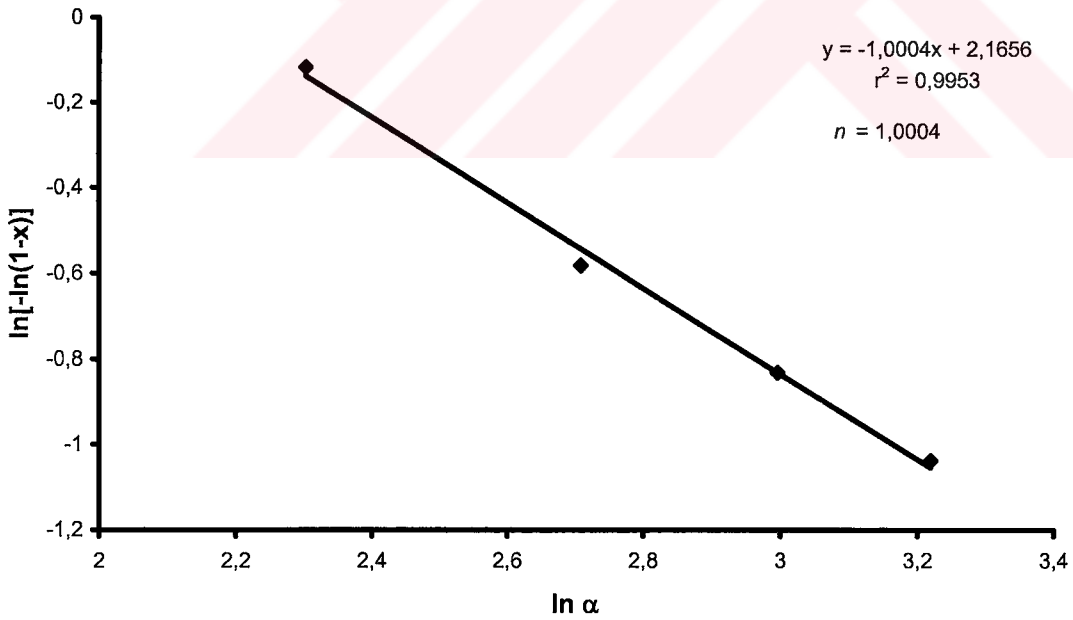
Şekil 6.24 240°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



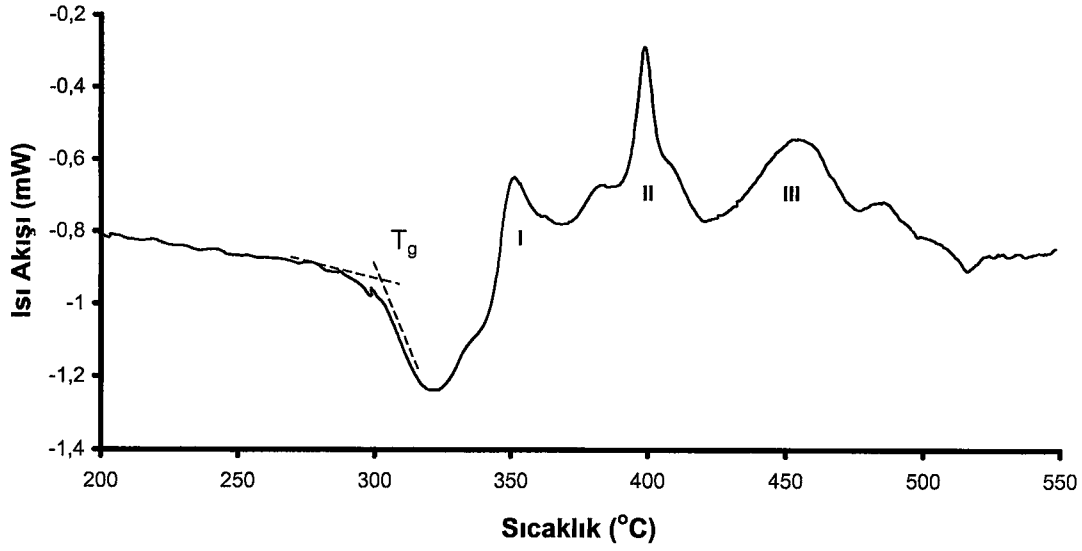
Şekil 6.25 240°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



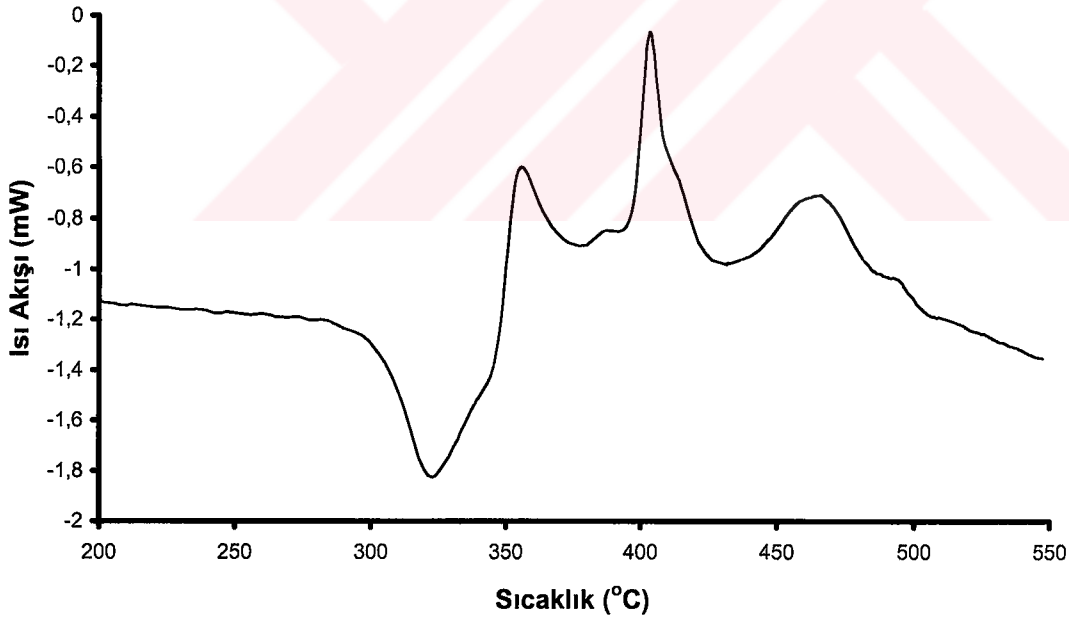
Şekil 6.26 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin IV numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



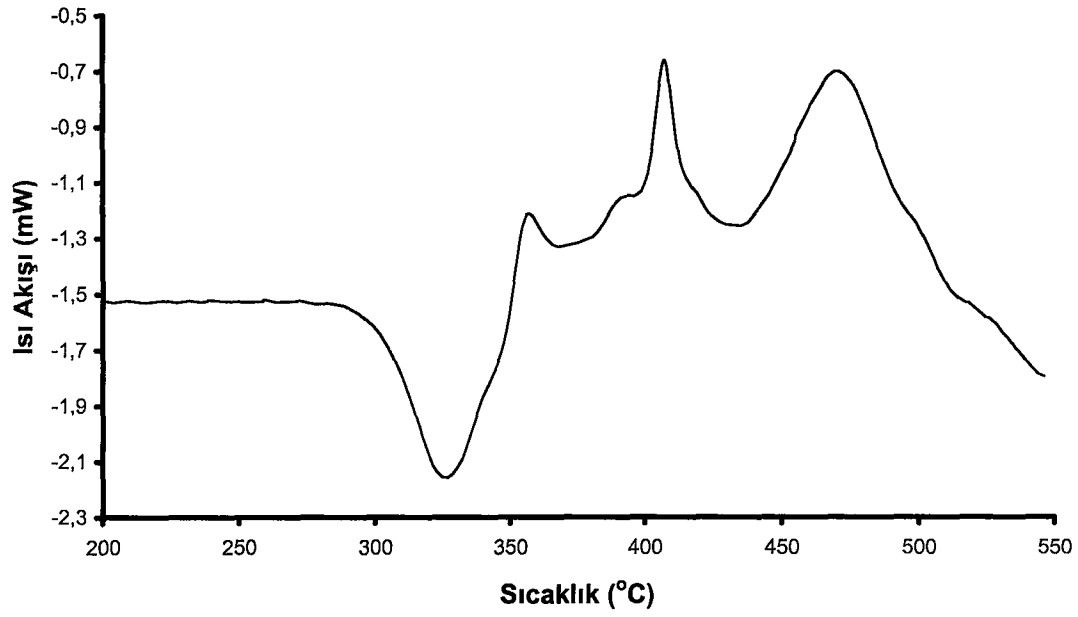
Şekil 6.27 240°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin IV numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



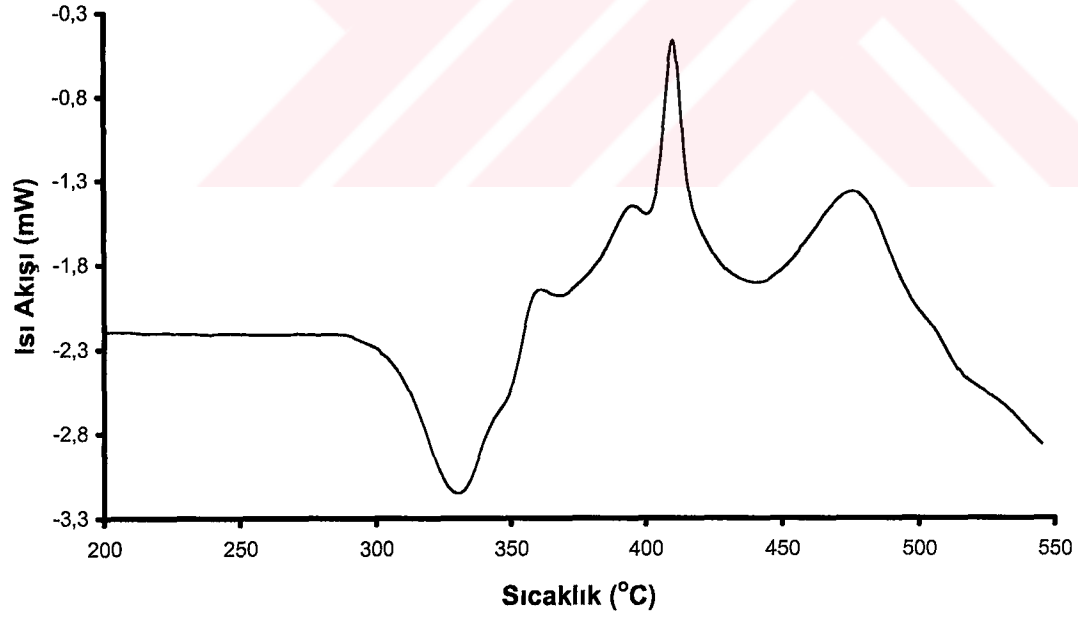
Şekil 6.28 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.29 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.30 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.31 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.10 280°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	17,2	297,41
15 °C/dk	17,5	302,13
20 °C/dk	17,4	301,25
25 °C/dk	17,2	305,11

Tablo 6.11 280°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

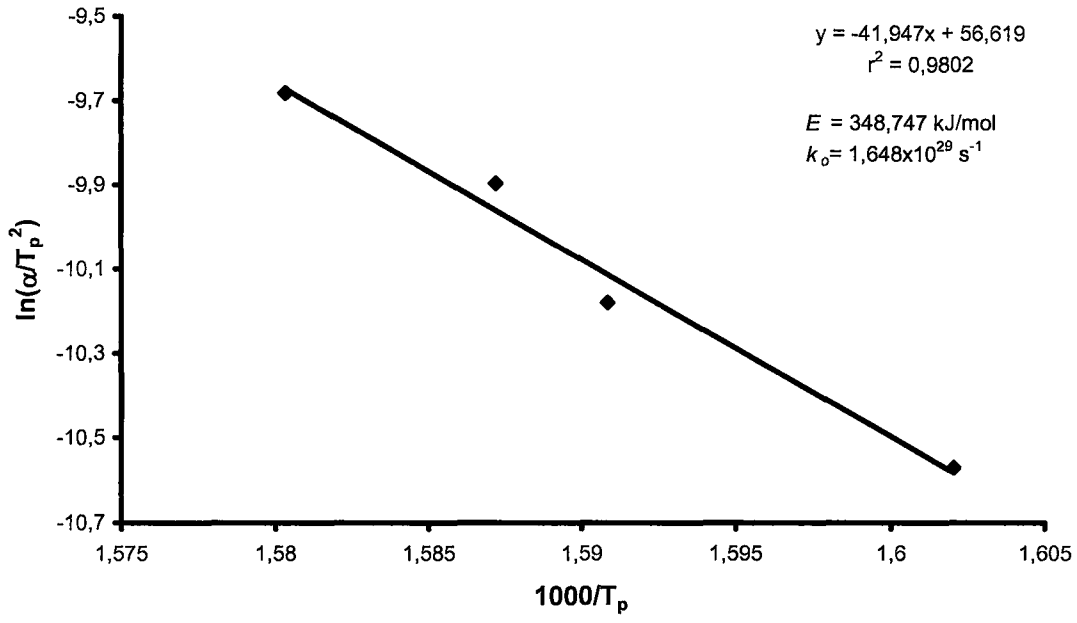
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	323,98	368,51	350	351,21	0,351	5,00
15 °C/dk	324,09	380,02	350	355,60	0,187	8,66
20 °C/dk	324,83	369,12	350	357,04	0,255	3,74
25 °C/dk	331,09	369,09	350	359,78	0,222	3,61

Tablo 6.12 280°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

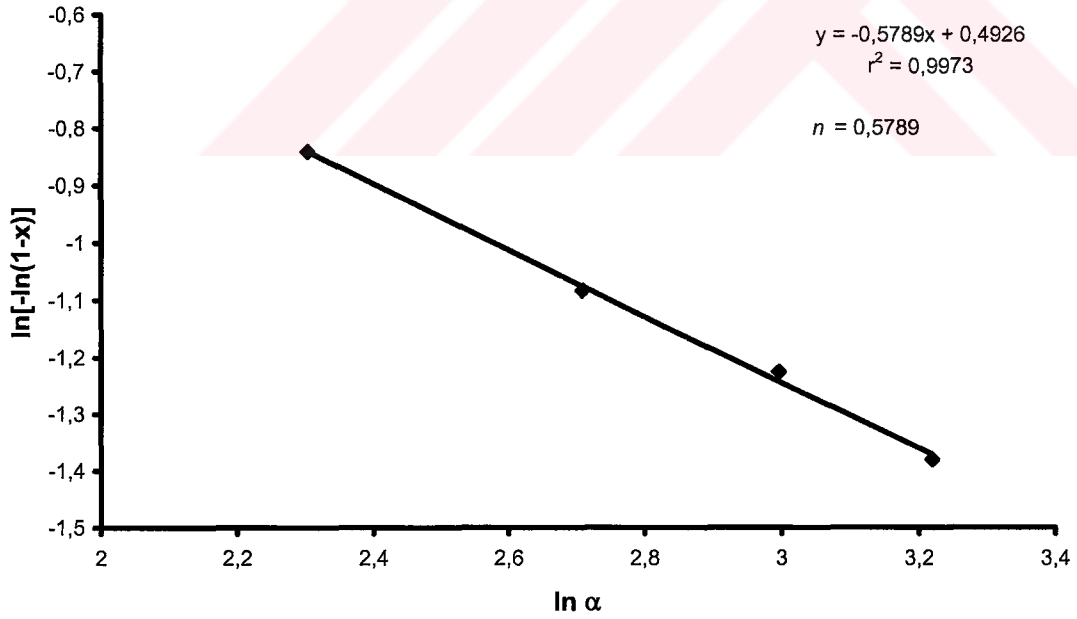
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	368,51	421,05	405	398,73	0,716	10,85
15 °C/dk	380,02	431,33	405	403,31	0,500	12,89
20 °C/dk	369,12	435,09	405	407,01	0,516	11,43
25 °C/dk	369,09	439,79	405	410,12	0,476	15,49

Tablo 6.13 280°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.

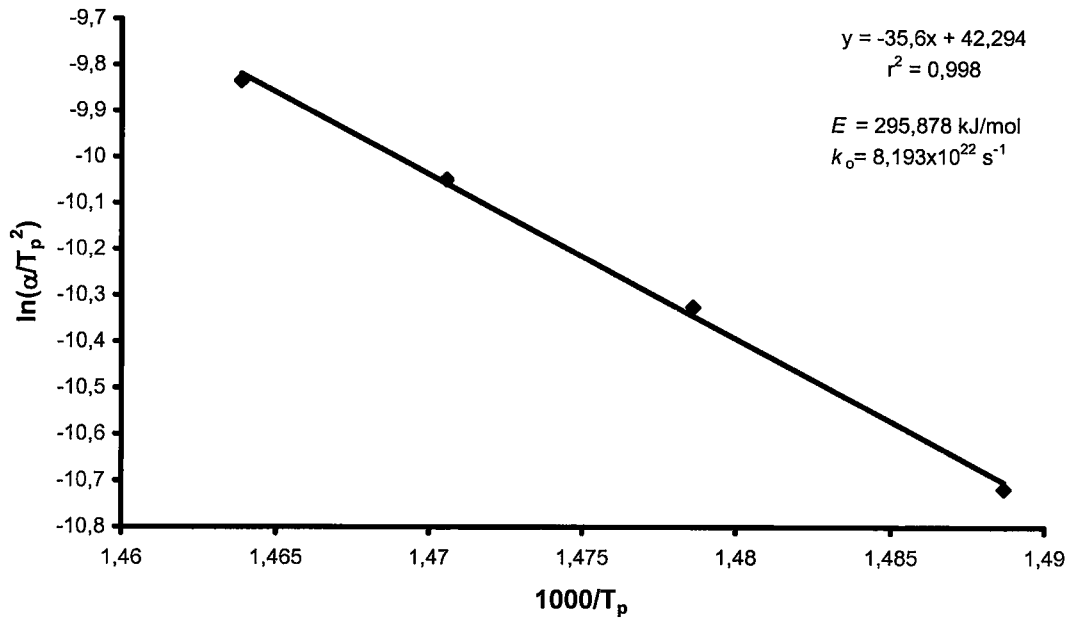
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	421,05	475,55	450	459,29	0,504	11,09
15 °C/dk	430,13	487,79	450	466,01	0,318	12,39
20 °C/dk	435,09	496,42	450	471,02	0,200	12,58
25 °C/dk	439,79	499,42	450	475,84	0,146	12,32



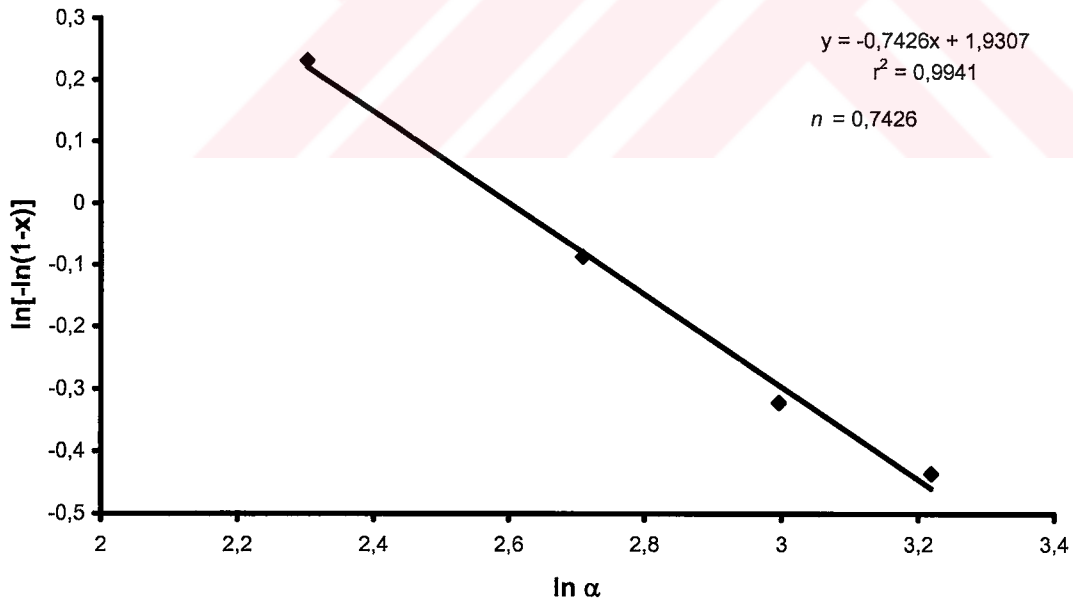
Şekil 6.32 280°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



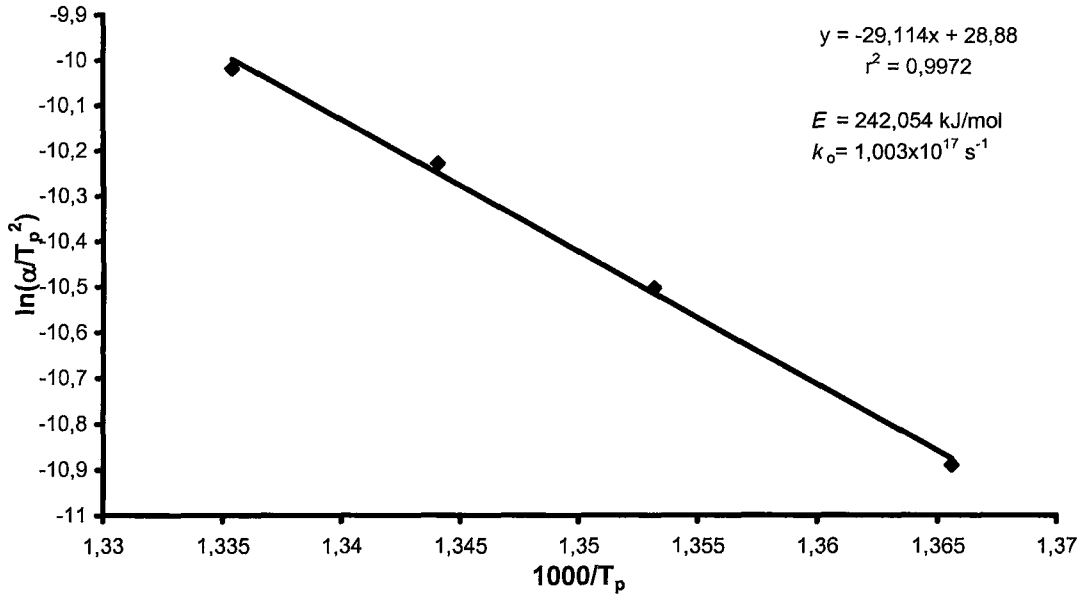
Şekil 6.33 280°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



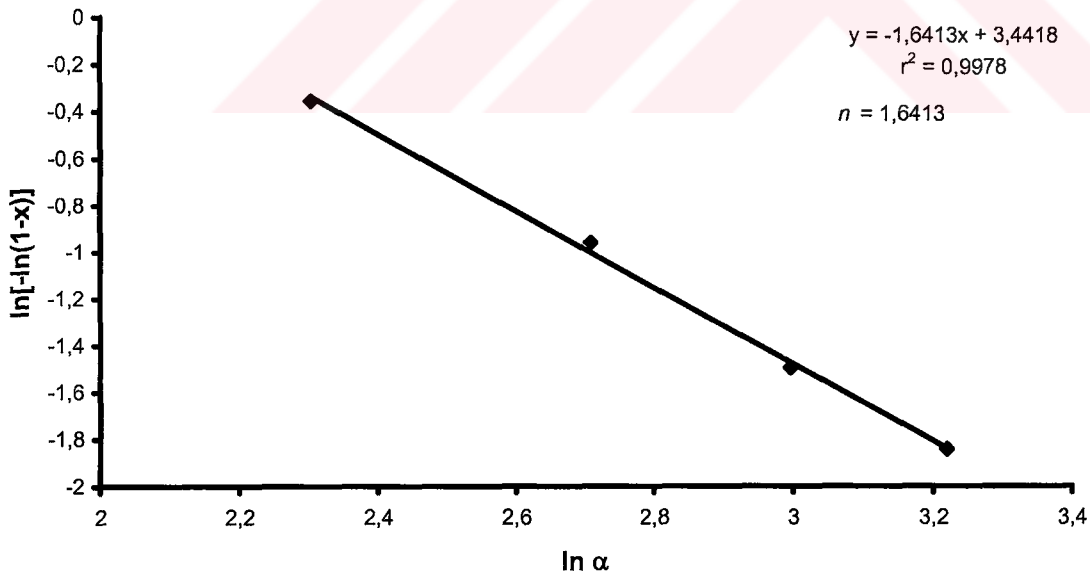
Şekil 6.34 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



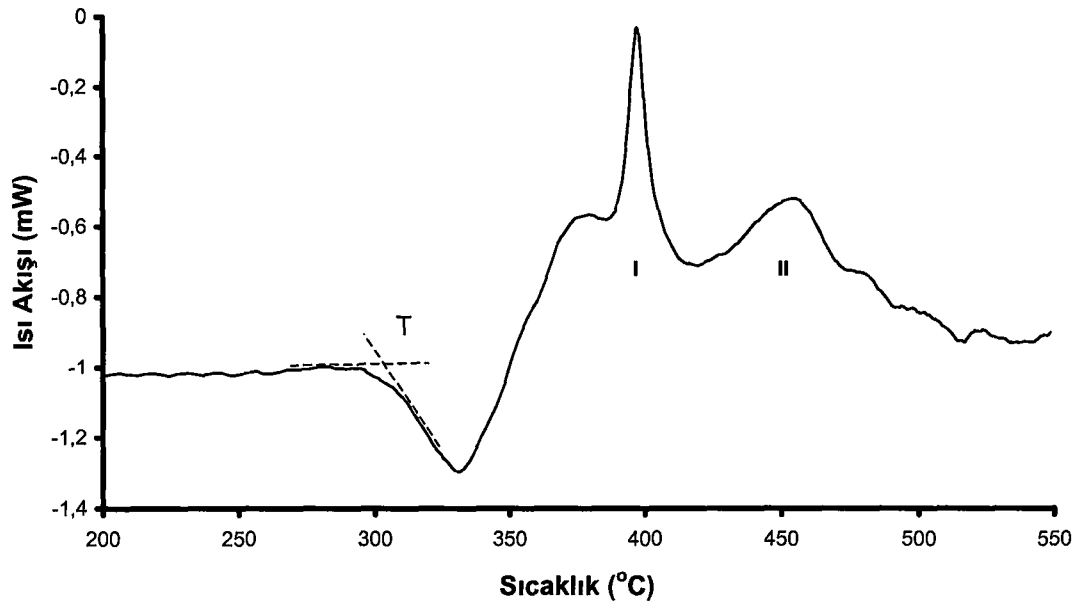
Şekil 6.35 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



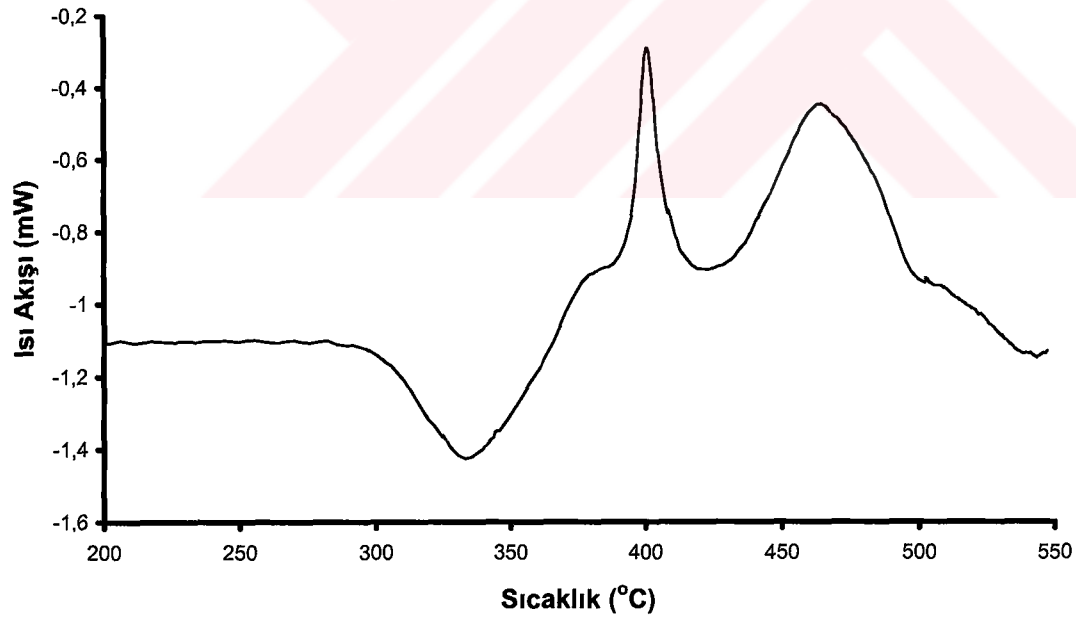
Şekil 6.36 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



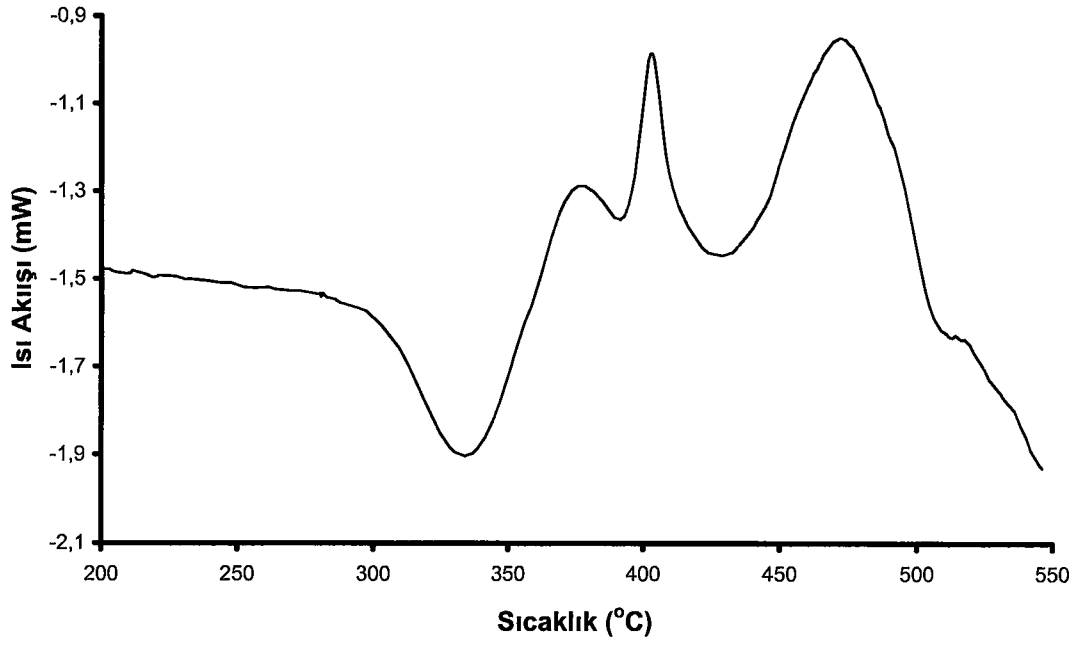
Şekil 6.37 280°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



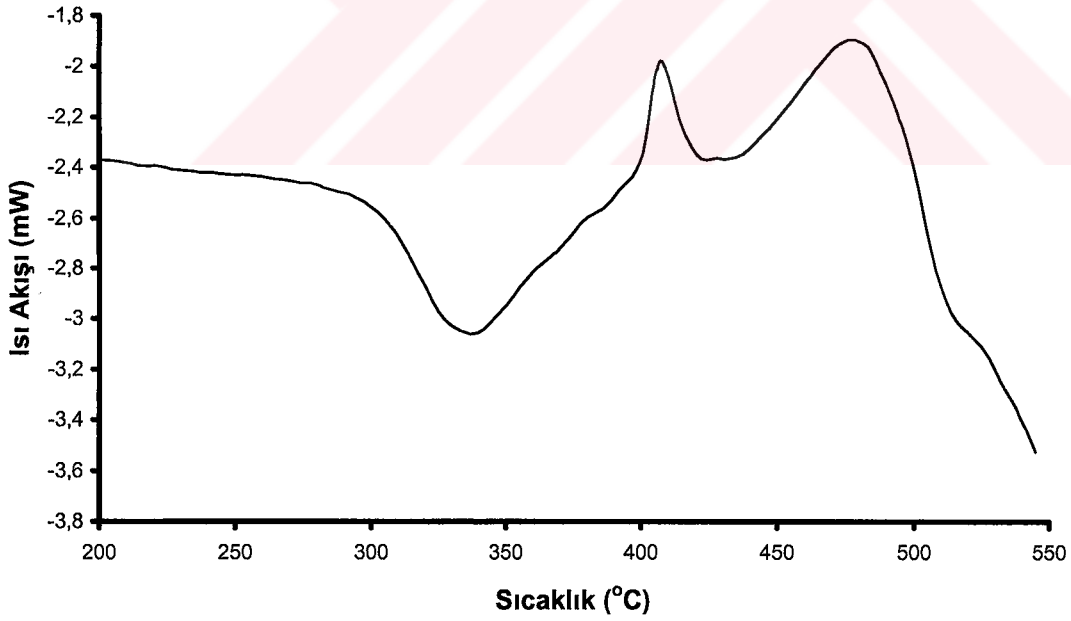
Şekil 6.38 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.39 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.40 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.41 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.14 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

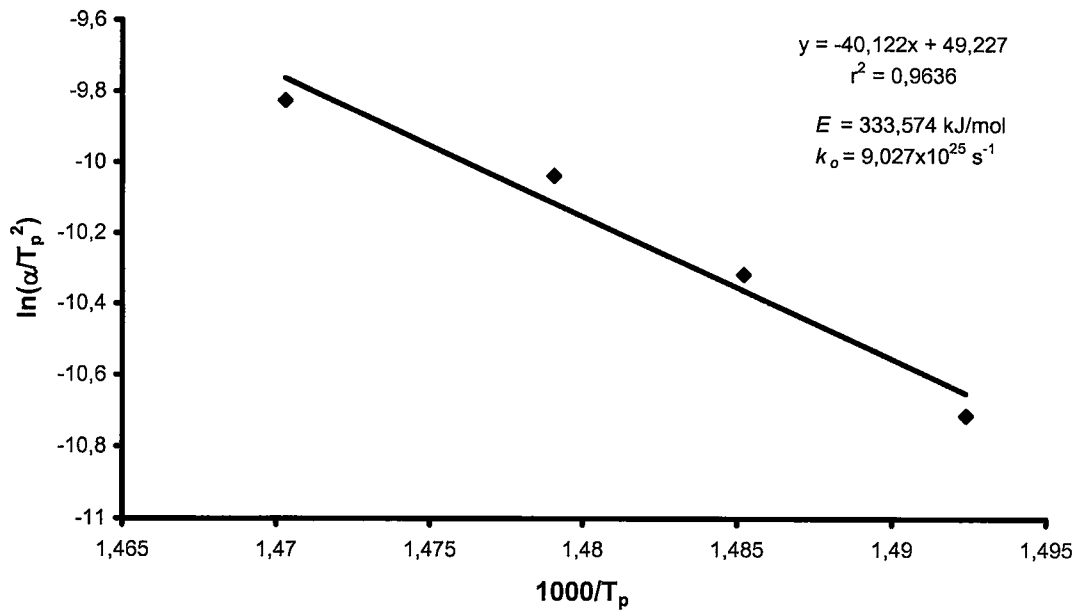
α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	16,7	308,10
15 °C/dk	17,1	313,26
20 °C/dk	15,3	316,80
25 °C/dk	18,1	321,44

Tablo 6.15 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

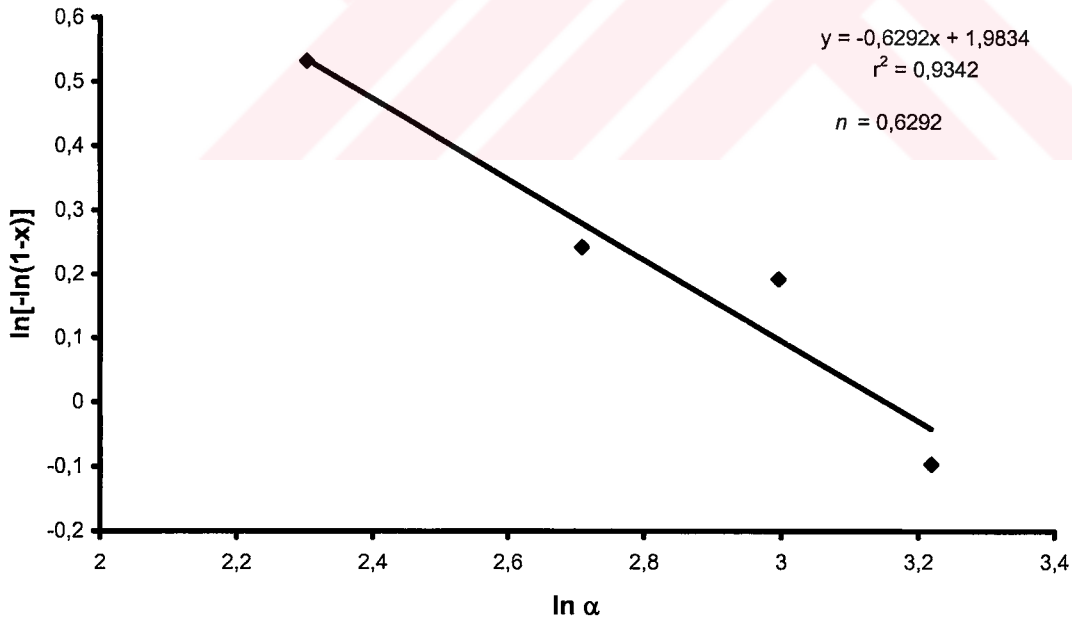
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	331,36	419,62	405	397,07	0,818	18,06
15 °C/dk	333,02	423,36	405	400,31	0,720	9,10
20 °C/dk	334,05	428,73	405	403,11	0,702	8,62
25 °C/dk	336,83	424,09	405	407,14	0,597	5,42

Tablo 6.16 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

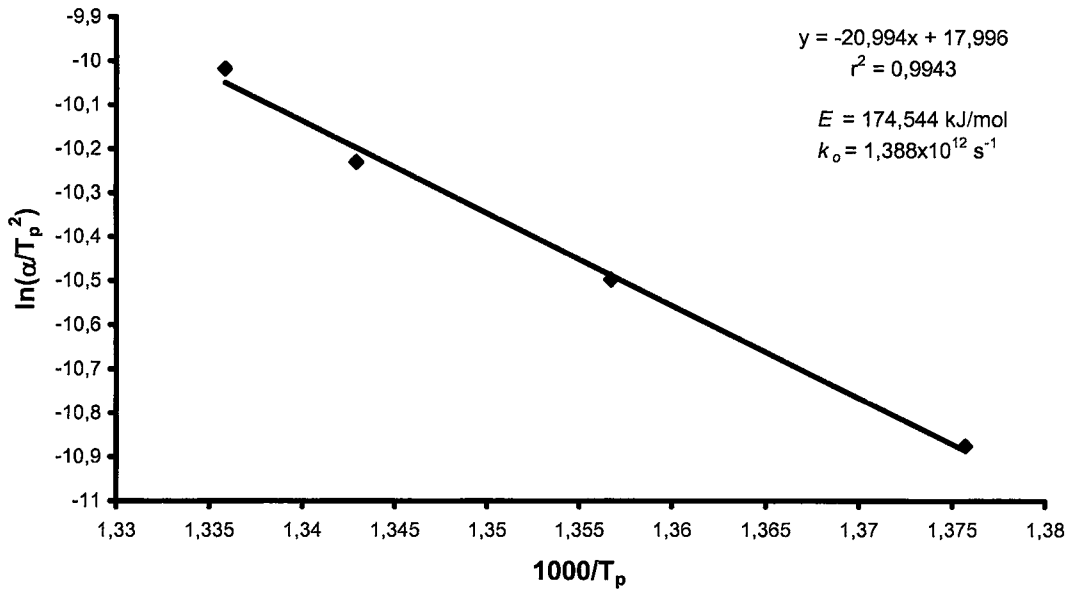
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	419,62	474,02	460	455,44	0,756	13,24
15 °C/dk	423,36	502,16	460	464,07	0,438	13,55
20 °C/dk	428,73	512,82	460	471,66	0,339	10,90
25 °C/dk	430,80	518,68	460	475,58	0,339	9,92



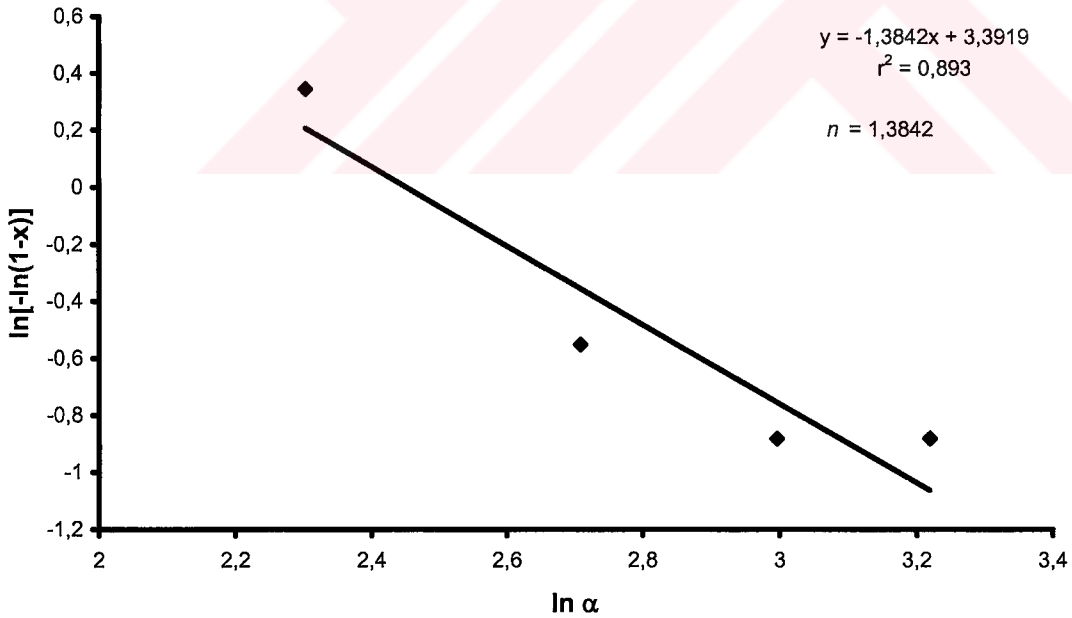
Şekil 6.42 300°C’de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



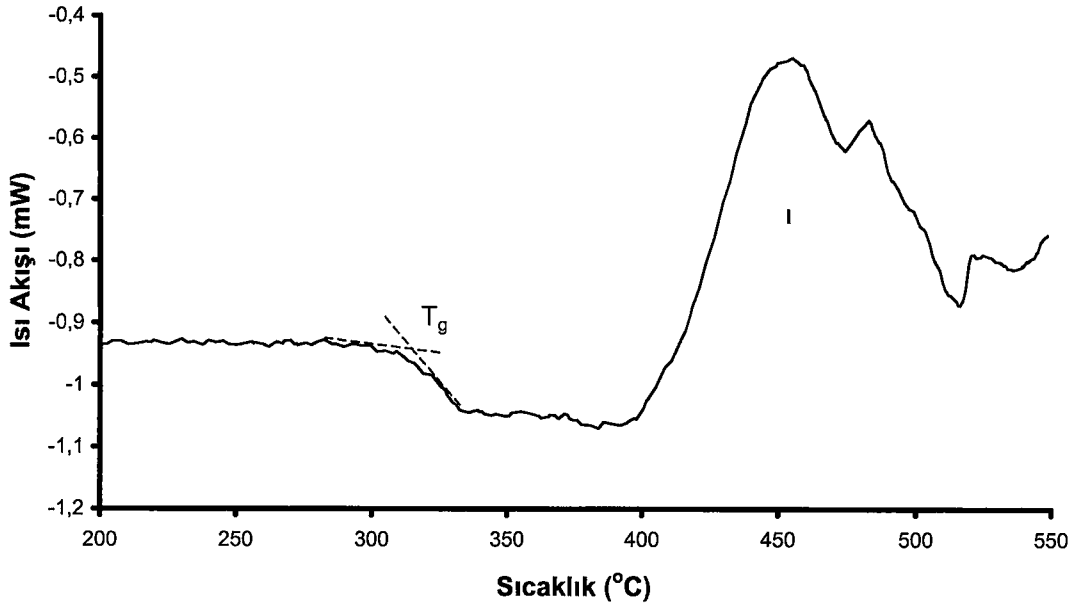
Şekil 6.43 300°C’de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



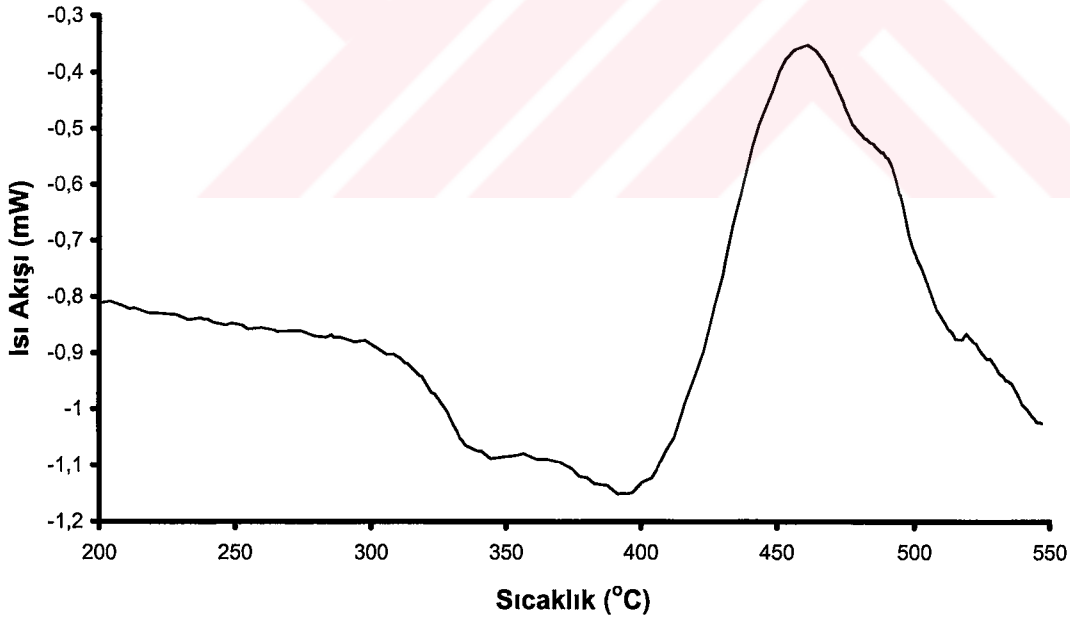
Şekil 6.44 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



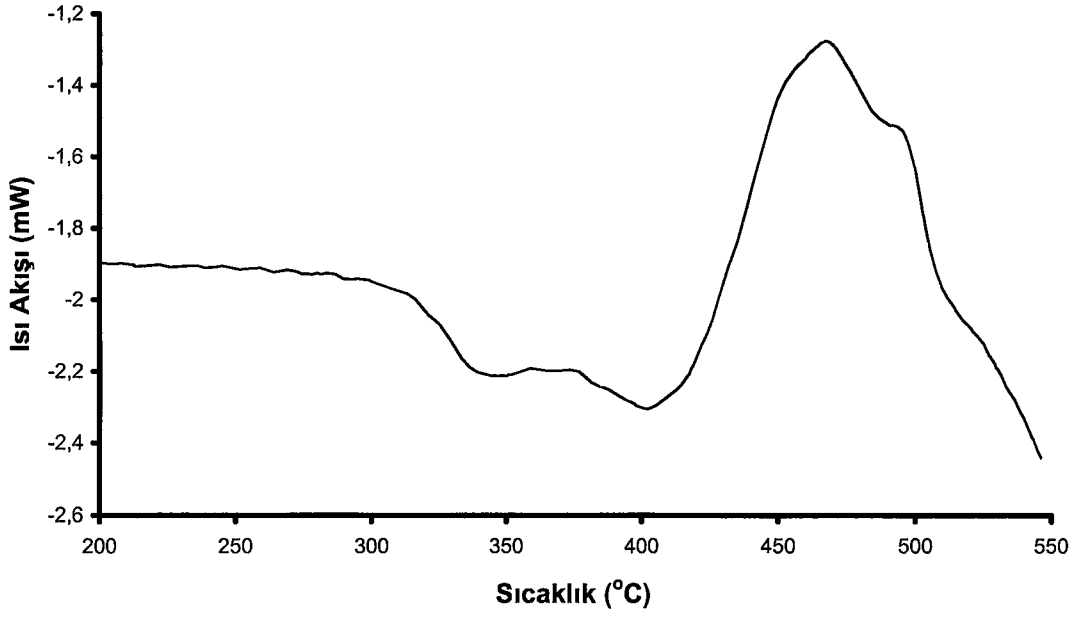
Şekil 6.45 300°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



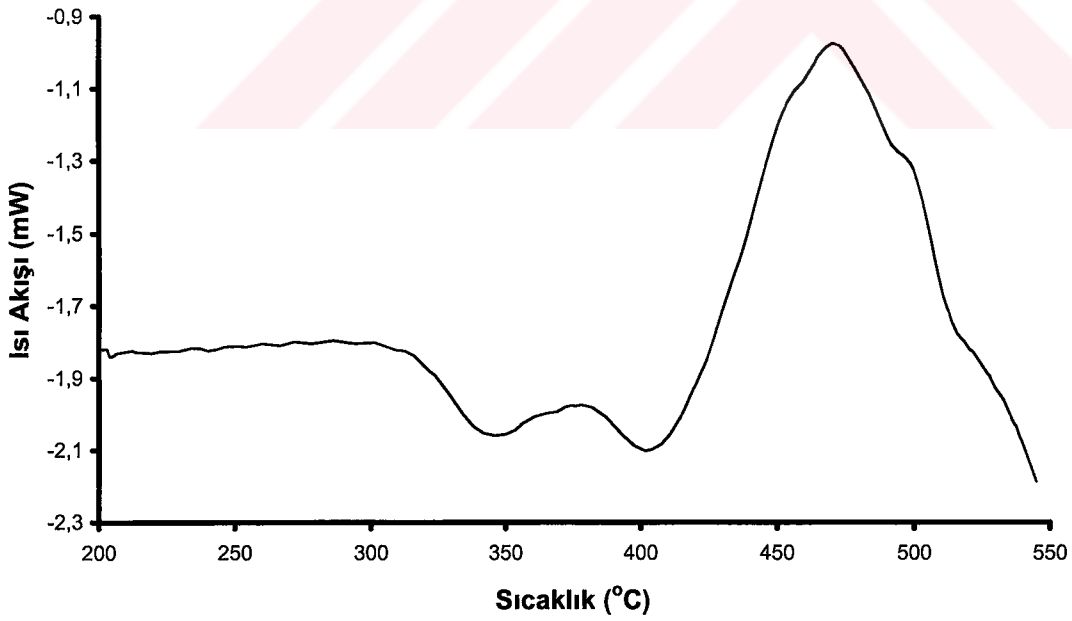
Şekil 6.46 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.47 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.48 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C’de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



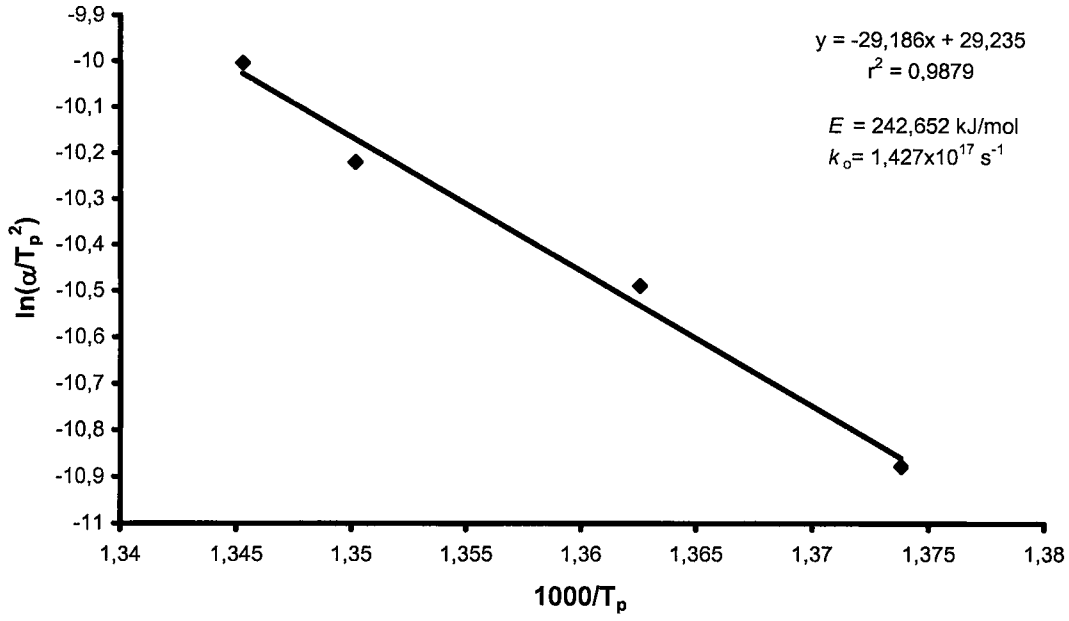
Şekil 6.49 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C’de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.17 350°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

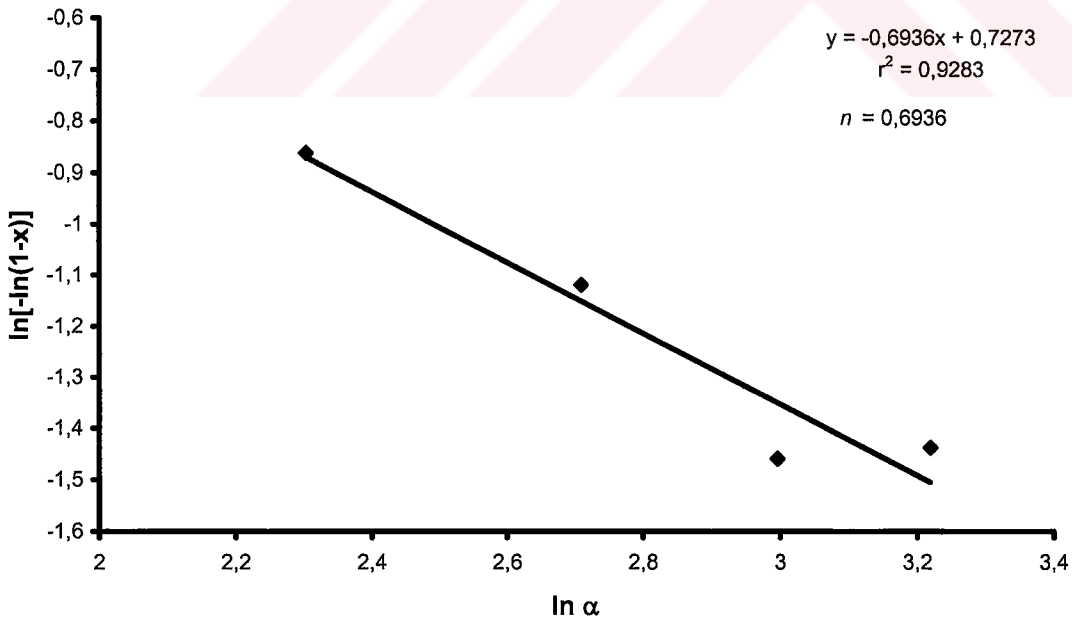
α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	17,3	328,65
15 °C/dk	17,2	329,42
20 °C/dk	18,7	331,07
25 °C/dk	18,0	331,43

Tablo 6.18 350°C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

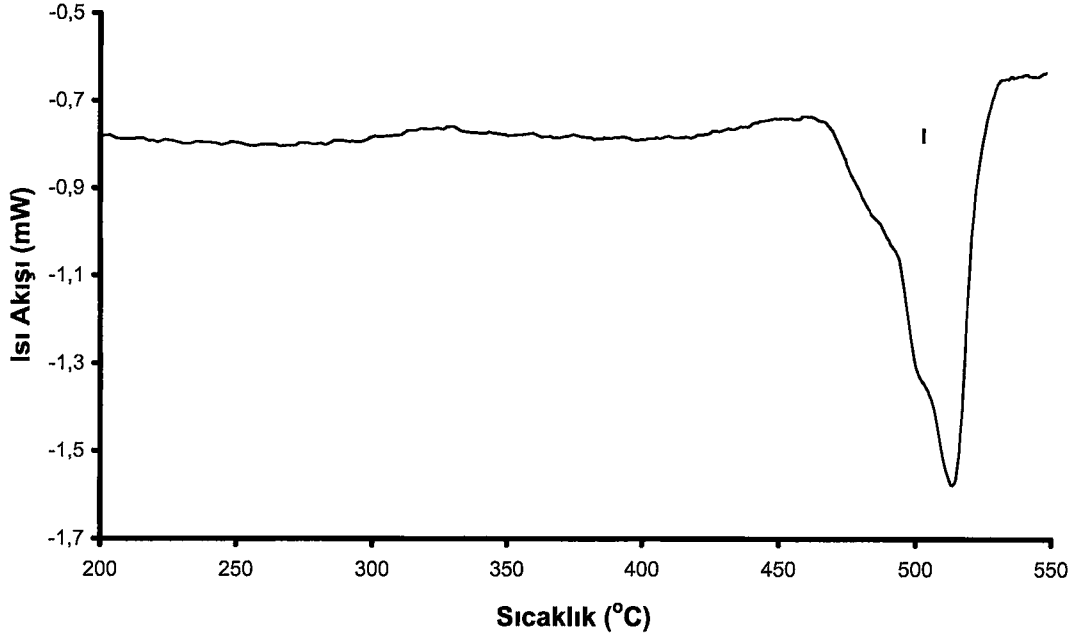
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	397,84	515,94	450	454,90	0,345	14,16
15 °C/dk	409,45	516,59	450	460,91	0,279	11,36
20 °C/dk	417,48	517,45	450	467,65	0,207	9,25
25 °C/dk	410,85	517,51	450	470,34	0,211	9,32



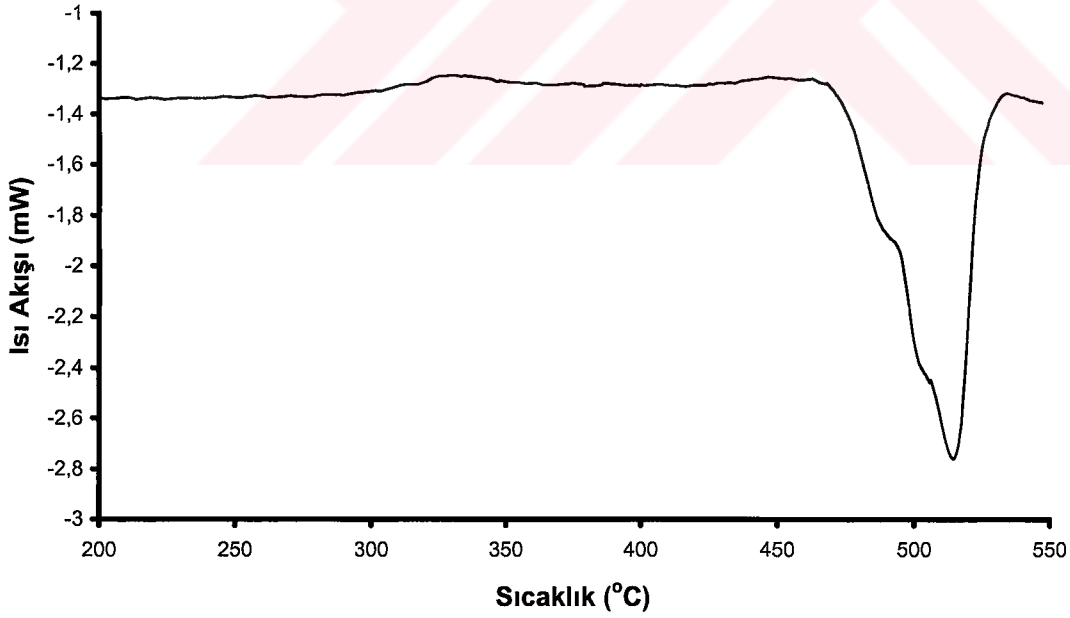
Şekil 6.50 350°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



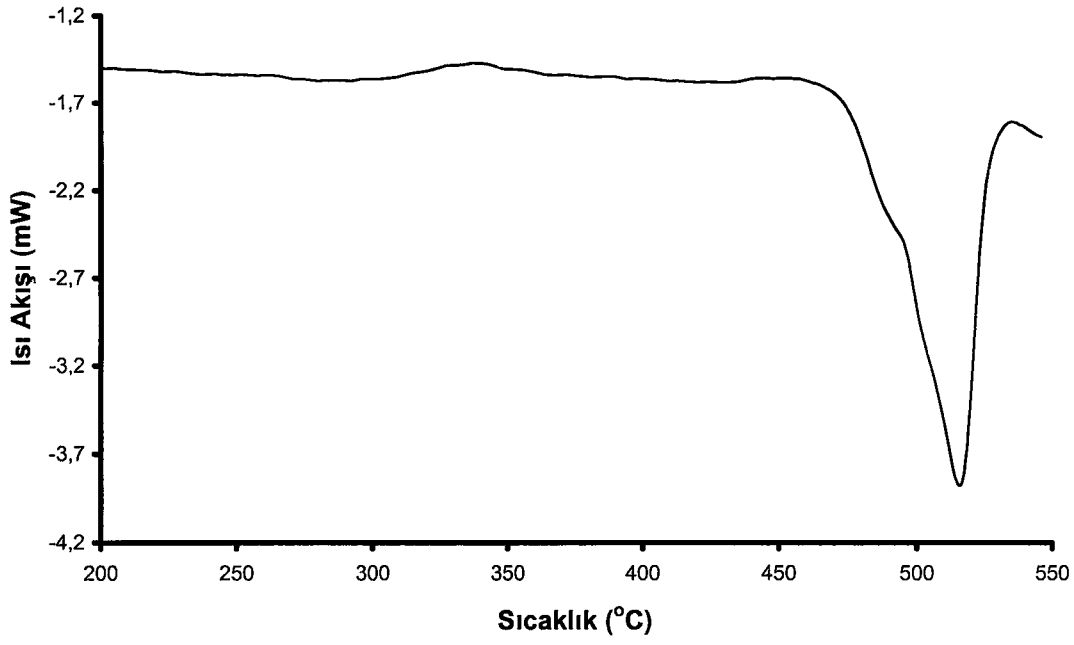
Şekil 6.51 350°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



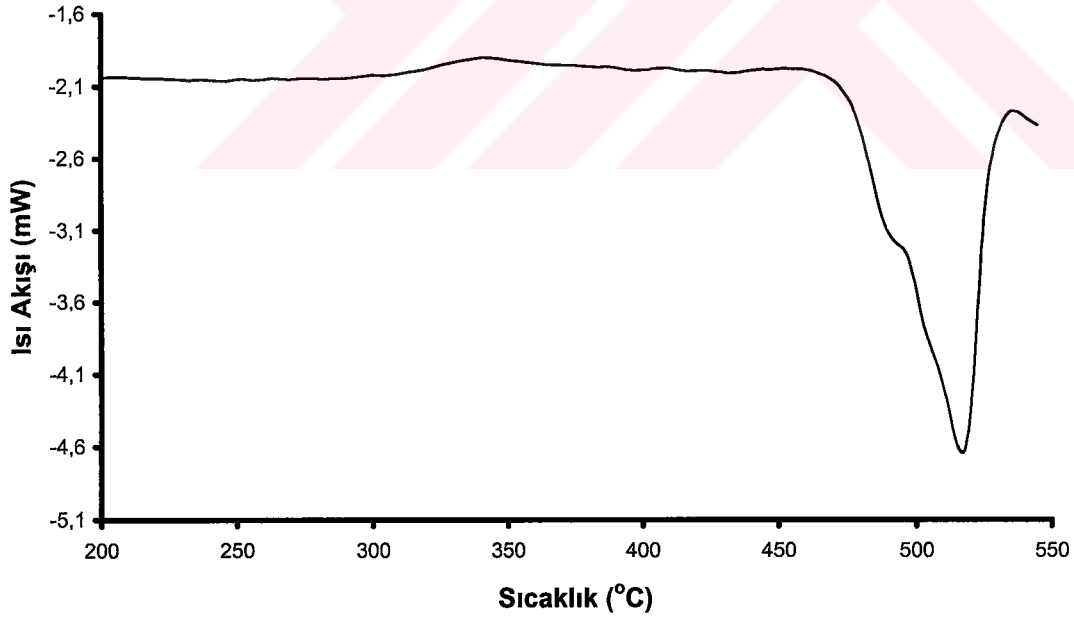
Şekil 6.52 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.53 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.54 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



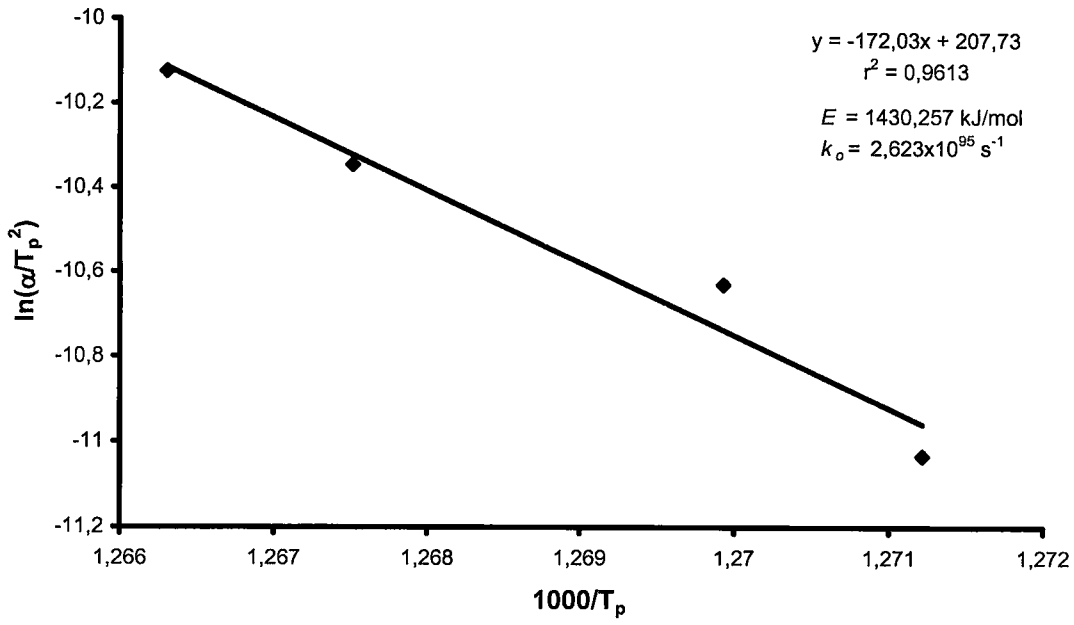
Şekil 6.55 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.19 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

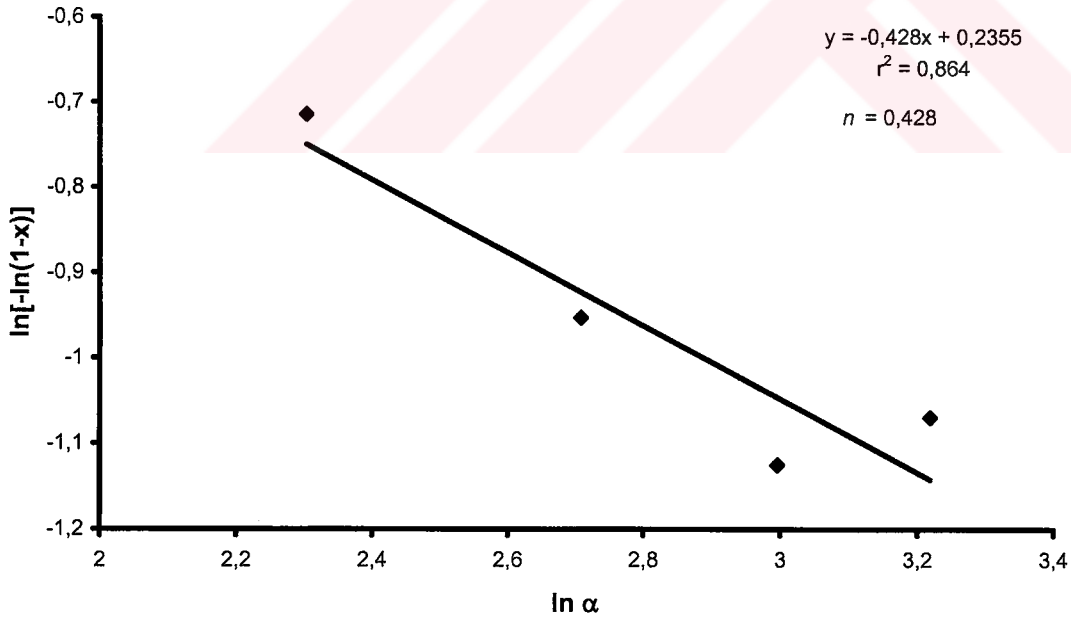
α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	17,5	-
15 °C/dk	16,7	-
20 °C/dk	17,6	-
25 °C/dk	17,5	-

Tablo 6.20 430°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

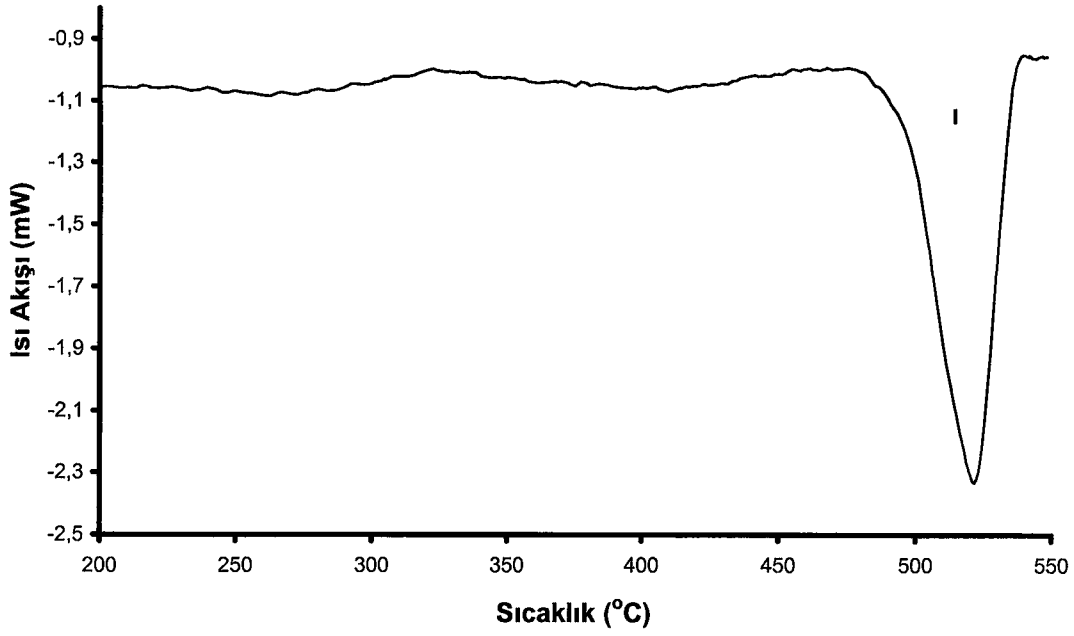
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	462,00	532,82	500	513,65	0,387	-11,13
15 °C/dk	462,74	534,22	500	514,45	0,320	-10,39
20 °C/dk	452,97	534,84	500	515,95	0,277	-11,16
25 °C/dk	458,60	535,78	500	516,70	0,290	-11,12



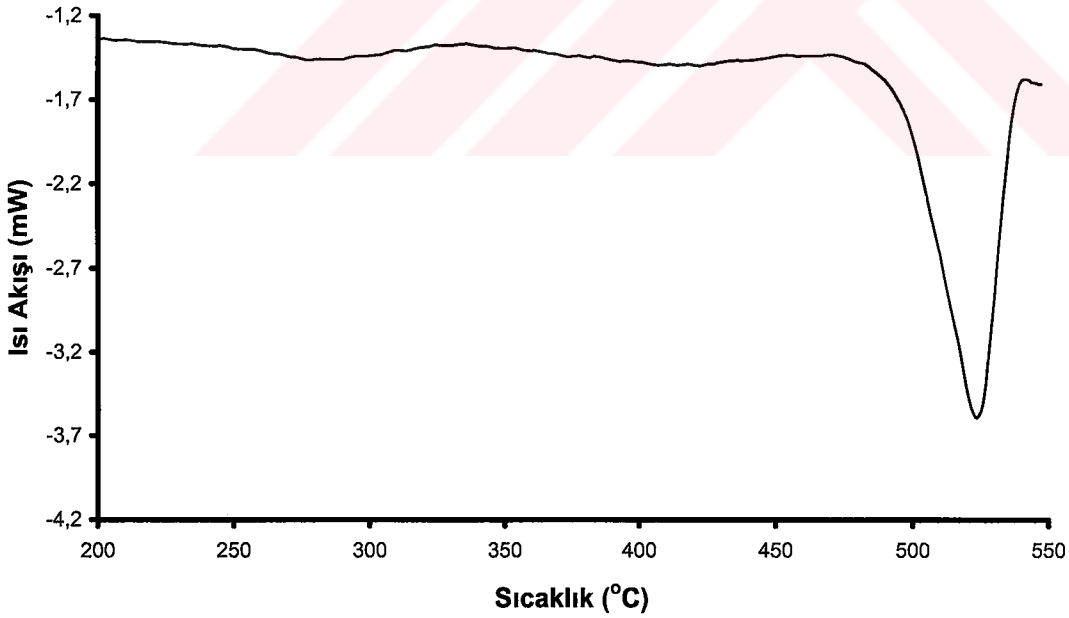
Şekil 6.56 430°C'de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



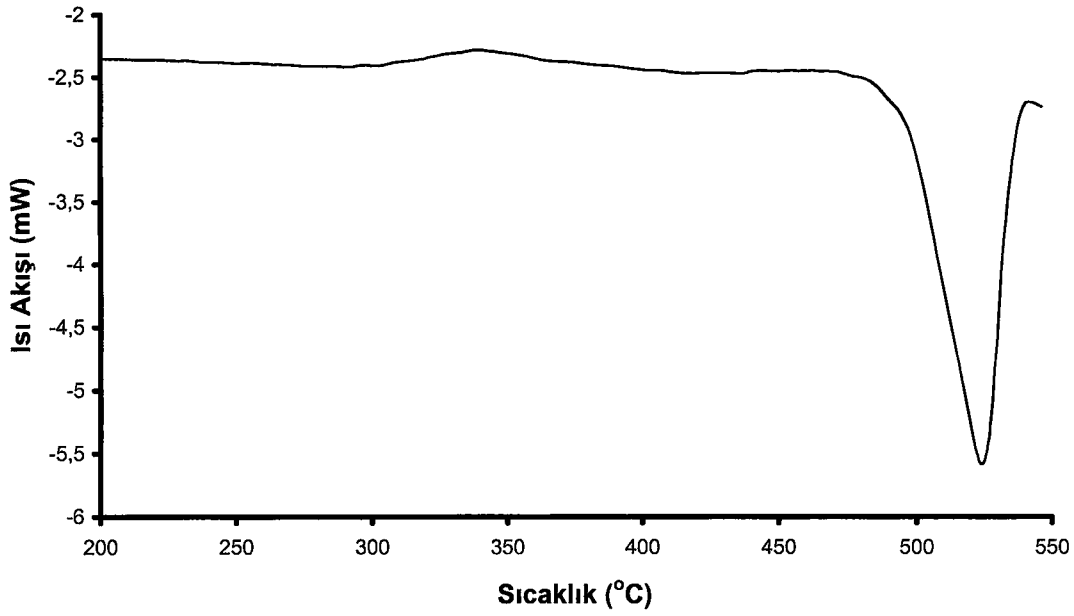
Şekil 6.57 430°C'de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



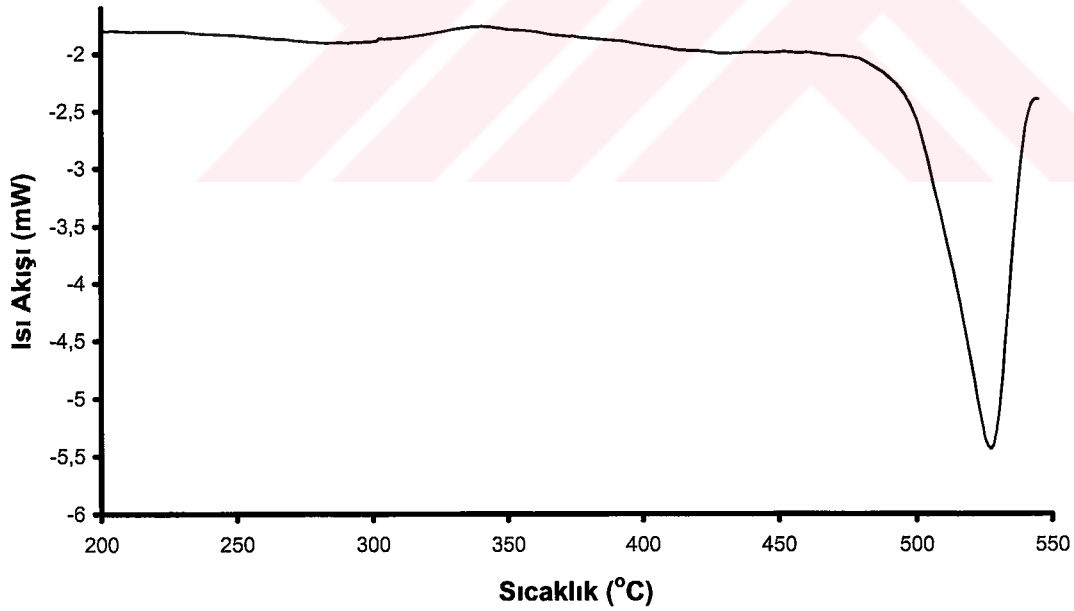
Şekil 6.58 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.59 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtma uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.60 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



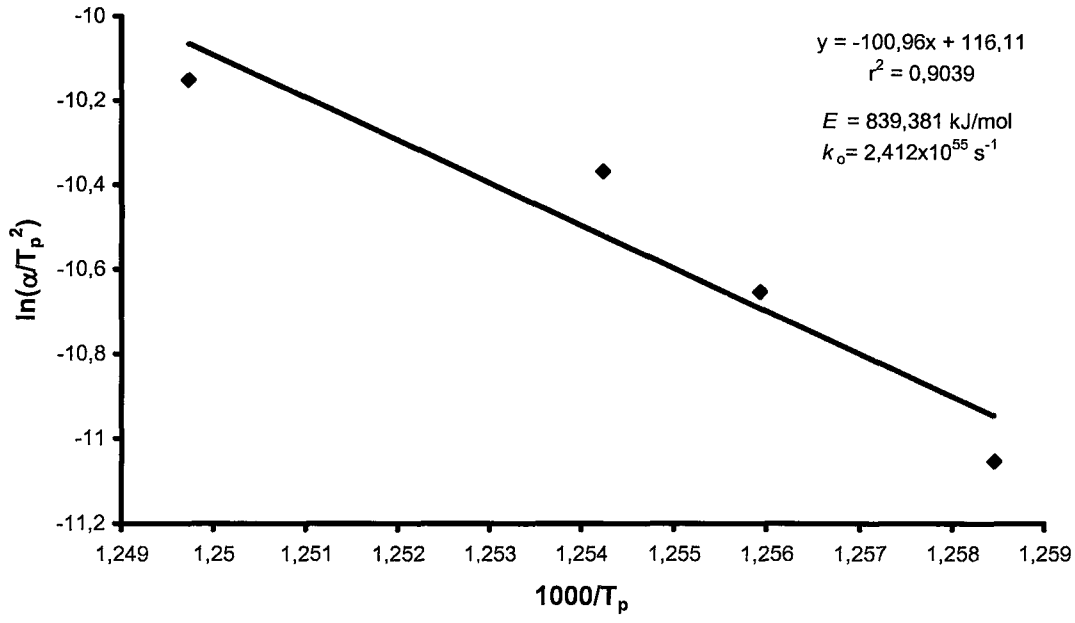
Şekil 6.61 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.21 460°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

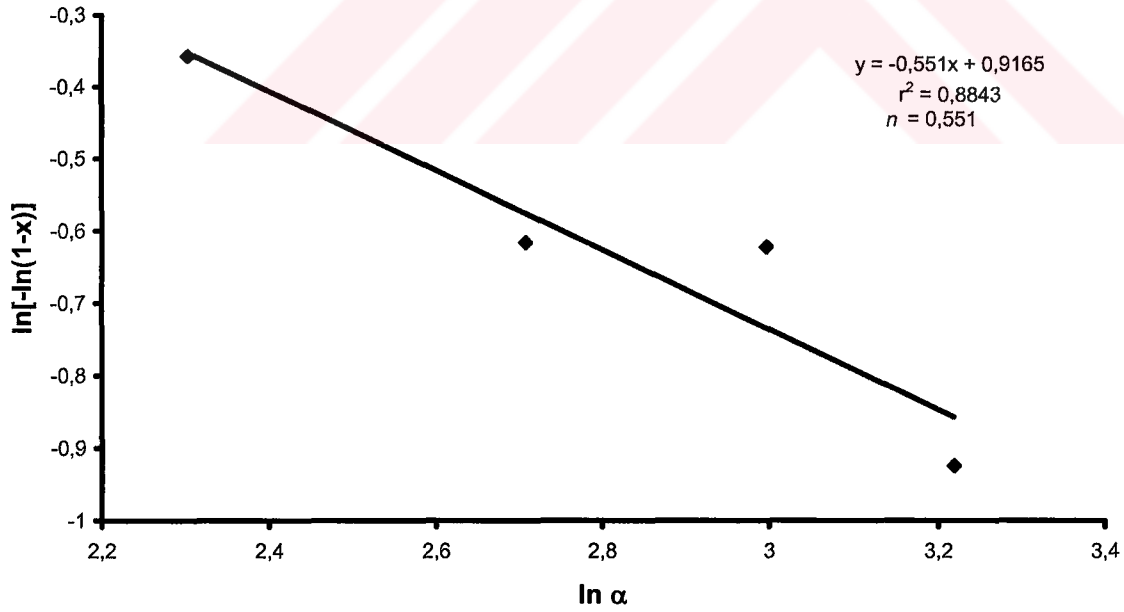
α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	18,2	-
15 °C/dk	18,5	-
20 °C/dk	18,7	-
25 °C/dk	18,3	-

Tablo 6.22 460°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

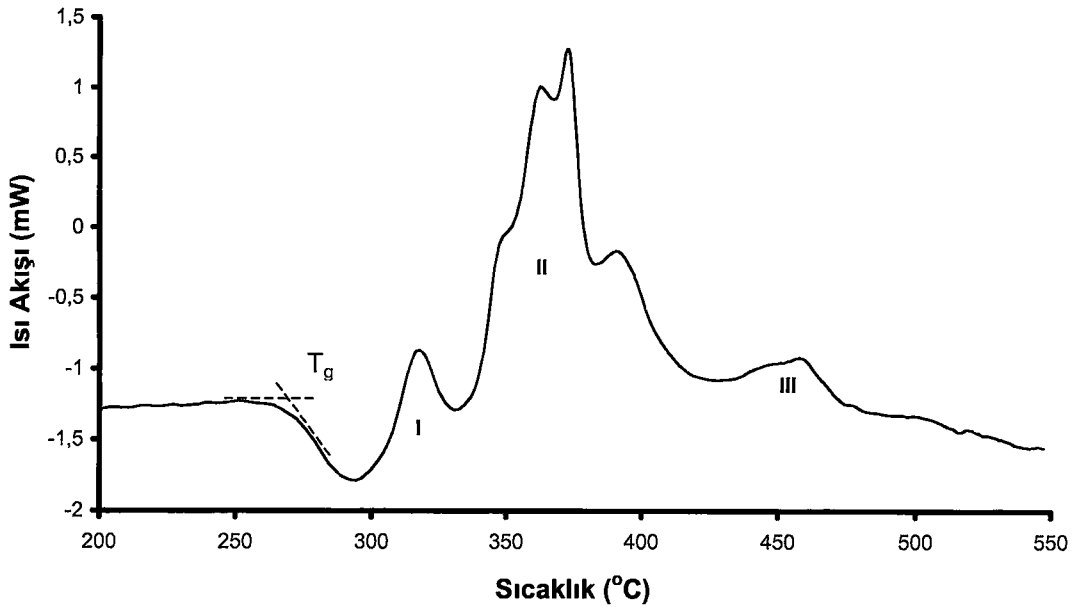
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	478,20	539,35	517	521,63	0,503	-11,53
15 °C/dk	470,59	542,46	517	523,22	0,417	-11,82
20 °C/dk	471,42	541,33	517	524,30	0,415	-12,42
25 °C/dk	459,96	543,91	517	527,17	0,328	-11,71



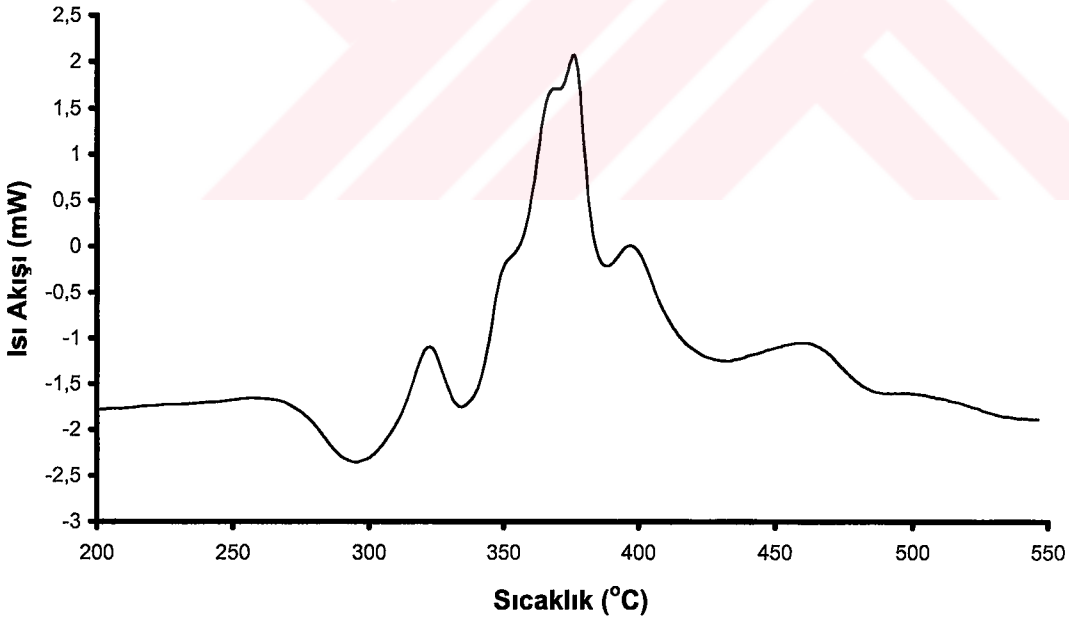
Şekil 6.62 460°C’de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



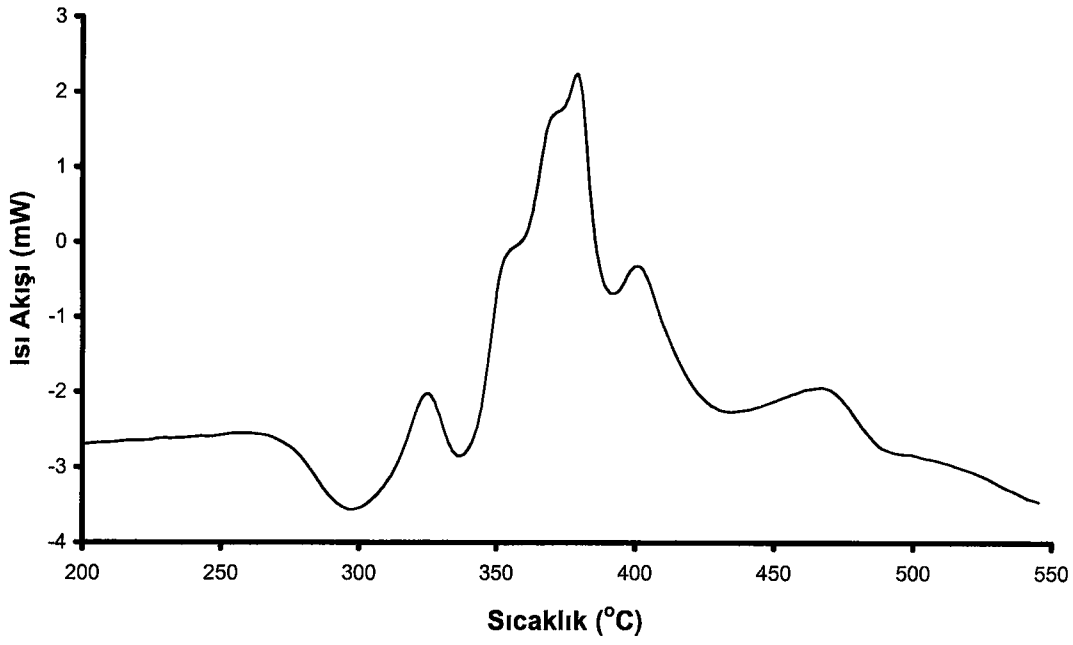
Şekil 6.63 460°C’de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



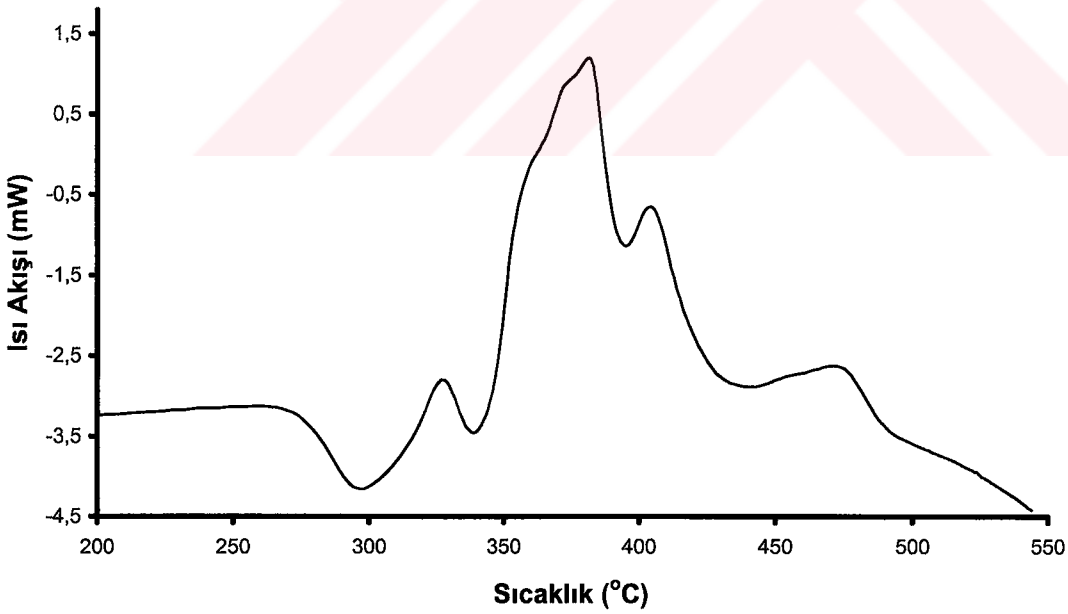
Şekil 6.64 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.65 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlem uygulanmamış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.66 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.67 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.23 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	26,1	274,49
15 °C/dk	25,6	276,22
20 °C/dk	25,6	281,02
25 °C/dk	25,8	284,37

Tablo 6.24 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

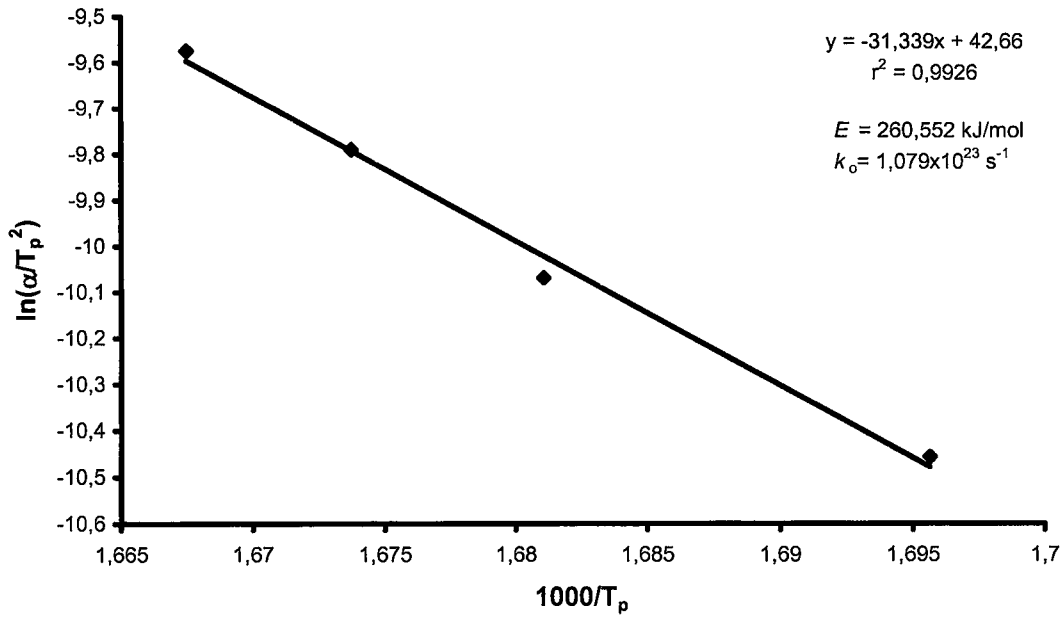
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	294,47	331,88	315	316,75	0,332	4,09
15 °C/dk	295,95	334,41	315	321,87	0,208	3,70
20 °C/dk	297,23	336,60	315	324,47	0,147	3,38
25 °C/dk	296,82	338,49	315	326,71	0,142	2,58

Tablo 6.25 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

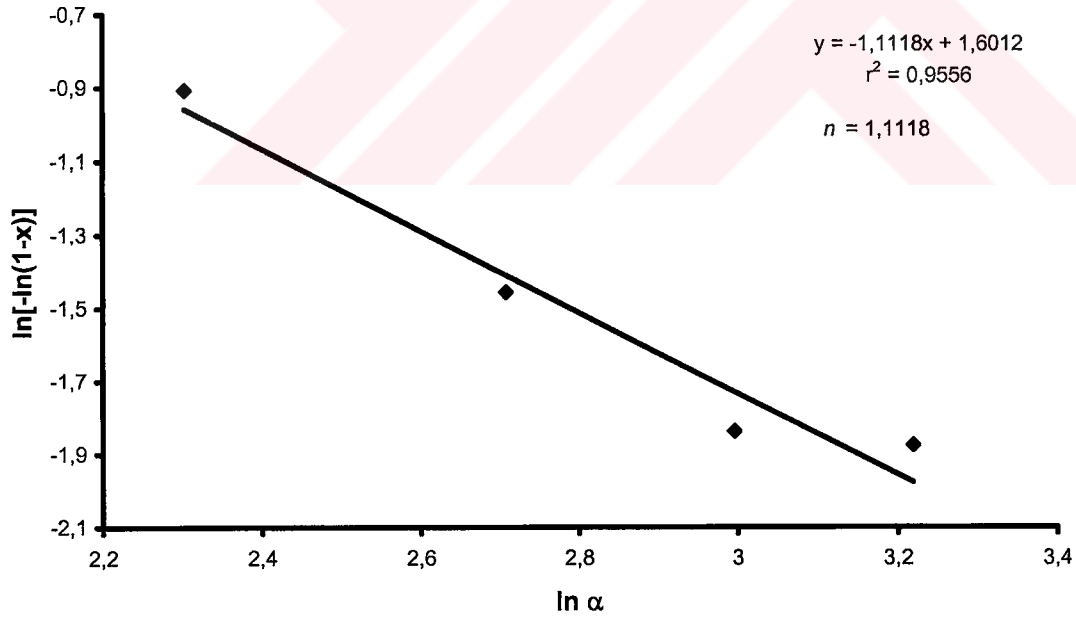
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	331,88	427,93	370	372,34	0,455	33,50
15 °C/dk	334,41	432,31	370	375,75	0,366	33,42
20 °C/dk	336,60	434,77	370	379,14	0,33	34,27
25 °C/dk	338,49	438,92	370	381,07	0,297	28,22

Tablo 6.26 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.

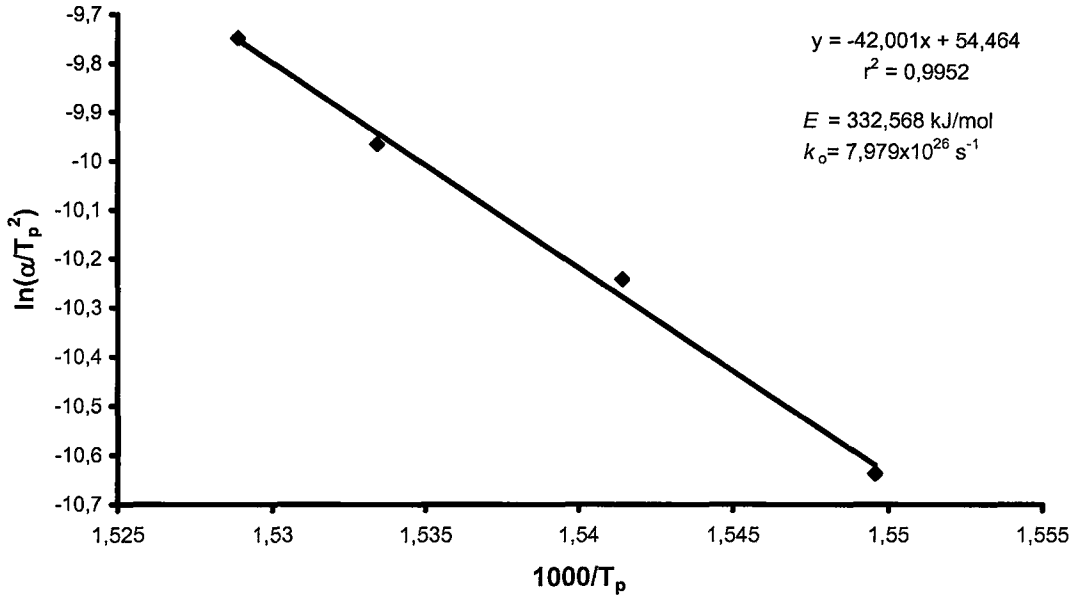
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	427,93	482,60	455	458,68	0,535	9,00
15 °C/dk	432,31	490,14	455	463,15	0,421	10,04
20 °C/dk	434,77	497,07	455	468,99	0,346	9,50
25 °C/dk	438,92	495,10	455	474,20	0,297	6,68



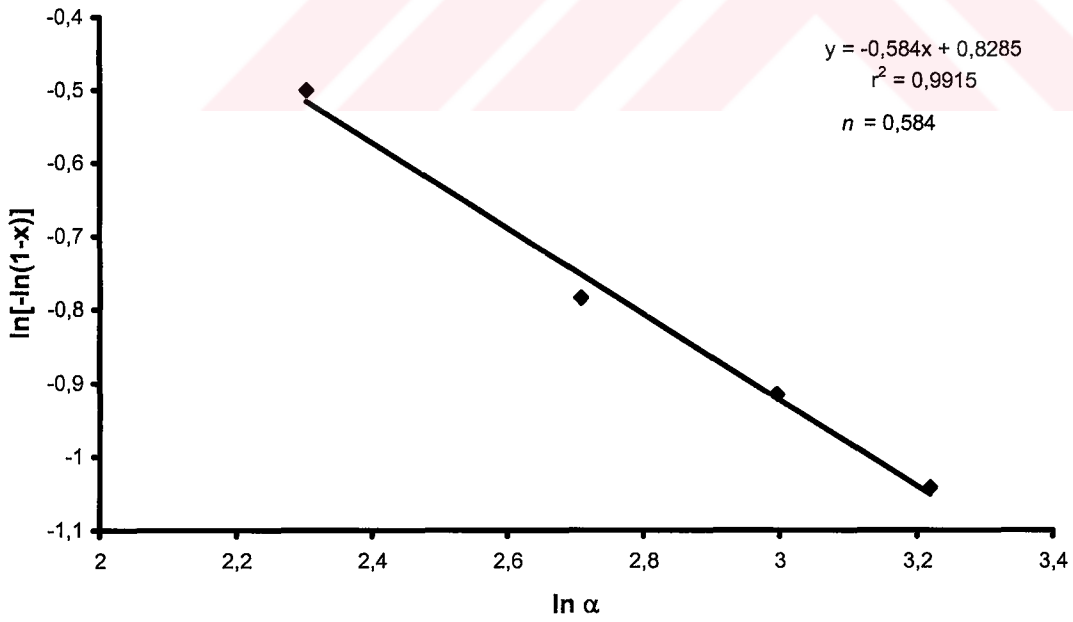
Şekil 6.68 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



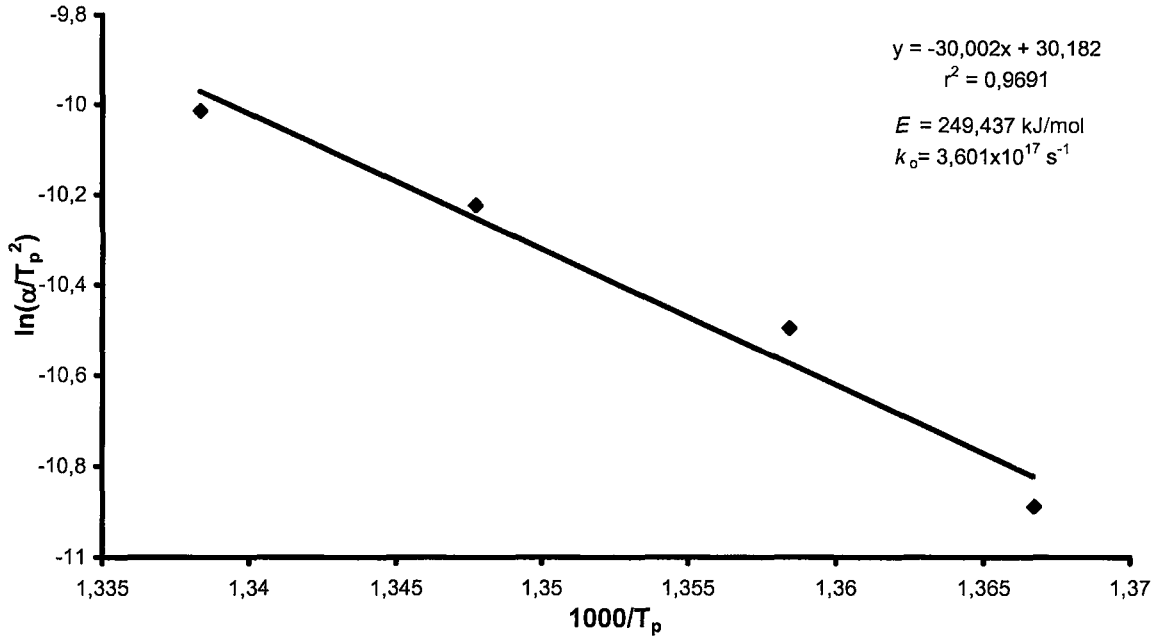
Şekil 6.69 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



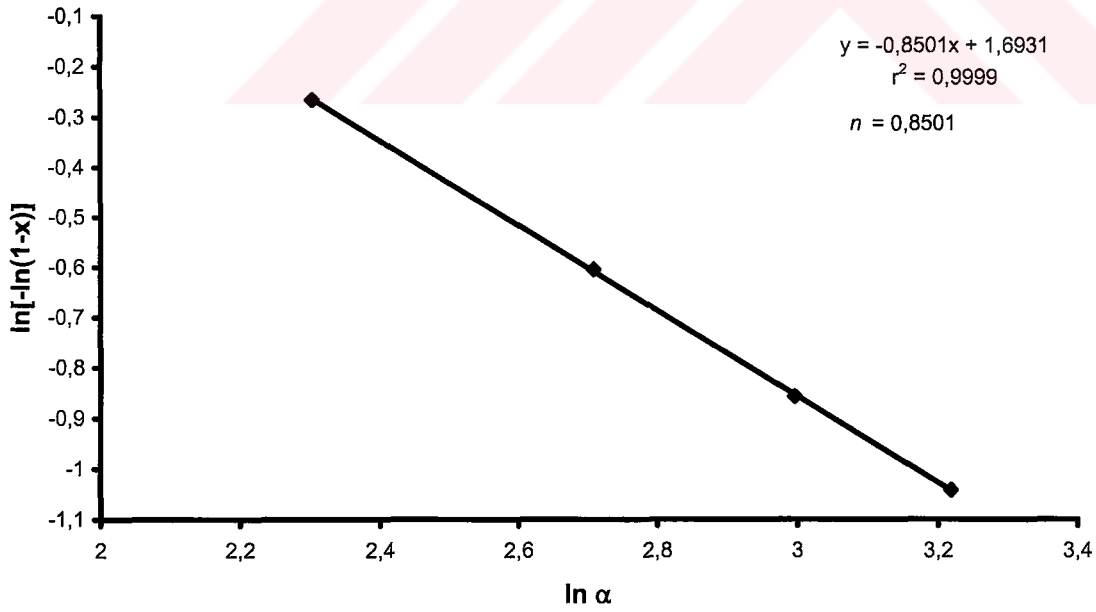
Şekil 6.70 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin II numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



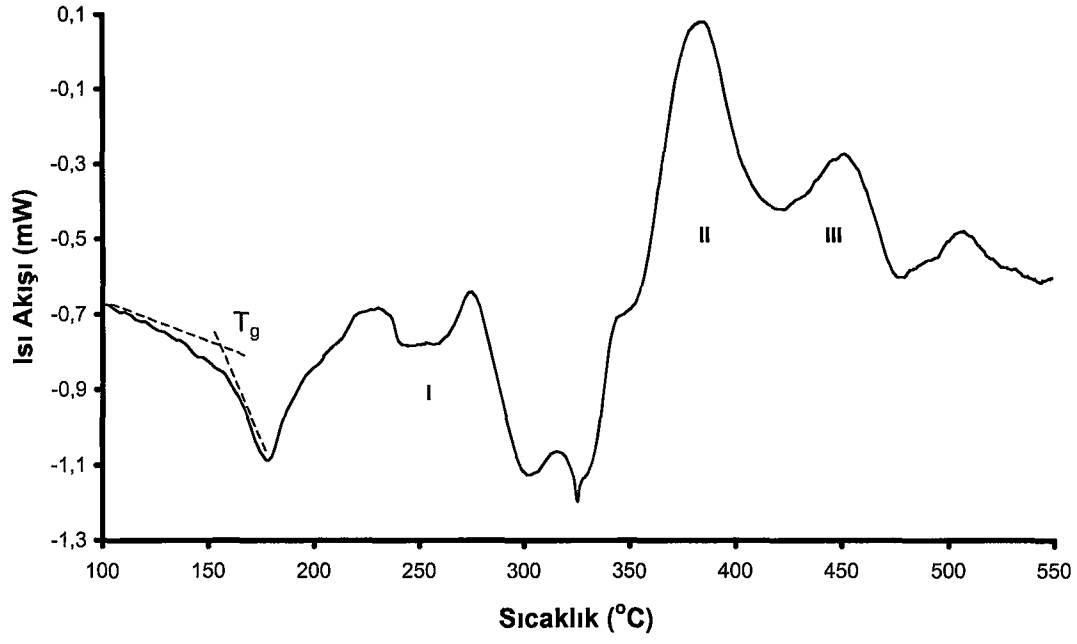
Şekil 6.71 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin II numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



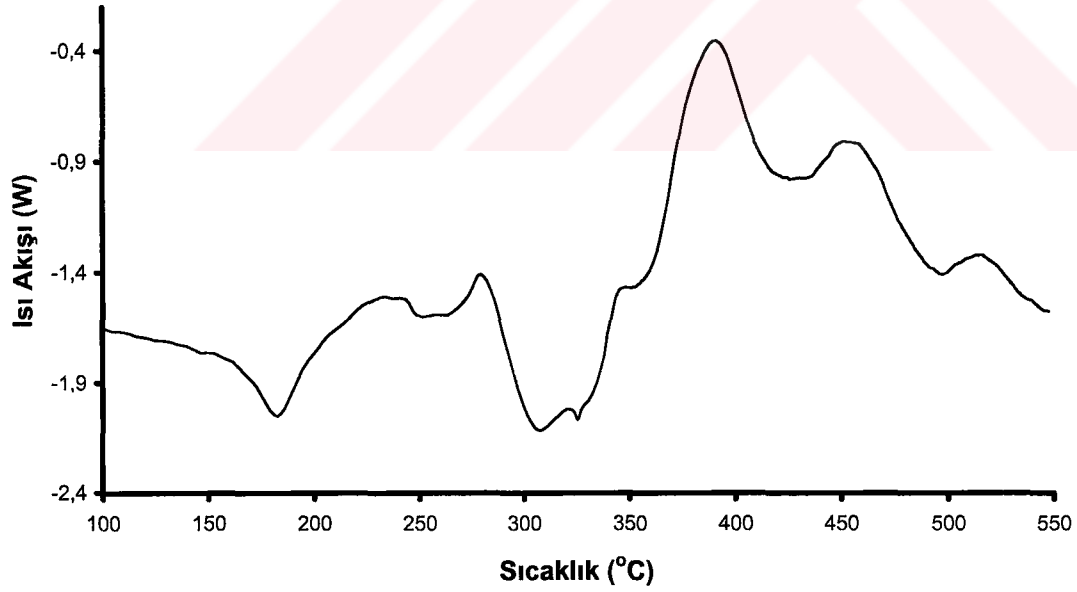
Şekil 6.72 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin III numaralı piki için $\ln(\alpha / T_p^2) - 1000 / T_p$ eğrisi.



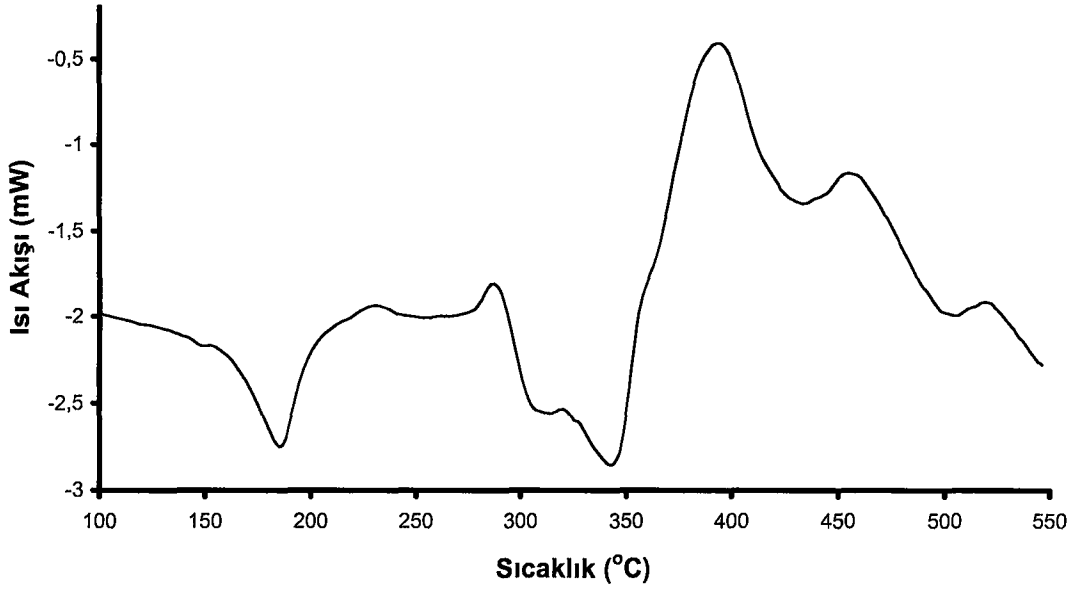
Şekil 6.73 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunenin III numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



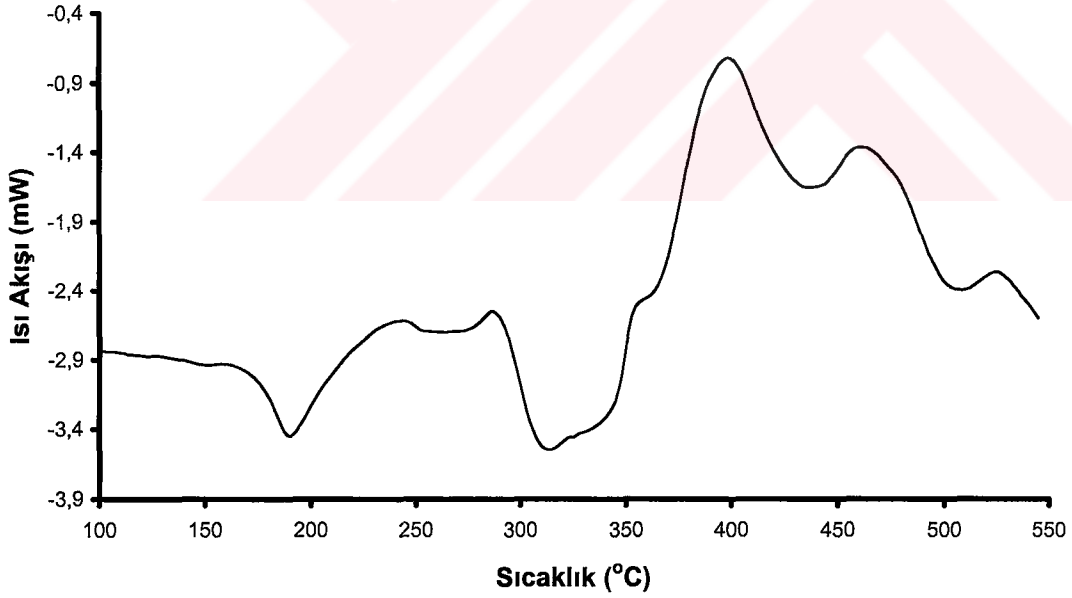
Şekil 6.74 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 10°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.75 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 15°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.76 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 20°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.



Şekil 6.77 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin 25°C/dk ısıtma hızındaki DSC grafiği.

Tablo 6.27 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin cam geçiş sıcaklıkları.

α	Kütle (mg)	T _g (°C)
10 °C/dk	18,5	168,27
15 °C/dk	19,2	166,61
20 °C/dk	19,5	176,90
25 °C/dk	18,95	179,62

Tablo 6.28 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin I. piklerinin hesaplanan değerleri.

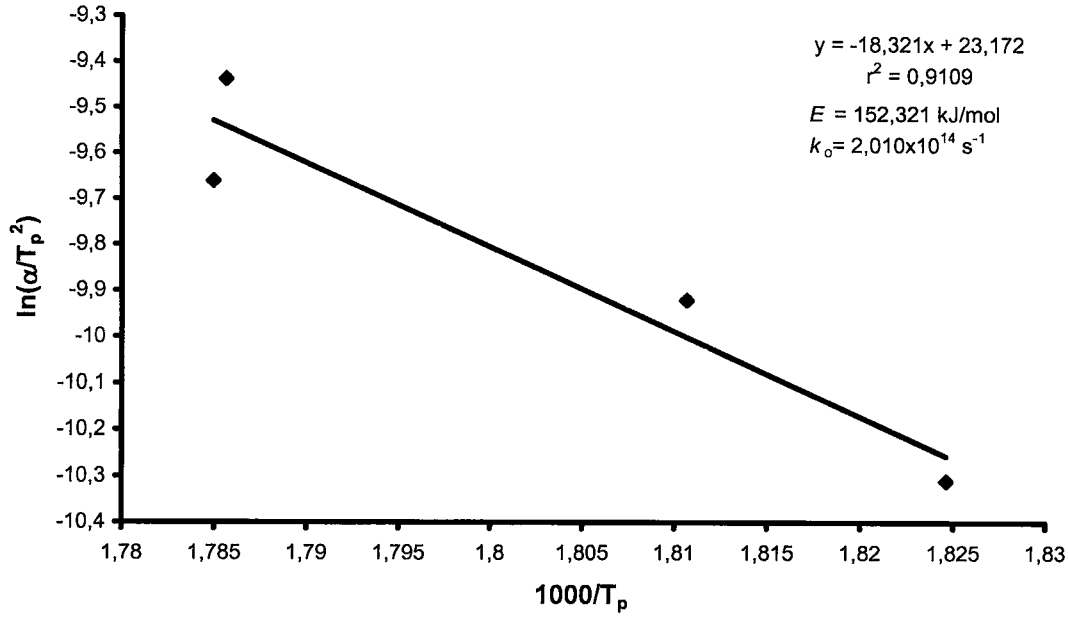
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	178,55	301,48	257	275,06	0,653	12,61
15 °C/dk	182,50	306,38	257	279,29	0,603	11,65
20 °C/dk	185,24	314,42	257	287,24	0,554	8,81
25 °C/dk	189,92	314,91	257	287,03	0,534	10,54

Tablo 6.29 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin II. piklerinin hesaplanan değerleri.

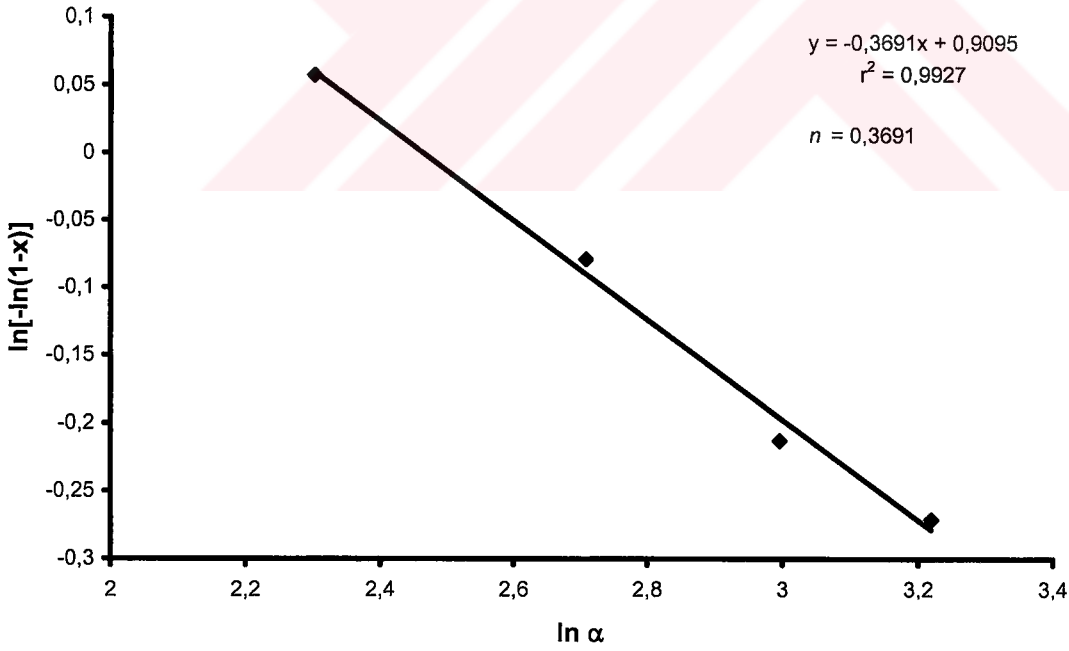
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	329,99	422,88	388	377,98	0,570	22,24
15 °C/dk	326,67	430,57	388	387,86	0,457	21,05
20 °C/dk	347,41	433,12	388	389,25	0,385	20,88
25 °C/dk	327,75	435,33	388	394,60	0,346	20,82

Tablo 6.30 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunelerin III. piklerinin hesaplanan değerleri.

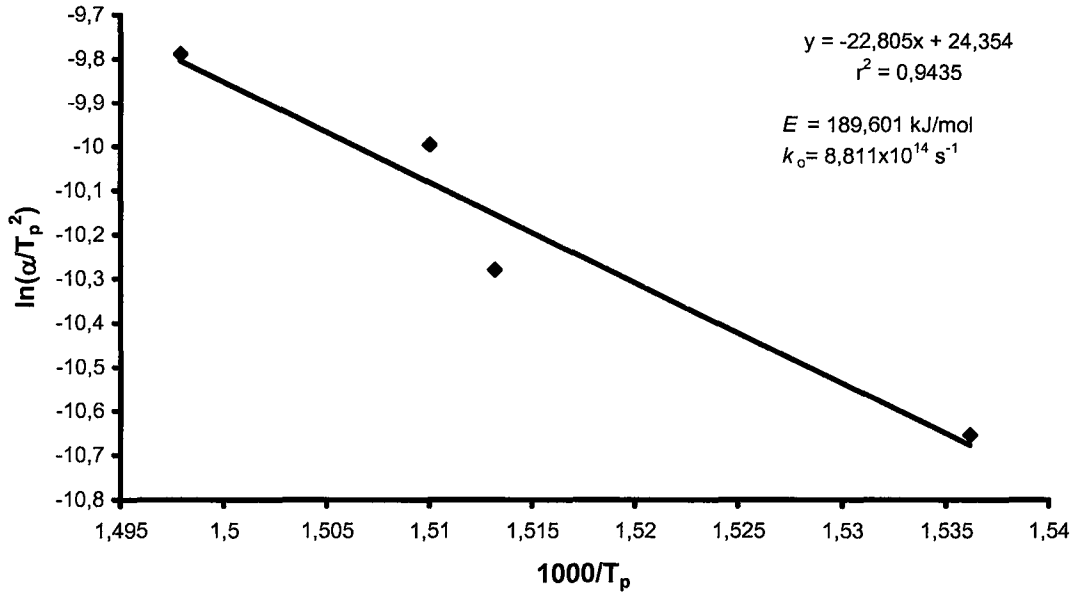
α	T _{bas} (°C)	T _{bit} (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	x	-ΔH (J/g)
10 °C/dk	422,88	478,76	459	451,13	0,698	13,19
15 °C/dk	430,57	497,41	459	458,59	0,494	13,70
20 °C/dk	433,12	504,11	459	460,47	0,433	13,79
25 °C/dk	435,33	508,39	459	463,92	0,362	15,57



Şekil 6.78 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.

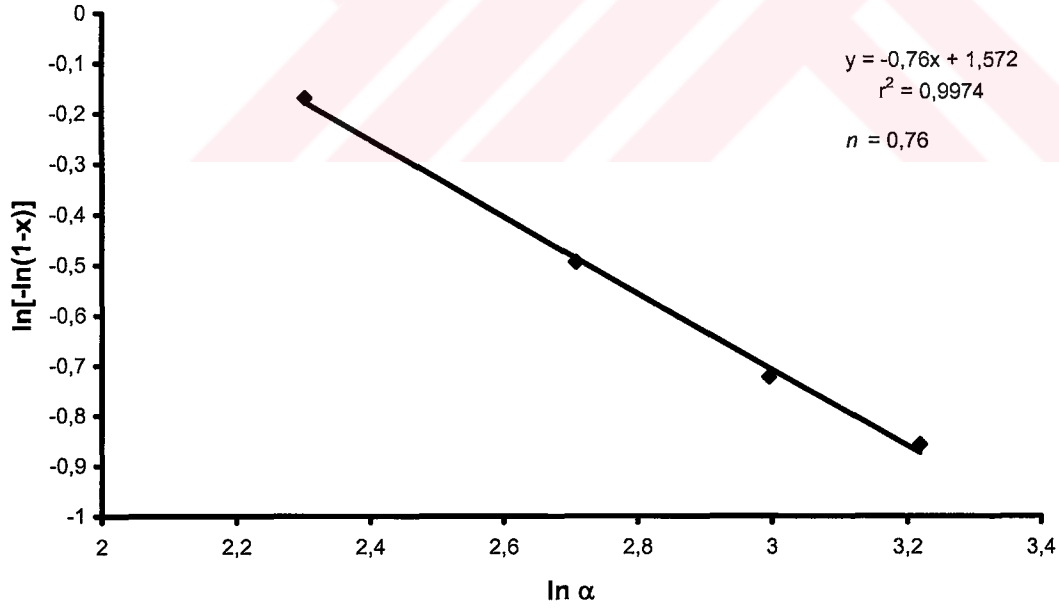


Şekil 6.79 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin I numaralı piki için $\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



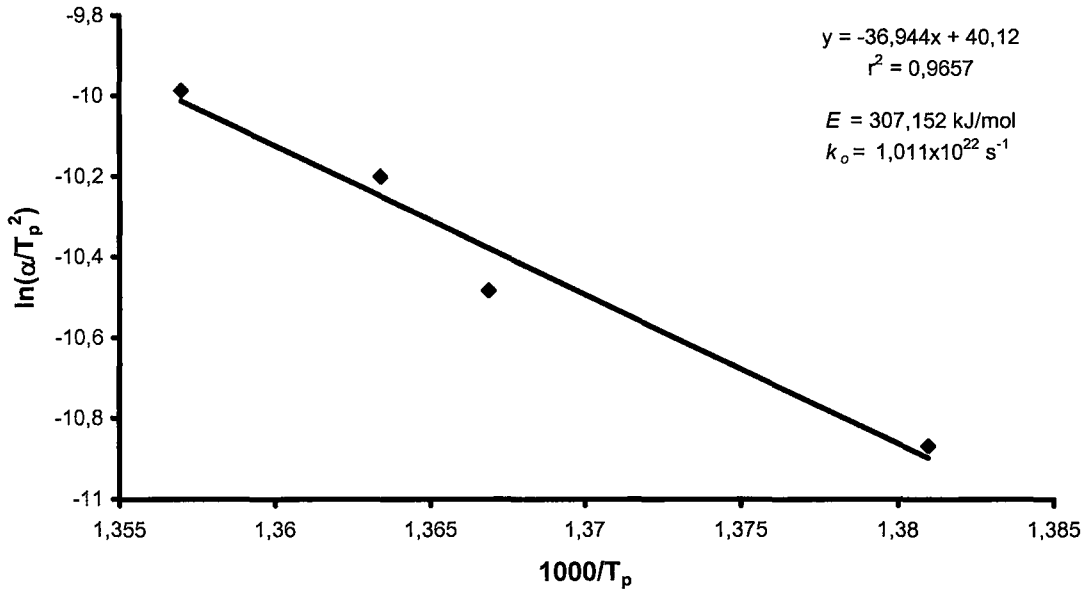
Şekil 6.80 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için

$\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



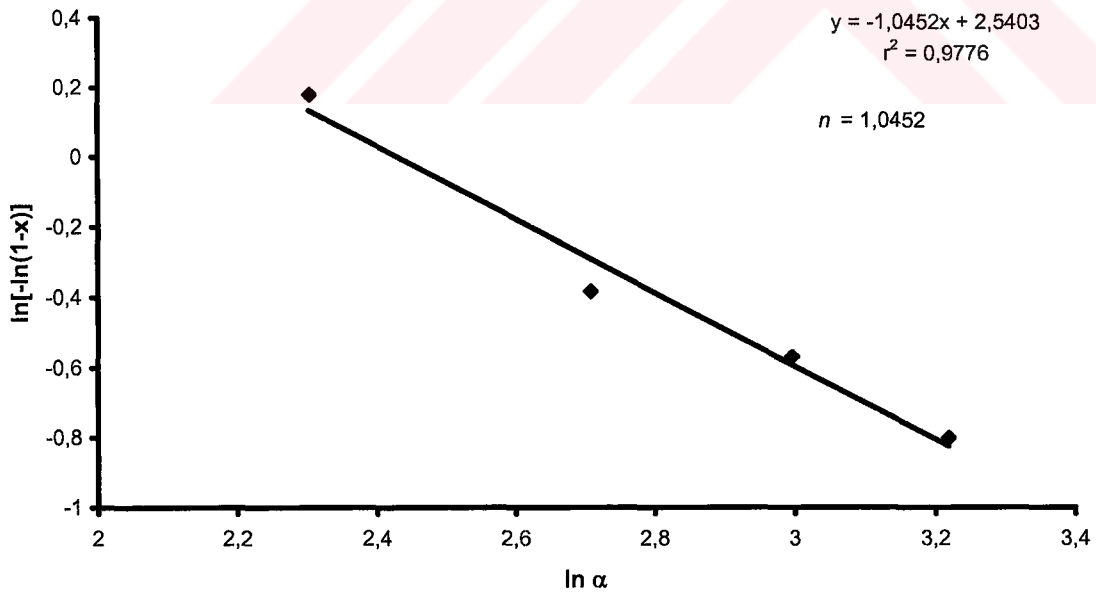
Şekil 6.81 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için

$\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.



Şekil 6.82 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin III numaralı piki için

$\ln(\alpha/T_p^2) - 1000/T_p$ eğrisi.



Şekil 6.83 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin II numaralı piki için

$\ln[-\ln(1-x)] - \ln \alpha$ eğrisi.

Tablo 6.31 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	318,66	273,81	$1,407 \times 10^{24}$	2,65	0,94
15 °C/dk	319,38				1,01
20 °C/dk	324,16				1,57
25 °C/dk	326,70				1,99

Tablo 6.32 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	388,71	253,39	$7,004 \times 10^{19}$	1,08	0,70
15 °C/dk	392,68				0,92
20 °C/dk	398,98				1,41
25 °C/dk	400,31				1,54

Tablo 6.33 Isıl işlem uygulanmamış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	459,99	289,82	$2,924 \times 10^{20}$	1,09	0,65
15 °C/dk	465,65				0,93
20 °C/dk	471,73				1,37
25 °C/dk	472,51				1,44

Tablo 6.34 240°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	306,02	332,88	$1,281 \times 10^{30}$	1,63	1,19
15 °C/dk	309,64				1,84
20 °C/dk	311,36				2,25
25 °C/dk	313,74				2,97

Tablo 6.35 240°C'de 3saat ısıtım uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	350,29	305,90	4,100×10 ²⁵	3,12	0,95
15 °C/dk	354,72				1,44
20 °C/dk	356,70				1,73
25 °C/dk	360,04				2,35

Tablo 6.36 240°C'de 3saat ısıtım uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	398,60	311,71	1,459×10 ²⁴	1,46	0,83
15 °C/dk	403,88				1,29
20 °C/dk	406,69				1,62
25 °C/dk	409,53				2,03

Tablo 6.37 240°C'de 3saat ısıtım uygulanmış numunelerin IV. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	456,734	201,033	1,116×10 ¹⁴	1,004	0,454
15 °C/dk	464,764				0,651
20 °C/dk	470,315				0,832
25 °C/dk	476,528				1,089

Tablo 6.38 280°C'de 3saat ısıtım uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	351,21	348,75	1,648×10 ²⁹	0,58	1,08
15 °C/dk	355,60				1,72
20 °C/dk	357,04				2,01
25 °C/dk	359,78				2,68

Tablo 6.39 280°C'de 3saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_0 , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	398,73	295,88	8,193x10 ²²	0,74	0,79
15 °C/dk	403,31				1,13
20 °C/dk	407,01				1,50
25 °C/dk	410,12				1,91

Tablo 6.40 280°C'de 3saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_0 , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	459,29	242,05	1,003x10 ¹⁷	1,64	0,54
15 °C/dk	466,01				0,78
20 °C/dk	471,02				1,02
25 °C/dk	475,84				1,31

Tablo 6.41 300°C'de 3saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_0 , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	397,07	333,57	9,027x10 ²⁵	0,63	0,89
15 °C/dk	400,31				1,19
20 °C/dk	403,11				1,53
25 °C/dk	407,14				2,17

Tablo 6.42 300°C'de 3saat ısıtım işlem uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_0 , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	455,44	174,54	1,388x10 ¹²	1,38	0,40
15 °C/dk	464,07				0,59
20 °C/dk	471,66				0,79
25 °C/dk	475,58				0,92

Tablo 6.43 350°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	454,90	242,65	$1,427 \times 10^{17}$	0,69	0,55
15 °C/dk	460,91				0,77
20 °C/dk	467,65				1,10
25 °C/dk	470,34				1,27

Tablo 6.44 430°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	513,65	1430,26	$2,623 \times 10^{95}$	0,43	2,78
15 °C/dk	514,45				3,47
20 °C/dk	515,95				5,26
25 °C/dk	516,70				6,47

Tablo 6.45 460°C'de 3saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	521,63	839,38	$2,412 \times 10^{55}$	0,55	1,60
15 °C/dk	523,22				2,06
20 °C/dk	524,30				2,45
25 °C/dk	527,17				3,86

Tablo 6.46 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	316,75	260,55	$1,079 \times 10^{23}$	1,11	0,90
15 °C/dk	321,87				1,42
20 °C/dk	324,47				1,79
25 °C/dk	326,71				2,18

Tablo 6.47 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	372,34	332,57	$7,979 \times 10^{26}$	0,58	0,96
15 °C/dk	375,75				1,33
20 °C/dk	379,14				1,83
25 °C/dk	381,07				2,20

Tablo 6.48 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	458,68	249,44	$3,601 \times 10^{17}$	0,85	0,56
15 °C/dk	463,15				0,72
20 °C/dk	468,99				0,99
25 °C/dk	474,20				1,31

Tablo 6.49 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin I. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

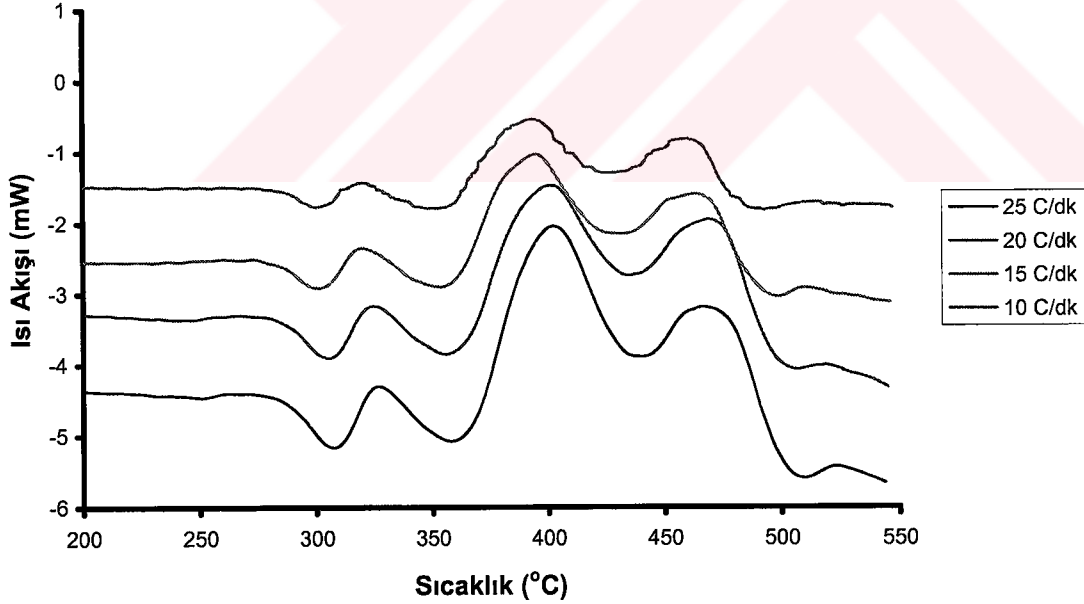
α	T_p (°C)	E (kJ/mol)	k_o (s ⁻¹)	n	$k(T_p)$ (s ⁻¹)
10 °C/dk	275,06	152,32	$2,010 \times 10^{14}$	0,37	0,61
15 °C/dk	279,29				0,79
20 °C/dk	287,24				1,26
25 °C/dk	287,03				1,25

Tablo 6.50 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin II. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

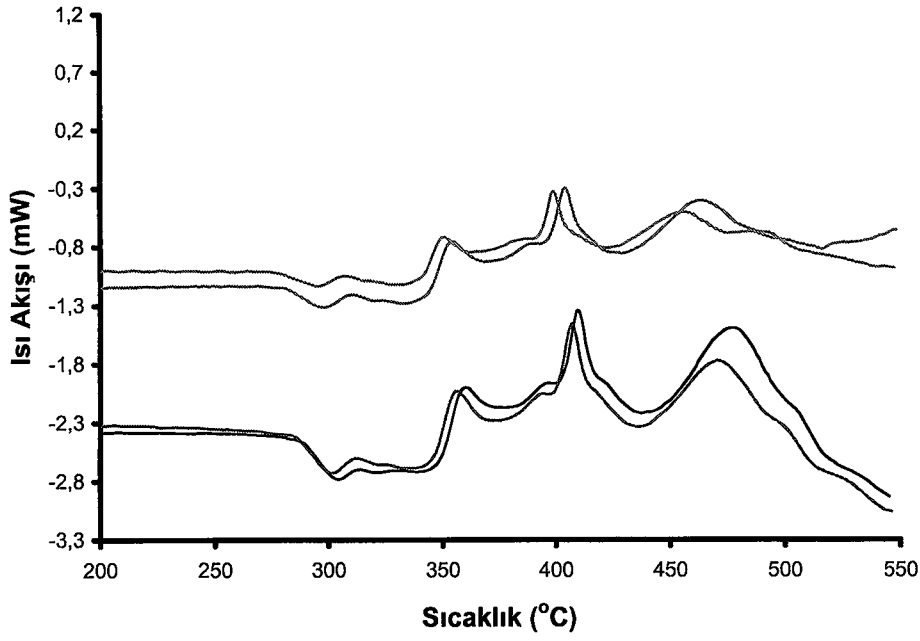
α	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	E (kJ/mol)	k_o (s^{-1})	n	$k(T_p)$ (s^{-1})
10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	377,98	189,60	$8,811 \times 10^{14}$	0,76	0,54
15 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	387,86				0,91
20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	389,25				0,98
25 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	394,60				1,29

Tablo 6.51 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunelerin III. pikleri için E , k_o , n ve $k(T_p)$ değerleri.

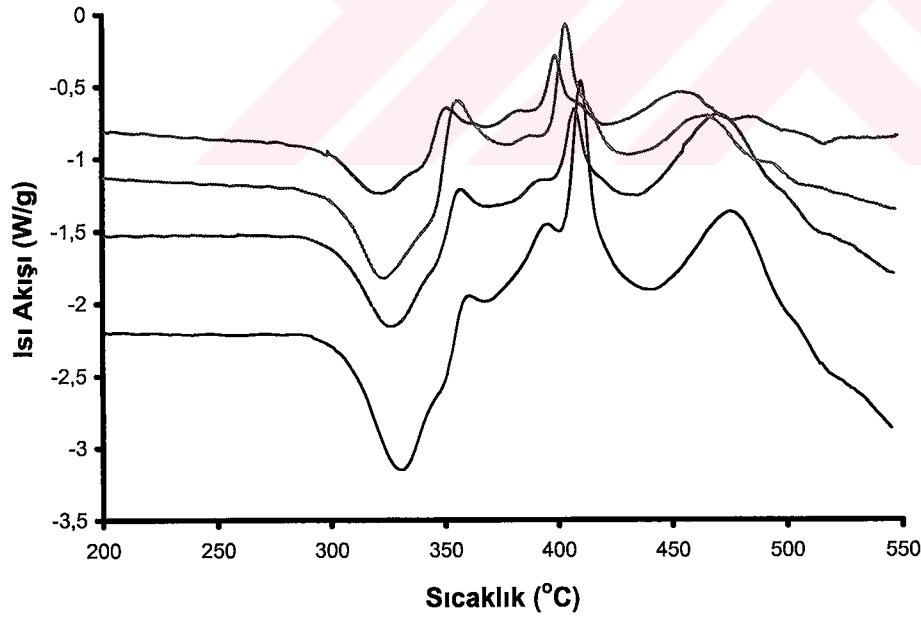
α	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	E (kJ/mol)	k_o (s^{-1})	n	$k(T_p)$ (s^{-1})
10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	451,13	307,15	$1,011 \times 10^{22}$	1,05	0,71
15 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	458,59				1,19
20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	460,47				1,35
25 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	463,92				1,71



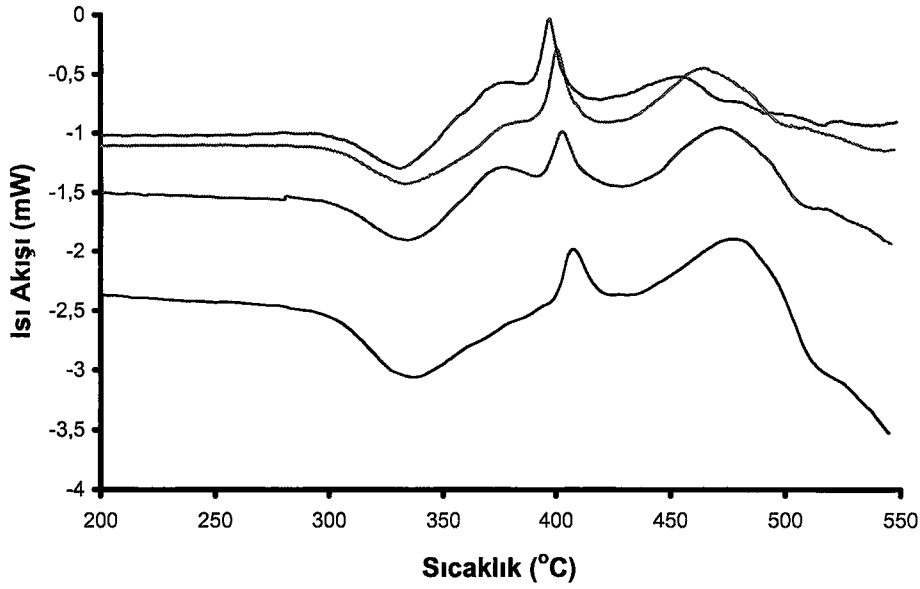
Şekil 6.84 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamış numunelerin DSC grafikleri.



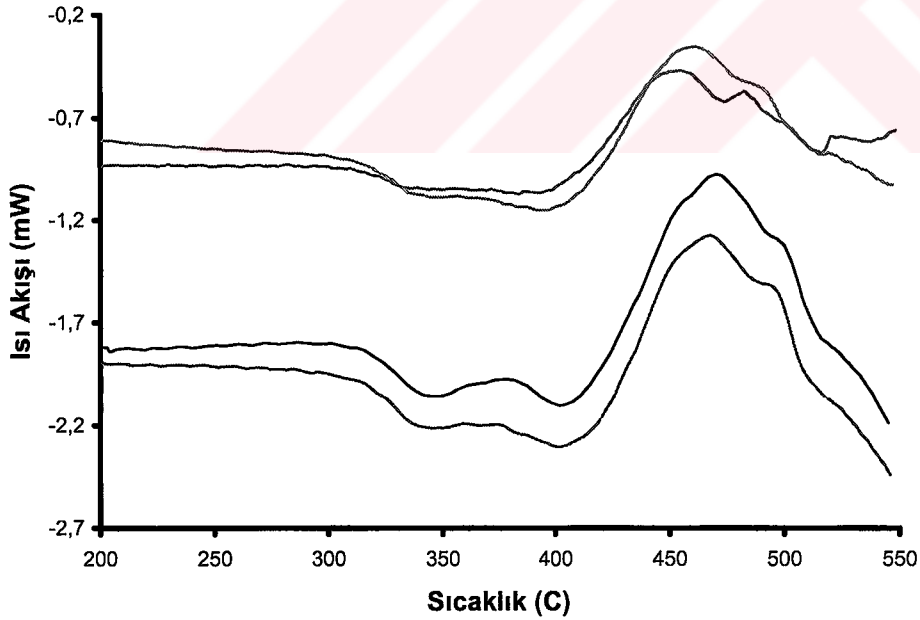
Şekil 6.85 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 240°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



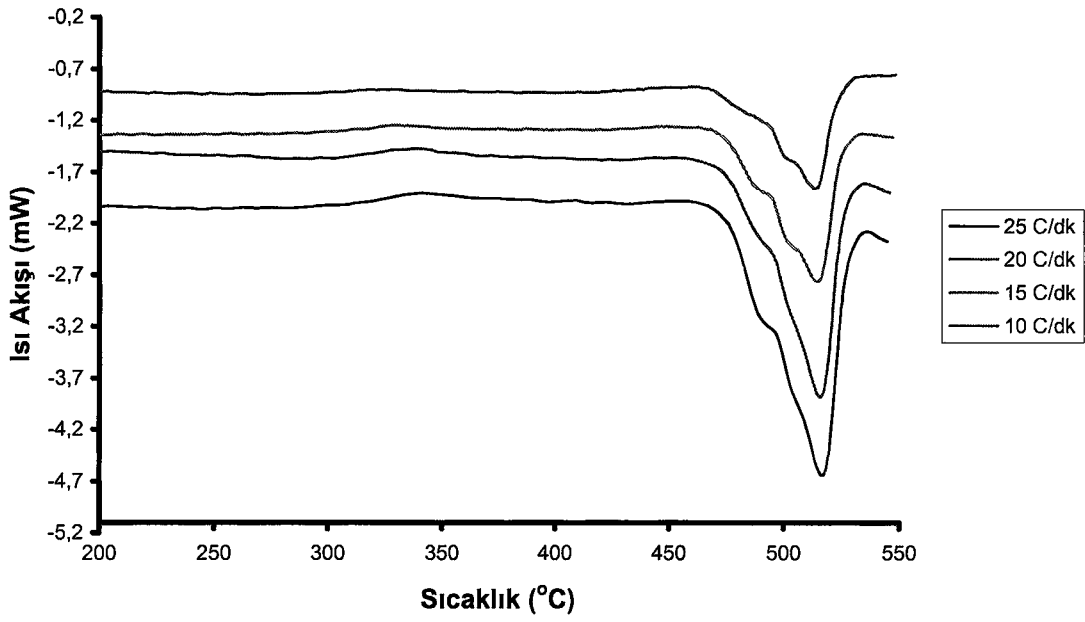
Şekil 6.86 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 280°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



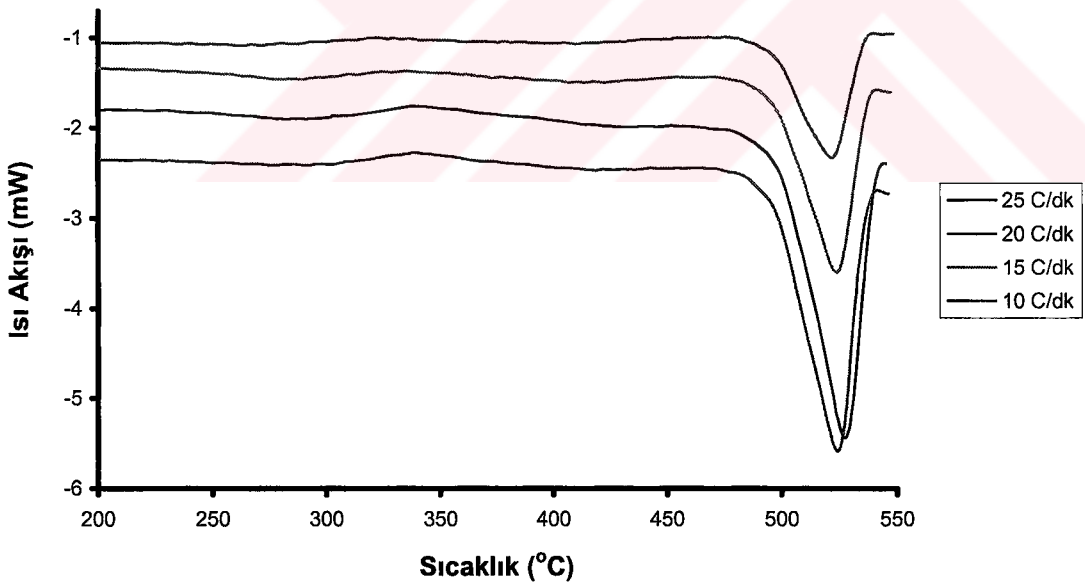
Şekil 6.87 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 300°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



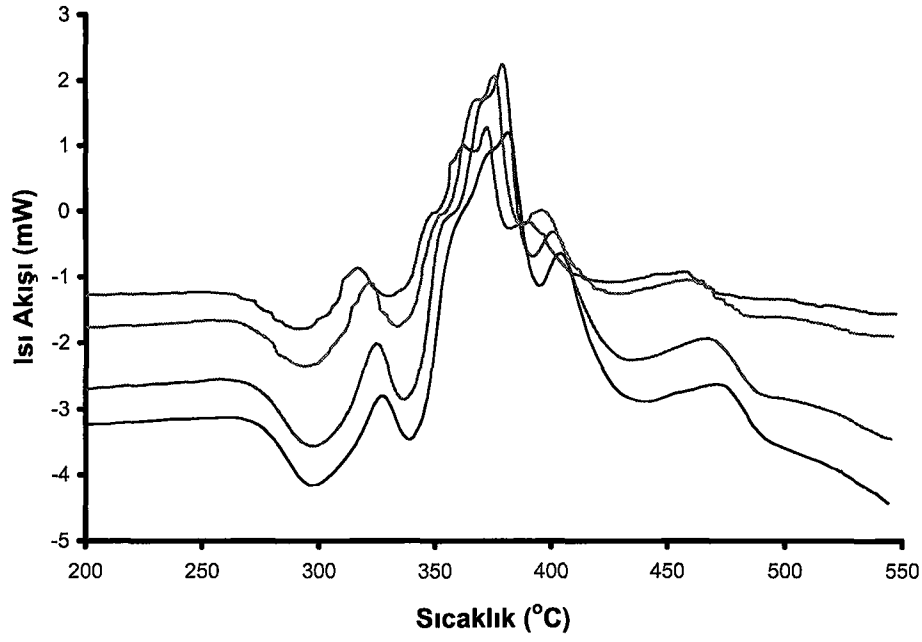
Şekil 6.88 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 350°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



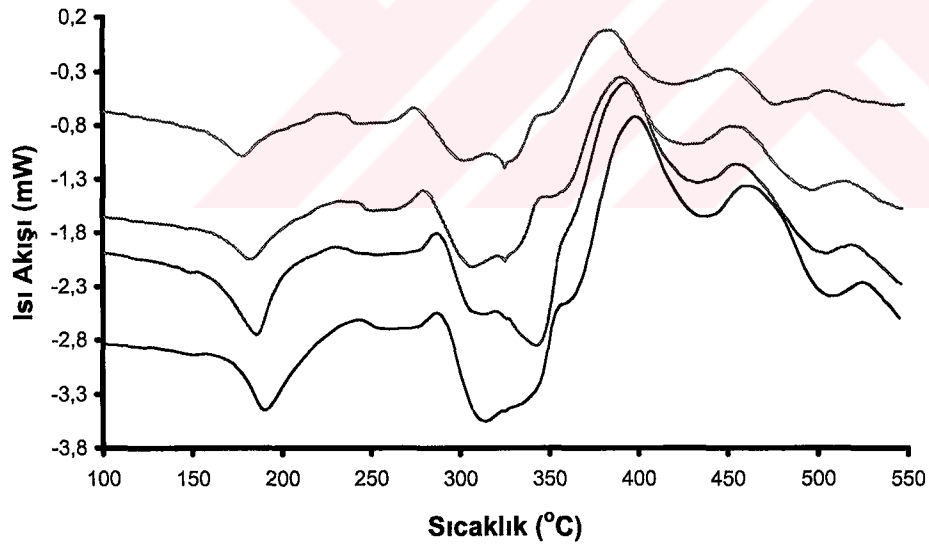
Şekil 6.89 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 430°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



Şekil 6.90 Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş ve 460°C’de 3 saat ısıtım uygulanmış numunelerin DSC grafikleri.



Şekil 6.91 Buzlu su sıcaklığına soğutulmuş ve ısıtıl işlem uygulanmamış numunelerin DSC grafikleri.



Şekil 6.92 50MRAD Co-60 γ radyasyonu uygulanmış numunenin DSC grafikleri.

a) Sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş malzeme:

Sıvı azot sıcaklığına kadar soğutulmuş malzemede şekil 6.6, 6.7, 6.8 ve 6.9'da görüldüğü gibi cam geçiş sıcaklıkları tamamlandıktan hemen sonra ekzotermik pik ortaya çıkmaktadır. Daha sonra bu piki iki ekzotermik pik izlemektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'te görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları da artmaktadır. I numaralı pik bölgesinde soğutma sırasında oluşan PbO_2 yapılarının oksijen salarak daha düşük oksitlere bozunmasıyla Pb_2O_3 ve Pb_3O_4 oluşabilir. Aynı zamanda Pb_2O_3 , $300^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalleşmeye uğrayabilir. $300^\circ C$ civarında α - PbO yapısı β - PbO yapısına dönüşebilir. Bu bozunmaların yanında kristalleşme daha baskın olarak ortaya çıkmıştır. I numaralı pikin Avrami üsteli n 'nin değeri ≈ 3 'tür. Buna göre bu aralıkta hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme gerçekleşmiştir. Bu pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.31'de listelenmiştir.

II numaralı pik hemen I numaralı pikin bitiminden sonra başlamaktadır. Bu aralığın Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir. Burada yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleşmiştir. Ayrıca monoklinik Pb_2O_3 'ün de kristalleştiği düşünülmüştür. Bu eğrinin kinetik parametreleri tablo 6.32'de verilmiştir.

III numaralı pik II numaralı pikin tamamlanmasına fırsat vermeden gelişmeye başlamaktadır. İki veya çok sayıda karışık fazın bir arada olduğu düşünülebilir. Eğrinin Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir. n değerine göre yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir. Bunun yanında Pb_3O_4 oksijen salarak PbO 'ya dönüştüğü de tahmin edilmektedir. III numaralı pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.33'te görülmektedir.

b) $240^\circ C$ 'de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

$240^\circ C$ 'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.16, 6.17, 6.18 ve 6.19'de görülmektedir. Bu grafikte cam geçiş sıcaklıkları tamamlandıktan hemen sonra dört ekzotermik pik elde edilmiştir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 ve 6.9'da belirtilmiştir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş

sıcaklıkları artmaktadır. I numaralı pik bölgesinde soğutma sırasında oluşan PbO_2 yapılarının oksijen salarak daha düşük oksitlere bozunmasıyla Pb_2O_3 ve Pb_3O_4 olduğu kabul edilmiştir. Aynı anda Pb_2O_3 'ün bu sıcaklık aralığında kristalleşebileceği farzedilmiştir. Pb-O'nun faz diyagramına göre 300°C civarında $\alpha\text{-PbO}$ yapısının $\beta\text{-PbO}$ yapısına dönüşerek kristalleşmeye başladığı tahmin edilebilir. I numaralı pikin Avrami üsteli n 'nin değeri ≈ 2 'dir. Buna göre bu pikin sıcaklık aralığında hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme gerçekleşmiştir. Bu pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.34'te listelenmiştir.

II numaralı pik hemen I numaralı pikin bitiminden sonra başlamaktadır. Reaksiyon için Avrami üsteli $n \approx 3$ 'tür. n 'nin bu değerine göre hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme gerçekleşmiştir. Monoklinik Pb_2O_3 'ün de kristalleşmeye devam ettiği düşünülmüştür. Bu eğrinin kinetik parametreleri tablo 6.35'te verilmiştir.

III numaralı pik II numaralı pikin arkasından boyun vererek gelişmeye başlamaktadır. Eğrinin Avrami üsteli $n \approx 2$ 'dir. Burada da yine n değerinden hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir. Bunun yanında Pb_3O_4 oksijen salarak PbO 'ya dönüştüğü düşünülmüştür. Bu pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.36'da görülmektedir.

IV numaralı pik de III numaralı pikin arkasından boyun vererek devam etmektedir. Eğrinin sonu taban çizgisine yaklaşmıştır. Burada da oksijen salarak malzemenin daha düşük oksitlere dönüştüğü kabul edilmiştir. Avrami üsteli n 'nin değeri yaklaşık 1'dir. Yani yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleştiği söylenebilir. IV numaralı eğrinin diğer kinetik parametreleri tablo 6.37'de listelenmiştir.

c) 280°C 'de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

280°C 'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.28, 6.29, 6.30 ve 6.31'de görülmektedir. Bu grafiklerde cam geçiş sıcaklıkları tamamladıktan hemen sonra üç belirgin ekzotermik pik görülmektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.10, 6.11, 6.12 ve 6.13'te verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları artmaktadır. I numaralı pikin Avrami üsteli n 'nin değeri ≈ 1 'dir. Bu pikin sıcaklık aralığında yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme gerçekleş-

miştir. Monoklinik Pb_2O_3 'ün de kristalleşmeye devam ettiği düşünülmüştür. Eğrinin diğer kinetik parametreleri tablo 6.38'de listelenmiştir.

II numaralı pik I numaralı pikin arkasından boyun vererek gelişmeye başlamaktadır. Burada da eğrinin Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir. Buna göre yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir. Bunun yanında Pb_3O_4 oksijen salarak PbO 'ya dönüşmeye devam ettiği düşünülmüştür. II numaralı pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.39'da görülmektedir.

III numaralı pik de II numaralı pikten sonra boyun vererek devam etmektedir. Eğrinin sonu taban çizgisine yaklaşmıştır. Burada da oksijen salarak malzemenin daha düşük oksitlere dönüştüğü ve PbO 'nun kristalleştiği kabul edilmiştir. Avrami üsteli n 'nin değeri yaklaşık 2'dir. Burada da hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleştiği söylenebilir. Eğri ile ilgili kinetik parametreler tablo 6.40'da verilmiştir.

d) 300°C'de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

300°C'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.38, 6.39, 6.40 ve 6.41'de görülmektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.14, 6.15, 6.16'da verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları artmıştır. I numaralı pikin Avrami üsteli n 'nin değeri ≈ 1 'dir. Buna göre yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme gerçekleşmiştir. Ayrıca, PbO ve Pb_2O_3 'ün de kristalleşmeye devam ettiği düşünülmüştür. Isıtma hızının artışıyla birlikte pik başlangıcında dirsek oluşumu artmıştır. Eğrinin kinetik parametreleri tablo 6.41'de listelenmiştir.

II numaralı pik I numaralı pikin arkasından boyun vererek gelişmeye başlamaktadır. Burada da eğrinin Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir ve yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana gelmiştir. Burada malzemenin oksijen salmak suretiyle daha düşük oksitlere dönüşmeye devam ettiği kabul edilmiştir. Kristalleşme eğrisi ısıtma hızı arttıkça daha çok belirginleşmiştir. II numaralı pikin kinetik parametreleri tablo 6.42'de görülmektedir.

e) 350°C'de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

350°C'de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.46, 6.47, 6.48 ve 6.49'da görülmektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcak-

lıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.17 ve 6.18’de verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları artmıştır. Tavlamaya bağlı olarak DSC grafiğinde tek bir pik görülmektedir. I numaralı pikin Avrami üsteli n ’nin değeri ≈ 1 ’dir. Yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme gerçekleşmiştir. Isıtma hızının artışıyla birlikte pik başlangıcında dirsek oluşumu artmıştır. Eğrinin diğer kinetik parametreleri tablo 6.43’te listelenmiştir.

f) 430°C’de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

430°C’de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.52, 6.53, 6.54 ve 6.55’te görülmektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.19 ve 6.20’de verilmiştir. Bu grafikte cam geçiş sıcaklığı görülmemektedir. Tavlamaya bağlı olarak DSC grafiğinde tek bir endotermik pik görülmektedir. Pb_2O_3 yapısının erime eğrileri ve/veya füzyon olabilir. Pikin başlangıcından itibaren minimum noktasına gelene kadar iki adet dirsek ortaya çıkmıştır. I numaralı pikin Avrami üsteli n ’nin değeri $\approx 0,4$ ’tür. Eğrinin diğer kinetik parametreleri tablo 6.44’te listelenmiştir.

g) 460°C’de 3 saat ısıtma işlem görmüş malzeme:

460°C’de 3 saat hava ortamında ısıtma işlem uygulanmış numunelerin DSC grafikleri şekil 6.64, 6.65, 6.66 ve 6.67’de görülmektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.21 ve 6.22’de verilmiştir. Cam geçiş sıcaklığı kalmamıştır. Tavlamaya bağlı olarak DSC grafiğinde 430°C’de işlem görmüş numuneye benzer tek bir endotermik pik görülmektedir. I numaralı pikin Avrami üsteli n ’nin değeri $\approx 0,55$ ’dir. Eğrinin diğer kinetik parametreleri tablo 6.45’de listelenmiştir.

h) Su-buz karışımında soğutulmuş malzeme:

Buzlu su sıcaklığına kadar soğutulmuş malzemenin DSC grafiklerinde şekil 6.64, 6.65, 6.66 ve 6.67’de görüldüğü gibi cam geçiş sıcaklıkları tamamlandıktan hemen sonra ekzotermik pik ortaya çıkmıştır. Daha sonra bu piki iki ekzotermik pik izlemektedir. Cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tablo 6.23, 6.24, 6.25 ve 6.26’da belirlenmiştir.

Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklıkları da artmaktadır. I numaralı pik bölgesinde soğutma sırasında oluşan PbO_2 yapılarının oksijen salarak daha düşük oksitlere bozunmasıyla Pb_2O_3 ve Pb_3O_4 oluşabilir. Aynı zamanda Pb_2O_3 , $300^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalleşmeye uğramış olabilir. Yine $300^\circ C$ civarında α - PbO yapısı β - PbO yapısına dönüşebilir. I numaralı pikin Avrami üsteli n 'nin değeri ≈ 1 'dir. Buna göre yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleşmiştir. Bu pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.46'da listelenmiştir.

II numaralı pik hemen I numaralı pikin bitiminden sonra başlamaktadır. Bu pik aralığında Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir. Burada yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleşmiştir. Bu eğrinin kinetik parametreleri tablo 6.47'de verilmiştir.

III numaralı eğrinin Avrami üsteli $n \approx 1$ 'dir. Yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir. Bunun yanında Pb_3O_4 'nun oksijen salarak PbO 'ya dönüştüğü düşünülmüştür. III numaralı pikin diğer kinetik parametreleri tablo 6.48'de görülmektedir.

i) 50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numune:

50 MRAD Co-60 radyasyonu uygulanmış numunenin DSC grafikleri şekil 6.74, 6.75, 6.76 ve 6.77'de görülmektedir. Radyasyona maruz bırakılmış numunemizin cam geçiş sıcaklıkları hiçbir işlem uygulanmamış numunelere göre daha düşük sıcaklıklara gerilemiştir. Tablo 6.27, 6.28, 6.29 ve 6.30'da cam geçiş sıcaklıkları, pik sıcaklıkları, pik entalpi değerleri, kristalleşme oranları, piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları görülmektedir. Daha önce cam geçişi olan sıcaklıklarda bir pik meydana gelmiştir. Bu pikin radyasyonun örgüde meydana getirdiği kusurlardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Güçlü kaynaklardan yayılan γ radyasyonunun oksijenle etkileşmesinden ozon oluşmaktadır (McLaughlin ve diğ., 1989). Ayrıca ortamdaki ozonun malzeme içine yayılmasının reaksiyonlarda etkilerinin olabileceği düşünülmüştür. Çünkü, CuO - PbO camında yapıların belirmesinde oksijenin rolü oldukça önemlidir.

I numaralı pikin kinetik parametreleri tablo 6.49'da verilmiştir. Reaksiyonun Avrami üsteli $\approx 0,3$ 'tür.

II numaralı pikin konumu herhangi bir işlem görmemiş numuneyle hemen hemen aynı yerdedir. Fakat, eğrinin alanı ve şeklinde bir miktar değişiklik mevcuttur. Ak-

tivasyon enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Radyasyondan önce aktivasyon enerjisi 253,386 kJ/mol iken radyasyondan sonra aktivasyon enerjisi 189,601 kJ/mol'a düşmüştür. II numaralı pikin kinetik parametreleri tablo 6.50'de verilmiştir.

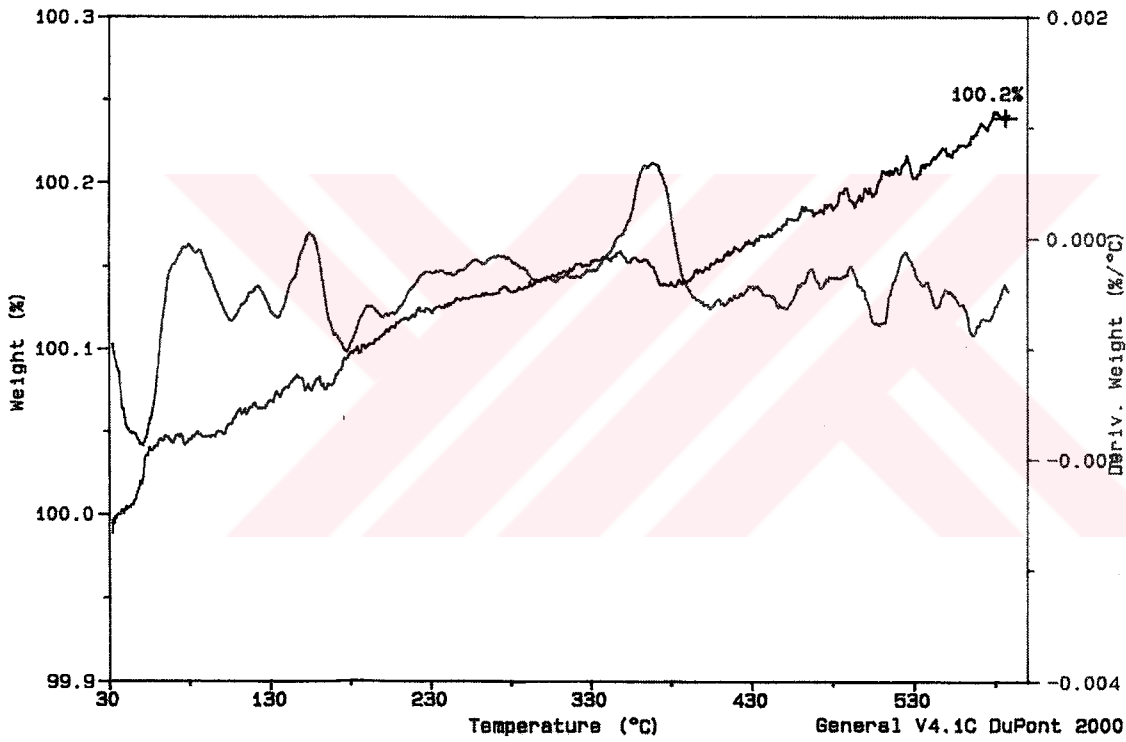
III numaralı pikin konumu da herhangi bir işlem görmemiş numuneyle hemen hemen aynı yerdedir. Bu eğrinin alanının ve şeklinde de bir miktar değişiklik mevcuttur. Aynı şekilde aktivasyon enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Radyasyondan önce aktivasyon enerjisi 289,818 kJ/mol iken radyasyondan sonra aktivasyon enerjisi 307,152 kJ/mol'a çıkmıştır. III numaralı pikin kinetik parametreleri tablo 6.51'de verilmiştir.

PbO genellikle cam yapıcı olarak kullanılmaktadır. Kuvvetli cam ağların yapısına girerek bağları koparır. Srinivarao ve arkadaşları yaptığı çalışmada, As_2O_3 güçlü ağ yapısında anlatılan bu etkiyi gerçekleştiğini göstermiştir. PbO, As-O-As bağlarını kırarak ağa girer. Bunun yanında PbO cam ağı içinde PbO_4 tetragonal yapısı ile çökelir (Srinivasarao ve Veeraiah, 2001). Bu durum IR spektrumunda tespit edilmiş ve tüm araştırmacılar tarafından kabul edilmiştir.

Şekil 6.84, şekil 6.85, şekil 6.86, şekil 6.87, şekil 6.88, şekil 6.89, şekil 6.90, şekil 6.91 ve şekil 6.92'de numune gruplarının toplu DSC grafikleri görülmektedir.

6.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçüm Sonuçları

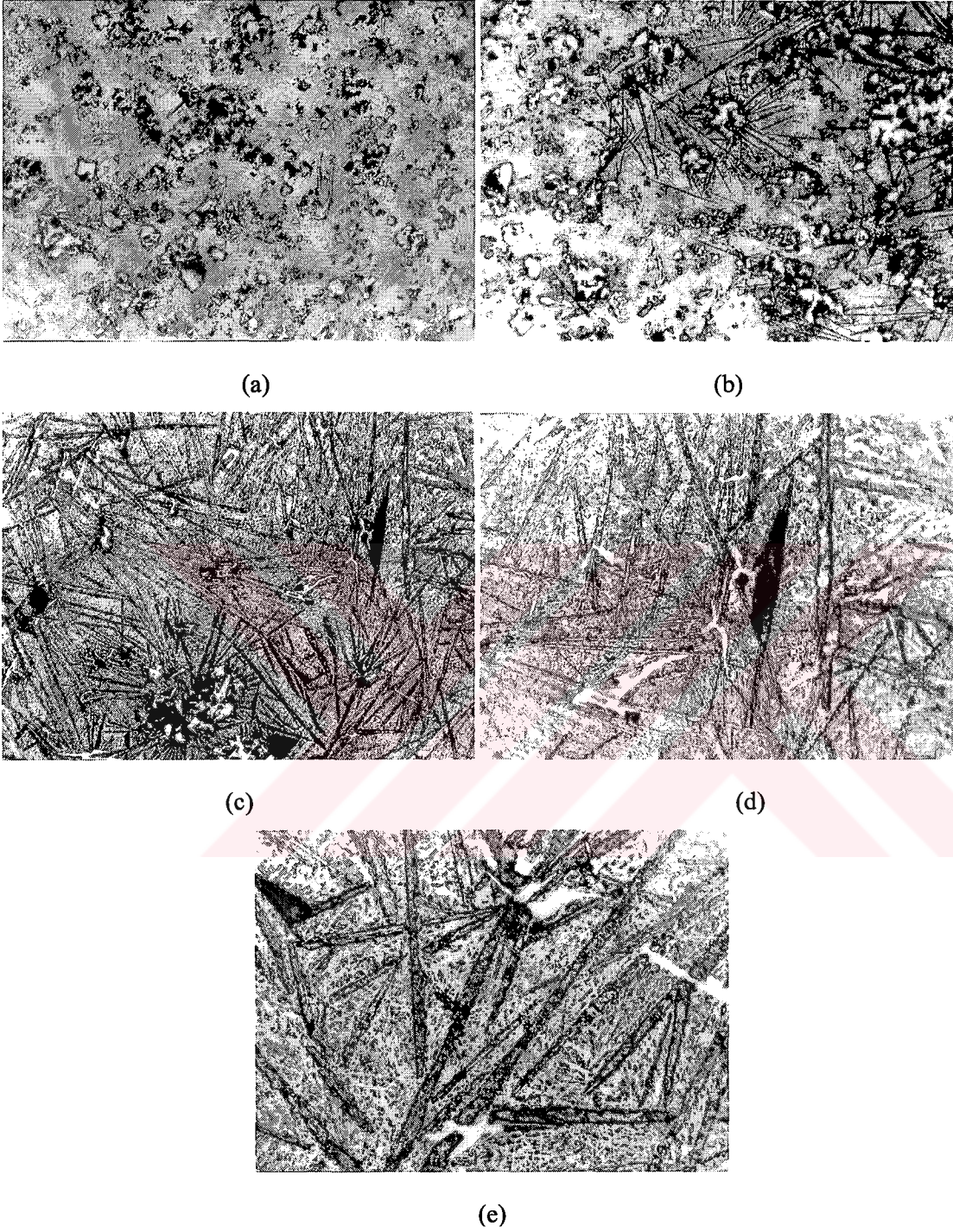
Taban çizgisinin oynaması ve bazı piklerin kütle kaybına bağlı olup olmadığının anlaşılması maksadıyla, ısıtıl işlem görmemiş malzemenin 20°C/dk hızında azot atmosferinde alınmış TGA eğrisi şekil 6.93'te görülmektedir. Bu grafikte numunenin kütlesi %0,2 oranında arttığı görülmektedir.



Şekil 6.93 Isıl işlem uygulanmamış numunenin azot ortamındaki TGA eğrisi.

6.4. Optik Mikroskop Sonuçları

Şekil 6.94(a)-94(e) hızlı soğutulmuş CuO-PbO camının toz haline getirilip preslenerek tablet halinde 850°C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin yüzey fotoğraflarıdır.



Şekil 6.94 850°C'de 3 saat ısıtım uygulanmış malzemenin optik mikroskop fotoğrafları. (a) numunenin yüzey fotoğrafı x35 (b) numunenin havayla temas eden kenar yüzünün fotoğrafı x35 (c) numunenin yüzey fotoğrafı x75 (d) numunenin yüzey fotoğrafı x150 (e) numunenin yüzey fotoğrafı x300.

7. TARTIŞMA

CuO, diğer yapıcı oksitler gibi üç boyutlu rastgele örgüleri oluşturma yeteneğine sahiptir. Malzemeyi oluşturma sürecinde meydana gelen Cu_2O , ara oksit gibi davranabilir. Cu iyonları yapısal yarıklara yerleşme eğilimi gösterebilirler (McMillan, 1979).

CuO ve PbO'nun her ikisinde örgü oluşturunucular olarak kullanılmaktadır. CuO-PbO cam örgü yapıcılarını kullanılarak %33CuO-%67PbO cam yapısı elde edilmiştir. Temel cam örgüsünü PbO oluşturmaktadır. PbO'nun temel cam örgüsü olarak kabul edilmesindeki en önemli etken PbO_4 tetragonal yapısının oluşmasıdır. Şekil 6.3, şekil 6.4 ve şekil 6.5'te x-ışını difraksiyon grafiklerinde bu oluşum görülmektedir. PbO_4 cam örgüsü yapısının kırılması veya zayıflatılması CuO tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer yandan, CuO cam içinde genellikle, difüzyon katmanı veya tampon olarak davranır (Richthofen ve diğ., 1997).

Şekil 6.2, ısı işlem uygulanmayan numunenin difraksiyon eğrisidir. Herhangi bir kristal piki görülmediğinden, yapılan karışımın yüzde oranlarının ve soğutma yönteminin camsı yapıyı oluşturmada yeterli olduğu kanıtlanmıştır.

X-ışını difraksiyon piklerinin taban çizgisindeki değişimler, malzemede camsı yapının bulunduğunu ve kristallerin camsı yapı üzerinde oluşmaya başladığını gösterir. Piklerin geniş olması farklı kristal yapıların bir arada olduğuna işaret eder. Isıl işlem sıcaklığının yükseltilmesiyle taban çizgisindeki değişimin azalması, camsı yapının azaldığını gösterir. Farklı difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında PbO_2 yapılarında azalma görülmektedir. Buna karşın PbO kristalleri daha belirgin hale gelmektedir. 240°C 'de ısı işlem gören malzemede Pb_3O_4 yapılarında bir miktar artma, 430°C 'de ısı işlem gören malzemede Pb_3O_4 yapılarında bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir. Aynı durum PbO_2 ve Pb_2O_3 kristalleri için de geçerlidir. Bu süre içinde oksijen salarak azalan malzemelerin kristalleştikleri söylenebilir.

İzotermal olmayan DSC deneylerden elde edilen doğrusal grafiklerin düzeltme faktörleri birkaç ölçüm dışında $0,90$ 'dan büyüktür. Dolayısıyla, ölçümlerin ve değerlendirmelerin deneysel hata aralığında olduğu görülmektedir. Kristalleşme enerjileri ekzotermik pikler için 201 kJ/mol 'den 349 kJ/mol 'e ve endotermik pikler için 839 kJ/mol 'den 1430 kJ/mol 'e kadar değişiklik göstermiştir.

Hava ortamında 450°C’de bakır ızgaralarının oksitlenmesi, paramelaconite’in ($\text{Cu}_3^{+2}\text{Cu}_2^{+1}\text{O}_4$) meydana gelmesini sağlar (Richttofen ve diğ., 1997). DSC grafiklerinde bu sıcaklığa yakın yerde ortaya çıkan piklerde bu oluşumun etkisi olabilir.

Beklendiği gibi, DSC cihazından elde edilen grafiklerde, ısıtma hızının artmasıyla pik sıcaklıkları (T_p), yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Aynı zamanda pik yüksekliği ve pik altındaki alan da artmaktadır. Bu durum Şekil 6.84, şekil 6.85, şekil 6.86, şekil 6.87, şekil 6.88, şekil 6.89, şekil 6.90, şekil 6.91 ve şekil 6.92’de görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça cam geçiş sıcaklığı (T_g), yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu beklenendir.

Tablo 7.35, tablo 7.36, tablo 7.37, tablo 7.38, tablo 7.39, tablo 7.40, tablo 7.41 ve tablo 7.42’de karşılaştırma yapıldığında, ekzotermik pikler E aktivasyon enerjisi, ısı işlem sıcaklığının artmasıyla birlikte yükselmektedir. Bunun nedeni kristal yapının ısı işlem sıcaklığının artmasıyla daha kararlı duruma gelmesidir. Dolayısıyla, yeni dönüşüm reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin artmasıdır. Buna karşılık ekzotermik reaksiyonların Avrami üsteli n ısı işlem sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Çünkü, daha kararlı duruma gelmiş olan yapı daha az boyut değişikliğine uğrar.

Aynı tablolarda, ısı işlem sıcaklığının artışı ile reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, ısı işlem sırasında sıcaklığın yüksekliği daha fazla kararlı kristal oluşumuna neden olmasıdır. DSC dönüşümü sırasında reaksiyon sayısı sabit fakat süre azalmaktadır. Toplam reaksiyon sayısının bu süreye bölümü daha büyük çıkmaktadır. Bu da reaksiyon hızının yükseldiğini gösterir.

Endotermik piklerde E ’nin artması, malzemenin kararsızlığına, azalması ise kararlılığına delildir. Tablo 7.44 ve tablo 7.45’e bakıldığında ısı işlem sıcaklığının artışı ile endotermik pikin kararlılığı da artmıştır.

Tablo 7.31, tablo 7.32, tablo 7.33, tablo 7.49, tablo 7.50 ve tablo 7.51’de görüldüğü gibi sıvı azotta soğutulmuş ve ısı işlem uygulanmamış numunede radyasyon etkisiyle cam dönüşüm sıcaklığı 283-293°C aralığından 168-179°C aralığına düşmektedir. Yani, yaklaşık 120°C düşme göstermektedir. Bunun nedeni, camın γ radyasyonu etkisi ile kararlı durumunun azalmasıdır. DSC ile yapılan deneylerde II numaralı pikin tepe noktası sıcaklığı ortalama 7°C düşme göstermektedir. E değeri 253,39 kJ/mol’den 189,60 kJ/mol değerine düşmüştür. E ’nin azalması ekzotermik pik için daha kararsız oluşum demektir. Reaksiyon hız sabiti k ’nın ve Avrami üsteli n ’nin değerleri yaklaşık aynı kalmaktadır ($n \approx 1$).

III numaralı pikler için E değeri artmış, n ve k değerleri değişmemiştir. Buna göre yüksek sıcaklık piki radyasyonla daha kararlı hale gelmiştir.

Bu çalışmada kullanılan camdaki yapılar, oksijenin değişimine bağlıdır. Bilhassa radyasyona maruz bırakılmış numunede ozon nedeni ile bu etki belirginleşmiş olabilir. Zira köprü olmayan oksijenin karışımında olması cam viskozitesinin düşmesine neden olur. Dolayısıyla, bu etki cam geçiş sıcaklığının düşmesinde önemli bir etken-dir. Numunelerin γ radyasyonuna maruz bırakılması boşlukların ve örgü düzeninde yabancı atomların oluşmasına neden olur. Bunlar dislokasyonlara doğru difüze olurlar. Difüzyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi, boşluk oluşumu ve göçü için gerekli olan enerjidir.

Sıvı azot ve buzlu su şartlarında elde edilen numunelere ait DSC grafikleri karşılaştırıldığında DSC piklerinin aynı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir (şekil 7.84 ve şekil 7.91). Kinetik parametrelerinde de büyük fark görülmemektedir. Netice itibarı ile her iki soğutma da ani soğutma olarak geçerlidir. Aradaki fark sadece sıvı azot sıcaklığına soğutulmuş numunenin birinci pikinde, hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme meydana gelmişken, buzlu su sıcaklığına soğutulan numunenin birinci pikinde, yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme gerçekleşmiştir.

Şekil 6.93'teki TGA grafiğinde, numune kütlelerinin %0,2 oranında arttığı görülmektedir. Bu artış malzeme içerisine azot gazının nüfuz etmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.94(a)-6.94(e)'de görülen optik mikroskop fotoğraflarında bazı bölgelerde kristal yapıların oluştuğu göze çarpmaktadır. Bu yapılar koyu renkte görülmektedir. Dış bölgede gaz cepçikleri oluşmuştur. Havayla temas eden kısımda kristal yoğunluğunda farklılıklar bulunmaktadır. Bu bölgede hemen hemen çekirdeklenme bulunmamaktadır. Kristallerin bu dağılımı, bir çok ısıtma işlemi tâbi olmuş metalik camlarda görülmüştür. Oksit grupları malzemedeki boşluklarda toplanmıştır. Bu gruplar kristalleşme süreci üzerine etkili olabilir.

Sonuç olarak %33CuO-%67PbO mol oranlarında camın oldukça kararlı yapıda olduğu görülmektedir.

8. ÖNERİLER

İleride yapılabilecek çalışmalar aşağıda listelenmiştir:

- CuO-PbO camının elektriksel ve diğer fiziksel özellikleri belirlenebilir.
- Tenorite (CuO) ve cuprite (Cu₂O) katmanlarının cam yapısı üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Kristalleşme ve kırılma üzerine viskozitenin etkisi incelenebilir.
- Oksijenin cam malzeme üzerinde kompozisyona, viskoziteye, cam geçişine, cam kararlılığına yaptığı etkiler belirlenebilir.
- Nötron radyasyonunun cam malzeme üzerine etkileri ve faz dönüşüm mekanizmalarına etkileri araştırılabilir.
- CuO-PbO yapısına B₂O₃ katılarak camsı yapının kararlılığının artırılması, faz dönüşüm mekanizması araştırılabilir.
- CuO-PbO numunelerinin ısıtılma işlemine tabi tutulmadan bakır elementinin foto duyarlılığından kaynaklanarak UV ışınlanmasına maruz bırakılarak, bu yapının foto duyarlılığının araştırılması yapılabilir.

9. KAYNAKLAR

Burgner, L. L., Weinberg, M. C., 2000, Crystal nucleation rates in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 261, 163-168.

Cotton, F.A, Wilkinson, G., Murillo, C. A., And Bochmann, M., 1999, Advanced inorganic chemistry, **John Wiley & Sons**.

Davis, J. R., Allen P., Lampman, S. R., Zorc, T. B., Henry, S. D. (eds.), ASM Handbook, 1993, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 10th ed., **ASM International**, Vol. 2.

Elliott, S.R., 1983, Physics of amorphous materials, **Longman Group Ltd**, London.

Elliott, S. R., 1994, Amorphous Solids: An Introduction, Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids, NATO Advanced Studies Institutes Series; Series C, **Mathematical and Physical Sciences**, 418, 73-86.

Ernsberger, F. M., Uhlmann, D. R., Kreidle, N. J., 1980, In Glass: Science and Technology, Eds., **Acad.**, New York.

Gibbs, P., 2000, Is glass liquid or solid?, **University of California Riverside**, <http://www.math.ucr.edu/home/baez/physics/General/>

Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., 1997, Chemistry of the elements, 2nd edition, **Butterworth**, UK.

Hazra, S. And Ghosh, A., Sep. 1995, Structural properties of unconventional lead cuprate glass, **J. Mater. Res.**, 10, 9, 2374-2378.

Jena, A. K., 1995, Phase transformations in materials, **Prentice Hall Inc. Asimon & Schuster Company**, New Jersey.

Matheis, D. P., Mixture, S. T. and Synder, R. L., 1993, Phase formation and growth mechanism in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ glass ceramics, **Physica C**, 207, 134-142.

McLaughlin, W. L., Boyd, A. W., Chadwick, K. H., McDonald, J. C., Miller A., 1989, Dosimetry for radiation Processing, **Taylor & Francis**, London.

McMillan, P. W., 1979, Non-metalic solids, Glass-Ceramics, 2nd ed., **Academic Press**, London.

Mills K., Davis J. R., Destefani D., Dieterich D. A., Crankovic G. M., Frisell H. J., Jenkins D. M. (eds.), ASM Handbook, 1992(a), Materials characterization, 3th ed., **ASM International**, Vol. 10.

Mills K., Davis J. R., Destefani D., Dieterich D. A., Crankovic G. M., Frisell H. J., Jenkins D. M. (eds.), ASM Handbook, 1993(b), Alloy phase diagrams, 10th ed., **ASM International**, Vol. 3.

Morsi, S.E., 1970, Kinetics of isothermal decomposition of lead oxalate in air, **U'A.R.J. Chem.**, 13, I, 113-120.

Neumann, F., 2000, Glass: Liquid or solid, **Science vs. an Urban Legend**, <http://www.ualberta.ca/~bderksen/florin.html>.

Plumb, R. C., 1989, Antique windowpanes and the flow of supercooled liquids, **J. Chem. Educ.**, 66(12), 994-996

Richttofen, A., Domnick, R., Cremer, R., 1997, Preparation of cuprite (Cu_2O) paramelaconite ($\text{Cu}_3^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{O}_4$) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization of by EPMA, XRD, HEED and SEM, **Fresenius J. Anal. Chem**, 358, 312-315.

Selçuk, A. B., Tan, E., Selçuk, A., Ercan, İ., 2001, Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) Cihazının Tasarımı ve Geliştirilmesi, P.No: D.7.1.5., ANAEM, **TAEK Projesi**.

Seon, W. L., Shim, K. B., Auh, K. H., Knott, P., 1999, Activation energy of crystal growth in PbTiO_3 glass using differential thermal analysis, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 248, 127-136.

Srinivasarao, G., Veeraiah, N., 2001, Study on various physical properties of $\text{PbO-As}_2\text{O}_3$ glasses containing manganese ions, **Journal of Alloys and Compounds**, 327, 52-65.

Vazquez, J., Lopez-Aleman, P. L., Villares, P., Jimenez-Garay, R., 2000, Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the $\text{Cu}_{0.20}\text{As}_{0.30}\text{Se}_{0.50}$ alloy, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 61, 493-500.

Wakasugi, T., Burgner, L. L., Weinberg, M. C., 1999, A DTA study of crystal nucleation in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 244, 63-73.

Wendlandt, W. M. W., 1974, Thermal Methods Of Analysis, 2nd ed., **John Wiley and Sons**, New York.

Winter, M., 2002, WEBELEMENTS, The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK, <http://www.webelements.com>.

Woldt, E., 1992, The relation between isothermal and non-isothermal description of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetics, **J. Phys. Chem. Solids**, 53, 5, 521-527.

Xie, X., Gao, H., 1998, Calorimetric studies on the crystallization of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 240, 166-176.