

T.C.

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RUTENYUM KATKILI Bi-2212 CAM SERAMİK YAPININ TERMAL
ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tuğba GÖKÇEN

FİZİK ANABİLİM DALI

KASTAMONU

2015

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğba GÖKÇEN tarafından hazırlanan “Rutenyum Katkılı Bi-2212 Cam Seramik Yapının Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı YÜKSEK LİSANS tez çalışmasının uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı



Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR
İkinci Danışmanı , Fizik Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Haluk KORALAY
Fen Fakültesi, G.Ü.



Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK
Fen Edebiyat Fakültesi, K.Ü.



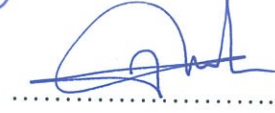
Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR
Fen Fakültesi, G.Ü.



Doç. Dr. Ahmet KILIÇ
Fen Fakültesi, A.Ü.



Doç. Dr. A. Tolga TAŞCI
Fen Edebiyat Fakültesi, K.Ü.



Tarih : 09/01/2015

Bu tez ile K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu YÜKSEK LİSANS DERECESİNİ onamıştır.



Prof. Dr. Omer KÜÇÜK
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tuğba GÖKÇEN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RUTENYUM KATKILI Bi-2212 CAM SERAMİK YAPININ TERMAL ve
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba GÖKÇEN

Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK
İkinci Danışman: Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR

Bu çalışmada, cam seramik yapısının genel olarak tarihi gelişiminin incelenmesinin ardından cam seramik yapının anlaşılmasında temel olan tanımlar anlatıldı. $Bi_{1-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_{10+\delta}$ sisteminde x katkı oranı $x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$ alınarak katkı oranının numunenin termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelendi.

Kristalleşme kinetikleri, diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile belirlendi. Cam seramik yöntemiyle hazırlanan numuneler $845^{\circ}C$ 'de sinterlendi. Ru katkı $Bi_{1-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_{10+\delta}$ cam seramiğinin mekanik özellikleri Vickers mikro sertlik ölçüm sistemi kullanılarak incelendi. Eritme dökme yöntemi ile hazırlanan BSCCO cam seramik malzemelerin X ışını analizi ile ana fazı belirlendi ve elde edilen verilerden bu yapıların örgü parametleri hesaplandı. Numunelerin mikroyapıları hakkında bilgi almak için, farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarından yararlanıldı.

2015, 105 sayfa

Bilim Kodu: 202

Anahtar kelimeler: Cam, cam seramik, BSCCO

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF THERMAL and MECHANICAL PROPERTIES OF RUTENIUM DOPED BI-2212 GLASS CERAMIC STRUCTURE

Tuğba GÖKÇEN

Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK
Co-Adviser : Assoc. Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR

In this thesis, some of the fundamental definitions are emphasized after the history of glass ceramics explained. Effects of substitutional ratio on the thermal, microhardness and microstructural properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ system by taking the substitutional ratio $x=0,0; 0,025; 0,050$ and $0,075$ are investigated. The crystallization kinetic studies were examined with differential thermal analysis (DTA) method. Samples prepared with glass ceramic method were sintered at 845°C . The mechanical properties of the glass ceramic Ru doped $\text{Bi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ bulk materials are investigated using Vickers microhardness test method. Main phases of the BSCCO glass ceramic materials were observed in the X ray data and the values of the lattice parameters were calculated. In order to get information about microstructure of samples different magnification photographs of scanning electron microscope (SEM) were used.

2015, 105 pages

Science Code: 202

Key Words: Glass, glass ceramic, BSCCO

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimim boyunca fizikte temel konu ve kavramları öğrenmemde ve yüksek lisans çalışmam süresince de engin bilgisini, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan değerli hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK' e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Yine, gerek teorik gerek deneysel çalışmalarım süresince her zaman bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, tez çalışmam için laboratuvar ortamının sağlanması ve teşviklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyelerinden eş danışmanım, Sayın Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR' a ve yine Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Haluk KORALAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mekanik ölçümler ve sonuçlarının yorumlanmasında bilgi ve tecrübeleri ile katkıda bulunan ve yüksek lisans öncesinde ve bitirmeme kadar olan süreçte her konuda bilgi ve önerisini paylaşan, karşılık beklemeden verdiği desteği ile örnek aldığım Kastamonu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma görevlisi Sayın Elif AŞIKUZUN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans programım süresince yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen çok kıymetli dostlarım Çiğdem GEBEŞOĞLU, Selin BAYRAM ve Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Süperiletkenlik Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma, en içten duygularıyla teşekkür ederim.

En son ve en büyük teşekkürüm ise; bugüne kadar hiçbir zaman maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmam süresince de her zaman yanımda olan çok değerli ailem, annem Elif GÖKÇEN, babam Mehmet GÖKÇEN ve kardeşlerim Furkan GÖKÇEN ve Zeynep Gül GÖKÇEN'e.

Tuğba GÖKÇEN

Kastamonu, Ocak 2015

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| TABLolar DİZİNİ | xi |
| RESİMLER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 3 |
| 2.1. Camın Tarihçesi | 3 |
| 2.2. Camın Tanımı | 3 |
| 2.3. Camların Yapıları ve Oluşum Kriterleri | 4 |
| 2.3.1. Camların Oluşumu | 4 |
| 2.3.2. Camların Yapıları | 6 |
| 2.4. Camlarda Faz Dönüşümleri | 8 |
| 2.4.1. Kristalizasyon ve Çekirdeklenme | 8 |
| 2.5. Cam Seramik | 10 |
| 2.5.1. Cam Seramiklerin Tanımı | 10 |
| 2.5.2. Cam Seramiklerin Tarihçesi | 11 |
| 2.5.3. Cam Seramiklerin Üretimi | 12 |
| 2.5.4. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri | 19 |
| 2.6. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Faz Oluşumu | 21 |
| 2.6.1. Cam Oluşumu | 21 |
| 2.6.2. Bi ₂ Sr ₂ CuO _x Fazının Oluşumu | 22 |
| 2.6.3. Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _x Fazının Oluşumu | 24 |
| 2.6.4. Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x Fazının Oluşumu | 25 |
| 2.7. Cam seramiklerin Kullanım Alanları | 27 |
| 3. DENEYSEL METOTLAR | 29 |
| 3.1. Numune Hazırlama | 29 |

| | |
|---|-----|
| 3.2. Deneysel Ölçüm Sistemleri..... | 30 |
| 3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz | 30 |
| 3.2.2. Mikrosertlik Ölçümü | 37 |
| 3.2.3. Mikrosertlik Modeller ve Analizleri | 41 |
| 3.2.4. X-Işını Toz Difraksiyon Analizi | 46 |
| 3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi | 47 |
| 4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA | 49 |
| 4.1. DTA Sonuçları | 49 |
| 4.2. Termogravimetrik Analiz Sonuçları..... | 74 |
| 4.3. Vickers Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları..... | 76 |
| 4.3.1. Meyer Kanununa Göre Analiz..... | 80 |
| 4.3.2. PSR Modeline Göre Analiz | 82 |
| 4.3.3. Elastik/ Plastik Deformasyon Modeline Göre Analiz..... | 85 |
| 4.3.4. Hays-Kendall Yaklaşımına Göre Analiz | 86 |
| 4.3.5. Çentici Kaynaklı Yarıлма Modeline Göre Analiz | 88 |
| 4.4. X-Işını Difraksiyon Analiz Sonuçları..... | 89 |
| 4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları | 91 |
| 5. SONUÇLAR..... | 94 |
| KAYNAKLAR..... | 97 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 104 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi | 5 |
| Şekil 2.2. a) Bir kristalde moleküler düzenlenme b) Bir camda moleküler düzenlenme..... | 7 |
| Şekil 2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri | 8 |
| Şekil 2.4. Cam seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi ... | 14 |
| Şekil 2.5. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi | 16 |
| Şekil 2.6. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi..... | 17 |
| Şekil 2.7. BSCCO sisteminin kristal yapıları | 22 |
| Şekil 2.8. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için DSC..... | 24 |
| Şekil 2.9. 400, 550, 770, 820, 860 ve 870°C sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için XRD grafiği | 27 |
| Şekil 3.1. Hazırlanan toz karışımının fırınlanma süreci | 30 |
| Şekil 3.2. DTA çalışma prensibi | 32 |
| Şekil 3.3. Diferansiyel termal analiz eğrisi | 32 |
| Şekil 3.4. DTA eğrilerinden belirlenen T_g , A_x , A ve T_x değerlerin gösterimi | 34 |
| Şekil 3.5. Termogravimetrik analiz eğrisi..... | 36 |
| Şekil 3.6. Vickers mikrosertlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (a) Vickers çentici, (b) Uygulanan yüke karşı oluşan izin köşegen uzunlukları | 40 |
| Şekil 3.7. Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi..... | 42 |
| Şekil 4.1. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri..... | 50 |
| Şekil 4.2. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri | 50 |
| Şekil 4.3. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri | 51 |
| Şekil 4.4. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri | 51 |
| Şekil 4.5. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) için 20 Kdk^{-1} ısıtma hızında DTA eğrileri..... | 52 |
| Şekil 4.6. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için | 55 |
| Şekil 4.7. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.8. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için.... | 56 |
| Şekil 4.9. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için... | 56 |
| Şekil 4.10. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için | 57 |
| Şekil 4.11. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği..... | 58 |
| Şekil 4.12. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği..... | 58 |
| Şekil 4.13. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği..... | 59 |
| Şekil 4.14. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için | 60 |
| Şekil 4.15. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği | 60 |
| Şekil 4.16. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için. | 61 |
| Şekil 4.17. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği | 61 |
| Şekil 4.18. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için .. | 62 |
| Şekil 4.19. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği..... | 63 |
| Şekil 4.20. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği..... | 63 |
| Şekil 4.21. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği..... | 64 |
| Şekil 4.22. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 66 |
| Şekil 4.23. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 66 |
| Şekil 4.24. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 67 |
| Şekil 4.25. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 67 |
| Şekil 4.26. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 5Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri..... | 68 |
| Şekil 4.27. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 10Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri..... | 68 |
| Şekil 4.28. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 15Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 69 |
| Şekil 4.29. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 20Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri | 69 |
| Şekil 4.30. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı | 70 |
| Şekil 4.31. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı | 70 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.32. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı | 71 |
| Şekil 4.33. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı | 71 |
| Şekil 4.34. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 5Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı..... | 72 |
| Şekil 4.35. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 10Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı..... | 72 |
| Şekil 4.36. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 15Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı..... | 73 |
| Şekil 4.37. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 20Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı..... | 73 |
| Şekil 4.38. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0; 0.025; 0.050; 0.075$) numuneleri için 10Kdk^{-1} ısıtma hızında TG eğrileri..... | 75 |
| Şekil 4.39. Numunelerin mikrosertliğinin uygulanan yüke bağlı olarak değişimi..... | 78 |
| Şekil 4.40. Sertliğin Ru konsantrasyonuna göre değişimi | 79 |
| Şekil 4.41. Elastik modülünün Ru konsantrasyonuna göre değişimi | 79 |
| Şekil 4.42. Gerilmenin Ru konsantrasyonuna göre değişimi | 80 |
| Şekil 4.43. Meyer Kanunu' na göre numunelerin $\ln F$ - $\ln d$ grafiği | 81 |
| Şekil 4.44. PSR Modeline göre numunelerin F/d - d grafiği..... | 82 |
| Şekil 4.45. Yükten bağımsız H_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi | 84 |
| Şekil 4.46. Yükten bağımsız E_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi..... | 84 |
| Şekil 4.47. Yükten bağımsız Y_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi | 85 |
| Şekil 4.48. EPD Modeli' ne göre numunelerin $F^{1/2}$ - d grafiği | 86 |
| Şekil 4.49. HK Modeli' ne göre numunelerin F - d^2 grafiği | 87 |
| Şekil 4.50. IIC modeline göre $\ln H_v$ 'nin $\ln(F^{5/3}/d^3)$ 'e göre grafiği | 88 |
| Şekil 4.51. Bütün numunelere ait X-ışını kırınım pikleri | 91 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 4.1. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için DTA sonuçları | 54 |
| Tablo 4.2. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için aktivasyon enerji değerleri | 65 |
| Tablo 4.3. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için TG analiz sonuçları..... | 76 |
| Tablo 4.4. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için mikrosertlik parametreleri | 77 |
| Tablo 4.5. Meyer Kanunu' na göre deneysel verilerin sonuçları | 81 |
| Tablo 4.6. PSR Modeline göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar.... | 83 |
| Tablo 4.7. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mekanik parametreler | 83 |
| Tablo 4.8. EPD Modeli' ne göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar | 86 |
| Tablo 4.9. HK Modeli' ne göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar... | 87 |
| Tablo 4.10. IIC modeline göre deneysel verilerin en uygun sonuçları..... | 89 |
| Tablo 4.11. Plato bölgesindeki bağımlı yük Vickers mikrosertlik sonuçları ve PSR, EPD, Hays-Kendall ve IIC modelleri kullanılarak hesaplanmış yükden bağımsız sertlik değerleri..... | 89 |
| Tablo 4.12. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için a, b, c örgü parametreleri..... | 90 |

RESİMLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Resim 3.1. Ani soğutulmuş $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ cam yapısı..... | 29 |
| Resim 3.2.a) DTA/TG analiz sistemi b) DTA/TG analizi için hazırlanan numune ... | 31 |
| Resim 3.3. Mikrosertlik cihazı | 40 |
| Resim 3.4. XRD cihazı | 47 |
| Resim 3.5. SEM analiz sistemi..... | 48 |
| Resim 4.1. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075) numuneleri için x2000 büyütmede SEM görüntüleri. | 93 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

| Simgeler | Açıklama |
|----------------------|------------------------------------|
| α | Yüzey enerjisi |
| B | Isıtma hızı |
| D | Çentiğin ortalama köşegen uzunluğu |
| d_p | Plastik deformasyon |
| d_e | Elastik 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 |
| Kısaltmalar | Açıklama |
| ASTM | Amerika malzeme tecrübeleri kurumu |
| DTA | Diferansiyel termal analiz |
| EPD | Elastik plastik deformasyon |
| IIC | Çentici kaynaklı yarıлма |
| ISE | Çentik boyut etkisi |
| PSR | Orantılı numune direnci |
| RISE | Ters çentik boyut etkisi |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| TGA | Termogravimetrik analiz |
| XRD | X ışını toz kırınımı |

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun var oluşuna kadar uzanan binlerce yıllık geçmişle cam; sahip olduğu farklı görünüm ve özellikler ile geçmişte olduğu gibi gelecekte hayatımızın önemli bir parçası olmasının yanı sıra, pek çok endüstriyel buluş için de anahtar rolü olan önemli bir malzemedir (Bourhis, 2008; Shelby, 2005; Kocabağ, 2002) .

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip kristalleşmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir (Bourhis, 2008). Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlanır. Kristalleşen fazların tane boyutu birkaç µm seviyesinde olabileceği gibi mikron altı boyutlarda üretim de mümkündür. Ana cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam seramiklerin tokluk, darbe direnci, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir (Bourhis, 2008; Shelby, 2005; Öveçoğlu, 1991; McMillan, 1979).

Cam seramik malzemeler genel olarak metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve bazı metal malzemelerden daha düşük yoğunluğa sahiptir. (McMillan, 1979) Buna rağmen geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sünekliklerinin düşük olması, yani kırılma ve gevrek olmaları kullanım alanlarını ve amaçlarını sınırlamaktadır. Bunu ortadan kaldırmak için, seramik malzemelerin mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve mikro yapılarının geliştirilmesi gerekmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilerek, endüstriyel uygulamalarda, metallerin yerine kullanılan ileri teknoloji seramikleri içerisindeki en önemli grup cam seramik malzemelerdir (Beall & Rittler, 1976; Davies, Kerrison, Gross, Robson, & Wichall, 1991)

Son yıllarda, cam seramiklerin mikroyapılarının kontrolü konusunda önemli gelişmeler yaşanmaktadır.

Örneğin işlenebilir cam seramiklerle, sürekli veya süreksiz fiber takviyeli ve yönlü mikroyapıya sahip cam seramikler üretilebilmektedir (McMillan, 1979; Lewis, 1989; Uhlmann & Kreidl, 1983).

Bu çalışmada, cam ve cam seramik malzemelerin tarihsel gelişiminin incelenmesi ve cam seramik yapının anlaşılmasında gerekli olan tanımlar verilmiş olup Ru katkılı BSCCO cam seramik malzeme incelenmiştir. Cam seramik malzemelerin bileşimine giren kimyasal maddelerin oranlarının değiştirilmesiyle elde edilecek cam özellikleri birbirlerinden farklı olmaktadır. Bu tez kapsamında $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ sistemine %0, %0,025; %0,050; %0,075 oranında Ru katkılanması yapılarak ısıl işlem uygulanmış ve malzemenin kontrollü bir şekilde çekirdeklenmesi ve kristalleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen her bir malzeme için termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özellikler belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Camın Tarihçesi

Cam üretiminin ne zaman keşfedildiği tam olarak bilinmemekle birlikte bir raslantı sonucu bulunduğu söylenir. Ayrıca insanoğlunun ürettiği en eski malzeme olarak bilinir. İlk kullanılan camlar ise bizzat doğanın kendi oluşturmuş olduğu camlardır. Camsı yapıda bir volkanik kayaç olan obsidieni atalarımız bir çok aleti yapmak için kullanmışlardır. Bugün bu kalıntılara dünyanın her yerinde yapılan arkeolojik çalışmalarda rastlanmaktadır (Kocabağ, 2002; Bourhis, 2008)

Camını insan yapısı olarak (M.Ö) 3000-4500 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bilinmektedir (Vogel, 1971; Toydemir, 1990). Günümüze kadar yapılan arkeolojik kazılarda bulunan en eski cam Mısır'da bulunmuştur. Bu dönemde cam sanatı Mısır'da en parlak dönemini yaşamıştır (Bourhis, 2008; Pulker, 1999). Mısırdan sonra bugünkü Suriye'de cam üflemenin keşfiyle camın günlük yaşamda kullanımı artmıştır. Daha sonra cam, Roma imparatorluğu döneminde Avrupa'ya yayılmış ve cam üretimi iyice gelişmiştir. İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. Roma imparatorluğu bölündükten sonra cam üretiminde Bizanslar ve Araplar ön plana çıkmıştır.

Camcılığın Avrupa'ya yayılması cam teknolojisini geliştirmiş, bileşim ve dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler gerçekleştirilmiştir. Zaman içerisinde teknolojinin ilerlemesiyle cam teknolojisinde de hızlı gelişmeler olmakla birlikte, camla ilgili bilimsel çalışmalar ve bunların teknolojiye uygulanması özellikle son yıllarda gerçekleşmiştir (Carter & Norton, 2007; Vogel, 1971; Zarzycki, 1991).

2.2. Camın Tanımı

Camlar, bir sıvının aşırı soğutulmasıyla elde edilen amorf katılardır (Lewis, 1989). Daha geniş bir ifadeyle organik ve inorganik kökenli hammaddelerin belirli

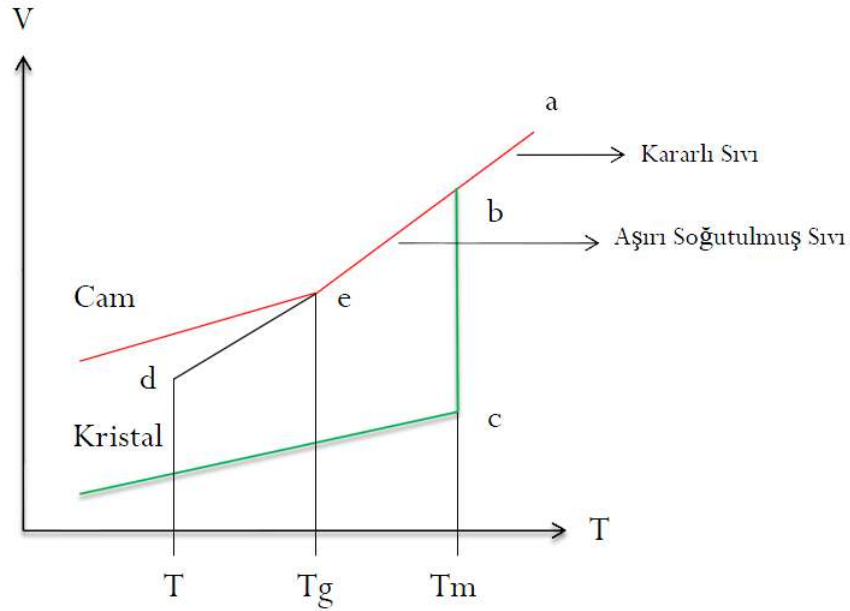
oranlarda karıştırılıp, yüksek sıcaklıklarda ergitilmesiyle meydana gelen homojen ve saf eriyiğin, oda sıcaklığında kristalleşmesine imkan vermeden ani bir şekilde soğutulmasıyla oluşan amorf bir yapıya sahip malzemeye *cam* denir. Camların gelişimi ile birlikte bu tanımlar çeşitlenmektedir. Bunlardan bazıları; “kristal olmayan katılar”, “kimyasal bileşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen bütün amorf katılar” ve “kristalleşme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler” şeklindeki tanımlamalardır (Zarzycki, 1991; Vogel, 1971). ASTM (Amerika malzeme tecrübeleri kurumu) tarafından cam, “kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü” olarak tanımlanmış ve cam ile ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır (American Society for Testing and Material; Rawson, 1980; McMillan, 1979).

2.3. Camların Yapıları ve Oluşum Kriterleri

2.3.1. Camların Oluşumu

Cam oluşumunda en önemli faktör kristalleşme kinetikleriyle ilgili olan soğuma hızıdır. Soğutma hızı malzemenin karakteristiğine etki eder ve malzeme yeterince hızlı soğultursa cam oluşur. Eğer soğutma yavaş olursa kristalleşme meydana gelir.

Camdaki moleküller, kristalli bir katıdaki gibi uzun mesafe şeklinde değildir. Kristalleşmiş yapılarda mevcut olan düzenli atomlar arası bağlar, cam durumunda bağların eğilmesiyle kırılır, periyodik düzen bozulur ve rastgele bir yapı oluşur. Bu nedenle kristalizasyon hızı kontrollü gerçekleşmelidir. Camlar kristal malzemelerden farklı olarak kesin bir ergime noktası göstermezler. Camlaşma özelliği gösteren herhangi bir kristalin, amorf ve sıvı durumundaki malzemenin hacim sıcaklık ilişkisi Şekil 2.1’de verilmiştir (Shelby, 2005; Toydemir, 1990).



Şekil 2.1. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi

Şekil 2.1'e göre sıvı halden soğutma sırasında iki farklı davranış söz konusudur. Birinci durum yavaş soğutma halidir. Soğutma sırasında sıcaklığın sürekli azalması sonucu malzemenin hacminde de sürekli bir küçülme meydana gelir ve kristalizasyonun başladığı T_m ile gösterilen katılaşma noktasına kadar hacim küçülmesi devam eder (a-b bölgesi). Bu şartlarda sistemde atomların yayınması için gerekli zaman sağlanır ve bu zaman içerisinde atomlar düzenli bir yapı oluşturur. Atomların düzenli bir yapı oluşturduğu bu duruma *akristalin hal* denir. Kristalleşme sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında ani bir hacim düşüşü görülür (b-c bölgesi). Katılaşma noktasının altında sıcaklık azaltılmaya devam edildiğinde, hacimsel küçülme daha yavaş bir şekilde devam eder (c-d bölgesi). İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Eğer malzeme çok hızlı bir şekilde aşırı soğutulabilirse, katılaşma noktasında kristalizasyon oluşmaz ve viskozitesi yüksek aşırı soğumuş sıvı elde edilir (b-e bölgesi). Bu durumda atomların düzenli bir biçimde yerleşmesi için yeterli zaman yoktur. Hızlı soğutma ile sıvı faz içerisindeki atomların düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlayan itici güç ortadan kaldırılır ve atomlar buldukları pozisyonlarda donmuş olarak kalır. Bu durum ise amorf hale geçişi beraberinde getirir ve bu geçişte süreksizlik yerine fiziksel özelliklerin sıcaklığa göre tedrici bir değişimi söz konusudur (Jones, 1971). Hacim-sıcaklık eğrisinde, T_g ile belirtilen kritik bir sıcaklıkta eğrinin eğiminde önemli bir

değişim meydana gelir. Bu sıcaklık “camsı geçiş sıcaklığı” veya “dönüşüm sıcaklığı” olarak adlandırılır ve T_g ile gösterilir. Malzemede camsı yapı yalnızca bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda görülür. Cam geçiş sıcaklığı, malzemenin soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu yüzden T_g sıcaklığını sabit bir nokta olarak değil, ‘dönüşüm aralığı’ olarak belirtmek daha doğrudur (Rawson, 1980; Shelby, 2005; Ganguli & Kumar, 1984).

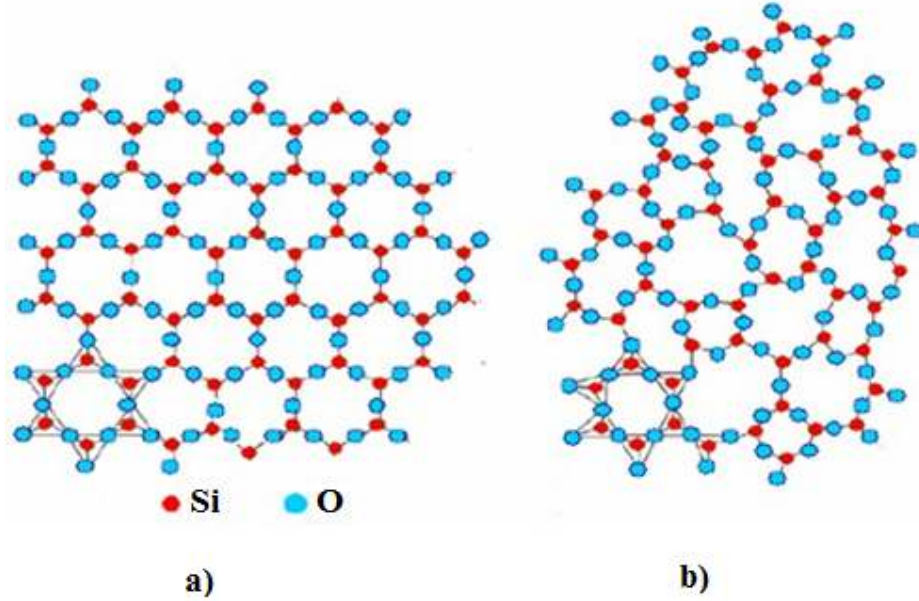
2.3.2. Camların Yapıları

Katılar makroskobik ölçülerde kristal yapıda olmakla birlikte moleküller düzgün örgüler biçiminde düzenlenmiştir. Katılar ısıtılırken molekülleri erime noktasına varıncaya kadar örgü içinde kendi pozisyonları etrafında titreşir. Devamında kristal bağları kırılır ve moleküller akmaya başlayarak sıvı faza geçiş yaparlar.

Sıvılar viskoziteye sahiptir. Viskozite ise akmaya karşı direncin bir ölçüsüdür. Oda sıcaklığında suyun viskozitesi 0,001 Paskal saniye (Pas)’ dir. Kalın yağın viskozitesi ise 0,1 Pas civarındadır. Sıvı soğutulurken kristaller oluşur ve katılaşırlar. Fakat aşırı soğutulduğunda donma noktasının altında amorf fazda kalırlar. Çünkü kristalleşmeyi başlatacak çekirdeklenme alanları oluşmamıştır. Daha fazla aşırı soğutma yapılırken viskozite yeterince yükselirse, asla kristalleşme olmaz. Katı parçacıkların bir arada tutunması ile kristal olmayan düzensiz yapıda bir amorf katı yani cam meydana gelir. Bunlar kristal yapıları katılar, akışkanlar ve camlardır. Kristal yapıları katılarda moleküller belirli bir geometrik düzene göre dizilmiştir (Şekil 2.2.a). Camlar ise moleküller düzensiz bir şekilde dizilmiştir (Şekil 2.2.b).

Bu noktada camların sıvı mı yoksa katı mı olduğu düşünülebilir. Bazı araştırmacılar camı aşırı soğutulmuş sıvı olarak kabul ederler. Hatta katıyı da yüksek viskoziteye sahip sıvı olarak kabul ederler. Katılar, sıvılar ve gazlar sıkıştırılabilirlik, viskozite, elastiklik, sertlik ve gerilme gibi özellikleri sayesinde birbirlerinden kolaylıkla ayırt edilebilir. Malzeme için sıvı mı yoksa katı mı olduğu noktasında rastgele bir değer belirlenmiştir. Buna göre viskozitesi 10^{12} Pas değerinin üzerinde olan maddeler katı, bu değerin altında bir viskoziteye sahip olanlar ise sıvı kabul edilmiştir.

Camın viskozitesi ise 10^{12} Pas'den büyüktür (yaklaşık 10^{15} Pas). Bu bağlamda cam katı olarak kabul edilir (Brill, 1962).



Şekil 2.2. a) Bir kristalde moleküler düzenlenme b) Bir camda moleküler düzenlenme (McMillan, 1979; Pulker, 1999; Rawson, 1980)

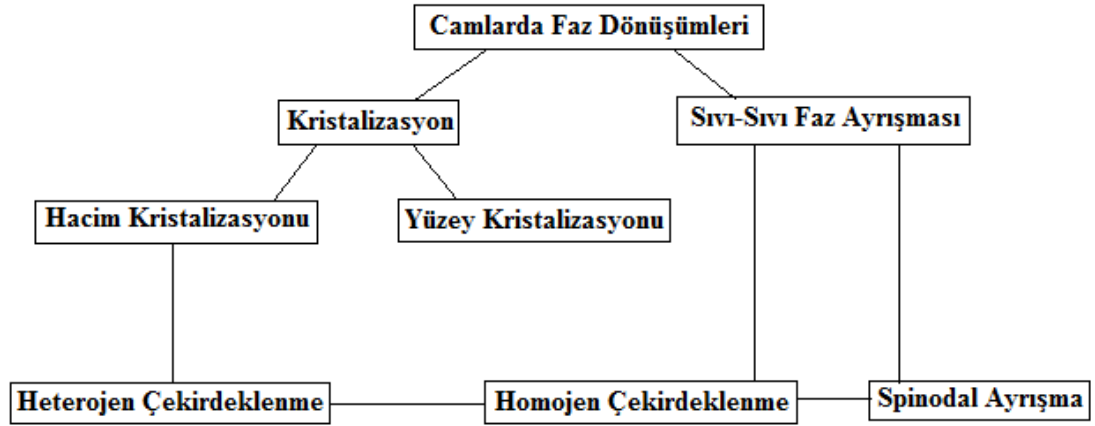
Camlar genel olarak oksijen polihedrası üçgen veya tetrahedraldır ve bu tür polihedrayı oluşturan katyonlar “cam veya şebeke yapıcı katyonlar” olarak adlandırılır. Mükemmel cam yapıcı SiO_2 'dir. Bunun yanı sıra, P_2O_5 , GeO_2 , V_2O_5 , As_2O_3 gibi oksitlerde en önemli cam yapıcılarıdır. Cam malzemelerde bir diğer grup oksitler ise şebeke ağ yapısını bozan ve daha yoğun dizilmiş bir düzen oluştururlar. Bu tür oksitler ise “şebeke modifiye edici oksitler” olarak adlandırılır. Modifiye edici oksitlerin iyonları gelişigüzel şebeke yapısındaki tetrahedraların birleştikleri noktalardan içeri girerek şebeke yapısını koparıp, ara yer boşluklarında rastgele şekilde yer alırlar. Modifiye edici oksitlerin başında Na_2O , CaO , K_2O gibi alkali oksitler gelir. Bunların yanı sıra MgO , BaO ve Li_2O gibi oksitlerde bu gruba girmektedir. Yapıya çok sayıda Na_2O 'nun girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedralardaki doymamış oksijen iyonları tarafından nötralize edilirler (Zarzycki, 1991; McMillan, 1979; Rawson, 1980; Barsoum, 2003).

Camların yapılarında yer alan üçüncü oksit grubu ise “ara oksitler” ya da “şartlı cam yapıcılar” olarak isimlendirilir. Tek başına cam yapma özelliği bulunmayan ara oksitler grup şebeke yapısının oluşumunda yer alarak hem modifiye edici hem de

şebeke yapıcı oksit görevini üstlenmektedir. Bu tür oksitlere örnek olarak Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve PbO verilebilir (McMillan, 1979; Zarzycki, 1991; Ganguli & Kumar, 1984; Barsoum, 2003).

2.4. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda faz oluşumu kristalizasyon ve sıvı-sıvı faz ayrışması olarak ikiye ayrılır.



Şekil 2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri (Demirkesen, 1992)

Kristalizasyon, bir veya daha fazla sayıda kristal fazın cam fazından çekirdeklenip büyümesi iken; sıvı-sıvı faz ayrışması ise, cama uygulanan ısı işlem sonucu camın amorf iki faza ayrışması olarak tanımlanır. Cam seramik fazın hazırlanmasında, hızlı soğutulmuş eriyikten yeni fazın oluşumu esnasında faz dönüşüm mekanizması çok önemlidir. Şekil 2.3’de bu dönüşümler görülmektedir.

2.4.1. Kristalizasyon ve Çekirdeklenme

Bir veya daha fazla sayıda kristal fazın cam fazından çekirdeklenip büyümesine kristalizasyon denir. Kristalizasyon sonucu oluşan fazlar camın başlangıç bileşimiyle aynı ya da farklı bileşimde olabilir (Günay & Yılmaz, 2010).

Kristalleşmede dönüşüm gerçekleşirken ilk olarak yapıdaki farklı merkezlerde çekirdeklenmeler oluşur. Ardından çekirdekler büyüyerek kristalleri meydana getirir. Çekirdeklenme sıvılarda var olan kısa mesafeli atomik düzenden uzun mesafeli düzenli bölgelerin oluşmasıdır. Bu düzenli bölgeler kritik bir boyuta ulaşıncaya kadar kararlılık kazanmazlar ve “embriyon” olarak isimlendirilirler. Kritik boyutu aşan embriyonlar kararlı hale gelir ve “çekirdek” olarak isimlendirilir. Çekirdekler kristalizasyonun ikinci aşamasında büyürler (Doremus, 1994). Çekirdekdeki büyüme en yakın komşuluğundaki atomların çekirdeğe bağlanmasıyla kristalleşme başlar.

Camlarda kristalizasyon yüzey ve hacim kristalizasyonu olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Yüzey kristalizasyonu, cam ile atmosfer arasındaki arayüzeyde çekirdeklenmiş olan fazların arayüzeye dik yönde büyümesiyle meydana gelir (Simmons, Uhlman & Beall). Hacim kristalizasyonunda ise, kristallerin büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlayıp bütün iç yapı boyunca meydana gelir. Yüzey camların kristalizasyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey kristalizasyonu hacim kristalizasyonundan çok daha hızlı olup, genellikle kristalizasyon yüzeyden başlar.

Hacim kristalizasyonu için birim hacimde bulunan çekirdek sayısı yüksek olmalıdır. Cam seramik malzemelerde genellikle hacim kristalizasyonu tercih edilmekle birlikte kontrollü yüzey kristalizasyonu işlemlerinin uygulandığı cam bileşimleride vardır. Hacim kristalizasyonunda yapıda çekirdeklenmeyi başlatan merkezler camı oluşturan bileşenlerden biriye bu çekirdeklenmeye “*homojen çekirdeklenme*” denir. Eğer çekirdeklenmeyi başlatan merkezler camın bileşenlerinden farklı yabancı maddeler ise buna “*heterojen çekirdeklenme*” denir.

Genellikle hacimsel kristalizasyon homojen çekirdeklenme ile sağlanamaz, cam üretiminde çekirdeklenme genellikle heterojen çekirdeklenme şeklinde meydana gelir (Paul, 1990).

2.5. Cam Seramik

2.5.1. Cam Seramiklerin Tanımı

Cam seramik, başlangıçta cam olan bir malzemeye çekirdeklendirici ilave edilerek veya kendiliğinden çekirdeklenebilme kabiliyeti olan özel bir bileşim hazırlayarak çekirdek oluşturulması sonucu meydana gelir (McColm, 1983; Uhlmann, 1983). İç yapıları cam malzemedan kristallenme sonucu oluştuğundan cam seramik olarak isimlendirilirler.

Cam seramikler, kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir (Maytalman, 1999). Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdekleme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlanır. Bu malzemelerde genellikle 1µm dolayında ve 1µm'den daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık %50 ve daha fazlasını kapsamaktadır. Çoğunlukla kristallenme, tamamen gerçekleşse de bu küçük kristallerin yanı sıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır (McMillan, 1979; Kingery, Bowen, & Uhlmann, 1976; Lewis, 1989; Barsoum, 2003).

Cam seramiklerle ilgili dikkat edilmesi gereken birkaç nokta vardır. Bunlardan birincisi sadece belirli cam bileşimleri, cam seramikler için uygundur, sıradan pencere camları gibi bazı camlar çok istikrarlı olur ve kristalize olmaları güçtür. Oysaki bunlardan farklı diğer camlar ise kristalize olmaya çok elverişlidir ve neticesinde kontrolsüz bir şekilde kristalize olarak istenmeyen mikro yapılarla sonuçlanırlar. İkinci olarak, ısıl işlem, kabul edilir ve tekrar edilebilir bir ürün elde etmede son derece önemlidir.

Cam seramiklerin üretiminde bir seri ısıl işlem prosesi kullanılmaktadır ve bunların her birisi özel cam bileşenleri için dikkatli bir şekilde geliştirilmek ve değiştirilmek zorundadır (McMillan, 1979; Strand, 1986).

2.5.2. Cam Seramiklerin Tarihçesi

Camların birçoğunun uygun bir sıcaklıkta yeterli bir süre tutulması halinde kristallenebileceği uzun yıllardan beri bilinmesine rağmen, pratik amaçlı cam seramiklerin kristallenmeleriyle ilgili bilgiler ilk defa Fransız kimyacı Reamur tarafından 1739 yılında kullanılmıştır. Reamur yaptığı çalışmalarda cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü görmüştür. Ancak Reamur, camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemeler düşük mekanik mukavemetli olmuştur ve şekil bozunumuna uğramıştır.

Bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra A.B.D.'nde Corning Glass Works'da yapılan araştırmalar cam seramiklerin günümüzdeki gelişimine ışık tutmuştur. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç ışığa duyarlı camların üretilmiş olmasıdır. Işığa duyarlı camlar az miktarlarda Cu, Ag veya Au metallerini içerirler. Camların ısı işlemleri süresince bunlar çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam ısı işleme tabi tutulmadan önce ultraviyole ışıkla uyarılır. Uygun bir maske veya negatif kullanarak selektif uyarma yapıldığında camda fotografik bir imaj oluşturulabilir (McMillan, 1979; Zarzycki, 1991; David & Bruce, 1992).

Daha sonraki gelişmelerde ışığa duyarlı camların, uyarılmış bölgelerde önceden mevcut kristaller üzerine daha ileri derecede kristal çökmesi ile opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen malzemelerde, ana yapının sadece küçük bir oranı kristal halde olduğundan gerçek anlamda cam seramik malzeme olarak kabul edilmezler (Yılmaz, 1997).

Corning Glass Works'da S.D. Stookey ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış camı ısı işleme prosesinde kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa ısıttığında, ergime yerine camın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir.

Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yatkınlığı gibi diğer bazı özellikleri orijinal camdan çok daha yüksekti. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir bozulma olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmiştir. Bu malzeme ilk gerçek cam seramik olarak kabul edildi. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin mevcut oluşu ve bunların homojen olarak dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal şebekesi, camın sıcaklığı yükseltildiğinde rijitliğini korumasını sağlar (Yılmaz, 1997; Günay & Yılmaz, 2010).

Camların kontrollü kristalizasyonunda ışığa duyarlı metallerin çekirdeklenme katalisti olarak başarı ile uygulanması diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirmesine katkı sağlamıştır. S.D. Stookey çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'nin yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de Mc Millan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulunmuştur (Günay & Yılmaz, 2010; Yılmaz, 1997).

2.5.3. Cam Seramiklerin Üretimi

2.5.3.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi

Klasik cam seramik üretimi üç aşamada gerçekleşir;

1. Homojen bir camın üretimi
2. Camın şekillendirilmesi
3. Camın kontrollü kristalizasyonu

Cam üretimi

Cam seramik üretiminde uygun özellikteki camların oluşmasında en önemli unsur hammadde seçimidir. Hammadde seçiminde ise en önemli nokta saflık, basit bileşim ve camın fiyatıdır. Küçük miktardaki saflık bile yapıda camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu yüzden hammaddelerin mutlaka yüksek saflıkta olması gereklidir. Camın erime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin mekanik ve fiziksel özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Bu nedenle hammaddelerin hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması ve erime sıcaklıkları da göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir (McMillan, 1979; Uhlmann, 1983).

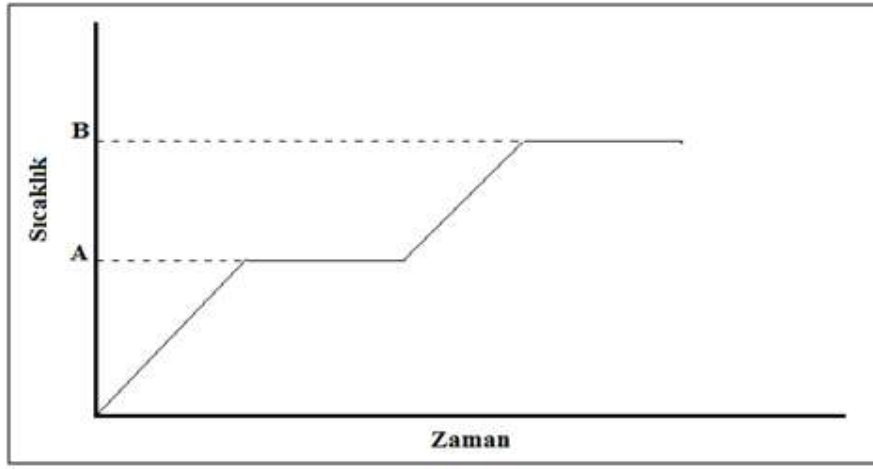
Cam üretirken, hammaddeler istenilen oranlarda tartılıp karıştırıldıktan sonra belirlenen sıcaklıkta fırında eritilir. Eritme; cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında küçük çaplı üretimler için potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında yapılır (McMillan, 1979).

Camın şekillendirilmesi

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit cam şekillendirme yöntemi döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, presleme, üfleme, çekme gibi tekniklerle levha, şerit, tüp, boru veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Camın şekillendirilmesinde önemli bir konu, döküm sırasında camda çekirdeklenme yani kristallenmenin olmamasıdır. Camda çekirdeklenmenin kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminden önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} Pas'dır (McMillan, 1979; Barsoum, 2003; Uhlmann, 1983).

Camın kontrollü kristalizasyonu

Cam seramik üretiminde ısıtma işlemi proselinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikro kristalli seramiğe dönüştürmektedir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, aşınma ve mukavemet özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır (Günay & Yılmaz, 2010). Bu amaçla uygulanan işlemin genel karakteri Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



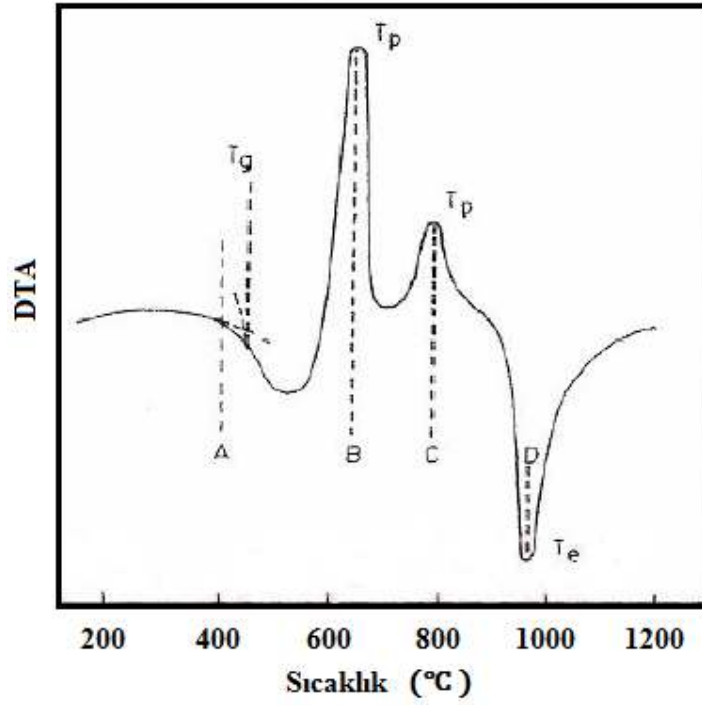
Şekil 2.4. Cam seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi (A: çekirdeklenme sıcaklığı, B: maksimum kristalleşme sıcaklığı) (McMillan, 1979)

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıtma işlemi çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunması gerektiğini beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının ateşe dayanıklılık özelliğini arttırmaktadır. Isıtma işlemi sırasında ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıtma işlemi sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orijinal 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 (McMillan, 1979; Barsoum, 2003; Günay & Yılmaz, 2010). cam seramiklerin kristalizasyon ısıtma işlemi, kristal yapının sağlanması için iki kademeli bir ısıtma çevriminden oluşur (McMillan, 1979; Kingery, Bowen, & Uhlmann,

1976; Bourhis, 2008). Şekil 2.4' deki gibi kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması 2-10°C dk⁻¹'lık ısıtma hızlarıyla camın A noktasındaki çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi Diferansiyel Termal Analiz deneyleri ile belirlenebilir. İlk oluşan çekirdek büyüklüğü 30-70 Å arasında değişir. Burada yapılan ısı işlem yüksek çekirdek yoğunluğu oluşturur. Mikroyapıda birçok küçük kristal oluşturması açısından yüksek yoğunluk çok önemlidir (Göktaş, 1995). Viskozitenin 10¹⁰-10¹¹ Pas olduğu sıcaklıklar, cam için optimum çekirdeklenme sıcaklığına karşılık gelir ve yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının 50°C üstündeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi cam bileşimine bağlı olarak genellikle 0,5-2 saat arasında değişebilir. Bazı durumlarda ise bu süre 4-5 saate kadar çıkabilir (McMillan, 1979; Kingery, Bowen, & Uhlmann, 1976).

Şekil 2.4'de çekirdeklenme ısı işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur (B sıcaklığı). Kristal büyütme sıcaklığı, parçada önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeye, maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Kullanılabilen maksimum sıcaklık, esas kristal fazların yeniden çözündüğü sıcaklığın 25-50°C altında olup deneysel olarak belirlenir (McMillan, 1979). İyi bir ısı işlem ile bazı durumlarda kristal boyutunun 50-100 nm arasında olabildiği cam seramik malzemelerin elde edilebilmesiyle beraber, genellikle ortalama tane boyutu 1 µm olan bir mikroyapı elde edilir (Partridge, 1994).

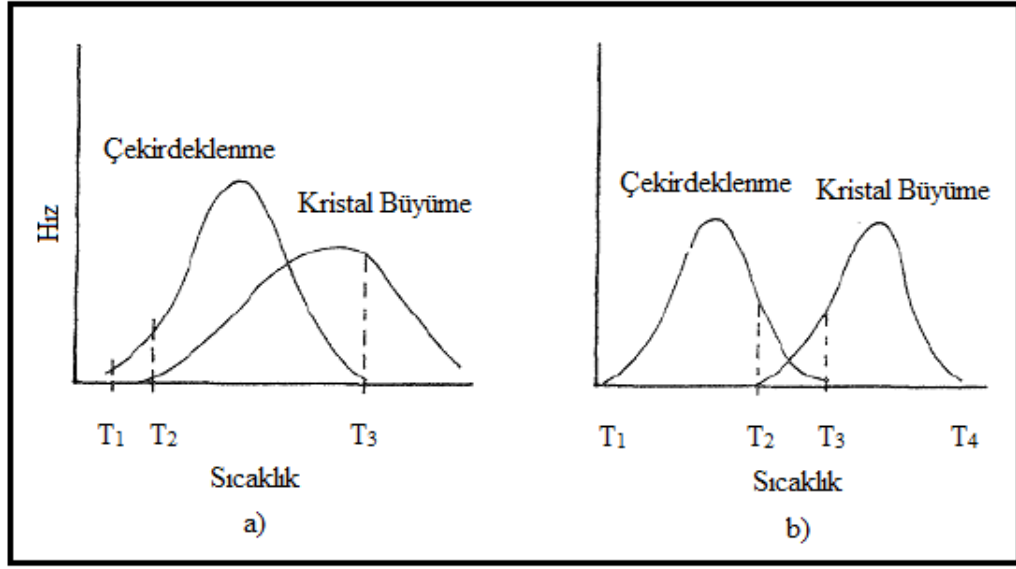
Camların kontrollü ısı işlem ile cam seramiğe dönüştürülmesinde kullanılan cam geçişi, kristallenme sıcaklıkları (T_p) ile yumuşama noktasının (T_y) bulunmasında genellikle Şekil 2.5'de verilen DTA eğrilerinden yararlanılır. Karakteristik sıcaklıkların nasıl belirlendiği eğriler üzerinde gösterilmiştir. Şekil 3.2' de A; tavlama sıcaklığı, B ve C; kristal fazların ekzotermik pikleri, D; ilk ergimenin endotermik etkisidir (McMillan, 1979).



Şekil 2.5. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi (McMillan, 1979)

Cam seramik üretiminde uygun kristal yapının elde edilebilmesi için kontrollü ısı işlemi gerekir. Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Eğer çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirine üstüne gelirse iyi bir kontrol mümkün olmaz. Bu durum Şekil 3.3.' de açık bir şekilde gösterilmiştir.

Şekil 2.6.a.' da ki gibi bir ısı işlemi uygulandığında T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çekirdekler oluşur oluşmaz büyüme başlar ve bunun sonucunda oluşan yapı kalın kristallerden oluşur. Çekirdeklenme ve büyüme prosesleri ayırt edilebilirse, yani T_1 ve T_2 sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise prosesin kontrolü o derece kolay yapılır. Şekil 2.6.b.' den görüldüğü gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çekirdeklerin sayısını kristallenmeye izin vermeden kontrol etmek mümkündür. Yeterli sayıda çekirdek oluştuğundan sonra sıcaklık T_3 ve T_4 arasına getirilir ve böylece hızlı kristal büyümesi sağlanır (Göktaş, 1993).



Şekil 2.6. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi (Davies, Kerrison, Robson & Wichall, 1970)

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Soğuma sırasında sıvı kütlenin viskozitesi hızlı bir şekilde artar ve bu yüzden sıvı kütle, çekirdeklenme ve büyüme hızları maksimum gösterir. Çünkü düşük sıcaklıklardaki yüksek viskozite çekirdeklenme ve kristal büyümesi için gerekli olan difüzyon proseslerini ve atomların düzenlenmesini engeller (Göktaş, 1993; Göktaş, 1995).

Toz yöntemleri ile cam seramik üretimi

Klasik cam ve seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farklı başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır (McMillan, 1979).

Tozların soğuk preslenmesi ve bunların yüksek sıcaklıkta ısı ile sinterlenmesi cam seramiklerin üretilmesinde sık kullanılan klasik bir yöntemdir. Ancak belirli boyut ve şekle sahip tozların kullanılması ve aynı zamanda toz üretiminin maliyeti olması bu yöntemi sadece bazı özel uygulamalarla sınırlandırmaktadır (Shelby, 2005; Göktaş, 1993).

Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş olan sıvı cam su içerisine ya da soğuk iki bakır plaka arasına dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Elde edilen cam parçaların tane boyut dağılımı sağlanabilmektedir (Colombo, Brusatin, Bernardo, & Scarinci, 2003). Bu şekilde cam seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 µm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler.

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve da sonra ısıtma işlemi uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterlenme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir (Shelby, 2005; Göktaş, 1993; Göktaş, 1995; Kim, Rawlings, & Rogers, 1989). Sinterlenme ve kristalizasyonun birlikte olduğu bu yöntemde “Sinterkristalizasyon” da denilmektedir (Colombo, Brusatin, Bernardo, & Scarinci, 2003; Gutzow, Pascova, Karamanov, & Schmelzer, 1998). Bu olay, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır.

Kristallerin oluşumu cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir biçimde gerçekleşir. Fakat burada presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gerekmektedir (Kim, Rawlings & Rogers, 1989).

Sol jel yöntemi ile cam seramik üretimi

Camların ve cam seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda erimiş camdan değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit ve ya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıtma işlemine tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde bir takım zorluklar vardır.

Hidroлиз ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol jel yöntemiyle üretilen cam tozlarından cam seramik üretiminde; presleme→sinterleme→ısıtıl işlem, presleme→sinterleme ve ya sıcak presleme yollarından birisi izlenir. 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 edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir (Günay & Yılmaz, 2010).

2.5.4. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri

Tane boyutu ve gözeneklilik

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 mikroyapıya sahip olduğu söylenebilir. Kristaller, boyut açısından tam olarak homojendir ve rastgele yönlendirilmişlerdir. Genellikle kullanılabilir cam seramiklerde, ortalama kristal boyutu, birkaç mikrondan daha büyük değildir. Ortalama kristal boyutu, 200-300 Å olan malzemeler bilinmektedir. 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 edilmektedir. Fakat bu tür malzemelerin mekanik mukavemetleri düşüktür (Günay & Yılmaz, 2010).

Cam seramikler, gözenek içermezler. Çünkü üretildikleri cam, gaz kabarcıklarından arındırılmıştır. Camdan seramiğe geçiş süresince gözenek oluşmaz, toplam hacimdeki değişiklik ise çok küçüktür. Çoğu zaman hacim değişimi çekme anlamına gelir fakat dönüşüm, hacim artışını beraberinde getirmiş olsa bile malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Oluşan hacim artışı, orijinal camdan daha düşük yoğunluğa sahip kristallerin oluşumundan kaynaklanır. Cam seramiklerde hiçbir şekilde por bulunmaması karakteristik bir özelliktir. Çünkü porlar malzemeye zarar vererek mekanik mukavemeti düşürürler (Yılmaz, Özkan & Günay, 1994; Golonka, 2006).

Kimyasal kararlılık

Kullanılacak olan cam seramik malzemelerden su ya da diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal açıdan dayanıklı olması beklenmektedir. Bazı tip cam seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, cam seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikron altı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir (McMillan, 1979).

Özgül ağırlık

Cam seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 ile 5.88 N arasında değişen, benzer seviyelerdedir. Bileşimde yer alan oksitlerin özgül ağırlığa olan etkisi camlardaki ile aynıdır. Bunun nedeni camdan cam-seramiğe geçiş esnasındaki hacimsel azalmanın minimum olmasıdır. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam seramikler yüksek özgül ağırlıklara, yapılarında Li₂O içeren cam seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir (McMillan, 1979).

Mekanik özellikler

Camlar ve diğer geleneksel seramiklerde de olduğu gibi, cam seramik malzemeler de düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılğan davranış göstermektedir. Ancak cam seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri camlara oranla daha yüksektir. cam seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı seramiklerden yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklerden daha düşüktür (McMillan, 1979).

Termal Özellikler

Cam seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Termal şok dayanımı, malzemenin ani değişen ortam sıcaklığından ötürü anormal derecede esneme veya büzüşmesi ile gerçekleşen ve belli bir süre sonra malzemenin çatlaması ile sonuçlanan süreçtir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısıl genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır (McMillan, 1979).

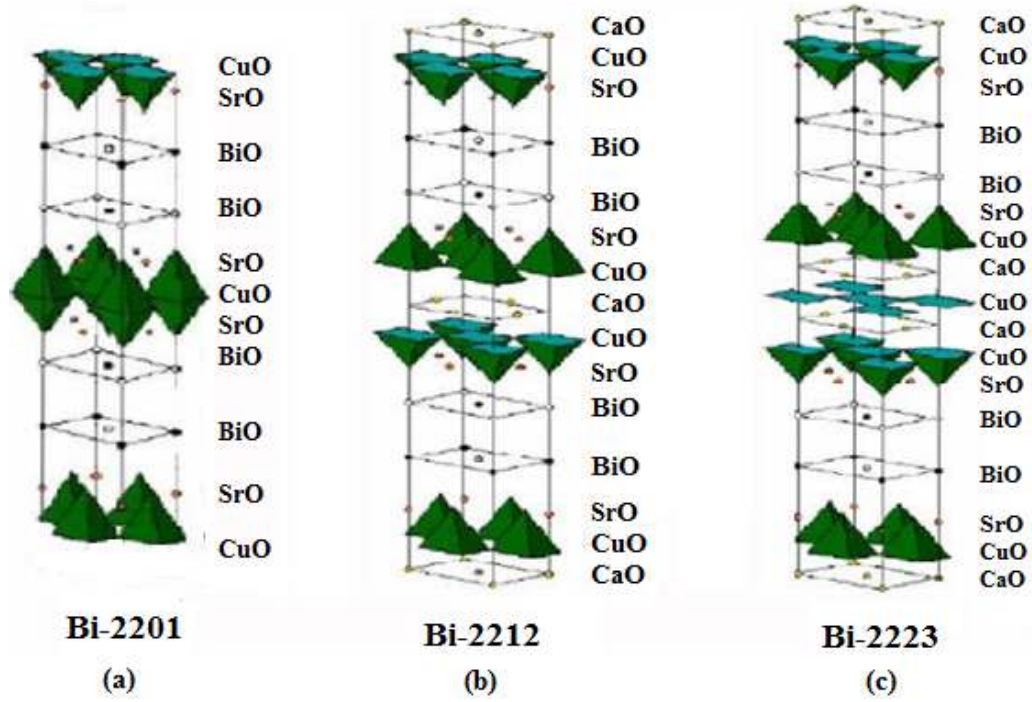
2.6. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Faz Oluşumu

2.6.1. Cam Oluşumu

Cam parçalarından, levhalardan, filmlerden, çubuklardan, silindirlerden, borulardan, polikristal ve monokristal tellere kadar çeşitli şekillerde cam ve cam seramik materyaller oluşturabiliriz. Camları hazırlamadaki en çok kullanılan yöntem, toz yöntemi olarak adlandırılan, tipik başlangıç Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO tozlarını karıştırmak, öğütmektir. Diğer yöntem ise sol jel yöntemi olarak adlandırılan, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{4H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gibi nitratlar veya asetatlar kullanılarak uygun çözücü solüsyonlarla karışımı homojen bir şekilde elde etmektir. Karışım Pt veya alumina gibi bir potaya konulur ve erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa getirilerek (1200-1400°C) karışımın homojenliğini sağlamak için bu sıcaklıkta eritilir. Elde edilen bu eriyik soğuk haldeki iki metal levha arasında ani olarak sıkıştırılarak hızlı soğutmaya tabi tutulur (Tohge, Tsuboi, Akamatsu, Minami, & Seram, 1989; Tatsumisago, Tsuboi, & Minami, 1990). Bu metod quenching olarak bilinir ve bu işlem sonunda cam elde edilir. Malzemede Bi ve Pb olduğundan önemli miktarda buharlaşmayı engellemek için ısıl işlem süresini sınırlı tutmak gerekmektedir. Bu yolla hazırlanan camlar son derece homojen olmaktadır, bununla beraber bir miktar CaO ve Cu_2O kristal fazlarında içermektedirler.

Uygulanan ısı işlem esnasında oksijen verilmeside söz konusu olabilmektedir. Cam örnekler ya sıcaklık istenilen düzeye getirildikten sonra fırına konulur ya da örnek fırın içerisindeyken istenilen sıcaklığa ayarlanır. Değişik araştırmacılar faz oluşumunu; sıcaklığın, zamanın ve kısmi oksijen basıncının değişiminin bir fonksiyonu olarak detaylı bir şekilde araştırmışlardır.

BSCCO sistemlerinde, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ genel formülü ile elde edilebilen üç temel faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını vermektedir. n=1 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201), n=2 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212), n=3 için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) fazları elde edilmektedir (Tarascon & Page, 1988). Şekil 2.7’de gösterilen bu fazların birim hücreleri, iki çift Bi-O tabakaları arasında yerleşmiş Sr-O, Cu-O ve Ca-O tabakalarından oluşmuştur.



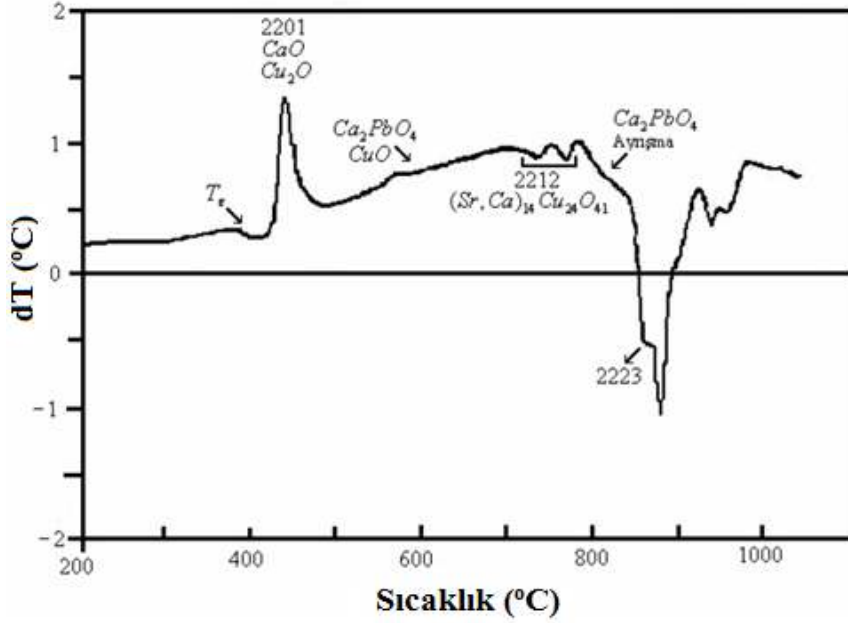
Şekil 2.7. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını göstermektedir

2.6.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ Fazının Oluşumu

BSCCO camlarda kristalleşme çalışmaları Pb' li ve Pb' siz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Pb' siz sistemle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık ($T_c = 110 \text{ K}$) 2223

fazının oluşturulması daha kolay olduğu için Pb karışımı malzemelerle ilgili çalışmalara daha çok çaba harcanmıştır. Pb karışımı malzemelerin elde edilmesi; Pb' nin bileşiğe katılması, yani Pb' nin Bi ile yer değiştirmesi ve Pb nin serbest olduğu yani atomlar arasında serbest halde dolaşması olarak iki şekildedir. Fakat, Pb katkı işleminin 2223 fazının elde edilmesine daha çok olanak verdiği gözlenmiştir. Pb-katkı ve Pb-katsız BSCCO sisteminin her ikisinde de kristalleşme esnasında ilk olarak 2201 fazı oluşmaktadır. 2201 fazıyla ilgili detaylı bir çalışma, XRD, DTA ve sıcak-aşama (hot-stage) TEM kullanılarak Kim ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Kim & Pansal, 1992). Düşük sıcaklıkta kristalleşme 2201 fazını geniş bir bileşen alanına dağıtmaktadır. Kristalleşme 430°C'de başlayıp 750°C'de tamamlanmaktadır. Kim ve arkadaşları, hızlı soğutmaya tabi tutulan erimiş camda quenching esnasında çekirdek yapıda, 2201 fazına rastlamışlardır (Wong, Chiang, Freiman, & Hill, 1992; Wong, Chiang, Freiman, Cook, & Hill, 1990). Wong-Ng ve arkadaşları kristalleşme ile birlikte oluşan termal olayları DSC kullanarak araştırmışlardır (Wong, Chiang, Freiman, & Hill, 1992). Şekil 2.8 BiPbSrCaCuO sistemi için, DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiğini göstermektedir. Grafiğe göre 730°C civarında 2212 fazı oluşmaktadır. 2223 fazı ise 830-850°C civarında meydana gelmektedir ve bu fazın oluşumu için çok aşırı olmamak kaydıyla uzun süre sinterleme gerekmektedir. Çok aşırı sinterleme süresi 2223 fazının 2201 fazına eğilimini artırır. Malzeme 850°C de erimektedir.

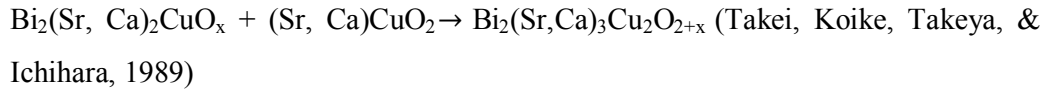
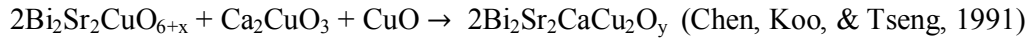
BSCCO camlarında yüksek sıcaklıklarda bakır iyonlarının çoğu Cu(I) durumunda bulunurlar. Zheng, $2\text{CuO}(s) = \text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{O}_2(s)$ denkleminde göre artan sıcaklıkla birlikte CuO'nun Cu_2O ve O_2 'ye ayrıştığını ve 2201, 2212, 2223 fazlarındaki bakır valanslarının sırasıyla 1.86, 2.07 ve 2.29 gr olduğunu belirtmiştir (Zheng, Colby, & Mackenzie, 1991). Ayrıca camlarda oluşan ilk faz 2201 fazıdır ve dolayısıyla 2201 fazındaki ortalama valans camdakinden daha yüksektir ve kristalleşme süreci oksitlenme şeklindedir.



Şekil 2.8. Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y sistemi için DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiği (Wong, Chiang, Freiman, & Hill, 1992)

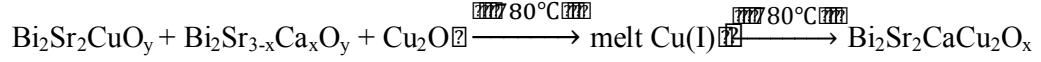
2.6.3. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x Fazının Oluşumu

2212 fazının değerinin, 2212 fazıyla 2223 fazının oluşum sıcaklıkları arasındaki bir sıcaklık değerinde oluştuğuna dair genel görüşler vardır. Pb-katkısız ve Pb-katkılı iki durum için 2212 fazının oluşma mekanizmasını şu şekilde gösterebiliriz:

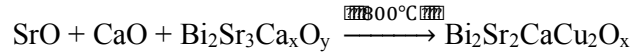


Sıcaklığın 600 °C' nin üstüne çıkmasıyla reaksiyon ilerlemektedir ve reaksiyonun ana ürünü olarak 2212 fazı oluşmaktadır. Sato ve arkadaşları Bi₂Sr₂CaCu₂O_x cam için kristalleşmeyi tartışmışlardır (Sato, Komatsu, Kuken, Matusita, & Hiraoka, 1993). Çalışmalarında, Cu(II) tüketilene kadar önce Bi₂Sr₂CuO_y fazının oluştuğunu, daha sonra kalan camda Bi₂Sr_{3-x}Ca_xO_y (x≈1) ve CuO₂ oluştuğunu varsaymışlardır. Örnek 780 °C' ye ısıtıldığında CuO₂'nin varlığına bağlı olarak bir sıvı oluşmaktadır. Bu

sıvının; Cu(I)' i Cu(II)' ye dönüştürmede oksijen difüzyonuna yardımcı olduğu belirtilmiştir. Yani;



Holesinger ve arkadaşları O_2 ile $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ için kristalleşme sürecinin, iki adımda ortaya çıktığını bulmuşlardır. Önce 2201 ve CuO_2 çekirdekleşmiştir; sonra Sr, Ca ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$ kristalleri oluşmuştur. 2212 fazı 800°C ' de dominant bir faz olarak ortaya çıkmaktadır (Holesinger, Miller, & Chumbley, 1992).



2.6.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Fazının Oluşumu

2223 fazının oluşumu farklı şekillerde yapılabilmektedir. Bu oluşum, ısıl işlem uygulama şartlarına, başlangıç kompozisyonuna ve oluşan ara fazlara dayanan, farklı sıralamalar ile sentezlenebildiği için tüm durumlara uyan tek bir oluşum sırası olmayabilir. Wong-Ng ve arkadaşları bu oluşum için aşağıdaki sıralamayı önermişlerdir (Wong, Chiang, Freiman & Hill, 1992);

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için,

400 $^\circ\text{C}$: Ca, Cu_2O ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ fazında kristalleşme başlar.

550 $^\circ\text{C}$: Ca_2PbO_4 , CuO oluşur.

700 $^\circ\text{C}$: $(\text{SrCa})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ oluşmaya başlar.

730 $^\circ\text{C}$: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ oluşmaya başlar.

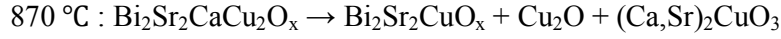
820 $^\circ\text{C}$: $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{PbO}$; PbO , CaO , CuO 'nun eritme özelliğinden dolayı erime oluşur.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ erime difüzyona yardımcı olur.

$\text{CaO} + (\text{SrCa})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} \rightarrow (\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$

840 $^\circ\text{C}$: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ büyük miktarda 2223 fazı oluşur. 2212 matrisine Ca-O, Cu-O tabakalarının yerleştirilmesi ve erime destekli

difüzyonu 2223 çekirdeğinin oluşmasına neden olur ve bunu takiben tane büyümesi ve tane birleşmesi yer alır.



Bu oluşumun XRD grafiği Şekil 2.9' da verilmiştir.

Bazı araştırmacılar elementlerin ve/veya bileşiklerin anahtar fonksiyon rolündeki etkilerini araştırmışlardır. Bunları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Wong, Chiang, Freiman & Hill, 1992) :

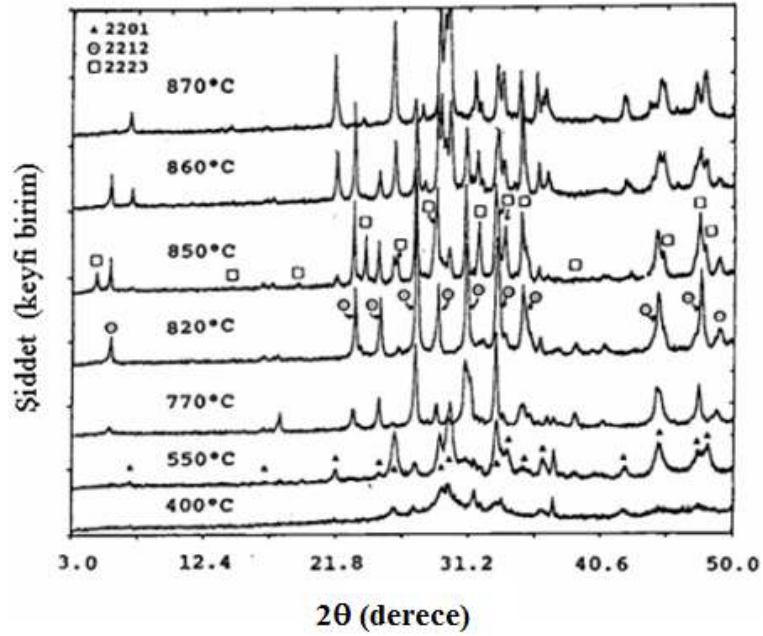
i) *Ca'nın etkisi*; Ca eklenmesi erime noktasını düşürür ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ' in kararlılık bölgesi de buna bağlı olarak genişler. 2223 fazının oluşabilmesi için çok miktarda Ca ve Cu gerekmektedir.

ii) *Pb'nin etkisi* ;

- Cam geçiş sıcaklığı T_g yi düşürür.
- Cam kararlılığını artırır.
- Ca_2PbO_4 oluşumuna neden olur.
- $\text{Ca}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ oranını artırır.
- Yüksek T_c fazlarının oluşumunda bir akı (flux) olarak davranır.
- 2223 fazının hacim kesirini artırır.
- Aşırı miktarda olduğunda; ara fazların oluşum sıcaklığını düşürür. Sr-Pb-O oluşumuna katkı yapar.
- Yüksek T_c fazların yapısında Bi yerine kullanılır.

iii) *Ca_2PbO_4 ' ün etkisi* ;

- Kısmen erimiş materyal oluşturur.
- Bir Ca deposu görevi görür.
- 2223 oluşturmak için hızlı bir reaksiyon verir.
- 2212 fazının oluşumunu hızlandırır.
- 820 °C civarında ayrışır veya erir.



Şekil 2.9. 400, 550, 770, 820, 860 ve 870°C sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için XRD grafiği

2.7. Cam seramiklerin Kullanım Alanları

Cam seramiklerin mühendis seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılabilirliği sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman tasarımcılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar (Partridge, 1994). Cam seramikleri de içerisine alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubunkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar (McMillan, 1979; Partridge, 1994; Günay & Yılmaz, 2010). Cam seramiklerin tümü bu özellikleri taşıyor olsa da her malzeme, her özel ürün, mühendislik performansları yönünden çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özel uygulamaların gerekleri doğrultusunda malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, tasarım mühendisleri ve cam seramik uzmanlarının ortak

alışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda cam seramiklerin faydalanıldığı bazı kullanım alanları şunlardır;

- Motor, valf, pompa ve boru uygulamaları
- İşlenebilir cam seramikler
- Refrakter cam seramikler
- Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler
- Elektronikte altlık uygulamaları
- Radyoaktif/nükleer atık depoları
- Düşük ve sıfır genleşmeli malzemeler
- Malzeme bağlantıları
- Süperiletken malzemeler
- Biyomedikal uygulamalar

3. DENEYSEL METOTLAR

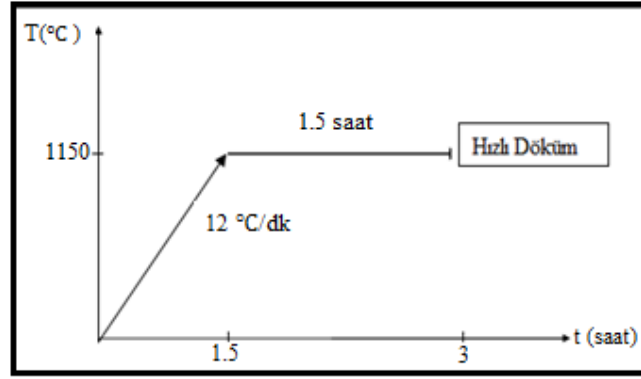
3.1. Numune Hazırlama

BSCCO cam seramik numune hazırlamada pek çok teknik olmasına rağmen, numune hazırlama yöntem ve koşulları hazırlanacak olan malzeme kompozisyonuna bağlı olarak belirlenmektedir. Cam seramik metodu ile malzeme üretimi kolay bir yöntem ayrıca malzemenin kristalleşme süreci ile ilgili detaylı bilgi edinilmesi açısından da oldukça önemlidir.

$\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) seramik yapı içerisinde belirtilen oranlarda Bi ile Ru kısmi yer değişikliği yapılarak örnekleri hazırlamak için, yüksek saflıktaki Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , RuO_2 ve CuO (Sigma-Aldrich Co.) tozları uygun oranlarda tartıldı. Ardından örnekler yaklaşık 4 saat Fritsch Premium Line marka otomatik agat havanda öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım, alümina potaya konularak fırının içinde ısıtma hızı $12\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ olacak şekilde oda sıcaklığından $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtıldı, bu sıcaklıkta 1,5 saat bekletildi (Şekil 3.1.). Eriyen malzeme fırın içinden alınarak önceden soğutulmuş olan iki bakır plakanın arasına döküldü. Son olarak yaklaşık 0,6-0,8 mm kalınlığında siyah renkli camlar elde edildi (Resim 3.1). Elde edilen numuneler kolaylık olması açısından Ru miktarına bağlı $x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$ katkıları sırasıyla Ru0, Ru025, Ru050, Ru075 olarak adlandırıldı.



Resim 3.1. Ani soğutulmuş $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ cam yapısı



Şekil 3.1. Hazırlanan toz karışımının fırınlanma süreci

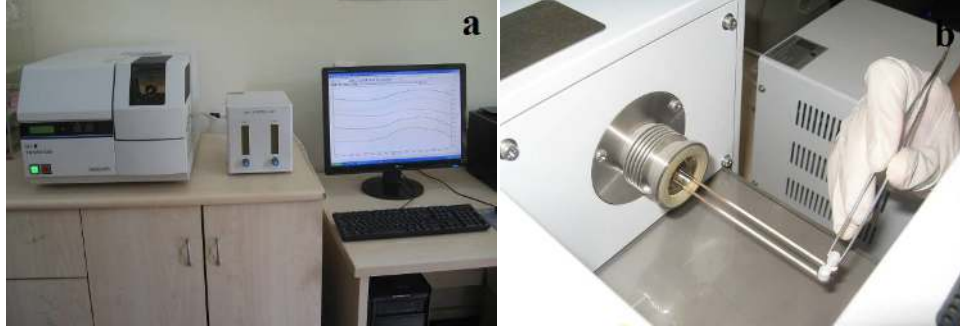
3.2. Deneysel Ölçüm Sistemleri

3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz

DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bilgi veren bir ölçüm sistemidir. Malzemelerde yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, bir enerjinin ısı alışverişi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan ekzotermik bir olay ortaya çıkar. Donma, ekzotermik bir olaydır. Çünkü numune erimiş halden kristal hale dönüştükçe termal enerji salınır. Bunun tersine bir kristalin erimesi endotermik bir olaya sebep olur. Endotermik olayda numune dışarıdan ısı alarak değişikliğe uğrar. Bunların dışında faz değişimleri, füzyon, kristalizasyon, kristal geçişi, süblimleşme, buharlaşma, nem alma reaksiyonları, oksitlenme, kütle azalması, kristal örgü yapısının bozulması ve diğer kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler. Genelde faz dönüşümleri, su kaybı, kütle kaybı endotermik etkiler yaparken kristalleşme, oksitlenme ekzotermik etkiler yapar (Dood & Tonge, 1997).

DTA' da bir maddedeki ısı değişimleri, numune ve inert referans maddelerinin sıcaklık farkları ölçülerek izlenir. Numune homojen bir şekilde toz haline getirildikten sonra küçük alimüna kaba yerleştirilir (Resim 3.2). Bu kaplar, kullanılan numuneye yada sıcaklığa bağlı olarak platin, alüminyum gibi farklı kaplarda kullanılabilir. Cihazın ikincil koluna inert referans dediğimiz alüminyum oksit gibi

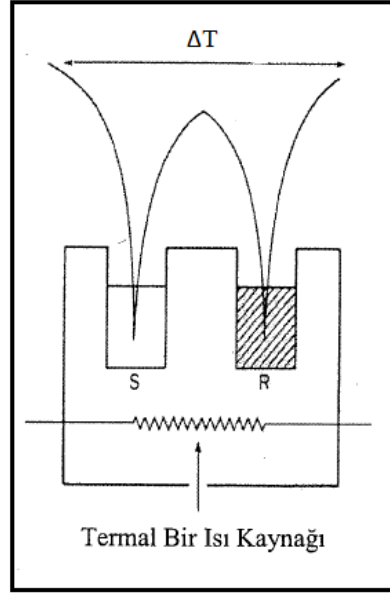
ekzotermik veya endotermik reaksiyon göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kap konulur.



Resim 3.2.a) DTA/TG analiz sistemi b) DTA/TG analizi için hazırlanan numune

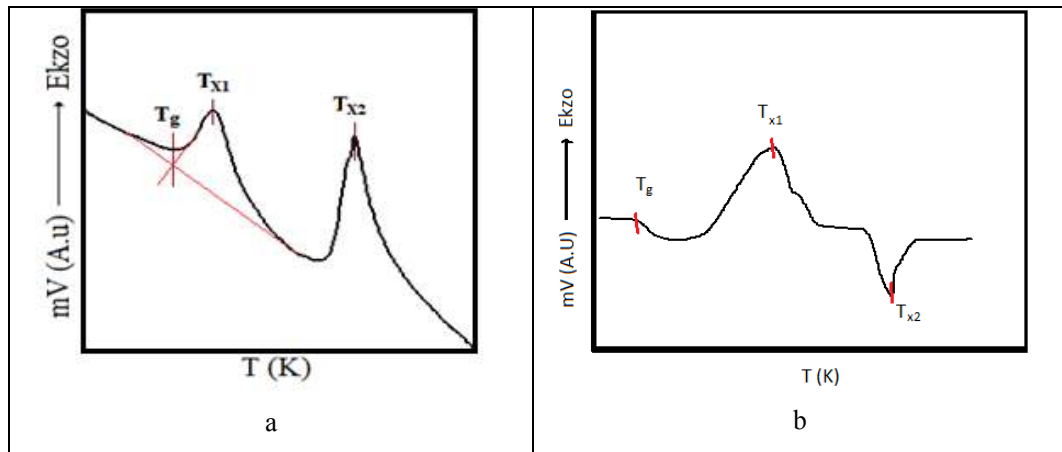
Termoçiftler numune (S) ve referans (R) kaplarına tutturulmuş ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır (Şekil 3.2). Her iki kap özel bir programa göre sabit sıcaklıkta ısıtılır. Referans madde koymamızın amacı, numunede bir kimyasal reaksiyon veya faz değişimi gibi bir olay gerçekleştiği zaman, numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını (ΔT) gözlemleyebilmektir. Isı akışı (mJ/s) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir (Dood & Tonge, 1997).

Elde edilen örnekler üzerinde yapılan kinetik çalışmalar, non-izotermal teknikle, diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Bu yöntemle, kristalleşme ve çekirdeklenme mekanizmalarına ait sayısal veriler elde edilebilir. Non-izotermal yöntemde, eşit oranda örnek ve referans malzeme ısıtılmakta ve ikisi arasında oluşan sıcaklık farkının, referans malzemenin sıcaklığına oranını temel almaktadır (Prasad & Vorm, 2005; Yukimitu, Oliveira, Araujo, Moraes & Avanci, 2005).



Şekil 3.2. DTA çalışma prensibi (Dood & Tonge, 1997)

Analiz sonucunda elde edilen ekzotermik ve endotermik pikler, cihazı üreten firma ve yazılım dikkate alınarak yukarı yada aşağı yönlü olarak verilebilir. Ancak genel olarak endotermik faz dönüşümleri grafikte çukurlar olarak karşımıza çıkar. Ekzotermik olaylarda ise pikler yukarı yönlü gösterilir. Çukur veya pik oluşumunda ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise numune ısı alır (endotermik pik), negatif ise numune ısı verir (ekzotermik pik).



Şekil 3.3. Diferansiyel termal analiz eğrisi

Şekil 3.3' te sıcaklık arttıkça ekzotermik ve endotermik pikler oluşmuştur. Cam seramik malzemeler için sıcaklığa bağlı olarak oluşan birinci pikin başlangıç noktası Şekil 3.3.a veya pikin başlamadan hemen öncesinde ki ilk eğimli nokta (Şekil 3.3.b) camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır ve T_g ile gösterilir (Arslan, Koralay, Çavdar, & Günen, 2012). Bu sıcaklık malzemenin cam fazından kristal faza geçişin başladığı sıcaklıktır. Ardından gelen pikler ise kristalleşme pikleri olup, T_{x1} ve T_{x2} ile gösterilir ve çeşitli hesaplamalar ile kristalleşme hakkında bilgi verir (Ekicibil, 2005).

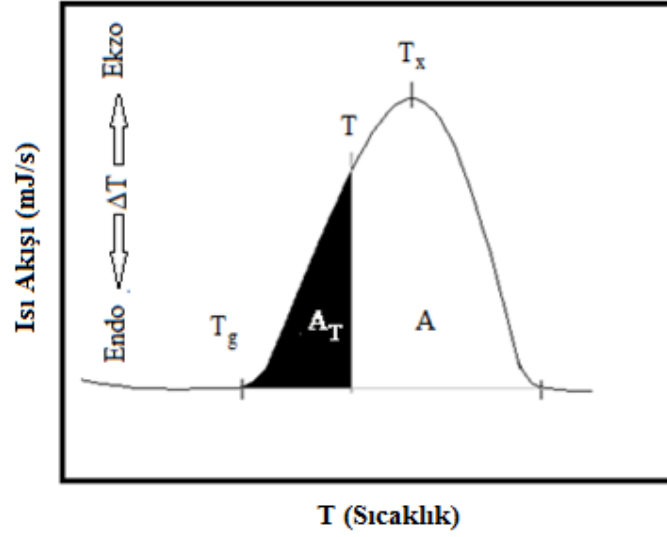
Termal analiz deney sonuçlarına etki edebilecek temel faktörler: numune kabının şekli, fırın ölçüleri, fırının bulunduğu ortam, parçacık büyüklüğü, ısıtma hızı, numunenin toz veya parça olması, numune miktarıdır (Wendlant, 1974).

Isıtma hızlarının bir fonksiyonu olarak elde edilen kristalleşme pikleri, ısıtma hızlarının artmasıyla birbirini takip eden pikler şeklinde görüntülenir. Analizlerden elde edilen tüm kristalleşme piklerini kesen ortak bir sıcaklık değeri belirlenir ve bu sıcaklık değerine kadar piklerin altında kalan alanlar yardımıyla kristalleşme oranları hesaplanır. Kristalleşme oranının hesaplanması, farklı ısıtma hızlarında çalışılan her bir analiz için ayrı yapılır (Matusita, Takayki, & Ryosuk, 1984; Goel, Shaaban, Melo, Ribeiro, & Ferreira, 2007). Şekil 3.4 de, DTA sonucu elde edilmiş tipik bir kristalleşme pikinin non-izotermal analiz yöntemleri için kristalleşme kesrinin nasıl hesaplandığını göstermektedir. Burada T noktası kristalleşme oranının bulunmasında kullanılan, seçilen herhangi bir sıcaklık değerini göstermektedir. A; pik alanında kalan toplam alanı, A_T ; ise $(T_g - T)$ sıcaklık aralığında taranan bölgeyi temsil eder (Xie & Gao, 1998).

Non-İzotermal analiz yöntemi kullanılarak elde edilen eğriden, kristalleşme oranı hesaplamada kullanılan bağıntı:

$$\phi = \left(\frac{A_T}{A} \right) \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır.



Şekil 3.4. DTA eğrilerinden belirlenen T_g , A_x , A ve T_x değerlerin gösterimi

β değeri, Johnson-Mehl-Avrami denkleminde;

$$\phi(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada β ; dönüşüm oranı, k ; reaksiyon hız sabiti, n ; Avrami sabitidir.

Kristalleşmenin boyutunu hesaplamak için, Johnson-Mehl-Avrami denklemi aşağıdaki şekilde düzenlenirse;

$$\frac{d \ln[-\ln(1-\phi)]}{d \ln \beta} = -n \quad (3.3)$$

dir. Burada α ; ısıtma hızı olmak üzere $\ln[-\ln(1-\phi)]$ ifadesinin $\ln \beta$ karşı grafiğinin eğimi $-n$ değerini verir (Ozawa, 1970).

Xie ve Gao ya göre bulunan Avrami üsteli n değerleri 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 boyutlu,
büyümeye karşı gelmektedir (Xie & Gao, 1998).

Isıtma hızları ile ortaya çıkan ekzotermik pik sıcaklıklarındaki yer değiştirmeler aktivasyon enerji hesaplamalarında da kullanılır (Arslan, Koralay, Çavdar, & Günen, 2012). Bu çalışmada kristalleşme aktivasyon enerjisi Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett metotları kullanılarak bulundu. Her üç metot Johnson-Mehl-Avrami denklemi esas alınarak geliştirilmiştir (Avrami, 1939). Hazırlanan örneklerin Kissinger metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = -\left(\frac{E}{RT_x}\right) \quad (3.4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada E; aktivasyon enerjisi ve R; evrensel gaz sabitidir ($R=8,314 \text{ J/molK}$). DTA'da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre: $\ln\left(\frac{\alpha}{T_x^2}\right)$ nın $1000/T_x$ 'ye karşı çizilen grafiğindeki doğrunun eğimi E/R ye eşittir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğer bir metod ise Takhor metodudur. Bu metoda göre: aktivasyon enerjisi,

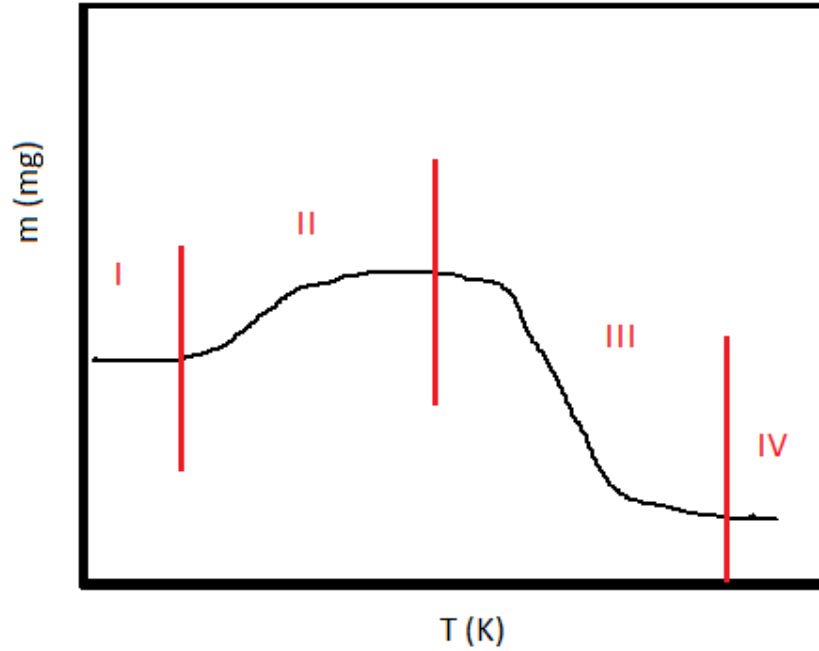
$$\frac{d\ln\beta}{d\left(\frac{1}{T_x}\right)} = \frac{E}{R} \quad (3.5)$$

eşitliği ile verilir (Takhor, 1972). Buradaki (Kissinger, 1957; Kissinger, 1956) ifadeler Kissinger metoduyla aynıdır ve $\ln\beta$ ' nın $\left(\frac{1000}{T_x}\right)$ e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanır. Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis-Bennett metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{(T_x - T_0)} \right)}{d \left(\frac{1}{T_x} \right)} = \frac{E}{R} \quad (3.6)$$

eşitliğiyle verilir (Augis, 1978). Burada T_0 mutlak sıcaklıktır. Diğerlerinde olduğu gibi $\ln \left(\frac{\beta}{(T_x - T_0)} \right)$ in $\left(\frac{1000}{T_x} \right)$, e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

Termogravimetrik analiz



Şekil 3.5. Termogravimetrik analiz eğrisi

Termogravimetrik analiz, sıcaklığa bağlı olarak numunedeki kütle artış veya azalışını inceleyen bir yöntemdir. Numuneler özelliklerine göre dışardan gaz tutumu yaparak kütle artışı gösterebilir. Genelde kütle artışı oksitlenme olarak karşımıza çıkmaktadır. Kütle kaybı ise numunenin sıcaklığa bağlı olarak faz değiştirmesi, ayrışması ve buharlaşarak uzaklaşması anlamına gelir. Bir ölçümde her iki olayda gözlenebilir.

Genel bir gösterim olan Şekil 3.5 incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak numune I. bölgede özelliğini korumakta, II. bölgede ise; önce numunede kütle artışı meydana gelmekte daha sonra sabitlenmektedir. III. bölgede ise; numune sıcaklığa bağlı kütle kaybı yaşanmakta ve IV. bölgede ise numunede kütle sabit kalmaktadır.

Toplam kütle kazancı TGA eğrisinin maksimum olduğu değer ile minimum olduğu değer farkı ile belirlenir. Malzemeye ait birim sıcaklık başına kütle kazancı ($\Delta m/\Delta T$), birim zamanda kütle kazancı ($\Delta m/\Delta t$) hesaplanabilir. Eğer malzemedeki kütle artışı söz konusu ise ve bu kütle artışının oksitlenmeden kaynaklandığı biliniyorsa; birim sıcaklık ve oksijen atomu başına kütle kazancı ($(\Delta m/\Delta T).m_{O_2}$) ile birim zaman ve oksijen atomu başına kütle kazancı da ($(\Delta m/\Delta t).m_{O_2}$) hesaplanabilir (Balcı, 2011).

Artan sıcaklık ile kütlenin korunup korunmadığı ise TGA ölçümlerinden elde edilen grafiklerden açıkça görülebilir. Malzemedeki kütle artışına DTA’da olduğu gibi kimyasal reaksiyonlar ve faz geçişleri etki ederken ek olarak malzemenin içinde bulunduğu atmosferde oldukça etkilidir. Örneğin: O_2 atmosferinde yapılan bir TGA ölçümünde numune oksitlenme özelliğine sahip ise malzeme O_2 tutar, zaman ve sıcaklık ile kütleye artış görülür.

Bu çalışmada; $Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_{10+\delta}$ kompozisyonunda Bi yerine Ru ilavesiyle elde edilen cam seramik örneklerin termal özellikleri SII EXSTAR 7200 DTA/TG model cihazı kullanılarak, O_2 akışı altında incelenmiştir.

3.2.2. Mikrosertlik Ölçümü

Bir malzemenin yüzeyine uygulanan yüke karşı malzemenin gösterdiği direnç “sertlik” olarak ifade edilebilir. Sertlik her ne kadar temel bir bilgi vermez ise de çabuk uygulanan basit ve tahribatsız bir deney olduğundan, malzemelerin üretim kalitesinin belirlenmesinde özellikle de ısıtma işlemlerinin etkinliğinin kontrolünde endüstride sıkça kullanılır. Seramik malzemeler için elastik modülü, kırılma, gerilme dayanımı ve sertlik gibi mekaniksel özellikler; malzemenin elektriksel, manyetik ve mikroyapı özellikleri kadar önemlidir.

Malzemelerin mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi, özellikle tel ve şerit malzemelerin ticari uygulamasının gelişmesi için de oldukça önemlidir. Sertlik, kalite kontrollerinde ve bununla ilgili performans parametrelerinde çok sık kullanılan bir özelliktir; fakat metalin iç özellikleri ile ilgili çok fazla bilgi vermez (Poole, 2000).

Sertlik ölçme genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir. Uygun olarak seçilen sert uç, tatbik edilen bir yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Genel deyimle malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğü ile ters orantılıdır.

Mikrosertlik ölçümleri için temelde çalışma prensibi olarak aynı olan Brinell mikrosertlik test yöntemi, Knoop mikrosertlik test yöntemi, Rockwell mikrosertlik test yöntemi, Vickers mikrosertlik test yöntemi gibi farklı yöntemler bulunmaktadır.

Brinell mikrosertlik test yöntemi

Batıcı uç olarak sertleştirilmiş çelik küre veya tungsten karbür kullanılmaktadır. Kullanılacak kürenin çapı numune kalınlığına ve malzemenin şekline göre seçilir. Yükün uygulanma süresi 10-15 saniyedir. Sertliği ölçülecek numune üzerine batırılan çelik küre, hacmi nedeni ile numune üzerine küresel iz bırakır.

Rockwell mikrosertlik test yöntemi

Rockwell sertlik ölçme yönteminde; standart cihaz ve yüzeysel cihaz olmak üzere iki tip sertlik ölçme cihazı kullanılmaktadır. Standart cihazda, 60, 100, 150 kg'lık kütleler kullanılır. Batıcı uç olarak, sert malzemeler için uç kısmında tepe açısı 120° olan, 0,2 mm çapında yuvarlaklaştırılmış elmas koni kullanılırken, yumuşak malzemeler içinde ~1,59 mm çapında sertleştirilmiş çelik bilye kullanılmaktadır. Yüzeysel cihazlarda da aynı uçlar kullanılmakta, çok ince ve yumuşak malzemeler için çalışılmaktadır.

Rockwell yönteminde sertlik, numuneye batan ucun meydana getirdiği derinlik esas alınarak bulunmaktadır.

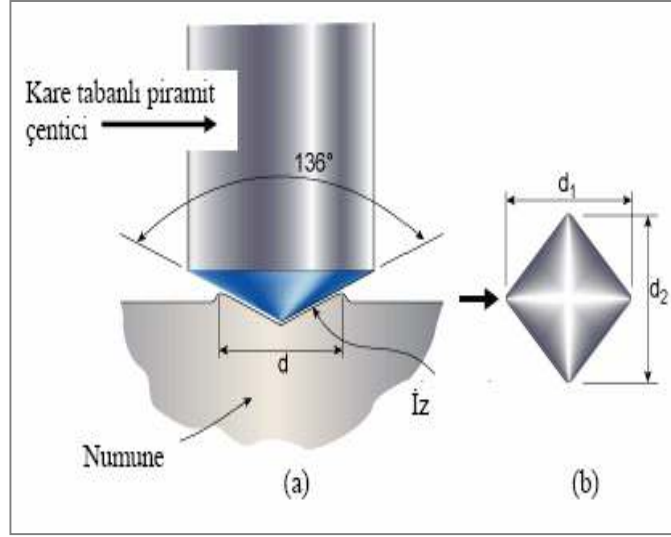
Knoop mikrosertlik test yöntemi

Knoop sertlik ölçme yöntemi, özellikle çok ince ve kırılğan malzemelerin mikrosertlik değerlerinin ölçülmesinde kullanılır. Bu yöntemde amaç, sertliği ölçülecek numune üzerinde sadece küçük bir iz bırakılmasıdır. Bir piramit elmas uç, belirli bir kuvvet ve süre kadar uygulanır. Sonuçta numune üzerinde ancak mikroskopla okunabilecek bir iz oluşur. Bu metotla çok küçük boyutlu malzemelerin bile mikrosertlik değerleri ölçülebilmektedir. Bununla beraber numune üzerinde oluşturulan izin boyutu ölçülürken mikroskobun kullanılmasının zor olması, numuneyi hazırlama ve iz uygulama işlemlerinin zaman alması bu metodun zorluklarındandır.

Vickers mikrosertlik test yöntemi

Vickers sertlik deneyinde, piramit biçiminde ve tabanı kare olan batıcı uç kullanılır. Elmastan yapılan piramidin tepe açısı $\alpha=136^\circ$ dir (Şekil 3.6) (Emeksiz, 2007). Darbelere karşı daha hassas olduğundan en sert malzemeler bile bu metotla ölçülebilir. Vickers mikrosertlik deneyinde uygulanan yük 10g ile 1000g arasında değişmektedir. Uç, numuneye belli bir kuvveti 5-30 saniye kadar uygulayarak, numune üzerinde baklava dilimi şeklinde iz oluşturur. İzin köşegen boyutları cihaz mikroskobundan okunarak belirlenir.

Yapılan deneylerde sertlik ölçümleri için Vickers ölçüm tekniği kullanıldı. Tez kapsamında yapılan Vickers mikrosertlik analizleri bu prensipte çalışan Shimadzu marka HVM-2 model dijital mikrosertlik cihazı ile (Resim 3.3) oda sıcaklığında yapıldı.



.Şekil 3.6. Vickers mikrosertlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (a) Vickers çentici, (b) Uygulanan yüke karşı oluşan izin köşegen uzunlukları



Resim 3.3. Mikrosertlik cihazı

Vickers sertlik deneyi ile yüke bağlı olarak oluşan çentiğin köşegen uzunluklarından Vickers sertlik değeri (H_v);

$$H_v = 1854.4 \frac{F}{d^2} \quad (3.7)$$

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

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.8)$$

formülü 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.

$$E = 81.9635 H_v \quad (3.9)$$

$$Y \approx \frac{H_v}{3} \quad (3.10)$$

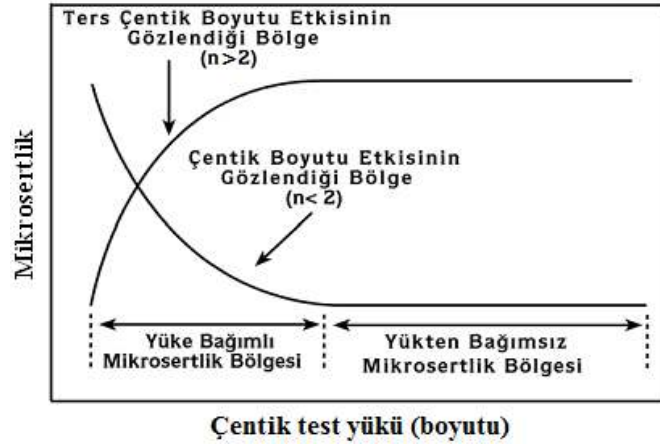
$$K_{IC} = \sqrt{2E\alpha} \quad (\alpha, \text{ yüzey enerjisi}) \quad (3.11)$$

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} cam seramik numunelerin başlıca mekanik özelliklerinden biridir. Teknolojik uygulamalar için kullanılacak malzemelerin seçiminde önemli bir parametredir.

3.2.3. Mikrosertlik Modeller ve Analizleri

Meyer kanununa göre analiz

Bugüne kadar literatürde farklı malzemeler üzerinde yapılmış birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda mikrosertliğin uygulanan yüke bağlı olduğu gözlenmektedir (Celik, et al., 2013). Çentik test yükünün artması ile mikrosertliğin azalması davranışına çentik boyutu etkisi (indentation size effect; *ISE*) (Koralay, Arslan, Cavdar, Ozturk, Asikuzun, & Gunen, 2013) ve buna karşın test yükünün artmasına paralel olarak mikrosertliğin artması davranışına ise ters çentik boyutu etkisi (reverse indentation size effect; *RISE*) (Koralay, Hiçyılmaz, Cavdar, Asikuzun, Tascı & Ozturk, 2014) denilmektedir.



Şekil 3.7. Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi (Emeksiz, 2007)

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi mikrosertlik; çentik test yükünün (çentik boyutunun) artması ile azalan çentik boyut etkisi (ÇBE) ve test yükünün artmasıyla artan ters çentik boyut etkisi (TÇBE) şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Her iki durum için sertlik belirli kritik yük değerinden sonra sabit kalmaktadır. (Emeksiz, 2007).

Meyer Kanunu *ISE* davranışını anlatmada kullanılan bir yöntemdir ve uygulanan yük çentici izinin büyüklüğü ile ilişkilidir. Bu kanun çentme yükü ve girme derinliği arasındaki ilişkiyi veren basit bir deneysel ifade olup,

$$F = Ad^{n_k} \quad (3.12)$$

ifadesiyle verilmektedir. A_{1k} değeri uygulanan yükten bağımsız bir sabittir. n_k ise Meyer üssüdür ve deneysel verilerle fit edilen eğrilerden elde edilir. Meyer üssü olarak bilinen n_k , *ISE* davranışının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. n_k değerinin 2’den büyük olması durumunda *RISE* davranışı, 2’den küçük olması durumunda *ISE* davranışı gözlenirken, $n_k = 2$ olduğunda ise sertlik yükten bağımsızdır. Bu Kick’s yasasını verir ($F = Ad^{n_k}$) (Arda, Ozturk, Asikuzun & Ataoğlu, 2013; Yoshino, Onodera, Chiba, Katagiri & Shimizu, 2001; Li & Bradt, 1993).

Orantılı numune direnci modeline göre analiz

ISE davranışı gösteren malzemelerin sertlik analizinde kullanılan bir model olan orantılı numune direnci (PSR) Li ve Bradt tarafından geliştirilmiş ve *ISE* davranışını açıklamada memnun edici sonuçlar verdiği ifade edilmiştir (Li & Bradt, 1993). Bu modelle ilişkin bağıntı

$$F = W_{PSR}d + A_{1PSR}d^2 \quad (3.13)$$

Denklemler ile ifade edilir ve sertliğe ilişkin parametreler (F/d)-d grafiğinden hesaplanır (Li & Bradt, 1993). PSR modeline göre; yükten bağımsız sertlik sabiti A_{1PSR} , yüzey enerjisi W_{PSR} 'dir. Çizilen (F/d)-d grafiğinde eğim değeri A_{1PSR} , eğim çizgisinin düşey eksenini kestiği nokta W_{PSR} değerini verir (Leenders, Mich, & Freyhard, 1997). PSR modelinde yükten bağımsız sertlik değeri ise,

$$H_{PSR} = 1854 \cdot A_{1PSR} \quad (3.14)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Elastik/Plastik deformasyon modeline göre analiz

EPD ile gösterilen elastik/plastik deformasyon modeli geleneksel çentik testlerinde, çentiğin boyutu, çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Elastik geri kazanım, uç kaldırıldıktan sonra kalan çentik izi (plastik iz) etrafında ortaya çıkar. Çentik boyutunun belli bir dereceye kadar küçüldüğü bu etkiye elastik deformasyon denir. Bull ve arkadaşlarına göre (Upit & Varchenya, 1966; Bull, Page, & Yoffe, 1989) çentici büyüklüğünün uygulanan yüke bağlılığı,

$$F = A_2(d_p + d_e)^2 \quad (3.15)$$

bağıntısı ile verilir. d_e ise d_p plastik deformasyonu ile ilişkilidir. 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 ise,

$$H_{EPD} = 1854.4A_2 \quad (3.16)$$

ile hesaplanmaktadır.

Hays-Kendall Yaklaşımına Göre Analiz

Hays ve Kendall'a göre numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin (W) olması gerekmektedir. Eğer uygulanan yük bu direnci aşamaz ise kalıcı deformasyonun oluşmayacağını ve sadece elastik deformasyonun meydana geleceğini ileri sürmüşlerdir. Hays- Kendall tarafından, deneysel olarak ölçülen izin büyüklüğünün, uygulanan test yükü F yerine etkin yük: (Hays, 1973)

$$F_{etkin} = F - W_{HK} \quad (3.17)$$

İle orantılı olduğu "Eş.4.18" ile verilmiştir.

$$F - W_{HK} = A_{1HK}d^2 \quad (3.18)$$

Burada A_{1HK} ; uygulanan yükten bağımsız bir sabit, W ; iz oluşturmak için gerekli olan minimum yük miktarıdır. W ve A_{1HK} değerleri $F-d^2$ grafiğinden hesaplanır ve bu grafikten elde edilen eğim bize A_{1HK} değerini verir. Bu modele göre yükten bağımsız sertlik değeri:

$$H_{HK} = 1854.4A_{1HK} \quad (3.19)$$

ile hesaplanmaktadır. W_{HK} değerinin pozitif çıkması, uygulanan yükün hem plastik deformasyon hem de elastik deformasyon oluşturmak için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir (Awad, 2011).

Çentici kaynaklı yarıлма modeline göre analiz

Bu model, Li and Bradt tarafından *RISE* davranışını açıklamak için geliştirilen bir modeldir (Li & Bradt, 1993). Modele göre, uygulanan test yükü maksimum derinlikte toplam numune direnci tarafından dengelenir. Bu direnç ise dört bileşenden oluşur.

- ✓ Ara yüzeylerde ucun ya da numunenin kayması
- ✓ Elastik deformasyon
- ✓ Plastik deformasyon
- ✓ Numune yarıkları

Li ve Bradt' e göre, sürtünme (kayma) 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,

$$H_v = \lambda_1 K_1 \left(\frac{F}{d^2} \right) + K_2 \left(\frac{F^{5/3}}{d^3} \right) \quad (3.20)$$

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 çentinin 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.

$$H_v = K \left(\frac{F^{5/3}}{d^3} \right)^m \quad (3.21)$$

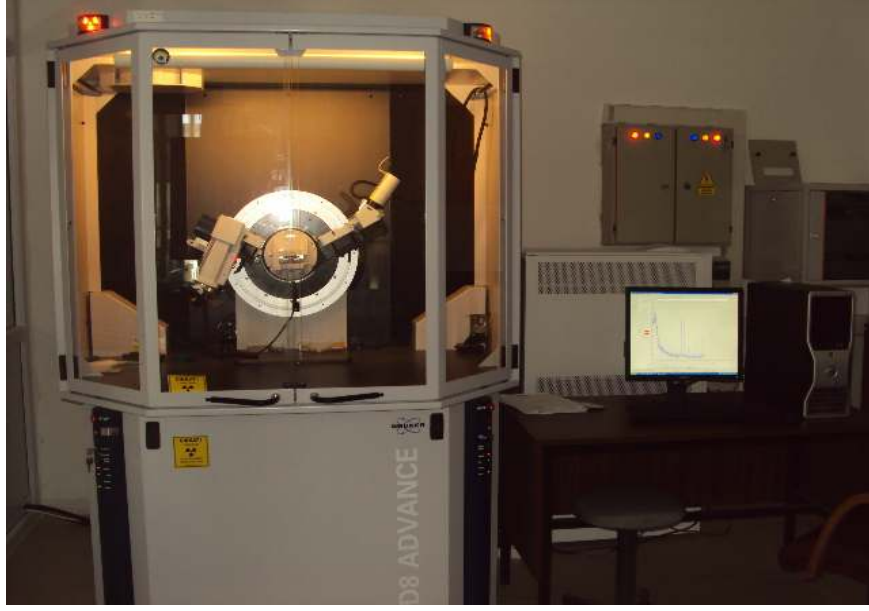
Bu nedenle "Eş. 3.20" den türetilen "Eş. 3.21" analiz edildiğinde, katkılı numuneler için en uygun sertlik sonuçları hesaplanacaktır.

K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir ve $\ln(H_v) - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilir. m üssü *ISE* davranışını açıklamada kullanılır. $m > 0,6$ iken numune normal *ISE* davranışı gösterirken, $m < 0,6$ olduğunda ise *RISE* davranışı gösterir (Awad, 2011; Bull, Page, & Yoffe, 1989; Dogruer, Karaboga, Yildirim, Terzioglu, & Ozturk, 2013; Tosun, et al., 2014).

3.2.4. X-Işını Toz Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon analizi, kristal yapıların belirlenmesinde oldukça önemli bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli Bragg yansımaya dayanır. Gönderilen x-ışını örnek üzerinden yansır ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın yazılıma aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir x-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar keskin olmaksızın $2\theta \sim 30^\circ$ civarında oldukça geniş bir pik verir. Bu sebeple XRD analizi camlarda meydana gelen kristalleşmelerin belirlenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Bu teknik, ısıtılmış cam numunelerde bulunan mevcut faz türü ve bu fazların miktarlarıyla ilgili hesaplamalar yapılabilir.. Aynı zamanda piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesini sağlar.

Analizler için ısıtılmış cam numuneler ince toz haline getirildi ve cihaza yerleştirilmek üzere bir cam çerçeve üzerine sıkıştırıldı. Ölçümler Kastamonu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümünde bulunan (Resim 3.4) Bruker marka D8 Advance model toz difraktometrede 2°dk^{-1} hızıyla $2\theta = 4- 70^\circ$ arasında Cu- K_α ışınması kullanılarak yapıldı. Elde edilen XRD deseninde numunenin içerdiği faz yapıları ve kristal örgüleri Bruker- EVA 14.0.0.0 versiyonu analiz programı ve bilgisayarda bulunan ICDD PDF2-2009 kütüphanesi ile belirlendi. Watfor-77 versiyon 1.4 programı ile kristal örgü parametreleri hesaplandı.



Resim 3.4. XRD cihazı

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak yüzeyin görünümü elde edilir.

Bu çalışmada kullanılan hızlı soğutulmuş cam numuneler 845°C’de oksijen akışı altında 120 saat sinterlenerek kristallenmesi sağlandı. Kristal numuneler JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzey görüntüleri elde edildi (Resim 3.5).



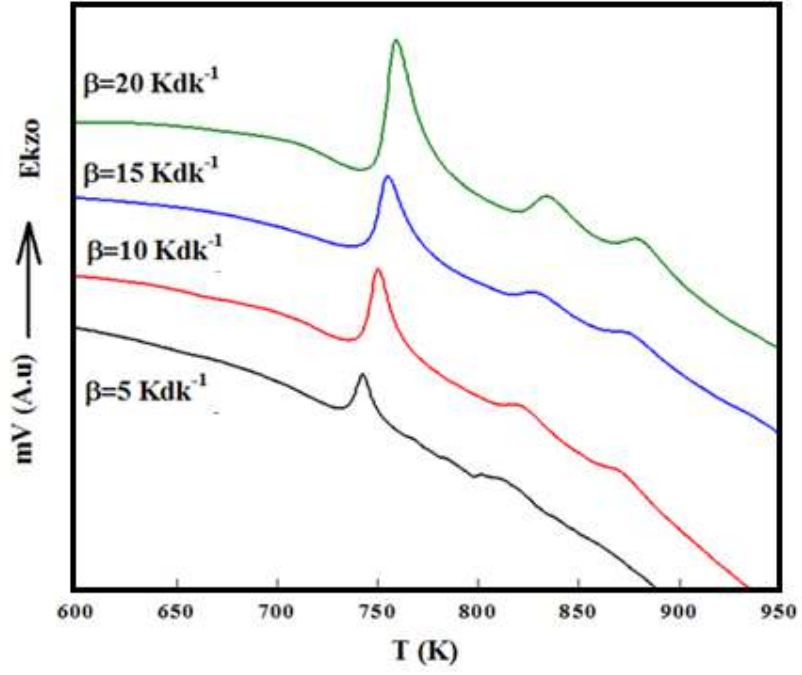
Resim 3.5. SEM analiz sistemi

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

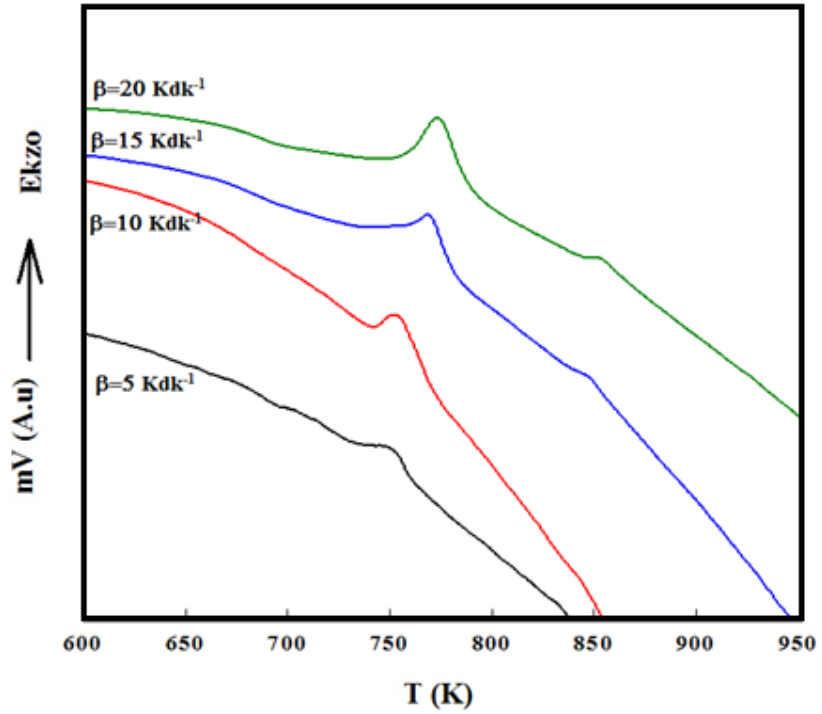
4.1. DTA Sonuçları

Rutenyum katkısız amorf örneğin $\beta = 5, 10, 15, 20 \text{ Kdk}^{-1}$ ısıtma hızlarında alınmış DTA grafikleri Şekil 5.1.'de verilmektedir. $\beta = 20 \text{ Kdk}^{-1}$ ısıtma hızında ve ısıtma hızlarına bağlı olarak üç tane 759,1 K, 835 K ve 880 K de ekzotermik pik oluşmuştur. Şekil 3.4' e benzer olarak yapılan analizde, artan sıcaklıkla BSCCO sisteminde oluşan ekzotermik olaylarda birinci pikin (T_{x1}), Bi-2201 fazının oluşmasına, ikinci pikin (T_{x2}), Ca_2PbO_4 ve CuO 'e, üçüncü pikin ise (T_{x3}), Bi-2212 fazının oluşmasına karşılık gelmektedir. Oluşan üçüncü pik, yüksek ısıtma hızlarında 850 K-900 K aralığında görülmekte olup, literatüre uygun bir şekilde 2212 fazına ait piktir (Aksan & Yakinci, 2005). Üretilen bütün numunelere ait birinci ve ikinci pik değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1 deki dört farklı ısıtma hızının DTA eğrileri incelendiğinde, ısıtma hızının artması sonucu kristalizasyon pik sıcaklıklarında artış görülmüştür. Bununla birlikte ekzotermik piklerin genişlik ve yüksekliklerinin ısıtma hızının artması ile arttığı gözlenmektedir. Bu artışın sebebi birim zamanda verilen yüksek miktarda enerjinin atomların hareket kabiliyetini artırmasıdır.

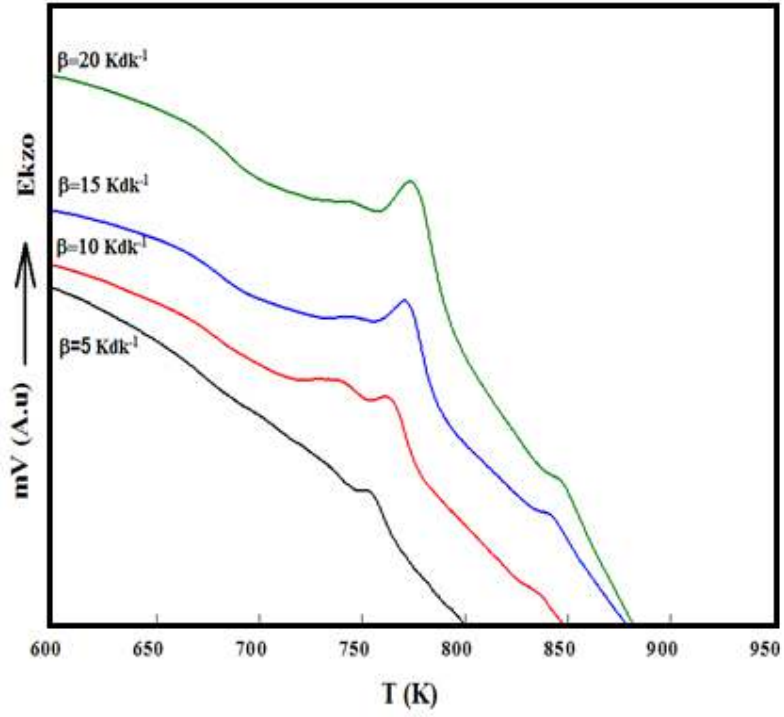
Şekil 4.1-4.4'de $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) cam numuneleri için 5'ten 20 Kdk^{-1} 'e kadar dört farklı ısıtma hızın da DTA eğrileri görülmektedir. Katkı oranına bağlı olarak sistemde meydana gelen kristalleşme pik sıcaklığının değişimini incelemek için, Şekil 4.5'de, tüm katkıların 20 Kdk^{-1} ısıtma hızındaki DTA eğrileri verilmiştir. Burada katkı oranının artışı ile kristalleşme sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir.



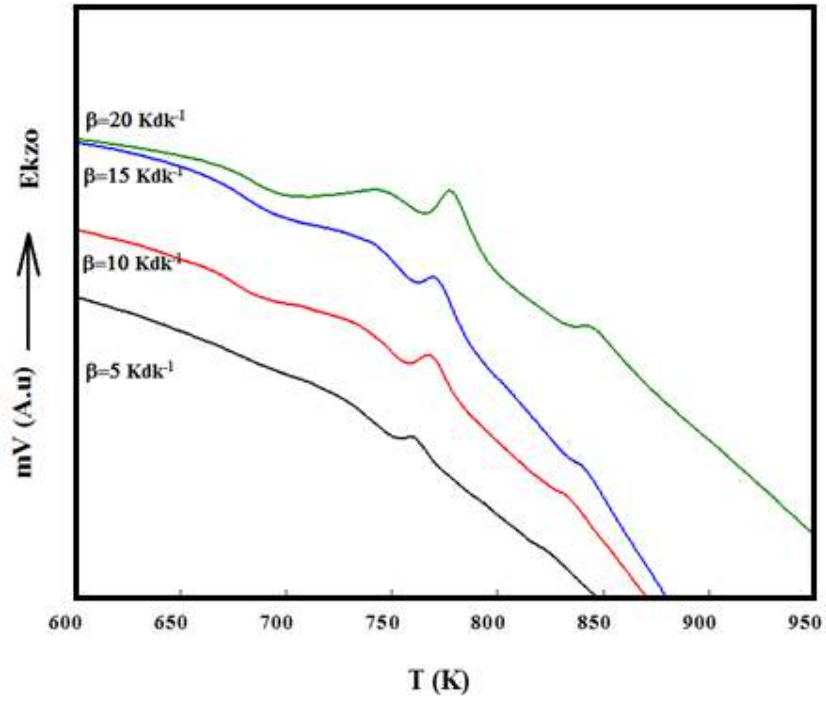
Şekil 4.1. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



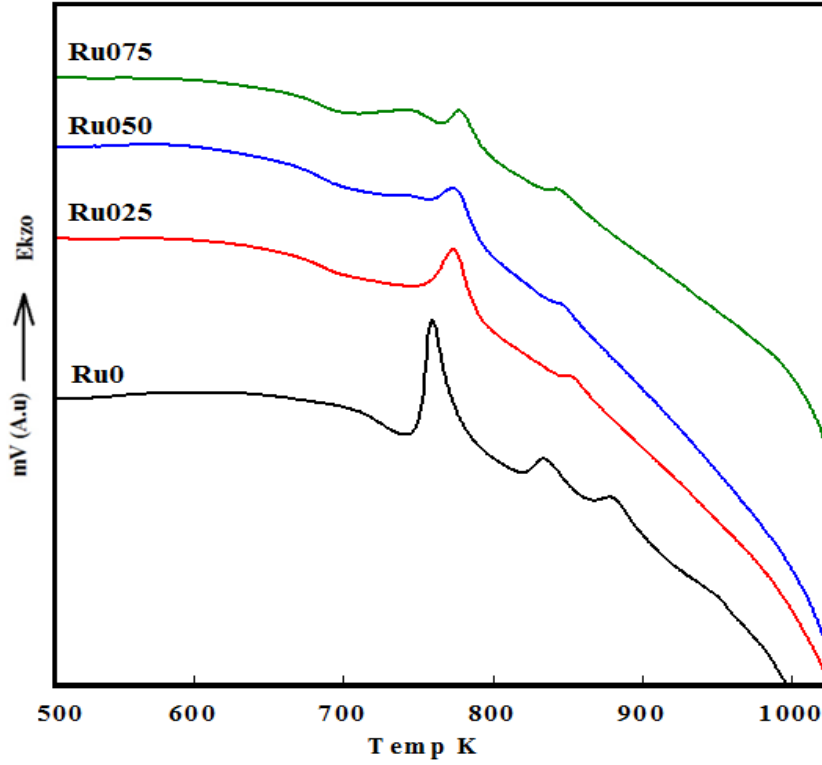
Şekil 4.2. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.3. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.4. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 4.5. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) için 20 Kdk^{-1} ısıtma hızında DTA eğrileri

$\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0; 0.025; 0.050; 0.075$) numuneleri için hesaplanan termal parametreleri Tablo 4.1' de verilmiştir. Katkısız $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ örneğinde birinci kristalleşme sıcaklığı $742,5 \text{ K}$ ve $759,1 \text{ K}$ sıcaklık aralığında elde edilmektedir. Katkısız örnekte oluşan pik sıcaklıkları göz önüne alınarak ısıtma hızının artmasıyla sıcaklığın arttığı, Ru içerikli örneklerde ise katkının artmasıyla birlikte birinci kristalleşme sıcaklığının da arttığı görülmüştür. Safsızlık fazının oluşumunu gösteren T_{x2} değerleri incelendiğinde, Ru konsantrasyonunun artması ile katkısız numuneye göre sıcaklık değerlerinin arttığı görülmüştür. Bazı katkılmalarda belirgin safsızlık piki görülmemektedir. Her iki durum düşük konsantrasyondaki Ru nun yapı içindeki iyonların aktif bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Artan Ru ile birlikte azalan Bi konsantrasyonu çekirdeklenme sıcaklıklarının yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olduğunu ve çekirdeklenmeye paralel olmasa da safsızlık pik sıcaklığında artışın gözlemlendiği görülmektedir.

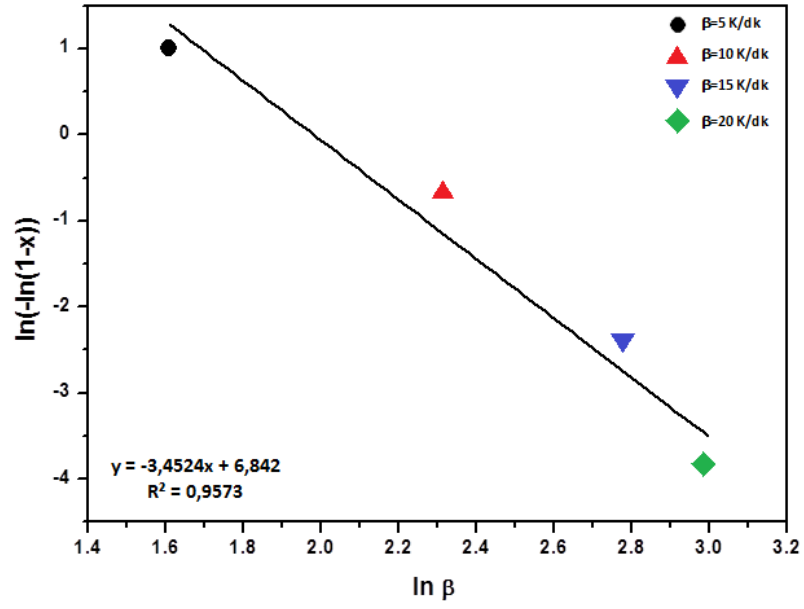
Isıtma hızı düşükten (5 Kdk^{-1}) yükseğe doğru (20 Kdk^{-1}) arttırıldıkça kristalleşme sıcaklığı yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaktadır.

Bu durum doğrudan örneğin çekirdeklenme oranı ile ilgilidir. Isıtma hızının yavaş olduğu durumlarda enerji depolama süresi artacağından örnekteki çekirdeklenme sayısı da artacaktır. Bununla birlikte, ısıtma hızı yüksek ise çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı hızlı geçilecektir. Böylece çekirdeklenme tesir kesiti azalacaktır. Bu da kristalleşme için gerekli enerjinin daha yüksek sıcaklıklarda sağlanacağını göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, katkısız numunede ısıtma hızının artmasıyla sıcaklıkta 731 K ve 743,1 K arasında bir artış gözlenmiştir. Ru katkısının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır. Kristalleşmenin oluşması için gereken enerji miktarı (A), katkısız numunede ısıtma hızının artmasıyla birlikte artmış, katkının artmasıyla ise azalmıştır (Tablo 4.1).

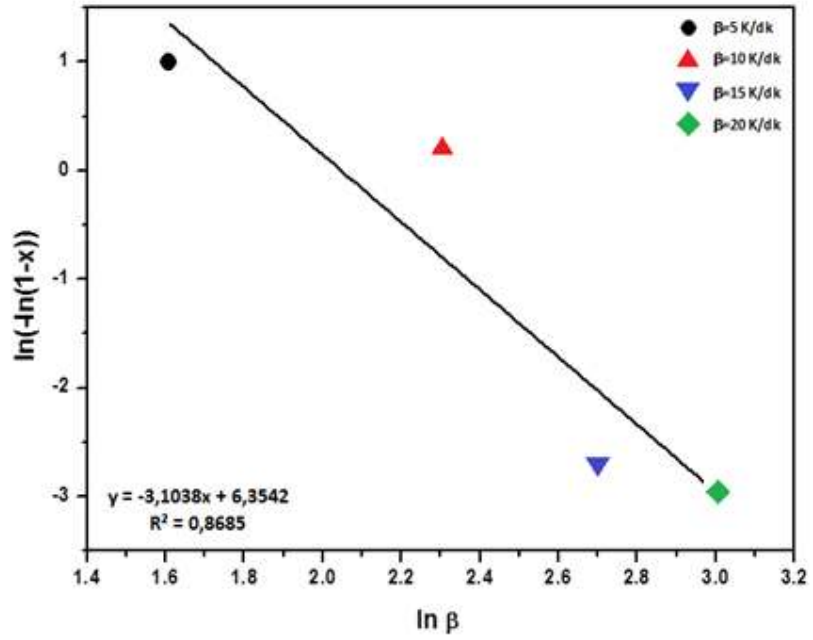
DTA kristalleşme piklerinden elde edilen Avrami parametresi, cam numunelerin kristalleşme sürecinde kristal büyümeleri hakkında bilgi verir. "Eş. 3.3." Ozawa Formülü' ne göre $\ln(-\ln(1-\phi))$ ' a karşılık $\ln\beta$ grafiği çizilir. Bu grafikte elde edilen noktalar için çizdirilen en iyi doğrunun eğimi Avrami parametresini verir. Katkılı ve katkısız örnekler için Şekil 4.6-4.9'da Ozawa denklemi kullanılarak hesaplanan Avrami parametresi, örneklerin hepsinde yaklaşık olarak 3 çıkmıştır (Tablo 4.1). Bu sonuç ise numunelerde hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme olduğunun göstergesidir. Ru-Bi kısmi yer değişiminin çekirdeklenme parametresi üzerinde herhangi bir etkisi olmamıştır.

Tablo 4.1. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için DTA sonuçları

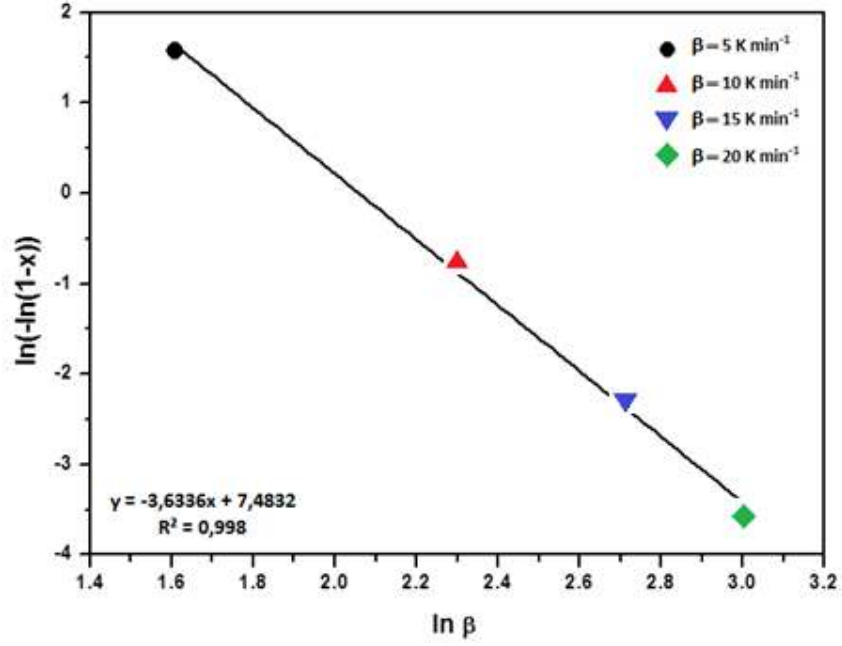
| Numune | β (K.dk ⁻¹) | T _g (K) | T _{x1} (K) | T _{x2} (K) | A _x | A | $\phi=A_x/A$ | ΔT (T _{x1} -T _g) (K) | Avrami Parametresi (n) |
|----------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------------|-------|--------------|---|------------------------------|
| x=0,00 | 5 | 731,0 | 742,5 | 815,0 | 11,5 | 12,30 | 0,935 | 11,5 | 3,452 |
| | 10 | 738,0 | 750,2 | 820,0 | 5,94 | 14,90 | 0,399 | 12,2 | |
| | 15 | 740,0 | 755,2 | 828,0 | 1,18 | 11,20 | 0,105 | 15,2 | |
| | 20 | 743,1 | 759,1 | 835,0 | 0,32 | 17,00 | 0,019 | 16,0 | |
| x=0,025 | 5 | 730,2 | 751,2 | - | 11,4 | 12,20 | 0,934 | 21,0 | 3,103 |
| | 10 | 741,2 | 752,8 | - | 8,05 | 11,40 | 0,706 | 11,6 | |
| | 15 | 745,7 | 768,7 | 850,0 | 0,7 | 11,10 | 0,063 | 23,0 | |
| | 20 | 748,5 | 773,4 | 854,0 | 0,55 | 10,30 | 0,053 | 24,9 | |
| x= 0,050 | 5 | 746,1 | 753,8 | - | 2,44 | 2,46 | 0,992 | 7,7 | 3,633 |
| | 10 | 753,6 | 763,0 | - | 1,12 | 3,05 | 0,367 | 9,4 | |
| | 15 | 756,0 | 771,0 | 840,5 | 0,44 | 4,58 | 0,096 | 15,0 | |
| | 20 | 758,9 | 773,3 | 847,1 | 0,15 | 5,06 | 0,030 | 14,4 | |
| x=0,075 | 5 | 750,0 | 759,4 | - | 2,51 | 2,68 | 0,937 | 9,4 | 3,449 |
| | 10 | 759,6 | 767,6 | 833,2 | 1,25 | 3,46 | 0,361 | 8,0 | |
| | 15 | 762,9 | 769,6 | 841,1 | 0,45 | 2,42 | 0,186 | 6,7 | |
| | 20 | 765,9 | 777,5 | 842,7 | 0,05 | 3,65 | 0,014 | 11,6 | |



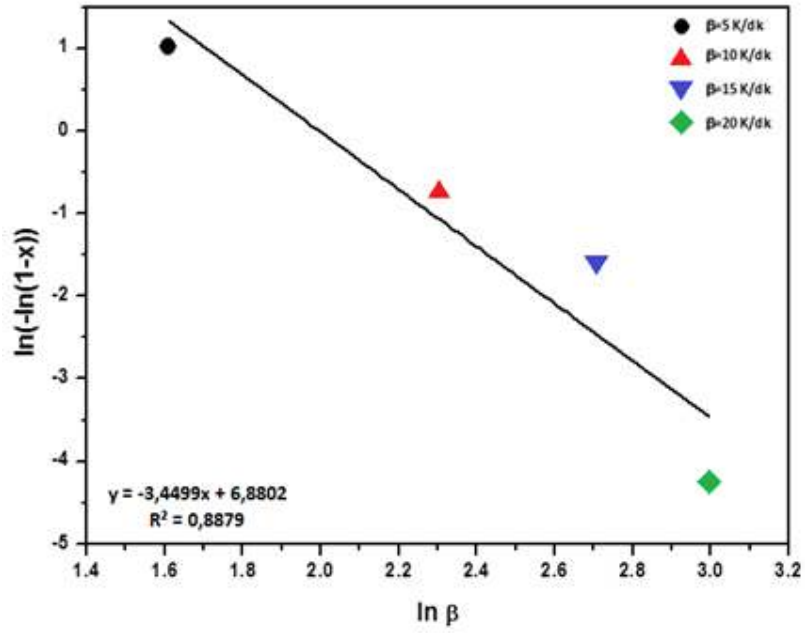
Şekil 4.6. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği



Şekil 4.7. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği



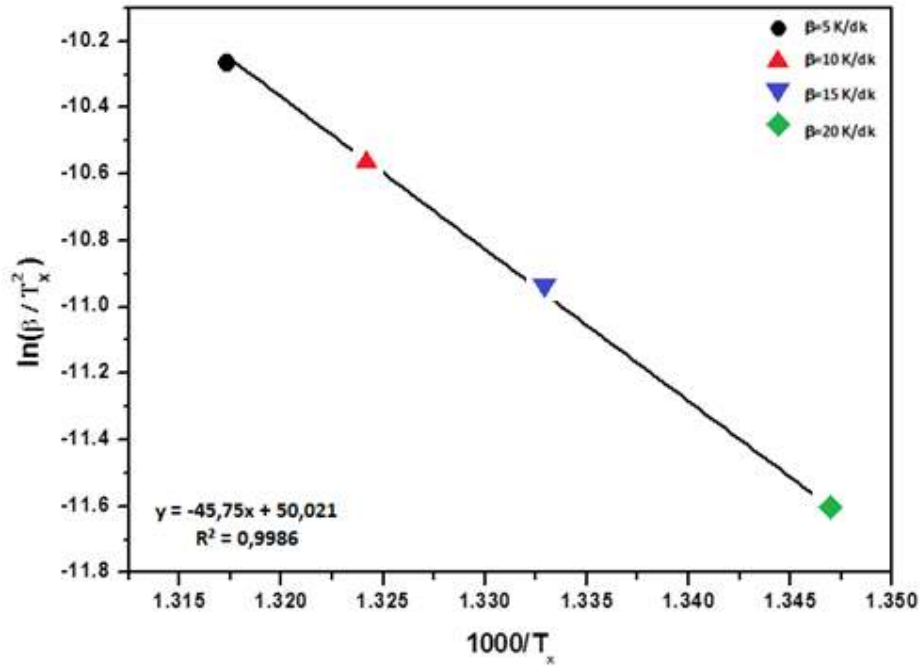
Şekil 4.8. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği



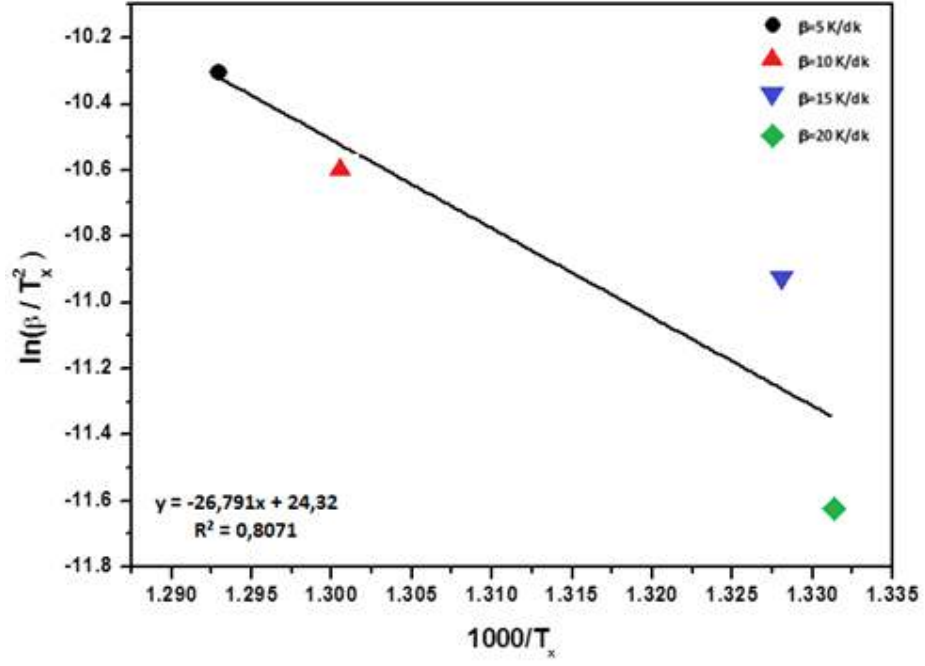
Şekil 4.9. Ozawa formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(-\ln(1-\phi))-\ln\beta$ grafiği

Bir kristalleşmenin oluşabilmesi için gerekli minimum enerji miktarına kristalleşme aktivasyon enerjisi denir. Bu çalışmada DTA analiz sonuçları göz önünde bulundurularak 2201 fazı için kristalleşme aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet metodları kullanılarak hesaplanmıştır.

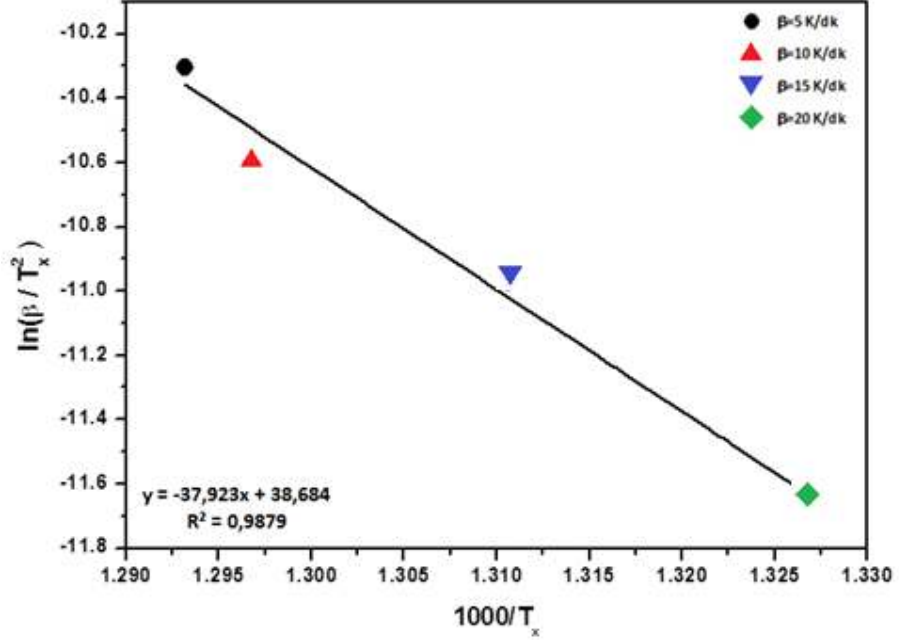
Kissinger metoduna göre aktivasyon enerji değerleri Şekil 4.10' da ki bu eğrinin eğiminden belirlenmiştir (Eş. 3.4). Şekil 4.10' da parça $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin $\ln(\beta/T_x^2)$ ' e karşılık $1000/T_x$ çizimi gösterilmiştir. Burada tüm ısıtma hızları için $\ln(\beta/T_x^2)$ ve $1000/T_x$ arasında lineer bir ilişki vardır. Lineerlik en iyi doğrunun çizdirilmesi ile de açıkça görülür. Şekil 4.10-4.13' deki eğrilerin eğimlerinden Ru miktarı $x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$ için aktivasyon enerji değerleri sırası ile 380,366; 222,732; 315,267; 371,968 Kj/mol olarak bulunmuştur.



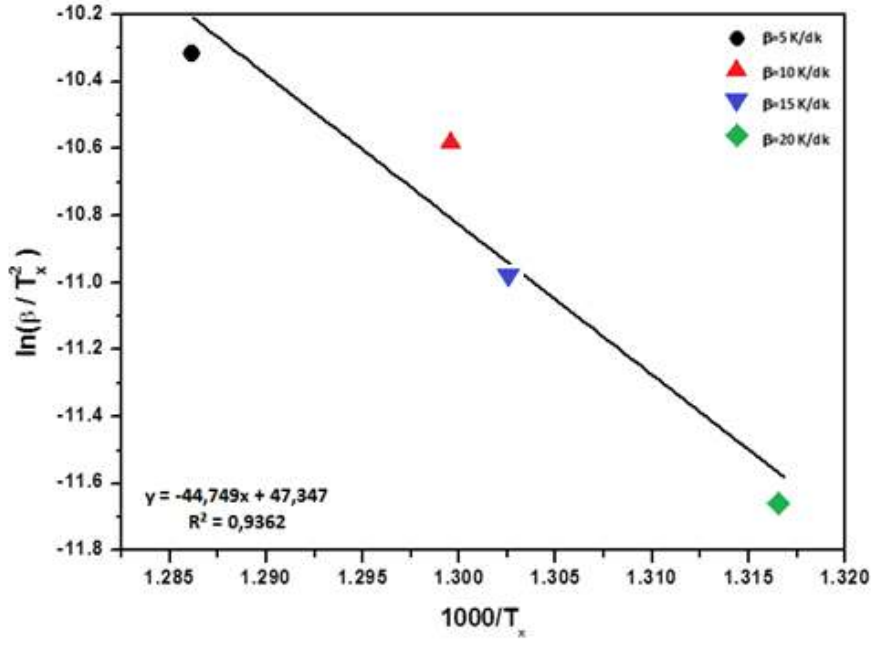
Şekil 4.10. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.11. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



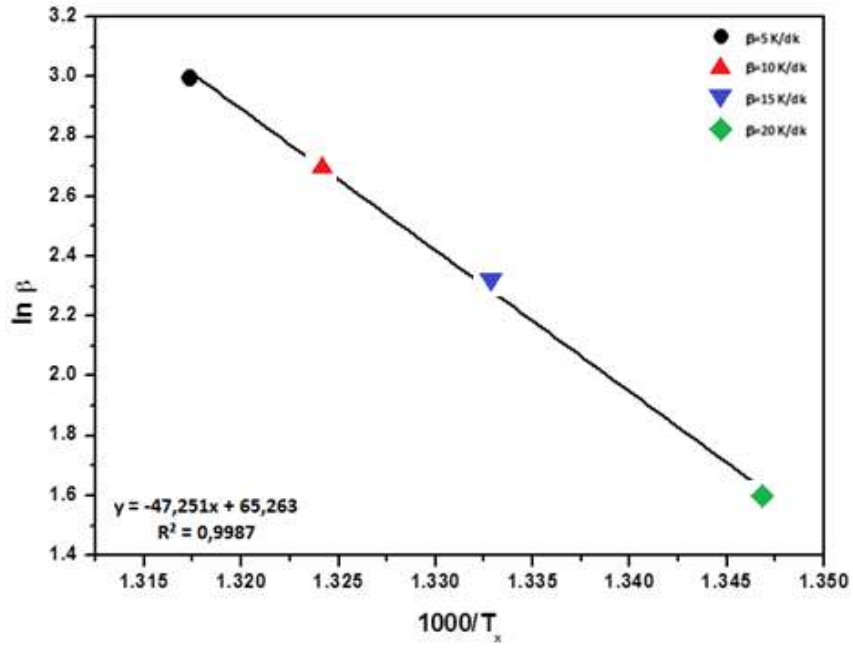
Şekil 4.12. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



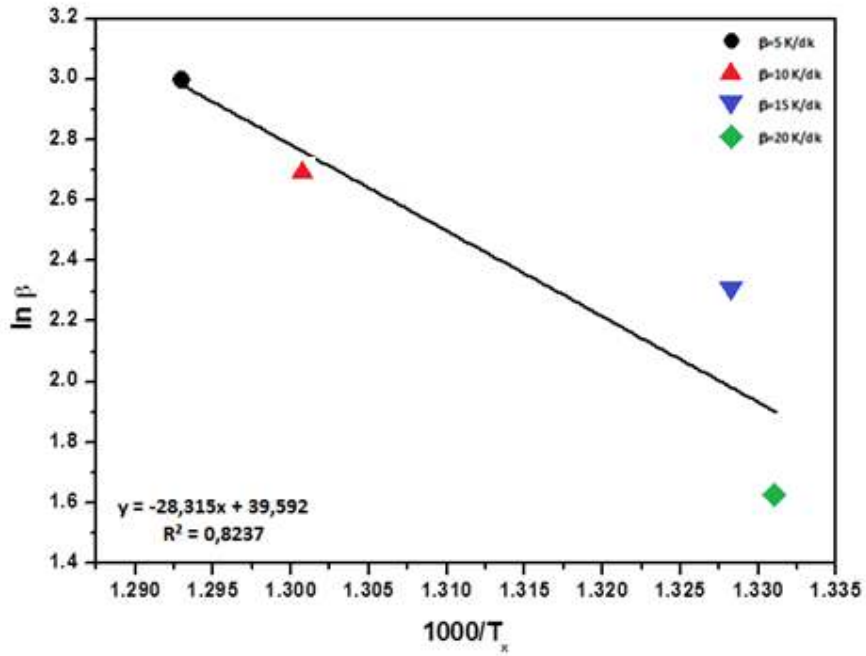
Şekil 4.13. Kissinger formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği

Aktivasyon enerjilerinin Ru miktarına bağlı olarak değişimi gösteriyor ki, ilk katkı olan $x=0,025$ numunesi için aktivasyon enerjisi azalmış ve katkı arttıkça aktivasyon enerjisi artmaya devam etmiştir. Camlarda kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki fark, cam kararlılığını verdiği göre aktivasyon enerjisinin yüksek olması numunedeki fazın kararlılık derecesini gösterir (Mahedevan, 1986). Buna göre Ru miktarının en fazla olduğu $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin aktivasyon enerji değeri diğer numunelere göre daha yüksek olduğu için daha kararlıdır. Bu sonuç numunede yüzey çekirdeklenmesinin daha baskın olduğunu gösterir (Balci, 2001). Aktivasyon enerjisinin ilk katkıda ani azalmasının nedeni numunenin kararsız bir yapıya sahip olmasıdır.

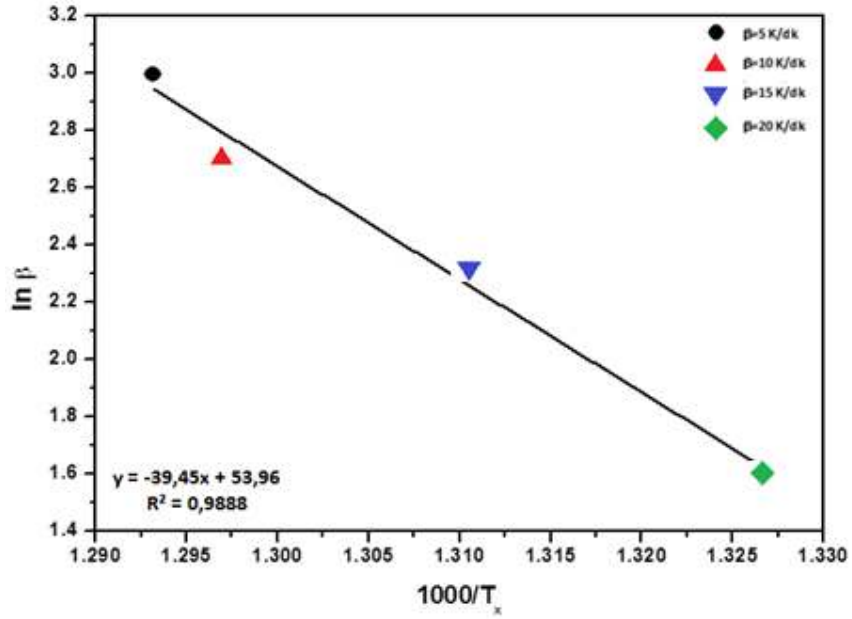
Aynı şekilde Takhor metoduna (Eş. 3.5) göre aktivasyon enerji değerleri her bir numune için ayrı ayrı çizilen $\ln\beta'$ ya karşılık $1000/T_x$ grafiklerinden belirlenen değerler üzerinden elde edilen en iyi doğruların eğimleri ile hesaplandı. Şekil 4.14-4.17'de ki eğrilerin eğimleri ile hesaplanan aktivasyon enerji değerleri $x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$ katkı değerleri için sırası ile 392,837; 235,369; 327,987; 384,772 Kj/mol olarak bulunmuştur.



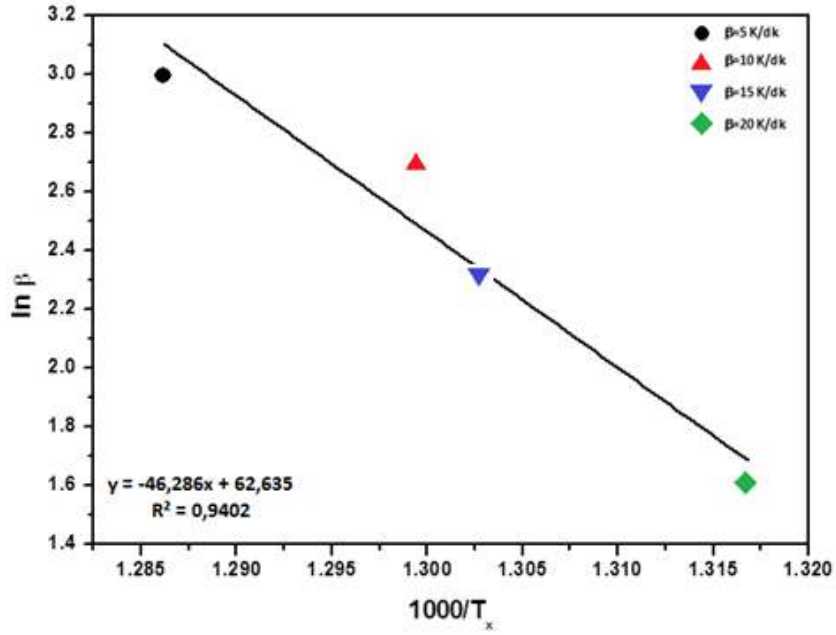
Şekil 4.14. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.15. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln\beta-1000/T_x$ grafiği

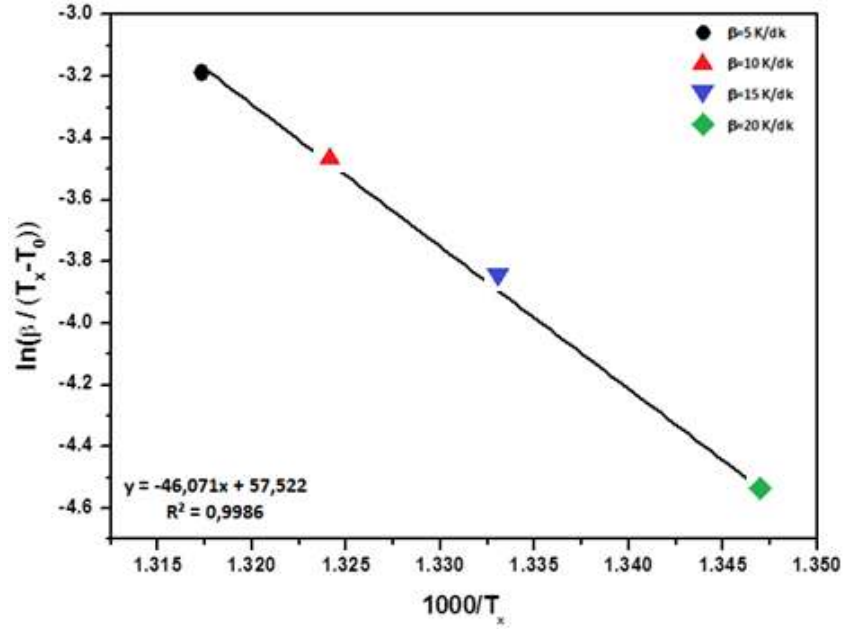


Şekil 4.16. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği

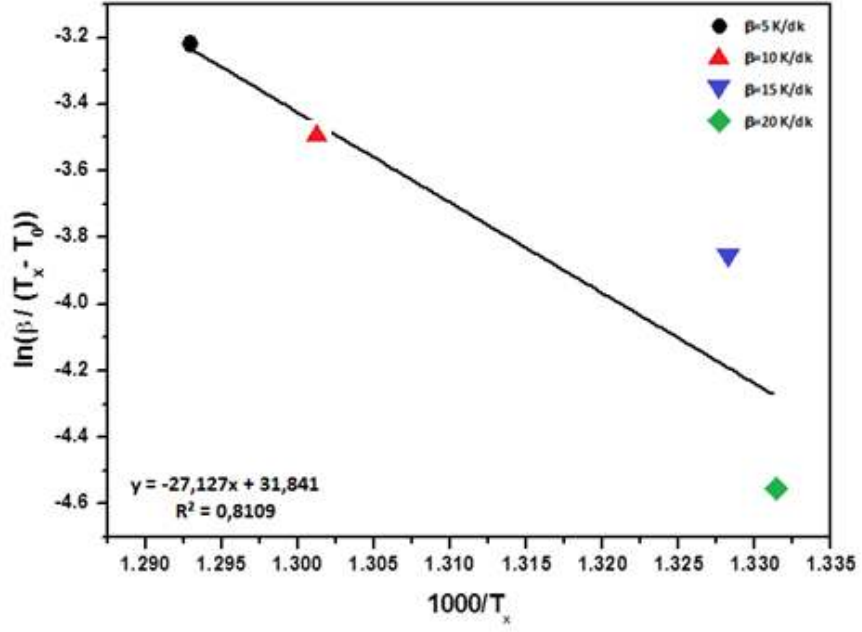


Şekil 4.17. Takhor Formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği

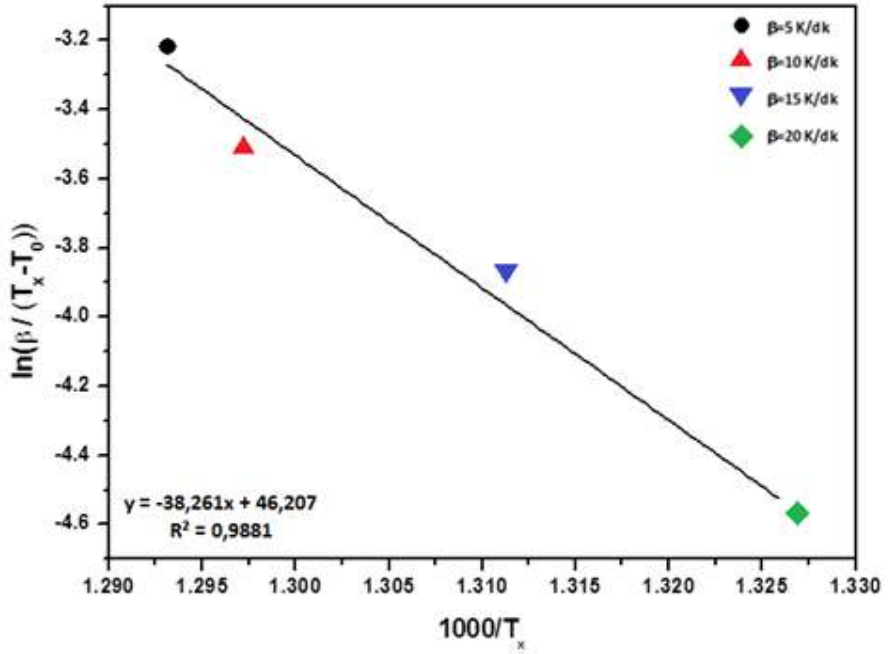
Augis-Bennet metoduna (Eş. 3.6) göre aktivasyon enerji değerleri Şekil 4.18.-4.21.' de $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'a karşılık $1000/T_x$ grafiklerinde belirlenen değerler üzerinden elde edilen en iyi doğruların eğimleri ile hesaplandı. Ru miktarına ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) göre sırası ile 383,026; 225,476; 318,094; 374,878 KJ/mol olarak bulunmuştur.



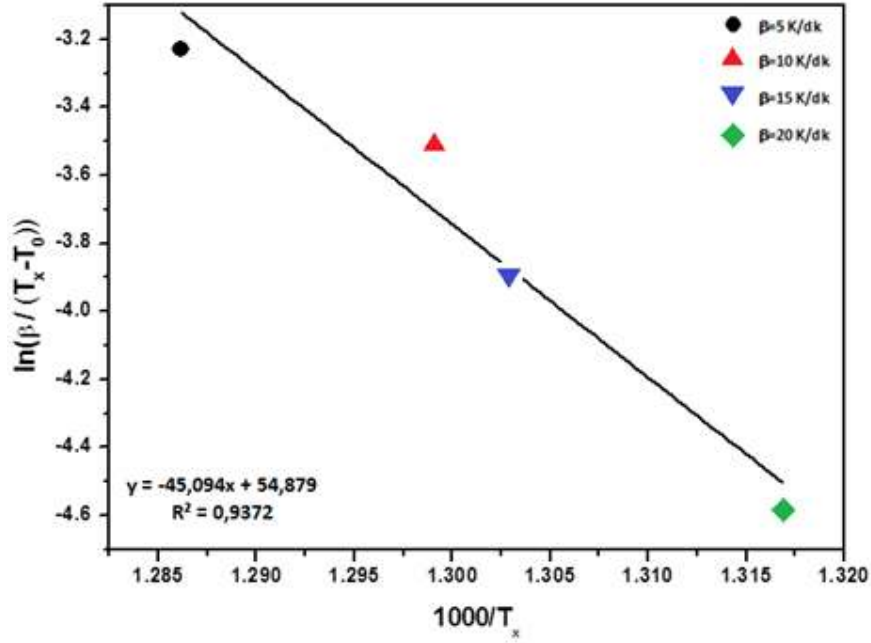
Şekil 4.18. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.19. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.20. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği



Şekil 4.21. Augis-Bennet formülüne göre $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x-T_0)-1000/T_x$ grafiği

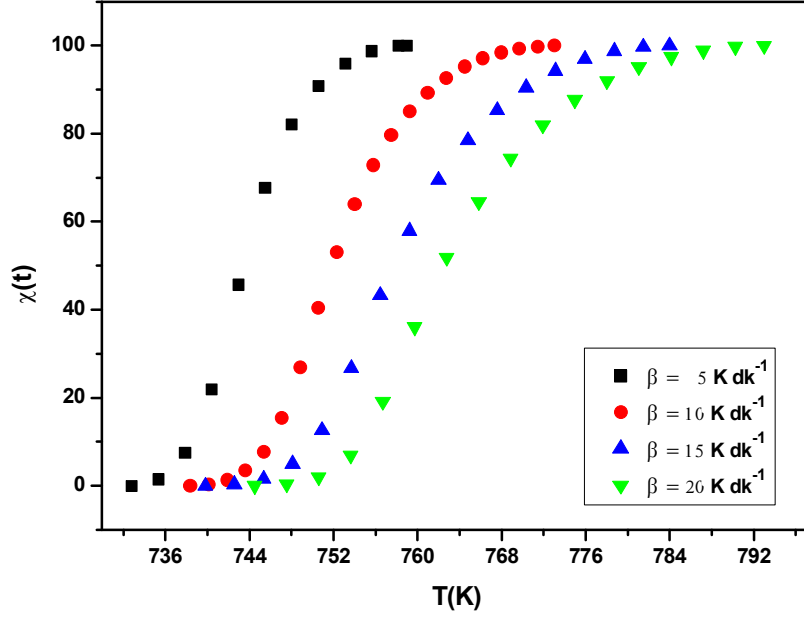
Tablo 4.2’de Kissinger, Augis-Bennet, Takhor metotlarına göre DTA eğrilerinde görülen kristalleşme pikleri için aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir. Kissinger, Augis-Bennet ve Takhor yöntemleri ile hesaplanan aktivasyon enerji değerleri benzer sonuçta olup, Ru miktarına bağlı olarak kristalleşme için gereken enerji miktarının azaldığı görülmektedir. Bu üç modelle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinde, katkısız örneğin değeri, Ru025 örneğin aktivasyon enerji değerinden yaklaşık 158 kJ.mol^{-1} daha fazla çıkmıştır. Bu durumda düşük katkılı örneğin ($x=0.025$), Ru katkısız örneğe göre kristalleşebilmesi için daha az enerjiye ihtiyacı olduğunu ortaya koymaktadır. Katkı oranı arttıkça aktivasyon enerji değeri artmış ve bu farkta azalma olmuştur. Çekirdeklenme için gerekli olan aktivasyon enerjisinin düşük olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen aşırı soğumuş durumlarda viskozitesinin yüksek olması ile ilgili olabilir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu Ru025 örneğinde, kristalleşmenin ve viskoz akışın diğer örneklerde daha kolay olduğu söylenebilir. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Arslan, Koralay, Çavdar, & Günen, 2012; Altin, 2012).

Tablo 4.2. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0, 0,025, 0,050, 0,075$) numuneleri için aktivasyon enerji değerleri

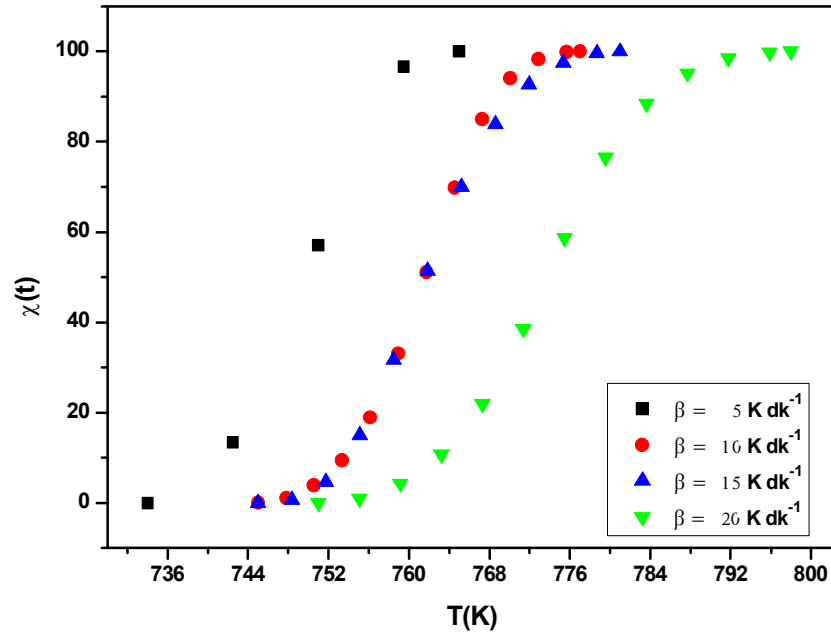
| Numuneler x | Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol) | | |
|----------------|-------------------------------------|---------|-----------------|
| | Kissinger | Takhor | Augis Bennet |
| 0,0 | 380,366 | 392,837 | 383,026 |
| 0,025 | 222,732 | 235,369 | 225,476 |
| 0,050 | 315,267 | 327,987 | 318,094 |
| 0,075 | 371,968 | 384,772 | 374,878 |

Farklı ısıtma hızlarında tek bir cam numune için kristalleşme kesri sıcaklık eğrilerinden kristalleşmelerin neredeyse aynı sıcaklıkta başlamasına rağmen kristalleşmenin sona erdiği sıcaklık değerleri ısıtma hızının artması ile daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür (Şekil 4.22- 4.25). Sıcaklığın fonksiyonu olarak kristalleşme kesri eğrileri tüm malzemeler için kıyaslandığında Ru oranının artmasıyla kristalleşme daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmiştir (Şekil 4.26-4.29).

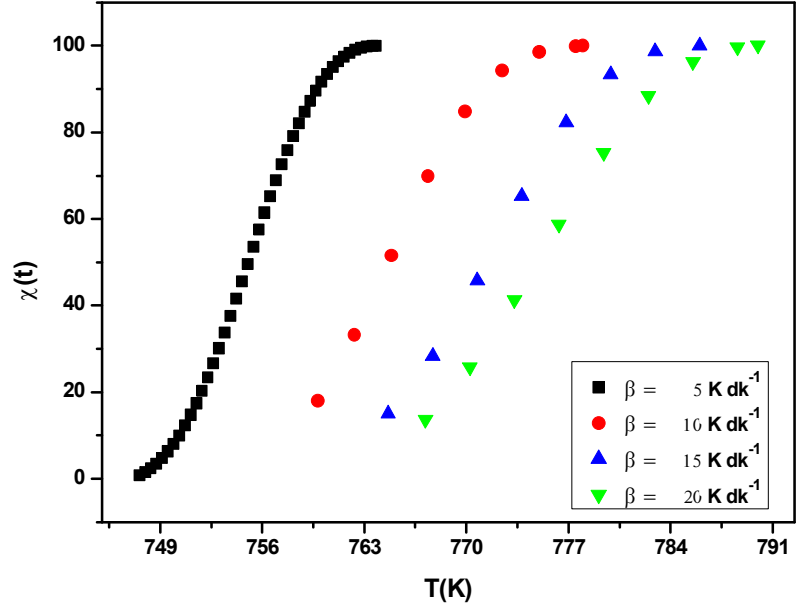
Sıcaklığın bir fonksiyonu olan kristalleşme hızı grafiklerinde yüksek ısıtma hızlarında kristalleşmenin daha hızlı olduğunu görülmektedir (Şekil 4.30-4.33). Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla da uyumludur (Qun Gao, 1986; Vasquez, 1998). Sıcaklığın fonksiyonu olarak kristalleşme hızı grafikleri tüm malzemeler için kıyaslandığında Ru oranının artmasıyla kristalleşme hızı artmıştır (Şekil 4.34-4.37).



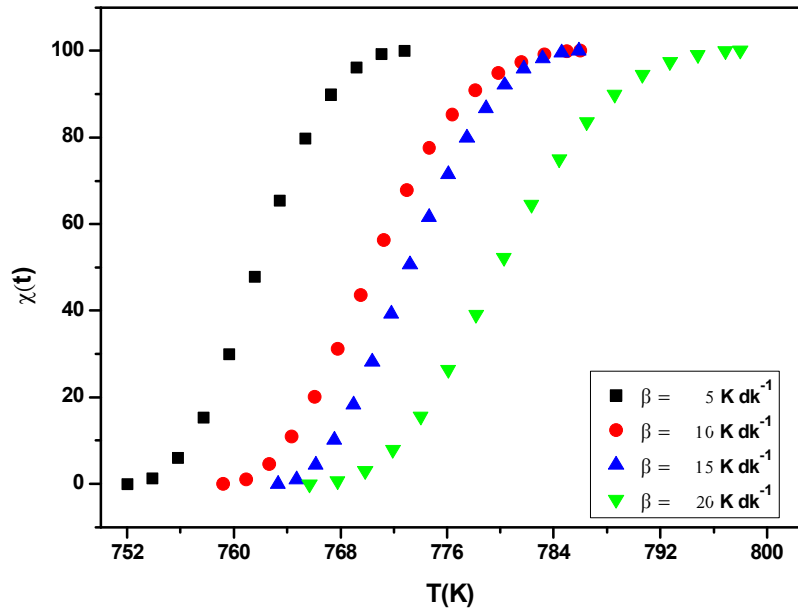
Şekil 4.22. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



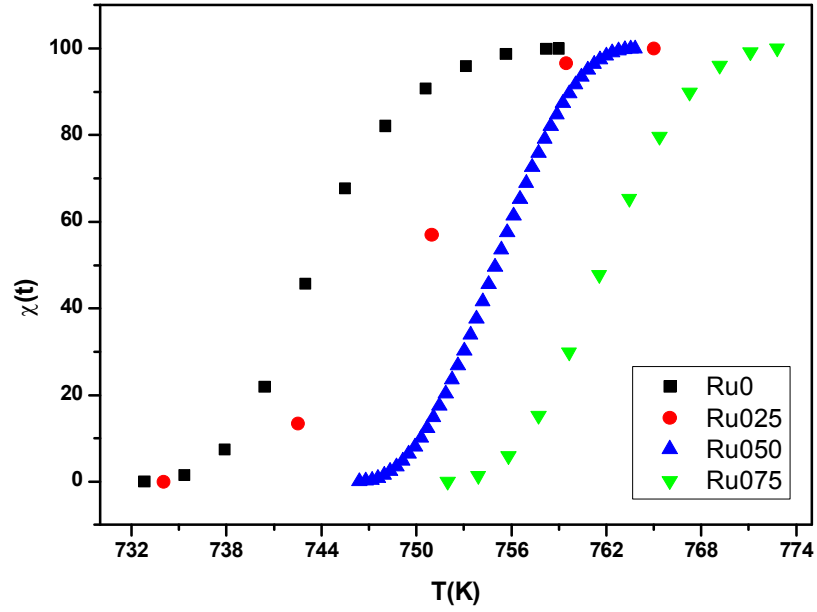
Şekil 4.23. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



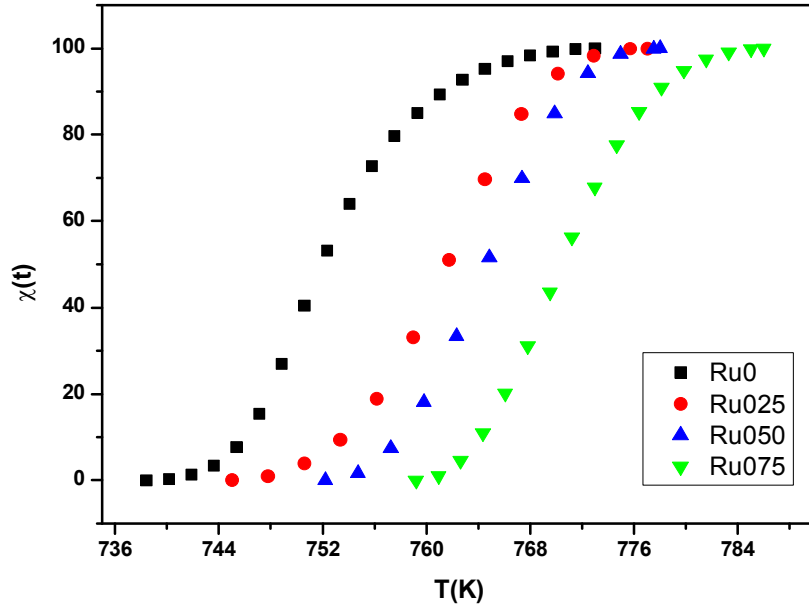
Şekil 4.24. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



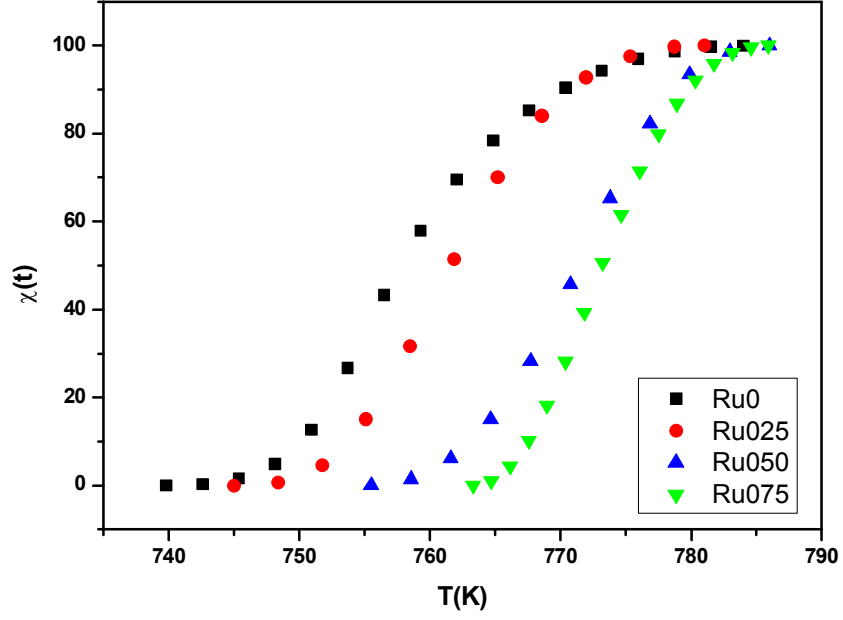
Şekil 4.25. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



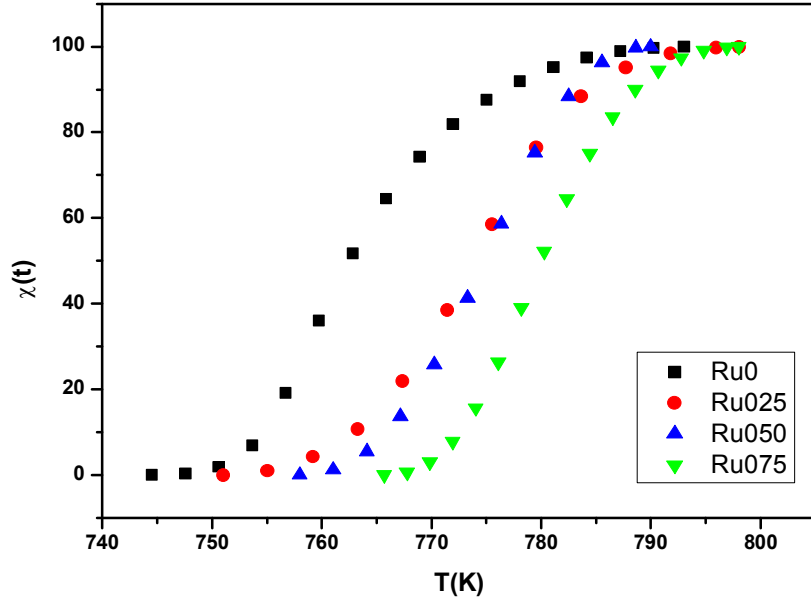
Şekil 4.26. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 5Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



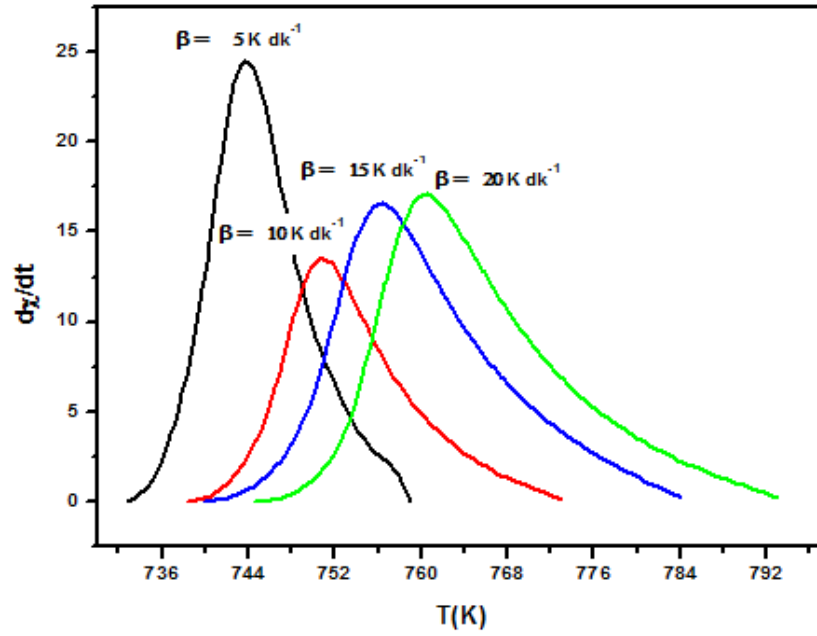
Şekil 4.27. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 10Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



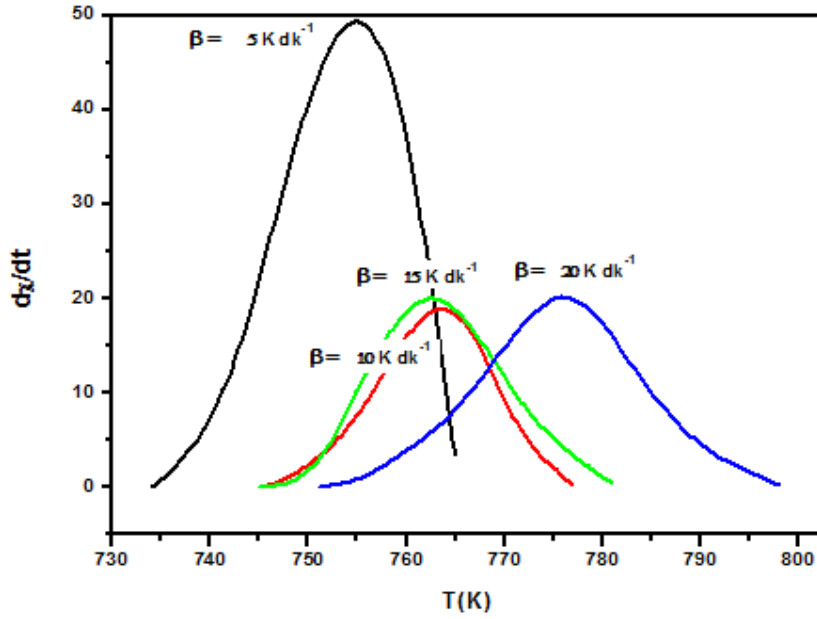
Şekil 4.28. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 15 Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



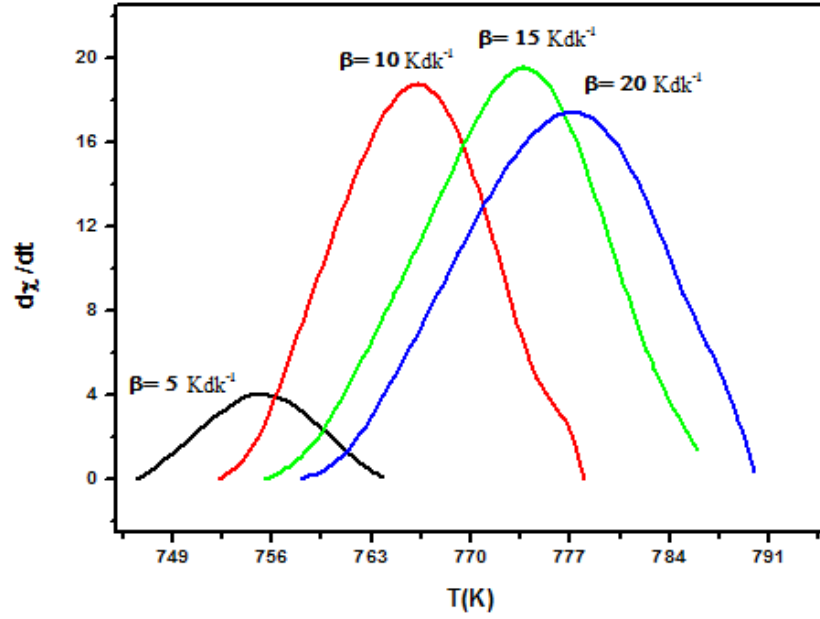
Şekil 4.29. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 20 Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri



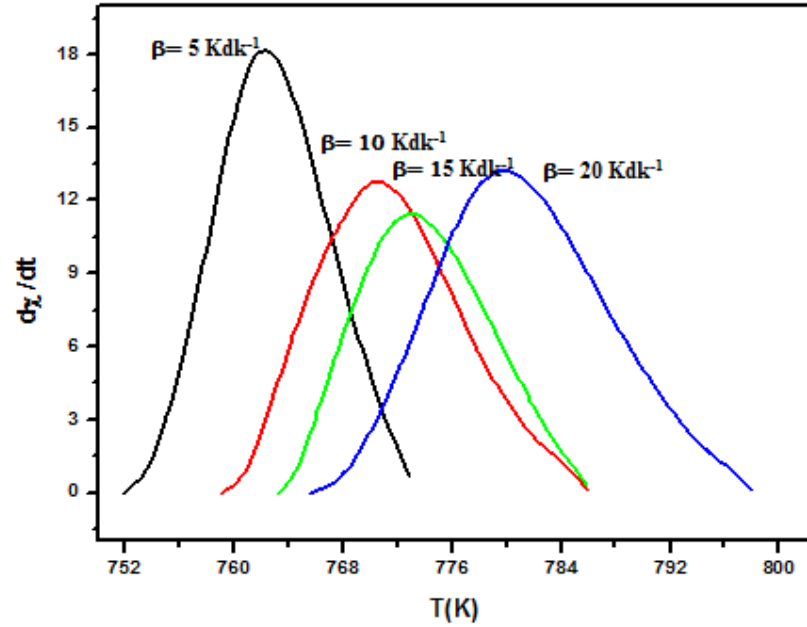
Şekil 4.30. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



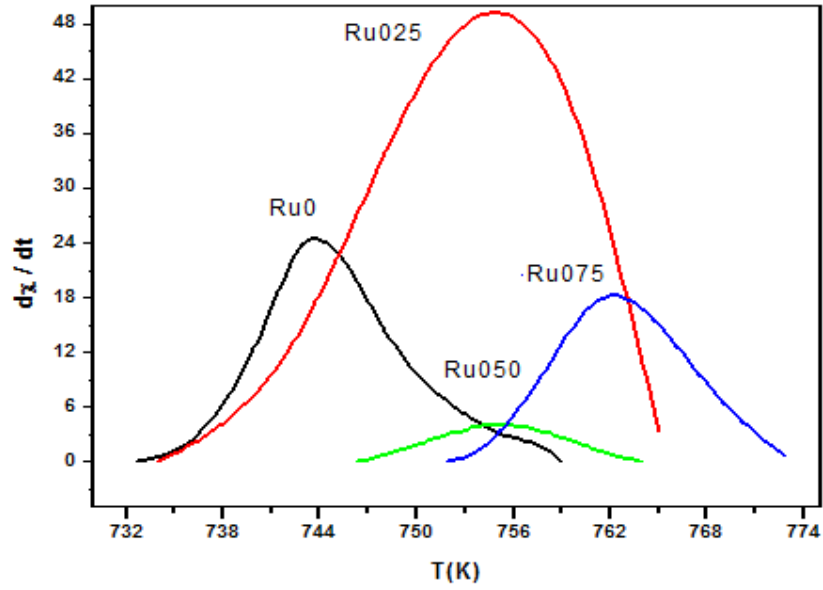
Şekil 4.31. $\text{Bi}_{1.775}\text{Ru}_{0.025}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



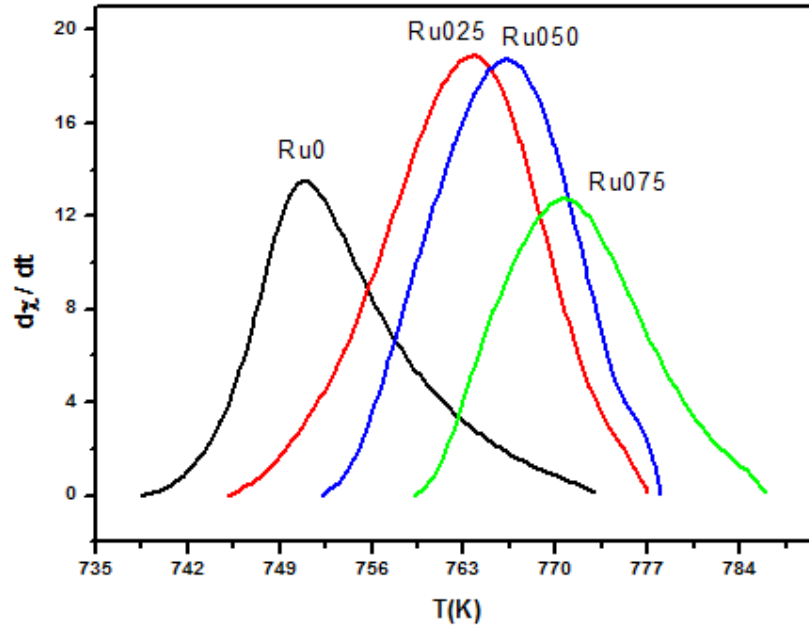
Şekil 4.32. $\text{Bi}_{1.75}\text{Ru}_{0.050}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



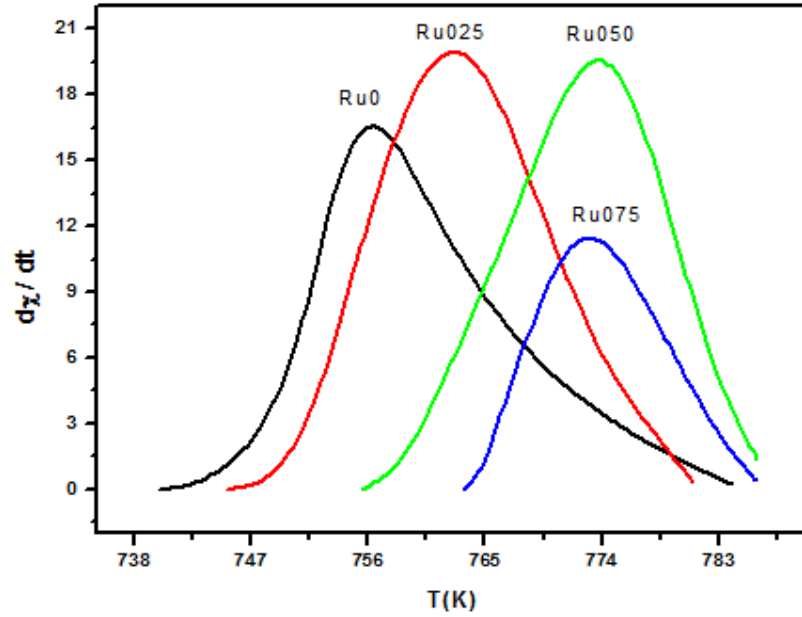
Şekil 4.33. $\text{Bi}_{1.725}\text{Ru}_{0.075}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



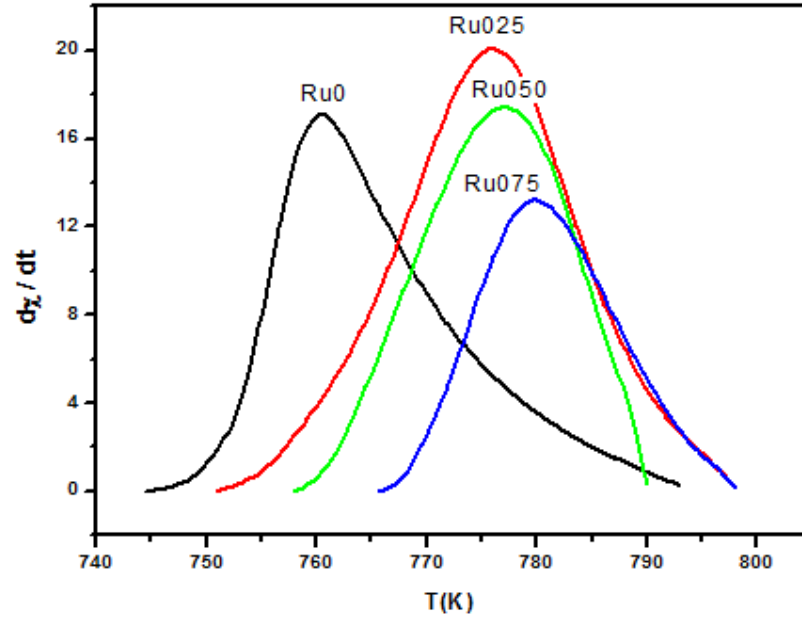
Şekil 4.34. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 5Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



Şekil 4.35. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için 10Kdk^{-1} ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



Şekil 4.36. $Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için $15Kdk^{-1}$ ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



Şekil 4.37. $Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için $20Kdk^{-1}$ ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı

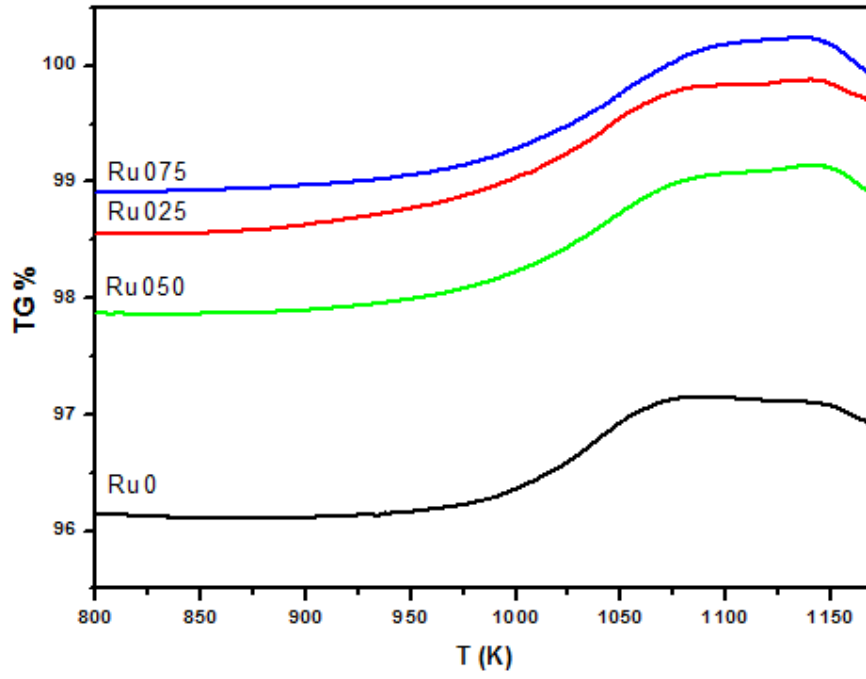
Kristalleşme kesrinin zamana bağlı grafiğinde sabit ısıtma hızı dikkate alınarak çekirdeklenme için geçen süreler sırasıyla 3,69 dk, 3,43 dk, 2,78 ve 2,91 dk olduğu ve bununla Ru içeriğinin çekirdeklenme için gereken sürenin kısılmasına neden olduğunu göstermektedir.

Bu da bize Ru konsantrasyonunun yapıda oluşacak çekirdeklenme miktarında azalmaya sebep olacağını gösterir. Kristalleşme hızının zamana bağlı grafiğinde pik başlangıç tepe ve bitiş değerleri incelendiğinde Ru- Bi kısmi yer değişimiyle sıcaklık değerlerinin artan Ru konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir.

4.2. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Malzemelerin artan sıcaklık ile yüzdesel olarak kütlelerindeki değişim (%TG- T) belirlenmiştir. Malzemenin başlangıç kütlelerinin %100 olduğu düşünüldüğünde artan sıcaklık ile malzemenin de yüzde kütlelerinin artması yada azalması söz konusudur. %TG ölçümlerinin oksijen akışı altında yapıldığı ve malzemelerin oksijen tutma özelliği göz önüne alındığında malzemelerin oksitlenmesi, dolayısı ile kütleli bir artışın olması beklenir.

Şekil 4.38 de 10 Kdk^{-1} sabit ısıtma hızında numunelere ait Termogravimetrik grafikleri verilmiştir. Bütün numunelere ait TG eğrilerinden elde edilen veriler kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları Tablo 4.3' de sunulmuştur. Tablo 4.3 incelendiğinde sabit 10 Kdk^{-1} ısıtma hızında, artan Ru konsantrasyonu ile numunelerde ki toplam kütle kazancının $1,55 \times 10^{-4} \text{ g}$ dan $3,48 \times 10^{-4} \text{ g}$ ' a artmakta olup bu artış genel olarak bütün ısıtma hızlarında benzer olarak gerçekleşmektedir. Toplam kütle kazancının sıcaklık farkı oranı incelendiğinde ($\Delta m/\Delta T$) her ısıtma hızında Ru025 düşük Ru konsantrasyonu içerisinde bir miktar azalma görülmekle birlikte, artan Ru konsantrasyonu ile artmıştır. Yani düşük Ru katkısı ve Bi eksikliği oksitlenme miktarının azalmasına sebep olmuştur. Elde edilen kütle kazancının, kazanım süresi ile ilişkisi incelendiğinde; katkısız numunede oksitlenmenin daha hızlı ve artan Ru-Bi kısmi yer değişimi ile oksitlenmenin yavaşladığı görülmektedir. Örneğin sabit 10 Kdk^{-1} ısıtma hızında Ru0 için birim zamanda kütle kazancı $6,62 \text{ g/s}$ de gerçekleşirken Ru075 için ise $8,91 \text{ g/s}$ değerine yükselmektedir. Elde edilen kütle kazanımları doğrudan oksitlenme ile ilgili olduğu için numunelerin sıcaklık başına oksijen kazanımları benzer şekilde Ru0 için $11,47 \text{ atom/K}$ değerine Ru075 de ise $15,57 \text{ atom/K}$ değerine değiştiği hesaplanmıştır. Bütün ısıtma hızlarında elde edilen ve hesaplanan değerler benzer bir değişim göstermektedir.



Şekil 4.38. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için 10 Kdk^{-1} ısıtma hızında TG eğrileri

Tablo 4.3. $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için TG analiz sonuçları

| Isıtma hızı (K/dk) | Numune | Toplam kütle kazancı $\Delta m(g)$ | Birim sıcaklık başına kütle kazancı $\Delta m/\Delta T$ (g/K) | Birim zamanda kütle kazancı $\Delta m/\Delta t$ (g/s) | Birim sıcaklıkta birim O_2 atomu başına kütle kazancı $(\Delta m/\Delta T).m_{O_2}$ (atom/K) | Birim zamanda birim O_2 atomu başına kütle kazancı $(\Delta m/\Delta t).m_{O_2}$ (atom/s) |
|--------------------|--------|------------------------------------|---|---|--|---|
| 5 | Ru0 | $1,33 \times 10^{-4}$ | 0,61 | 2,80 | 9,72 | 44,81 |
| | Ru025 | $1,50 \times 10^{-4}$ | 0,62 | 2,84 | 9,89 | 45,81 |
| | Ru050 | $2,15 \times 10^{-4}$ | 0,98 | 4,51 | 15,71 | 72,20 |
| | Ru075 | $2,00 \times 10^{-4}$ | 0,89 | 4,07 | 14,20 | 65,08 |
| 10 | Ru0 | $1,55 \times 10^{-4}$ | 0,72 | 6,62 | 11,47 | 105,88 |
| | Ru025 | $1,62 \times 10^{-4}$ | 0,52 | 4,74 | 8,28 | 75,90 |
| | Ru050 | $2,34 \times 10^{-4}$ | 0,74 | 6,84 | 11,90 | 109,49 |
| | Ru075 | $3,48 \times 10^{-4}$ | 0,97 | 8,91 | 15,57 | 142,64 |
| 15 | Ru0 | $2,78 \times 10^{-4}$ | 1,01 | 14,06 | 16,19 | 225,03 |
| | Ru025 | $2,02 \times 10^{-4}$ | 0,79 | 11,01 | 12,71 | 176,20 |
| | Ru050 | $2,63 \times 10^{-4}$ | 0,96 | 13,30 | 15,36 | 212,76 |
| | Ru075 | $2,75 \times 10^{-4}$ | 0,81 | 11,17 | 12,92 | 178,64 |
| 20 | Ru0 | $2,23 \times 10^{-4}$ | 0,79 | 14,76 | 12,70 | 236,22 |
| | Ru025 | $1,53 \times 10^{-4}$ | 0,59 | 11,01 | 9,49 | 176,20 |
| | Ru050 | $1,71 \times 10^{-4}$ | 0,65 | 12,12 | 10,44 | 193,92 |
| | Ru075 | $2,33 \times 10^{-4}$ | 0,77 | 14,22 | 12,25 | 227,59 |

4.3. Vickers Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

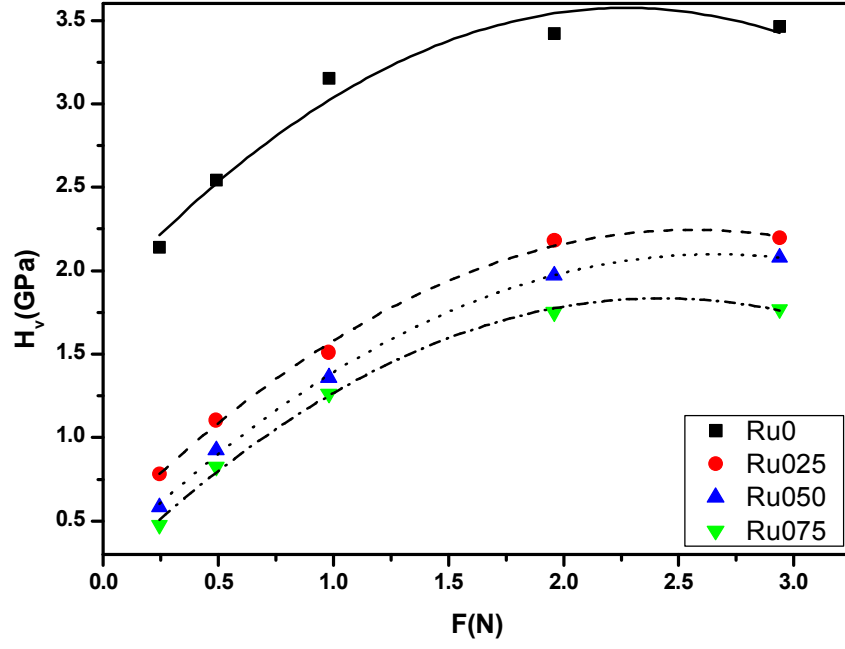
Sertlik ölçümleri, $Bi_{1,8-x}Ru_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) sisteminin mekanik özellikleri üzerine Ru katkısının etkisini belirlemek amacıyla oda sıcaklığında dijital mikrosertlik ölçeriyle yapıldı. Uygulanan yük (F), 0,245 N- 2,940 N arasında değiştirildi ve malzeme üzerine 10s süreyle uygulandı. Çentik, numunenin farklı yüzeylerine, izler birbirinin üzerine gelmeyecek şekilde bastırıldı. Ardından çentiğin köşegen uzunlukları kullanılarak Vickers mikrosertlik değerleri hesaplandı (Eş. 3.7). Bu işlem daha doğru bir sonuç alabilmek amacıyla her numune için en az 10 kez tekrar edilip sertlik değerlerinin ortalaması alınarak yapılmıştır. "Eş. 3.7- 3.11" kullanılarak yüke bağlı mikrosertlik (H_v), elastik modülü (E), gerilme (Y), kırılma dayanımı (K_{IC}) değerleri, Tablo 4.4'de verildiği gibi, tüm malzemeler için hesaplandı.

Tablo 4.4. $Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) numuneleri için mikrosertlik parametreleri

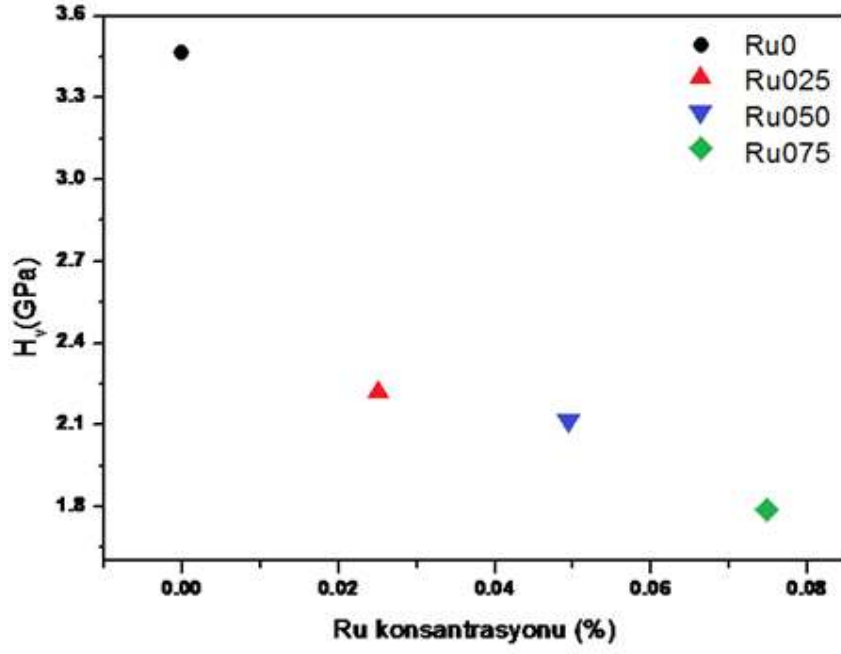
| Numuneler | F (N) | $d_{ort}(\mu m)$ | H_v (GPa) | E (GPa) | Y (Gpa) | K_{IC} (Pa/m ^{1/2}) |
|--------------|-------|------------------|-------------|---------|---------|---------------------------------|
| Ru0 | 0,245 | 14,57 | 2,14 | 175,402 | 0,713 | -242,114 |
| | 0,490 | 18,91 | 2,543 | 208,433 | 0,848 | -263,931 |
| | 0,980 | 24,08 | 3,152 | 258,349 | 1,051 | -293,836 |
| | 1,960 | 32,63 | 3,421 | 280,397 | 1,140 | -306,120 |
| | 2,940 | 39,67 | 3,464 | 283,922 | 1,155 | -308,042 |
| Ru025 | 0,245 | 24,12 | 0,782 | 64,095 | 0,261 | -223,047 |
| | 0,490 | 28,67 | 1,106 | 90,652 | 0,369 | -265,254 |
| | 0,980 | 34,67 | 1,512 | 123,929 | 0,504 | -310,145 |
| | 1,960 | 40,92 | 2,182 | 178,844 | 0,727 | -372,585 |
| | 2,940 | 49,91 | 2,195 | 179,910 | 0,732 | -373,697 |
| Ru050 | 0,245 | 27,9 | 0,583 | 47,785 | 0,194 | -222,013 |
| | 0,490 | 31,33 | 0,925 | 75,816 | 0,308 | -279,660 |
| | 0,980 | 31,53 | 1,36 | 111,470 | 0,453 | -339,101 |
| | 1,960 | 42,92 | 1,973 | 161,714 | 0,658 | -408,436 |
| | 2,940 | 51,23 | 2,08 | 170,484 | 0,693 | -419,368 |
| Ru075 | 0,245 | 30,87 | 0,477 | 39,097 | 0,159 | -189,631 |
| | 0,490 | 33,18 | 0,826 | 67,702 | 0,275 | -249,539 |
| | 0,98 | 37,93 | 1,263 | 103,520 | 0,421 | -308,577 |
| | 1,960 | 45,56 | 1,752 | 143,600 | 0,584 | -363,428 |
| | 2,940 | 55,54 | 1,769 | 144,993 | 0,590 | -365,184 |

Tablo 4.4’de Ru0, Ru025, Ru050, Ru075 numuneleri için mikrosertlik değerinin yük arttıkça arttığı görülmektedir. Bu numuneler üzerinde ise *RISE* davranışı gözlenmiştir. Şekil 4.39’da numunelere uygulanan kuvvete bağlı olarak değişen Vickers mikrosertlik değerlerini göstermektedir. Şekildeki eğrilerden numunelerin mikrosertlik değerlerinin, katkı oranının ve uygulanan yükün artışı ile arttığı görülmektedir. Sertlik değerine bağlı olan E, Y ve K_{IC} parametrelerin sertliğin artmasına paralel olarak artması, beklenen bir sonuçtur. Çünkü sertlik arttığı zaman malzemenin kuvvet altında şekil değiştirmesinin bir ölçüsü olarak tanımladığımız elastik modülü de artar. Buna bağlı olarak bağlar arası gerilmeler ve kırılma dayanımı değerlerinin de artması gayet doğaldır.

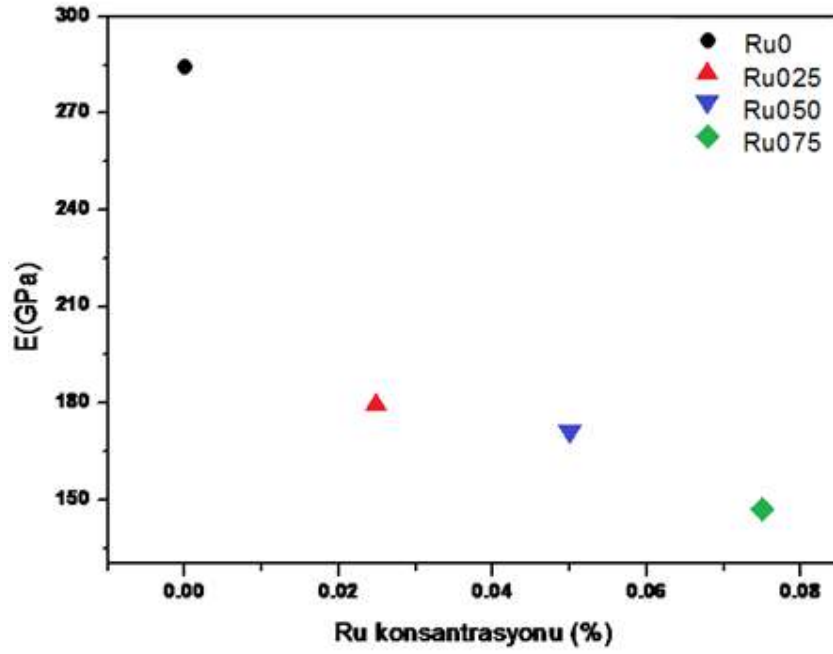
Vickers mikrosertliği, elastik modülü ve gerilme değerlerinin 2,940 N'luk yük altında Ru katkısının artmasıyla önemli ölçüde azaldığı hem Tablo 4.4'de verilmiş hem de Şekil 4.40-4.42'de gösterilmiştir.



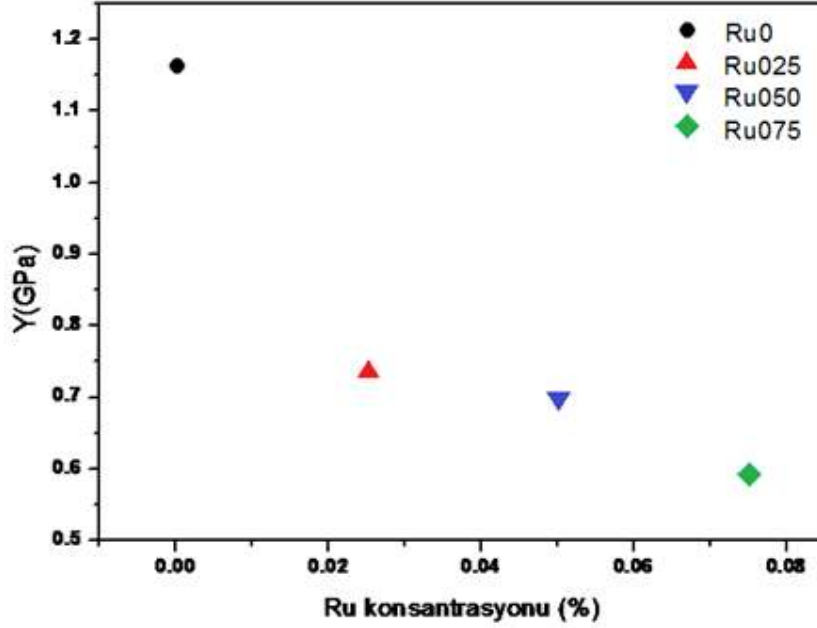
Şekil 4.39. Numunelerin mikrosertliğinin uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



Şekil 4.40. Sertliğin Ru konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 4.41. Elastik modülünün Ru konsantrasyonuna göre değişimi

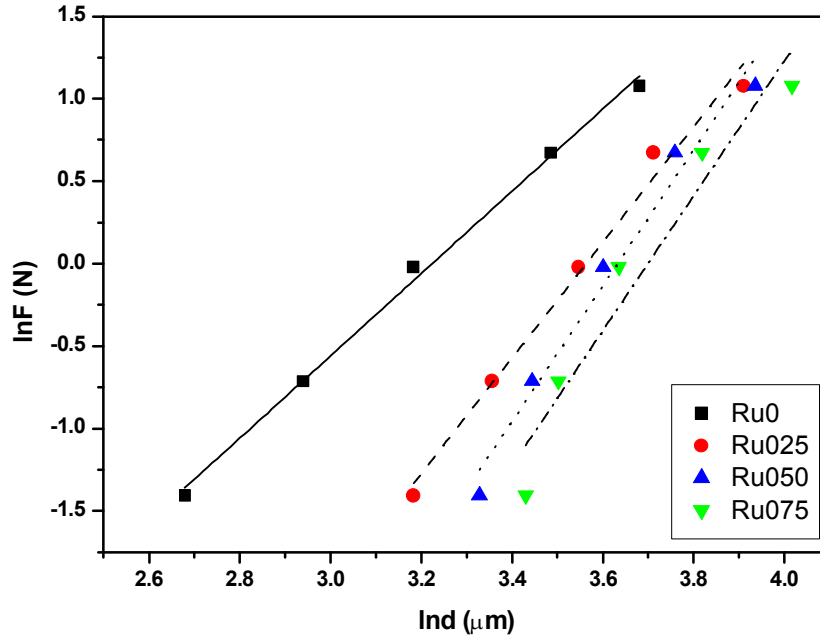


Şekil 4.42. Gerilmenin Ru konsantrasyonuna göre değişimi

4.3.1. Meyer Kanununa Göre Analiz

Meyer Kanunu *ISE/RISE* davranışını anlatmada kullanılan bir yöntemdir ve uygulanan yük çentici izinin büyüklüğü ile ilişkilidir. Bu kanun çentme yükü ve girme derinliği arasındaki ilişkiyi veren basit bir deneysel ifade olup, $F = Ad^{n_k}$ ifadesiyle verilmektedir. A_{1K} değeri uygulanan yükten bağımsız bir sabittir. n_k ise Meyer üssüdür ve deneysel verilerle fit edilen eğrilerden elde edilir. Meyer üssü olarak bilinen n_k , *ISE/RISE* davranışının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. n_k değerinin 2'den büyük olması durumunda *RISE* davranışı, 2'den küçük olması durumunda *ISE* davranışı gözlenirken, $n_k = 2$ olduğunda ise sertlik yükten bağımsızdır. Burada n_k değerimiz $\ln F - \ln d$ grafiğinin eğimi olup, A_{1K} değerimiz ise yatay ekseni kestiği noktadır (Şekil 4.43). İncelenen numuneler için Meyer üssü değerinin 2'den büyük çıkması ise sertliğin uygulanan yüklerle arttığını yani numunenin *RISE* davranışı gösterdiğini doğrulamaktadır (Tablo 4.5). Ayrıca $1 < n_k < 1,6$ arasında olan malzemeler sert malzemeler, $n_k > 1,6$ olan malzemeler ise yumuşak malzemeler olarak gruplandırılır (Onitsch, 1947).

Bu bilgiler ışığında deney sonuçlarından elde edilen ve Tablo 4.5’de verilen ‘ n_k ’ değerleri 1,6’dan büyük olduğundan numunelerin yumuşak malzemeler olduğu söylenebilir. Ayrıca cama kurşun katkılanmasının camın sertliğini azalttığı literatürde gösterilmektedir (Toydemir, 1990). BSCCO malzemesi ise yumuşak bir malzeme olarak bilinmektedir ve bu özelliği ile birlikte tel ve şerit yapımında kullanılmaktadır. Dolayısı ile n_k değerinin 1,6’dan büyük çıkması literatür ile uyumlu sonuç elde edildiğinin bir göstergesidir.



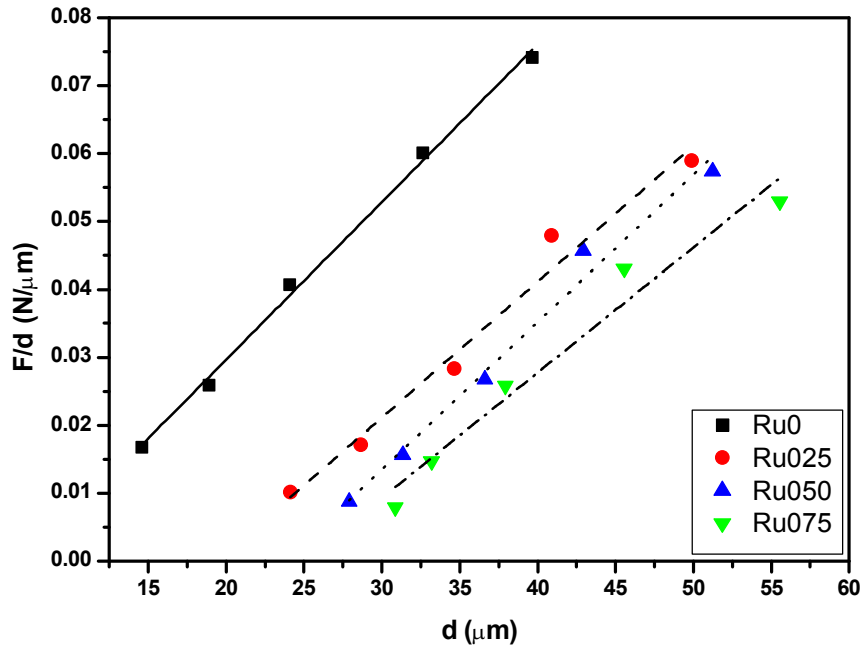
Şekil 4.43. Meyer Kanunu’ na göre numunelerin lnF- ln d grafiği

Tablo 4.5. Meyer Kanunu’ na göre deneysel verilerin sonuçları

| Numuneler | n_k | $\ln A_{1K}$ (GPa) | H_v (GPa) |
|-----------|---------|--------------------|-------------|
| Ru0 | 2,49581 | -8,04729 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | 3,50306 | -12,48321 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | 4,11285 | -14,94135 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | 4,08843 | -15,12612 | 1,752-1,769 |

4.3.2. PSR Modeline Göre Analiz

Li ve Bradt tarafından geliştirilmiş bu model, ISE davranışını analiz etmede kullanılır ve $F = W_{PSR}d + A_{IPSR}d^2$ denklemi ile ifade edilir. PSR modeline göre; yükten bağımsız sertlik sabiti A_{IPSR} , yüke bağlı sertlik değeri W_{PSR} 'dir. Şekil 4.44 'de çizilen (F/d)-d grafiğinde eğim değeri A_{IPSR} , eğim çizgisinin düşey eksenini kestiği nokta W_{PSR} değerini verir. PSR modelinde yükten bağımsız sertlik değeri ise, $H_{PSR} = 1854.4 \cdot A_{IPSR}$ bağıntısı ile hesaplanır. PSR modeline göre hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerleri, Tablo 4.6 'da incelendiğinde RISE davranışı gösteren örneklerin W_{PSR} değerleri negatiftir. Bu durum örneklerde elastik deformasyon olmadığını gösterir. Şekil 4.44 'de görüldüğü gibi numunelerin platoya geçiş değerleri, PSR modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerlerinden oldukça uzaktır. Bu sebeple RISE davranışı gösteren numunelerde, PSR modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.44. PSR Modeline göre numunelerin F/d-d grafiği

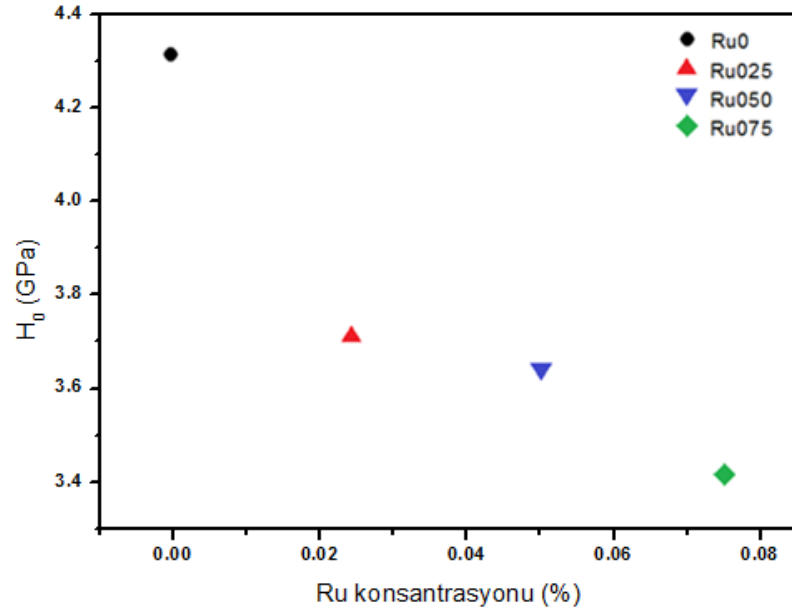
Tablo 4.6. PSR Modeline göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar

| Numuneler | $W_{PSR} \times 10^{-3} (N/\mu m)$ | $A_{1PSR} \times 10^{-5} (N/\mu m^2)$ | $H_{PSR} (GPa)$ | $H_V (GPa)$ |
|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------|
| Ru0 | -16,71 | 23,2 | 4,302 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | -38,81 | 20,0 | 3,708 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | -45,47 | 19,64 | 3,642 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | -45,99 | 18,4 | 3,412 | 1,752-1,769 |

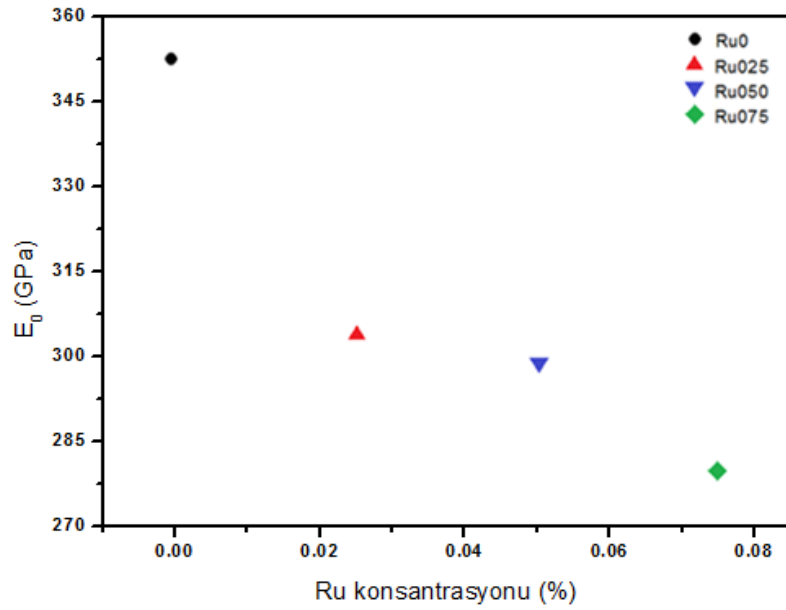
Ayrıca köşegen uzunluğunun uygulanan yüke bağlılığı olarak da ifade edilen bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri H_{PSR} , Eş 3.9-3.11 kullanılarak yükten bağımsız elastik modülü (E_0), gerilme (Y_0) ve kırılma dayanımı (K_{IC}) değerleri de hesaplanıp Tablo 4.7 'de ve Şekil 4.45-4.47 'de verilmiştir. Yüke bağlı değerlerle kıyaslandığında, yükten bağımsız E_0 , Y_0 ve K_{IC} değerleri, tüm numuneler için artmıştır. Kırılma dayanımı, seramik numunelerin mekanik özelliklerinin temellerinden biridir. Teknolojik uygulamalar için kullanılacak malzemelerin seçiminde önemli bir parametredir. *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 (Sangwal, 2000).

Tablo 4.7. $Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için yükten bağımsız hesaplanan mekanik parametreler

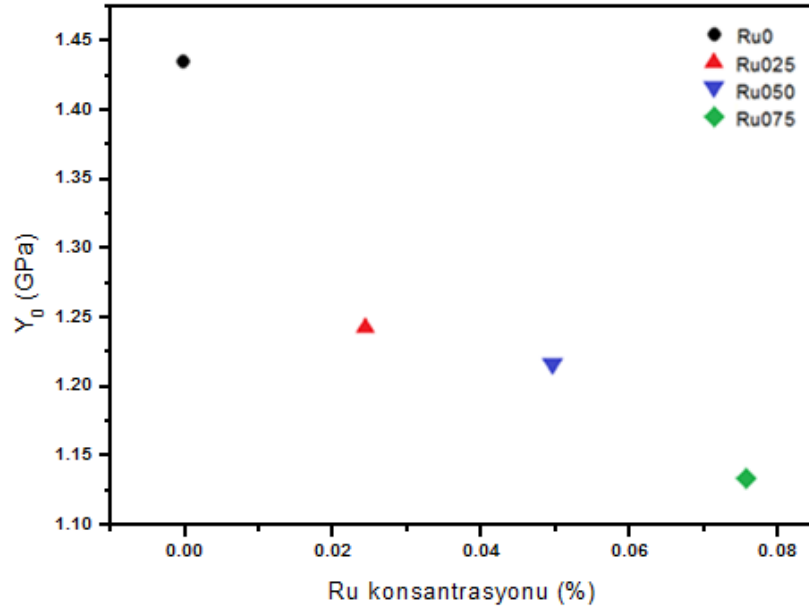
| Numuneler | $H_0 (GPa)$ | $E_0 (GPa)$ | $Y_0 (GPa)$ | $K_{IC} (Pa/m^{1/2})$ | $H_V (GPa)$ |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|-------------|
| Ru0 | 4,302 | 352,607 | 1,434 | -343,177 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | 3,708 | 303,920 | 1,236 | -485,636 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | 3,642 | 298,510 | 1,214 | -521,018 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | 3,412 | 279,659 | 1,137 | -506,682 | 1,752-1,769 |



Şekil 4.45. Yükten bağımsız H_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi



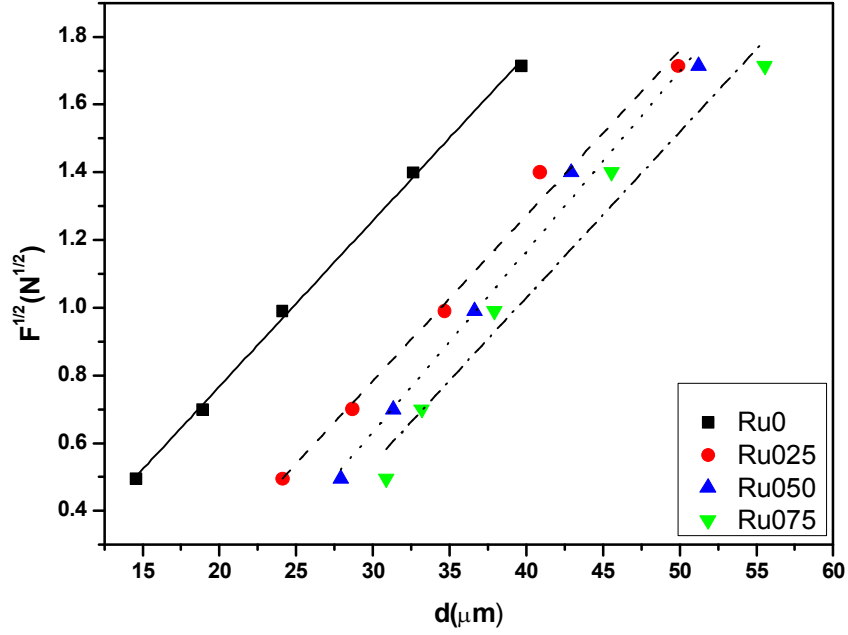
Şekil 4 46. Yükten bağımsız E_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 4.47. Yükten bağımsız Y_0 ' ın Ru konsantrasyonuna göre değişimi

4.3.3. Elastik/ Plastik Deformasyon Modeline Göre Analiz

Çentici büyüklüğünün uygulanan yüke bağılılığı, $F = A_2(d_p + d_e)^2$ bağıntısı ile verilir. d_e ise d_p plastik deformasyonu ile ilişkilidir. A_2 ve d_e değerleri $F^{1/2}$ - d_p grafiğinden hesaplanabilir (Şekil 4.48). Bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri ise, $H_{EPD} = 1854.4A_2$ bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Tablo 4.8'de görüldüğü gibi RISE davranışı gösteren katkısız ve Ru katkılı numuneler için grafiğin eğiminden bulunan d_e değeri negatif çıkmıştır. Yani uygulanan yüklerde hiçbir elastik deformasyon gözlenmemiştir. Yine, bu model ile hesaplanan sertlik değerleri plato bölgesinden oldukça uzaktır. Bu sebeple tüm numunelerde, EPD modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.48. EPD Modeli' ne göre numunelerin $F^{1/2}$ -d grafiği

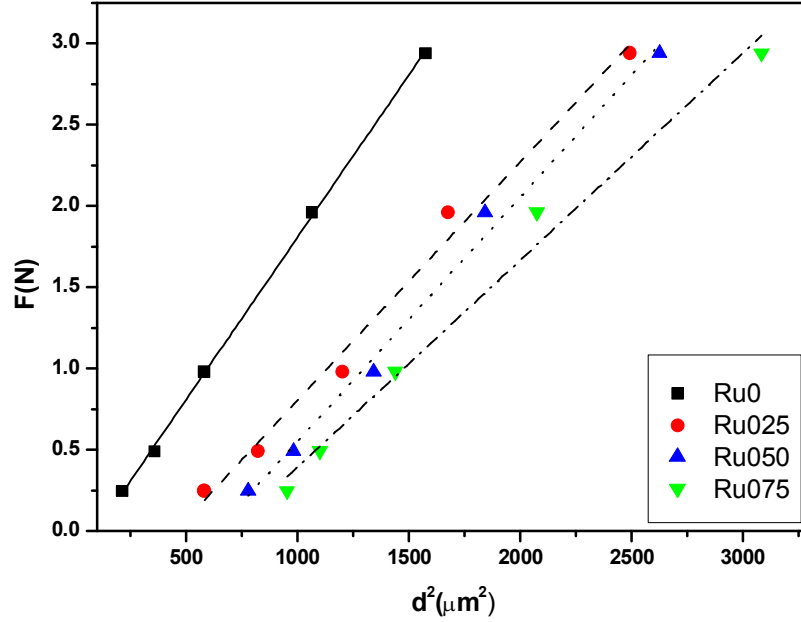
Tablo 4.8. EPD Modeli' ne göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar

| Numuneler | $A_2^{1/2}(\text{N}/\mu\text{m}^2)$ | $d_c(\mu\text{m})$ | $H_{EPD}(\text{GPa})$ | $H_V(\text{GPa})$ |
|-----------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| Ru0 | 0,0489 | -0,21226 | 4,434 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | 0,0488 | -0,68301 | 4,416 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | 0,0533 | -0,96666 | 5,268 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | 0,0489 | -0,92969 | 4,434 | 1,752-1,769 |

4.3.4. Hays-Kendall Yaklaşımına Göre Analiz

Hays ve Kendall'a göre numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin (W) olması gerekmektedir. Eğer uygulanan yük bu direnci aşamaz ise kalıcı deformasyonun oluşmayacağını ve sadece elastik deformasyonun meydana geleceğini ileri sürmüşlerdir. Hays ve Kendall tarafından, deneysel olarak ölçülen izin büyüklüğünün, uygulanan test yükü F yerine etkin yük $F_{etkin} = F - W_{HK}$ ile orantılı olduğu verilmiştir. $F - W_{HK} = A_{1HK} d^2$ bağıntısında A_{1HK} ; uygulanan yükten bağımsız bir sabit, W_{HK} ; iz oluşturmak için gerekli olan minimum yük miktarıdır.

W ve A_{1HK} değerleri $F-d^2$ grafiğinden hesaplanır (Şekil 4.49) ve bu grafikten elde edilen eğim bize A_{1HK} değerini verecektir. Bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri: $H_{HK} = 1854.4A_{1HK}$ ile hesaplanmaktadır. Tablo 4.9’da yükten bağımsız sertlik değeri, W_{HK} ve A_{1HK} değerleri verilmiştir. Burada RISE davranışı gösteren numunelerin W_{HK} değerinin negatif çıkması, uygulanan yükün plastik deformasyon oluşturmak için yeterli fakat elastik deformasyon için yetersiz olduğu şeklinde yorumlanabilir. HK modeli ile hesaplanan sertlik değerleri plato bölgesinin dışında kalmaktadır. Bu sebeple HK modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu görülmektedir.



Şekil 4.49. HK Modeli' ne göre numunelerin $F-d^2$ grafiği

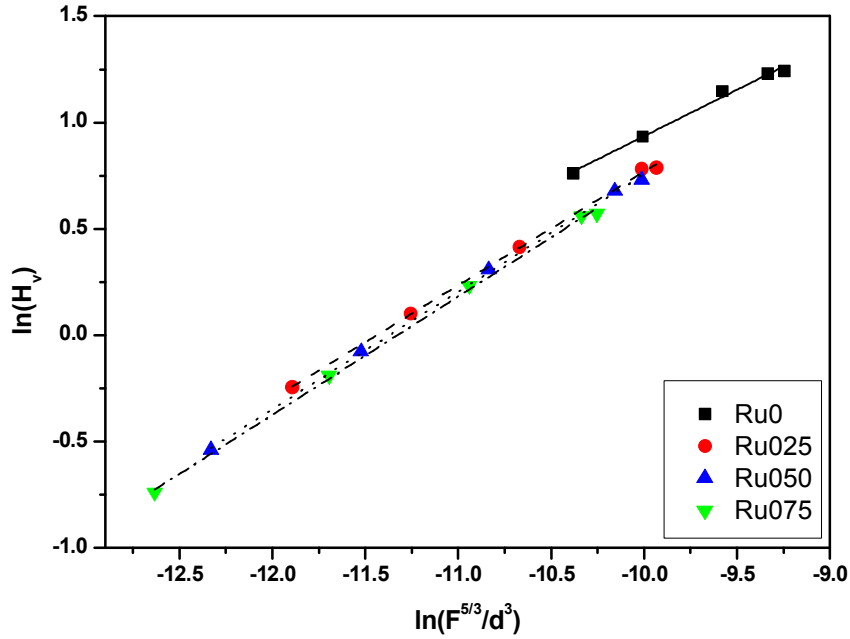
Tablo 4.9. HK Modeli' ne göre deneysel verilere fit edilerek elde edilen sonuçlar

| Numuneler | A_{1HK} | W_{HK} (N) | H_{HK} (GPa) | H_V (GPa) |
|-----------|----------------------|--------------|----------------|-------------|
| Ru0 | $2,0 \times 10^{-3}$ | -0,19 | 3,708 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | $1,4 \times 10^{-3}$ | -0,66 | 2,725 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | $1,5 \times 10^{-3}$ | -0,95 | 2,781 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | $1,2 \times 10^{-3}$ | -0,88 | 2,355 | 1,752-1,769 |

RISE davranışı gösteren numuneler için ise şimdiye kadar uygulanan modeller içerisinde plato bölgesindeki sertlik değerlerine ulaşamamıştır. Bu nedenle bu modellerin yanı sıra *RISE* davranışını açıklamada Çentici Kaynaklı Yarıma Modeli geliştirilmiştir.

4.3.5. Çentici Kaynaklı Yarıma Modeline Göre Analiz

Bu model *RISE* davranışını açıklamada kullanılan bir modeldir ve IIC olarak ifade edilir. "Eş. 3.20" de verilen K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir ve $\ln(H_v)$ - $\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. IIC modeline göre $\ln H_v$ 'nin $\ln(F^{5/3}/d^3)$ 'e göre grafiği

m üssü ISE ya da RISE davranışını açıklamada kullanılır. $m > 0,6$ iken numune normal ISE davranışı gösterirken, $m < 0,6$ olduğunda ise RISE davranışı gösterir. Sertlik analizinde, numunelerde elastik deformasyon gözlenmediği için bu model RISE davranışı gösteren numuneler için en uygun sonucu vermiştir. Grafiğin eğiminden bulunan m üssü değerleri Tablo 4.10 'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. IIC modeline göre deneysel verilerin en uygun sonuçları

| Numuneler | m | $K \times 10^4$ ($N^{(3-5m)/3} / \mu m^{(2-3m)}$) | H_{IIC} (GPa) | H_v (GPa) |
|-----------|-------|--|-----------------|-------------|
| Ru0 | 0,436 | 0,0102 | 3,458 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | 0,534 | 0,0333 | 2,158 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | 0,552 | 0,0414 | 1,952 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | 0,556 | 0,0434 | 1,886 | 1,752-1,769 |

Sertlik analizinde numunelerde elastik deformasyon gözlenmediği için bu model RISE davranışı gösteren numuneler için en uygun sonucu vermiştir. Tablo 4.11 'de plato bölgesindeki bağımlı yük için Vickers mikrosertlik sonuçları ve tüm modeller kullanılarak hesaplanmış bağımsız yük sertlik değerleri verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, IIC modelinin RISE davranışı gösteren numuneler için en uygun model olduğu görülmüştür.

Tablo 4.11. Plato bölgesindeki bağımlı yük Vickers mikrosertlik sonuçları ve PSR, EPD, Hays-Kendall ve IIC modelleri kullanılarak hesaplanmış yükden bağımsız sertlik değerleri

| Numuneler | H_{PSR} (GPa) | H_{EPD} (GPa) | H_{HK} (GPa) | H_{IIC} (GPa) | H_v (GPa) (Plato Bölgesi) |
|-----------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|
| Ru0 | 4,302 | 4,434 | 3,708 | 3,458 | 3,421-3,464 |
| Ru025 | 3,708 | 4,416 | 2,725 | 2,158 | 2,182-2,195 |
| Ru050 | 4,024 | 5,268 | 2,781 | 1,952 | 1,973-2,080 |
| Ru075 | 3,412 | 4,434 | 2,355 | 1,886 | 1,752-1,769 |

4.4. X-Işın Difraksiyon Analiz Sonuçları

Cam seramik metodu kullanılarak hazırlanmış ve 845°C'de 120 saat oksijen akışı altında ısıl işlem görmüş Ru0, Ru025, Ru050 ve Ru075 numunelerinin XRD deseni Şekil 4.51'de verilmiştir.

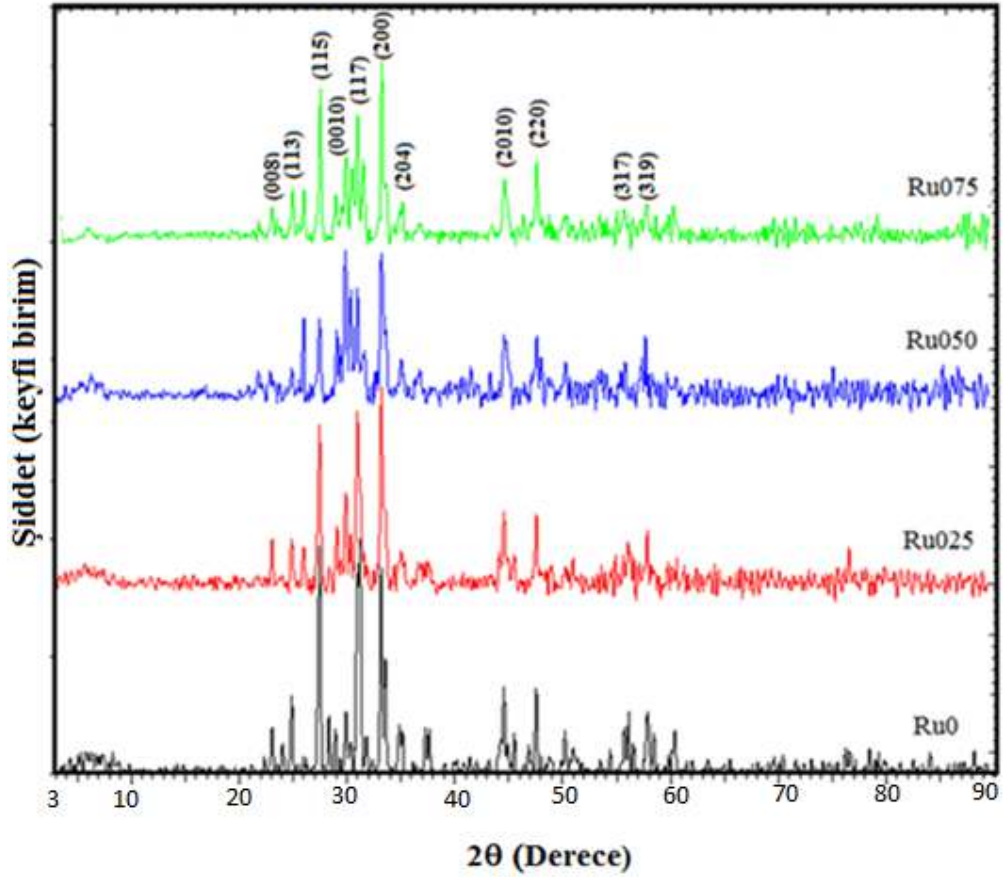
Katkısız numune Ru0 incelendiğinde temel fazın $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_x$ (045-0676-ICDD) olduğu belirlendi.

Bu pikler incelendiğinde, piklerin bir kısmının ana yapıdan ayrılan Bi-2212 (045-1058-ICDD), Bi-2201 (047-0737-ICDD) ve safsızlık fazı olarak Sr₃PbO (083-1866-ICDD), SrBi₄O₇ (046-0752-ICDD), Ca₆Sr₈Cu₂₄O₄₁ (048-1502-ICDD) fazları olduğu tespit edildi. Diğer oluşan fazların ise yeni oluşan safsızlık fazları olduğu tahmin edilmektedir.

Bütün örneklerin tetragonal kristal yapısına sahip olduğu bulunmuş ve hesaplanan a, b ve c örgü parametreleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi örneklerin a, b ve c parametreleri katkı ile genel olarak azalmıştır. Katkısız numunede a (b) parametresi 5,40 Å değerinden 5,38 Å’a; c parametresi ise 30,87 Å değerinden 30,78 Å’a azalmıştır. Bu değerlere paralel olarak, örgü hacmi de katkısız numunede 900,619 Å³, en yüksek katkılı Ru075 numunesinde ise 892,350 Å³ değerine kadar azalmıştır.

Tablo 4.12. *Bi_{1.8-x}Ru_xPb_{0.2}Sr₂CaCu₂O_y (x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075) numuneleri için a, b, c örgü parametreleri*

| Numuneler | a(Å)=b(Å) | c(Å) | V(Å ³) |
|-----------|-----------|--------|--------------------|
| Ru0 | 5,401 | 30,874 | 900,619 |
| Ru025 | 5,398 | 30,796 | 897,346 |
| Ru050 | 5,375 | 30,902 | 892,778 |
| Ru075 | 5,384 | 30,784 | 892,350 |



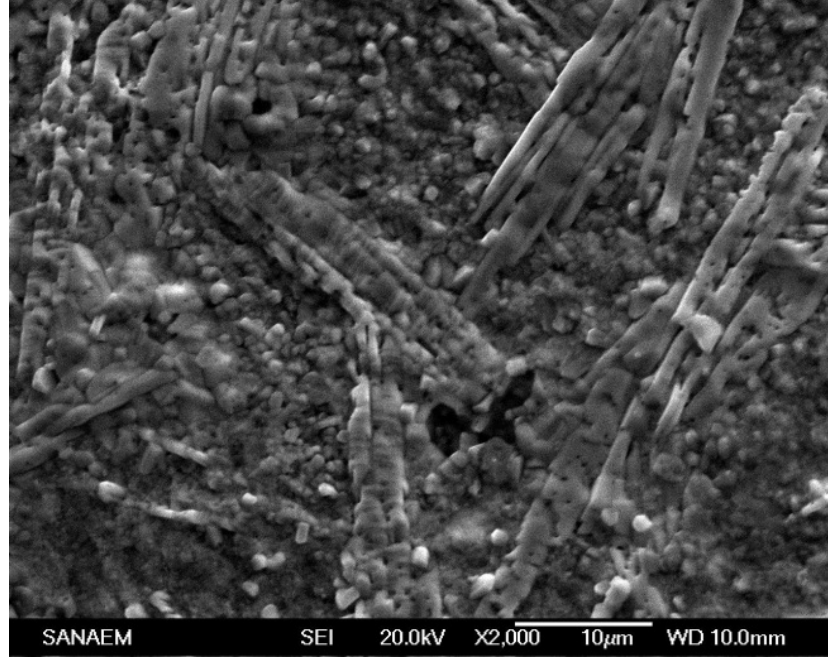
Şekil 4.51. Bütün numunelere ait X-ışını kırınım pikleri

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları

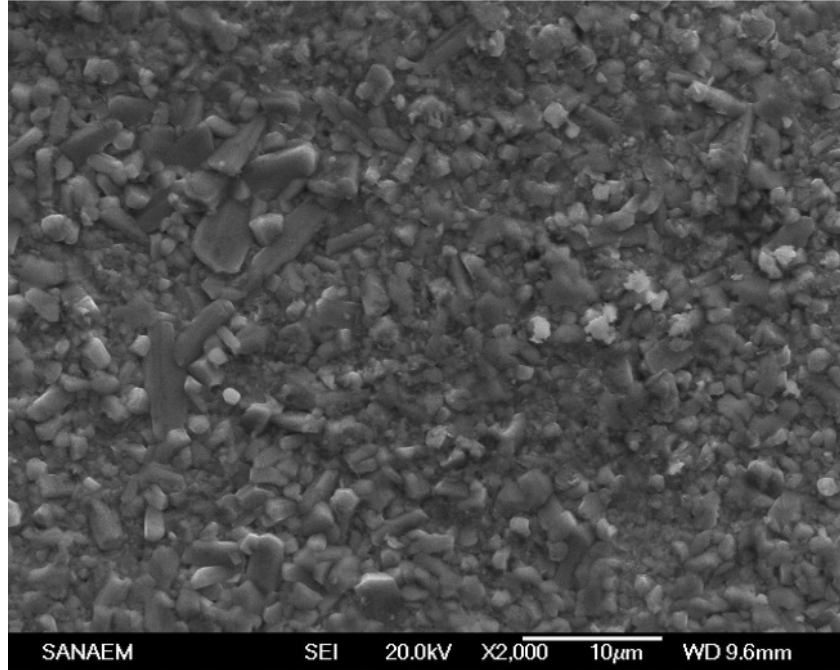
Bu çalışmada kullanılan hızlı soğutulmuş cam numuneler 845°C’de oksijen akışı altında 120 saat sinterlendikten sonra JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzey görüntüleri elde edildi.

Numunelerin yüzey yapılarının analizi, taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı. Resim 4.1’de görüldüğü gibi katkının artmasıyla tanecikler belirsizleşmiştir. Numuneler aynı sıcaklıkta tavlınmalarına rağmen maksimum katkı olan Ru075 numunesinde yer yer erimeler gözlenmiştir. Bu demektir ki; katkının artması, yapının sıcaklığa karşı direncini azaltmıştır. Numunedeki kristalleşme katkı oranına bağlı olarak azalma göstermiş ve bu sonuç DTA sonuçlarıyla da uyum içesindedir. Katkı arttıkça kristalleşme sıcaklığı da azalmıştır. Bunun sonucu olarak da yalnız katkısız

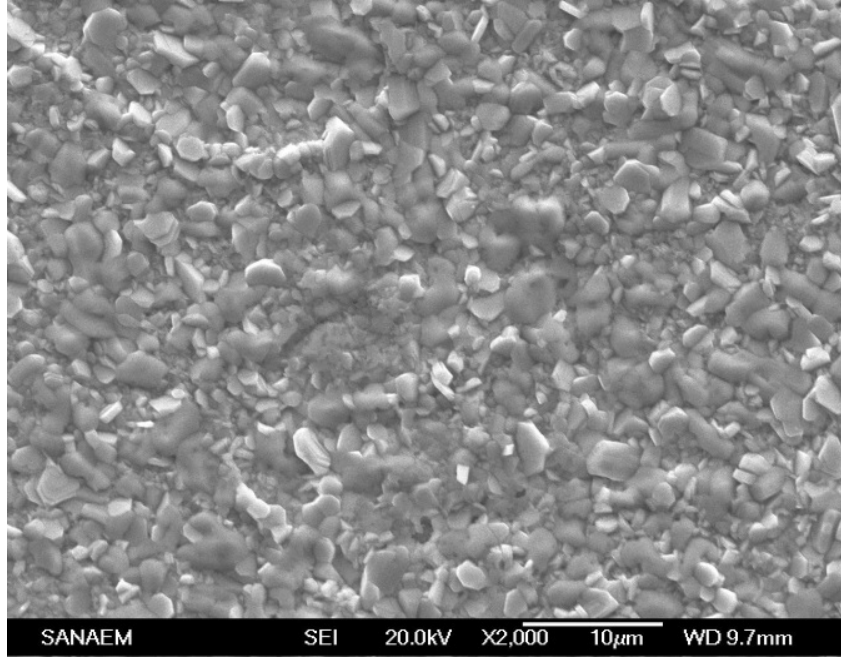
numunede plaka ve iğne şeklinde yapılar oluşmuş, katkının artması iğnemsî yapı oluşumuna etki etmemiştir.



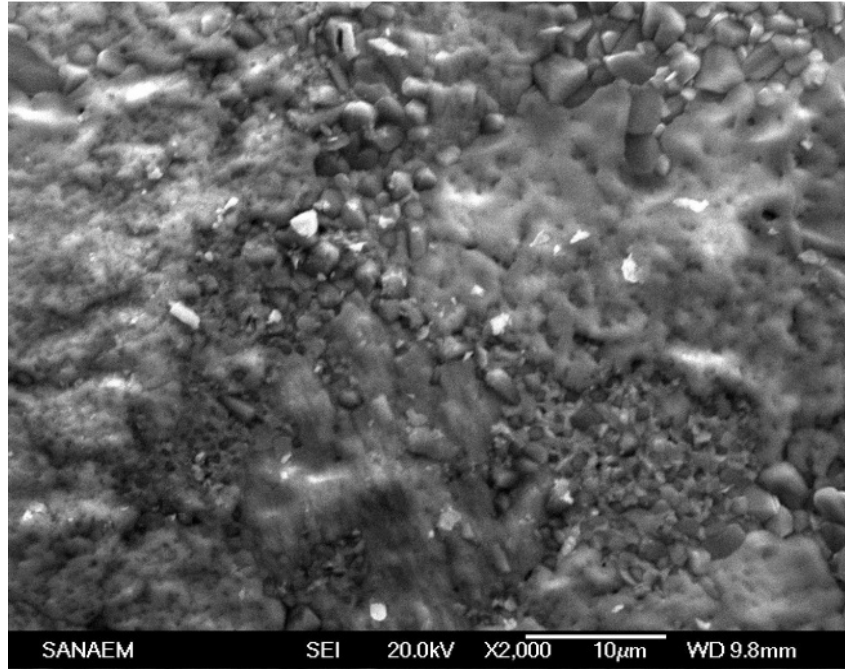
a) Ru0



b) Ru025



c) Ru050



d) Ru075

Resim 4.1. $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075$) numuneleri için x2000 büyütmede SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0,0; 0,025; 0,050; 0,075$) sisteminin termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelendi.

DTA eğrilerinde artan ısıtma hızı ile kristalleşme sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Sebebi ise düşük ısıtma hızında kristalleşme için gerekli olan enerji daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirken, yüksek ısıtma hızında çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı çok hızlı geçileceğinden kristalleşme sıcaklığı da buna paralel olarak artış göstermiştir.

Elde edilen DTA verileri, iki önemli sonucu ortaya koymaktadır. Bunlardan ilki, Ru katkısız örnekteki kristalleşme pik sıcaklıkları diğer örneklerdekinden daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bu durumda, Ru katkısı yapıdaki iyonların termal aktivitelerini azaltarak kristalleşmenin daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmaktadır. Örneklerin kristalleşme için aktivasyon enerjileri Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerji değeri $x=0,025$ katkısı için azalmış ve daha yüksek katkılama değerleri için arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, Ru katkılanması yapıldığında termodinamik olarak düşük katkılarda daha kararsız örnekler elde edildiğini göstermektedir. En kararlı örnek katkısız $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ örneği olmuştur. Kararlı durumdaki camlar belli sınırlar dahilinde katkıyı bünyesine kabul ettiklerinden sistem içerisindeki Ru katkı miktarı arttırıldıkça yapı içindeki iyonların termal aktivitesinin düştüğü düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı katkı miktarının artmasıyla numunenin termal kararlılığı artmıştır.

Katkılı ve katkısız örnekler için Ozawa denklemi kullanılarak hesaplanan Avrami parametresi, örneklerin hepsinde yaklaşık olarak 3 bulunmuştur. Bu sonuç ise, hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme olduğunun göstergesidir. Deneyler süresince farklı kompozisyonlardan elde edilen cam örneklerine ait camsı geçiş ve kristalleşme geçiş sıcaklıkları arasındaki fark, Bi-Ru kısmi değişimiyle cam yapı içerisinde oluşan çekirdeklenme sıcaklıklarının katkıyla daha yüksek sıcaklıklara

kaydığı ve çekirdeklenme süresinin de azaldığı görülmüştür. Bu da bize oluşan çekirdeklenme sayısının Ru katkısı ile azalacağını göstermektedir.

Kristalizasyon kesri değerinin sıcaklığa ve zamana bağlı değişimi incelendiği zaman, çekirdeklenme için sıcaklık aralığının Ru içeren numunelerde içermeyene kıyasla daha kısaldığı bulunmuştur. Ru katkısının artması ile çekirdeklenme için gereken sürenin kısılmasına neden olduğunu görülmüştür. Bu da bize Ru konsantrasyonunun yapıda oluşacak çekirdeklenme miktarında azalmaya sebep olacağını gösterir. Ayrıca kristalleşme oranı değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri de incelendiği zaman. Ru-Bi kısmi yer değişimiyle sıcaklık değerlerinin artan Ru konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir.

Yapılan termogravimetrik analiz çalışma ile Ru katkısının oksitlenmeyi artırıcı yönde etkileri olduğu görülmüştür. Oksijen tutma özelliğinde olan malzemelerin oksijen akışı altında yapılan TG ölçüm sonuçlarında beklendiği gibi oksitlenmeyle birlikte kütsel bir artış görülmüştür. Kütle artışının sebebi ise BSCCO sistemlerin birim hücre içindeki oksijen eksikliğini ortamdaki oksijeni tutarak doldurma eğiliminde olmasıdır. Toplam kütle kazancı, birim sıcaklıkta toplam kütle kazancı, birim zamanda toplam kütle kazancı, birim zamanda birim oksijen atomunda toplam kütle kazancı, birim sıcaklıkta birim oksijen atomunda kütle kazancı değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin artan ısıtma hızı ve Ru-Bi kısmi yer değişimi ile artmıştır.

Üretilen numunelere ait mikrosertlik deneyleri Vickers mikrosertlik yöntemiyle incelenmiştir. Katkisız cam ve kristalleşmiş numuneleri için mikrosertlik değerlerinin, uygulanan çentici yüke bağlı olduğu ve numunelerin RISE davranışı gösterdiği bulunmuştur. Numunelere uygulanan kuvvete bağlı olarak değişen Vickers mikrosertlik değerlerinin, katkı oranının ve uygulanan yükün artışı ile arttığı görülmüştür. Sertlik değerine bağlı olan E, Y ve K_{IC} parametreleri sertliğin artmasıyla paralel olarak artmıştır. Vickers mikrosertliği, elastik modülü ve gerilme değerleri Ru katkısının artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır.

Mikrosertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları Meyer Kanunu, PSR, EPD, Hays-Kendall ve IIC modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuç olarak, numunelerin mekanik özelliklerini açıklamada en başarılı modelin IIC modeli olduğu görülmüştür.

Cam seramik metodu kullanılarak hazırlanmış ve 845 °C 'de 120 saat oksijen akışı altında ısıtılmış Ru0, Ru025, Ru050 ve Ru075 numunelerinin XRD verilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Katkısız numune için temel fazın $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_x$ (045-0676-ICDD) olduğu belirlendi. Bu temel fazın yanı sıra Bi-2201 fazına ve bazı safsızlık fazları gözlemlendi. Bütün örneklerin tetragonal kristal yapısına sahip olduğu bulunmuş ve a ve c örgü parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde a ve c parametreleri katkı ile genel olarak azalmıştır buna bağlı olarak örgü hacimleri de azalmıştır.

Yüzeyden alınan SEM resimleri incelendiğinde, katkının artmasıyla oluşan kristal yapılarda azalma olduğu ve tanecikli yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Altin, S. . (2012). Effects of SnO on growth and physical properties of BSCCO whiskers . *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems Volume 5, Issue 3* , Pages 1125-1131.
- American Society for Testing and Material. "*Standart Terminology of Glass and Glass*". ASTM C162-71.
- Arda, L., Ozturk, O., Asikuzun, E., & Ataoğlu, S. (2013). *Powder Technol.*235 , 479-484.
- Arslan, A., Koralay, H., Çavdar, Ş., & Günen, A. (2012). Crystallization kinetic studies on Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr₂Ca₂Cu_{3-x}Sn_xO₈ glass-ceramic by using non-isothermal technique. *Journal of Non-Crystalline Solids Volume 358, Issue 9* , Pages 1190–1195.
- Augis, J. a. (1978). "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method" . *J. Thermal Anal.* , 13 (2), 283-292.
- Avrami, M. (1939). "Kinetics of Phase Changes, 1. General Theory". *J. Chem. Phys* , 7(12) 1103-1112.128.
- Awad, R. A.-A. (2011). Mechanical properties of (Cu_{0.5}Tl_{0.5})-1223 substituted by Pr. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24 , 1947-1956.
- Balci, Y. C. (2001). "An Investigation on The Activation Energy and The Enthalpy of The Primary Crystallization of Glass–Ceramic Bi-Rich BSCCO HTc Superconductors". *Materials Science and Engineering B* , 86: 83-91.
- Balci, Y. C. (2011). "Oxidation Behavior of Bi(Pb,Ga) SrCaCuO System". *J. Supercond. Nov. Magn.* , 24, 511.
- Barsoum, M. (2003). "*Fundamentals of Ceramics*". Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing Ltd.
- Beall, G. H., & Rittler, H. L. (1976). "Basalt Glass- Ceramics". *American Ceramic Society Bulletin* , 55, pp. 579-582.
- Bourhis, E. (2008). "*Glass (Mechanics and Technology)*". Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.
- Brill, R. (1962). A note on the scientist's difinition of glass. *Journal of Glass Studies*, 4 , 127-138.

- Bull, S., Page, T., & Yoffe, E. (1989). "An Explanation of The Indentation Size Effect in Ceramics" . *Philos. Mag. Lett.* 59 , 281.
- C. J. Kim, M. R. (1992). High temp. Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing, MRS proceeding. (Ed. J. Narayan, C. W. Chu, L. F. Schneermeyer and D. K. Christen) , 169, 333.
- C.J.Kim, & N.P.Pansal, M. a. (1992). High Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing, MRS Proceeding. Edited by J.Narayan, C.W.Chu, L.F. Schneermeyer and D.K Christen.
- Carter, C., & Norton, M. (2007). "*Ceramic Materials (Science and Engineering)*". New York: Springer.
- Celik, S., Ozturk, O., Coskun, E., Sarihan, M., Asikuzun, E., Ozturk, K., et al. (2013). Analysis of indentation size effect (ISE) behavior in low-load. *J Mater Sci: Mater Electron* , 24:2218–2227.
- Chen, F., Koo, H., & Tseng, T. (1991). *Appl.Phys.Lett.* 59(6) , 637.
- Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., & Scarinci, G. (2003). "Intertization and Reuse of Waste Materials by Vitrification and Fabrication of Glass- Based Products". *Current Opinion in Solid State and Materials Science* , 7, pp. 225-239.
- David, E., & Bruce, K. (1992). "*Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors(Principles, Testing, Characterization and Applications)*". New Jersey: Noyes Publication.
- Davies, M. W., Kerrison, B., Robson, W., & Wichall, D. F. (1970). A Glass-Ceramic From Blass Furnace Slag. *Journal of the iron and Steel Institute* , 208: 348-370.
- Davies, M., Kerrison, B., Gross, W., Robson, M., & Wichall, D. (1991). "Slagceram : A Glass-Ceramic From Blast Furnace Slag". *Journal of Non- Crystalline Solids* , 130, pp.187-197.
- Demirkesen, E. (1992). Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları. İstsnbul: İTÜ Kimya- Metalurji Fakültesi.
- Dogruer, M., Karaboga, F., Yildirim, G., Terzioglu, C., & Ozturk, O. (2013). A comprehensive study on mechanical properties of Bi1.8Pb0.4Sr2MnxCa2.2Cu3.0Oy superconductors. *J Mater Sci: Mater Electron* , 24:2659–2666.
- Dood, J., & Tonge, K. (1997). "*Termal Yöntemler*". (B. Erdoğan, Çev.) Ankara: Gazi Üniversitesi.

- Doremus, R. (1994). *Glass Science*. New York: Wiley: Second Edition.
- Ekicibil, A. (2005). "BSCCO Süperiletkenlerine Yapılan Katkıların Yapısal ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri". *Doktora Tezi* . Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Emeksiz, C. (2007). Süperiletkenin Mekaniksel Özelliklerinin Dinamik Mikrosertlik Yöntemi ile İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi* . Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı.
- Ganguli, D., & S.Kumar. (1984). *"Elements of Ceramic Science"* 2. Calcutta: Indian Institute of Ceramics.
- Goel, A., Shaaban, E., Melo, F., Ribeiro, M., & Ferreira, J. (2007). Non-isothermal Crystallization Kinetic Studies on gO114 Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* , 353.
- Golonka, L. (2006). "Technology and Applications of Low Temperature Cofired Ceramic(LTCC) Based Sensors and Microsystems". *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences* , 54 (2).
- Göktaş, A. (1993). *Cam-Seramikler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü Seminerleri* , 1-7.
- Göktaş, A. (1995). "Curuf Bazlı Cam ve Cam-Seramikler", *Metalurji Dergisi, İleri Malzemeler Özel Sayısı*, 97 , 61-69.
- Gutzow, I., Pascova, R., A.Karamanov, & Schmelzer, J. (1998). "The Kinetics of Surface Induced Surface Crystallization and Formation of Glass-Ceramic Materials". *Journal of Material Science* , 33 (21) pp. 5265-5273 .
- Günay, V., & Yılmaz, Ş. (2010). *Cam Seramikler: Bilim ve Teknolojisi*. Gebze-Kocaeli: TÜBİTAK- Marmara Araştırma Merkezi.
- H.Zheng, Colby, M., & Mackenzie, J. (1991). *J.Non- Crystalline Solids* 127 , 143.
- Hays, C. a. (1973). An analysis of knoop microhardness,. *Metallography*, 6 , 275-282.
- Holesinger, T., Miller, D., & Chumbley, L. (1992). *J. Mater. Res.* 7 [7] , 1658.
- Jones, G. (1971). *Glass*. London: Chapman and Hall Ltd. and Science Paperbacks.
- Kim, H. S., Rawlings, R., & Rogers, P. S. (1989). "Sintering and Crystallization Phenomena in Silceram Glass". *Journal of Materials Science* , 24, pp.1025-1037.

- Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). *"Introduction to Ceramics"*. New York: John Wiley and Sons.
- Kissinger, H. (1957). "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis". *Anal.Chem.* , 29, 1703.
- Kissinger, H. (1956). "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis". *J.Res.Nat.Bur.Stand* , 54(4). 217-221.
- Kocabağ, D. (2002). *"Cam (Kimyası, Özellikleri, Uygulaması)"*. İstanbul: Birsen Yayınları.
- Koralay, H., Arslan, A., Cavdar, S., Ozturk, O., Asikuzun, E., & Gunen, A. (2013). Structural and mechanical characterization of Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr₂Ca₂Cu₃2xSnxO_{10+y} superconductor. *J Mater Sci: Mater Electron* , 24:4270–4278.
- Koralay, H., Hiçyılmaz, O., Cavdar, S., Asikuzun, E., Tascı, A., & Ozturk, O. (2014). Effect of Zn content on microstructure and mechanical performance in Bi_{1.8}Sr₂Ca₂Cu_{3.2-x}ZnxO_{10+δ} glass ceramic. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* , 10854.
- Leenders, A., Mich, M., & Freyhard, H. (1997). Influence of thermal cycling on the mechanical properties of VGF melt-textured YBCO. *Physica C 279* , 173-180.
- Lewis, M. H. (1989). *"Glasses and Glass- Ceramics"*. London: Chapman and Hall.
- Li, H., & Bradt, R. (1993). "The Microhardness Indentation Load / Size Effect in Rutile and Cassiterite Single Crystals. *Journal of Materials Science*, 28, , 917-926.
- M. A. Aksan and M. E. Yakinci, J. A. (2005). 385. 33 .
- M.Tatsumisago, S.Tsuboi, & T.Minami, N. a. (1990). *J.Non-Crystalline Solids 124* , 167.
- Mahedevan, S. G. (1986). "Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glasses". *J. of Non-Crystalline Solids* , 88: 11-34.
- Matusita, K., Takayki, K., & Ryosuk, Y. (1984). Kinetics of Nonisothermal Crystallization Process and Activation Energy For Crystal Growth in Amorphous Metarial. *Journal of Materials Science* , 19. 291-296.
- Maytalman, E. (1999). Li₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi sayfa 72.

- McColm, I. J. (1983). *"Ceramic Science for Materials Technologist"*. New York: Chapman and Hall.
- McMillan, P. W. (1979). *"Glass-Ceramics"*. London: Academic Press.
- N.Tohge, S.Tsuboi, Y.Akamatsu, T.Minami, M. a., & Seram, N. (1989). *Kyokai Gakujutsu Ronbunshi* 97 [3]. 334.
- Onitsch, E. M. (1947). Uber die Makrohärte der Metalle. *Mikroskopie* , 2, 131.
- Ozawa, T., "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", *J. Therm. Anal.*, 2, 301(1970).
- Öveçoğlu, M. (1991). *"Atık Uçucu Küller ve Curuflardan Geliştirilen Cam-Seramikler"* . İstanbul: İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak. Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri Ders Notları.
- Partridge, G. (1994). "An Overview of Glass-Ceramics, Part 1. Development and Principal Bulk Applications". *Glass Technology* , 35 (3), pp. 116-127.
- Paul, A. (1990). *Chemistry of Glasses*. London: Chapman and Hall, Second Edition. .
- Poole, J. C. (2000). "Handbook of Superconductivity". *Academic press* , 569-624 .
- Prasad, N., & Vorma, K. (2005). Crystallization Kinetics of the LiBO₂-Nb₂O₅ Glass Using Differential Thermal Analysis. *Journal of American Ceramic Society* , 88. 357-361.
- Pulker, H. (1999). *"Coatings on Glass"*. Amsterdam: Second Edition, Elsevier Science B.V.
- Qun Gao, Y. W. (1986). "On The Crystallization Kinetics of Pd₈₀B₄Si₁₆ Glass" . *J. Non-Cryst. Solids* 81 , 135.
- Rawson, H. (1980). "Properties and Applications of Glass". H. Rawson içinde, *Glass Science and Technology* 3. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. .
- S.Altın. (2005). *"Cam-Seramik BSCCO Süperiletken Sistemde Whiskerlerin Eldesi, Fiziksel, Manyetik ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi"* . Malayta: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sangwal, K. (2000). *Mater.Chem.Phys* , 63, 145-152.
- Sato, R., Komatsu, T., Kuken, Y., Matusita, K., & Hiraoka, K. S. (1993). *J.Non-Crystalline Solids* 152 , 150.
- Shelby, J. (2005). *"Introduction to Glass Science and Technology"*. Cambridge: Second Edition, The Royal Society and Chemistry.

- Simmons, J., Uhlman, D., & Beall, G. Nucleation and Crystallization in Glasses. *Advances in Ceramics*. içinde Vol:4.
- Strand, Z. (1986). *Glass-Ceramic Materials*. Amsterdam: Elsevier.
- Takei, H., Koike, M., Takeya, H., & Ichihara, K. S. (1989). *Jpn. J. Appl. Phys.* 28[7] L1193.
- Takhor, R. (1972). "Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses" . *The American Ceramics Society* , 166-172.
- Tarascon, M. J., & Page, Y. L. (1988). Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. *Physics Review B* , 37, 9382.
- Tosun, M., S.Ataoglu, L.Arda, O.Ozturk, E.Asikuzun, D.Akcan, et al. (2014). Structural and mechanical properties of ZnMgO nano particles. *Materials Science & Engineering A* 590 , 416–422.
- Toydemir, N. (1990). "*Cam*". İstanbul: Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A.Ş.
- Uhlmann, D. R. (1983). "Glass Formation: a Contemporary View". *Journal of the American Ceramic Society* , 66(2), pp. 95-100.
- Uhlmann, D., & Kreidl, N. (1983). "*Glass : Science and Technology*". New york: Academic Press.
- Upit, G., & Varchenya, S. (1966). "Microhardness of Alkali Halide Crystals". *Phys.Status Solidi A* 17 , 831-835.
- Vasquez, J. W.-G. (1998). "Glass Transition and Crystallization Kinetics in $\text{Sb}_{0.18}\text{As}_{0.34}\text{Se}_{0.48}$ Glassy Alloy by Using Non-Isothermal Techniques" . *J. Non-Cryst. Solids* , 235-237,548-553.
- Vogel, W. (1971). "*Structure and Crystallization of Glasses*" . Oxford: Pergamon Press.
- W.Wong-Ng, Chiang, C., S.W.Freiman, & M.D.Hill, L. a. (1992). *Ceram Bull* , 1261.
- W.Wong-Ng, Chiang, C., S.W.Freiman, L.P.Cook, & M.D.Hill, N. a. (Oct. 1990). *Superconductivity, Proc. First International Ceramic Science and Technology Congress*, (s. P.115). Anahem,C.A.
- Wendlandt, W. (1974). "*Thermal Methods of Analysis*". New York: John Wiley.
- Xie, X., & Gao, H. (1998). Calorimetric Studies on the Crystallization of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* , 240. 166-176.

- Y. Yoshino, A. I., Onodera, R., Chiba, A., Katagiri, K., & Shimizu, T. (2001). *Cryogenics* 41(7) , 505-511.
- Yılmaz, Ş. (1997). "Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi": İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi.
- Yılmaz, Ş., Özkan, O. T., & Günay, V. (1994). "*Bazalt Cam ve Cam-Seramikleri*" (Cilt 1). İstanbul: II.Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı,.
- Yukimitu, K., Oliveira, R., Araujo, E., Moraes, J., & L.H., A. (2005). DSC Studies on Crystallization Mechanisms of Tellurite Glasses. *Journal of Thermachimica Acta* , 426. 157-161.
- Zarzycki, J. (1991). "*Glasses and the Vitreous State*". Cambridge: Cambridge Solid State Science Series.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Soyadı, adı : GÖKÇEN, Tuğba
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.07.1988, Şereflikoçhisar
Medeni hali : Bekar
e-mail : tugbaggokcen@gmail.com

Eğitim:

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|--------|-------------------------------------|------------------|
| Lisans | Kastamonu Üniversitesi/Fizik Bölümü | 2011 |
| Lise | Bahçelievler Deneme Lisesi | 2005 |

Yabancı Dil:

İngilizce

Eserler:

A. Uluslararası Makaleler: SCI (Science Citation Index)

1. Ozturk O., **Gokcen T.**, Cavdar S., Koralay H. and Tasci A. T. A Study on Nucleation, Crystallization Kinetics, Microstructure and Mechanical Properties of Ru-Bi Partial Substituted BSCCO Glass Ceramics. Physica B. (İncelemede)
2. Ozturk,O. **Gokcen T.**, Cavdar S., Koralay H., Asikuzun E and Tasci A. T. Investigation of Reverse Indentation Size Effect (RISE) Behavior and Modeling of Ru doped BSCCO ceramics Using Static Vickers Micro Indentation Tester. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. (İncelemede)

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler:

1. Ozturk O., **Gokcen T.**, Cavdar S. and Koralay H.. The Effect of Rutenium Substitution and The Thermal Properties of Bi-2212 Glass-Ceramics. 7th Asian Conference on Applied Superconductivity and Cryogenics (ACASC2013). Cappadocia, Turkey 23-25 October (2013)
2. Ozturk O., **Gokcen T.**, Cavdar S., Koralay H., Asikuzun E.. Effect of Ru substitution on the mechanical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10+\delta}$ glass-ceramic. International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2014), Antalya-Turkey, 27 April-2 May (2014).

Katıldığı Okullar ve Konferanslar:

1. Applied Superconductivity and Cryogenics, 7th Asian Conference on Applied Superconductivity and Cryogenics (ACASC-2013), Kapadokya
2. Applied Super. And Cryogenics Systems, Autumn School And Educ. Cours, Cappadocia-Turkey, 2013

Tez Bilgileri:

1. **Lisans**, Lu (Lutesyum) katkılanmış Bi-2212 Süperiletkeninin Elektriksel Ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü. (Bu tez TÜBİTAK 2209-Üniversite Öğrencileri Yurt içi/Yurt dışı Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir.)

Projeler:

- 1- Bi-2212 Süperiletken Sistemine Pr (Presedyum) Katkılmasının Elektriksel ve Mekaniksel Özellikler Üzerine Etkisi. TÜBİTAK 2209-Üniversite Öğrencileri Yurt içi/Yurt dışı Araştırma Projeleri Destekleme Programı, 2010-2011. (Proje yürütücüsü)