İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TELLÜR OKSİT ESASLI ÜÇLÜ SİSTEMLERİN ISIL, KİNETİK VE YAPISAL AÇIDAN İNCELENEREK CAMLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN VE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ

DOKTORA TEZİ

Ali Erçin ERSUNDU

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

ARALIK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TELLÜR OKSİT ESASLI ÜÇLÜ SİSTEMLERİN ISIL, KİNETİK VE YAPISAL AÇIDAN İNCELENEREK CAMLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN VE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ

DOKTORA TEZİ

Ali Erçin ERSUNDU
(521072002)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN

ARALIK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521072002 numaralı Doktora Öğrencisi **Ali Erçin ERSUNDU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"TELLÜR OKSİT ESASLI ÜÇLÜ SİSTEMLERİN ISIL, KİNETİK VE YAPISAL AÇIDAN İNCELENEREK CAMLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN VE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Süheyla AYDIN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU Marmara Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Gültekin GÖLLER İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **19 Temmuz 2012**
Savunma Tarihi : **28 Aralık 2012**

If a man will begin with certainties, he shall end in doubts; but if he will be content to begin with doubts he shall end in certainties.

İşe kesinliklerle başlayan, şüphelerle bitirir. Şüphelerle başlamaya razı olan kesinliklerle bitirir.

Francis Bacon

ÖNSÖZ

Lisans, yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarım süresince kıymetli bilgi ve tecrübelerini, sonsuz sevgi, ilgi ve hoşgörüsünü tüm içtenliğiyle paylaşan, hiç esirgemediği destek ve güveniyle bu zorlu süreçte umutlu ve güçlü olabilmemi sağlayan, hayattaki ilkelerini ve bakış açısını her zaman örnek aldığım, öğrencisi ve asistanı olmaktan gurur duyduğum çok sevgili ve değerli hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Doktora çalışmalarım sırasında birlikte çalışma fırsatı bulduğum, değerli fikirleri, tecrübeleri ve yardımlarıyla akademik anlamda farklı bir bakış açısı kazanmamı sağlayan University of Illinois at Urbana-Champaign Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Waltraud M. KRIVEN ve tüm araştırma ekibine,

Tez izleme komitemde yer alarak tezime katkılarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU'na,

Lisans öğrenimimin başından itibaren öğrencisi, 2005 yılından itibaren ise çalışanı olmaktan mutluluk duyduğum ve tüm yaşamım boyunca bir mezunu olmakla gurur duyacağım İstanbul Teknik Üniversitesi'ne,

Değerli bilgi birikimleri ve tecrübeleriyle lisans öğrenimimin başından bugüne kadar yetişmemde büyük emekleri bulunan, başta öğrencileri sonra meslektaşları olduğum, daha sonra ise aynı çatı altında çalışma fırsatı bulduğum tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine,

İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği çatısı altında geçirmiş olduğum 12 sene boyunca hayatı paylaşma fırsatı bulduğum, ihtiyacım olduğu her an yardımları ve destekleriyle yanımda olan çok değerli araştırma görevlilerine ve bölüm personeline,

Doktora tez çalışmalarım sırasında iki sene birlikte çalıştığım, sakin yapısı, sonsuz öğrenme merakı ve sabrı ile bir projeden çok daha fazlasını keyifle paylaştığım Uzman Mühendis Günkut KARADUMAN'a ve tez çalışmalarım süresince Termodinamik ve Kinetik Araştırma grubunda yer alan tüm arkadaşlarıma,

Doktora çalışmalarım sırasında 108M077 ve 111M236 no'lu projeler kapsamında sağladığı maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a, sağlamış olduğu yurt dışı bursu olanağı ile hem akademik hem sosyal anlamda yeni bir vizyon kazanmamı sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi'ne,

Varlıkları hayattaki en büyük desteğim olan, verdikleri koşulsuz sevgi ve emekleri için minnettar olduğum, akademik hayatı tercih etmemde ve bu zorlu yolda en büyük destekçilerim olan, hayata karşı duruşlarını ve ilkelerini örnek aldığım, çocukları olmaktan gurur duyduğum sevgili annem ve babam Güzin ve Dinçer ERSUNDU'ya,

Son olarak, doktora öğrenimimin en başında tanıştığım, minik proje grubumuzun kıvırcık saçlı, daima güler yüzlü, bitmek tükenmek bilmeyen enerjisi ve heyecanı ile çevresine neşe saçan küçük kızı olarak ilk önceleri sadece bir ofisi paylaştığım, geçen zamanla birlikte inanmanın, üretmenin, başarmanın ve başarıya giden yolda asla yılmamanın ne demek olduğunu birlikte öğrendiğim, tüm doktora tezim sürecince bana yol arkadaşlığı yapan, beni hiç yalnız bırakmayan, benimle birlikte düşünen, benimle mutlu olup benimle üzülen, konuşmaktan ve tartışmaktan usanmayan, bana en büyük desteği veren, iki kişiden kocaman bir grup yaratmayı birlikte başardığım, hedeflerimin ve hayallerimin en büyük parçası, hayatta sevmenin, güvenmenin ve inanmanın ne demek olduğunu bana öğreten, zoru başarmak için birlikte yola çıktığım Yüksek Mühendis Miray ÇELİKBİLEK'e,

sonsuz teşekkür ederim…

Temmuz 2012

Ali Erçin ERSUNDU
(Metalurji ve Malzeme
Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xv**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xvii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xxi**
ÖZET ..... **xxxi**
SUMMARY ..... **xxxiii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BİLGİ **5**
2.1 Cam 7
2.2 Cam Oluşum Teorileri 10
2.3 Tellür Oksit (TeO_2) 12
2.4 Tellürit Camlar 16
2.5 Tellür Oksit Esaslı Sistemler 20
2.5.1 TeO_2-WO_3 sistemi 20
2.5.2 TeO_2-CdO sistemi 22
2.5.3 TeO_2-B_2O_3 sistemi 24
2.5.4 WO_3-CdO sistemi 26
2.5.5 WO_3-B_2O_3 sistemi 27
2.5.6 TeO_2-WO_3-CdO sistemi 28
2.5.7 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemi 29
2.6 Faz Dengelerinin Termodinamik ve Kinetik İncelenmesi 30
2.6.1 Termodinamik inceleme 30
2.6.2 Kinetik inceleme 32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **35**
3.1 Numunelerin Hazırlanması 35
3.2 Numunelerin Isıl İncelenmesi 38
3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu 40
3.4 Numunelerin Yapısal İncelenmesi 40
3.5 Cam Numunelerin Özelliklerinin İncelenmesi 41
4. DENEYSEL SONUÇLAR **45**
4.1 TeO_2-WO_3-CdO Sistemi 45
4.1.1 $0,90TeO_2$-$0,05WO_3$-0,05CdO (T90W5C5) numunesi 45
4.1.2 $0,85TeO_2$-$0,05WO_3$-0,10CdO (T85W5C10) numunesi 48
4.1.3 $0,85TeO_2$-$0,10WO_3$-0,05CdO (T85W10C5) numunesi 51
4.1.4 $0,80TeO_2$-$0,10WO_3$-0,10CdO (T80W10C10) numunesi 55
4.1.5 $0,70TeO_2$-$0,10WO_3$-0,20CdO (T70W10C20) numunesi 57
4.1.6 $0,70TeO_2$-$0,15WO_3$-0,15CdO (T70W15C15) numunesi 60
4.1.7 $0,70TeO_2$-$0,20WO_3$-0,10CdO (T70W20C10) numunesi 63
4.1.8 $0,60TeO_2$-$0,10WO_3$-0,30CdO (T60W10C30) numunesi 65

4.1.9 0,60TeO_2-0,20WO_3-0,20CdO (T60W20C20) numunesi 68
4.1.10 0,60TeO_2-0,30WO_3-0,10CdO (T60W30C10) numunesi 71
4.1.11 0,55TeO_2-0,05WO_3-0,40CdO (T55W5C40) numunesi 74
4.1.12 0,50TeO_2-0,10WO_3-0,40CdO (T50W10C40) numunesi 76
4.1.13 0,50TeO_2-0,25WO_3-0,25CdO (T50W25C25) numunesi 79
4.1.14 0,45TeO_2-0,10WO_3-0,45CdO (T45W10C45) numunesi 82
4.1.15 0,40TeO_2-0,20WO_3-0,40CdO (T40W20C40) numunesi 85
4.1.16 0,40TeO_2-0,30WO_3-0,30CdO (T40W30C30) numunesi 87
4.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 Sistemi 90
4.2.1 0,90TeO_2-0,05WO_3-0,05B_2O_3 (T90W5B5) numunesi 90
4.2.2 0,80TeO_2-0,05WO_3-0,15B_2O_3 (T80W5B15) numunesi 93
4.2.3 0,80TeO_2-0,10WO_3-0,10B_2O_3 (T80W10B10) numunesi 96
4.2.4 0,80TeO_2-0,15WO_3-0,05B_2O_3 (T80W15B5) numunesi 99
4.2.5 0,70TeO_2-0,15WO_3-0,15B_2O_3 (T70W15B15) numunesi 101
4.2.6 0,60TeO_2-0,10WO_3-0,30B_2O_3 (T60W10B30) numunesi 104
4.2.7 0,60TeO_2-0,20WO_3-0,20B_2O_3 (T60W20B20) numunesi 107
4.2.8 0,60TeO_2-0,30WO_3-0,10B_2O_3 (T60W30B10) numunesi 109
4.2.9 0,50TeO_2-0,10WO_3-0,40B_2O_3 (T50W10B40) numunesi 112
4.2.10 0,50TeO_2-0,25WO_3-0,25B_2O_3 (T50W25B25) numunesi 114
4.2.11 0,50TeO_2-0,40WO_3-0,10B_2O_3 (T50W40B10) numunesi 117
4.2.12 0,40TeO_2-0,10WO_3-0,50B_2O_3 (T40W10B50) numunesi 119
4.2.13 0,40TeO_2-0,20WO_3-0,40B_2O_3 (T40W20B40) numunesi 122
4.2.14 0,40TeO_2-0,20WO_3-0,40B_2O_3 (T40W20B40) numunesi 124
4.2.15 0,40TeO_2-0,40WO_3-0,20B_2O_3 (T40W40B20) numunesi 126
4.2.16 0,40TeO_2-0,50WO_3-0,10B_2O_3 (T40W50B10) numunesi 129
4.2.17 0,30TeO_2-0,10WO_3-0,60B_2O_3 (T30W10B60) numunesi 131
4.2.18 0,30TeO_2-0,30WO_3-0,40B_2O_3 (T30W30B40) numunesi 134
4.2.19 0,30TeO_2-0,35WO_3-0,35B_2O_3 (T30W35B35) numunesi 136
4.2.20 0,30TeO_2-0,50WO_3-0,20B_2O_3 (T30W50B20) numunesi 139
4.2.21 0,20TeO_2-0,10WO_3-0,70B_2O_3 (T20W10B70) numunesi 141
4.2.22 0,20TeO_2-0,30WO_3-0,50B_2O_3 (T20W30B50) numunesi 144
4.2.23 0,20TeO_2-0,40WO_3-0,40B_2O_3 (T20W40B40) numunesi 146
4.2.24 0,20TeO_2-0,50WO_3-0,30B_2O_3 (T20W50B30) numunesi 149
4.2.25 0,10TeO_2-0,10WO_3-0,80B_2O_3 (T10W10B80) numunesi 151
4.2.26 0,10TeO_2-0,20WO_3-0,70B_2O_3 (T10W20B70) numunesi 154
4.2.27 0,10TeO_2-0,30WO_3-0,60B_2O_3 (T10W30B60) numunesi 156
4.2.28 0,10TeO_2-0,45WO_3-0,45B_2O_3 (T10W45B45) numunesi 158
5. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI 163
5.1 Camlaşma Davranışı ve Cam Özellikleri 163
5.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminin camlaşma davranışı ve cam özellikleri 163
5.1.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminin camlaşma davranışı 163
5.1.1.2 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin cam özellikleri 168
5.1.1.3 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin kinetik açıdan incelenmesi 170
5.1.1.4 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin yapısal açıdan incelenmesi 171
5.1.1.5 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin kristalizasyon davranışının incelenmesi 175
5.1.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin camlaşma davranışı ve cam özellikleri 177
5.1.2.1 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin camlaşma davranışı 177

5.1.2.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin cam özellikleri....181
5.1.2.3 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin kinetik açıdan incelenmesi....183
5.1.2.4 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin yapısal açıdan incelenmesi....185
5.1.2.5 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin kristalizasyon davranışının incelenmesi....187
5.2 Üçlü Sistemlerde Faz Dengeleri....191
5.2.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminde faz dengeleri....191
5.2.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğruları....193
TeO_2-WO_3 denge doğrusu....193
TeO_2-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu....193
$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge doğrusu....193
WO_3-$CdWO_4$ denge doğrusu....194
$CdWO_4$-CdO denge doğrusu....194
TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu....194
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu....199
5.2.1.2 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge üçgenleri....202
TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni....202
TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni....205
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni....208
5.2.1.3 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait faz diyagramı....211
5.2.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde faz dengeleri....213
5.2.2.1 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları....214
TeO_2-WO_3 denge doğrusu....214
TeO_2-B_2O_3 denge doğrusu....215
WO_3-B_2O_3-denge doğrusu....215
5.2.2.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge üçgeni....215
TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni....215
5.2.2.3 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait faz diyagramı....220
6. SONUÇLAR....223
KAYNAKLAR....231
ÖZGEÇMİŞ....241

KISALTMALAR

ΔT	**:** Cam kararlılık değeri
DTA	**:** Diferansiyel termal analiz
DSC	**:** Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	**:** Enerji dispersif X-ışınları spektrometresi
E_A	**:** Aktivasyon enerjisi
E_g	**:** Cam geçiş aktivasyon enerjisi
FTIR	**:** Fourier kızıl ötesi spektroskopisi
M_{cam}	**:** Camın molekül ağırlığı
M_i	**:** Her bir *i* bileşeninin molekül ağırlığı
OPD	**:** Oksijen paketlenme yoğunluğu
ρ_{cam}	**:** Camın ölçülen yoğunluğu
ρ_{teorik}	**:** Teorik yoğunluk
SEM	**:** Taramalı elektron mikroskobu
tbp	**:** Üçgensel çift piramit (trigonal bipyramid)
tp	**:** Üçgensel piramit (trigonal pyramid)
T_g	**:** Cam geçiş sıcaklığı
T_c	**:** Ekzotermik reaksiyon onset sıcaklığı
T_f	**:** Donma sıcaklığı
T_{mo}	**:** Endotermik reaksiyon onset sıcaklığı
T_{mp}	**:** Endotermik reaksiyon pik sıcaklığı
T_p	**:** Ekzotermik reaksiyon pik sıcaklığı
V_M	**:** Molar hacim
V_O	**:** Oksijen molar hacmi
XRD	**:** X-ışını kırınım difraktometresi

SEMBOL LİSTESİ

A : Frekans (sıklık) faktörü
Å : Angstrom
α : Soğurma
β : Isıtma hızı
C : Toplam oksijen sayısı
dB : Desibel
F : İyonik alan mukavemeti
fs : Femto saniye
Φ : Işık akısı
φ_a : Soğrulan ışın
φ_r : Kırılan ışın
φ_s : Saçılan ışın
φ_t : Geçirilen ışın
Gbit : Gigabit
k : Hız sabiti
kbit : Kilobit
km : Kilometre
L : Litre
λ : Dalga boyu
m : Kristallenme boyutu
m : Kırılganlık
M : Molekül ağırlığı
Mbit : Megabit
n : Kırılma indisi
n : Avrami sabiti
nm : Nanometre
p : Kırılım
Pa : Paskal
Pbit : Petabit
pm : Pikometre
ps : Piko saniye
R : Gaz sabiti
r : İyonik yarıçap
ρ : Yoğunluk
s : Saniye
σ : Saçılım
t : Zaman
T : Sıcaklık
Tbit : Terabit
τ : Geçirim
x : Kristallenme veya dönüşüm oranı
z : Katyon valansı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : α-TeO_2 yapısındaki bileşenlerin birbirlerine olan mesafeleri. 14
Çizelge 2.2 : α-TeO_2, β-TeO_2 ve tellürit camların alabilecekleri koordinasyon sayıları. 15
Çizelge 2.3 : Farklı cam sistemlerin optik ve fiziksel özellikler açısından karşılaştırılması. 20
Çizelge 2.4 : Non-izotermal analiz verilerinin yorumlanmasında kullanılan farklı yaklaşımlar. 32
Çizelge 2.5 : Farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri. 34
Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan oksit bileşenlerin genel özellikleri. .35
Çizelge 3.2 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminde hazırlanan numune bileşimleri ve gerekli toz miktarları 36
Çizelge 3.3 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde hazırlanan numune bileşimleri ve gerekli toz miktarları 37
Çizelge 4.1 : T90W5C5 numunesinin DTA sonuçları. 47
Çizelge 4.2 : T85W5C10 numunesinin DTA sonuçları. 48
Çizelge 4.3 : T85W10C5 numunesinin DTA sonuçları. 51
Çizelge 4.4 : T80W10C10 numunesinin DTA sonuçları. 55
Çizelge 4.5 : T70W10C20 numunesinin DTA sonuçları. 58
Çizelge 4.6 : T70W15C15 numunesinin DTA sonuçları. 60
Çizelge 4.7 : T70W20C10 numunesinin DTA sonuçları. 63
Çizelge 4.8 : T60W10C30 numunesinin DTA sonuçları. 67
Çizelge 4.9 : T60W20C20 numunesinin DTA sonuçları. 68
Çizelge 4.10 : T60W30C10 numunesinin DTA sonuçları. 71
Çizelge 4.11 : T55W5C40 numunesinin DTA sonuçları. 74
Çizelge 4.12 : T50W10C40 numunesinin DTA sonuçları. 77
Çizelge 4.13 : T50W25C25 numunesinin DTA sonuçları. 79
Çizelge 4.14 : T45W10C45 numunesinin DTA sonuçları. 83
Çizelge 4.15 : T40W20C40 numunesinin DTA sonuçları. 85
Çizelge 4.16 : T40W30C30 numunesinin DTA sonuçları. 88
Çizelge 4.17 : T90W5B5 numunesinin DTA sonuçları. 91
Çizelge 4.18 : T80W5B15 numunesinin DTA sonuçları. 93
Çizelge 4.19 : T80W10B10 numunesinin DTA sonuçları. 98
Çizelge 4.20 : T80W15B5 numunesinin DTA sonuçları. 99
Çizelge 4.21 : T70W15B15 numunesinin DTA sonuçları. 102
Çizelge 4.22 : T60W10B30 numunesinin DTA sonuçları. 105
Çizelge 4.23 : T60W20B20 numunesinin DTA sonuçları. 107
Çizelge 4.24 : T60W30B10 numunesinin DTA sonuçları. 110
Çizelge 4.25 : T50W10B40 numunesinin DTA sonuçları. 112
Çizelge 4.26 : T50W25B25 numunesinin DTA sonuçları. 114
Çizelge 4.27 : T50W40B10 numunesinin DTA sonuçları. 117
Çizelge 4.28 : T40W10B50 numunesinin DTA sonuçları. 119
Çizelge 4.29 : T40W20B40 numunesinin DTA sonuçları. 123

Çizelge 4.30 : T40W30B30 numunesinin DTA sonuçları. 125
Çizelge 4.31 : T40W40B20 numunesinin DTA sonuçları. 127
Çizelge 4.32 : T40W50B10 numunesinin DTA sonuçları. 130
Çizelge 4.33 : T30W10B60 numunesinin DTA sonuçları. 133
Çizelge 4.34 : T30W30B40 numunesinin DTA sonuçları. 135
Çizelge 4.35 : T30W35B35 numunesinin DTA sonuçları. 138
Çizelge 4.36 : T30W50B20 numunesinin DTA sonuçları. 139
Çizelge 4.37 : T20W10B70 numunesinin DTA sonuçları. 143
Çizelge 4.38 : T20W30B50 numunesinin DTA sonuçları. 145
Çizelge 4.39 : T20W40B40 numunesinin DTA sonuçları. 146
Çizelge 4.40 : T20W50B30 numunesinin DTA sonuçları. 149
Çizelge 4.41 : T10W10B80 numunesinin DTA sonuçları. 152
Çizelge 4.42 : T10W20B70 numunesinin DTA sonuçları. 154
Çizelge 4.43 : T10W30B60 numunesinin DTA sonuçları. 156
Çizelge 4.44 : T10W45B45 numunesinin DTA sonuçları. 160
Çizelge 5.1 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelere ait cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklıkları ve cam kararlılık (ΔT) değerleri. 166
Çizelge 5.2 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelere ait kırılganlık parametresi (m), kırılma indisi (n),yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri. 168
Çizelge 5.3 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve hesaplanan cam geçiş aktivasyon enerjisi (E_g) değerleri. 171
Çizelge 5.4 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının yapısal özellikleri. 173
Çizelge 5.5 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelere ait cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklıkları ve cam kararlılık (ΔT) değerleri. 180
Çizelge 5.6 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelere ait kırılganlık parametresi (m), yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri. 181
Çizelge 5.7 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve hesaplanan cam geçiş aktivasyon enerjisi (E_g) değerleri. 184
Çizelge 5.8 : $0{,}80TeO_2$-$(0{,}20\text{-}x)WO_3$-xB_2O_3 ($0 \leq x \leq 0{,}20$ %mol) camlarının FTIR titreşim özellikleri. 187
Çizelge 5.9 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğru ve üçgenleri. 192
Çizelge 5.10 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri. 196
Çizelge 5.11 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri. 204
Çizelge 5.12 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri. 207
Çizelge 5.13 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri. 210
Çizelge 5.14 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğru ve üçgenleri, denge reaksiyon sıcaklıkları ve bileşimleri. 212
Çizelge 5.15 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğru ve üçgenleri. 214

Çizelge 5.16 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait ısıl dengeye ulaştırılmış numunelerin DTA sıcaklık değerleri.....218
Çizelge 5.17 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları ve denge üçgeni, denge reaksiyon sıcaklıkları ve bileşimleri. 222

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Optik fiberin şematik görünümü, b) Optik fiber katmanlarının görevleri, c) Tam iç yansımanın şematik görünümü..... 6
Şekil 2.2 : a) Kristalin, b) Cam yapının atomal dizilişinin iki boyutlu gösterimi. 8
Şekil 2.3 : Cam ve kristalin katıların spesifik hacim - sıcaklık değişimi. 9
Şekil 2.4 : α-TeO_2 yapısının şematik gösterimi a) Eşdeğer olmayan iki oksijen atomu çiftine sahip [TeO_4] üçgensel çift piramit yapısı, b) Ekvatoral oksijen atomları, c) Eksenel oksijen atomları, d) Birbirine bağlı [TeO_4] üçgensel çift piramit yapıları 13
Şekil 2.5 : β-TeO_2 yapısının şematik gösterimi. 14
Şekil 2.6 : Tellürit camlarda gözlemlenen yapısal birimler, a) [TeO_4] üçgensel çift piramit yapısı (koordinasyon sayısı: 4), b) [$TeO_{3+\delta}$] çokyüzlü (koordinasyon sayısı: $3+\delta$, $0 < \delta < 1$), c) [TeO_3] üçgensel piramit (koordinasyon sayısı: 3).....15
Şekil 2.7 : %80 mol TeO_2 - %20 mol ZnO camının atomal diziliminin şekilsel gösterimi. 18
Şekil 2.8 : TeO_2 – WO_3 faz diyagramı. 22
Şekil 2.9 : TeO_2 – CdO kısmi faz diyagramı. 23
Şekil 2.10 : TeO_2 – B_2O_3 faz diyagramı. 25
Şekil 2.11 : WO_3 – CdO faz diyagramı 26
Şekil 2.12 : WO_3 – B_2O_3 faz diyagramı. 27
Şekil 2.13 : TeO_2-WO_3 ikili sistemine PbO, CdO veya ZnO ilavesi ile cam yapma aralıklarında meydana gelen değişim 28
Şekil 2.14 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminin kısmi katılaşma profili ve cam yapma bölgesi.....29
Şekil 3.1 : Ergitme-döküm yöntemiyle numune üretimi. 37
Şekil 3.2 : Örnek DTA termogramı. 39
Şekil 4.1 : Döküm sonrası T90W5C5 numunesinin XRD sonucu. 45
Şekil 4.2 : Döküm sonrası T90W5C5 numunesinin DTA sonucu. 46
Şekil 4.3 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin DTA sonucu. 46
Şekil 4.4 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin XRD sonucu. 47
Şekil 4.5 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.....48
Şekil 4.6 : Döküm sonrası T85W5C10 numunesinin DTA sonucu. 49
Şekil 4.7 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin DTA sonucu. 49
Şekil 4.8 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin XRD sonucu. 50

Şekil 4.9 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI. 50
Şekil 4.10 : Döküm sonrası T85W10C5 numunesinin DTA sonucu. 51
Şekil 4.11 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin DTA sonucu. 52
Şekil 4.12 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin XRD sonucu. 52
Şekil 4.13 : Organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlenen T85W10C5 numunesinin termogravimetrik analiz sonucu. 53
Şekil 4.14 : Farklı yöntemlerle sentezlenmiş T85W10C5 numunesinin XRD analiz sonuçları. 54
Şekil 4.15 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin SEM görüntüleri a) 5000x SEI, b) 5000x BEI. 54
Şekil 4.16 : Döküm sonrası T80W10C10 numunesinin DTA sonucu. 55
Şekil 4.17 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin DTA sonucu. 56
Şekil 4.18 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin XRD sonucu. 56
Şekil 4.19 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 57
Şekil 4.20 : Döküm sonrası T70W10C20 numunesinin DTA sonucu. 58
Şekil 4.21 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin DTA sonucu. 58
Şekil 4.22 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin XRD sonucu. 59
Şekil 4.23 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 500x SEI, c) 1000x SEI. 60
Şekil 4.24 : Döküm sonrası T70W15C15 numunesinin DTA sonucu. 61
Şekil 4.25 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin DTA sonucu. 61
Şekil 4.26 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin XRD sonucu. 62
Şekil 4.27 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 62
Şekil 4.28 : Döküm sonrası T70W20C10 numunesinin DTA sonucu. 63
Şekil 4.29 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin DTA sonucu. 64
Şekil 4.30 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin XRD sonucu. 64
Şekil 4.31 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2500x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 65
Şekil 4.32 : Döküm sonrası T60W10C30 numunesinin DTA sonucu. 66
Şekil 4.33 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin DTA sonucu. 66
Şekil 4.34 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin XRD sonucu. 67
Şekil 4.35 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 500x SEI, b) 1000x SEI. 68
Şekil 4.36 : Döküm sonrası T60W20C20 numunesinin DTA sonucu. 69

Şekil 4.37 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin DTA sonucu. 69
Şekil 4.38 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin XRD sonucu. 70
Şekil 4.39 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 71
Şekil 4.40 : Döküm sonrası T60W30C10 numunesinin DTA sonucu. 72
Şekil 4.41 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin DTA sonucu. 72
Şekil 4.42 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin XRD sonucu. 73
Şekil 4.43 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 73
Şekil 4.44 : Döküm sonrası T55W5C40 numunesinin DTA sonucu. 74
Şekil 4.45 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin DTA sonucu. 75
Şekil 4.46 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin XRD sonucu. 75
Şekil 4.47 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI. 76
Şekil 4.48 : Döküm sonrası T50W10C40 numunesinin DTA sonucu. 77
Şekil 4.49 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin DTA sonucu. 77
Şekil 4.50 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin XRD sonucu. 78
Şekil 4.51 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 500x BEI. 78
Şekil 4.52 : Döküm sonrası T50W25C25 numunesinin DTA sonucu. 79
Şekil 4.53 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin DTA sonucu. 80
Şekil 4.54 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin XRD sonucu. 80
Şekil 4.55 : Farklı yöntemlerle sentezlenmiş T50W25C25 numunesinin XRD analiz sonuçları. 81
Şekil 4.56 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 5000x BEI. 82
Şekil 4.57 : Döküm sonrası T45W10C45 numunesinin DTA sonucu. 83
Şekil 4.58 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin DTA sonucu. 83
Şekil 4.59 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin XRD sonucu. 84
Şekil 4.60 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b)1000x SEI. 84
Şekil 4.61 : Döküm sonrası T40W20C40 numunesinin DTA sonucu. 85
Şekil 4.62 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin DTA sonucu. 86
Şekil 4.63 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin XRD sonucu. 86
Şekil 4.64 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI. 87

Şekil 4.65 : Döküm sonrası T40W30C30 numunesinin DTA sonucu. 88
Şekil 4.66 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 Numunesinin DTA sonucu. 88
Şekil 4.67 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin XRD sonucu. 89
Şekil 4.68 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 5000x BEI. 90
Şekil 4.69 : Döküm sonrası T90W5B5 numunesinin XRD sonucu. 90
Şekil 4.70 : Döküm sonrası T90W5B5 numunesinin DTA sonucu. 91
Şekil 4.71 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin DTA sonucu. 92
Şekil 4.72 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin XRD sonucu. 92
Şekil 4.73 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin 2000x BEI/SEM görüntüsü. 93
Şekil 4.74 : Döküm sonrası T80W5B15 numunesinin DTA sonucu. 94
Şekil 4.75 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin DTA sonucu. 94
Şekil 4.76 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin XRD sonucu. 95
Şekil 4.77 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 500x SEI, c) 1000x SEI, d) 2500x SEI. 95
Şekil 4.78 : Döküm sonrası T80W10B10 numunesinin DTA sonucu. 96
Şekil 4.79 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin DTA sonucu. 97
Şekil 4.80 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin XRD sonucu. 97
Şekil 4.81 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 5000x SEI, d) 5000x BEI. ... 98
Şekil 4.82 : Döküm sonrası T80W15B5 numunesinin DTA sonucu. 99
Şekil 4.83 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin DTA sonucu. 100
Şekil 4.84 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin XRD sonucu. 100
Şekil 4.85 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 2500x SEI, d) 5000x SEI... 101
Şekil 4.86 : Döküm sonrası T70W15B15 numunesinin DTA sonucu. 102
Şekil 4.87 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin DTA sonucu. 102
Şekil 4.88 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin XRD sonucu. 103
Şekil 4.89 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 2000x BEI. 104
Şekil 4.90 : Döküm sonrası T60W10B30 numunesinin DTA sonucu. 104
Şekil 4.91 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin DTA sonucu. 105
Şekil 4.92 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin XRD sonucu. 106
Şekil 4.93 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 3500x BEI. 106

Şekil 4.94 : Döküm sonrası T60W20B20 numunesinin DTA sonucu. 107
Şekil 4.95 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin DTA sonucu. 108
Şekil 4.96 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin XRD sonucu. 108
Şekil 4.97 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 1000x SEI, c) 2000x BEI. 109
Şekil 4.98 : Döküm sonrası T60W30B10 numunesinin DTA sonucu. 110
Şekil 4.99 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin DTA sonucu. 110
Şekil 4.100 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin XRD sonucu.....111
Şekil 4.101 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 100x BEI. 111
Şekil 4.102 : Döküm sonrası T50W10B40 numunesinin DTA sonucu. 112
Şekil 4.103 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin DTA sonucu.....113
Şekil 4.104 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin XRD sonucu.....113
Şekil 4.105 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 500x BEI. 114
Şekil 4.106 : Döküm sonrası T50W25B25 numunesinin DTA sonucu. 115
Şekil 4.107 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin DTA sonucu.....115
Şekil 4.108 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin XRD sonucu.....116
Şekil 4.109 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI. 116
Şekil 4.110 : Döküm sonrası T50W40B10 numunesinin DTA sonucu. 117
Şekil 4.111 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin DTA sonucu.....118
Şekil 4.112 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin XRD sonucu.....118
Şekil 4.113 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 150x SEI, b) 1000x SEI.....119
Şekil 4.114 : Döküm sonrası T40W10B50 numunesinin DTA sonucu. 120
Şekil 4.115 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin DTA sonucu.....120
Şekil 4.116 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin XRD sonucu.....121
Şekil 4.117 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x BEI. 121
Şekil 4.118 : Döküm sonrası T40W20B40 numunesinin DTA sonucu. 122
Şekil 4.119 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin DTA sonucu.....122
Şekil 4.120 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin XRD sonucu.....123
Şekil 4.121 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 2000x BEI. 124
Şekil 4.122 : Döküm sonrası T40W30B30 numunesinin DTA sonucu. 124

Şekil 4.123 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin DTA sonucu. 125
Şekil 4.124 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin XRD sonucu. 125
Şekil 4.125 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 1000x BEI, c) 1000x BEI, d) 3500x BEI. 126
Şekil 4.126 : Döküm sonrası T40W40B20 numunesinin DTA sonucu. 127
Şekil 4.127 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin DTA sonucu. 127
Şekil 4.128 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin XRD sonucu. 128
Şekil 4.129 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 3500x SEI, c) 3500x BEI..... 128
Şekil 4.130 : Döküm sonrası T40W50B10 numunesinin DTA sonucu. 129
Şekil 4.131 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin DTA sonucu. 130
Şekil 4.132 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin XRD sonucu. 130
Şekil 4.133 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x BEI, b) 2000x BEI, c) 3500x BEI..... 131
Şekil 4.134 : Döküm sonrası T30W10B60 numunesinin DTA sonucu. 132
Şekil 4.135 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin DTA sonucu. 132
Şekil 4.136 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin XRD sonucu. 133
Şekil 4.137 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x SEI, b) 500x SEI, c) 500x BEI. 134
Şekil 4.138 : Döküm sonrası T30W30B40 numunesinin DTA sonucu. 134
Şekil 4.139 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin DTA sonucu. 135
Şekil 4.140 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin XRD sonucu. 136
Şekil 4.141 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x BEI, b) 2000x BEI. 136
Şekil 4.142 : Döküm sonrası T30W35B35 numunesinin DTA sonucu. 137
Şekil 4.143 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin DTA sonucu. 137
Şekil 4.144 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin XRD sonucu. 138
Şekil 4.145 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x BEI, b) 1500x BEI, c) ve d) 2000x BEI. 139
Şekil 4.146 : Döküm sonrası T30W50B20 numunesinin DTA sonucu. 140
Şekil 4.147 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin DTA sonucu. 140
Şekil 4.148 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin XRD sonucu. 141
Şekil 4.149 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x BEI, b) 2000x BEI. 141
Şekil 4.150 : Döküm sonrası T20W10B70 numunesinin DTA sonucu. 142

Şekil 4.151 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin DTA sonucu.....142
Şekil 4.152 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin XRD sonucu.....143
Şekil 4.153 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin SEM görüntüleri a) 150x BEI, b) 500x BEI.....143
Şekil 4.154 : Döküm sonrası T20W30B50 numunesinin DTA sonucu. 144
Şekil 4.155 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin DTA sonucu.....145
Şekil 4.156 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin XRD sonucu.....145
Şekil 4.157 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 500x BEI.....146
Şekil 4.158 : Döküm sonrası T20W40B40 numunesinin DTA sonucu. 147
Şekil 4.159 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin DTA sonucu.....147
Şekil 4.160 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin XRD sonucu.....148
Şekil 4.161 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 1000x BEI, c)2000x BEI. 148
Şekil 4.162 : Döküm sonrası T20W50B30 numunesinin DTA sonucu. 149
Şekil 4.163 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin DTA sonucu.....150
Şekil 4.164 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin XRD sonucu.....150
Şekil 4.165 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 2000x BEI.....151
Şekil 4.166 : Döküm sonrası T10W10B80 numunesinin DTA sonucu. 152
Şekil 4.167 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin DTA sonucu.....152
Şekil 4.168 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin XRD sonucu.....153
Şekil 4.169 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 2000x BEI.....153
Şekil 4.170 : Döküm sonrası T10W20B70 numunesinin DTA sonucu. 154
Şekil 4.171 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin DTA sonucu.....155
Şekil 4.172 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin XRD sonucu.....155
Şekil 4.173 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x BEI, b) 2000x BEI.....156
Şekil 4.174 : Döküm sonrası T10W30B60 numunesinin DTA sonucu. 157
Şekil 4.175 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin DTA sonucu.....157
Şekil 4.176 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin XRD sonucu.....158
Şekil 4.177 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x BEI, b) 2000x BEI.....158
Şekil 4.178 : Döküm sonrası T10W45B45 numunesinin DTA sonucu. 159

Şekil 4.179 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin DTA sonucu. 159
Şekil 4.180 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin XRD sonucu. 160
Şekil 4.181 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x BEI, b) 2000x BEI. 160
Şekil 5.1 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının XRD analiz sonucu. 164
Şekil 5.2 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının DSC termogramları. 164
Şekil 5.3 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminin cam oluşum bölgesi, (○) cam, (●) kristalin. 167
Şekil 5.4 : T90W5C5 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları. 170
Şekil 5.5 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin ln (T_g^2/β) - 1/T_g değişimi. 171
Şekil 5.6 : T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 camlarının Raman spektrumları. 172
Şekil 5.7 : T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 camlarına ait ayrılmış Raman spektrumları. 173
Şekil 5.8 : T90W5C5 numunesinin sıcaklığa bağlı XRD paternleri. 175
Şekil 5.9 : Farklı sıcaklıklarda 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş T90W5C5 numunesinin SEM/SEI görüntüleri a) 25 °C, b) 365 °C ve c) 550 °C... 176
Şekil 5.10 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının XRD analiz sonucu. 177
Şekil 5.11 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının DSC termogramları. 178
Şekil 5.12 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin cam oluşum bölgesi, (○) cam, (◒) faz ayrışması, (●) kristalin. 181
Şekil 5.13 : T80W10B10 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları. 183
Şekil 5.14 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin ln (T_g^2/β) - 1/T_g değişimi. 184
Şekil 5.15 : 0,80TeO_2-(0,20-x)WO_3-xB_2O_3 ($0 \le x \le 0,20$ %mol) camlarının FTIR spektrumları. 186
Şekil 5.16 : T80W10B10 numunesinin sıcaklığa bağlı XRD paternleri. 188
Şekil 5.17 : Farklı sıcaklıklarda 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş T80W10B10 numunesinin ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri a) ve b) 445 °C SEI-BEI, c) ve d) 460 °C SEI-BEI, e) ve f) 480 °C SEI-BEI, g) ve h) 550 °C SEI-BEI. 190
Şekil 5.18 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminde hazırlanan numunelerin incelenmesi sonucu elde edilen denge doğru ve üçgenleri, (○) cam, (●) kristalin. 192
Şekil 5.19 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları. 195
Şekil 5.20 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları. 196
Şekil 5.21 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) ve b) T90W5C5 SEI - BEI, c) ve d) T80W10C10 SEI - BEI, e) ve f) T70W15C15 SEI - BEI, g) ve h) T60W20C20 SEI - BEI, i) ve j) T50W25C25 SEI - BEI, k) ve l) T40W30C30 SEI - BEI. 198
Şekil 5.22 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin XRD sonucu. 200
Şekil 5.23 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin DTA sonucu. 201

Şekil 5.24 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu üzerindeki 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI. 201
Şekil 5.25 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu. 203
Şekil 5.26 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu. 203
Şekil 5.27 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T85W10C5 SEI, b) T85W10C5 BEI, c) T70W20C10 SEI, d) T70W20C10 BEI, e) T60W30C10 SEI, f) T60W30C10 BEI. 204
Şekil 5.28 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu. 206
Şekil 5.29 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu. 206
Şekil 5.30 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin ikincil electron SEM görüntüleri a) T85W5C10, b) T70W10C20, c) T60W10C30. 207
Şekil 5.31 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu. 209
Şekil 5.32 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu. 210
Şekil 5.33 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T55W5C40 SEI, b) T50W10C40 SEI, c) T45W10C45 SEI. 211
Şekil 5.34 : TeO_2-WO_3-CdO üçlü sisteminin faz diyagramı. 213
Şekil 5.35 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde hazırlanan numunelerin incelenmesi sonucu elde edilen denge doğruları ve denge üçgeni, (○) cam, (◒) faz ayrışması, (●) kristalin. 214
Şekil 5.36 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu. 216
Şekil 5.37 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu. 217
Şekil 5.38 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T80W10B10 5000x SEI, b) T80W10B10 5000x BEI, c) T10W10B80 50x BEI, d) T10W10B80 2000x BEI. 219
Şekil 5.39 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü sisteminin faz diyagramı. 221

TELLÜR OKSİT ESASLI ÜÇLÜ SİSTEMLERİN ISIL, KİNETİK VE YAPISAL AÇIDAN İNCELENEREK CAMLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN VE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ

ÖZET

Optik haberleşme sistemleri, bilimsel, teknolojik ve sosyal anlamda getirdikleri yeniliklerle günümüzün ileri teknoloji araştırma konuları arasında önemli bir yere sahiptir. Camlar, sahip oldukları bir takım avantajlı özelliklerinden ötürü optik veri iletim sistemlerinde kullanılabilecek ideal malzemelerdir. Bu nedenle, günümüzde farklı cam sistemler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar hız kazanmıştır. Bugüne kadar optik veri iletim sistemlerinde yaygın olarak silika, borat ve fosfat camlar tercih edilmiştir. Tellürit camlar, düşük fonon enerjileri, yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek korozyon dayanımları, üstün mekanik özellikleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek kırılma indisleri, yüksek optik geçirgenlikleri ve nadir toprak elementlerini yapılarında yüksek oranda çözebilme gibi diğer cam tiplerine kıyasla sahip oldukları avantajlı özellikleri sayesinde optik fiberler ve fiber optik yükselticilerde yüksek kullanım potansiyeline sahiptir.

Tellür oksit koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma kabiliyetine sahip değildir. Bu nedenle, ağır metal oksit, alkali oksit veya halojenürler gibi ikinci bir bileşenin az miktarda ilavesi ile cam yapmaktadır. Bu çalışmada, şebeke yapısını modifiye edici oksit olarak tungten oksit tercih edilmiştir. Tungsten-tellürit camları, nadir toprak elementleriyle geniş bir aralıkta katkılandırılabildiğinden ve cam kompozisyonu üçüncü, dördüncü hatta beşinci bileşenle modifiye edilebildiğinden camların optik özelliklerinin, kimyasal kararlılıklarının ve cam kararlılıklarının arttırılmasına olanak vermektedir. Bu camlar, pek çok tellürit cama kıyasla daha yüksek olan cam geçiş sıcaklıkları ve fonon enerjileri sayesinde yüksek optik yoğunluklarda ısıl bozunmaya maruz kalmamaktadır. Bu avantajlı özelliklerinden dolayı, TeO_2-WO_3 ikili sistemi bu tez çalışmasında temel ikili alt sistem olarak belirlenmiştir. Bu ikili sisteme stabilize edici ve yalıtkanlık sabitini arttırıcı, iyi optik ve elektriksel özellikler sağlayan bir ara oksit olan CdO ve ısıl ve kimyasal kararlılığı ve kristalizasyon direncini arttırıcı etkisi bulunan iyi bir cam yapıcı oksit olan B_2O_3, üçüncü bileşenler olarak ilave edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, literatürde haklarında kısıtlı bilgi bulunan, optik veri iletim sistemlerinde kullanım potansiyeline sahip TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemlerinin geniş bileşim aralığında sistematik olarak ısıl, kinetik ve yapısal açıdan incelenmesi gerçekleştirilerek, camlaşma özelliklerinin ve faz dengelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda, 750-850°C sıcaklık aralığında geleneksel ergitme döküm yöntemi kullanılarak TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait 16 ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait 28 farklı bileşimde numune üretilmiştir. Ayrıca ergitme döküm yönteminin yanı sıra organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile de numuneler sentezlenerek, iki farklı üretim tekniği ile üretilen numunelerin faz dengeleri incelenmiş ve elde edilen tekrarlanabilir sonuçlar ışığında ergitme döküm yönteminin bu çalışma için uygun numune hazırlama tekniği olduğu belirlenmiştir.

TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin camlaşma davranışının ve cam özelliklerinin incelenmesi amacıyla, sistemlerin cam yapma bileşim aralıkları belirlenmiş, cam oluşum bölgeleri haritalandırılmış ve cam numunelerin ısıl, kinetik, yapısal ve fiziksel incelenmesi gerçekleştirilerek; kırılganlık, yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu, kırılma indisi, cam kararlılık, cam geçiş aktivasyon enerjisi, kristalizasyon davranışı ve bağ yapısı özellikleri belirlenmiştir.

TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin cam yapma kabiliyetleri karşılaştırıldığında her iki sisteminde TeO_2'ce zengin benzer bölgede cam yaptığı belirlenmiştir. TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 camları ısıl, fiziksel ve yapısal açıdan karşılaştırıldıklarında; cam geçiş sıcaklıklarının benzer olduğu, TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının cam kararlılık değerlerinin TeO_2-WO_3-CdO camlarından daha yüksek olduğu, sabit TeO_2 ve WO_3 bileşiminde B_2O_3 içeren camların CdO içeren camlara kıyasla cam geçiş aktivasyon enerji değerlerinin daha düşük olduğu, TeO_2-WO_3-CdO camları kırılgan yapıya sahipken TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının sert-kırılgan yapı arasında bir karakter gösterdiği, TeO_2-WO_3-CdO camlarının yoğunluk değerlerinin TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarına kıyasla daha yüksek, molar hacim değerlerinin ise daha düşük olduğu, oksijen molar hacim ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerlerinin ise yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, gerek daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olması gerekse daha hafif ve sert bir karakterde olması nedeniyle TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının opto-elektronik uygulamalara yönelik kullanım potansiyellerinin TeO_2-WO_3-CdO camlarına kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin faz dengelerinin incelenmesi amacıyla, numuneler ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaşmaları sağlanmıştır. Daha sonra ısıl işlemli numunelere ısıl analiz, faz analizi ve mikroyapı incelemeleri uygulanmış ve sistemlerin denge doğru ve üçgenleri belirlenerek faz diyagramları oluşturulmuştur. TeO_2-WO_3-CdO sisteminin herhangi bir üçlü bileşik içermediği, katı çözünürlük göstermediği ve 4 denge üçgeni meydana getiren 9 denge doğrusundan oluştuğu belirlenmiştir. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin ise geniş bir faz ayrışma bölgesi içerdiği, herhangi bir üçlü bileşik içermediği, katı çözünürlük göstermediği ve sistemdeki tek denge üçgenini meydana getiren 3 denge doğrusu içerdiği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin cam yapma bileşim aralıkları belirlenerek cam oluşum bölgelerinin haritalandırılması, cam numunelerin kinetik incelenmesi, kristalizasyon davranışlarının ve cam özelliklerinin belirlenmesi ve yapısal incelenmesi literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez kapsamında, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin faz diyagramları literatürde ilk kez oluşturulmuştur.

DETERMINATION OF THE GLASS PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIA OF THE TERNARY TELLURIUM OXIDE BASED SYSTEMS THROUGH THERMAL, KINETIC AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS

SUMMARY

Optical communication systems have become an important topic of today's cutting-edge research fields with the innovations they brought to scientific, technological and social life. These innovations on optical communication systems allow the transmission of a much bigger amount of information than the classic transmission media such as radio waves or copper wires at lower costs for longer distances. Optical communication systems basically consist of optical fibers and optical amplifiers which amplify the signal while it is propagating along the optical fiber. The development of optical fibers and amplifiers is a complex task due to the problems associated to their design and production, and due to the absence of materials having all the required properties. Ideally, these materials should have improved optical properties such as high transparency or large refractive indices, which allow reducing the propagation losses and leads to strong light confinement during propagation. Studies showed that glasses are ideal materials for optical communication systems due to their numerous advantageous properties. Therefore, recently considerable attention has been focused on the investigation of convenient glass types which can be used in optical communication systems. Until today, silicate, borate and phosphate glasses were preferred as ideal glass matrices in optical communication systems. However, comparing with silicate, borate and phosphate glasses, tellurite glasses offer some superior properties, such as relatively low-phonon energy, high refractive index, high dielectric constant, good infrared transmissivity, low glass transition and melting temperature, thermal and chemical stability and high devitrification resistance.

Tellurium dioxide (TeO_2) is a conditional glass former which does not have glass forming ability under normal quenching conditions without the addition of a secondary component. Therefore, secondary components, such as heavy metal oxides, alkalis or halogens increase its forming ability. Addition of tungsten oxide (WO_3), as a network modifier or an intermediate oxide, to tellurite glasses provides several advantageous properties, such as doping with rare earth elements in a wide range, modifying the composition by a third, fourth, and even fifth component, enhancing the chemical stability and devitrification resistance. Furthermore, compared to other tellurite glasses, tungsten-tellurite glasses have slightly higher phonon energy and higher glass transition temperature, therefore they can be used at high optical intensities without exposure to thermal damage. Due to these advantageous properties, in the present work, WO_3 was selected as a network modifier and the TeO_2-WO_3 system was determined as the fundamental binary system. Addition of CdO, an intermediate oxide, stabilizes the glass structure, increases the dielectric constant and enhances the optical and electrical properties. Addition of B_2O_3, a good glass former, enhances the thermal and chemical stability

and crystallization resistance. Since CdO and B_2O_3 addition bring some unique features to tellurite glasses, in the present work they were selected as the ternary components.

In this dissertation work, due to the limited number of studies existing in the literature on the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems, which have potential to be used in optical communication systems, it was aimed to determine the glass forming tendency, glass properties and phase equilibria of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 ternary systems through systematic thermal, structural and kinetic investigations in a wide compositional range. In the experimental studies, a conventional melt-quenching technique was used at 750-850°C to prepare 16 samples of the TeO_2-WO_3-CdO and 28 samples of the TeO_2-WO_3-B_2O_3 system. To obtain the samples, powder batches of 5g size were thoroughly mixed in an agate mortar and melted in a platinum crucible with a closed lid for 30 min in an electrical furnace and quenched in water bath. Apart from the melt-quenching technique, selected samples were synthesized with the steric entrapment method and it was proved that the melt-quenching technique is a convenient method for this study.

In the present work, to investigate the glass forming tendency and glass properties of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems, out of the prepared samples, the glass forming compositions were determined and the glass formation region of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems were mapped. Thermal, structural, physical and kinetic investigation of the glasses were realized and the fragility, density, molar volume, oxygen molar volume, oxygen packing density, refractive index, glass stability, activation energy of glass transition and the structural vibrations of the glasses were determined. Comparing TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems in terms of the glass forming tendency and thermal, physical and structural properties of the glasses, it was determined that both ternary systems have similar glass formation regions in the TeO_2 rich side, they showed similar glass transition temperatures, oxygen molar volume and oxygen packing density values. The glass stability values and molar volume of the TeO_2-WO_3-B_2O_3 glasses were found to be higher, while the activation energies of glass transition, density and the fragility values were lower than the TeO_2-WO_3-CdO glasses. Therefore, since TeO_2-WO_3-B_2O_3 glasses show a strong character and have higher thermal stability, comparing with the TeO_2-WO_3-CdO glasses it is thought that TeO_2-WO_3-B_2O_3 glasses have a higher possibility to be used in opto-electronic applications.

For the phase equilibria studies, as-quenched samples were heat treated to obtain the thermal equilibrium of the system. To determine the phase stability and reaction thermodynamics of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems, thermal, phase and microstructural investigations were realized with the heat-treated samples. Afterwards, the alkamade-lines and alkamade-triangles were determined and the ternary phase diagrams were constructed. No ternary compounds and no solid solutions were detected in the TeO_2-WO_3-CdO ternary system. It was determined that the TeO_2-WO_3-CdO phase diagram consists of 9 alkamade-lines (TeO_2-WO_3, TeO_2-$CdTe_2O_5$, $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$, WO_3-$CdWO_4$, $CdWO_4$-CdO, TeO_2-$CdWO_4$, $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$, $CdWO_4$-$CdTeO_3$, $CdTeO_3$-CdO) and 4 alkamade-triangles (TeO_2-WO_3-$CdWO_4$, TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$, $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$, $CdWO_4$-$CdTeO_3$-CdO). Similarly, no ternary compounds and no solid solutions were detected in the TeO_2-WO_3-B_2O_3 ternary system and it was determined that the TeO_2-WO_3-B_2O_3 phase diagram consists of 3 alkamade-lines (TeO_2-WO_3, TeO_2-B_2O_3, WO_3-B_2O_3) and 1 alkamade-triangle (TeO_2-WO_3-B_2O_3).

This dissertation work has two main outcomes; glass formation maps and glass properties and reaction thermodynamics and phase diagrams of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems. In this work, construction of the glass formation maps, kinetic investigation of the glasses, determination of crystallization and structural behavior of the glasses were realized for the first time for TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems. Furthermore, TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 ternary phase diagrams were constructed for the first time in the literature. The first scientific results obtained in this work on glass formation tendency and glass properties of the TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 systems, which have potential to be used in optical communication systems, will not only contribute to the materials science world but also provide a basis for the engineering applications of tellurite glasses. The constructed TeO_2-WO_3-CdO and TeO_2-WO_3-B_2O_3 ternary phase diagrams contribute to the literature and constitute a general knowledge for the utilization of these systems not only for optical communication systems but also in many different application areas.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlık tarihi boyunca her biri medeniyete farklı zenginlikler katan bir çok devrim gerçekleşmiştir. Çağımıza yön veren bilgi devrimi, yaşamın hemen her alanında büyük bir hızla meydana getirdiği köklü degişikler ile sanayi toplumundan bilgi toplumuna geçişi sağlamış olup; bu dönemde bilimsel anlamdaki en büyük gelişme haberleşme teknolojileri alanında meydana gelmiştir. Bilginin bir elektromanyetik dalga aracılığıyla taşınması temeline dayanan optik haberleşme sistemleri, birim zamanda iletilen bilgi kapasitesini (bant genişliği) arttırarak radyo dalgaları (~kbit/s) ve bakır kablolar (~Mbit/s) gibi klasik bilgi iletim sistemlerinin yerini almış ve bilimsel, teknolojik ve sosyal anlamda büyük yenilikler getirmiştir (Lifante, 2003). Optik haberleşme sistemleri temel olarak kılavuzlayıcı ortam görevi gören optik fiberlerden ve soğrulma, saçılma ve ışıma gibi durumlarda azalan sinyal verimini arttıran optik yükselticilerden oluşmaktadır (Bailey ve Wright, 2003; Weber, 1990). Camlar; sahip oldukları yüksek geçirgenlik, kısa tepki süresi, iyi mekanik ve kimyasal kararlılık, düşük saçılma sağlayan yüksek homojenlik, hafiflik, kullanım ve işlenme kolaylığı, esneklik, düşük maliyet gibi pek çok özelliklerinden ötürü optik haberleşme sistemlerinde kılavuzlayıcı ortam ve yükseltici olarak kullanılabilecek ideal malzemelerdir (Lines, 1991). Bugüne kadar optik veri iletim sistemlerinde yaygın olarak silika, borat ve fosfat camları tercih edilmiş olup; bu camların sahip olduğu bir takım dezavantajlar nedeniyle optik veri iletim sistemlerinde kullanılabilecek farklı cam tipleri üzerine araştırmalar devam etmektedir. Tellürit camlar; düşük fonon enerjileri, yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek korozyon dayanımları, üstün mekanik özellikleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek kırılma indisleri, yüksek optik geçirgenlikleri ve nadir toprak elementlerini yapılarında yüksek oranda çözebilmeleri sayesinde optik fiberler ve fiber optik yükselticilerde kullanım potansiyeline sahip avantajlı cam tipleridir (El-Mallawany, 2002; Weber, 2002).

Tellür oksit koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma kabiliyetine sahip değildir. Bu nedenle, ağır metal oksit, alkali oksit veya halojenür gibi ikinci bir

bileşenin az miktarda ilavesi ile cam yapmaktadır (El-Mallawany, 2002). Bu çalışmada, TeO_2 şebeke yapısını modifiye edici olarak tungten oksit tercih edilmiştir. Tungsten-tellürit camları, nadir toprak elementleriyle geniş bir aralıkta katkılandırılabilirlikleri ve cam kompozisyonunun üçüncü, dördüncü hatta beşinci bileşenlerle modifiye edilebilirliği sayesinde; optik özelliklerinin, kimyasal kararlılıklarının ve cam kararlılıklarının arttırılmasına olanak vermektedir. Ayrıca, tungsten-tellürit camlar pek çok tellürit cama kıyasla daha yüksek olan cam geçiş sıcaklıkları ve fonon enerjileri sayesinde, yüksek optik yoğunluklarda ısıl bozunmaya maruz kalmamaktadır (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ. 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c; El-Mallawany, 2002). Bu avantajlı özelliklerinden dolayı, TeO_2-WO_3 ikili sistemi bu çalışmada temel ikili alt sistem olarak belirlenmiştir. Bu ikili sisteme, stabilize edici ve yalıtkanlık sabitini arttırıcı etkisi bulunan, iyi optik ve elektriksel özellikler sağlayan bir ara oksit olan CdO ve ısıl ve kimyasal kararlılığı ve kristalizasyon direncini arttırıcı etkisi bulunan iyi bir cam yapıcı oksit olan B_2O_3 üçüncü bileşenler olarak ilave edilmiştir (Bürger ve diğ., 1984; Ersundu ve diğ., 2011c, 2012; Karaduman ve diğ., 2012; Sabry ve El-Samanoudy, 1995; Safonov ve Tsygankov, 1996; Zayas ve diğ, 2005). Literatürde, TeO_2-WO_3-CdO sisteminin cam yapma bölgesi ve katılaşma profili hakkında kısıtlı bilgi bulunmaktadır (Imaoka ve Yamazaki, 1968; Safonov, 1996). TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin faz dengeleri ve cam yapma bölgesi hakkında ise herhangi bir çalışma mevcut değildir.

Bu tez çalışmasında, optik veri iletim sistemlerinde kullanım potansiyeline sahip ve literatürde hakkında yeterli çalışma bulunmayan TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemlerinin geniş bileşim aralığında sistematik olarak ısıl, kinetik ve yapısal açıdan incelenmesi gerçekleştirilerek, camlaşma davranışı ve cam özelliklerinin ve faz dengelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemleri camlaşma davranışı ve cam özellikleri ve faz dengeleri açısından iki farklı bölümde ele alınmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, camlaşma davranışı ve cam özelliklerinin incelenmesi amacıyla, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerine ait cam numunelerin ısıl, kinetik, yapısal ve fiziksel incelenmesi gerçekleştirilerek; literatürde ilk kez TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin camlaşma haritaları oluşturulmuş, cam numuneler kinetik açıdan incelenmiş, cam özellikleri ve yapısal özellikleri belirlenmiş ve kristalizasyon

davranışları incelenmiştir. Ayrıca faz dengelerinin incelenmesi amacıyla, ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaştırılmış numunelere ısıl analiz, faz analizi ve mikroyapı incelemeleri uygulanmış ve TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü sistemlerinin faz diyagramları literatürde ilk kez oluşturulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemleri camlaşma özellikleri ve faz dengeleri açısından incelenmiştir. Camlaşma özellikleri çalışmaları sonucu, optik veri iletim sistemlerinde kullanım potansiyeline sahip olan ve literatürde haklarında yeterli bilgi bulunmayan TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 camları konusunda temel bilgi birikimi oluşturulmuş ve bu sayede tellürit camların uygulamaya aktarılması için gerekli teorik alt yapı elde edilmiştir. Faz dengeleri üzerine yapılan çalışmalar sonucu ise, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemleri hakkında elde edilen bilgi birikimi ile, literatüre evrensel bir katkı yapılmış, malzeme bilimi alanında ise bu sistemlerin farklı potansiyel alanlarda kullanımları için gerekli alt yapı oluşturulmuştur.

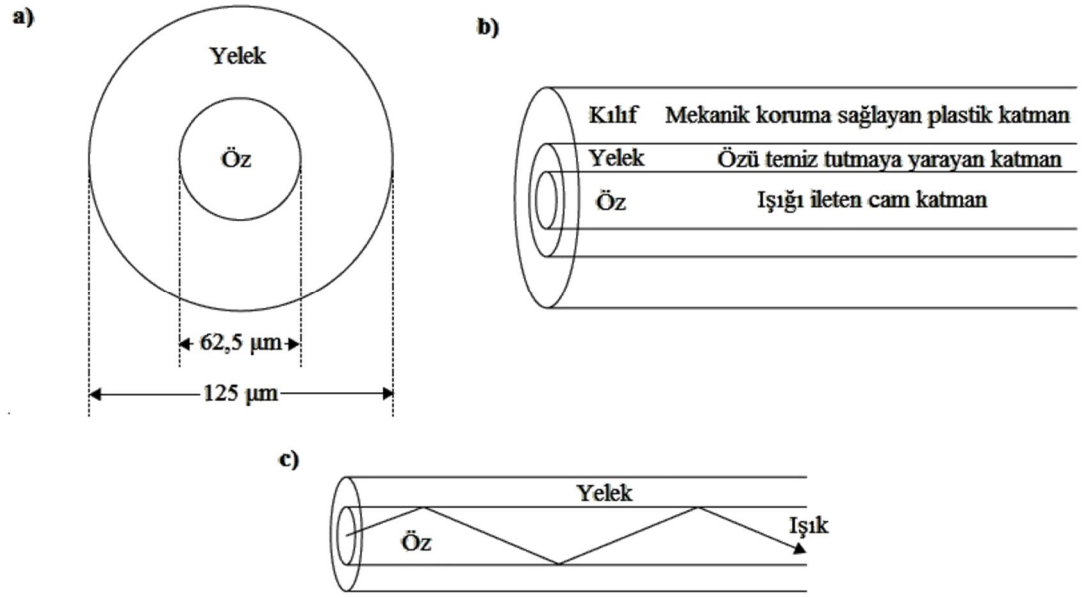
2. TEORİK BİLGİ

Doğrusal ve güçlü bir ışık kaynağı olan lazerin keşfi ve teknolojide kaydedilen gelişmeler ışığında bilgi iletimi alanında optik iletişim çağı başlamıştır (Ghatak ve Thyagarajan, 1998; Kaiser, 2003; Quimby, 2006). Optik haberleşme sistemleri; bilginin elektromanyetik spektrumda, görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgeye denk gelen dalga boyuna sahip bir elektromanyetik dalga aracılığıyla, kılavuzlayıcı bir ortam içerisinde, uzun mesafeler boyunca (~100 km), düşük kayıplarla (~0,2 dB/km), yüksek hızlarda (~100Gbit/s) iletilmesi esasına dayanmakta olup; bu sistemler temel olarak kılavuzlayıcı ortam görevi gören optik fiberlerden ve soğrulma, saçılma ve ışıma gibi durumlarda azalan sinyal verimini arttıran optik yükselticilerden oluşmaktadır (Bailey ve Wright, 2003; Weber, 1990).

Optik haberleşme sistemlerindeki gelişmelere bağlı olarak, bilgi iletim hızı büyük oranda artmakta; ancak gelişen iletişim endüstrisi, bant genişliğinin sürekli olarak arttırılma ihtiyacını ortaya koymaktadır. 2007 yılında, günde 9Pbit (Pbit = 10^{15} bit) bilgi iletimi gerçekleştirilmiş olup; 2012 yılında bu oranın günde 21 Pbit'e çıkması beklenmektedir (Daukantas, 2008). Yakın gelecekte ise, saniyede Tbit seviyelerinde bilgi aktarımını gerçekleştirecek sistemlere gereksinim duyulacaktır. Bu seviyelere elektronik sistemlerden oluşan mevcut altyapı ile değil, geliştirilecek yeni optik veri iletim sistemleriyle ulaşmak mümkündür (Cotter ve diğ., 1999). Optik veri iletim sistemlerinin geliştirilmesi ancak yüksek geçirgenlik ve kırılma indisine, iyi mekanik ve ısıl özelliklere ve kısa tepki süresine sahip doğrusal olmayan optik özellikteki malzemelerin doğru tasarım ve üretimi ile gerçekleştirilebilir (Lifante, 2003). Bu nedenle uzun yıllardır bu özelliklere sahip malzemeler üzerine araştırmalar sürmektedir. Metaller ve yarı iletkenler sahip oldukları yüksek kırılma indisi nedeniyle başlangıçta potansiyel malzemeler olarak düşünülmüş olsada, uzun tepki süreleri ve düşük geçirgenlikleri nedeniyle uygun olmadıkları anlaşılmıştır (Sutherland, 1996; Vogel diğ., 1991). Organik malzemeler ise yüksek kırılma indislerine karşın sahip oldukları düşük geçirgenlik ve zayıf mekanik ve ısıl özelliklerinden dolayı tercih edilmemişlerdir (Bloembergen, 1996). Diğer

malzemelere kıyasla daha zayıf doğrusal olmayan optik özellikler gösteren camların, sahip oldukları yüksek geçirgenlik, kısa tepki süresi (~fs – ps), iyi mekanik ve kimyasal kararlılık, düşük saçılma sağlayan yüksek homojenlik, hafiflik, kullanım ve işlenme kolaylığı, esneklik, düşük maliyet gibi pek çok özelliğinden ötürü optik veri iletim sistemlerinde kılavuzlayıcı ortam ve yükselticilerde kullanılacak ideal malzemeler oldukları belirlenmiştir (Lines, 1991).

Veri iletimini sağlayan optik fiberler eş eksenli üç katmandan oluşmaktadır. Öz (core) adı verilen en iç katman, elektromanyetik dalganın iletildiği cam katmandır. Özü saran yelek (cladding) katmanı, kırılma indisi öz katmanına göre daha düşük bir cam, en dış katman olan kılıf (coating) ise fiberi dış etkenlerden koruyan termoplastik bir kaplamadır (Şekil 2.1). Şekil 2.1c'de görüldüğü gibi, yeleğin öz bölgesine göre daha düşük kırılma indisine sahip olması sayesinde, elektromanyetik dalga öz bölgesi içerisinde yelek katmanı üzerinden tam iç yansıma yaparak ilerler (Crisp ve Elliot, 2005).



Şekil 2.1 : a) Optik fiberin şematik görünümü, b) Optik fiber katmanlarının görevleri, c) Tam iç yansımanın şematik görünümü, Crisp ve Elliot (2005)'den uyarlanmıştır.

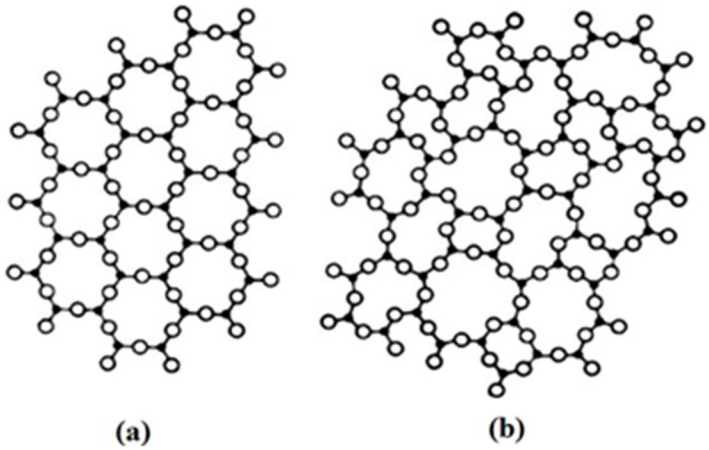
Optik fiberlerin uzun mesafelerde azalan sinyal verimini arttırmak amacıyla kullanılan optik yükselticilerin öz bölgesinde kullanılan cam matris, nadir toprak elementlerinin veya geçiş metal oksitlerinin aktif iyonlarıyla katkılandırılmaktadır. Bu malzemelerde, optik fiber içinde ilerleyen sinyal aktif iyonlarla etkileşime girerek

lazer ışıma prensibi sonucu kuvvetlendirilir. Bu tip optik fiberler, cam lazer olarak kullanım alanı bulmaktadır (Downing, 2005; Hecht, 1999; Mitschke, 2009). Cam fiberler, nadir toprak elementleri ile katkılandırıldıklarında, katkı malzemesinin konsantrasyonuna bağlı olarak, optik kayıpları, kuantum verimi, bozunma zamanı ve yakın kızılötesi bölgede ışıma özellikleri değişebilmektedir (Öz ve diğ., 2007). Erbiyum, tulyum, neodimiyum ve praseodimiyum, bugüne kadar, lazer uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmiş nadir toprak elementleridir (Hecht, 1999; Yamane ve Asahara, 2000). Fiber optik kuvvetlendirici uygulamalarda günümüzde en yaygın kullanılan cam lazerler, erbiyum (Er^{3+}) katkılı silika camlar olup; bu sistemin tercih edilmesinin başlıca sebepleri; düşük veri kaybı, morötesi bölgeye kadar uzanan yüksek optik geçirgenlik, yüksek kimyasal dayanım ve uygun mekanik özelliklerdir (Tanabe, 2006; Yamane ve Asahara 2000). Ancak, yapılan çalışmalar, nadir toprak elementlerinin silika matris içinde düşük çözünürlüğe sahip olduklarını ve dolayısıyla oluşan iyonlar arası kümelenmeler ve çapraz sönümlenmeler ile iyonlar arası enerji transferini olumsuz etkilediklerini kanıtlamıştır. Bunun yanı sıra, silika camlar sahip oldukları yüksek fonon enerjisi ve bunun neden olduğu çoklu fonon geçişi fazlalığı nedeniyle optik kuvvetlendiricilerin verimini olumsuz etkilemektedir (Weber, 2002). Bugüne kadar optik veri iletim sistemlerinde kullanılmış olan silika, borat ve fosfat camları ile karşılaştırıldığında tellürit camlar, düşük fonon enerjileri, yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek korozyon dayanımları, üstün mekanik özellikleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek kırılma indisleri, yüksek optik geçirgenlikleri ve nadir toprak elementlerini yapılarında yüksek oranda çözebilmeleri sayesinde optik fiberlerde ve fiber optik yükselticilerde kullanım konusunda büyük potansiyele sahiptir (El-Mallawany, 2002; Weber, 2002).

2.1 Cam

Camlar; termodinamik olarak kararlılık göstermeyen, yüksek viskoziteye sahip, rijit yapılı, kristalizasyon olmaksızın soğutulmuş amorf malzemelerdir. Camın karakteristik özellikleri: saydamlık, sertlik, kırılganlık ve kimyasal kararlılık olarak özetlenebilir (Doremus, 1973; Vogel, 1994). Kristalin malzemelerin aksine, camların periyodik olarak tekrarlanan düzenli bir yapıları yoktur ve boyutları 1000 Å altında olan küçük kristalitleri yapılarında barındırabilen kısa mesafeli düzene sahiptirler

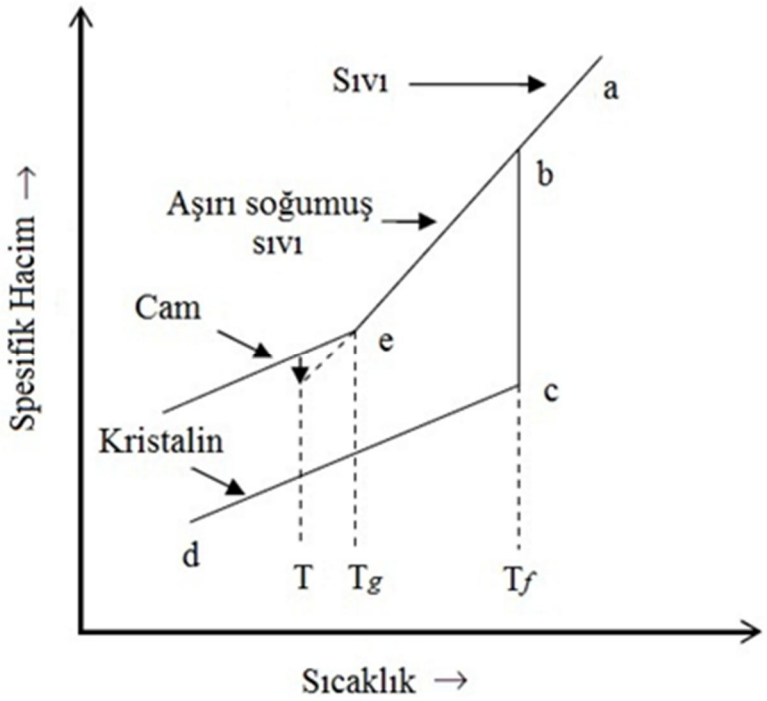
(Şekil 2.2) (Carter ve Norton, 2007; Çelikbilek ve diğ., 2012; Shelby ve Stryland, 2005; Vogel, 1994; Yamane ve Asahara, 2000).



Şekil 2.2 : a) Kristalin, b) Cam yapının atomal dizilişinin iki boyutlu gösterimi, Carter ve Norton (2007)'den uyarlanmıştır.

Birçok inorganik element ve bileşik (Zn, LiCl, Fe, $CdBr_2$, Na, vb.) ergime noktalarının üzerine ısıtıldıklarında, viskoziteleri suya yakın (yaklaşık 10^{-4} – 10^{-3} Pa.s) sıvılar oluştururlar (Rawson, 1967). Bu sıvılar soğutulduklarında, donma noktasının altında hızla kristallenerek katılaşır. Her ne kadar teorik olarak yeterince hızlı soğutulduğunda her sıvının cam oluşturduğu bilinsede; bu tip sıvılar hızlı soğutulduklarında, ancak sıvının küçük bir kısmı donma noktasının altına kadar kristallenmeden aşırı soğutulabilir ve genel yapıda kristalizasyon önlenemez. İyi cam yapıcı olarak bilinen malzemeler (SiO_2, BeF_2, B_2O_3, As_2O_3, P_2O_5 ve GeO_2 vb.) ise ergime noktalarının üzerine ısıtıldıklarında daha yüksek viskoziteli (yaklaşık 10^4 – 10^6 Pa.s) sıvılar meydana getirirler (Rawson, 1967; Vogel, 1994). Bu sıvılar, donma noktalarının altına soğutulduklarında yavaşça kristallenerek termodinamik olarak sıvı halden daha kararlı bir hale gelirler; ancak soğutma hızına bağlı olarak kristalizasyon gerçekleşmeyebilir. Eğer soğutma hızı yavaş ise, sıvı kristallenmekteyken; yeterince hızlı soğutma uygulandığı taktirde kristalizasyon engellenebilir. Soğutma işlemi boyunca, sıvının viskozitesi atomların geri dizilimine izin vermeyecek şekilde artar ve malzeme uzun mesafeli diziliş yapısına sahip olmayan amorf bir katı halini alır. Mekanik özellikler açısından elastik bir katıya, yapısal olarak ise daha çok viskoz bir sıvıya benzeyen bu malzeme cam adını alır (Allen ve Thomas, 1998; Vogel, 1994). Cam oluşturan malzemelerin spesifik hacim - sıcaklık ilişkisi dikkate alınarak;

ergitme ve soğutma yöntemi ile elde edilen sıvı, kristalin ve cam formları arasındaki ilişki Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Cam ve kristalin katıların spesifik hacim - sıcaklık değişimi, Carter ve Norton (2007)'den uyarlanmıştır.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, sıvının *ab* çizgisi boyunca soğutulması sırasında hacminde düzenli bir azalış meydana gelir. Eğer soğutma hızı yeterince yavaş ve sıvı içerisinde çekirdekler mevcut ise, T_f sıcaklığında (donma noktasında) sıvı kristallenir ve *bc* çizgisi boyunca hacminde ani bir değişim gerçekleşir. Soğutmaya devam edildiğinde ise, kristalin malzemenin hacmi *cd* çizgisi boyunca azalış gösterir. Ancak, eğer soğutma yeterince hızlı olursa, kristalizasyon T_f sıcaklığında gerçekleşmeyerek; aşırı soğumuş sıvının hacmi, *ab* çizgisini takiben *be* çizgisi boyunca azalış gösterir. Soğutma sırasında cam geçiş sıcaklığına (T_g) ulaşıldığında, spesifik hacim - sıcaklık eğrisinin eğiminde bir değişim meydana gelerek; eğim, kristalin malzemenin eğimine neredeyse paralel hale gelir. T_g ve T_f (*be* çizgisi) sıcaklıkları arasında malzeme aşırı soğumuş sıvı olarak adlandırılmaktadır. Malzemenin viskozitesinin oldukça yüksek değerlere ulaştığı (yaklaşık 10^{12} Pa.s) T_g sıcaklığının altında ise malzeme cam olarak tanımlanabilir. Kristalin olmayan malzemelerin toplam spesifik hacmi, V, ile işgal ettikleri spesifik hacim, V_O,

arasındaki fark olan serbest hacim, V_F, camın düzenli paket yapısına geçebilmesi için gerekli olan boşluğu ifade eder (Carter ve Norton, 2007; Jackson, 2004).

Cam, T_g sıcaklığının biraz altındaki bir sıcaklıkta (Şekil 2.3: T sıcaklığı) tutulduğunda, hacmi *be* çizgisine ulaşıncaya kadar Şekil 2.3'te gösterilen kesikli çizgi boyunca dik olarak azalış gösterir. Camın stabilizasyonunun gerçekleştiği bu bölgede, cama ait diğer özellikler de zamana bağlı olarak değişir. T_g sıcaklığının üzerinde ise, aşırı soğutulmuş sıvı kristallenerek daha kararlı bir hale geçtiği için zamana bağlı olarak herhangi bir değişim gözlemlenmez. Bu durumun aksine, cam T_g sıcaklığının altında teorik olarak yeterli süre bırakıldığında daha kararlı hale geçmeye çalışır ve bu nedenle stabilizasyon bölgesinde, camların özellikleri belli bir oranda soğutma hızına bağlıdır. Cam geçiş sıcaklığı da soğutma hızına bağlı olarak değişebilmekte olup; yüksek soğutma hızlarında daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenir (Rawson, 1967).

Camlar organik veya inorganik esaslı olabilirler. Organik esaslı camlara örnek olarak pyrex gibi bazı polimerler gösterilebilir. İnorganik esaslı camlar ise, camlaşma özelliği yüksek olan oksitlerden (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5), sülfürlerden (As_2S_3, Sb_2S_3), tuzlardan (BeF_2, AlF_2, $ZnCl_2$), nitratlardan (KNO_3, $Ca(NO_3)_2$), karbonatlardan (K_2CO_3, $MgCO_3$) ve bazı metalik bileşiklerden (Au_4Si, Pb_4Si) oluşur (Vogel, 1994). Geleneksel cam üretiminde, genel olarak ergitme-döküm yöntemi kullanılmakta olup; bu yöntem dışında buhar fazından biriktirme, sol-jel ve nötron ışıması gibi yöntemlerle de cam elde edilebilir (Shelby ve Stryland, 2005; Yamane ve Asahara, 2000).

2.2 Cam Oluşum Teorileri

Bugüne kadar cam oluşumunu inceleyen çeşitli yapısal ve kinetik teoriler ortaya koyulmuştur. Ancak bu teorilerin hiç biri tek başına yeterli olmayıp; cam oluşumunun doğasını anlamak için tüm teorilerin birlikte düşünülmesi gerekmektedir.

1926 yılında ortaya koyulan Goldschmidt teorisi, cam oluşumuyla ilgili yapısal anlamdaki ilk çalışma olup; modern cam oluşum teorilerinin gelişmesine öncülük etmiştir. (Rawson, 1967; Vogel, 1994). Goldschmidt, bir oksidin cam yapabilmesi için katyon anyon yarıçap oranının 0,2 – 0,4 arasında olması gerektiğini, cam yapıcı

bir oksitin koordinasyon sayısının 4 olduğunu ve bu koordinasyon sayısına sahip oksitlerin dörtyüzlü (tetrahedra) yapıda olduğunu belirtmiş ve SiO_2, B_2O_3, P_2O_5 ve GeO_2'nin bu yarıçap oranını sağlayan cam yapıcı oksitler olduğunu belirtmiştir (Rawson, 1967; Vogel, 1994'te atıfta bulunulduğu gibi). Ancak, sadece iyonik bileşikler için geçerli olan bu teori, pek çok cam yapıcı oksidin kovalent karakterli olduğu düşünüldüğünde tam olarak doğru olmamaktadır.

Zachariasen (1932)'in ortaya koyduğu ve Warren (1934)'ın X-ışını difraksiyon analizleriyle pekiştirdiği cam şebeke teorisine göre, bir oksidin cam oluşturabilmesi için oksijen atomunun ikiden fazla katyonla birleşmemesi, katyonun koordinasyon sayısının 3 ya da 4 olması, çokyüzlülerin (polyhedra) birbirleriyle kenar ve yüzeylerinden değil köşelerinden birleşmesi ve çokyüzlünün en az üç köşesinin diğer çokyüzlüler tarafından paylaşılması gerekmektedir. Zachariasen-Warren şebeke teorisine göre ise, cam yapı içerisinde yer alan oksit bileşenler cam yapıcılar (glass formers), şebeke yapısını modifiye ediciler (modifiers) ve ara oksitler (intermediate oxides) olmak üzere üç grupta incelenirken; cam yapıcılar ve ara oksitler, şebeke oluşturucular olarak da isimlendirilmektedir. Zachariasen (1932) cam yapı içerisindeki atomik dağılımı dikkate alarak; B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5, P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, Sb_2O_5, V_2O_5, Cb_2O_5 ve Ta_2O_5'nin cam yapıcılar olduklarını belirtmiştir. Ayrıca şebeke yapısını modifiye edicilerin koordinasyon sayısının 6 veya daha büyük olması gerektiğini belirten Zachariasen (1932) Na_2O, K_2O, CaO, BaO, vb. oksitleri modifiye edicilere örnek olarak göstermiştir. Ara oksitlerin ise kendi başlarına cam yapma kabiliyetlerinin olmadığını, 4 koordinasyon sayısına sahip olanların mevcut şebeke yapısını kuvvetlendirme, 6-8 koordinasyon sayısına sahip olanların ise şebeke yapısını gevşetme rolü üstlendiğini tespit etmiştir (Vogel, 1994'te atıfta bulunulduğu gibi). Zachariasen-Warren şebeke teorisi, geleneksel camların viskozite – sıcaklık, elektriksel iletkenlik gibi pek çok özelliğini tek başına açıklasa da, kısa mesafeli dizilişten kaynaklı özellikleri ve yeni cam sistemlerde cam oluşumu gibi konuları tek başına açıklayamamaktadır (Vogel, 1994).

Stanworth teorisi cam yapıcı bir oksidin katyon valansının 3 ya da daha büyük olması ve elementlerin oksitlerinin elektronegativite değerlerinin Pauling skalasına göre 1,7 ile 2,1 arasında olması gerektiğini belirtmekte ve cam yapma eğiliminin katyon valansının küçülmesiyle arttığını söylemektedir (Stanworth, 1952). Stanworth, bu kriterleri kullanarak, oksitleri; iyi cam yapıcılar (bor, silisyum, fosfor,

germanyum, arsen), orta derecede cam yapıcılar (antimon, vanadyum, tungsten, molibden, tellür), ara oksitler (alüminyum, galyum, titanyum, tantalyum, niobyum, bizmut, zirkonyum, kadmiyum) ve cam yapmayan oksitler olarak dört gruba ayırmıştır (Vogel, 1994'te atıfta bulunulduğu gibi).

Dietzel, teorisinde Goldschimdt'in katyon anyon yarıçap oranını esas alan yaklaşımını geliştirmiş ve cam yapıyı iyonik alan mukavemetini esas alarak incelemiştir (Vogel, 1994'te atıfta bulunulduğu gibi). İyonik alan mukavemeti (F), katyonların kovalent bağ yapma kabiliyetinin bir ölçüsü olup; katyon valansının (z) iyonik yarıçapın (r) karesine oranı şeklinde tanımlanır.

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

Cam yapıcı oksitlerin alan mukavemetleri (F =1,4 – 2,0) ara oksitlerinkinden daha yüksektir (F = 0,5 – 1,0). Şebeke yapısını modifiye edici oksitler ise en düşük alan mukavemeti değerine (F= 0,1 – 0,4) sahiptir (Vogel, 1994).

Kinetik teori, cam oluşumunu herhangi bir yapısal faktöre bağlamaksızın sadece ergime sıcaklığının altındaki kristalizasyon kinetiğini inceler. Her ne kadar kinetik teori cam oluşumu hakkında daha kapsamlı bir açıklama getiriyor olsa da; yapısal teoriler de geçerliliğini sürdürmektedir.

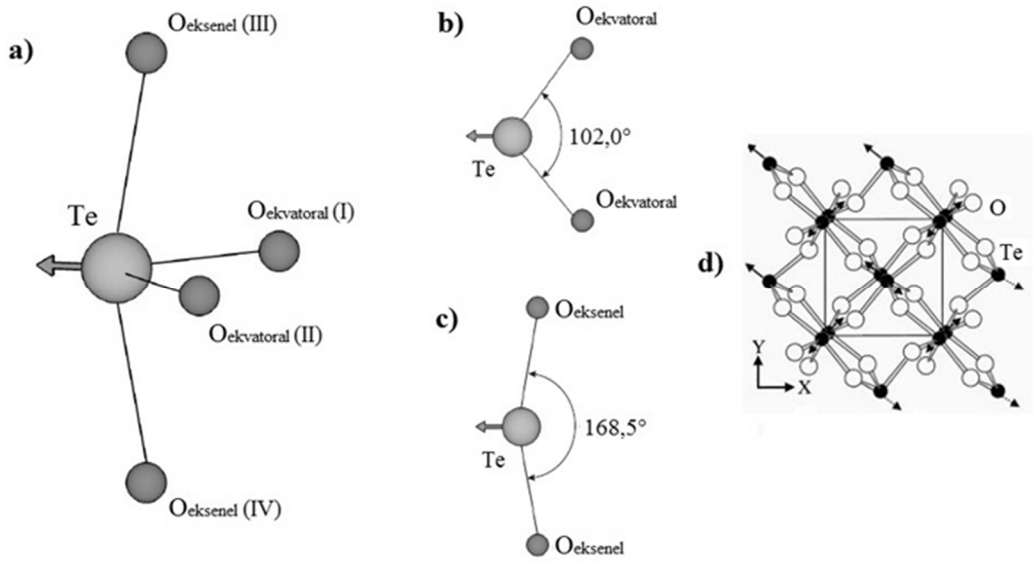
Cam oluşumu hakkında öne sürülen teoriler dikkate alındığında, Zachariasen-Warren ve Dietzel yaklaşımlarına göre tellür oksitin kolay cam yapmayacağı düşünülsede; Stanworth'un elektronegativite yaklaşımı esas alındığında, iyi cam yapıcı olarak tanımlanan oksitlere yakın elektronegativite değerine sahip olan tellür oksitin cam yapıcı olabileceği görülmektedir.

2.3 Tellür oksit (TeO_2)

Tellür elementinin en kararlı oksit hali olan tellür oksit (TeO_2) beyaz renkte ve kristalin halde olup; ergime sıcaklığı 733 °C'dir (Dutton ve Cooper, 1966). Tellür oksitin gerek kristalin gerekse cam formdaki kararlı yapısı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. TeO_2'nin kristal yapısı hakkında ilk çalışma 1946 yılında, Stehlik ve Balak tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada X-ışınları analizi yöntemiyle tetragonal kristal yapıdaki α-TeO_2 (paratellürit) hakkında ilk bilgi verilmiştir. 1967 yılında ise Beyer, α-TeO_2 ve ortorombik kristal yapıdaki β-TeO_2 (tellürit) hakkında detaylı

incelemeler gerçekleştirmiş ve bu yapıları karşılaştırmıştır (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi). Lindqvist (1968) yaptığı X-ışını analizleriyle α-TeO_2 hakkında daha detaylı bilgiler sunmuştur. 1968 ve 1969 yıllarında, Arlt ve Schweppe, Uchida ve Ohmachi, α-TeO_2 yapısının piezoelektrik ve fotoelastik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda bu bileşiğin ultrasonik ışık deflektörlerinde kullanım potansiyelinin bulunduğunu saptamışlardır. Daha sonra Podmaniczky ve Warner ve diğ., TeO_2'nin düşük akustik kayba ve yüksek kırılma indisine sahip olduğunu saptamış ve bu malzemenin lazer ışık modülatörleri için uygun olduğunu düşünmüşlerdir (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi).

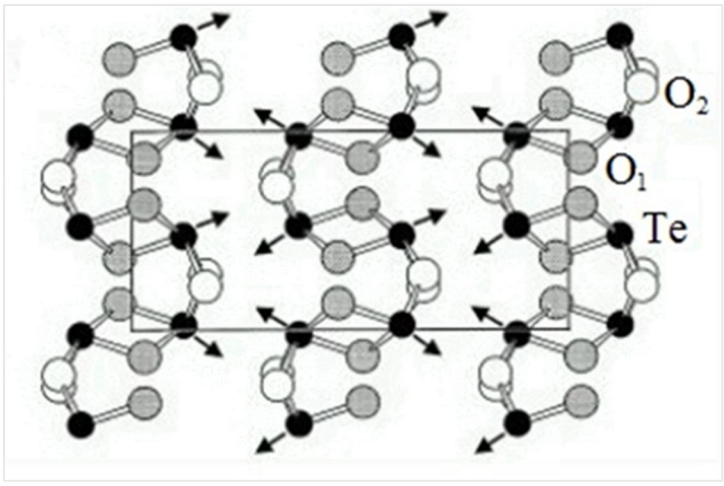
Detaylı araştırmalara konu olan TeO_2 iki farklı kararlı formda bulunmaktadır. Tetragonal kristal yapıdaki α-TeO_2 (uzay grubu $P4_32_12$), TeO_4 alt birimlerinden oluşan üç boyutlu yapıya sahiptir. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, α-TeO_2 yapısında her oksijen atomu ekvatoral pozisyonda bir tellür atomuna, eksenel pozisyonda ise diğer bir tellür atomuna bağlıdır ve iki farklı (ekvatoral ve eksenel) birim tarafından paylaşılır. α-TeO_2 yapısını oluşturan atomlar arası mesafeler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ortorombik kristal yapıdaki β-TeO_2'nin (uzay grubu Pbca) yapısı ise Şekil 2.5'de gösterilmiştir (El-Mallawany, 2002; Lindqvist, 1968).



Şekil 2.4 : α-TeO_2 yapısının şematik gösterimi a) Eşdeğer olmayan iki oksijen atomu çiftine sahip [TeO_4] üçgensel çift piramit yapısı, b) Ekvatoral oksijen atomları, c) Eksenel oksijen atomları, d) Birbirine bağlı [TeO_4] üçgensel çift piramit yapıları (Te^{4+} yapısına ait bağlanmamış elektron çifti ok ile gösterilmiştir)

Çizelge 2.1 : α-TeO_2 yapısındaki bileşenlerin birbirlerine olan mesafeleri, El-Mallawany (2002)'den uyarlanmıştır.

Bileşenler	Mesafe (Å)
$TeO_1 \leftrightarrow TeO_2$	1,903
$TeO_3 \leftrightarrow TeO_4$	2,082
$Te \leftrightarrow Te$	3,740 – 3,827 – 4,070
$O_1 \leftrightarrow O_2$	2,959
O_1-$O_3 \leftrightarrow O_2$-O_4	2,686
O_1-$O_4 \leftrightarrow O_2$-O_3	2,775
$O_3 \leftrightarrow O_4$	4,144

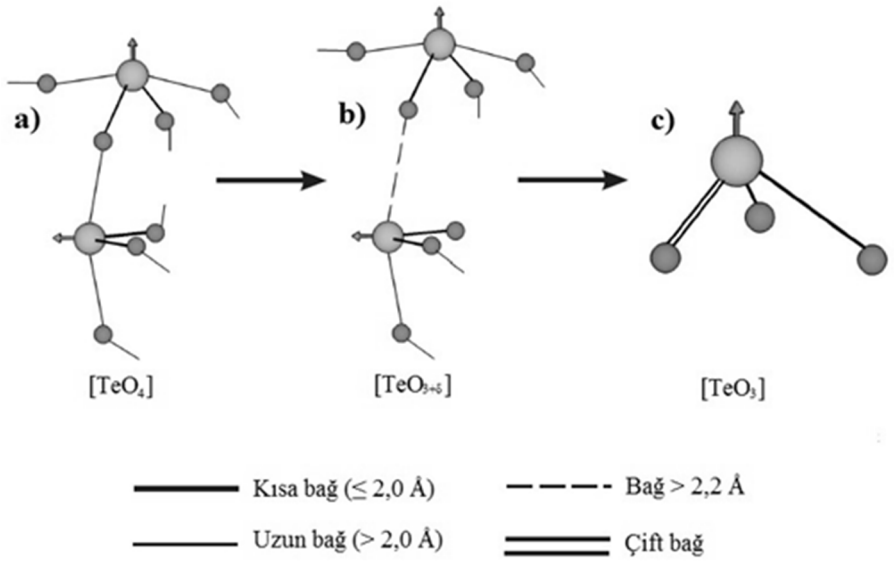


Şekil 2.5 : β-TeO_2 yapısının şematik gösterimi, El-Mallawany (2002)'den uyarlanmıştır.

Barady tellürit camların yapısı hakkında ilk çalışmayı gerçekleştirmiş ve yapıyı Ito ve Sawada tarafından tespit edilmiş olan brukit (ortorombik TiO_2) benzeri β-TeO_2 yapısına benzetmiştir (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi). Bu dönemde yapılan çalışmalar, tellürit camların büyük oranda deforme olmuş [TeO_6] birimlerinden oluştuğunu belirtse de, bu görüş üç boyutlu düzensiz şebeke yapısının ancak 3 veya 4 koordinasyon sayısına sahip şebeke oluşturucular tarafından gerçekleştirilebileceği teorisi (Zachariasen-Warren Şebeke Teorisi) ile çelişmiştir. Zemann yaptığı çalışmada tellürit camların [TeO_6] birimlerinden oluşmadığını ve Te^{4+} iyonunun tellürit cam ve minerallerinde 3, 3+1 ve 4 koordinasyon sayısına sahip olduğunu ispatlamıştır (Şekil 2.6) (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi; Sekiya ve diğ., 1994). Çizelge 2.2, α-TeO_2, β-TeO_2 ve tellürit camların alabilecekleri koordinasyon sayılarını özetlemektedir.

Blanchandin ve diğ. (1999a) yaptıkları çalışmada, TeO_2'nin kararlı formlarının yanı sıra iki yarı kararlı polimorfu, ortorombik γ-TeO_2 (uzay grubu $P2_12_12_1$) ve kübik δ-

TeO_2 (uzay grubu F) hakkında ilk bilgiyi vererek; bu yarı kararlı polimorfların, TeO_2 yapısına ilave edilen modifiye edici oranına bağlı olarak oluştuğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu, γ-TeO_2 ve δ-TeO_2 fazlarının, ikili ve üçlü tellürit cam sistemlerde, farklı modifiye edicilerle katkılandırılmış cam yapının cam geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulması sonucu elde edildiği tespit edilmiştir (Blanchandin ve diğ., 1999a, 1999b; Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c, 2011c, 2012; Karaduman ve diğ., 2012; Mirgorodsky ve diğ., 2000; Noguera ve diğ., 2003; Tatar ve diğ., 2009).



Şekil 2.6 : Tellürit camlarda gözlemlenen yapısal birimler, a) [TeO_4] üçgensel çift piramit yapısı (koordinasyon sayısı: 4), b) [$TeO_{3+\delta}$] çokyüzlü (koordinasyon sayısı: 3+δ, $0 < \delta < 1$), c) [TeO_3] üçgensel piramit (koordinasyon sayısı: 3), El-Mallawany (2002)'den uyarlanmıştır.

Çizelge 2.2 : α-TeO_2, β-TeO_2 ve tellürit camların alabilecekleri koordinasyon sayıları, El-Mallawany (2002)'den uyarlanmıştır.

	Koordinasyon	**Yapı**	**Te – O bağ mesafesi (pm)**	**Te – O bağ mesafesi (°)**
Kristal	3	Üçgensel piramit (trigonal pyramid - tp)	195	95
	4	Üçgensel çift piramit (trigonal bipyramid – tbp)	200	120 ± 20 (ekvatoral) 180 ± 30 (eksenel)
Cam	3, 3+1 ve 4		209 (ekvatoral) 191 (eksenel)	92,1 ± 6,6 (ekvatoral) 162,6 (eksenel)

Champarnaud-Mesjard ve diğ. (2000) γ-TeO_2'nin yapısal incelemesini yaptıkları çalışmalarında, γ-TeO_2'nin α-TeO_2'ye benzer yapıda olduğunu belirtmiş ve her tellür

atomunun 4 oksijen atomuna bağlı ve bir ekvatoral köşesinde serbest elektron çifti bulunan bozunmuş TeO_4 üçgensel çift piramit görüntüsünde olduğunu tespit etmişlerdir.

İkili ve üçlü tellürit cam sistemler hakkında yapılan pek çok çalışmada, δ-TeO_2 fazının oluşumunun farklı soğutma koşullarına, farklı modifiye edici katkısına ve oranına bağlı olarak gerçekleştiği tespit edilmiş ve δ-TeO_2'nin cam ve kristal yapı arasında yarı kararlı bir geçiş fazı olduğu düşünülmüştür (Blanchandin ve diğ., 1999a, 1999b; Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c; Karaduman ve diğ., 2012; Mirgorodsky ve diğ., 2000; Noguera ve diğ., 2003; Tatar ve diğ., 2009).

2.4 Tellürit Camlar

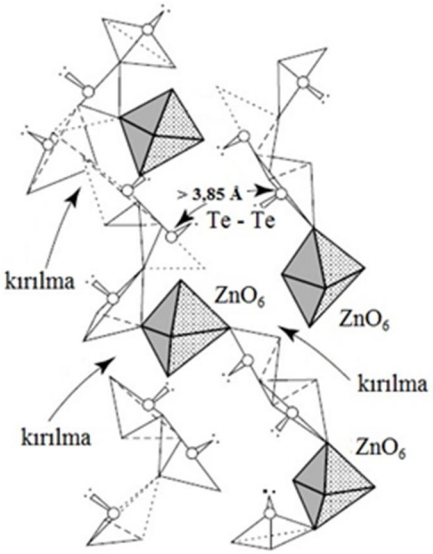
Tellürit camlar üzerine 200 yıla yakın süredir çalışmalar yürütülmektedir. Bilinen ilk çalışma 1834 yılında Berzelius tarafından yapılmış ve bu çalışmada Berzelius, TeO_2'nin çeşitli metal oksitlerle, özellikle BaO ile, katkılandırıldığında cam oluşturduğunu tespit etmiştir. Daha sonra yapılan bir çalışmada, Lehners ve diğ. Na_2O-TeO_2 ve K_2O-TeO_2 sistemlerinde cam oluşumunu gözlemlemiştir (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi). Stanworth (1952) tarafından yapılan çalışma ile tellürit camlar hakkında literatürdeki ilk sistematik araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada tellür ve diğer cam yapan oksit katyonların (Si, B, P, Ge, As, ve Sb) elektronegativite özelliği esas alınarak incelemelerde bulunulmuştur. Imaoka ve Yamazaki (1968) ise çok sayıda tellür oksit esaslı sistemi inceleyerek, bu sistemlerin cam yapma kabiliyetleri hakkında araştırmalar yapmış ve üçlü tellürit cam sistemler hakkında literatürdeki ilk çalışmayı gerçekleştirmiştir. TeO_2 içeren ikili ve üçlü sistemlerin cam yapma bileşim aralıklarını tespit etmek amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmada, TeO_2'nin cam yapma bileşim aralığını tespit etmek üzere, 16 farklı A grubu elementini (K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, La, Al, Th, Zr, Ti, Ta, Nb, W) ve 5 farklı B grubu elementini (Tl, Cd, Zn, Pb, Bi) incelemişlerdir (Imaoka ve Yamazaki, 1968). 1974 yılında ise Vogel ve diğ., ikili tellür oksit sistemlerin cam yapma özellikleri ve bu sistemlere ait camların optik davranışları ile ilgili yaptıkları kapsamlı çalışmada, ergitilen harman bileşimi ve soğutma koşullarından kaynaklanan sapmalar dışında Imaoka ve Yamazaki (1968) tarafından yapılan çalışmadaki cam yapma aralıklarını doğrulamıştır. Bu çalışmada, klasik cam yapıcı (B_2O_3, P_2O_5, SiO_2 ve GeO_2) içeren ikili sistemlerin yanı sıra halojenürlü ve

sülfürlü ikili sistemler de incelenmiştir (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi).

Tellür oksit (TeO_2), Zachariasen-Warren şebeke teorisine göre bir oksidin cam oluşturabilmesi için oksijen atomunun ikiden fazla katyonla birleşmemesi, çokyüzlülerin birbirleriyle köşelerinden birleşmesi ve bir çokyüzlünün en az üç köşesinin diğer çokyüzlüler tarafından paylaşılması, Stanworth teorisinde belirtilen cam yapıcı elementlerin oksitlerinin elektronegativite değerlerinin Pauling skalasına göre 1,7 ile 2,1 arasında olması ve Zachariasen-Warren şebeke teorisi ve Stanworth teorisinde belirtilen cam yapıcı oksitlerin katyonlarının koordinasyon sayısının 3 ya da 4 olması kurallarına uymakta ve cam yapıcı bir oksit olarak tanımlanmaktadır. Ancak, TeO_2 koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma kabiliyetine sahip değildir. Bu nedenle, şebeke yapısını modifiye edecek ağır metal oksit, alkali oksit veya halojenür gibi ikinci bir bileşenin (modifiye edici) az miktarda ilavesi ile cam yapmaktadır. Saf TeO_2 ergitilerek cam eldesi, ilk olarak 1962 yılında Cheremisinov ve Zalomanov tarafından yapılan çalışmada gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan analiz sonucu cam bileşiminin üretim yapılan potadan gelen %6 oranında Al_2O_3 içerdiği ve camın yeşil renkte olduğu tespit edilmiştir (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi). Bu çalışmaya benzer şekilde, saf tellür oksit camı eldesi için yapılan çalışmalarda, genel olarak kullanılan potadan gelen kirliliklerin modifiye edici etkisi yaratması ile saf TeO_2'den cam eldesi gerçekleştirilmiştir (Vogel, 1994). Daha sonra 1984 yılında Lambson ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, saf TeO_2'nin farklı sıcaklıklardan ergitilmesi ile cam eldesi amaçlanmış, ancak saf tellürit camı elde edilememiştir. Sonuç olarak Lambson ve diğ., TeO_2 gibi bir polikristalin malzeme kullanılarak cam elde edebilmek için, eriyiğin yüksek akışkanlığa sahip olması ve başlangıç malzemesinin ergime sıcaklığının üzerinde ergitilerek artık kristalin fazların yapıdan uzaklaştırılması gerektiğini saptamıştır (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi).

Tellürit camlar, TeO_4 üçgensel çift piramit (tbp) ve TeO_3 üçgensel piramit (tp) olmak üzere iki temel yapı birimine sahiptir. Bu camların yapısı üzerine günümüze kadar bir çok araştırma gerçekleştirilmiştir (Komatsu ve Mohri, 1999; Kosuge ve diğ., 1998). Tellürit cam yapısı incelendiğinde, yapının [TeO_4] birimlerinin birbirlerine köşelerden bağlı olduğu ve α-TeO_2 yapısına benzer olduğu bulunmuştur. TeO_2'nin şebeke yapısınının modifiye edici oksitler veya ara oksitler ile katkılandırılması,

zincir şeklindeki şebeke yapısının bozularak bağlanmamış oksijen bölgelerinin (non-bridging oxygen sites) oluşmasına sebep olmaktadır. Benzer yapı bazı tellür oksit minerallerinde ($Zn_2Te_3O_8$) de bulunmakta (Şekil 2.7) ve bu yapı ergitme döküm yöntemi ile cam oluşturma eğilimini arttırmaktadır (Kozhukharov ve diğ., 1986). Zachariasen-Warren şebeke teorisine göre cam yapıcı oksitlerin sahip olduğu iyonik dörtyüzlü yapı, Pauling'in üçüncü yasasında belirttiği gibi sırasıyla en çok köşe paylaşımlı (corner-sharing), kenar paylaşımlı (edge-sharing) ve yüzey paylaşımlı (face-sharing) yapılarda görülmektedir. Buna göre yüksek köşe paylaşımlı dörtyüzlüye sahip çözeltilerin viskoziteleri, kenar ve yüzey paylaşımlı dörtyüzlülere sahip çözeltilere göre daha yüksektir. Hızlı soğutma koşullarında, atomların geri dizilişine izin vermeyecek şekilde göreceli olarak hızlı artış gösteren viskoziteden dolayı cam yapı elde edilebilir (Jha ve Parker, 1989; Vogel, 1994). Her ne kadar Zachariasen-Warren şebeke teorisine göre tellürit camlarda görülen köşe paylaşımına dayanan yapı kolay cam oluşumunun gerçekleşeceğini göstersede, bu durum pratikte cam oluşumuna her zaman imkan vermemektedir (Vogel, 1994).



Şekil 2.7 : %80 mol TeO_2 - %20 mol ZnO camının atomal diziliminin şekilsel gösterimi, Kozhukharov ve diğ. (1986)'dan uyarlanmıştır.

Tellürit camların sahip olduğu geniş bant aralığı avantajı nedeniyle düşük kayıplı kızıl ötesi optik fiber ve yüksek kazançlı fiber optik yükseltici olarak kullanılmaya uygun malzemeler oldukları saptanmış ve bu cam sistemler üzerine günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır (El-Mallawany, 2002).

Lazerler ve optik yükselticiler gibi opto-elektronik uygulamalarda kullanılan camlar, matris içerisine nadir toprak elementlerinin katkılandırılmasıyla üretilirler (Downing, 2005; Hecht, 1999; Mitschke, 2009). Katkılandırılan nadir toprak elementi oranına bağlı olarak; camların optik kayıpları, kuantum verimi, bozunma zamanı ve yakın kızılötesi bölgede ışıma özellikleri değişmektedir (Öz ve diğ., 2007). Erbiyum, tulyum, neodimiyum ve praseodimiyum, bugüne kadar lazer uygulamalarda kullanılmış nadir toprak elementleridir (Hecht, 1999; Yamane ve Asahara 2000).

Uygun fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı tellürit camlar için ideal uygulama alanı olan lazer malzemeler ve optik fiberlerde; gelişmiş üretim teknolojileri, düşük kayıp oranları, yüksek kimyasal dayanımları, iyi mekanik özellikleri ve yüksek optik geçirgenlikleri nedeniyle bugüne kadar silika camlar tercih edilmiştir. Zaman içerisinde silika camların nadir toprak elementleri için uygun matrisler olmadığı anlaşılmış ve yapılan çalışmalar nadir toprak elementlerinin silika matris içinde düşük çözünürlüğe sahip olduklarını ve oluşturdukları iyonlar arası kümelenmeler ve çapraz sönümlenmeler ile iyonlar arası enerji transferini olumsuz etkilediklerini kanıtlamıştır. Ayrıca silika camların yüksek fonon enerjilerinin sebep olduğu çok fononlu durulma nedeniyle, düşük ışıma verimine sahip oldukları anlaşılmıştır. Silika camların söz konusu dezavantajları, yeni cam matrisler hakkındaki araştırmaları yoğunlaştırmıştır. Bu nedenle, bir yandan kimyasal kararlılığı yüksek fosfat camları geliştirilmeye çalışılırken, diğer yandan yeni cam matrisleri üzerindeki araştırmalar devam etmiştir. Bu cam matrisleri arasında; germanat, tellürit ve borat camları gibi çeşitli oksit camlar, florür camları, oksitli ve halojenürlü bileşiklerin birlikte kullanılmasıyla elde edilen oksi-halojenür camlar ve kalkojen camlar yeralmaktadır (El-Mallawany, 2002; Weber, 2002). Çizelge 2.3'te çeşitli cam sistemlerin optik ve fiziksel özellikler açısından karşılaştırılması verilmektedir (Wang ve diğ., 1994).

Tellürit camlar; nispeten düşük fonon enerjisi, yüksek kırılma indisi, yüksek yalıtkanlık sabiti, görünür ve kızılötesi bölgede geniş geçirgenlik aralığı, nadir toprak elementleriyle yüksek konsantrasyonlarda katkılandırabilirlik, yüksek korozyon direnci, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık, düşük cam geçiş ve ergime sıcaklığı, yüksek cam kararlılık ve düşük sıcaklıklarda üretime elverişlilik gibi üstün özellikleriyle, silika, borat, fosfat, germanat gibi oksit camlara kıyasla, opto-elektronik uygulamalarda avantajlıdır (El-Mallawany, 2002).

Çizelge 2.3 : Farklı cam sistemlerin optik ve fiziksel özellikler açısından karşılaştırılması, Wang ve diğ. (1994)'ten uyarlanmıştır.

Özellik	Tellürit	Silika	Florür	Kalkojen
Optik özellikler (tipik değerler)				
Fonon enerjisi ($\hbar w$, cm^{-1})	600-850	1000-1100	500-600	200-300
Kırılma indisi (n)	1,8-2,3	1,46	1,5	2,8-3
Abbe numarası (v)	10-20	80	60-110	
Doğrusal olmayan kırılma indisi (n_2, m^2/W)	$2,5.10^{-19}$	10^{-20}	10^{-21}	daha yüksek
Geçirgenlik aralığı (μm)	0,4-5,0	0,2-2,5	0,2-7,0	0,8-16
En uzun florosan dalgaboyu (μm)	2,8	2,2	4,4	7,4
Bant aralığı (eV)	~3	~10		1-3
Fiziksel özellikler (tipik değerler)				
Cam geçiş (T_g, °C)	300	1000	300	300
Isıl genleşme (10^{-7} °C)	120-170	5	150	140
Yoğunluk (g/cm^3)	5,5	2,2	5,0	4,51
Yalıtkanlık sabiti (ε)	13-35	4,0		
Fiber kayıp	-	0,2 dB/km (1,5μm)	15-25 dB/km (1,5-2,75 μm)	0,4 dB/km (6,5μm)
Bağ tipi	kovalent-iyonik	iyonik-kovalent	iyonik	kovalent
Çözünürlük	~ 10^{-2}	~ 10^{-3}	çözünürlük	~ 10^{-4}

Tellürit camlar, sahip oldukları bu üstün özelliklerden dolayı; optik fiberlerde, mikrolenslerde, veri depolamada, lazerlerde, sensörlerde, optik ekranlarda, optik modülatörlerde, doğrusal olmayan optik cihazlarda ve spektroskopik uygulamalarda kullanılmaktadır (El-Mallawany, 2002).

2.5 Tellür Oksit Esaslı Sistemler

Tez çalışması kapsamında incelenen üçlü oksit sistemler ve bu sistemlere ait ikili alt oksit sistemler hakkında bugüne kadar yaptığımız çalışmalar ve literatürde gerçekleştirilen çalışmalar bu bölümde sunulmuştur.

2.5.1 TeO_2-WO_3 sistemi

Ağır metal oksit içeren tellürit camlar, nadir toprak elementleriyle geniş bir aralıkta katkılandırılabilirlikleri ve cam kompozisyonunun üçüncü, dördüncü hatta beşinci bileşenlerle modifiye edilebilirliği sayesinde, optik özelliklerinin, kimyasal kararlılıklarının ve cam kararlılıklarının arttırılmasına olanak vermektedir (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ. 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c; El-Mallawany, 2002; Ersundu ve diğ., 2009a, 2009b, 2010a, 2011b, 2011c). Tellürit camlar, düşük cam geçiş sıcaklıkları nedeniyle yüksek optik yoğunluklarda ısıl bozunmaya maruz kalabilmektedir. Tungsten oksit içeren tellürit camlar ise, pek çok

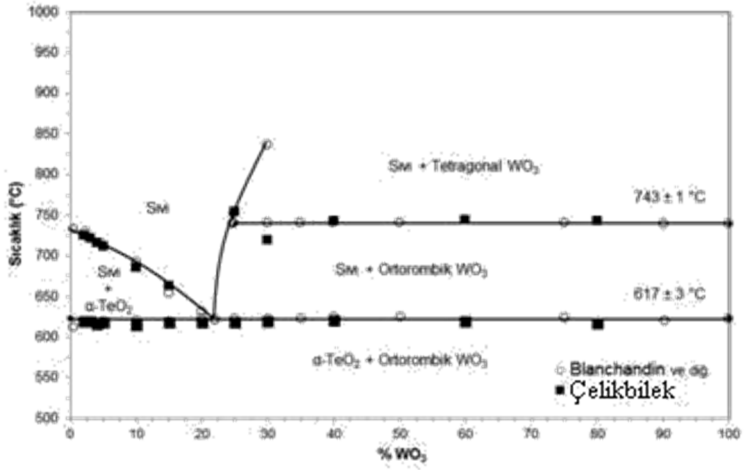
tellürit cama kıyasla daha yüksek olan cam geçiş sıcaklıkları ve fonon enerjileri nedeniyle bu dezavantajdan minimum seviyede etkilenmektedir. Bu özelliklerinden dolayı iyi bir bağ kırıcı olan tungten oksit, tellürit camlarda, şebeke yapısı modifiye edici oksit olarak pek çok çalışmada tercih edilmiştir (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ. 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c; El-Mallawany, 2002; Ersundu ve diğ., 2009a, 2009b, 2010a, 2011b, 2011c).

TeO_2-WO_3 sisteminden elde edilen camların optik özellikleri üzerine literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak, sistemin faz dengeleri, mikroyapısal incelenmesi ve kristalizasyon davranışı üzerine kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Blanchandin ve diğ., 1999a; El-Mallawany, 2002; Kosuge ve diğ., 1998, Öveçoğlu ve diğ., 2006; Shaltout ve diğ., 1994; Upender ve diğ., 2009). Blanchandin ve diğ. (1999a) ısıl ve mikroyapısal incelemeler yaptıkları çalışmalarında, sistemde dengede olan fazları tespit ederek, literatürde daha önce çalışılmış faz diyagramında iyileştirmeler yapmıştır.

Öveçoğlu ve diğ. (2006) TeO_2-WO_3 sisteminde üç bileşim için ısıl ve mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları yaparak, dengedeki fazları tespit etmiş ve seçilen bir bileşim için kinetik çalışma gerçekleştirmiştir. Kosuge ve diğ. (1998) üçlü bir sistemin (K_2O-TeO_2-WO_3) alt sistemi olarak çalıştıkları TeO_2-WO_3 sisteminde üç bileşim için ısı kapasitesi ölçümleri gerçekleştirmiş ve camların ısıl kararlılıklarını incelemiştir. Shaltout ve diğ. (1994) TeO_2-WO_3 sistemininden elde edilen camların yapısal ve ısıl davranışını incelemiştir. Upender ve diğ. (2009) ise yaptıkları çalışmada kısıtlı sayıda bileşim için ısıl ve yapısal incelemeler gerçekleştirmiştir. TeO_2-WO_3 sisteminin cam yapma aralığı üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda, Blanchandin ve diğ. (1999a) tarafından % 10 – 30 mol WO_3, Yakhind (1966) tarafından % 11,2 – 33 mol WO_3, Kozhukharov ve diğ. (1978a) tarafından %11 – 33,3 mol WO_3, Al-Ani ve diğ. (1985) tarafından % 33 mol WO_3'den daha düşük konsantrasyonlar, Charton ve diğ. (2002) tarafından % 32,5 mol WO_3'den daha düşük konsantrasyonlar cam yapan bileşimler olarak tespit edilmiştir.

Literatürde daha önce TeO_2-WO_3 sistemi ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda gerek ısıl analiz verileri gerekse cam yapma aralığı hakkında farklı sonuçlar bulunmaktadır. Söz konusu farklılıkları ortadan kaldırmak amacıyla yaptığımız çalışmalarda, geniş bileşim aralığında sistematik olarak ısıl, kinetik ve yapısal incelemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu; sistemin cam yapma

aralığının (%4-35 mol WO_3) ve sistemde dengede olan fazların tespitinin yanı sıra, tüm sisteme ait ısıl verilere ve mikroyapı sonuçlarına literatürde ilk kez yer verilmiştir. Ayrıca, TeO_2-WO_3 sistemine ait camların kristalizasyon davranışının incelenmesi ve kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ., 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c). TeO_2-WO_3 sistemi için oluşturulan faz diyagramı literatürde daha önce Blanchandin ve diğ. (1999a) tarafından oluşturulan faz diyagramı ile karşılaştırmalı olarak Şekil 2.8'de verilmiştir (Çelikbilek, 2009).



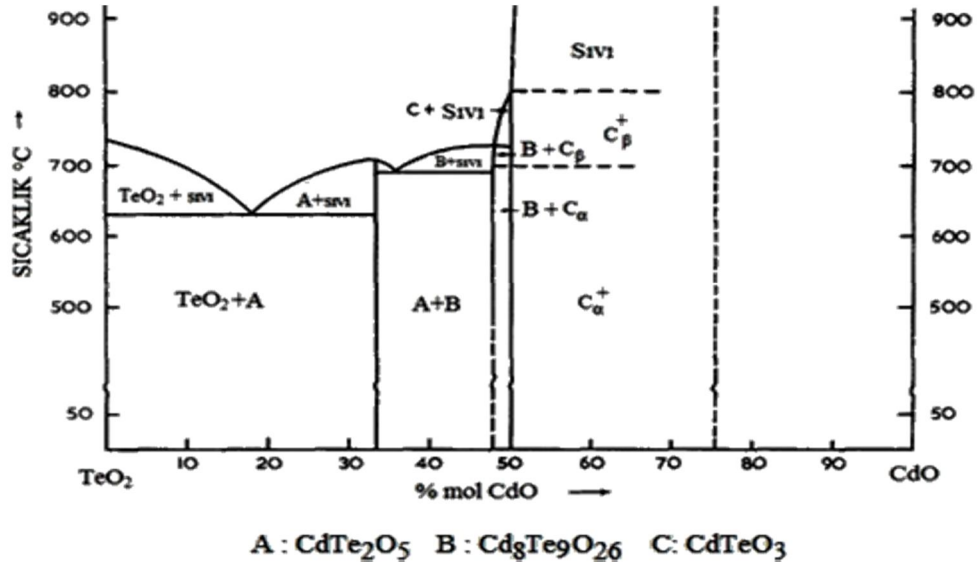
Şekil 2.8 : TeO_2 – WO_3 faz diyagramı, Çelikbilek (2009)'dan uyarlanmıştır.

Ayrıca literatürde ilk kez nadir toprak elementi katkısının tellürit camların ısıl davranışına etkisinin incelenmesi amacıyla üç farklı bileşimdeki tungsten tellürit cam numune, Nd_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3 ve Yb_2O_3 nadir toprak elementleri ile katkılandırılmıştır. Nadir toprak elementlerinin cam yapı içerisine ilavesi ve bileşim içindeki nadir toprak elementi oranının arttırılması sonucu, camların cam geçiş ve ekzotermik reaksiyon sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği ve cam kararlılık değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca nadir toprak elementi ilavesi ile ötektik ve likidüs reaksiyon sıcaklıklarının azalış gösterdiği tespit edilmiştir. Buna göre, nadir toprak elementi ilavesinin tellürit camların ısıl davranışını değiştirdiği literatürde ilk kez belirlenmiştir (Ersundu ve diğ., 2010a).

2.5.2 TeO_2-CdO sistemi

Tellürit camlar, ara oksit olarak katkılandırıldıkları kadmiyum oksitin cam yapısını stabilize edici ve yalıtkanlık sabitini arttırıcı etkisi sayesinde iyi optik ve elektriksel özelliklere sahip olurlar (Safonov ve Tsygankov, 1996; Zayas ve diğ., 2005).

Literatürde, TeO_2-CdO sisteminde faz dengeleri üzerine ısıl ve yapısal analizler içeren tek çalışma Robertson ve diğ. (1978) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen TeO_2-CdO sisteminin kısmi faz diyagramı Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 : TeO_2 – CdO kısmi faz diyagramı, Robertson ve diğ. (1978)'den uyarlanmıştır.

Bu çalışmada ayrıca kadmiyum di-tellürit ($CdTe_2O_5$) ve kadmiyum mono-tellürit ($CdTeO_3$) fazları tek kristal olarak elde edilerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Robertson ve diğ. (1978) yaklaşık %47 mol CdO içeren bileşimde $8CdO{\cdot}9TeO_2$ olarak adlandırılan bir ara bileşik tespit etmiş; ancak CdO içeren tellür oksit esaslı üçlü sistemler üzerine çalışan Komatsu ve Mohri (1999) ve Zayas ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmalarda bu ara bileşiğin varlığından bahsetmemişlerdir. Sistemin cam yapma aralığı hakkında gerçekleştirilen çalışmalarda, Mochida ve diğ. %5-10 mol CdO içeren bileşimlerin cam oluşturduğunu belirtirken (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi); Komatsu ve Mohri (1999) ve Zayas ve diğ. (2005) sistemin çok dar bir cam yapma aralığı olduğunu ve elde edilen camların kısmen kristallendiğini tespit etmiştir.

Literatürde daha önce TeO_2-CdO sistemi ile ilgili yapılan çalışmalarda, sistemin ısıl analiz verilerine ve mikroyapı incelemelerine yer verilmemiştir. Bu eksiklikleri ortadan kaldırmak amacıyla yaptığımız çalışmalarda TeO_2-CdO sistemi %0-50 mol CdO bileşim aralığında ısıl ve yapısal açıdan sistematik olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucu; sistemin cam yapma aralığı ($5 \leq$ % mol CdO < 15) ve sistemde

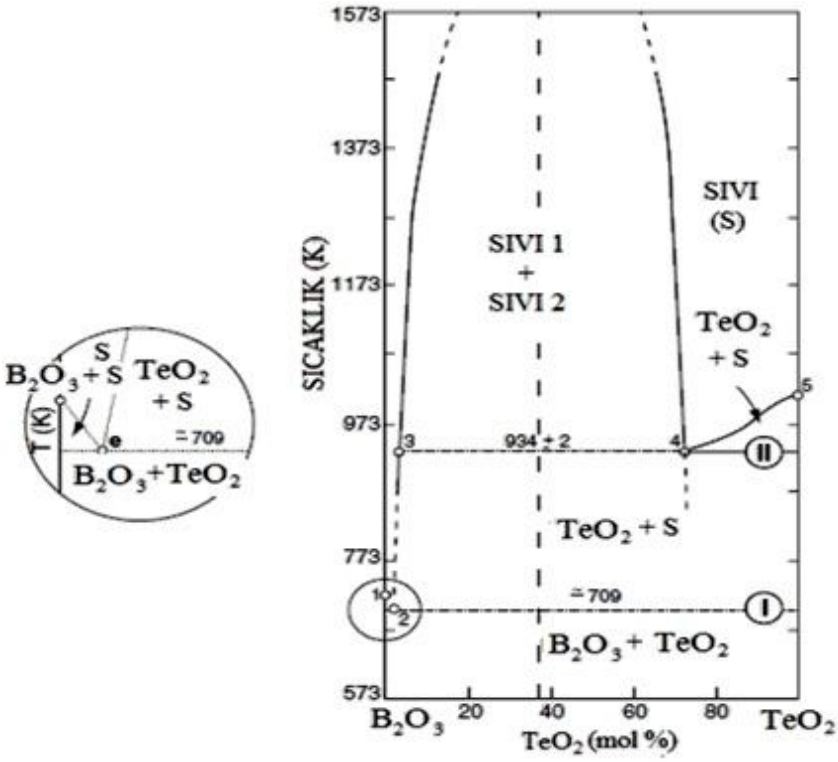
dengede olan fazlar saptanmış, literatürde varlığı konusunda çelişkiler bulunan $8CdO \cdot 9TeO_2$ fazının sistemde var olabileceği düşünülmüş ve sistemin faz diyagramı güncellenmiştir. Ayrıca, sistemden elde edilen camların kristalizasyon davranışları incelenmiş ve sisteme ait ısıl analiz verilerine ve mikroyapı görüntülerine literatürde ilk kez yer verilmiştir (Karaduman, 2010; Karaduman ve diğ., 2009, 2010a, 2010b, 2012).

2.5.3 TeO_2-B_2O_3 sistemi

Tellürit camlar, iyi bir cam yapıcı oksit olan B_2O_3 ile katkılandırıldıklarında ısıl ve kimyasal kararlılıkları ve kristalizasyon dirençleri artmaktadır (Bürger ve diğ., 1984; El-Mallawany, 2002; Ersundu ve diğ., 2012; Sabry ve El-Samanoudy, 1995). Faz ayrışması içeren oksit sistemleri incelediği çalışmasında Levin (1967), iki cam yapıcı oksit içeren sistemlerin monotektik reaksiyon içeren basit ötektik yapıda olduğunu ve monotektik reaksiyon sıcaklığının ana cam yapıcının ergime sıcaklığının üzerinde bulunduğunu belirtmiştir. Aynı çalışmada, ötektik reaksiyon bileşiminin ana cam yapıcı bileşimine çok yakın bileşimde ve ötektik sıcaklığının ise ana cam yapıcı bileşenin ergime sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda olduğunu tespit etmiştir. Levin (1967), ayrıca iki cam yapıcı oksit içeren sistemlerde kararlı sıvı – sıvı faz ayrışmasının monotektik ve ötektik bileşimler arasında meydana geldiğini tespit etmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda, ikinci cam yapıcı olarak tellür oksit içeren sistemlerde monotektik reaksiyon bileşiminin yaklaşık %26 ± 5 mol oranında tellür oksit içeren bileşimde olduğu tespit edilmiştir (Neov ve diğ., 1980; Kozhukharov ve diğ., 1978b).

Geniş bileşimde gösterdiği faz ayrışması nedeniyle TeO_2-B_2O_3 sistemi literatürde çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Dimitriev ve Kashchieva (1975) sistemin faz ayrışmasını inceledikleri çalışmada, TeO_2-B_2O_3 sisteminin faz diyagramını oluşturmuş ve faz ayrışma bölgesinin mikroyapısal incelemesini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, TeO_2-B_2O_3 ikili faz diyagramının geniş bir faz ayrışma bölgesi gösterdiği ve monotektik reaksiyon içeren basit ötektik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bürger ve diğ. (1984) ise gerçekleştirdikleri kapsamlı çalışmada, TeO_2-B_2O_3 sisteminin faz dengelerini, cam yapma aralığını ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Bürger ve diğ. (1984), TeO_2-B_2O_3 sisteminin geniş bir sıvı karışmazlık bölgesi içerdiğini, monotektik reaksiyon içeren basit ötektik tipi

yapıdaki sistemin monotetik bileşiminin 73,6 mol %TeO_2, ötektik bileşiminin ise ≤ 2 mol %TeO_2 olduğunu ve sistemin tellür oksitce zengin bölgesi ile bor oksitce zengin bölgesinin farklı karakterlere sahip olduğunu belirtmiştir. Dimitriev ve Kashchieva (1975) tarafından oluşturulan ve Bürger ve diğ. (1984) tarafından geliştirilen TeO_2-B_2O_3 faz diyagramı Şekil 2.10'da verilmiştir. Sistemin cam yapma aralığı üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda, Bürger ve diğ. (1984) cam yapma bölgesini üç bölümde incelemiş ve %11,8-20 mol B_2O_3 içeren bölgenin hızlı soğutma koşullarında cam yaptığını, %20-25 mol B_2O_3 içeren bölgenin en kararlı cam yapma bölgesi olduğunu, monotektik bileşimden sıvı-sıvı faz ayrışması bölgesinin içine uzanan bölgenin ise heterojen yapıda sıvı ve cam fazdan oluştuğunu tespit etmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda, Kaschieva ve diğ. (1994) sistemin cam yapma aralığını %5-25,5 mol B_2O_3, Sabry ve El-Samanoudy (1995) ise %5-30 mol B_2O_3 olarak tespit etmiştir.



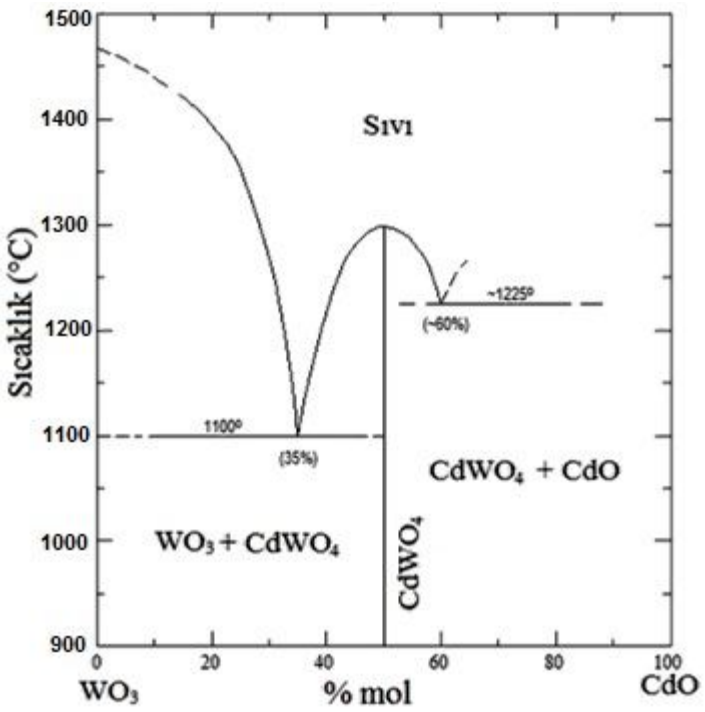
Şekil 2.10 : TeO_2 – B_2O_3 faz diyagramı, Bürger ve diğ. (1984)'ten uyarlanmıştır.

Kashchieva ve Dimitriev (1997) ve Kashchieva ve diğ. (1994) tarafından yapılan çalışmalarda, sistemin tellür oksitce ve bor oksitce zengin bölgelerinin mikroyapısal incelemesi gerçekleştirilmiştir. Halimah ve diğ. (2005) ise TeO_2-B_2O_3 sisteminden elde edilen camların ısıl, fiziksel ve yapısal özelliklerini incelemiştir.

Literatürde daha önce TeO_2-B_2O_3 sistemi ile ilgili yapılan çalışmalarda, sistemin ısıl analiz verilerine ve sistematik olarak gerçekleştirilmiş mikroyapı incelemelerine yer verilmemiştir. Bu eksiklikleri gidermek amacıyla gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, TeO_2-B_2O_3 sistemi %0-40 mol B_2O_3 bileşim aralığında sistematik olarak ısıl, yapısal ve kinetik açıdan incelenmiştir.Yapılan çalışmalar sonucu, sistemin cam yapma aralığı $5 \leq$ % mol $B_2O_3 < 27,5$ olarak belirlenmiş, sistemde dengede olan fazlar tespit edilmiş ve sistemdeki faz ayrışması yapısal olarak incelenmiştir. Sistemin monotektik reaksiyon sıcaklığı (666 ±1 °C) tespit edilmiştir. Çalışmalarda, sisteme ait ısıl analiz verilerine ve mikroyapı analizi sonuçlarına yer verilmiş ve TeO_2-B_2O_3 sistemine ait camların kirstalizasyon kinetiği çalışmaları literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir (Yardımcı, 2010; Yardımcı ve diğ., 2010a, 2010b, 2010c, 2011).

2.5.4 WO_3-CdO sistemi

WO_3-CdO sisteminin faz dengeleri hakkında literatürde ilk çalışma Kislyakov ve Lopatin (1967) tarafından gerçekleştirilmiş ve çalışmada sistemin faz diyagramı oluşturulmuştur (Şekil 2.11).



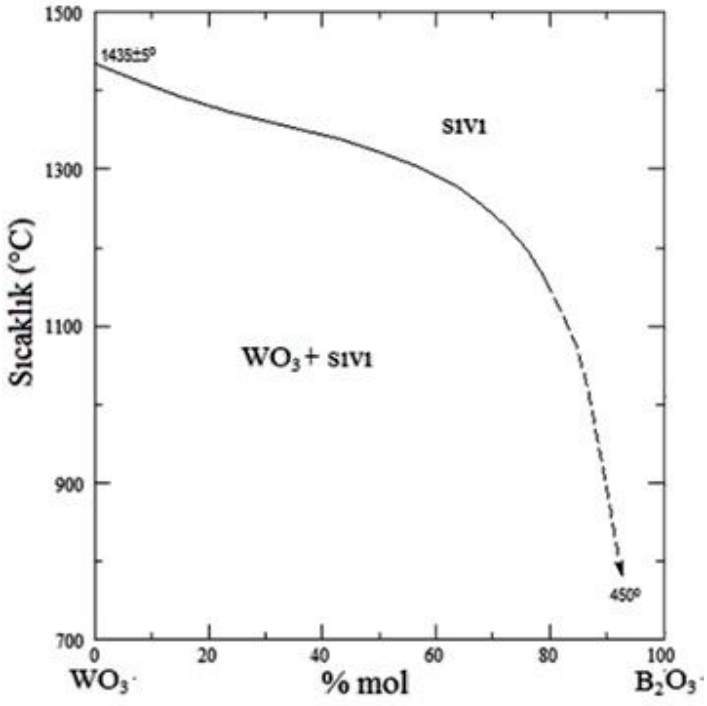
Şekil 2.11 : WO_3-CdO faz diyagramı, Kislyakov ve Lopatin (1967)'den uyarlanmıştır.

Robertson ve diğ. (1979) tarafından yapılan çalışmada ise; %40-60 mol CdO bölgesi faz dengeleri açısından incelenmiş ve Kislyakov ve Lopatin (1967) tarafından oluşturulan faz diyagramı ile çelişkili veriler tespit edilmiştir.

Çelikbilek ve diğ. (2011a) tarafından yapılan çalışmada ise %30-50 mol CdO bölgesi ısıl ve yapısal olarak incelenerek; sistemde dengede olan fazlar, sistemin ötektik sıcaklığı ve $CdWO_4$ ara bileşiğinin ergime sıcaklığı saptanmıştır.

2.5.5 WO_3-B_2O_3 sistemi

WO_3-B_2O_3 sisteminin faz dengeleri Levin (1965) tarafından çalışılmış olup; elde edilen faz diyagramı Şekil 2.12'de verilmektedir.



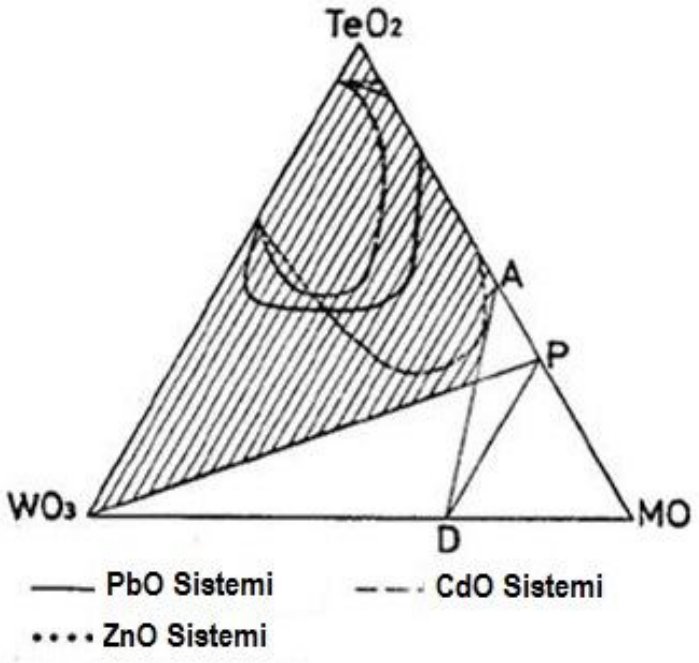
Şekil 2.12 : WO_3-B_2O_3 faz diyagramı, Levin (1965)'ten uyarlanmıştır.

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi sistem S tipi likidüs içeren basit ötektik yapıdadır. Sistemin ötektik sıcaklığına ve bileşimine diyagramda yer verilmemiştir. Ancak Levin (1965) çalışmasında, ötektik sıcaklığın B_2O_3'ün ergime sıcaklığı olan 450 °C'ye çok yakın değerlerde, ötektik bileşimin ise saf B_2O_3 bileşimine çok yakın bileşimde olduğunu belirtmiştir. Diğer bir çalışmasında Levin (1967), iyi cam yapıcı oksitlerin (SiO_2, B_2O_3, vb.) modifiye edici bir oksitle oluşturduğu sistemlerin faz diyagramlarında; modifiye edici oksitin iyonik alan mukavemetinin cam yapıcı oksitinkinden küçük olması durumunda, sistemin faz ayrışması göstereceğini, aksi

durumda ise göstermeyeceğini saptamıştır. Ayrıca, S tipi likidüs eğrisinin faz ayrışması gösteren sistemlerin tipik bir özelliği olduğunu belirtmiştir. WO_3-B_2O_3 sisteminde her ne kadar S tipi likidüs eğrisi gözlemlensede tungsten oksitin yüksek iyonik alan mukavemeti nedeniyle, sistemde faz ayrışması tespit edilmemiştir (Levin, 1967).

2.5.6 TeO_2-WO_3-CdO sistemi

TeO_2-WO_3-CdO sistemi hakkında yapılan ilk inceleme Imaoka ve Yamazaki (1968) tarafından gerçekleştirilmiş ve çalışmada sistemin cam yapma aralığı hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışma, tellür oksit içeren farklı sistemlerin cam yapma bileşim aralığını tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar TeO_2-WO_3-CdO sistemi için detaylandırılmamıştır. Çalışmada sadece TeO_2-WO_3 sistemine üçüncü bileşen olarak PbO, CdO veya ZnO ilavesi ile cam yapma bölgelerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir (Şekil 2.13). Karşılaştırılan üç farklı oksit arasında, CdO içeren üçlü sistemin en dar cam yapma bölgesine sahip olduğu görülmüştür (Imaoka ve Yamazaki, 1968).

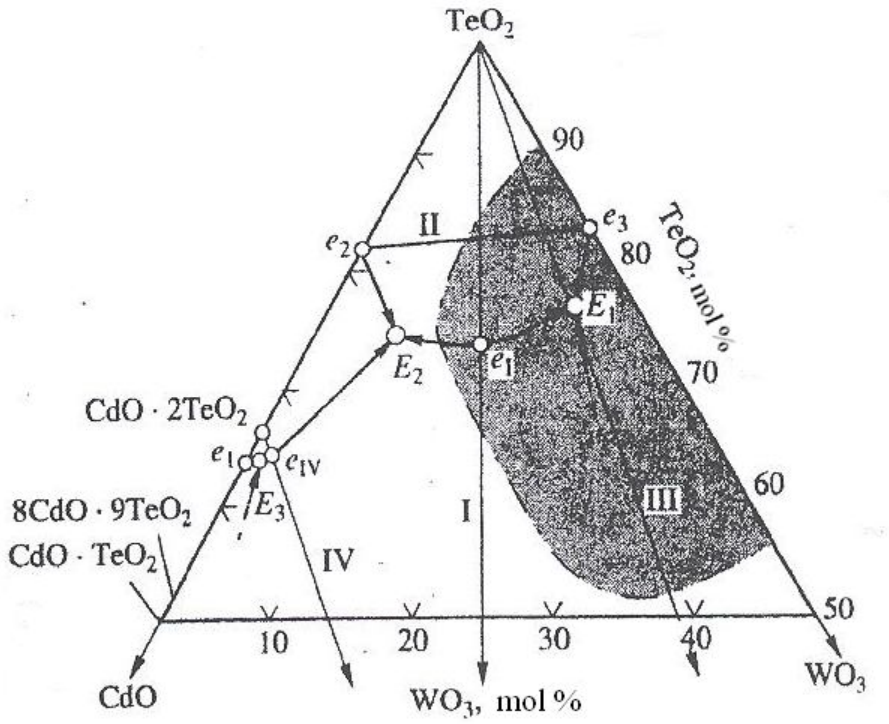


Şekil 2.13 : TeO_2-WO_3 ikili sistemine PbO, CdO veya ZnO ilavesi ile cam yapma aralıklarında meydana gelen değişim, Imaoka ve Yamazaki (1968)'den uyarlanmıştır.

Şekil 2.13'te görüldüğü üzere, Imaoka ve Yamazaki (1968), TeO_2-WO_3-CdO sisteminin, tellür oksitce zengin bölgede cam yaptığını göstermiş, cam yapma

bölgesinin sınırları hakkında sayısal herhangi bir bilgiye yer vermemişlerdir. Safanov ve Tsygankov (1996) yaptıkları çalışmada,TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde ettikleri camların elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Safonov (1996) tarafından yapılan çalışmada ise, TeO_2-WO_3-BaO ve TeO_2-WO_3-CdO üçlü oksit sistemlerinin tellür oksitce zengin kısımda cam yapma bölgeleri ve kısmi olarak katılaşma profilleri hakkında kısıtlı bilgi verilmiştir (Şekil 2.14). TeO_2-WO_3-CdO sisteminin belli bir bölümünün incelendiği bu çalışmanın dışında literatürde bu sistem hakkında herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen verilerle yapılan çalışmalarda, sistemin cam yapma bölgesi haritalandırılarak daha önce yapılan cam haritaları güncellenmiş ve elde edilen tüm cam bileşimleri için literatürde ilk kez ısıl, yapısal, fiziksel ve optik incelenmeler gerçekleştirilmiştir (Ersundu ve diğ., 2010b, 2011a, 2011b, 2011c).



Şekil 2.14 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminin kısmi katılaşma profili ve cam yapma bölgesi, Safonov (1996)'dan uyarlanmıştır.

2.5.7 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemi

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemi hakkında literatürde kapsamlı bir çalışma bulunmayıp; sadece bir kaç bileşim için hazırlanan camların ısıl, yapısal ve spektroskopik incelemelerinin gerçekleştirildiği üç çalışma mevcuttur (Aly ve diğ., 2010; Saddeek, 2009; Xudong ve diğ., 2006). Xudong ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, ürettikleri

Er^{3+} ve Yb^{3+} katkılı üç cam bileşimi için spektroskopik incelemeler gerçekleştirmiştir. Diğer bir grup tarafından yapılan iki farklı çalışmada ise, seçilmiş bazı bileşimlerden elde edilen camların elektriksel, ısıl, yapısal ve kinetik incelenmesi gerçekleştirilmiştir (Aly ve diğ., 2010; Saddeek, 2009). Bu tez çalışması kapsamında elde edilen verilerle yapılan çalışmalarda, sistemden elde edilen camların ısıl, yapısal, fiziksel ve kinetik incelenmesi gerçekleştirilmiş ve camların kristalizasyon davranışının ısıl, yapısal ve mikroyapısal analizlerle incelenmesi, literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir (Çelikbilek ve diğ., 2011d, 2011e; Ersundu ve diğ., 2012).

2.6 Faz Dengelerinin Termodinamik ve Kinetik İncelenmesi

2.6.1 Termodinamik inceleme

Bir sistemin intensif (niteliksel) termodinamik özellikleri: sıcaklık, basınç ve o sistemi oluşturan bileşenlerin kimyasal potansiyelidir. Sabit bir bileşimdeki kapalı bir sistemde, belirli bir sıcaklık ve basınç altında, sistemin minimum serbest enerjiye sahip olduğu durum denge hali olarak tanımlanmaktadır.

Tek bileşenli bir sistemde katı ve sıvının dengede olduğu durum, sistemin entalpi ve entropisi dikkate alınarak aşağıdaki şekilde belirlenmektedir.

$$G = H - TS \quad \textbf{(2.2)}$$

Bu ifade, katı ve sıvı fazlar için ayrı ayrı yazıldığında;

$$G_s = H_s - TS_s \quad \textbf{(2.3)}$$

$$G_k = H_k - TS_k \quad \textbf{(2.4)}$$

şeklini almaktadır. Buna göre, katı fazdan sıvı faza değişimin gerçekleştiği ergime sıcaklığındaki serbest enerji değişimi Denklem 2.5 ile gösterilmektedir.

$$\Delta G_{k\rightarrow s} = \Delta H_{k\rightarrow s} - T\Delta S_{k\rightarrow s} \quad \textbf{(2.5)}$$

Katı ve sıvı fazın dengede olduğu durumda ise, $\Delta G_{(k\rightarrow s)} = 0$ olmakta ve Denklem 2.6 şeklini almaktadır.

$$\Delta H_{k\rightarrow s} = T\Delta S_{k\rightarrow s} \quad \textbf{(2.6)}$$

Birden fazla bileşene sahip bir sistemin faz dengesi ise, sistemdeki mevcut fazların sabit basınç altında farklı sıcaklık ve bileşimler için Gibbs serbest enerji değerleri ile belirlenmektedir.

A ve B maddelerinin, x_A kadar A maddesi ve x_B kadar B maddesi içeren bir çözelti oluşturmak üzere karıştırılması sonucunda,Gibbs serbest enerji değerleri:

karışımdan önce:

$$x_A G_A^0 + x_B G_B^0 \quad \textbf{(2.7)}$$

karışımdan sonra:

$$x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B \quad \textbf{(2.8)}$$

şeklinde ifade edilir. Çözelti oluşumu sonucunda serbest enerjide meydana gelen değişim Denklem 2.9'da gösterilmektedir:

$$\Delta G^M = (x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B) - (x_A G_A^0 + x_B G_B^0) \quad \textbf{(2.9)}$$

A ve B'nin kısmi molar serbest enerji değişim değerleri $\Delta\bar{G}_A$ve $\Delta\bar{G}_B$olmak üzere, serbest enerji değişimi Denklem 2.10 ile ifade edilir:

$$\Delta G^M = x_A \Delta\bar{G}_A + x_B \Delta\bar{G}_B \quad \textbf{(2.10)}$$

Çok bileşenli sistemlerde, birden fazla fazın denge halinde bulunduğu bileşim aralığında, her bir faz içerisindeki her bir bileşenin kimyasal potansiyeli ya da kısmi molar serbest enerji değerleri birbirine eşittir. Örnek olarak A ve B bileşenlerinden oluşan iki bileşenli bir sistem için; α ve β fazlarının dengede olduğu bileşim aralığında, bileşenlerin kısmi molar serbest enerji değişimleri ve aktiviteleri aşağıda gösterilmektedir.

$$\Delta\bar{G}_A^{\alpha} = \Delta\bar{G}_A^{\beta} \quad \textbf{(2.11)}$$

veya

$$\Delta\bar{G}_B^{\alpha} = \Delta\bar{G}_B^{\beta} \quad \textbf{(2.12)}$$

bu durumda,

$$RT\ln a_A^{\alpha} = RT\ln a_A^{\beta} \quad \textbf{(2.13)}$$

veya

$$RT\ln a_B^{\alpha} = RT\ln a_B^{\beta} \quad \textbf{(2.14)}$$

$$a_A^{\alpha} = a_A^{\beta} \quad \textbf{(2.15)}$$

veya

$$a_B^{\alpha} = a_B^{\beta} \quad \textbf{(2.16)}$$

Bu durumda birden fazla fazın dengede olduğu bileşim aralığında, her bir fazdaki her bir bileşenin kısmi molar serbest enerjileri ve aktiviteleri birbirine eşit olmaktadır.

2.6.2 Kinetik inceleme

Kinetik incelemeler izotermal ve non-izotermal olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlerin amorf malzemelere uygulanması ile elde edilen deneysel verilerin farklı yaklaşımlar ile yorumlanması sonucu kristalizasyon mekanizması ve kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerleri belirlenir. Kinetik incelemelerde, diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri yaygın olarak tercih edilmektedir.

Non-izotermal analiz yöntemi, belirli bir ısıtma hızı ile ısıtılan numunenin bir referans malzemeye kıyasla entalpisinde meydana gelen değişimi sıcaklığa bağlı olarak incelemektedir. Non-izotermal analiz yöntemi ile gerçekleştirilen kristalizasyon kinetiği incelemelerinde, farklı ısıtma hızlarında (β) gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen pikleri kesen ortak bir sıcaklık bulunarak bu sıcaklığa kadar olan kristallenme oranları (x) hesaplanır. Non-izotermal analiz sonucu elde edilen verilerin incelenmesinde, farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Çizelge 2.4 non-izotermal analiz sonucu elde edilen kinetik verilen yorumlanmasında kullanılan farklı yaklaşımları özetlemektedir (Çelikbilek ve diğ., 2012).

Çizelge 2.4 : Non-izotermal analiz verilerinin yorumlanmasında kullanılan farklı yaklaşımlar, Çelikbilek ve diğ. (2012)'den uyarlanmıştır.

Yöntem	Yaklaşım	
Ozawa	$\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\beta + \text{sabit}$	**(2.17)**
Kissinger	$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_A}{RT_p} + \text{sabit}$	**(2.18)**
Matusita ve diğ. tarafından modifiye edilmiş Kissinger	$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta^n}\right) = \frac{mE_A}{RT_p} + \text{sabit}$	**(2.19)**
Matusita ve diğ. tarafından modifiye edilmiş Ozawa	$\ln\beta = -1.052\left(\frac{mE_A}{nRT_p}\right) - \left\{\frac{\ln[-\ln(1-x)]}{n}\right\} + \text{sabit}$	**(2.20)**
Augis ve Bennett	$\ln\beta/T_p = -E_A/RT_p + \ln k_o$	**(2.21)**
Afify	$\ln(\beta/T_p^2) = -(m/n)(E_A/RT_p) + \text{sabit}$	**(2.22)**
	$\ln(\beta) = -(m/n)(E_A/RT_p) + \text{sabit}$	**(2.23)**

Kissinger denklemi (Denklem 2.18), asıl olarak kimyasal reaksiyonların kinetik incelemeleri için ileri sürülmüş ve yaygın olarak kristalizasyon aktivasyon enerjisini tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır (Elabbar, 2009; Kissinger, 1956). Kristalizasyon reaksiyonlarının yanı sıra cam geçiş reaksiyonunun da kinetik incelenmesi Kissinger denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir (Kissinger, 1956). Cam geçiş aktivasyon enerjisi $\ln(T_g^2/\beta)$ - $1/T_g$ değişiminin eğiminden aşağıda verilen cam geçiş reaksiyonu için uyarlanmış Kissinger denklemi yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_g}{RT_g} + sabit \qquad \textbf{(2.24)}$$

Denklem gereğince; β ısıtma hızı, T_g cam geçiş onset sıcaklığı, R gaz sabiti, E_g cam geçiş aktivasyon enerjisi şeklinde tanımlanır.

İzotermal analiz yöntemi, sabit sıcaklıkta tutulan numunenin bir referans malzemeye kıyasla entalpisinde zamana bağlı olarak meydana gelen değişimi incelemektedir. İzotermal analiz yöntemi ile gerçekleştirilen kristalizasyon kinetiği incelemelerinde, malzeme cam geçiş sıcaklığının hemen üzerine ısıtılır ve bu sıcaklıkta meydana gelen kristallenme reaksiyonu süresince malzemede meydana gelen ısı değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. İzotermal analiz sonucu elde edilen verilerin incelenmesinde, Johnson-Mehl-Avrami denklemi kullanılır:

$$x = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \qquad \textbf{(2.25)}$$

Johnson-Mehl-Avrami denkleminde; x dönüşüm oranı, k hız sabiti, n Avrami sabiti, t zaman olarak ifade edilmektedir. Johnson-Mehl-Avrami denkleminde, dönüşüm oranı (x) zamanın (t) bir fonksiyonu olarak dönüştürülür. Buna göre (2.25) denklemi

$$1 - x = \exp\left[-(kt)^n\right] \qquad \textbf{(2.26)}$$

$$\ln(1-x) = -kt^n \qquad \textbf{(2.27)}$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = n.\ln t + \ln k \qquad \textbf{(2.28)}$$

haline getirilerek, çizilen $\ln[-\ln(1-x)] - \ln t$ değişiminin eğiminden Avrami sabiti (n) belirlenir. Kristallenme boyutu (m), Avrami sabitinden hareketle hesaplanmaktadır. Çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız ise m = n, kristallenme çekirdek sayısı ısıtma hızıyla değişiyor ise m = n-1 şeklinde belirlenir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 : Farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri, Çelikbilek ve diğ. (2012)'den uyarlanmıştır.

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

Aktivasyon enerjisinin (E_A) hesaplanması için ise Arrhenius eşitliğinden yararlanılır.

$$k = A \exp(- E_A/RT) \quad \textbf{(2.29)}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad \textbf{(2.30)}$$

Arrhenius eşitliğinde; hız sabiti: k, frekans faktörü: A, gaz sabiti: R ve sıcaklık: T olarak ifade edilmektedir. Çizilecek $1/T$ - lnk grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemlerinin camlaşma davranışı ve cam özellikleri ve faz dengelerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, belirlenen bileşimler doğrultusunda numuneler hazırlanmış, elde edilen numunelerin ısıl, faz ve mikroyapısal, yapısal açıdan incelenmesi gerçekleştirilmiş ve ayrıca cam numunelerin kırılganlık, yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu ve kırılma indisi gibi cam özellikleri belirlenmiştir.

3.1 Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak, yüksek saflıkta TeO_2 (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar Company), WO_3 (%99,8 saflıkta, Alfa Aesar Company), CdO (%99,95 saflıkta, Alfa Aesar Company) ve H_3BO_3 (%99,5 saflıkta, Sigma-Aldrich Company) tozları kullanılmıştır. B_2O_3 elde etmek amacıyla kullanılan H_3BO_3, ergitme sırasında bozunarak B_2O_3'e dönüşmektedir. Çizelge 3.1'de deneysel çalışmalarda kullanılan oksit bileşenlerin genel özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan oksit bileşenlerin genel özellikleri.

	Molekül Ağırlığı (g)	**Kristal Yapısı**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Ergime Sıcaklığı (°C)**	**Suda Çözünürlük (g/L)**
TeO_2	159,6	α tetragonal β ortorombik	5,67 6,04	733	yok
WO_3	231,8	triklinik (-50 °C <T<17 °C) monoklinik (17 °C <T<330°C) °C) ortorombik (330 °C <T<740 °C) tetragonal (T>740 °C)	7,16	1473	yok
CdO	128,4	amorf kübik	6,95 8,15	900 – 1000 bozunma 1430	yok
B_2O_3	69,6	amorf trigonal monoklinik	2,46 2,55 3,11	450	22

Deneysel çalışmalarda, TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait on altı, TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait yirmi sekiz farklı bileşimde numune incelenmiştir. Numuneler, TeO_2 (159,6 g/mol), WO_3 (231,8 g/mol), CdO (128,4 g/mol), H_3BO_3 (123,66 g/mol) ve B_2O_3 (69,6 g/mol) molar ağırlıkları esas alınarak hazırlanmıştır. Numunelerin isimlendirilmesi, TeO_2, WO_3, CdO ve B_2O_3 bileşenlerinin teorik olarak hesaplanan mol yüzdeleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre numuneler, bileşenlerinin ilk harfi ve mol yüzdeleri yanyana yazılarak isimlendirilmiştir. Genel olarak cam sistemlerin isimlendirilmesi, ara oksit – modifiye edici oksit – cam yapıcı oksit şeklinde yapılırken (CdO-WO_3-TeO_2 ve WO_3-TeO_2-B_2O_3 şeklinde); bu tez çalışmasında, sistemler sadece cam özellikleri açısından değil faz dengeleri açısında da incelendikleri için, ana bileşen olan TeO_2 isimlendirmede ilk sırada yer almaktadır. Hazırlanan 5g'lık numunelere ait bileşimler ve kullanılan toz miktarları TeO_2-WO_3-CdO sistemi için Çizelge 3.2'de TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemi için ise Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminde hazırlanan numune bileşimleri ve gerekli toz miktarları.

Bileşim (% mol)	Kısaltma	TeO_2 (g)	WO_3 (g)	CdO (g)
$0,90TeO_2$-$0,05WO_3$-0,05CdO	T90W5C5	4,4429	0,3585	0,1986
$0,85TeO_2$-$0,05WO_3$-0,10CdO	T85W5C10	4,2370	0,3620	0,4010
$0,85TeO_2$-$0,10WO_3$-0,05CdO	T85W10C5	4,1044	0,7013	0,1943
$0,80TeO_2$-$0,10WO_3$-0,10CdO	T80W10C10	3,8998	0,7080	0,3922
$0,70TeO_2$-$0,10WO_3$-0,20CdO	T70W10C20	3,4786	0,7218	0,7996
$0,70TeO_2$-$0,15WO_3$-0,15CdO	T70W15C15	3,3701	1,0489	0,5810
$0,70TeO_2$-$0,20WO_3$-0,10CdO	T70W20C10	3,2682	1,3562	0,3756
$0,60TeO_2$-$0,10WO_3$-0,30CdO	T60W10C30	3,0408	0,7361	1,2231
$0,60TeO_2$-$0,20WO_3$-0,20CdO	T60W20C20	2,8534	1,3814	0,7652
$0,60TeO_2$-$0,30WO_3$-0,10CdO	T60W30C10	2,6878	1,9518	0,3604
$0,55TeO_2$-$0,05WO_3$-0,40CdO	T55W5C40	2,9118	0,3845	1,7037
$0,50TeO_2$-$0,10WO_3$-0,40CdO	T50W10C40	2,5852	0,7509	1,6639
$0,50TeO_2$-$0,25WO_3$-0,25CdO	T50W25C25	2,3491	1,7060	0,9449
$0,45TeO_2$-$0,10WO_3$-0,45CdO	T45W10C45	2,3504	0,7586	1,8910
$0,40TeO_2$-$0,20WO_3$-0,40CdO	T40W20C40	1,9757	1,4348	1,5895
$0,40TeO_2$-$0,30WO_3$-0,40CdO	T40W30C40	1,7278	1,8821	1,3901

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan 5 gramlık numuneler, hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak, agat havan içerisinde homojen olarak karıştırıldıktan sonra, kapaklı platin potaya yerleştirilmiştir. Platin pota içerisindeki toz karışım, 750-850 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra fırından alınan platin pota su dolu bir kap içerisine daldırılarak, su verme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

Çizelge 3.3 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde hazırlanan numune bileşimleri ve gerekli toz miktarları.

Bileşim (% mol)	Kısaltma	TeO_2 (g)	WO_3 (g)	H_3BO_3 (g)
$0,90TeO_2$-$0,05WO_3$-$0,05B_2O_3$	T90W5B5	4,5252	0,3651	0,1948
$0,80TeO_2$-$0,05WO_3$-$0,15B_2O_3$	T80W5B15	4,2642	0,3871	0,6195
$0,80TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,10B_2O_3$	T80W10B10	4,0451	0,7344	0,3918
$0,80TeO_2$-$0,15WO_3$-$0,05B_2O_3$	T80W15B5	3,8474	1,0477	0,1863
$0,70TeO_2$-$0,15WO_3$-$0,15B_2O_3$	T70W15B15	3,5595	1,1078	0,5910
$0,60TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,30B_2O_3$	T60W10B30	3,4244	0,8289	1,3266
$0,60TeO_2$-$0,20WO_3$-$0,20B_2O_3$	T60W20B20	3,0684	1,4855	0,7925
$0,60TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,10B_2O_3$	T60W30B10	2,7795	2,0185	0,3589
$0,50TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,40B_2O_3$	T50W10B40	3,0500	0,8860	1,8905
$0,50TeO_2$-$0,25WO_3$-$0,25B_2O_3$	T50W25B25	2,5717	1,8675	0,9963
$0,50TeO_2$-$0,40WO_3$-$0,10B_2O_3$	T50W40B10	2,2230	2,5830	0,3445
$0,40TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,50B_2O_3$	T40W10B50	2,6203	0,9514	2,5378
$0,40TeO_2$-$0,20WO_3$-$0,40B_2O_3$	T40W20B40	2,3124	1,6792	1,7917
$0,40TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,30B_2O_3$	T40W30B30	2,0692	2,2540	1,2025
$0,40TeO_2$-$0,40WO_3$-$0,20B_2O_3$	T40W40B20	0,7489	1,0877	0,2901
$0,40TeO_2$-$0,50WO_3$-$0,10B_2O_3$	T40W50B10	1,7097	3,1039	0,3312
$0,30TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,60B_2O_3$	T30W10B60	2,1220	1,0273	3,2882
$0,30TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,40B_2O_3$	T30W30B40	1,6481	2,3936	1,7026
$0,30TeO_2$-$0,35WO_3$-$0,35B_2O_3$	T30W35B35	1,5609	2,6450	1,4110
$0,30TeO_2$-$0,50WO_3$-$0,20B_2O_3$	T30W50B20	0,5388	1,3044	0,2784
$0,20TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,70B_2O_3$	T20W10B70	1,5373	1,1164	4,1688
$0,20TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,50B_2O_3$	T20W30B50	1,1713	2,5517	2,2688
$0,20TeO_2$-$0,40WO_3$-$0,40B_2O_3$	T20W40B40	1,0467	3,0404	1,6220
$0,20TeO_2$-$0,50WO_3$-$0,30B_2O_3$	T20W50B30	0,9461	3,4351	1,0995
$0,10TeO_2$-$0,10WO_3$-$0,80B_2O_3$	T10W10B80	0,8416	1,2223	5,2166
$0,10TeO_2$-$0,20WO_3$-$0,70B_2O_3$	T10W20B70	0,2875	0,8350	1,5591
$0,10TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,60B_2O_3$	T10W30B60	0,2508	1,0928	1,1660
$0,10TeO_2$-$0,45WO_3$-$0,45B_2O_3$	T10W45B45	0,5264	3,4405	1,8354



Şekil 3.1 : Ergitme-döküm yöntemiyle numune üretimi.

Şekil 3.1'de gösterilen fırın kullanılarak elde edilen döküm sonrası numuneler, ısıl denge öncesi gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bu numunelerden cam karakterde olanların cam özellikleri belirlenmiştir. Faz dengelerinin incelenmesi amacıyla, döküm sonrası numunelerin ısıl analiz verilerinden yararlanarak ısıl işlem sıcaklığı belirlenmiştir. Cam numuneler

belirlenen sıcaklıkta (550 °C) ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaşmaları sağlanmıştır. Bu amaçla, TeO_2-WO_3-CdO sistemindeki numuneler 24 saat, TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemindeki numuneler 1 saat ısıl işlem sıcaklığındaki fırında, platin pota içerisinde bekletildikten sonra fırın içerisinde kontrollü olarak soğumaya bırakılmıştır. Cam numunelerin döküm sonrası bileşimleri, kimyasal analiz yöntemiyle Perkin Elmer AAnalyst 800 atomik absorbsiyon spektrometresi kullanılarak ± %2 hata payı ile hesaplanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, seçilen numuneler geleneksel ergitme döküm yönteminin yanı sıra Gülgün ve diğ. (2002) tarafından patenti alınan organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi (organic-inorganic steric entrapment method) ile de sentezlenerek iki farklı üretim tekniği ile üretilen numunelerin faz dengeleri incelenmiş ve ergitme döküm yöntemi ile elde edilen sonuçların organik-inorganik tuzaklama yöntemi ile tekrarlanabilirliği araştırılmıştır.

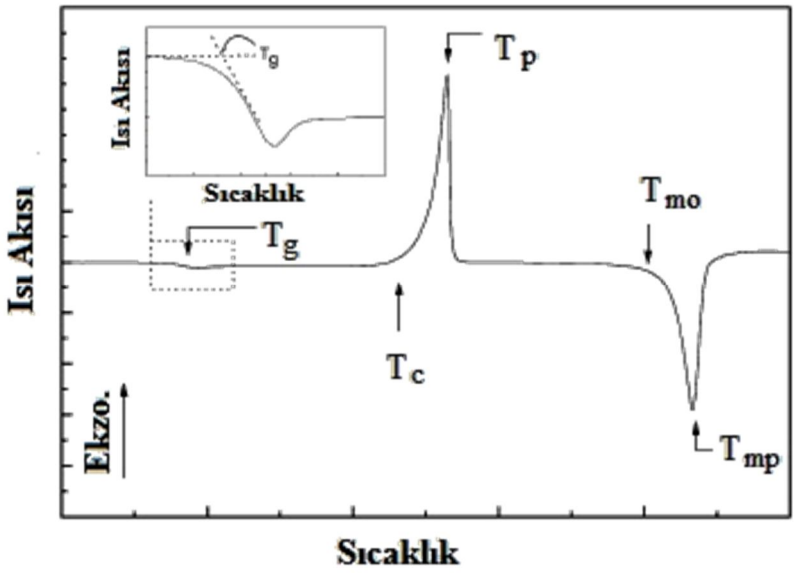
Bu amaçla, sentezi yapılacak olan numunelerin katyon kaynakları ($TeCl_4$ %99,9 saflıkta Alfa Aesar Company, WCl_6 %99,9 saflıkta Sigma-Aldrich Company ve $Cd(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ %99,999 saflıkta Sigma-Aldrich Company) bir beher etanol içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülene kadar karıştırılmıştır. Ayrı bir beher içerisinde hazırlanan polimerik yapı (etilen glikol) manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan diğer çözelti ile karıştırılıp ısıtma işlemine başlanmış ve katyonların polimer zincirler (etilen glikol), tarafından tuzaklanması amaçlanmıştır. Karışım ısıtılırken oksidasyon işlemi gerçekleşerek katyon kaynaklarının oksit hale geçmesi sağlanmış ve jel kıvamına gelen karışım istenilen tane boyutunda öğütüldükten sonra termogravimetrik analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz ile ağırlık kaybının tamamlandığı sıcaklık belirlenerek; bu sıcaklığın üzerinde bir sıcaklık, kalsinasyon sıcaklığı (675 °C) olarak belirlenmiştir. Buna göre, numuneler 675 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutularak nihai oksit yapı elde edilmiştir.

3.2 Numunelerin Isıl İncelenmesi

Döküm sonrası ve ısıl işlemli numunelerin cam geçiş, kristalizasyon, faz dönüşüm ve ergime sıcaklıklarının saptanması amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, PerkinElmer^{TM} Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak;

25±1 mg'lık toz numuneler, platin krozeler içerisinde, 100ml/dakika argon atmosferi altında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile analize tabi tutulmuştur.

Isıl analiz işlemleri sonucunda, Şekil 3.2'de yer alan örnek termogramda görülen, cam geçiş (T_g), ekzotermik pik onset (T_c), ekzotermik pik (T_p), endotermik pik onset (T_{mo}) ve endotermik pik (T_{mp}) sıcaklıkları tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 : Örnek DTA termogramı.

Cam numunelerin kristalizasyona karşı dirençlerinin bir ölçütü olan cam kararlılık değeri (ΔT), cam geçiş sıcaklığıyla ilk kristalizasyon onset sıcaklığı arasındaki fark alınarak, $\Delta T = T_{c1} - T_g$, hesaplanmıştır. Cam numunelerin cam kararlılık değerlerinin hassas olarak tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanılmıştır.

Cam geçiş reaksiyonunun aktivasyon enerjisini (E_g) belirlemek amacıyla kapaklı alüminyum potalar içerisine yerleştirilen 25±1 mg'lık toz numuneler, Netzsch 204 F1 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile, seçilen farklı ısıtma hızlarında, 550 °C'ye kadar incelenmiştir (hassasiyet: <0.1 μW, hata payı: ± 1 °C). DSC termogramlarındaki ana hat üzerinde meydana gelen endotermik değişimin onset değeri: cam geçiş sıcaklığı, T_g, olarak tanımlanmakta olup; cam geçiş sıcaklığının ısıtma/soğutma hızına bağlı olarak değişimi cam halden sıvı hale geçişin aktivasyon enerjisini hesaplamakta kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, cam geçiş reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değeri cam geçiş reaksiyonu için uyarlanmış Kissinger denklemi (2.24) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Döküm sonrası ve ısıl işlemli numunelere, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve elektron mikroskopisi/enerji dispersif spektroskopisi (SEM/EDS) yöntemleri uygulanarak; faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları difraksiyon çalışmaları, Bruker^{TM} AXS D8 Advanced, Siemens/Bruker D-5000 ve Anton-Parr DHS900 dahili ısıtma üniteli PANanalytical/Philips X'pert MRD XRD cihazları ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak, 40-45kV ve 40mA ayarlarında, $2\theta = 10° – 90°$ aralılığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRD incelemeleri sonucu, cam numunelerin amorf karakterde oldukları ispatlanmış, kristalin numunelerin faz analizleri ise pik pozisyonları ve şiddetlerine göre ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Cam numunelerin kristalizasyon davranışlarının incelenmesi için kullanılan dahili ısıtmalı XRD analizlerinde, cam numuneler analiz yapılacak sıcaklığa 10 °C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılarak bu sıcaklıkta 10 dakika süre ile bekletilmiş ve ölçümler gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri ile tespit edilen fazların mikroyapısal incelenmesi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, altın veya platin kaplı bulk numuneler Noran 2100 Freedom enerji dispersif X-ışınları spektrometresi (EDS) bağlı olan JEOL^{TM} JSM 5410 SEM ve Oxford/Inca EDS bağlı olan JEOL^{TM} JSM 6060 LV ve JEOL^{TM} JSM 7000F cihazları ile 10-15 kV'de incelenmiştir.

3.4 Numunelerin Yapısal İncelenmesi

Tüm katılar gibi camlar da, bileşimlerini ve bağ yapılarını temsil eden titreşim özelliklerine sahiptir. Cam şebeke yapısındaki moleküllerin, atomların ve iyonların kolektif olarak yaptıkları titreşimler, bu malzemelerin yakın ve orta kızıl ötesi bölgedeki optik soğurma özelliklerini belirlemektedir. Bu nedenle Raman spektroskopisi ve kızıl ötesi spektroskopisi teknikleri, camların optik, yalıtkanlık, titreşimsel, kimyasal ve yapısal özellikleri hakkında detaylı bilgi vermektedir.

Bu çalışmada, cam yapısında değişen bileşim oranına bağlı olarak meydana gelen yapısal dönüşümler Raman spektroskopisi ve Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Raman spektroskopi ölçümleri, oda sıcaklığında, 200 - 1000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiş ve ölçümlerde 1064 nm'de

Nd-YAG lazer ve SPEX Triplemate 1877 monokromatör kullanılmıştır. FTIR analizleri, oda sıcaklığında KBr pelet tekniği kullanılarak, 400 - 1600 cm^{-1} aralığında, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri için toz haldeki 0,005 g cam numune 0,300 g KBr tozu ile karıştırılarak 1 dakika süre ile 10 tonluk pres altında preslenmiş ve spektroskopik analizler için uygun geçirgen yapıdaki peletler hazırlanmıştır.

3.5 Cam Numunelerin Özelliklerinin İncelenmesi

Camların sert-kırılgan karakterinin tespit edilmesinde kullanılan kırılganlık, m, değerleri,aşağıda verilen denklem yardımı ile hesaplanmıştır (Brüning ve Sutton, 1996; Zhu ve diğ., 2003):

$$m = \left(\frac{E_g}{RT_g} \right) \tag{3.1}$$

Denklem gereğince m kırılganlık değeri, E_g cam geçiş aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T_g cam geçiş onset sıcaklığı şeklinde tanımlanır.

Literatürde Zhu ve diğ. (2003) kırılganlık değerine bağlı olarak sıvıların sert-kırılgan karakterini belirlemek için kesin bir sınır bulunmadığını; ancak 90'dan küçük kırılganlık değerlerinin sert sıvılar, 135'ten büyük kırılganlık değerlerinin ise kırılgan sıvılar için tipik değerler olduğunu tespit etmiştir. Kırılgan sıvılar, cam geçiş sıcaklığına yaklaşıldıkça viskozitelerinde meydana gelen hızlı bir artış ve ısı kapasitelerinde meydana gelen büyük bir değişim ile karakterize edilirken; sert özellik gösteren sıvıların viskozite ve ısı kapasitesi değerleri cam geçiş bölgesinde küçük bir değişiklik göstermektedir (Brüning ve Sutton, 1996; Voivod ve diğ., 2001; Zhu ve diğ., 2003).

Cam şebeke yapısında bileşime bağlı olarak meydana gelen değişikliklerin yorumlanması amacıyla; yoğunluk, ρ, molar hacim, V_M, oksijen molar hacim, V_O ve oksijen paketlenme yoğunluğu, OPD, değerleri hesaplanmıştır.

Camların yoğunlukları, ρ, daldırma sıvısı olarak saf su kullanılarak 10^{-4} g hassasiyetteki hassas terazi ile, oda sıcaklığında Arşimet yöntemi ile ölçülmüş ve teorik yoğunlukları, ρ_{teorik}, ile karşılaştırılmıştır. Tekrarlı deneyler sonucu tespit edilen yoğunluk değerleri, ± % 0,2 hata payı ile ölçülmüştür.

Camların molar hacim değeri, V_M, 3.2 no'lu denklem gereğince hesaplanmıştır. Camın moleküler ağırlığı her üç oksit bileşenin molar kesri kullanılarak, 3.3 no'lu denklem gereğince belirlenmiştir.

$$V_M = \frac{M_{cam}}{\rho_{cam}} \quad \textbf{(3.2)}$$

$$M_{cam} = (1 - x - y)M_{i1} + xM_{i2} + yM_{i3} \quad \textbf{(3.3)}$$

Denklem 3.2 ve 3.3 gereğince, M_{cam} camın moleküler ağırlığı, ρ_{cam} camın ölçülen yoğunluğu, M_i her bir i bileşeninin molekül ağırlığı şeklinde tanımlanır.

TeO_2'nin kristalin ve cam halinin molar hacmi Havinga tarafından sırasıyla 26,6 ve 31,29 cm^3 olarak hesaplanmış, amorf katı ile kristalin katı arasındaki oran, $V_{cam}/V_{kristalin}$ 1,18 olarak bulunmuştur. Buna göre camın hacmi, V_{cam}, kristalin hacminden, $V_{kristalin}$, büyüktür. Bu durum düzensiz yapı içerisinde (amorf yapı) daha çok sayıda TeO_2 biriminin bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi).

Oksijen molar hacim değeri (V_O) ise 3.4 no'lu denklem gereğince hesaplanmıştır (Muñoz-Martín ve diğ., 2009):

$$V_O = \left(\sum \frac{x_i M_i}{\rho}\right)\left(\frac{1}{\sum x_i n_i}\right) \quad \textbf{(3.4)}$$

Denklem gereğince x_i her bir i bileşeninin molar kesri, M_i molekül ağırlığı; ρ yoğunluk ve n_i her bir oksitteki oksijen atomu sayısı şeklinde tanımlanır.

Oksijen paketlenme yoğunluğu, yoğunluk ve bileşimden yararlanılarak 3.5 no'lu denklem gereğince hesaplanmıştır (Upender ve diğ., 2010a, 2010c).

$$OPD = 1000C(\frac{\rho}{M}) \quad \textbf{(3.5)}$$

Denklem gereğince, C her bileşim için toplam oksijen atomu sayısı, ρ yoğunluk, M ise molekül ağırlığı şeklinde tanımlanır.

Işığın madde içerisinde aldığı yolun, boşlukta aldığı yola göre ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayı olan kırılma indisi, elde edilen cam numuneler için hesaplanmıştır. Camların 632 nm'deki kırılma indisleri (n), oda sıcaklığında ve 70° geliş açısında elipsometrik ölçümler uygulanarak ölçülmüştür. Bu amaçla, J.A.

Woollam VASE elipsometri cihazı kullanılmıştır. Elipsometri ölçümleri öncesi, elipsometri cihazı silisyum standart kullanılarak kalibre edilmiştir.

Taşınan ışık, foton, katı malzemeyle pek çok farklı yolla etkileşime girebilir. Fotonlarla malzeme arasında meydana gelen etkileşim, esas olarak malzemenin bileşimine, mevcut fazların doğasına ve tipine ve mevcut olan arayüzeylere bağlıdır. Malzeme yüzeyine gelen fotonların akısı (Φ); kırılan (φ_r), geçirilen (φ_t), saçılan (φ_s) ve soğrulan (φ_a) ışınlara ayrılmaktadır (Denklem 3.6 ve 3.7).

$$\Phi = \varphi_r + \varphi_t + \varphi_s + \varphi_a \quad \textbf{(3.6)}$$

$$\rho + \tau + \sigma + \alpha = 1 \quad \textbf{(3.7)}$$

Denklem 3.7 gereğince ρ: kırılım, τ: geçirim, σ: saçılım, α: soğurma olarak tanımlanmakta olup; toplamları 1'e eşittir. Kırılım, ρ, ortamın kırılma indisi ile (n) malzemenin kırılma indisi (n') arasındaki 3.8 no'lu denklem gereğince açıklanır.

$$\rho = [(n-n') / (n+n')]^2 \quad \textbf{(3.8)}$$

Buna göre kırılma indisi, ışığın madde içerisinde aldığı yolun boşlukta aldığı yola oranı şeklinde tanımlanmakta ve 3.9 no'lu denklem gereğince hesaplanmaktadır.

$$n(\lambda) = \sin \Theta_1 / \sin \Theta_2 \quad \textbf{(3.9)}$$

Denklem 3.9 gereğince λ: dalga boyu, Θ_1: gelme açısı, Θ_2: kırılma açısı olarak tanımlanmaktadır.

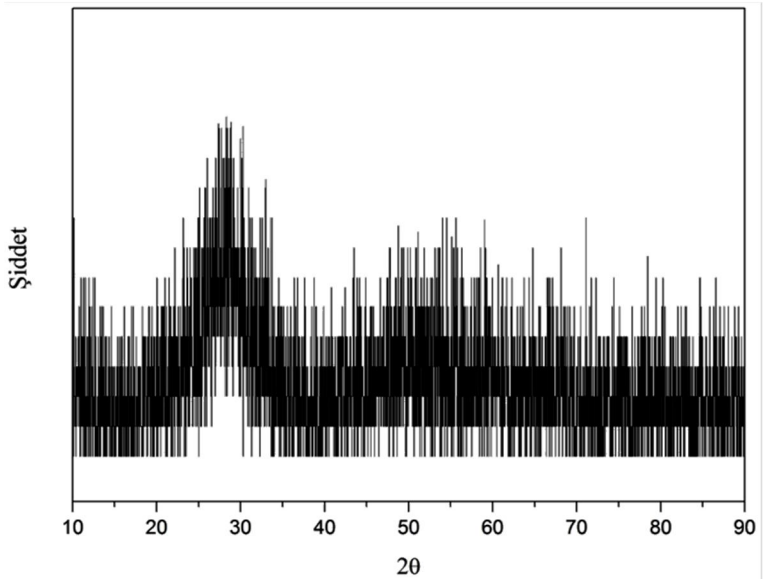
Işığın boşluktaki hızı, madde içindeki hızından daha yüksek olacağından; tüm maddelerin kırılma indisi değerleri 1'den büyüktür. Camların kırılma indisi değerleri başlıca üç ana grupta toplanmaktadır: yoğun flint, hafif flint ve borosilikat. Flint camlar yüksek kırılma indisine ve düşük Abbe numarasına sahip optik camlardır. Yoğun flint camların kırılma indisi değerleri 1,6 – 1,7 μm, hafif flint camların kırılma indisi değerleri 1,55 – 1,62 μm ve borosilikat camların kırılma indisi değerleri ise 0,3 –1,55 μm arasında değişmektedir. Tellürit camların 500 – 1000 nm dalga boyu aralığındaki kırılma indisi değerleri, 1,8 – 2,3 μm arasında değişmektedir ve en yüksek optik yoğunluğa sahip olan flint camlar grubunda yer almaktadır (El-Mallawany, 2002'de atıfta bulunulduğu gibi).

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 TeO_2-WO_3-CdO Sistemi

4.1.1 0,90TeO_2-0,05WO_3-0,05CdO (T90W5C5) numunesi

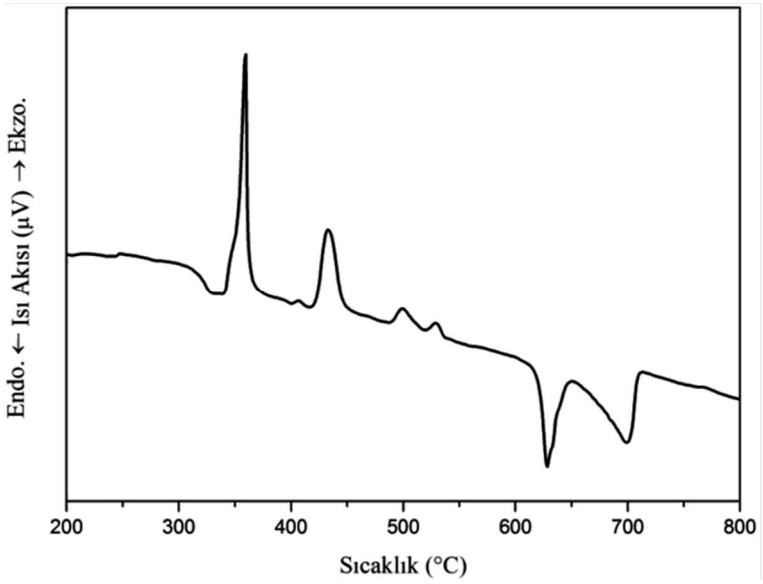
800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T90W5C5 numunesi uygulanan döküm koşullarında açık sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir. Döküm sonrası T90W5C5 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Döküm sonrası T90W5C5 numunesinin XRD sonucu.

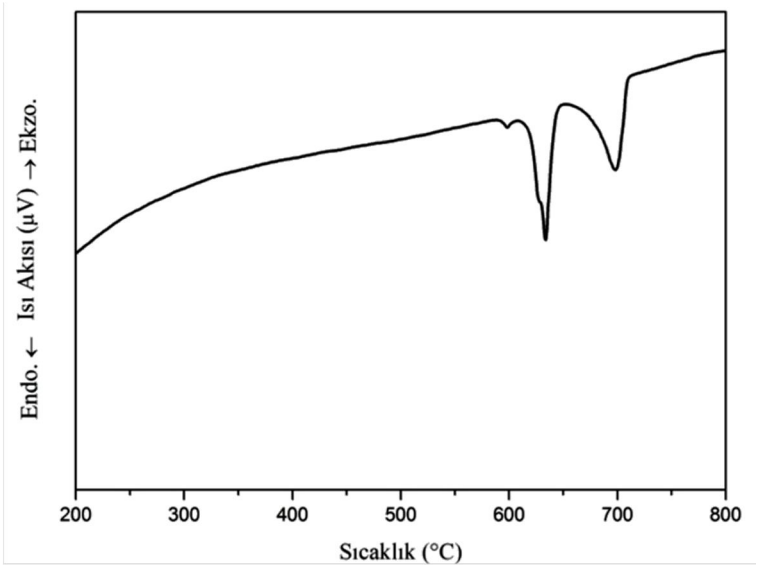
Şekil 4.1'den görüldüğü gibi kristalizasyona ait herhangi bir pike rastlanılmamış ve numunenin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1'de T90W5C5 numunesi için verilen döküm sonrası cam numunelere ait XRD sonucu, camlaşma davranışlarının ve cam özelliklerinin incelendiği Bölüm 5'te tüm cam numuneler için topluca verilmiştir.

Döküm sonrası T90W5C5 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra beş ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. DTA analizi sonucu belirlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Döküm sonrası T90W5C5 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.3'te verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucunda sadece üç endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin DTA sonucu.

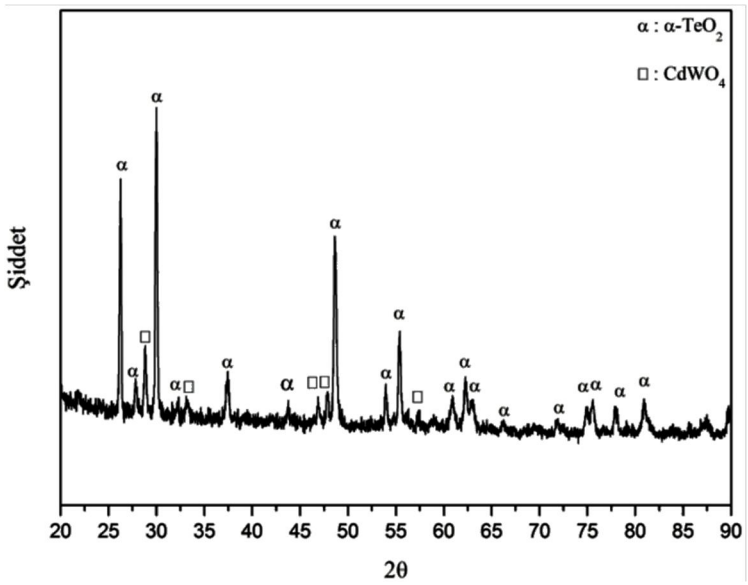
Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi ilk endotermik pik onset sıcaklığı 591°C'de, ikinci ve üçüncü endotermik pik onset ve pik sıcaklıkları ise döküm sonrası numune ile yaklaşık aynı sıcaklıklarda belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 : T90W5C5 numunesinin DTA sonuçları.

T90W5C5 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}	T_{c5} / T_{p5}
Döküm Sonrası	314	342 / 360	- / 407	422 / 432	488 / 499	- / 529
Isıl İşlem Sonrası						
	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}			
Döküm Sonrası		619 / 628	- / 699			
Isıl İşlem Sonrası	591 / 598	619 / 634	673 / 698			

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

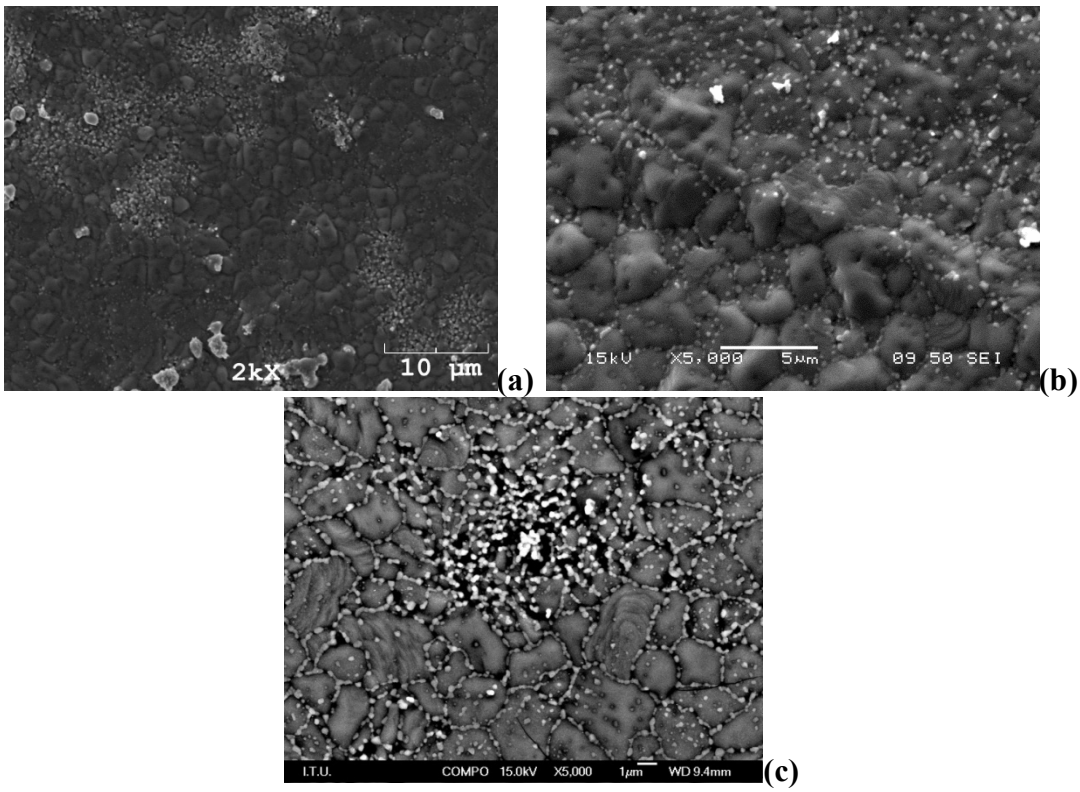


Şekil 4.4 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.4'ten elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu ve bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5a ve 4.5b'de farklı büyütmeler için ikincil elektron görüntüleri verilen ısıl işlem uygulanmış numunede genel yapının yaklaşık aynı büyüklükte tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve tane sınırlarında küçük boyutlu farklı kristallitlerin çökeldiği görülmektedir. Şekil 4.5c'de verilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, ana yapıyı oluşturan TeO_2'ce zengin koyu tane şeklindeki kristalitlerin α-TeO_2 fazına ait

olduğu, tane sınırlarında çökelen açık renkli kristalitlerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T90W5C5 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

4.1.2 0,85TeO_2-0,05WO_3-0,10CdO (T85W5C10) numunesi

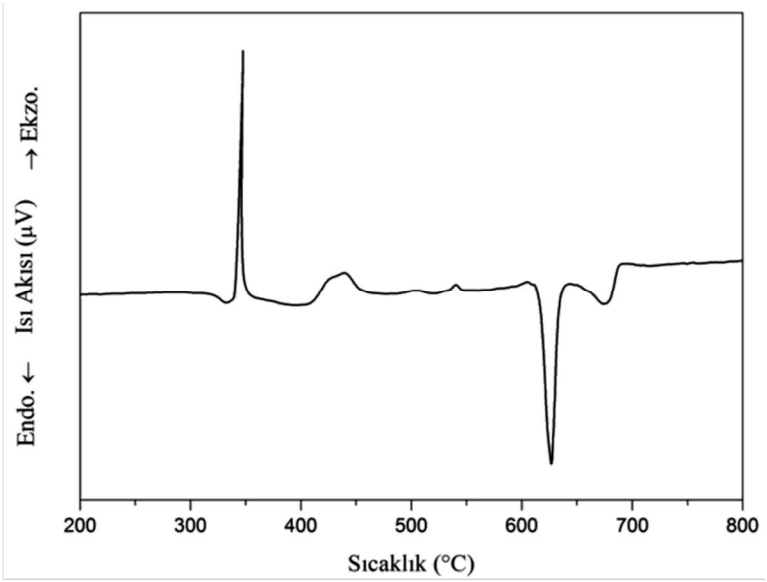
T85W5C10 numunesi döküm sonrası sarı turuncu arası bir renkte ve camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T85W5C10 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.6'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, üç ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiş ve bu reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : T85W5C10 numunesinin DTA sonuçları.

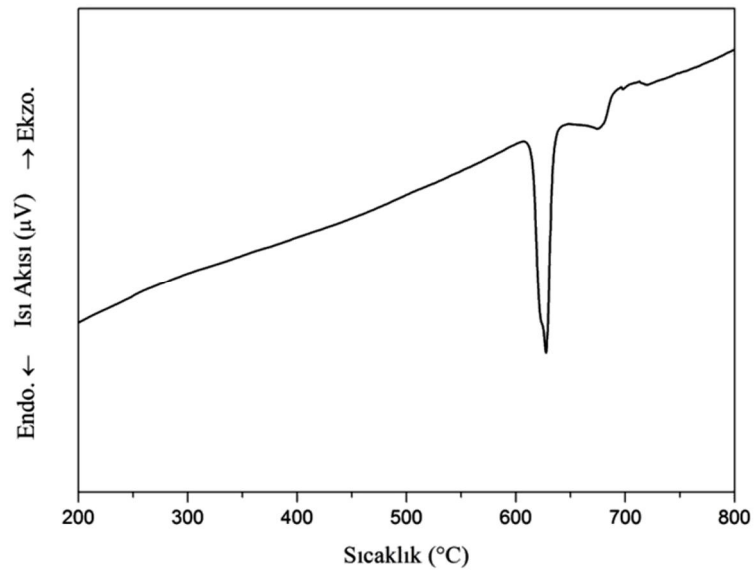
T85W5C10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	318	341 / 348	411 / 438	533 / 540	617 / 627	- / 676
Isıl İşlem Sonrası					616 / 624	662 / 676

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



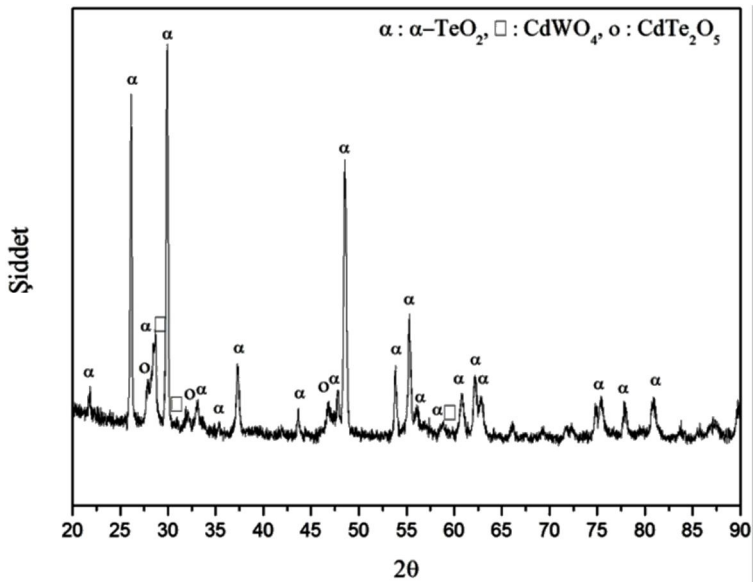
Şekil 4.6 : Döküm sonrası T85W5C10 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.7'de verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



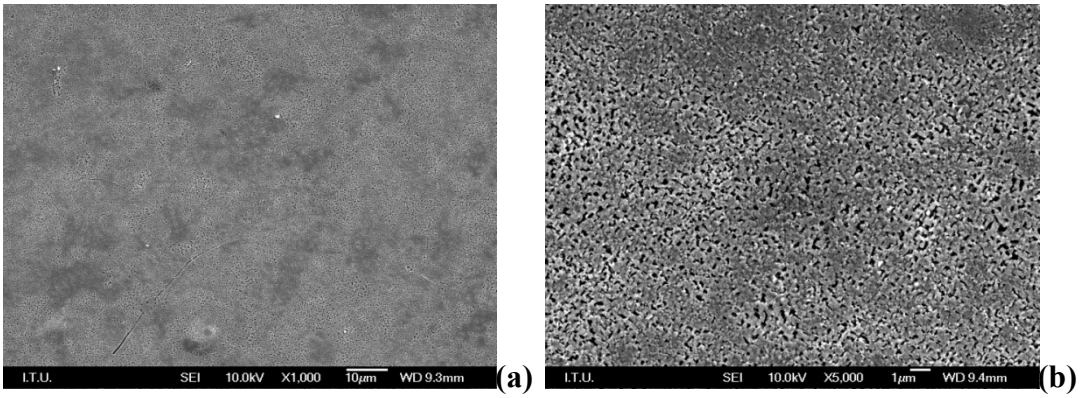
Şekil 4.7 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazların karakterizasyonu amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.8'den ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2, $CdWO_4$ ve $CdTe_2O_5$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



(a) **(b)**

Şekil 4.9 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI.

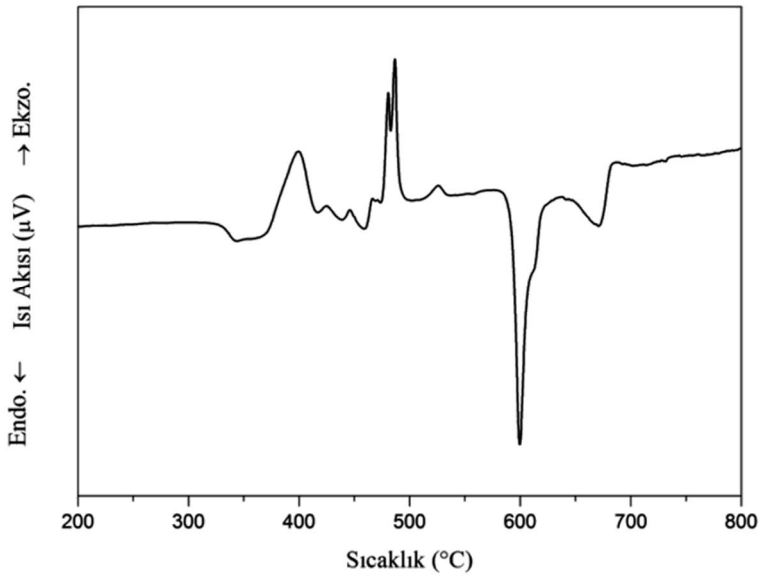
Isıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu sonucu Şekil 4.9'da verilen ikincil elektron görüntülerinden, genel yapının yaklaşık 0,5 - 1 μm boyutunda tane sınırları belirsiz kristalitlerden ve bu kristalitler arasına dağılmış farklı bir faza ait açık renkli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Gerçekleştirilen EDS analizi sonuçlarına göre TeO_2'ce zengin tane sınırları belirsiz kristalitlerin α-TeO_2 fazına,

CdO'ca zengin açık renkli tanelerin ise $CdWO_4$ ve $CdTe_2O_5$ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3 0,85TeO_2-0,10WO_3-0,05CdO (T85W10C5) numunesi

T85W10C5 numunesi uygulanan döküm koşullarında sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T85W10C5 numunesinin ısıl incelemesi sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 4.10'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile birlikte altı ekzotermik ve iki endotermik pik gözlemlenmiştir. DTA analizi sonucu tespit edilen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.



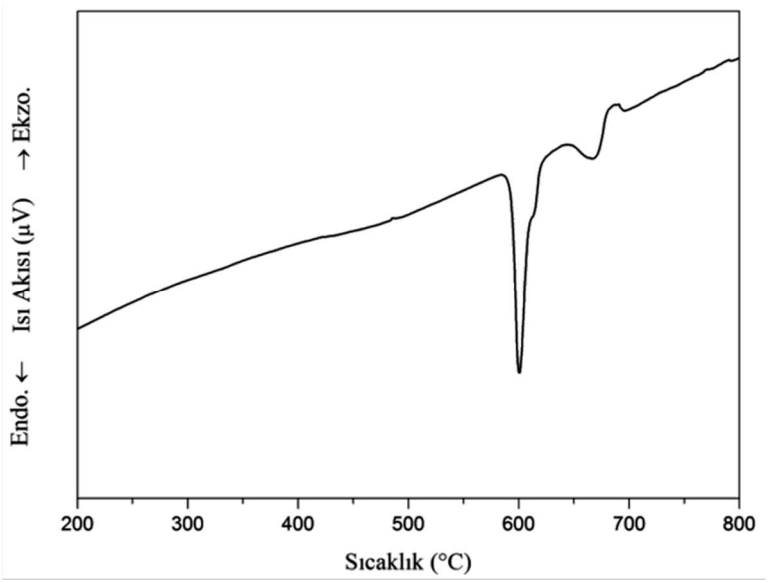
Şekil 4.10 : Döküm sonrası T85W10C5 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.11'de verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, ısıl işlem uygulanmış numunede ekzotermik pike rastlanılmamış, iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : T85W10C5 numunesinin DTA sonuçları.

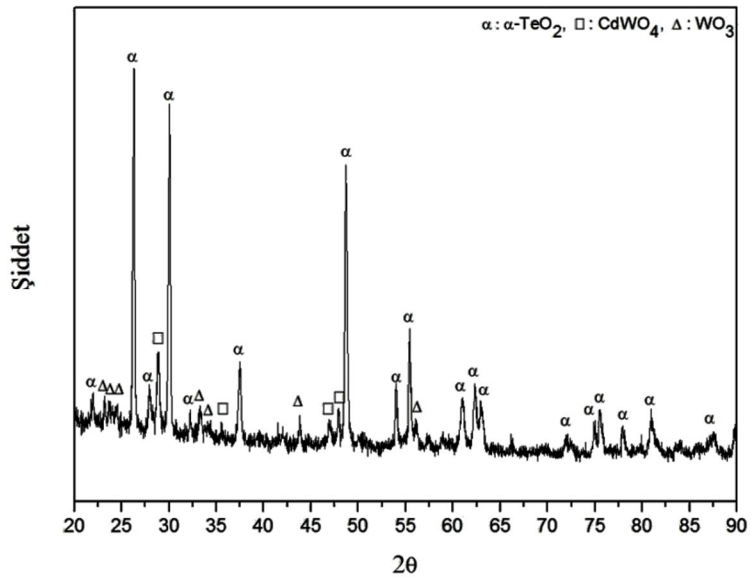
T85W10C5 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}
Döküm Sonrası	329	372 / 399	- / 425	- / 446	478 / 481
Isıl İşlem Sonrası					
	T_{c5} / T_{p5}	T_{c6} / T_{p6}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	
Döküm Sonrası	- / 487	515 / 526	592 / 600	- / 671	
Isıl İşlem Sonrası			593 / 601	647 / 669	

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



Şekil 4.11 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda WO_3, α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

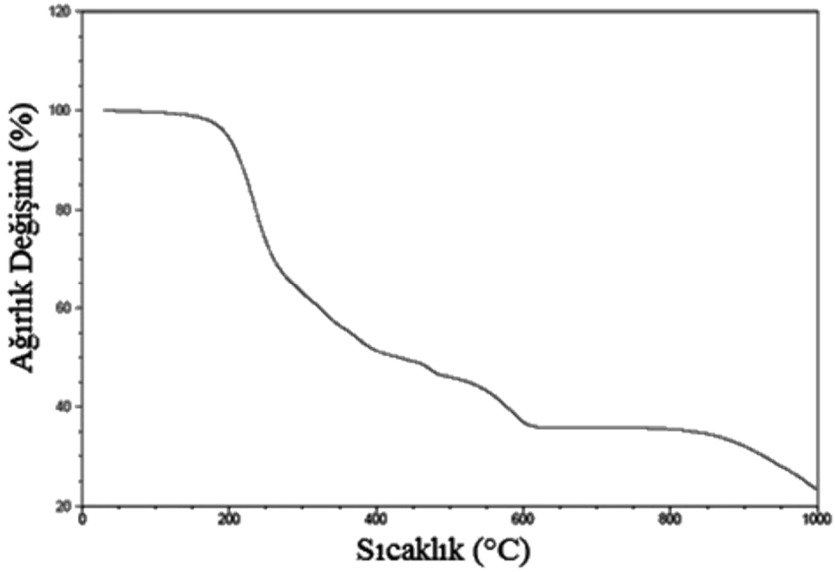


Şekil 4.12 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin XRD sonucu.

Geleneksel ergitme döküm yönteminin bu çalışma için uygun numune hazırlama tekniği olduğunu doğrulamak amacıyla, T85W10C5 numunesi ergitme döküm

yönteminin yanı sıra organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile de sentezlenmiş ve iki farklı üretim tekniği ile üretilen numunenin faz dengeleri incelenmiştir. Ergitme döküm yöntemi ile elde edilen sonuçların organik-inorganik tuzaklama yöntemi ile tekrarlanabilirliği araştırılmıştır.

T85W10C5 numunesi organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlendikten sonra termogravimetrik analiz işlemi gerçekleştirilmiş (Şekil 4.13) ve ağırlık kaybının tamamlandığı sıcaklığın üzerinde bir sıcaklık, 675 °C, kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Buna göre, numune 675 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutularak nihai oksit yapının eldesi sağlanmıştır.

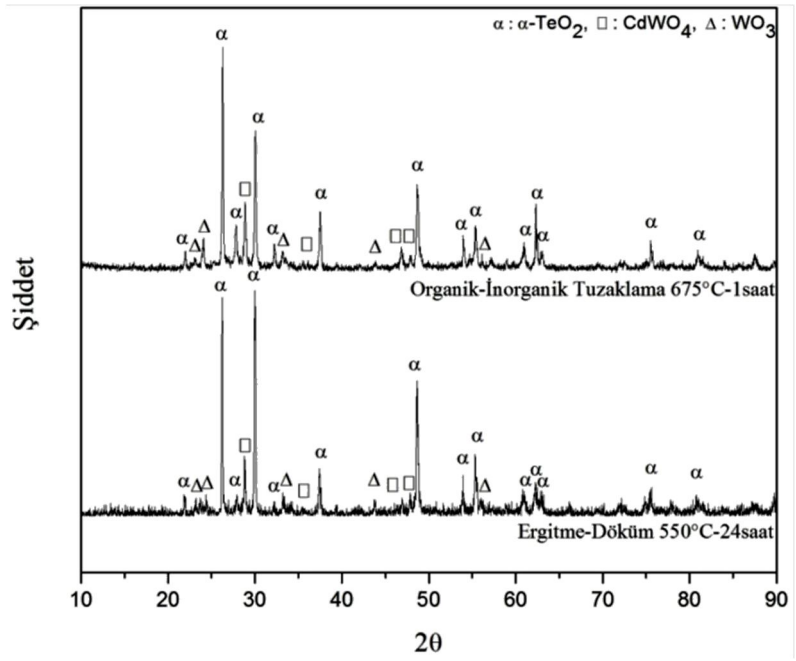


Şekil 4.13 : Organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlenen T85W10C5 numunesinin termogravimetrik analiz sonucu.

Şekil 4.14'te organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlenen numunenin kalsinasyon işlemi sonrası XRD analizi sonucu, geleneksel ergitme döküm tekniği ile elde edilen ve 24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanan numunenin XRD sonucu ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

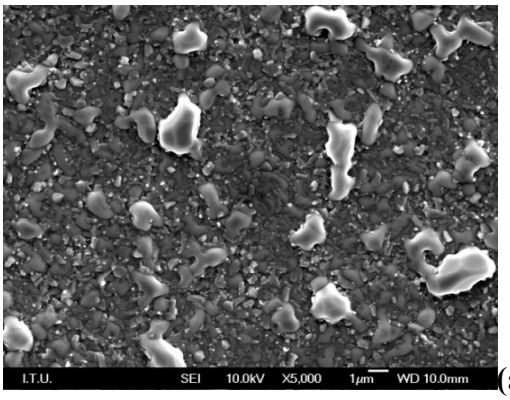
Şekil 4.14'te görüldüğü üzere organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ve geleneksel ergitme döküm tekniği ile sentezlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarının benzer olduğu ve her iki üretim yöntemi sonucu yapıda ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Organik-inorganik tuzaklama yöntemi ile elde edilen faz analizi sonuçlarının ergitme döküm yöntemi ile elde edilen sonuçları

tekrarlar nitelikte olması, geleneksel ergitme döküm yönteminin bu çalışma için uygun numune hazırlama tekniği olduğunu doğrulamıştır.

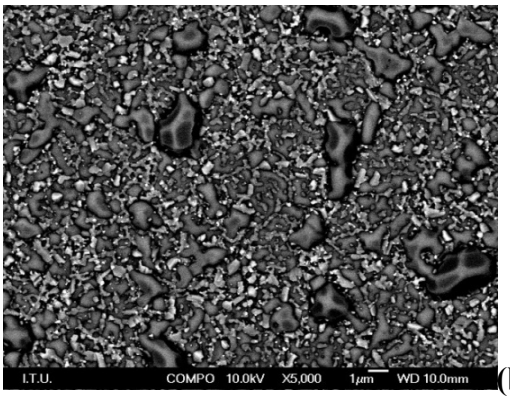


Şekil 4.14 : Farklı yöntemlerle sentezlenmiş T85W10C5 numunesinin XRD analiz sonuçları.

T85W10C5 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.15 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T85W10C5 numunesinin SEM görüntüleri a) 5000x SEI, b) 5000x BEI.

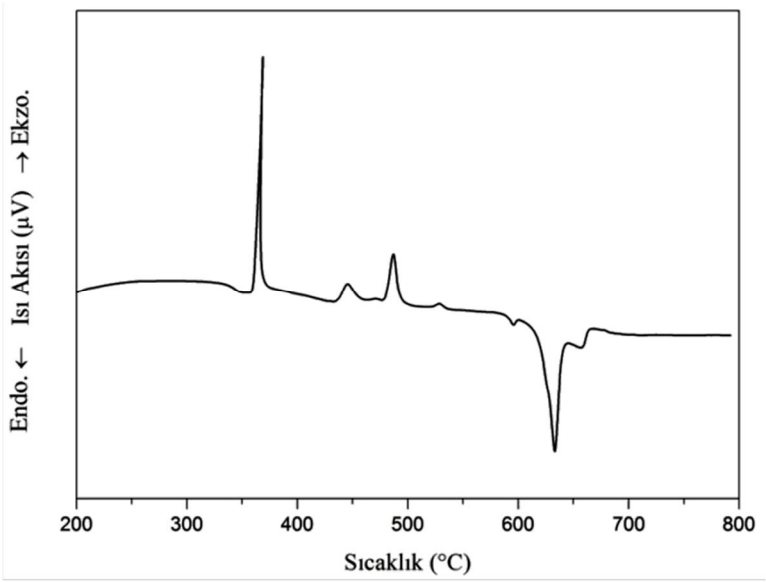
Numunenin Şekil 4.15a'da verilen ikincil elektron görüntüsü, yapının tane sınırları belirsiz kristalitlerden ve aralarda dağılmış daha küçük kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.15b'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre TeO_2'ce zengin tane sınırları belirsiz koyu renkli kristalitlerin α-TeO_2 fazına ve bu kristalitler arasına dağılmış WO_3'ce

zengin açık renkli küçük kristalitlerin ise $CdWO_4$ ve WO_3 fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.4 0,80TeO_2-0,10WO_3-0,10CdO (T80W10C10) numunesi

800 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra su verilen T80W10C10 numunesi koyu sarı ve turuncu renkte, camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T80W10C10 numunesinin ısıl analizi sonucu elde edilen DTA termogramından numunede cam geçiş reaksiyonu, dört ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.



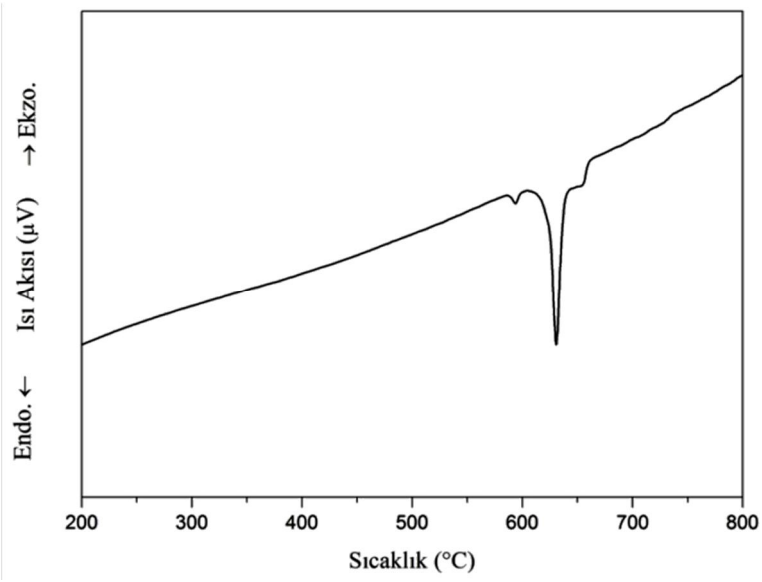
Şekil 4.16 : Döküm sonrası T80W10C10 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.4 : T80W10C10 numunesinin DTA sonuçları.

T80W10C10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}
Döküm Sonrası	332	360 / 367	435 / 444	479 / 486	520 / 527
Isıl İşlem Sonrası					
	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}		
Döküm Sonrası	588 / 594	622 / 631	- / 656		
Isıl İşlem Sonrası	591 / 598	620 / 634	- / 657		

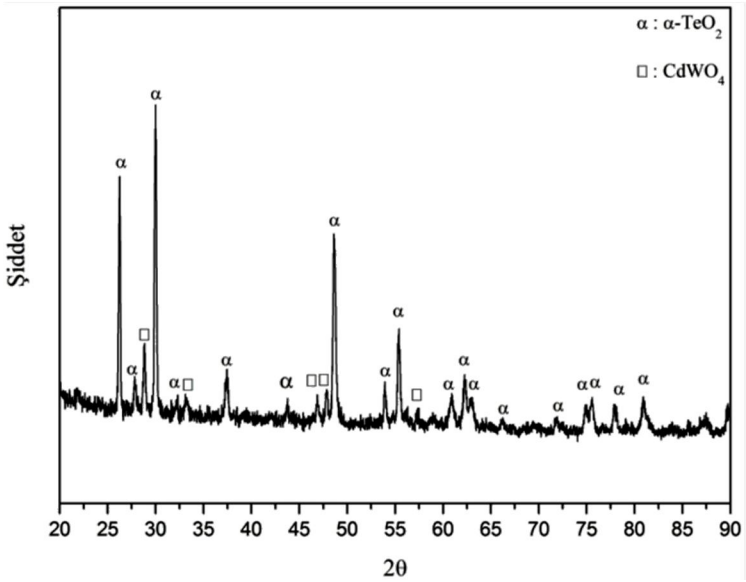
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.17'de verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede üç endotermik pik belirlenmiş ve bu piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.



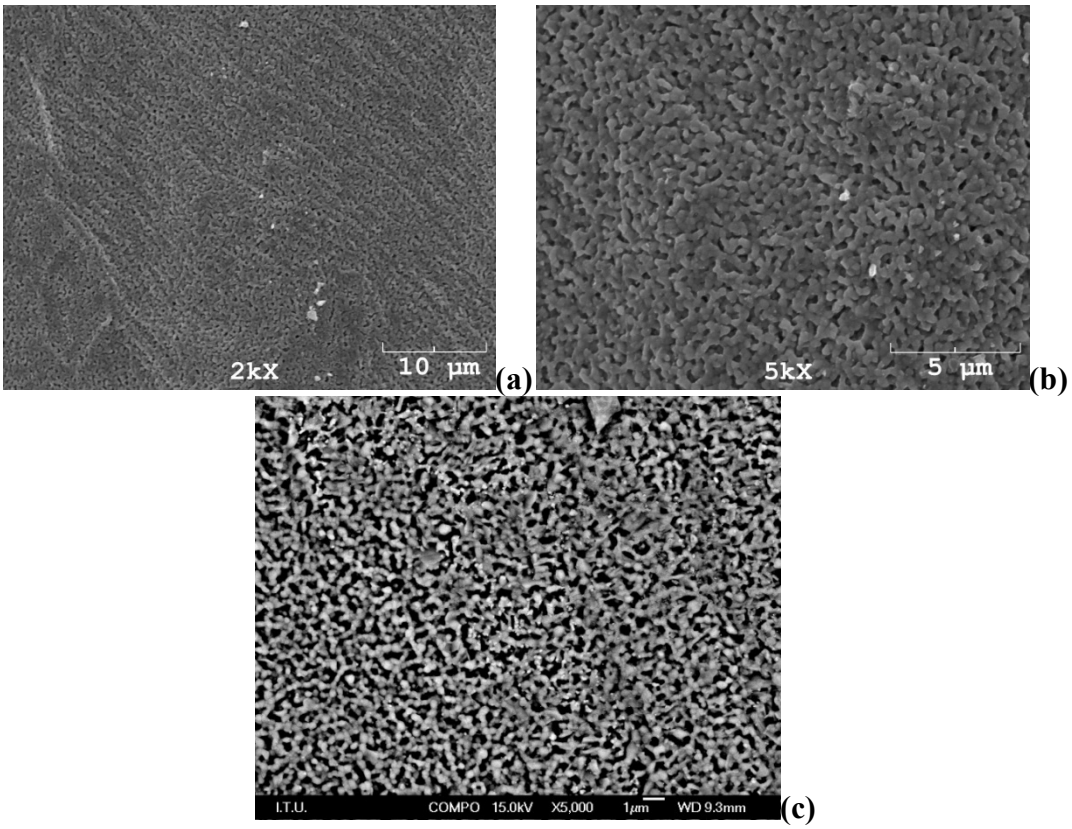
Şekil 4.17 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin Şekil 4.18'de verilen XRD analizi sonucundan yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarının kristallendiği tespit edilmiştir. Bu durumda denge halinde yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.18 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin XRD sonucu.

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



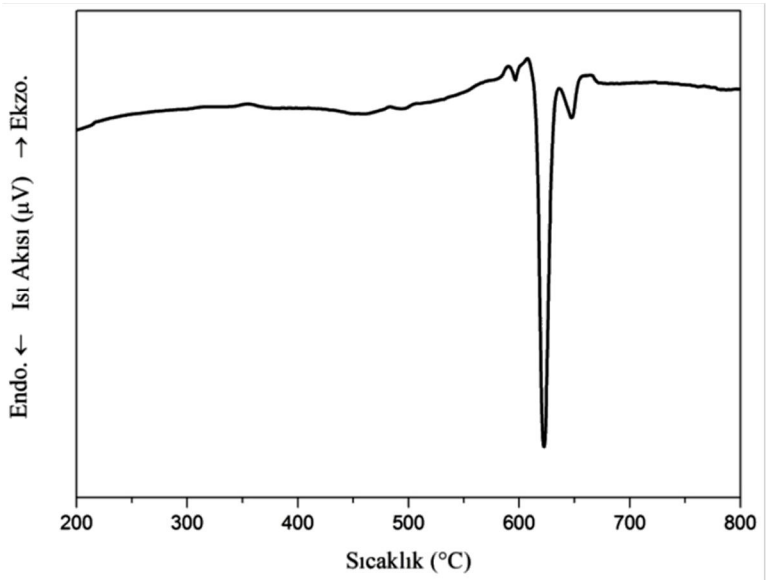
Şekil 4.19 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

Isıl işlemli T80W10C10 numunesinin farklı büyütmeler için Şekil 4.19a ve 4.19b'de verilen ikincil elektron görüntüleri, genel yapının yaklaşık 1 µm boyutunda tane sınırları belirsiz kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.19c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçları ana yapının koyu renkli kristalitler ve bu kristalitler arasına dağılmış farklı bir faza ait açık renkli tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Buna göre koyu renkli tanelerin α-TeO_2 fazına, açık renkli tanelerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.5 0,70TeO_2-0,10WO_3-0,20CdO (T70W10C20) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T70W10C20 numunesi koyu sarı renkte ve saydam bölgelere sahip opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T70W10C20 numunesinin DTA analizi sonucu Şekil 4.20'de verilmiştir. Numunede üç endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve tespit edilen endotermik reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



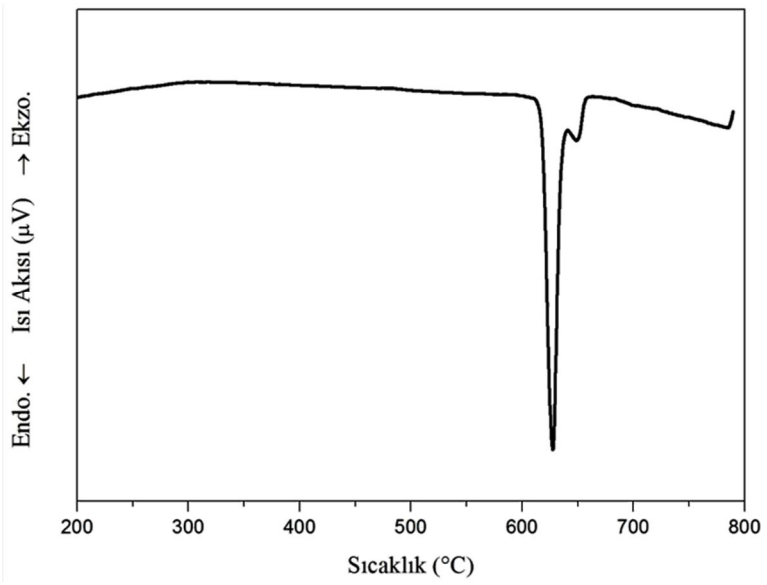
Şekil 4.20 : Döküm sonrası T70W10C20 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.5 : T70W10C20 numunesinin DTA sonuçları.

T70W10C20 (°C)	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}
Döküm Sonrası	592/597	615/623	- / 648
Isıl İşlem Sonrası		618/627	- / 648

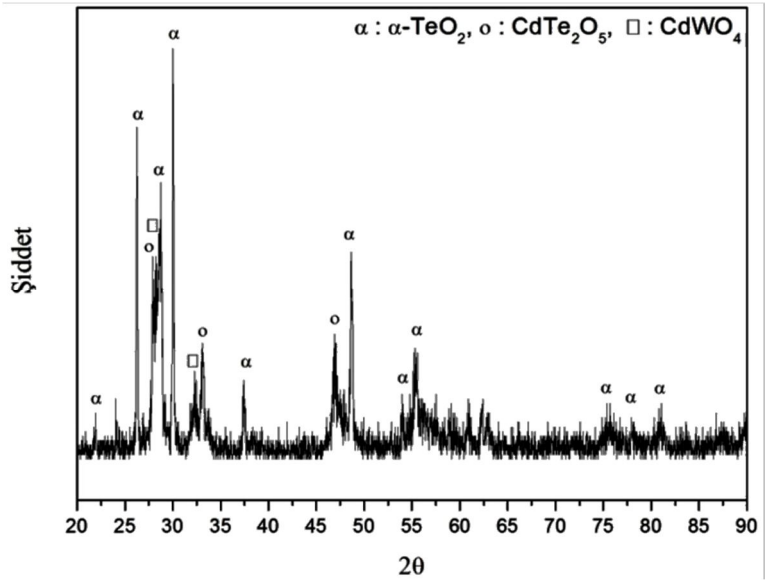
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Isıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinde döküm sonrası numuneden farklı olarak iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.21). Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.21 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

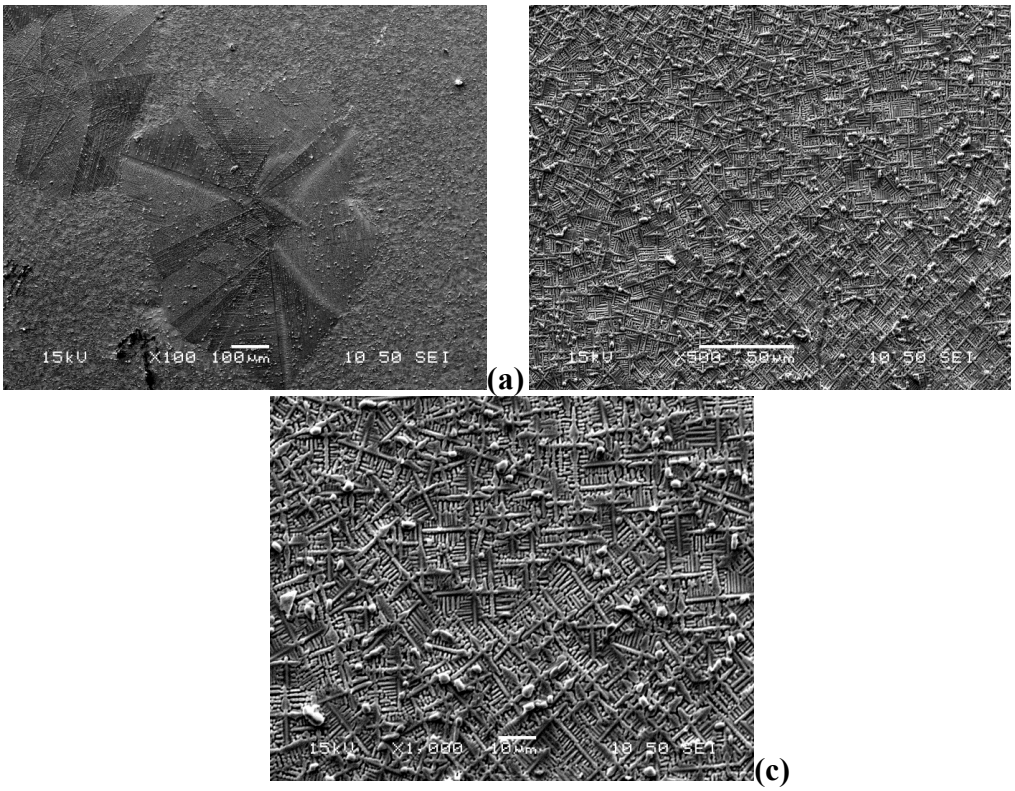


Şekil 4.22 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere, ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre yapıda α-TeO_2, $CdWO_4$ ve $CdTe_2O_5$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

Isıl işlemli T70W10C20 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir.

Şekil 4.23'te verilen ikincil elektron görüntülerine göre genel yapının dendrit benzeri kristalitlerden oluşan ağ görüntüsünde olduğu ve beyaz küçük taneler şeklinde ikincil bir fazın yüzeyde mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu görüntüler üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, TeO_2'ce zengin tane şeklindeki kristallerin α-TeO_2 fazına ait olduğu ve CdO ve WO_3'ce zengin ağ görüntüsündeki dendritik yapının ise $CdTe_2O_5$ ve $CdWO_4$ fazlarının kristalizasyonuna ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.23 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W10C20 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 500x SEI, c) 1000x SEI.

4.1.6 0,70TeO_2-0,15WO_3-0,15CdO (T70W15C15) numunesi

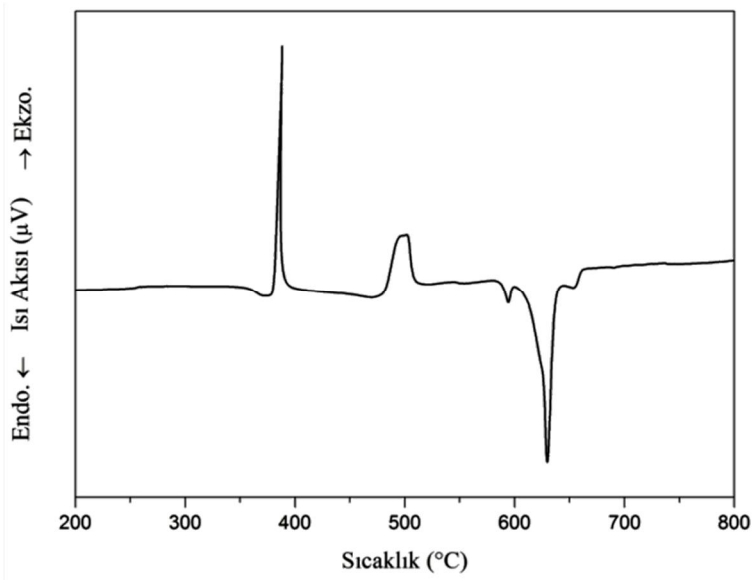
800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T70W15C15 numunesi sarı ve turuncu renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

DTA analizi sonucu elde edilen döküm sonrası T70W15C15 numunesine ait termogram Şekil 4.24'te verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra iki ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : T70W15C15 numunesinin DTA sonuçları.

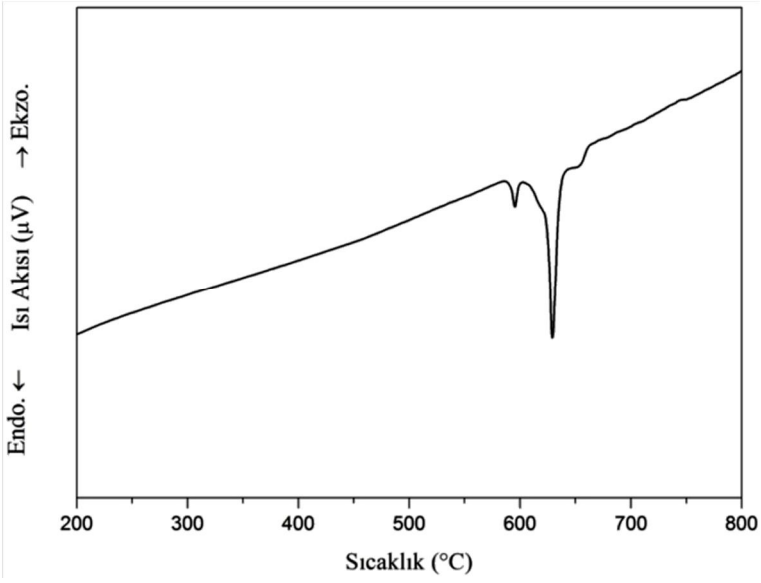
T70W15C15 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}
Döküm Sonrası	357	382 / 388	483 / 496	589 / 594	- / 630	- / 655
Isıl İşlem Sonrası				594 / 599	621 / 632	- / 656

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



Şekil 4.24 : Döküm sonrası T70W15C15 numunesinin DTA sonucu.

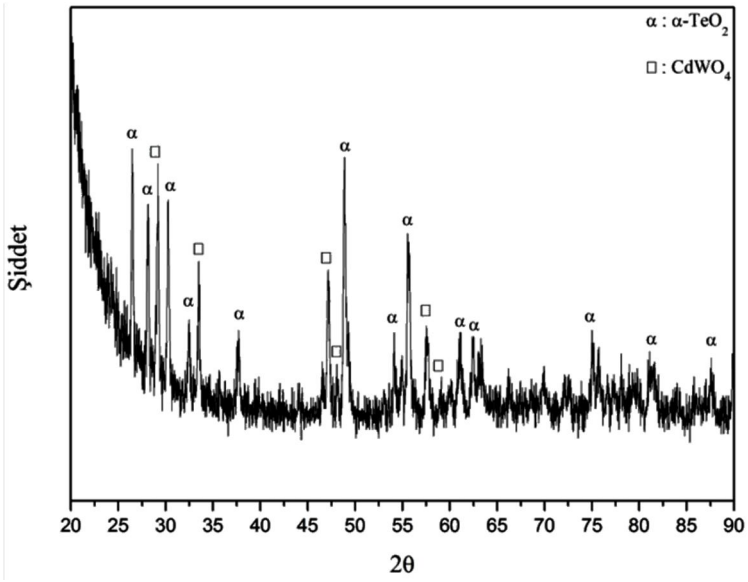
550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin DTA sonucu.

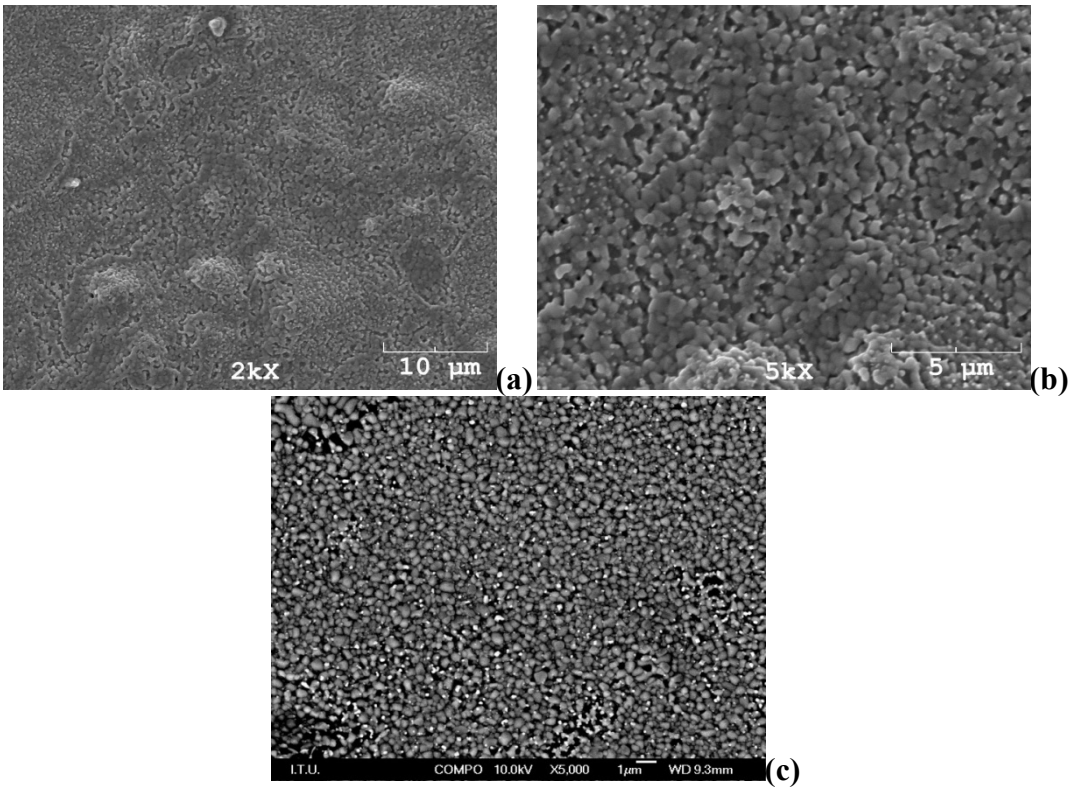
Şekil 4.25'te görüldüğü gibi ısıl işlem uygulanmış numunede herhangi bir kristalizasyona rastlanılmamış, üç endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.26'dan ısıl işlemli T70W15C15 numunesine ait piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu tespit edilmiş ve yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.27 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

Şekil 4.27a ve 4.27b'de ısıl işlem uygulanmış T70W15C15 numunesinin farklı büyütmeler için verilen ikincil elektron görüntüleri T80W10C10 numunesinin mikroyapı görüntüsüne benzer şekilde, genel yapının tane sınırları belirsiz kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.27c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre yapının koyu ve açık renkli kristalitlerden oluştuğu ve koyu tanelerin α-TeO_2 fazına, açık renkli tanelerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.7 0,70TeO_2-0,20WO_3-0,10CdO (T70W20C10) numunesi

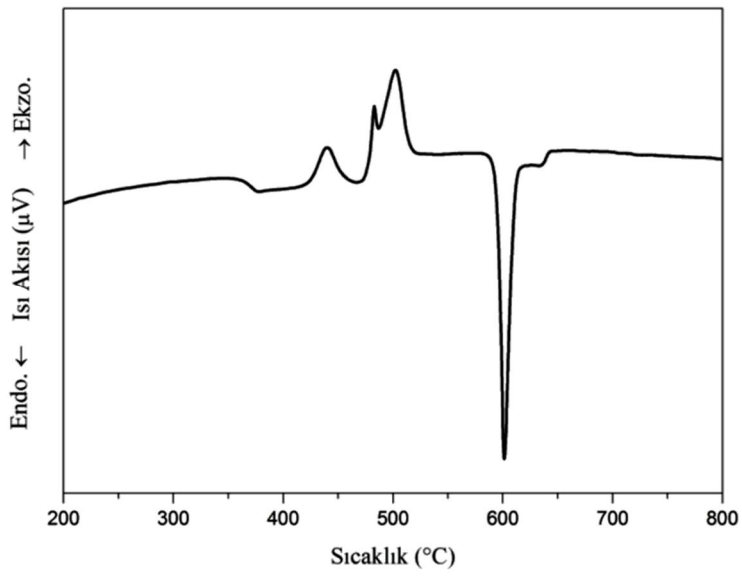
Uygulanan döküm koşullarında T70W20C10 numunesi açık sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T70W20C10 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.28'de verilmiştir. Termogramdan cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : T70W20C10 numunesinin DTA sonuçları.

T70W20C10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	360	424 / 441	477 / 483	- / 502	595 / 601	- / 634
Isıl İşlem Sonrası					596 / 604	627 / 641

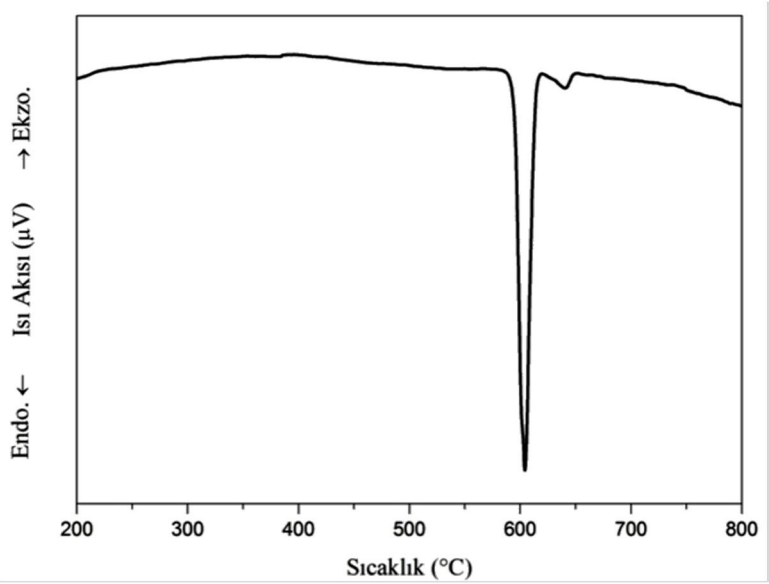
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



Şekil 4.28 : Döküm sonrası T70W20C10 numunesinin DTA sonucu.

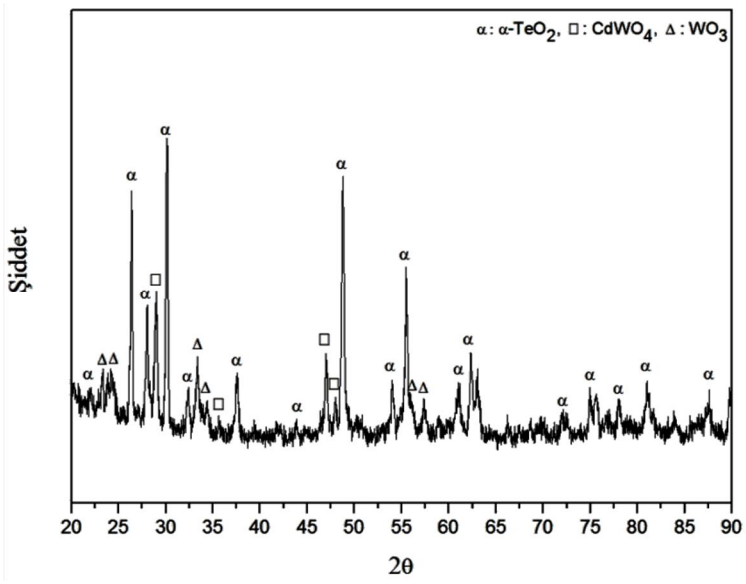
Isıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.29'da verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, numunede iki endotermik pik belirlenmiş

ve elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.29 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin DTA sonucu.

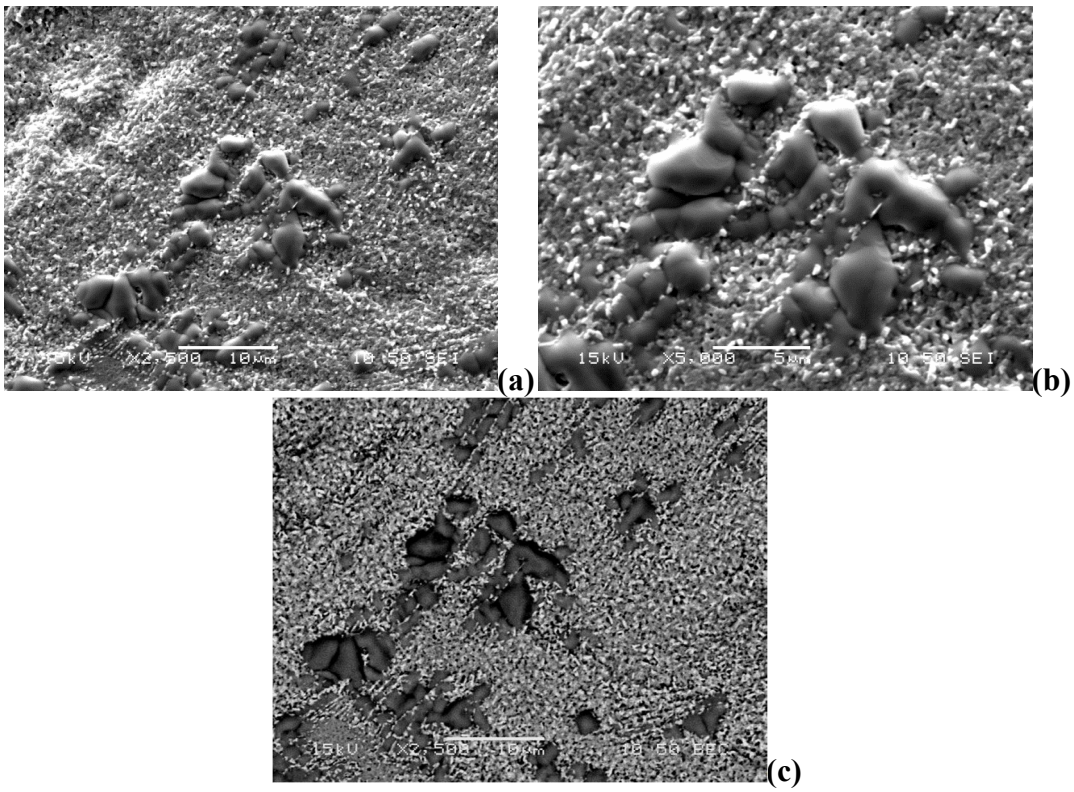
550 °C'de 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere ısıl işlemli T70W20C10 numunesinin XRD analizi sonucu, yapıda ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve

monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda WO_3, α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.31 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2500x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

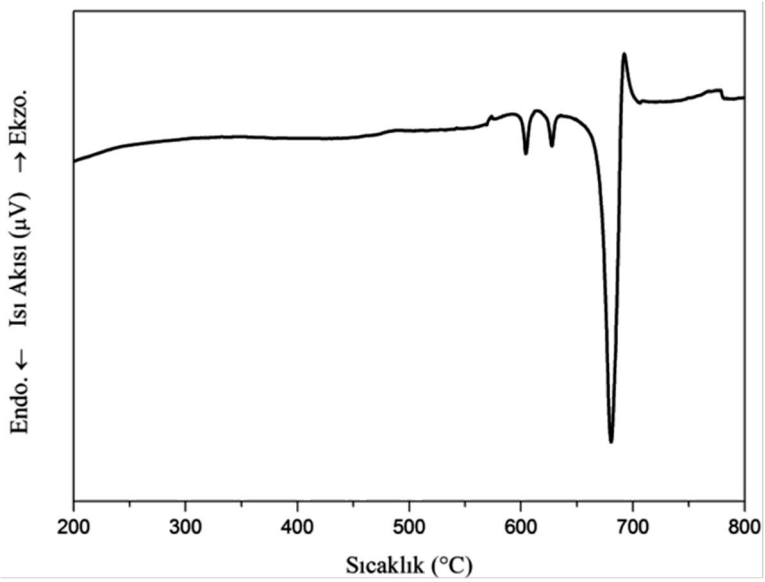
Isıl işlem uygulanmış T70W20C10 numunesinin Şekil 4.31a ve 4.31b'de verilen ikincil elektron görüntüsü, yapının arka planda yer alan küçük kristalitlerden ve üzerlerinde yer alan tane şeklindeki daha büyük kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.31c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, arka planı oluşturan WO_3'ce zengin açık renkli küçük kristalitlerin $CdWO_4$ ve WO_3 fazlarına, yüzeydeki TeO_2'ce zengin koyu renkli kristalitlerin ise α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.8 0,60TeO_2-0,10WO_3-0,30CdO (T60W10C30) numunesi

800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T60W10C30 numunesi uygulanan döküm koşullarında açık sarı renkte ve opak görünümde elde edilmiştir.

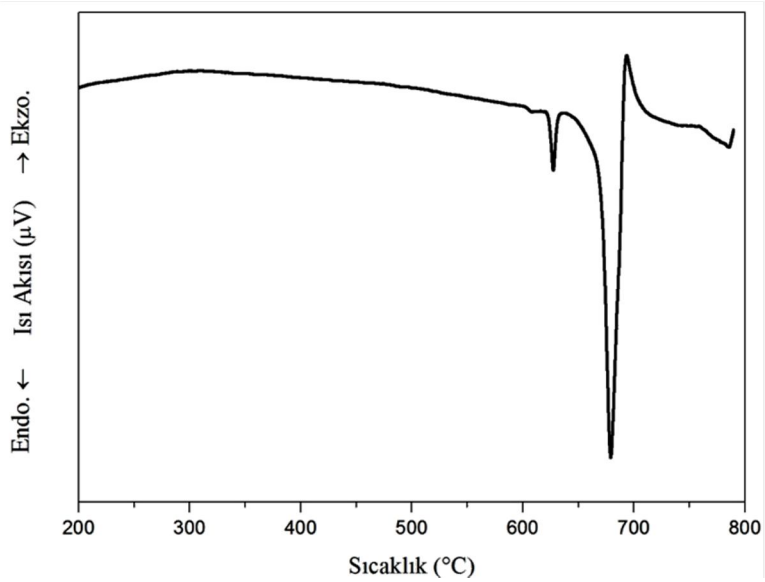
Uygulanan DTA analizi sonucu döküm sonrası T60W10C30 numunesine ait elde edilen termogram Şekil 4.32'de verilmiş ve numunede üç endotermik pik

belirlenmiştir. Belirlenen endotermik reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.32 : Döküm sonrası T60W10C30 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlemli T60W10C30 numunesine uygulanan ısıl analiz sonucu, döküm sonrası numunede gözlemlenen ilk endotermik pik ısıl işlem uygulanmış numunede gözlemlenmemiş, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.33). Isıl işleme tabi tutulmuş numunede tespit edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

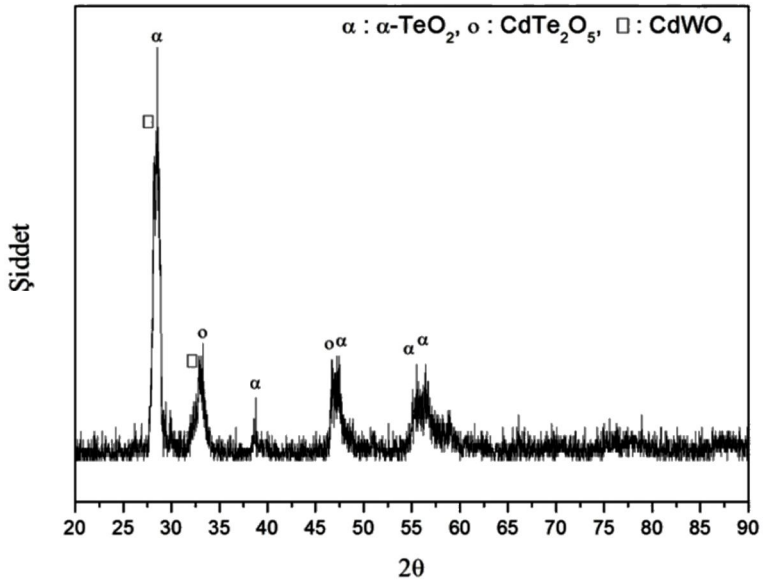


Şekil 4.33 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.8 : T60W10C30 numunesinin DTA sonuçları.

T60W10C30 (°C)	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}
Döküm Sonrası	601/604	624/627	671/680
Isıl İşlem Sonrası		624/627	670/679

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.34'te gösterilmiştir.

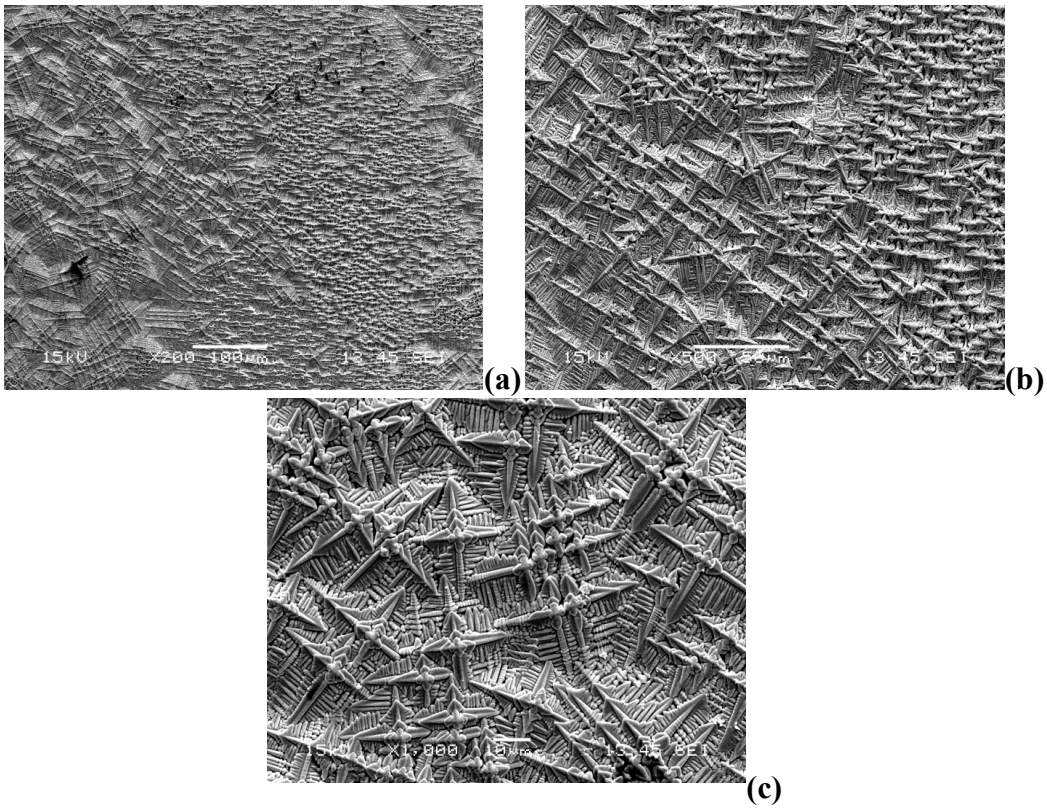


Şekil 4.34 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.35'te verilmiştir.

Isıl işlemli T60W10C30 numunesinin Şekil 4.35'te verilen ikincil elektron görüntülerine göre, genel yapının T70W10C20 numunesine benzer şekilde dendrit benzeri kristalitlerden oluşan ağ görünütüsünde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda azalan TeO_2 oranı ile TeO_2'nin kristalizasyonu belirgin olarak saptanamamış ve $CdTe_2O_5$ ve $CdWO_4$ fazlarına ait dendritik ağsı yapının genel matrisi oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.35 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W10C30 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 500x SEI, b) 1000x SEI.

4.1.9 0,60TeO_2-0,20WO_3-0,20CdO (T60W20C20) numunesi

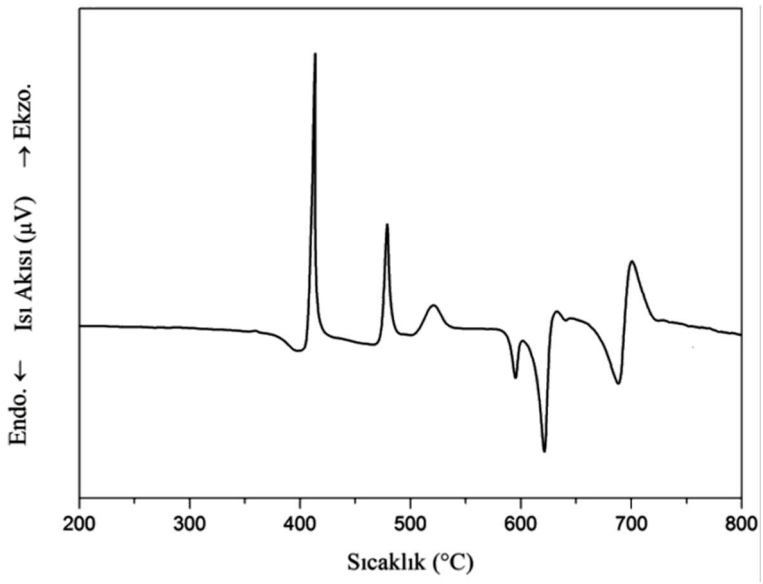
Uygulanan döküm koşullarında T60W20C20 numunesi turuncu renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T60W20C20 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.36'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra üç ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : T60W20C20 numunesinin DTA sonuçları.

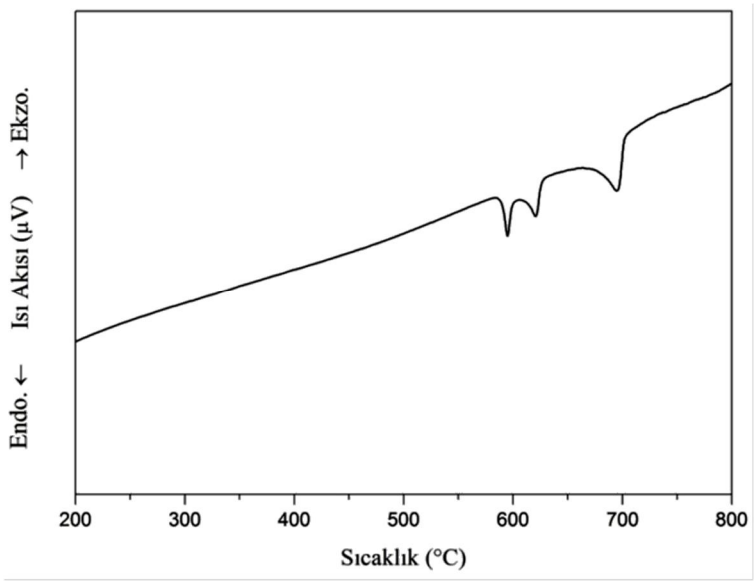
T60W20C20 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}
Döküm Sonrası	377	406 / 414	474 / 479	506 / 520
Isıl İşlem Sonrası				
	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}	
Döküm Sonrası	589 / 595	- / 621	668 / 689	
Isıl İşlem Sonrası	590 / 597	- / 621	673 / 698	

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



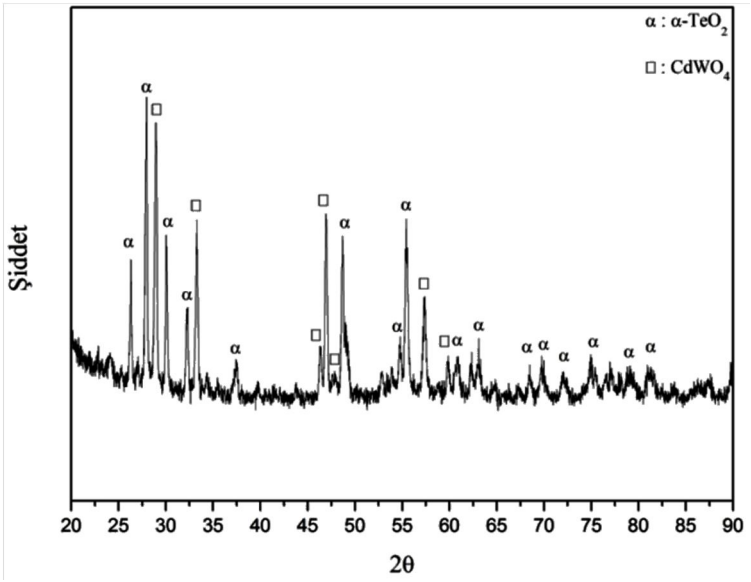
Şekil 4.36 : Döküm sonrası T60W20C20 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.37'de verilmiştir. Isıl analiz sonucu üç endotermik pik gözlemlenmiş, elde edilen endotermik piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.37 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesine ait XRD sonucu Şekil 4.38'de gösterilmiştir.

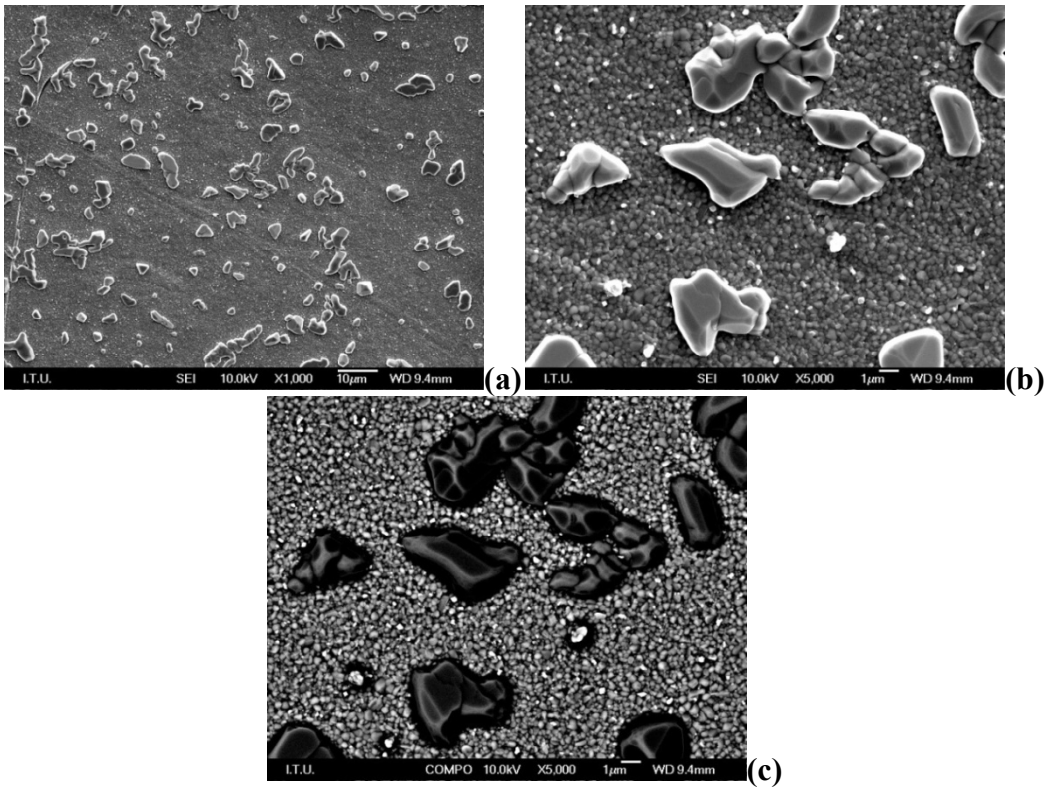


Şekil 4.38 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.38'de görüldüğü gibi ısıl işlemli T60W20C20 numunesinin XRD analizi sonucu yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

Isıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu analizi sonuçları Şekil 4.39'da verilmiştir.

Şekil 4.39a ve 4.39b'de verilen ikincil elektron görüntülerinden, genel yapının eş boyutlu küçük tanelerden ve yüzeye dağılmış yaklaşık 3 – 4 μm boyutundaki kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.39c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçları yüzeye dağılmış koyu renkli tanelerin TeO_2'ce zengin olduğunu, açık renkli küçük kristalitlerin ise WO_3'ce zengin olduğunu göstermektedir. Buna göre koyu renkli kristalitlerin α-TeO_2 fazına, açık renkli tanelerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.39 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W20C20 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

4.1.10 0,60TeO_2-0,30WO_3-0,10CdO (T60W30C10) numunesi

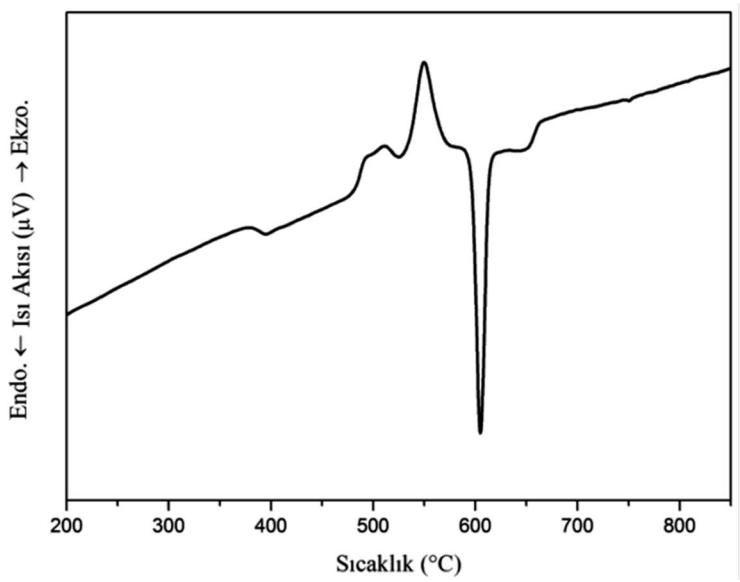
T60W30C10 numunesi döküm sonrası koyu turuncu renkte kısmi camsı bölgelere sahip opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T60W30C10 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.40'ta verilmiştir. Numunede camsı bölgelerden kaynaklandığı düşünülen cam geçiş reaksiyonu ve üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : T60W30C10 numunesinin DTA sonuçları.

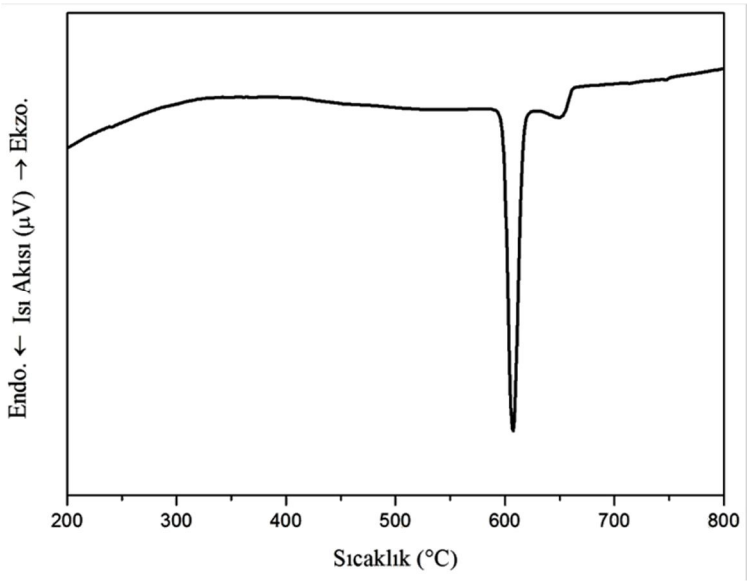
T60W30C10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	377	482 / 494	- / 512	533 / 550	596 / 609	- / 649
Isıl İşlem Sonrası					597 / 608	634 / 649

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



Şekil 4.40 : Döküm sonrası T60W30C10 numunesinin DTA sonucu.

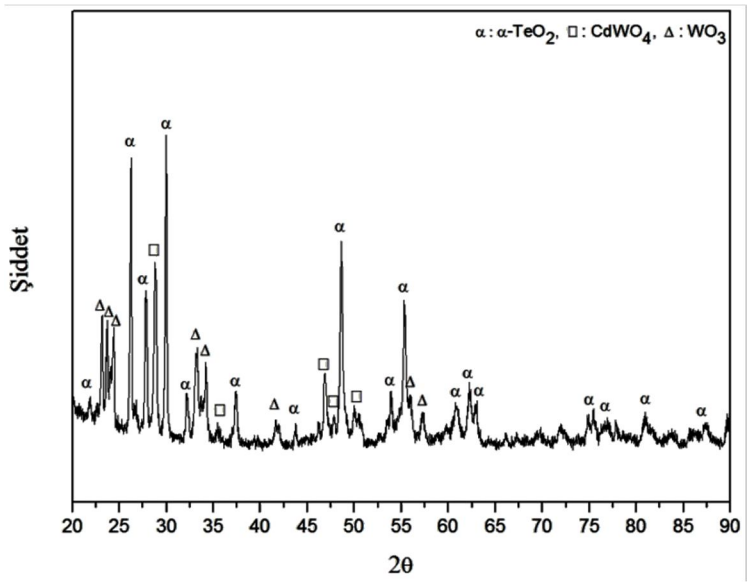
Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 550 °C'de, 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin DTA termogramından iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.41). Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.



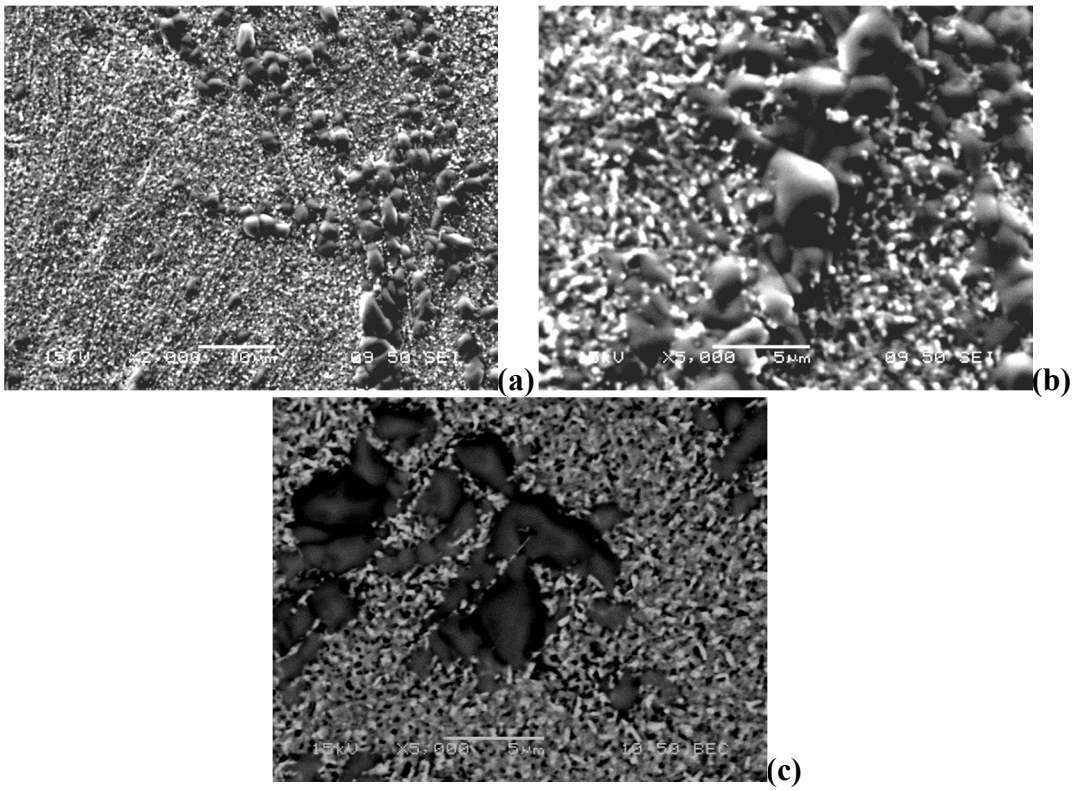
Şekil 4.41 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu tespit

edilmiştir. Bu durum, WO_3, α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının yapıda kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.42 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin XRD sonucu.



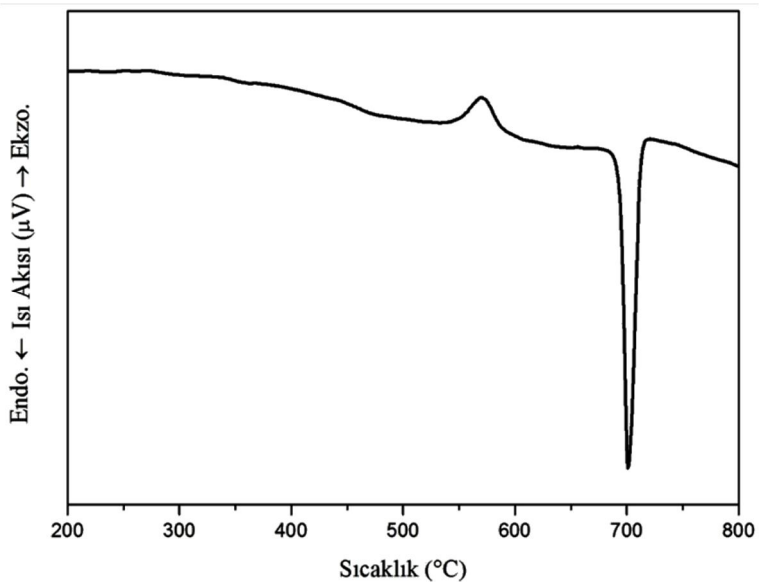
Şekil 4.43 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W30C10 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

Şekil 4.43a ve 4.43b'de ikincil elektron görüntüsü verilen ısıl işlemli T60W30C10 numunesinde, yapının arka planda yer alan küçük kristalitlerden ve tane şeklindeki daha büyük kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.43c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre WO_3'ce zengin açık renkli küçük kristalitlerin $CdWO_4$ ve WO_3 fazlarına, TeO_2'ce zengin koyu renkli kristalitlerin ise α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.11 0,55TeO_2-0,05WO_3-0,40CdO (T55W5C40) numunesi

800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T55W5C40 numunesi açık sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T55W5C40 numunesinin ısıl karakterizasyonu sonucu elde edilen termogram Şekil 4.44'te verilmiş, numunede bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Çizelge 4.11'de tespit edilen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri verilmiştir.

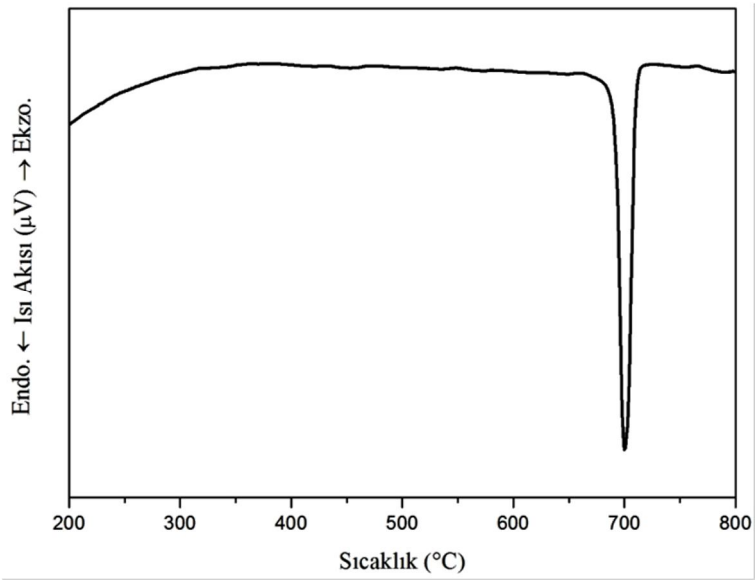


Şekil 4.44 : Döküm sonrası T55W5C40 numunesinin DTA sonucu.

Sistemde dengede olan fazların tespiti için ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.45'te verilmiştir. Numunede bir endotermik pik belirlenmiş ve tespit edilen sıcaklık değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

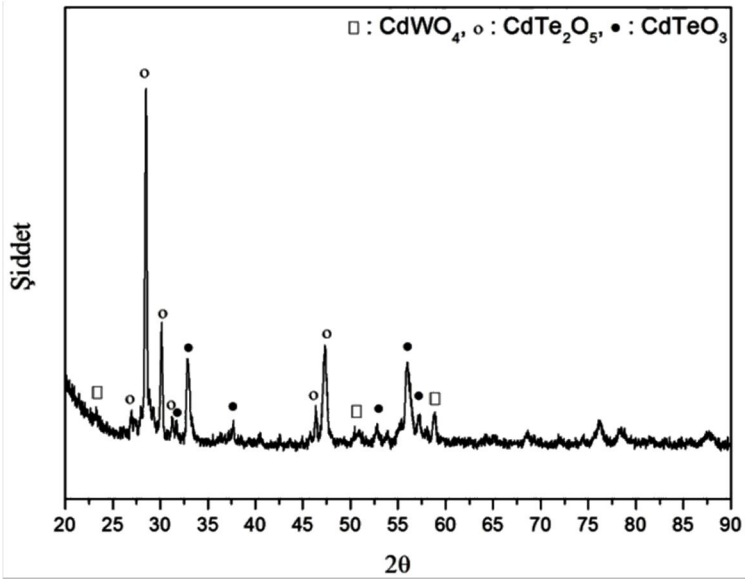
Çizelge 4.11 : T55W5C40 numunesinin DTA sonuçları.

T55W5C40 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	545 / 569	690 / 701
Isıl İşlem Sonrası		689 / 700



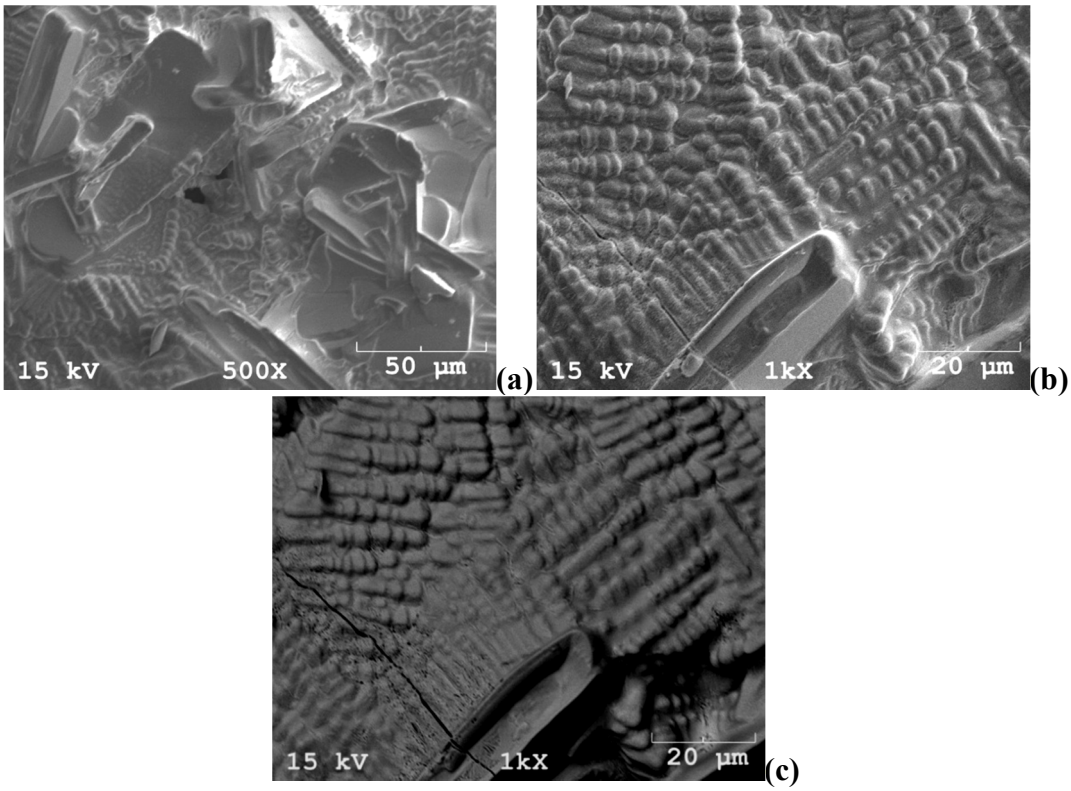
Şekil 4.45 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.46'da ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin XRD analizi sonucu gösterilmiştir. Şekilden XRD analizi sonucu elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676), monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve monoklinik $CdTeO_3$ (01-077-1906) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre yapıda $CdWO_4$, $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazlarının kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.46 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.47'de verilmiştir.



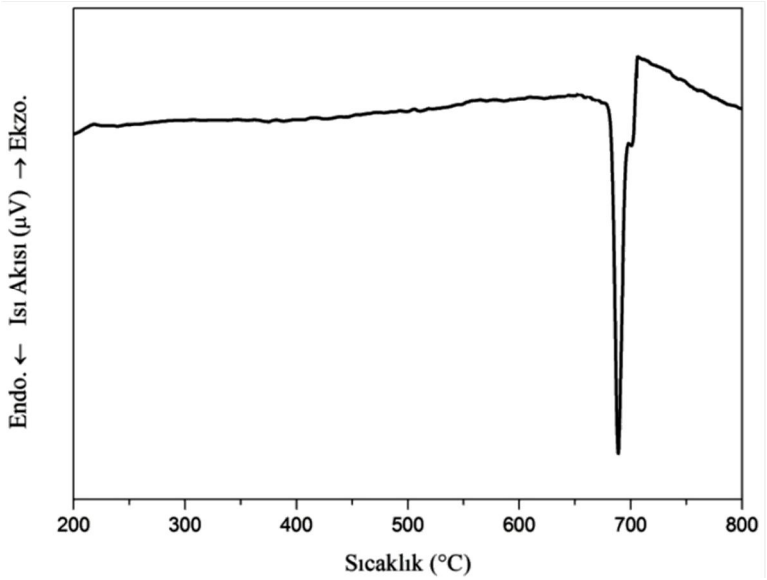
Şekil 4.47 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T55W5C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI.

Farklı büyütmeler için Şekil 4.47a ve 4.47b'de verilen ikincil elektron görüntüleri, genel yapının çubuk şeklinde kristalitlerden ve belli bir yönde yönlenmiş tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.47c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsüne göre yapıda herhangi bir ton farkı gözlemlenmemiştir. Bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre yüzeye dağılmış düzenli yönlenmiş tanelerin, WO_3'ce zengin ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu, çubuksu kristalitlerin ise TeO_2'ce zengin olduğu ve $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.12 0,50TeO_2-0,10WO_3-0,40CdO (T50W10C40) numunesi

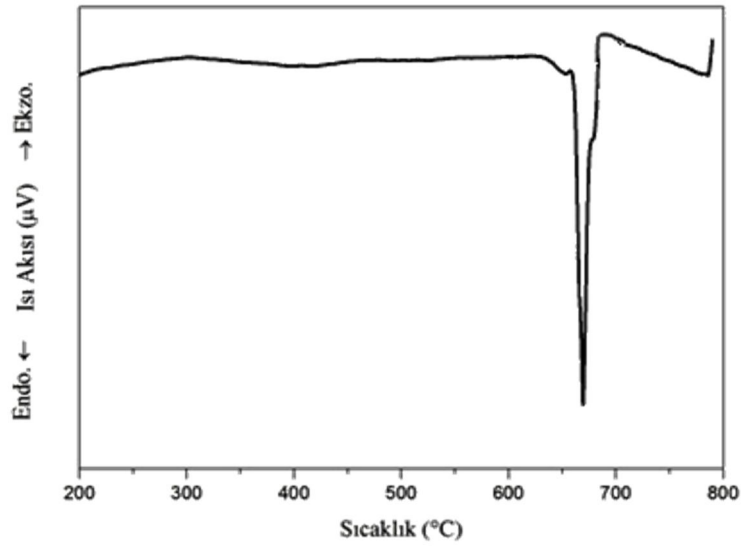
T50W10C40 numunesi uygulanan döküm koşullarında opak görünümde ve açık sarı renkte elde edilmiştir.

Döküm sonrası T50W10C40 numunesinin DTA analizi sonucu Şekil 4.48'de verilmiştir. Numunede bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen endotermik reaksiyona ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.48 : Döküm sonrası T50W10C40 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.49'da verilmiştir. Numunede bir endotermik pik belirlenmiş, elde edilen endotermik pike ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

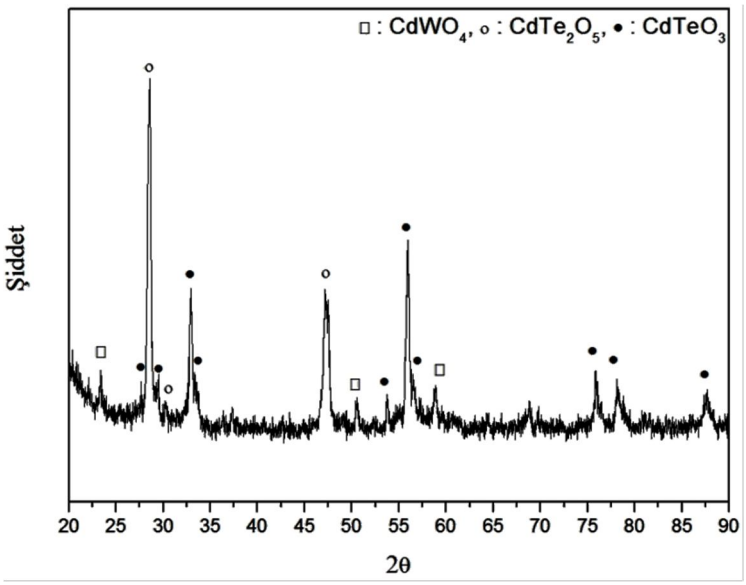


Şekil 4.49 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.12 : T50W10C40 numunesinin DTA sonuçları.

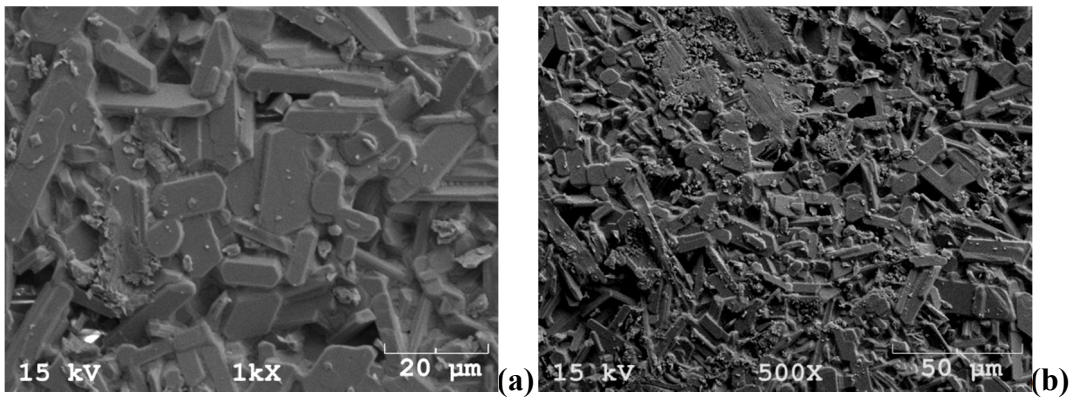
T50W10C40 (°C)	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	687 / 698
Isıl İşlem Sonrası	688 / 697

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.50 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.50'den elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676), monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve monoklinik $CdTeO_3$ (01-077-1906) fazlarına ait olduğu tespit edilmiş, yapıda $CdWO_4$, $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.51 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W10C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 500x BEI.

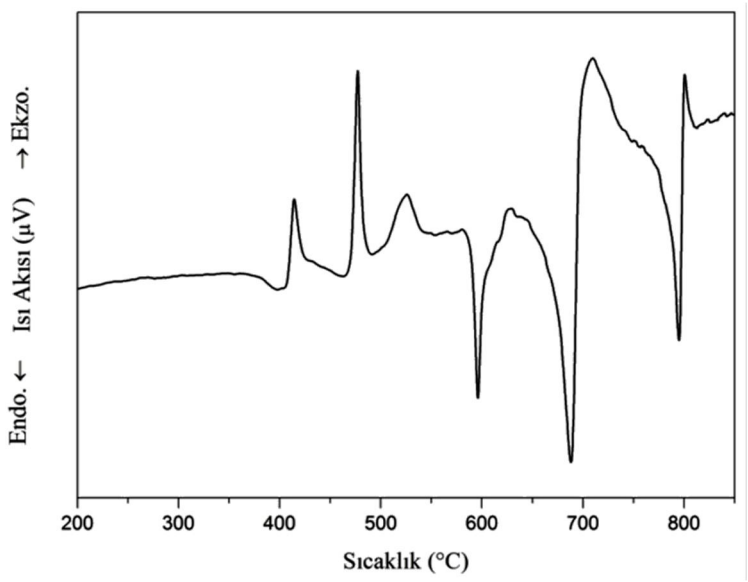
T50W10C40 numunesinin Şekil 4.51a'da verilen ikincil elektron görüntüsü, genel yapının çubuk şeklinde kristalitlerden ve aralarda dağılmış küçük tane şeklindeki kristalitlerden meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 4.51b'de verilen geri saçılmış elektron görüntüsüne göre yapıda herhangi bir ton farkı gözlemlenmemiştir. Alınan EDS sonuçlarına göre çubuksu kristalitlerin TeO_2'ce zengin olduğu ve $CdTe_2O_5$ ve

$CdTeO_3$ fazlarına ait olduğu, küçük tane şeklindeki kristalitlerin ise WO_3'ce zengin ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.13 0,50TeO_2-0,25WO_3-0,25CdO (T50W25C25) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında, T50W25C25 numunesi koyu sarı ve siyah renkte, opak görünümde elde edilmiştir.

Uygulanan DTA analizi sonucu döküm sonrası T50W25C25 numunesine ait elde edilen termogram Şekil 4.52'de verilmiştir. Üç ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon tespit edilen termogramda gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.



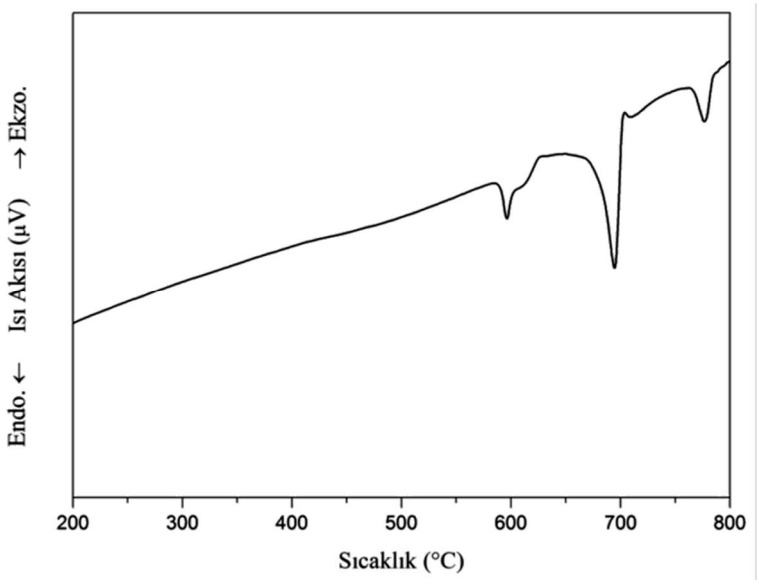
Şekil 4.52 : Döküm sonrası T50W25C25 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.13 : T50W25C25 numunesinin DTA sonuçları.

T50W25C25 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	
Döküm Sonrası	408 / 415	472 / 477	506 / 523	
Isıl İşlem Sonrası				
	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}	T_{mo4} / T_{mp4}
Döküm Sonrası	590 / 596	- / 615	666 / 688	- / 796
Isıl İşlem Sonrası	591 / 597	- / 613	671 / 695	766 / 776

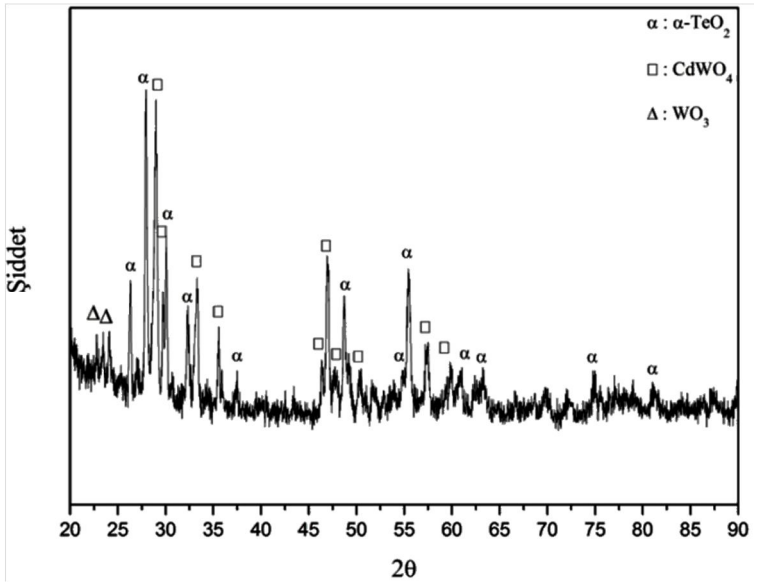
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin Şekil 4.53'te verilen DTA termogramından numunede dört endotermik pik olduğu belirlenmiş, piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.53 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin DTA sonucu.

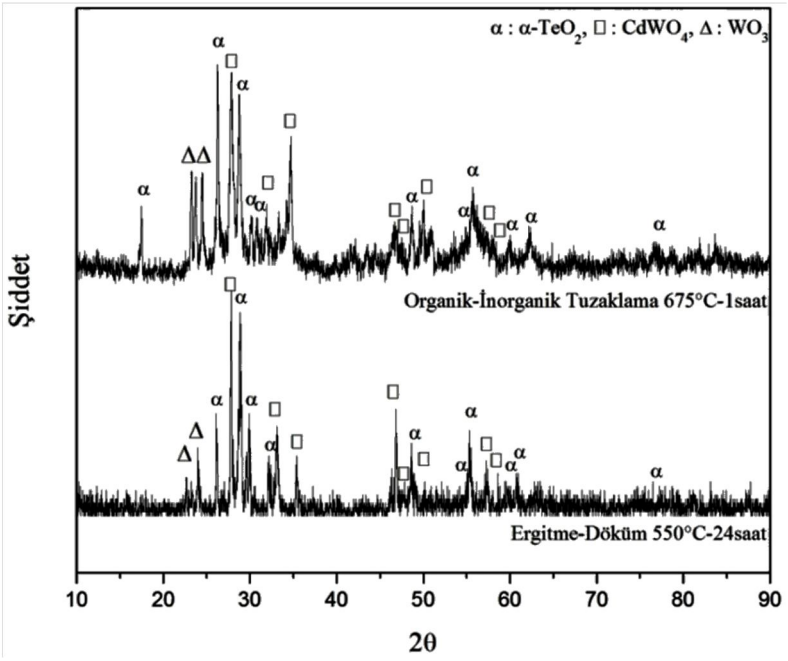
Isıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.54'te gösterilmiştir.



Şekil 4.54 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.54'ten elde edilen piklerin ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Yapıda gözlemlenen WO_3 fazının, ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu serbest halde kalan WO_3'ten kaynaklandığı düşünülmektedir.

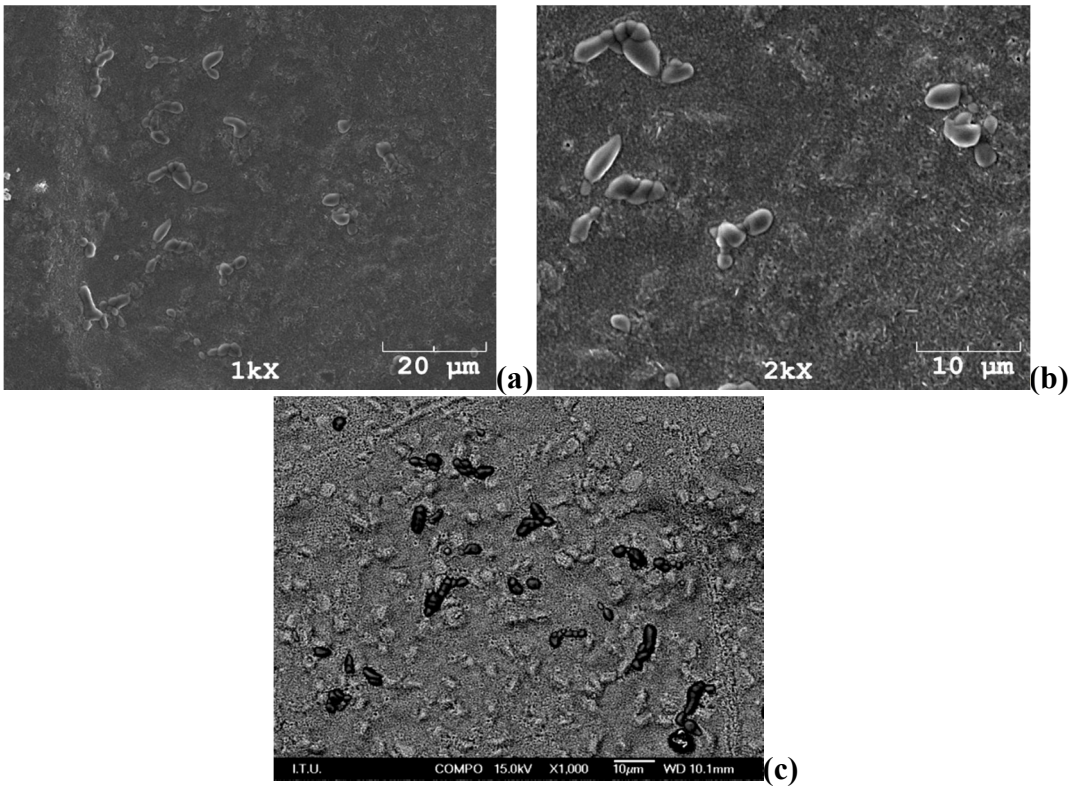
T85W10C5 numunesine benzer olarak T50W25C25 numunesi geleneksel ergitme döküm yönteminin yanı sıra organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile de sentezlenmiş ve iki farklı üretim tekniği ile üretilen numunenin faz dengeleri incelenmiştir. Bu amaçla, T50W25C25 numunesi organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlendikten sonra, numune ağırlık kaybının tamamlandığı 675 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutularak nihai oksit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.55'te organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile sentezlenen numunenin kalsinasyon işlemi sonrası uygulanan XRD analizi sonucu, geleneksel ergitme döküm tekniği ile elde edilen ve 24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin XRD sonucu ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.55 : Farklı yöntemlerle sentezlenmiş T50W25C25 numunesinin XRD analiz sonuçları.

Şekil 4.55'te görüldüğü üzere organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ve geleneksel ergitme döküm tekniği ile sentezlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarının birbirine benzer oldukları ve her iki yöntem sonucunda da yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve ortorombik WO_3 (20-1324) fazlarının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, iki farklı yöntemle sentezlenen numunelerden elde edilen sonuçların birbirini tekrarlar nitelikte olması, geleneksel ergitme döküm yönteminin bu çalışma için uygun numune hazırlama tekniği olduğunu doğrulamıştır.

Farklı büyütmeler için Şekil 4.56a ve 4.56b'de ikincil elektron görüntüleri verilen ısıl işlemli T50W25C25 numunesinde, genel yapının küçük tane şeklindeki kristalitlerden ve yüzeye dağılmış yaklaşık 5 μm boyutundaki kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.56c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre yüzeye dağılmış koyu renkli tane şeklindeki kristalitlerin, T60W20C20 numunesinde olduğu gibi, TeO_2'ce zengin ve α-TeO_2 fazına ait, açık renkli küçük kristalitlerin ise WO_3'ce zengin ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

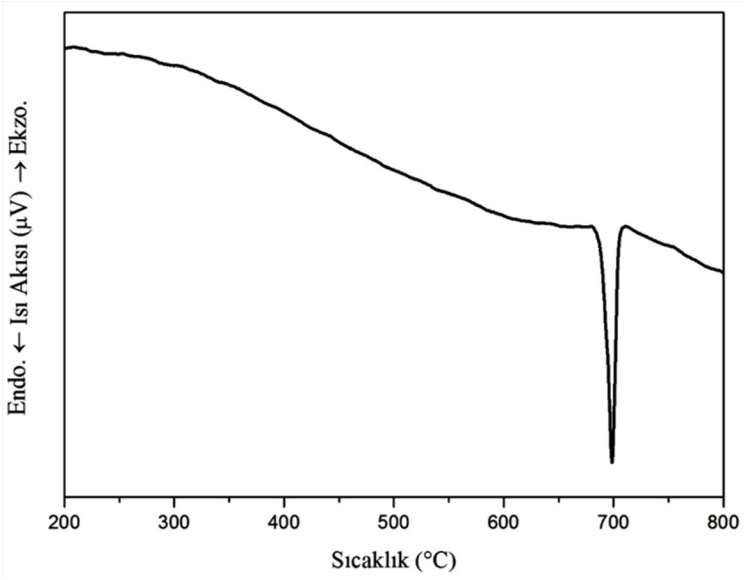


Şekil 4.56 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W25C25 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 5000x BEI.

4.1.14 0,45TeO_2-0,10WO_3-0,45CdO (T45W10C45) numunesi

800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T45W10C45 numunesi açık sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T45W10C45 numunesinin ısıl analizi sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 4.57'de verilmiştir. Numunede gözlemlenen endotermik reaksiyona ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.

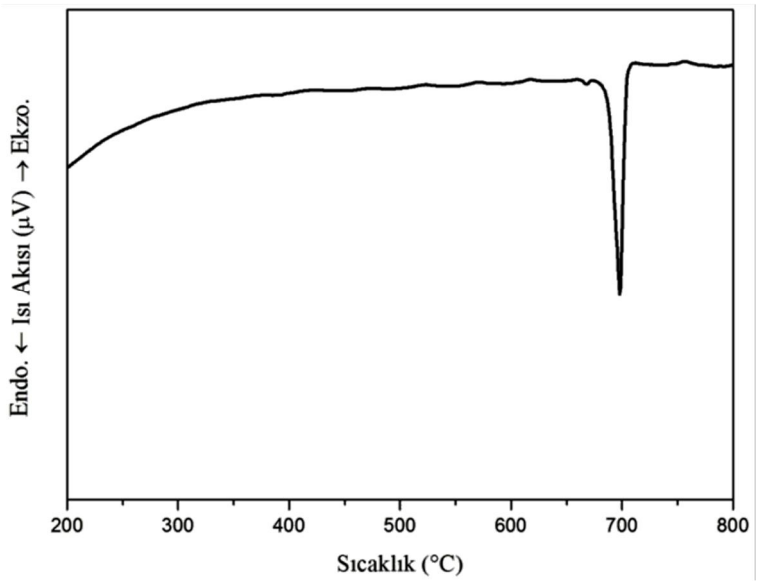


Şekil 4.57 : Döküm sonrası T45W10C45 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.14 : T45W10C45 numunesinin DTA sonuçları.

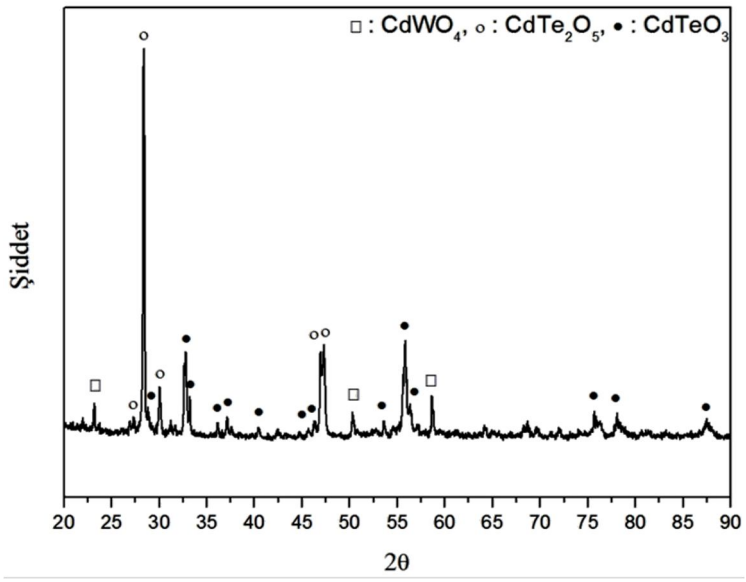
T45W10C45 (°C)	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	686 / 699
Isıl İşlem Sonrası	687 / 698

550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.58'de verilmiş, numunede bir endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik pike ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.



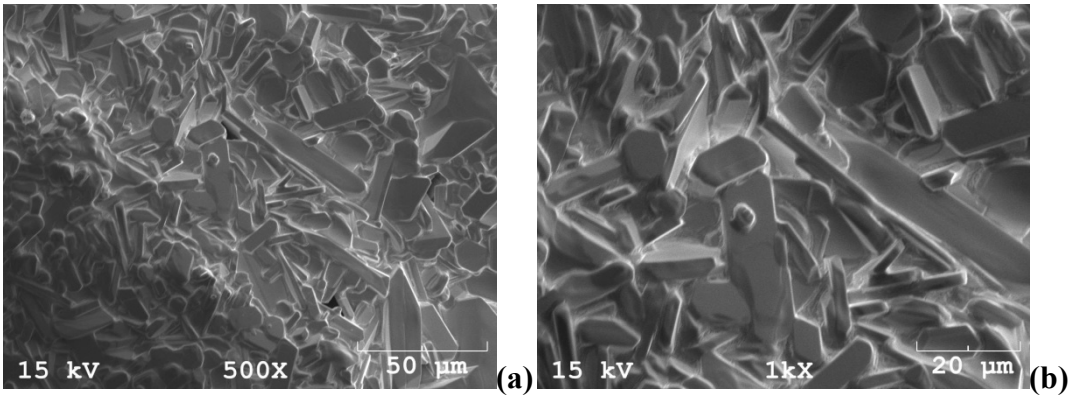
Şekil 4.58 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676), monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve monoklinik $CdTeO_3$ (01-077-1906) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.59). Bu durum yapıda $CdWO_4$, $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlemli T45W10C45 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.60'da verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 4.60 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T45W10C45 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b)1000x SEI.

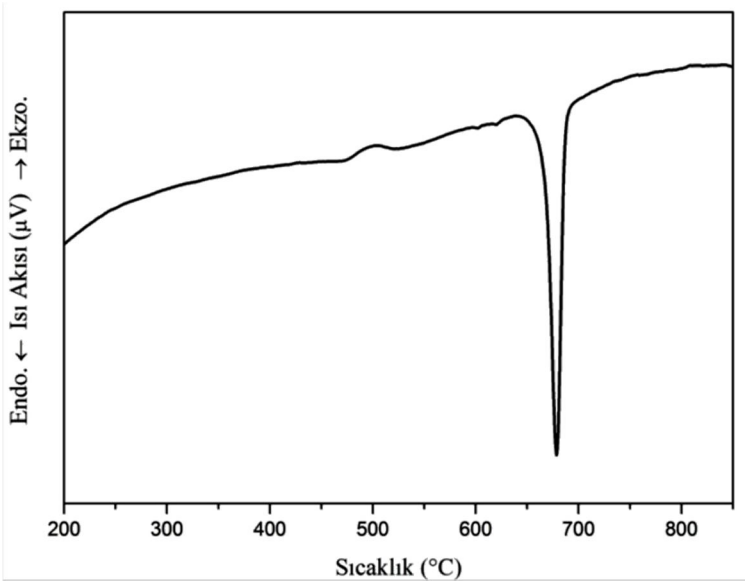
Farklı büyütmeler için ikincil elektron görüntüleri Şekil 4.60a ve Şekil 4.60b'de verilen ısıl işlemli T45W10C45 numunesinin, T50W10C40 numunesiyle benzerlik gösterdiği saptanmış, genel yapının çubuk şeklinde kristalitlerden ve köşeli tane

şeklinde kristalitlerden meydana geldiği belirlenmiştir. Alınan EDS sonuçlarına göre çubuk şeklindeki kristalitlerin TeO_2'ce zengin olduğu ve $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazlarına ait olduğu, küçük tane şeklindeki kristalitlerin ise WO_3'ce zengin olduğu ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.15 0,40TeO_2-0,20WO_3-0,40CdO (T40W20C40) numunesi

T40W20C20 numunesi döküm sonrası açık sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T40W20C20 numunesine uygulanan DTA sonucu Şekil 4.61'de verilmiş, numunede bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.

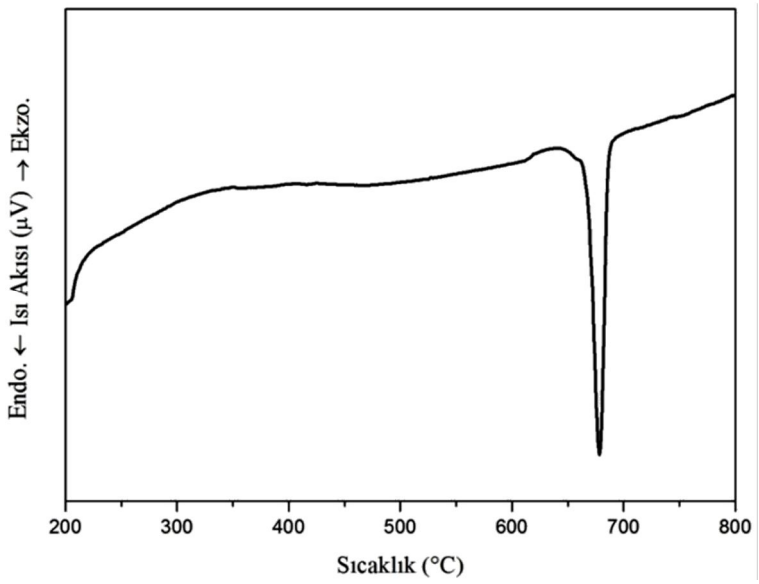


Şekil 4.61 : Döküm sonrası T40W20C40 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.15 : T40W20C40 numunesinin DTA sonuçları.

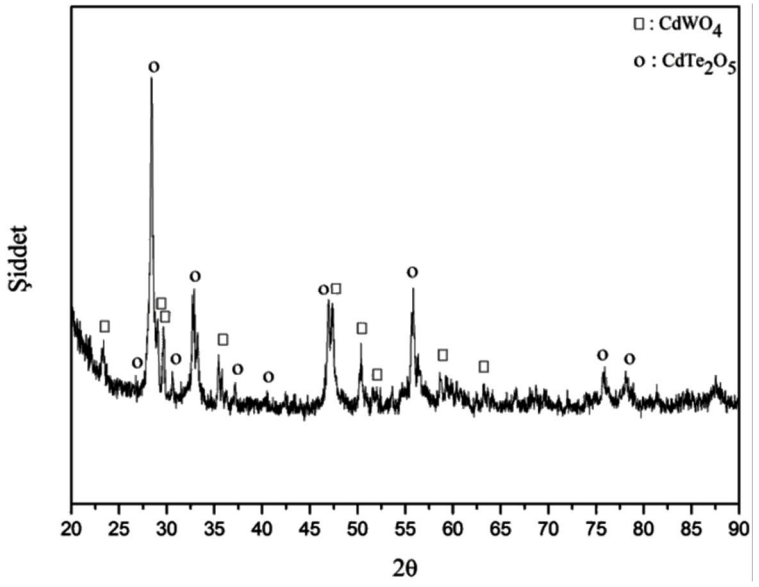
T40W20C40 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	476 / 501	663 / 678
Isıl İşlem Sonrası		664 / 678

550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.62'de verilmiştir. Isıl analiz sonucu elde edilen endotermik pike ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.



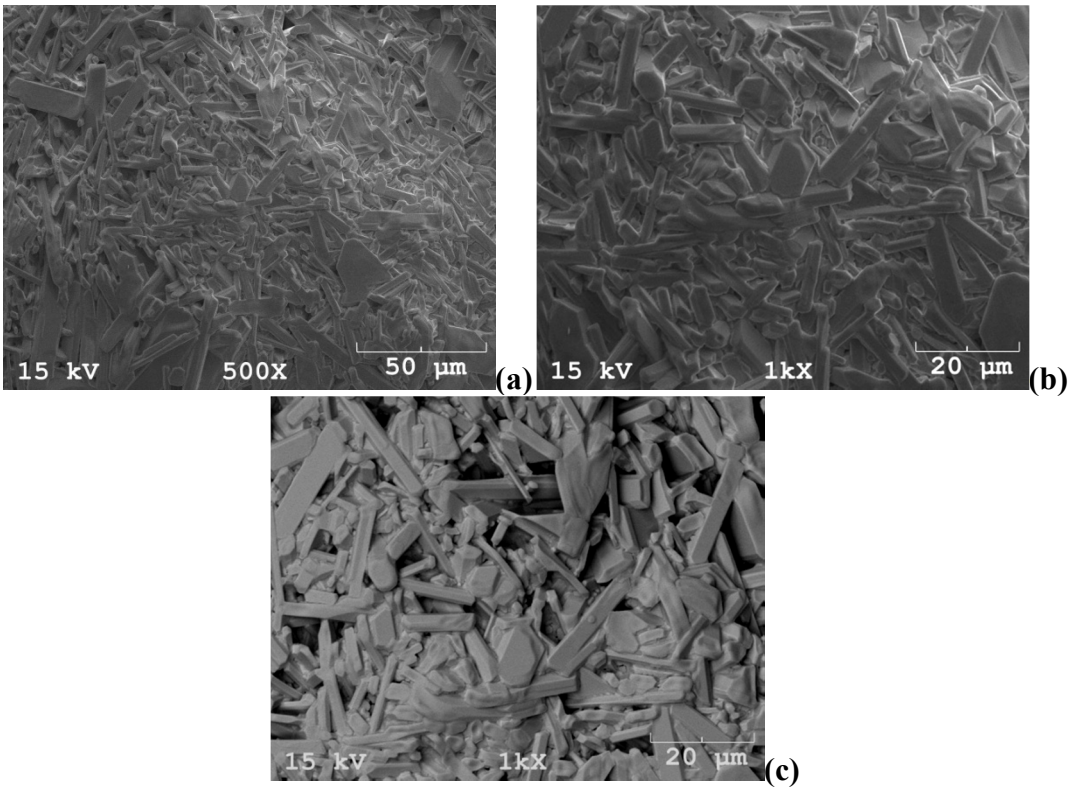
Şekil 4.62 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin faz karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.63'te gösterilmiştir.



Şekil 4.63 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.63'ten ısıl işlem uygulanmış numunenin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



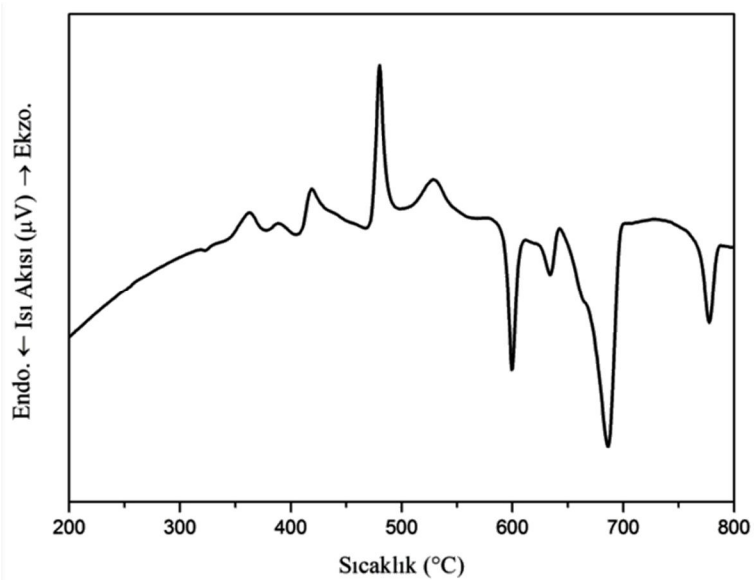
Şekil 4.64 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI.

Farklı büyütmeler için Şekil 4.64a ve Şekil 4.64b'de ikincil elektron görüntüleri verilen ısıl işlemli T40W20C40 numunesinde, genel yapının ince çubuk şeklinde kristaliterden oluştuğu ve aralarda köşeli tane şeklindeki kristalitlerin bulunduğu görülmektedir. Şekil 4.64c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsünden herhangi bir ton farkı tespit edilmemiş, bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre aralarda dağılmış tanelerin, WO_3'ce zengin ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu, çubuk şeklindeki kristalitlerin ise TeO_2'ce zengin olduğu ve $CdTe_2O_5$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.1.16 0,40TeO_2-0,30WO_3-0,30CdO (T40W30C30) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T40W30C30 numunesi siyah ve koyu sarı renkte, opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T40W30C30 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucunda elde edilen termogram Şekil 4.65'te verilmiştir. Numunede altı ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Bu reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

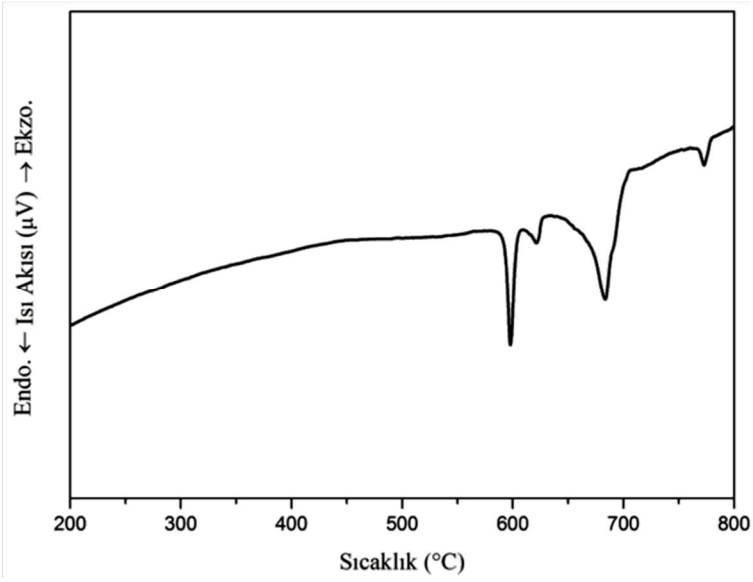


Şekil 4.65 : Döküm sonrası T40W30C30 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.16 : T40W30C30 numunesinin DTA sonuçları.

T40W30C30 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}	T_{c5} / T_{p5}
Döküm Sonrası	347 / 364	381 / 389	410 / 419	473 / 480	508 / 531
Isıl İşlem Sonrası					
	T_{c6} / T_{p6}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}	T_{mo4} / T_{mp4}
Döküm Sonrası	587 / 599	587 / 599	625 / 634	- / 687	- / 778
Isıl İşlem Sonrası		591 / 598	- / 621	- / 683	767 / 773

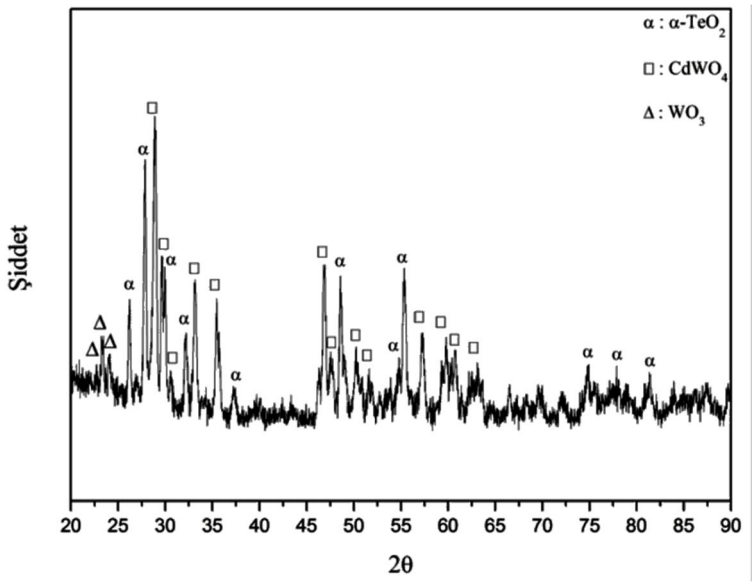
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



Şekil 4.66 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin DTA sonucu.

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.66'da verilmiştir. Numunede herhangi bir kristalizasyon gözlemlenmemiş, dört endotermik pik

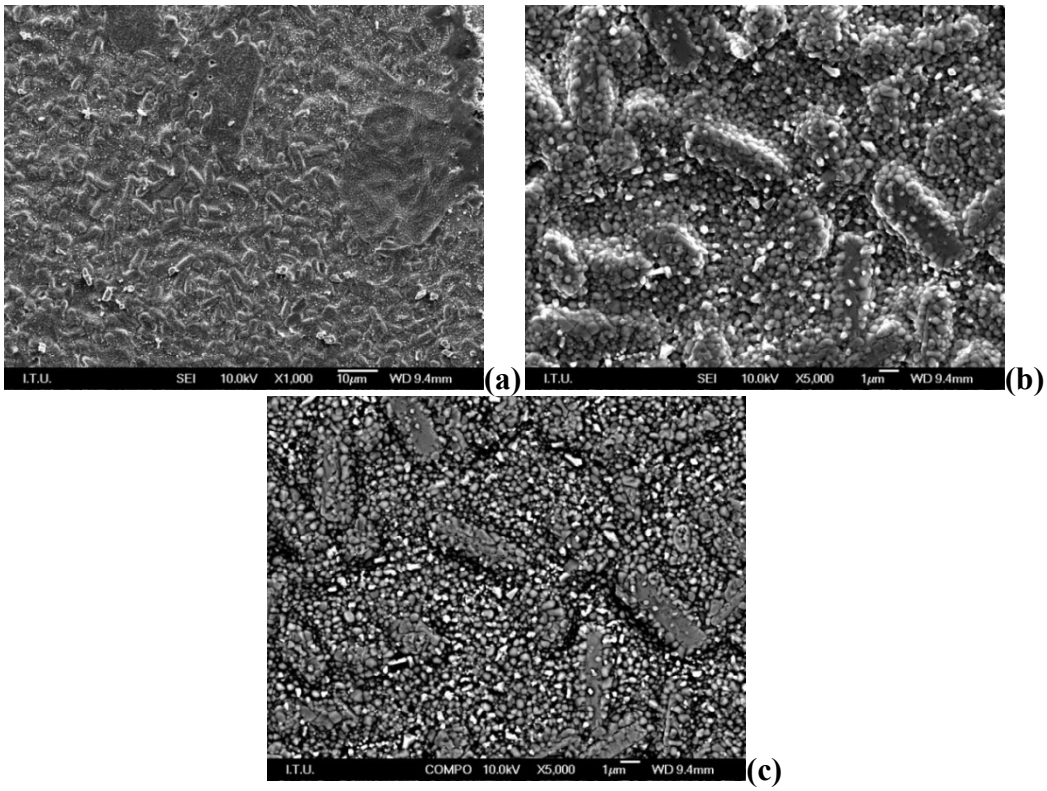
belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.67 : 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin ortorombik WO_3 (20-1324), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.67). Yapıda gözlemlenen WO_3 fazının, ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu serbest halde kalan WO_3'ten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı büyütmeler için Şekil 4.68a ve Şekil 4.68b'de ikincil elektron görüntüleri verilen T40W30C30 numunesinde, genel yapının küçük tanelerden ve köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.68c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre yüzeye dağılmış TeO_2'ce zengin koyu renkli küçük tanelerin α-TeO_2 fazına, ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu serbest halde kalan WO_3'ten geldiği düşünülen WO_3'ce zengin açık renkli küçük kristalitlerin WO_3 fazına ve köşeli kristalitlerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

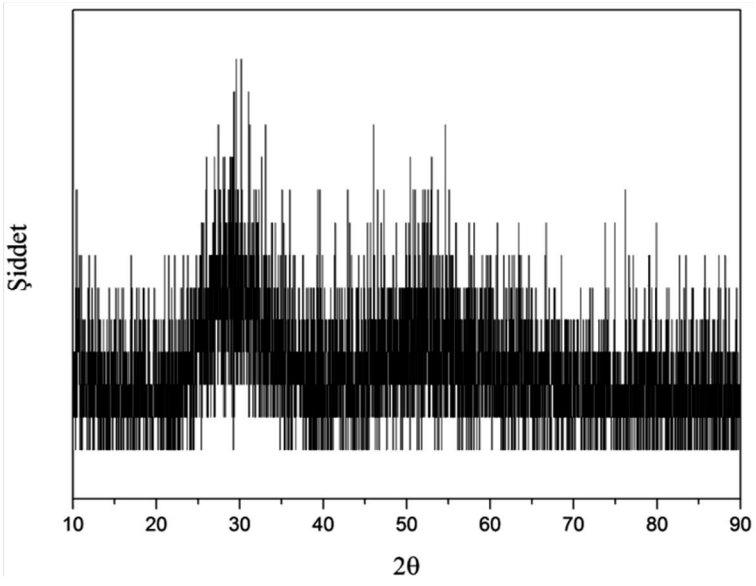


Şekil 4.68 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W30C30 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 5000x BEI.

4.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 Sistemi

4.2.1 0,90TeO_2-0,05WO_3-0,05B_2O_3 (T90W5B5) numunesi

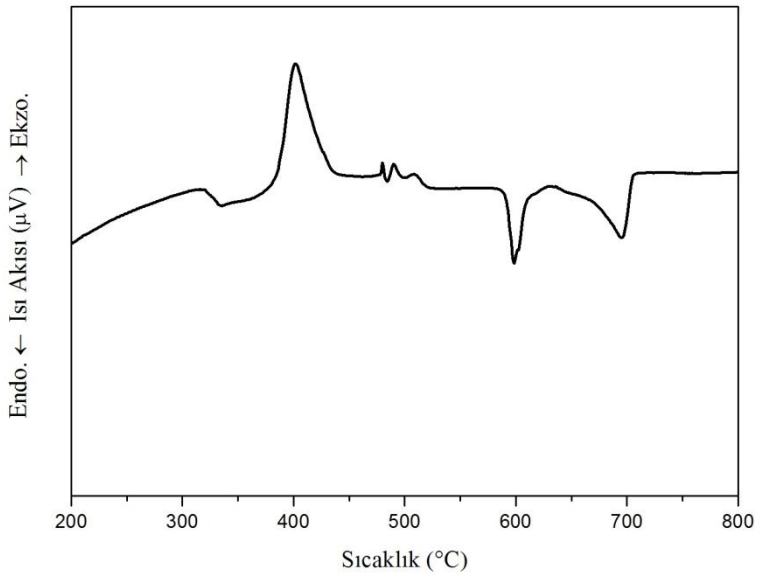
T90W5B5 numunesi uygulanan döküm koşullarında sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.



Şekil 4.69 : Döküm sonrası T90W5B5 numunesinin XRD sonucu.

Döküm sonrası T90W5B5 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekil 4.69'da T90W5B5 numunesi için verilen döküm sonrası XRD sonucu, camlaşma davranışlarının ve cam özelliklerinin incelendiği Bölüm 5'te tüm cam numuneler için verilmiştir.

Döküm sonrası T90W5B5 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.70'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra dört ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



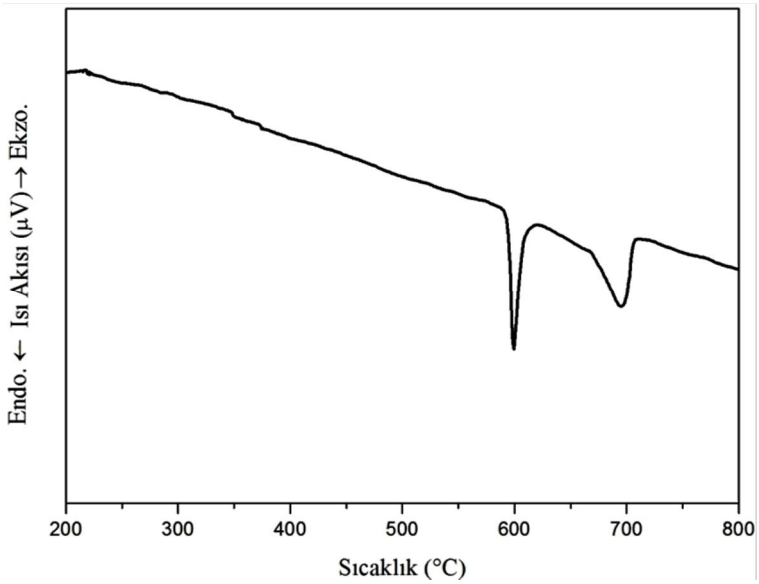
Şekil 4.70 : Döküm sonrası T90W5B5 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.71'de verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, numunede kristalizasyonu temsil eden herhangi bir ekzotermik pike rastlanılmamış, iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 : T90W5B5 numunesinin DTA sonuçları.

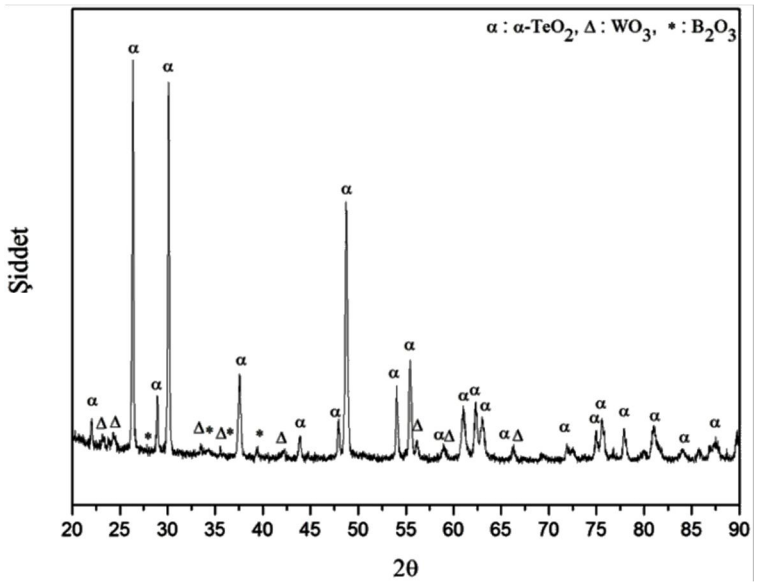
T90W5B5 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}
Döküm Sonrası	320	385 / 401	- / 480	- / 490	- / 510
Isıl İşlem Sonrası					
	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}			
Döküm Sonrası	590 / 599	- / 695			
Isıl İşlem Sonrası	592 / 600	- / 694			

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



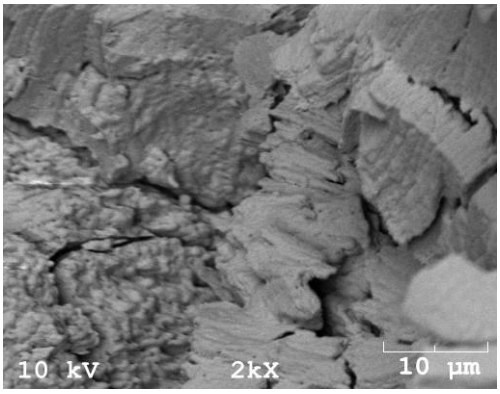
Şekil 4.71 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla, ısıl işlem uygulanmış ve ısıl dengeye ulaştırılmış T90W5B5 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.72 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.73'te verilmiştir.



Şekil 4.73 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T90W5B5 numunesinin 2000x BEI/SEM görüntüsü.

T90W5B5 numunesine ait geri saçılmış elektron görüntüsünden, genel yapının ince çubuksu kristalitlerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.73). Geri saçılmış elektron görüntüsünde herhangi bir ton farkı gözlemlenmemiş, XRD analizleri ile tespit edildiği üzere α-TeO_2 fazının çubuksu kristalitler halinde genel yapıyı oluşturduğu, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının ise yapıda dağılmış olarak bulunduğu belirlenmiştir.

4.2.2 0,80TeO_2-0,05WO_3-0,15B_2O_3 (T80W5B15) numunesi

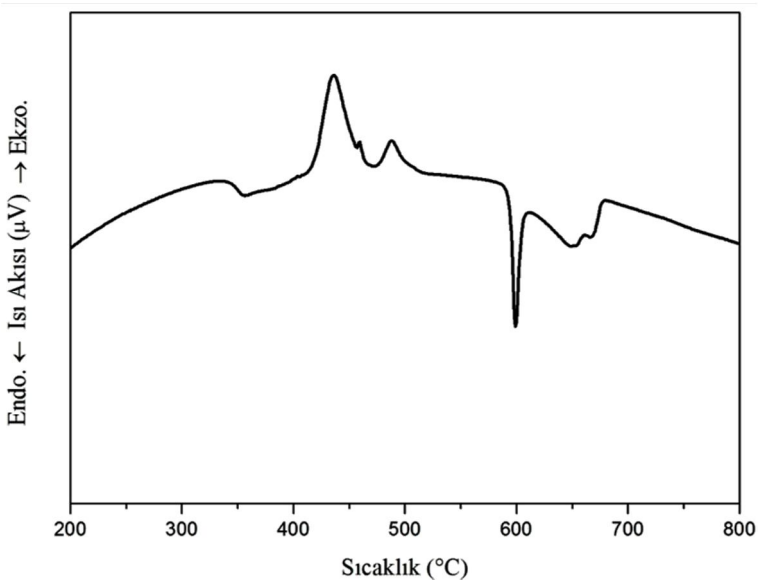
T80W5B15 numunesi uygulanan döküm koşullarında sarı renkte ve camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T80W5B15 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.74'te verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. DTA termogramında gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 : T80W5B15 numunesinin DTA sonuçları.

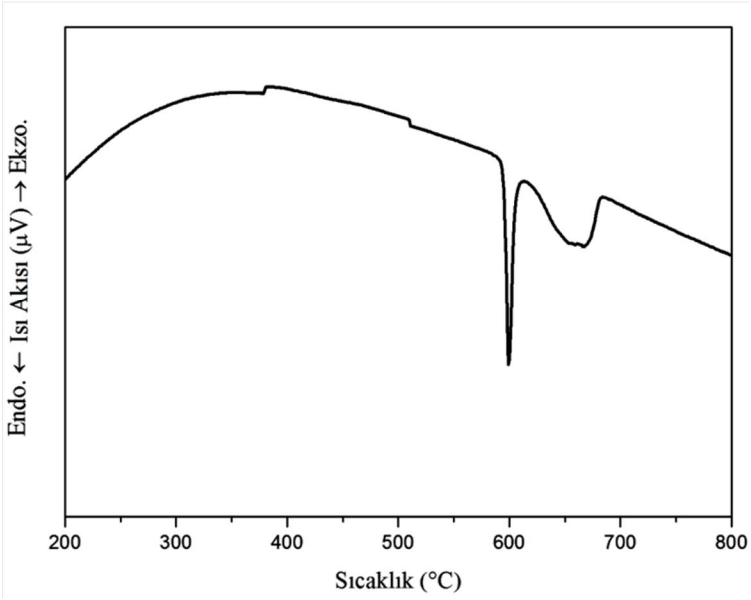
T80W5B15 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	338	416 / 436	- / 459	479 / 488	593 / 599	- / 651
Isıl İşlem Sonrası					594 / 599	- / 653

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



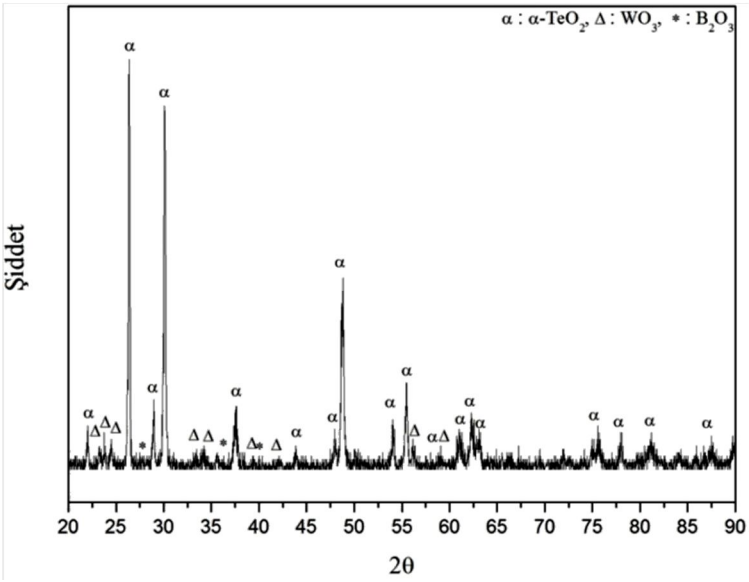
Şekil 4.74 : Döküm sonrası T80W5B15 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.75'te verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.



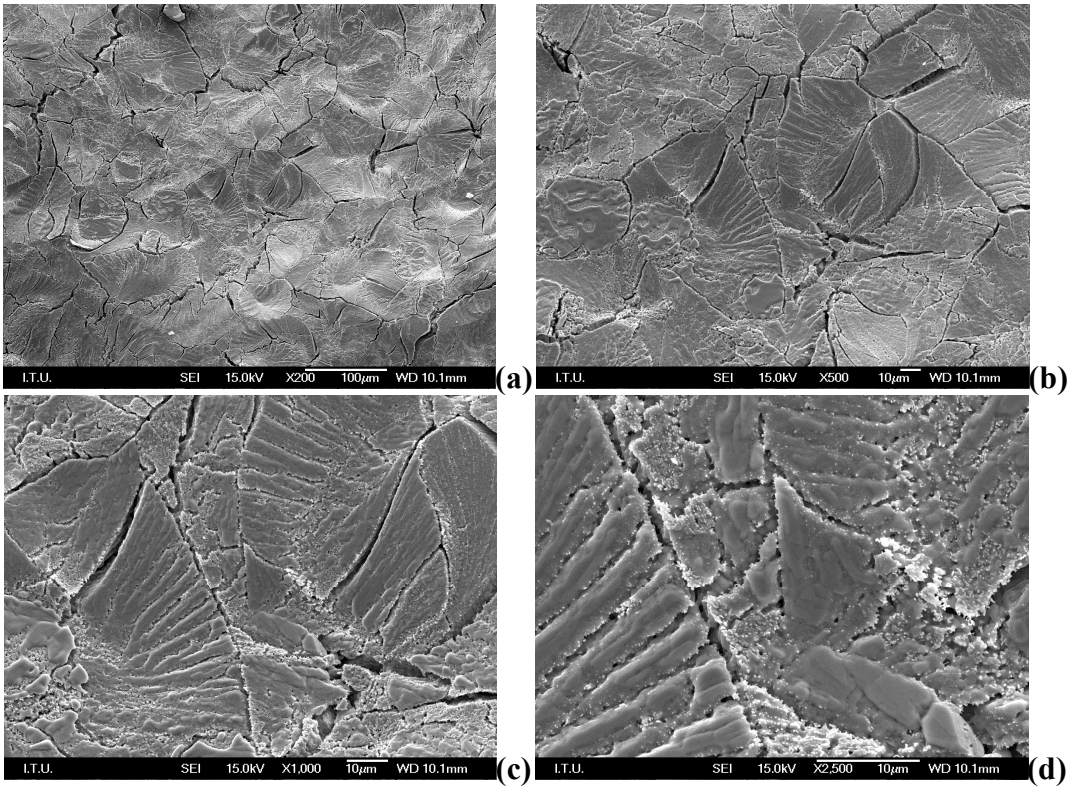
Şekil 4.75 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazların karakterizasyonu amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.76'da gösterilmiştir.



Şekil 4.76 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.76'dan ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

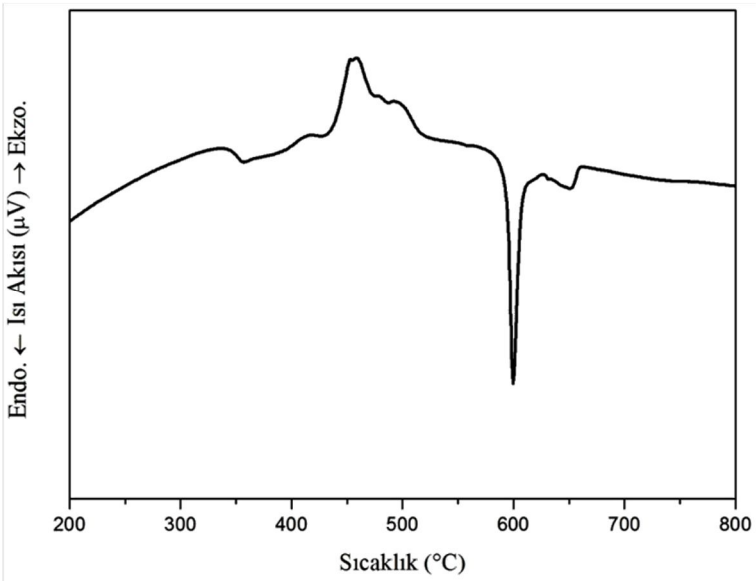


Şekil 4.77 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 500x SEI, c) 1000x SEI, d) 2500x SEI.

Isıl işlem uygulanmış T80W5B15 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu sonucu Şekil 4.77'de verilen ikincil elektron görüntülerinden, genel yapının tane sınırları tam olarak belirli olmayan farklı yönlenmelere sahip koyu renkli kristalitlerden oluştuğu, daha açık renkli küçük kristalitlerin ise ana yapı boyunca dağılmış olduğu görülmektedir. XRD ve EDS sonuçları dikkate alındığında koyu renkli kristalitlerin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarına ait olup genel yapıyı oluşturduğu, açık renkli küçük kristalitlerin ise WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.3 0,80TeO_2-0,10WO_3-0,10B_2O_3 (T80W10B10) numunesi

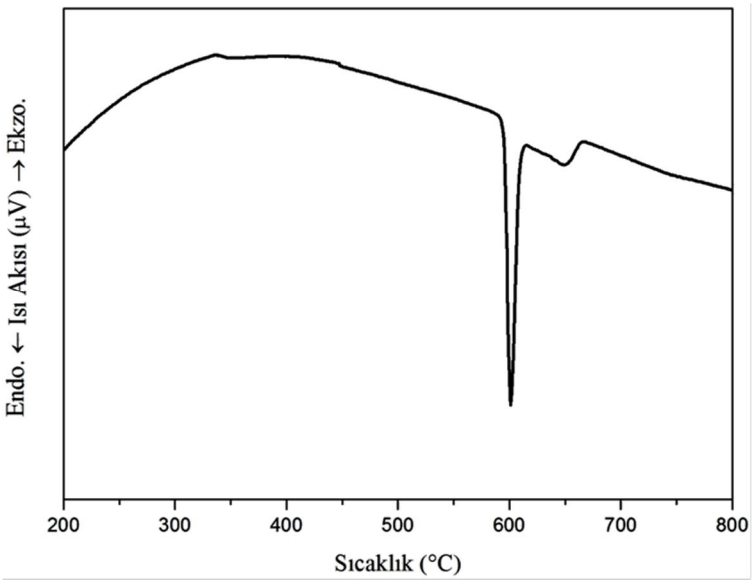
T80W10B10 numunesi uygulanan döküm koşullarında açık sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.



Şekil 4.78 : Döküm sonrası T80W10B10 numunesinin DTA sonucu.

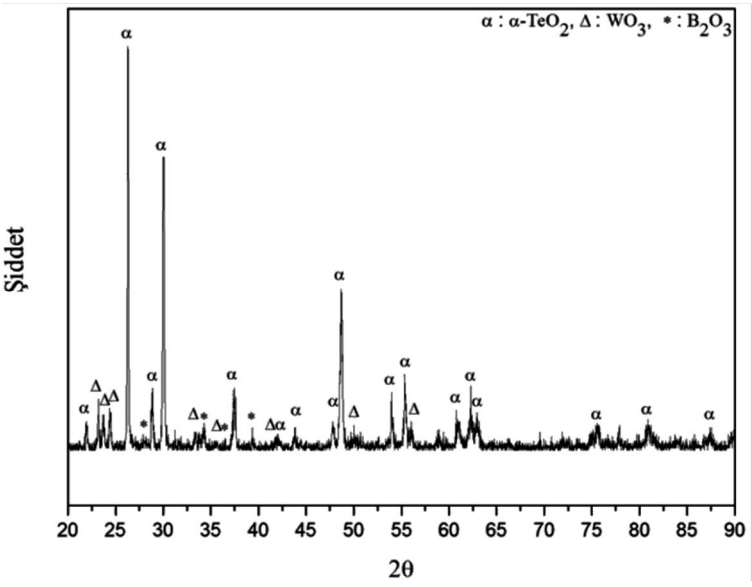
Döküm sonrası T80W10B10 numunesinin ısıl incelemesi sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 4.78'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile birlikte dört ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. DTA analizi sonucu tespit edilen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.79'da verilmiştir. Numunede ekzotermik pike rastlanılmamış, iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.79 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.80'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



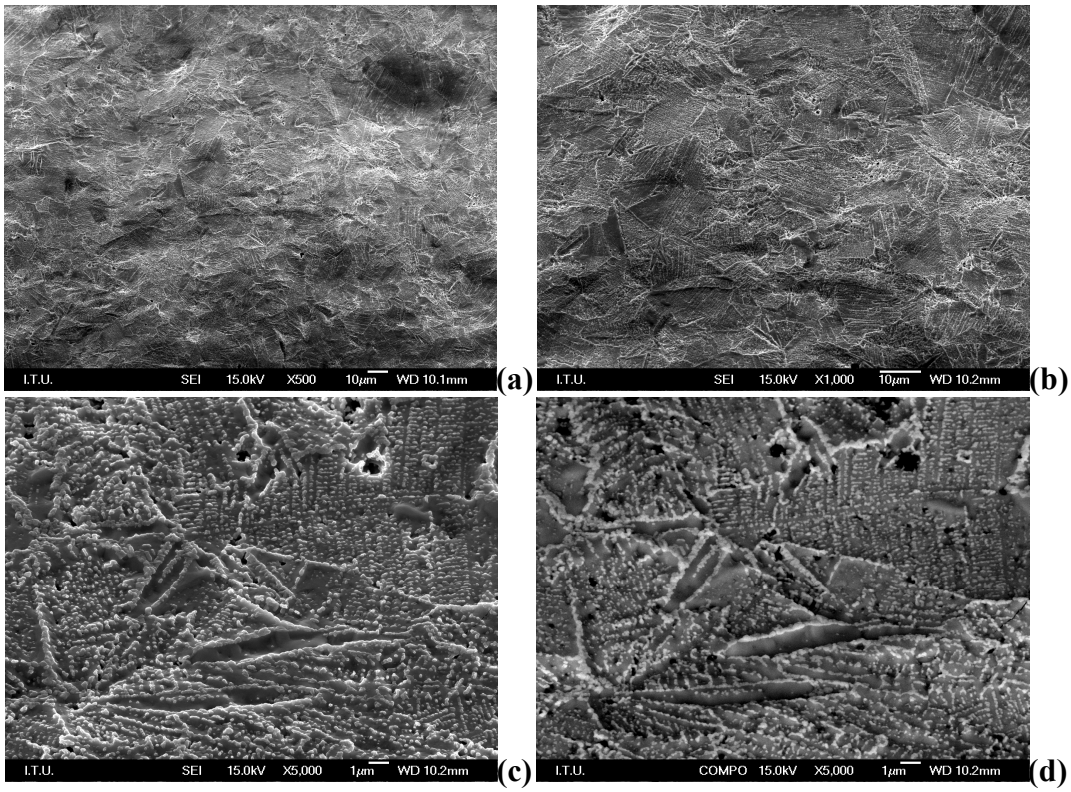
Şekil 4.80 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin XRD sonucu.

Çizelge 4.19 : T80W10B10 numunesinin DTA sonuçları.

T80W10B10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	340	437 / 453	- / 459	- / 479	- / 492	591 / 600	- / 651
Isıl İşlem Sonrası						595 / 601	- / 648

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Isıl işlemli T80W10B10 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.81'de verilmiştir.



Şekil 4.81 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 5000x SEI, d) 5000x BEI.

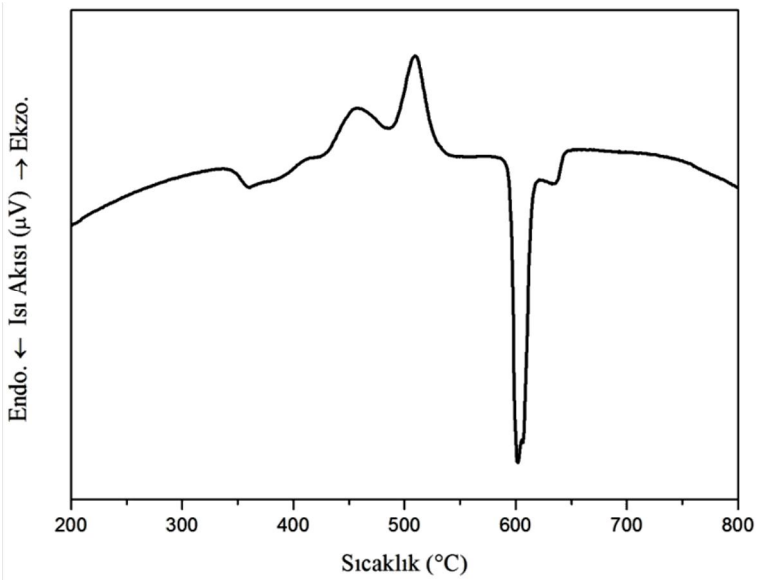
Farklı büyütmeler için ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.81'de verilen T80W10B10 numunesinde, tane şeklindeki kristalitlerin genel yapıyı oluşturduğu ve tane sınırları boyunca küçük beyaz renkli kristalitlerin çökeldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.81d'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre genel matrisi oluşturan TeO_2'ce zengin tane şeklindeki kristalitlerin (%Te at. 89,77, %W at. 10,23) α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Tane sınırlarından alınan EDS analizleri ise WO_3 miktarının tane sınırları boyunca tanelere göre üç kat daha fazla olduğunu (%Te at. 71,79, %W at. 28,21) göstermiştir. Buna göre tane sınırlarındaki beyaz küçük kristalitlerin WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Bor ise düşük atom numarası nedeni ile EDS

analizleri sonucu tespit edilememiş ancak XRD sonuçları dikkate alındığında B_2O_3 fazının genel matris boyunca dağılmış olduğu belirlenmiştir.

4.2.4 0,80TeO_2-0,15WO_3-0,05B_2O_3 (T80W15B5) numunesi

750 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra su verilen T80W15B5 numunesi açık sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T80W15B5 numunesinin ısıl analizi sonucu elde edilen DTA termogramından numunede cam geçiş reaksiyonu, iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir (Şekil 4.82). Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.



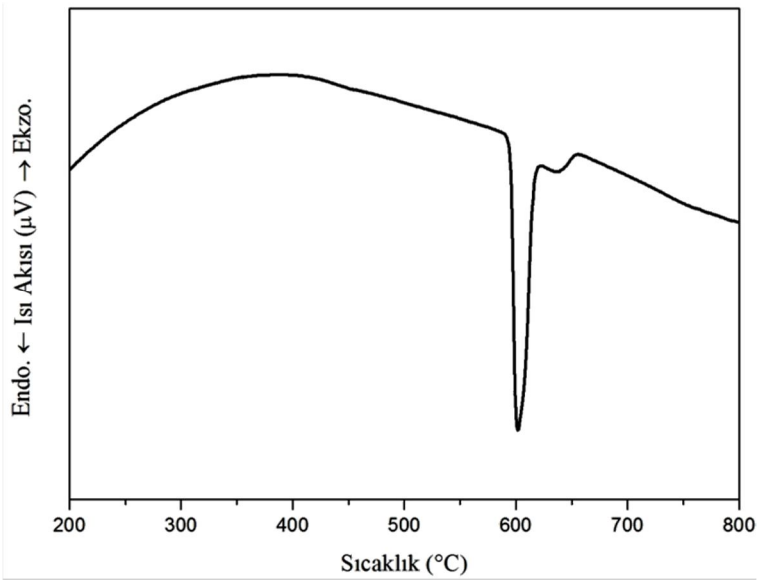
Şekil 4.82 : Döküm sonrası T80W15B5 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.83'te verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiş ve bu piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

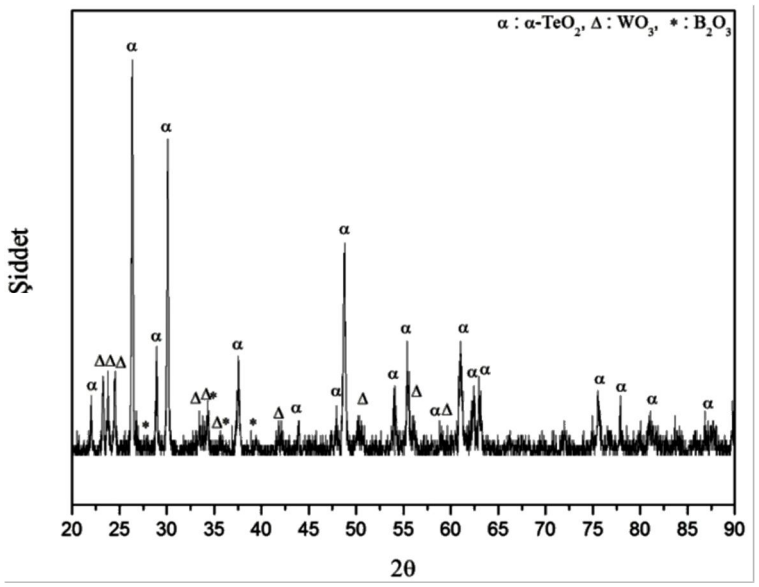
Çizelge 4.20 : T80W15B5 numunesinin DTA sonuçları.

T80W15B5 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	342	431 / 457	- / 510	594 / 602	- / 635
Isıl İşlem Sonrası				594 / 602	- / 638

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



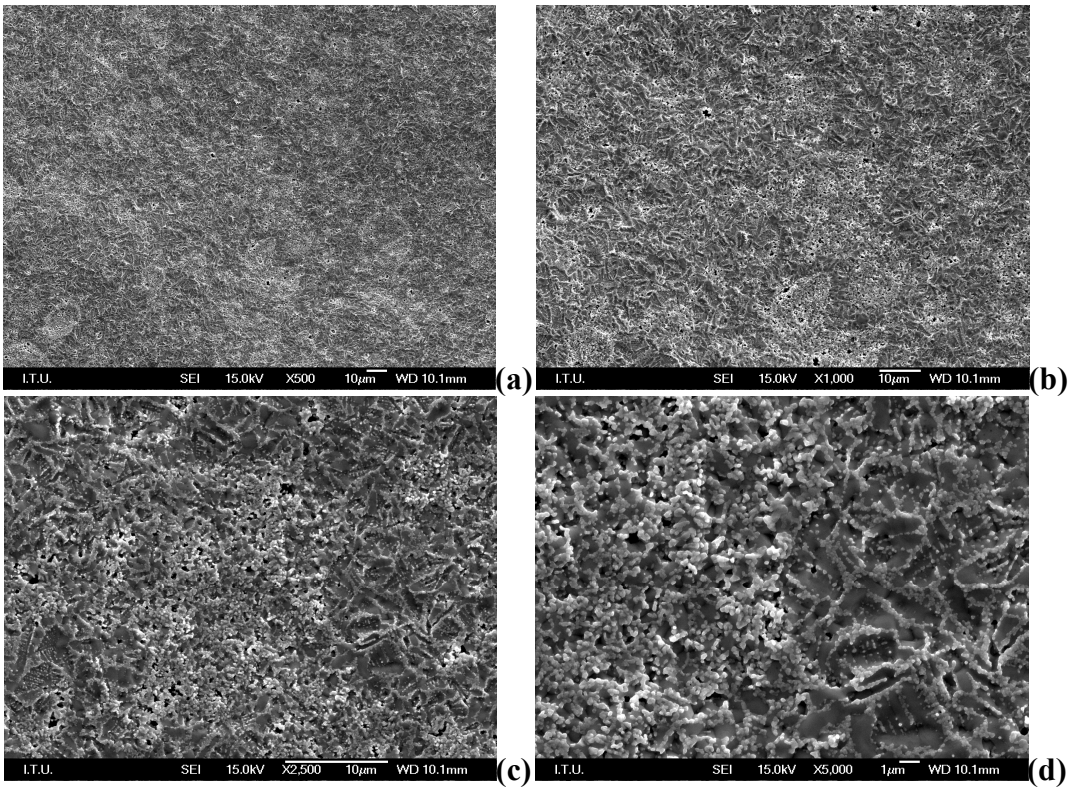
Şekil 4.83 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin DTA sonucu.



Şekil 4.84 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin Şekil 4.84'te verilen XRD analizi sonucundan yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarının olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda ısıl denge halinde yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.85'te verilmiştir.



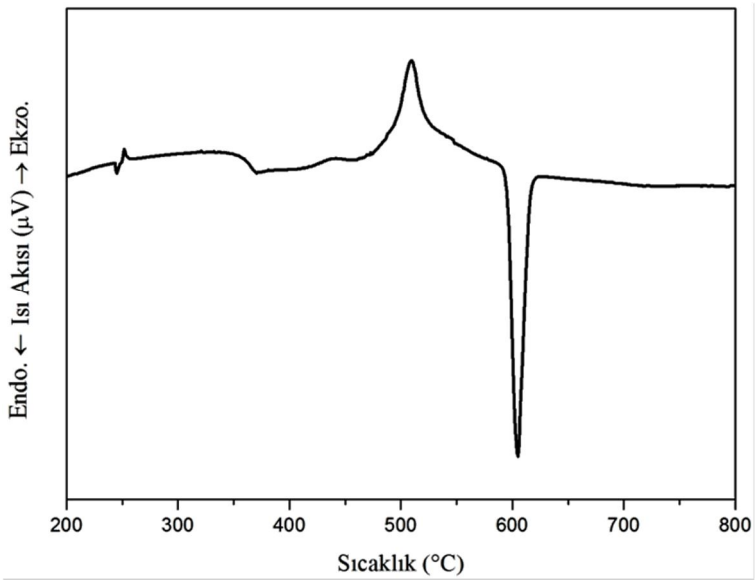
Şekil 4.85 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 2500x SEI, d) 5000x SEI.

İkincil elektron görüntüleri şekilde verilen ısıl işlem uygulanmış T80W15B5 numunesi için genel yapının koyu renkli tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve bu tanelerin üzerinde gelişigüzel dağılmış küçük açık renkli kristalitlerin çökeldiği tespit edilmiştir. SEM görüntüleri ve XRD sonuçları dikkate alındığında koyu renkli kristalitlerin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarına ait olduğu ve genel yapıyı oluşturduğu, açık renkli küçük kristalitlerin ise WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.5 0,70TeO_2-0,15WO_3-0,15B_2O_3 (T70W15B15) numunesi

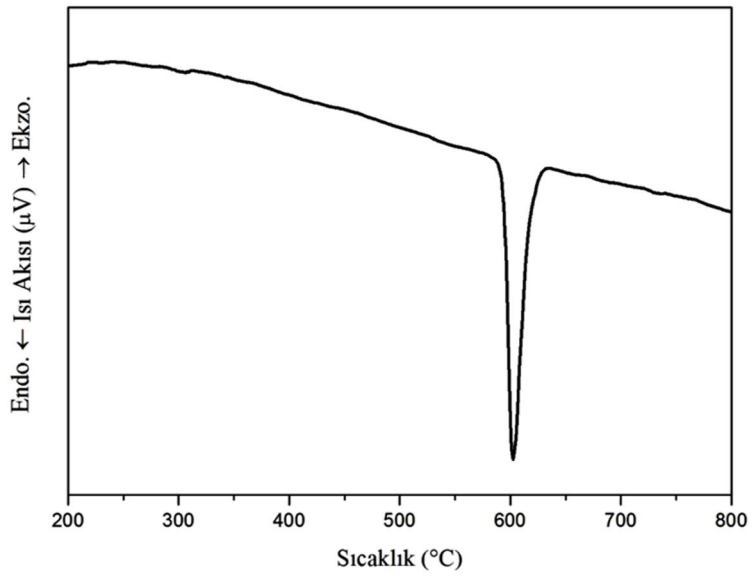
Uygulanan döküm koşullarında T70W15B15 numunesi açık sarı renkte ve camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T70W15B15 numunesinin DTA analizi sonucu Şekil 4.86'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve gözlemlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.86 : Döküm sonrası T70W15B15 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.87'de verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu bir endotermik pik belirlenmiş ve elde edilen pike ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.



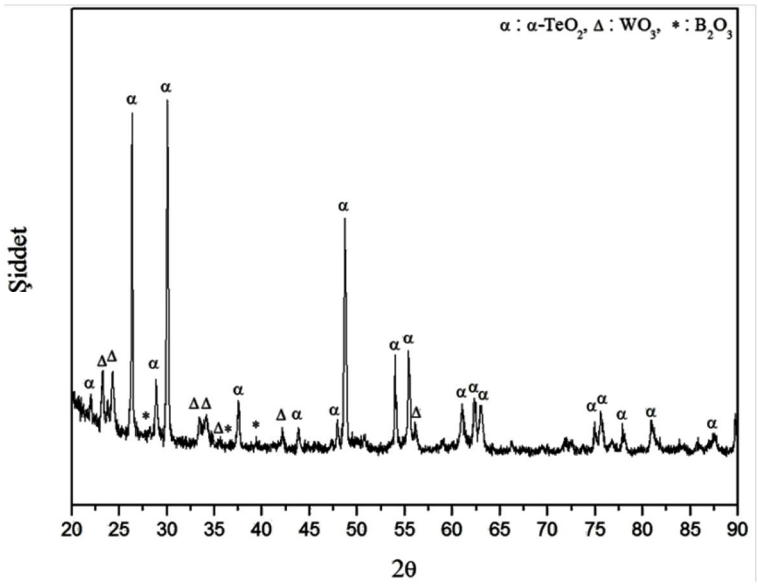
Şekil 4.87 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.21 : T70W15B15 numunesinin DTA sonuçları.

T70W15B15 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	353	487 / 510	595 / 605
Isıl İşlem Sonrası			593 / 602

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

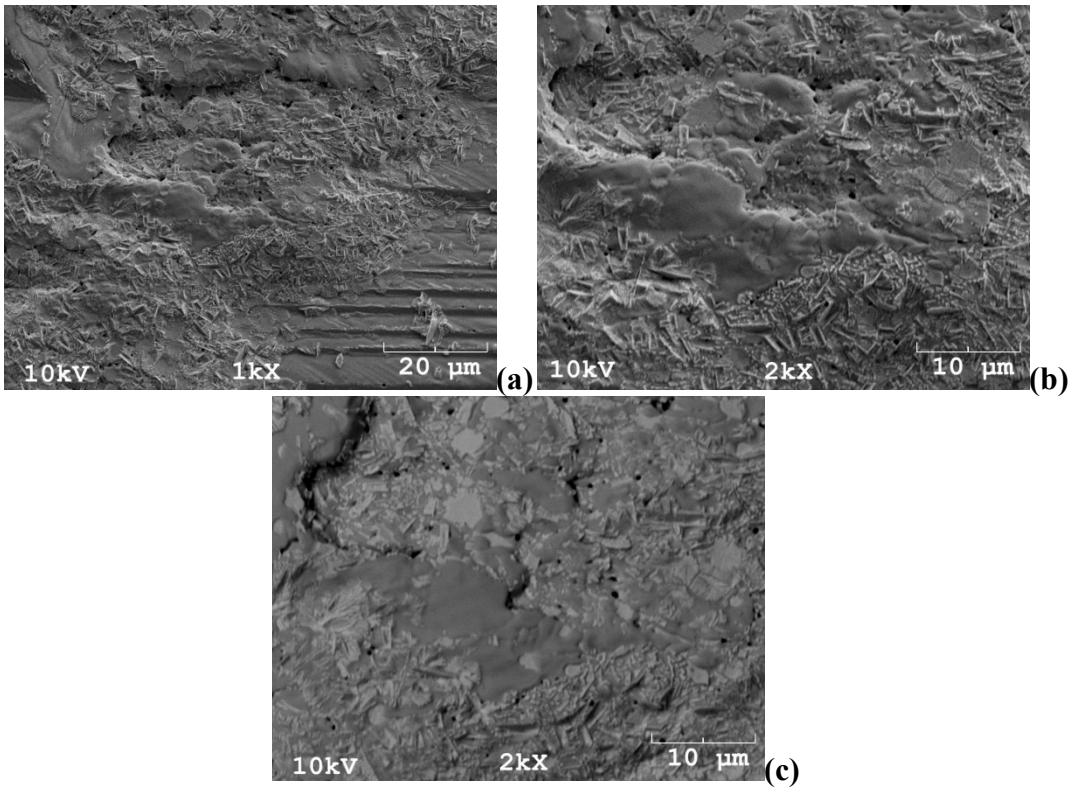
Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.88'de gösterilmiştir.



Şekil 4.88 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.88'de görüldüğü üzere, ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının yapıda kararlı olduğu saptanmıştır.

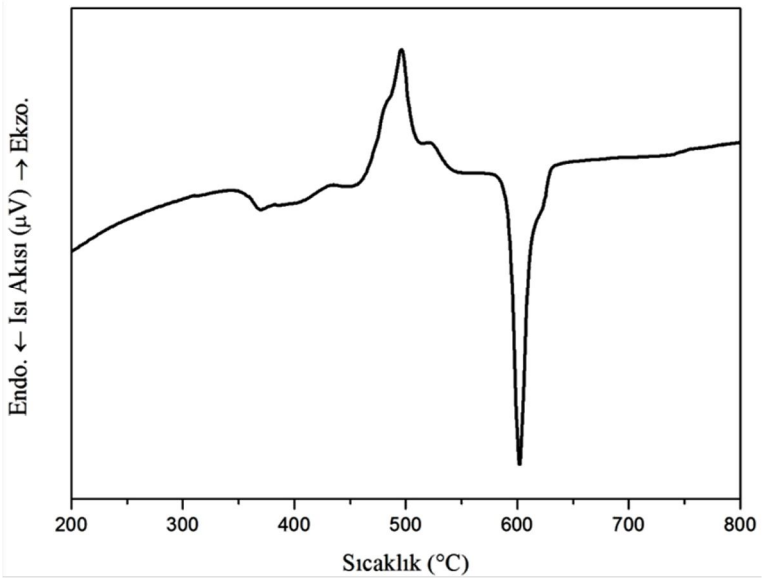
Farklı büyütmeler için ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.89'da verilen T70W15B15 numunesinde, tane şeklindeki kristalitlerin genel yapıyı oluşturduğu ve aralarda küçük çubuk şeklinde kristalitlerin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.89c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre genel matrisi oluşturan WO_3'ce fakir koyu renkli tane şeklindeki kristalitlerin α-TeO_2 ile B_2O_3 fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. Açık renkli küçük çubuk şeklindeki kristalitlerden alınan EDS analizleri ise bu bölgenin WO_3'ce zengin olduğunu ve bu kristalitlerin WO_3 fazına ait olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.89 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T70W15B15 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 2000x SEI, c) 2000x BEI.

4.2.6 0,60TeO_2-0,10WO_3-0,30B_2O_3 (T60W10B30) numunesi

750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T60W10B30 numunesi sarı renkte camsı ve beyaz renkte opak görüntüde iki farklı bölge halinde elde edilmiştir.



Şekil 4.90 : Döküm sonrası T60W10B30 numunesinin DTA sonucu.

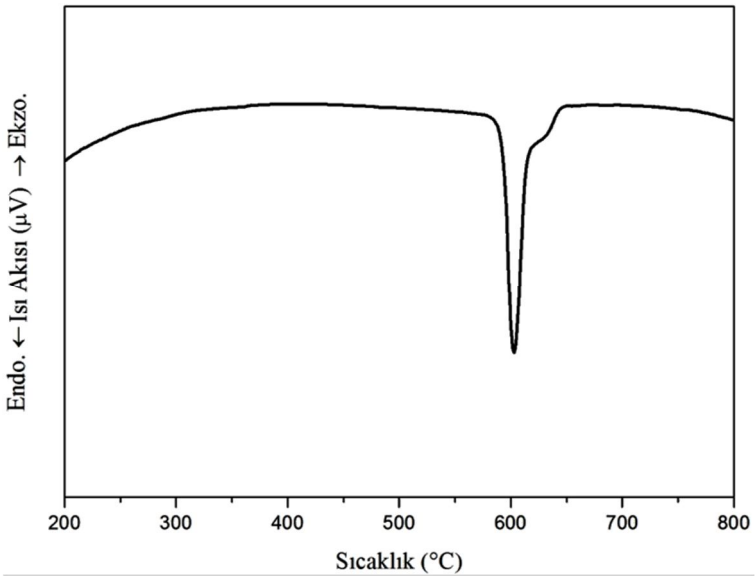
DTA analizi sonucu döküm sonrası T60W10B30 numunesine ait elde edilen termogram Şekil 4.90'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 : T60W10B30 numunesinin DTA sonuçları.

T60W10B30 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	354	462 / 496	- / 522	592 / 603	- / 621
Isıl İşlem Sonrası				590 / 602	- / 629

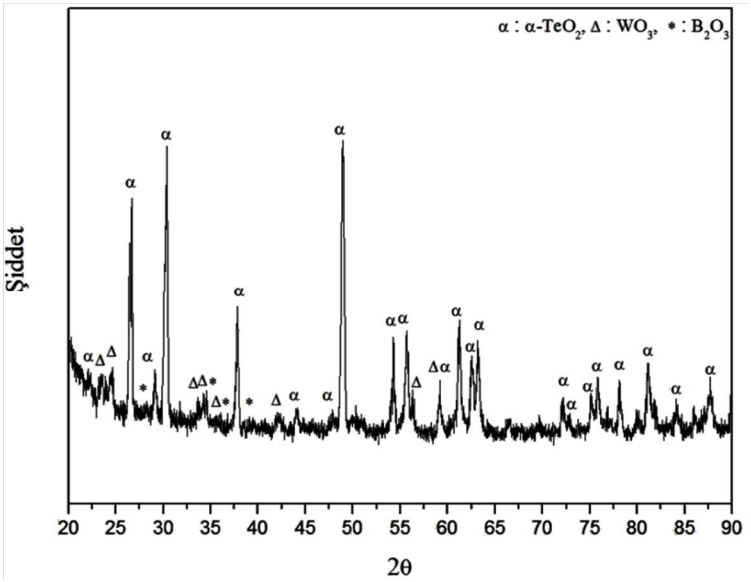
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Isıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.91'de verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu iki endotermik pik gözlemlenmiş, elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

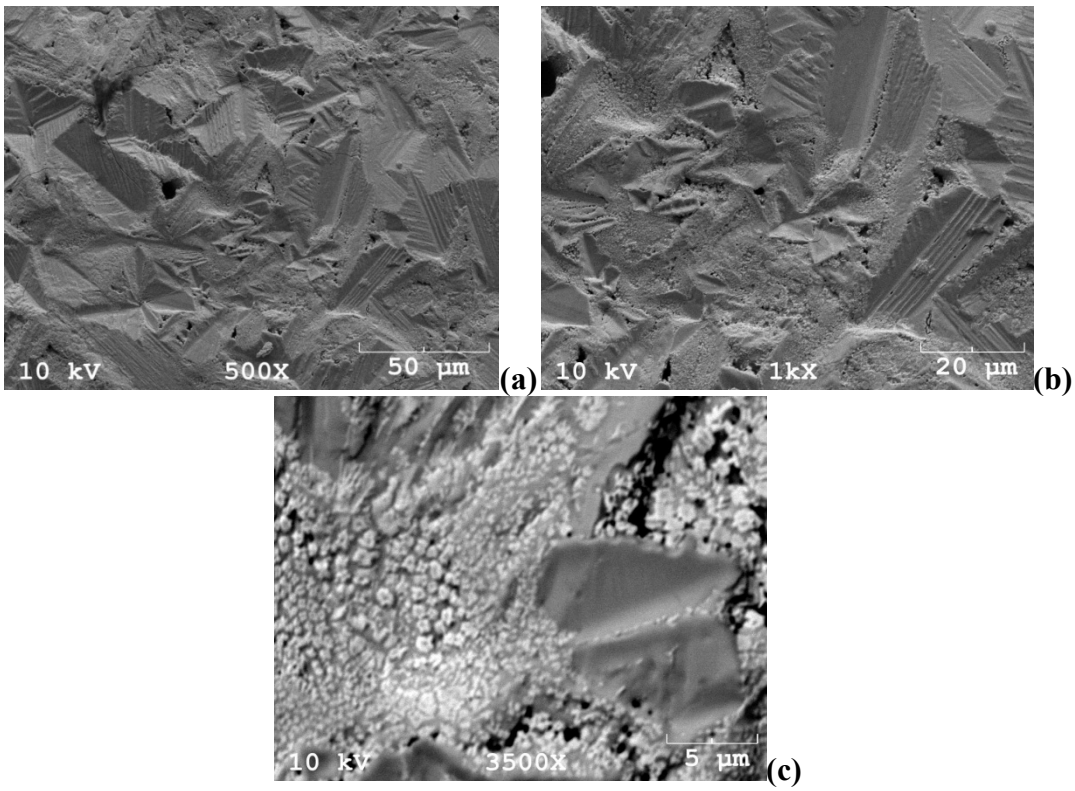


Şekil 4.91 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.92'de gösterilmiştir. Şekilden ısıl işlemli T60W10B30 numunesine ait piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiş ve yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.92 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin XRD sonucu.



Şekil 4.93 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 3500x BEI.

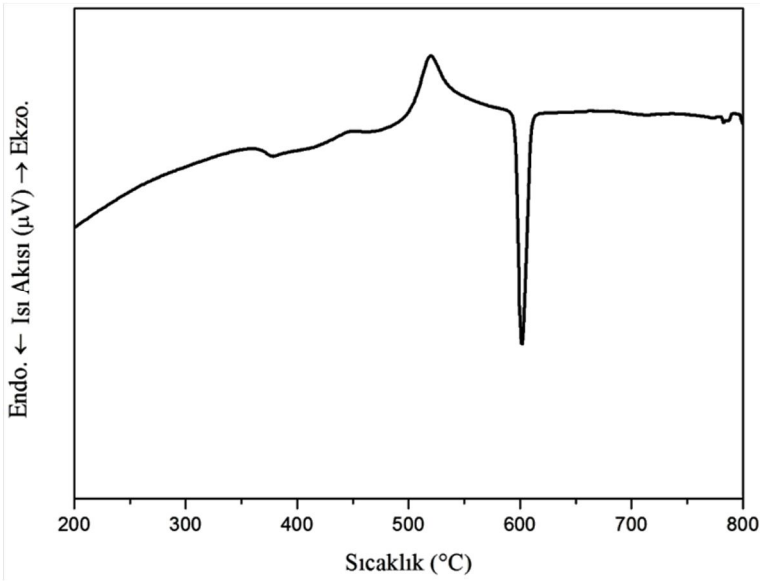
Isıl işlem uygulanmış T60W10B30 numunesine ait farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri Şekil 4.93'te verilmişitir. Şekilden genel yapının köşeli tane şeklinde kristalitlerden oluştuğu ve aralarda küçük tane şeklinde kristalitlerin dağılmış olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.93c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu

görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, genel yapıyı oluşturan köşeli tane şeklinde kristalitlerin koyu renkte olduğu ve α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarının kristalizasyonuna ait olduğu, küçük tane şeklindeki kristalitlerin ise açık renkli olduğu ve WO_3 fazının kristalizasyonuna ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.7 0,60TeO_2-0,20WO_3-0,20B_2O_3 (T60W20B20) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T60W20B20 numunesi sarı renkte camsı görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T60W20B20 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.94'te verilmiştir. Termogramdan cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

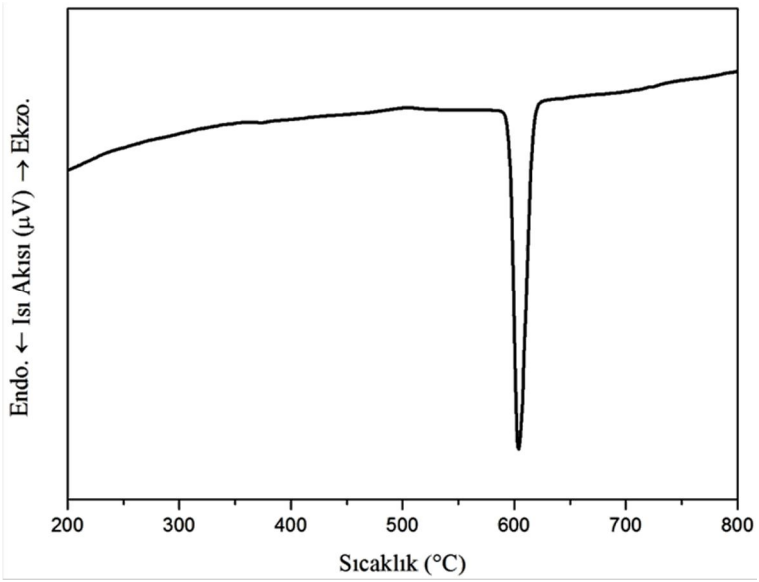


Şekil 4.94 : Döküm sonrası T60W20B20 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.95'te verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, numunede bir endotermik pik belirlenmiş ve belirlenen endotermik pike ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

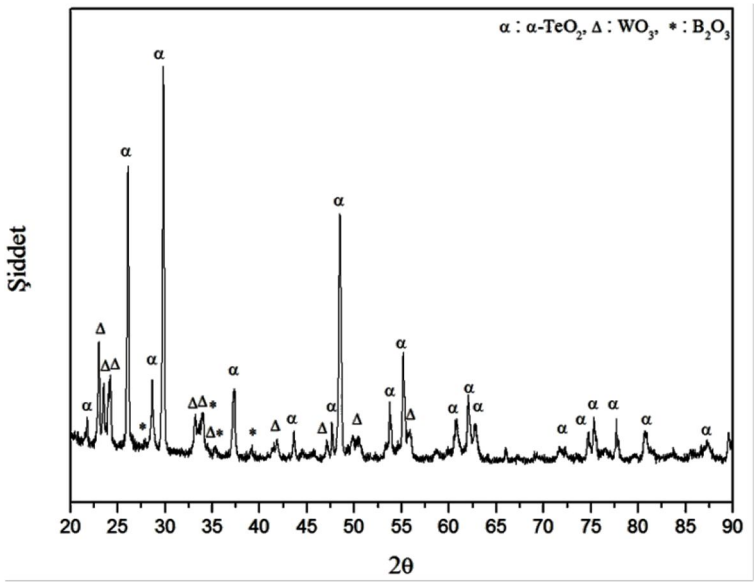
Çizelge 4.23 : T60W20B20 numunesinin DTA sonuçları.

T60W20B20 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}
Döküm Sonrası	360	495 / 520	595 / 602
Isıl İşlem Sonrası			595 / 604



Şekil 4.95 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin DTA sonucu.

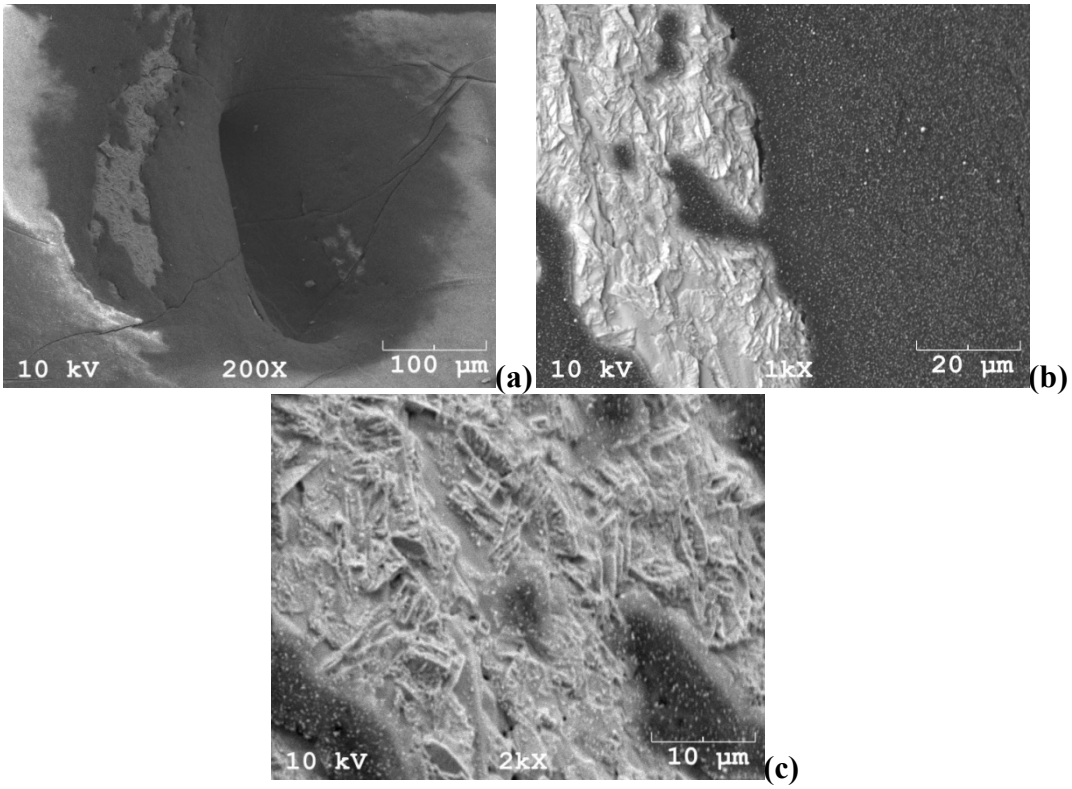
550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.96'da gösterilmiştir.



Şekil 4.96 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.96'da görüldüğü üzere ısıl işlemli T60W20B20 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

Isıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesine ait farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri Şekil 4.97'de verilmiştir. Şekilden yapının açık ve koyu renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Açık renkli bölge köşeli çubuk şeklinde kristalitlerden oluşmaktadır. EDS analizi sonuçlarına göre bu bölgenin WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgenin ise küçük tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve yapılan EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.

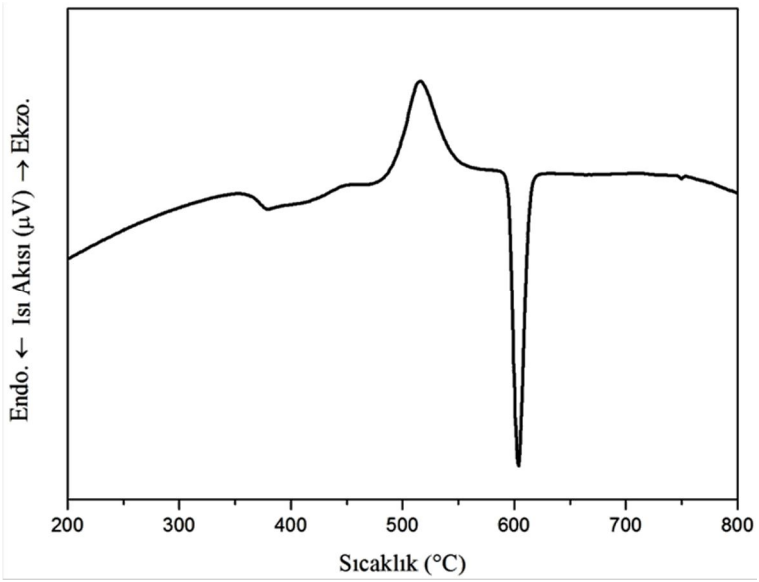


Şekil 4.97 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W20B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x SEI, b) 1000x SEI, c) 2000x BEI.

4.2.8 0,60TeO_2-0,30WO_3-0,10B_2O_3 (T60W30B10) numunesi

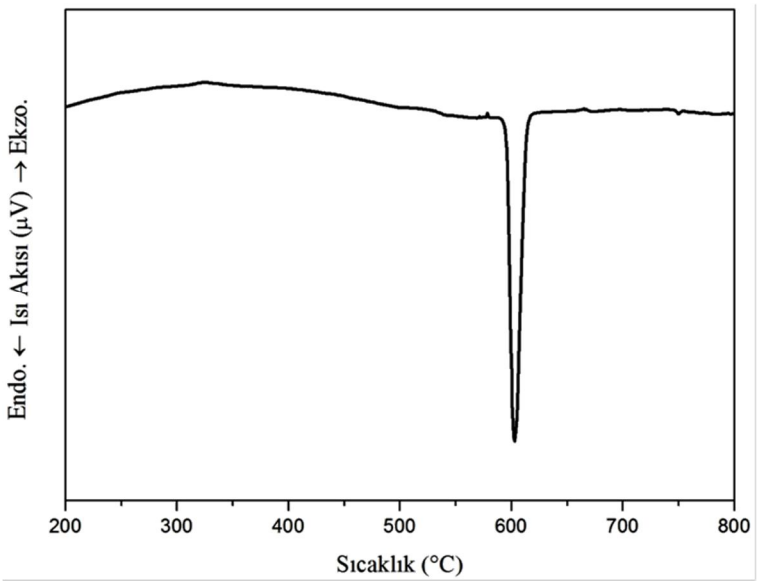
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T60W30B10 numunesinin uygulanan döküm koşullarında açık sarı ve koyu sarı renkte iki bölgeden oluşan opak görüntüde olduğu tespit edilmiştir.

Uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen döküm sonrası T60W30B10 numunesine ait termogram Şekil 4.98'de verilmiş ve numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Belirlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.98 : Döküm sonrası T60W30B10 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlemli T60W30B10 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.99). Tespit edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

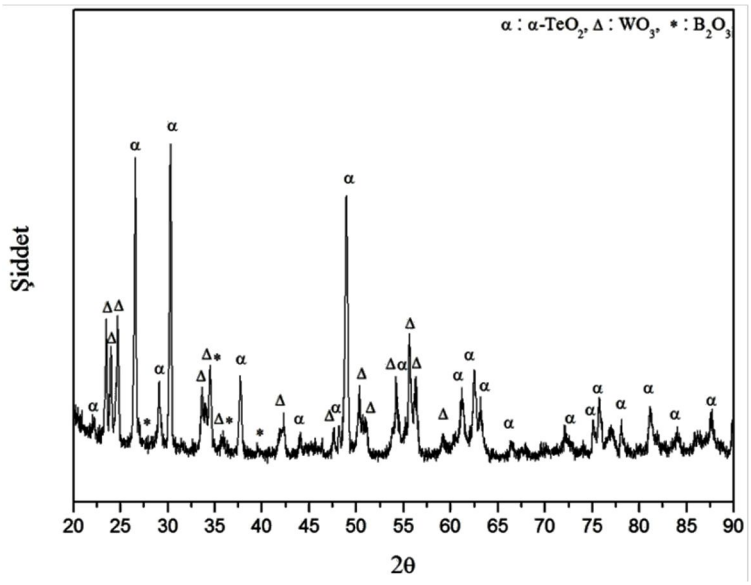


Şekil 4.99 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.24 : T60W30B10 numunesinin DTA sonuçları.

T60W30B10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	358	488 / 516	595 / 604	747 / 750
Isıl İşlem Sonrası			595 / 602	747 / 750

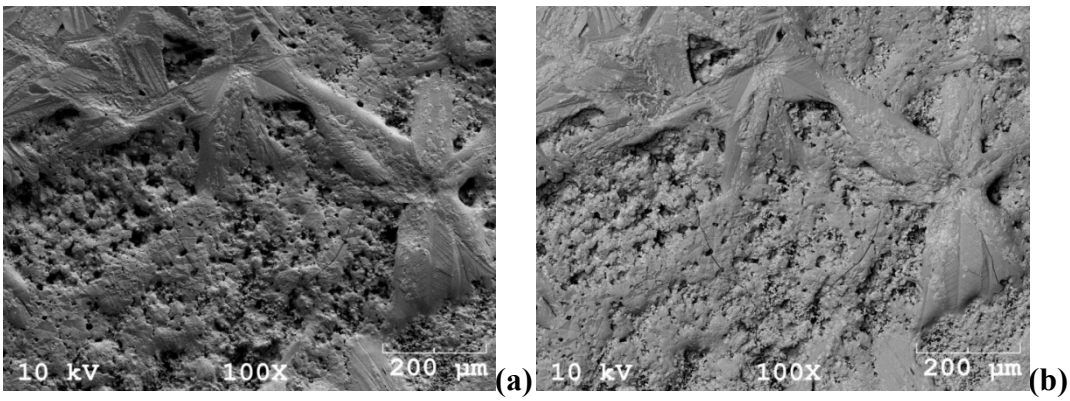
Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.100'de gösterilmiştir.



Şekil 4.100 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.100'den ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.101'de verilmiştir.



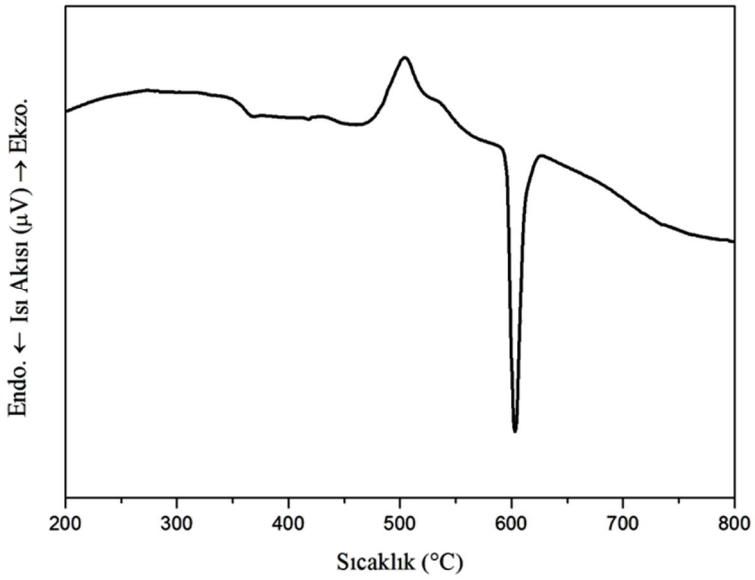
Şekil 4.101 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T60W30B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 100x BEI.

Şekil 4.101'de görüldüğü üzere genel yapı çiçek şeklinde kristalitler ve bu kristalitler arasında dağılmış tane şeklindeki kristalitlerden oluşmaktadır. Geri saçılmış elektron görüntüsü sonucu yapıda herhangi bir faz ayrışması olmadığı belirlenmiştir. Alınan EDS sonuçlarına göre, çiçek şeklindeki kristalitlerin α-TeO_2 fazına, küçük tane şeklindeki kristalitlerin ise WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiş, B_2O_3 fazı ise EDS analizleri ile tespit edilememiş, XRD analizleri dikkate alındığında B_2O_3 fazının yapıda mevcut olduğu saptanmıştır.

4.2.9 0,50TeO_2-0,10WO_3-0,40B_2O_3 (T50W10B40) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T50W10B40 numunesi açık sarı renkte camsı ve beyaz renkte opak görünümde iki farklı bölgeden oluşmaktadır.

Döküm sonrası T50W10B40 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.102'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.102 : Döküm sonrası T50W10B40 numunesinin DTA sonucu.

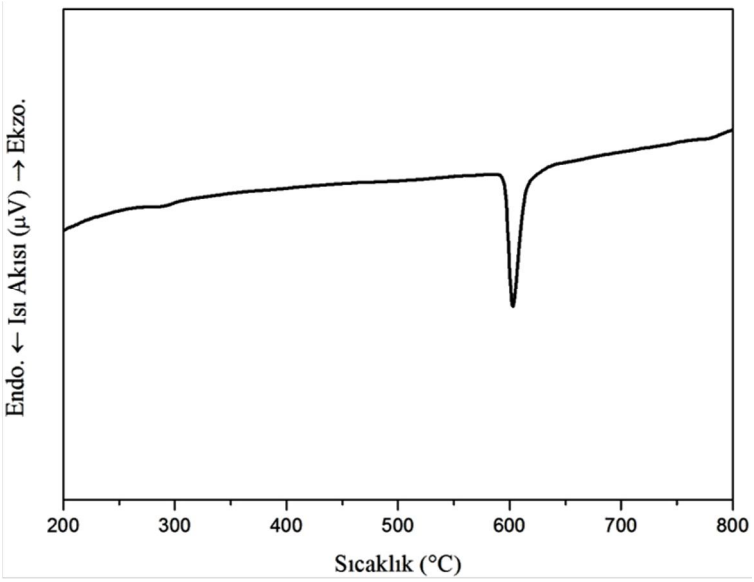
Çizelge 4.25 : T50W10B40 numunesinin DTA sonuçları.

T50W10B40 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	348	477 / 505	- / 532	596 / 603	747 / 750
Isıl İşlem Sonrası				595 / 603	- / 749

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

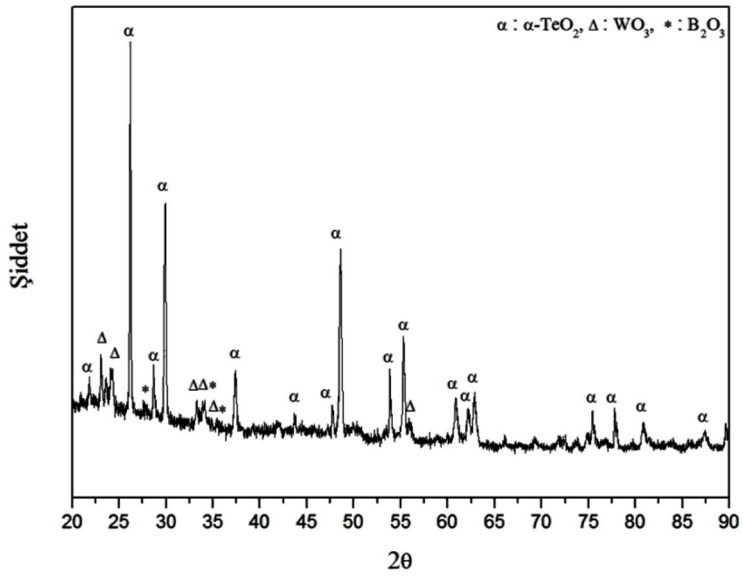
550 °C'de, 24 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.103'te verilmiştir. Isıl analiz sonucu iki endotermik pik

gözlemlenmiş, elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.103 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.104'te gösterilmiştir.

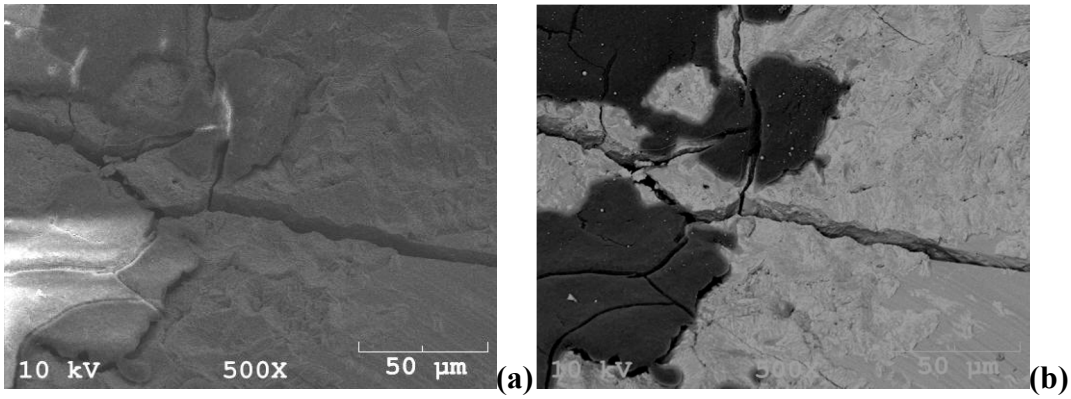


Şekil 4.104 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.104'te görüldüğü gibi ısıl işlemli T50W10B40 numunesinin XRD analizi sonucu yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik

B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

Isıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu analizi sonuçları Şekil 4.105'te verilmiştir.



Şekil 4.105 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W10B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 500x BEI.

Şekilde verilen farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntülerine göre yapının açık ve koyu renkli iki farklı bölgeden oluştuğu ve iki bölgede de oluşan kristalitlerin düzenli bir şekle sahip olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.105b'de verilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, açık renkli bölgenin WO_3'ce, koyu renkli bölgenin ise α-TeO_2 ve B_2O_3'ce zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.10 0,50TeO_2-0,25WO_3-0,25B_2O_3 (T50W25B25) numunesi

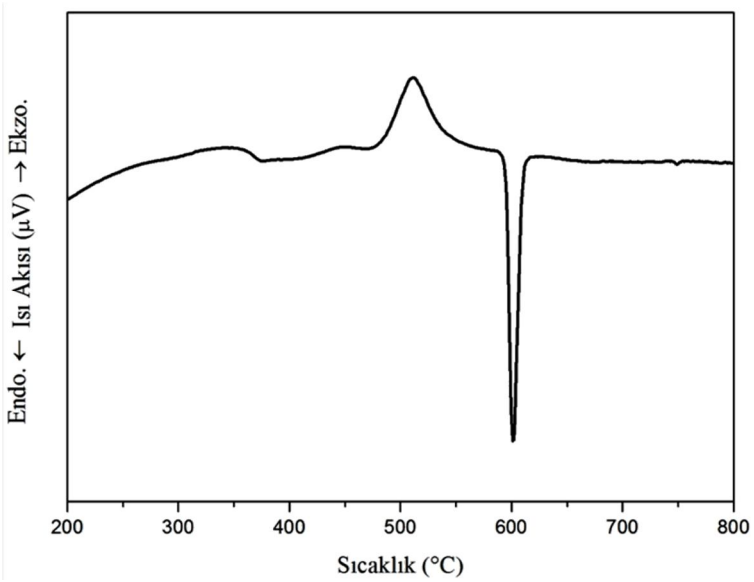
T50W25B25 numunesinin döküm sonrası açık ve koyu sarı renkte iki bölgeden oluştuğu görülmüştür.

Döküm sonrası T50W25B25 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.106'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26 : T50W25B25 numunesinin DTA sonuçları.

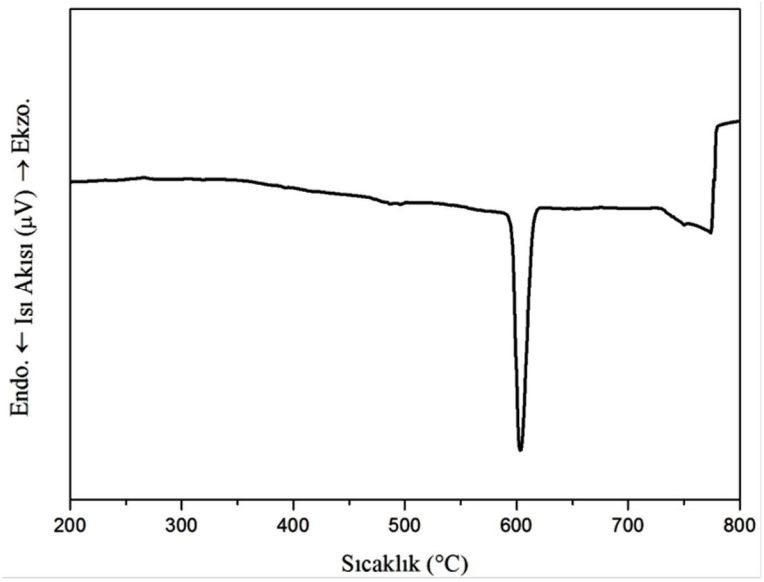
T50W25B25 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	352	482 / 511	594 / 601	746 / 749
Isıl İşlem Sonrası			595 / 603	- / 750

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



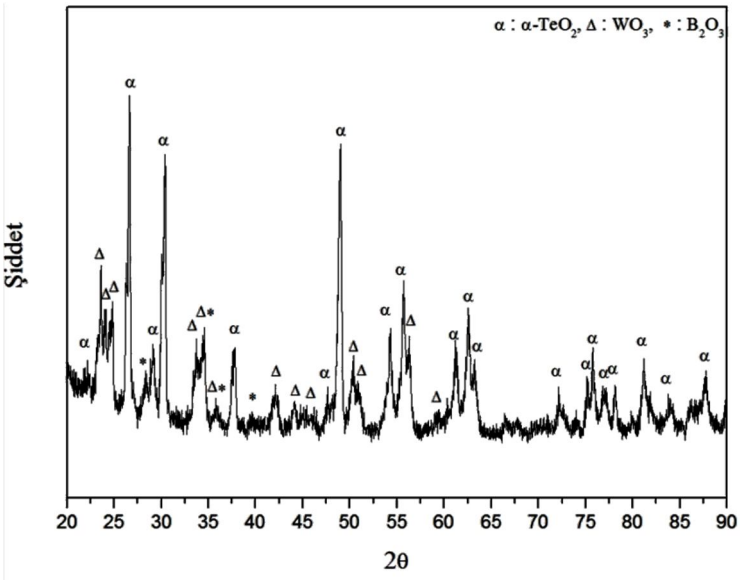
Şekil 4.106 : Döküm sonrası T50W25B25 numunesinin DTA sonucu.

Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin DTA termogramından iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.107). Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.26'da verilmiştir.



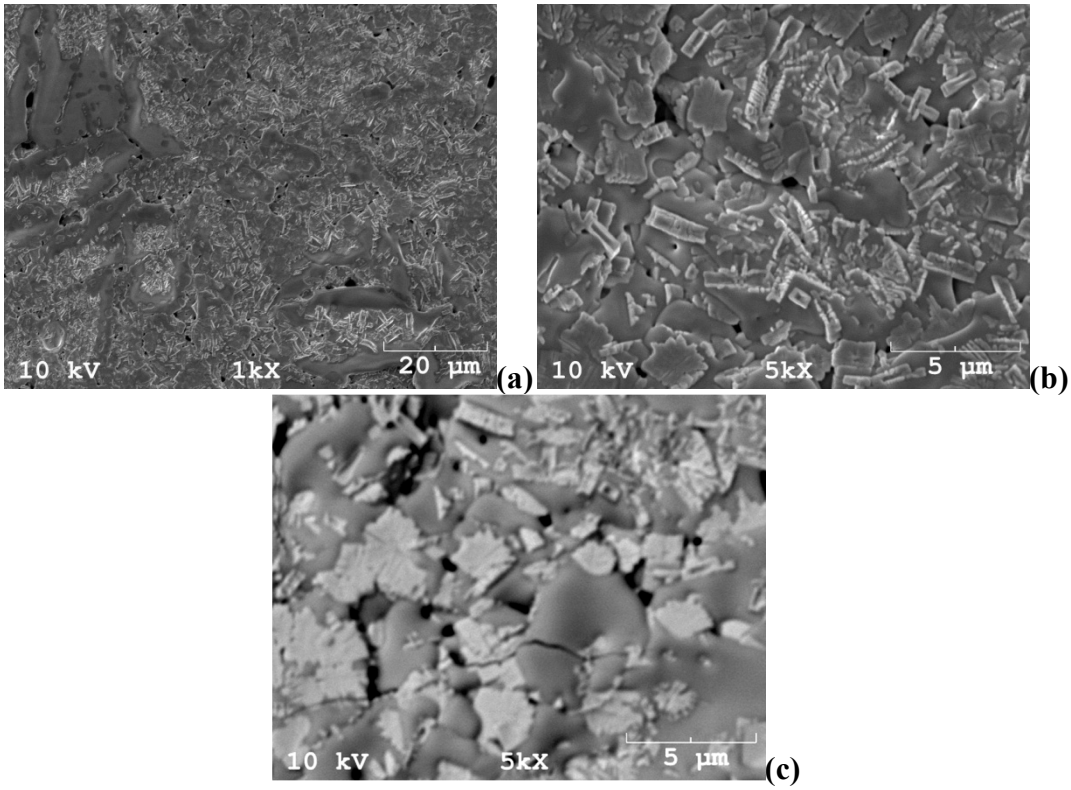
Şekil 4.107 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.108'de gösterilmiştir.



Şekil 4.108 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.108'den XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.

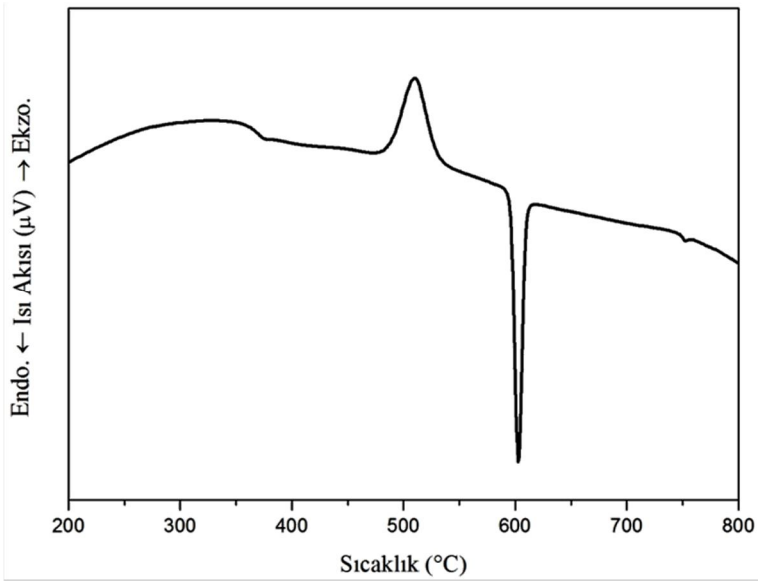


Şekil 4.109 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x SEI, b) 5000x SEI, c) 5000x BEI.

Şekil 4.109'da farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri verilen ısıl işlem uygulanmış T50W25B25 numunesinde, genel yapının yuvarlak tane şeklindeki kristalitler ve bu kristalitler üzerinde yer alan köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.109c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğunu göstermektedir. Bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre yuvarlak tane şeklindeki kristalitlerin daha koyu renkli olup α-TeO_2 ve B_2O_3'ce zengin olduğu, açık renkli köşeli kristalitlerin ise WO_3'ce zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.11 0,50TeO_2-0,40WO_3-0,10B_2O_3 (T50W40B10) numunesi

750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T50W40B10 numunesi sarı renkte ve opak görünümde elde edilmiştir.

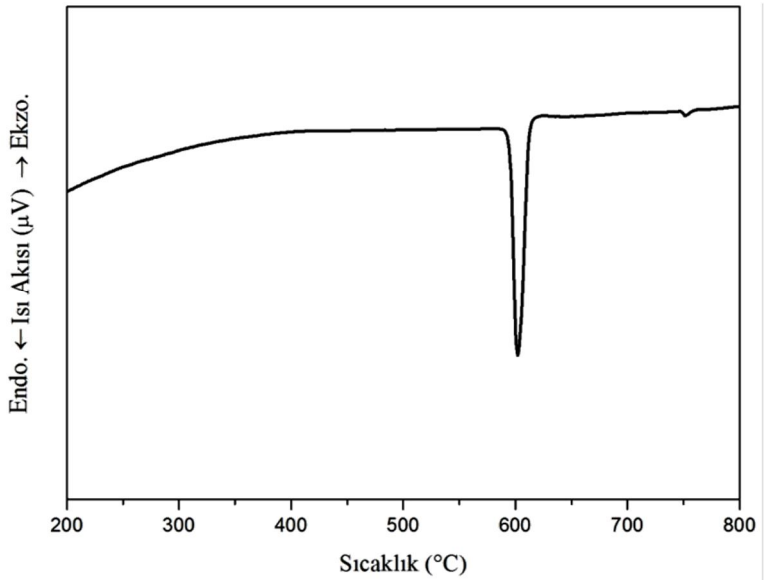


Şekil 4.110 : Döküm sonrası T50W40B10 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası T50W40B10 numunesinin ısıl karakterizasyonu sonucu elde edilen termogram Şekil 4.110'da verilmiş, numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Çizelge 4.27'de tespit edilen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.27 : T50W40B10 numunesinin DTA sonuçları.

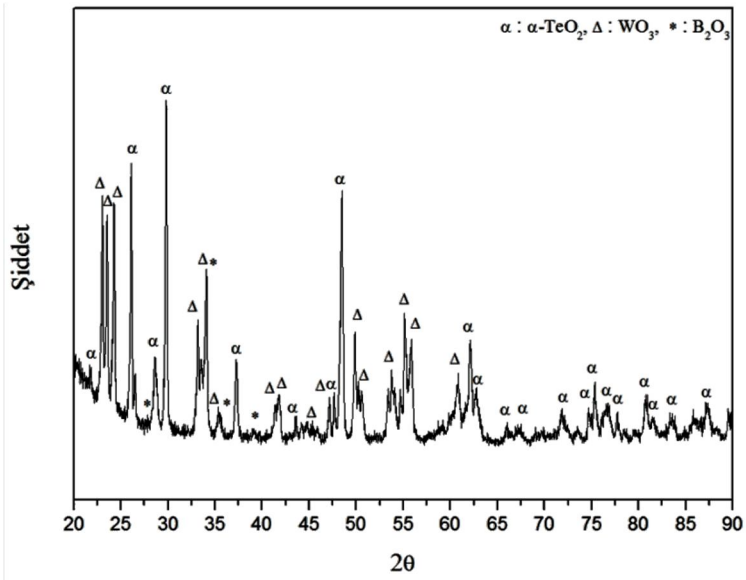
T50W40B10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	353	485 / 510	595 / 603	747 / 752
Isıl İşlem Sonrası			595 / 602	748 / 752



Şekil 4.111 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin DTA sonucu.

Sistemde dengede olan fazların tespiti için ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.111'de verilmiştir. Numunede iki endotermik pik belirlenmiş ve piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Şekil 4.112'de ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin XRD analizi sonucu gösterilmiştir.

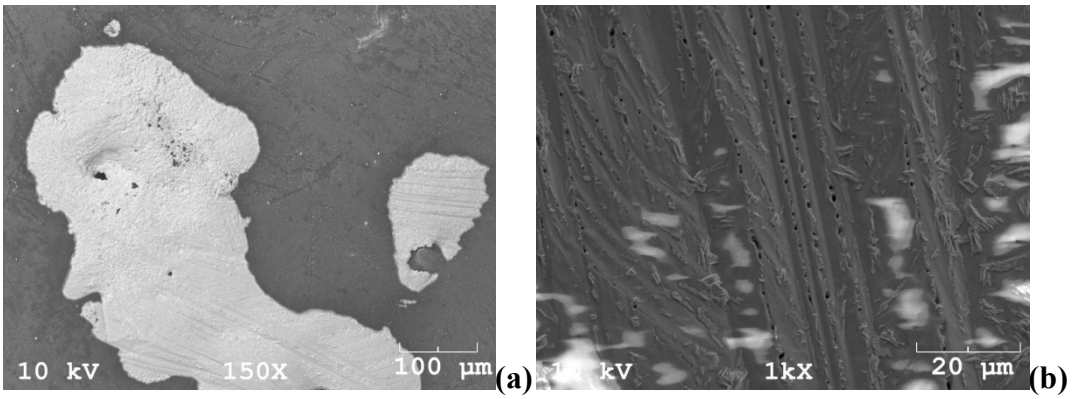


Şekil 4.112 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.112'den XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu

tespit edilmiştir. Buna göre yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu belirlenmiştir.

Isıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.113'te verilmiştir.



Şekil 4.113 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T50W40B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 150x SEI, b) 1000x SEI.

Şekil 4.113'te verilen farklı büyütmelerdeki ikincil elektron görüntülerine göre yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Alınan EDS analizi sonuçlarına göre koyu renkli bölgenin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin; açık renkli bölgenin ise WO_3 fazınca zengin olduğu saptanmıştır.

4.2.12 0,40TeO_2-0,10WO_3-0,50B_2O_3 (T40W10B50) numunesi

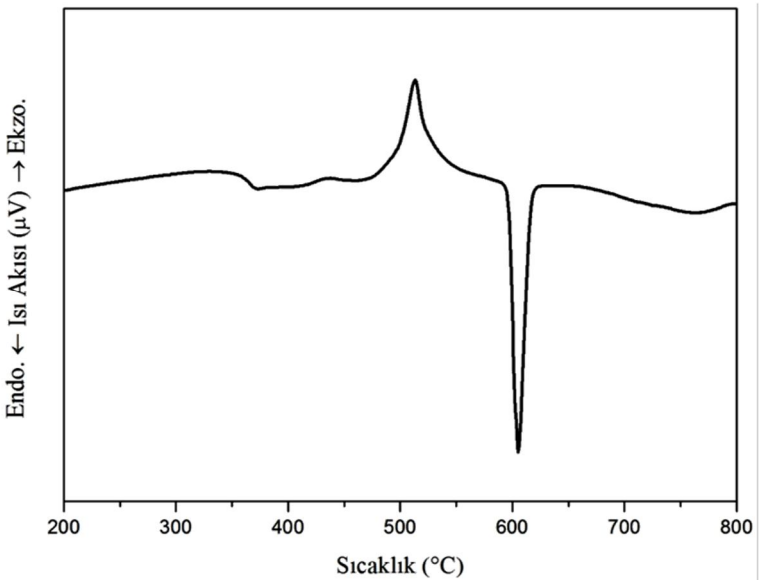
T40W10B50 numunesi uygulanan döküm koşullarında açık sarı renkte camsı ve beyaz renkte opak görüntüde iki farklı bölgeden oluşan şekilde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T40W10B50 numunesinin DTA analizi sonucu Şekil 4.114'te verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28 : T40W10B50 numunesinin DTA sonuçları.

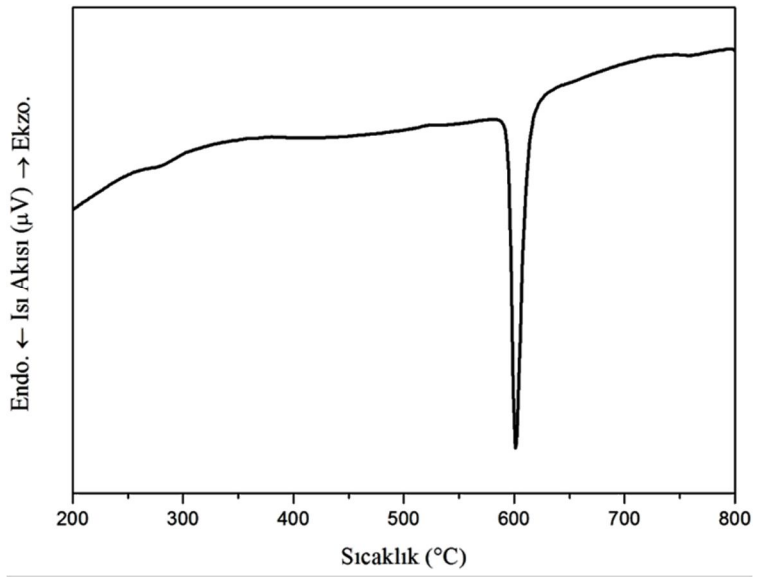
T40W10B50 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	349	488 / 513	569 / 605	- / 763
Isıl İşlem Sonrası			594 / 602	- / 761

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.



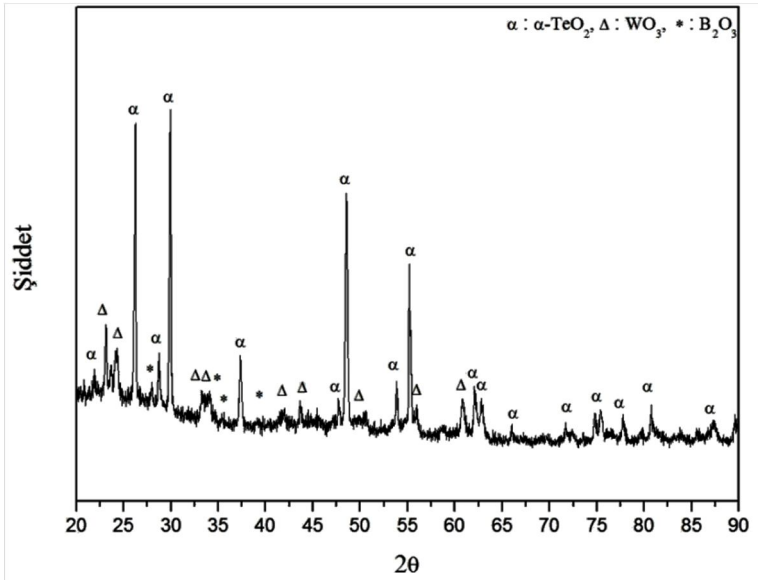
Şekil 4.114 : Döküm sonrası T40W10B50 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.115'te verilmiştir. Numunede iki endotermik pik belirlenmiş, elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.28'de verilmiştir.



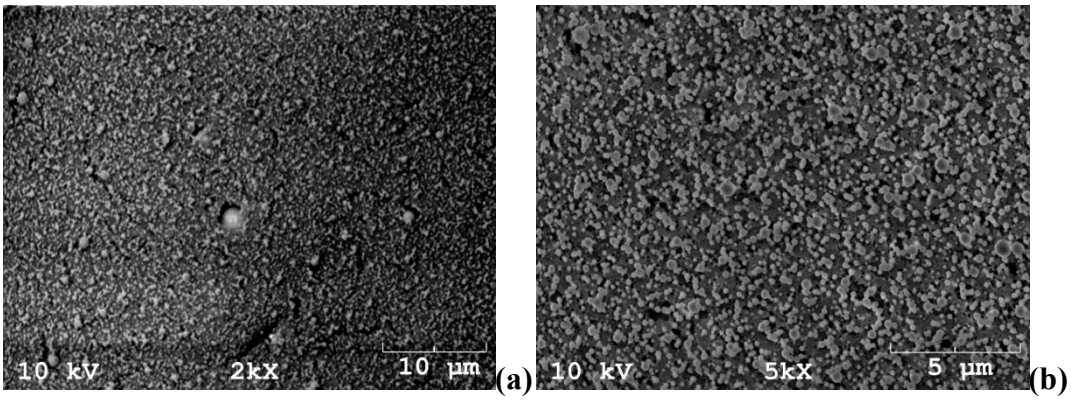
Şekil 4.115 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinden elde edilen XRD analizi sonucu Şekil 4.116'da gösterilmiştir.



Şekil 4.116 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.116'dan elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiş, yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



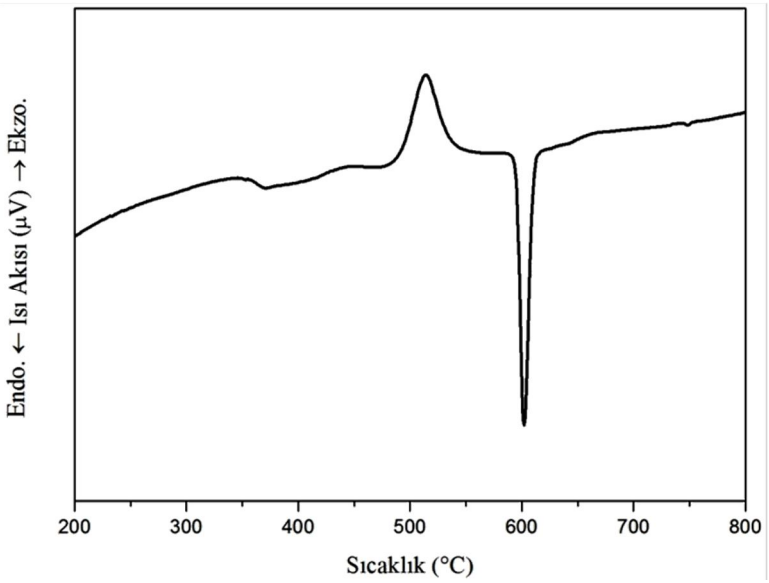
Şekil 4.117 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W10B50 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 5000x BEI.

Şekil 4.117'de verilen mikroyapı görüntülerinden ısıl işlemli T40W10B50 numunesi için genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Tane şeklindeki kristalitlerden oluşan açık renkli bölgeden alınan EDS analizi sonuçlarına göre bu bölgenin WO_3'cezengin olduğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgenin ise benzer şekilde tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve yapılan EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.

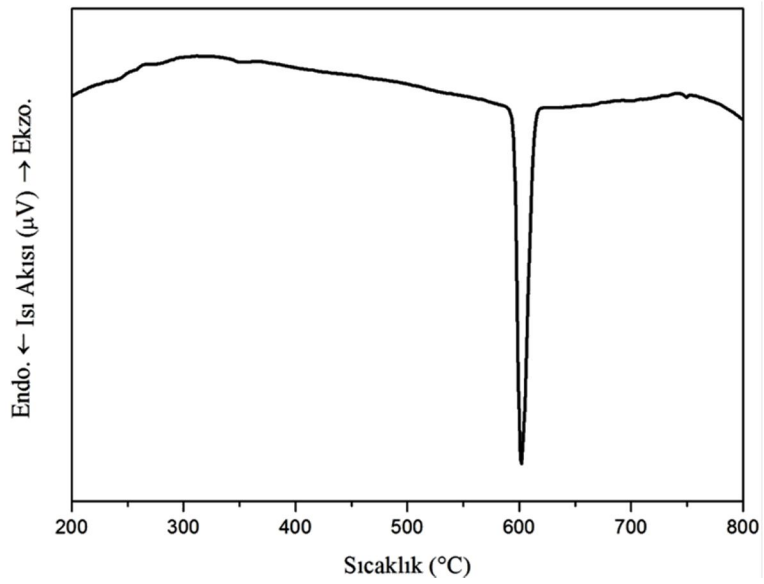
4.2.13 0,40TeO_2-0,20WO_3-0,40B_2O_3 (T40W20B40) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T40W20B40 numunesi koyu ve açık sarı renkte iki farklı bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.

Uygulanan DTA analizi sonucu döküm sonrası T40W20B40 numunesine ait elde edilen termogram Şekil 4.118'de verilmiştir. Cam geçiş reaksiyonu ile birlikte bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilen termogramda gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.118 : Döküm sonrası T40W20B40 numunesinin DTA sonucu.



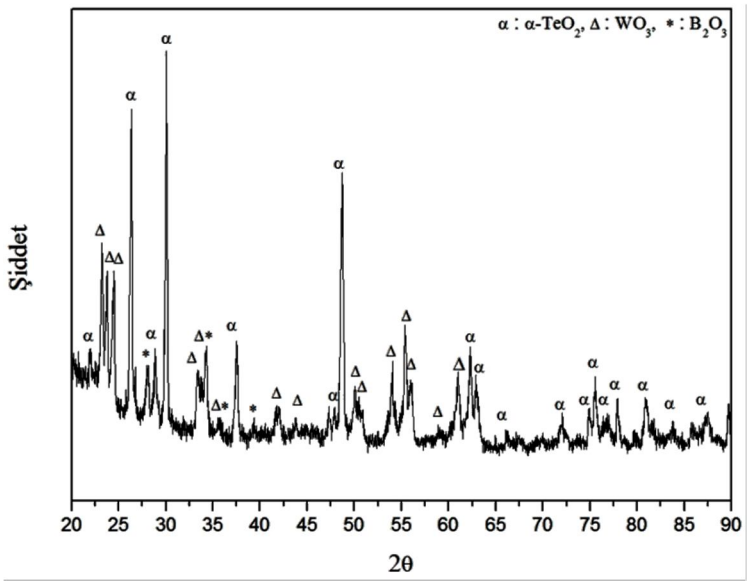
Şekil 4.119 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin Şekil 4.119'da verilen DTA termogramından numunede iki endotermik pik olduğu belirlenmiş, belirlenen piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.29 : T40W20B40 numunesinin DTA sonuçları.

T40W20B40 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	350	489 / 515	593 /602	745 / 749
Isıl İşlem Sonrası			595 / 602	744 / 750

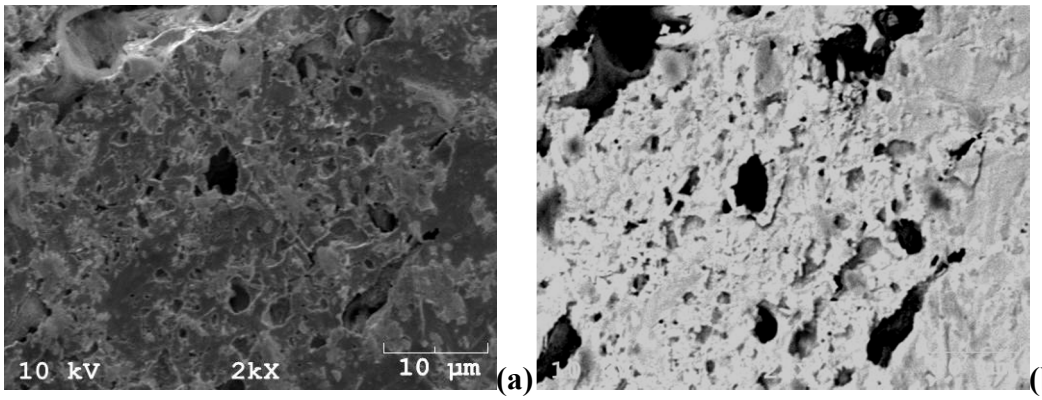
Isıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.120'de gösterilmiştir.



Şekil 4.120 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.120'den elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

Isıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesine ait farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntülerinden yapının açık ve koyu renkli iki farklı bölgeden oluştuğu ve iki bölgededе oluşan kristalitlerin düzenli bir şekle sahip olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.121). Alınan EDS sonuçlarına göre, açık renkli bölgenin WO_3 fazına, gri renkli bölgenin α-TeO_2 fazına, koyu renkli bölgenin ise B_2O_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

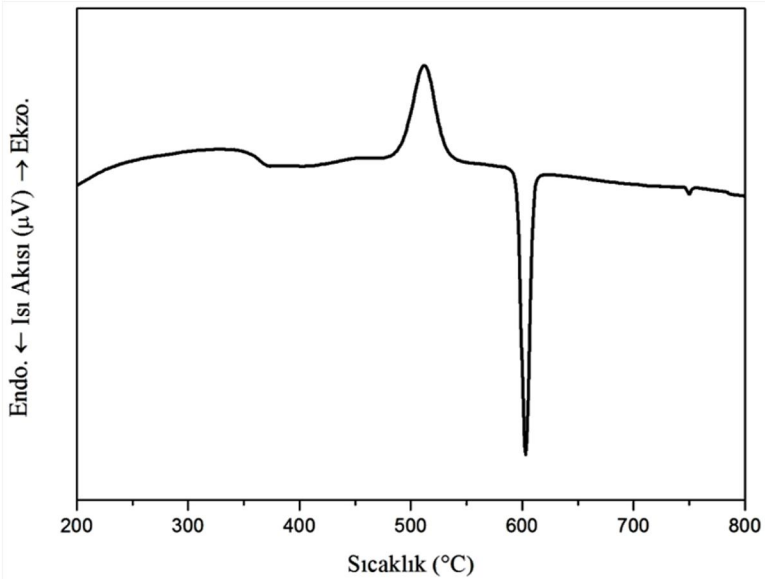


Şekil 4.121 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 2000x SEI, b) 2000x BEI.

4.2.14 0,40TeO_2-0,30WO_3-0,30B_2O_3 (T40W30B30) numunesi

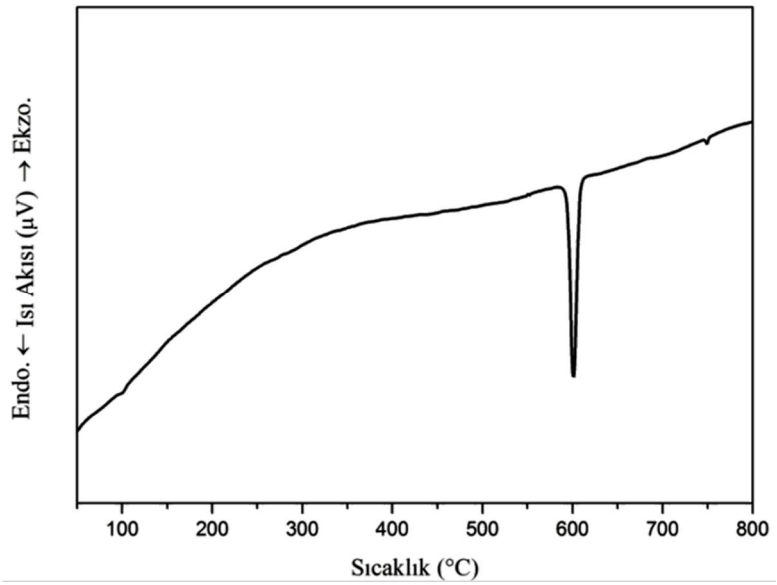
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T40W30B30 numunesi açık sarı ve beyaz renkte iki bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T40W30B30 numunesinin ısıl analizi sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 4.122'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile birlikte bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiş, gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.122 : Döküm sonrası T40W30B30 numunesinin DTA sonucu.

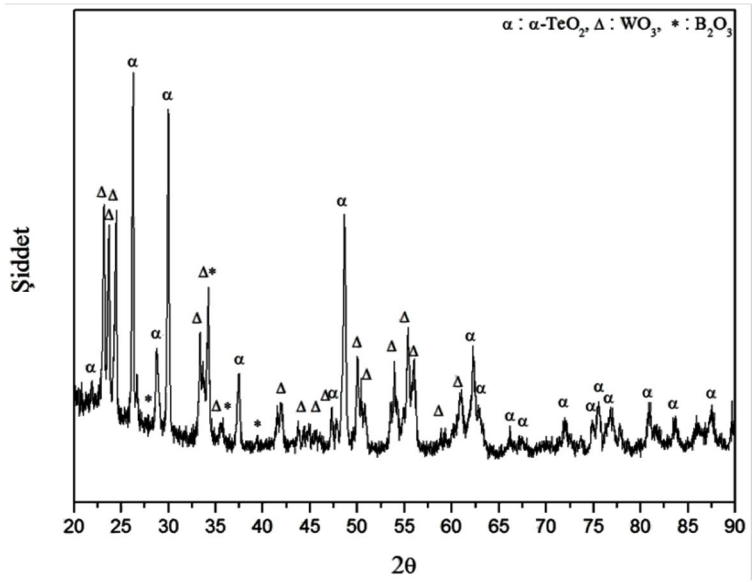
550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.123'te verilmiş ve numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Ede edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.123 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.30 : T40W30B30 numunesinin DTA sonuçları.

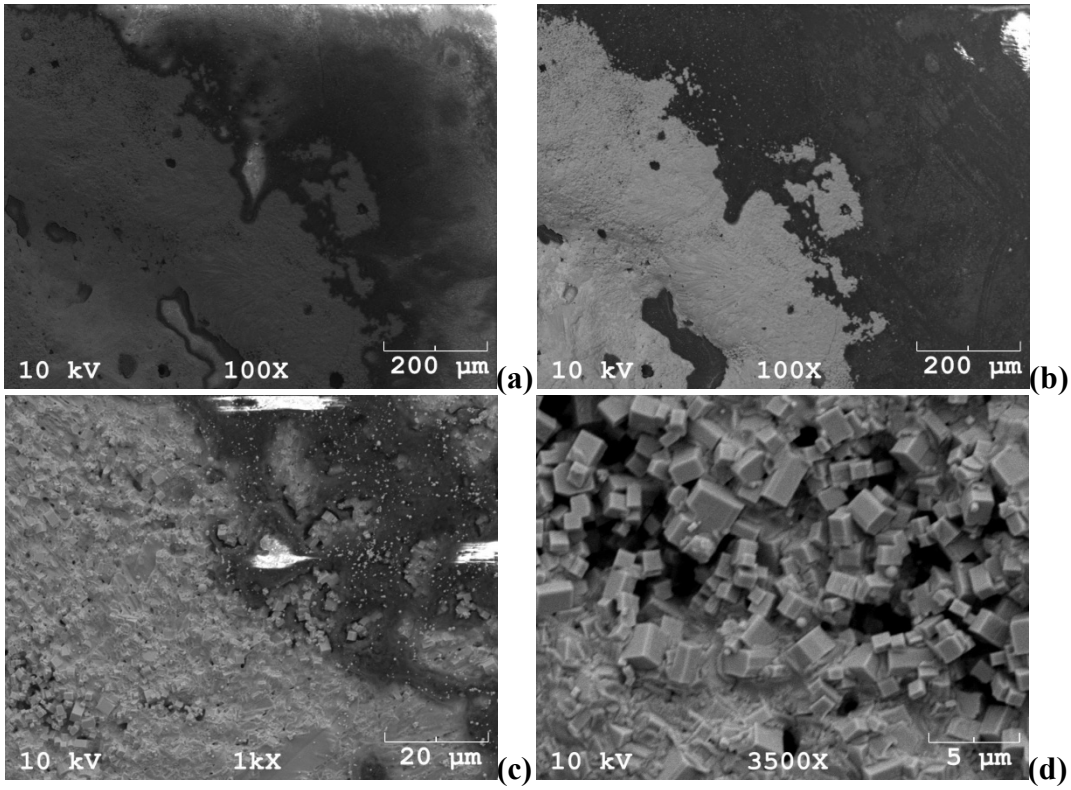
T40W30B30 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	349	489 / 512	594 / 603	747 / 749
Isıl İşlem Sonrası			592 / 601	747 / 750



Şekil 4.124 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.124'ten ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.

Farklı büyütmelerdeki geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.125'te verilen ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinde, yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu, koyu renkli bölgenin tane şeklinde kristalitlerden, açık renkli bölgenin ise köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. EDS analizi sonuçlarına göre koyu renkli bölgede α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarının, açık renkli bölgede ise WO_3 fazının kristallendiği belirlenmiştir.



Şekil 4.125 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W30B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x SEI, b) 1000x BEI, c) 1000x BEI, d) 3500x BEI.

4.2.15 0,40TeO_2-0,40WO_3-0,20B_2O_3 (T40W40B20) numunesi

T40W40B20 numunesi döküm sonrası açık sarı ve beyaz renkte iki farklı opak bölgeden oluşan görünümde elde edilmiştir.

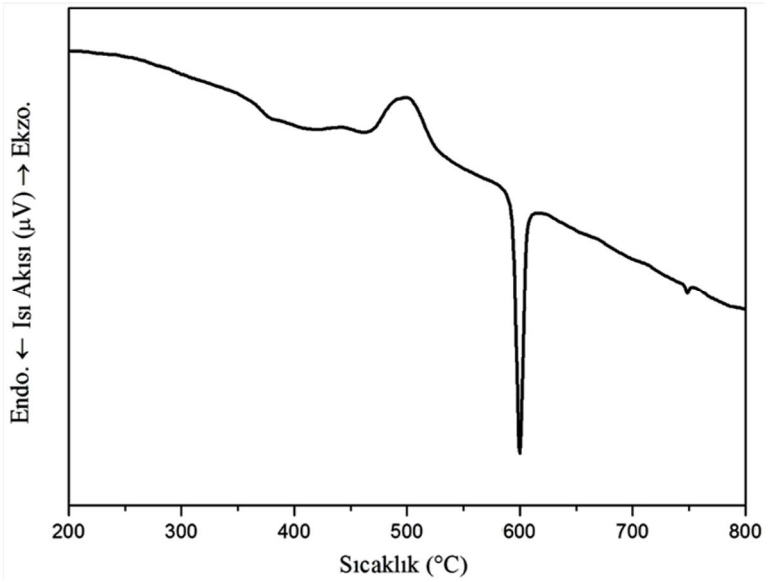
Döküm sonrası T40W40B20 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.126'da verilmiş, numunede cam geçiş, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.31'de verilmiştir.

550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.127'de verilmiştir. Isıl analiz sonucu, numunede iki endotermik pik

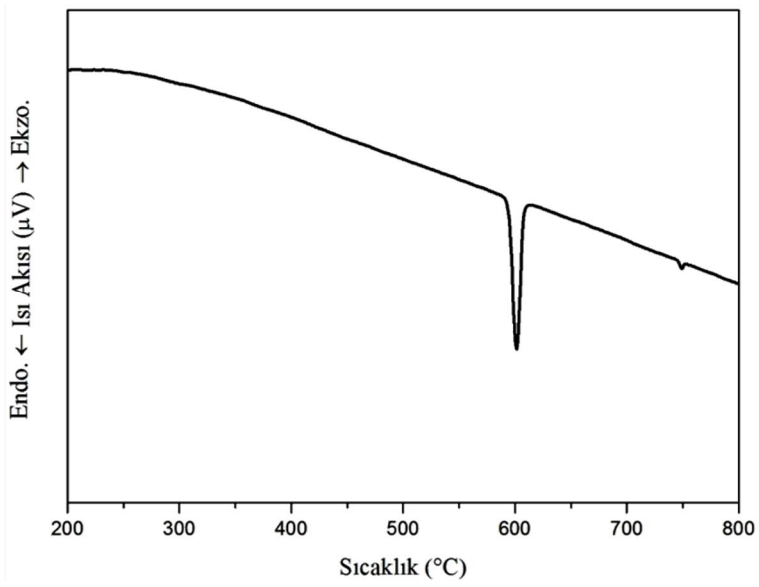
belirlenmiş, elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.31 : T40W40B20 numunesinin DTA sonuçları.

T40W40B20 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	359	469 / 499	592 / 600	746 / 748
Isıl İşlem Sonrası			593 / 602	746 / 749



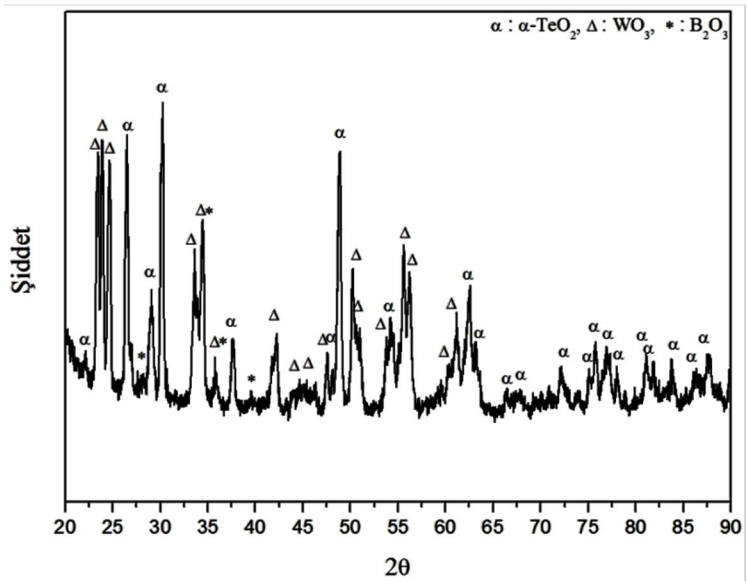
Şekil 4.126 : Döküm sonrası T40W40B20 numunesinin DTA sonucu.



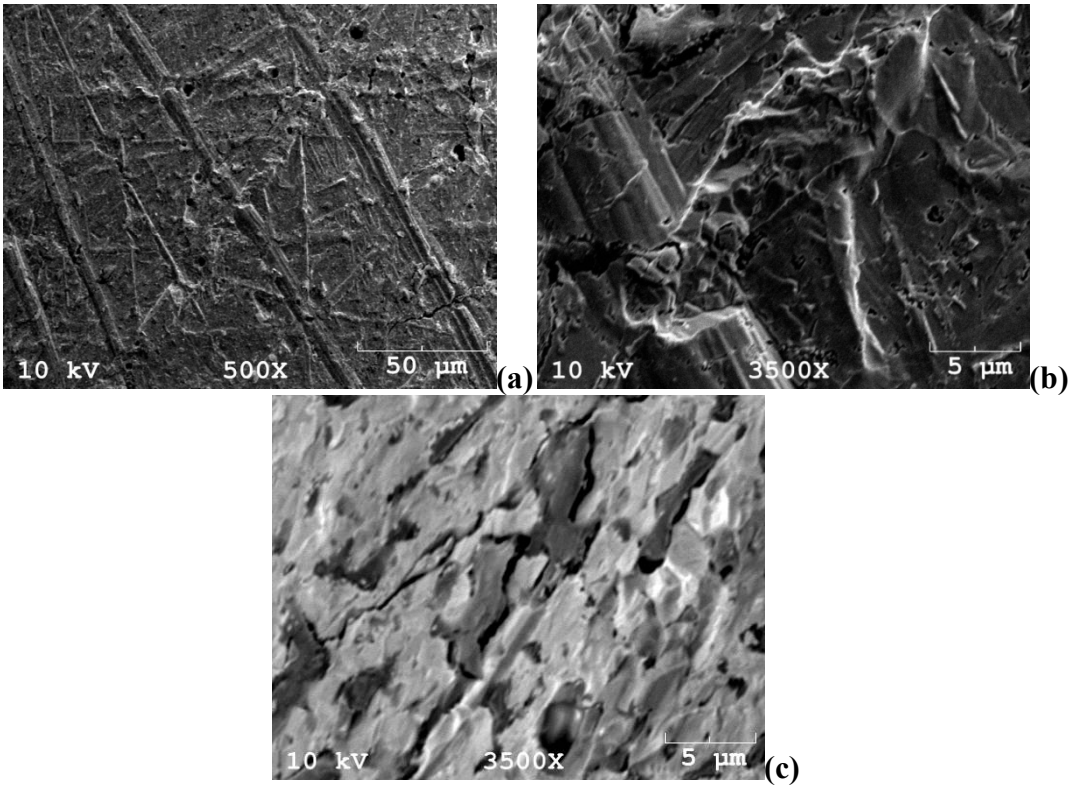
Şekil 4.127 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin faz karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.128'de gösterilmiştir. Şekilden, elde

edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.128 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin XRD sonucu.



Şekil 4.129 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 3500x SEI, c) 3500x BEI.

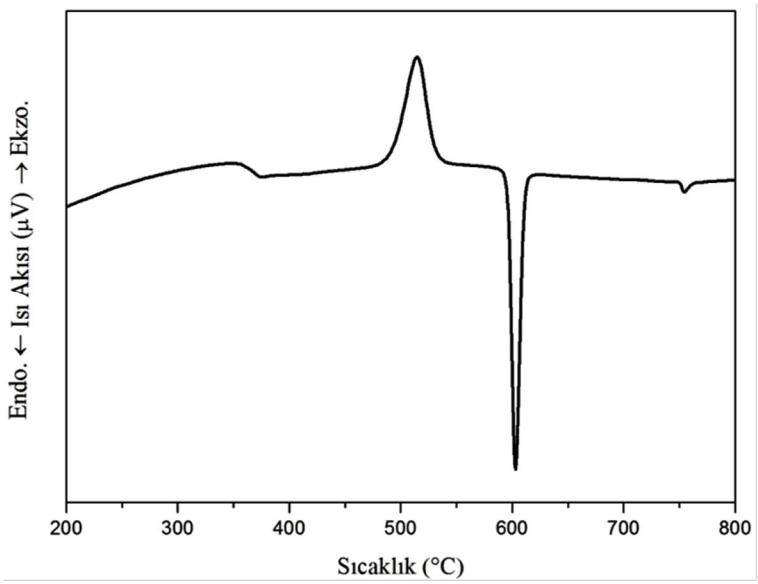
Isıl işlem uygulanmış T40W40B20 numunesine ait farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri Şekil 4.129'da verilmektedir. Şekil 4.129'dan yapıda gözlemlenen

kristalitlerin düzenli bir şekle sahip olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.129c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, farklı bölgelere sahip yapıda açık renkli bölgelerin WO_3 fazına, gri renkli bölgenin α-TeO_2 fazına, koyu gri renkli bölgenin ise B_2O_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.16 0,40TeO_2-0,50WO_3-0,10B_2O_3 (T40W50B10) numunesi

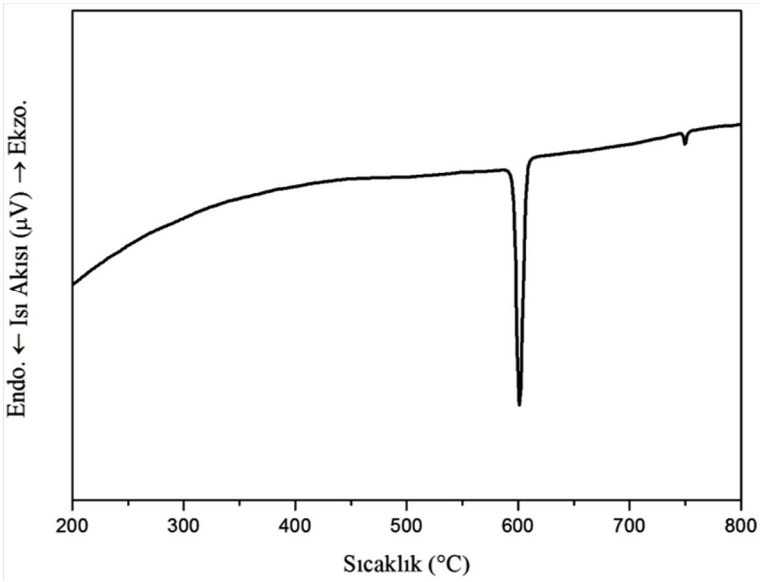
Uygulanan döküm koşullarında T40W50B10 numunesi sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T40W50B10 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.130'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Bu reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.130 : Döküm sonrası T40W50B10 numunesinin DTA sonucu.

Sistemde dengede olan fazların tespiti için 550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.131'de verilmiştir. Numunede iki endotermik pik belirlenmiş, bu piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.32'de verilmiştir.

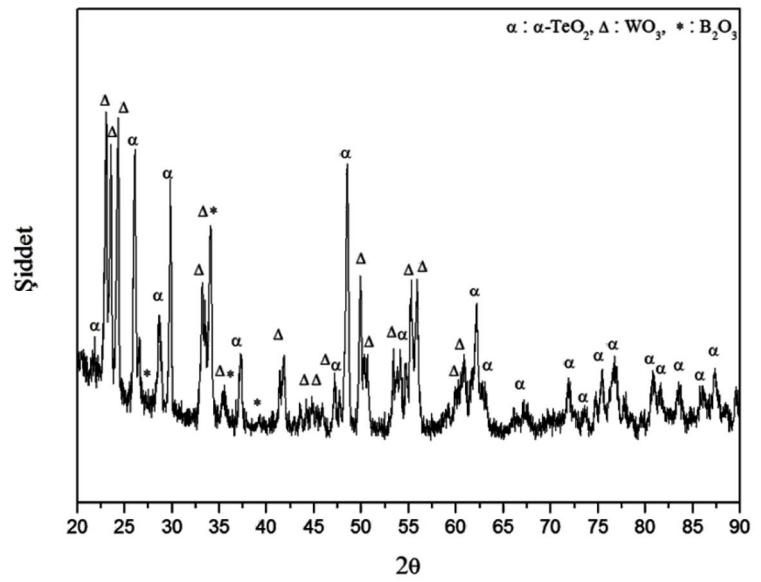


Şekil 4.131 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.32 : T40W50B10 numunesinin DTA sonuçları.

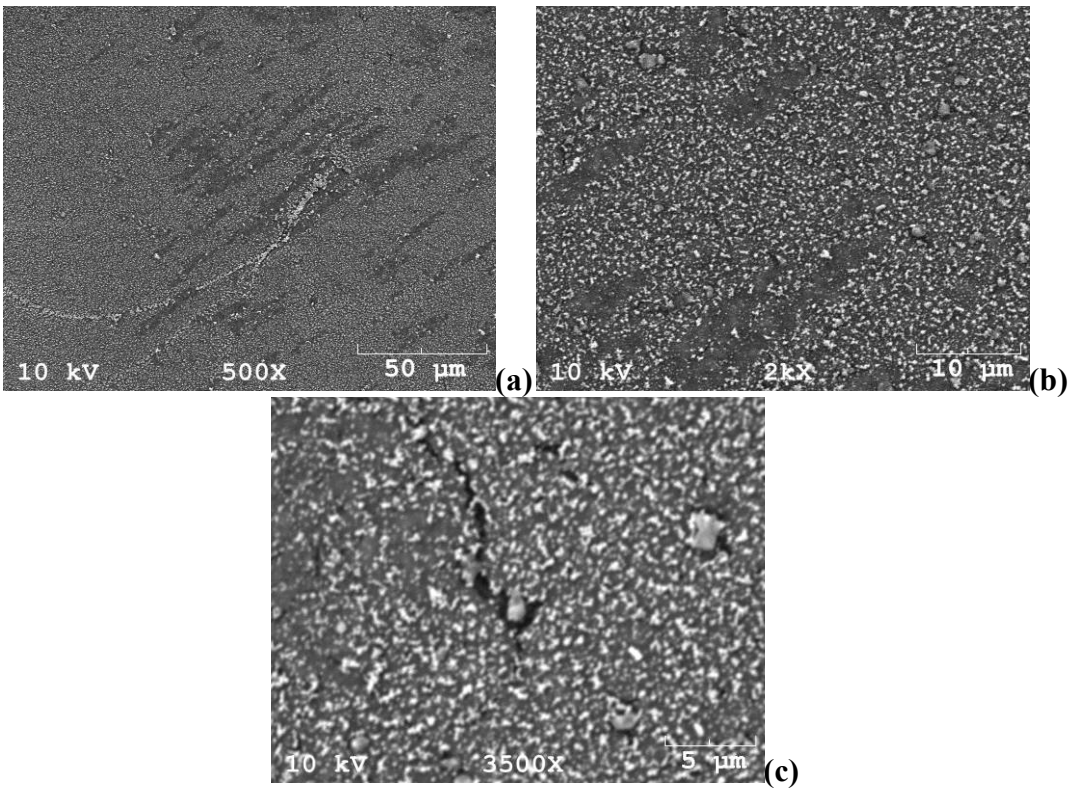
T40W50B10 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	352	490 / 515	595 / 603	751 / 754
Isıl İşlem Sonrası			595 / 601	747 / 750

Isıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.132).



Şekil 4.132 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlemli T40W50B10 numunesinin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.133'te verilmiştir.



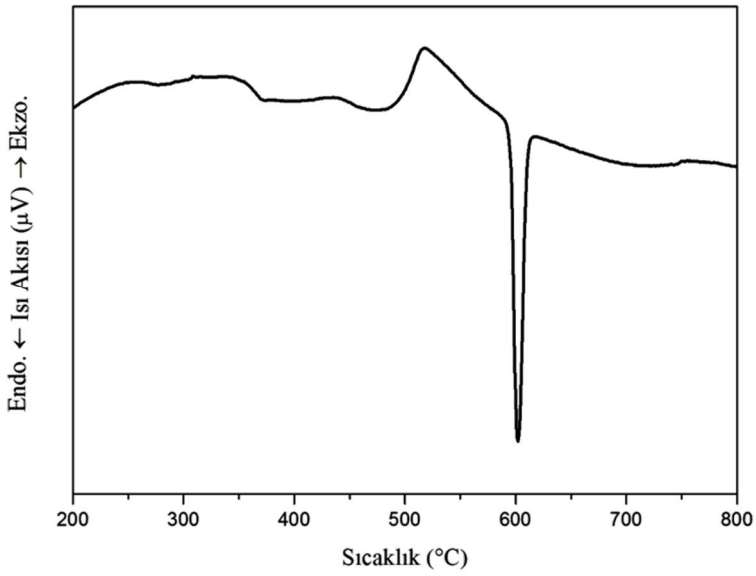
Şekil 4.133 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W50B10 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x BEI, b) 2000x BEI, c) 3500x BEI.

Farklı büyütmelerdeki geri saçılmış elektron görüntülerinden koyu renkteki arka planın genel yapıyı oluşturduğu, genel yapı üzerinde ise açık renkli tane şeklindeki kristalitlerin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Alınan EDS analizi sonuçlarına göre arka planı oluşturan koyu renkteki genel yapının α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu, açık renkli tane şeklinde kristalitlerin ise atom ağırlığı yüksek olan WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.17 0,30TeO_2-0,10WO_3-0,60B_2O_3 (T30W10B60) numunesi

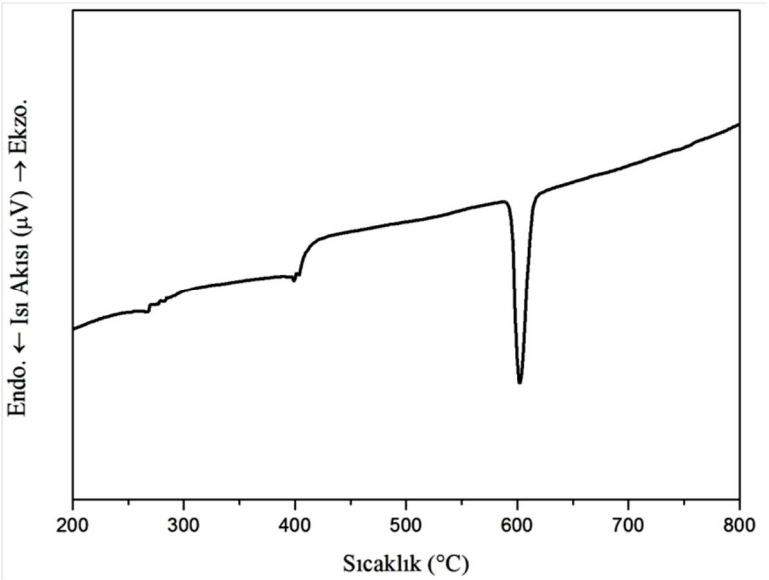
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T30W10B60 numunesi uygulanan döküm koşullarında sarı renkte camsı ve beyaz renkte opak görüntüde iki farklı bölge halinde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T30W10B60 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.134'te verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.134 : Döküm sonrası T30W10B60 numunesinin DTA sonucu.

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.135'te verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.33'te verilmiştir.



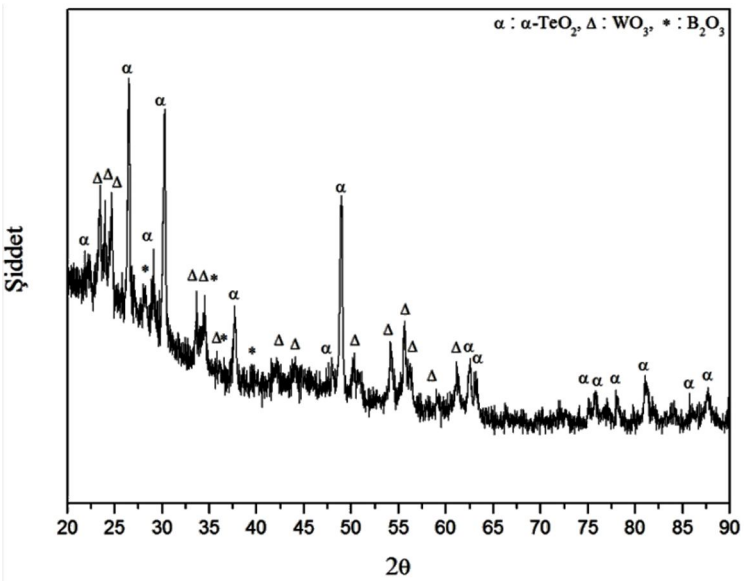
Şekil 4.135 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.33 : T30W10B60 numunesinin DTA sonuçları.

T30W10B60 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	351	493 / 519	596 / 602	- / 750
Isıl İşlem Sonrası			593 / 603	- / 749

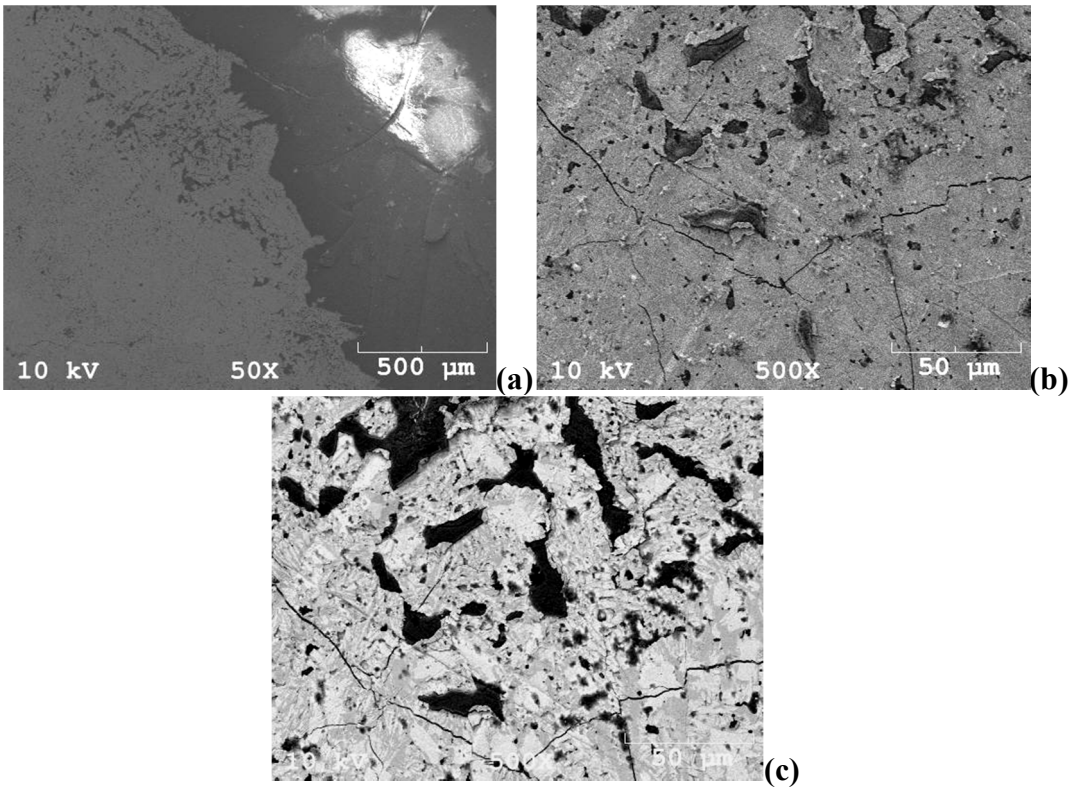
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış ve ısıl dengeye ulaştırılmış T30W10B60 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.136'da gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.136 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin XRD sonucu.

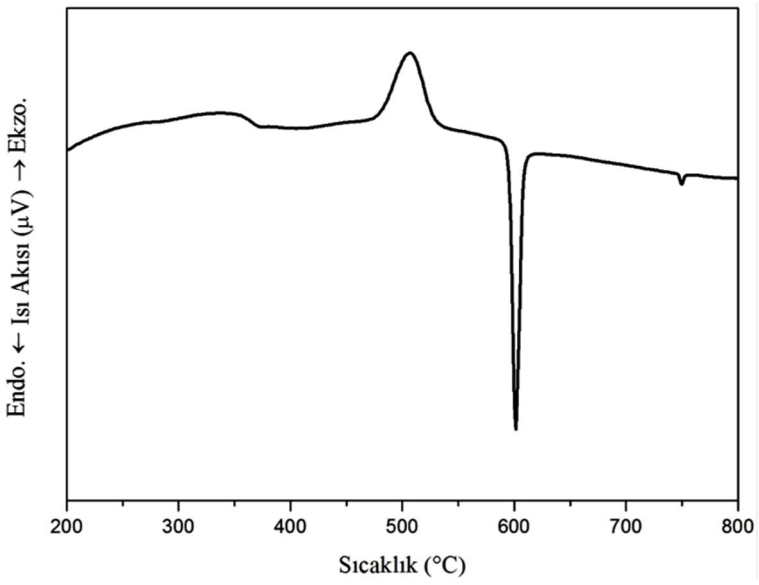
Isıl işlemli T30W10B60 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.137'de verilmiştir. Şekilden yapının açık ve koyu renkli bölgelerden oluştuğu ve iki bölgede de oluşan kristalitlerin düzenli bir şekle sahip olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.137c'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, beyaz renkli bölgenin WO_3 fazına, gri renkli bölgenin α-TeO_2 fazına, koyu renkli bölgenin ise B_2O_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.137 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W10B60 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x SEI, b) 500x SEI, c) 500x BEI.

4.2.18 $0,30TeO_2$-$0,30WO_3$-$0,40B_2O_3$ (T30W30B40) numunesi

T30W30B40 numunesi döküm sonrası sarı ve beyaz renkte iki bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.



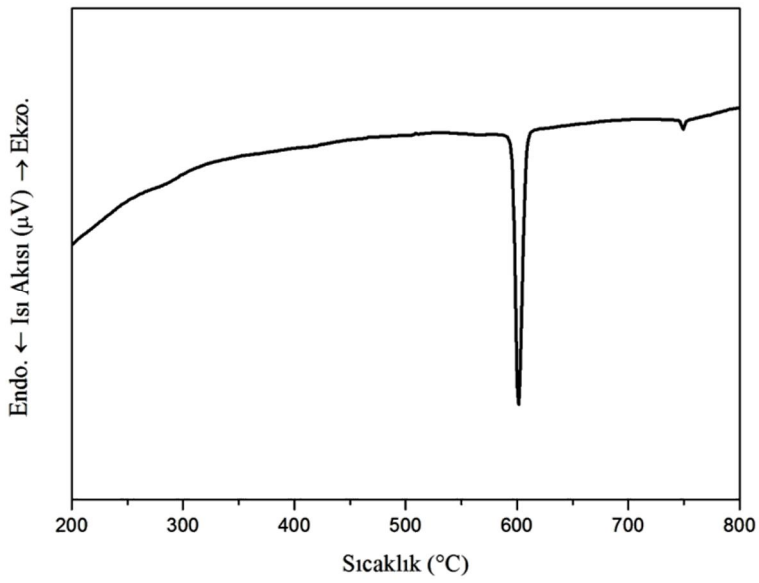
Şekil 4.138 : Döküm sonrası T30W30B40 numunesinin DTA sonucu.

Döküm sonrası T30W30B40 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.138'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve iki endotermik pik belirlenmiştir. DTA termogramında gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.34'te verilmiştir.

Çizelge 4.34 : T30W30B40 numunesinin DTA sonuçları.

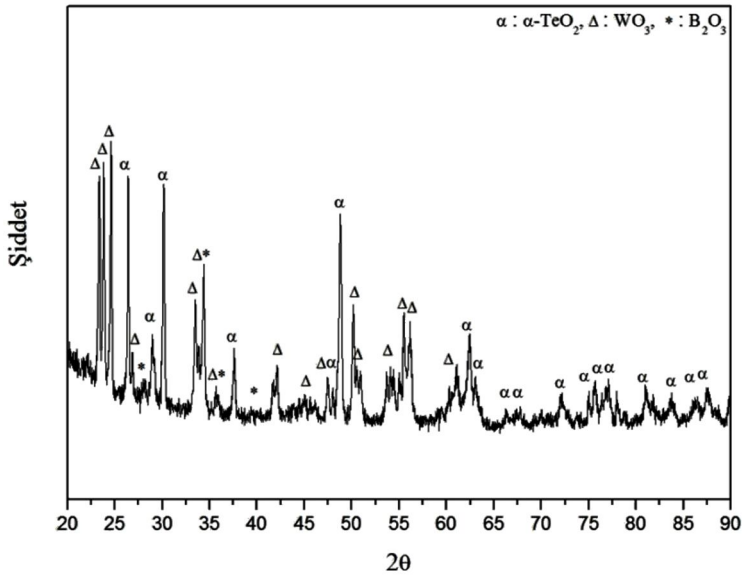
T30W30B40 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	349	481 / 507	594 / 602	747 / 749
Isıl İşlem Sonrası			594 / 602	746 / 750

Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde, 550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.139'da verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.34'te verilmiştir.

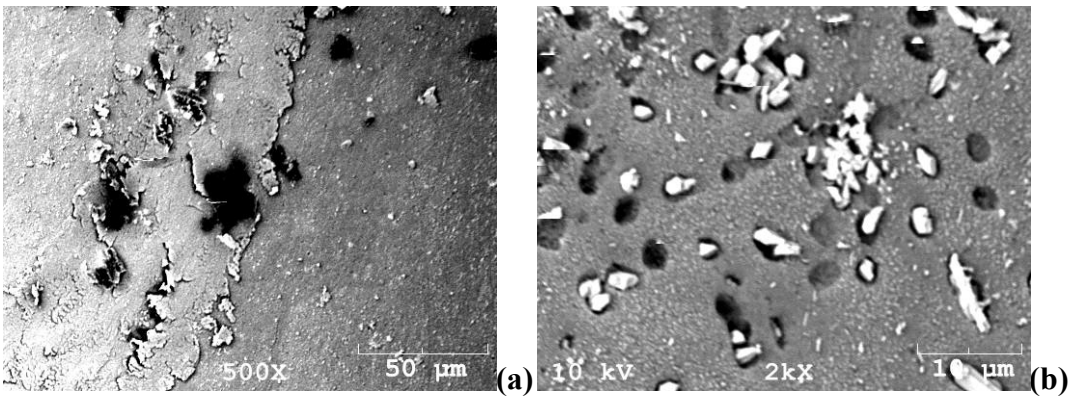


Şekil 4.139 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin DTA sonucu.

Dengedeki fazların karakterizasyonu amacıyla, ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.140'ta gösterilmiştir. Şekilden ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sonucu yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.140 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin XRD sonucu.



(a) **(b)**

Şekil 4.141 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W30B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x BEI, b) 2000x BEI.

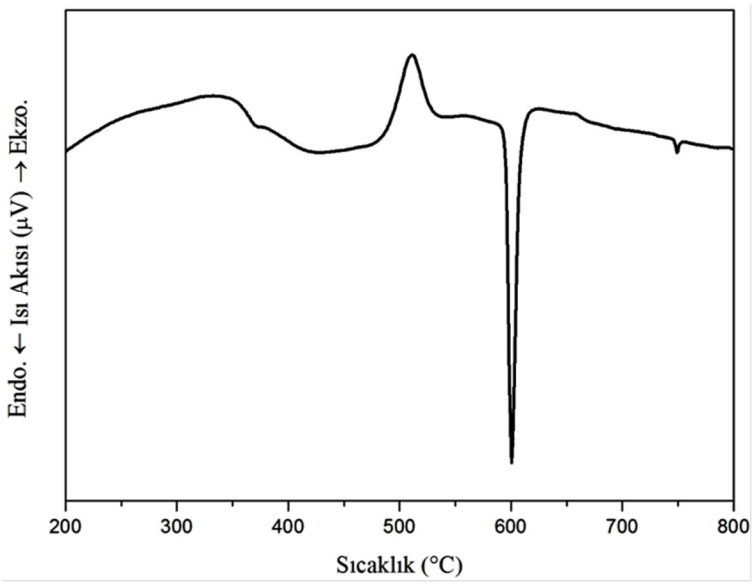
Geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.141'de verilen T30W30B40 numunesi için genel yapının beyaz, gri ve siyah renkli bölgelerden oluştuğu görülmektedir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçlarına göre, beyaz renkli bölgenin WO_3'ce, gri renkli bölgenin α-TeO_2'ce, koyu renkli bölgenin ise B_2O_3'ce zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.19 0,30TeO_2-0,35WO_3-0,35B_2O_3 (T30W35B35) numunesi

T30W35B35 numunesi uygulanan döküm koşullarında açık sarı ve beyaz renkte opak görünümde iki farklı bölgeden oluşmaktadır.

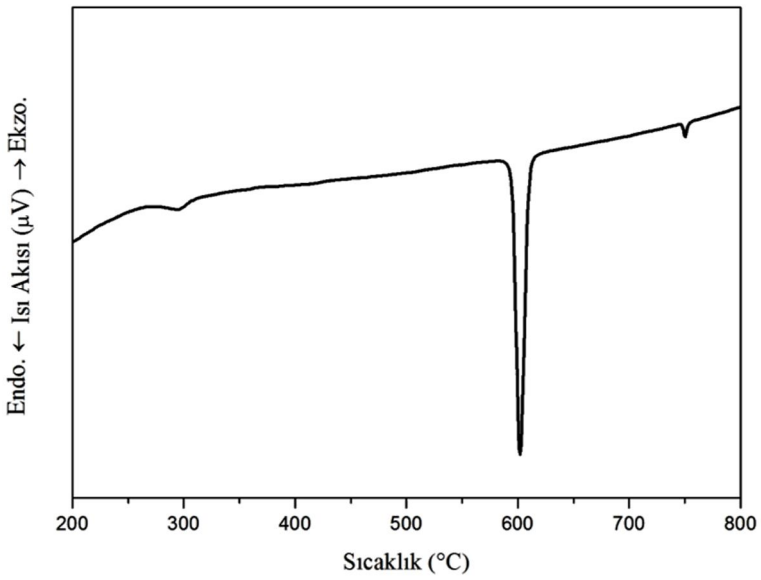
Döküm sonrası T30W35B35 numunesinin ısıl incelemesi sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 4.142'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile bir

ekzotermik ve iki endotermik pik gözlemlenmiştir. DTA analizi sonucu tespit edilen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.142 : Döküm sonrası T30W35B35 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.143'de verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.35'te verilmiştir.

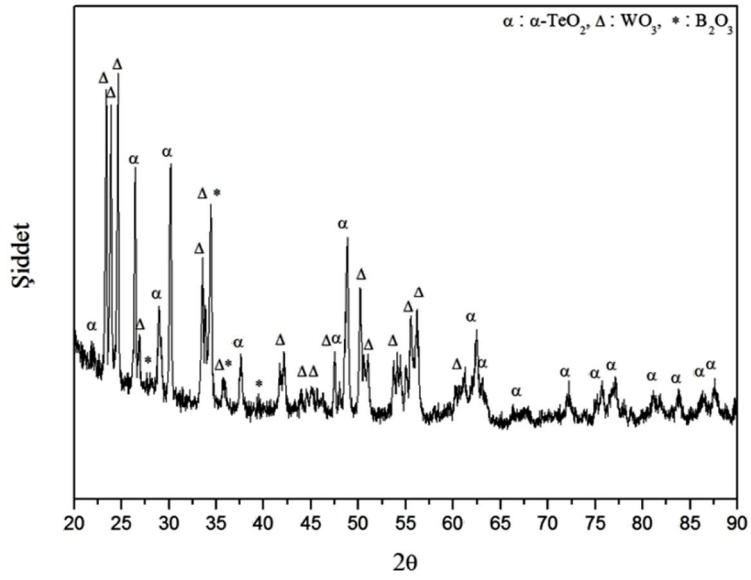


Şekil 4.143 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.35 : T30W35B35 numunesinin DTA sonuçları.

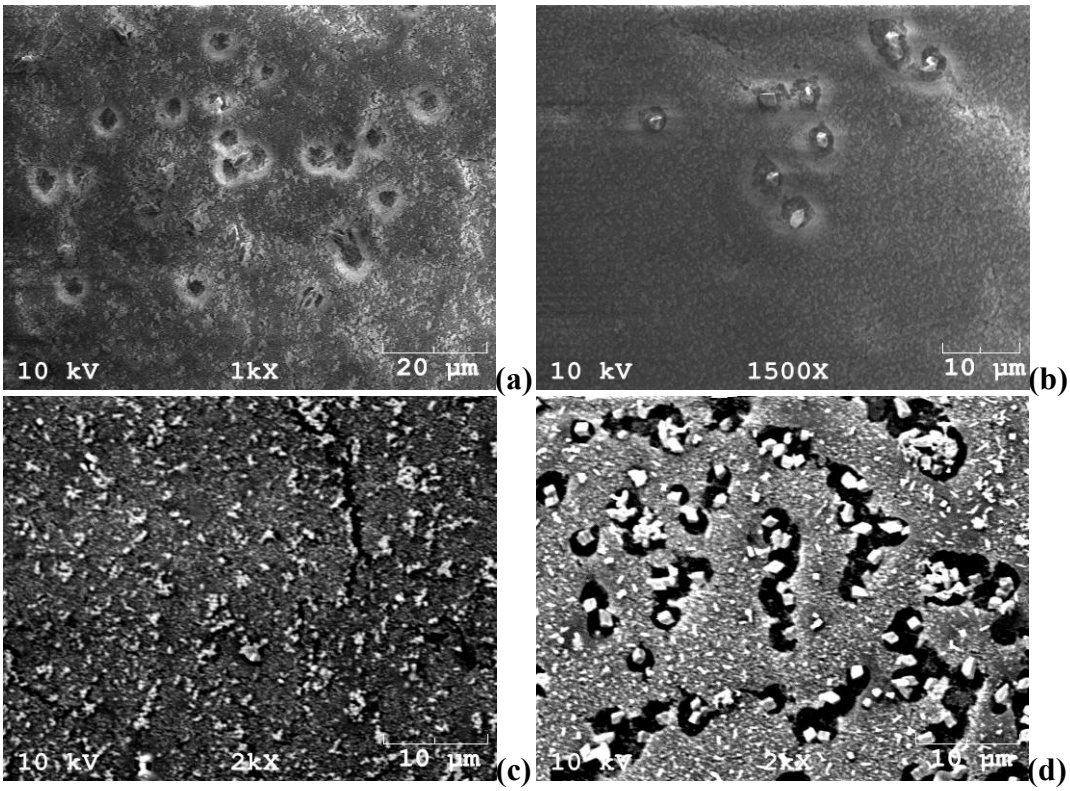
T30W35B35 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	349	486 / 511	595 / 601	747 / 749
Isıl İşlem Sonrası			594 / 601	747 / 750

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.144'te gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.144 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin XRD sonucu.

Geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.145'te verilen ısıl işlemli T30W35B35 numunesi için genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Koyu renkli bölgenin tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir. Köşeli kristalitlerden oluşan açık renkli bölgenin ise EDS analizi sonuçlarına göre WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.145 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W35B35 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x BEI, b) 1500x BEI, c) ve d) 2000x BEI.

4.2.20 $0{,}30TeO_2$-$0{,}50WO_3$-$0{,}20B_2O_3$ (T30W50B20) numunesi

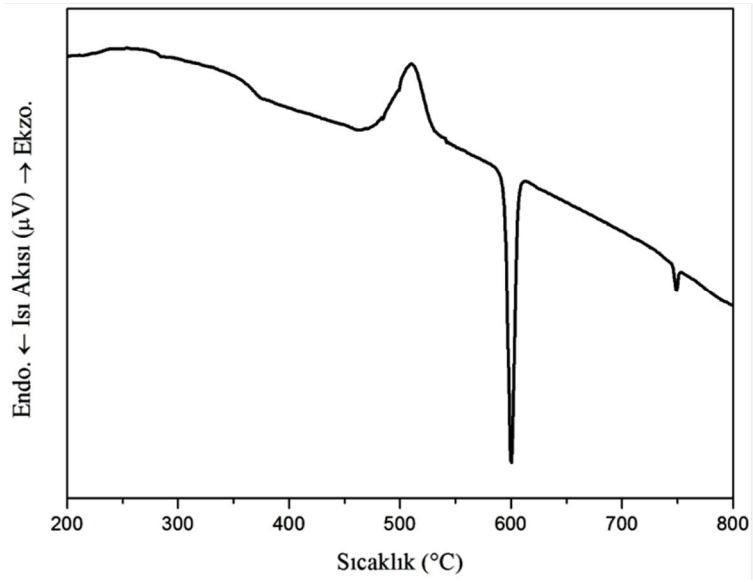
750 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra su verilen T30W50B20 numunesi açık sarı ve beyaz renkte opak görünümde iki farklı bölgeden oluşmaktadır.

Döküm sonrası T30W50B20 numunesinin ısıl analizi sonucu elde edilen DTA termogramından numunede cam geçiş reaksiyonu, bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir (Şekil 4.146). Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.36'da verilmiştir.

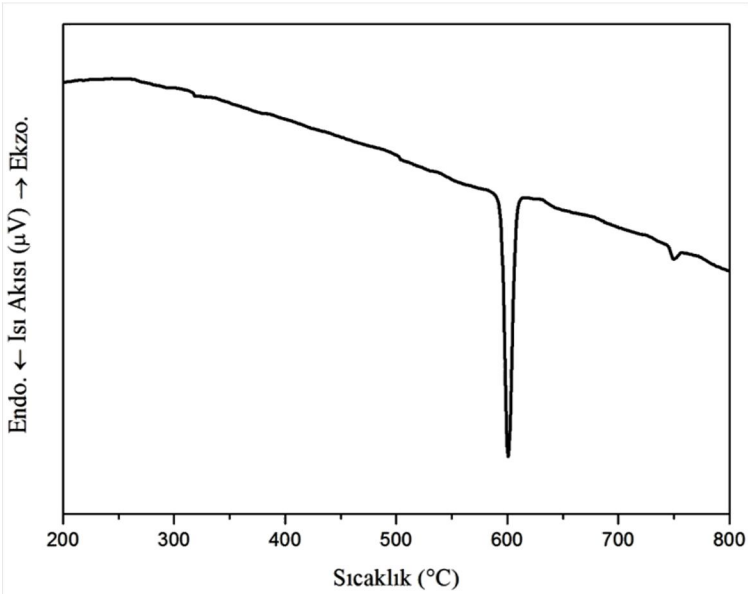
Kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.147'de verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunede iki endotermik pik belirlenmiş ve bu piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.36 : T30W50B20 numunesinin DTA sonuçları.

T30W50B20 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	353	475 / 510	590 / 601	744 / 750
Isıl İşlem Sonrası			594 / 600	745 / 749



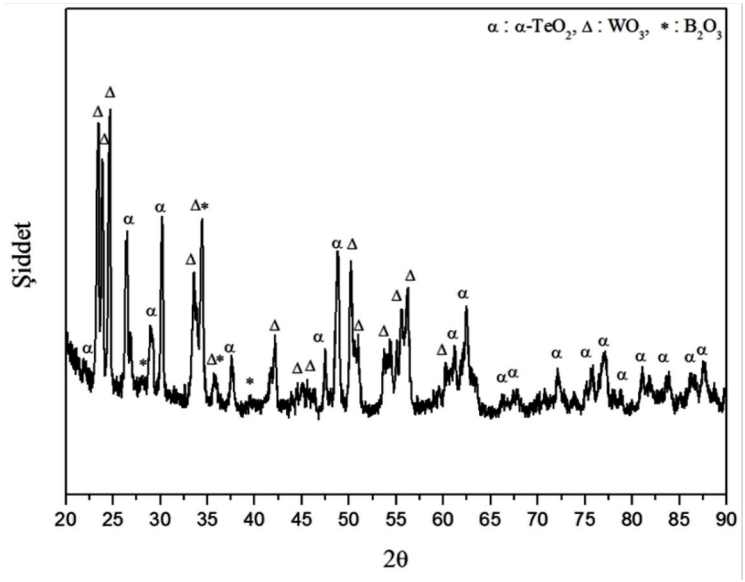
Şekil 4.146 : Döküm sonrası T30W50B20 numunesinin DTA sonucu.



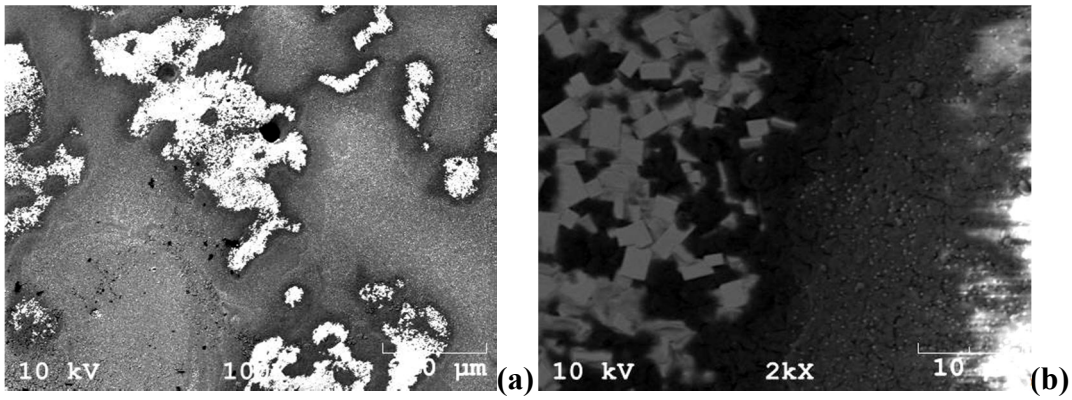
Şekil 4.147 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin Şekil 4.148'de verilen XRD analizi sonucundan yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarının kristallendiği tespit edilmiştir. Bu durumda denge halinde yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu incelemelerinden elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.149'da verilmiştir.



Şekil 4.148 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin XRD sonucu.



(a) **(b)**

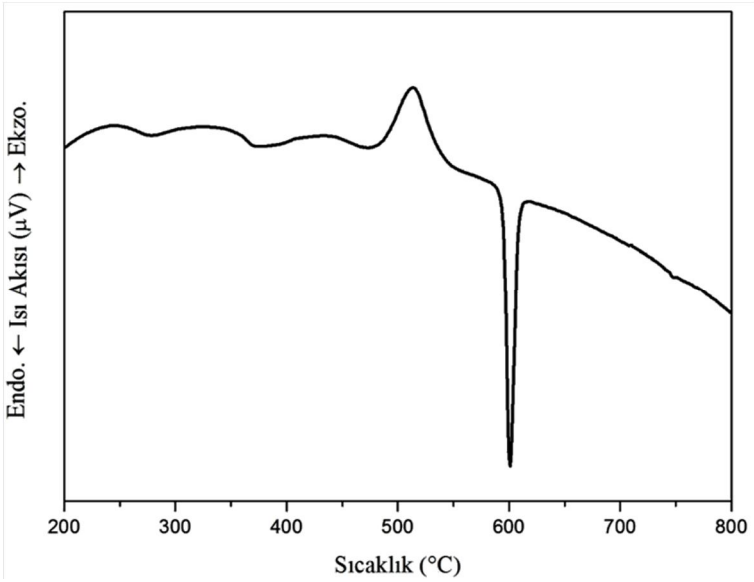
Şekil 4.149 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T30W50B20 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x BEI, b) 2000x BEI.

Isıl işlemli T30W50B20 numunesinin farklı büyütmeler için şekilde verilen geri saçılmış elektron görüntülerinden genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Koyu renkli bölge tane şeklindeki kristalitlerden oluşmaktadır. Yapılan EDS analizi sonuçlarına göre bu kristalitlerin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir. Açık renkli bölgenin ise köşeli kristalitlerden oluştuğu ve WO_3'ce zengin olduğu saptanmıştır.

4.2.21 0,20TeO_2-0,10WO_3-0,70B_2O_3 (T20W10B70) numunesi

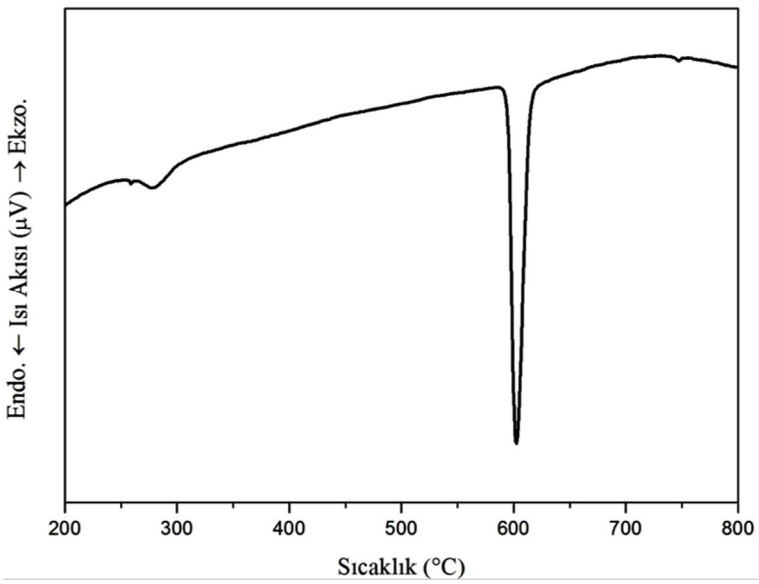
Uygulanan döküm koşullarında T20W10B70 numunesi sarı ve beyaz renkte iki farklı bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T20W10B70 numunesinin DTA analizi sonucu Şekil 4.150'de verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve bu reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.150 : Döküm sonrası T20W10B70 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.151'de verilmiş, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.37'de verilmiştir.



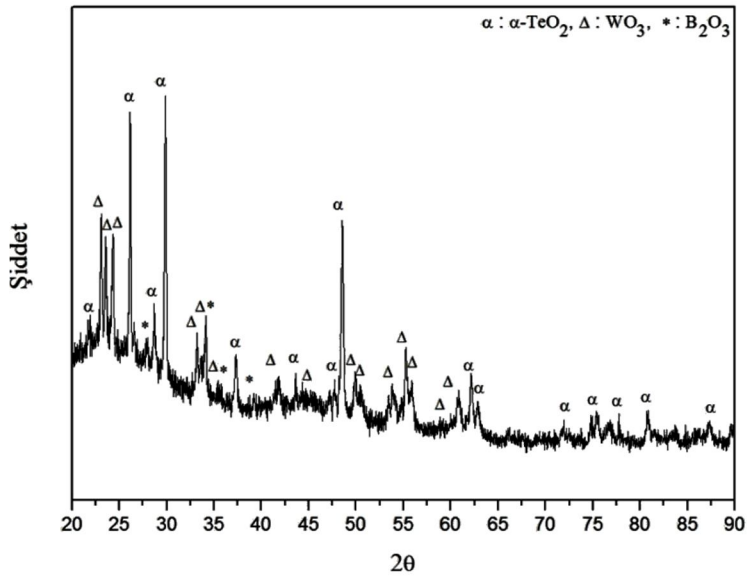
Şekil 4.151 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.37 : T20W10B70 numunesinin DTA sonuçları.

T20W10B70 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	350	483 / 514	595 / 601	- / 748
Isıl İşlem Sonrası			593 / 602	742 / 746

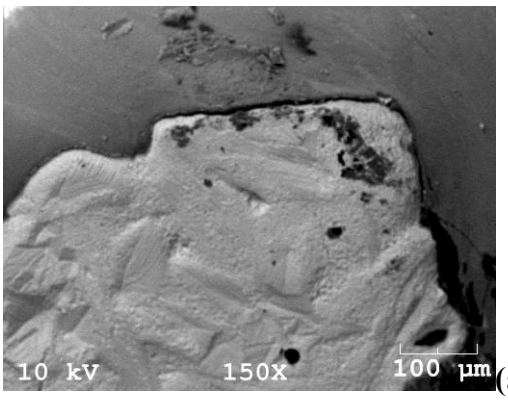
- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.152'de gösterilmiştir.

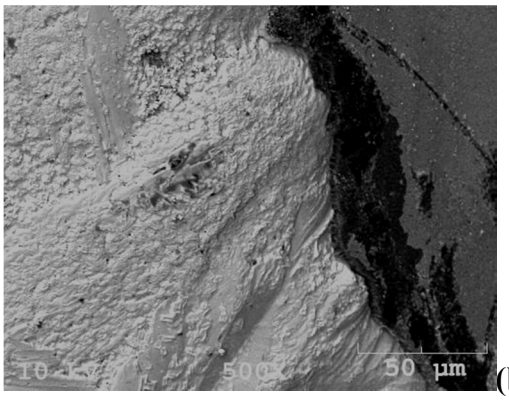


Şekil 4.152 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.152'de görüldüğü üzere, ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

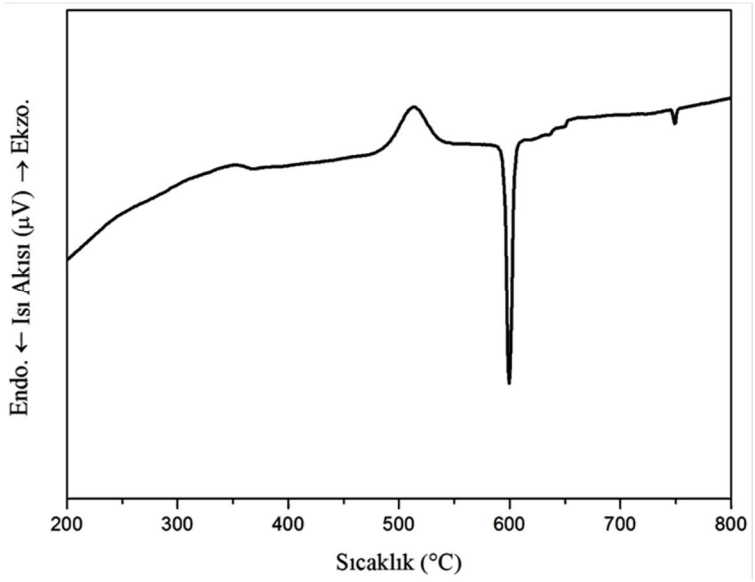
Şekil 4.153 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W10B70 numunesinin SEM görüntüleri a) 150x BEI, b) 500x BEI.

Geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.153'te verilen T20W10B70 numunesinin koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. İnce çubuksu kristalitlerden oluşan açık renkli bölgeden alınan EDS analizi sonuçlarına göre bu bölgenin WO_3'ce zengin olduğu belirlenmiştir. Küçük tane şeklindeki kristalitlerden oluşan koyu renkli bölgeden alınan sonuçlar ise bu bölgenin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğunu göstermiştir.

4.2.22 0,20TeO_2-0,30WO_3-0,50B_2O_3 (T20W30B50) numunesi

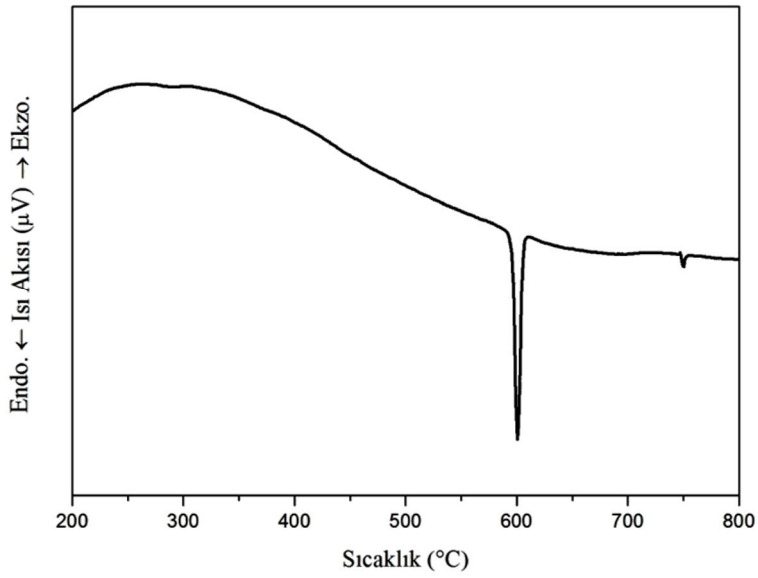
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T20W30B50 numunesi sarı ve beyaz renkte opak görünümde iki farklı bölgeden oluşmaktadır.

DTA analizi sonucu elde edilen döküm sonrası T20W30B50 numunesine ait termogram Şekil 4.154'te verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.154 : Döküm sonrası T20W30B50 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.155'te verilmiştir. Uygulanan ısıl analiz sonucu numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.38'de verilmiştir.

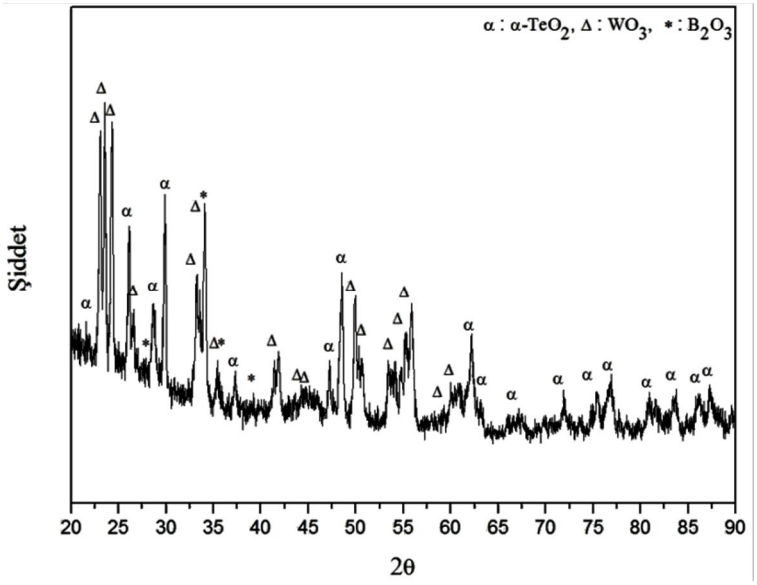


Şekil 4.155 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.38 : T20W30B50 numunesinin DTA sonuçları.

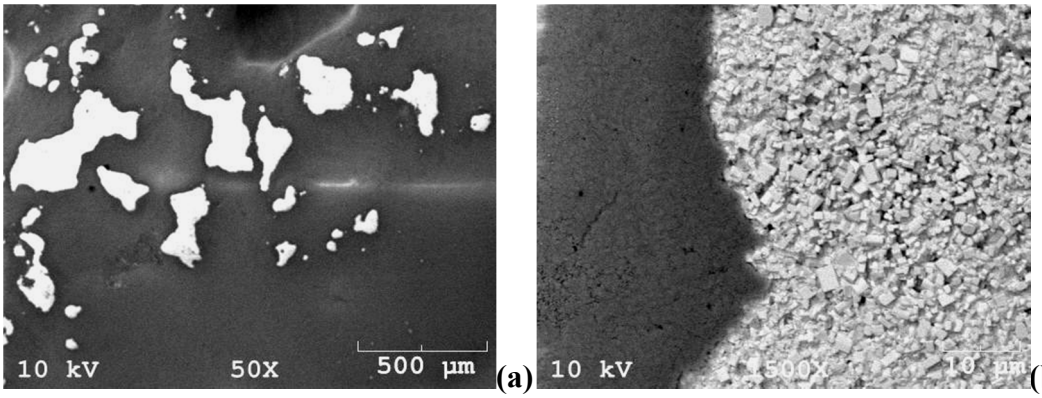
T20W30B50 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	350	487 / 513	594 / 600	746 / 749
Isıl İşlem Sonrası			593 / 601	747 / 750

Isıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.156'da gösterilmiştir.



Şekil 4.156 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.156'dan ısıl işlemli T20W30B50 numunesine ait piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.157 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W30B50 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 500x BEI.

Farklı büyütmelerdeki geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.157'de verilen T20W30B50 numunesinde yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu, koyu renkli bölgenin tane şeklinde kristalitlerden, açık renkli bölgenin ise köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. EDS analizi sonuçlarına göre koyu renkli bölgeyi oluşturan tane şeklindeki kristalitlerin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu, açık renkli bölgeyi oluşturan köşeli kristalitlerin ise WO_3'cezengin olduğu belirlenmiştir.

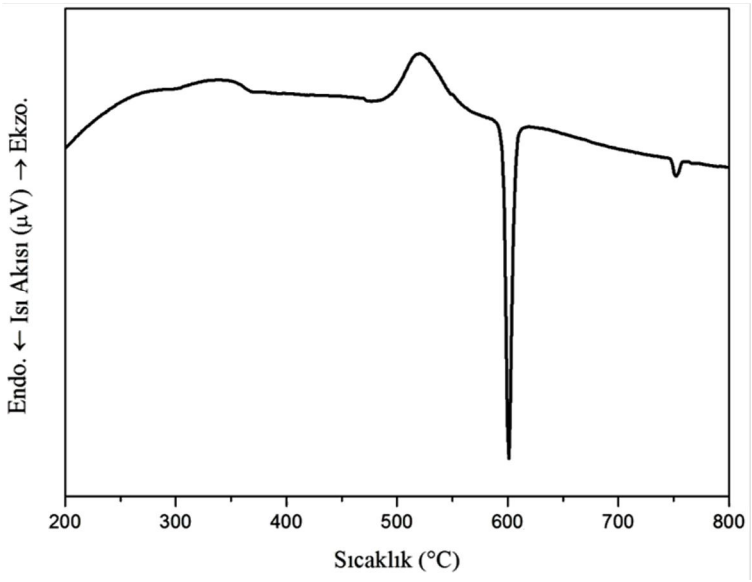
4.2.23 0,20TeO_2-0,40WO_3-0,40B_2O_3 (T20W40B40) numunesi

Uygulanan döküm koşullarında T20W40B40 numunesi sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T20W40B40 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.158'de verilmiştir. Termogramdan cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.39'da verilmiştir.

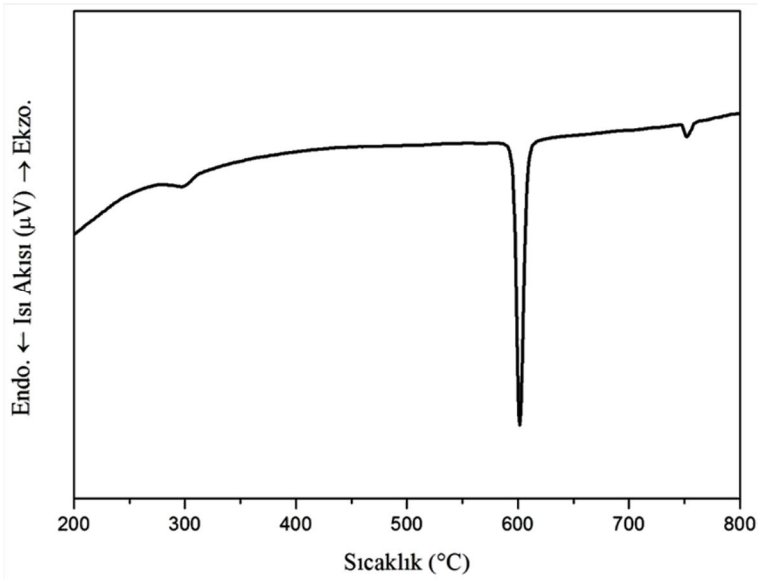
Çizelge 4.39 : T20W40B40 numunesinin DTA sonuçları.

T20W40B40 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	350	496 / 520	594 / 601	748 / 752
Isıl İşlem Sonrası			592 / 602	748 / 751



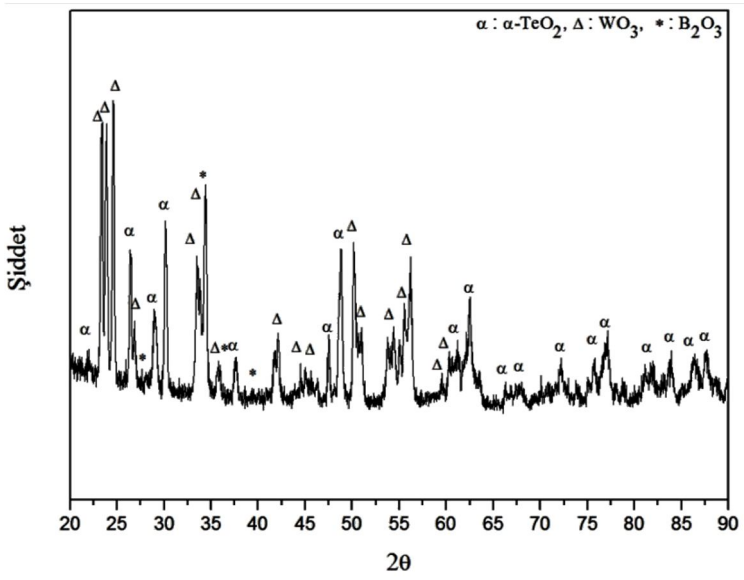
Şekil 4.158 : Döküm sonrası T20W40B40 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.159'da verilmiştir. Uygulanan DTA analizi sonucu, numunede iki endotermik pik belirlenmiş ve elde edilen piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.39'da verilmiştir.



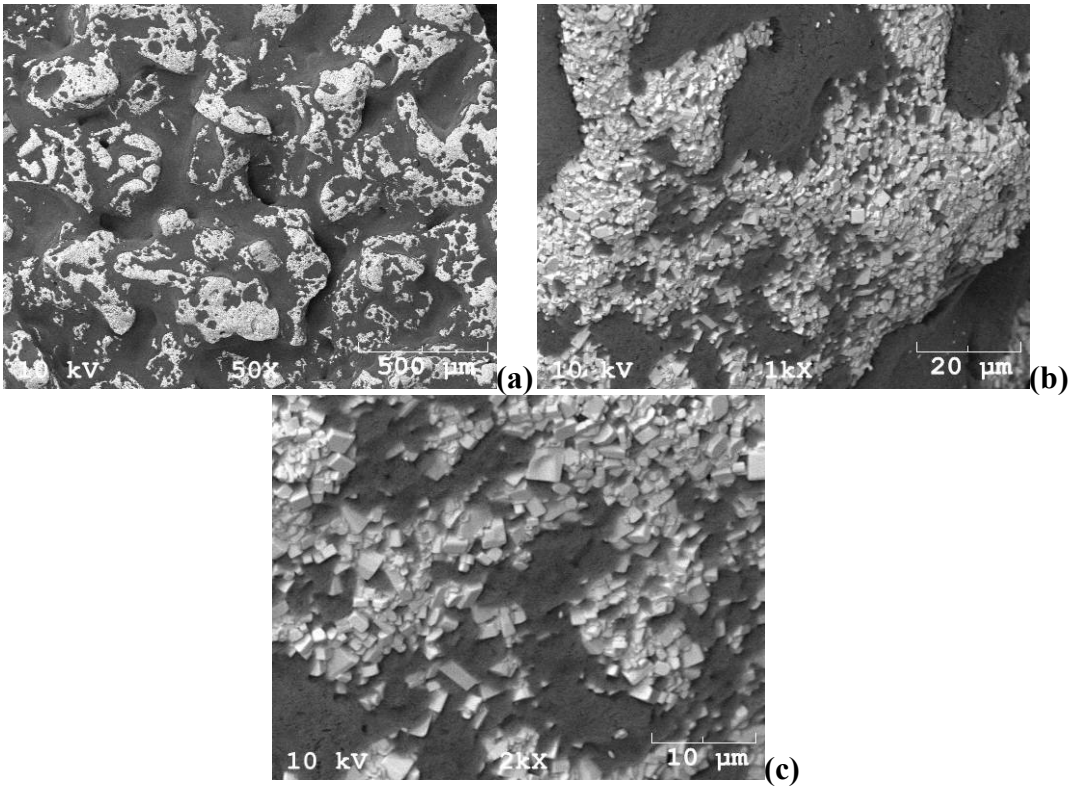
Şekil 4.159 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.160'da gösterilmiştir.



Şekil 4.160 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.160'da görüldüğü üzere ısıl işlemli T20W40B40 numunesinin XRD analizi sonucu, yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Buna göre, yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğu saptanmıştır.



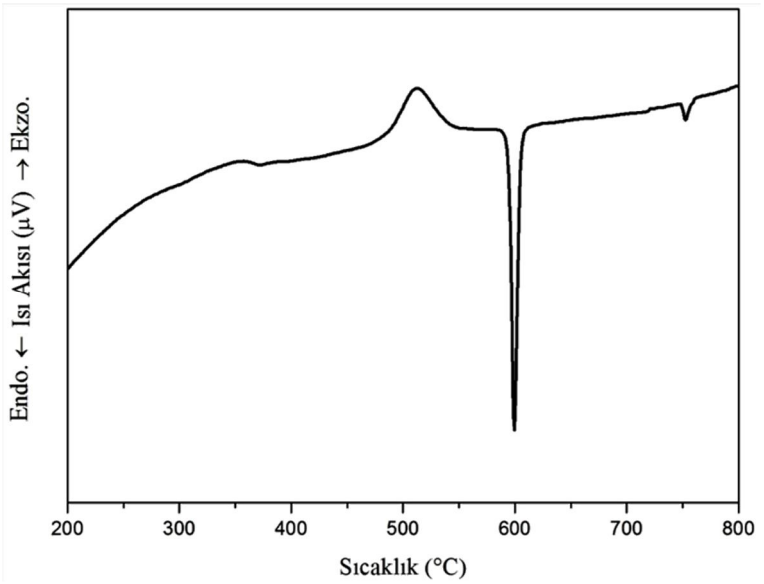
Şekil 4.161 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W40B40 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 1000x BEI, c)2000x BEI.

Farklı büyütmelerde geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.161'de verilen T20W40B40 numunesinin koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Açık renkli bölgenin köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmüş, EDS analizi sonuçlarına göre bu kristalitlerin WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgenin ise küçük tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.24 0,20TeO_2-0,50WO_3-0,30B_2O_3 (T20W50B30) numunesi

750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T20W50B30 numunesi sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

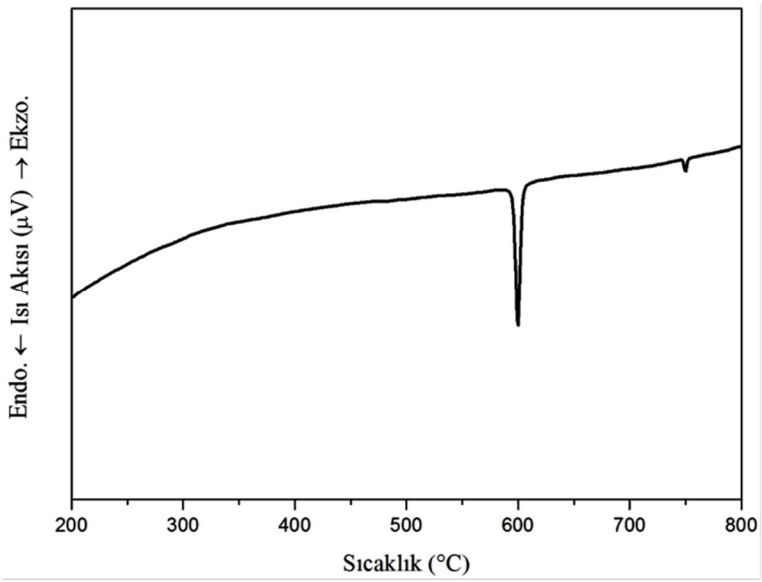
Uygulanan DTA analizi sonucu elde edilen, döküm sonrası T20W50B30 numunesine ait termogram Şekil 4.162'de verilmiş ve numunede cam geçiş reaksiyonu ile birlikte bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Belirlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.162 : Döküm sonrası T20W50B30 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.40 : T20W50B30 numunesinin DTA sonuçları.

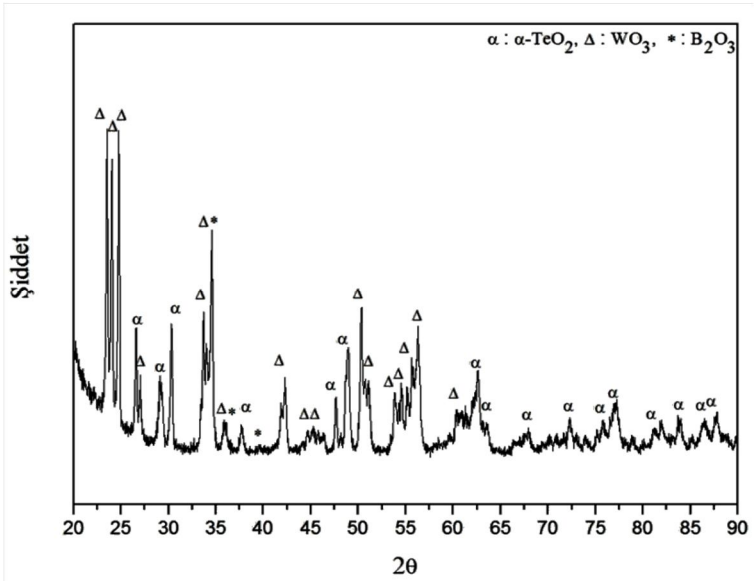
T20W50B30 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	355	483 / 512	594 / 600	749 / 753
Isıl İşlem Sonrası			594 / 600	747 / 749



Şekil 4.163 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlemli T20W50B30 numunesine uygulanan ısıl analiz sonucu numunede iki endotermik pik belirlenmiştir (Şekil 4.163). Elde edilen piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.40'ta verilmiştir.

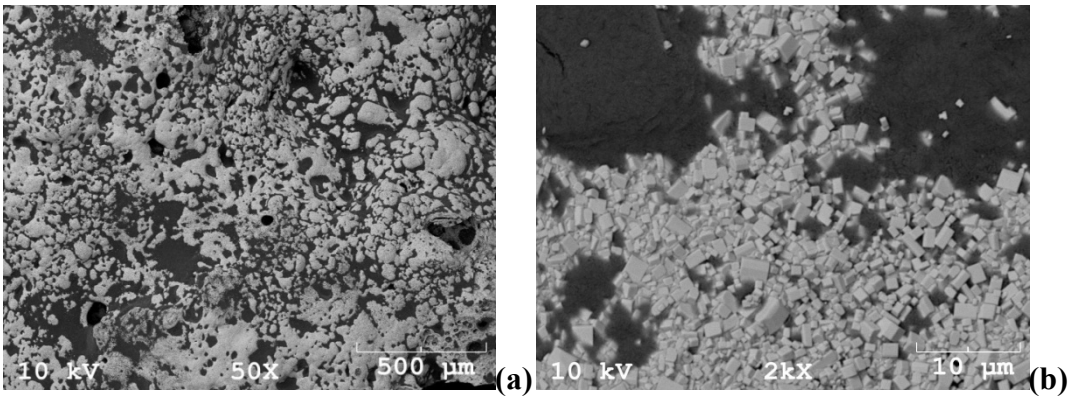
Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.164'te gösterilmiştir.



Şekil 4.164 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.164'te görüldüğü gibi ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin mikroyapısal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.165'te verilmiştir.



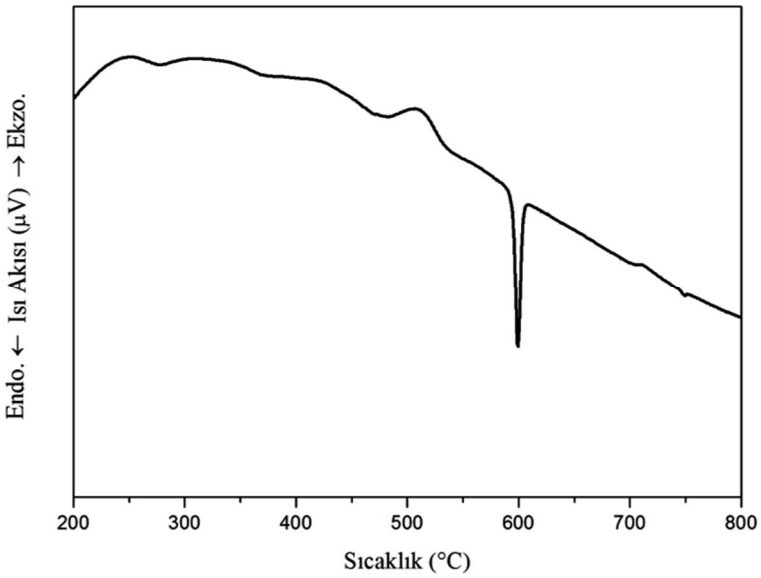
Şekil 4.165 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T20W50B30 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 2000x BEI.

Şekil 4.165'te verilen geri saçılmış elektron görüntülerinden genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Açık renkli bölge köşeli kristalitlerden, koyu renkli bölge ise tane şeklindeki kristalitlerden oluşmaktadır. EDS analizi sonuçlarına göre açık renkli bölgenin WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiş, buna göre köşeli kristalitlerin WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Koyu renkli bölgenin ise yapılan EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.25 $0{,}10TeO_2$-$0{,}10WO_3$-$0{,}80B_2O_3$ (T10W10B80) numunesi

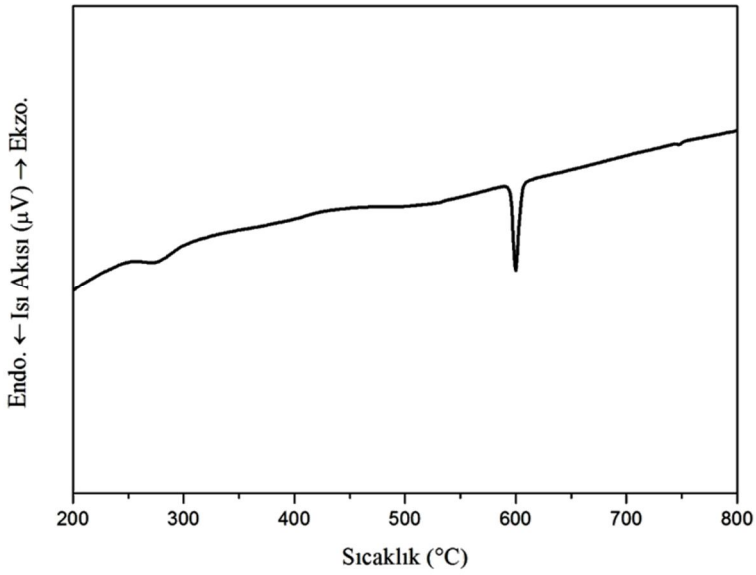
Uygulanan döküm koşullarında T10W10B80 numunesi sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T10W10B80 numunesine uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.166'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiş ve gözlemlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.166 : Döküm sonrası T10W10B80 numunesinin DTA sonucu.

550 °C'de, 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.167'de verilmiştir. Isıl analiz sonucu numunede iki endotermik pik belirlenmiş, elde edilen piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.41'de verilmiştir.



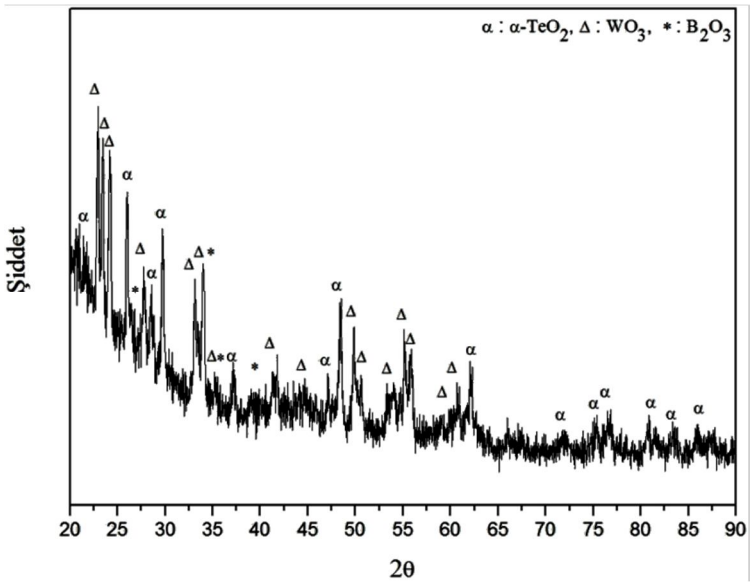
Şekil 4.167 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.41 : T10W10B80 numunesinin DTA sonuçları.

T10W10B80 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	347	477 / 507	594 / 600	- / 749
Isıl İşlem Sonrası			595 / 600	- / 747

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

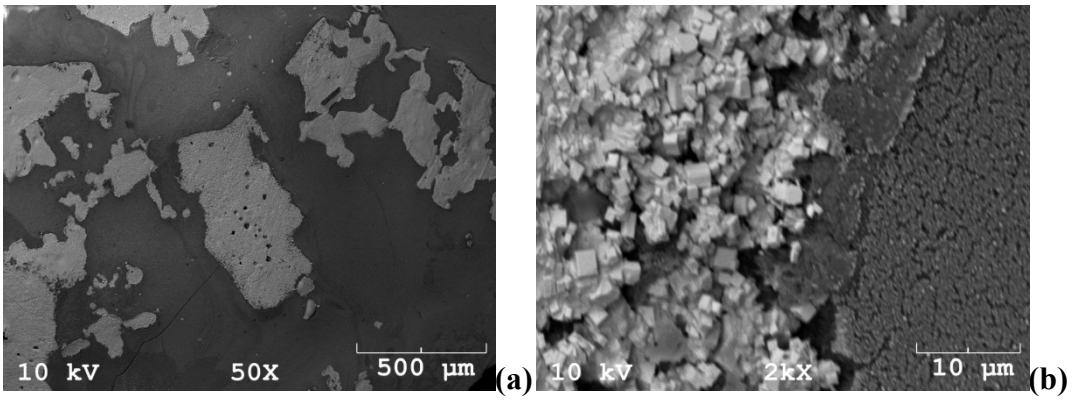
Dengedeki fazları karakterize etmek amacıyla 550°C'de ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.168'de gösterilmiştir.



Şekil 4.168 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin XRD sonucu.

Şekil 4.168'de görüldüğü gibi ısıl işlemli T10W10B80 numunesinin XRD analizi sonucu yapıda tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Bu durum yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.

Isıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu analizi sonuçları Şekil 4.169'da verilmiştir.



(a) **(b)**

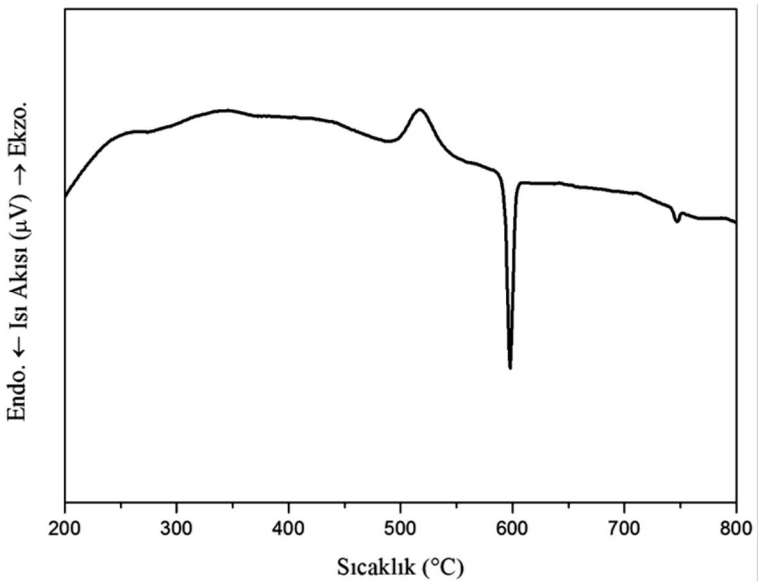
Şekil 4.169 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin SEM görüntüleri a) 50x BEI, b) 2000x BEI.

Farklı büyütmelerdeki geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.169'da verilen numunede yapı koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluşmaktadır. Koyu renkli bölge iç içe geçmiş küçük taneler şeklindeki kristalitlerden oluşmaktadır. Elde edilen EDS analizi sonuçlarına göre bu bölgenin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu saptanmıştır. Köşeli kristalitlerden oluşan açık renkli bölgenin ise EDS analizi sonuçlarına göre WO_3'ce zengin olduğu belirlenmiştir.

4.2.26 0,10TeO_2-0,20WO_3-0,70B_2O_3 (T10W20B70) numunesi

T10W20B70 numunesi döküm sonrası sarı ve beyaz renkte iki bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T10W20B70 numunesinin ısıl karakterizasyonu için uygulanan DTA analizi sonucu Şekil 4.170'te verilmiştir. Numunede bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.170 : Döküm sonrası T10W20B70 numunesinin DTA sonucu.

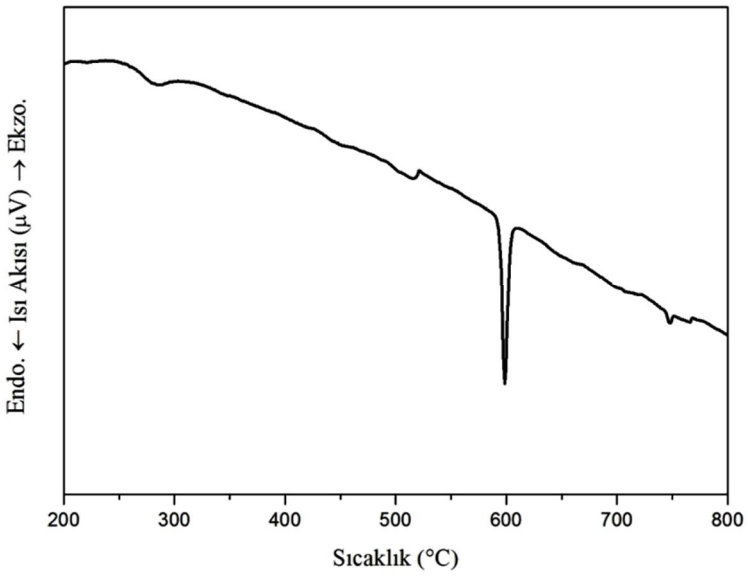
Çizelge 4.42 : T10W20B70 numunesinin DTA sonuçları.

T10W20B70 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	498 / 516	593 / 599	- / 749
Isıl İşlem Sonrası		592 / 599	744 / 748

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

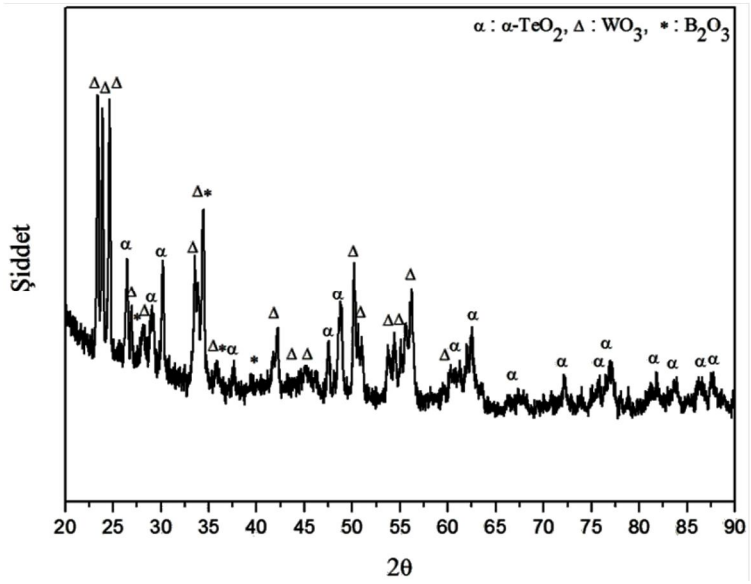
Sistemde dengede olan fazların tespiti için, 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin DTA termogramından iki endotermik pik belirlenmiştir

(Şekil 4.171). Elde edilen endotermik piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.171 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin DTA sonucu.

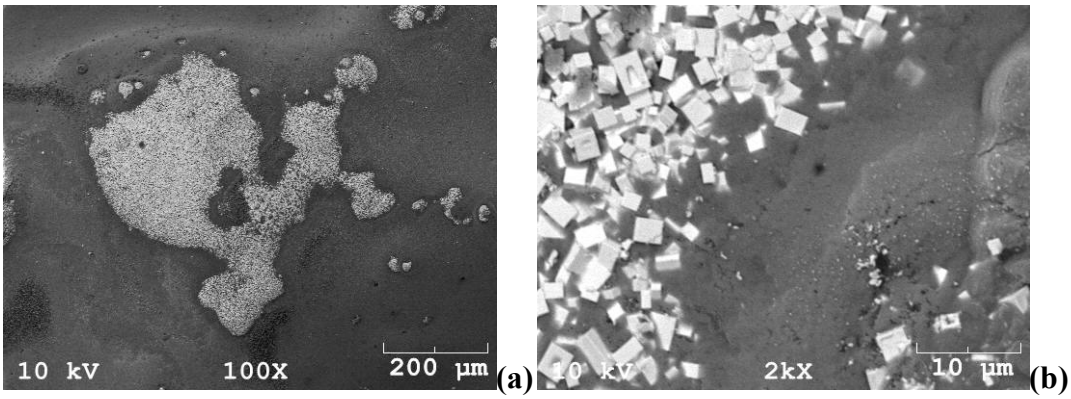
Isıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.172'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.172 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin XRD sonucu.

Geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 4.173'te verilen ısıl işlemli T10W20B70 numunesi için genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu

görülmektedir. Köşeli kristalitlerden oluşan açık renkli bölgenin EDS analizi sonuçlarına göre WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgenin ise tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve yapılan EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 4.173 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W20B70 numunesinin SEM görüntüleri a) 100x BEI, b) 2000x BEI.

4.2.27 0,10TeO_2-0,30WO_3-0,60B_2O_3 (T10W30B60) numunesi

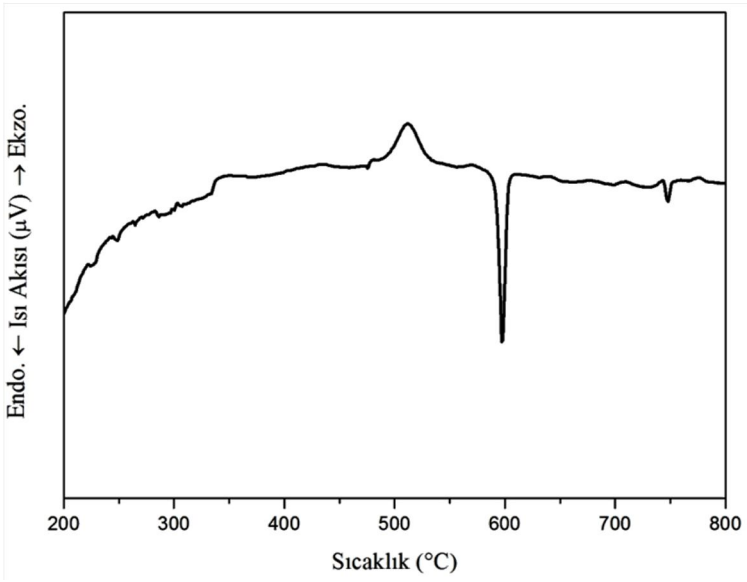
750 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan T10W30B60 numunesi sarı ve beyaz renkte iki bölgeden oluşan opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T10W30B60 numunesinin ısıl karakterizasyonu sonucu elde edilen termogram Şekil 4.174'te verilmiş, numunede bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Çizelge 4.43'te gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri verilmiştir.

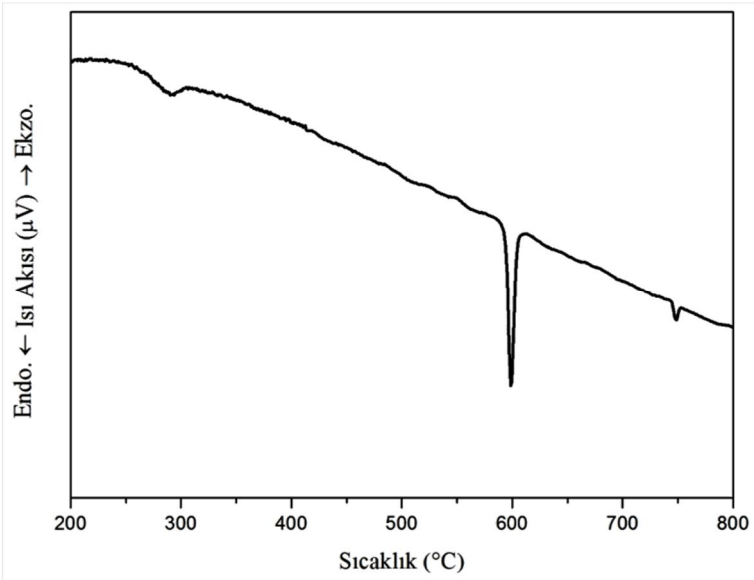
Çizelge 4.43 : T10W30B60 numunesinin DTA sonuçları.

T10W30B60 (°C)	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	489 / 513	590 / 597	744 / 748
Isıl İşlem Sonrası		593 / 599	744 / 749

Sistemde dengede olan fazların tespiti için ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.175'te verilmiş, numunede iki endotermik pik belirlenmiştir. Elde edilen endotermik piklere ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir.

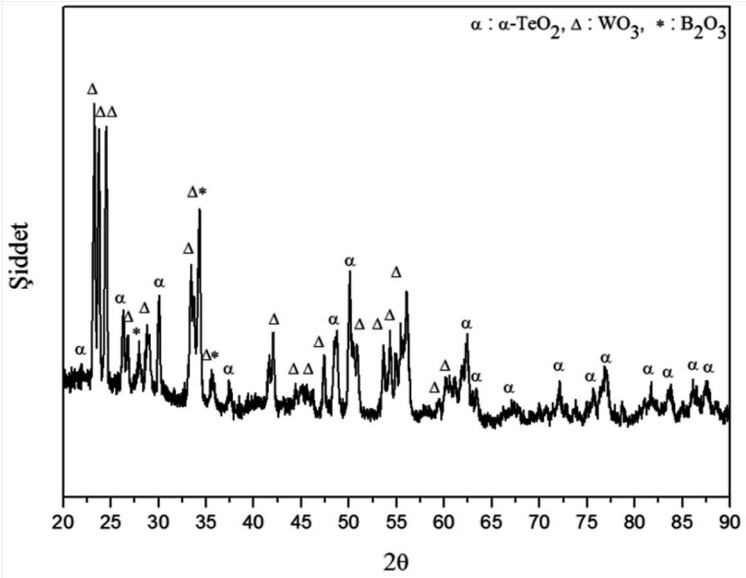


Şekil 4.174 : Döküm sonrası T10W30B60 numunesinin DTA sonucu.



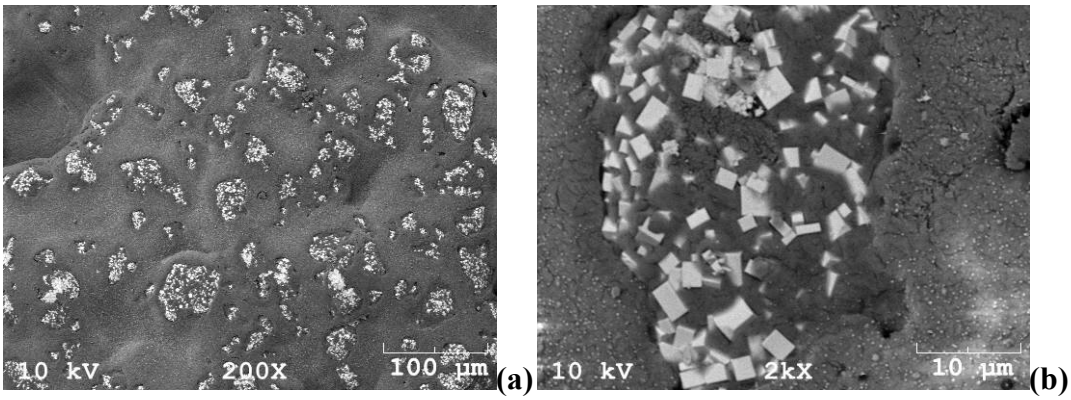
Şekil 4.175 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin DTA sonucu.

Şekil 4.176'da ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin XRD analizi sonucu gösterilmiştir. Şekilden XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapıda α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.176 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin XRD sonucu.

T10W30B60 numunesine ait farklı büyütmelerde verilen geri saçılmış elektron görüntülerinden yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu ve koyu renkli bölgenin tane şeklinde kristalitlerden meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.177). Elde edilen EDS analizi sonuçlarına göre koyu renkli bölgenin α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu, köşeli kristalitlerden oluşan açık renkli bölgenin ise WO_3'ce zengin olduğu saptanmıştır.



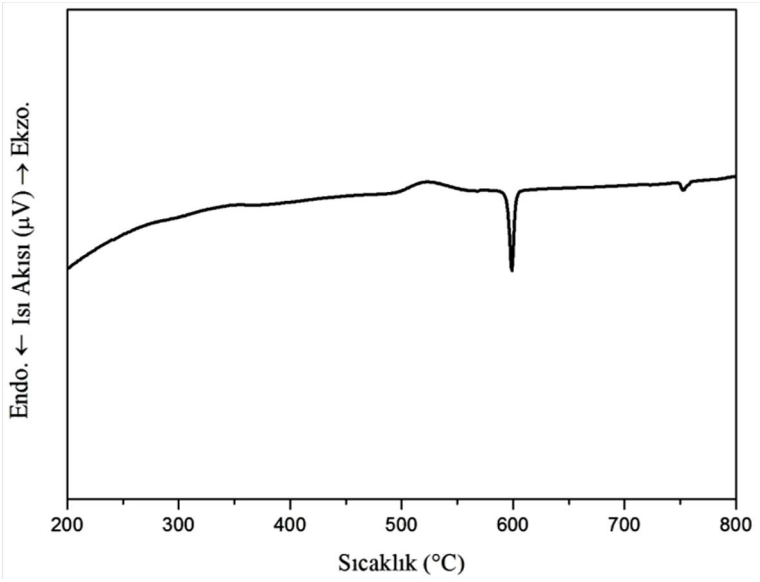
(a) **(b)**

Şekil 4.177 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W30B60 numunesinin SEM görüntüleri a) 200x BEI, b) 2000x BEI.

4.2.28 0,10TeO_2-0,45WO_3-0,45B_2O_3 (T10W45B45) numunesi

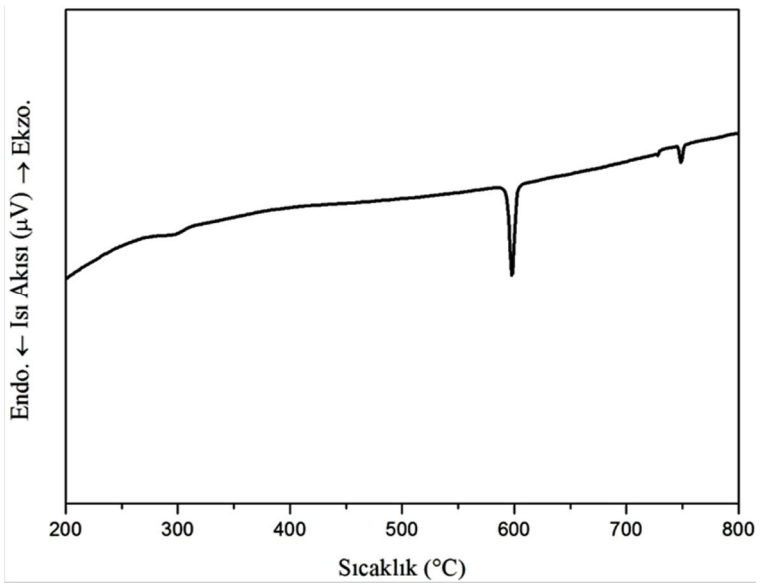
T10W45B45 numunesi uygulanan döküm koşullarında sarı renkte opak görünümde elde edilmiştir.

Döküm sonrası T10W45B45 numunesinin ısıl karakterizasyonu sonucu elde edilen DTA termogramı Şekil 4.178'da verilmiştir. Numunede cam geçiş reaksiyonu ile bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Gözlemlenen reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 4.44'te verilmiştir.



Şekil 4.178 : Döküm sonrası T10W45B45 numunesinin DTA sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin DTA termogramı Şekil 4.179'da verilmiştir. Isıl analiz sonucu numunede iki endotermik pik belirlenmiş, elde edilen piklere ait sıcaklık değerleri Çizelge 4.44'te verilmiştir.

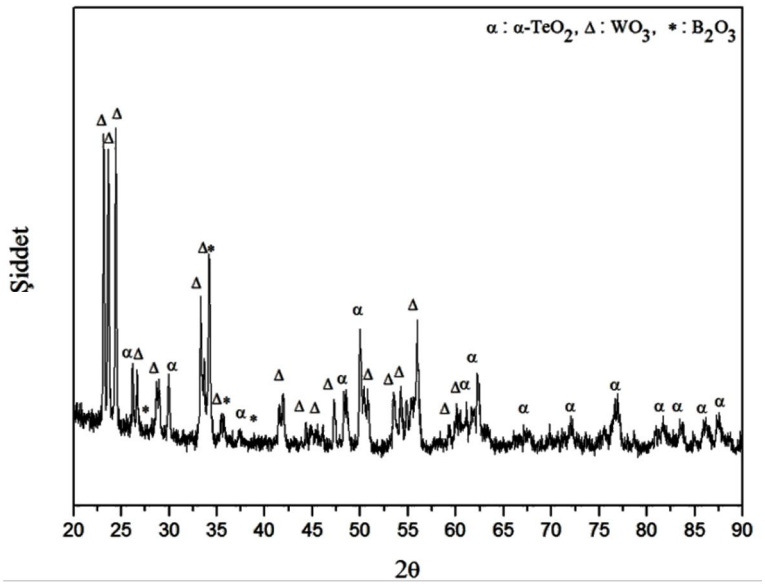


Şekil 4.179 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin DTA sonucu.

Çizelge 4.44 : T10W45B45 numunesinin DTA sonuçları.

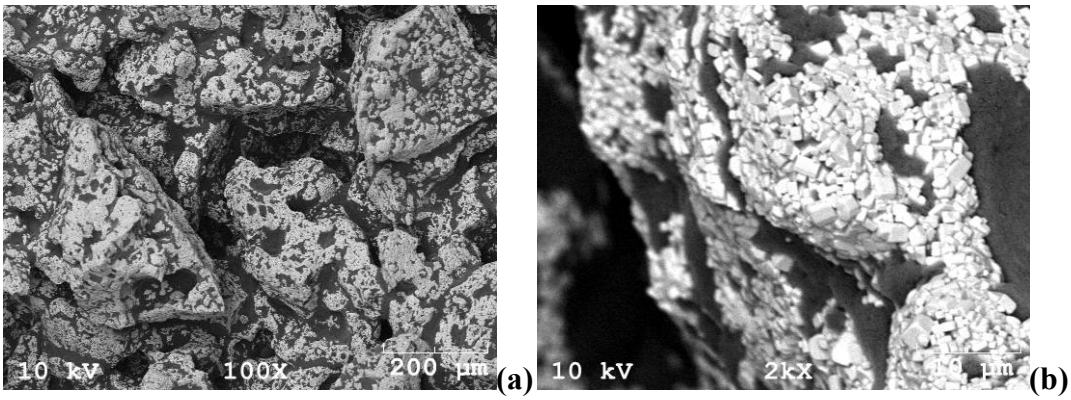
T10W45B45 (°C)	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
Döküm Sonrası	347	494 / 523	593 / 599	748 / 753
Isıl İşlem Sonrası			592 / 598	747 / 749

Isıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.180'de gösterilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.180 : 550 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlemli T10W45B45 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.181'de verilmiştir.



Şekil 4.181 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T10W45B45 numunesinin SEM görüntüleri a) 1000x BEI, b) 2000x BEI.

Farklı büyütmelerde geri saçılmış elektron görüntüleri verilen T10W45B45 numunesi için genel yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu, açık

renkli bölgenin köşeli kristalitlerden oluştuğu ve alınan EDS analizi sonuçlarına göre WO_3'ce zengin olduğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgenin ise küçük tane şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve EDS analizi sonuçlarına göre α-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarınca zengin olduğu belirlenmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI

5.1 Camlaşma Davranışı ve Cam Özellikleri

Tellürit camların optik uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilebilmesi için camlaşma davranışının, cam özelliklerinin, kinetik, yapısal ve kristalizasyon davranışlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu bölümde, tez çalışması kapsamında çalışılan TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemleri camlaşma davranışları ve cam özellikleri açısından incelenmiştir.

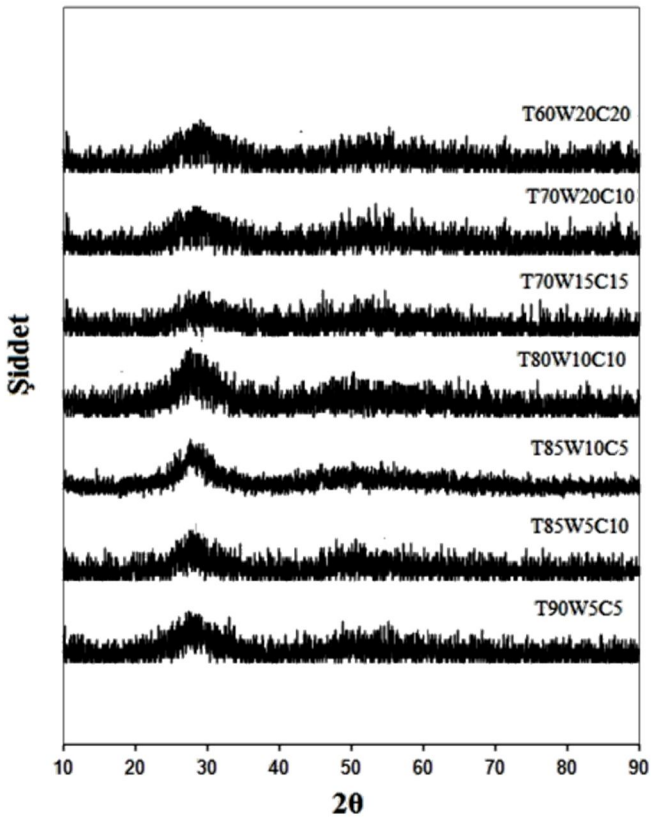
5.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminin camlaşma davranışı ve cam özellikleri

TeO_2-WO_3-CdO sisteminin camlaşma davranışını ve cam özelliklerini incelemek amacıyla; sistemin cam yapma bileşim aralığı ve cam oluşum bölgesi saptanmış, elde edilen cam numunelerin ısıl, kinetik, yapısal ve mikroyapısal özellikleri DSC, XRD, Raman spektroskopisi ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak incelenmiş ve bileşime bağlı olarak numunelerin cam özelliklerinde ve yapılarında meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

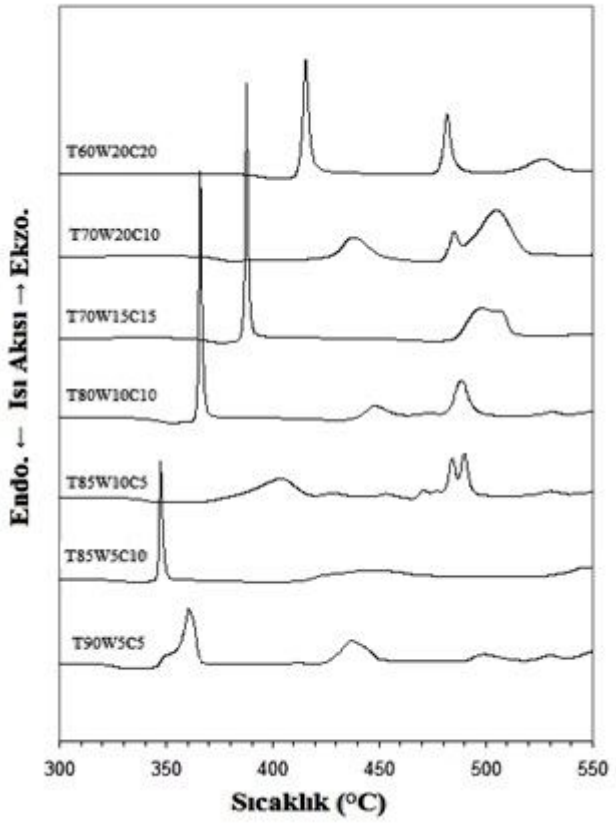
5.1.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminin camlaşma davranışı

Tez çalışması kapsamında, TeO_2-WO_3-CdO üçlü sistemine ait 16 farklı bileşimde numune hazırlanmış ve bu numunelerden 7 tanesi döküm sonrası cam olarak elde edilmiştir. Elde edilen cam numuneler azalan TeO_2 oranına bağlı olarak sarıdan turuncuya doğru bir renk değişimi göstermiştir. Döküm sonrası elde edilen saydam cam görünümlü numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden XRD analizi sonucunda döküm sonrası saydam görünümde olan numunelerin amorf yapıda oldukları görülmektedir.

TeO_2-WO_3-CdO camlarının cam kararlılık değerlerinin hassas olarak tespiti için, Bölüm 4.1'de DTA analiz sonuçları verilen cam numunelerin DSC analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen termogramlar Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının XRD analiz sonucu.



Şekil 5.2 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının DSC termogramları.

TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelerin kimyasal analiz yöntemiyle belirlenen bileşimleri, cam numuneler için elde edilen DTA ve DSC termogramlarından saptanan cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklık ve cam kararlılık (ΔT) değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.

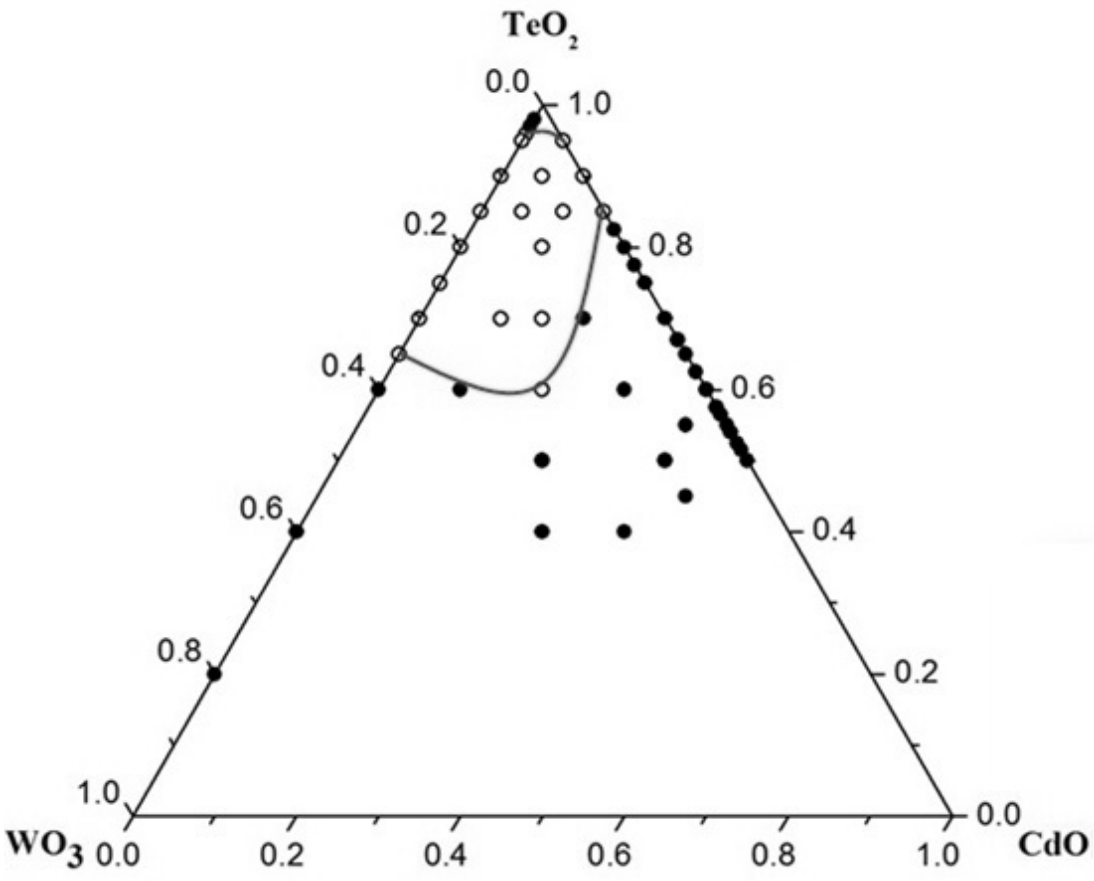
Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi cam numunelerde sıcaklıkları 319 - 387 °C arasında değişen cam geçiş reaksiyonları belirlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığı değerleri WO_3 ve CdO'nun TeO_2 ile yer değiştirmesi sonucu daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir. Benzer etki literatürde WO_3 ve/veya CdO içeren tellürit camlarla yapılan çalışmalarda da görülmüştür (Çelikbilek ve diğ., 2011c; Kosuge ve diğ., 1998; Zayas ve diğ., 2005). Şekil 5.2'den görüldüğü gibi, bileşime bağlı olarak farklı kristalizasyon veya faz dönüşüm reaksiyonlarını temsil eden farklı sayıda ekzotermik pik mevcuttur ve bu reaksiyonlara ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Camların kristalizasyona karşı direncinin bir ölçütü olan cam kararlılık değeri, $\Delta T = T_c$-T_g, tüm cam bileşimleri için hesaplanmış ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Maksimum ΔT değeri T70W20C10 numunesi için 63 °C olarak hesaplanmıştır. TeO_2-WO_3-CdO camlarının hesaplanan ΔT değerleri literatürde tungsten-tellürit esaslı ikili ve üçlü camlara kıyasla daha düşük değerlerde tespit edilmiştir (Çelikbilek ve diğ., 2011c; Ersundu ve diğ., 2012; Kosuge ve diğ., 1998; Upender ve diğ., 2009, 2010a, 2010c). Elde edilen düşük cam kararlılık değerlerinin, Bölüm 5.1.1.5'te detaylı olarak açıklanan δ-TeO_2 fazının düşük sıcaklıklarda kristallenmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Diğer numunelere kıyasla daha düşük CdO/WO_3 oranına sahip T85W10C5 ve T70W20C10 numunelerine yapılan XRD incelemeleri sonucu bu numunelerde δ-TeO_2 fazının kristalizasyonu görülmediğinden bu numunelerin cam kararlılıkları daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu durum, daha önce tarafımızdan yapılan çalışmada açıklandığı üzere, CdO'nun tellürit cam yapısına ilavesi sonucu δ-TeO_2 fazının oluşumundan kaynaklanmakta ve CdO içeren tellürit camlar düşük cam kararlılık değerine sahip olmaktadır (Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c, 2011c; Karaduman ve diğ., 2012).

Çizelge 5.1 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelere ait cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklıkları ve cam kararlılık (ΔT) değerleri.

Kısaltma	İlk Bileşim (% mol)			Son Bileşim (% mol)			T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{c4} / T_{p4} (°C)	T_{c5} / T_{p5} (°C)	T_{c6} / T_{p6} (°C)	ΔT (°C)
	TeO_2	WO_3	CdO	TeO_2	WO_3	CdO								
T90W5C5	90	5	5	89,9	5,5	4,6	319	345 / 361	- / 407	422 / 432	488 / 499	- / 529		26
T85W10C5	85	10	5	83	12,4	4,6	336	379 / 404	- / 425	- / 446	478 / 481	- / 487	515 / 526	43
T85W5C10	85	5	10	85,6	5,2	9,2	325	346 / 347	411 / 438	533 / 540				21
T80W10C10	80	10	10	80,7	10,2	9,1	339	365 / 366	435 / 444	479 / 486	520 / 527			26
T70W15C15	70	15	15	69,9	16,2	13,9	363	387 / 388	483 / 496					24
T70W20C10	70	20	10	68,8	22,3	8,9	366	429 / 438	477 / 483	- / 502				63
T60W20C20	60	20	20	58,7	23,0	18,3	387	413 / 416	474 / 479	506 / 520				26

TeO_2-WO_3-CdO üçlü sistemi incelenmeden önce cam yapma kabiliyeti bulunan TeO_2-WO_3 ve TeO_2-CdO temel alt ikili sistemleri camlaşma davranışı açısından detaylı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda literatürde cam yapma aralığı hakkında farklı sonuçlar bulunan ve Bölüm 2.5.1'de detayları verilmiş olan TeO_2-WO_3 sisteminin cam yapma aralığı % 4 – 35 mol WO_3 olarak belirlenmiştir (Çelikbilek ve diğ., 2011c). TeO_2–CdO sisteminin incelenmesi sonucunda, literatürde mevcut olan farklı sonuçları Bölüm 2.5.2'de detaylı olarak verilmiş sistemin cam yapma bileşim aralığı $5 \leq$ % mol CdO < 15 olarak belirlenmiştir (Karaduman ve diğ., 2012). Gerek temel alt ikili sistemlerin gerekse üçlü sistemin incelenmesi sonucunda TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait elde edilen cam oluşum haritası Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminin cam oluşum bölgesi, (○) cam, (●) kristalin.

Bu tez çalışması kapsamında uygulanan deneysel koşullar altında TeO_2-WO_3-CdO sisteminin cam oluşum bölgesi, literatürde Imaoka ve Yamazaki (1968) ve Safonov (1996) tarafından tespit edilen cam yapma bölgeleri ile kıyaslandığında, daha geniş bileşim aralığında elde edilmiştir.

5.1.1.2 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin cam özellikleri

TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen camların cam özelliklerinin incelenmesi amacıyla belirlenen kırılganlık parametresi (m), kırılma indisi (n), yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelere ait kırılganlık parametresi (m), kırılma indisi (n), yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

Kısaltma	m	n (632 nm)	ρ 25 °C'de hesaplanan (g cm^{-3})	ρ teorik (g cm^{-3})	V_M (cm^3 mol^{-1})	V_O (cm^3 mol^{-1})	OPD (mol L^{-1})
T90W5C5	163	2,03	5,82	5,87	27,77	13,89	72,01
T85W5C10	151	2,11	5,85	5,99	27,37	14,03	71,26
T85W10C5	149	2,09	5,90	5,94	28,01	13,66	73,19
T80W10C10	131	2,14	5,88	6,01	27,84	13,92	71,84
T70W15C15	142	2,19	6,13	6,27	27,04	13,52	73,97
T70W20C10	142	2,17	6,06	6,21	28,20	13,43	74,46
T60W20C20	137	2,21	6,22	6,46	26,98	13,49	74,14

Çizelgeden görüldüğü gibi Denklem 3.1 gereğince belirlenen kırılganlık, m, değerleri azalan TeO_2 oranına bağlı olarak 163'ten 131'e düşmüştür. Elde edilen kırılganlık değerleri literatürde Zhu ve diğ. (2003) tarafından elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında TeO_2-WO_3-CdO camlarının kırılgan bir karaktere sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durumda cam geçiş sıcaklığına yaklaşıldıkça, TeO_2-WO_3-CdO camlarının viskozitelerinde hızlı bir artış ve ısı kapasitelerinde büyük bir değişim meydana gelmesi beklenmektedir (Brüning ve Sutton, 1996; Ersundu ve diğ., 2011c, 2012; Voivod ve diğ., 2001; Zhu ve diğ., 2003).

TeO_2-WO_3-CdO camlarının oda sıcaklığında ölçülen yoğunluk değerleri teorik yoğunluk değerleri ile uyumlu bulunmuştur. Daha yüksek yoğunluğa sahip WO_3 ve CdO'nun TeO_2 ile yer değiştirmesi sonucu yoğunluk değerleri 5,82 g/cm^3'ten 6,22 g/cm^3'e artış göstermiştir. Camların yoğunluğu bileşime bağlı olarak değişiklik gösterdiğinden oksit camların yoğunluğu büyükten küçüğe tellürit, germanat, fosfat, silikat ve borat camlar şeklinde sıralanabilir (Inaba ve Fujino, 2010).

Çizelge 5.2'de görüldüğü üzere, Denklem 3.2 gereğince hesaplanan en yüksek molar hacim, V_M, değeri en yüksek oksijen atom sayısına sahip T70W20C10 camına aittir.

Camların molar hacmi, daha büyük iyonik yarıçapa sahip iyonların yapıya katılmasıyla artmaktadır. O^{2-} 0,14 nm'lik iyonik yarıçap değeri ile en yüksek iyonik yarıçap oranına sahiptir (Te^{4+}: 0,116nm, W^{6+}:0,065nm, Cd^{2+}: 0,097nm). Buna göre, en yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3'ün yapı içindeki artışı ile cam yapısı daha yoğun hale gelmektedir. Ayrıca, yüksek molar hacme sahip camların birim hacim başına düşen bağ sayısı daha fazla olduğundan cam kararlılık değerleri daha yüksektir (El-Mallawany, 2002).

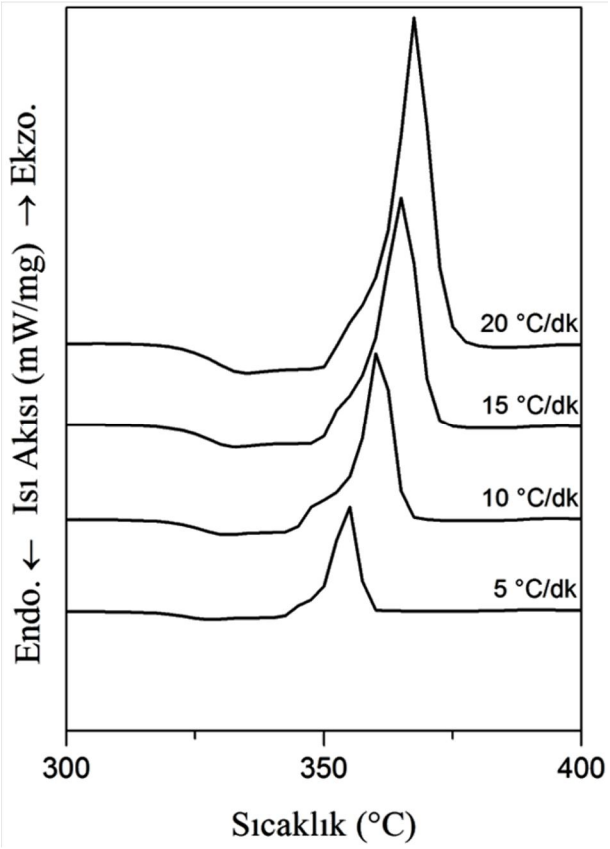
Denklem 3.4 gereğince yapılan oksijen molar hacim hesaplamalarında, sabit CdO bileşimindeki camlar için artan WO_3 ve azalan TeO_2 oranı ile cam yapısının daha yoğun hale geldiği ve oksijen molar hacminin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, artan WO_3 oranı ile birlikte yapıda Te–O–W ve W–O–W bağlarının daha fazla, Te–O–Te bağlarının ise daha az bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, W^{6+} iyonlarıTe^{4+} iyonlarına kıyasla daha yüksek alan şiddetine sahip olduğundan oksijen iyonlarının daha sıkı şekilde paketlenmesi şeklinde açıklanabilir (Muñoz-Martín ve diğ., 2009, Ersundu ve diğ., 2011c). Sabit WO_3 oranı için ise, V_O değerleri artan CdO oranına bağlı olarak artış göstermiştir.

TeO_2-WO_3-CdO camlarının Denklem 3.5 gereğince hesaplanan oksijen paketlenme yoğunluğuartan WO_3 oranıyla 71,26 mol/L'den 74,46 mol/L'ye artış göstermiştir (Çizelge 5.2). Camların oksijen paketlenme yoğunluğunun sabit CdO bileşiminde, TeO_2'nin 3/2 oranında daha yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3 ile yer değiştirmesi sonucu artış gösterdiği belirlenmiştir. Oksijen paketlenme yoğunluğunun artan WO_3 oranı ile artış göstermesi yapı içindeki Te–O–W ve W–O–W bağlarının artmasından kaynaklanmaktadır. Benzer değişim literatürde WO_3-GeO_2-TeO_2 ve TeO_2-WO_3-PbO üçlü cam sistemleri içinde tespit edilmiştir (Upender ve diğ., 2010b, 2010c).

Çizelge 5.2'de 632 nm'de tespit edilen kırılma indisi değerleri verilen camların kırılma indisi değerleri azalan TeO_2 oranına bağlı olarak 2,03'ten 2,21'e artmıştır. Tespit edilen kırılma indisi değerleri literatürde tellürit camlar için belirtilen aralıktadır. Azalan TeO_2 oranına bağlı olarak kırılma indisinde meydana gelen artış, TeO_2 katyonuna (2,44 Å^3) kıyasla, WO_3 (2,68 Å^3) ve CdO (2,91 Å^3) katyonlarının daha yüksek polarize olabilme değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır (O'Donnell ve diğ., 2007; Vithal ve diğ., 1997).

5.1.1.3 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin kinetik açıdan incelenmesi

TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelerin cam geçiş aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15, 20 °C/dk) DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4'te örnek olarak seçilen T90W5C5 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları verilmiştir. TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen 7 cam numunenin farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

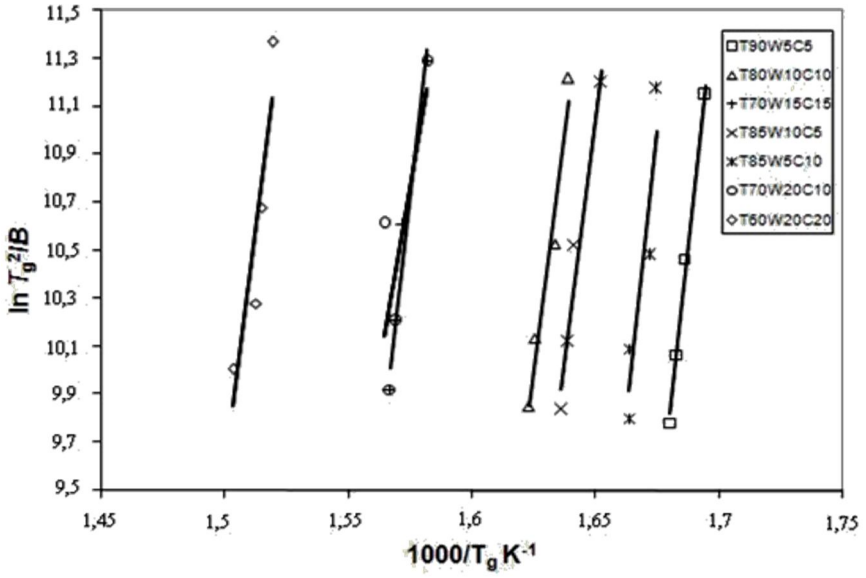


Şekil 5.4 : T90W5C5 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları.

Şekil 5.4 ve Çizelge 5.3'ten görüldüğü gibi artan ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş sıcaklığı değerleri yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir.

Cam geçiş reaksiyonu için uyarlanmış Kissinger bağıntısı (Denklem 2.24) kullanılarak elde edilen ln (T_g^2/β)'nin $1/T_g$ ile değişimi Şekil 5.5'te verilmiştir.

Şekil 5.5'te görülen ln (T_g^2/β) - 1/Tg değişiminin eğiminden Kissinger bağıntısı (Denklem 2.24) kullanılarak hesaplanan cam geçiş aktivasyon enerjisi, E_g, değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.5 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin ln (T_g^2/β) - 1/T_g değişimi.

Çizelge 5.3 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminden elde edilen cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve hesaplanan cam geçiş aktivasyon enerjisi (E_g) değerleri.

Kısaltma	T_g (°C)				E_g
	5 °C/dk	10 °C/dk	15 °C/dk	20 °C/dk	(kJ mol^{-1})
T90W5C5	317	319	321	322	807
T85W5C10	324	325	328	328	815
T85W10C5	332	336	337	338	690
T80W10C10	337	339	342	343	669
T70W15C15	359	363	364	365	753
T70W20C10	359	366	367	368	505
T60W20C20	385	387	388	392	680

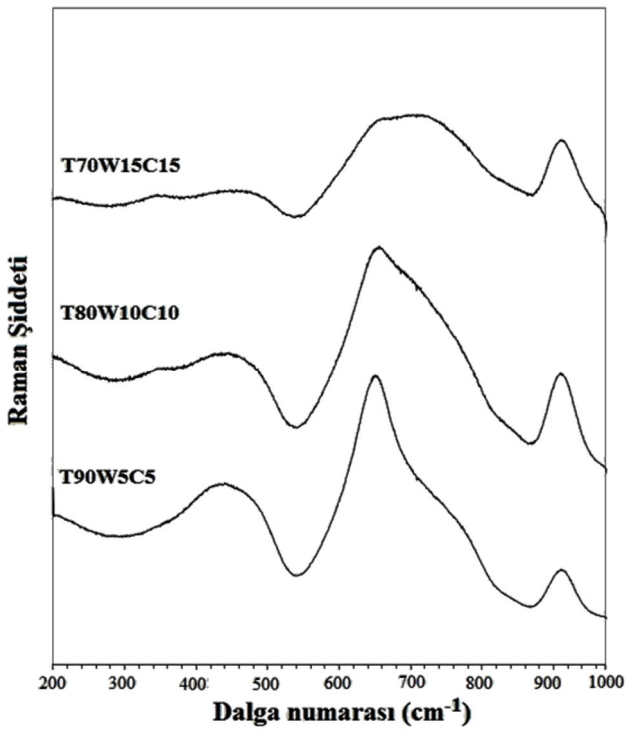
Çizelge 5.3'ten cam geçiş aktivasyon enerjisi değerlerinin 505-815 kJ/mol arasında değiştiği görülmektedir. Sabit TeO_2 içeriğinde artan CdO ve azalan WO_3 oranına bağlı olarak cam geçiş aktivasyon enerjisinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu duruma artan CdO oranı ile çapraz bağlanma yoğunluğunun artışı neden olmaktadır (El-Mallawany ve Ahmed, 2008).

5.1.1.4 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin yapısal açıdan incelenmesi

TeO_2-WO_3-CdO camlarının yapısal incelenmesi Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Camların yapısal olarak incelenmesi amacıyla,

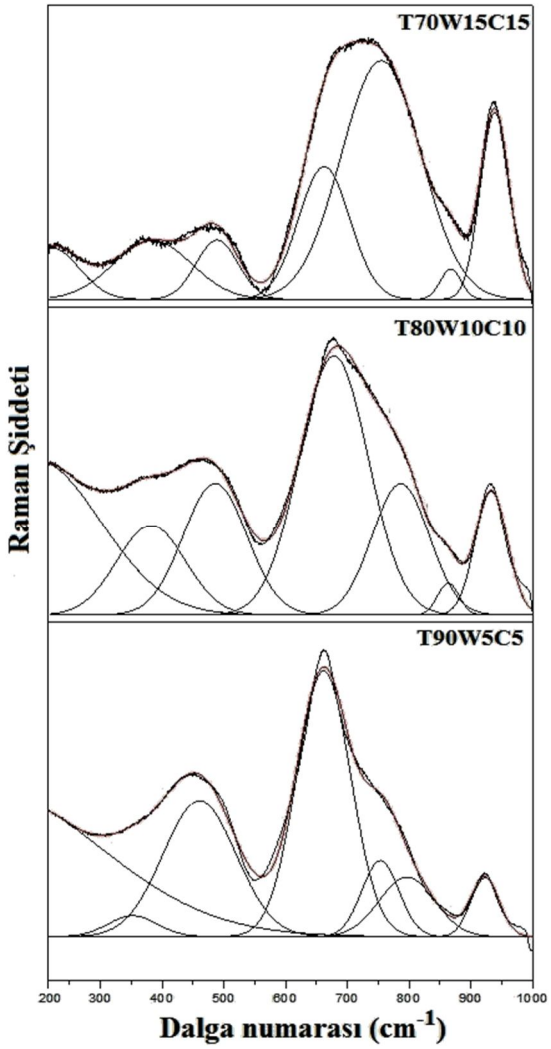
T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 bileşimleri seçilmiş ve azalan TeO_2 oranına bağlı olarak Raman pik şiddetlerinde ve frekanslarında meydana gelen değişim incelenmiştir. Camların 200-1000 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları Şekil 5.6'da verilmiştir.

Camların Raman spektrumları geniş pikler göstermekte ve piklerin genişlemesi yapıdaki düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi Raman spektrumlarında, 663 cm^{-1}'deki pik genel yapıya hakimdir. Şekilden azalan TeO_2 oranına bağlı olarak piklerde ufak kaymalar ve genişlemeler görülmektedir. 205, 354, 455, 663, 745, 810 ve 923 cm^{-1} değerlerinde yedi adet Raman piki belirlenmiştir. Titreşimlerin tam olarak ait oldukları modların tespit edilebilmesi için, elde edilen Raman spektrumları literatürde farklı tellürit camlar için tespit edilmiş Raman spektrumları dikkate alınarak yedi ayrı simetrik Gausyen fonksiyona ayrılmıştır (Chowdari ve Kumari, 1998; Komatsu ve Mohri, 1999; Tatar ve diğ., 2009; Upender ve diğ., 2010a, 2010b).



Şekil 5.6 : T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 camlarının Raman spektrumları.

TeO_2-WO_3-CdO camlarına ait Raman spektrumlarının ayrılmış halleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekilde verilen pikler sırasıyla *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* ve *G* pikleri olarak adlandırılmıştır. Camların deneysel çalışmalarla tespit edilmiş titreşim modları ise Çizelge 5.4'te özetlenmiştir.



Şekil 5.7 : T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 camlarına ait ayrılmış Raman spektrumları.

Çizelge 5.4 : TeO_2-WO_3-CdO camlarının yapısal özellikleri.

Pik	Raman bandı (cm^{-1})	Titreşim modları
A	~205	-
B	354 – 366	WO_6 yapısındaki W–O–W bağlarının titreşimi
C	455 – 474	Te–O–Te bağlarının titreşimi
D	663 – 673	TeO_4 tbp birimlerinin titreşimi
E	745 – 758	TeO_3/TeO_{3+1} birimlerinin titreşimi
F	810 – 849	WO_4 veya WO_6 yapısındaki W–O–W bağlarının titreşimi
G	923 – 925	WO_4 veya WO_6 yapısındaki $W–O^-$ ve W═O bağlarının titreşimi

Şekil 5.7'de yaklaşık 205 cm^{-1}'de TeO_2-WO_3-CdO camları için tespit edilen A piki literatürde Tatar ve diğ. (2009) tarafından TeO_2-CdF_2-WO_3 sisteminden elde edilen camlarda da görülmüş ve bu pikin ağır metal titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Upender ve diğ. (2010c) TeO_2-GeO_2-WO_3 camları için yaptıkları çalışmada, bu pikin düzensiz yapıdan kaynaklı akustik titreşimlerin neden olduğu ışık saçılması sonucu ortaya çıkan bozon pikinden kaynaklandığını belirtmiştir.

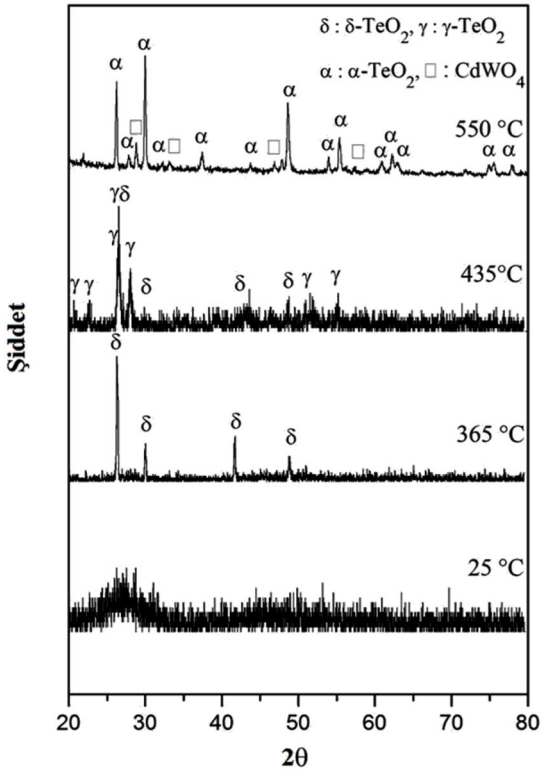
TeO_2-WO_3-CdO camlarında da gözlemlenen bu pikin asıl nedeni tam olarak açıklanamamaktadır. Raman sonuçlarından belirlenen 354-366 cm^{-1} civarındaki B pikinin WO_6 yapısındaki W–O–W bağlarının titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 455-474 cm^{-1} aralığında belirlenen C pikinin iki TeO_4 atomu arasındaki Te–O–Te bağlarının titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. 663-673 cm^{-1} dalga numarası aralığında tespit edilen D piki, TeO_4 üçgen çift piramit yapısındaki Te–O titreşimlerine aittir. 745-758 cm^{-1} aralığındaki E pikinin $[TeO_{3+1}]^{4-}$, $[TeO_3]^{2-}$ birimlerinden ötürü görüldüğü saptanmıştır. 810-849 cm^{-1} civarında belirlenen F pikinin WO_4 veya WO_6 yapısındaki W–O–W bağlarının titreşiminden dolayı görüldüğü tespit edilmiştir. TeO_2-WO_3 camlarında görülen davranışa benzer olarak Raman sonuçlarından 923-925cm^{-1} değerlerinde tespit edilen G pikinin ise WO_4 yapısındaki $W–O^-$ ve WO_6 yapısındaki W═O bağlarının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir (Ersundu ve diğ., 2011c).

TeO_2'nin WO_3 ve CdO ile yer değiştirmesi, Raman pik şiddetlerinde ve pozisyonlarında değişikliğe yol açmıştır. TeO_2-WO_3-CdO cam bileşiminde artan WO_3 ve CdO oranı Te–O–Te bağlarına ait olan C ve TeO_4 üçgen çift piramit yapısındaki Te–O titreşimlerine ait olan D piklerinin şiddetlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu durum artan WO_3 oranı ile yapıda daha az Te–O–Te bağları ve daha çok Te–O–W bağlarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Cam yapısındaki TeO_3 birimlerini temsil eden E pikinin şiddeti artan WO_3 oranı ile artış göstermiştir. Bu davranış WO_3 oranının % 20 mol'e artması ile TeO_4 yapısından TeO_3 yapısına dönüşen oranın artması ile açıklanabilir. Azalan TeO_2 oranı ile F pikinin şiddetinde azalma görülmüş ve pik daha yüksek frekanslara ötelenmiştir. Artan WO_3 oranı ile B (354 cm^{-1}) ve G (921 cm^{-1}) piklerinin şiddetleri artmış ve bu pikler daha yüksek frekanslara ötelenmiştir. G pikinde yüksek frekanslara doğru gözlemlenen ötelenme ve pik şiddetindeki artış WO_4 yapısının WO_6 yapısına dönüşümünün bir göstergesidir (Ersundu ve diğ., 2011c).

Raman spektroskopisi analizleri göz önüne alındığında, TeO_2'nin WO_3 ve CdO ile yer değiştirmesi sonucu TeO_2 şebeke yapısında bağlanmamış oksijenlerin $W–O^-$, W═O, $Te–O^-$ve Te═O şeklinde yapıda oluşmasından kaynaklanan sürekli dönüşümler meydana gelmektedir. Ayrıca, Raman spektrumlarından görüleceği gibi Cd^{2+} iyonlarının ilavesi sonucu yapıda yeni Raman bantları belirlenmemiştir.

5.1.1.5 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait cam numunelerin kristalizasyon davranışının incelenmesi

TeO_2-WO_3-CdO camlarının kristalizasyon davranışını incelemek amacıyla T90W5C5 numunesi farklı sıcaklıklarda 24 saat ısıl işleme tabi tutularak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8'de T90W5C5 cam numunesine farklı sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemler sonrası elde edilen XRD paternleri görülmektedir.

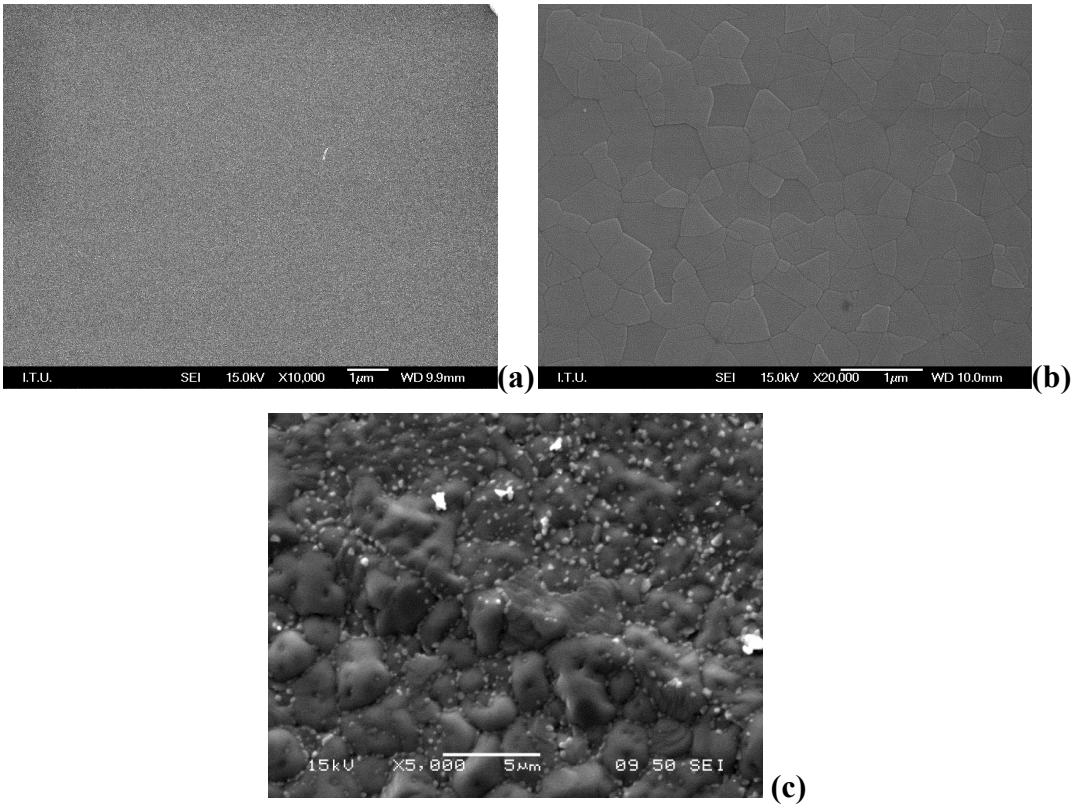


Şekil 5.8 : T90W5C5 numunesinin sıcaklığa bağlı XRD paternleri.

Şekilden görüldüğü üzere, döküm sonrası amorf yapıda olan numunede 365 °C'de yarı kararlı δ-TeO_2 fazının yapıda kristallendiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile 435 °C'de yarı kararlı δ-TeO_2 fazı ile birlikte yapıda yarı kararlı γ-TeO_2 fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Tüm kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak ısıl dengeye ulaşıldığında,yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının bulunduğu gözlemlenmiş ve artan sıcaklıkla birlikte yarı kararlı δ-TeO_2 ve γ-TeO_2 fazlarının α-TeO_2'ye dönüştüğü belirlenmiştir (Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c).

TeO_2-WO_3-CdO camlarının farklı sıcaklıklarda kristallenen fazlarının morfolojisini incelemek amacıyla döküm sonrası, 365 °Cve 550 °C sıcaklıklarında 24 saat ısıl

işleme tabi tutulmuş T90W5C5 numunesiyle SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 : Farklı sıcaklıklarda 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş T90W5C5 numunesinin SEM/SEI görüntüleri a) 25 °C, b) 365 °C ve c) 550 °C.

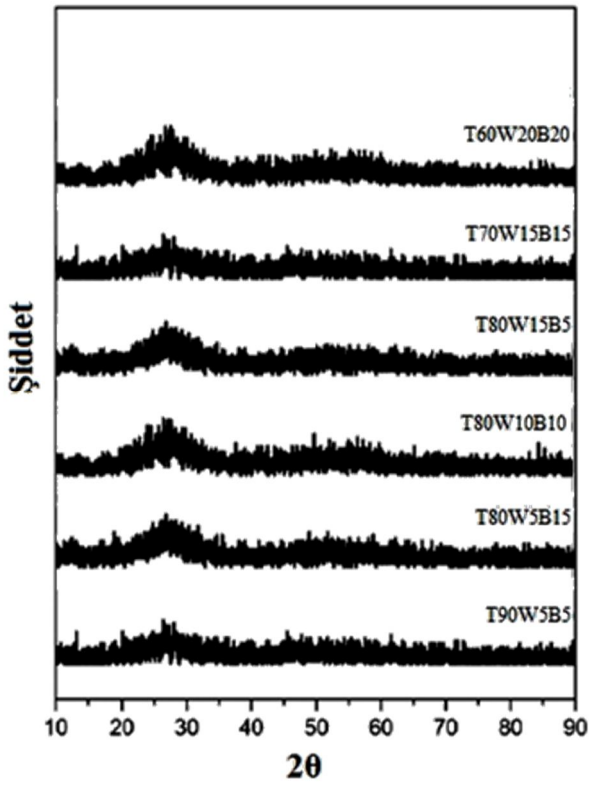
Şekil 5.9a'da verilen döküm sonrası numuneye ait mikroyapı görüntüsünden numunenin amorf yapıda olduğu görülmektedir. XRD analizleri ile tespit edilen δ-TeO_2 fazının morfolojisini incelemek amacıyla 365 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numuneden elde edilen mikroyapı görüntüsü Şekil 5.9b'de verilmiş ve δ-TeO_2 fazının tüm yapı boyunca tane şeklinde kristallendiği belirlenmiştir. δ-TeO_2 fazının TeO_2-WO_3-CdO sisteminde cam yapı içerisinden yaklaşık 365 °C'de kristallendiği literatürde ilk kez tespit edilmiştir (Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c). Şekil 5.9c'de görülen, 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış ve ısıl dengeye ulaştırılmış numunenin mikroyapı görüntüsü, genel yapının yaklaşık aynı büyüklükteki tane şeklindeki kristalitler ve tane sınırlarında çökelmiş olan farklı bir fazdan oluştuğunu göstermektedir. Uygulanan EDS analizi sonuçlarına göre, ana yapıyı oluşturan tanelerin TeO_2'ce zengin olup α-TeO_2 fazına ait olduğu, tane sınırlarında çökelen diğer fazın ise CdO'ca zengin olup $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.

5.1.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin camlaşma davranışı ve cam özellikleri

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin camlaşma davranışını ve cam özelliklerini belirlemek amacıyla; sistemin cam yapma bileşim aralığı ve cam oluşum bölgesi saptanmış, elde edilen cam numunelerin ısıl, kinetik, yapısal ve mikroyapısal özellikleri DSC, XRD, FTIR spektroskopisi ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak incelenmiş ve bileşime bağlı olarak numunelerin cam özelliklerinde ve yapılarında meydana gelen değişimler tespit edilmiştir.

5.1.2.1 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin camlaşma davranışı

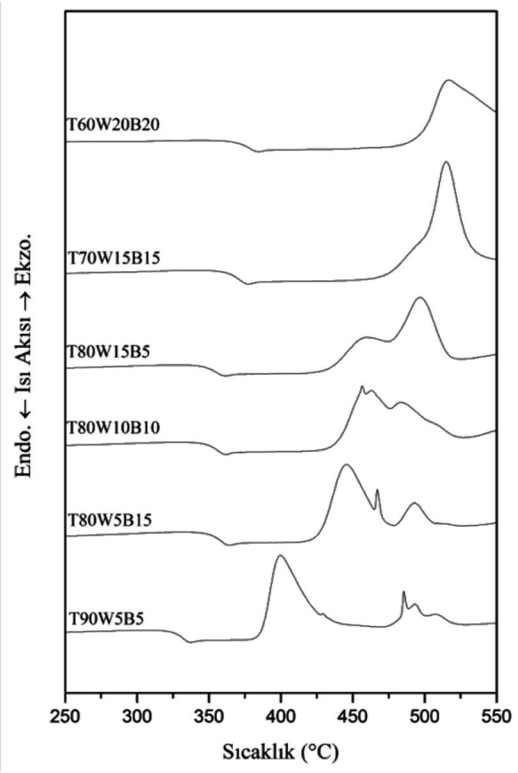
Bu tez çalışması kapsamında, TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü sistemine ait 28 farklı bileşimde numune hazırlanmış ve bu numunelerden 6 tanesi döküm sonrası cam olarak elde edilmiştir. Elde edilen cam numuneler azalan TeO_2 oranına bağlı olarak koyu sarıdan açık sarıya doğru bir renk değişimi göstermiştir. Döküm sonrası elde edilen saydam cam görünümlü numunelerin amorf karakterde olduklarını ispatlamak amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen XRD sonuçları Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının XRD analiz sonucu.

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi döküm sonrası saydam görünümde olan numunelerin XRD analizi sonucunda amorf yapıda oldukları belirlenmiştir.

Bölüm 4.2'de DTA analiz sonuçları verilen TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının gerçekleştirilen DSC analizleri sonucu elde edilen termogramları Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının DSC termogramları.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelerin kimyasal analiz yöntemiyle tespit edilen bileşimleri, cam numuneler için elde edilen DTA ve DSC termogramlarından saptanan cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklık ve cam kararlılık (ΔT) değerleri Çizelge 5.5'te verilmektedir.

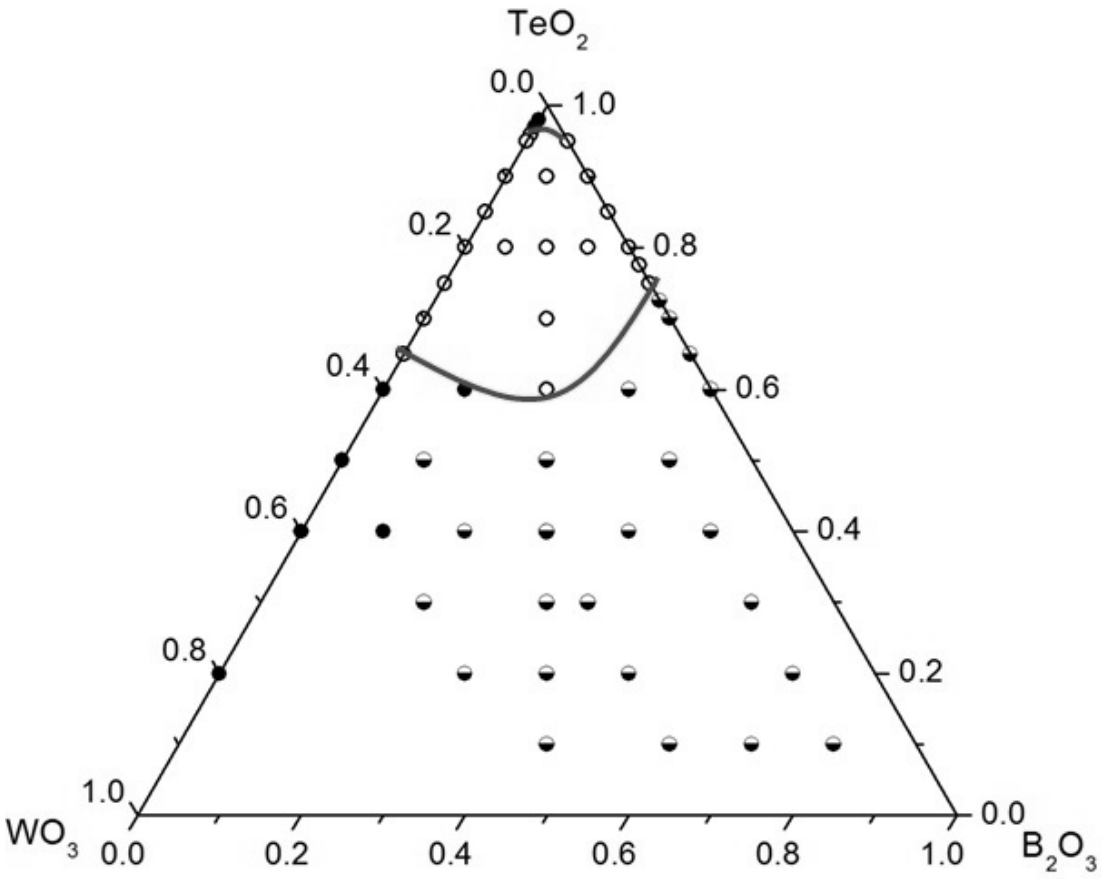
Çizelge 5.5'ten görüldüğü gibi cam numunelerde 324 - 364 °C arasında değişen cam geçiş reaksiyonları tespit edilmiştir. Cam geçiş sıcaklığı değerleri azalan TeO_2 oranı ile daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir. Şekil 5.11 ve Çizelge 5.5'te görüldüğü gibi farklı bileşimler için farklı kristalizasyon ve faz dönüşüm reaksiyonlarını temsil eden farklı sayıda ekzotermik reaksiyonlar tespit edilmiştir.Kristalizasyon reaksiyonlarına ait onset ve pik sıcaklık değerleri Çizelge 5.5'te verilmektedir. Camların kristalizasyona karşı direncinin bir ölçütü olan cam kararlılık değerleri, $\Delta T = T_c - T_g$, tüm cam numuneler için hesaplanmış ve bileşim içerisinde azalan TeO_2 oranı ile 63 °C'den 130°C'ye artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.11).

Şekil 5.11 ve Çizelge 5.5'te görüldüğü üzere azalan TeO_2 oranı ile birlikte cam geçiş ve ilk kristalizasyon onset sıcaklıkları daha yüksek sıcaklık değerlerine ötelenmiştir. El-Mallawany (2002), cam geçiş sıcaklığında meydana gelen artışın, yapının daha sıkı paketlenmesinden kaynaklandığını belirtmiştir. Buna göre azalan TeO_2 oranı ile birlikte cam geçiş ve ilk kristalizasyon onset sıcaklıklarında gözlemlenen artış birim hücre başına düşen bağ sayısında meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır (El-Mallawany ve Ahmed, 2008). Cam geçiş ve ilk kristalizasyon onset sıcaklıklarında sabit TeO_2 bileşimi için artan B_2O_3 oranı ile gözlemlenen azalış, B_2O_3 ilavesinin tungsten-tellürit camların yapı ve özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmada, Saddeek (2009) tarafından da benzer şekilde gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen ΔT değerleri Saddeek (2009) ve Xudong ve diğ. (2006) tarafından literatürde belirtilen değerlerle uyum göstermektedir.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü sisteminin cam yapma davranışı incelenmeden önce cam yapma kabiliyeti bulunan TeO_2-WO_3 ve TeO_2-B_2O_3 ikili sistemleri camlaşma davranışı açısından detaylı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, TeO_2-WO_3 sisteminin cam yapma aralığı % 4 – 35 mol WO_3 olarak (Çelikbilek ve diğ., 2011c), TeO_2-B_2O_3 sisteminin cam yapma bileşim aralığı $5 \leq$ % mol $B_2O_3 <$ 27,5 olarak belirlenmiştir (Yardımcı ve diğ., 2010b). Bölüm 2.5.3'te detaylı olarak verildiği gibi her iki sistemin cam yapma aralığı literatürden farklı aralıklarda belirlenmiştir. Gerek cam yapma kabiliyeti bulunan ikili sistemlerin gerekse üçlü sistemin incelenmesi sonucunda TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin cam yapma bileşim aralığı ve faz ayrışma bölgesi literatürde ilk kez tespit edilmiş ve elde edilen cam oluşum haritası Şekil 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelere ait cam geçiş onset (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) sıcaklıkları ve cam kararlılık (ΔT) değerleri.

Kısaltma	İlk Bileşim (% mol)			Son Bileşim (% mol)			T_g (°C)	T_{c1} / T_{p1} (°C)	T_{c2} / T_{p2} (°C)	T_{c3} / T_{p3} (°C)	T_{c4} / T_{p4} (°C)	ΔT (°C)
	TeO_2	WO_3	B_2O_3	TeO_2	WO_3	B_2O_3						
T90W5B5	90	5	5	89,9	5,2	4,9	324	387/400	- / 480	- / 490	- / 510	63
T80W5B15	80	5	15	80.6	5,8	13,6	343	420/439	- / 459	479 / 488		77
T80W10B10	80	10	10	79.8	10,7	9,5	344	434/453	- / 459	- / 479	- / 492	90
T80W15B5	80	15	5	79.2	16,1	4,7	345	435/459	- / 510			90
T70W15B15	70	15	15	69,6	15,9	14,5	359	473/512				114
T60W20B20	60	20	20	59,8	20,7	19,5	364	494/513				130



Şekil 5.12 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin cam oluşum bölgesi, (○) cam, (◒) faz ayrışması, (●) kristalin.

5.1.2.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin cam özellikleri

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen camların cam özelliklerinin incelenmesi amacıyla belirlenen kırılganlık parametresi (m), yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Çizelge 5.6 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelere ait kırılganlık parametresi (m), yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri.

Kısaltma	m	ρ 25 °C'de hesaplanan (g cm^{-3})	ρ teorik (g cm^{-3})	V_M (cm^3 mol^{-1})	V_O (cm^3 mol^{-1})	OPD (mol L^{-1})
T90W5B5	120	5,45	5,59	29,12	14,38	72,11
T80W5B15	99	5,12	5,28	29,24	14,81	75,24
T80W10B10	98	5,35	5,51	29,5	14,39	74,58
T80W15B5	107	5,59	5,74	29,68	13,97	74,12
T70W15B15	89	5,27	5,43	29,78	14,35	77,24
T60W20B20	88	5,18	5,34	30,12	14,34	79,67

Camların sert-kırılgan karakterinin tespit edilmesinde kullanılan kırılganlık, *m*, değerleri Denklem 3.1 gereğince hesaplanmış ve Çizelge 5.6'da verilmiştir. Camların kırılganlık değerleri artan B_2O_3 miktarına bağlı olarak 120'den 88'e azalış göstermiştir. TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının sert-kırılgan karakter arasında bir özellik gösterdiği ve artan B_2O_3 oranı ile sert karakter gösterme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Buna göre, sert özellik gösterme eğiliminde olan TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının viskozite ve ısı kapasitesi değerlerinin cam geçiş bölgesinde küçük bir değişiklik göstermesi beklenmektedir (Brüning ve Sutton, 1996; Ersundu ve diğ., 2012; Voivod ve diğ., 2001; Zhu ve diğ.; 2003).

Oda sıcaklığında ölçülen yoğunluk değerlerinin 5,12 – 5,59 g/cm^3 aralığında değiştiği ve artan B_2O_3 oranına bağlı olarak azalış gösterdiği belirlenmiştir. Artan B_2O_3 oranı ile yoğunluk değerlerinde meydana gelen azalış, yüksek molekül ağırlığına sahip TeO_2 (159,6 g/mol) ve WO_3'ün (231,84 g/mol), düşük molekül ağırlığına sahip B_2O_3 (69,6 g/mol) ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Ölçülen yoğunluk değerleri hesaplanan teorik yoğunluk değerleri ile uyum göstermiştir.

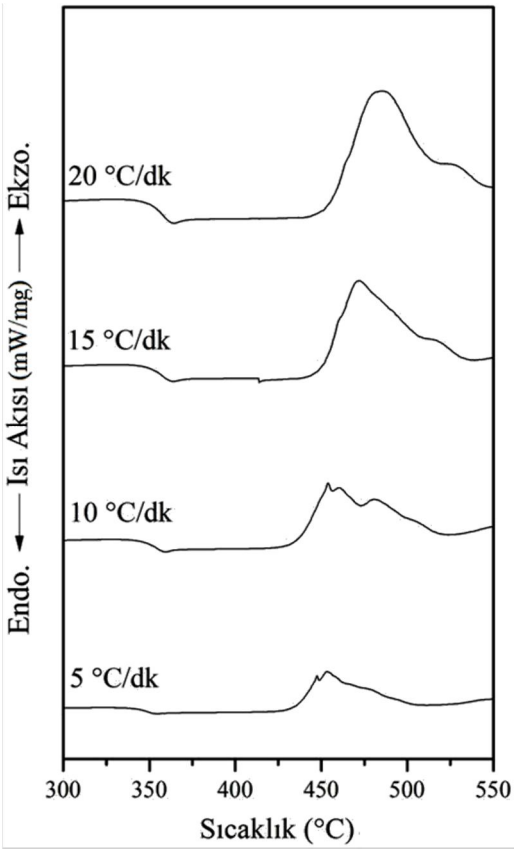
Çizelge 5.6'da görüldüğü üzere, Denklem 3.2 gereğince hesaplanan en yüksek molar hacim, V_M, değeri T60W20B20 camına aittir. Molar hacim değerleri azalan TeO_2 ve artan WO_3 oranı ile artış göstermiştir. Bu durum en yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3'ün yapı içindeki artışı ile cam yapısının daha yoğun hale gelmesi ile açıklanmaktadır. Ayrıca, T60W20B20 camının birim hacim başına düşen bağ sayısı daha fazla olduğundan cam kararlılık değeri en yüksektir (Ersundu ve diğ., 2012).

Denklem 3.4 gereğince yapılan oksijen molar hacim hesaplamalarında, sabit TeO_2 bileşimindeki camlar için artan WO_3 ve azalan B_2O_3 oranı ile cam yapısının daha yoğun hale geldiği ve oksijen molar hacminin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, artan WO_3 oranı ile birlikte yapıda Te–O–W ve W–O–W bağlarının daha fazla Te–O–Te bağlarının ise daha az bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sabit WO_3 bileşimi için ise artan B_2O_3 oranı ile cam yapısının daha az yoğun hale geldiği ve oksijen molar hacminin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, azalan TeO_2 ve artan B_2O_3 oranı ile birlikte yapıda Te–O–B ve B–O–B bağlarının daha fazla Te–O–Te bağlarının ise daha az bulunmasından kaynaklanmaktadır.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının Denklem 3.5 gereğince hesaplanan oksijen paketlenme yoğunluğu artan B_2O_3 oranıyla 72,11 mol/L'den 79,67 mol/L'ye artış göstermiştir. Oksijen paketlenme yoğunluğu TeO_2'nin, WO_3 ve B_2O_3 ile yer değiştirmesi sonucu artış göstermiştir. Bu durum azalan Te–O–Te, artan Te–O–B, B–O–B ve Te–O–W, W–O–W bağlarından kaynaklanmaktadır.

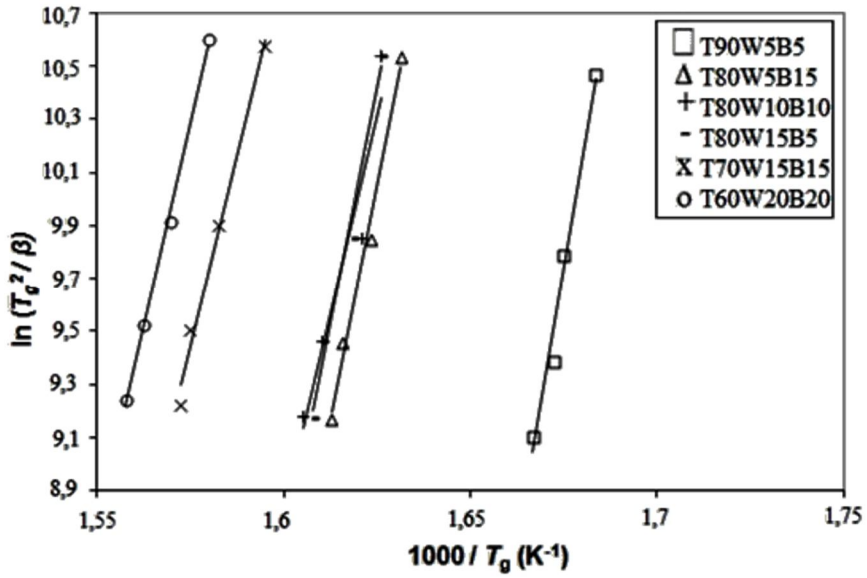
5.1.2.3 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin kinetik açıdan incelenmesi

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelerin cam geçiş aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15, 20 °C/dk) DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13'te örnek olarak seçilen T80W10B10 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları verilmiştir. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen tüm cam numunelerin farklı ısıtma hızları için elde edilen cam geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.13 ve Çizelge 5.7'den görüldüğü gibi artan ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş sıcaklığı değerleri yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir.



Şekil 5.13 : T80W10B10 camının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC termogramları.

Cam geçiş reaksiyonu için uyarlanmış Kissinger bağıntısı (Denklem 2.24) kullanılarak elde edilen ln (T_g^2/β)'nin $1/T_g$ ile değişim grafiği Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.14 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin ln (T_g^2/β) - $1/T_g$ değişimi.

Şekil 5.14'te görülen ln (T_g^2/β) - $1/T_g$ değişiminin eğiminden cam geçiş aktivasyon enerjisi, E_g, değerleri Kissinger bağıntısı (Denklem 2.24) gereğince hesaplanmış ve Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminden elde edilen cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve hesaplanan cam geçiş aktivasyon enerjisi (E_g) değerleri.

Kısaltma	T_g (°C)				E_g
	5 °C/dk	10 °C/dk	15 °C/dk	20 °C/dk	(kJ mol^{-1})
T90W5B5	321	324	325	327	695
T80W5B15	340	343	346	347	512
T80W10B10	342	344	348	350	507
T80W15B5	342	345	348	349	552
T70W15B15	354	359	362	363	480
T60W20B20	360	364	367	369	507

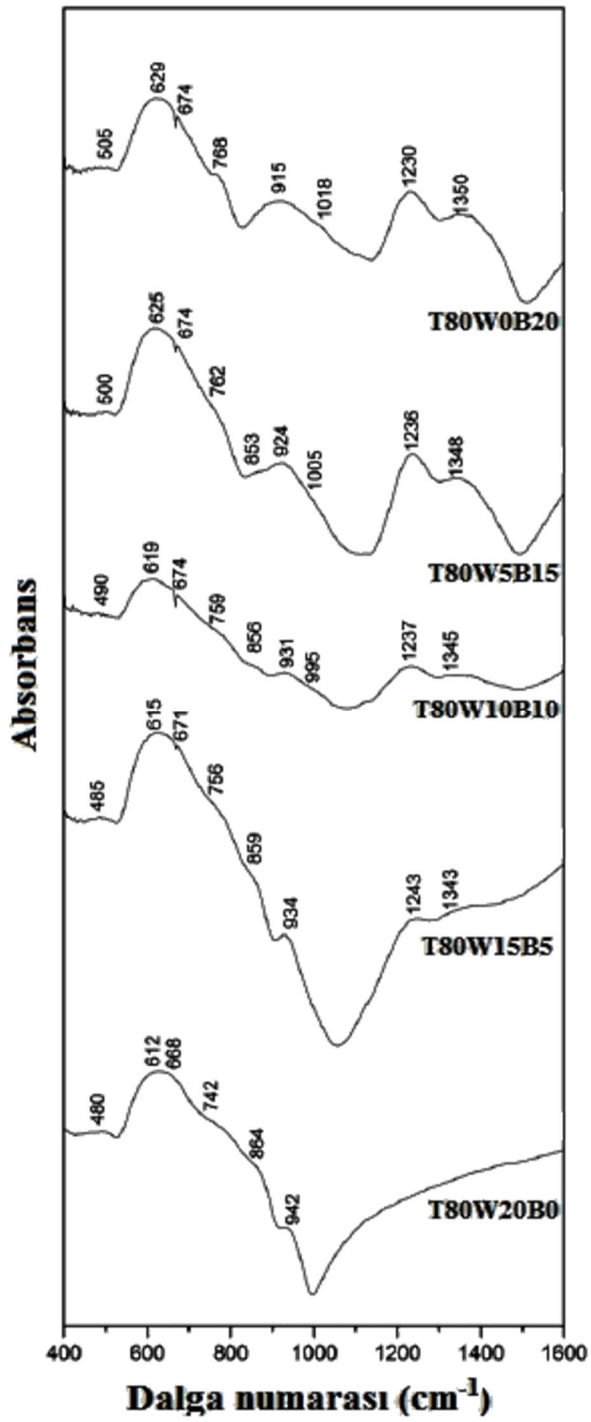
Cam geçiş aktivasyon enerjisi değerleri artan B_2O_3 oranı ile 695 kj/mol'den 480 kj/mol'e azalmıştır. En yüksek cam geçiş aktivasyon enerjisi değeri en az B_2O_3 içeren T90W5B5 ve T80W15B5 camları için tespit edilmiştir. Buna göre, sabit TeO_2 içeriğinde artan B_2O_3 ve azalan WO_3 oranına bağlı olarak cam geçiş aktivasyon

enerjisinin azalma gösterdiği belirlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi cam kompozisyonunda azalan WO_3 oranına karşılık artan B_2O_3 oranına bağlı olarak cam geçiş aktivasyon enerjisinde meydana gelen azalma koordinasyon sayısının 3/6 oranında azalmasından kaynaklanmaktadır (Aly ve diğ., 2010). Ayrıca, B-O bağları W-O bağlarına kıyasla daha zayıf olduğu için artan B_2O_3 oranı ile çapraz bağlanma yoğunluğu azalmakta ve bu durum cam geçiş aktivasyon enerjisinin düşük seviyelere ötelenmesine neden olmaktadır (El-Mallawany ve Ahmed, 2008; Ersundu ve diğ., 2012; Saddeek, 2009).

5.1.2.4 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin yapısal açıdan incelenmesi

TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının yapısal incelenmesi FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, T80W15B5, T80W10B10 ve T80W5B15 numuneleri spektroskopik incelemeler için seçilmiştir. Artan B_2O_3 oranına bağlı olarak cam yapısında meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla ayrıca, %20 mol WO_3 içeren tungsten-tellürit camının (T80W20B0) ve %20 mol B_2O_3 içeren boro-tellürit camının (T80W0B20) FTIR analizi de gerçekleştirilmiştir. Buna göre, Şekil 5.15'te $0{,}80TeO_2$-$(0{,}20\text{-}x)WO_3$-xB_2O_3 ($0 \leq x \leq 0{,}20$ %mol) camlarının 400-1600 cm^{-1} aralığında elde edilen FTIR spektrumları verilmiştir. Elde edilen spektrumlarda gözlemlenen titreşim özellikleri literatürde farklı tellüroksit esaslı sistemler için belirlenen FTIR spektrumları incelenerek tespit edilmiş ve Çizelge 5.8'de verilmiştir (Muñoz-Martín ve diğ., 2009; Rada ve diğ., 2009; Saddeek, 2009; Upender ve diğ., 2009).

Camların FTIR spektrumlarında cam yapısındaki düzensizlikten kaynaklanan geniş pikler görülmüştür. Şekil 5.15'te görüldüğü üzere tungsten-tellürit camına (T80W20B0) ait FTIR spektrumunda 480, 612, 688, 742, 864 ve 942 cm^{-1} dalga numaralarında altı adet pik belirlenmiştir. 480 cm^{-1}'de gözlemlenen pikin iki TeO_4 atomu arasındaki Te–O–Te veya O–Te–O bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. 612, 668, 742 cm^{-1}'de gözlemlenen üç karakteristik absorbsiyon pikinin TeO_4 ve TeO_3 birimlerindeki Te–O bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. 846 cm^{-1}'de gözlemlenen pikin WO_4 veya WO_6 birimlerindeki W–O–W titreşimlerine, 942 cm^{-1}'de gözlemlenen pikin ise WO_4 veya WO_6 birimlerindeki $W–O^-$ ve W═O bağlarının titreşimlerine ait oldukları belirlenmiştir (Ersundu ve diğ., 2012).



Şekil 5.15 : 0,80TeO_2-(0,20-*x*)WO_3-*x*B_2O_3 ($0 \leq x \leq 0{,}20$ %mol) camlarının FTIR spektrumları.

Tungsten-tellürit cama B_2O_3 ilavesi ile 915 – 1350 cm^{-1} dalga numarası aralığında B–O bağlarının titreşimlerine karşılık gelen yeni absorbsiyon pikleri tespit edilmiştir. Tungsten-tellürit camında (T80W20B0) görüldüğü gibi B_2O_3 içeren camların (T80W15B5, T80W10B10, T80W5B15, T80W0B20) ilk dört piki Te–O birimlerinin

titreşimlerine aittir. Artan B_2O_3 oranıile bu pikler yüksek frekanslara ötelenmiştir. Bu davranış artan B_2O_3 oranı ile TeO_4 birimlerinin TeO_3 birimlerine dönüşümüyle açıklanmaktadır (Ersundu ve diğ., 2012).

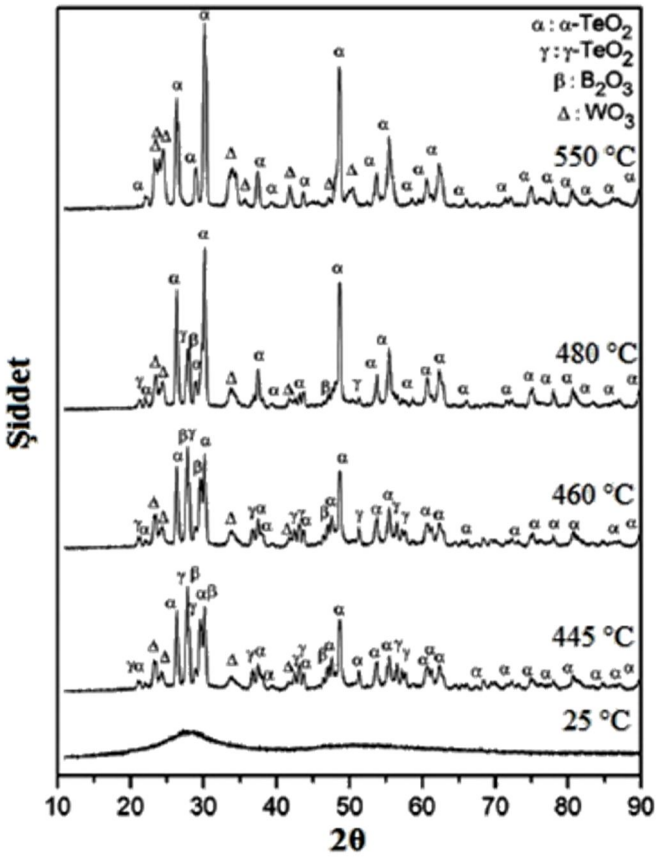
Çizelge 5.8 : $0{,}80TeO_2$-$(0{,}20-x)WO_3$-xB_2O_3 ($0 \leq x \leq 0{,}20$ %mol) camlarının FTIR titreşim özellikleri.

Dalga numarası (cm^{-1})	Titreşim modu
480 - 505	Te–O–Te veya O–Te–O bağlarının titreşimi
612 - 629	TeO_4 tbp birimlerinin titreşimi
668 - 674	TeO_3/TeO_{3+1} birimlerinin titreşimi
742 - 768	$Te–O^-$ birimlerinin titreşimi
864 - 853	WO_4 veya WO_6birimleri içindeki W–O–W bağlarının titreşimi
931 - 942	WO_4 veya WO_6 birimleri içindeki $W–O^-$ ve W═O bağlarının titreşimi
915 - 924	BO_4 birimleri içindeki B–O bağlarının titreşimi
995 - 1018	BO_4 birimleri içindeki B–O bağlarının titreşimi
1230 - 1243	BO_3 birimleri içindeki B–O bağlarının titreşimi
1343 - 1350	BO_3 birimleri içindeki $B–O^-$ bağlarının titreşimi

T80W20B0 numunesi ile karşılaştırıldığında T80W15B5 numunesinin daha düşük dalga numaralarında W–O birimlerine ait iki bant içerdiği ve T80W20B0 numunesinden farklı olarak B–O birimlerinin titreşimlerine ait iki yeni pik gösterdiği tespit edilmiştir. B_2O_3 oranının molce %10 mol'a arttırılması ile T80W10B10 numunesinde 995 cm^{-1} dalga numarasında BO_4 birimleri içindeki B–O titreşimlerine ait başka bir bant daha tespit edilmiştir. T80W5B15 camı için 853 cm^{-1} dalga numarasında W–O birimlerine ait sadece tek bir pik gözlemlenmiş ve WO_4 veya WO_6 birimlerindeki $W–O^-$ ve W═O bağları kaybolmuş ve B–O titreşimlerine ait başka bir bant 924 cm^{-1} dalga numarasında tespit edilmiştir. Boro-tellürit camı (T80W0B20) için Te–O birimlerine ait dört absorbsiyon pikinin yanı sıra, B–O birimlerine ait dört adet daha absorbsiyon piki tespit edilmiştir. 915 ve 1018 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen FTIR pikleri BO_4 birimlerinin titreşimlerine,1230 ve 1350 cm^{-1} dalga numarasındaki pikler ise sırasıyla BO_3 birimlerindeki B–O ve $B–O^-$ titreşimlerine karşılık gelmektedir (Ersundu ve diğ., 2012).

5.1.2.5 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait cam numunelerin kristalizasyon davranışının incelenmesi

TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının kristalizasyon davranışlarını incelemek amacıyla seçilen T80W10B10 numunesiyle farklı sıcaklıklarda dahili ısıtmalı XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16'da T80W10B10 numunesinin sıcaklığa bağlı XRD analizi sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.16 : T80W10B10 numunesinin sıcaklığa bağlı XRD paternleri.

Şekil 5.16'da görüldüğü üzere, döküm sonrası elde edilen T80W10B10 numunesinin 25 °C'de gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda herhangi bir kristalizasyon pikine rastlanılmamış ve yapının amorf olduğunu görülmüştür. 445, 460 ve 480 °C'de elde edilen paternler ise bu sıcaklıklarda γ-TeO_2, α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının yapı içerisinde kristallendiğini göstermiştir. Gerçekleştirilen ısıl analiz sonuçlarına göre, sistemin ısıl dengeye ulaştığı durumdaki faz analizi için 550 °C işlem sıcaklığı olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları, ısıl dengeye ulaşıldığında yapı içerisinde α-TeO_2 ve WO_3 fazlarının bulunduğunu göstermiştir.

T80W10B10 numunesine ait dahili ısıtmalı XRD analizi sonuçlarından görüldüğü üzere, sıcaklığın 445'ten 480 °C'ye arttırılması ile γ-TeO_2 ve B_2O_3 fazlarına ait pik şiddetleri azalmış, α-TeO_2 ve WO_3 fazlarına ait pik şiddetleri artmıştır. 550 °C'de ısıl dengeye ulaşıldığında XRD analizlerinde sadece α-TeO_2 ve WO_3 fazlarının görülmesi daha önce farklı ikili ve üçlü tellüroksit esaslı sistemlerde görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte yarı kararlı γ-TeO_2 fazının α-TeO_2'ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Çelikbilek ve diğ., 2011b; Ersundu ve diğ., 2010b, 2010c, 2011c). 550 °C'de B_2O_3 fazının yapıda gözlemlenmemesi B_2O_3'ün yapı içerisindeki

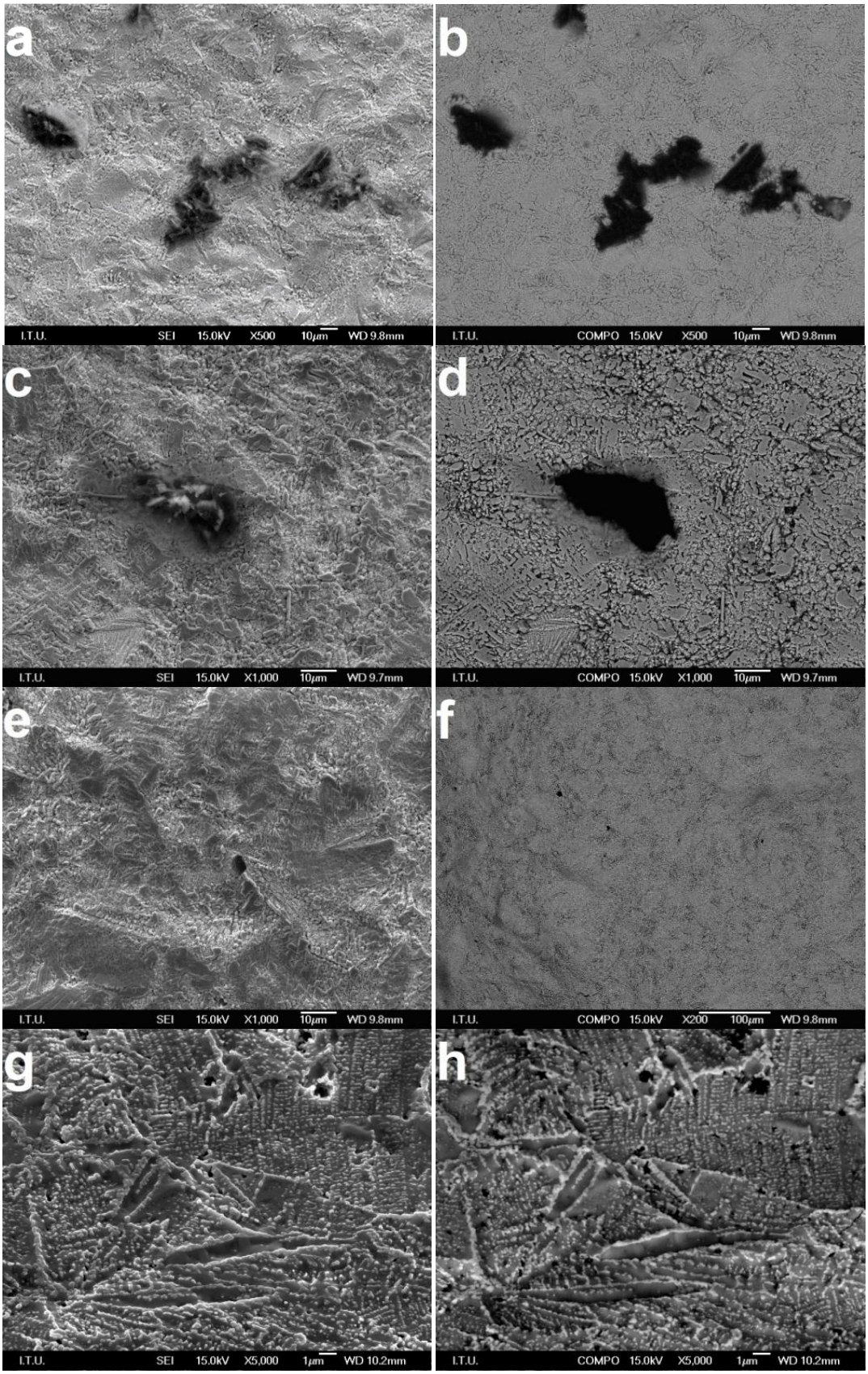
ergime davranışından kaynaklanmaktadır. Bürger ve diğ. (1984) TeO_2-B_2O_3 sisteminde B_2O_3 fazının 709 K (436 °C)'de sıvı faza geçtiğini tespit etmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada 480 °C'nin üzerinde literatürde tespit edilen davranışa benzer şekilde B_2O_3'ün yapı içerisinde sıvı faza geçtiği düşünülmektedir. Ancak, bu ergime davranışı bir kaç ekzotermik reaksiyonun B_2O_3'ün ergime reaksiyonu ile yaklaşık aynı sıcaklık aralığında gerçekleşmesi nedeniyle DSC analizleri ile tam olarak tespit edilememiştir.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının farklı sıcaklıklarda kristallenen fazlarının morfolojisini incelemek amacıyla, 445, 460, 480 ve 550 °C sıcaklıklarında 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş T80W10B10 numunesiyle SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.17'de verilmiştir.

445 °C sıcaklığında ısıl işleme tabi tutulan T80W10B10 numunesinden elde edilen ikincil elektron görüntüsü ağ şeklindeki yapının genel matrisi oluşturduğunu ve farklı oryantasyonlardaki dendritik çubuk şeklindeki kristalitlerin genel matris üzerinde oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.17a). Ayrıca, yüzeyde düzensiz siyah kristalitlerinde mevcut olduğu elde edilen SEM görüntülerinden tespit edilmiştir.

Dahili ısıtmalı XRD analizi sonuçları, geri saçılmış elektron görüntüsü (Şekil 5.17b) ve EDS sonuçları (%Te at. 82,12, % W at. 17,88) dikkate alınarak, ağ şeklindeki genel matrisi oluşturan yapının α-TeO_2 ve WO_3 fazlarına ait olduğu, genel matris üzerinde oluşan çubuksu kristalitlerin γ-TeO_2 fazına ait olduğu ve TeO_2'ce zengin olduğu (%Te at. 95,97) tespit edilmiştir. Düzensiz koyu renkli kristalitlerin ise B_2O_3'ce zengin olduğu (%Te at. 77,75) ve yüzeydeki B_2O_3 fazına ait olduğu tespit edilmiştir.

445 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş T80W10B10 numunesine benzer şekilde, 460 °C'de ısıl işlem görmüş numuneden elde edilen ikincil elektron ve geri saçılmış elektron görüntüleri (Şekil 5.17c ve Şekil 5.17d) arka planın genel matrisi oluşturduğu ve ağsı yapıdaki bu matrisin α-TeO_2 ve WO_3 fazlarının kristalizasyonundan kaynaklandığını, dendritik çubuksu kristalitlerin ise genel matris üzerinde oluştuğunu ve γ-TeO_2 fazına ait olduğunu göstermektedir. Ayrıca, B_2O_3 fazına ait koyu renkli kirstalitlerin yüzeyde mevcut olduğu görülmüştür.



Şekil 5.17 : Farklı sıcaklıklarda 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş T80W10B10 numunesinin ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri a) ve b) 445 °C SEI-BEI, c) ve d) 460 °C SEI-BEI, e) ve f) 480 °C SEI-BEI, g) ve h) 550 °C SEI-BEI.

480 °C'de ısıl işlem görmüş T80W10B10 numunesinde genel matrisin α-TeO_2 ve WO_3 fazlarının kristalizasyonundan kaynaklanan ağsı yapıda olduğu ve γ-TeO_2 fazına ait dendritik çubuksu kristalitlerin yapıda bulunduğu Şekil 5.17e ve Şekil 5.17f'de verilen ikincil ve geri saçılmış elektron görüntülerinden tespit edilmiştir. Ayrıca, B_2O_3 fazına ait koyu renkli kristalitlerin boyut olarak küçüldüğü ancak hala yapıda mevcut olduğu görülmüştür.

550 °C'de ısıl işlem görmüş T80W10B10 numunesinin ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 5.17g ve Şekil 5.17h'de verilmiş ve artan sıcaklıkla γ-TeO_2 fazına ait dendritik çubuksu kristalitlerin ve B_2O_3 fazına ait koyu renkli kristalitlerin yapıda mevcut olmadığı tespit edilmiştir. Tane şeklindeki kristallerin genel matrisi oluşturduğu, küçük beyaz renkte kristalitlerin ise tane sınırları boyunca kristallendiği tespit edilmiştir. Genel matristen alınan EDS analizlerine göre TeO_2'ce zengin tane şeklindeki kristalitlerin (%Te at. 89,77, %W at. 10,23) α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Tane sınırlarından alınan EDS analizleri ise WO_3 miktarının tane sınırları boyunca tanelere göre üç kat daha fazla olduğunu (%Te at. 71,79, %W at. 28,21) göstermiş ve buna göre tane sınırlarındaki beyaz küçük kristalitlerin WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir.

5.2 Üçlü Sistemlerde Faz Dengeleri

Bu bölümde TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemleri faz dengeleri açısından ele alınmıştır. Üçlü sistemlerde dengedeki fazların ve denge reaksiyonlarının saptanması amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuş numunelere ısıl analiz, faz analizi ve mikroyapı analizi uygulanmıştır. Bu amaçla diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu ve enerji dispersif X-ışınları spektrometresi (SEM/EDS) teknikleri kullanılmış ve TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemlerinin literatürde mevcut olmayan faz diyagramları oluşturulmuştur.

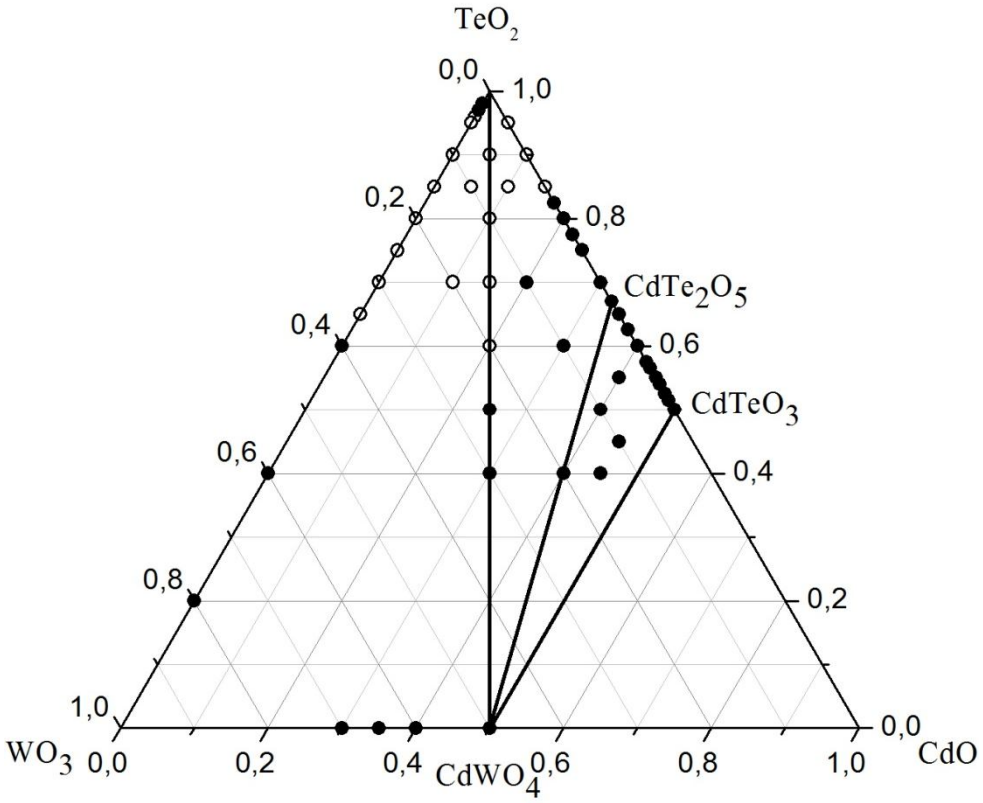
5.2.1 TeO_2-WO_3-CdO sisteminde faz dengeleri

TeO_2-WO_3-CdO sisteminde faz dengelerinin incelenmesi amacıyla döküm sonrası numunelere uygulanan DTA analizi sonucu tespit edilen kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde ortak bir sıcaklık ısıl işlem sıcaklığı olarak belirlenmiş ve tüm numuneler 550 °C'de 24 saat ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye

ulaştırılmıştır. Isıl dengeye ulaştırılan numunelerle gerçekleştirilen ısıl, faz ve mikroyapısal analizler sonucunda, TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğru (alkamed doğrusu) ve üçgenleri (alkamed üçgeni) belirlenmiş ve Şekil 5.18 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğru ve üçgenleri.

Denge Doğruları	**Reaksiyonlar**
TeO_2-WO_3	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3
TeO_2-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdTe_2O_5$
$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	Sıvı ↔ $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$
WO_3-$CdWO_4$	Sıvı ↔ WO_3-$CdWO_4$
$CdWO_4$-CdO	Sıvı ↔ $CdWO_4$-CdO
TeO_2-$CdWO_4$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$
$CdWO_4$-$CdTeO_3$	
$CdTeO_3$-CdO	
Denge Üçgenleri	
TeO_2-WO_3-$CdWO_4$	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$
TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$
$CdWO_4$-$CdTeO_3$-CdO	



Şekil 5.18 : TeO_2-WO_3-CdO sisteminde hazırlanan numunelerin incelenmesi sonucu elde edilen denge doğru ve üçgenleri, (○) cam, (●) kristalin.

5.2.1.1 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğruları

TeO_2-WO_3 denge doğrusu

TeO_2-WO_3 denge doğrusu tarafımızdan yapılan çalışmalarda (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ., 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c) ve literatürde Blanchandin ve diğ. (1999a) tarafından incelenmiş ve 22 ± 1 mol %WO_3 bileşiminde, 617 ± 3°C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

TeO_2-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu

TeO_2-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu tarafımızdan yapılan çalışmalarda (Karaduman, 2010; Karaduman ve diğ., 2009, 2010a, 2010b, 2012) ve literatürde Robertson ve diğ. (1978) tarafından incelenmiş, 18 mol %CdO bileşiminde ve 638 ± 4°C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge doğrusu

$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge doğrusu tarafımızdan yapılan çalışmalarda (Karaduman, 2010) ve literatürde Robertson ve diğ. (1978), Brandt ve Moritz (1985), Safonov (1996) tarafından incelenmiştir. Bu denge doğrusu hakkında literatürde çelişkiler mevcuttur. Robertson ve diğ. (1978) TeO_2-CdO sisteminin faz dengelerini incelediği çalışmasında, yaklaşık 47 mol %CdO bileşiminde bir ara bileşiğin ($8CdO{\cdot}9TeO_2$) varlığından söz etmiş, söz konusu ara bileşiğin varlığı durumunda TeO_2-CdO faz diyagramının fazlar kuralına uymayacağını belirtmiş ve faz analizleri ile de bu ara bileşiğin varlığını kesin olarak kanıtlayamamıştır. Brandt ve Moritz (1985) TeO_2-CdO içeren dörtlü oksit sistemin faz dengelerini inceledikleri çalışmalarında, böyle bir ara bileşiğin varlığından söz etmemişlerdir. Safonov (1996) ise, TeO_2-WO_3-CdO sisteminin katılaşma profilini incelediği çalışmasında, $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının var olduğunu belirtmiş ancak hakkında herhangi bir bilgi vermemiştir. CdO içeren tellür oksit esaslı üçlü sistemler üzerine çalışan Komatsu ve Mohri (1999) ve Zayas ve diğ. (2005) ise yaptıkları çalışmalarda bu ara bileşiğin varlığından bahsetmemişlerdir.

TeO_2-CdO sisteminin faz dengeleri hakkında yaptığımız çalışmalarda, ısıl analizler sonucu 692 ± 2 °C sıcaklığında olası Sıvı ↔ $CdTe_2O_5$-$8CdO{\cdot}9TeO_2$ ötektik reaksiyonu incelenmiş, ancak yapılan faz analizleri ile bu ara bileşiğin varlığı kanıtlanamamıştır (Karaduman, 2010). Literatürde hakkında çelişkiler bulunan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin varlığı tarafımızdan daha önce yapılan çalışmalarda

(Karaduman, 2010) kesin olarak belirlenememiş, bu tez çalışması kapsamında ise TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait farklı yöntemlerle hazırlanan numunelerin faz analizleri sonucu $8CdO \cdot 9TeO_2$ ara bileşiğinin var olmadığı tespit edilmiş ve denge doğrusunun $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ ara bileşikleri arasında olduğu sonucuna varılmıştır. Buna göre, $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge doğrusunun yaklaşık 37 mol %CdO bileşiminde ve 692 ± 2 °C sıcaklığında Sıvı ↔ $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

WO_3-$CdWO_4$ denge doğrusu

WO_3-$CdWO_4$ denge doğrusunun, tarafımızdan yapılan çalışma (Çelikbilek ve diğ., 2011a) ve literatürde Kislyakov ve Lopatin (1967), Robertson ve diğ. (1979) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda 35 mol %CdO bileşiminde, 1114 ± 1°C sıcaklığında Sıvı ↔WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

$CdWO_4$-CdO denge doğrusu

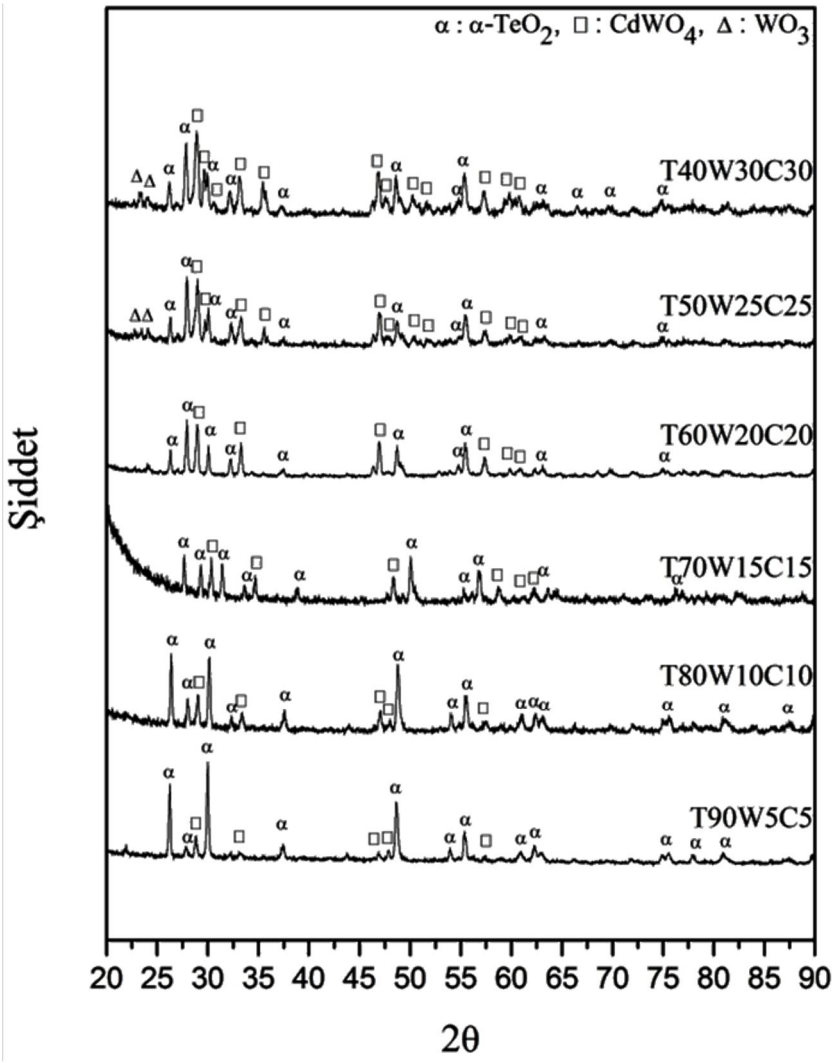
$CdWO_4$-CdO denge doğrusu literatürde Kislyakov ve Lopatin (1967) tarafından incelenmiş ve yaklaşık 60 mol %CdO bileşiminde ve 1225 °C sıcaklığında Sıvı ↔ $CdWO_4$-CdO ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler sonucu TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusunun TeO_2-WO_3-CdO sistemindeki varlığı yapılan ısıl, faz ve mikroyapısal analizler ile kanıtlanmış ve T90W5C5, T80W10C10, T70W15C15, T60W20C20, T50W25C25 ve T40W30C30 numunelerinin bu denge doğrusu üzerinde olduğu tespit edilmiştir. TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışmada incelenmiş ve sistemin 14 mol %WO_3 - 72 mol %TeO_2 - 14 mol %CdO bileşiminde ve 620 °C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

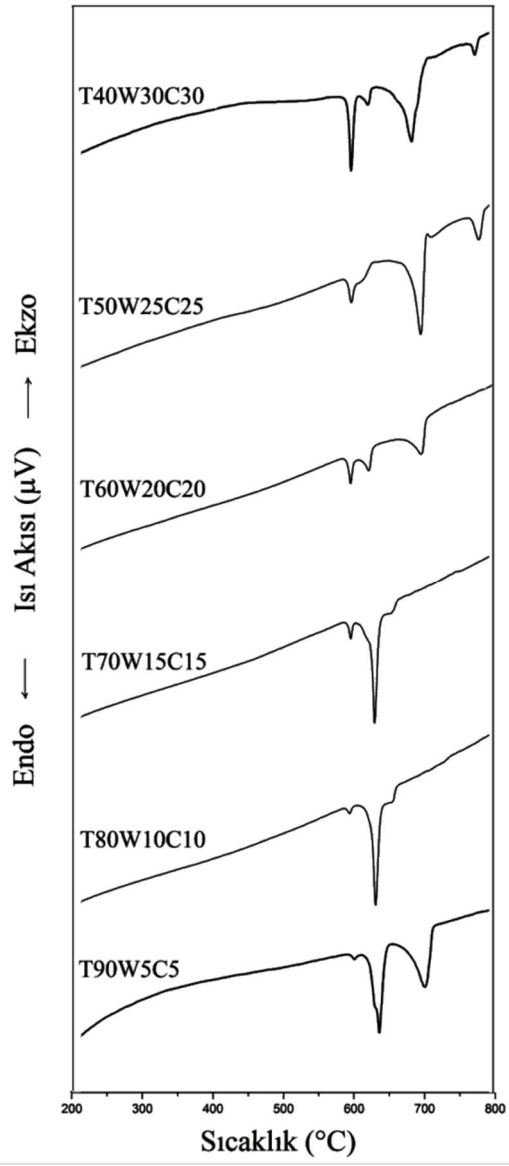
TeO_2-WO_3-CdO sisteminde hazırlanan bileşimlerden TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu üzerinde olan ve 550 °C'de ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaştırılan numunelere ait XRD analizi sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. T50W25C25 ve T40W30C30 numunelerinin ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu yapıda serbest halde kalan WO_3'ten geldiği

düşünülen ortorombik WO_3 (20-1324) fazına ait düşük şiddetli pikleri de içerdiği tespit edilmiştir. Ergitme döküm yöntemiyle üretilen numunelerde, TeO_2'nin düşük sıcaklıklardaki buharlaşma özelliği (~900 °C) nedeniyle, daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamış ve T50W25C25 ve T40W30C30 numuneleri bu yöntemle homojen olarak sentezlenememiştir. Ergitme döküm yöntemiyle homojen olarak sentezlenemeyen numuneler, organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile de üretilmiş ve yapılan XRD analizleri sonucu benzer şekilde WO_3 fazına ait düşük şiddetli pikler tespit edilmiştir.



Şekil 5.19 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonuçları.

TeO_2-WO_3-CdO sisteminde TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu üzerinde olan numunelere ait DTA analizi sonuçları Şekil 5.20'de ve belirlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri ise Çizelge 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.20 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonuçları.

Çizelge 5.10 : TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusuna ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri.

	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}	T_{mo3} / T_{mp3}	T_{mo4} / T_{mp4}
T90W5C5	591 / 598	619 / 634	673 / 698	
T80W10C10	591 / 598	620 / 634	- / 657	
T70W15C15	594 / 599	621 / 632	- / 656	
T60W20C20	590 / 597	- / 621	673 / 698	
T50W25C25	591 / 597	- / 613	671 / 695	766 / 776
T40W30C30	591 / 598	- / 621	- / 683	767 / 773

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

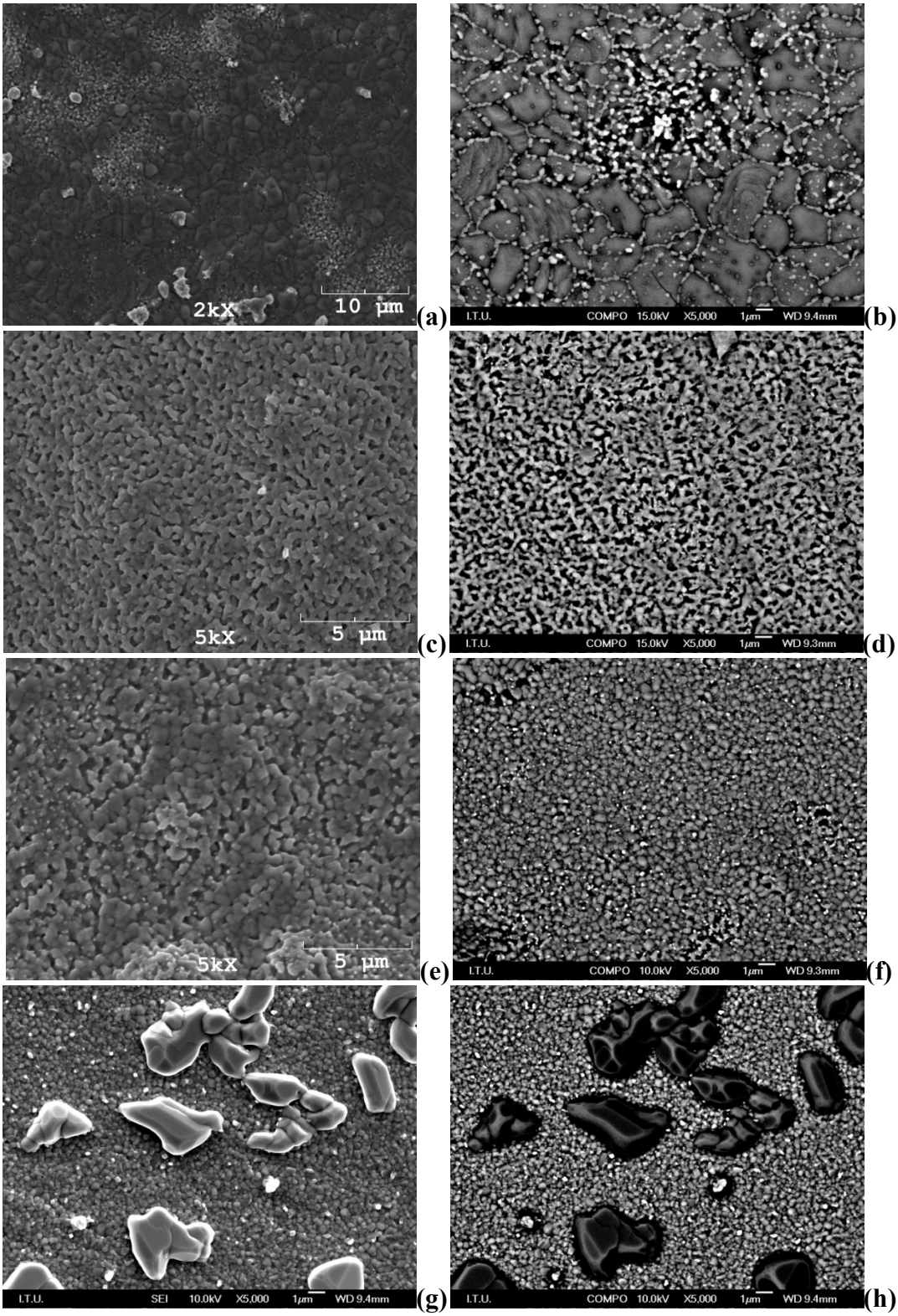
Uygulanan ısıl analiz sonuçlarına göre, tüm numunelerin 592 ± 2 °C'de ortak bir endotermik reaksiyon gösterdiği ve literatür incelemelerinden bu reaksiyonun $CdWO_4$ fazının monoklinik yapıdan tetragonal yapıya dönüşümüne ait bir faz

dönüşüm reaksiyonunu temsil ettiği düşünülmektedir (Lacomba-Perales ve diğ., 2009; Yan ve diğ., 2011).

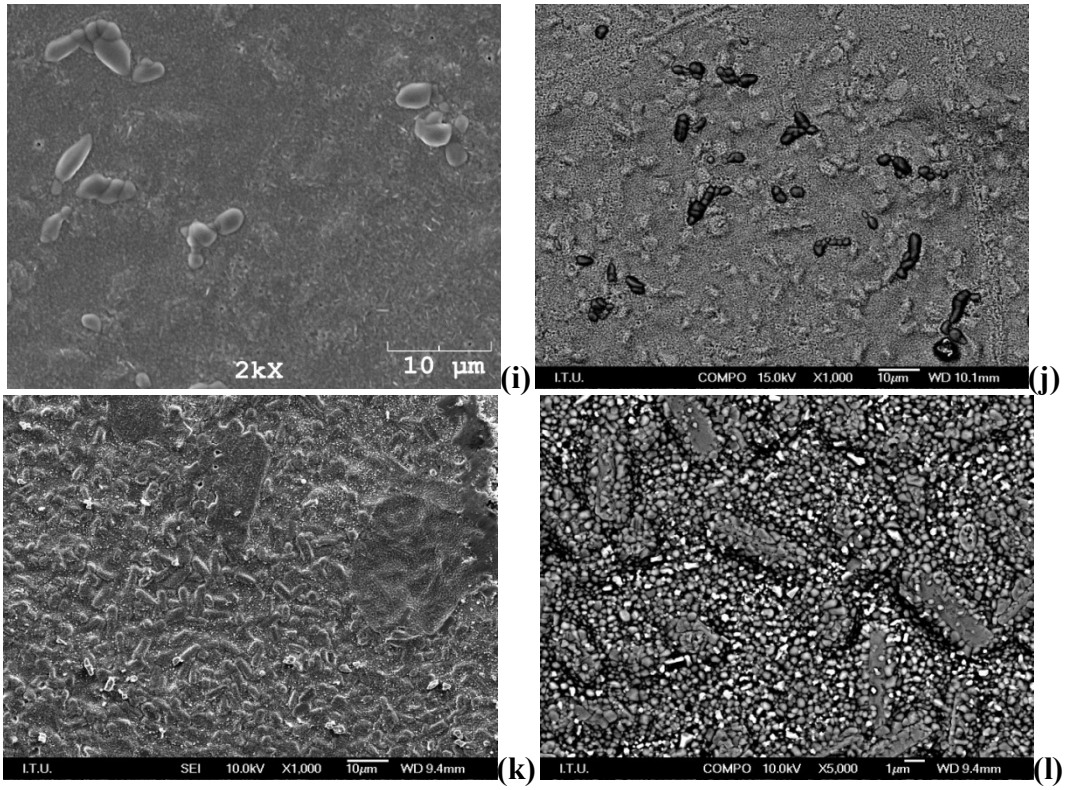
Numunelerin 620 ± 1 °C'de gösterdiği endotermik reaksiyonun ise Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklık değerinin literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından bulunan değer ile benzer olduğu görülmüştür. Şekil 5.20'de ötektik reksiyondan daha yüksek sıcaklıklarda likidüs reaksiyonuna ait olan endotermik pikler görülmüştür. T50W25C25 ve T40W30C30 numunelerinde 766 ± 1 °C'de ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu serbest halde kalan WO_3'ün ortorombik-tetragonal faz dönüşüm reaksiyonuna ait olan endotermik pikler tespit edilmiştir.

TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusu üzerinde olan ısıl işlem uygulanmış numunelere ait mikroyapı analizi sonuçları Şekil 5.21'de verilmiştir.

Şekil 5.21'de verilen SEM görüntülerinden T90W5C5, T80W10C10 ve T70W15C15 numuneleri için genel yapının yaklaşık aynı büyüklükte tane şeklindeki kristalitler ve tane sınırlarında çökelmiş olan diğer bir fazdan oluştuğu görülmektedir. Geri saçılmış elektron görüntüleri ve bu görüntüler üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, ana yapıyı oluşturan TeO_2'ce zengin koyu tanelerin α-TeO_2 fazına ait olduğu, tane sınırlarında çökelen açık renkli fazın ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir. Azalan TeO_2 bileşimi ile birlikte T60W20C20 ve T50W25C25 numunelerinin geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarından yüzeyde görülen TeO_2'ce zengin koyu renkli tanelerin α-TeO_2 fazına ait olduğu, arka planın ise $CdWO_4$ kristalitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. T40W30C30 numunesinde ise genel yapının küçük tanelerden ve köşeli kristalitlerden oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçlarına göre köşeli kristalitlerin $CdWO_4$ fazına, arka planda gözlemlenen koyu renkli küçük kristalitlerin ise α-TeO_2 fazına ait olduğu ve açık renkli küçük kristalitlerin ise ergitme döküm yönteminde çalışılan sıcaklık aralığında homojen çözelti elde edilememesi sonucu serbest halde kalan WO_3 fazına ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.21 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) ve b) T90W5C5 SEI - BEI, c) ve d) T80W10C10 SEI - BEI, e) ve f) T70W15C15 SEI - BEI, g) ve h) T60W20C20 SEI - BEI, i) ve j) T50W25C25 SEI - BEI, k) ve l) T40W30C30 SEI - BEI.



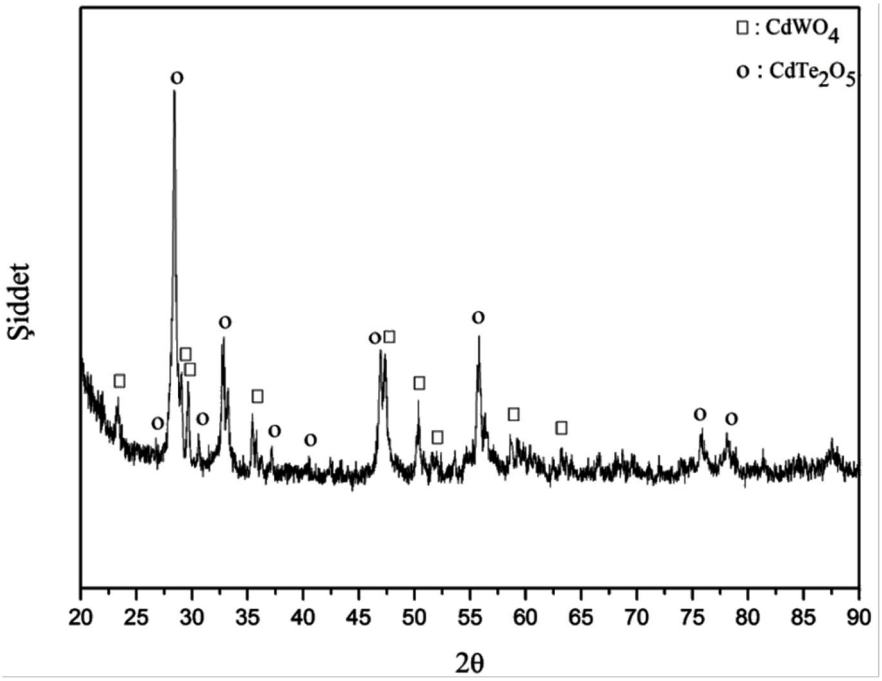
Şekil 5.21 (devam) : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) ve b) T90W5C5 SEI - BEI, c) ve d) T80W10C10 SEI - BEI, e) ve f) T70W15C15 SEI - BEI, g) ve h) T60W20C20 SEI - BEI, i) ve j) T50W25C25 SEI - BEI, k) ve l) T40W30C30 SEI - BEI.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu

Bu tez çalışması kapsamında, $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusunun varlığı bu denge doğrusu üzerinde yer alan T40W20C40 numunesine uygulanan ısıl, faz ve mikroyapı analizleri sonucu tespit edilmiştir. $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışmada incelenmiş ve 2 mol %WO_3 - 65 mol %TeO_2 - 33 mol %CdO bileşiminde, 700 °C sıcaklığında Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu üzerinde yer alan ve 550 °C'de 24 saat ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaştırılan T40W20C40 numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 5.22'de verilmiştir.

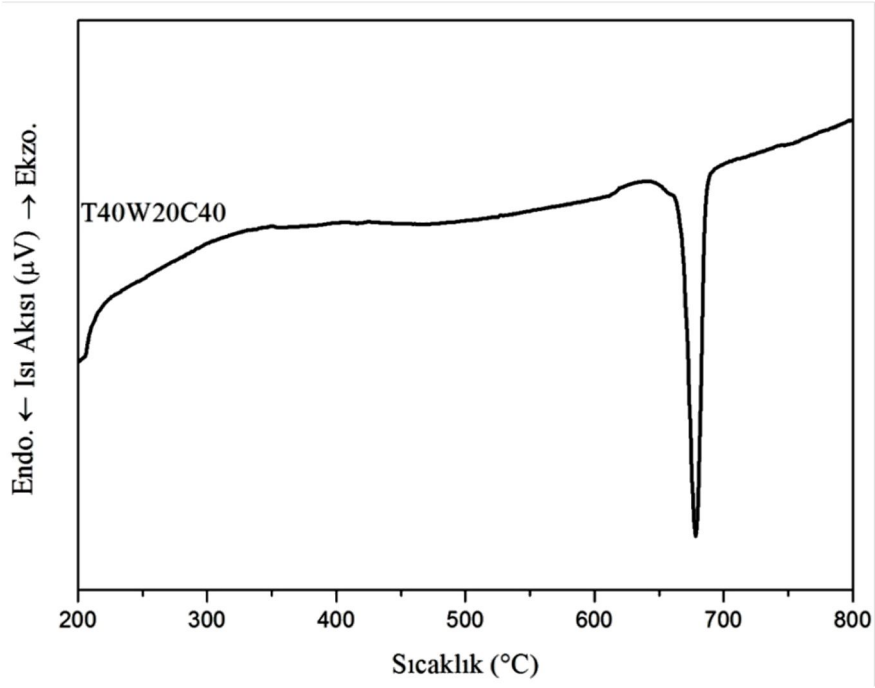
Isıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu belirlenmiş ve T40W20C40 numunesinin $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu üzerinde olduğu ispatlanmıştır.



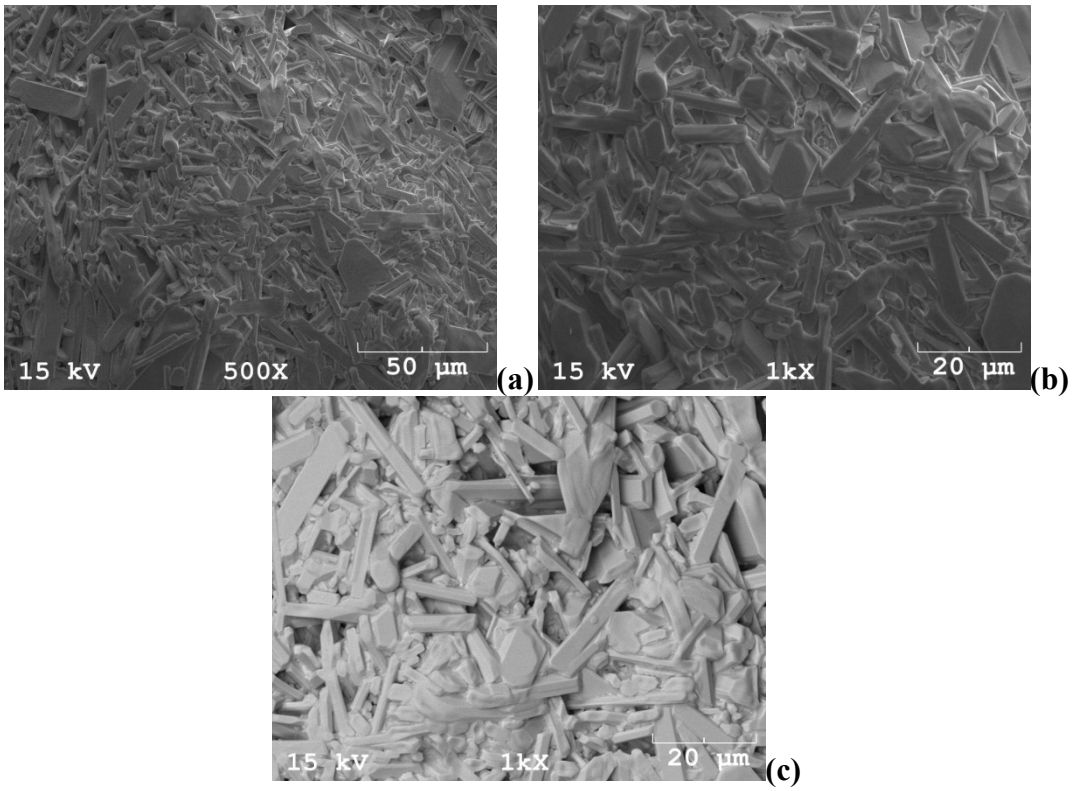
Şekil 5.22 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin XRD sonucu.

Isıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesine ait DTA analizi sonucu Şekil 5.23'te verilmektedir. Onset sıcaklık değeri 664 °C olan endotermik reaksiyonun Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklık değerinin literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından belirlenen değerden (700 °C) daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesine ait mikroyapı analizi sonuçları Şekil 5.24'te verilmektedir. Şekilden genel yapının ince çubuk şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve aralarda köşeli tane şeklindeki kristalitlerin bulunduğu görülmektedir. Alınan EDS sonuçlarına göre aralarda dağılmış tanelerin, WO_3'ce zengin ve $CdWO_4$ fazına ait olduğu, çubuk şeklindeki kristalitlerin ise TeO_2'ce zengin olduğu ve $CdTe_2O_5$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.23 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusuna ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin DTA sonucu.



Şekil 5.24 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusu üzerindeki 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış T40W20C40 numunesinin SEM görüntüleri a) 500x SEI, b) 1000x SEI, c) 1000x BEI.

Bu tez çalışması kapsamında, CdO'nun toksik etkisi göz önünde bulundurularak; 50 mol %CdO'nun üzerinde, serbest CdO bulunan bölgelerde numune hazırlanmamıştır.

$CdWO_4$-$CdTeO_3$ ve $CdTeO_3$-CdO denge doğrularına ait bir bileşim çalışılmamış, ancak deneysel çalışmalar sonucu sistemde tespit edilen ara bileşikler göz önüne alınarak fazlar kuralı gereği bu denge doğrularının sistemdeki varlığı belirlenmiştir.

5.2.1.2 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge üçgenleri

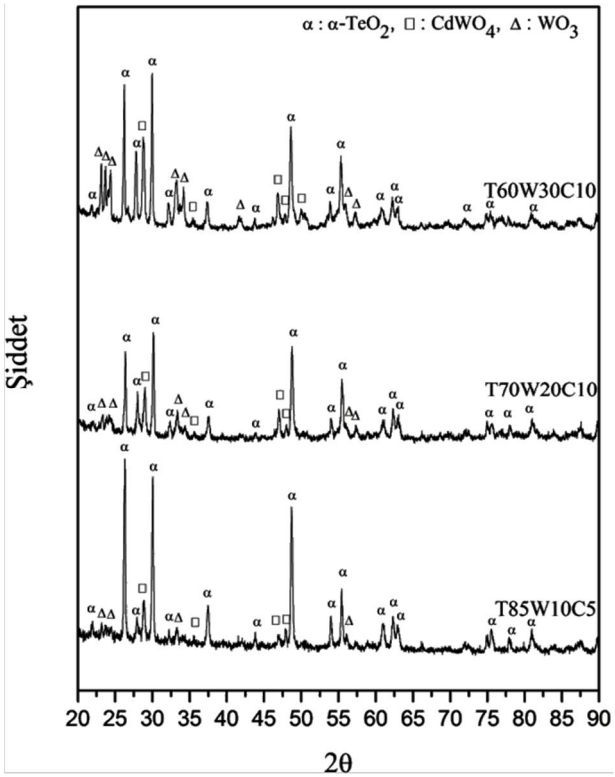
TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler sonucu TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeninin TeO_2-WO_3-CdO sistemindeki varlığı yapılan ısıl, faz ve mikroyapısal analizler ile kanıtlanmış ve T85W10C5, T70W20C10 ve T60W30C10 numunelerinin bu denge üçgeni içinde olduğu tespit edilmiştir. TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışmada incelenmiş ve 18,5 mol %WO_3 - 77 mol %TeO_2 – 4,5 mol %CdO bileşiminde, 614 °C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-(TeO_2.WO_3?) ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir. Daha önce yaptığımız çalışmalarda ve literatürde TeO_2-WO_3 sisteminin herhangi bir ara bileşik içermediği tespit edilmiş ve bu denge üçgeninin Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

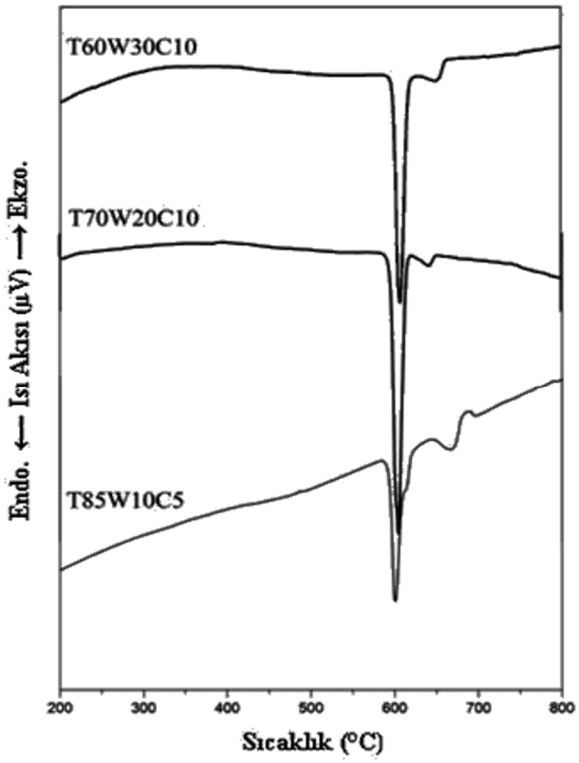
TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni içinde yer alan 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış T85W10C5, T70W20C10, T60W30C10 numunelerine ait XRD analizi sonucu Şekil 5.25'te verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) fazlarına ait olduğu belirlenmiş ve T85W10C5, T70W20C10, T60W30C10 numunelerinin TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni içinde olduğu ispatlanmıştır.

TeO_2-WO_3-CdO sisteminde TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni içinde olan ısıl işlemli numunelere ait DTA analizi sonuçları Şekil 5.26'da ve belirlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri ise Çizelge 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.25 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu.

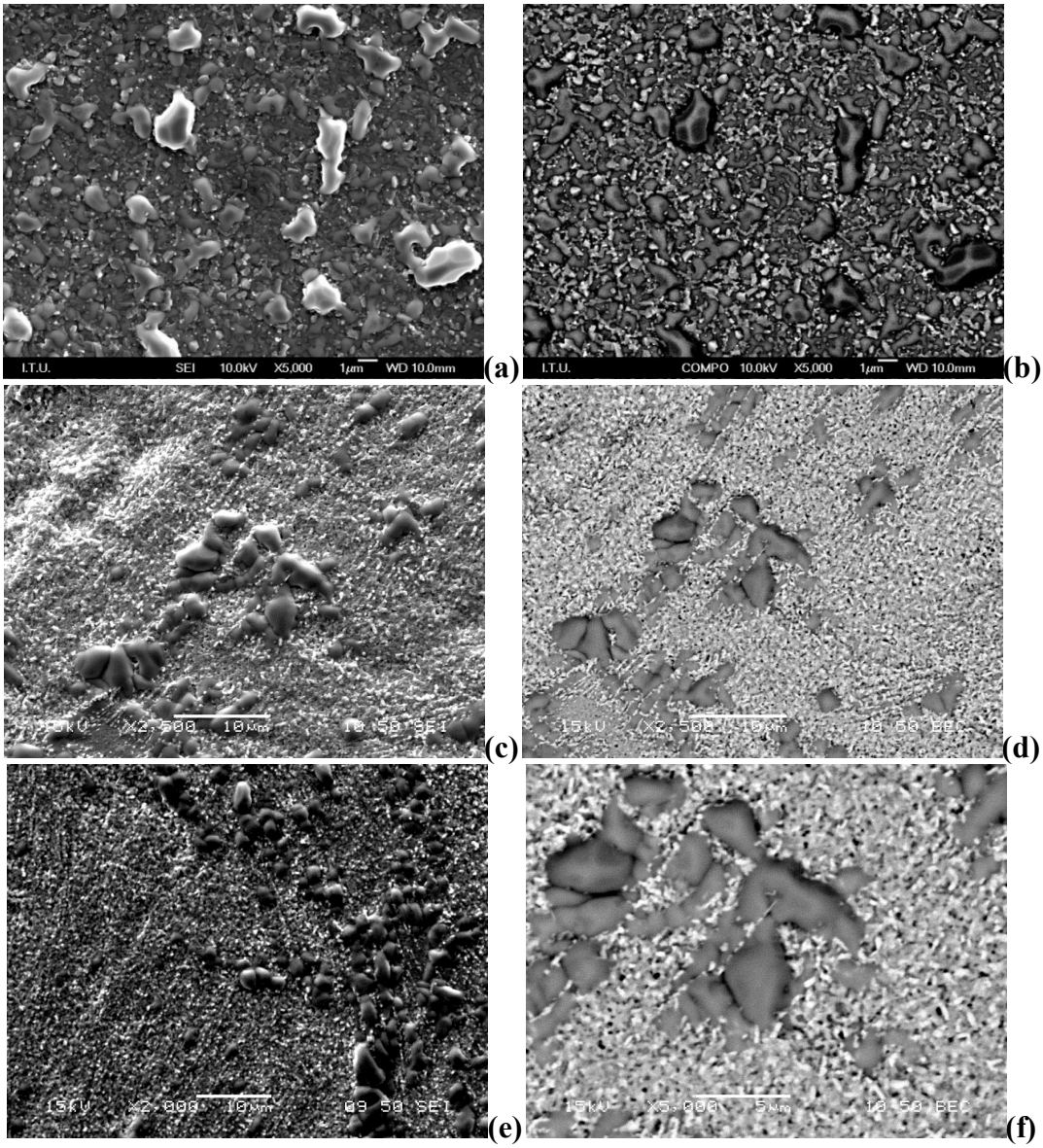


Şekil 5.26 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu.

Çizelge 5.11 : TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri.

	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
T85W10C5	593 / 601	647 / 669
T70W20C10	596 / 604	627 / 641
T60W30C10	597 / 608	634 / 649

TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T85W10C5, T70W20C10, T60W30C10 numunelerine ait DTA analizi sonucu, onset sıcaklık değeri 595 ± 2 °C olan endotermik reaksiyonun Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir. Ötektik reaksiyondan daha yüksek sıcaklıklarda ise likidüs reaksiyonuna ait olan endotermik pikler tespit edilmiştir.



Şekil 5.27 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T85W10C5 SEI, b) T85W10C5 BEI, c) T70W20C10 SEI, d) T70W20C10 BEI, e) T60W30C10 SEI, f) T60W30C10 BEI.

TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T85W10C5, T70W20C10 ve T60W30C10 numunelerinin Şekil 5.27'de verilen ikincil elektron görüntüleri yapıların tane sınırları belirsiz kristalitlerden ve aralarda dağılmış daha küçük kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Geri saçılmış elektron görüntüleri ve bu görüntüler üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre tane sınırları belirsiz TeO_2'ce zengin koyu renkli kristalitlerin α-TeO_2 fazına ve bu kristalitler arasına dağılmış WO_3'ce zengin açık renkli küçük kristalitlerin ise $CdWO_4$ ve WO_3 fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

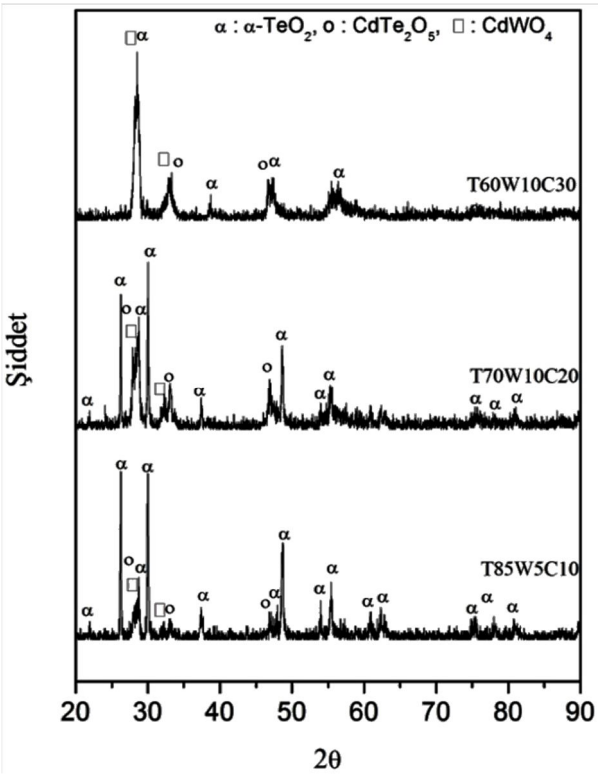
TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler sonucu TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeninin TeO_2-WO_3-CdO sistemindeki varlığı yapılan ısıl, faz ve mikroyapısal analizler ile kanıtlanmış ve T85W5C10, T70W10C20 ve T60W10C30 numunelerinin bu denge üçgeni içinde olduğu tespit edilmiştir. TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışmada incelenmiş ve 7 mol %WO_3 - 73 mol %TeO_2 - 20 mol %CdO bileşiminde, 610 °C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

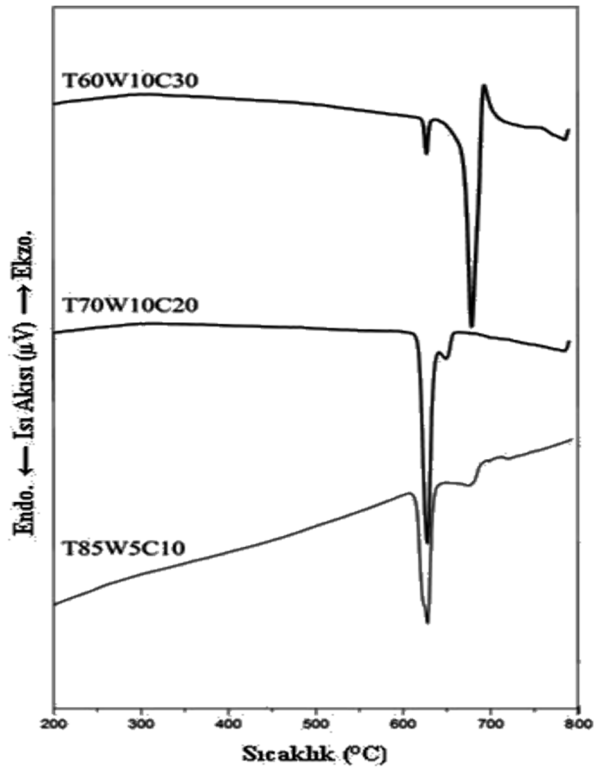
TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde yer alan ve 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak ısıl dengeye ulaştırılmış T85W5C10, T70W10C20, T60W10C30 numunelerine ait XRD analizi sonucu Şekil 5.28'de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), monoklinik $CdWO_4$ (14-0676) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) fazlarına ait olduğu belirlenmiş ve T85W5C10, T70W10C20, T60W10C30 numunelerinin TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde olduğu kanıtlanmıştır.

TeO_2-WO_3-CdO sisteminde TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde olan ısıl işlem uygulanmış numunelere ait DTA analizi sonuçları Şekil 5.29'da ve belirlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri ise Çizelge 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.28 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu.



Şekil 5.29 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu.

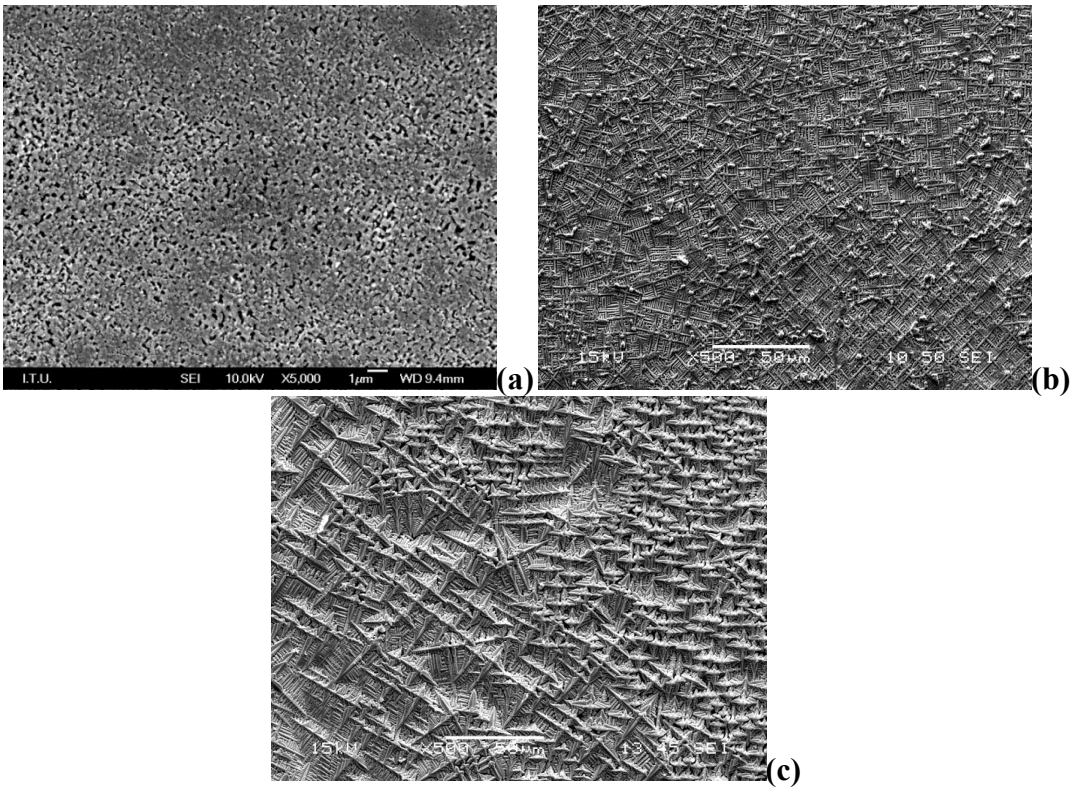
Çizelge 5.12 : TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri.

	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
T85W5C10	616 / 624	662 / 676
T70W10C20	618/627	- / 648
T60W10C30	624/627	670/679

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T85W5C10, T70W10C20, T60W10C30 numunelerine ait DTA analizi sonucu, onset sıcaklık değeri 620 ± 4 °C olan endotermik reaksiyonun Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sıcaklık değeri literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından bulunan değerden (610 °C) daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Ötektik reksiyondan daha yüksek sıcaklıklarda ise likidüs reaksiyonuna ait olan endotermik pikler tespit edilmiştir.

TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T85W5C10, T70W10C20, T60W10C30 numunelerine ait mikroyapı analizi sonuçları Şekil 5.30'da görülmektedir.



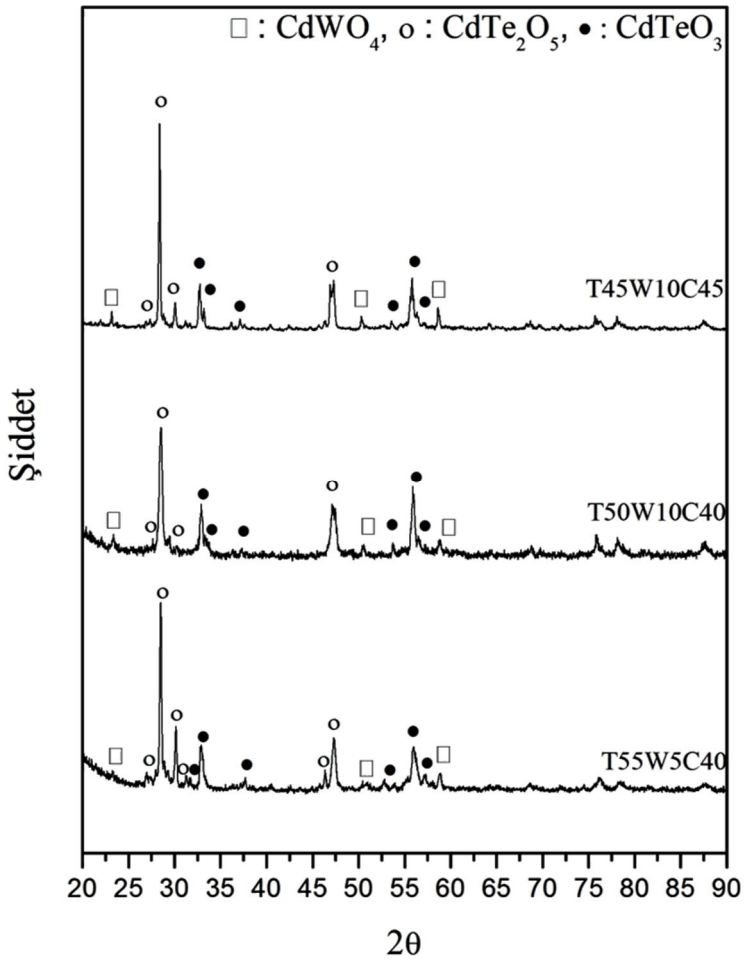
Şekil 5.30 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin ikincil electron SEM görüntüleri a) T85W5C10, b) T70W10C20, c) T60W10C30.

Isıl işlem uygulanmış T85W5C10 numunesinin ikincil elektron görüntüsü (Şekil 5.30a), genel yapının tane sınırları belirsiz kristalitlerden ve bu kristalitler arasına dağılmış açık renkli tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Buna göre yapılan EDS analizleri sonucu, tane şeklindeki kristalitlerin α-TeO_2 fazına, açık renkli tanelerin ise $CdWO_4$ ve $CdTe_2O_5$ fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. Azalan TeO_2 ve artan CdO oranı ile birlikte, T70W10C20 ve T60W10C30 numunelerinin genel yapısının dendrit benzeri kristalitlerden oluşan ağ görünütüsünde olduğu ve dendritik yapının $CdTe_2O_5$ ve $CdWO_4$ fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.30b ve Şekil 5.30c). T70W10C20 numunesinin ikincil elektron görüntülerinde genel yapı üzerinde gözlemlenen beyaz küçük taneler şeklindeki ikincil fazın, yapılan EDS analizleri sonucu, α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. T60W10C30 numunesinde TeO_2'nin kristalizasyonu SEM görüntülerinden belirgin olarak saptanamamış ve $CdTe_2O_5$ ve $CdWO_4$ fazlarına ait dendritik ağsı yapının genel matrisi oluşturduğu belirlenmiştir.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni

Bu tez çalışması kapsamında, literatürde hakkında çelişkiler bulunan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiği üzerine farklı yöntemlerle tekrarlı deneyler yapılmış ve bu bileşiğin varlığı araştırılmıştır. Bu amaçla, ergitme-döküm ve organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğini sentezlemek için çok sayıda numune hazırlanmıştır. Bu numunelere yapılan ısıl, faz ve mikroyapı analizleri sonucu, elde edilen yapının $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ fazlarına ait olduğu ve $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin var olmadığı belirlenmiştir. $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeninin TeO_2-WO_3-CdO sistemindeki varlığı yapılan ısıl, faz ve mikroyapısal analizler ile kanıtlanmış ve T55W5C40, T50W10C40 ve T45W10C45 numunelerinin bu denge üçgeni içinde olduğu tespit edilmiştir. $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni literatürde daha önce Safonov (1996) tarafından TeO_2-WO_3-CdO sisteminin katılaşma profilini incelediği çalışmasında araştırılmıştır. Safonov (1996) bu çalışmada, $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin sistemde var olduğunu kabul ederek sistemin $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$8CdO{\cdot}9TeO_2$ ve $CdWO_4$-$8CdO{\cdot}9TeO_2$-$CdTeO_3$ faz denge üçgenlerini içerdiğini belirtmiştir. Buna göre, $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$8CdO{\cdot}9TeO_2$ denge üçgeninin 1 mol %WO_3 - 64 mol %TeO_2 – 35 mol %CdO bileşiminde ve 685 °C sıcaklığında Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$8CdO{\cdot}9TeO_2$ ötektik reaksiyonunu içerdiğini öne sürmüştür.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni içinde yer alan ve 550 °C'de 24 saat ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaştırılan T55W5C40, T50W10C40, T45W10C45 numunelerine ait XRD analizi sonucu Şekil 5.31'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen piklerin monoklinik $CdWO_4$ (14-0676), monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve monoklinik $CdTeO_3$ (01-077-1906) fazlarına ait olduğu belirlenmiş ve T55W5C40, T50W10C40, T45W10C45 numunelerinin TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge üçgeni içinde olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 5.31 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu.

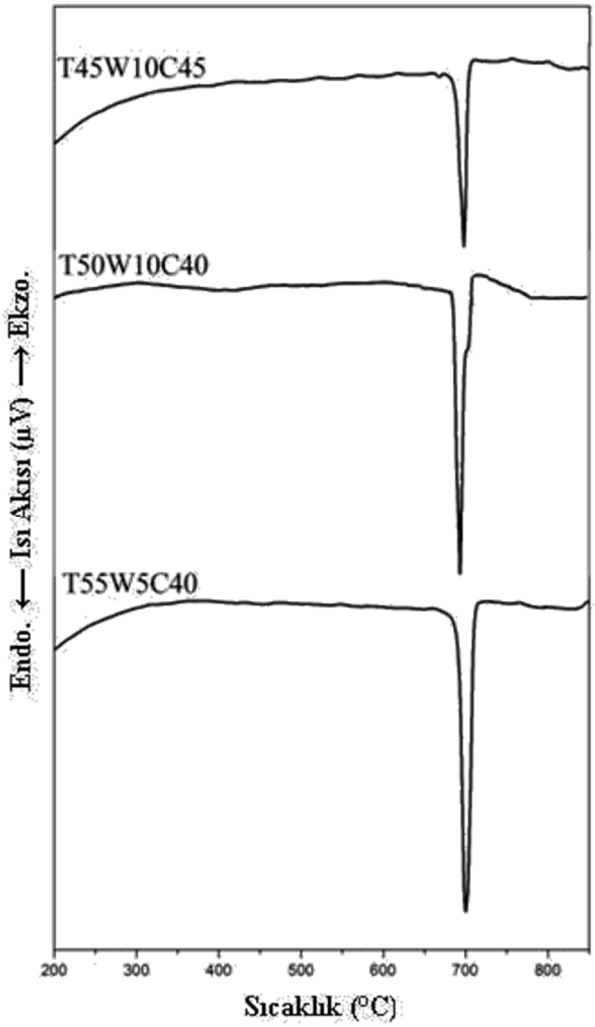
TeO_2-WO_3-CdO sisteminde $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni içinde olan ısıl işlem uygulanmış numunelere ait DTA analizi sonuçları Şekil 5.32'de ve belirlenen reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri ise Çizelge 5.13'te verilmiştir.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T55W5C40, T50W10C40, T45W10C45 numunelerine ait DTA analizi sonucu, onset

sıcaklık değeri 688 ± 1 °C olan endotermik reaksiyonun Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ ötektik reaksiyonuna ait olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.13 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait numunelerin DTA sıcaklık değerleri.

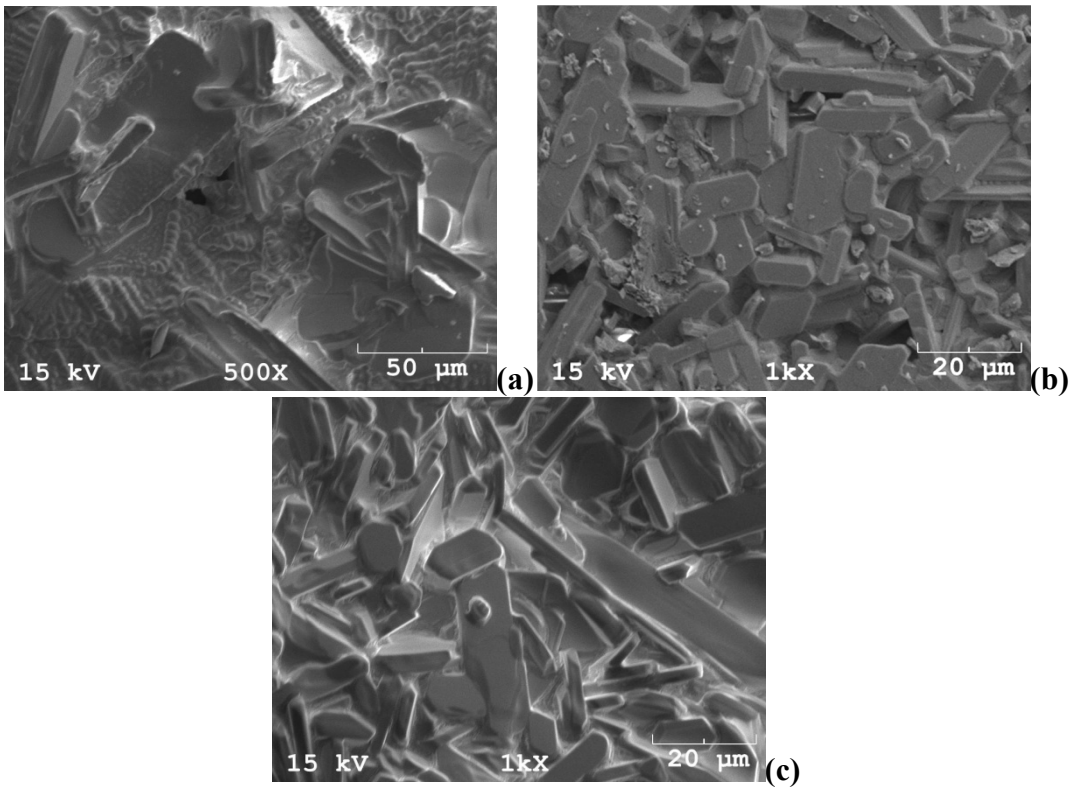
	T_{mo1} / T_{mp1}
T55W5C40	689 / 700
T50W10C40	688 / 697
T45W10C45	687 / 698



Şekil 5.32 : $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu.

$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeni içinde yer alan ısıl işlem uygulanmış T55W5C40, T50W10C40, T45W10C45 numunelerine ait mikroyapı analizi sonuçları Şekil 5.33'te görülmektedir. Şekilden genel yapının çubuk şeklinde kristalitlerden ve aralarda dağılmış küçük tane şeklindeki kristalitlerden meydana geldiği görülmektedir. Alınan EDS sonuçlarına göre, TeO_2'ce zengin çubuk

şeklindeki kristalitlerin $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazlarına ait olduğu, WO_3'ce zengin küçük tane şeklindeki kristalitlerin ise $CdWO_4$ fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.33 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T55W5C40 SEI, b) T50W10C40 SEI, c) T45W10C45 SEI.

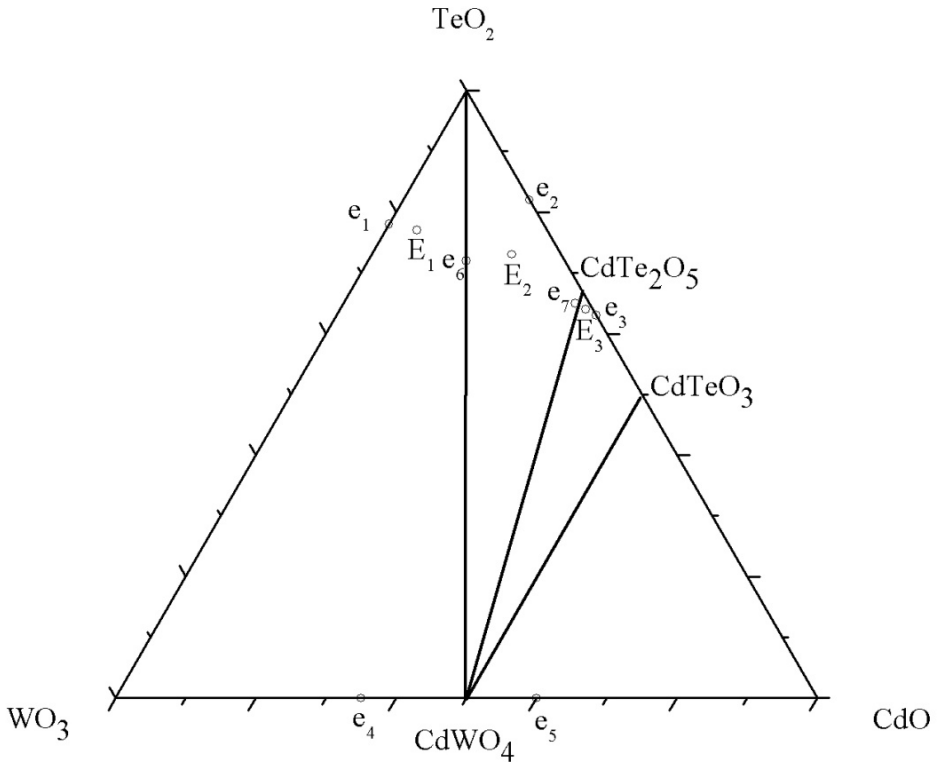
Bu tez çalışması kapsamında, CdO'nun toksik etkisi göz önünde bulundurularak; 50 mol %CdO'nun üzerinde, serbest CdO bulunan bölgelerde numune hazırlanmamış, ancak deneysel çalışmalar sonucu sistemde tespit edilen ara bileşikler göz önüne alınarak fazlar kuralı gereği $CdWO_4$-$CdTeO_3$-CdO denge üçgeninin sistemdeki varlığı belirlenmiştir.

5.2.1.3 TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait faz diyagramı

Deneysel çalışmalar sonucunda TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait belirlenen denge doğru ve üçgenleri, denge reaksiyon sıcaklıkları ve denge reaksiyon bileşimleri Çizelge 5.14'te, TeO_2-WO_3-CdO sisteminin elde edilen faz diyagramı ise Şekil 5.34'te verilmektedir.

Çizelge 5.14 : TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait denge doğru ve üçgenleri, denge reaksiyon sıcaklıkları ve bileşimleri.

Denge Doğruları	Reaksiyonlar	Sembol	Denge Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Kaynak	Denge Reaksiyon Bileşimi (% mol)			Kaynak
					TeO_2	WO_3	CdO	
TeO_2-WO_3	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3	e_1	617 ± 3	Çelikbilek ve diğ., 2011c	78	22	0	Blanchandin ve diğ., 1999a
TeO_2-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdTe_2O_5$	e_2	638 ± 4	Karaduman ve diğ., 2012	82	0	18	Robertson ve diğ., 1978
$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	Sıvı ↔ $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	e_3	692 ± 2	Karaduman, 2010	63	0	37	Robertson ve diğ., 1978
WO_3-$CdWO_4$	Sıvı ↔ WO_3-$CdWO_4$	e_4	1114 ± 1	Çelikbilek ve diğ., 2011a	0	65	35	Kislyakov ve Lopatin, 1967
$CdWO_4$-CdO	Sıvı ↔ $CdWO_4$-CdO	e_5	~1225	Kislyakov ve Lopatin, 1967	0	40	60	Kislyakov ve Lopatin, 1967
TeO_2-$CdWO_4$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$	e_6	620 ± 1	Tez çalışması	72	14	14	Safonov, 1996
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	e_7	~664	Tez çalışması	65	2	33	Safonov, 1996
$CdWO_4$-$CdTeO_3$								
$CdTeO_3$-CdO								
Denge Üçgenleri								
TeO_2-WO_3-$CdWO_4$	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$	E_1	595 ± 2	Tez çalışması	77	18,5	4,5	Safonov, 1996
TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$	E_2	620 ± 4	Tez çalışması	73	7	20	Safonov, 1996
$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$	E_3	688 ± 1	Tez çalışması	64	1	35	Safonov, 1996
$CdWO_4$-$CdTeO_3$-CdO								

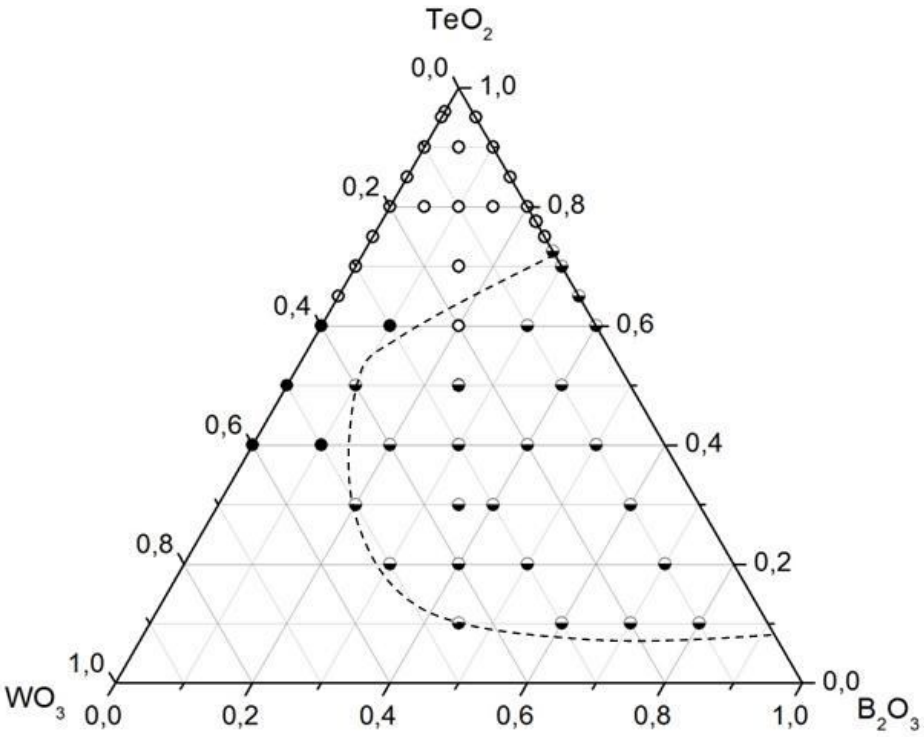


Şekil 5.34 : TeO_2-WO_3-CdO üçlü sisteminin faz diyagramı.

TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; sistemin herhangi bir üçlü bileşik ve katı çözünürlük içermediği, 4 denge üçgeni meydana getiren 9 denge doğrusu içerdiği tespit edilmiştir.

5.2.2 TeO_2-WO_3- B_2O_3 sisteminde faz dengeleri

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde faz dengelerinin incelenmesi amacıyla, döküm sonrası numunelere uygulanan DTA analizi sonucu tespit edilen kristalizasyon reaksiyon sıcaklıklarının üzerinde ortak bir sıcaklık olan 550°C ısıl işlem sıcaklığı olarak belirlenmiş ve döküm sonrası numuneler bu sıcaklıkta 1 saat ısıl işleme tabi tutularak ısıl dengeye ulaştırılmıştır. Isıl işlemli numunelerle gerçekleştirilen ısıl, faz ve mikroyapısal analizler sonucunda, TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları (alkamed doğrusu) ve denge üçgeni (alkamed üçgeni) belirlenmiş ve Şekil 5.35 ve Çizelge 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.35 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde hazırlanan numunelerin incelenmesi sonucu elde edilen denge doğruları ve denge üçgeni, (○) cam, (◒) faz ayrışması, (●) kristalin.

Çizelge 5.15 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğru ve üçgenleri.

Denge Doğruları	**Reaksiyonlar**
TeO_2-WO_3	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3
TeO_2-B_2O_3	Sıvı ↔ TeO_2-B_2O_3
WO_3-B_2O_3	Sıvı ↔ WO_3-B_2O_3
Denge Üçgeni	
TeO_2-WO_3-B_2O_3	$Sıvı_1$ ↔ $Sıvı_2$-TeO_2-WO_3

5.2.2.1 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları

TeO_2-WO_3 denge doğrusu

TeO_2-WO_3 denge doğrusu tarafımızdan yapılan çalışmalarda (Çelikbilek, 2009; Çelikbilek ve diğ., 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2011b, 2011c) ve literatürde Blanchandin ve diğ. (1999a) tarafından incelenmiş ve 22 ± 1 mol %WO_3 bileşiminde ve 617 ± 3°C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonunu içerdiği tespit edilmiştir.

TeO_2-B_2O_3 denge doğrusu

TeO_2-B_2O_3 denge doğrusu tarafımızdan yapılan çalışmalarda (Yardımcı, 2010; Yardımcı ve diğ., 2010a, 2010b, 2010c, 2011) ve literatürde Dimitriev ve Kashchieva (1975), Bürger ve diğ. (1984) tarafından incelenmiş ve 73,6 mol % TeO_2 bileşiminde ve 666 ± 1°C sıcaklığında Sıvı$_1$ ↔ Sıvı$_2$-TeO_2 monotektik, ≤ 2 mol %TeO_2 bileşiminde ve ~436°C sıcaklığında Sıvı ↔ TeO_2-B_2O_3 ötektik reaksiyonunu ve geniş bir faz ayrışma bölgesini içerdiği tespit edilmiştir.

WO_3-B_2O_3 denge doğrusu

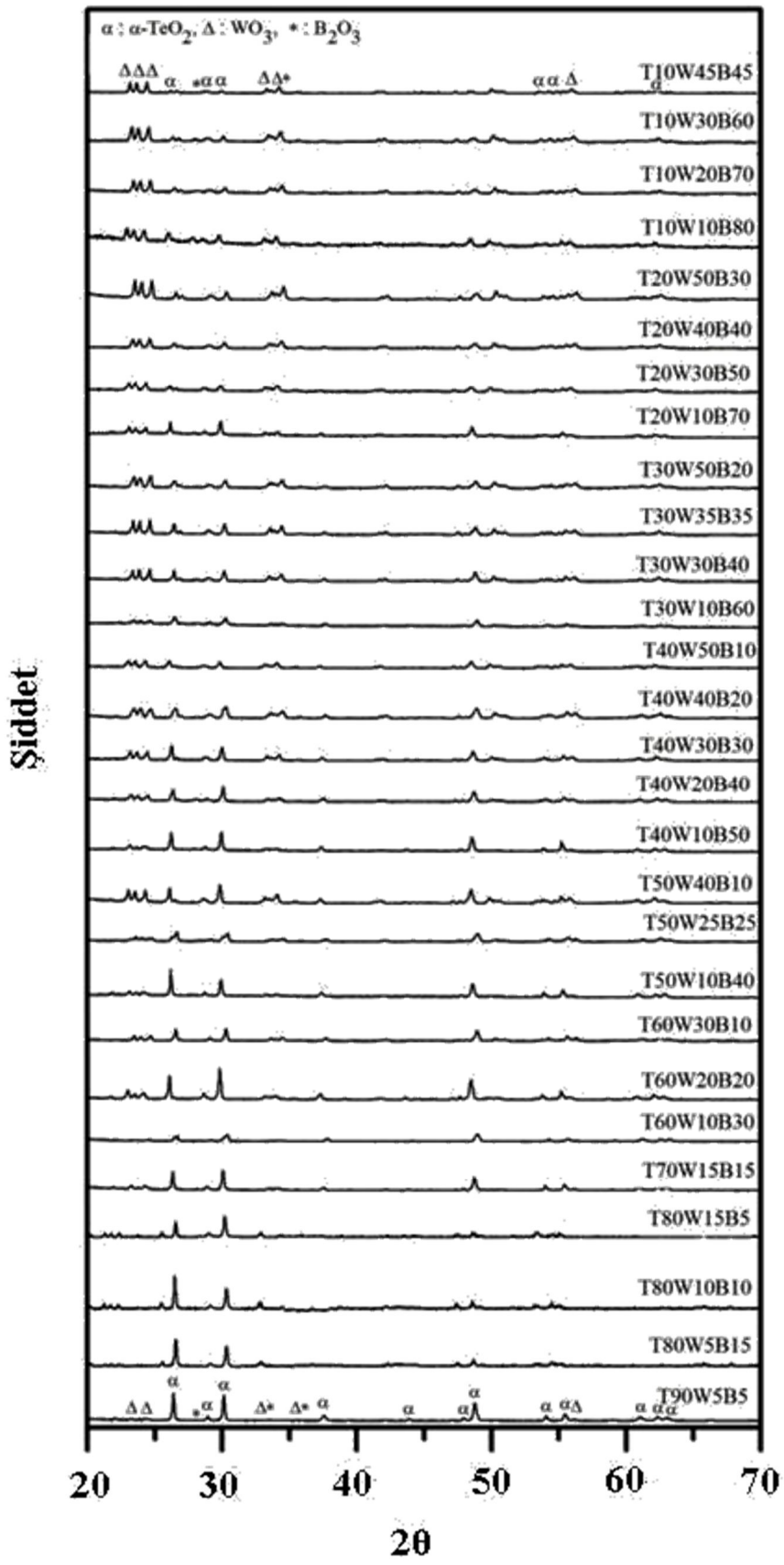
WO_3-B_2O_3 denge doğrusu literatürde Levin (1965) tarafından incelenmiş ve S tipi likidüs içeren basit ötektik yapıda (Sıvı ↔ WO_3-B_2O_3) olduğu belirtilmiştir. Sistemin ötektik sıcaklığının B_2O_3'ün ergime sıcaklığı olan 450 °C'ye çok yakın değerlerde, ötektik bileşimin ise saf B_2O_3 bileşimine çok yakın bileşimde olduğu belirtilmiştir.

5.2.2.2 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge üçgeni

TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni

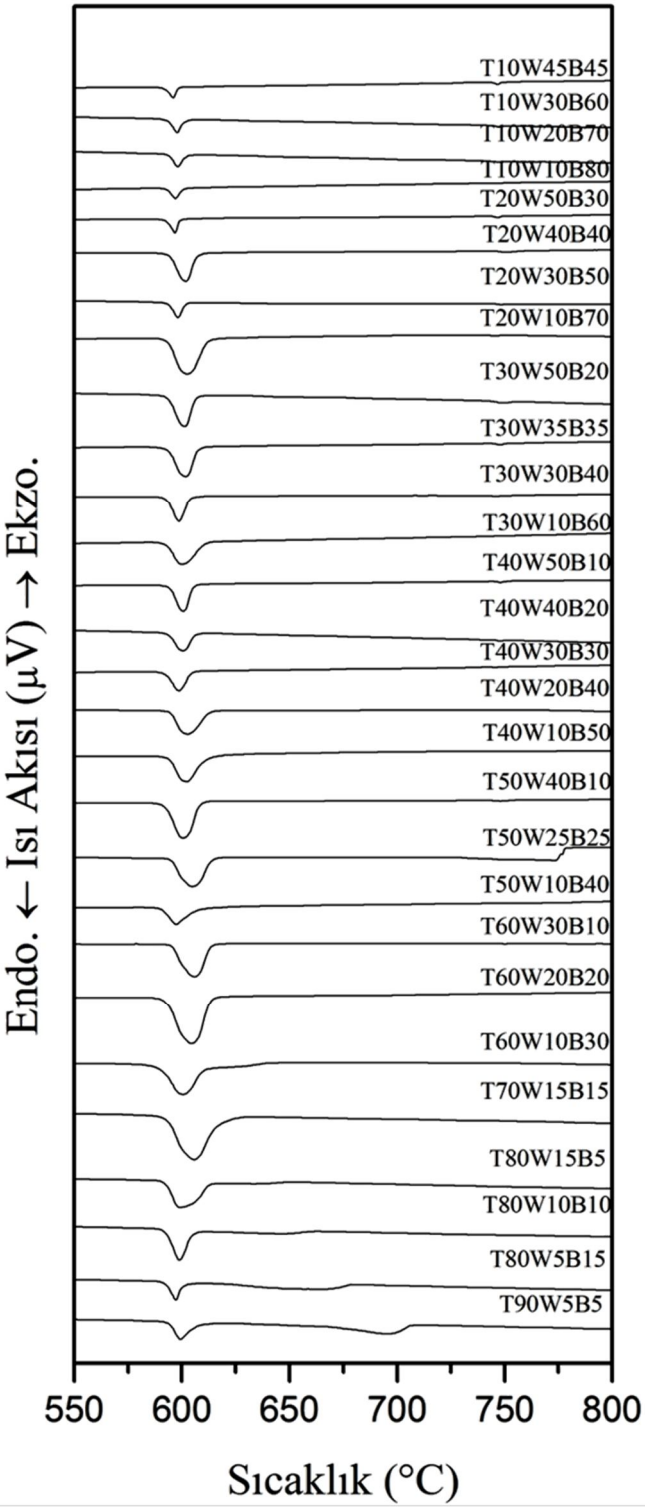
Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ısıl, faz ve mikroyapısal analizler ile literatürde daha önce çalışılmamış olan TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin herhangi bir ara bileşik içermediği, geniş bir faz ayrışma bölgesi gösterdiği ve yalnızca TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeninden oluştuğu belirlenmiştir.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni içinde yer alan ve 550 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş numunelere ait XRD analizi sonuçları Şekil 5.36'da verilmiştir. Şekilden elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365), ortorombik WO_3 (20-1324) ve kübik B_2O_3 (22-0129) kristal fazlarına ait olduğu belirlenmişve sisteme ait üretilen tüm numunelerin TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni içinde olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 5.36 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin XRD sonucu.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni içinde olan ısıl işlem uygulanmış numunelere ait DTA analizi sonuçları Şekil 5.37'de ve saptanan reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri ise Çizelge 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.37 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA sonucu.

Elde edilen DTA analizi sonucuna göre, onset sıcaklık değeri 593 ± 3 °C olan endotermik reaksiyonun Sıvı$_1$ ↔ Sıvı$_2$-TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir. DTA analizi sonucu belirlenen ikinci endotermik piklerden daha düşük sıcaklıklarda olanların (T_{mp} = 638 – 694 °C) likidüs reaksiyonuna, 745 ± 3 °C'de olanların ise WO_3'ün ortorombik-tetragonal faz dönüşüm reaksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir.

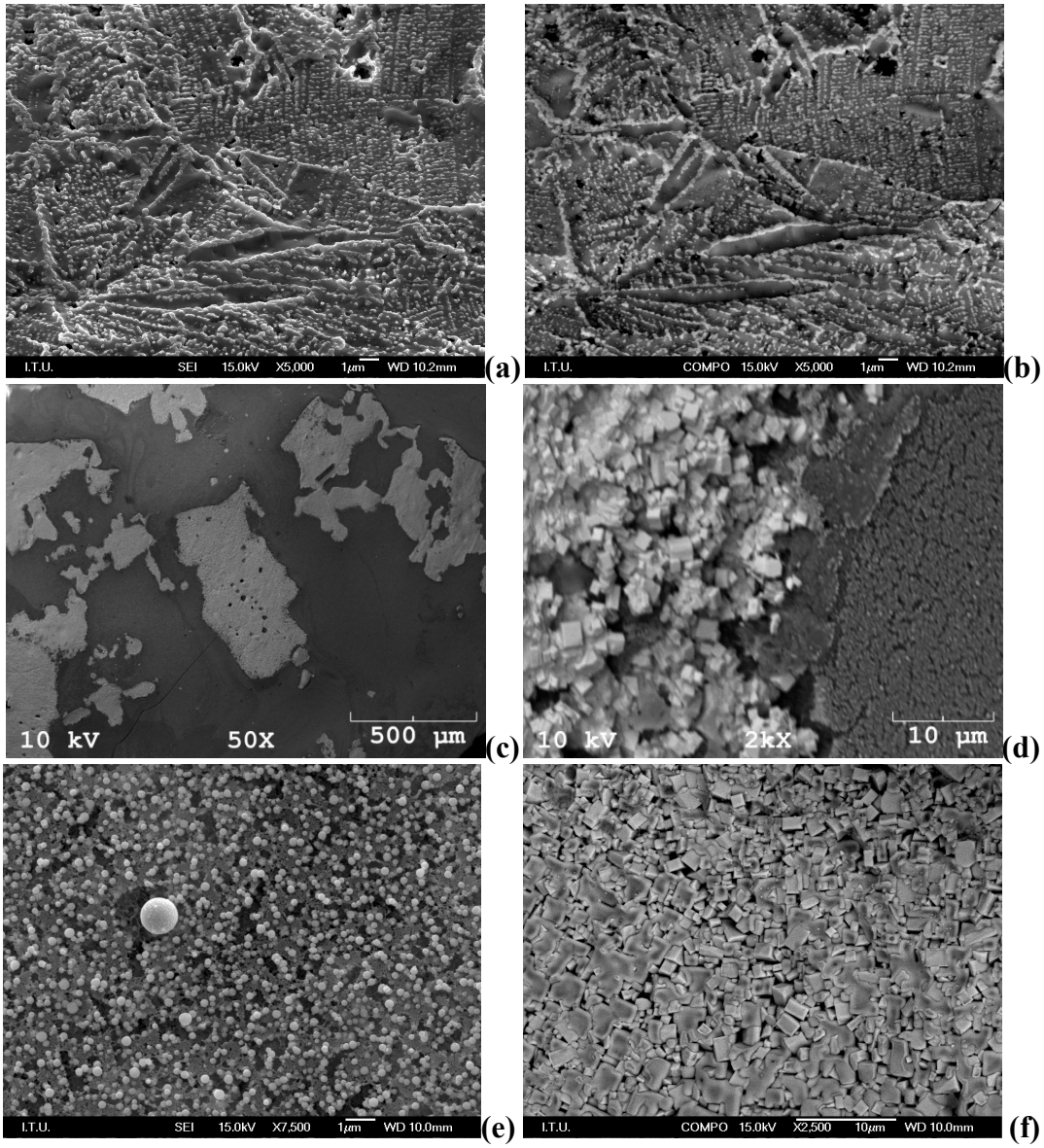
Çizelge 5.16 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgenine ait ısıl dengeye ulaştırılmış numunelerin DTA sıcaklık değerleri.

	T_{mo1} / T_{mp1}	T_{mo2} / T_{mp2}
T90W5B5	592 / 600	- / 694
T80W5B15	594 / 599	- / 653
T80W10B10	595 / 601	- / 648
T80W15B5	594 / 602	- / 638
T70W15B15	593 / 602	
T60W10B30	590 / 602	- / 629
T60W20B20	595 / 604	
T60W30B10	595 / 602	747 / 750
T50W10B40	595 / 603	- / 749
T50W25B25	595 / 603	- / 750
T50W40B10	595 / 602	748 / 752
T40W10B50	594 / 602	- / 761
T40W20B40	595 / 602	744 / 750
T40W30B30	592 / 601	747 / 750
T40W40B20	593 / 602	746 / 749
T40W50B10	595 / 601	747 / 750
T30W10B60	593 / 603	- / 749
T30W30B40	594 / 602	746 / 750
T30W35B35	594 / 601	747 / 750
T30W50B20	594 / 600	745 / 749
T20W10B70	593 / 602	742 / 746
T20W30B50	593 / 601	747 / 750
T20W40B40	592 / 602	748 / 751
T20W50B30	594 / 600	747 / 749
T10W10B80	595 / 600	- / 747
T10W20B70	592 / 599	744 / 748
T10W30B60	593 / 599	744 / 749
T10W45B45	592 / 598	747 / 749

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeni içinde yer alan numunelerden örnek olarak seçilen ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 ve T10W10B80 numunelerine ait mikroyapı analizi sonuçları Şekil 5.38'de görülmektedir.

Cam oluşum bölgesindeki numuneleri temsilen seçilmiş ısıl işlem uygulanmış T80W10B10 numunesinin mikroyapı incelemesi sonucu elde edilmiş olan ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 5.38a ve Şekil 5.38b'de verilmiştir.



Şekil 5.38 : 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri a) T80W10B10 5000x SEI, b) T80W10B10 5000x BEI, c) T10W10B80 50x BEI, d) T10W10B80 2000x BEI, e) T10W10B80 7500x SEI, f) T10W10B80 2500x BEI.

Şekilden tane şeklindeki kristalitlerin genel yapıyı oluşturduğu ve tane sınırları boyunca küçük beyaz renkli kristalitlerin çökeldiği tespit edilmiştir. Şekil 5.38b'de gösterilen geri saçılmış elektron görüntüsü ve bu görüntü üzerinden alınan EDS sonuçlarından ve XRD incelemelerinden genel matrisi oluşturan tane şeklindeki kristalitlerin TeO_2'ce zengin (%Te at. 89,77, %W at. 10,23) olduğu ve α-TeO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Tane sınırlarından alınan EDS analizleri ise WO_3 miktarının tane sınırları boyunca tanelere göre üç kat daha fazla olduğunu (%Te at. 71,79, %W at. 28,21) göstermiştir. Buna göre tane sınırlarındaki beyaz küçük kristalitlerin WO_3

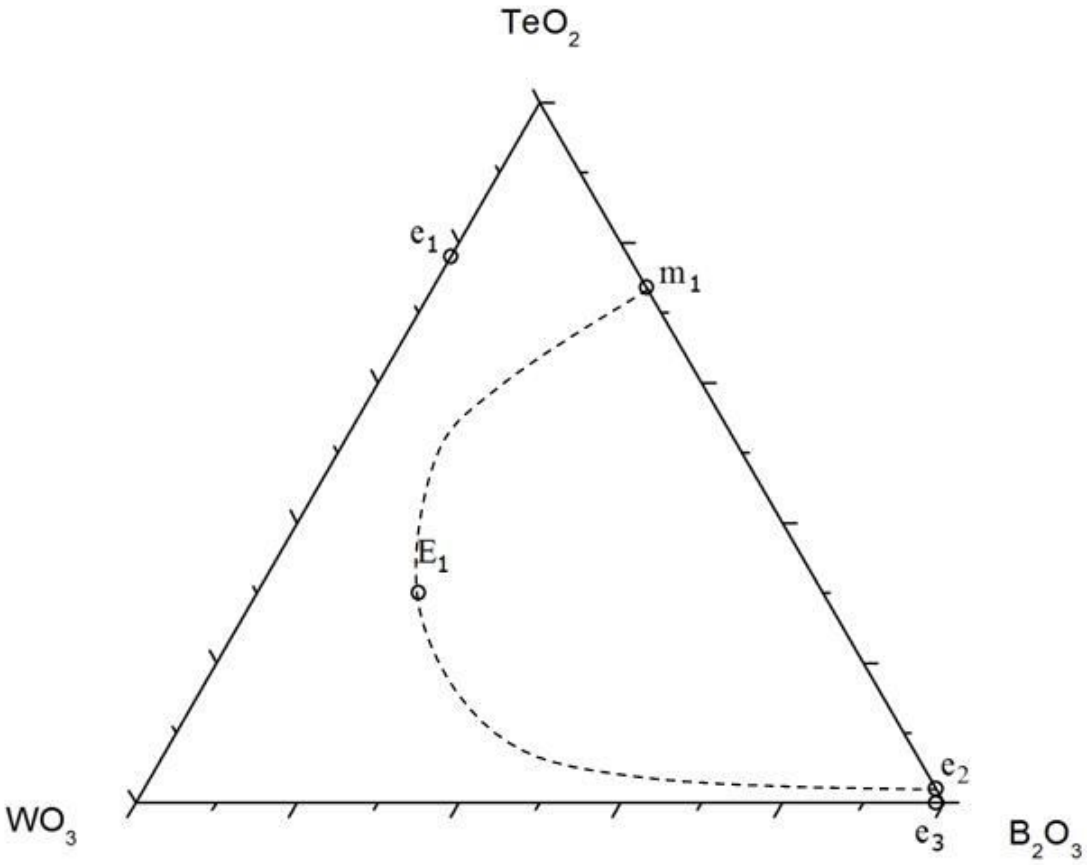
fazına ait olduğu belirlenmiştir. XRD incelemelerinde belirlenen bor ise düşük atom numarası nedeni ile EDS analizleri sonucu tespit edilememiştir.

Faz ayrışma bölgesindeki numuneleri temsilen seçilmiş ısıl işlem uygulanmış T10W10B80 numunesinin mikroyapı incelemesi sonucu elde edilmiş olan farklı büyütmelerdeki geri saçılmış elektron görüntüleri Şekil 5.38c ve Şekil 5.38d'de verilmiştir. Şekilden yapının koyu ve açık renkli iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.38e ve Şekil 5.38f'de ise, sırasıyla T10W10B80 numunesinin koyu ve açık renkli bölgelerinden alınmış elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Koyu renkli bölgede arka planın iç içe geçmiş küçük taneler şeklindeki kristalitlerden oluştuğu ve bu kristalitler üzerinde yuvarlak nanometre büyüklüğünde kristallerin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizi sonuçlarına göre, bu bölgede arka planın faz ayrışması sonucu sıvı faza geçen B_2O_3'ce zengin olduğu, α-TeO_2'nin ise nanometre boyutunda yuvarlak taneler şeklinde kristallendiği belirlenmiştir. Açık renkli bölgenin ise köşeli kristalitlerden oluştuğu ve EDS analizi sonuçlarına göre WO_3'ce zengin olduğu saptanmıştır.

5.2.2.3 TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait faz diyagramı

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları ve denge üçgeni, denge reaksiyon sıcaklıkları ve denge reaksiyon bileşimleri Çizelge 5.17'de, TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin elde edilen faz diyagramı ise Şekil 5.39'da verilmektedir.

TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; geniş bir faz ayrışma bölgesi içeren sistemin herhangi bir üçlü bileşik ve katı çözünürlük içermediği ve tek denge üçgenini meydana getiren 3 denge doğrusu içerdiği tespit edilmiştir. Benzer faz ayrışması davranışı, literatürde monotektik üçlü alüminyum alaşımlarında görülmekte olup; Al-In-Cu, Al-In-Sn, Al-Pb-Sn üçlü sistemleri de TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine benzer şekilde, sadece bir ikili bölgede faz ayrışması içermektedirler (Gröbner ve Schmid-Fetzer, 2005).



Şekil 5.39 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü sisteminin faz diyagramı.

Çizelge 5.17 : TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait denge doğruları ve denge üçgeni, denge reaksiyon sıcaklıkları ve bileşimleri.

Denge Doğruları	Reaksiyonlar	Sembol	Denge Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Kaynak	Denge Reaksiyon Bileşimi (% mol)			Kaynak
					TeO_2	WO_3	B_2O_3	
TeO_2-WO_3	Sıvı ↔ TeO_2-WO_3	e_1	617 ± 3	Çelikbilek ve diğ., 2011c	78	22	0	Blanchandin ve diğ., 1999a
TeO_2-B_2O_3	Sıvı ↔ TeO_2-B_2O_3	e_2	~436	Bürger ve diğ., 1984	~2	0	~98	Bürger ve diğ., 1984
	Sıvı$_1$ ↔ Sıvı$_2$-TeO_2	m_1	666 ± 1	Yardımcı ve diğ., 2011	73,6	0	26,4	Bürger ve diğ., 1984
WO_3-B_2O_3	Sıvı ↔ WO_3-B_2O_3	e_3	~450	Levin, 1965	0	~1	~99	Levin, 1965
Denge Üçgeni								
TeO_2-WO_3-B_2O_3	Sıvı$_1$ ↔ Sıvı$_2$-TeO_2-WO_3	E_1	593 ± 3	Tez çalışması	30	50	20	Tez çalışması

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 üçlü oksit sistemleri camlaşma özellikleri ve faz dengeleri açısından incelenmiştir. Camlaşma özellikleri çalışmaları sonucu, optik veri iletim sistemlerinde kullanım potansiyeline sahip olan ve literatürde haklarında yeterli bilgi bulunmayan TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 camları konusunda temel bilgi birikimi oluşturulmuş ve bu sayede tellürit camların uygulamaya aktarılması için gerekli teorik alt yapı elde edilmiştir. Faz dengeleri üzerine yapılan çalışmalar sonucu ise, TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemleri hakkında elde edilen bilgi birikimi ile, literatüre evrensel bir katkı yapılmış, malzeme bilimi alanında ise bu sistemlerin farklı potansiyel alanlarda kullanımları için gerekli alt yapı oluşturulmuştur.

1. WO_3'ün yüksek ergime sıcaklığı göz önünde bulundurularak homojen bir yapı eldesi amacıyla seçilen numuneler geleneksel ergitme döküm yönteminin yanı sıra organik-inorganik yapısal tuzaklama yöntemi ile de sentezlenerek iki farklı üretim tekniği ile üretilen numunelerin faz dengeleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu iki yöntemle de hazırlanan numunelerin benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiş ve ergitme döküm yöntemi ile elde edilen sonuçların organik-inorganik tuzaklama yöntemi ile tekrarlanabilirliği doğrulanmıştır. Buna göre, ergitme döküm yönteminin bu çalışma için uygun numune hazırlama tekniği olduğu sağtanmıştır.
2. Deneysel çalışmalarda, geleneksel ergitme döküm yöntemi kullanılarak TeO_2-WO_3-CdO sistemine ait hazırlanan 16 numuneden 7 tanesi cam olarak elde edilmiş ve sistemin cam yapma bileşim aralığı belirlenerek cam oluşum bölgesi haritalandırılmıştır. Elde edilen camlar, artan WO_3+CdO/TeO_2 oranına bağlı olarak sarıdan turuncuya doğru bir renk değişimi göstermiştir.
3. TeO_2-WO_3-CdO camlarının ısıl, kinetik ve yapısal incelenmesi sonucu:
    - TeO_2-WO_3-CdO camlarının cam geçiş sıcaklıklarının artan WO_3+CdO/TeO_2 oranı ile 319 °C'den 387 °C'ye yükseldiği tespit edilmiştir.

- TeO_2-WO_3-CdO camlarının cam kararlılık değerleri, CdO'nun tellürit cam yapısına ilavesi ile düşük sıcaklıklarda δ-TeO_2 fazının kristalizasyonu sonucu, literatürde tungsten-tellürit esaslı ikili ve üçlü camlar için belirtilen değerlerden daha düşük değerlerde elde edilmiş ve en yüksek cam kararlılık değeri T70W20C10 numunesi için 63 °C olarak tespit edilmiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının cam geçiş aktivasyon enerji değerlerinin 505-815 J/mol arasında değiştiği belirlenmiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının kırılganlık değerlerinin azalan TeO_2 oranına bağlı olarak 163'ten 131'e azaldığı belirlenmiş ve TeO_2-WO_3-CdO camlarının kırılgan bir karaktere sahip oldukları tespit edilmiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının yoğunluk değerlerinin daha yüksek yoğunluğa sahip WO_3 ve CdO'nun TeO_2 ile yer değiştirmesi sonucu 5,82 g/cm^{3}'ten 6,22 g/cm^{3}'e arttığı belirlenmiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarında en yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3'ün yapı içindeki artışı ile cam yapısının daha yoğun hale gelmesi nedeniyle en yüksek molar hacim değeri en fazla oksijen atomu sayısına sahip T70W20C10 numunesi için 28,20 cm^3mol^{-1} olarak tespit edilmiştir.
- Artan WO_3 oranı ile birlikte, yapıda Te–O–W ve W–O–W bağlarının artması ve Te–O–Te bağlarının azalması nedeniyle TeO_2-WO_3-CdO camlarının oksijen molar hacim değerleri sabit CdO bileşimi için artan WO_3 ile azalış göstermiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının oksijen paketlenme yoğunluğunun sabit CdO bileşiminde, TeO_2'nin 3/2 oranında daha yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3 ile yer değiştirmesi sonucu, artan WO_3 oranıyla 71,26 mol/L'den 74,46 mol/L'ye artış gösterdiği belirlenmiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının 632 nm'de ölçülen kırılma indisi değerleri WO_3 (2.68 Å^3) ve CdO (2.91 Å^3) katyonlarının TeO_2 katyonuna (2.44 Å^3) kıyasla daha yüksek polarizasyon değerine sahip olmasından dolayı azalan TeO_2 oranına bağlı olarak 2,03'ten 2,21'e artış göstermiştir.
- TeO_2-WO_3-CdO camlarının Raman spektroskopisi analizleri sonucu, TeO_2'nin WO_3 ve CdO ile yer değiştirmesi ile TeO_2 şebeke yapısında sürekli

dönüşümler meydana geldiği ve bu durumun bağlanmamış oksijenlerin W–O^-, W═O, Te–O^- ve Te═O şeklinde yapıda bulunmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

- TeO_2-WO_3-CdO camlarının kristalizasyon davranışı incelemeleri sonucu; döküm sonrası amorf halde olan yapıdan 365 °C'de yarı kararlı δ-TeO_2 fazının kristallendiği literatürde ilk kez belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile 435 °C'de yarı kararlı δ-TeO_2 fazı ile birlikte yapıda yarı kararlı γ-TeO_2 fazının kristallendiği, sistemin ısıl dengeye ulaştığı 550 °C'de ise, yapıda α-TeO_2 ve $CdWO_4$ fazlarının mevcut olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte yarı kararlı δ-TeO_2 ve γ-TeO_2 fazlarının α-TeO_2'ye dönüştüğü belirlenmiştir.

4. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait hazırlanan 28 farklı bileşimdeki numuneden 6 tanesi cam olarak elde edilmiş ve sistemin cam yapma bileşim aralığı belirlenerek cam oluşum bölgesi haritalandırılmıştır. Elde edilen cam numunler artan WO_3+B_2O_3/TeO_2 oranına bağlı olarak koyu sarıdan açık sarıya doğru bir renk değişimi göstermişlerdir.
5. TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının ısıl, yapısal ve kinetik incelenmesi sonucu:
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının cam geçiş sıcaklık değerlerinin artan WO_3+B_2O_3/TeO_2 oranı ile 324 °C'den 364 °C'ye yükseldiği tespit edilmiştir.
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının cam kararlılık değerlerinin artan WO_3+B_2O_3/TeO_2 oranı ile 63 °C'den 130°C'ye artış gösterdiği belirlenmiştir.
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının cam geçiş aktivasyon enerji değerlerinin sabit TeO_2 içeriğinde artan B_2O_3 ve azalan WO_3 oranı ile 695 kj/mol'den 480 kj/mol'e azaldığı belirlenmiştir.
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının kırılganlık değerlerinin artan B_2O_3 oranına bağlı olarak 120'den 88'e azaldığı tespit edilmiş ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının sert-kırılgan arasında bir karaktere sahip oldukları ve artan B_2O_3 oranı ile sert karakter gösterme eğiliminde oldukları belirlenmiştir.
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının yoğunluk değerlerinin 5,12 – 5,59 g/cm^3 aralığında değişmekte olduğu ve artan B_2O_3 oranı ile azaldığı tespit edilmiştir.
    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarında en yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3'ün yapı içindeki artışı ile cam yapısının daha yoğun hale gelmesi nedeniyle en

yüksek molar hacim değeri en fazla oksijen atomu sayısına sahipT60W20B20 numunesi için 30,12 cm^3mol^{-1} olarak tespit edilmiştir.

- Artan WO_3 oranı ile birlikte, yapıda Te–O–W ve W–O–W bağlarının artışı ve Te–O–Te bağlarının azalışından dolayı TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının oksijen molar hacim değerlerinin sabit TeO_2 bileşimi için artan WO_3 ve azalan B_2O_3 oranı ile azaldığı tespit edilmiştir.
- TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının oksijen paketlenme yoğunluğu,TeO_2'nin daha yüksek oksijen atomu sayısına sahip WO_3 ve B_2O_3 ile yer değiştirmesi sonucu, artan B_2O_3 oranıyla 72,11 mol/L'den 79,67 mol/L'ye artış göstermiştir.
- TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının FTIR spektroskopisi analizleri sonucu, B_2O_3 ilavesi ile tungsten-tellürit şebeke yapısında B-O bağlarının titreşimlerine karşılık gelen yeni absorbsiyon bağlarının meydana geldiği, tungsten-tellürit cam yapısının sahip olduğu ve Te-O birimlerinin titreşimlerine ait olan piklerin yüksek frekanslara ötelendiği ve bu davranışın artan B_2O_3 oranı ile TeO_4 birimlerinin TeO_3 birimlerine dönüşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir**.**
- TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının dahili ısıtmalı XRD analizi ile gerçekleştirilen kristalizasyon davranışı incelemeleri sonucu; oda sıcaklığında amorf yapıda olan T80W10B10 camının yapısında 445, 460 ve 480 °C'de γ-TeO_2, α-TeO_2, WO_3 ve B_2O_3 fazlarının kristallendiği, sistemin ısıl dengeye ulaştığı 550 °C'de ise, yarı kararlı γ-TeO_2 fazının α-TeO_2'ye dönüşmesi ve 480 °C'nin üzerinde B_2O_3'ün yapı içerisindeki muhtemel ergime davranışından dolayı, yapıda yalnızca α-TeO_2 ve WO_3 fazlarının bulunduğu belirlenmiştir.

6. TeO_2-WO_3-CdO sisteminde faz dengelerinin tespiti amacıyla ısıl işlem uygulanmış numunelere ısıl analiz, faz analizi ve mikroyapı analizi incelemeleri uygulanmış ve elde edilen veriler sonucu sistemin faz diyagramı oluşturulmuştur.
7. TeO_2-WO_3-CdO sisteminin denge doğru ve üçgenlerinin incelenmesi sonucu:
   - TeO_2-WO_3 denge doğrusunun 617 ± 3 ºC'de 78 mol %TeO_2 ve 22 mol %WO_3 bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

- TeO_2-$CdTe_2O_5$ denge doğrusunun 638 ± 4 ºC'de 82 mol %TeO_2 ve 18 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge doğrusunun 692 ± 2 ºC'de 63 mol %TeO_2 ve 37 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ $CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- WO_3-$CdWO_4$ denge doğrusunun 1114 ± 1 ºC'de 65 mol %WO_3 ve 35 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- TeO_2-$CdWO_4$ denge doğrusunun 620 ± 1 ºC'de 72 mol %TeO_2, 14 mol %WO_3, 14 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ denge doğrusunun ~664 ºC'de 65 mol %TeO_2, 2 mol %WO_3, 33 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ denge üçgeninin 595 ± 2 ºC'de 77 mol %TeO_2, 18,5 mol %WO_3 ve 4,5 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$denge üçgeninin 620 ± 4 ºC'de 73 mol %TeO_2, 7 mol %WO_3 ve 20 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-$CdWO_4$-$CdTe_2O_5$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.
- $CdWO_4$-$CdTe_2O_5$-$CdTeO_3$ denge üçgeninin 688 ± 1 ºC'de 64 mol %TeO_2, 1 mol %WO_3 ve 35 mol %CdO bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-WO_3-$CdWO_4$ ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

8. TeO_2-WO_3-CdO sisteminin herhangi bir üçlü bileşik ve katı çözünürlük içermediği, 4 denge üçgeni meydana getiren 9 denge doğrusu içerdiği tespit edilmiştir.
9. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminde dengedeki fazların ve denge reaksiyonlarının tespiti amacıyla ısıl işlem uygulanmış numunelere ısıl analiz, faz analizi ve mikroyapı analizi incelemeleri uygulanmış ve elde edilen veriler sonucu sistemin faz diyagramı oluşturulmuştur.

10. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sisteminin denge doğru ve üçgenlerinin incelenmesi sonucu:

    - TeO_2-WO_3 denge doğrusunun 617 ± 3 ºC'de 78 mol %TeO_2 ve 22 mol %WO_3 bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

    - TeO_2-B_2O_3 denge doğrusunun ~436 ºC'de ~2 mol %TeO_2 ve ~98 mol % B_2O_3 bileşiminde Sıvı ↔ TeO_2-B_2O_3 ötektik reaksiyonunu, 666 ± 1 ºC'de 73,6 mol %TeO_2 ve 26,4 mol % B_2O_3 bileşiminde $Sıvı_1$ ↔ $Sıvı_2$-TeO_2 monotektik reaksiyonunu ve geniş bir faz ayrışma bölgesini içerdiği belirlenmiştir.

    - B_2O_3-WO_3 denge doğrusunun ~450 ºC'de ~1 mol %WO_3 ve ~99 mol %B_2O_3 bileşiminde Sıvı ↔ WO_3-B_2O_3 ötektik reaksiyonunu içerdiği belirlenmiştir.

    - TeO_2-WO_3-B_2O_3 denge üçgeninin 593 ± 3 ºC'de 30 mol %TeO_2, 50 mol %WO_3 ve 20 mol %B_2O_3 bileşiminde $Sıvı_1$ ↔ $Sıvı_2$-TeO_2-WO_3 ötektik reaksiyonunu ve geniş bir faz ayrışma bölgesini içerdiği belirlenmiştir.

11. TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemine ait yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; geniş bir faz ayrışma bölgesi içeren sistemin herhangi bir üçlü bileşik ve katı çözünürlük içermediği ve sistemdeki tek denge üçgenini meydana getiren 3 denge doğrusu içerdiği tespit edilmiştir.

12. TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 sistemlerinin cam yapma kabiliyetleri karşılaştırıldığında her iki sisteminde TeO_2'ce zengin benzer bölgede cam yaptığı belirlenmiştir. TeO_2-WO_3-CdO ve TeO_2-WO_3-B_2O_3 camları ısıl, fiziksel ve yapısal açıdan karşılaştırıldıklarında; cam geçiş sıcaklıklarının benzer olduğu, TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının cam kararlılık değerlerinin TeO_2-WO_3-CdO camlarından daha yüksek olduğu, sabit TeO_2 ve WO_3 bileşiminde B_2O_3 içeren camların CdO içeren camlara kıyasla cam geçiş aktivasyon enerji değerlerinin daha düşük olduğu, TeO_2-WO_3-CdO camları kırılgan yapıya sahipken TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının sert-kırılgan yapı arasında serte yakın bir karakter gösterdiği, TeO_2-WO_3-CdO camlarının yoğunluk değerlerinin TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarına kıyasla daha yüksek, molar hacim değerlerinin ise daha düşük olduğu, oksijen molar hacim ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerlerinin ise yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, TeO_2-WO_3-B_2O_3 camlarının opto-

elektronik uygulamalara yönelik kullanım potansiyellerinin daha fazla olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Al-Ani, S., Hogarth, C. A. ve El-Mallawany, R. A. (1985). A Study of optical absorption in tellurite and tungsten tellurite glasses. *Journal of Materials Science*, 20, 661-667.

Allen, S. M. ve Thomas, E. L. (1998). *The Structure of Materials*. Cambridge: MIT Series.

Aly, K. A., Saddeek, Y. B. ve Dahshan, A. (2010). Effect of WO_3 on the glass transition and crystallization kinetics of borotellurite glasses. *Philosophical Magazine*, 90, 4429-4441.

Bailey, D. ve Wright, E. (2003). *Practical Fiber Optics*. Great Britain: Elsevier.

Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J. C., Frit, B. ve Chagraoui, A. (1999a). New investigations within the TeO_2-WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, 34, 4285-4292.

Blanchandin, S., Thomas, P., Marchet, P., Champarnaud-Mesjard, J. C. ve Frit, B. (1999b). Equilibrium and nonequilibrium phase diagram within the TeO_2-rich part of the TeO_2–Nb_2O_5 system. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1785-1788.

Bloembergen, N. (1996). Nonlinear optics of polymers: Fundamentals and applications, *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, 5, 1-7.

Brandt, G.ve Moritz, R. (1985). Compound formation in the mercury-cadmium-tellurium-oxygen system, *Materials Research Bulletin*, 20, 49-56.

Brüning, R. ve Sutton, M. (1996). Fragility of glass-forming systems and the width of the glass transition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205, 480-484.

Bürger, H., Vogel, W., Kozhukharov, V. ve Marinov, M. (1984). Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO_2-B_2O_3 system, *Journal of Materials Science*, 9, 403–412.

Carter, C. B. ve Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. New York: Springer.

Champarnaud-Mesjard, J. C., Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A., Merle-Mejean, T. ve Frit, B. (2000). Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ-TeO_2, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1499-1507.

Charton, P., Gengembre, L. ve Armand, P. (2002). TeO_2-WO_3 Glasses: Infrared, XPS and XANES structural characterizations, *Journal of Solid State Chemistry*, 168, 175-183.

Chowdari, B. V. R. ve Kumari, P. P. (1998). Structure and ionic conduction in the $Ag_2O - WO_3 - TeO_2$ glass system, *Journal of Material Science*, 33, 3591-3599.

Cotter, D., Manning, R. J., Blow, K. J., Ellis, A. D., Kelly, A. E., Nesset, D., Phillips, I. D., Poustie, A. J., ve Rogers, D. C. (1999). Nonlinear optics for high-speed digital information processing, *Science*, 286, 1523-1528.

Crisp, J. ve Elliott, B. (2005). *Introduction to Fiber Optics*. Oxford: Elsevier.

Çelikbilek, M. (2009). *$TeO_2 – WO_3$ Sisteminin Termal ve Mikroyapısal İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E. ve Aydın, S. (2012). Crystallization Kinetics in Amorphous Materials. In Yitzhak Mastai (Ed.), *Advances in Crystallization Processes,* (Chapter 6, pp. 127-162). Croatia: Intech.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010a). Effect of Cooling Conditions on the Glass Forming Ability of the $TeO_2 – WO_3$ System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (226-232), Houston, Texas, ABD, 17-21 Ekim.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010b). Kinetic Studies on the Tungsten Tellurite Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (146-155), Texas, A.B.D., 17-21 Ekim.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010c). Characterization Studies in the $TeO_2–WO_3$ System, *15th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010* (2166-2174), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2011a). Characterization Studies in the $WO_3 – CdO$ System, *12th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society - ECERS 2011,* Stockholm, İsveç, 19-23 Haziran.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2011b). Crystallization kinetics of the tungsten-tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 88-95.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2011c). Investigation on thermal and microstructural characterization of the TeO_2-WO_3 system, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5646-5654.

Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Yardımcı, D. ve Aydın, S. (2011d). Thermal Behavior and Kinetics of Glass Transition in B_2O_3 Containing Tungsten-Tellurite Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'11* (55-61), Columbus, Ohio, ABD, 16-20 Ekim.

Çelikbilek, M., Karaduman, G., Ersundu, A. E., Solak, N., Tatar, D. ve Aydın, S. (2009).Microstructural and Thermal Characterization of the $TeO_2 – WO_3$ System, *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society - ECERS 2009* (771-774), Krakow, Polonya, 21-25 Haziran.

Çelikbilek, M., Yardımcı, D., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2011e). Characterization Studies on the B_2O_3 Containing Tungsten-Tellurite Glasses, *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials – ISBB2011*, İstanbul, Türkiye, 11-17 Eylül.

Daukantas, P. (2008). Big Pipes for Data Transfer: Report from OFC/NFOEC 2008, *Optics & Photonics News*, 19, 34-39.

Dimitriev, Y. ve Kashchieva, E. (1975). Immiscibility in the TeO_2 -B_2O_3 system, *Journal of Materials Science*, 10, 1419-1424.

Doremus, R. H. (1973). *Glass science*. New York: Wiley.

Downing, J. N. (2005). *Fiber Optic Communications*. New York: Thomson Delmar Learning.

Dutton, W. ve Cooper, W. (1966). Oxides and Oxyacıds of Tellurium, *Chemical Reviews*, 66, 657-675.

Elabbar, A. A. (2009). Kinetics of the glass transition in Se72Te23Sb5 chalcogenide glass: Variation of the activation energy, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 125–129.

El-Mallawany, R. A. H. (2002). *Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data*. Boca Raton: CRC Press.

El-Mallawany, R. A. H. ve Ahmed, I. A. (2008). Thermal properties of multicomponent tellurite glass, *Journal of Materials Science*, 43, 5131–5138.

Ersundu, A. E., Aydın, S. ve Kriven, W. M. (2011a). Phase Transformations in the Cadmia-Telluria-Tungstate System*, 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites - ICACC'11*, Daytona Beach, Florida, ABD, 23-28 Ocak.

Ersundu, A. E., Çelikbilek, M. ve Aydın, S. (2012). Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 Containing Tellurite Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 641-647.

Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Karaduman, G., Solak, N. ve Aydın, S. (2009a). Experimental Phase Studies in the TeO_2 – WO_3 System, *TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition* (709-715), San Francisco, California, ABD, 15-19 Şubat.

Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Karaduman, G., Solak, N. ve Aydın, S. (2009b). Phase Studies in the TeO_2-WO_3 System, *1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress - SERES'09* (1181-1188), Eskişehir, Türkiye, 11-13 Ekim.

Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2011b). Characterization of Glasses in the TeO_2-WO_3-CdO System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'11* (48-51), Columbus, Ohio, ABD, Ekim 16-20.

Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2011c). Glass formation area and characterization studies in the CdO-WO_3-TeO_2 ternary system, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2775-2781.

Ersundu, A. E., Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010a). Effect of rare-earth dopants on the thermal behavior of tungsten-tellurite glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 508, 266-272.

Ersundu, A. E., Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010b). Formation of the δ-TeO_2 Phase in the Ternary TeO_2-WO_3-CdO System, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.

Ersundu, A. E., Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010c). Stability of the δ-TeO_2 phase in the binary and ternary TeO_2 glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 3087-3092.

Ghatak, A. ve Thyagarajan, K. (1998). *Introduction to Fiber Optics*. Cambridge; Cambridge University Press.

Gröbner, J. ve Schmid-Fetzer, R. (2005). Phase transformations in ternary monotectic aluminum alloys, *JOM*, 57, 19-23.

Gülgün, M. A., Kriven, W. M. ve Nguyen, M. H. (2002). Processes for preparing mixed-oxide powders, US Patent, No: 6482387 tarih: 19.11.2002.

Halimah, M. K., Sidek, H. A. A., Daud, W. M., Chow, S. P. ve Jumiah, H., (2005).Thermal properties of TeO_2 – B_2O_3 glass system, *Journal of Solid State Science and Technology*, 12, 304-308.

Hecht, J. (1999). *The Laser Guidebook*. United States of America: McGraw-Hill.

Imaoka, M. ve Yamazaki, T. (1968).Studies of the Glass-formation Range of Tellurite Systems, *Journal of the ceramic society of Japan*, 76, 160-172.

Inaba, S. ve Fujino, S. (2010). Empirical Equation for Calculating the Density of Oxide Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 217-220.

Jackson, K.A. (2004). *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials.* Weinheim:Wiley-VCH.

Jha, A. ve Parker, J. M. (1989). Viscosity models for fluorozirconate and fluoroaluminate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, 30, 220-228.

Kaiser, G. (2003). *Optical Communication Essentials*. United States of America: McGraw-Hill Professional.

Karaduman, G. (2010). *TeO_2 – CdO sisteminde faz dengelerinin tespiti ve sistemin termodinamik – yapısal – mikroyapısal incelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Karaduman, G., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010a). Investigation of the Glass Formation in the TeO_2-CdO System, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.

Karaduman, G., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N., Tatar, D. ve Aydın, S. (2009). Experimental Phase Studies in the TeO_2 – CdO System, *11th International Conference and Exhibition of the European*

Ceramic Society - ECERS 2009 (771-774), Krakow, Polonya, 21-25 Haziran.

Karaduman, G., Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2012). Phase equilibria and glass formation studies in the $(1 - x)TeO_2$–$xCdO$ ($0.05 \leq x \leq 0.33$ mol) system, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 603-610.

Karaduman, G., Ersundu, A. E., Solak N. ve Aydın S. (2010b). TeO_2 – CdO Camlarının Termal ve Mikroyapısal Karakterizasyonu, *15th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010* (2224-2231), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

Kashchieva, E. P. ve Dimitriev, Y. B. (1997).Unusual immiscibility structures in tellurite glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 6, 1588-90.

Kashchieva, E., Hinkov, P., Dimitriev, Y. ve Miloshev, S. (1994).Microaggregation processes in B_2O_3-TeO_2 glasses, *Journal of Materials Science*, 13, 1760-1763.

Kislyakov, I. P. ve Lopatin, B. P. (1967). Cadmium Oxide-Tungsten (VI) Oxide System, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 12, 3163-3165.

Kissinger, H. E.(1956). Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57, 217–221.

Komatsu, T. ve Mohri, H. (1999). Raman scattering spectra and optical properties of tellurite glasses and crystalline phases containing PbO and CdO, *Journal of Physics and Chemistry of Glasses*, 40, 257-263.

Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R. ve Komatsu, T. (1998). Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K_2O–WO_3–TeO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242, 154–64.

Kozhukharov, V., Bürger, H., Neov, S. ve Sidzhimov, B. (1986). Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass, *Polyhedron*, 5, 771-777.

Kozhukharov, V., Marinov, M. ve Grigorova, G. (1978a). Glass-formation Range in Binary Tellurite Systems containing Transition Metal Oxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28, 429-430.

Kozhukharov, V., Marinov, M. ve Pavlova, J. N. (1978b). Phase equilibria and immiscibility in the TeO_2-P_2O_5 system, *Journal of Materials Science*, 13, 997-1005.

Lacomba-Perales, R., Errandonea, D., Martinez-Garcia, D., Rodriguez-Hernandez, P., Radescu, S., Mujica, A., Muñoz, A., Chervin, J. C. Ve Polian, A. (2009). Phase transitions in wolframite-type $CdWO_4$ at high pressure studied by Raman spectroscopy and density-functional theory, *Physical Review B*, 79, 094105-1-10.

Levin, E. M. (1965). The System WO_3-B_2O_3, *Journal of the American ceramic Society*, 48, 491-492.

Levin, E. M. (1967). Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: IV, Occurrence, Extent, and Temperature of the Monotectic, *Journal of the American ceramic Society*, 50, 29-38.

Lifante, G. (2003). *Integrated photonics: fundamentals*. England: John Wiley.

Lindqvist, O. (1968). Refinement of the Structure of α-TeO_2, *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 978-982.

Lines, M. E. (1991). Oxide glasses for fast photonic switching: A comparative study, *Journal of Applied Physics*, 69, 6876-6884.

Mirgorodsky, A. P., Merle-Mejean, T., Champarnaud, J. C., Thomas, P. ve Frit, B. (2000). Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ- and δ-phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 501-509.

Mitschke, F. (2009). *Fiber Optics: Physics and Technology*. Berlin: Springer.

Muñoz-Martín, D., Villegas, M. A., Gonzalo, J. ve Fernández-Navarro, J. M. (2009). Characterisation of glasses in the TeO_2–WO_3–PbO system, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2903-2913.

Noguera, O., Merle-Mejean, T., Mirgorodsky, A. P., Smirnov, M. B., Thomas, P. ve Champarnaud, J. C. (2003). Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330, 50-60.

Neov, S., Gerasimova, I., Kozhukharov, V. ve Marinov, M. (1980). The structure of glasses in the TeO_2-P_2O_5 system, *Journal of Materials Science*, 15, 1153-1166.

O'Donnell, M. D., Richardson, K., Stolen, R., Seddon, A. B., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., Rivero, C., Ramme, M., Stegeman, R., Stegeman, G., Couzi, M. ve Cardinal, T. (2007). Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 1448-1457.

Öveçoğlu, M. L., Özen, G., Cenk, S. (2006). Microstructural characterization and crystallization behaviour of $(1-x)TeO_2$–xWO_3 (x = 0.15, 0.25, 0.3 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1149–1158.

Öz, B., Kabalcı, I., Öveçoğlu, M. L. ve Özen, G. (2007). Microstructural characterization and crystallization kinetics of $(1-x)TeO_2$-xK_2O (x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3239-3251.

Quimby, R. S. (2006). *Photonic and Lasers An Introduction*. United States of America: Wiley-Interscience.

Rada, S., Culea, E., Rada, M., Pascuta, P. ve Maties, V. (2009). Structural and electronic properties of tellurite glasses, *Journal of Materials Science*, 44, 3235–3240.

Rawson, H. (1967). *Inorganic glass-forming systems*, London: Academic Press Inc.

Robertson, D. S., Shaw, N. ve Young, I. M. (1978).A study of crystals in the cadmium oxide–tellurium dioxide system. *Journal of Materials Science*, 13, 1986–1990.

Robertson, D. S., Young, I. M. ve Telfer, J. R. (1979). The cadmium oxide-tungsten oxide phase system and growth of cadmium tungstate single crystals, *Journal of Materials Science*, 14, 2967-2974.

Sabry, A. I. ve El-Samanoudy, M. M. (1995). Optical, infrared and electrical conductivity of glasses in the TeO_2-B_2O_3 system, *Journal of Materials Science*, 30, 3930–3935.

Saddeek, Y. B. (2009). Effect of B_2O_3 on the structure and properties of tungsten–tellurite glasses, *Philosophical Magazine*, 89, 41–54.

Safonov, V. V. (1996).The BaO(CdO)-TeO_2-WO_3 systems in the TeO_2-rich regions, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 41, 698-701.

Safonov, V. V. ve Tsygankov, V. N. (1996). Electrical properties of glasses in the systems BaO(Bi_2O_3, CdO, PbO)–TeO_2–WO_3 and CdO–PbO–TeO_2, *Inorganic Materials*, 32, 984-987.

Sekiya, T., Mochida, N., ve Ohtsuka, A. (1994). Raman spectra of MO-TeO_2 (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, 106-114.

Shaltout, I., Tang, Y., Braunstein, R. ve Abu-Elazm, A. M. (1994). Structural Studies of Tungstate-Tellurite Glasses by Raman Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, 141–150.

Shelby J. E. ve Stryland E. W. V. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry.

Stanworth, J. E. (1952). Tellurite Glasses, *Nature*, 169, 581-582.

Sutherland, R. L. (1996). *Handbook of Nonlinear Optics*. New York: Dekker.

Tanabe, S. (2006). Optical Properties and Local Structure of Rare-Earth Doped Amplifier for Broadband Telecommunication, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 675-679.

Tatar, D., Özen, G., Erim, F. B. ve Öveçoğlu, M. L. (2009). Raman characterizations and structural properties of the binary TeO_2–WO_3, TeO_2 –CdF_2 and ternary TeO_2–CdF_2–WO_3 glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 797-807.

Upender, G., Bharadwaj, S., Awasthi, A. M. ve Mouli, V. C. (2009). Glass transition temperature-structural studies of tungstate tellurite glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 118, 298–302.

Upender, G., Ramesh, S., Prasad, M., Sathe, V. G. ve Mouli, V. C. (2010a). Optical band gap, glass transition temperature and structural studies of $(100\text{-}2x)TeO_2 - xAg_2O - xWO_3$ glass system, *Journal of Alloys and Compounds*, 504, 468-474.

Upender, G., Sathe, V. G. ve Mouli, V. C. (2010b). Raman spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides, *Physica B*, 405, 1269-1273.

Upender, G., Vardhani, C. P., Suresh, S., Awasthi, A. M. ve Mouli, V. C. (2010c). Structure, physical and thermal properties of WO_3–GeO_2–TeO_2 glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 121, 335-341.

Vithal, M., Nachimuthu, P., Banu, T. ve Jagannathana, R. (1997). Optical and electrical properties of PbO–TiO_2, PbO–TeO_2, and PbO–CdO glass systems. *Journal of Applied Physics*, 81, 7922-7926.

Vogel, E. M., Weber, M. J., ve Krol, D. M. (1991). Nonlinear Optical Phenomena in Glass, *Physics and Chemistry of Glasses*, 32, 231-254.

Vogel, W. (1994). *Glass Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

Voivod, I. S., Poole, P. H. ve Sciortino F. (2001) Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica, *Nature*, 412, 514–517.

Wang, J. S., Vogel, E. M. ve Snitzer, E. (1994). Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Optical Materials*, 3, 187-203.

Warren B. E. (1934). X-ray determination of the structure of glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 17, 249-254.

Weber, M. J. (1990). Science and technology of laser glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123, 208-220.

Weber, M. J. (2002). *Handbook of Optical Materials*. Boca Raton; CRC Press.

Xudong, Z., Tiefeng, X., Qiuhua, N., Shixun, D. ve Xiang, S. J. (2006). Influence of B_2O_3 on Spectroscopic Properties of Er^{3+} /Yb^{3+} Co-Doped Tungsten-Tellurite Glasses, *Journal of Rare Earths*, 24, 771–776.

Yakhkind, A. K. (1966). Tellurite glasses, *Journal of American Chemical Society*, 49, 670-675.

Yamane, M. ve Asahara, Y. (2000). *Glasses for photonics*. Cambridge: Cambridge University Press.

Yan, T., Li, L., Tong, W., Zheng, J., Wang, Y. ve Li, G. (2011). CdWO4 polymorphs: Selective preparation, electronic structures, and photocatalytic activities, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 357-364.

Yardımcı, D. (2010). *TeO_2 – B_2O_3 sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Yardımcı, D., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010a). B_2O_3 Katkılı Tellürit Camların Termal ve Yapısal Karakterizasyonu, *15th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010* (2232-2240), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

Yardımcı, D., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010b). Characterization Studies in the Glassy Region of the TeO_2 - B_2O_3 System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (179-184), Houston, Texas, ABD, Ekim 17-21.

Yardımcı, D., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2010c). Crystallization Kinetics of TeO_2–B_2O_3 Glasses, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.

Yardımcı, D., Çelikbilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Thermal and Microstructural Characterization of TeO_2 – B_2O_3 System *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials - ISBB 2011*, İstanbul, Türkiye, 11-17 Eylül.

Zachariasen W. H. (1932). The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, 54, 3841-3851.

Zayas, M. E., Arizpe, H., Castillo, S. J., Medrano, F., Diaz, G. C., Rincon, J. M.,Romero, M. ve Espinoza Beltran, F. J. (2005). Glass formation area and structure of glassy materials obtained from ZnO–CdO–TeO_2 ternary system, *Physics and Chemistry of Glasses*, 46, 46–50.

Zhu, D., Ray, C. S., Zhou, W. ve Day, D. E. (2003). Glass transition and fragility of Na_2O–TeO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319, 247-256.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad:	Ali Erçin ERSUNDU
Doğum Yeri ve Tarihi:	İstanbul, 08.05.1982
Adres:	Fatih Mah., Konak Sok. No:7/B Büyükçekmece, İstanbul
E-Posta:	ersundu@itu.edu.tr
Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2005.
Yüksek Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 2007.

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Ağustos 2012 – Ekim 2012: *Ziyaretçi Araştırmacı*, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois, ABD.
- Haziran 2010 – Ocak 2011: *Ziyaretçi Araştırmacı*, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois, ABD.
- İTÜ öğretim elemanlarının uzun süreli yurtdışı araştırma etkinliklerine katılımını destekleme programı bursu
- Aralık 2005 – Halen: *Araştırma Görevlisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

Yayın ve Patent Listesi:

Kitap İçi Bölümler

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Crystallization Kinetics in Amorphous Materials. In Yitzhak Mastai (Ed.), *Advances in Crystallization Processes*. (Chapter 6, pp. 127-162), Croatia: Intech.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M. ve Aydın, S. (2012). A Review of Scanning Electron Microscopy Investigations in Tellurite Glass Systems. In A. Méndez-Vilas (Ed.), *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (Vol. 2, pp. 1105-1114), Spain: Formatex.

Uluslararası Makaleler

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2013). Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO_2−B_2O_3 system, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 999-1006.

- Karaduman, G., **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2012). Phase equilibria and glass formation studies in the $(1 - x)TeO_2$–xCdO ($0.05 \leq x \leq$ 0.33 mol) system, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 603-610.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Crystallization kinetics of the tungsten-tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 88-95.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Investigation on thermal and microstructural characterization of the TeO_2-WO_3 system, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5646-5654.

- Çelikbilek M., Karaduman G., **Ersundu A.E.**, Solak N., Tatar D. ve Aydın S. (2010). Microstructural and Thermal Characterization of the TeO_2–WO_3 System, *Ceramic Materials*, 62, 556-559.

Uluslararası Bildiriler

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Investigation of Glass Formation and Structural Properties in the TeO_2-WO_3-Na_2O System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'12* (229-236), Pittsburgh, Pennsylvania, ABD, 7-11 Ekim.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Thermal and Structural Properties of the TeO_2-WO_3-Li_2O Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'12* (243-248), Pittsburgh, Pennsylvania, ABD, 7-11 Ekim.

- Kavaklığlu, K. B., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Phase Equilibria and Glass Formation Studies in the TeO_2-Na_2O System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'12* (237-242), Pittsburgh, Pennsylvania, ABD, 7-11 Ekim.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Investigation of Thermal and Structural Behavior of Alkali Oxide Containing Tungsten-Tellurite Glasses, *16th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2012* (339-345), İstanbul, Türkiye, 13-15 Eylül.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Investigation of Phase Separation Region in the TeO_2 - B_2O_3 System, *16th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2012* (346-351), İstanbul, Türkiye, 13-15 Eylül.

- Kavaklığlu, K. B., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Thermal Behavior and Non-Isothermal Kinetic Studies of Lithium-Tellurite Glasses, *16th*

International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2012, İstanbul, Türkiye, 13-15 Eylül.

- Irmak, T., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2012). Thermal Investigation and Crystallization Behavior of Zinc-Tellurite Glasses, *16th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2012* (352-357), İstanbul, Türkiye, 13-15 Eylül.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2011). Effect of Na_2O Addition on Tungsten-Tellurite Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'11*, Columbus, Ohio, ABD, 16-20 Ekim.

- Çelikbilek, M., Yardımcı, D., **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2011). Thermal Behavior and Kinetics of Glass Transition in B_2O_3 Containing Tungsten-Tellurite Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'11* (55-61), Columbus, Ohio, ABD, 16-20 Ekim.

- Çelikbilek, M., Yardımcı, D., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Characterization Studies on the B_2O_3 Containing Tungsten-Tellurite Glasses, *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials - ISBB 2011* (291), İstanbul, Türkiye, 11-17 Eylül.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Thermal and Microstructural Characterization of TeO_2 – B_2O_3 System, *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials - ISBB 2011* (286), İstanbul, Türkiye, 11-17 Eylül.

- Celayir, U., Ceren, M., Gönülhan, B., Jadidi, P., Kavaklıoğlu, K. B., Saraçoğlu, K., Çelikbilek, M., **Ersundu A. E.**, Solak, N. ve Aydın. S. (2011). Glasses of TeO_2-ZnO System for Fiber-Optic Applications, *2nd International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress - SERES'11*, Eskişehir, Türkiye, 10-12 Ekim.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Characterization Studies in the WO_3 – CdO System, *12th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society - ECERS 2011*, Stockholm, İsveç, 19-23 Haziran.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**,Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Characterization Studies in the TeO_2–WO_3 System, *15th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010* (2166-2174), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Thermal and Microstructural Characterization of B_2O_3 Containing Tellurite Glasses, *15th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010* (2232-2240), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

- Karaduman, G., **Ersundu, A. E.**,Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Thermal and Microstructural Characterization of TeO_2–CdO Glasses, *15th International*

Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2010 (2224-2231), İstanbul, Türkiye, 11-13 Kasım.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**,Solak, N. ve Aydın, S.(2010). Crystallization Kinetics of TeO_2–B_2O_3 Glasses, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.

- Karaduman, G., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S.(2010). Investigation of the Glass Formation in the TeO_2-CdO System, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Effect of Cooling Conditions on the Glass Forming Ability of the TeO_2 – WO_3 System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (226-232), Houston, Texas, ABD, 17-21 Ekim.

- Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Kinetic Studies on the Tungsten Tellurite Glasses, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (146-155), Houston, Texas, ABD, 17-21 Ekim.

- Yardımcı, D., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Characterization Studies in the Glassy Region of the TeO_2 - B_2O_3 System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'10* (179-184), Houston, Texas, ABD, 17-21 Ekim.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M., Karaduman, G., Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Phase Studies in the TeO_2-WO_3 System, *1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress - SERES'09* (1181-1188), Eskişehir, Türkiye, 12-14 Ekim.

- Karaduman, G., Çelikbilek, M., **Ersundu, A. E.**,Solak, N., Tatar, D. ve Aydın, S. (2009). Experimental Phase Studies in the TeO_2 – CdO System, *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society - ECERS 2009* (771-774), Krakow, Polonya, 21-25 Haziran.

- Çelikbilek, M.,Karaduman, G., **Ersundu, A. E.**, Solak, N., Tatar, D. ve Aydın, S. (2009). Microstructural and Thermal Characterization of the TeO_2 – WO_3 System, *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society - ECERS 2009* (712-715), Krakow, Polonya, 21-25 Haziran.

- **Ersundu, A. E.**,Çelikbilek, M.,Karaduman, G., Solak, N. ve Aydın, S. (2009). Experimental Phase Studies in the TeO_2 – WO_3 System, *TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition* (709-715), San Francisco, California, ABD, 15-19 Şubat.

- Neşet, C., **Ersundu A. E.**, Aydın, S. ve Özgen S. (2008). The Investigation of Zirconia Mullite Based Castable Refractories for Glass Furnaces, *14th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2008*, İstanbul, Türkiye, 16-18 Ekim.

- Arabacı, A. **Ersundu, A. E.** ve Aydın, S. (2008). Reduction Behavior of Lignite and Coke Fine Containing Pellets, *TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition* (115-120), New Orleans, Louisiana, ABD, 9-13 Mart.

- **Ersundu, A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2008). The Investigation of Domestic Iron Ores for Sponge Iron Production, *TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition* (473-478), New Orleans, Louisiana, ABD, 9-13 Mart.

- Geçim, M. K., Yücel, O., Aydın, S., **Ersundu A. E.** (2007). The Investigation of Sponge Iron Production Parameters by Using Iron Oxide Pellets with Domestic Lignite Coal, *TMS 2007 Annual Meeting & Exhibition* (57-66), Orlando, ABD, 25 Şubat-1Mart.

- Aydın, S., **Ersundu A. E.**, Yücel, O. (2007). Ferroalloy Production and Consumption in Türkiye, International Ferroalloys Congress - *Infacon XI (51-59)*, Yeni Delhi, Hindistan, 18-21 Şubat.

- Aydın, S., **Ersundu A. E.**, Gürcan, C., Yücel, O. (2006). An Important Input for Iron & Steel Production; Ferroalloys, *13th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2006* (1175-1183), İstanbul, Türkiye, 9-11 Kasım.

Ulusal Bildiriler

- **Ersundu A. E.**, Solak, N. ve Aydın, S. (2007). Elektrik Ark Fırınlarında Kullanılan Hurdaya Alternatif Hammaddeler, *4. Demir Çelik Kongresi* (69-73), Karabük, Türkiye, 1-3 Kasım.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M. ve Aydın, S. (2012). Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 Containing Tellurite Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 641-647.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Glass formation area and characterization studies in the CdO-WO_3-TeO_2 ternary system, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2775-2781.

- **Ersundu, A. E.**, Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Stability of the δ-TeO_2 phase in the binary and ternary TeO_2 glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 3087-3092.

- **Ersundu, A. E.**, Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Effect of rare-earth dopants on the thermal behavior of tungsten-tellurite glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 508, 266-272.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M. ve Aydın, S. (2012). Phase Separation in Two Glass Former Containing WO_3-TeO_2-B_2O_3 system, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'12* (257-261), Pittsburgh, Pennsylvania, ABD, 7-11 Ekim.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M. ve Aydın, S. (2012). Glass Formation and Structural Studies in the TeO_2-WO_3-B_2O_3 System, *16th International Metallurgy & Materials Congress - IMMC 2012 (253-260)*, İstanbul, Türkiye, 13-15 Eylül.

- **Ersundu, A. E.**, Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2011). Characterization of Glasses in the TeO_2-WO_3-CdO System, *Materials Science and Technology Conference and Exhibition - MS&T'11* (48-51), Columbus, Ohio, ABD, 16-20 Ekim.

- **Ersundu, A. E.**, Aydın, S. ve Kriven W. M. (2011). Phase Transformations in the Cadmia-Telluria-Tungstate System, *35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites - ICACC'11*, Daytona Beach, Florida, ABD, 23-28 Ocak.

- **Ersundu, A. E.**, Karaduman, G., Çelikbilek, M., Solak, N. ve Aydın, S. (2010). Formation of the δ-TeO_2 Phase in the Ternary TeO_2-WO_3-CdO System, *3rd International Congress on Ceramics - ICC'3*, Osaka, Japonya, 14-18 Kasım.