



**PbO+Se KATKILI BSCCO CAM SERAMİĞİNİN TERMAL, MEKANİK VE
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gökhan KILIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2015

Gökhan KILIÇ tarafından hazırlanan “PbO+Se KATKILI BSCCO CAM SERAMİĞİNİN TERMAL, MEKANİK VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Haluk KORALAY

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Ziya MERDAN

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı, Kastamonu Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/05/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gökhan KILIÇ

28/05/2015

PbO+Se KATKILI BSCCO CAM SERAMİĞİNİN TERMAL, MEKANİK VE
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Gökhan KILIÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2015

ÖZET

BSCCO cam seramik sistemi göstermiş olduğu farklı özelliklerden dolayı birçok çalışma grubu tarafından çalışılmaktadır. Bu çalışmada BSCCO cam seramik sistemine PbO+Se katkılanması yapıp, daha önce incelenmiş olan BSCCO sistemleri ile termal ve mekanik açıdan karşılaştırılmıştır. Termal özellikler, aktivasyon enerji değerleri ve termal kararlılık parametreleri kullanılarak, mekanik özellikler ise kırılma indisi değerleri ve mikrosertlik ölçüm sonuçları kullanılarak karşılaştırılmıştır. Termal özellikler ve kırılma indisinin belirlenmesinde Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin incelenmesinde ise Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca PbO+Se katkılanmış numunelerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi ve taramalı elektron mikroskopu analizi yapılmıştır.

Bilim Kodu : 202-1.147
Anahtar Kelimeler : Cam, Cam Seramik, BSCCO
Sayfa Adedi : 81
Danışman : Doç. Dr. Haluk KORALAY

THE INVESTIGATION OF THERMAL, MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL
PROPERTIES OF PbO+Se DOPED BSCCO GLASS CERAMICS

(M. Sc. Thesis)

Gökhan KILIÇ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2015

ABSTRACT

BSCCO glass ceramic system has been studied by a number of working groups owing to show different properties. In this study, PbO+Se doping BSCCO glass ceramic system were compared in terms of thermal and mechanical properties with have been studied BSCCO glass ceramic systems. Thermal properties were compared using activation energy values and thermal stability parameter, mechanical properties were compared using fragility index values and microhardness measurement results. Differential Thermal Analysis (DTA) method was used for determine thermal properties and fragility index. In the examination of mechanical properties was used Vickers microhardness method. In addition determination for structure properties of doping PbO+Se was analyzed with X-ray diffraction method and scanning electron microscope.

Science Code : 202-1.147
Key Words : Glass, Glass Ceramic, BSCCO
Page number : 81
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Haluk KORALAY

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sırasında vermiş oldukları bilgiler, aktarmış oldukları tecrübeler ve tüm yardımları için değerli hocalarım Doç. Dr. Haluk KORALAY ve Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR'a;

Yine yüksek lisans eğitimim boyunca hem maddi hem de manevi anlamda yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ali GENCER'e;

Yapmış olduğum çalışmaya katkılarından dolayı Kastamonu Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK'e;

Kastamonu Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma görevlisi Elif AŞIKUZUN'a;

Tez yazım sürecinin öncesinde ve sonrasında her zaman yanımda olup desteğini esirgemeyen Gamze KINTAK'a;

Laboratuvar arkadaşlarım Emre DENİZ ve Durak BULUT' a;

Çok teşekkür ederim.

Ayrıca hem lisans hem de yüksek lisans eğitimim boyunca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen annem Kurtuluş KILIÇ, babam Çetin KILIÇ ve kardeşim Ali Rıza KILIÇ' a, Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK' ın 113F205 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. CAMLAR VE CAM SERAMİKLER.....	3
2.1. Camların Yapısal Özellikleri ve Tanımı	3
2.2. Camların Oluşum Mekanizması.....	3
2.3. Cam Seramiklerin Tanımı	5
2.4. Cam Seramiklerin Ortaya Çıkışı	5
2.5. Cam Seramik Üretim Yöntemleri	6
2.5.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi.....	6
2.5.2. Toz yöntemi kullanılarak cam seramik üretimi.....	9
2.5.3. Sol jel yöntemi kullanılarak cam ve cam seramik üretimi	10
2.6. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Camların Kriterleri	10
2.6.1. Camın kristalizasyonu	11
2.6.2. Camın eritilmesi ve işlenebilirliği	11
2.6.3. Camın kimyasal kararlılığı	11
2.7. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri.....	12
2.7.1. Yapısal ve kimyasal özellikler.....	12

	Sayfa
2.7.2. Mekanik özellikler.....	13
2.7.3. Termal özellikler	13
2.8. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	14
2.9. Bi-Sr-Ca-Cu-O Cam Seramik Sistem	15
2.10. Bi-Sr-Ca-Cu-O Cam Seramik Sisteminin Kristal Yapısı.....	16
2.10.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (n=1) yapısı.....	17
2.10.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (n=2) yapısı	18
2.10.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (n=3) yapısı.....	19
2.11. BSCCO Cam Sisteminin Termal ve Mekanik Özellikleri	19
3. YÖNTEM.....	23
3.1. Numune Hazırlama	23
3.2. X-Işını Kırınım Analizi	24
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	24
3.4. Termal Analiz.....	25
3.5. Mikrosertlik Ölçümü	32
3.5.1. Meyer kanununa göre sertlik ölçümü	34
3.5.2. Orantılı numune direnci (PSR) modeline göre sertlik analizi	35
3.5.3. Hays-Kendall yaklaşımına göre sertlik analizi.....	36
3.5.4. Elastik/Plastik deformasyon modeline göre sertlik analizi	36
3.5.5. Çentik kaynaklı yarıлма modeline göre sertlik analizi.....	37
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	39
4.1. SEM Sonuçları	40
4.2. XRD Sonuçları	40
4.3. DTA Sonuçları	41
4.4. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları.....	59
4.4.1. Vickers mikrosertlik ölçümleri.....	60

	Sayfa
4.4.2. Meyer kanununa göre analiz	62
4.4.3. PSR modeline göre analiz	64
4.4.4. Hays-Kendall yaklaşımına göre analiz	66
4.4.5. Elastik/Plastik deformasyon (EPD) modeline göre analiz	67
4.4.6. Çentici kaynaklı yarıлма (IIC) modeline göre analiz	68
5. SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları	15
Çizelge 2.2. BSCCO cam seramiklerin kristal yapıları ve örgü parametreleri değerleri...	19
Çizelge 3.1. Numunelerin adlandırılması	24
Çizelge 4.1. %0, %0,1, %0,3, %0,5 oranlarında PbO+Se katkılanmış Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _x numuneleri için DTA sonuçları	45
Çizelge 4.2. %0,1, %0,3, %0,5 oranlarında PbSe katkılanmış Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _x numuneleri için DTA sonuçları.....	45
Çizelge 4.3. PbO+Se katkılı numunelerinin Avrami parametreleri ve aktivasyon enerjisi değerleri.....	56
Çizelge 4.4. PbSe numunelerinin Avrami parametreleri ve aktivasyon enerjisi değerleri.....	57
Çizelge 4.5. PbO+Se katkılı numunelerin termal kararlılıkları	58
Çizelge 4.6. PbSe katkılı numunelerin termal kararlılıkları	59
Çizelge 4.7. PS katkılı numunelerin kırılgenlik indeksi değerleri	59
Çizelge 4.8. PbSe katkılı numunelerin kırılgenlik indeksi değerleri	59
Çizelge 4.9. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numuneleri için sertlik değerleri	61
Çizelge 4.10. PbSe01, PbSe03, ve PbSe05, numuneleri için mikrosertlik parametreleri.....	62
Çizelge 4.11. PbO+Se katkılı numunelerin Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları	63
Çizelge 4.12. PbSe katkılı numunelerin Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları	64
Çizelge 4.13. PbO+Se katkılı numunelerin PSR modeline göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları	65
Çizelge 4.14. PbSe katkılı numunelerin PSR modeline göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları (Deniz, 2014).....	65
Çizelge 4.15. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mikrosertlik parametreleri	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.16. PbSe01, PbSe03 ve PbSe05 numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mikrosertlik parametreleri	65
Çizelge 4.17. HK Modeli' ne göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	66
Çizelge 4.18. HK Modeli' ne göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	67
Çizelge 4.19. EPD modeline göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	68
Çizelge 4.20. EPD modeline göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	68
Çizelge 4.21. IIC modeline göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	69
Çizelge 4.22. IIC modeline göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları	69
Çizelge 5.1. PbO+Se katkılı numunelerin sertlik değerleri	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Cam malzemeler için sıcaklık-hacim değişimi.....	4
Şekil 2.2. (a). SiO ₂ 'nin kristal yapısı (b). amorf yapısı.....	4
Şekil 2.3. Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi	8
Şekil 2.4. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 yapısı b) n=2 yapısı c) n=3 yapısı	17
Şekil 3.1. Cam numunelerden elde edilen genel DTA eğrisi.....	28
Şekil 3.2. DTA eğrilerinden belirlenen T _g , A _x , A ve T _x değerlerin gösterimi.....	30
Şekil 3.3. Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi	35
Şekil 4.1. Cam numunelerden elde edilen XRD grafiği	41
Şekil 4.2. Katkısız numunenin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri	42
Şekil 4.3. PS01 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri	42
Şekil 4.4. PS03 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri	43
Şekil 4.5. PS05 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri	43
Şekil 4.6. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numunelerinin 5 K/dk ısıtma hızında ki DTA eğrileri	44
Şekil 4.7. Ozawa Formülüne göre katkısız numune için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği.....	46
Şekil 4.8. Ozawa Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği	47
Şekil 4.9. Ozawa Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği	47
Şekil 4.10. Ozawa Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği	48
Şekil 4.11. Kissinger Formülüne göre katkısız numune için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği..	49
Şekil 4.12. Kissinger Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği ...	50
Şekil 4.13. Kissinger Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği ...	50
Şekil 4.14. Kissinger Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği ...	51
Şekil 4.15. Takhor Formülüne göre katkısız numune için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği	52
Şekil 4.16. Takhor Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği	52

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. Takhor Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği	53
Şekil 4.18. Takhor Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği	53
Şekil 4.19. Augis-Bennett Formülüne göre katkısız numune için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği	54
Şekil 4.20. Augis-Bennett Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği	55
Şekil 4.21. Augis-Bennett Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği	55
Şekil 4.22. Augis-Bennett Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği	56
Şekil 4.23. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numunelerinin $\ln(\beta/T_g^2)$ 'e karşılık $1000/T_g$ grafiği	58
Şekil 4.24. Yüke bağlı sertlik değerleri	60
Şekil 4.25. Meyer Kanunu'na göre numunelerin $\ln F-\ln d$ grafiği	63
Şekil 4.26. PSR modeline göre numunelerin $F/d-d$ grafiği	64
Şekil 4.27. HK Modeli' ne göre numunelerin $F-d^2$ grafiği	66
Şekil 4.28. EPD modeline göre numunelerin $F^{1/2}-d_p$ grafiği	68
Şekil 4.29. IIC modeline göre numunelerin $\ln(H_v)-\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiği	69

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Cam seramik yöntemi ile cam üretiminin aşamaları	23
Resim 3.2. Termal analiz cihazı (DTA) blok diyagramı	26
Resim 3.3. Termal analiz cihazı şematik gösterimi	27
Resim 3.4. Vickers çentici ve baskı izinin köşegen uzunlukları.....	33
Resim 4.1. PbO+Se katkılı BSCCO cam sisteminin SEM görüntüsü	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Çentiğin ortalama köşegen uzunluğu
d_e	Elastik deformasyon
d_p	Plastik deformasyon
E_a	Aktivasyon enerjisi
F	Yük
H_v	Vickers sertlik değeri
n_k	Avrami parametresi
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
T	Sıcaklık
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_x	Kristalleşme pik sıcaklığı
β	Isıtma hızı
α	Yüzey enerjisi

Kısaltmalar	Açıklama
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EPD	Elastik plastik deformasyon
IIC	Indentation induced cracking
ISE	Indentation Size Effect
PSR	Orantılı numune direnci
RISE	Reverse Indentation Size Effect
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-Işını toz kırınımı

1. GİRİŞ

Camlar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bilimsel araştırmalarda ve endüstride sıkça kullanılan malzeme çeşitlerinden biridir. Bu kullanım alanlarına ek olarak cam seramiklerde de kullanılmaktadırlar.

Cam seramikler hem camların hem de seramiklerin özelliklerini taşıdıklarından camlarla beraber seramikleri de açıklamak gerekir. Seramikler kısaca tanımlamak gerekirse metal ve ametallerin meydana getirdiği bileşiklerdir. Örneğin alüminyum ile oksijen birleşerek alümina isimli seramik malzemeyi oluşturur. Seramikler tipik olarak kırılğan yapıdadırlar ve çok yüksek erime sıcaklığına sahiptirler. Isıl ve elektriksel iletkenlikleri ise düşüktür.

Bir seramik türü olan cam-seramikler cam tabanlı malzemelerin kontrollü kristalizasyonu sonucu üretilen çok kristalli malzemelerdir. Cam seramikler cam ve seramiklerin birçok özelliğini içerirler. Camlarda aranan bir özellik olmayan anlık kristalleşmenin aksine kontrollü kristalleşme ile üretilirler. Cam seramikler genellikle % 30 ile % 90 arasında kristallik, sıfır gözeneklilik, yüksek mukavement, sertlik, saydamlık ya da matlık, yüksek sıcaklık kararlılığı, işlenebilirlik, ferromanyetizma, kimyasal dayanıklılık, biyo uyumluluk, biyo etkinlik, süperiletkenlik, düşük dielektrik sabiti ve kaybı ile yüksek dirence sahiptirler.

Günümüzde cam-seramikler; metallere kıyasla üstün korozyon ve aşınma dayanımı, camlara göre üstün darbe direnci ve tokluk özelliklerinden dolayı birçok ileri teknoloji alanında uygulamaya sahiptir. Biyomedikal uygulamalar, süperiletken malzemeler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, malzeme bağlantıları, elektronikte altlık uygulamaları bunlardan bazılarıdır.

Bu çalışmada BSCCO sistemine PbO+Se katkılanmış cam yapısı incelenmiştir. İnceleme yapılırken BSCCO sistemine giren PbO+Se katkısı değiştirilmiş ve bu değişimden kaynaklanan sonuçlar termal ve mekanik özellikler bakımından incelenip değerlendirme yapılmıştır. Değerlendirilmeler yapılırken termal analiz ve mekanik analiz cihazlarından elde edilen ölçüm sonuçlarının grafikleri kullanılmıştır. Bu grafiklerden yola çıkarak yapılan hesaplamalar aracılığıyla da numuneler hakkında yorumlamalar yapılmıştır.

2. CAMLAR VE CAM SERAMİKLER

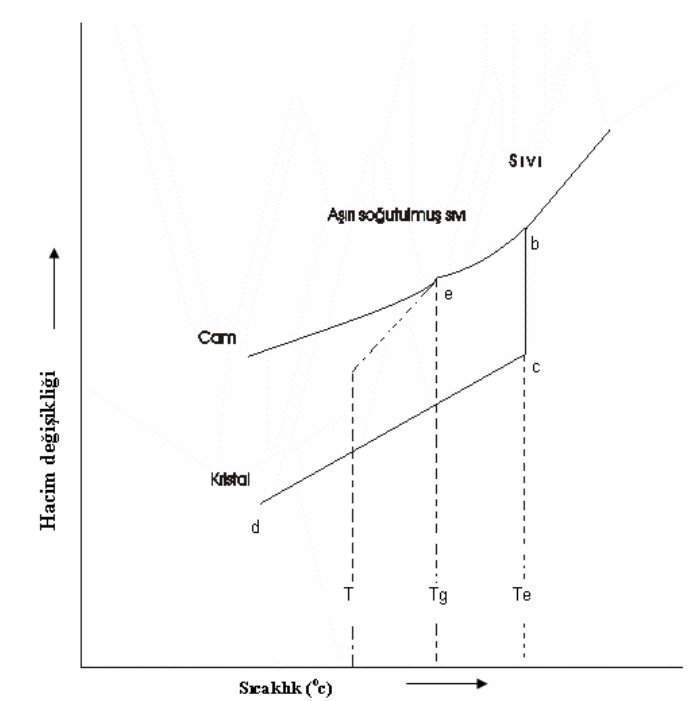
2.1. Camların Yapısal Özellikleri ve Tanımı

Cam, yüksek sıcaklıkta eriyik halden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristallenme göstermeyen amorf (yarı düzenli yapıda) bir malzemedir. Belli bir karakterdeki camın oluşumu camın soğutulma hızına bağlıdır ve atomlar arası ya da atom grupları arasındaki karışık bağ yapılarına (kovalent ve iyonik bağlar) ihtiyaç duyar. Eğer atomlar veya atom grupları düzenli bir şekilde dizilirse kristalleri oluştururlar (Aydoğan, 2011: 20). Fakat cam, sıvı haldeyken soğumaya başladığında, rastgele bir yapı oluşturur. Camın oluşumunda yer alan asıl parçalara, bu durumda ağ oluşturucuları denir. İyonlar bu ağın bazı bölgelerine sızarak, ağ yapısını yeniden düzenler ve böylece camın iyonlara bağlı olan özellikleri ortaya çıkar. Bu yüzden iyonlara ağ düzenleyicileri denir. Camın kimyasal dayanıklılığı, diğer bilinen malzemelerden çok daha fazla ve geniş bir yelpazededir; ayrıca mekanik dayanıklılığını da kurşun geçirmez camların varlığı kanıtlar. Kurşun geçirmez camların yapısında polikarbonat vardır ve camın bir santimetre kalınlıkta olması kurşun geçirmemesi için yeterlidir (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sistemini Güçlendirme Projesi, Seramik ve Cam Teknolojisi, 2008: 3).

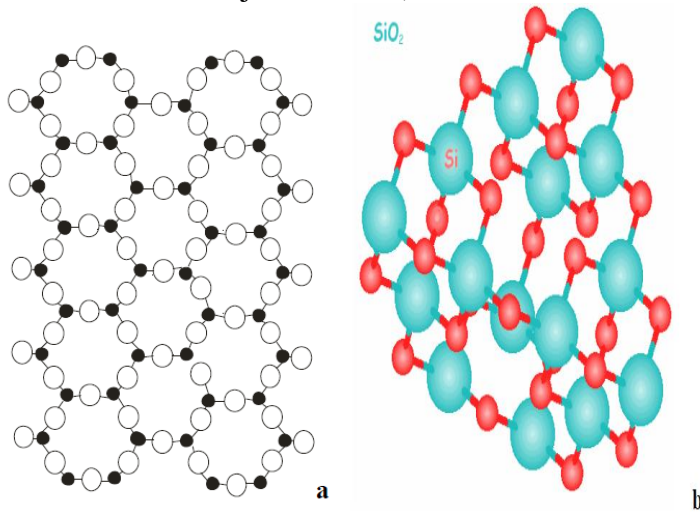
2.2. Camların Oluşum Mekanizması

Katı bir malzemeye, dışarıdan onun faz durumunu değiştirecek kadar ısı verilirse sıvı faza geçer; soğutulduğunda ise tekrar katı faza döner. Atomların düzenli dizildikleri bir kristal malzemede erime sıcaklığının altında lineer katılma görülür. Şekil 2.1' den de anlaşılacağı gibi soğurken hacimde küçülme meydana gelir. Örneğin, bakır 1083 °C' de erir ve bu sıcaklığın altında katıdır. Cam malzemelerinin ise sabit bir erime sıcaklığı olmayıp onların sıvı, aşırı soğutulmuş sıvı ve camsı durumları gözlenir. Hacim değişimi, atomların belirli bir düzende kalamamaları sebebiyle geçiş sıcaklığı adı verilen T_g noktasına kadar hızlıdır. Bu noktadan sonra değişim gayet yavaş gerçekleşir. Sonuçta çok yoğun ve amorf yapılı, cam adı verilen malzeme elde edilir. Kristal malzeme, sıvı halde B noktasına kadar soğur, C noktasından itibaren D'ye kadar katı faz durumunda soğur ve T_e noktası katının erime sıcaklığıdır. Camsı malzeme de B noktasına kadar sıvı fazda soğur. B- C arasında aşırı soğumuş sıvı haldedir. T_g noktası camsı dönüşüm sıcaklığıdır. Bundan sonra, katı görümlü cam şeklindedir (MEGEP, Seramik ve Cam Teknolojisi, 2008: 3). Şekil 2.2'

de SiO_2 bileşiminin kristal ve camsı yapısı gösterilmiştir. Şekil 2.2' de de görüldüğü gibi kristal yapı daha düzenli iken camsı yapı daha düzensizdir.



Şekil 2.1. Cam malzemeler için sıcaklık-hacim değişimi (MEGEP, Seramik ve Cam Teknolojisi, 2008: 3).



Şekil 2.2. (a). SiO_2 'nin kristal yapısı (b). amorf yapısı (MEGEP, Seramik ve Cam Teknolojisi, 2008: 3)

2.3. Cam Seramiklerin Tanımı

Cam seramikler, başlangıçta özel bileşime sahip olan cam bir malzemenin kontrollü kristalizasyonu ve çekirdeklendirici ilave edilerek çekirdek oluşturulması sonucu elde edilen yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine sahip çok kristalli malzemelerdir (Günay ve Yılmaz, 2010: 33).

Cam seramiklerin yapıları cam malzemeden kristallenme sonucu oluştuğundan cam seramik olarak adlandırılırlar. Cam seramikleri oluşturan camın içinde çökmüş olan kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli faktördür. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak isteniyorsa 1 cm^3 hacminde yaklaşık olarak 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın eritilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli çekirdeklendiriciler kullanılır. Bu çekirdeklendiricilerden en başta gelenleri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkıları; çekirdekleme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda aktif rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir veya birden çok sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dallanmış, çubuk, levha, sarmal, lamelar, küresel ve üst üste) olabilir (Günay ve Yılmaz, 2010: 33).

2.4. Cam Seramiklerin Ortaya Çıkışı

Cam seramiklerle ilgili ilk deneysel çalışma 1738 yılında Ramur, teorik çalışmalar ise ilk olarak 1932 yılında Random Network teorisi ile başlamıştır (Zachariasen, 1932). Bu teoriye göre cam, 20 \AA boyutunda nano kristallerden oluşur. 1942 yılında Dietzel coulomb etkileşmelerine göre camları sınıflandırmaya çalışmıştır (Dietzel, 1967: 1-94). 1947 yılında Sun "Single Bond Strength" yaklaşımı ile camları cam yapıcı, cam değiştirici ve orta seviye olarak üçe ayırmıştır (Sun, 1947). 1979 yılında W. L. Mcmillan cam-seramikler hakkında detaylı bir çalışma ile cam malzemelerin kristalleşme kinetikleri üzerinde çalışarak camların ve cam-seramiklerin fiziksel özelliklerini açıklamaya çalışmıştır (Mcmillan, 1979). İlk sentetik cam malzemenin bulunuşundan sonra hem akademik anlamda hem de sanayide cam seramikler üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yatkınlığı gibi diğer bazı özellikleri

orijinal camdan çok daha yüksektir. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir şekil değişikliği olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmektedir. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin var oluşu ve bunların kendi içerisinde farklılık olmadan dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal ağı, camın sıcaklığı yükseltildiğinde rijitliğini korumasını sağlar (Yılmaz, 1997).

2.5. Cam Seramik Üretim Yöntemleri

2.5.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi;

1. Homojen bir camın üretimi
2. Cama şekil verilmesi
3. Camın kontrollü kristalizasyonu aşamalarından oluşur.

Homojen cam üretimi

Cam seramik üretiminde ilk aşama hem yapısal hem de özellik bakımından uygun camların üretimi ile başlar. Seçim yapılırken mümkün olan en büyük safsızlıkta malzemeler tercih edilmelidir. Çok küçük miktarlardaki safsızlıklar bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden hammaddelerin yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca üretim sırasında kimyasalların hazırlanması, karıştırma işleminin homojen bir şekilde yapılması ve kullanılan hammaddelerin erime sıcaklıklarının göz önünde bulundurulması da önemlidir (Günay ve Yılmaz, 2010: 56).

Temel cam yapıcı bileşik olan SiO_2 % 99,5 veya daha yüksek saflıktaki kuvars kumundan sağlanır. Geleneksel cam sistemleri silisyumdan başka sodyum, bor, alüminyum, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımı ile elde edilir. Ayrıca sülfürlü, klorürlü ve florürlü hammaddeler de cam üretiminde kullanılır. CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri çoğunlukla karbonat minerali şeklinde yapıya katılır. Al_2O_3 ilavesi hidrate alümina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya kalsine alümina, borik oksit ise ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) şeklinde ilave edilir. Lityum esaslı cam seramiklerin üretimi için cam bileşimine ilave edilen lityum genellikle karbonatlıdır (Li_2CO_3). Aynı zamanda lityum, petalit [$\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$] ve spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) olarak da ilave edilebilir. Ayrıca silisyum ile alüminyum, sodyum ve potasyum feldispat [$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$]’le nefelin [$(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$]’den de elde edilebilir. Eritme esnasında karbonat, nitrat ve hidratların parçalanması ile ortaya çıkan reaksiyonlar sırasında meydana gelen gaz kabarcıklarından banyonun arındırılması için camın yabancı maddelerden uzaklaştırılması gerekir. Bunun için de cam bileşimine arsenik ve antimuan trioksit de ilave edilir (Uhlmann, D. R. ve Kreidl, N. J., 1983). Camın üretimi için, hammaddeler istenilen oranlarda tartılıp karıştırıldıktan sonra fırında eritilir. Eritme; cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600 °C sıcaklıkları arasında küçük miktarlardaki üretimler için potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında yapılır (Mc Millan, 1979: 98).

Cama şekil verilmesi

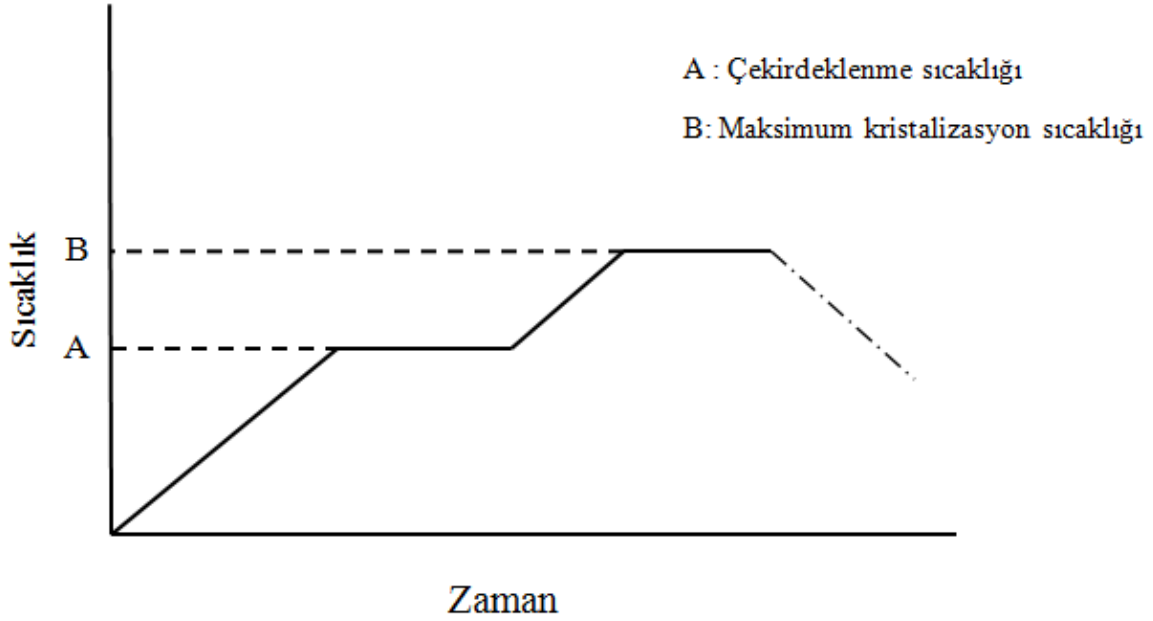
Cam seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde camlara da şekil vermede kullanılan teknikler kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bundan başka haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi yapılabilmektedir. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmelerin yok edilmesi gerekir. Bunun için öncelikle gerilmeyi yok edici bir tavlama işlemi uygulandıktan sonra kristalizasyon ısıl işlemi yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise’dir (McMillan, 1979: 100).

Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

Cam seramik üretiminde ısıl işlem sürecinin amacı, camın kendine has cam özelliklerinden daha iyi özelliklere sahip mikro kristalli seramiğe dönüştürmektir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik mukavemet ve aşınma dayanımıdır. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır (Günay ve Yılmaz, 2010: 57).

Isıl işlem sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta ısıtma ve soğutma hızlarıdır. Isıtma ve soğutma hızları dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıl işlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orjinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol

açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi, çekirdeklenme ve kristal büyümesi ısıl işlemleri olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Isıl işlemin genel karakteri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi (McMillan, 1979: 102)

Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması 2-10 °C/dk' lik ısıtma hızlarıyla camın A noktasında ki çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. İstenilen en iyi çekirdeklenme sıcaklığı ve süre DTA (Diferansiyel Termal Analiz) deneyleri ile belirlenir. Viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklıklar cam için en iyi çekirdeklenme sıcaklığına karşılık gelir ve yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının 50 °C üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygun sıcaklıktır. Çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi cam bileşimine bağlı olarak 0,5-2 saat arasında değişebilir (McMillan, 1979: 102; Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., 1976).

Kontrollü kristalizasyonun ikinci aşaması olan kristallerin büyümesi aşamasında ise cam kontrollü bir hızla B noktasındaki daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Bu sıcaklık maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun ve numunede önemli ölçüde bozulma meydana getirmeyen bir sıcaklık olmalıdır. Bu sıcaklık da DTA verileri kullanılarak belirlenir. A ve B sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise

kristalizasyon sürecinin kontrolü o derece kolay yapılabilir (McMillan, 1979: 102; Simmons, J.H., 1982).

Isıl işlem sonucu meydana gelen en belirgin değişim saydam camın opak kristal malzemeye dönüşümüdür. Kristallerin küçük ve değişik fazların birbirine çok yakın olduğu durumlarda, cam seramik saydam veya yarı saydam olabilmektedir. Isıl işlem sonucu malzemede meydana gelen diğer bir fiziksel değişim yüzey pürüzlülüğü olup, cam seramikler gözle incelenirse oldukça pürüzsüz olduğu görülür. Ancak elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde yüzeylerin üretildikleri camlar kadar pürüzsüz olmadığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün nedeni, ısıl işlem sonucu yuvarlak kristal sınırların elde edilmesidir. Bu durum dalgalı bir yüzey oluşturmakta, ayrıca yapıda yüzey seviyesini yansıtan açısız kristallerin olması da yüzey pürüzlülüğüne neden olmaktadır. Ayrıca ısıl işlem prosesi sonucunda malzemenin ısıl genleşme katsayısı, refrakterliği ve mekanik mukavemeti de değişmektedir (Günay ve Yılmaz, 2010: 62,63).

2.5.2. Toz yöntemi kullanılarak cam seramik üretimi

Klasik yöntemle cam seramik üretimi yapılırken ısıl işlemin kontrolünün zor olması ve ekonomik olarak maliyetinin fazla olması bu yöntemin en büyük dezavantajlarından (Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., Scarinci, G., 2003). Klasik yöntemin bu dezavantajlarından kurtulmak için bu yöntem alternatif olarak toz tekniği yöntemi kullanılabilir.

Toz tekniği yönteminde fırında eritilerek sıvı hale getirilen cam soğutulmuş plakalar arasına dökülerek hızlı bir şekilde soğuması sağlanır. Elde edilen cam parçacıklar öğütülerek toz haline getirilir. Camın eritilmesi sırasında uzun süreler ve rafine edilmesi gerekmediği için ekonomik olarak avantaj sağlar (Colombo, P. ve diğerleri, 2003). Bu şekilde cam seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 µm arasında değişen tane boyut dispersiyonuna sahiptirler (Günay ve Yılmaz, 2010: 61).

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam seramik üretiminde iki yol takip edilir. İlk yöntemde preslenmiş olan cam tozu camsı özelliğini kaybetmeyecek şekilde sinterlenir ve sonrasında ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterlenme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme aynı anda meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesi

ile de tek bir adımda cam seramik üretimi mümkündür. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Bu sebeple öğütülmüş cam tozları camdan daha kolay kristallenmektedir ve genellikle çekirdeklendirici ilavesi gerekmemektedir (Günay ve Yılmaz, 2010: 61,62).

2.5.3. Sol jel yöntemi kullanılarak cam ve cam seramik üretimi

Camların ve cam seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol jel tekniğidir. Bu tekniğin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyiklerden değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak tanımlanır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler yani asitin H^+ olarak oluşmuş bileşiği ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon (ani soğutma) reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısı ile işleme tabi tutularak cama dönüştürülür. Sol jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle de cam seramikler elde edilir (Simmons, 1982).

Sol jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca sol jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam seramik üretmekte mümkündür.

2.6. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Camların Kriterleri

Cam seramik üretimi için kullanılan camların belli başlı özelliklere sahip olması gerekir. Cam seramik üretiminde dikkat edilmesi gereken ilk nokta hammadde seçimidir. Hammaddenin basit bileşimli olması, saf olması ve fiyatı en önemli hususlardır. Ayrıca cam seramik üretimi sırasında kullanılan camların yapısal ve kimyasal kararlılıkları doğrudan cam seramiklerin yapısını etkilemektedir. Bu yüzden istenilen özelliklerde yüksek mukavemet ve darbe direncine sahip cam seramik üretilmek isteniyorsa bu özelliklerin sağlanabilmesi için kullanılan camların bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikleri kısaca sıralamak gerekirse; camın kristalizasyon süresi, camın eritilmesi ve işlenebilirliği ve camın kimyasal kararlılığıdır.

2.6.1. Camın kristalizasyonu

Camdan beklenen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç duymadan uygun özelliklere sahip kristalleri vermesidir. Bazı camların kristallenmeleri imkansız olmasa bile çok zor olmakta ve uzun sürelere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin potasyum alümina silikat camlarında $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ fazının kristallenmesi çok zor olduğundan cam seramik üretiminde kullanılmamaktadır (Günay ve Yılmaz, 2010: 65).

Camın yapısını modifiye edici oksitler yüksek oranda bulduklarında kristalizasyonu kolaylaştırmaktadırlar. Ancak modifiye edici oksitlerin miktarları camın soğutulması sırasında kontrolsüz kristalizasyona yol açacak miktarda olmamalıdır (McMillan, 1979: 93).

2.6.2. Camın eritilmesi ve işlenebilirliği

Erime özellikleri açısından kullanılan camın ekonomik olarak eritmeye ve döküme uygun olması gerekir. Genel olarak erime sıcaklığının üst sınırı $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ' yi geçmemesi gerekir. Çünkü yüksek sıcaklık uçucu oksit bileşenlerinin kaybına ve cam fırını refrakterleri ile erimiş cam arasındaki reaksiyon sonucu refrakterlerin aşınmasına ve cam bileşiminin değişmesine neden olur (Günay ve Yılmaz, 2010: 64). Bu yüzden camın erime üst sınırına dikkat edilmesi gerekir. Cam seramik üretiminde kullanılan camların işlenebilmesi ve şekillendirilmesi için belirli bir sıcaklık aralığında olması gerekir. Aynı zamanda bu sıcaklık aralığında geniş olması istenir. Camın soğutulması sürecinde kristallenme eğilimi göstermemesi gereklidir. Kontrolsüz kristalizasyon büyük yapılı kristallerin oluşumuna neden olarak cam seramiğin mekanik özelliklerini düşürmektedir. Ayrıca kristallerin oluşumu kohezyon nedeniyle sürtünmeyi arttırdığından camın işlenebilirliğini de olumsuz hale getirmektedir (McMillan, 1979: 87).

2.6.3. Camın kimyasal kararlılığı

Cam seramikte bulunan kristal fazların türleri ile kalıntı cam fazının hacim oranı ve bileşimi cam seramik malzemelerde kimyasal kararlılığı belirlemektedir. Eğer cam seramik malzeme yüksek kimyasal kararlılığa sahip cam kullanılarak üretilmişse cam seramikte yüksek kimyasal kararlılığa sahip olacaktır. Bu yüzden sodyum oksit ve potasyum oksit

gibi camsı form kararlılığını düşüren oksitler yüksek oranlarda kullanılmaz. Bu oksitlerin yerine magnezyum oksit, kalsiyum oksit gibi cam kararlılığını arttıran oksitler kullanılır (McMillan, 1979: 92).

2.7. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri

2.7.1. Yapısal ve kimyasal özellikler

Cam seramiklerin en önemli özelliklerinden biri, çok ince tane boyutuna sahip olmalarıdır. Bu özellik, malzemenin önemli özelliklerinin ölçümünün neredeyse büyük bir bölümünden sorumludur. Bir cam seramiğin, ince dokusundan dolayı ideal çok kristalli yapıya sahip olduğu söylenebilir. Genellikle kullanılabilir cam seramiklerde ortalama kristal boyutu birkaç mikron düzeyindedir. Fakat camların kristalizasyonu ile hazırlanan bazı malzemelerde özellikle de doğası gereği çekirdeklenme yoğunluğu düşük ve kristal büyümesi küresel olan malzemelerde daha büyük ortalama tane boyutları elde edilebilmektedir. Fakat bu malzemelerin mekanik mukavemetleri düşüktür (Günay ve Yılmaz, 2010: 68).

Cam seramikler seramik malzemelerden gözenek içermemeleri sebebiyle farklıdır. Bunun sebebi üretimlerinde kullanılan cam gaz kabarcıklarından arındırılmış olmalarıdır. Camdan seramiğe geçiş sürecinde gözeneklenme görülmez, toplam hacimdeki değişiklik ise çok küçüktür. Çoğu zaman hacim değişimi çekme anlamına gelir fakat dönüşüm, hacim artışını beraberinde getirmiş olsa dahi malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Oluşan hacim artışının sebebi orjinal camdan daha küçük yoğunluğa sahip kristallerin oluşumudur. Cam seramiklerde hiçbir şekilde gözenek bulunmaması karakteristik bir özelliktir ve iyi özelliklerin gelişimine katkıda bulunur. Çünkü gözenekler malzemeye zarar vererek mekanik mukavemeti düşürür (Golonko L.J., 2006: 54).

Cam seramiklerin kimyasal özellikleri incelenirken kimyasal kararlılıklarına bakılabilir. Bir cam seramik malzemenin su veya diğer kimyasal bileşikler tarafından kaynaklanan kimyasal etkiye karşı dayanımı son derece önemlidir. Çoğunlukla cam seramik bir malzeme kimyasal reaksiyona girdiğinde ilk etki mevcut olan cam faz üzerinde olur. Cam seramik malzemelerde yüksek kimyasal kararlılığın sağlanabilmesi için cam fazın hacim oranının düşük olması gerekir (McMillan, 1979: 184).

2.7.2. Mekanik özellikler

Bir malzemenin mekanik özellikleri incelenmek istendiğinde mukavemet bu özellikler arasında en önemlilerinden biridir. Herhangi bir uygulama için malzemenin uygunluğunun belirlenmesinde genellikle etken faktördür. Malzemenin sadece normal ortam sıcaklıklarında değil, aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda da yüksek mukavemete sahip olması istenmektedir. Bu yüzden cam seramik bir malzemenin mukavemetinin tam anlamıyla bilinmesi gerekir (Shelby, 2005: 188).

Cam seramiklerin mukavemetleri, aynı aşındırma koşulları uygulanmış cam ve seramiklerle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Gözeneklerin bulunmaması yüksek mukavemete katkıda bulunur. Bunun yanında gözeneklerden başka cam seramiklerin elastik modülleride üretildikleri camlara göre daha büyüktür. Aynı zamanda cam seramikler camlara göre daha sert malzemelerdir (McMillan, 1979: 185).

Bir diğer mekanik özellik ise sertliktir. Sertliğin ölçüsü birden fazla şekilde ifade edilebilir. Belirli şartlar altında malzemenin aşınma dayanımı sertliğin bir ölçüsü olabilir. Malzemenin başka malzemeler tarafından çizilmesi veya çizilmemesi de bir ölçü olabilir. Belirli şartlar altında malzemenin içine elmas bir yükün girebildiği derinlikte sertliğin bir ölçüsü olabilir. Cam seramiklerin sertliklerinin araştırılmasında, onları standart koşullar altında aşındırmak ve oluşan aşınma miktarını ölçmek güvenilir bir yöntemdir. Aşınmanın belirlenmesi içinde hangi boyutta sürtünmenin olduğuna bakmak gerekir. Bunun belirlenebilmesi için cam seramik malzemeler arasındaki sürtünme katsayısının bilinmesi gerekir (McMillan, 1979: 185-187).

2.7.3. Termal özellikler

Cam seramik malzemelerin mekaniksel olarak ve kimyasal kararlılık bakımından iyi özellikler gösterebilmeleri için yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekir. Yüksek şok dayanımının sağlanabilmesi içinde ısıl genleşme katsayısının mümkün olduğunca az olması gerekmektedir. Bu şekilde sıcaklık farkından dolayı malzeme içinde oluşabilecek deformasyon en aza indirilebilir (McMillan, 1979: 222).

Cam seramiklerin ısı genleşme katsayıları oluşan kristal fazlara bağlı olarak üretildikleri camın değerinden belirgin bir şekilde farklı olabilir. Cam seramikler, çok geniş bir aralıkta değişen ısı genleşme katsayısına sahip malzemelerdir. Cam seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni, bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısı genleşme katsayılarına sahip olabilmeleridir (McMillan, 1979: 223).

2.8. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Malzemelerin sınıflandırılmasında cam seramikler mühendis seramikleri olarak ifade edilen sınıf içerisinde yer alırlar. Mühendislik bakımından seramiklerin kullanılması sırasında çekme gerilmesi altında kırılma eğilimi üzerinde en çok durulan konudur. Kırılma eğiliminin yüksek olmasından dolayı seramik malzemeler herhangi bir uygulamada son çare olarak kullanılır. Seramiklerin bu dezavantajına karşı cam seramikler göstermiş oldukları sertlik, yüksek sıcaklık, aşınma dayanımı ve elektriksel iletkenlik gibi avantajlarından dolayı birçok uygulamada tercih edilmektedir. Örneğin yüksek sıcaklık dirençlerinden dolayı mutfak eşyalarında ve fırınların aparatlarında, yüksek mukavemetlerinden dolayı dişçilik ve vücut protezlerinde, aşınma ve kimyasal dirençlerinden dolayı pompalarda ve borularda, dielektrik özelliklerinden dolayı elektronik sistemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Patridge, 1994).

Cam seramikler ince kristal yapıya sahip malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı iyi bir yüzey düzgünlüğüne sahiptirler. Yüzey düzgünlüklerinin iyi olması cam seramiklerin elektronik altlık olarak kullanılmasını sağlar. Cam seramik altlıklar ince ve kalın film teknolojisinde sıkça kullanılır (Lewis, M. H., 1989: 277).

Cam seramiklerin kullanıldığı başka bir alan ise dizel motorlar ve gaz türbinleridir. Cam seramikler daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanına sahip olduklarından dizel motorlarda kullanılmaktadırlar. 1000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek mukavemetlerini koruyabildiklerinden dolayı da gaz türbinlerinde tercih edilmektedir (Patridge, G., 1994).

Ayrıca cam seramikler bazı malzemelerin içerisine uygun elementler ve bu elementlerin iyonlarının katılmasıyla lazer yapımında da kullanılmaktadır (Reisfeld, R., 1985). Cam seramiklerin mukavemetlerinden dolayı daha önce ifade edilen kullanım alanlarından

farklı olarak radyoaktif atıkların saklanması da önemli rol oynamaktadır (Donald I. W., Metcalfe, B. L., Taylor, R. N. J., 1997).

Cam seramiklerin kullanım alanlarını toplu halde görülmek istenirse Çizelge 2.1' den faydalanılabilir. Çizelgede de özetlendiği üzere cam seramikler füze başlığı, radar kubbesi, elektronik yalıtım ve optik kodlama gibi ileri teknolojik uygulamalarda kullanılabildiği gibi dişçilik ve vücut protezleri ile mutfak gereçleri gibi çok basit malzemelerde de kullanılabilir.

Çizelge 2.1. Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları (Günay ve Yılmaz, 2010: 139)

Sistem (katalist)	Ana Kristal Faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$)	β -kuvars, β -spodümen, β -ökriptit	Düşük ısıl genleşme, yüksek sıcaklık direnci, transperanlık	Mutfak eşyaları, teleskop aynaları, fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler, kimyasal dirençli	Elektronik yalıtım, optik kodlama, manyetik kayıt kafası, elektrik
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$)	Kordierit	Radar geçirgen, düşük genleşme, yüksek mukavemet	Füze başlığı, radar kubbesi, izolator
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji, mikroelektronik devreler, kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek mukavemet, termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit mika	Tornalanabilir, dielektrik özellik	Elektroteknoloji, izolator, hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dişçilik, vücut protezleri
BSCCO	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ +y	Yumuşak, Diamanyetizma, Kritik sıcaklığın altında yüksek elektriksel iletkenlik	Tel ve şerit yapımı, Magnet, İnce ve kalın film

2.9. Bi-Sr-Ca-Cu-O Cam Seramik Sistem

Cam seramik yöntemi kullanılarak BSCCO (Bi-Sr-Ca-Cu-O) sistemi üzerine ilk çalışma Komatsu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Komatsu, Sato, Imai ve Yamashita, 1988). BSCCO sistemi cam malzeme üretmeye uygun bir sistemdir. Fakat BSCCO sistemi

kullanarak cam seramik malzeme üretirken kullanılan bileşiklerin başlangıç karışımlarına, hazırlama metotlarına, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme süresine bağlı olduğu bilinmelidir. BSCCO sisteminden cam seramik üretmede kullanılan en yaygın teknik başlangıç tozları olan Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO tozlarını karıştırmaktır. Bu teknik kullanılarak hazırlanan karışım alümina veya platin bir potaya konur ve erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa (1200-1400°C) getirilerek eritilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta kullanılan potanın çıkılan sıcaklıkta eriyip karışıma kontamine olmamasıdır. Eriyik elde edildikten sonra farklı metotlar kullanılarak soğutulabilir. Bu metotlar a) soğuk iki metal levha arasında soğutma ki bu en yaygın kullanılan metottur b) soğuk kalıba dökme c) bir ya da birden fazla silindir içinde soğutma (Nilsson A., Gruner W., Acker J., Wetzig K., 2008). Soğutma işleminden sonra kalınlığı 0,5-3 mm arasında değişen camlar elde edilir. Hızlı soğutma sırasında eriyik içerisindeki atomların en düşük enerjili seviyeye geçmesi için gereken süre oluşmadığından kararlı bir yapı ortaya çıkmaz. Bu durumda numune kristal yapıda değilde amorf yapıda olur.

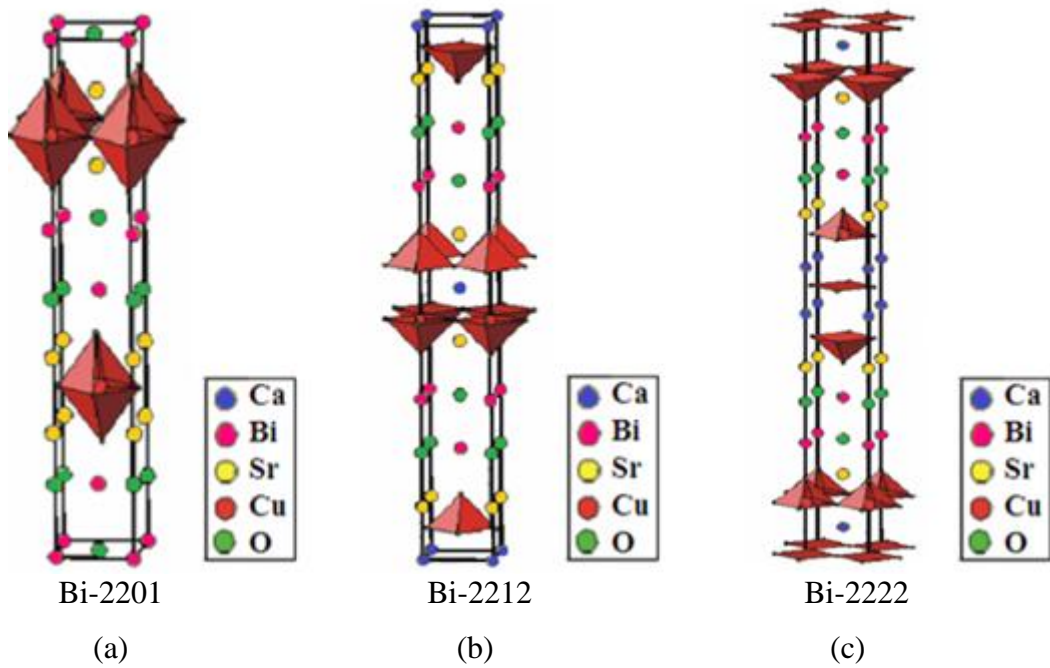
BSCCO cam seramik sistemi uygun şartlarda ısı işleme tabi tutulduğunda yüksek sıcaklık süperiletkenine dönüşebilen bir sistemdir (Komatsu, 1989). Bu özelliği BSCCO sistemini itriyum tabanlı, magnezyum tabanlı, rutenyum tabanlı ve talyum tabanlı süperiletken sistemlerden ayırır. Çünkü cam seramik yöntemi kullanılarak üretilebilen tek süperiletken sistemidir. BSCCO yapısının cam seramik yöntemiyle üretilebilmesinin sebebi Bi atomunun cam yapıcı oksit olmasından kaynaklanmaktadır (Rawson, 1967).

2.10. Bi-Sr-Ca-Cu-O Cam Seramik Sisteminin Kristal Yapısı

Bernodz ve Müller tarafından 1986 yılında seramik tabanlı süperiletken keşfedildikten sonra bu konuda çalışmalar ivme kazanmıştır (J. G. Bednorz ve K. A. Müller, 1986). Bizmut içeren ilk süperiletken yapı 1987 yılında Mitchell ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Cu-O sisteminin keşfi ile başlamıştır (Michel, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslands, F., Provost, J., Ravenau, B., 1987). Bu keşiften sonra Maeda ve arkadaşları Bi-Sr-Cu-O yapısına Ca katarak Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemini elde etmişlerdir (Maeda ve Taraka, 1988). Bu yapı genel olarak ortorombik veya tetragonal yapıdadır.

BSCCO sisteminin genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ şeklindedir. Genel formüldeki n değeri yapıda bulunan Cu-O tabakalarının sayısını verir. n=1 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Ginley, D.

S., Morosin, B., Baughman, R. J., Venturini, E. L., Schirber, J. E., and Kwak, J. F., 1988), n=2 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., LePage, Y., Stoffel, N. and Giroud, M., 1988) ve n=3 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (Morosin, B., Ginley, D. S., Hlava, P. F., Carr, M.J., Baughman, R. J., Schirber, J. E., Venturini, E. L., and Kwak, J. F., 1988) şeklindedir. n=1,2,3 için elde edilen bileşikler Bi, Sr, Ca ve Cu elementlerinin alt indisleri kullanılarak kısaca sırasıyla 2201, 2212 ve 2223 olarak adlandırılırlar. Şekil 2.4' te fazların kristal yapıları, Çizelge 2.2' de bu fazların örgü parametreleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 yapısı b) n=2 yapısı c) n=3 yapısı

2.10.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (n=1) yapısı

Kısaca 2201 fazı olarak adlandırılan yapıdır. Bu faz Bi-Sr-Cu-O den oluşur, Ca atomu yoktur ve tetragonal veya ortorombik yapıdadır. 6 tane oksijen atomunun arasında bakır atomları bulunur ve bakır atomları ile oksijen atomları kare piramidal bir yapı oluştururlar. Sr-O tabakaları bu yapının alt ve üst kısımlarında bulunurlar. Yalnızca Cu-O kare piramidal yapının üst kısmını düşünecek olursak, ilk Bi-O tabakası olan BiO_3 , Sr-O₂ tabakasından 2,9 Å, ikinci Bi-O tabakası olan BiO_2 ise 2,0 Å uzaklıktadır. Bu uzaklıklar, benzer olarak alt Bi-O tabakaları için de geçerlidir. n=1 fazının, $a \approx b = 5,4$ Å ve $c = 24,4$ Å birim hücre boyutlarına sahip hacim merkezli tetragonal ya da $a \approx b = 3,9$ Å ve $c = 24,4$ Å birim hücre boyutlarına sahip ortorombik simetridedir (Tarascon ve Page, 1988). X-ışını

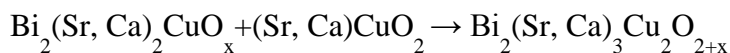
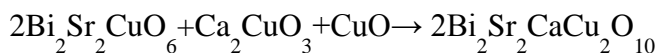
deseninde karakteristik pikler yaklaşık olarak $2\theta = 7,20^\circ$ ve $2\theta = 21,90^\circ$ değerindedir (Torardi, C. C., Subramanian, M. A., Calabrese, J. C., Gopalakrishnan, J., McCarron, E. M., Morrissey, K. J., Askew, T. R., Flippen, R. B., Chowdhry, U., Sleight, A. W., 1988).

BSCCO camlarda kristalleşme çalışmaları diğer elementler ile yapıldığı gibi Pb katkılı ve Pb katkısız olmak üzere iki şekilde de yapılmıştır. Pb katkısız sistemle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık 2223 fazının Pb katkılı olarak oluşturulması daha kolay olduğu için Pb karışımli malzemelerle ilgili çalışmalara daha çok çaba harcanmıştır. Pb katkılı ve Pb katkısız BSCCO sisteminin her ikisinde de kristalleşme esnasında ilk olarak 2201 fazı oluşmaktadır. 2201 fazıyla ilgili detaylı bir çalışma, XRD, DTA ve TEM kullanılarak Kim ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Kim, 1992). Düşük sıcaklıkta kristalleşme 2201 fazını geniş bir bileşen alanına dağıtmaktadır. Kim ve arkadaşları hızlı soğutmaya tabi tutulan erimiş camda hızlı soğutma sırasında çekirdek yapıda 2201 yapısına rastlamışlardır. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong-Ng, 1992) kristalleşme ile beraber oluşan termal olayları DSC kullanarak araştırmışlardır. Yapılan araştırma sonucunda 430°C ' de 2201 fazının oluşmaya başladığını ve yaklaşık olarak 730°C ' ye kadar devam ettiğini gözlemlemişlerdir.

2.10.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ($n=2$) yapısı

Bu fazda iki tane Cu-O, Sr-O, Bi-O tabakası ve bir tane de Ca tabakası yer alır. 2212 yapısında Bi-O tabakaları arasında Sr-O tabakaları ve ortada Cu-O tabakası bulunur. Ca elementi ise Cu-O tabakasının merkezindedir. Bu faz için hücre ortorombik ve tetragonal olmak üzere iki tür simetri gösterebilmektedir. Ortorombik yapıda $a \approx b = 5,40 \text{ \AA}$, $c = 30,80 \text{ \AA}$ 'dır. Tetragonal yapıda ise $a = b = 5,39 \text{ \AA}$, ve $c = 30,6 \text{ \AA}$ 'dır (Yakıncı, 1992). X-ışını deseninde karakteristik pikler yaklaşık olarak $2\theta = 5,7; 23,2; 27,5$ derecelindedir.

2212 fazının, 2201 ve 2223 fazlarının oluşum sıcaklıklarının arasındaki bir sıcaklık değerinde oluştuğuyla ilgili genel bir görüş vardır. Pb katkısız ve Pb katkılı iki durum için 2212 fazının oluşma mekanizmasını şu şekilde gösterilebilir:



Sıcaklığın 600 °C' nin üstüne çıkmasıyla reaksiyon ilerlemektedir ve reaksiyonun ana ürünü olarak 2212 fazı oluşmaktadır.

2.10.3. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} (n=3) yapısı

Bi-2223 yapısı tetragonal yapıdadır. Bi-2223 yapısında iki tane Sr-O, Bi-O, Ca tabakası ve üç tanede Cu-O tabakası bulunur. Bi-O tabakaları arasında sırasıyla Sr-O, Cu-O, Ca tabakaları ve ortada tekrar Cu-O tabakası vardır. 2223 yapısının örgü parametreleri a=b=5,4 Å ve c=37,1 Å'dır (Arslan, 2013). X-ışını deseninde karakteristik pikler yaklaşık olarak 2θ= 4,70°; 23,90°; 28,80°; 33,80° dir.

2223 fazının oluşumu farklı şekillerde yapılabilmektedir. Bu oluşum, başlangıç kompozisyonuna, ısıl işlem uygulama şartlarına ve oluşan ara fazlara dayanan, farklı sıralamalar ile sentezlenebilmesi mümkün olduğu için tüm durumlara uyan tek bir oluşum sırası olmayabilir. Wong-Ng ve arkadaşlarına göre (Wong, 1992), 400 °C' de Ca, CuO ve 2201 kristalleşme başlar, 550 °C' de Ca₂PO₄ ve CuO oluşur, 730 °C' de 2201+CaO+CuO ile beraber 2212 fazı az miktarda oluşur ve 840 °C' de büyük miktarda 2223 fazı oluşumu gerçekleşir.

Çizelge 2.2. BSCCO cam seramiklerin kristal yapıları ve örgü parametreleri değerleri

Yapı	Faz	n sayısı	Kristal yapı	Örgü parametreleri		
				a(Å)	b(Å)	c(Å)
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	Bi-2201	1	Ortorombik	3,90	3,90	24,40
			Tetragonal	5,40	5,40	24,40
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Bi-2212	2	Ortorombik	5,40	5,40	30,80
			Tetragonal	5,39	5,39	30,60
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	Bi-2223	3	Tetragonal	5,40	5,40	37,10

2.11. BSCCO Cam Sisteminin Termal ve Mekanik Özellikleri

BSCCO cam sistemiyle alakalı çalışmalar değişik çalışma grupları tarafından yıllardır yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda BSCCO sistemine değişik katkılar yapılarak sisteminin termal, mekanik, elektriksel ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Termal özellikler araştırılırken numunelerin Avrami parametrelerine bakarak kristalleşme boyutları hakkında yorum yapılmıştır. Yine termal ölçüm yöntemleri kullanılarak elde edilen grafiklerden faydalanarak numunelerin kristalleşme aktivasyon enerjileri

hesaplanmış ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. BSCCO cam sisteminin mekanik özellikleri araştırılırken genellikle sertlik analizlerinden faydalanılmıştır. BSCCO sistemi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde ortaya çıkan sonuçlar şu şekildedir:

BSCCO sistemine yapılan çeşitli katkılar sonucunda termal analiz sırasında tercih edilen ısıtma hızlarına bağlı olmakla beraber genellikle camsı geçiş sıcaklıkları 430 °C-749 °C arasında, kristalleşme pikinin en üst noktasının sıcaklığı 468 °C-766 °C arasında değişmektedir. Avrami denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda BSCCO sisteminin katkılama ve yerdeğiştirmelere bağlı olarak üç boyutta da büyüme gösterdiği görülmüştür. Ayrıca değişik yaklaşımlar kullanılarak BSCCO sistemine farklı katkılarının kristalleşme aktivasyon enerjisini nasıl etkilediği ile alakalı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Yakıncı ve arkadaşları (Yakıncı, Aksoy ve Ceylan, 1996) BSCCO sistemine vanadyum katkısının sistemin kristalleşme aktivasyon enerjisini yükselttiğini, Özhanlı ve arkadaşları (Özhanlı, Yakıncı, Balcı ve Aksan, 2002) Cd oranını artırılıp Ca oranının azaltılmasının aktivasyon enerjisini azalttığını, yine Aksan ve arkadaşları (Aksan, Yakıncı ve Kadowaki, 2009) Bi oranının azaltılıp Ru oranının artırılmasının aktivasyon enerjisini azalttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca Aksan ve arkadaşları (Aksan, Yakıncı ve Balcı, 2000) yaptıkları diğer araştırmalarda Er ve Ga yerdeğiştirmesinin BSCCO sisteminin camsı özelliğini geliştirdiğini gözlemlemişlerdir.

BSCCO sisteminin mekanik özellikleri de çeşitli çalışma grupları tarafından araştırılmıştır. Öztürk ve arkadaşları (Ozturk, Asikuzun, Erdem, Yildirim, Yildiz ve Terzioğlu, 2011) tarafından yapılan araştırmada BSCCO sistemine Pr katkısının mekaniksel özellikler üzerine etkisi sertlik analizi yapılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Pr katkısının mikrosertlik değerini azalttığını tespit etmişlerdir. 2000 yılında Khalil (Khalil, 2000) tarafından yapılan araştırmada BSCCO sistemine Pb katkısının sistemin mekanik özelliklerini nasıl etkilediği Vickers sertlik analiz metodu kullanılarak ve elastik modülü ile gerilme değerlerine bakılarak araştırılmıştır. Çalışma sonucunda Pb katkısının belli bir katkılama oranına kadar hem sertlik değerini hem de elastik modülü ve gerilme değerlerini arttırdığı ancak katkılama oranının belli bir değerden sonra artışının bu değerleri azalttığını rapor etmiştir. Başka bir çalışmada BSCCO sistemine PbSe katkısının mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Cavdar ve arkadaşları (Cavdar, Deniz, Koralay, Ozturk,

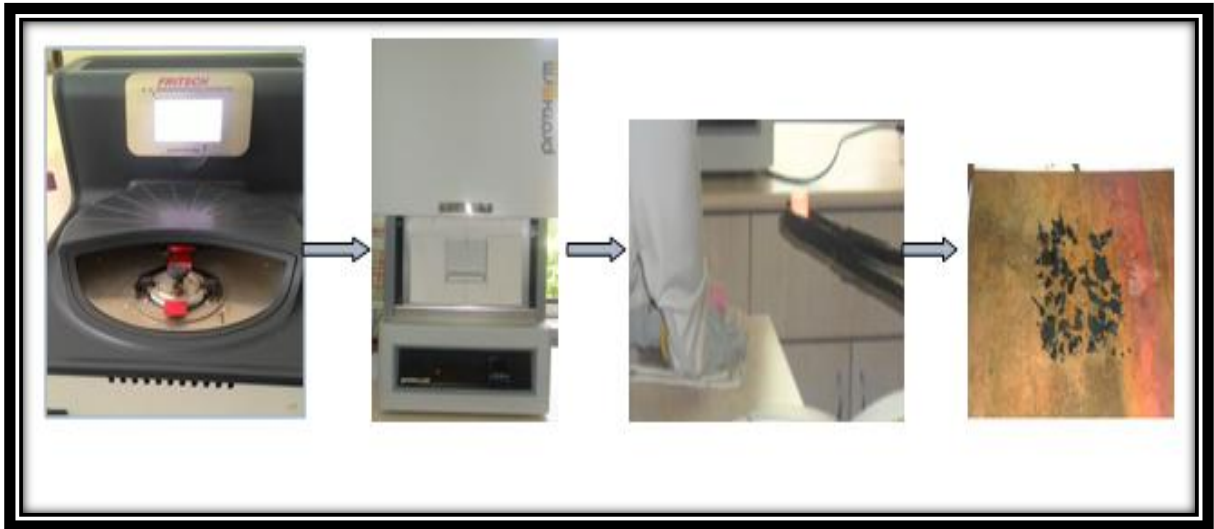
Erdem, Gunen, 2012) tarafından yapılan araştırmada PbSe katkısının BSCCO sisteminin mikrosertlik değerini arttırdığı tespit edilmiştir.

3. YÖNTEM

3.1. Numune Hazırlama

Bu çalışmada numune hazırlamada cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Cam seramik yöntemi hem kolay uygulanabilen hem de camsı geçiş ile kristalleşme aşamaları hakkında ayrıntılı bilgi elde edilebilen kullanışlı bir metottur.

BSCCO sistemine PbO ve Se katkılanmış numuneler hazırlamak için % 99,9 saflıkta Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO ve Se kullanıldı. Bu bileşikler ve element uygun stokiyometrik oranlarda biraraya getirildi. Elde edilen bu karışımın daha homojen olması için Fritsch marka karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırıldı. Karışım tamamlandıktan sonra elde edilen homojen toz numune yüksek sıcaklık fırınında ısıtma hızı yaklaşık olarak $17,8 \text{ }^\circ\text{Cdk}^{-1}$ olarak oda sıcaklığından $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ye, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ den de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ye 10 dk da çıkartıldıktan sonra bu sıcaklıkta 90 dk bekletildi. Eriyik haline gelen malzeme daha önceden soğutulmuş bakır plakalar arasına dökülüp preslenerek hızlı soğutma işlemi uygulandı. Hızlı soğutma işleminden sonra yaklaşık olarak 0,5-0,8 mm kalınlığında siyah renkli cam malzemeler elde edildi.



Resim 3.1. Cam seramik yöntemi ile cam üretiminin aşamaları

Numunelerin adlandırılması Çizelge 3.1' de gösterildiği gibi yapıldı.

Çizelge 3.1. Numunelerin adlandırılması

Numune	Katkı Oranları
PS0	Katkılama yapılmamış cam numune
PS01	BSCCO sistemine % 0,1 oranında PbO ve Se katkılanmış cam numune
PS03	BSCCO sistemine % 0,3 oranında PbO ve Se katkılanmış cam numune
PS05	BSCCO sistemine % 0,5 oranında PbO ve Se katkılanmış cam numune

3.2. X-Işını Kırınım Analizi

Malzemelerin atomik düzen yapılarını incelemek yüksek çözünürlükteki elektron mikroskopuyla da mümkündür. Fakat malzemenin yapısını belirlemek ve birim kristal yapı özelliklerini tayin etmek için x-ışını kırınımını kullanmak gerekir. X-ışını ölçümlerinden sonra kırınım desenleri elde edilir. Bu kırınım desenlerinden faydalanarak ölçümü yapılan malzemenin örgü parametreleri, kristal yapısı ve Miller indisleri hakkında bilgi edilebilir.

X-ışını kırınımı cam malzemelerin kristal yapılarının incelenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir metottür. Çünkü kristaller X-ışını ölçümlerinden sonra keskin ve sivri pikler verirken cam malzemeler daha geniş pikler verirler. Cam malzemeler, en belirgin pikini genellikle $2\theta \approx 30^\circ$ civarında verirler. Bu tez çalışmasında Bruker marka D8 Advanced model toz XRD kullanıldı. Ölçümler $10-70^\circ$ arasında yapıldı.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskopi

Taramalı Elektron Mikroskopi yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilecek elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz eden bir karakterizasyon cihazıdır. Bu çalışmada Jeol JEM 6060 LV marka taramalı elektron mikroskopi kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopi kullanılarak BSCCO cam seramik numunelerin camsı yapıları kolaylıkla gözlemlenebilir.

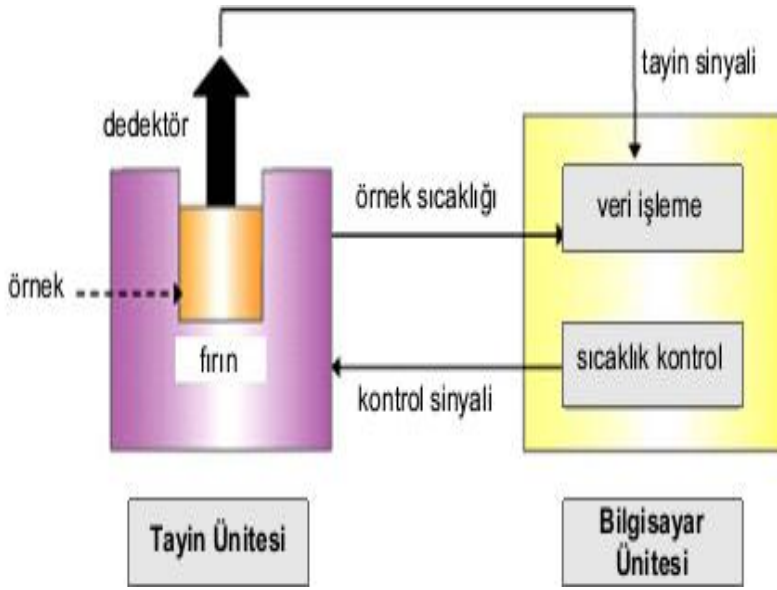
3.4. Termal Analiz

Bir malzemenin sıcaklık etkisiyle fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin bir referans malzemeye kıyasla ölçülmesi tekniğidir. Numunenin ısı kapasitesinde değişime sebep olan faz değişimi ya da kristallenme gibi bir olay gerçekleştiği zaman endotermik veya ekzotermik pikler görölmektedir. Bu piklerin altında kalan alan reaksiyonun entalpi değişimini temsil etmektedir. Termal analiz ölçümlerinde EXSTAR SII TG/DTA 7300 marka cihaz kullanılmıştır. Termal analiz yöntemleri izotermal ve izotermal olmayan olmak üzere ikiye ayrılır.

İzotermal yöntem: Sabit sıcaklıkta tutulan numune ve referans malzemenin zamana bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini temel alır. Numune ile referans hızlı bir ön ısıtma ile istenilen sıcaklığa çıkarılır, ısı değişimi bitene kadar yani reaksiyonlar son bulana kadar ki ısı değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak çizdirilir.

İzotermal olmayan yöntem: Eğit 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 ve ısı değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizdirilir.

Termal analiz yöntemleri malzemenin içine veya dışına doğru ısıl enerji akımı sonucunda malzemede meydana gelen değişimleri belirler. Sıfır K sıcaklığında atomlar hareketsiz halde iken sıcaklığın artışıyla kazandıkları enerji sayesinde atomlar hareketlenirler. Bu hareketlilik sonucunda numunede faz dönüşümleri, camsı geçiş, erime, süblimleşme ve termal bozunum gibi değişiklikler meydana gelir. Termal analiz yöntemleri arasında diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) en sık kullanılanlarıdır.

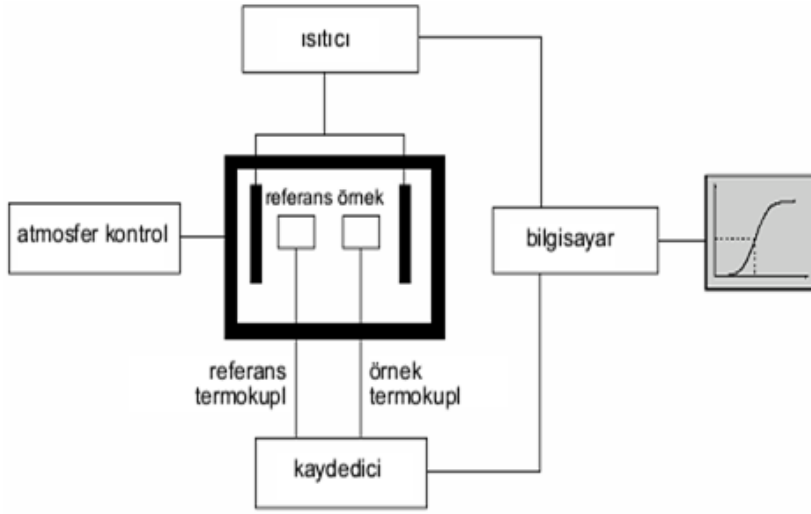


Resim 3.2. Termal analiz cihazı (DTA) blok diyagramı

Bu tez kapsamında DTA yöntemi kullanılarak BSCCO cam seramik malzemesine PbO ile beraber Se katkısı yapılmış malzemelerin farklı ısıtma hızlarında ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen grafikler yardımıyla camsı geçiş sıcaklıkları, camsı geçiş aktivasyon enerjisi, kristallenme aktivasyon enerjisi gibi değerler hesaplanmıştır.

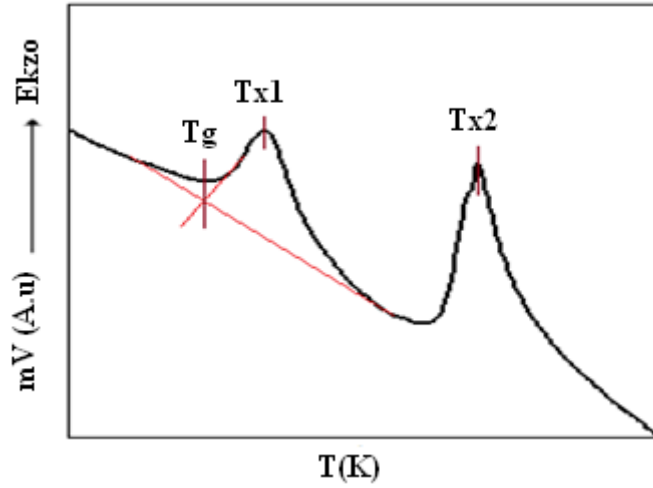
Maddenin fiziksel halinde değişim meydana geldiğinde veya kimyasal reaksiyona girdiğinde sistem ısı alır (endotermik) ya da ısı verir (ekzotermik). Endotermik reaksiyonlar erime, buharlaşma, süblimleşme ve dehidratasyon endotermik reaksiyonlar ise kristalleşme, adsorpsiyon ve oksidasyon olarak söylenebilir.

DTA ölçümleri sonucunda ölçülen numunenin cinsine bağlı olarak endotermik ve ekzotermik piklerin yer aldığı grafikler elde edilir. Elde edilen grafiklerdeki endotermik pikten faydalanarak erime sıcaklığı, ekzotermik piklerden yararlanarak ise kristallenme geçiş sıcaklığı tespit edilebilir. Bu değerler kullanılarak aktivasyon enerjileri ve termal kararlılık parametreleri hesaplanabilir.



Resim 3.3. Termal analiz cihazı şematik gösterimi

Diferansiyel termal analiz ölçümünü şu şekilde açıklayabiliriz. Temel olarak bir tane numunenin konacağı kap bir tanede referans maddenin konacağı kaptan oluşan termal bir sistemdir. Kaplar ölçümü alınacak numune için çıkılacak sıcaklığa bağlı olarak alüminyum, platin ve alümina olabilir. Ölçümün doğru sonuçlar vermesi için kapların her bakımdan aynı özelliklere sahip olması gerekir. Ölçüm yapılacak numune toz veya yığın olabilir. Çalışılacak sıcaklık 500 °C civarında veya altında ise alüminyum kaplar, 500 °C nin üzerinde ise platin veya alümina kaplar kullanılmalıdır. Ölçümler kullanılan cihazın özelliklerine bağlı olarak 5-50 °C arasındaki ısıtma hızlarında yani birim zamanda verilen ısı miktarlarında yapılabilir. Analizler yapılırken argon veya azot gibi inert gazlar sisteme verilir. Bunun sebebi analiz sırasında oksitlenme meydana gelmesi ihtimaline karşı oksit ortamını uzaklaştırmaktır. Ölçüm yapılacağı zaman kaplardan birine referans bir malzeme diğerine de termal özelliklerine bakılmak istenen numune konur. Kullanılan her iki kapta termocuflere tutturulmuş ve her ikiside elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır. Kullanılan sistemin özelliği gereği hem ölçümü yapılacak numune hem de referans olarak kullanılan numune aynı anda ısıtılır. Numune ve referans madde farklı malzemeler olduğundan aralarında bir sıcaklık farkı ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu sıcaklık farkı elektromotor kuvvette değişim meydana getirir. Analiz ile birlikte artan sıcaklığa karşı ısı akışındaki değişimi gösteren bir grafik elde edilir. Bu grafiklerden faydalanarak termal parametreler belirlenip termal ölçümler yapılır. Şekil 3.1' de cam bir numunenin DTA eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Cam numunelerden elde edilen genel DTA eğrisi

Cam numunelerin DTA ölçümleri alındığında elde edilen grafiğin genellikle düz bir çizgi olan taban çizgisinden (base line) saptığı yer veya böyle bir yer belirlenemiyorsa ikinci bir yol olarak taban çizgisiyle ilk kristallenme pikinin ortak noktası belirlenerek camsı geçiş sıcaklığı tespit edilebilir. Camsı geçiş sıcaklığından sonra görülen ilk ekzotermik pikte kristallenme sıcaklığı olarak belirlenir. Belirlenen camsı geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanabilir.

Bu tez kapsamında DTA yöntemi kullanılarak:

- Avrami parametresi
 - Ozawa eşitliği kullanılarak
- Camsı geçiş sıcaklığı
- Kristallenme ve camsı geçiş aktivasyon enerjileri
 - Kissenger eşitliği kullanılarak
 - Takhor eşitliği kullanılarak
 - Augis-Bennett eşitliği kullanılarak
- Termal kararlılık değerleri
 - Mahadevan eşitliği kullanılarak
 - Saad ve Poulain eşitliği kullanılarak
- Kırılganlık indisi

hesaplamaları yapılmıştır.

Avrami parametresi: Avrami parametresi (n) DTA veya başka ölçüm yöntemlerinden biri kullanılarak elde edilen grafiklerin kristallenme pikinden faydalanarak hesaplanabilir. Avrami parametresi cam numunelerde kristal büyümesi hakkında önemli bilgiler verir. Avrami parametresinin aldığı değerlere göre malzemelerin kristallenme mekanizması şu şekildedir;

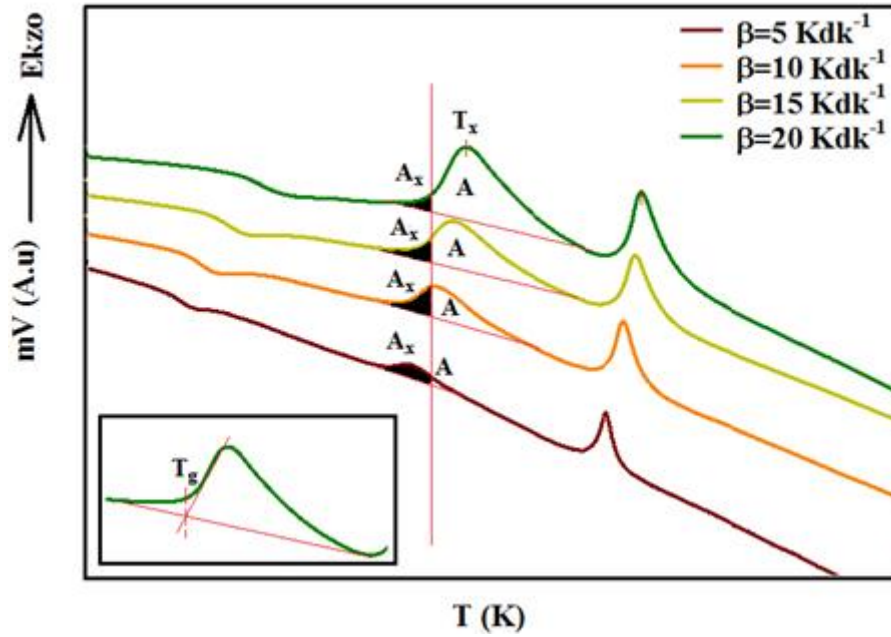
Yüzeyden iç kısımlara doğru,

$n = 1$; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta,
 $n = 2$; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta,
 $n = 3$; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta,
 $n = 4$; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta,
büyümeye karşılık gelir (Xie ve Gao, 1998).

n değerinin belirlenmesinde Ozawa Eşitliği (Ozawa, 1970) aşağıdaki gibidir:

$$n = - \frac{d[\ln(-\ln(1-\phi))]}{d(\ln \beta)} \quad (3.1)$$

Burada ϕ değeri dönüşüm oranı olarak adlandırılır ve seçilen herhangi bir sıcaklık ile kristallenme pikinin başlangıç noktası arasında kalan alanın (A_x) değerinin kristallenme pikinin altında kalan tüm alana (A) oranından bulunur. Buradaki seçilen sıcaklık değeri keyfidir. β değeri ise ısıtma hızıdır. Ozawa eşitliğinde $\ln(-\ln(1-\phi))$ 'e karşılık $\ln\beta$ grafiğinin eğimi Avrami parametresi (n) değerini verir (Xie ve Gao, 1998).



Şekil 3.2. DTA eğrilerinden belirlenen T_g , A_x , A ve T_x değerlerin gösterimi

Aktivasyon enerjisi:

Bu çalışmada cam formun kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kristallenme için gerekli aktivasyon enerjisi, numunenin camsı formdan kristal yapıya geçmesi için gerekli enerji miktarını ifade eder. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında Kissinger, Takhor, Augis Bennett eşitlikleri kullanılmıştır.

Kissinger Metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln(\beta/T_x^2)}{d \ln(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3.2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır (Kissinger, 1956). Burada E_a , aktivasyon enerjisi, R , gaz sabiti ($R=8,314 \text{ J/molK}$) ve T_x , kristallenme eğrisinin tepe noktasının sıcaklığıdır.

Kissinger eşitliğinde $\ln(\beta/T_x^2)$ 'e karşılık $1000/T_x$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Takhor Metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3.3)$$

ile hesaplanır (Takhor, 1972). Bu eşitlikte $\ln \beta$ ' nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Augis- Bennett Metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln(\beta/(T_x - T_0))}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3.4)$$

eşitliği ile hesaplanır (Augis ve Bennett, 1978). T_0 mutlak sıcaklıktır. Augis Bennett eşitliğinde $\ln(\beta/(T_x - T_0))$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diferansiyel termal analiz yöntemi kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda elde edilen grafiklerden faydalanılarak numunelerin termal kararlılıkları ve kırılmalıklarında hesaplanabilir.

Termal kararlılık,

$$\Delta T = T_c - T_g \quad (3.5)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Mahadevan, Giridhar ve Singh, 1986). T_c , kristallenme eğrisinin başlangıç noktasının sıcaklığı, T_g , camsı geçiş sıcaklığıdır. Aradaki farka bakılarak termal kararlılık hakkında bilgi edinilebilir.

Termal kararlılığın hesaplanmasında kullanılan diğer bir eşitlik ise,

$$S = \frac{(T_x - T_c)(T_c - T_g)}{T_g} \quad (3.6)$$

dir (Saad ve Poulain, 1987). S , termal kararlılık parametresi T_x , kristallenme eğrisinin tepe noktasının sıcaklığıdır.

Kırılmalık hesabı,

$$F = \frac{E_g}{RT_g \ln \beta} \quad (3.7)$$

eşitliği ile hesaplanır (Dietzel, 1942). Camsı geçiş aktivasyon enerjisi Kissenger metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

Kissenger Metodu ile camsı geçiş aktivasyon enerjisi,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_g^2} \right) = - \left(\frac{E_g}{RT_g} \right) + C \quad (3.8)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır.

3.5. Mikrosertlik Ölçümü

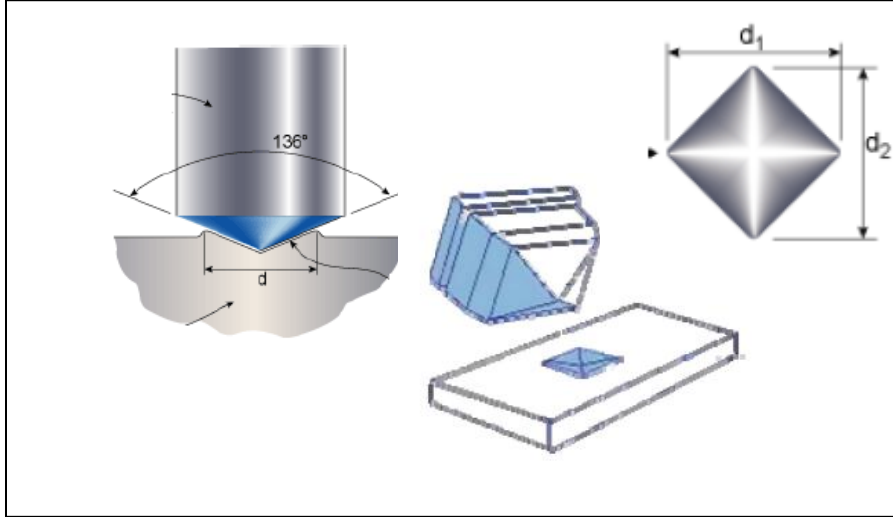
Sertlik, malzeme yüzeyinin plastik veya elastik deformasyona karşı göstermiş olduğu dirençtir. Malzemelerin yapı ve özelliklerinin belirlenmesinde tahribatlı ve tahribatsız incelemeler kullanılır. Sertlik bu incelemeler içinde tahribatlı inceleme içinde yer alır.

Sertlik ölçümünde kullanılan en eski yöntem sertliği araştırılan malzemelerin birbirine sürtülmesi yöntemidir. Bu yöntemde çizen malzeme çizilen malzemedan daha serttir. Bu ölçüm yöntemi daha da geliştirilerek günümüzde çeşitli çaplardaki çelik bilyelerin ve elmas uçların sertliği incelenecek malzemeye batırılmasıyla sertlik ölçümleri yapılmaktadır.

Sertlik hem malzeme karakterizasyonunun yapıldığı laboratuvarlarda hem de endüstride sıkça kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Sertliğin bu şekilde yaygın olarak kullanılmasının sebebi sertlik ölçümlerinin diğer yöntemlere göre daha basit olması ve numuneye daha az zarar vermesidir. Ayrıca sertliğin numunenin diğer mekanik özellikleri ile de paralellik göstermesi sertliğin bir diğer avantajıdır.

Bu çalışmada sertlik ölçümlerinde Vickers ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan Vickers mikrosertlik analizleri bu prensipte çalışan Shimadzu marka HVM-2 model dijital mikrosertlik ölçeriyle oda sıcaklığında yapıldı. Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç, yüzeyleri arasında 136° açı bulunan bir elmas piramittir. Darbelere karşı

daha hassas olduğundan en sert malzemeler bile bu metotla ölçülebilir. Uygulanan yük 10 g ile 1 kg arasında değişmektedir. Bu çalışmada numunelere 0,02 kg ile 0,2 kg arasında yük uygulanmıştır. Uç, numuneye belli bir kuvveti 5-30 saniye kadar uygulayarak, numune üzerinde kare şeklinde iz oluşturur. İzin köşegen boyutları cihaz mikroskobundan okunarak belirlenir.



Resim 3.4. Vickers çentici ve baskı izinin köşegen uzunlukları

Vickers sertlik deneyi ile yüke bağlı olarak oluşan çentiğin köşegen uzunluklarından Vickers sertlik değeri (H_v) aşağıda ki gibidir (Çavdar ve diğerleri, 2012).

$$H_v = 1854,4 \frac{F}{d^2} \quad (3.9)$$

eşitliği ile bulunur. Burada: F ; uygulanan yük d ; çentiğin ortalama köşegen uzunluğudur ve

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.10)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada d_1 ve d_2 köşegen uzunluklarıdır. Ayrıca mikrosertlik ile ilişkili olarak elastik modülü (E), gerilme (Y) ve kırılma dayanımı (K_{Ic}) hesaplanabilir.

$$E = 81.9635 H_v \quad (3.11)$$

$$Y \approx \frac{H_v}{3} \quad (3.12)$$

$$K_{IC} = \sqrt{2Ea} \quad (\alpha, \text{ yüzey enerjisi}) \quad (3.13)$$

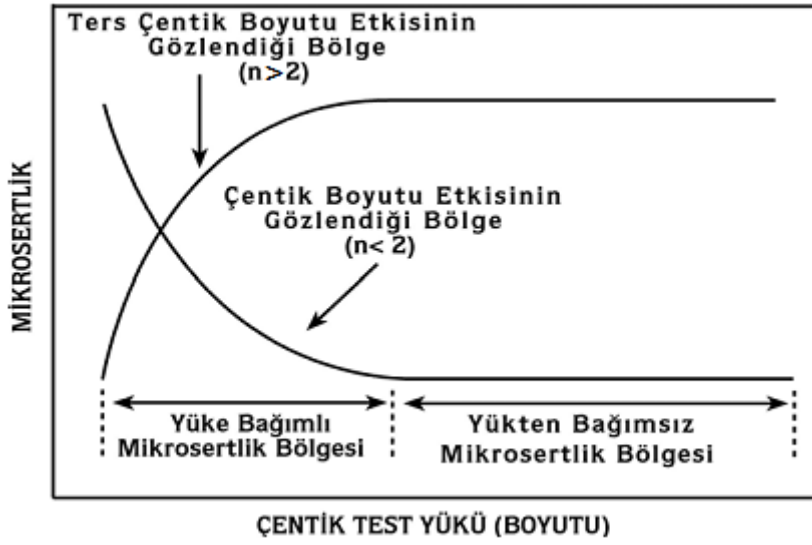
E ; baskı ve deformasyon arasındaki ilişkiyi veren malzemenin elastikiyeti ile ilgili, Y ise yine baskı ile oluşan deformasyona ait esneme ile ilgili bir parametredir. K_{IC} ise cam seramik olarak kullanılacak numunelerin başlıca mekanik özelliklerinden biridir ve yüzey enerjisi ile ilgili bir parametredir. Cam seramik teknolojisinde kullanılacak malzemelerin belirlenmesinde önemli bir rol oynayan parametredir.

3.5.1. Meyer kanununa göre sertlik ölçümü

Meyer kanunu çentme yükü ile batma derinliği arasındaki ilişkiyi açıklayan deneysel bir ifadedir. Meyer kanunu,

$$F = Ad^{n_k} \quad (3.14)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte n_k , Meyer üssüdür ve deneysel verilerle elde edilen eğrilerden elde edilir. A ise malzeme sabitidir. Meyer kanunu kullanılarak malzemenin ISE (indentation size effect) davranışını mı yoksa RISE (reverse indentation size effect) davranışını mı gösterdiğine rahatlıkla bakılabilir. ISE, Çentik test yükünün artması ile mikrosertliğin azalması olarak bilinen çentik boyutu etkisidir. RISE, test yükünün artmasına paralel olarak mikrosertliğin artması olarak bilinen ters çentik boyutu etkisidir. Meyer üssü olan n_k , malzeme davranışının bir ölçüsüdür. Eğer $n_k < 2$ ise numune ISE davranışı eğer $n_k > 2$ ise numune RISE davranışı gösteriyor demektir. $n_k = 2$ ise sertlik uygulanan yükten bağımsızdır denir ve bu durumda Meyer kanunu Kick yasasına dönüşür. Mikrosertlik ile test yükü arasındaki ilişki Şekil 3.3' te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi (Şahin, 2006)

3.5.2. Orantılı numune direnci (PSR) modeline göre sertlik analizi

Orantılı numune direnci modeli ilk defa Bradt ve Li tarafından kullanılmıştır (Li ve Bradt, 1993). Li ve Bradt bu modelin ISE davranışını açıklamada gayet iyi sonuçlar verdiğini ifade etmişlerdir. Bu modele göre sertlik analizi,

$$F = ad + \beta d^2 \quad (3.15)$$

$$\frac{F}{d} = \alpha + \beta d \quad (3.16)$$

eşitlikleri kullanılarak yapılır. α ve β değerleri (F/d) - d grafiğinden hesaplanır. α değerindeki değişim, yüzey yarıklarının enerjisinin dağılmasıyla ilgilidir (Leenders, Mich ve Freyhard, 1997). PSR modelinde yükten bağımsız sertlik değeri (H_{PSR}) ise,

$$H_{PSR} = 1854,4\beta \quad (3.17)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada β ise gerçek sertlik değerini bulmak için kullanılan bir parametredir.

3.5.3. Hays-Kendall yaklaşımına göre sertlik analizi

Hays ve Kendall, numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin (W) olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir (Hays ve Kendall, 1973). Hays-Kendall, uygulanan yük malzemedeki direnci aşamaz ise plastik deformasyon oluşmaz sadece elastik deformasyon oluştuğunu ifade etmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda da bu yaklaşımlarının doğru olduğunu görmüşlerdir.

Hays-Kendall tarafından, deneysel olarak ölçülen izin büyüklüğünün, uygulanan test yükü F yerine etkin yük:

$$F_{etkin} = F - W_{HK} \quad (3.18)$$

eşitliği ile orantılı olduğu aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$F - W_{HK} = A_{1HK}d^2 \quad (3.19)$$

Burada A_{1HK} uygulanan yükten bağımsız bir sabittir. W_{HK} ve A_{1HK} değerleri F - d^2 grafiğinden hesaplanır. Bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri (H_{HK}):

$$H_{HK} = 1854,4 A_{1HK} \quad (3.20)$$

ile hesaplanmaktadır. W_{HK} değerinin pozitif çıkması, uygulanan yük hem plastik hem de elastik deformasyon oluşturmak için yeterlidir (Awad, Abou, Kamal ve Anas, 2011).

3.5.4. Elastik/Plastik deformasyon modeline göre sertlik analizi

Geleneksel çentik testlerinde, çentiğin boyutu, çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Elastik geri kazanım, uç kaldırıldıktan sonra kalan çentik izi etrafında ortaya çıkar. Böylece çentik boyutu belli bir dereceye kadar küçülecektir. Bull ve çalışma arkadaşlarına göre (Bull, Page ve Yoffe, 1989), çentici büyüklüğünün uygulanan yüke bağlılığı,

$$F = A_2(d_p + d_e)^2 \quad (3.21)$$

eşitliği ile verilir. Burada A_2 bir sabittir, d_e ise plastik deformasyon d_p ile ilişkilidir. A_2 ve d_e değerleri $F^{1/2}$ - d_p grafiğinden hesaplanabilir. Bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri (H_{EPD}) ise,

$$H_{EPD} = 1854.4 A_2 \quad (3.22)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır.

3.5.5. Çentik kaynaklı yarıлма modeline göre sertlik analizi

Li and Bradt tarafından geliştirilen bu model *RISE* davranışını açıklamak için ortaya konulmuş bir modeldir (Li ve Bradt, 1996). Bu modele göre, uygulanan test yükü maksimum derinlikte toplam numune direnci tarafından dengelenir. Bu direnç ise dört bileşenden oluşur.

- Ara yüzeylerde ucun veya numunenin kayması
- Elastik deformasyon
- Plastik deformasyon
- Numune yarıkları

Li ve Bradt' e göre, sürtünme ve elastik etkiler normal *ISE* davranışına yol açarken, çentik yarıkları ise numunenin *RISE* davranışı göstermesine neden olur. Li ve Bradt, *PSR* modelinde de elastik ve sürtünme etkilerinin önemini belirtmişlerdir. Bu modelde Vickers elmas uç ile hesaplanan sertlik değeri,

$$H_v = \lambda_1 K_1 \left(\frac{F}{d^2} \right) + K_2 \left(\frac{F^3}{d^3} \right) \quad (3.23)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada d izin çapı, λ_1 , K_1 ve K_2 sabitlerdir. K_2 sabiti uygulanan yüke bağlı iken K_1 çentici geometrisine bağlı bir değerdir.

İdeal bir plastik malzeme için $H_v=K_1(F/d^2)$, $\lambda_1=1$ ve $K_2(F^{5/3}/d^3)=0$ iken mükemmel kırılğan katılar için $H_v=K_2(F^{5/3}/d^3)$ ve $\lambda_1=0'$ dır. "Eş. 3.20" için $d=7h$ alınabilir. Bu eşitlik çentiginin karşılıklı kenarları arasındaki 148° lik açı ile ilgili olup, h , oluşan izin derinliğidir. Eğer incelenen numune kırılğan bir malzeme ise aşağıda belirtildiği gibi eşitliğin sadece ikinci kısmı kullanılır.

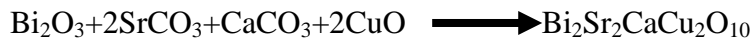
$$H_v = K \left(\frac{F^{5/3}}{d^3} \right)^m \quad (3.24)$$

Bu nedenle "Eş. 3.23" den türetilen "Eş. 3.24" analiz edildiğinde, katkılı numuneler için en uygun sertlik sonuçları hesaplanacaktır.

K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir ve $\ln(H_v)-\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilir. m değeri malzeme davranışını açıklamada kullanılır. $m>0,6$ iken numune normal *ISE* davranışı gösterirken, $m<0,6$ olduğunda ise *RISE* davranışı gösterir (Awad ve diğerleri, 2011; Li ve Bradt, 1996; Sangwal, 2000).

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada BSCCO cam seramik sistemine PbO+Se katkılanması yapılarak daha önce PbSe bileşiği katkılanarak elde edilen sonuçlar ile termal ve mekanik özellikleri açısından karşılaştırıldı. Karşılaştırma için BSCCO sistemine PbSe bileşiği katkılanarak hazırlanan numunelerden faydalanıldı. Daha sonra bu hazırlanan numunelerle karşılaştırılmak üzere BSCCO sistemine PbO ve Se bileşik olarak değil ayrı ayrı katkılanmak suretiyle hazırlandı. Numunelerimiz aşağıdaki hesaplamalar yapılarak toplamda 10 gr olacak şekilde hazırlanmıştır.



$$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 465,957 \text{ gr}$$

$$\text{SrCO}_3 = 147,630 \text{ gr}$$

$$\text{CaCO}_3 = 100,090 \text{ gr}$$

$$\text{CuO} = 79,545 \text{ gr}$$

$$\text{Se} = 94,96 \text{ gr}$$

$$\text{PbO} = 223,189 \text{ gr}$$

10 gr için hesaplama yapıldığında,

$$\left. \begin{array}{l} \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4,560 \text{ gr} \\ \text{SrCO}_3 = 2,890 \text{ gr} \\ \text{CaCO}_3 = 0,980 \text{ gr} \\ \text{CuO} = 1,550 \text{ gr} \end{array} \right\} = 9,9997 \text{ gr}$$

Örneğin PS01 numunesi için hesaplama yapılacak olursa,

302,15 gr	223,189
0,1 gr	x

$$x = 0,0738 \text{ gr PbO}$$

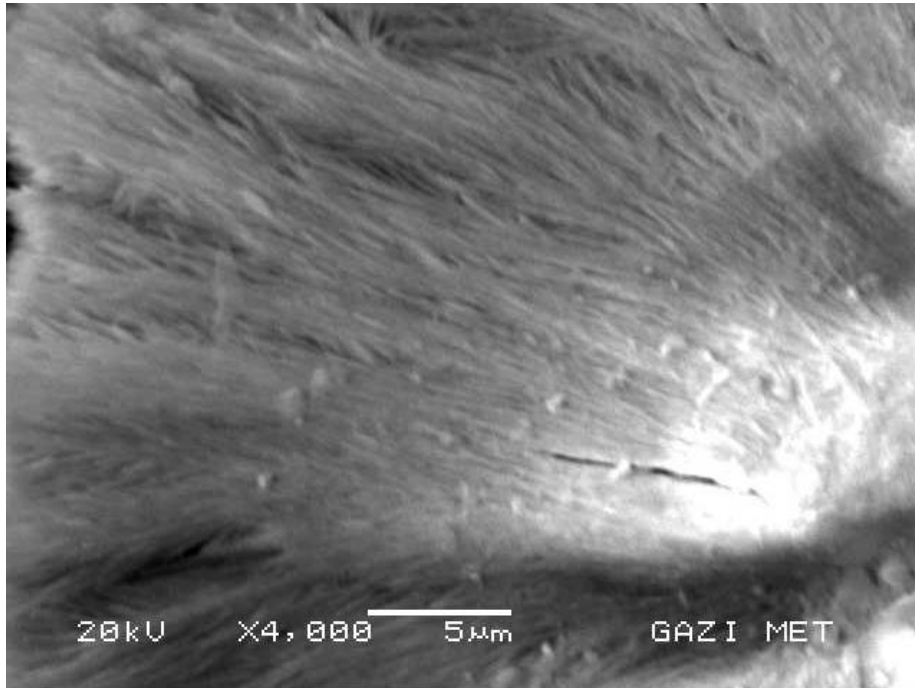
302,15 gr	223,189
0,1 gr	x

$$x = 0,0314 \text{ gr Se}$$

Yukarıda görülen hesaplamalar bütün numuneler için benzer şekilde yapılmıştır.

4.1. SEM Sonuçları

Cam numunelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. SEM ile çekilen fotoğraflarda herhangi bir kristallenmeye rastlanmadı. SEM görüntüsünde herhangi bir kristalin görünmemesi ve siyah bölgelerin gözükmesi örneklerimizin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

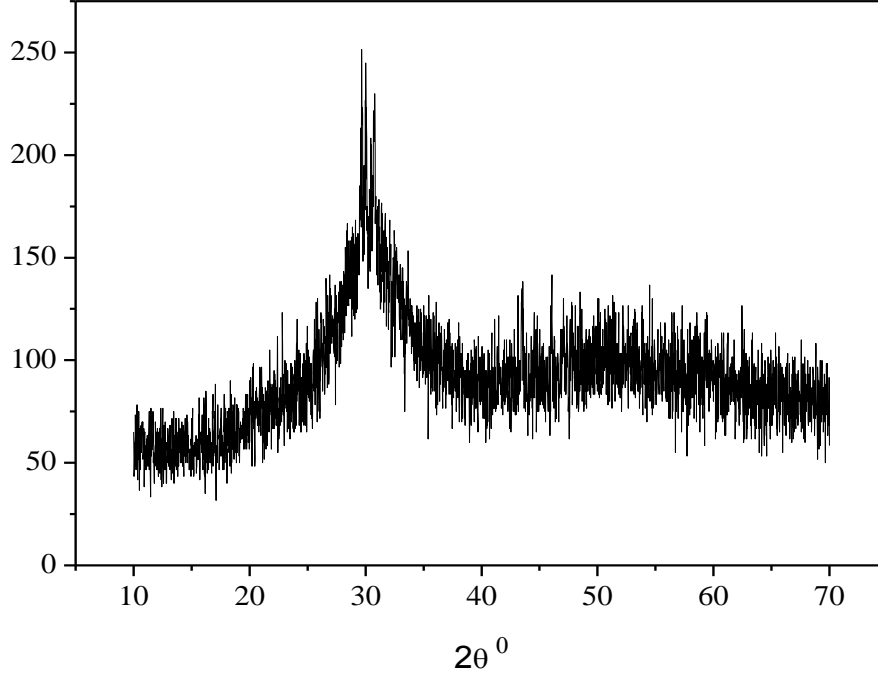


Resim 4.1. PbO+Se katkılı BSCCO cam sisteminin SEM görüntüsü

4.2. XRD Sonuçları

Camların atomik düzen yapısı kristal yapıdaki gibi 10 nm'den büyük olmadığından ve rastgele yerleşmiş düzende olduklarından x-ışınları kırınım deseni incelendiğinde $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir tepe verirler (Koralay, 2007). Bu çalışmada kullanılan PbO+Se katkılı

cam numunesinin ölçümleri 10-70° aralığında CuK α kaynağı kullanılarak X-ışını difraktometresi grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 2 θ =30° açısında en belirgin tepeyi vermiştir.

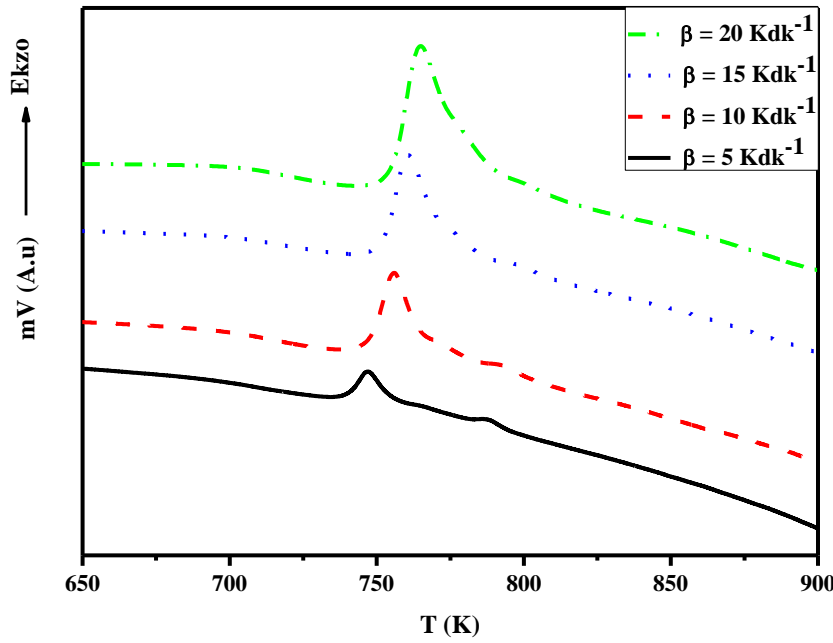


Şekil 4.1. Cam numunelerden elde edilen XRD grafiği

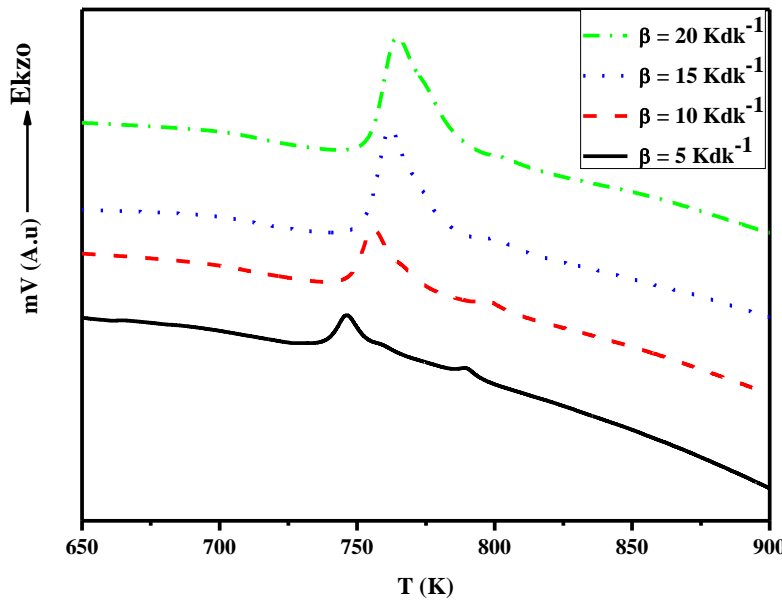
4.3. DTA Sonuçları

Bi₂Sr₂CaCu₂O_x bileşiğine farklı oranlarda katkılanan PbO+Se numuneleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçüm sonuçları kullanılarak termal özellikleri araştırıldı. Farklı ısıtma hızlarında yapılan ölçümlerde artan ısıtma hızıyla beraber kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığının ve camsı forma geçiş sıcaklığının arttığı elde edilen termal analiz grafiklerinde gözlemlenmiştir. Artan ısıtma hızıyla beraber kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığının artmasının sebebi artan ısıtma hızıyla beraber çekirdeklenme olayının gecikmesidir. Isıtma hızı arttığında numune çekirdeklenmeye başlaması gereken sıcaklıkta yeterince kalamamakta ve bunun sonucunda da çekirdeklenme olayı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca artan ısıtma hızıyla beraber kristallenme eğrisinin hem boyunda hem de genişliğinde artma oldu. Şekil 4.2-4.5' te %0, %0,1, %0,3, %0,5 oranlarında PbO+Se katkılanmış Bi₂Sr₂CaCu₂O_x cam numunesinin 5 K dk⁻¹ den 20 Kdk⁻¹'e kadar 4 farklı ısıtma hızında ki DTA eğrileri görülmektedir. Katkılama ile kristallenme

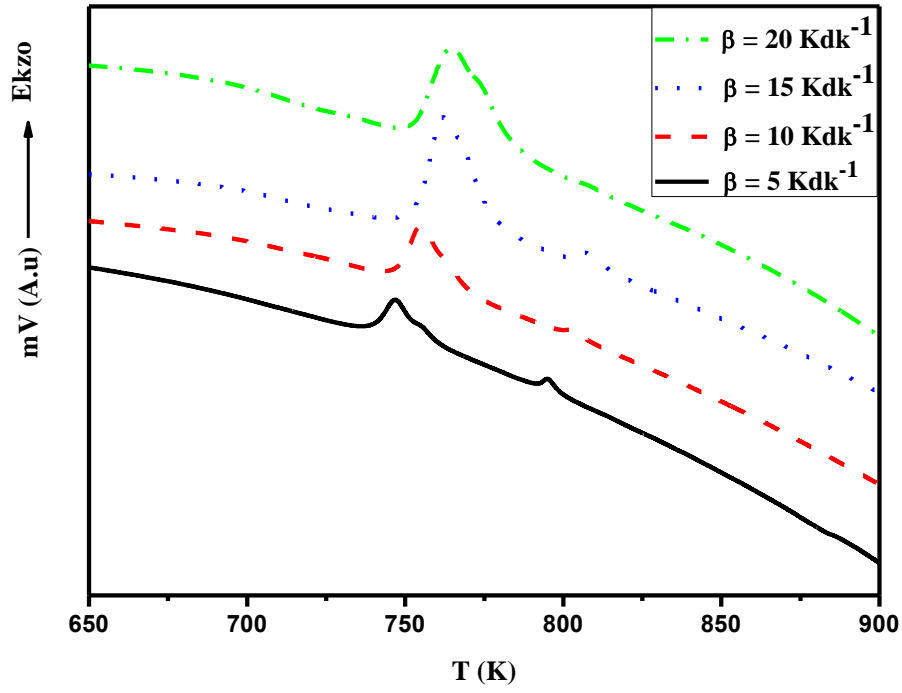
sıcaklığında meydana gelen değişimleri incelemek için her bir katkılama oranının 5 Kdk^{-1} 'de ki DTA eğrileri Şekil 4.6' da gösterilmiştir. Katkılama oranıyla beraber kristallenme sıcaklığında azalma olduğu grafiklerden gözlemlenmiştir. Buradan ulaşılabilecek sonuç $\text{PbO}+\text{Se}$ katkısı kristallenme sıcaklığını azaltan bir etki göstermiştir. Yani katkılamanın artışı kristallenmeye geçişi kolaylaştırmıştır.



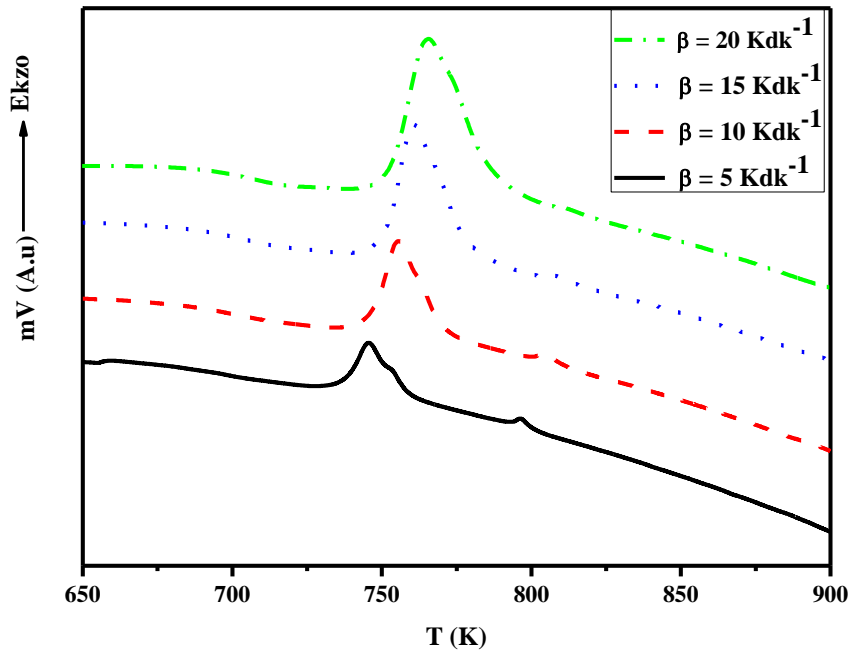
Şekil 4.2. Katkısız numunenin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



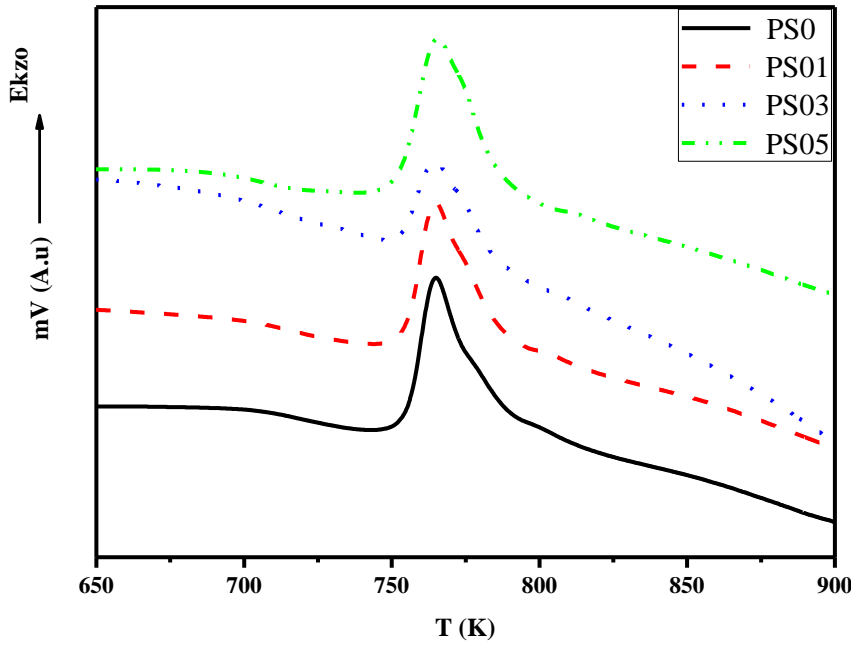
Şekil 4.3. PS01 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.4. PS03 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.5. PS05 numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.6. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numunelerinin 5 K/dk ısıtma hızında ki DTA eğrileri

Grafikler incelendiğinde kristallenme piklerinden sonra ikinci bir ekzotermik pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Ortaya çıkan bu ikinci ekzotermik pikler CaO ve Ca₂CuO₃ safsızlık pikleridir (Balci, 1997). PS0 ve PS01 numunelerinde ortaya çıkan ikinci ekzotermik pikler daha zayıf iken PS03 ve PS05 numunelerinde daha fazladır. Bunun sebebi yapı içerisine giren PbO ve Se katkıları katkılamının artışıyla daha fazla safsızlığa sebep olmuştur. PbO+Se katkılı numunelerde ortaya çıkan safsızlık piklerinin PbSe katkılı numunelerde ortaya çıkan safsızlık piklerine göre daha az belirgin olduğu görülmüştür (Deniz, 2014). Buradan PbSe katkılı numunelerin PbO+Se katkılı numunelere göre daha fazla safsızlığa neden olduğu yani safsızlığı arttırdığı söylenebilir. Bunun sebebi olarak PbO bileşiği ve Se elementinden kaynaklanan etkinin benzeri bir etkinin meydana gelebilmesi için PbSe katkılı numunede öncelikle bu elementlerin birbirinden ayrışması gerekmektedir. Fakat PbO+Se katkılı numunede böyle bir ayrışma sürecine ihtiyaç yoktur. Bu yüzden PbO+Se katkılı numuneler daha az safsızlığa sebep olmuştur.

Hem PbO+Se hem PbSe katkısı için DTA eğrilerinden elde edilen değerler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de gösterilmiştir. Çizelge 4.1' de ki kristallenmeye başlama sıcaklığı (T_c), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığı (T_x) değerleri Çizelge 4.2 ile karşılaştırıldığında bulunan değerlerin birbirleri ile yakın çıktığı

görülmüştür. Bu değerlerin yakın çıkması BSCCO sistemine PbO+Se katkısı ile PbSe katkısının kristallenmeye başlama sıcaklığını, camı geçiş sıcaklığını ve kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığını aynı şekilde etkilediği sonucuna varılmıştır. Çünkü her iki katkılamada Pb ve Se elementlerinden oluşmaktadır. Fakat her ne kadar aynı elementlerden meydana gelmiş olsalarda birinin bileşik diğeri ise Pb ve Se elementlerinin ayrı ayrı yapı içerisine katılmış olmasından dolayı çeşitli farklılıklar meydana gelmiştir. Aslında bu farklılıklarda beklenen sonuçlardır. Hem PbO+Se katkısında hem de PbSe katkısında T_c değerleri 740 K-759 K aralığında, T_g değerleri 733 K-749 K aralığında ve T_x değerleri 746 K-766 K aralığında değerler almıştır.

Çizelge 4.1. %0, %0,1, %0,3, %0,5 oranlarında PbO+Se katkılanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ numuneleri için DTA sonuçları

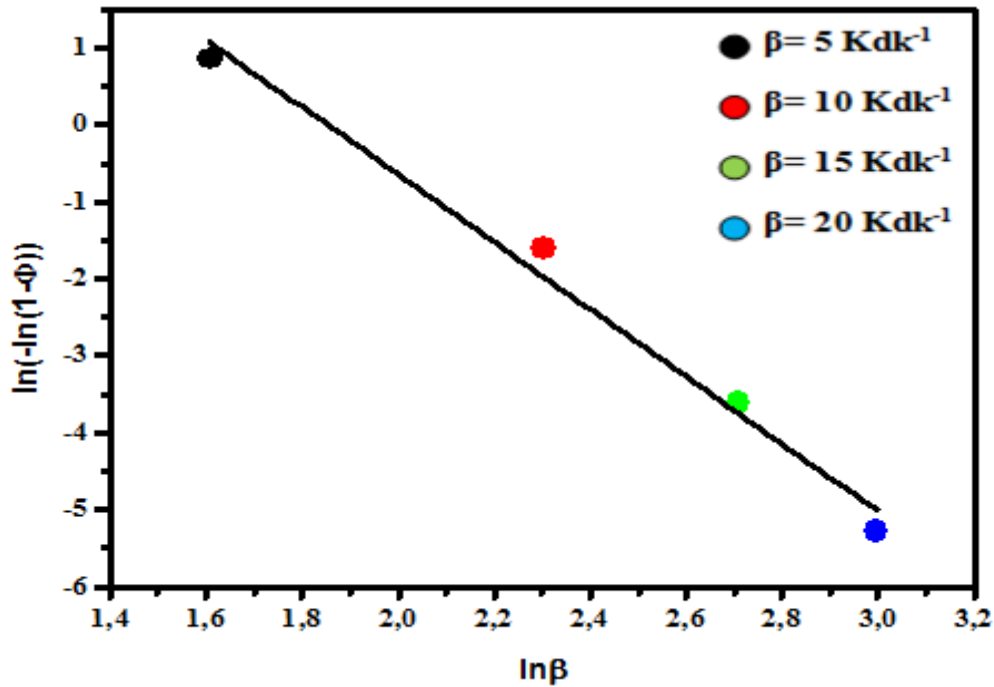
Numune	Isıtma hızı (β) (K/dk)	T_g (K)	T_x (K)	T_c (K)	$\Delta T (T_x - T_g)$ (K)
PS0	5	734,8	746,7	740,7	11,9
	10	742,5	755,1	749,3	12,6
	15	747,8	762,0	755,4	14,2
	20	749,0	765,0	757,4	16,0
PS01	5	733,7	746,7	740,7	13,0
	10	736,4	756,2	749,4	19,8
	15	744,6	762,2	756,2	17,6
	20	745,0	765,0	759,2	20,0
PS03	5	733,5	747,1	740,8	13,6
	10	741,3	755,2	750,2	13,9
	15	744,6	762,6	753,9	18,0
	20	747,3	764,6	757,7	17,3
PS05	5	735,6	745,9	739,4	10,3
	10	738,1	755,5	748,3	17,4
	15	742,5	761,0	753,1	18,5
	20	743,4	766,0	758,2	22,6

Çizelge 4.2. %0,1, %0,3, %0,5 oranlarında PbSe katkılanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ numuneleri için DTA sonuçları (Deniz, 2014)

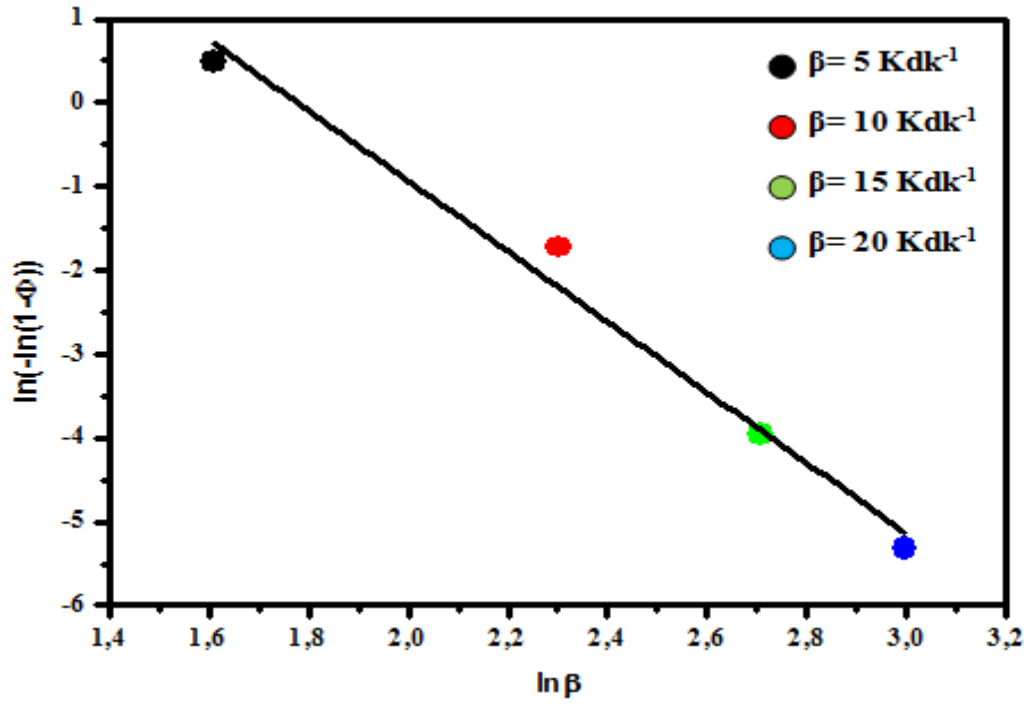
Numune	Isıtma hızı (β) (K/dk)	T_g (K)	T_x (K)	T_c (K)	$\Delta T (T_x - T_g)$ (K)
PbSe01	5	733,8	746,7	740,6	6,8
	10	736,0	755,3	749,2	13,2
	15	744,3	761,9	755,1	10,8
	20	745,0	766,2	759,3	14,3
PbSe03	5	734,3	745,5	740,6	6,3
	10	741,5	755,7	749,4	7,9
	15	744,3	760,8	754,1	9,8
	20	747,5	765,4	757,8	10,3
PbSe05	5	735,5	745,1	739,4	3,9
	10	737,8	754,3	748,1	10,3
	15	742,7	760,7	753,9	11,2
	20	743,8	766,9	758,0	14,2

DTA ölçümleri sonucu elde edilen kristalleşme piklerinden faydalanarak hesaplanan Avrami parametresi, cam numunelerin kristalleşme sürecinde kristal büyümeleri hakkında

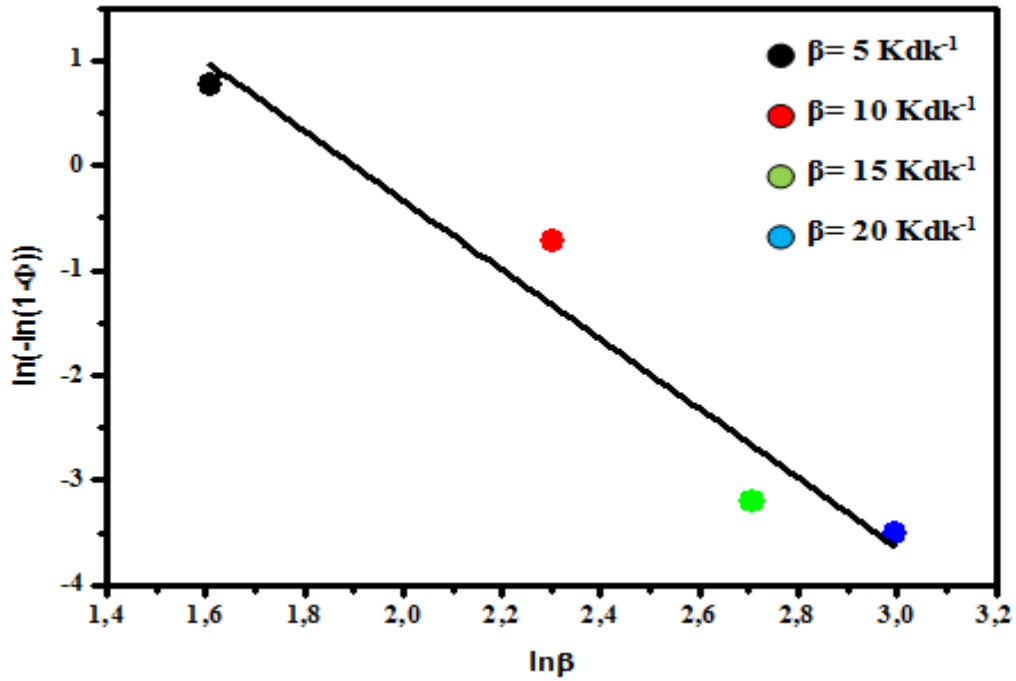
bilgi verir. "Eş. 3.1" de verilen Ozawa Formülü'ne göre $\ln(-\ln(1-\phi))$ 'ye karşılık $\ln\beta$ grafiği çizilir. Bu grafikten elde edilen noktalar için çizdirilen en iyi doğrunun eğimi Avrami parametresini verir. Katkısız numune ve %0,3 ile %0,5 katkılı numuneler için Avrami parametresi 3, %0,1 katkılı numune için 4 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar doğrultusunda katkısız numunene ile beraber %0,3 ve %0,5 katkılı numunelerde hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme, diğer numunelerden %0,1 katkılama yapılan numunede ise hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta büyüme ortaya çıktığı gözlemlendi. PbSe katkılı numunelerde ise hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme olduğu belirtilmektedir (Deniz, 2014). PbO+Se katkılı numuneler ile PbSe katkılı numuneler karşılaştırıldığında ayrı ayrı katkılamalar iki boyutta büyümeye sebep olurken, bileşik olarak yapılan katkılamalarda tek boyutta büyüme olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrı ayrı katkılamanın büyümenin boyutunu büyüttüğü söylenebilir. Ozawa formülüne göre çizilen grafikler Şekil 4.7-Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



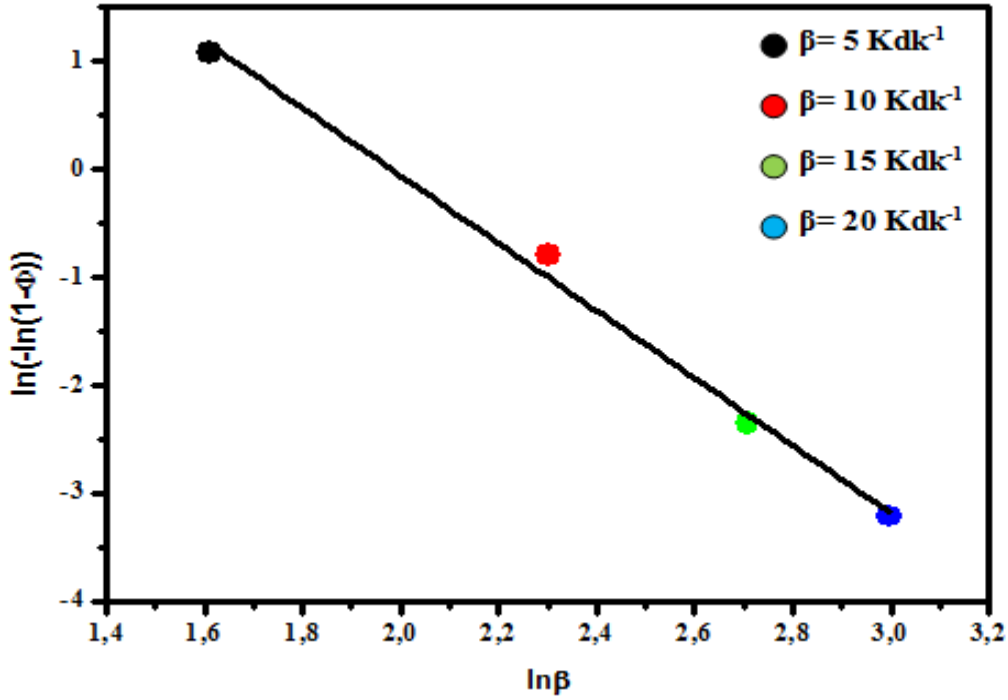
Şekil 4.7. Ozawa Formülüne göre katkısız numune için $\ln(-\ln(1-\phi))$ - $\ln\beta$ grafiği



Şekil 4.8. Ozawa Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği



Şekil 4.9. Ozawa Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği

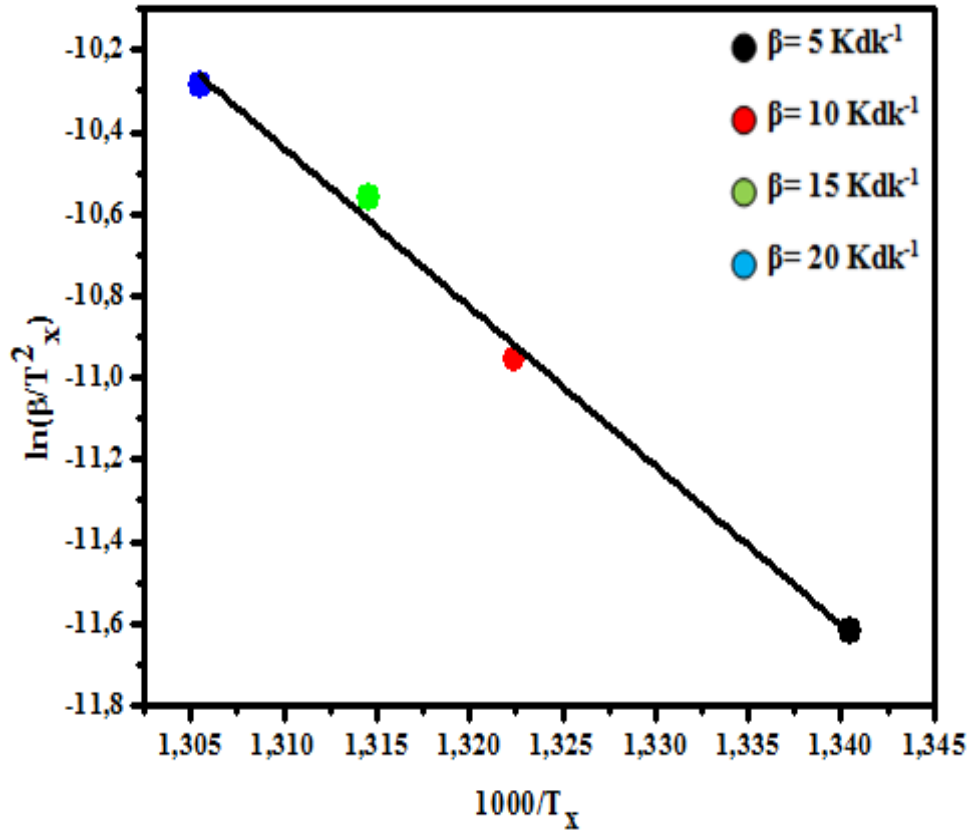


Şekil 4.10. Ozawa Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği

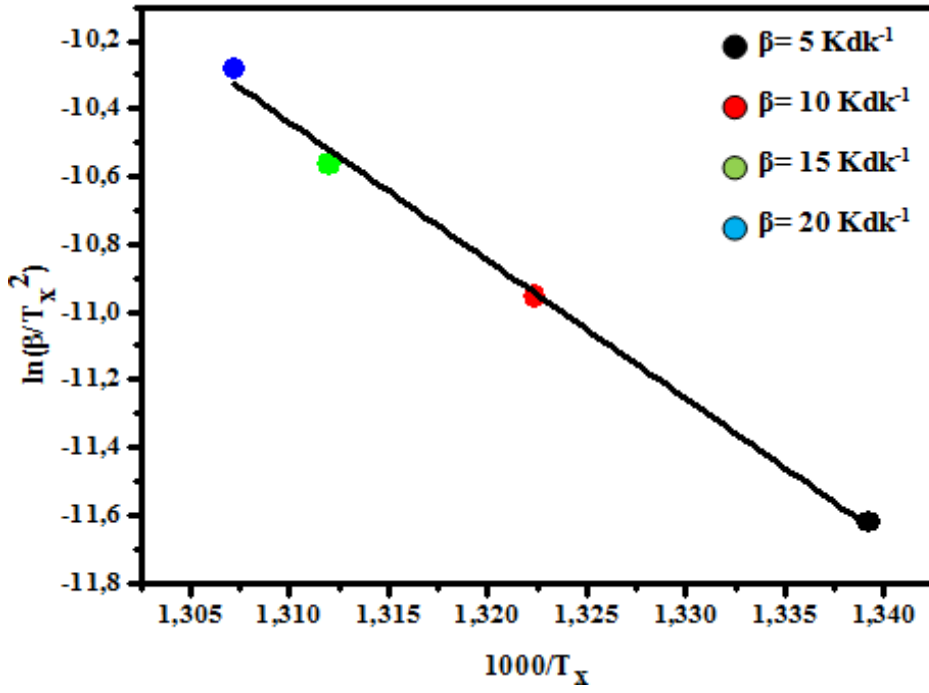
Yine DTA ölçüm sonuçları kullanılarak numunelerin aktivasyon enerjileri yani kristallenmeye başlamaları için verilmesi gereken minimum enerji değerleri hesaplanabilir. Bu çalışmada üç farklı eşitlik kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

Ölçümleri yapılan numunelerin Kissinger Metodu ile aktivasyon enerjisi, "Eş. 3.2" kullanılarak hesaplandı. DTA'da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'e karşılık $1000/T_x$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplandı. Kissinger eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda çizilen grafikler Şekil 4.11-Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Katkisız numune ve PbO+Se katkılması için kristallenme aktivasyon enerjileri sırasıyla 337,37 kJ/mol, 339,2 kJ/mol, 344,0 kJ/mol, 318,6 kJ/mol, dür. PbO+Se katkısında katkılama ile beraber kristallenme aktivasyon enerjisini arttırmıştır. Fakat bu durum PS05 katkısına kadar devam etmiştir. PS05 katkısıyla beraber aktivasyon enerjisi azalmıştır. Buna benzer bir durum PbSe katkısında belirlenmişti (Deniz, 2014). Bu iki durum birlikte değerlendirildiğinde PbO+Se katkısında bu iki yapı birleşip bir bileşik oluşturana kadar numune termal olarak kararlı olduğu durumuna devam ederken tıpkı PbSe gibi bir bileşik oluşturduklarında numune termal olarak kararsız duruma geçmiştir. Cam seramik numunelerde aktivasyon enerjisinin azalması termodinamik olarak daha kararsız bir hale gelmesine neden olur (Koralay, 2007). Yani PbO+Se numunesi BSCCO cam

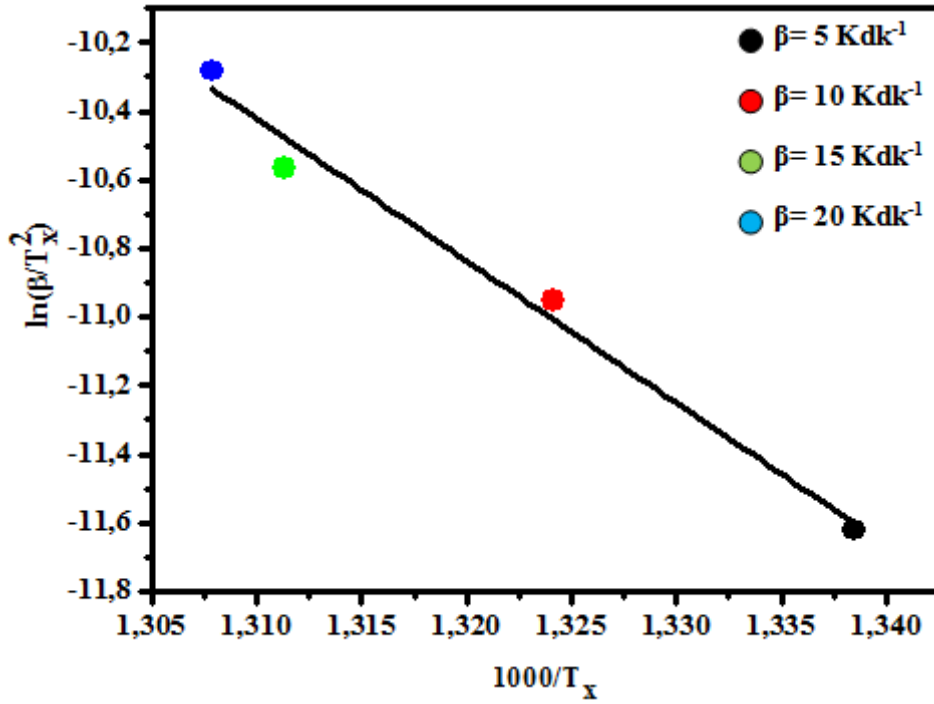
sistemini termodinamik olarak daha kararlı hale gelmiştir. Katkısız numune ve PbSe numunesinde %0,1, %0,3 ve %0,5 katkılı numuneler için Kissinger eşitliğinden faydalanılarak hesaplanan kristallenme enerji değerleri sırasıyla 337,37 kJ/mol, 334,24 kJ/mol, 316,91 kJ/mol, 290,38 kJ/mol dır (Deniz, 2014). Hesaplamalardan sonra ortaya çıkan sonuç PbSe katkısının kristallenme için gerekli aktivasyon enerjisini azalttığıdır. Bu da PbSe katkısı ile daha kararsız numunelerin oluştuğu sonucunu doğurmuştur. Bunun sebebi ise PbSe'nin amorf fazın kararsızlığını daha ileri boyutlara taşımasındandır. Çünkü Bi-2212 sistemi için gerekli olan sıcaklıklarda bile hala yapıda amorf faz bulunmaktadır bu da sistemin kararsızlığını artırıcı rol oynamaktadır. Yani yapı içerisinde kararsızlığın artması sebebiyle, yapının kristal faz oluşum mekanizması bozulmaktadır.



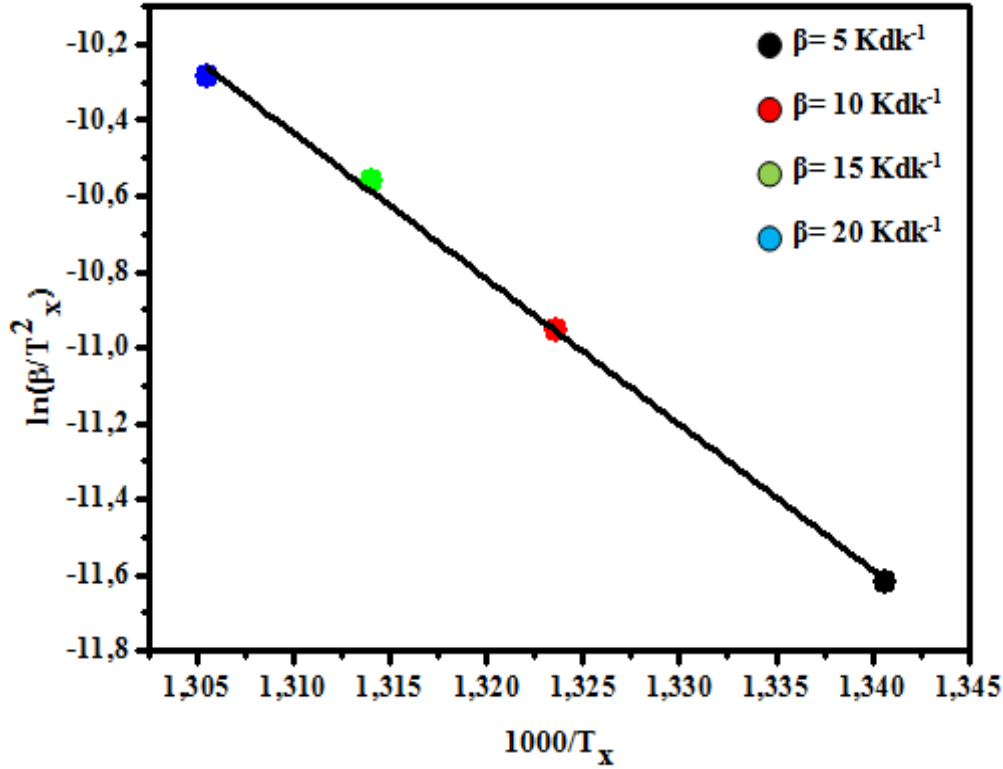
Şekil 4.11. Kissinger Formülüne göre katkısız numune için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.12. Kissinger Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği

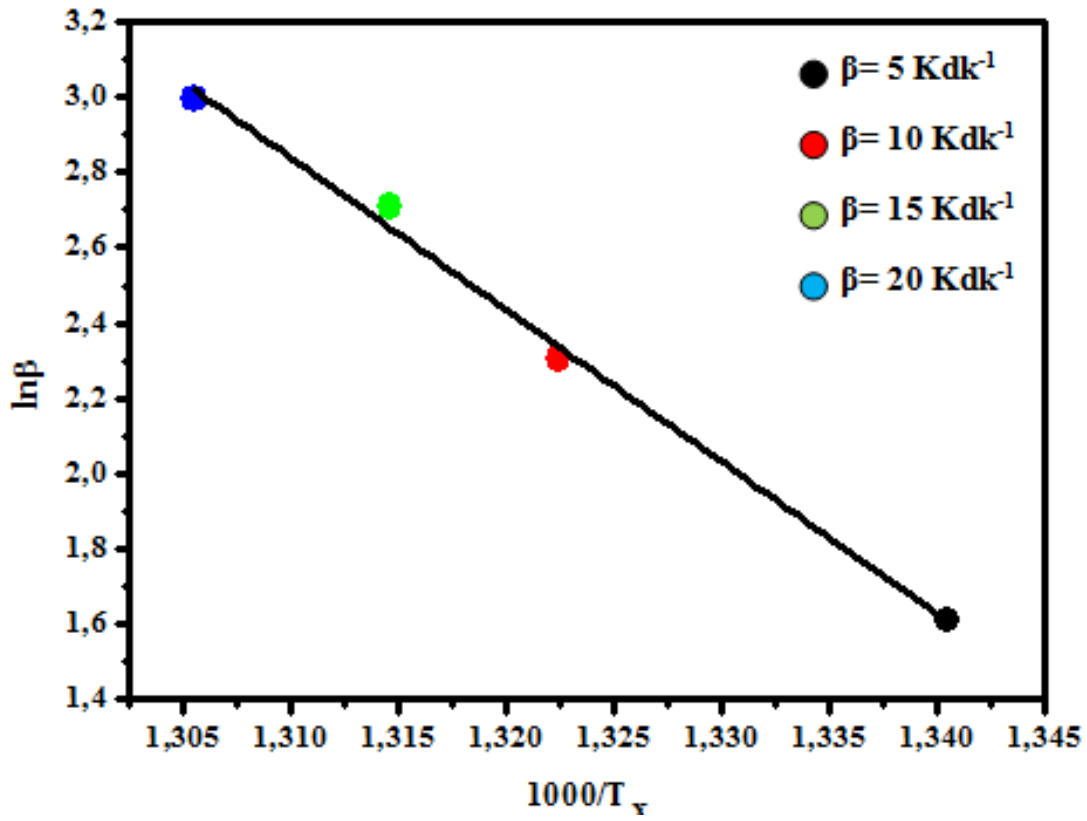


Şekil 4.13. Kissinger Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği

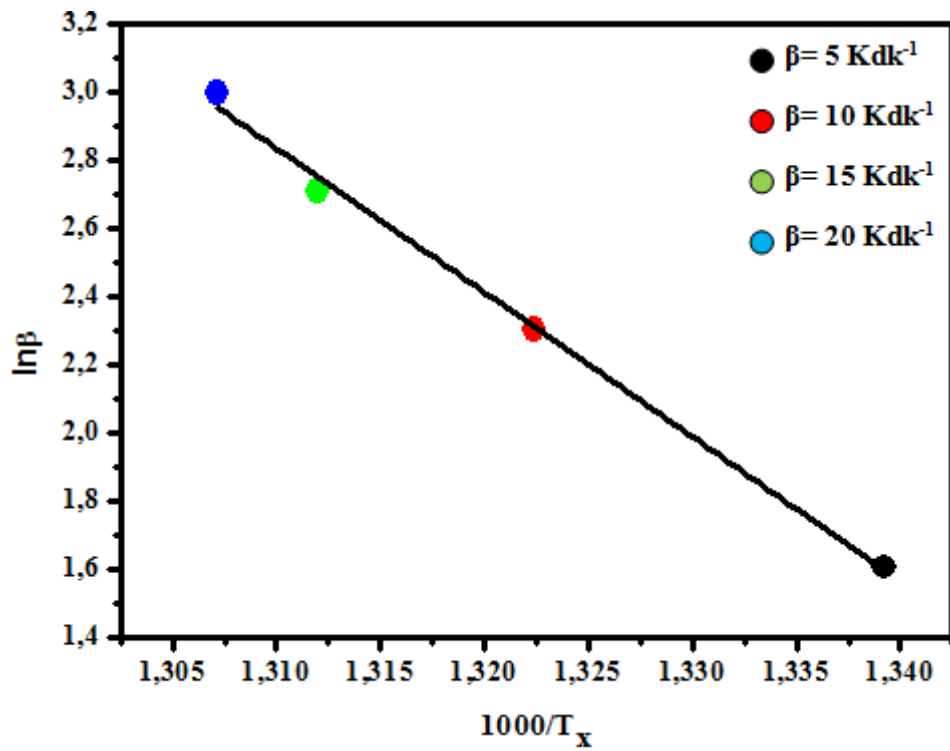


Şekil 4.14. Kissinger Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği

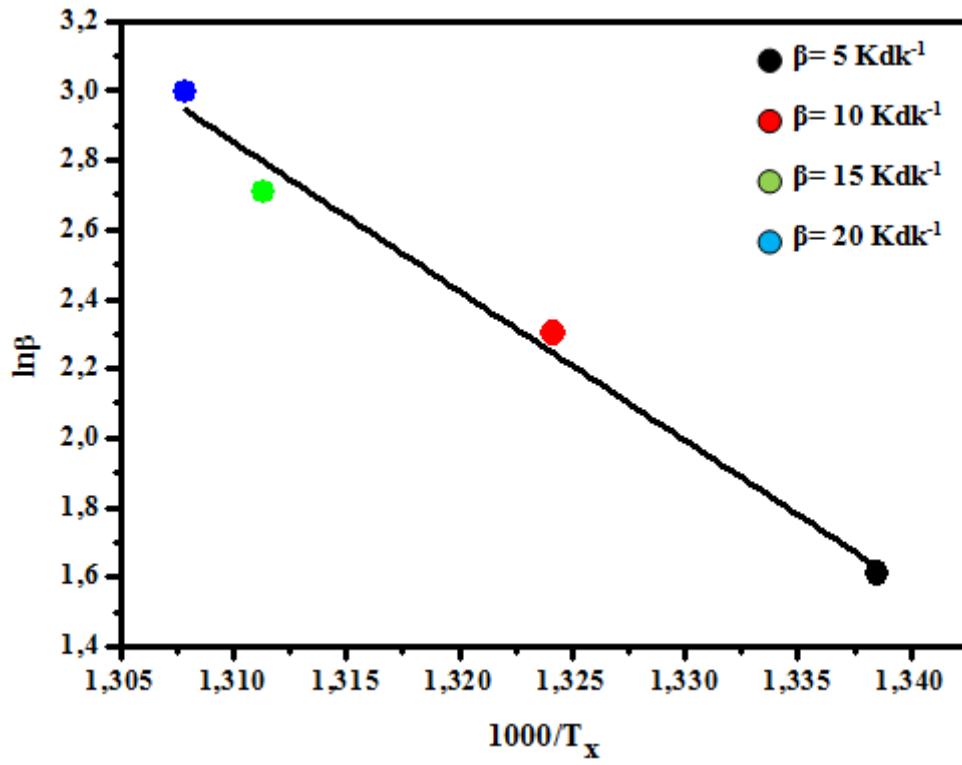
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan diğer bir metot Takhor Metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi, "Eş. 3.3" kullanılarak hesaplanır. DTA'da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre $\ln\beta$ ' ya karşılık $1000/T_x$ grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Katkısız ve PbO+Se katkılama için kristallenme aktivasyon enerjileri sırasıyla 349,93 kJ/mol, 351,8 kJ/mol, 356,6 kJ/mol ve 331,2 kJ/mol olarak hesaplandı. PbSe numunesinde ise %0,1, %0,3 ve %0,5 katkılı numuneler için Takhor eşitliğinden faydalanılarak hesaplanan kristallenme enerji değerleri sırasıyla 346,80 kJ/mol, 329,47 kJ/mol, 302,95 kJ/mol olduğu verilmişti (Deniz, 2014). Elde edilen sonuçların Kissinger metoduyla uyumlu olduğu gözlemlendi. Takhor eşitliği kullanılarak çizilen grafikler Şekil 4.15-Şekil 4.18' de gösterilmiştir.



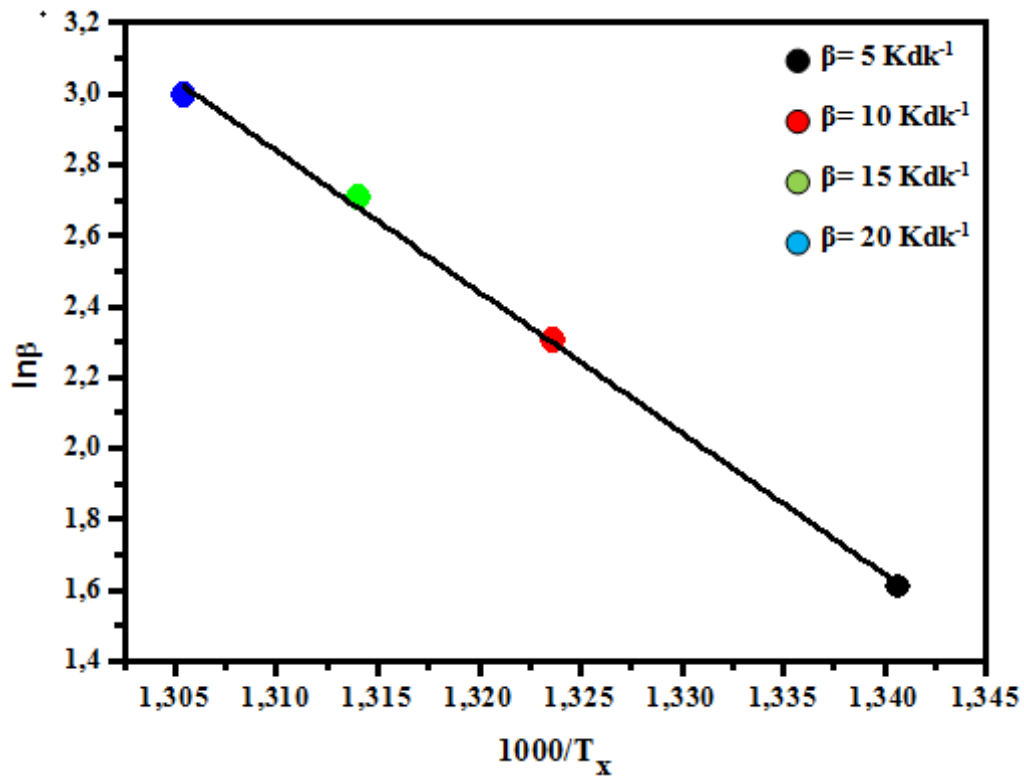
Şekil 4.15. Takhor Formülüne göre katkısız numune için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.16. Takhor Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği

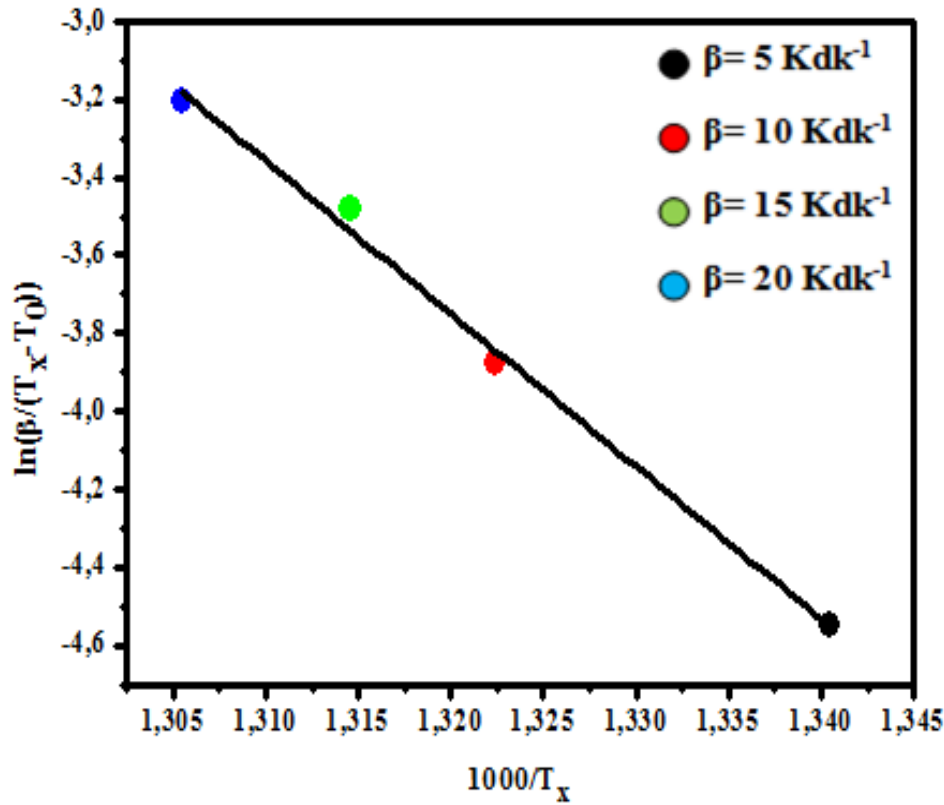


Şekil 4.17. Takhor Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği

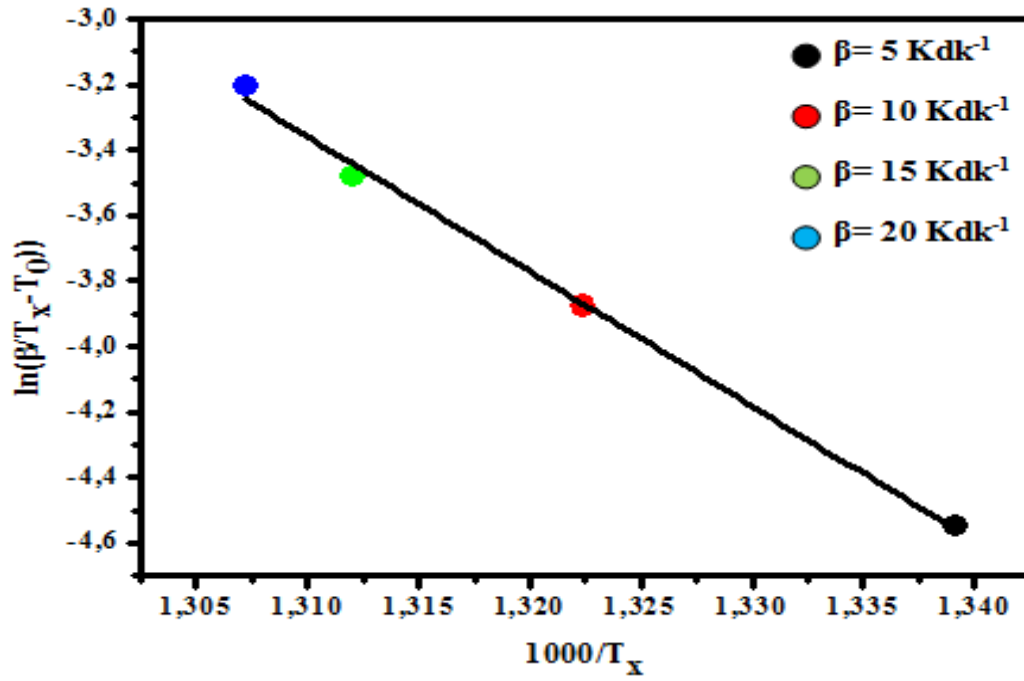


Şekil 4.18. Takhor Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği

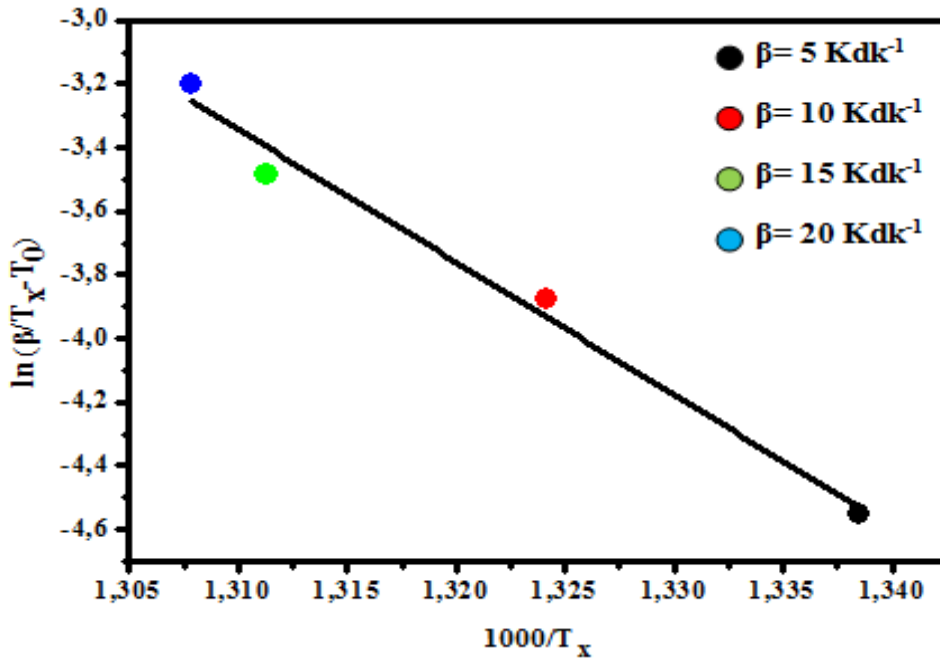
Aktivasyon enerjisi hesaplamada kullanılan diğerk bir metot ise Augiss-Bennett metodudur. Bu metot için "Eş. 3.4" kullanıldı. DTA'da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'a karşılık $1000/T_x$ grafiğı çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Şekil 4.19-Şekil 4.22). Katkısız ve PbO+Se katkılamaları için hesaplanan değerler sırasıyla 340,09 kJ/mol, 341,9 kJ/mol, 346,7 kJ/mol, ve 321,3 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu metota göre PbSe numunesinde %0,1, %0,3 ve %0,5 katkılı numuneler için Augis-Bennett eşitliğinden faydalanılarak hesaplanan kristallenme enerji değerleri sırasıyla 336,97 kJ/mol, 319,64 kJ/mol, 293,11 kJ/mol olarak bulunmuştu (Deniz, 2014). Elde edilen sonuçlar diğerk metodlarla karşılaştırıldığında değışimlerin aynı oranda olduğı gözlemlendi.



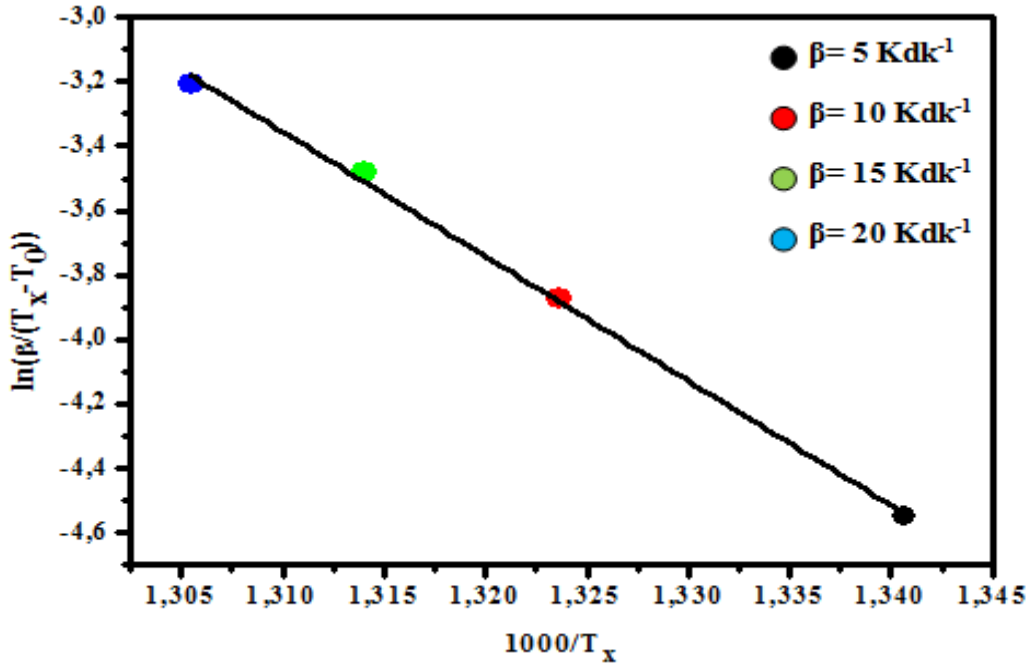
Şekil 4.19. Augis-Bennett Formülüne göre katkısız numune için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiğı



Şekil 4.20. Augis-Bennett Formülüne göre PS01 numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.21. Augis-Bennett Formülüne göre PS03 numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.22. Augis-Bennett Formülüne göre PS05 numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği

Yapılan üç farklı hesaplama sonucunda PbO+Se katkılı numunelerin kendi içinde tutarlı olduğu görüldü. Bu tutarlılık PbSe katkılamaşı içinde tespit edilmişti. PbO+Se katkısının aktivasyon enerjisini arttırdığı görüldü. Fakat katkılamalardan PbSe katkısının kristallenme için gerekli aktivasyon enerjisini azalttığı görülmüştü (Deniz, 2014). PbO+Se katkılı ve PbSe katkılı numunelerin Avrami parametreleri ve aktivasyon enerjileri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. PbO+Se katkılı numunelerinin Avrami parametreleri ve aktivasyon enerjisi değerleri

Numune	Avrami parametresi, n	Aktivasyon Enerjisi E_a (kJ/mol)		
		Kissinger	Takhor	Augiss-Bennett
PS0	3,31	337,37	349,93	340,09
PS01	4,20	339,20	351,80	341,90
PS03	3,30	344,00	356,60	346,70
PS05	3,12	318,60	331,20	321,30

Çizelge 4.4. PbSe numunelerinin Avrami parametreleri ve aktivasyon enerjisi değerleri (Deniz, 2014)

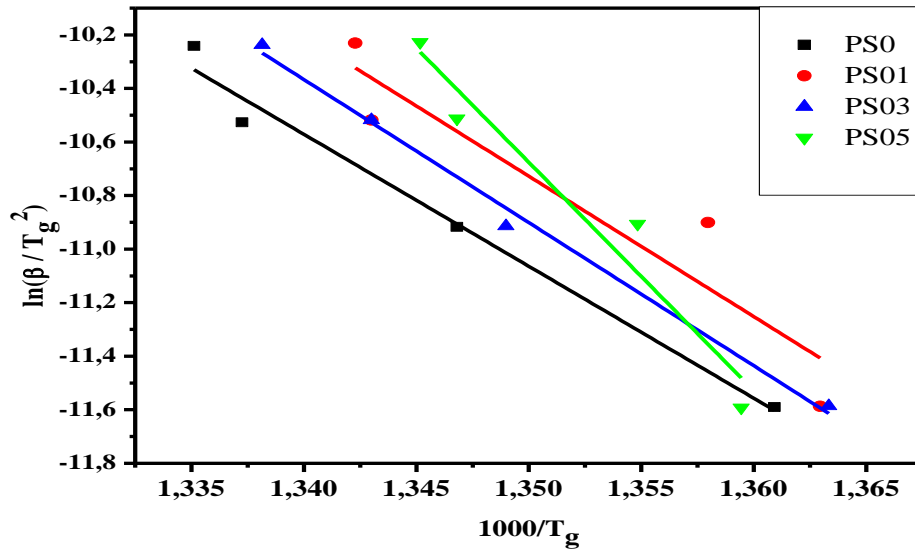
Numune	Avrami parametresi, n	Aktivasyon Enerjisi E_a (kJ/mol)		
		Kissinger	Takhor	Augiss-Bennett
PbSe01	2,89	334,24	346,80	336,97
PbSe03	2,13	316,91	329,47	319,64
PbSe05	2,46	290,38	302,95	293,11

Bu çalışmada termal özellikler incelenirken farklı bileşikler kullanılarak yapılan katkılamaların termal kararlılıklarına ve kırılgenliklarına da bakıldı. Termal kararlılık hesaplamaları Mahadevan ve Saad-Poulain eşitlikleri kullanılarak, kırılgenlik hesapları ise Dietzel eşitliği kullanılarak yapıldı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen termal kararlılık değerleri Çizelge 4.5 ve 4.6' da, kırılgenlik hesaplamalarında Çizelge 4.7 ve 4.8' de gösterildi.

Numunelerin termal kararlılıkları değerlendirilirken "Eşitlik 3.5" ve "Eşitlik 3.6" dan faydalanıldı. Bu eşitliklerden elde edilen değerlerin artış ve azalışına göre numunelerin termal kararlılıkları yorumlandı. Mahadevan ve Saad-Poulain eşitliklerine göre elde edilen değerler arasındaki fark ne kadar büyükse numune o kadar kararlıdır. PbO+Se ve PbSe katkılı numuneler termal kararlılıkları açısından karşılaştırıldığında PbO+Se numunesi için en kararlı numune %0,1 oranında katkılama yapılan numune, PbSe katkısı için de en kararlı numune %0,1 oranında katkılama yapılan numune olduğu görüldü. Ayrıca numunelerin ısıtma hızlarına bakarak karşılaştırılma yapıldığında artan ısıtma hızıyla beraber termal kararlılığın arttığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak numunelerin ısıtma hızının artışıyla yeni bir forma geçişinin gecikmesi dolayısıyla da termal olarak kararlılığının devam ettiği düşünülmektedir.

Numunelerin kırılgenlikları hakkında değerlendirme yapılırken "Eşitlik 3.7" den faydalanıldı. Kırılgenlik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan camsı geçiş aktivasyon enerjisi değerleri "Eşitlik 3.8" kullanılarak hesaplandı. Camsı geçiş aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapılırken $\ln(\beta/T_g^2)$ 'e karşılık $1000/T_g$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi kullanıldı. Kissenger metodu kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.23' te gösterilmiştir. Bu eşitlikten çıkan sonuçlara göre kırılgenlik indisi yani $F \approx 16$ ise numune güçlü camsı yapıya (Vilgis, 1993), $F \approx 200$ ise numune kırılgen

camsı yapıya sahiptir (Ram ve Singh, 2014). "Eşitlik 3.7" eşitliği kullanarak yaptığımız hesaplamalarda her iki katkılama içinde malzemelerimizin % 0,5 oranında yapılan katkılama oranına kadar güçlü camsı forma sahip olduğu ancak % 0,5 oranında yapılan katkılamayla beraber kırılma değeri arttığı gözlemlendi. Bunun sebebi olarak yapı içerisine giren Pb katkısının artışından kaynaklanmaktadır. Çünkü daha önce yapılan çalışmada kurşunun kırılma değeri arttırdığı tespit edilmiştir (Ram ve Singh, 2014).



Şekil 4.23. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numunelerinin $\ln(\beta/T_g^2)$ 'e karşılık $1000/T_g$ grafiği

Çizelge 4.5. PbO+Se katkılı numunelerin termal kararlılıkları

Numuneler	Isıtma hızı (β) (K/dk)	$\Delta T(T_c - T_g)$ (K)	S (K)
PS0	5	5,9	0,048
	10	6,8	0,053
	15	7,6	0,067
	20	8,4	0,085
PS01	5	7,0	0,057
	10	13,0	0,120
	15	11,6	0,0934
	20	14,2	0,110
PS03	5	7,3	0,062
	10	8,9	0,060
	15	9,3	0,108
	20	10,4	0,096
PS05	5	3,8	0,033
	10	10,2	0,099
	15	10,6	0,112
	20	14,8	0,155

Çizelge 4.6. PbSe katkıli numunelerin termal kararlılıkları

Numuneler	Isıtma hızı (β) (K/dk)	$\Delta T(T_c-T_p)$ (K)	S (K)
PbSe01	5	6,8	0,057
	10	13,2	0,109
	15	10,8	0,099
	20	14,3	0,132
PbSe03	5	6,3	0,042
	10	7,9	0,067
	15	9,8	0,088
	20	10,3	0,105
PbSe05	5	3,9	0,030
	10	10,3	0,087
	15	11,2	0,103
	20	14,2	0,170

Çizelge 4.7. PS katkıli numunelerin kırılgenlik indeksi değeri

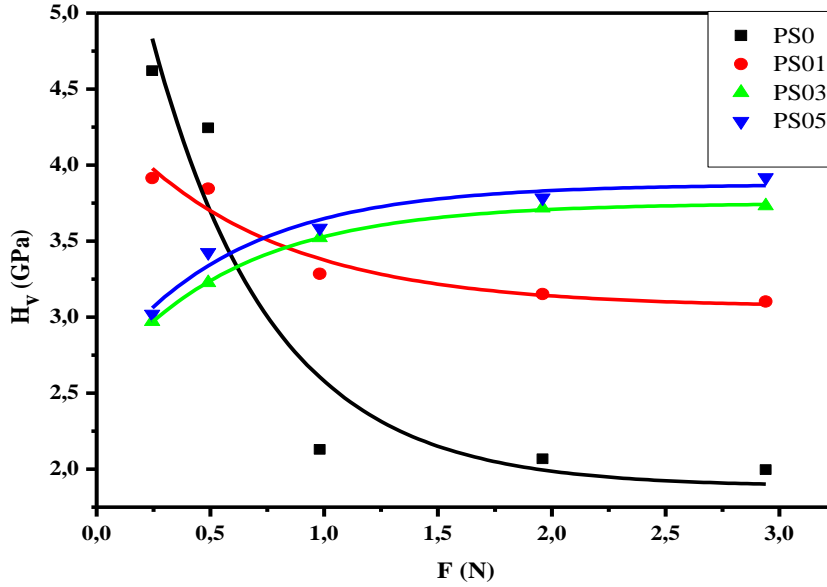
Isıtma hızları (β) (K/dk)	Kırılgenlik İndeksleri			
	PS0	PS01	PS03	PS05
5	41,69	44,41	45,28	72,06
10	28,83	30,92	31,31	50,19
15	24,34	26,01	26,50	42,41
20	21,97	23,49	24,40	38,30

Çizelge 4.8. PbSe katkıli numunelerin kırılgenlik indeksi değeri

Isıtma hızları (β) (K/dk)	Kırılgenlik İndeksleri		
	PbSe01	PbSe03	PbSe05
5	44,26	48,16	66,60
10	30,85	33,34	46,41
15	25,93	28,23	39,20
20	23,41	25,41	35,38

4.4. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

PS0 ve PS01 numunelerinde uygulanan yük miktarının artışıyla beraber sertlik değeri azaldığı, PS03 ve PS05 numunelerinde ise artan yük miktarıyla beraber sertlik değeri arttığı görülmektedir.



Şekil 4.24. Yüke bağlı sertlik değerleri

Şekil 4.24 incelendiğinde numunelerin bu davranışlarına bakarak ISE mi RISE mi davranışı gösterdiği belirlenebilir. Eğer uygulanan yük miktarının artışıyla sertlik değeri artıyorsa numune RISE davranışı, tam tersi olarak uygulanan yük miktarının artışıyla sertlik değeri azalıyorsa ISE davranışı gösterir (Safran, Kılıç, Kılıçarslan, Ozturk, Alp, Asikuzun, Ozturk, 2015). Buna göre PS0 ve PS01 numuneleri ISE, PS03 ve PS05 numuneleri RISE davranışı göstermektedir.

4.4.1. Vickers mikrosertlik ölçümleri

Numunelerin sertlik değerlerinin hesaplanmasında Vickers mikrosertlik ölçüm tekniği kullanıldı. Bu tekniğin kullanılmasının sebebi hem numunelerimize uygun bir yöntem olması hem de kolay uygulanabilen bir metot olmasıdır. Sertlik ölçümleri sırasında beş farklı yük uygulanarak ölçümler yapılmıştır. Yüke bağlı olarak "Eş. 3.8" - "Eş. 3.12" eşitlikleri kullanılarak hesaplanan mikro sertlik, elastik modülü, gerilme, kırılma dayanımı değerleri, Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. E , baskı ile deformasyon arasındaki ilişkiyi, Y , gerilme ile deformasyon arasındaki ilişkiyi ifade eder. K_{IC} , ifadesi ise kırılma dayanımını ifade eder.

Çizelge 4.9. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numuneleri için sertlik değerleri

Numune	Yük (N)	d (μm)	H_v (GPa)	E (GPa)	Y (GPa)	K_{ic} ($\text{Pa}/\text{m}^{1/2}$)
PS0	0,245	9,917	4,621	378,75	1,540	3813,7
	0,490	14,63	4,245	347,94	1,415	3655,3
	0,980	29,21	2,130	174,58	0,710	2589,2
	1,960	41,92	2,068	169,50	0,689	2551,2
	2,940	52,41	1,997	163,68	0,665	2507,1
PS01	0,245	10,77	3,915	320,8851	1,305	3394,4
	0,490	15,37	3,845	315,1477	1,281	3333,7
	0,980	23,52	3,284	269,1665	1,094	2847,3
	1,960	33,95	3,151	258,2654	1,050	2731,1
	2,940	41,91	3,103	254,3312	1,034	2690,3
PS03	0,245	12,36	2,97	243,430	0,990	-2320,3
	0,490	15,68	3,226	264,412	1,075	-2520,3
	0,980	23,02	3,522	288,673	1,174	-2751,5
	1,960	31,70	3,718	304,738	1,239	-2904,7
	2,940	37,37	3,731	305,804	1,243	-2914,8
PS05	0,245	12,26	3,020	247,5283	1,006	-2943,9
	0,490	16,28	3,426	280,8052	1,142	-3339,7
	0,980	22,51	3,586	293,9193	1,195	-3495,7
	1,960	30,98	3,785	310,2300	1,261	-3689,7
	2,940	37,30	3,917	321,0491	1,305	-3818,4

Çizelge 4.9' da görüldüğü gibi katkısız numunede ve %0,1 oranında katkılama yapılan numunede artan yük miktarıyla beraber sertlik değerinin azaldığı, diğer katkılamalarda ise artan yük miktarıyla beraber sertlik değerinin arttığı görülmektedir. Yük ve sertlik arasındaki ilişkiye bakarak numunelerin sertlik davranışı hakkında bilgi edinilebilir. Artan

yük miktarıyla beraber azalan sertlik değerleri numunelerin ISE (çentik boyut etkisi), artan yük miktarıyla beraber artan sertlik değeri numunelerin RISE (ters çentik boyut etkisi) gösterdiği söylenebilir. Ancak Şekil 4.24' te görüldüğü gibi sertlik değerlerindeki artış ve azalış belli bir değerden sonra sabit kalmıştır yani bu değerden sonra uygulanan yükün sertlik değeri üzerine bir etkisi olmamıştır. Yine tablodaki değerlere bakıldığında numunelerin kırınım dayanımı hakkında bilgiye ulaşılabilir. Tablodaki değerlere göre katkılamayla beraber kırınım dayanımı artmıştır. Buradan PbO+Se katkısının kırınım dayanımını arttırdığı söylenebilir. Numuneler elastik modülü ve gerilme değerleri açısından da karşılaştırıldığında ISE davranışı gösteren numunelerde bu değerlerin sertlikle orantılı olarak azaldığı, RISE davranışı gösteren numunelerde yine sertlikle orantılı olarak arttığı Çizelge 4.9' da görülmektedir. Buradan PbO+Se katkısının hem elastik modülü hem de gerilme değerlerini yüke bağlı olarak arttırdığı söylenebilir. Zaten daha önce yapılan

başka bir çalışmada Pb katkısının elastik modülü ve gerilme değerlerini belli bir değere kadar arttırdığı rapor edilmiştir (Khalil, 2000).

Çizelge 4.10. PbSe01, PbSe03, ve PbSe05, numuneleri için mikrosertlik parametreleri (Deniz, 2014)

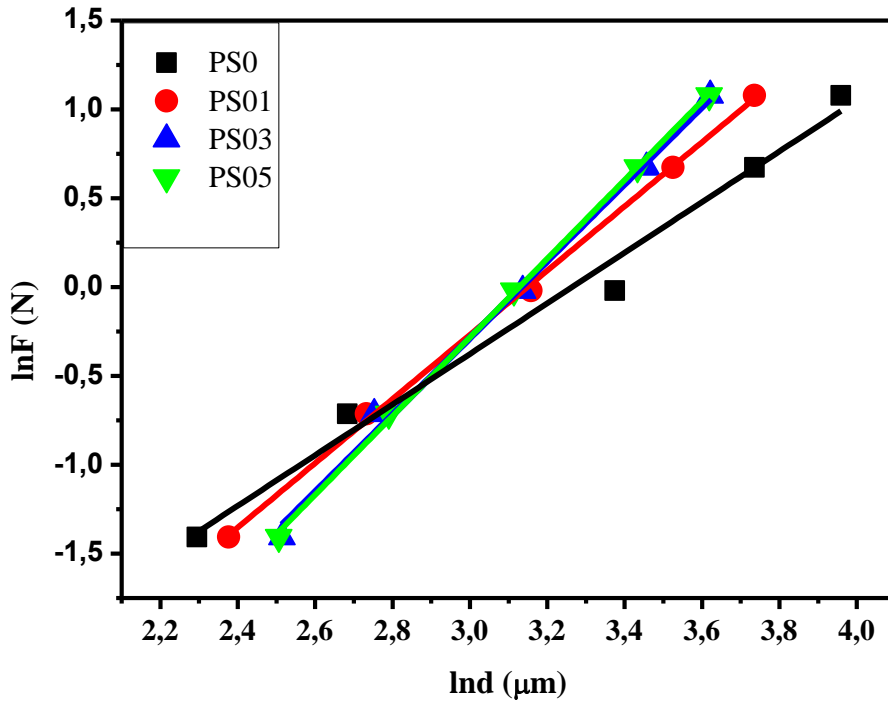
Numune	Yük (N)	d (μm)	H_v (GPa)	E (GPa)	Y (GPa)	K_{ic} ($\text{Pa}/\text{m}^{1/2}$)
PbSe01	0,245	10,92	3,809	312,20	1,269	-1836,2
	0,490	14,65	4,233	346,95	1,411	-1935,7
	0,980	20,67	4,253	348,59	1,417	-1940,3
	1,960	28,92	4,345	356,13	1,448	-1961,2
	2,940	34,61	4,549	372,85	1,516	-2006,7
PbSe03	0,245	11,21	4,358	357,20	1,452	-2345,4
	0,490	13,92	4,689	384,33	1,563	-2432,8
	0,980	18,87	5,102	418,18	1,700	-2537,7
	1,960	26,33	5,242	429,65	1,747	-2572,3
	2,940	32,01	5,322	436,21	1,774	-2591,8
PbSe05	0,245	9,80	4,730	387,69	1,576	-964,60
	0,490	13,69	4,848	397,36	1,616	-976,56
	0,980	19,33	5,163	423,18	1,721	-1007,8
	1,960	27,28	5,383	441,21	1,794	-1029,0
	2,940	33,27	5,405	443,01	1,801	-1031,1

BSCCO sistemine PbO+Se katkısı yapılarak hazırlanan cam numunelerin termal analiz ölçüm metotlarında olduğu gibi sertlik ölçümünde de PbSe katkılı numuneler ile karşılaştırması yapılmıştır. Taban yani katkısız numunede ölçüm sonucunda yük arttıkça sertlik değeri azaldığı için ISE davranışı, PbO+Se katkılı numunelerden % 0,1 katkılı olan numune ISE, % 0,3 ve % 0,5 katkılı olanlar RISE davranışı göstermiştir. PbSe katkılı numunelerde ise yük arttıkça sertlik değeri arttığından RISE davranışı göstermiştir (Deniz, 2014). PbSe numunelerine ait değerler Çizelge 4.10' da gösterilmiştir.

Sertlik davranışını incelemek için pek çok farklı model bulunmaktadır. Bu çalışmada sertlik davranışı incelenirken Meyer Kanunu, PSR modeli, Elastik/Plastik deformasyon modeli Hays-Kendall yaklaşımı ve IIC modelinden faydalanılmıştır.

4.4.2. Meyer kanununa göre analiz

Şekil 4.25'te $\ln F - \ln d$ grafiğinin eğiminden bulunan n_k değerleri hem PbO+Se katkılı numunelerde hem de PbSe katkılı numunelerde (Deniz, 2014) 2'den büyük çıkmıştır.



Şekil 4.25. Meyer Kanunu'na göre numunelerin $\ln F$ - $\ln d$ grafiği

Üzerinde çalışılan numuneler için Meyer üssünün değeri 2' den büyük ise uygulanan yüklerle beraber mikrosertlik artar yani malzeme RISE davranışı gösterir, 2' den küçük ise malzeme ISE davranışı gösterir. Meyer kanununa ait değerler Çizelge 4.11 ve 4.12' de yer almaktadır.

Ayrıca Meyer üssünün değerine bakılarak malzemelerin sert mi yumuşak mı olduğuna karar verilebilir. Meyer üssü yani n_k eğer $1 < n_k < 1,6$ arasında ise malzeme sert malzeme, $n_k > 1,6$ ise malzeme yumuşak malzeme olarak adlandırılır (Bektes, 2004). Bu bilgiye dayanarak elde ettiğimiz sonuçlara göre hem PbO+Se katkılı numuneler hem de karşılaştırma yaptığımız PbSe katkılı numuneler yumuşak malzemelerdir. Çalışılan malzemelerin yumuşak çıkması sonuçların literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. PbO+Se katkılı numunelerin Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları

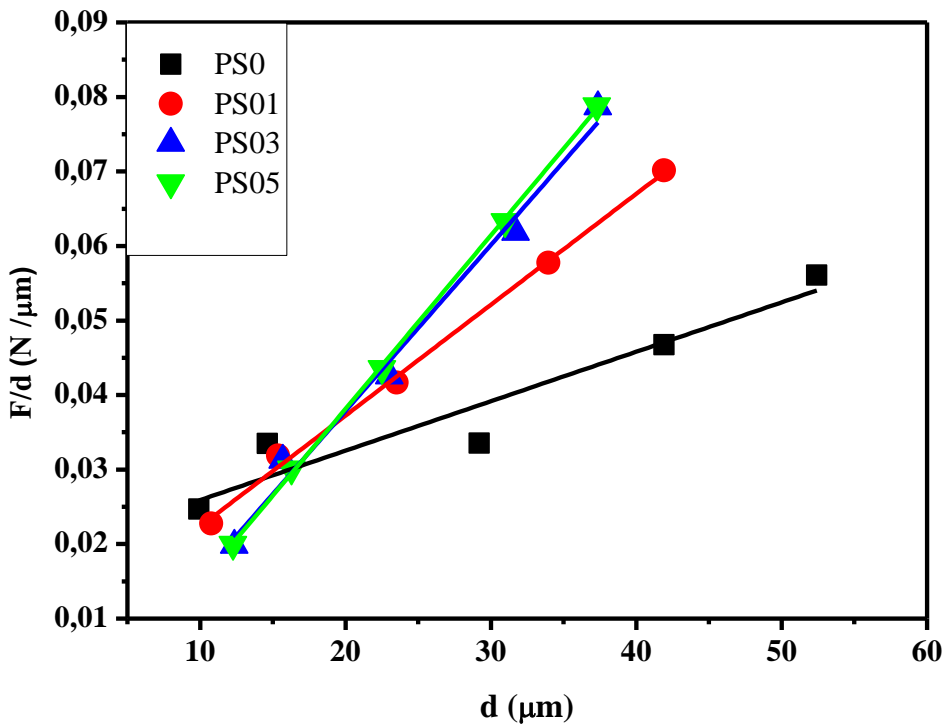
Numune	n_k	$\ln A_{IK}$ (GPa)	H_V (GPa)
PS0	1,42	-4,64	1,997-2,068
PS01	1,80	-5,69	3,103-3,151
PS03	2,16	-6,78	3,718-3,731
PS05	2,21	-6,93	3,785-3,917

Çizelge 4.12. PbSe katkılı numunelerin Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları (Deniz, 2014)

Numune	n_K	$\ln A_{IK}$ (GPa)	H_V (GPa)
PbSe01	2,12	-6,46	4,345-4,549
PbSe03	2,17	-6,44	5,102-5,322
PbSe05	2,02	-6,02	5,163-5,405

4.4.3. PSR modeline göre analiz

$F = \alpha d + \beta d^2$ eşitliğinde ki α ve β değerleri $F/d-d$ grafiği çizilerek hesaplanır. α değeri ISE davranışı gösteren numunelerde pozitif değer, RISE davranışı gösteren numunelerde ise negatif değer alır. Numunelerin pozitif değer alması elastik deformasyonun olduğunu, negatif çıkması ise elastik deformasyonun olmadığını gösterir. PSR modeline göre sertlik değerinin bulunmasında β değeri kullanılır.



Şekil 4.26. PSR modeline göre numunelerin $F/d-d$ grafiği

Çizelge 4.13. PbO+Se katkılı numunelerin PSR modeline göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları

Numune	$\alpha \times 10^{-2} (\text{N}/\mu\text{m})$	$\beta \times 10^{-3} (\text{N}/\mu\text{m}^2)$	H_{PSR} (GPa)	H_V (GPa)
PS0	1,92	0,66	1,223	1,997-2,068
PS01	-0,74	1,49	2,763	3,103-3,151
PS03	-0,67	2,23	4,135	3,718-3,731
PS05	-0,84	2,33	4,320	3,785-3,917

Çizelge 4.14. PbSe katkılı numunelerin PSR modeline göre deneysel verilerden elde edilen sonuçları (Deniz, 2014)

Numune	$\alpha \times 10^{-2} (\text{N}/\mu\text{m})$	$\beta \times 10^{-3} (\text{N}/\mu\text{m}^2)$	H_{PSR} (GPa)	H_V (GPa)
PbSe01	-0,54	2,58	4,784	4,345-4,549
PbSe03	-0,77	3,12	5,785	5,102-5,322
PbSe05	-0,12	2,68	4,969	5,163-5,405

Çizelge 4.13 ve 4.14' te görüldüğü gibi α değeri ISE davranışı gösteren taban malzemede pozitif, RISE davranışı gösteren %0,1, %0,3 ve %0,5 katkılı numunelerde negatif çıkmıştır.

Yükten bağımsız elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı değerleri "Eş. 3.11" - "Eş. 3.13" ile H_{PSR} değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. PS0, PS01, PS03 ve PS05 numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mikrosertlik parametreleri

Numune	E_0 (GPa)	Y_0 (GPa)	K_{IC} (Pa/m ^{1/2})	H_V (GPa)
PS 0	100,24	0,407	1961,9	1,997-2,068
PS01	226,46	0,921	1840,6	3,103-3,151
PS03	338,91	1,378	-2137,4	3,718-3,731
PS05	354,08	1,440	-2440,4	3,785-3,917

Çizelge 4.16. PbSe01, PbSe03 ve PbSe05 numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mikrosertlik parametreleri (Deniz, 2014)

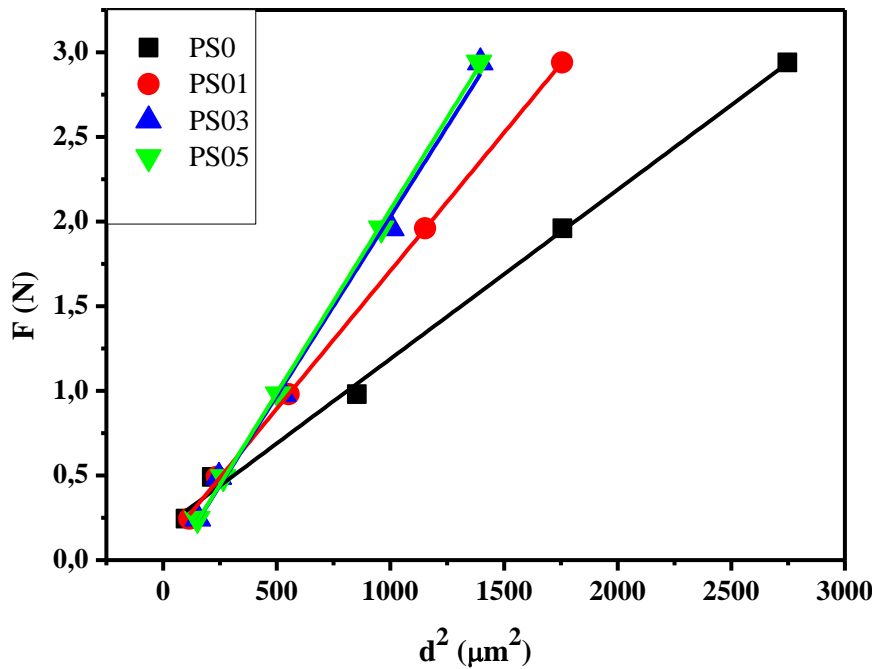
Numune	E_0 (GPa)	Y_0 (GPa)	K_{IC} (Pa/m ^{1/2})	H_V (GPa)
PbSe 01	392,11	1,594	-2057,9	4,345-4,549
PbSe 03	474,16	1,928	-2702,7	5,102-5,322
PbSe 05	407,28	1,656	-988,67	5,163-5,405

Yüke bağlı değerler ile yükten bağımsız E_0 , Y_0 ve K_{IC} değerleri kıyaslandığında PbO+Se katkılı numunelerde bu değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde PbSe katkılı numunelerde de bu artış gerçekleşmiştir.

RISE davranışı gösteren numunelerde elastik geri dönüşüm olmadığı için sertlik diğer numunelerle kıyaslandığında daha büyük değerlerde çıkmıştır. Elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı da sertliğe bağlı olduğu için bu değerlerinde artması beklenen bir sonuçtur. *ISE* davranışının gözlemlendiği numunelerde ise plastik deformasyonun yanı sıra elastik deformasyonda görülür. Yani uç batırılıp kaldırıldıktan sonra numunenin yüzeyinde bir gevşeme meydana gelir. Bu durum numunenin sertliğinin bir miktar azalmasına neden olur. Sertlik azaldığı için kırılma da azalır (Deniz, 2014).

4.4.4. Hays-Kendall yaklaşımına göre analiz

$F - W_{HK} = A_{1HK}d^2$ eşitliğinde ki W_{HK} ve A_{1HK} değerleri $F-d^2$ grafiğinden hesaplanır. Burada A_{1HK} uygulanan yükten bağımsız bir sabittir. Bu modelde A_{1HK} yükten bağımsız sertlik değerini bulmada kullanılır.



Şekil 4.27. HK Modeli' ne göre numunelerin $F-d^2$ grafiği

Çizelge 4.17. HK Modeli' ne göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları

Numune	$A_{1HK} \times 10^{-5}$	W_{HK} (N)	H_{HK} (GPa)	H_V (GPa)
PS0	99,93	0,189	1,853	1,997-2,068
PS01	163	0,079	3,022	3,103-3,151
PS03	212	-0,089	3,931	3,718-3,731
PS05	217	-0,095	4,024	3,785-3,917

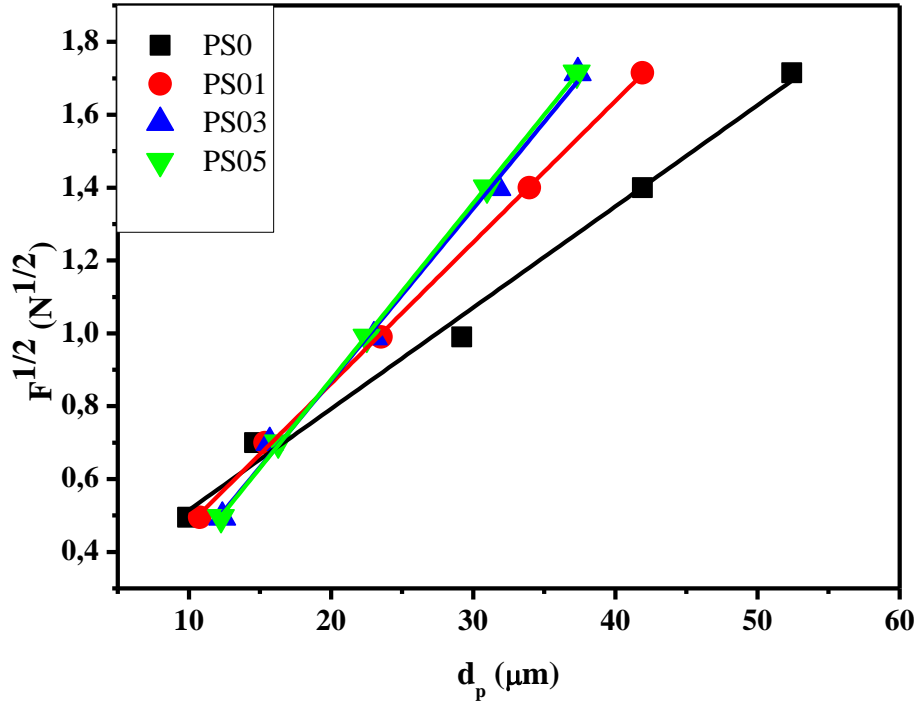
Çizelge 4.18. HK Modeli' ne göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları (Deniz, 2014)

Numune	$A_{IHK} \times 10^{-5}$	$W_{HK}(\text{N})$	$H_{HK}(\text{GPa})$	$H_V(\text{GPa})$
PbSe01	247,5	-0,060	4,590	4,345-4,549
PbSe03	293,3	-0,068	5,439	5,102-5,322
PbSe05	266,1	-0,012	4,936	5,163-5,405

Çizelge 4.17 ve 4.18' de görüldüğü gibi RISE davranışı gösteren numunelerin W_{HK} değerleri negatif çıkmıştır. Bu durum uygulanan yükün plastik deformasyona sebep olabileceği fakat elastik deformasyon oluşturmak için yetersiz olduğu söylenebilir. Bu durumda hem PbO+Se hem de PbSe numunelerinde Hays-Kendall yaklaşımına göre plastik deformasyon meydana gelmiştir.

4.4.5. Elastik/Plastik deformasyon (EPD) modeline göre analiz

PbO+Se katkılanmış numuneler için bu model uygulandığında $F^{1/2}-d_p$ grafiğinden elde edilen d_e değeri %0,1 katkılı numune için pozitif, diğer numuneler için negatif çıkmıştır. Bu değerlerin negatif çıkması uygulanan yüklerle beraber elastik deformasyonun meydana gelmediğini sadece plastik deformasyonun meydana geldiğini pozitif çıkması ise plastik deformasyonun yanı sıra elastik deformasyon meydana geldiğini gösterir. PbSe katkılı numunelerde RISE davranışı gösteren numuneler için grafiğin eğiminden bulunan d_e değeri negatif çıkmıştır. Yani uygulanan yüklerde hiçbir elastik deformasyon gözlenmemiştir (Deniz, 2014). Her iki katkılama karşılaştırıldığında %0,1 katkılı numune dışında diğer numuneler birbiri ile uyumlu çıkmıştır. Yükten bağımsız sertlik değerleri Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20' de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. EPD modeline göre numunelerin $F^{1/2}$ - d_p grafiği

Çizelge 4.19. EPD modeline göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları

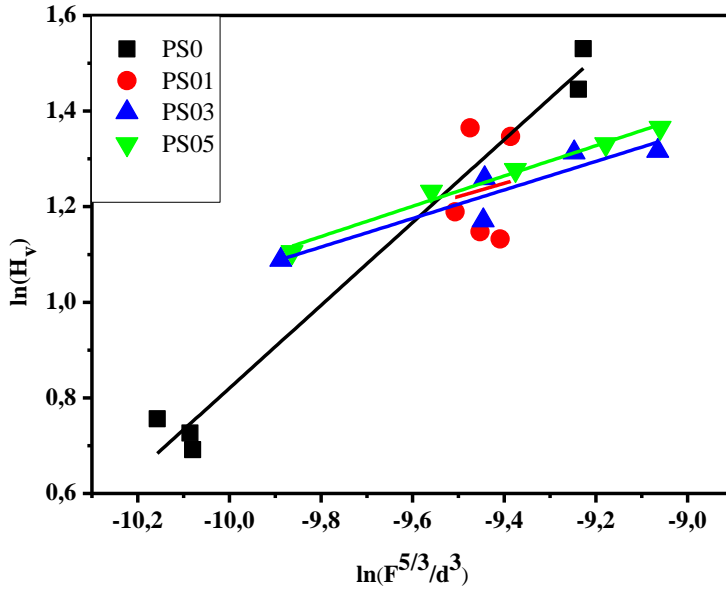
Numune	A_2 (N/ μm)	d_e (μm)	H_{EPD} (GPa)	H_V (GPa)
PS0	0,027	0,23	1,351	1,997-2,068
PS01	0,038	0,08	2,677	3,103-3,151
PS03	0,047	-0,07	4,096	3,718-3,731
PS05	0,048	-0,09	4,272	3,785-3,917

Çizelge 4.20. EPD modeline göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları (Deniz, 2014)

Numune	A_2 (N/ μm)	d_e (μm)	H_{EPD} (GPa)	H_V (GPa)
PbSe01	0,050	-0,06	4,636	4,345-4,549
PbSe03	0,056	-0,07	5,815	5,102-5,322
PbSe05	0,051	-0,01	4,823	5,163-5,405

4.4.6. Çentici kaynaklı yarıлма (IIC) modeline göre analiz

"Eş. 3.23" ve "Eş. 3.24" deki K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir ve $\ln(H_V)$ - $\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilir.



Şekil 4.29. IIC modeline göre numunelerin $\ln(H_v)-\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiği

m üssü *ISE* davranışını açıklamada kullanılır. $m>0,6$ iken numune *ISE* davranışı gösterirken, $m<0,6$ olduğunda ise *RISE* davranışı gösterir. Bu modele göre PbO+Se katkılı numuneler *RISE* davranışı göstermektedirler fakat bu sonuç diğer sertlik analiz metotları

ile uyuşmamaktadır. Ancak sertlik analizinde PbSe01, PbSe03 ve PbSe05 katkılı numunelerde elastik deformasyon gözlenmediği için bu model *RISE* davranışı gösteren numuneler için en uygun sonucu vermiştir (Deniz, 2014). Grafiğin eğiminden bulunan m üssü değerleri Çizelge 4.21 ve 4.22’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. IIC modeline göre PbO+Se numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları

Numune	m	$K \times 10^4 (N^{(3-5m)/3} / \mu m^{(2-3m)})$	H_{IIC} (GPa)	H_V (GPa)
PS0	0,86	1,3200	3,209	1,997-2,068
PS01	0,27	0,0047	3,683	3,103-3,151
PS03	0,29	0,0056	3,710	3,718-3,731
PS05	0,31	0,0069	3,776	3,785-3,917

Çizelge 4.22. IIC modeline göre PbSe numunelerinin deneysel verilerinin en uygun sonuçları (Deniz, 2014)

Numune	m	$K \times 10^4 (N^{(3-5m)/3} / \mu m^{(2-3m)})$	H_{IIC} (GPa)	H_V (GPa)
PbSe0	0,86	1,3200	3,209	1,997-2,068
PbSe01	0,24	0,0038	4,246	4,345-4,549
PbSe03	0,28	0,0062	5,131	5,102-5,322
PbSe05	0,31	0,0083	5,210	5,163-5,405

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının amacı BSCCO cam seramik sistemine PbO+Se katkılanması yapıp, katkılama sonuçlarının daha önce yapılan BSCCO cam seramik sistemine PbSe katkılanması ile karşılaştırmaktır. Karşılaştırmalar termal ve mekanik özellikler açısından yapıldı. Numunelerin termal açıdan karşılaştırılmaları DTA ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler yardımıyla, numunelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması ise Vickers mikrosertlik ölçümleri yardımıyla yapıldı. Karşılaştırma sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Ayrıca PbO+Se katkılı numunelerin X-ışını difraktometresi ölçüm sonuçları ve taramalı elektron mikroskopu sonuçları da incelendi.

Cam seramik metodu kullanılarak hazırlanan örneklerin amorf yapıda olup olmadığını belirlemek için XRD ve SEM analizi yapıldı. Amorf yapının araştırılmasının sebebi ürettiğimiz numunelerin camsı yapıda olduğunu kontrol etmek amaçlıydı. Hazırlanan numunelerin XRD ölçümleri sonucunda $2\Theta=30^\circ$ açısında en büyük pikini verdi ve aynı zamanda bu pikin yanında başka pikler oluşmadığı görüldü. Bu cam numuneler için beklenen sonuçtu. Numunelerden elde edilen SEM analiz sonucu fotoğraflarında kristallenmelerin olmadığı yani camsı yapıda olduğu gözlemlendi.

Şekil 4.2-Şekil 4.5 aralığında verilen DTA grafiklerinde görüldüğü gibi artan ısıtma hızı ile kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara kaydı. Bu kaymanın sebebi düşük ısıtma hızlarında kristallenme için gerekli enerji miktarı daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirken, yüksek ısıtma hızında numunedeki çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı daha hızlı geçileceği için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyuldu. Sonuç olarak ısıtma hızı arttıkça kristallenme için gerekli sıcaklığında artacağı gözlemlendi.

Şekil 4.6' da ki DTA eğrisi incelendiğinde katkı oranı arttıkça PbO+Se katkılı numunelerde kristallenme sıcaklığının azaldığı gözlemlendi. Bu durumun aynısı PbSe katkılı numuneler içinde daha önceki benzer çalışmada gösterildi. Bunun sebebi olarak basit yapılu camlarda kristallenme olayı daha kolay gerçekleşirken daha karmaşık yapılarda kristallenme olayı daha zor gerçekleşmektedir. PbO+Se katkılı numuneler PbSe katkılı numuneler ile karşılaştırıldığında her iki katkılama BSCCO sistemini daha basit bir yapı

haline getirmiştir. Yapının daha basit hale gelmesiyle beraber kristallenme sıcaklığı artan katkılamayla azalmıştır.

DTA eğrilerinden faydalanarak kristallenme aktivasyon enerjileri Kissenger, Takhor ve Augis-Bennett metotları kullanılarak hesaplandı ve PbO+Se katkılı numuneler PbSe katkılı numuneler ile karşılaştırıldı. PbO+Se katkısında artan katkılamayla beraber aktivasyon enerjisinin arttığı görüldü. PbSe katkısında artan katkılamayla beraber aktivasyon enerjisinin azaldığı daha önceki başka bir çalışmada belirtilmiştir (Deniz, 2014). Bu sonuçlar ışığında PbSe katkısına göre PbO+Se katkısına kristallenmeyi başlatmak için daha fazla enerji verilmesi gerektiği anlaşıldı.

PbO+Se ve PbSe katkılı numunelerin termal kararlılıkları Mahadevan ve Saad-Poulain eşitlikleri kullanılarak karşılaştırıldı. Termal kararlılık eşitlikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda PbO+Se katkılaması için en kararlı numune %0,1 oranında katkılanmış olan numune olduğu, PbSe katkısı için termal açıdan en kararlı numuneninde %0,1 oranında katkılanmış olan numune olduğu görüldü. Ayrıca bu iki farklı katkılama kırılgenlik indeksleri bakımından da karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucunda hem PbO+Se katkılı hem de PbSe katkılı numunelerin kırılgenlik indeksi değerlerine göre güçlü camsı yapıya sahip olduğu görüldü. Numunelerin güçlü camsı yapıya sahip olmasını cam yapıcı özelliklerinden dolayı Bi ve yapı içerisine katılan Pb sağladı.

Yapılan hesaplamalar sonucunda BSCCO sistemine PbO+Se katkısı ile mikrosertliğin arttığı görüldü. Aynı şekilde mikrosertlik artışının PbSe katkılı numunelerde de olduğu daha önceki çalışmadan bilinmektedir. Mikrosertlikteki bu artışın sebebinin hem PbO+Se hem de PbSe katkısının BSCCO sistemindeki zayıf bağları güçlendirici rol oynadığı sonucuna varıldı. Her iki katkılamanın mikrosertlik açısından karşılaştırılmaları Meyer Kanunu, PSR, EPD, Hays-Kendall ve IIC modellerinin deneysel sonuçları kullanılarak yapıldı. Kullanılan modeller aracılığıyla yapılan hesaplamalar sonucunda ISE davranışı için Hays-Kendall yaklaşımının, RISE davranışı için IIC modelinin uygun olduğu görüldü. Sertlik sonuçları Çizelge 5.1' de gösterildi.

Çizelge 5.1. PbO+Se katkılı numunelerin sertlik değerleri

Numuneler	H _V (GPa) (Plato Bölgesi)	H _{PSR} (GPa)	H _{EPD} (GPa)	H _{HK} (GPa)	H _{IIC} (GPa)
PS01	3,103-3,151	2,763	2,677	3,022	4,246
PS03	3,718-3,731	4,135	4,096	3,931	5,131
PS05	3,785-3,917	4,320	4,272	4,024	5,210

Termal analiz sonuçlarını ve mekanik özelliklerin incelenmesinden elde edilen sonuçları kırılgenlik indeksi değerleri ve sertlik değerlerini kullanarak karşılaştırabiliriz. Çizelge 4.8' de görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça kırılgenlik indeksi değerleride artmıştır. Çizelge 4.10 incelendiğinde ise katkı oranı arttıkça mikrosertlik değerleride artmıştır. Eğer bir numunenin kırılgenliği artıyorsa sertliğide artıyor demektir. Bu durumda numunelerimizle yapılan termal ve mekanik incelemeler birbirini desteklemiştir.

KAYNAKLAR

- Aksan, M.A., Yakıncı, M. E. ve Balcı, Y. (2000). Synthesis and characterization of glass ceramic $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, *Superconductor Science and Technology*, (13), 955-963.
- Aksan, M.A., Yakıncı, M.E. and Kadowaki, K. (2009). The effect of Ru substitution on the thermal, structure and magnetic properties of $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ superconducting system, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (23), 371-380.
- Aksan, M.A., Yakıncı, M.E. ve Balcı, Y. (2005). Thermal analysis study of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$ glass ceramic system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (81), 417-423.
- Arslan, A. (2013). *Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr₂Ca₂Cu_{3-x}Sn_xO_{10+δ} Süperiletken Sisteminin Termal, Yapısal, Mekanik, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinde Cu-Sn Kısmi Yer değişimi Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Augis, J.A. and Bennett, J.D. (1978). Calculation of the Avrami Parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger Method, *Journal of Thermal Analysis*, 13(2), 283-292.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase changes 1. general theory, *Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103-1112.
- Awad, R., Abou-Aly, A.I., Kamal, M. and Anas, M. (2011). Mechanical properties of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})$ -1223 substituted by Pr, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (24), 1947-1956.
- Aydoğan Ş. (2011). *Katıhal Fiziği* (Birinci Baskı). Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım, 20.
- Balcı, Y. (1997). *Cam Seramik Süperiletkenlerin Kristalleşme Kinetikleri ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Bednorz, J.G. and Müller, K. A. (1986). *Possible High-Tc Superconductivity in Ba-La-Cu-O System*, *Z. Phys B*, (64), 189.
- Bektaş, M. (2004). *Fe-Mn Alaşımlarının Mikrosertlik Ölçümleri*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Bull, S. J., Page, T. F. and Yoffe, E. H. (1989). An explanation of the indentation size effect in ceramics, *Philosophical Magazine Letters*, (59), 281-288.
- Cavdar, S., Deniz, E., Koralay, H., Ozturk, O., Erdem, M. and Gunen, A. (2012). The effect of PbSe addition on the mechanical properties of Bi-2212 superconductors, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (25), 2297-2307.

- Colombo, P., Brusatin, G., E. and Scarinci, G. (2003). *Inertization and Reuse of Waste Materials by Vitrification and Fabrication of Glass-Based Products Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (7), 225-239.
- Deniz, E. (2014). *PbSe Katkılı BSCCO Cam Seramik Sistemiğinin Termal, Mekanik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dietzel, A. (1967). *High temperature chemistry: current and future problems* (First Edition). National Academy of Sciences/National Research Council, 1-94.
- Donalds, I. W., Metcalfe, B. L. and Taylor, R. N. J. (1997). The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses (Review), *Journal of Materials Science*, (32), 5851-5887.
- Ginley, D. S., Morosin, B., Baughman, R. J., Venturini, E. L., Schirber, J. E. and Kwak, J. F. (1988). Growth of crystals and effects of oxygen annealing in the Bi-Ca-Sr- Cu-O and Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor system, *Journal of Crystal Growth*, (91), 456-462.
- Golonko, L. J. (2006). Technology and Application of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Based Sensor and Microsystem, *Bulletion of the Polish Academy of Science Technical Science*, 54.
- Günay, V. ve Yılmaz, Ş. (2010). Cam Seramikler: Bilim ve Teknolojisi, Gebze-Kocaeli: TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 30-184.
- Hays, C. and Kendall, E. G. (1973). An analysis of knoop microhardness, *Metallography*, (6), 275-282.
- Indra, S.R. and Kedar, S. (2014). Study of Glass-Transition Kinetics of Pb-Modified Se80In20 System by Using Non-isothermal Differential Scanning Calorimetry, *Int J Thermophys* (35), 123–135.
- Khalil, S. M. (2001). Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (62), 457-466.
- Kim, C. J. (1992). *Fund. Properties and Novel Materials Processing*, (169), 333.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. (1976). *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley and Sons, 3-116.
- 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 (4), 217-221.
- Komatsu, T., Sato, R., Imai, K. and Yamashita, T. (1988). High- T_c superconducting glass ceramics based on the Bi-Ca-Sr-Cu-O system. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 27(4), 550.

- Koralay, H. (2007). *Farklı Oranlarda Vanadyum Katkısı Yapılmış Bi-Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Üretimi, Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 115.
- Leenders, A., Mich, M. and Freyhard, H. C. (1997). Influence of thermal cycling on the mechanical properties of VGF melt-textured YBCO, *Physica C Superconductivity*, (279), 173-180.
- Li, H. and Bradt, R. C. (1993). The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals, *Journal of Materials Science*, (28), 917-926.
- Maeda, H. and Taraka, Y. (1988). Measurement of the Normal State Anisotropic Resistivity of Single Crystal Bi-Sr-Ca-Cu-O, *Japanese Applied Physics*, 27(2), L209-L211.
- Mahadevan, S., Giridhar, A. and Singh. A.K. (1986). *Non-Cryst. Solids* (88), 11-34.
- McMillan, P.W. (1979). *Glass-Ceramics* (Second Edition). London: Academic Press, 1-266.
- Michel, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslands, F., Provost, J. and Ravenau, B. (1987). Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system, *Zeitschrift Physik B*, (68), 421.
- Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sistemini Güçlendirme Projesi (2008). *Seramik ve Cam Teknolojisi*, 3-4.
- Morosin, B., Ginley, D.S., Hlava, P.F., Carr, M.J., Baughman, R.J., Schriber, J.E., Venturini, E.L. and Kwak, J.F. (1988). Structural and compositional characterization at polycrystals and single crystals in the Bi- and Tl superconductor system: Crystal structure of TlCaBa₂Cu₂O₇, *Physica C*, (152), 413-423.
- Nilsson, A., Gruner, W., Acker, J., Wetzig, K. (2008). Critical aspects on preparation of Bi-2223 glassy precursor by melt-process, *Journal of Non-Crystal Solids*, (354), 839-847.
- Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *Journal Thermal Analysis*, (2), 301.
- Özhanlı, Z., Yakıncı, M.E., Balcı, Y. ve Aksan M.A. (2002). Crystallization activation energy and hole concentration properties of the Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Cd_xCu₂O_{8+y} glass-ceramic superconductor rods, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 15(6), 543-547.
- Öztürk, Ö., Asikuzun, E., Erdem, M., Yildirim, G., Yildiz, O. ve Terzioğlu, C. (2012). The effect of Pr addition on superconducting and mechanical properties of Bi-2212 superconductors, *Journal of Material Science: Material Electronic*, (23), 511-519.
- Padridge, G. (1994). An overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, *Glass Technology*, 35(3), 116-127.

- Ram, I.S. and Singh, K. (2014). Study of Glass-Transition Kinetics of Pb-Modified Se₈₀In₂₀ System by Using Non-Isothermal Differential Scanning Calorimetry, *International Journal of Thermophys*, (35), 123-135.
- Rawson, H. (1967). Inorganic glass forming systems. *London: Academic Press*, 1-317.
- Reisfeld, R. (1985). Potential Uses of Chromium (III)-doped Transparent Glass Ceramics in Tunable Lasers and Luminescent Solar Concentrators, *Materials Science and Engineering*, (71), 375-382.
- Saad, M. and Poulin, M. (1987). "Glass Forming Ability Criteria," *Materials Science Forum*, (19-20), 11-18.
- Safran, S., Kılıç, A., Kılıçarslan, E., Ozturk, H., Alp, M., Asikuzun, E. ve Ozturk, O. (2015). Mechanical, microstructure and magnetic properties of the bulk BSCCO superconductor prepared by two different methods, *Journal of Material Science: Material Electronic*, (26), 2622-2628.
- Shelby, J. E. (2005). *Introduction to glass science and technology* (Second Edition). Cambridge: The Royal Society and Chemistry, 1-291.
- Simmons, J.H. (1982). *Advances in ceramics: nucleation and crystallization in glasses* (Fourth Edition), Ohio: American Ceramic Society. 1-357.
- Sun K.H. (1947). The Contribution to the Refractive Index and Abbe Value of a Glass by the Oxide Components, *Journal of the Society of Glass Technology*, (31), 254-259.
- Takhor, R.L. (1972). Advances in nucleation and crystallization of glasses, *The American Ceramics Society*, Ohio, 166-172.
- Tarascon, M.J. and Page, Y.L. (1988). Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase Bi₄(Sr,Ca)₆Cu₄O_{16+x}, *Physical Review B*, (37), 9382.
- Tarascon, M.J., McKinnon, W.R., LePage, Y., Stoffel, N. and Giroud, M. (1988). Preparation, structure and properties of the superconducting compound series Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y with $n= 1, 2, \text{ and } 3$, *Physical Review B*, (38), 8885-8892.
- Torardi, C.C., Subramanian, M.A., Calabrese, J.C., Gopalakrishnan, J., McCarron, E.M., Morrissey, K.J., Askew, T.R., Flippen, R.B., Chowdhry, U. and Sleight, A.W. (1988). Structures of the Superconducting Oxides Tl₂Ba₂CuO₆ and Bi₂Sr₂CuO₆, *Physical Review B*, (38), 225-231.
- Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J. (1983). Glass: Science and Technology, Glass Forming System, *Academic Press*, New York, 1.
- Vilgis, T. A. (1993). Strong and fragile glasses: A powerful classification and its consequences, *Physical Review B*, (47), 2882.
- Wong-NG, W., Chiang, C. K., Freiman, S. W., Cook, L. P., Hwang, N. M. and Hill M. D. (1990). X-Ray characterization of the crystallization process of high-T_C superconducting oxides in the Sr-Bi-Pb-Ca-Cu-O system, *Material Research Society*, (169), 123.

- Xie, X. and Gao, H. (1998). Calorimetric studies on the crystallization of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (240), 166-176.
- Yakıncı, M.E., Aksoy, İ. and Ceylan, M. (1996). Synthesis of melt-quenched $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ superconducting glass-ceramics, *Journal of Materials Science*, 31(11), 2865-2871.
- Yakıncı, M.E. (1992). *Thick film glass-ceramic superconductor fabrication*, Doctor of Philosophy Thesis, University of Warwick, Coventry.
- Yılmaz, Ş. (1997). *Volkanit Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangements in glass, *Journal of the American Chemical Society*, (545), 3841-3851.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KILIÇ, Gökhan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.06.1988 Şereflikoçhisar
 Medeni Hali : Bekar
 Telefon : 0554 326 68 47
 e-mail : gkgokhankilic@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Kurumu	Mezuniyet Yılı
Lisans	Ankara Üniversitesi/Fizik Bölümü	2012
Lise	Şereflikoçhisar Anadolu Lisesi	2006

Katıldığı Konferans ve Okullar

The 7T Superconducting Magnet-Training and Application School (2014)
 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2014)
 Spring School and Educational Courses (SSEC 2014)
 7th Asian Conference on Applied Superconductivity and Cryogenics (ACASC)
 Autumn School and Educational Courses (ASEC 2013)

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tiyatro, Yakın Dövüş Sanatları



GAZİ GELECEKTİR..