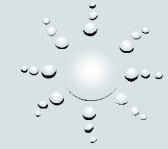


Kristalizasyon Kinetiği



Amorf Malzemeler



Termal Analiz Cihazları



DTA



DSC



Termal Analiz Yöntemleri

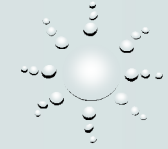


İzotermal Analiz



Non-izotermal Analiz

Amorf malzemeler

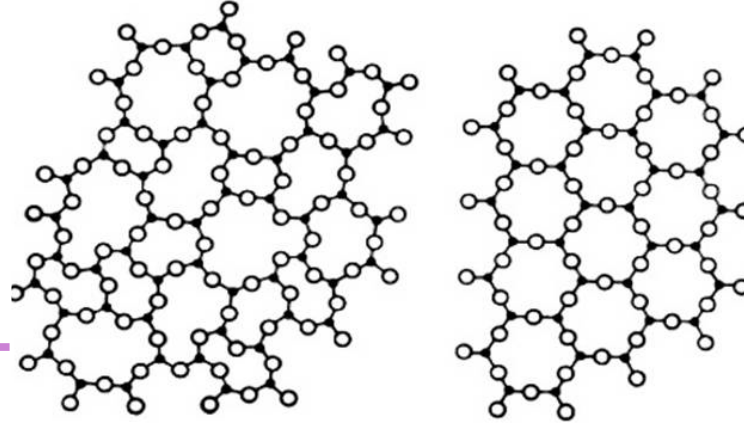


amorf

kristal

**Belirli bir kristal yapısı yoktur
Atomlar rastgele dizilir**

**Belirli bir kristal yapısı vardır
Atomlar belirli bir düzende dizilir**

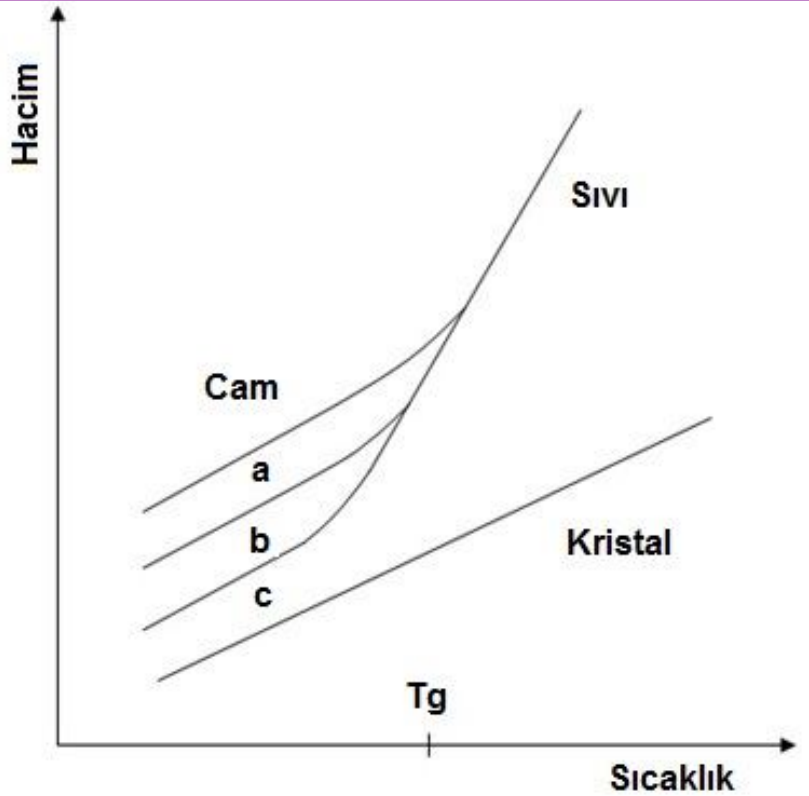
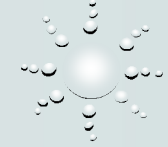


Kristallerde ve camlarda atom dizilişinin iki boyutlu gösterilişi (Carter & Norton, 2007)

- ✓ camlar
- ✓ amorf alaşımlar
- ✓ amorf ince filmler
- ✓ amorf nano malzemeler

**Camlar,
uzun mesafeli diziliş yapısına sahip olmayan,
yüksek viskoziteli genellikle inorganik esaslı
malzemelerdir**

Amorf malzemeler = Aşırı soğutulmuş sıvılar



Bir sıvıda, atomlar kristal yapıya göre daha hızlı hareket eder.

Sıvı soğutulduğunda atomların hareket edebildiği alan küçülür (boşluk hacmi azalır ve yoğunluğu kristal yoğunluğuna yaklaşır).

Cam geçiş sıcaklığının altına inildiğinde atomlar artık hareket edemez, malzeme katı hale gelir.

Spesifik hacim

Bir kristal ile sıvının yoğunlukları arasındaki fark

amorf malzemeler = aşırı soğutulmuş sıvılar

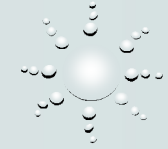
sıvının spesifik hacminde değişiklik olmaksızın, kristalizasyon gerçekleşmeden cam geçiş sıcaklığının altına soğutulması ile üretilir

Bir sıvının spesifik hacmi sıcaklık değişiminden bir kristalinkine göre daha çok etkilenir.

Bir camın sonuç spesifik hacmi soğutma hızına bağlıdır (Carter & Norton, 2007; Jackson, 2004).

- (a) Hızlı soğutma
- (b) Normal soğutma
- (c) Yavaş soğutma

Kristalizasyon



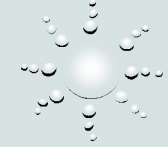
Amorf malzemelerin çeşitli ileri teknoloji alanlarda kullanılabilmesi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesinin yanı sıra, **kristalizasyon sürecinin kontrolü** ile mümkündür.



Kendiğilinden yada bir dış etken ile oluşabilir

- ✓ **Homojen çekirdeklenme:** yeni bir fazın homojen olarak mevcut faz içinde kendiliğinden oluşması
- ✓ **Heterojen çekirdeklenme:** yeni bir fazın mevcut faz içinde heterojen bölgelerde bir dış etken ile tercihli olarak oluşması

Termal Analiz



Termal Analiz,

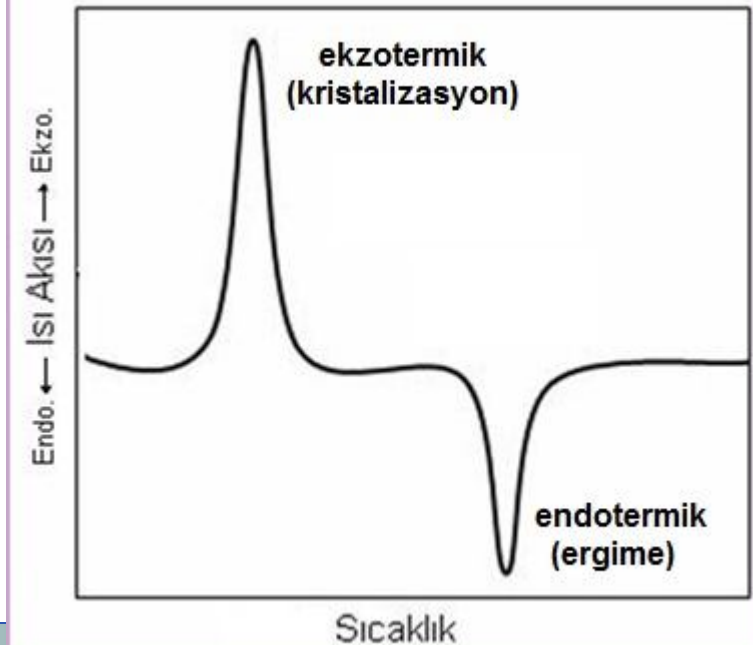
bir malzemenin sıcaklık etkisiyle fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin bir referans malzemeye kıyasla ölçülmesi tekniğidir.

Belirli bir sıcaklık programı süresince, referans malzemeye oranla, numunede soğurulan ya da açığa çıkan ısıya bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri tespit eder.

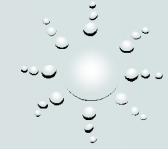
Numunenin ısı kapasitesinde değişime sebep olan faz değişimi ya da kristallenme gibi bir olay gerçekleştiği zaman, endotermik veya ekzotermik pikler görülmektedir. Bu piklerin altında kalan alan, reaksiyonun entalpi değişimini temsil etmektedir.

Malzemenin ısı verdiği
($\Delta H < 0$) **kristallenme** gibi olaylarda
 $\Delta T = T_{\text{numune}} - T_{\text{referans}}$ pozitif sonuç verir
ekzotermik pikler gözlenir

Malzemenin ısı soğurduğu
($\Delta H > 0$) **ergime** gibi olaylarda
 $\Delta T = T_{\text{numune}} - T_{\text{referans}}$ negatif sonuç verir
endotermik pikler gözlenir



Diferansiyel termal analiz cihazı (DTA)



DTA, hem izotermal hem de non-izotermal teknikle analiz yapan bir cihazdır.

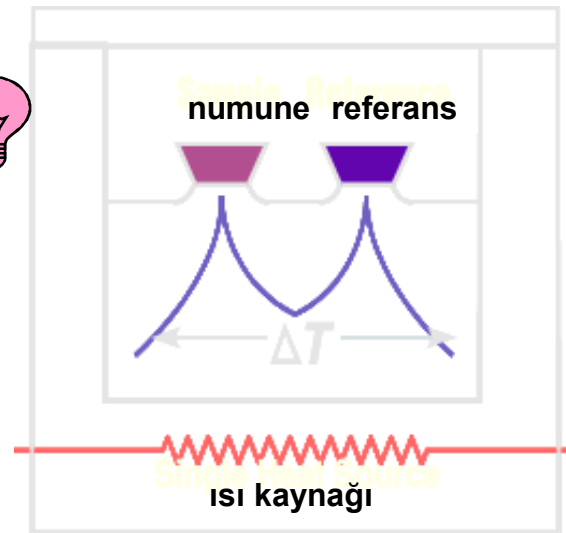
- ✓ Fırın içerisinde iki kroze bulunur.
- ✓ Krozelerden birinde numune, diğerinde referans malzeme vardır.
- ✓ Krozeler aynı ısıtıcı ile ısıtılır/soğutulur.



Malzemelere eşit miktarda ısı verilmiş olur.



- ✓ Krozelerin sıcaklıkları değişimleri, altlarındaki termalçiftler ile ölçülür.
- ✓ Malzemelerin sıcaklık farkı, referans numunenin sıcaklığının yada zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir.



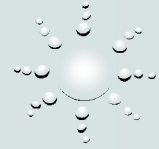
Krozeler: Pt yada alümina

Referans: Numuneyle benzer termal özellikler gösteren ve çalışma sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğramayan herhangi bir malzeme

Sıcaklık aralığı: 25-1500°C

Malzemelerin ısı kapasitesinde değişimin gerçekleştiği her türlü reaksiyonun analizinde kullanılır. Ayrıca, faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin tespitinde de tercih edilen bir tekniktir.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)



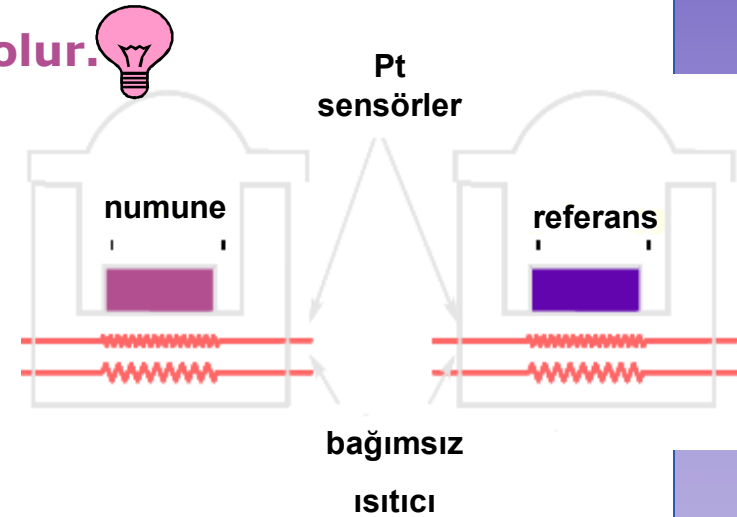
DSC, hem izotermal hem de non-izotermal teknikle analiz yapan bir cihazdır.

- ✓ Fırın içerisinde iki kroze bulunur.
- ✓ Krozelerden birinde numune, diğerinde referans malzeme vardır.
- ✓ Krozeler farklı iki ısıtıcı ile ısıtılır/soğutulur.



Malzemelere farklı miktarda ısı verilmiş olur.

- ✓ Krozelerin sıcaklıkları değişimleri, altlarındaki termalçiftler ile ölçülür.
- ✓ Malzemelere verilen ısı farkı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir.



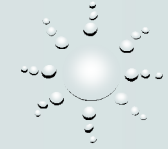
Krozeler: Al yada Pt

Referans: Numuneyle benzer termal özellikler gösteren ve çalışma sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğramayan herhangi bir malzeme

Sıcaklık aralığı: -85-700°C

Genellikle, ısı kapasitesi ölçümlerinde (izotermal analiz) ve cam ve cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

Termal Analiz Yöntemleri



İzotermal Yöntem

Sabit sıcaklıkta tutulan numune ve referans malzemenin zamana bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini temel alır.

Numune ve referans hızlı bir ön ısıtma ile istenilen sıcaklığa çıkarılır, ısı değişimi olmayana yani reaksiyonlar bitene kadarki ısı değişimi (ΔH) zamanın bir fonksiyonu olarak çizdirilir.

Johnson-Mehl-Avrami & Arrhenius denklemleri

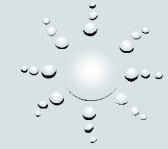
Non-İzotermal Yöntem

Eşit miktarda ısı alan numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkının, referans malzemenin sıcaklığına oranını temel alır.

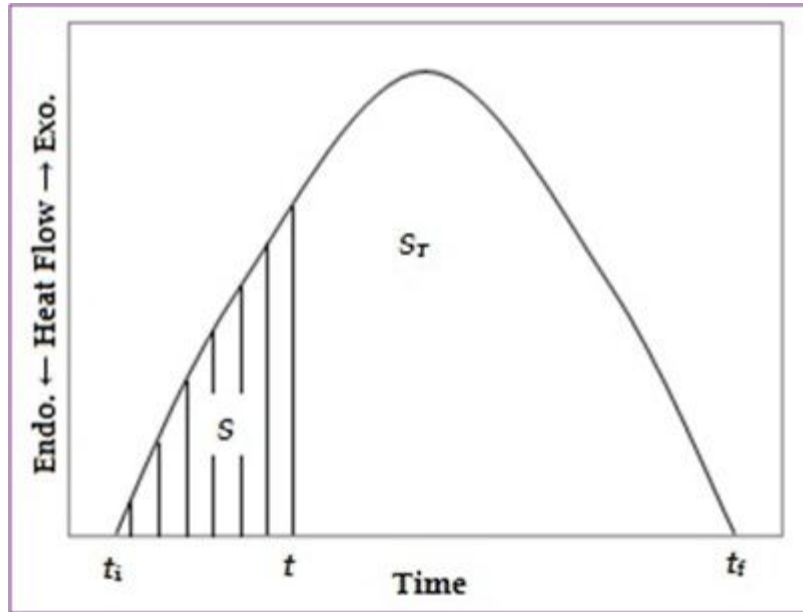
Numune ve referans malzemeye farklı ısıtma hızlarında analizler yapılır, ısı değişimi (ΔH) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizdirilir.

Ozawa & Modified Kissinger denklemleri

Dönüşüm oranı x , a , F



İzotermal Yöntem



$$x = S/S_T$$

dönüşüm oranı
pikin altındaki toplam alan
t anına kadar alan

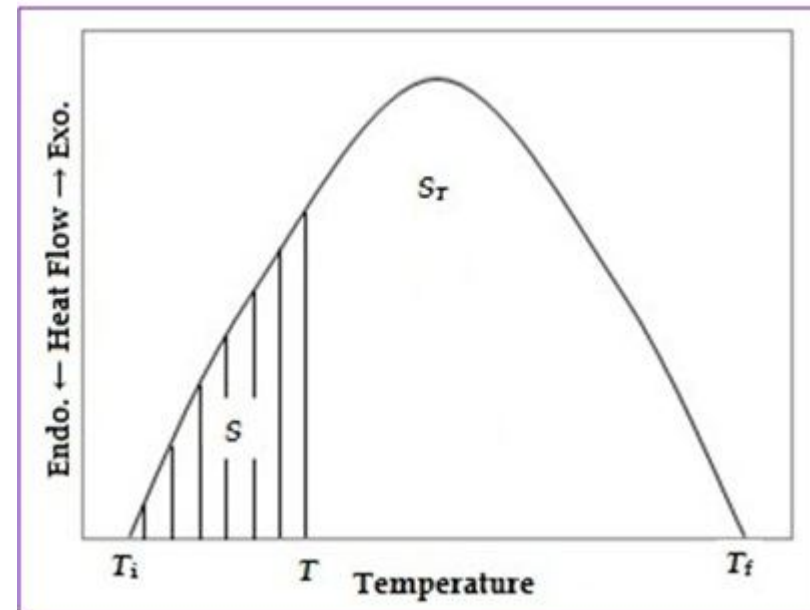
$$\frac{x}{S_T}$$

$$x = S/S_T$$

dönüşüm oranı
pikin altındaki toplam alan
T sıcaklığına kadar alan

$$\frac{x}{S_T}$$

Non-İzotermal Yöntem



Dönüşüm oranı – Avrami sabiti hesaplama



$$\alpha \rightarrow \beta$$

$$V = V^\alpha + V^\beta$$

$$x = \frac{V^\beta}{V}$$

$$NV^\alpha d\tau$$

$$\int_0^r dr = \int_\tau^t G dt$$

$$r = G(t - \tau)$$

$$dV^\beta = \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3 (NV^\alpha) d\tau$$

$$dV^\beta = \frac{4}{3} \pi G^3 N (V - V^\beta)^3 (t - \tau)^3 d\tau$$

$$\int_0^{V^\beta} dV^\beta = \int_0^t \frac{4}{3} \pi G^3 NV (t - \tau)^3 d\tau$$

$$V^\beta = \frac{4}{3} \pi G^3 N t^4$$

$$x = \frac{V^\beta}{V} = \frac{4}{3} \pi G^3 N t^4$$

$$dV_e^\beta = \frac{4}{3} \pi G^3 N (t - \tau)^3 d\tau$$

$$V_e^\beta = \frac{4}{3} \pi V \int_0^t G^3 N (t - \tau)^3 d\tau$$

$$V = V^\alpha + V^\beta$$

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \frac{V^\beta}{V} = 1 - x$$

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta$$

$$V_e^\beta = -V \ln \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) = -V \ln (1 - x)$$

$$-\ln (1 - x) = \frac{4}{3} \pi \int_0^t G^3 N (t - \tau)^3 d\tau$$

$$-\ln (1 - x) = \frac{4}{3} \pi G^3 N \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} G^3 N t^4$$

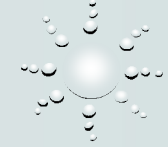
$$x = 1 - \exp \left(-\frac{\pi}{3} G^3 N t^4\right)$$

$$x = 1 - \exp (-kt^n)$$

$$1 - x = \exp (-kt^n)$$

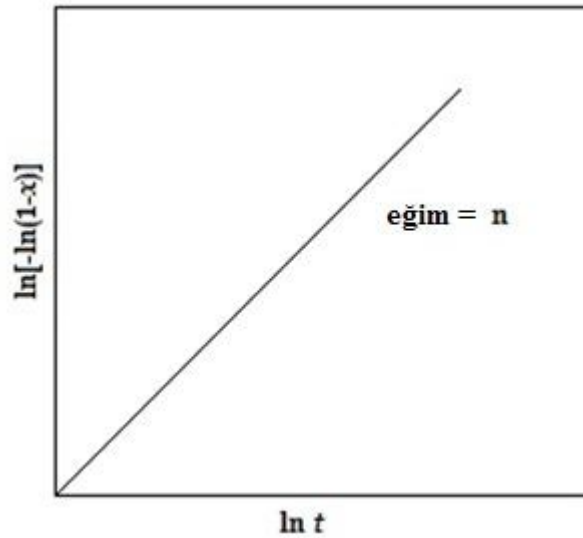
$$\ln(1 - x) = -kt^n$$

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



Johnson-Mehl-Avrami denklemi: $\ln[-\ln(1-x)] = \ln k - n \ln t$

- ✓ dönüşüm oranı x
- ✓ kristallerin kaç boyutta büyüdüğü n
- ✓ kristallenme reaksiyon hız katsayısı k
- ✓ zaman t



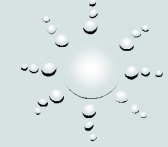
Çizilen dönüşüm oranı zaman grafiğinin eğimi, **Avrami** sabitini (n) verir.

kristallenme boyutu hesaplanır m
kristallenme mekanizması belirlenir →

mikroyapı analizi → kristallenme mekanizması

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

Kristallenme Mekanizması



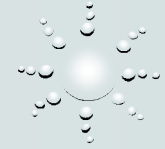
**Döküm sonrası
numuneler**

Artan çekirdek sayısı

**Ön çekirdeklendirilmiş
numuneler**

Sabit çekirdek sayısı

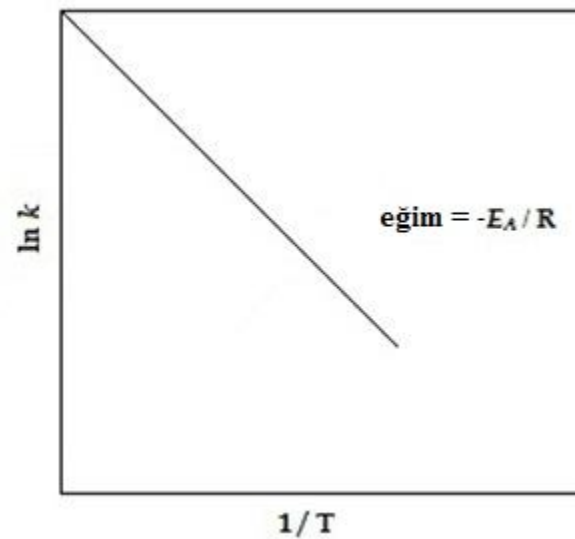
Kristallenme Mekanizması	n	m
Sabit sayıda çekirdekli hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız)		
Üç boyutlu kristal büyümesi	3	3
İki boyutlu kristal büyümesi	2	2
Tek boyutlu kristal büyümesi	1	1
Artan çekirdek sayılı hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızıyla ters orantılı)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

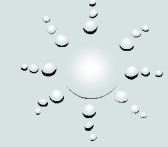


Arrhenius eşitliği: $\ln k = \ln k_0 - E_A/RT$

- ✓ aktivasyon enerjisi
- ✓ sıcaklık
- ✓ kristallenme reaksiyon hız katsayısı
- ✓ frekans faktörü
- ✓ gaz sabiti

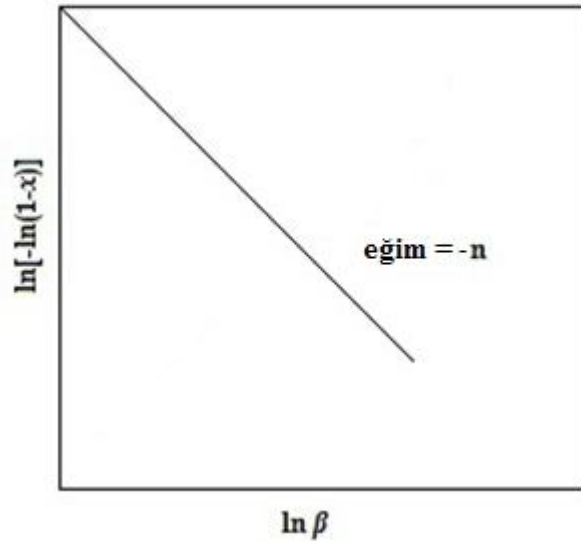
E_A
 T
 k
 k_0
 R





Ozawa denklemi: $\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln\beta + \text{sabit}$

- ✓ dönüşüm oranı x
- ✓ kristallerin kaç boyutta büyüdüğü n
- ✓ ısıtma hızı β



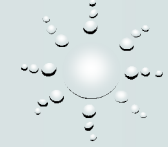
Çizilen dönüşüm oranı ısıtma hızı grafiğinin eğimi **Avrami** sabitinin negatif değerini ($-n$) verir.

kristallenme boyutu hesaplanır m
kristallenme mekanizması belirlenir →

mikroyapı analizi → kristallenme mekanizması

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

Kristallenme Mekanizması



**Döküm sonrası
numuneler**

Artan çekirdek sayısı

**Ön çekirdeklendirilmiş
numuneler**

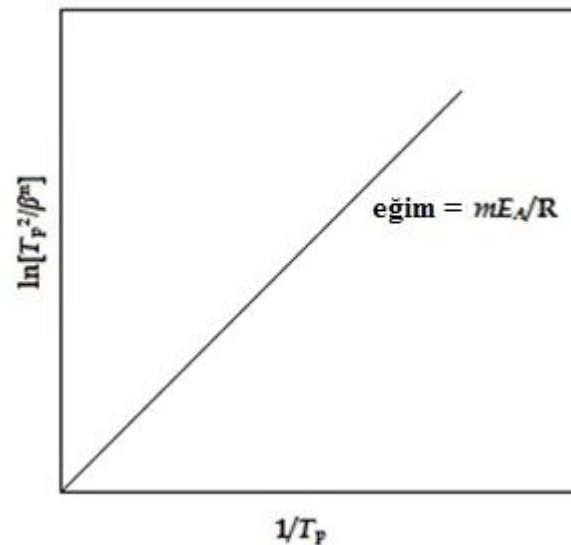
Sabit çekirdek sayısı

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

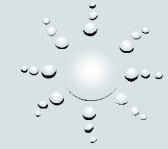


Kissinger denklemi: $\ln(T_p^2 / \beta^n) = mE_A / RT_p + \text{sabit}$

- ✓ aktivasyon enerjisi E_A
- ✓ ısıtma hızı β
- ✓ kristallerin kaç boyutta büyüdüğü n
- ✓ sıcaklık T
- ✓ pik sıcaklığı (max. reak. hız sıcaklığı) T_p
- ✓ gaz sabiti R

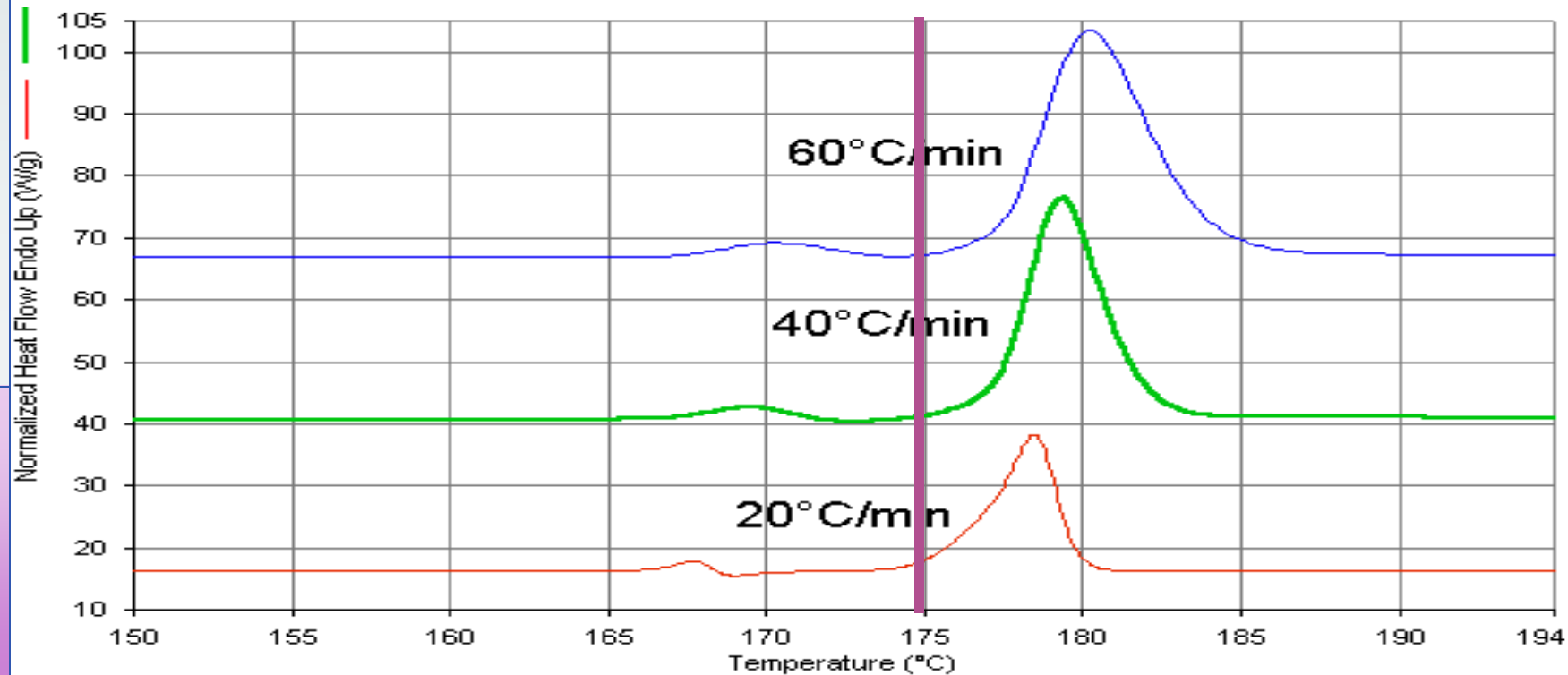


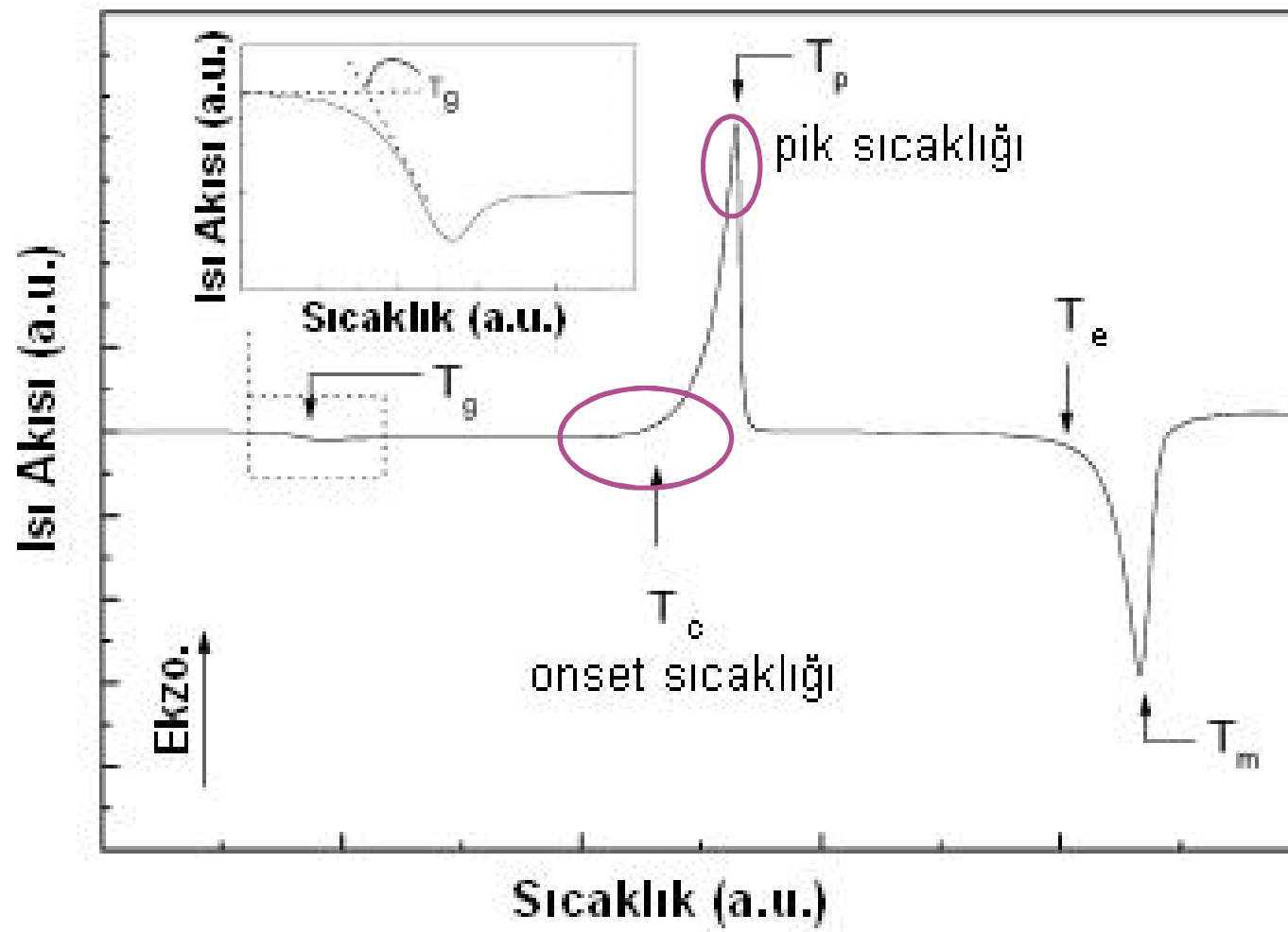
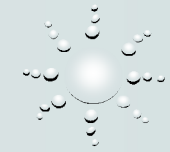
Non-İzotermal Analiz Sonuçları



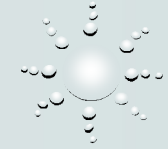
Farklı ısıtma hızlarında elde edilen piklerde, artan ısıtma hızı ile

- ✓ Pikler sağa doğru kayar
- ✓ Pikler yayvanlaşır
- ✓ T_{pik} yükselir
- ✓ T_{onset} değişmez



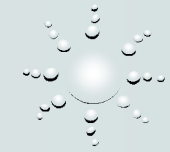


Non-İzotermal Analiz



- Kissinger denklemi değişen ısıtma hızı ile kristalizasyon pik sıcaklığındaki değişimi çalışmak üzere geliştirilmiştir. Değişimi 1. dereceden bir reaksiyon olarak inceler, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını içermez.
- Matusita tarafından düzenlenen denklem çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını dikkate alarak geliştirilmiştir. Bu yöntem Avrami sabiti ve kristallenme mekanizması hakkında bilgi verir.
- Augis & Bennett yöntemi ise, aktivasyon enerjisi yanı sıra frekans faktörü (k_o) ve hız sabiti (k) hakkında bilgi verir.

Yöntem	Yaklaşım
Ozawa	$\ln [-\ln(1-x)] = -n \ln \beta + \text{const}$
Kissinger modified by Matusita et al.	$\ln \left(\frac{T_p^2}{\beta^n} \right) = \frac{mE_A}{RT_p} + \text{const}$
Ozawa modified by Matusita et al.	$\ln \beta = -1.052 \left(\frac{mE_A}{nRT_p} \right) - \left\{ \frac{\ln[-\ln(1-x)]}{n} \right\} + \text{const}$
Augis and Bennett	$\ln \beta / T_p = -E_A / RT_p + \ln k_o$
Afify	$\ln (\beta / T_p^2) = - (m/n) (E_A / RT_p) + \text{const}$ $\ln (\beta) = - (m/n) (E_A / RT_p) + \text{const}$



Çelikbilek, M., Ersundu, A.E., Aydın, S. (2012). “Crystallization Kinetics in Amorphous Materials”, Advances in Crystallization Processes, Yitzhak Mastai (Ed.), ISBN: 978-953-51-0581-7, InTech.