

**$\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ CAM SERAMİK YAPISININ TERMAL,
MİKRO SERTLİK ve MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Öznur HİÇYILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2014
ANKARA**

Öznur HİÇYILMAZ tarafından hazırlanan “ $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ CAM SERAMİK YAPISININ TERMAL, MİKROSERTLİK ve MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Haluk KORALAY

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Haluk KORALAY

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Ali BOZBEY

Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü

TOBB ETÜ

Tarih: 16/01/2014

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü 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.

Öznur HİÇYILMAZ

**$\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ CAM SERAMİK YAPISININ TERMAL,
MİKROSERTLİK ve MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Öznur HİÇYILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2014**

ÖZET

Bu çalışmada, cam seramik yapısının genel olarak tarihi gelişiminin incelenmesinin ardından cam seramik yapının anlaşılmasında temel olan tanımlar anlatıldı. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde x katkı oranı x= 0, 0,1, 0,5 ve 1,0 alınarak katkı oranının numunenin termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelendi.

Kristalleşme kinetikleri, diferansiyel termal analiz (DTA) ile belirlendi. Cam seramik yöntemiyle hazırlanan numuneler 830°C 'de sinterlendi. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ cam seramiğinin sertlik değişimi vickers sertlik testi kullanılarak incelendi. X-ışını analizi ile yapıların ana fazı belirlendi ve elde edilen verilerden bu yapılara ait örgü parametreleri hesaplandı. Numunelerin mikroyapıları hakkında bilgi almak için, farklı büyütme ölçeklerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarından yararlanıldı. Bu ölçümler ile tüm örnekler karakterize edildi.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler :CamSeramik, BSCCO
Sayfa Adedi : 61
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Haluk KORALAY

**THE INVESTIGATION OF THERMAL, MICROHARDNESS AND
MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_0\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$
CERAMIC STRUCTURE
(M. Sc. Thesis)**

Öznur HİÇYILMAZ

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2014**

ABSTRACT

In this work, the history of glass ceramics are explained then some of the basic definitions are emphasized. Effects of substitutional ratio on the thermal, microhardness and microstructural properties in $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ system by taking the substitutional ratio $x = 0, 0,1, 0,5$ and $1,0$ are investigated.

The crystallization kinetic studies were examined by using differential thermal analysis (DTA). Samples prepared with glass ceramic method were sintered at 830°C . The change in hardness of the glass ceramic $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ bulk material with addition of Zn is investigated, using vickers hardness test. The main phases were observed in the x-ray data and the values of the lattice parameters were calculated. It was used different magnification photographs of scanning electron microscope (SEM) in order to take information about microstructure of samples. All of samples were characterized by these measurements.

Science Code : 202.1.075

Key Words : GlassCeramic, BSCCO

Page Number: 61

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Haluk KORALAY

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında yaptığım deneylerde, deneysel sonuçlarımın yorumlanmasında yardımını esirgemeyerek bana büyük bir sabırla yön veren kıymetli hocalarım Doç. Dr. Haluk KORALAY ve Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR'a;

Çalışmalarımız için uygun laboratuvar ortamının sağlaması ve teşviklerinden dolayı Fizik Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. Abdullah GÜNEN'e;

Mekanik ölçümler ve sonuçları için bilgisi ve tecrübeleri ile katkıda bulunan Kastamonu Üniversitesi öğretim üyelerinden saygı değer hocam Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK'e;

Optik ölçümler ve XRD analizi için yardımlarını esirgemeyen İnönü Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN ve Prof. Dr. Eyüphan YAKINCI'ya;

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, iyi kötü her anımda yanımda olan, kendilerini tanıtmış olduğum için büyük memnuniyet duyduğum Emre DENİZ, İrmak KARADUMAN, Ayten ARSLAN, Neslihan AKÇAY, ve diğer çalışma arkadaşlarıma;

Çalışmalarımda bana her zaman destek olan, maddi ve manevi yanımda olan annem Bilgi HİÇYILMAZ, babam Hasan Ali HİÇYILMAZ, abim Ziya Onur HİÇYILMAZ ve eşi Didem HİÇYILMAZ'a;

teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. CAM	2
2.1.Camın Tarihçesi ve Tanımı.....	2
2.2.Camların Yapısı ve Oluşumu.....	2
2.3.Camlarda Kristalleşme.....	4
2.3.1. Homojen Çekirdeklenme	5
2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme	6
3. CAM SERAMİK	7
3.1.Cam Seramiklerin Tarihçesi ve Tanımı	7
3.2.Cam Seramiklerin Mikroyapı Özellikleri	8
3.3.Cam Seramik Üretimi	8
3.3.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi	9
3.3.2. Toz yöntemi ile cam seramik üretimi	11
3.3.3. Sol-jel yöntemi ile cam seramik üretimi.....	12

Sayfa

3.4.Cam Seramiklerin Genel Özellikleri.....	13
3.5.Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	13
4. NUMUNELERİN ÜRETİMİ VE DENEYSEL ÖLÇÜM SİSTEMİ.....	15
4.1.Numunelerin Üretimi	15
4.2.Deneysel ölçüm sistemi	17
4.2.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)	17
4.2.2.Mikrosertlik ölçümü	19
4.2.3.X-Işını toz difraksiyon analizi (XRD)	25
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	26
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR	27
5.1.DTA Sonuçları	27
5.2.Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları	41
5.3.XRD Sonuçları.....	50
5.4.SEM Analiz Sonuçları	52
6. SONUÇ	53
KAYNAKÇA.....	56
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisi	3
Şekil 2.2. Cam yapının ısıtma işlemiyle birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi	5
Şekil 3.1. Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi (A: çekirdeklenme sıcaklığı, B: maksimum kristalleşme sıcaklığı)	10
Şekil 4.1. Toz karışımının fırınlanma süreci	16
Şekil 4.2. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ malzemesini üretmek için uygulanan cam seramik yöntemi basamakları	17
Şekil 4.3. Bir camın ekzotermik pik içeren diferansiyel termal analiz eğrisi	18
Şekil 4.4. Vickers çentici ve baskı izinin köşegen uzunlukları.....	21
Şekil 5.1. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri	28
Şekil 5.2. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri.....	28
Şekil 5.3. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri.....	29
Şekil 5.4. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri.....	29
Şekil 5.5. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için 5 K/dk ısıtma hızında DTA eğrileri.....	30
Şekil 5.6. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği	33
Şekil 5.7. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği	33
Şekil 5.8. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği	34
Şekil 5.9. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)-1000/T_x$ grafiği	34

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği	35
Şekil 5.11. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği	36
Şekil 5.12. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği	36
Şekil 5.13. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği	37
Şekil 5.14. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği	38
Şekil 5.15. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği	38
Şekil 5.16. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği	39
Şekil 5.17. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği	39
Şekil 5.18. Numunelerin uygulanan yük ile mikrosertliklerinin değişimi	42
Şekil 5.19. Numunelerin Meyer Kanunu'na göre $\ln F - \ln d$ grafiği	43
Şekil 5.20. Numunelerin PSR Modeline göre $F/d - d$ grafiği	45
Şekil 5.21. Numunelerin EPD Modeline göre $F^{1/2} - d$ grafiği	46
Şekil 5.22. Numunelerin Hays-Kendall Kanununa göre $F - d^2$ grafiği	47
Şekil 5.23. Numunelerin Indentation-induced cracking modeline göre $\ln(H_v) - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiği	48
Şekil 5.24. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için XRD desenleri	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Örnek hazırlamada kullanılan tozların bazı özellikleri	15
Çizelge 5.1. Toz $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için DTA sonuçları.....	31
Çizelge 5.2. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için aktivasyon enerji değerleri	40
Çizelge 5.3. Tüm numuneler için hesaplanan mikrosertlik parametreleri	41
Çizelge 5.4. Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerin en uygun sonuçları	44
Çizelge 5.5. PSR Modeline göre deneysel verilerin en uygun sonuçları	45
Çizelge 5.6. EPD Modeli'ne göre deneysel verilerin en uygun sonuçları	46
Çizelge 5.7. HK Modeli' ne göre deneysel verilerin en uygun sonuçları	47
Çizelge 5.8. IIC Modeli' ne göre deneysel verilerin en uygun sonuçları	49
Çizelge 5.9. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için a, b ve c örgü parametreleri ve örgü hacmi.....	50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. DTA analiz sistemi	19
Resim 4.2. Mikrosertlik Cihazı	20
Resim 4.3. SEM analiz sistemi	26
Resim 5.1. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için SEM görüntüleri a) $x=0$, b) $x=0,1$, c) $x=0,5$, d) $x=1,0$	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
β	Isıtma hızı
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
T	Sıcaklık
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_x	Kristalleşme pik sıcaklığı

Kısaltmalar

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
IIC	Indentation induced craccking
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-Işını toz kırınımı

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, cam seramik malzemelerin tarihi gelişiminin incelenmesinin ardından cam seramik yapının anlaşılmasında gerekli olan tanımlar verilmiş ve daha önce çalışılmamış bir konu olan Cu-Zn kısmi yer değiştirmeli BSCCO cam seramik sisteminin termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özelliklerine bakılmıştır.

Günümüzde cam seramik malzemeler uzay ve havacılık sanayisinde, elektronik sanayisinde, malzeme kaplama teknolojisinde ve süperiletken malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

Kristalleşme mekanizmasının incelenmesi için iyi bir örnek olan cam seramik malzemelerin bileşimine giren kimyasal maddelerin oranlarının değiştirilmesiyle elde edilecek cam özellikleri birbirlerinden farklı olmaktadır. Bu tez kapsamında da $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde x katkı oranı $x = 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$ alınarak ısıtma işlemi uygulanmış ve malzemenin kontrollü bir şekilde çekirdeklenmesi ve kristalleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen her malzeme için termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özellikler belirlenmiştir.

2. CAM

2.1. Camın Tarihçesi ve Tanımı

İnsanoğlunun keşfettiği ve ürettiği en eski malzemelerden biri olan camın tanımı ASTM (American Society for testing Materials) tarafından “soğuma sonucunda kristallenmeden katılaştıran inorganik bir ergime ürünü” şeklinde yapılmıştır [1]. İlk olarak M.Ö. 3000-4500 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır’da üretildiği günümüze kadar yapılan arkeolojik kazılarla bulunan en eski cam ürünleriyle doğrulanmaktadır. Mısırdan sonra cam işçiliğinin gelişiminde cam üfleminin bulunması önemli rol oynamıştır. M.Ö. II. Yüzyılda bugünkü Suriye’de cam üfleminin keşfedilmesiyle camın günlük yaşamda kullanımı yaygınlaşmıştır. Roma İmparatorluğu döneminde cam Avrupa’ya yayılmış ve üretimi artmıştır. Roma döneminde ilk düz cam üretilmiştir [2]. Roma’nın çöküşünden sonra Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde ön plana çıkmıştır. Avrupa’da ise özellikle X. yüzyılın sonlarından itibaren Venedik önemli bir cam merkezi haline gelmiştir [3]. Gelişmelerle birlikte artan cam talebinin karşılanmasında en önemli rol cam fırını teknolojisinin gelişimi olmuştur. 1863’de Siemens rejeneratif fırınının, 1870’de Beivs soğutma fırınının ve 1873’de Siemens tank fırınının gelişimi cam üretiminin artmasını sağlamıştır. Günümüz cam üretim teknolojisinin temellerinin 1820-1920 dönemi arasında atıldığı düşünülmektedir. Teknolojinin ve bilimsel çalışmaların ilerlemesiyle cam ile ilgili önemli uygulamalar özellikle son yüzyıl içerisinde gerçekleştirilmiştir [4].

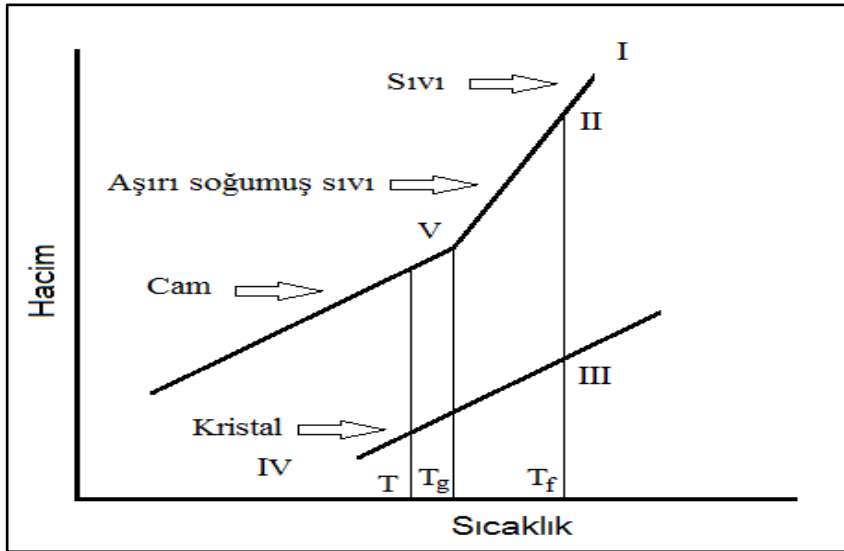
2.2. Camların Yapısı ve Oluşumu

Camlar genel olarak, “bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen amorf katılar” şeklinde tanımlanmaktadır [5]. Daha detaylı açıklayacak olursak, 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 malzemedir [1].

Camların atomik düzen yapısı kristal yapıdaki gibi 10 nm’den büyük olmadığından ve rastgele yerleşmiş düzende olduklarından x-ışınları kırınım deseni incelendiğinde $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir tepe verirler. Camın şeffaflığı ise tamamen tanecik sınırlarının olmamasından kaynaklanmaktadır [6].

Camların erimesi, oluşması ve tavlaması gibi işlemlerde viskozitenin önemi büyüktür. Cam oluşum esnasında kullanılan metoda göre gözlenen viskozitenin 10^3 – 10^8 Poise arasında olduğu belirlenmiştir [6]. Cam oluşmasına etki eden diğer bir faktör ise camın kinetik karakteristikleri üzerine etki eden soğutma hızıdır. Sıvıların eriyik durumundan soğutulması hızlı olursa camsı yapı, yavaş olursa kristalleşme meydana gelir.

Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır [4]. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin soğuma sırasındaki durumları incelenerek kristalin, amorf ve sıvı durumda aralarındaki ilişki tespit edilmiştir. Bu ilişki Şekil 2.1’de gösterilmiştir [1].



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

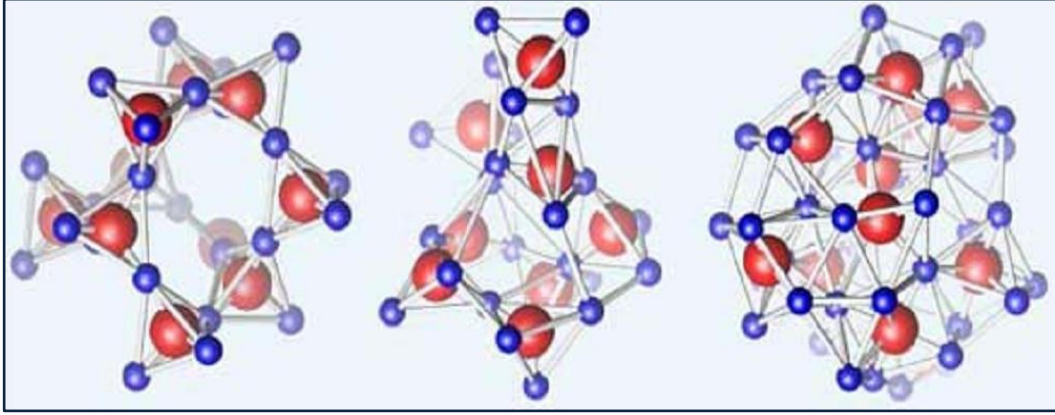
Ergimiş haldeki bir malzemenin sıvı halden soğutulması sırasında sıcaklığın sürekli azalması sonucu malzemenin hacminde de sürekli bir küçülme meydana gelir (I-II

bölgesi). Kristalizasyonun başladığı T_f ile gösterilen katılaşma noktasına kadar hacim küçülmesi devam eder. Katılaşma noktasında kristalleşmenin meydana gelmesi ile birlikte hacimde belirgin bir azalmayla birlikte yoğunlukta artış meydana gelir (II-III bölgesi). Katılaşma noktasının altında sıcaklık azaltılmaya devam edildiğinde, hacimsel küçülme daha yavaş bir şekilde devam eder (III-IV bölgesi). Eğer malzeme çok hızlı bir şekilde aşırı soğutulabilirse, katılaşma noktasında kristalizasyon oluşmaz ve viskozitesi yüksek aşırı soğumuş sıvı elde edilir (II-V bölgesi). Hacim-sıcaklık eğrisinde, T_g ile belirtilen kritik bir sıcaklıkta eğrinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelir. Bu sıcaklık (T_g) “cam-geçiş sıcaklığı” veya “dönüşüm sıcaklığı” olarak adlandırılır. Malzemede camsı yapı yalnızca bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda görülür. T_g sıcaklığında malzemedeki viskozite değeri çok yüksektir ve bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda malzemede vizkoelastik deformasyon gözlenir. Cam geçiş sıcaklığı malzemede soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu yüzden T_g sıcaklığını sabit bir nokta olarak değil, ‘dönüşüm aralığı’ olarak belirtmek doğrudur. [1-7].

2.3. Camlarda Kristalleşme

Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemdir. Cam ve kristal yapı arasındaki moleküler anlamda dizilim farklılığı Şekil 2.2’de verilmiştir.

Kristalleşmeye uygun camlara, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanmasıyla üretilen mikrokristalin cam seramiklerin kristalleşen fazlarının tane boyutu birkaç μm seviyesinde olabileceği gibi mikron altı boyutlarda da olabilir [8].



Şekil 2.2. Cam yapının ısıtılma işlemiyle birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi [9]

Kristal büyümesi (oluşumu) ilk olarak çekirdekler üzerinde ve küçük kristallerde meydana gelir. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak ikiye ayrılır [10].

Çekirdeklenme sıvı fazda olduğundan daha uzun atomik düzeni olan bölgelerin oluşumunu kapsar. Bu kararsız ara durumlara embriyo denir. Embriyolar bir kritik büyüklüğe sahiptirler. Embriyoların büyüklüğü bu kritik büyüklüğü geçtiğinde kararlı fazların oluştuğu çekirdekler oluşur. Materyalin, içerdiği faz değişiminin yapısına bağlı olarak çekirdeklenme; homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır [10].

2.3.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmede kristaller ilk küçük embriyolar üzerinde büyürler. Sıvı fazın yapısındaki lokal dalgalanmalardan dolayı doğan embriyolarda oluşan homojen çekirdeklenmeyi, yabancı parçacıkların dışarılanma probleminden dolayı gözlemlemek zordur. Homojen çekirdeklenmede ana fazın bütün elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeş olduklarında, yüksek derecede süper doyma ve sıvı fazın süper soğutulması sırasında meydana gelir. Camın her yerinde böyle çekirdeklenme olması ihtimali aynıdır. Homojen çekirdeklenme olasılığı süper

doyma derecesiyle orantılıdır. Ana faz içinde yeni bir faz (çekirdek) oluşması için sistemin serbest enerjisinde artış olmalıdır [10].

2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme

Bir malzemede homojen çekirdeklenme düzgün olarak ortaya çıkmasına rağmen malzemenin çoğu safsızlıklar, tanecik sınırları, dislokasyonlar ve boşluklar gibi çok sayıda yapı bozuklukları içeriyorsa böyle malzemelerde heterojen çekirdeklenme ortaya çıkar. Genel olarak kusur merkezinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeylerinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakalarının içinde de ortaya çıkabilmektedir [10].

3. CAM SERAMİK

3.1.Cam Seramiklerin Tarihçesi ve Tanımı

Cam üretimi 16. ve 17. yüzyıldan beri bilinmektedir [11]. Cam seramiklerle ilgili ilk deneysel çalışmayı 1738 yılında Ramur, ilk teorik çalışmayı ise 1932 yılında Zacharisen yapmıştır [12,13]. 1942 yılında Dietzel [14] coulomb etkileşmelerine göre camları sınıflandırmaya çalışmıştır. 1947 yılında Sun [15] “Single Bond Strength” yaklaşımı ile camları cam yapıcı, cam modifier ve intermediate olarak üçe ayırmıştır. 1971 yılında Stanworth iyon büyüklüklerine göre cam oluşumunu açıklamaya çalışmıştır. 1979 yılında W. L. Mcmillan [16] cam seramikler hakkında detaylı bir çalışma ile cam malzemelerin kristalleşme kinetikleri üzerinde çalışarak camların ve cam seramiklerin fiziksel özelliklerini açıklamaya çalışmıştır.

Serbest enerjileri bir hayli büyük olan ve termodinamik olarak daha düşük enerji düzeyinde bulunmak isteyen camlar homojen, şeffaf, izotropik ve kırılğan malzemelerdir. Cam malzemelerde uzun düzen parametresi yoktur ve genel olarak periyodik bir yapı mevcut değildir. Yapıda kısmi kristalleşme olsa da genel olarak periyodik bir düzenlenim mevcut değildir. Camların kristal faza dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu dışarıdan verilecek termal enerji ile olur [10,17]. Yani tam olarak kristalleşmenin olabilmesi için zamana ve yeterli sıcaklığa ihtiyaç vardır. Buna ek olarak kristalleşme için ısıtma hızı da önemli bir parametredir. Yüksek ısıtma hızları malzeme içinde termal zorlamalardan dolayı çatlaklara sebep olabilir [18]. Ayrıca dışardan eklenen malzemelerin kristalleşme üzerinde etkili olduğu unutulmamalıdır. Dışarıdan ekleme yapılan sistemlerde çekirdeklenme sırasında malzeme içinde kusurlar çatlaklar ve dislokasyonlar oluşabilmektedir [17]. Isıl işlemin ve camı oluşturan bileşim koşullarının uygun olarak seçilmesi ile amorf olarak üretilen camın mikro yapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristaller içeren gözeneksiz malzemelere dönüştürülmesi mümkündür [19].

3.2.Cam Seramiklerin Mikroyapı Özellikleri

Cam seramiklerin en belirgin özelliği, oldukça ince ve küçük tanecik büyüklüğüne sahip olmalarıdır. Aynı zamanda, ideal polikristal yapılardır. Bundan dolayı, çok iyi dokuda ve sertliktedirler. Rastgele yönelmişlerdir. Bunun sebebi ise kristallerin zorların olmadığı şartlar altında homojen sıvı (cam) fazların çökmesi yoluyla oluşmalarıdır [20].

Ortalama kristal büyüklüğü birkaç mikrondan büyük değildir. Bu değer yaklaşık olarak 200Å-300Å'dur. Camların kristalleşmesiyle oluşan bazı malzemeler daha büyük ortalama tanecik boyutlarına sahiptirler. Bu durumda çekirdeklenme yoğunluğu azdır ve kristal büyüme küresel yapıdadır. Fakat bu tipte oluşan çoğu yapılar iyi mekanik dayanıklılığa sahip değildir [20].

3.3.Cam Seramik Üretimi

Camlar uygun şartlarda termal işlem gördüklerinde yapı içerisinde ilk olarak çekirdeklenme başlar, zamanın ve sıcaklığın artması ile de kristal faz oluşur.

Klasik cam seramik üretim yöntemi, toz yöntemleri ile cam seramik üretimi ve sol-jel yöntemi ile cam seramik üretimi en yaygın kullanılan cam-seramik üretim yöntemleridir. Cam seramiklerin üretiminde dikkat edilmesi gereken üç önemli kısım vardır. İlk olarak kullanılan fırının refrakterlerine zarar vermeden cam seramiğin kolay erimesi ve şekil alması gerekir. Şekil verme aşamasında camın kristalize olmaması için kararlı olması önemlidir. Çünkü şekillendirme aşamasında cam kristalize olursa mukavemet düşer. Önemli olan diğer bir nokta ise, istenilen kristal fazın elde edilebilmesi için, gerilmelere ve kontrolsüz kristal büyümesine sebep olmayacak şekilde hızlı ve uygun bir şekilde kristalizasyonun gerçekleştirilmesidir [21].

3.3.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi

Klasik cam seramik üretim yöntemini homojen bir camın üretimi, üretilen bu camın şekillendirilmesi ve kontrollü ısıtım işlemi uygulanarak cam seramiğe dönüştürülmesi şeklinde basamaklara ayırarak inceleyebiliriz.

a) Camın üretimi

Cam seramik üretiminde ilk önemli nokta hammadde seçimidir. Seçilen hammaddelerin de mutlaka yüksek saflıkta olması gereklidir. Çünkü küçük miktardaki safsızlıklar bile yapıda camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilmektedir. Camın erime ve işleme özellikleri ile cam seramiğin mekanik ve fiziksel özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Bu nedenle üretim esnasında hammaddelerin hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması ve erime sıcaklıkları da göz önünde bulundurulmalıdır. Camın üretimi için, hammaddeler istenilen oranlarda tartılıp karıştırıldıktan sonra fırında eritilir. Eritme; cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır [8].

b) Camın şekillendirilmesi

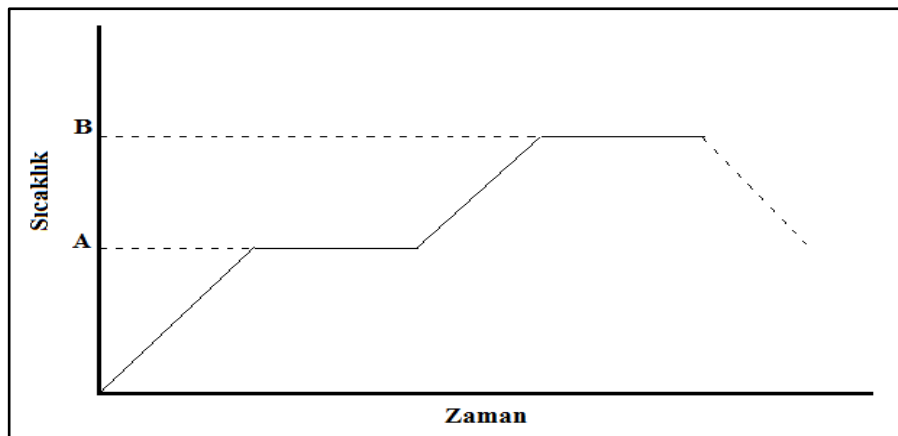
Cam-seramiklerin üretim aşamalarından camın şekillendirilmesinde kullanılan en basit teknik döküm tekniğidir. Camın kristalleşme süreci kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Kontrolsüz kristalizasyon, yüksek mukavemetli camseramik oluşumuna uygun değildir. Döküm tekniğinin dışında, levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretiminde haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi teknikler de kullanılmaktadır. Camın şekillendirilmesi sonucu üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen iç gerilmeleri gidermek için, ısıtım işlemlerden önce gerilme giderme tavlama yapılmalıdır [8,22].

c) Camın kontrollü kristalizasyonu

Kontrollü ısıl işlem prosesinin amacı, camda ince taneli bir mikroyapı oluşturarak, daha iyi mukavemet ve aşınma gibi özelliklere sahip mikro kristalli cam seramiği oluşturmaktır.

Isıl işlem esnasında, bazı kristal fazlar ile cam faz arasındaki yoğunluk farkından dolayı cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Cam fazın viskoz akışkanlığı sayesinde yavaş ısıtma ile bu gerilmeler önlenir. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi, çekirdeklenme ve kristal büyümesi ısıl işlemleri olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Isıl işlemin genel karakteri Şekil 3.1’de gösterilmiştir [23].

Daha az ve kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve ince kristaller üretme hedefi ısıl işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve kontrollü olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen farklı kristallere bağlı olarak değişmekte ve çoğu durumda kristalleşme, kalıntı cam fazının yüksek sıcaklığa dayanım özelliğini arttırmaktadır [24].



Şekil 3.1. Cam-seramik üretiminde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi (A: çekirdeklenme sıcaklığı, B: maksimum kristalleşme sıcaklığı)

Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması 2-10°C/dak'lık ısıtma hızlarıyla camın A noktasındaki çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi Diferansiyel Termal Analiz (DTA) deneyleri ile belirlenir. Çekirdeklenme sıcaklığında bekletme süresi cam bileşimine bağlı olarak 0,5-2 saat arasında değişebilir [8,25].

Kontrollü kristalizasyonun ikinci aşaması olan kristallerin büyümesi aşamasında ise cam kontrollü bir hızla B noktasındaki daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Bu sıcaklık maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun ve numunede önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen bir sıcaklık olmalıdır. Bu sıcaklık da DTA verilerinden deneysel olarak belirlenir. A ve B sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise kristalizasyon prosesinin kontrolü o derece kolay yapılabilir [8,26].

Saydam camın opak kristalin malzemeye dönüşümü, ısıtma işlemi sonucu meydana gelen en belirgin değişimdir. Isıtma işlemi sonrasında malzemede meydana gelen değişimlerden biri de yüzey pürüzlülüğüdür. Isıtma işlemi ardından cam seramiklerin yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde camlara göre pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları görülmüştür. Bunun sebebi, ısıtma işlemi sonrasında yüzeyde dalgalı bir görüntü oluşturan yapıda yuvarlak kristal sınırlarının elde edilmesidir. Malzemenin ısıtma genleşme katsayısı ısıtma işlemi sonucu değişen önemli özelliklerden biridir. Oluşan kristal türlerine bağlı olarak camın kristalizasyonu, cam seramiklerin ısıtma genleşme katsayılarının orijinal cama göre artmasına veya azalmasına sebep olmaktadır [8,22].

3.3.2. Toz yöntemi ile cam seramik üretimi

Klasik cam ve cam seramik üretimine alternatif bir yöntem de toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Başlangıçta kullanılan tozların amorf olması yönünden diğer üretim tekniklerinden farklı olan toz yöntemi ile cam

seramik üretimi, tozların preslenip sinterlenmesi şeklinde uygulanmaktadır. Bu yöntemde, ergimiş durumdaki camın suya dökülmesi ve ardından öğütülmesi ile istenen tane boyut dağılımı sağlanabilmektedir. Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle iki farklı şekilde cam seramik üretimi gerçekleşir. İlk yöntemde preslenmiş olan cam tozu camsı özelliğini kaybetmeyecek şekilde sinterlenir ve sonrasında ısıtılma işlemi uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterlenme prosesi boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme de aynı anda meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesi ile de tek bir adımda cam seramik üretimi mümkündür. Bu şekilde yapılan cam seramik üretiminde sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Toz yöntemleri ile cam seramik üretiminde kristallenmenin olduğu yer cam tozlarının yüzeyleridir. Bu sebeple öğütülmüş cam tozları camdan daha kolay kristallenmektedir ve genellikle çekirdeklendirici ilavesi gerekmemektedir. Yapıda kristallerin oluşumu, tüm numune boyunca homojen bir şekilde cam tanelerinin kırılma yüzeyinde gerçekleşir [1,27].

3.3.3. Sol-jel yöntemi ile cam seramik üretimi

Oda sıcaklığında çözeltilerden başlayarak üretimin başladığı bu yöntemde genellikle alkoksitler ve metal tuzları başlangıç malzemeleridir. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonucu jel haline gelir. Daha sonra jeller ısıtılma işlemi ile cam haline dönüştürülürler. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesi ile cam seramik üretimi gerçekleşir. Sol-jel yöntemi ile cam seramik üretiminde yukarıda bahsedilmiş olan toz yöntemleriyle cam seramik üretim yöntemlerinden herhangi birisi uygulanır [23].

Sol-jel yönteminin klasik cam seramik üretimine göre en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olması, çok saf ve temiz camların elde edilebilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretiminin gerçekleşmesidir. Büyük boyutlu camların elde edilmesinde yaşanan zorluklar ve hidroliz ürünlerinin

ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlakların oluşma ihtimali yöntemin dezavantajlarıdır [1].

3.4.Cam Seramiklerin Genel Özellikleri

Cam seramiklerin özellikleri, ana kristal fazın fiziko-kimyasal özelliklerine ve kristal boyutuna, kalıntı cama, miktarına ve morfolojisine, kristal faz ile cam fazı arasında oluşan ara yüzeye bağlı olarak değişmektedir.

Cam seramik yapıların en önemli özelliklerinden biri, çok ince tane boyutuna sahip olmalarıdır. Bu ince yapı onların çok kristalli homojen ve rastgele dağılımlı mikroyapıya sahip olmalarını sağlamaktadır [1].

Üretildikleri cam hava kabarcıklarından arındırılan cam seramikler geleneksel seramiklerin aksine porozite içermezler. Çoğu zaman kristalizasyon sonucu hacim artışı oluştursa da malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Bu özellik camın mekanik özellikleri üzerinde de olumlu bir etki yapmaktadır [1].

Cam seramiklerin mukavetleri, birçok seramik ve cama göre daha yüksektir. Yapılarında neredeyse hiç porozite içermemeleri cam seramiklerin yüksek mukavemete sahip olmalarında önemli bir faktördür. Cam seramiklerin mukavemetleri yapılarındaki kristallerin tür ve miktarına, camsı fazın oranına, çekirdeklendirici elemanların tür ve miktarına bağlıdır [8].

3.5.Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam seramikler; sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılan mühendislik malzemeleridir.

İyi iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip düşük genleşmeli cam seramikler, sıcaklık değişimlerinde boyutsal kararlılığın önemli olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, düşük genleşmeli olarak bilinen sinterlenmiş Kordiyerit esaslı cam seramikler, yüksek güç civa ark redresörlerinde kullanılırlar. TiO_2 ile silika camının takviye edilmesi sonucu ısıl genleşme katsayısı yaklaşık olarak “sıfır” olarak üretilen camlar genellikle teleskop aynalarında kullanılmaktadır. Düşük ısıl genleşme ve yüksek şeffaflık özellikleri taşıyan cam seramikler lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilir [1].

Cam seramiklerin özelliklerinin çok geniş bir aralıkta yer alması, elektrik ve elektronik sanayisinde de yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Böylece çip malzemesi altlıkları ile kalın veya ince film devre üretiminde gerekli olan geniş bant frekans uygulamaları için altlık üretilmesini mümkün kılar [23].

Cam seramikler; metallere kıyasla üstün korozyon ve aşınma dayanımı, camlara göre üstün darbe direnci ve tokluk özelliklerinden dolayı birçok ileri teknoloji alanında uygulamaya sahiptir. Süperiletken malzemeler, biyomedikal uygulamalar, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, malzeme bağlantıları, elektronikte altlık uygulamaları bunlardan bazılarıdır [1].

4. NUMUNELERİN ÜRETİMİ VE DENEYSEL ÖLÇÜM SİSTEMİ

Hazırlanacak olan cam seramik malzemeye göre hangi yöntemin kullanılması gerektiği iyi analiz edilmelidir. Çünkü cam seramiklerde kullanılan malzeme hazırlama teknikleri, numunenin fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Bu çalışmada, malzeme üretme tekniği olarak cam seramik metodu seçilmiş ve malzemenin hazırlanışı hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

4.1. Numunelerin Üretimi

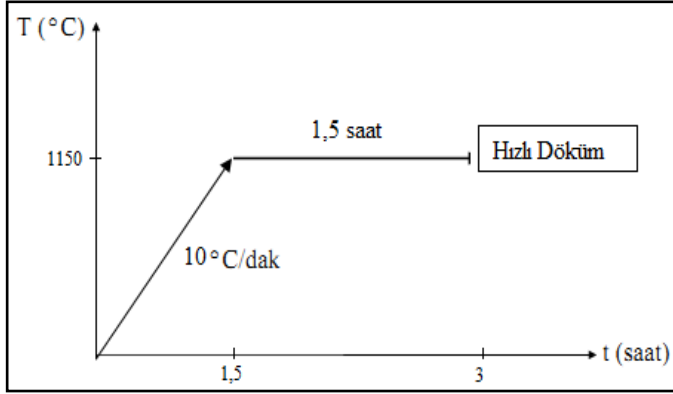
Cam seramik örnekler, $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) formülüne uygun olarak hazırlandı. Örneğin üretiminde başlangıç maddeleri olarak kullanılan, formülü oluşturan malzemelerin, oksit ve karbonat bileşikleri olan tozlar ve bazı özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Örnek hazırlamada kullanılan tozların bazı özellikleri

Bileşik	Safılık Derecesi	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Bi ₂ O ₃	99,990	465,959	825	8,90
SrCO ₃	99,990	147,630	1497	3,70
CaCO ₃	99,990	100,090	800	2,93
CuO	99,990	79,5450	1336	6,32
ZnO	99,990	814,084	1975	5,60

$\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) cam seramik yapı içerisinde belirtilen oranlarda Cu ile Zn kısmi yer değişikliği yapılarak numuneleri hazırlamak için yüksek saflıktaki Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO ve ZnO tozları uygun oranlarda tartıldı. Tartım işlemi tamamlanan bu tozlar homojenliği sağlamak için yaklaşık 1 saat agat havanda öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım, alümina potaya konularak programlanabilir fırında ısıtma hızı 10°Cdk⁻¹ olacak şekilde oda sıcaklığından 1150 °C ye kadar ısıtıldı, bu sıcaklıkta 1,5 saat bekletildi (Şekil 4.1). Bu metotta kullanılan eritme kabı çok önemlidir. Çünkü eritme sırasında bir kısım

malzeme potadan eriyiğin içine difüz eder. Kullanılan pota üretilmek istenen malzeme içinde safsızlıklar ya da istenilen özelliklere negatif etki yapabilir.

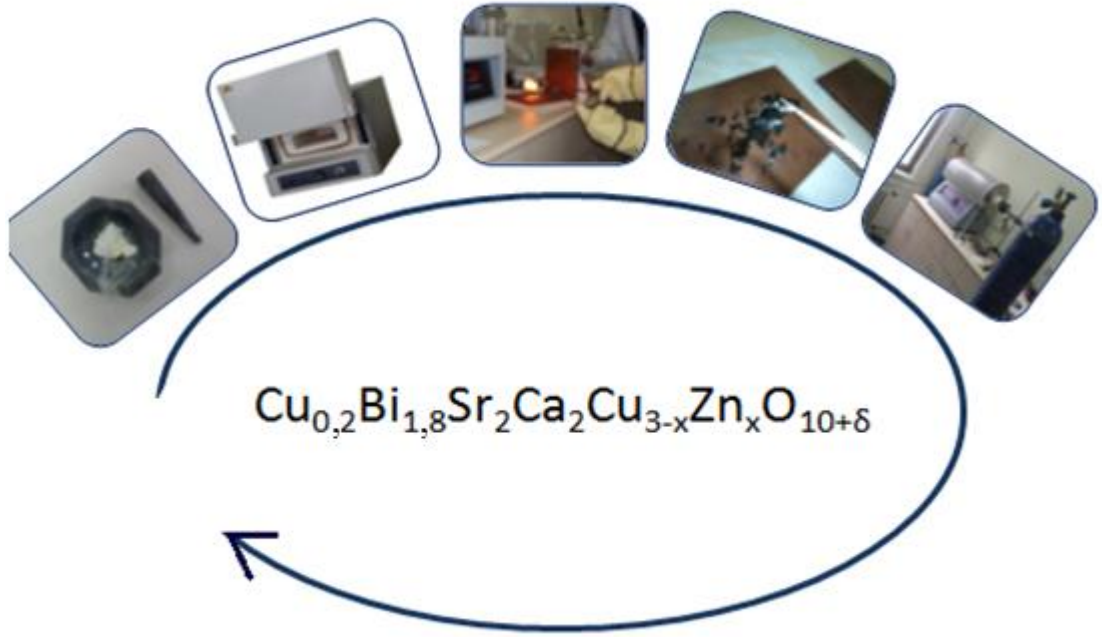


Şekil 4.1. Toz karışımının fırınlanma süreci

Eriyen malzeme fırın içinden hızlıca alınarak önceden soğutulmuş olan iki bakır plakanın arasına döküldü. Böylece yaklaşık 0,6- 0,8 mm kalınlığında siyah renkli camlar(amorf) elde edildi. Son olarak elde edilen camlar, kristal faza geçirilmek üzere, çıkışı ponza taşı ile kapatılmış tüp fırın içine konularak 830 °C de oksijen akışı altında 120 saat sinterlendi.

Sinterleme, kristal fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için önemli bir işlemdir. Sinterlemenin bir başka amacı da malzemenin daha yoğun hale gelmesini sağlamaktır.

Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra seramik yapıda numuneler elde edilmiş oldu (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ malzemesini üretmek için uygulanan cam seramik yöntemi basamakları

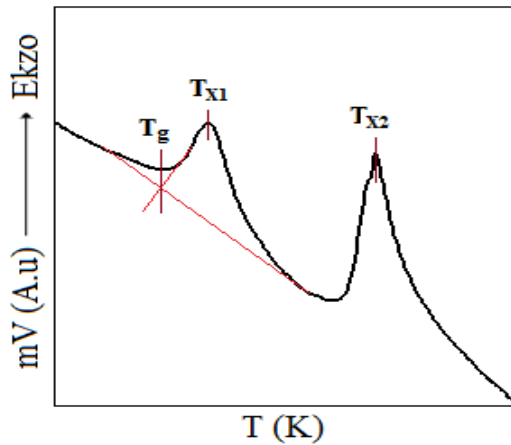
4.2. DeneySEL ölçüm sistemi

4.2.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklinde bir enerjinin alınması veya verilmesi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan bir ekzotermik olay ortaya çıkar. Bunun tersine olarak bir materyalin (kristalin) erimesi endotermik bir olaya sebep olur. Ayrıca iki madde arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler.

DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bize bilgi verir. DTA'nın çalışma prensibi ise kısaca şöyledir. Materyal homojen ince toz haline getirildikten sonra küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kap genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alimüna, alüminyum gibi

kaplar olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik pik göstermeyen aynı cins ikinci bir kap konulur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuş ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır [28]. Referans malzeme ile örnek aynı anda ısıtılır. Referans malzeme ve numunedeki ısı değişimi farklı olacağından örnekte bir kimyasal reaksiyon ya da faz değişimi olursa örnek ile referans malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu iki madde arasındaki net ısısal fark elektromotor kuvvette (emk) değişim meydana getirir. Analizler sırasında örneklerde meydana gelen emk farkı yani ısı değişimi (mJ/sn) sıcaklık farkının ölçülmesinden belirlenir. Endotermik faz dönüşümleri grafikte çukurlar olarak karşımıza çıkar. Ekzotermik olaylarda ise pikler oluşur. Çukur veya pik oluşumunda ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise örnek ısı alır (endotermik pik), negatif ise örnek ısı verir (ekzotermik pik) [29].



Şekil 4.3. Bir camın ekzotermik pik içeren diferansiyel termal analiz eğrisi

Şekil 4.3’de sıcaklığın yükselmesiyle oldukça keskin ekzotermik piklerin oluştuğu görülmektedir ki bunlar çeşitli kristal fazların oluşmasına karşılık gelir, T_{x1} ve T_{x2} ile gösterilir. Burada birinci pikin başlangıç noktası cam geçiş sıcaklığını (T_g) verir [28].

Yaptığımız çalışmada amorf halde üretilen örnekler agat havanda öğütülerek toz haline getirildi, hava ortamında, 25 mg’lık örnekler için, EXSTAR 1200 DTA/TG cihazı (Resim 4.1) kullanılarak sonuçlar elde edildi. Hazırlanan kompozisyon için 4

farklı ısıtma hızı (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) kullanıldı ve kristalleşme aktivasyon enerjileri bu sonuçlar yardımıyla hesaplandı.



Resim 4.1. DTA analiz sistemi

4.2.2. Mikrosertlik ölçümü

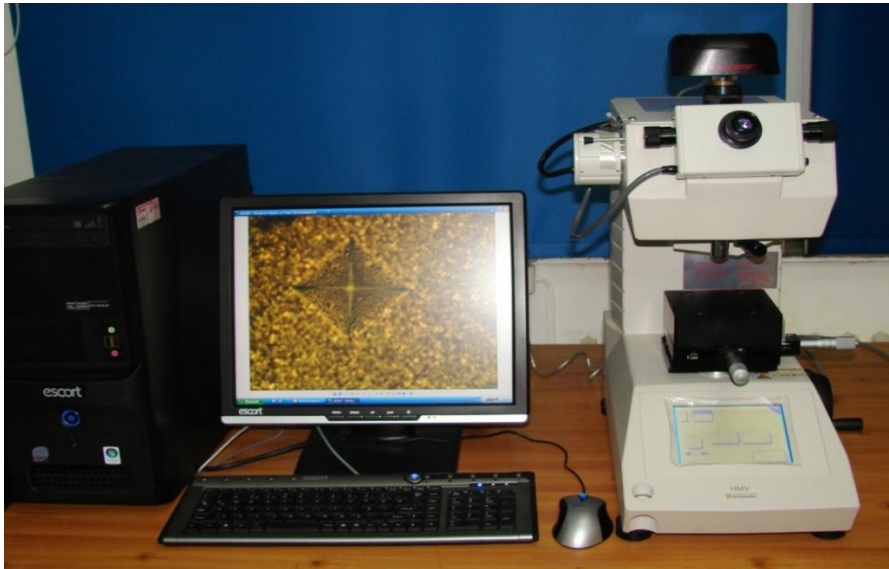
Bir malzemenin yüzeyine uygulanan yüke karşı malzemenin gösterdiği direnç “sertlik” olarak ifade edilir. Malzemeler üzerinde yapılan en genel deney, sertliğinin ölçülmesidir. Bunun başlıca sebebi, deneyin basit oluşu ve diğerlerine oranla numuneyi daha az tahrip etmesidir. Diğer avantajı ise, bir malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişkinin bulunmasıdır. Bu sebeple malzemelerin üretim kalitesinin belirlenmesinde endüstride sıkça kullanılır.

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.

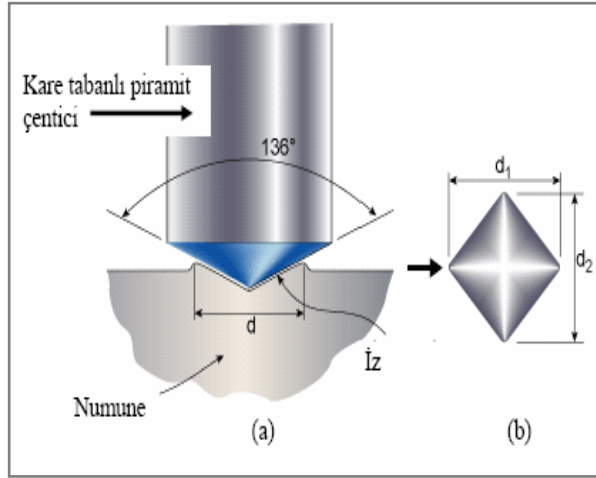
Bugün laboratuarlarda uygulanan sertlik ölçme yöntemleri şunlardır:

- ✓ Vickers Sertliği
- ✓ Brinell Sertliği
- ✓ Rockwell Sertliği
- ✓ Knoop Sertliği
- ✓ Berkovich Sertliği

Bu çalışmanın sertlik ölçümlerinde Vickers ölçüm tekniği kullanıldı. Tez kapsamında yapılan Vickers mikrosertlik analizleri bu prensipte çalışan Shimadzu marka HVM-2 model dijital mikrosertlik ölçeriyle(Resim 4.2) oda sıcaklığında yapıldı. Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç, yüzeyleri arasında 136° açı bulunan bir elmas piramittir (Şekil 4.4). Uygulanan yük 10g ile 1000g arasında değişmektedir. Uç, numuneye belli bir kuvveti 5-30 saniye kadar uygulayarak, numune üzerinde kare şeklinde iz oluşturur. İzin köşegen boyutları cihaz mikroskobundan okunarak belirlenir.



Resim 4.2. Mikrosertlik Cihazı



Şekil 4.4. Vickers çentici ve baskı izinin köşegen uzunlukları

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

$$H_v = 1854.4 \frac{F}{d^2} (4.1)$$

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

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} (4.2)$$

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.

$$E = 81.9635 H_v (4.3)$$

$$Y \approx \frac{H_v}{3} (4.4)$$

$$K_{Ic} = \sqrt{2E\alpha} (\alpha, \text{yüzey enerjisi}) (4.5)$$

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.

Meyer kanununa göre analiz

ISE davranışını anlatmada kullanılan en basit yöntemdir ve uygulanan yük çentici izinin büyüklüğü ile ilişkilidir.

$$F = Ad^{n_k} \quad (4.6)$$

n_k , 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 ki bu da bize Kick's yasasını verir. [30-32].

Orantılı numune direnci modeline göre analiz

ISE davranışı gösteren malzemelerin sertlik analizinde kullanılan bir model olan “Orantılı Numune Direnci Modeli” (PSR) LiveBradt tarafından geliştirilmiş ve ISE davranışını açıklamada memnunedici sonuçlar verdiği ifade edilmiştir [32]. Bu model Eş. 4.7’de verilmiştir.

$$F = W_{PSR} d + A_{1PSR} d^2 \quad (4.7)$$

$$\frac{F}{d} = W_{PSR} + A_{1PSR}d \quad (4.8)$$

W_{PSR} ve A_{1PSR} değerleri (F/d) - d grafiğinden hesaplanır. W_{PSR} değerindeki değişim, yüzey yarıklarının enerjisinin dağılmasıyla ilgilidir [33]. PSR modelinde yükten bağımsız sertlik değeri ise,

$$H_{PSR} = 1854.4 A_{1PSR} \quad (4.9)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada A_{1PSR} ise gerçek sertlik değerini bulmak için kullanılan bir parametredir.

Elastik/ plastik deformasyon modeli

Bull ve arkadaşlarına göre [34,35], çentici büyüklüğünün uygulanan yüke bağlılığı,

$$F = A_2(d_p + d_e)^2 \quad (4.10)$$

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

$$H_{EPD} = 1854.4 A_2 \quad (4.11)$$

ile hesaplanmaktadır.

Hays- Kendall yaklaşımına göre analiz

Hays-

Kendall tarafından çok sayıda malzeme üzerinde yapılan mikro sertlik testlerindeki gözlenen I SE davranışı için uygulanan test yükünün belirli bir limit değerinin altında sadece

elastikdeformasyon,budeğerinüstündeiseplastikdeformasyonmeydana getirdiği ortaya konulmuştur [36]. Bu durum Gane ve Bowden tarafından farklı malzemelerdeçentecininkritikbiryükdeğerinekadar numuneyegirmediği; ancak bu kritik yük değerinden sonra aniden girdiği şeklinde gözlenmiştir [37].Ayrıca,testyükününartmasınağmenkritik yük değerine ulaşmadan çentiğin büyüklüğünün artmadığı gözlenmiştir. Hays-Kendalltarafından,deneyselolarakölçülenizinbüyüklüğünün,uygulanan testyükü F_y erineetkinyük:

$$F_{etkin} = F - W_{HK} \quad (4.12)$$

ileorantılıolduğu Eş. 4.12 ile verilmiştir.

$$F - W_{HK} = A_{1HK} d^2 \quad (4.13)$$

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

$$H_{HK} = 1854.4 A_{1HK} \quad (4.14)$$

ile hesaplanmaktadır. W_{HK} değerinin pozitif çıkması, uygulanan yükün hem plastik deformasyon hem de elastik deformasyon oluşturmak için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir [38].

Indentation-induced cracking (IIC) modeline göre analiz

Bu model numunelerin *RISE* davranışını açıklamak için Li ve Bradt tarafından geliştirilmiştir [31]. Modele göre uygulanan test yükü maksimum derinlikte toplam numune direnci tarafından dengelenir. Bu modelde sertlik değeri:

$$H_v = \lambda_1 K_1 \left(\frac{F}{d^2} \right) + K_2 \left(\frac{F^{\frac{5}{3}}}{d^3} \right) \quad (4.15)$$

bağıntısıyla 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. 4.15 için $d = 7h$ alınabilir. Bu eşitlik çentisinin karşılıklı kenarları arasındaki 148° lik açı ile ilgili olup, h , oluşan izin derinliğidir. Eğer incelenen malzeme kırılğan bir malzeme ise aşağıda belirtildiği gibi eşitliğin sadece ikinci kısmı kullanılır.

$$H_v = K \left(\frac{F^{5/3}}{d^3} \right)^m \quad (4.16)$$

Bu nedenle Eş.4.15'ten türetilen Eş. 4.16 analiz edildiğinde, katkılı numuneler için en uygun sertlik sonuçları hesaplanacaktır. Bu eşitlikte K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir.

4.2.3. X-Işını toz difraksiyon analizi (XRD)

Isıl işlem görmüş cam numunelerde bulunan mevcut faz türü ve bu fazların miktarlarıyla ilgili fikir veren X- ışını toz difraksiyon analizi kristal yapıların belirlenmesinde oldukça önemli bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) dayanır.

Dalgaboyu belli x-ışınları numune üzerine düşürüldüğünde, kırınım koşulu sağlayan ışınlar kırınıma uğrar ve dedektör tarafından algılanır. Dedektöre gelen x-ışınları dedektör içindeki gazları iyonlaştırarak devreden akım geçmesine neden olur. X-ışın şiddetine bağlı olarak devreden geçen akımda değişir. Sonuç olarak x-ışını demetinin şiddeti ölçülerek 2θ ya bağlı bir grafik elde edilir. Grafikte oluşan piklerin hangi açı değerlerine karşılık geldiği bulunur. λ dalgaboyu değerleri bilindiği için, bu açı değerlerine karşılık gelen d mesafeleri bulunabilir. Böylece incelenilen maddenin yapısı analiz edilmiş olur.

Bu çalışmada Bruker marka D8Advance 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 vekristal örgüleri Bruker- EVA 10.0.1.0 versiyonu analiz programı ve bilgisayardabulunan ICDD PDF2-2002 kütüphanesi ile belirlendi.

4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak x-ışınları kullanılarak değişik analizler yapıp yüzeyin topografisi elde edilir.

Bu çalışmada kullanılan hızlı soğutulmuş cam numuneler 830°C 'de oksijen akışı altında 120 saat sinterlendikten sonra doğrudan Leo Evo-40xVP SEM marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzey görüntüleri alındı (Resim 4.3).



Resim 4.3. SEM analiz sistemi

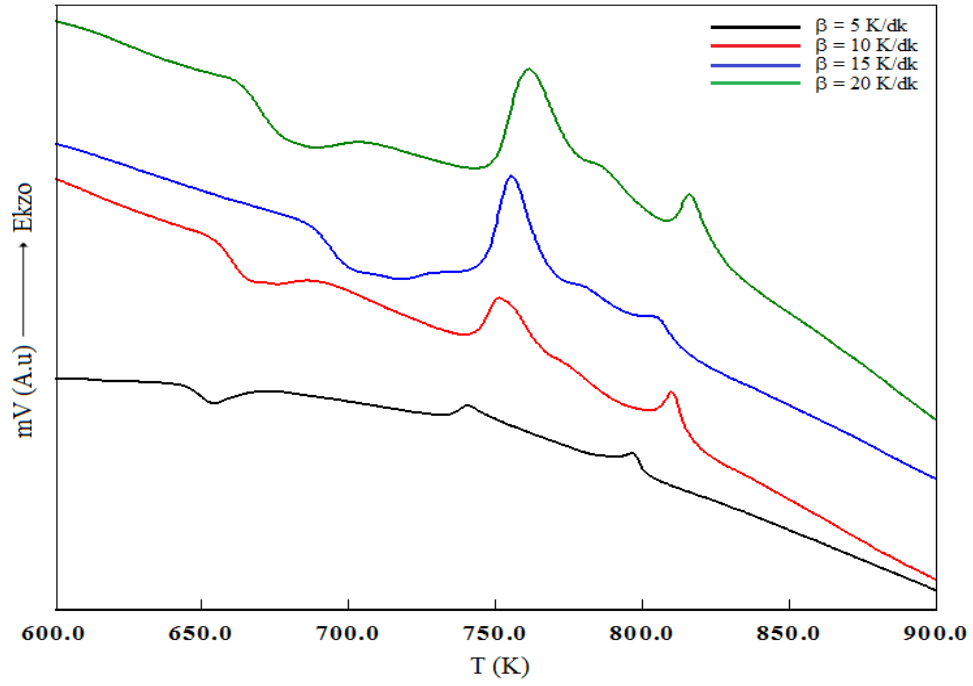
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve BULGULAR

5.1. DTA Sonuçları

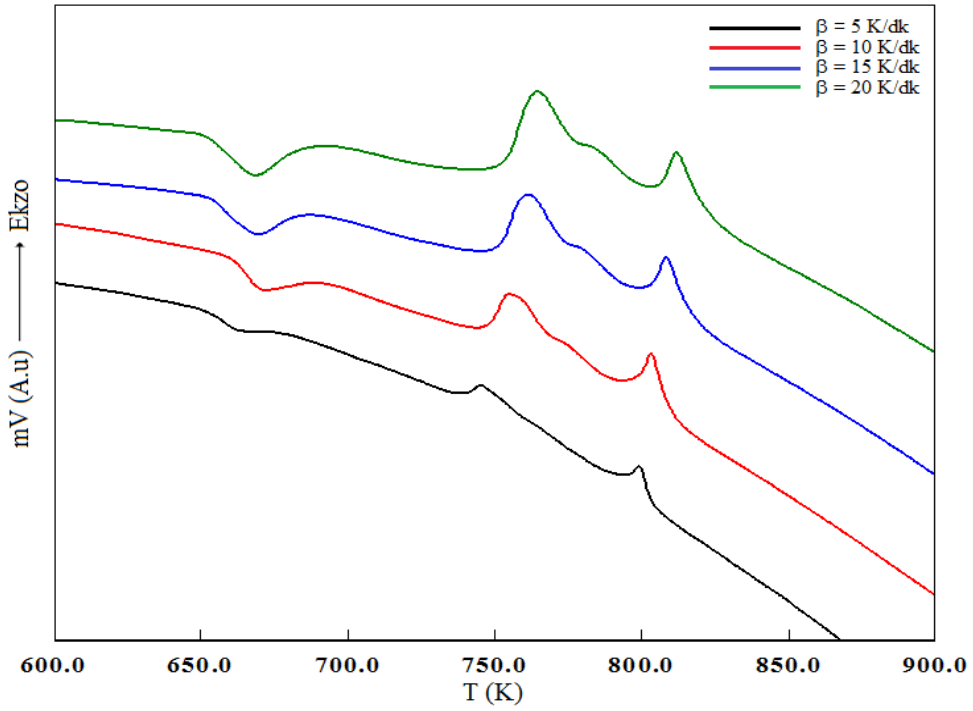
Amorf malzemelerin kristalleşme özelliklerinin incelenmesinde önemli bir role sahip olan termal analiz yöntemleri yapısal değişiklikler ve kristal fazların meydana gelmesi sırasında sistemdeki termodinamik olaylar hakkında bize bilgi verir.

DTA ölçümleri $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonu kullanılarak elde edilmiş amorf haldeki tabakalar öğütülerek 5, 10, 15, 20 K/dak ısıtma hızlarında alınmıştır. Elde edilen DTA eğrileri incelendiğinde ısıtma hızının artması ile kristalizasyon pik sıcaklıklarında artış görülmüştür. Bunun sebebi ısıtma hızının arttığında birbirine yakın piklerin ayrışmasının zorlaşıyor olmasıdır.

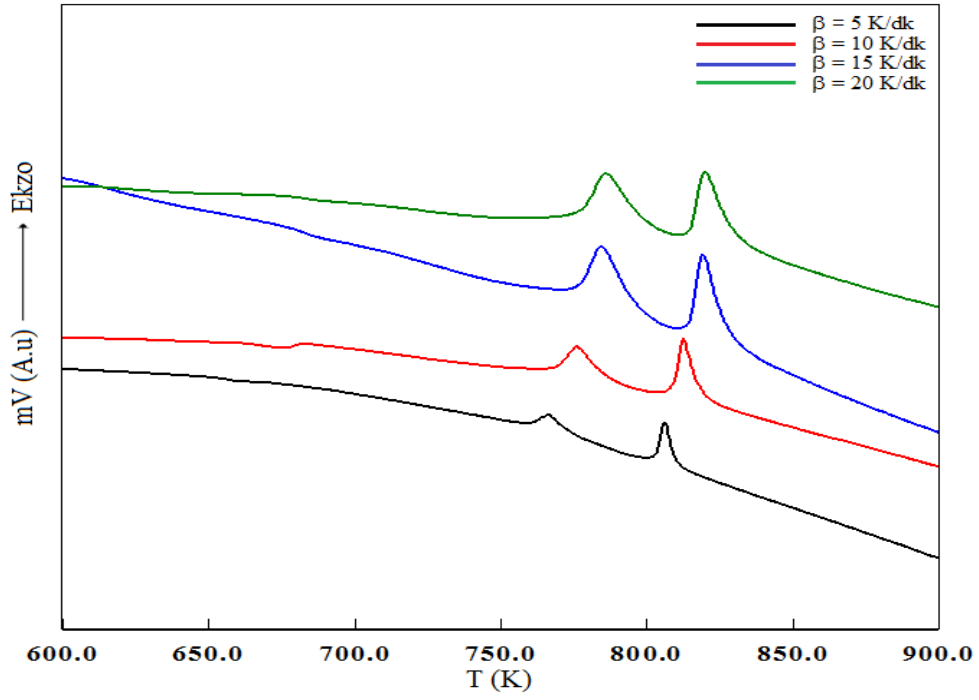
Şekil 5.1 – 5.4 aralığındaki $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x = 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) cam numunesinin 5'ten 20 K/dak'a kadar 4 farklı ısıtma hızının DTA eğrileri görülmektedir. Katkı oranına bağlı olarak sistemde meydana gelen kristalleşme pik sıcaklığının değişimini incelemek için ise Şekil 5.5'te tüm katkıların 5 K/dak ısıtma hızındaki DTA eğrileri verilmiştir.



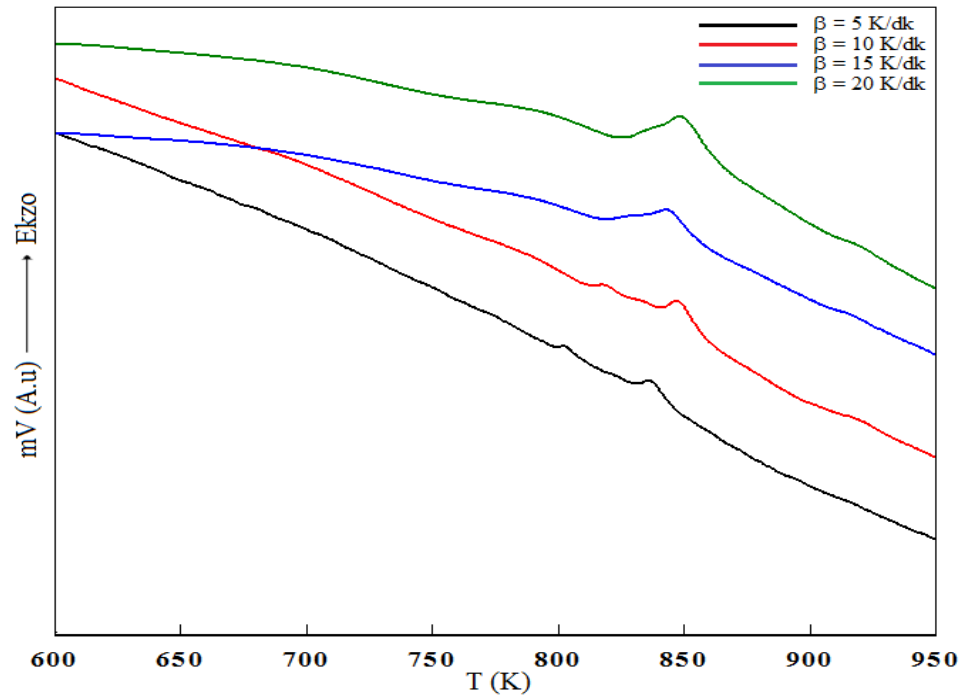
Şekil 5.1. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



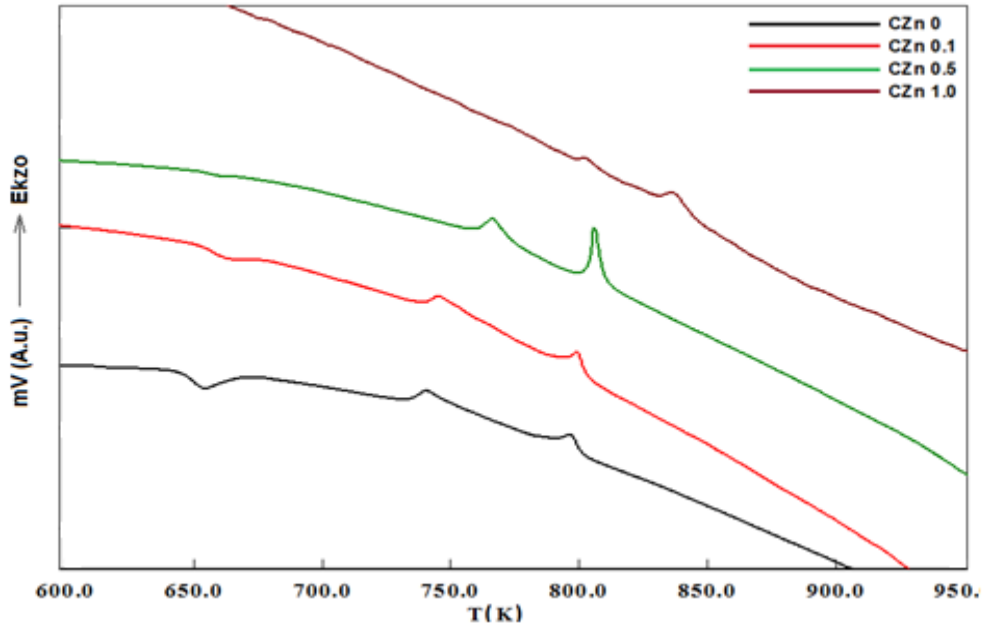
Şekil 5.2. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 5.3. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 5.4. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesinin farklı ısıtma hızlarında DTA eğrileri



Şekil 5.5. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.5$ ve 1.0) numuneleri için 5 K/dk ısıtma hızında DTA eğrileri

Şekil 5.1 – 5.5’ten faydalanılarak tüm numunelere ait camsı geçiş sıcaklıkları ve kristalleşme sıcaklıkları Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Bu değerlerden cam geçiş sıcaklığı (T_g) $732,0 \text{ K}$ ve $843,0 \text{ K}$ aralığında elde edilmiştir. İlk kristalleşme pik sıcaklığı (T_{x1}) ve CuO fazına karşılık gelen ikinci pik sıcaklığı (T_{x2}) değerleri ise sırasıyla: $741,0 \text{ K} - 848,0 \text{ K}$ ve $796,8 \text{ K} - 828,9 \text{ K}$ aralıklarında elde edilmiştir. BSCCO sisteminde bu sıcaklıklar civarında oluşan ekzotermik piklerin çekirdeklenmeden dolayı ortaya çıktığı ileri sürülmektedir [39,40].

Çizelge 5.1. Toz $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için DTA sonuçları

Numuneler	Isıtma hızı (β) K/dk	T_g (K)	T_{x1} (K)	T_{x2} (K)
CZn 0	5	732,0	741,0	796,8
	10	738,0	751,4	809,0
	15	740,0	755,7	805,0
	20	742,0	759,5	808,0
CZn 0,1	5	738,0	745,4	799,4
	10	745,0	758,2	813,0
	15	747,0	762,0	808,3
	20	749,0	765,0	812,0
CZn 0,5	5	757,0	766,0	806,0
	10	763,0	776,3	812,4
	15	768,0	785,0	819,2
	20	769,0	786,1	819,8
CZn 1,0	5	832,0	836,0	-
	10	840,0	847,1	-
	15	835,0	842,9	-
	20	843,0	848,3	-

Şekil 5.1 – 5.5’ten elde edilen DTA analiz sonuçları göz önünde bulundurularak ilk kristalleşme aktivasyon enerjileri üç farklı metot kullanılarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan numunelerin Kissinger Metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln(\beta / T_x^2)}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (5.1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır [41,42]. Burada β ; ısıtma hızı, T_x ; kristalleşme sıcaklığı, E_a ; Aktivasyon enerjisi ve R ; gaz sabitidir ($R=8,314 \text{ J/molK}$). DTA’da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre: $\ln(\beta/T_x^2)$ ’e karşılık $1000/T_x$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğer bir metot ise Takhor Metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (5.2)$$

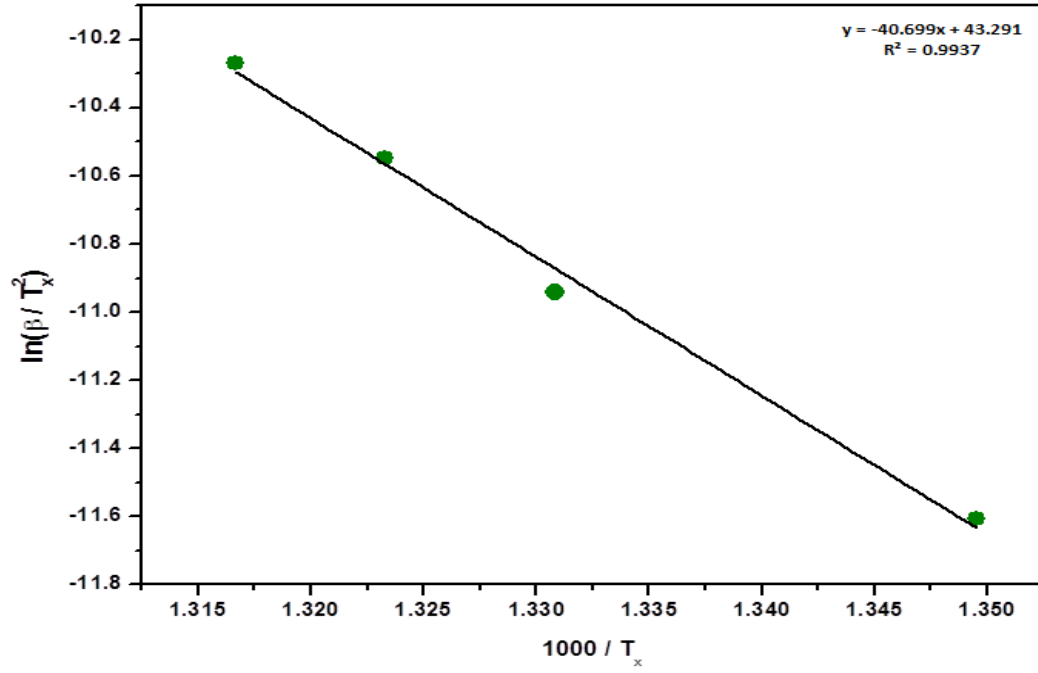
eşitliği ile verilir [43]. Buradaki ifadeler Kissinger Metoduyla aynıdır ve $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Takhor Metodu'na göre aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augiss - Bennett Metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

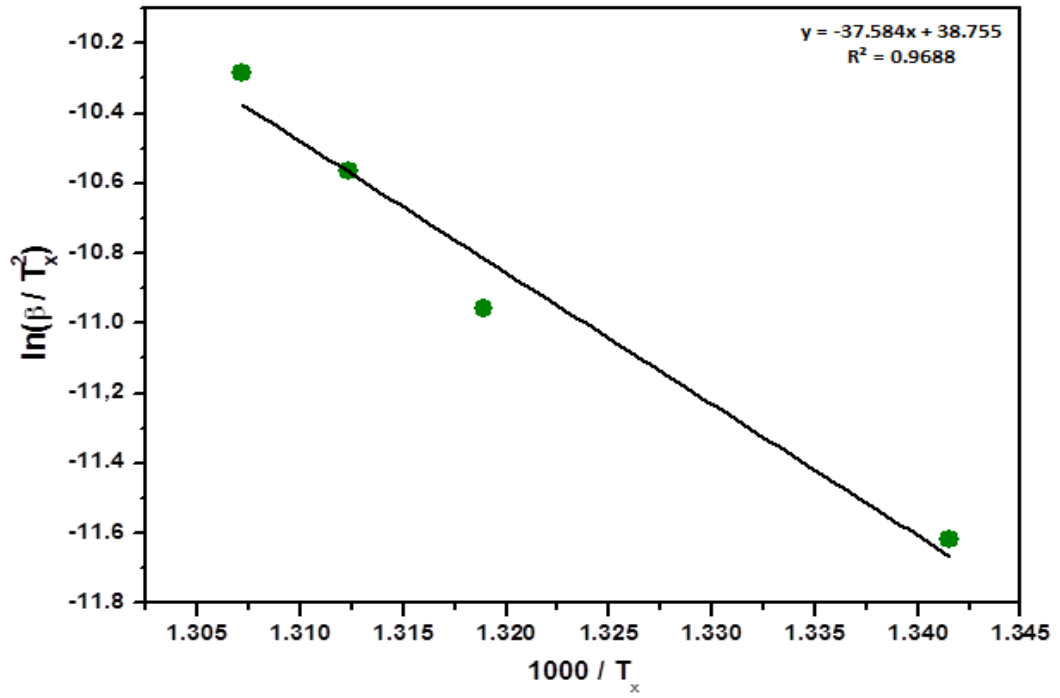
$$\frac{d \ln(\beta / (T_x - T_0))}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (5.3)$$

eşitliğiyle verilir. Burada T_0 mutlak sıcaklıktır. Diğerlerinde olduğu gibi $\ln(\beta/(T_x - T_0))$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [44].

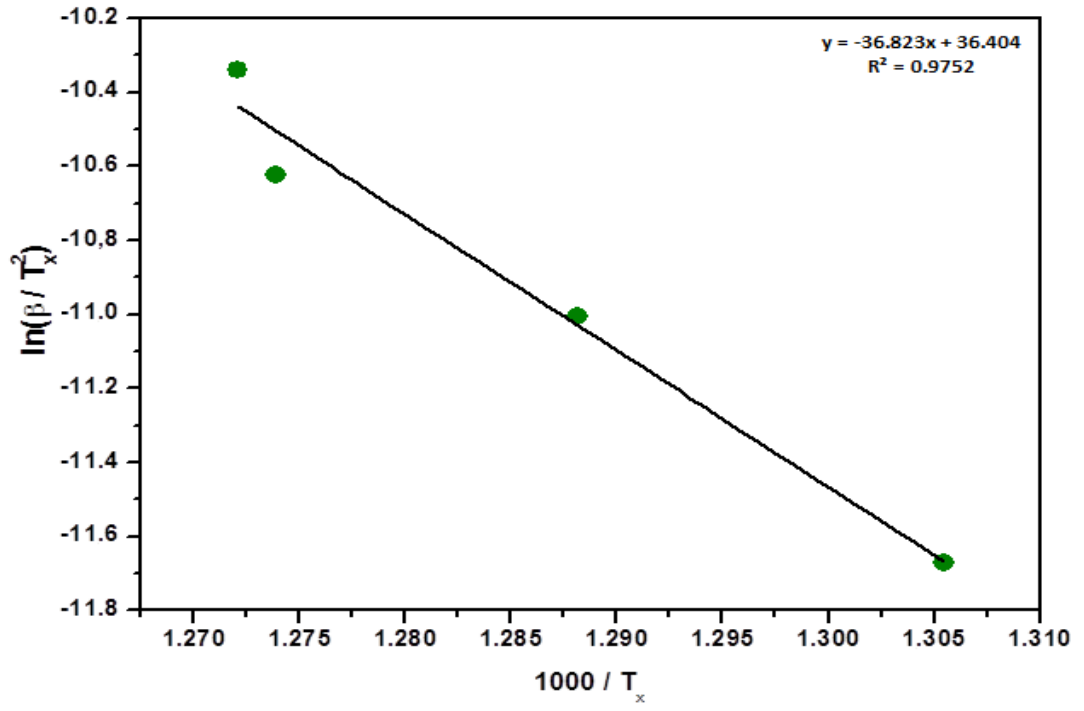
İlk olarak Kissinger metodutemel alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Tüm numunelerin $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği Şekil 5.6 – 5.9 aralığında verilmiştir. Eş. 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalarımız sonucunda $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonu için ilk kristalleşme aktivasyon enerjileri artan Zn miktarı $x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$ için sırası ile 338,297, 312,440, 306,121 ve 511,893 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjilerinin Zn miktarına bağlı olarak değişimi gösteriyor ki yapıya eklenen Zn miktarı $x=0, 0,1$ ve $0,5$ katkıları için aktivasyon enerjisini azaltmıştır. Aktivasyon enerjisindeki bu azalmanın nedeni daha kararsız numunelerin oluşması olarak düşünülmektedir. Cam seramik numunelerde aktivasyon enerjisinin azalması termodinamik olarak daha kararsız bir hale gelmesine neden olur [45,46]. $x=1,0$ katkısında ise aktivasyon enerjisi taban numunenin aktivasyon enerji değerinin de üzerine çıkmıştır.



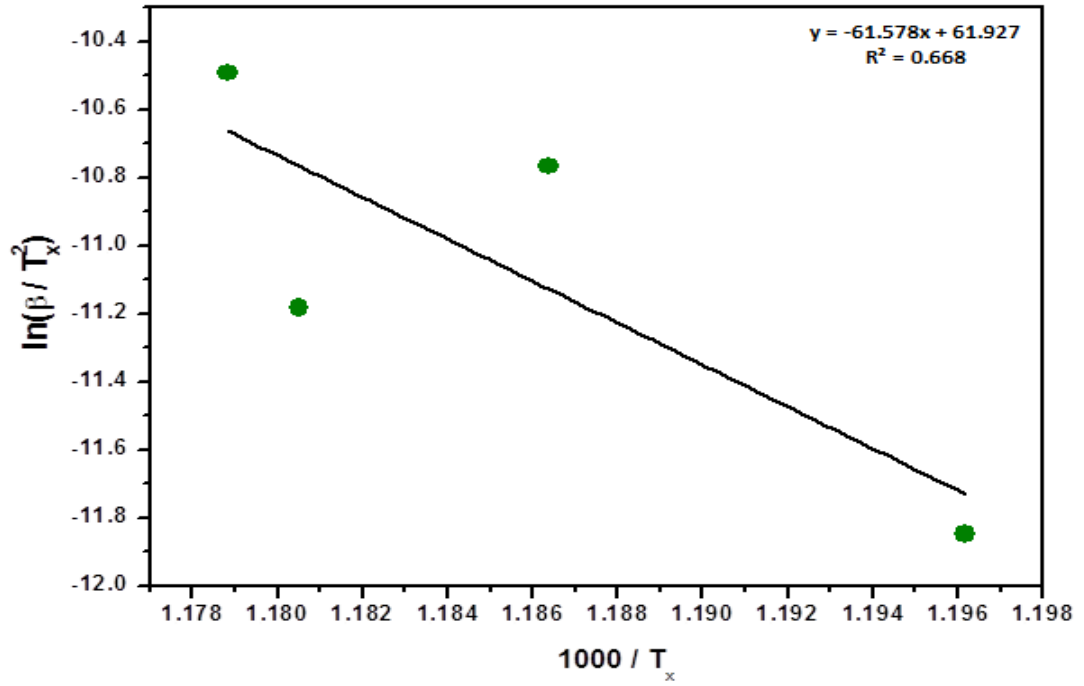
Şekil 5.6. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



Şekil 5.7. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



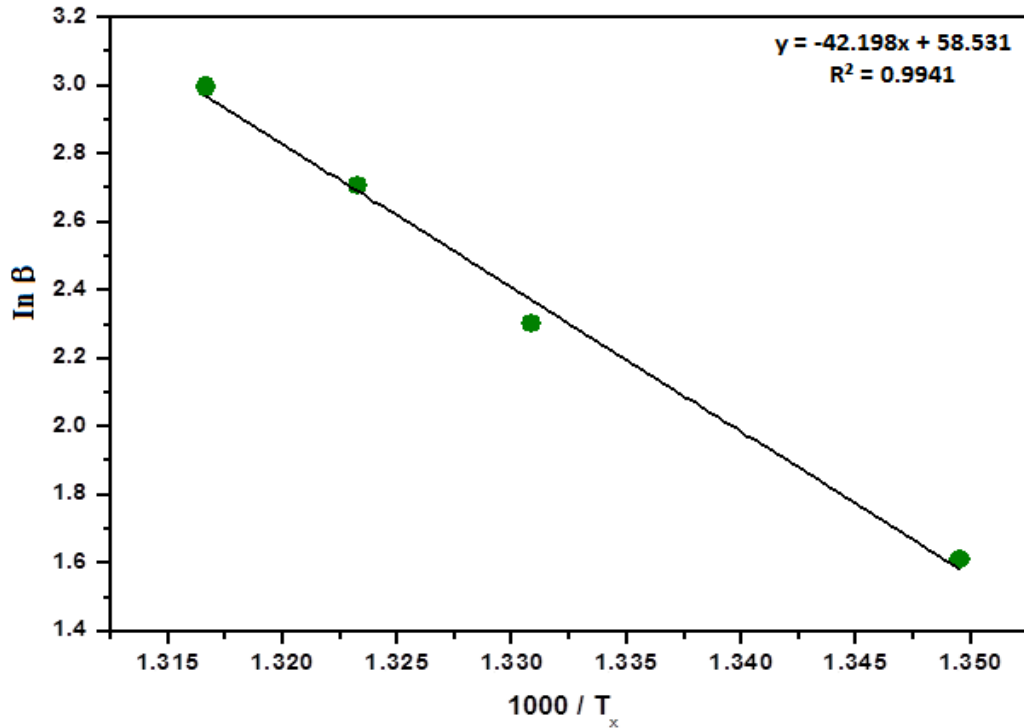
Şekil 5.8.Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği



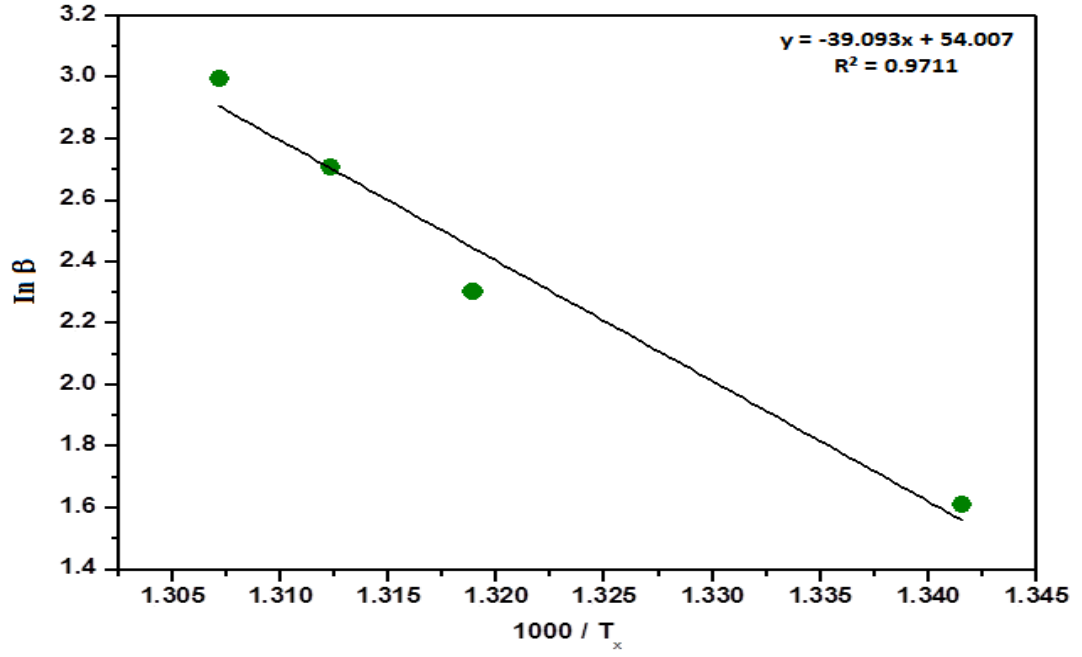
Şekil 5.9. Kissinger Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x^2)$ - $1000/T_x$ grafiği

Aynı şekilde Takhor formülü'ne (Eş. 5.2) 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 5.10 - 5.13' teki eğrilerin eğimleri ile hesaplanan ve sırası ile Zn miktarı $x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$ için aktivasyon enerji değerleri 350,768, 324,994, 319,008 ve 525,944 kJ/mol olarak bulunmuştur.

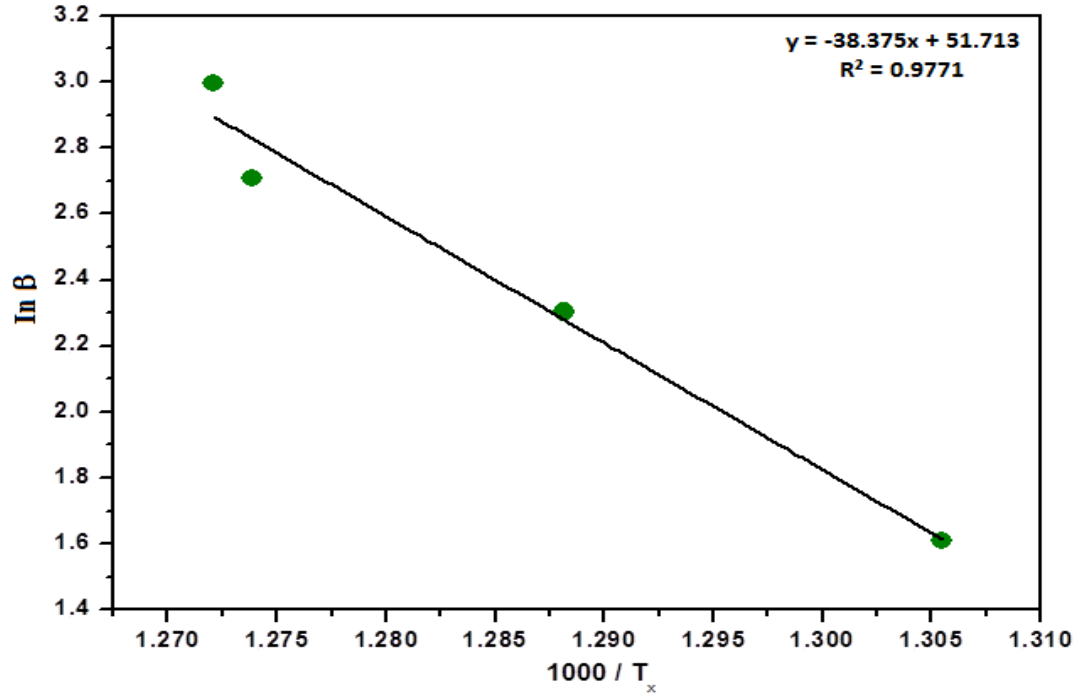
Aktivasyon enerjilerinin Zn miktarına bağlı olarak ilk üç katkıda kristalleşme için gereken enerji miktarının azaldığı, son katkıda ise oldukça arttığı görülmektedir. Kissinger metodu ile elde ettiğimiz sonuçlarla paralellik gösteren bu sonuçlar için de yine numunelerin termodinamik açıdan kararsızlığa gittiği şeklinde yorum yapılabilir.



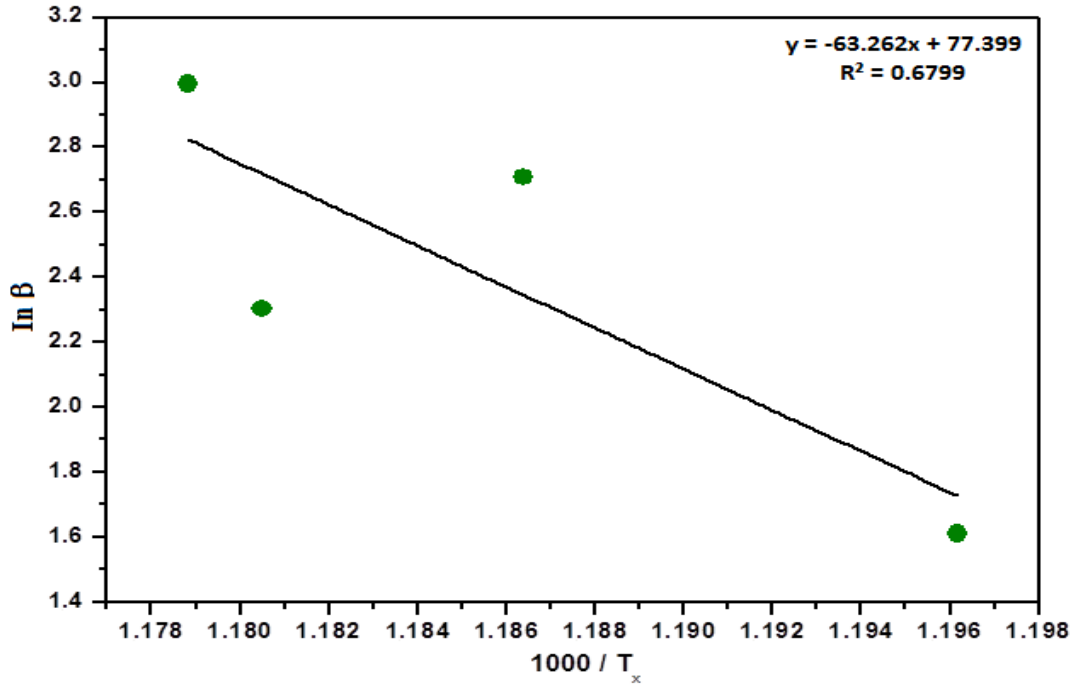
Şekil 5.10. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 5.11. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği



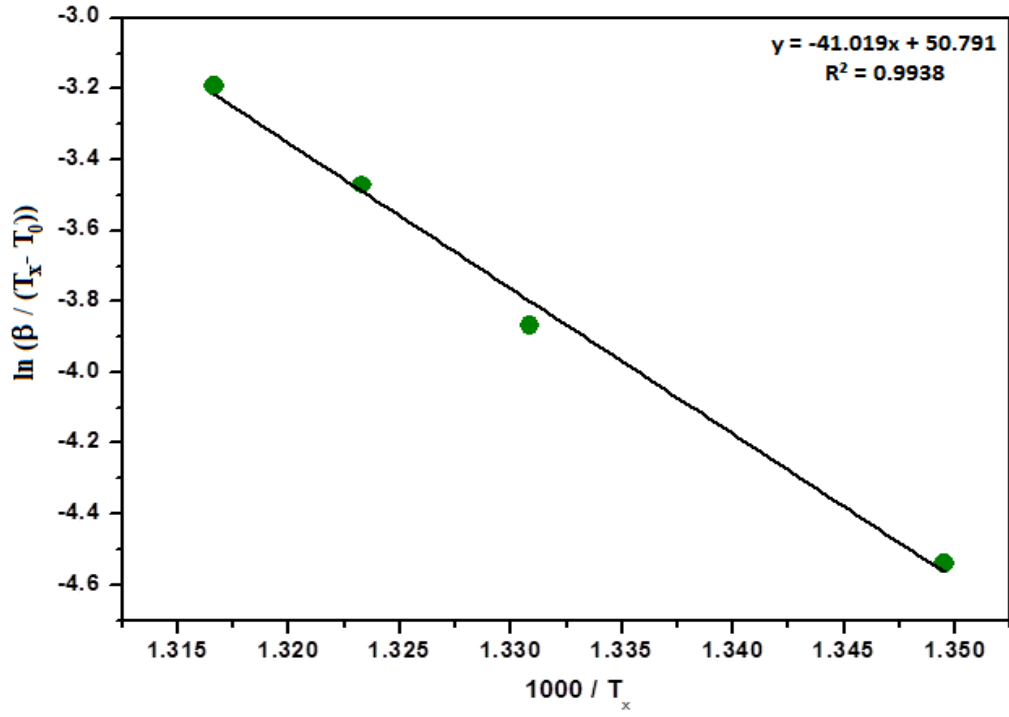
Şekil 5.12. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta - 1000/T_x$ grafiği



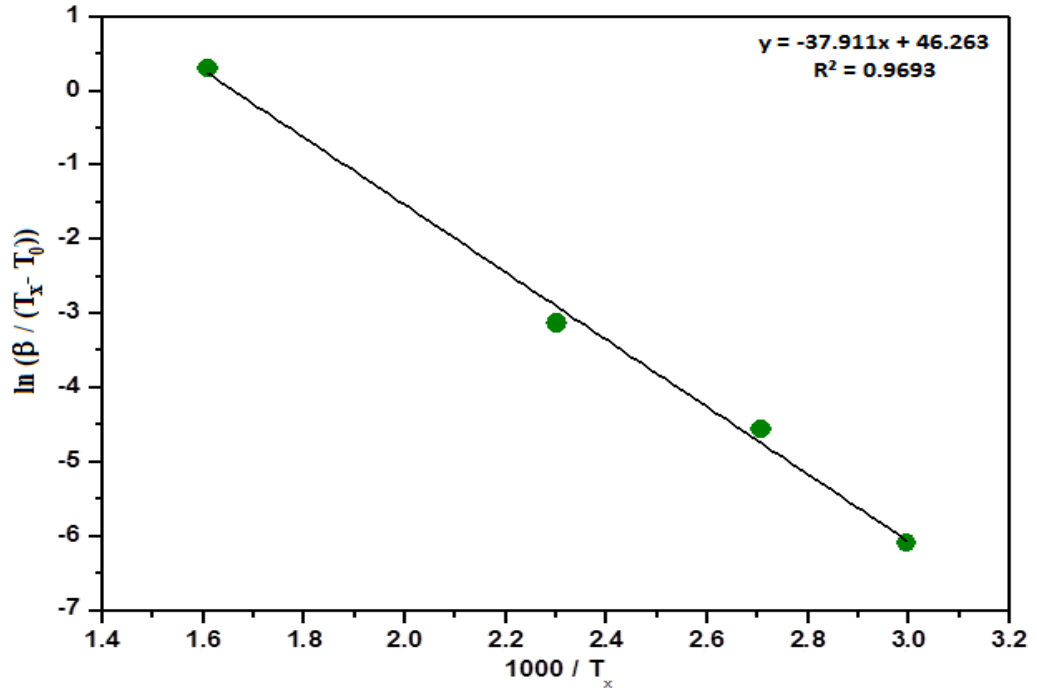
Şekil 5.13. Takhor Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln \beta$ - $1000/T_x$ grafiği

Aynı veriler ve Augiss-Bennet metodu (Eş. 5.3) kullanılarak elde edilen $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in $1000/T_x$ 'e göre grafiği Şekil 5.14 - 5.17'de verilmiştir. Augiss-Bennet metoduna göre aktivasyon enerji değerleri artan Zn miktarı $x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$ için sırasıyla 340,957, 315,184, 309,031 ve 515,551 kJ/mol olarak bulunmuştur.

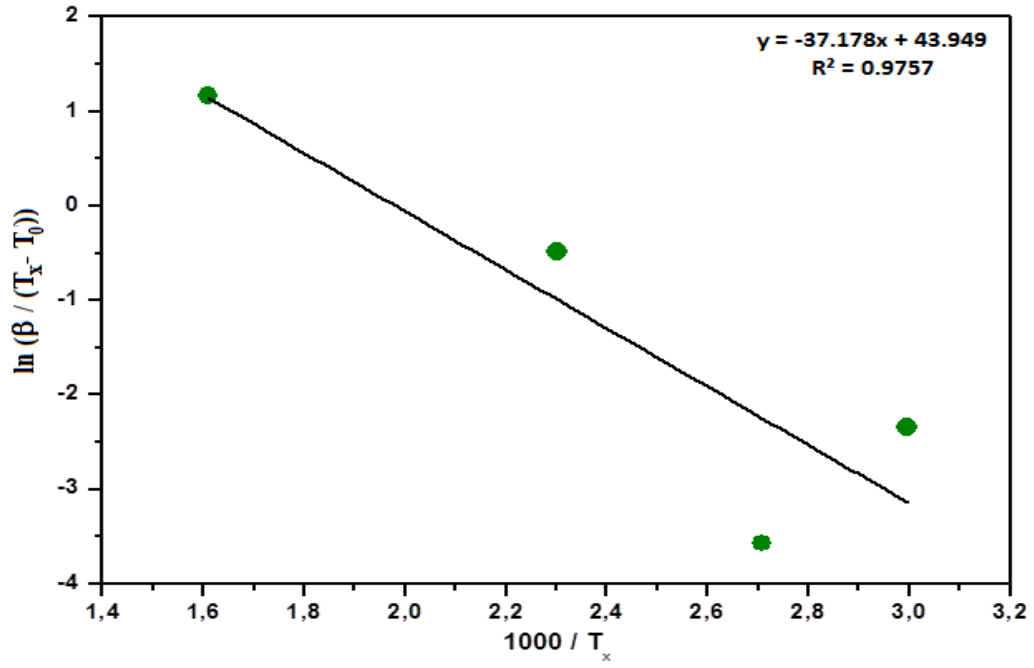
Kissinger ve Takhor yöntemleri ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerine benzer sonuçta çıkan bu değerlerde de Zn miktarına bağlı olarak kristalleşme için gereken enerji miktarının azaldığı görülmektedir.



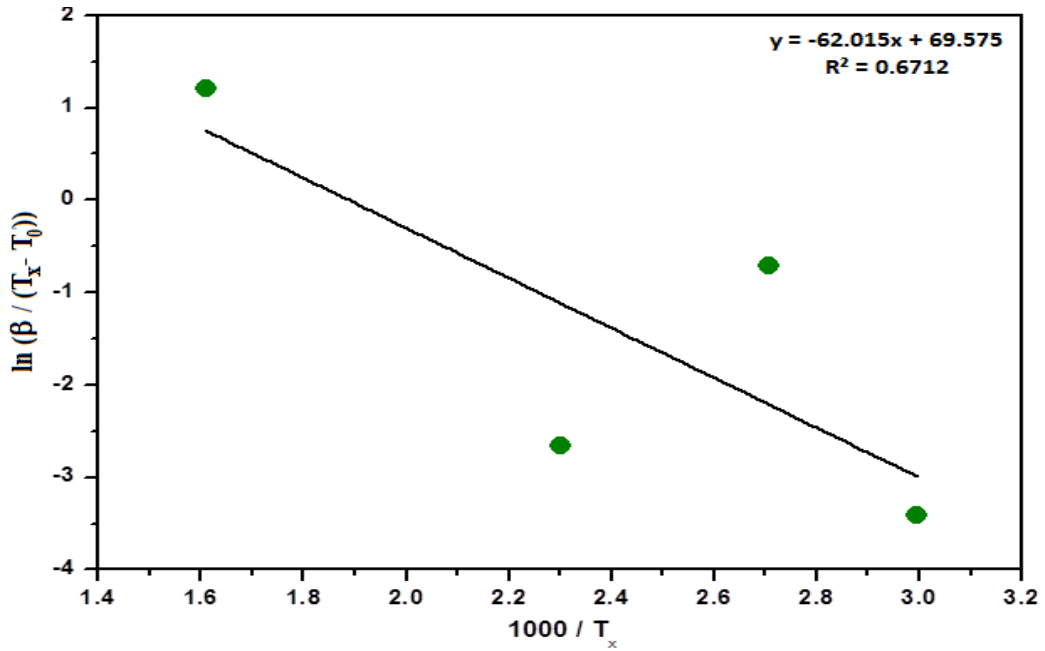
Şekil 5.14. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 5.15. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 5.16. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği



Şekil 5.17. Augiss Bennet Formülüne göre $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_{10+\delta}$ numunesi için $\ln(\beta/T_x - T_0) - 1000/T_x$ grafiği

Kisinger, Augis-Bennet, Takhor metotlarına göre DTA eğrilerinde görülen kristalleşme pikleri için aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Sonuçlar Cu-Zn yerdeğiştirmesinde Zn miktarının artmasıyla numunelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı yönündedir. Sadece x=1,0 numunesinin aktivasyon enerjisi taban malzememizden de yüksek bir değeri çıkmıştır.

Çizelge 5.2. $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ (x= 0, 0,1, 0,5 ve 1,0) numuneleri için aktivasyon enerji değeri

Numuneler	Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)		
	Kisinger	Takhor	Augiss Bennet
CZn 0	338,297	350,768	340,957
CZn 0,1	312,440	324,994	315,184
CZn 0,5	306,121	319,008	309,031
CZn 1,0	511,893	525,944	515,551

5.2. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Eş. (4.1 – 4.5) kullanılarak yüke bağlı mikro sertlik, elastik modülü, gerilme, kırılma dayanımı değerleri, tüm malzemeler için farklı yükler uygulanarak hesaplanmış ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

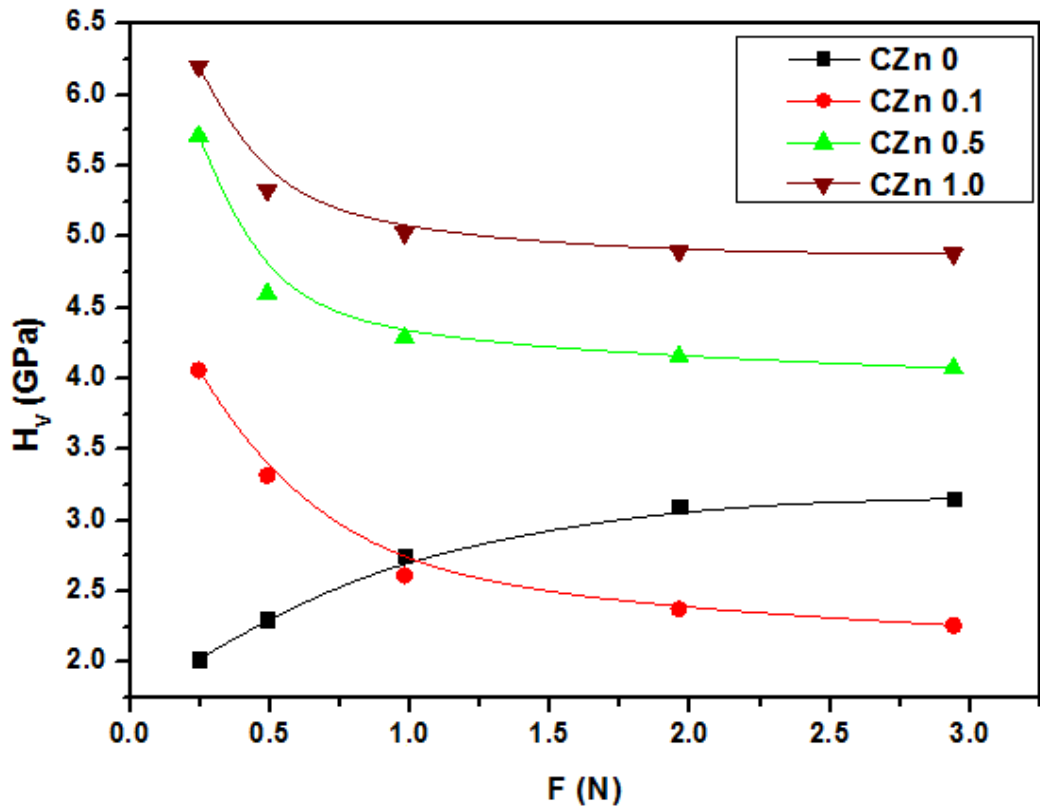
Çizelge 5.3. Tüm numuneler için hesaplanan mikrosertlik parametreleri

Numuneler	F (N)	d (μm)	H _v (GPa)	E (GPa)	Y (GPa)	K _{ic} (Pa/m ^{1/2})
CZn 0	0,245	14,99	2,022	165,72	0,67	2281,17
	0,49	19,86	2,304	188,82	0,76	2434,98
	0,98	25,68	2,756	225,87	0,91	2663,14
	1,96	34,22	3,104	254,40	1,03	2826,34
	2,94	41,58	3,153	258,46	1,05	2848,83
CZn 0,1	0,245	10,58	4,059	332,67	1,35	3232,02
	0,49	16,55	3,317	271,90	1,10	2921,98
	0,98	26,37	2,613	214,20	0,87	2593,46
	1,96	39,10	2,377	194,86	0,79	2473,59
	2,94	49,09	2,262	185,43	0,75	2413,00
CZn 0,5	0,245	8,920	5,710	468,01	1,90	3833,50
	0,49	14,06	4,597	376,74	1,53	3439,45
	0,98	20,58	4,291	351,68	1,43	3323,11
	1,96	29,58	4,154	340,47	1,38	3269,69
	2,94	36,59	4,072	333,76	1,35	3237,34
CZn 1,0	0,245	8,560	6,200	508,20	2,06	3994,72
	0,49	13,06	5,327	436,65	1,77	3702,81
	0,98	19,01	5,029	412,17	1,67	3597,56
	1,96	27,25	4,895	401,18	1,63	3549,26
	2,94	33,43	4,878	399,85	1,62	3543,35

CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numunelerinin mikrosertlik değerlerinin, katkı oranının ve uygulanan yükün artışı ile azaldığı ve daha sonra yaklaşık 2N civarında platoya (doym bölgesine) ulaştığı görülmektedir (*ISE*, Indentation Size Effect). Yani, küçük çentici yüklerde sadece yüzey tabakası etkilenir ve bu yüklerde yüzeydeki etki daha belirgindir. Fakat girme derinliği artarsa, yüzeydeki izin derinliği artar ve bir süre sonra sertlik doym bölgesine ulaşır ve böylece sertlik değerinde bir değişim olmaz [46]. Katkısız CZn 0 numunesinin mikrosertlik değerinin ise katkı oranının ve

uygulanan yükün artışı ile arttığı görülmektedir(*RISE*, Reverse Indentation Size Effect).

Şekil 5.18 *ISE* ve *RISE* davranışı gösteren numunelere uygulanan kuvvetin bir fonksiyonu olarak, Vickers mikrosertlik değerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 5.18. Numunelerin uygulanan yük ile mikrosertliklerinin değişimi

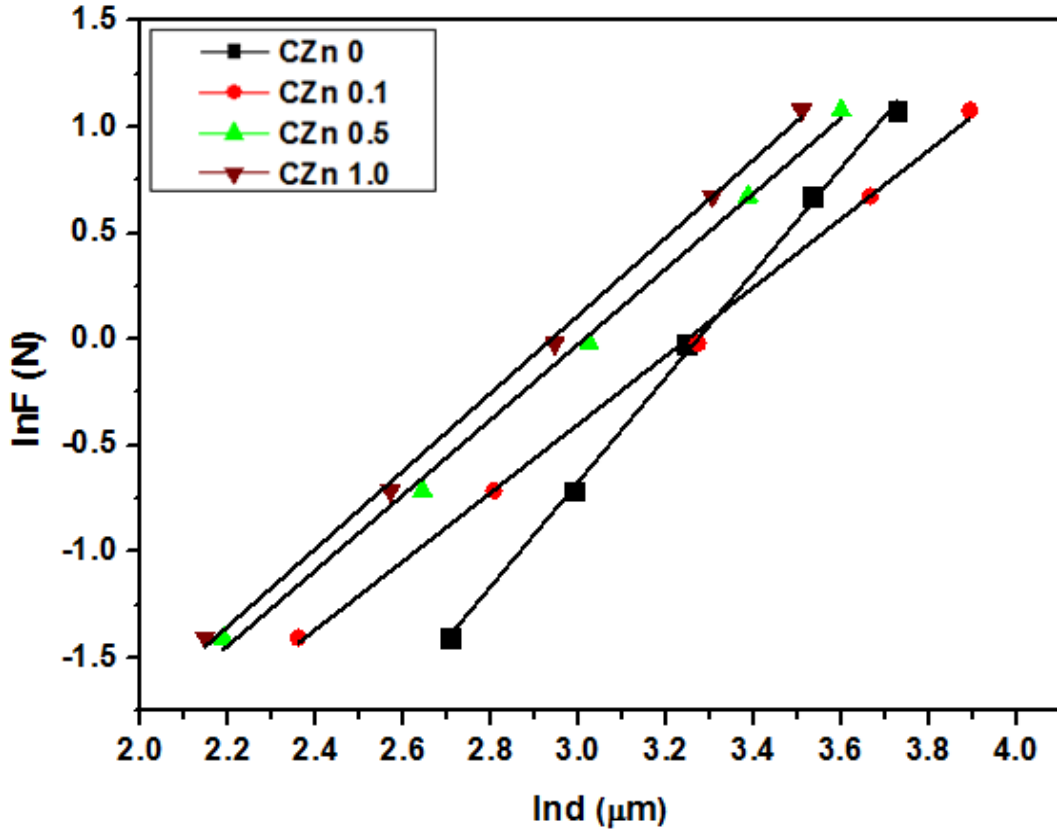
ISE davranışı gösteren numune (CZn 0) için, elastik modülü (E) değerinin, genel olarak Zn katkısının artmasıyla arttığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar da benzer sonuçlar vermiştir [48,49]. Gerilme değeri (Y) ve kırılma dayanım değerine (K_{IC}) bakacak olursak ise Zn katkısına bağlı olarak belirgin derecede artış olduğunu görmekteyiz.

Literatürde *ISE* ve *RISE* davranışının açıklanmasına ilişkin farklı modeller sunulmuştur. Bu bölümde, Meyer Kanunu, Orantılı Numune Direnci (*PSR*) Modeli,

Elastik/Plastik Deformasyon (EPD) Modeli, Hays-Kendall (HK) Yaklaşımı ve Induced Indentation Cracking (IIC) Modeli kullanılarak sertliğe ilişkin karşılaştırmalar yapılacaktır.

Meyer Kanununa göre analiz

Şekil 5.19’ de $\ln F$ - $\ln d$ grafiğinin eğiminden (Eş. 4.6) bulunan n_k değerleri CZn 0 numunesi için 2’den büyük çıkarken, CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numuneleri için ise 2’den küçük çıkmıştır.



Şekil 5.19. Numunelerin Meyer Kanunu'na göre $\ln F$ - $\ln d$ grafiği

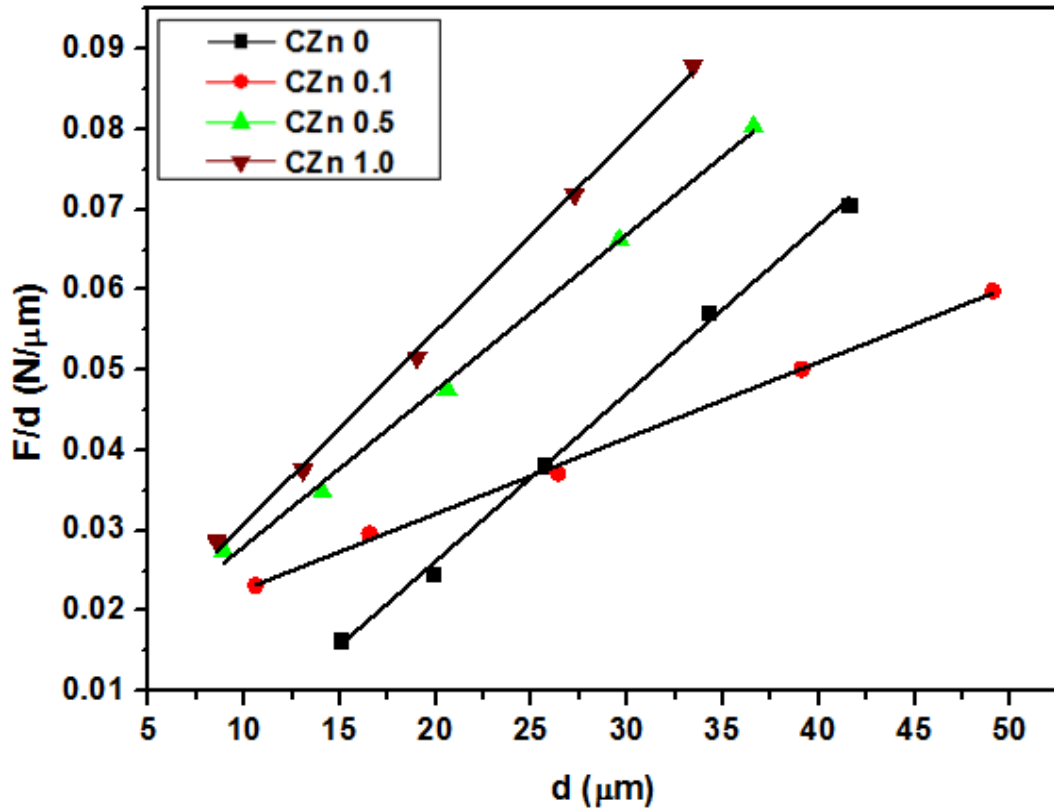
İncelenen numuneler için Meyer üssü değerinin 2’den küçük çıkması, yüke bağlı yer değiştirme karakterinin *ISE* davranışı şeklinde olduğunu, 2’den büyük çıkması ise sertliğin uygulanan yükle arttığını yani numunenin *RISE* davranışı gösterdiğini doğrulamaktadır [50-52]. Bu veriler Çizelge 5.4’te özetlenmiştir.

Çizelge 5.4. Meyer Kanunu'na göre deneysel verilerin en uygun sonuçları

Numuneler	Eğim n_k	$\ln A_{1k}(\text{GPa})$	$H_v (\text{GPa})$
CZn 0	2,46	-8,06	3,104 – 3,153
CZn 0,1	1,61	-5,23	2,262 – 2,377
CZn 0,5	1,77	-5,34	4,072 – 4,154
CZn 1,0	1,83	-5,37	4,878 – 4,895

Eş. 4.7 yardımı ile *PSR* modeline göre numunelerin W_{psr} , A_{1psr} ve H_{psr} değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.5 te verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi, W_{psr} değeri *ISE* davranışı gösteren CZn 0.1, CZn 0.5 ve CZn 1.0 numuneleri için pozitifdir. Bu durum *ISE* davranışı gösteren numunelerde plastik deformasyonun yanı sıra elastik deformasyonun da olduğunu doğrular. Yani uç batırılıp kaldırıldıktan sonra malzemenin yüzeyinde bir gevşeme meydana gelir. Bu malzemelerde *ISE* davranışının görülme sebebi de budur. *RISE* davranışı gösteren CZn 0 numunesi için ise W_{PSR} negatiftir. Bu da *RISE* davranışı gösteren bu numunede elastik deformasyonun olmadığını gösterir.

Çizelge 5.5'ten görüldüğü üzere *PSR* modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerleri (Eş. 4.9) numunelerin platoya geçiş değerlerinden oldukça uzaktır [53,54]. Bu sebeple *PSR* modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.



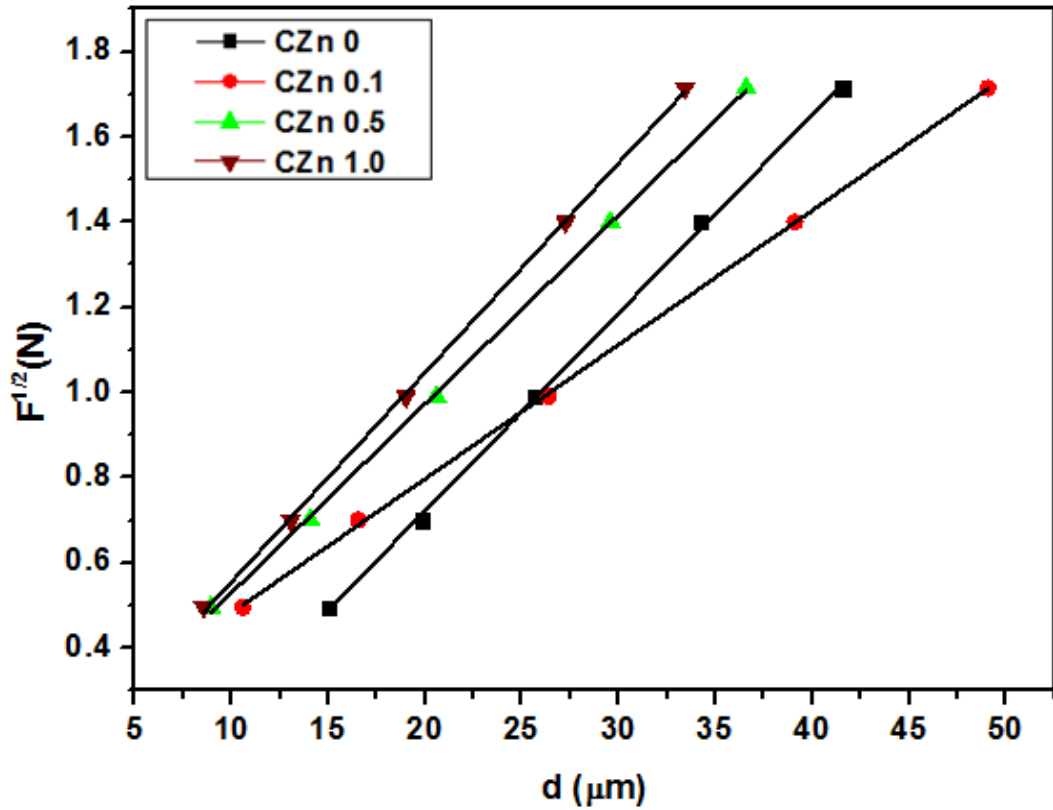
Şekil 5.20. Numunelerin PSR Modeline göre F/d - d grafiği

Çizelge 5.5. PSR Modeline göre deneysel verilerin en uygun sonuçları

Numuneler	W_{psr} (N/μm)	A_{1psr} (N/μm ²)	H_{psr} (GPa)	H_v (GPa)
CZn 0	-0,016	0,002	3,894	3,104 – 3,153
CZn 0,1	0,013	0,001	1,669	2,262 – 2,377
CZn 0,5	0,009	0,002	3,523	4,072 – 4,154
CZn 1,0	0,007	0,002	4,451	4,878 – 4,895

Elastik/ plastik deformasyon modeli

Bu model uygulandığında, Çizelge 5.6' dan da görüldüğü gibi CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numuneleri için $F^{1/2} - d$ grafiğinin eğiminden bulunan d_e değeri pozitif çıkmıştır. Yani uygulanan bu yüklerde plastik deformasyonun yanı sıra elastik deformasyon da gözlenmiştir. Katkısız numunenin d_e değerinin negatif çıkması ise bu numunede elastik deformasyon olmadığının bir göstergesidir.



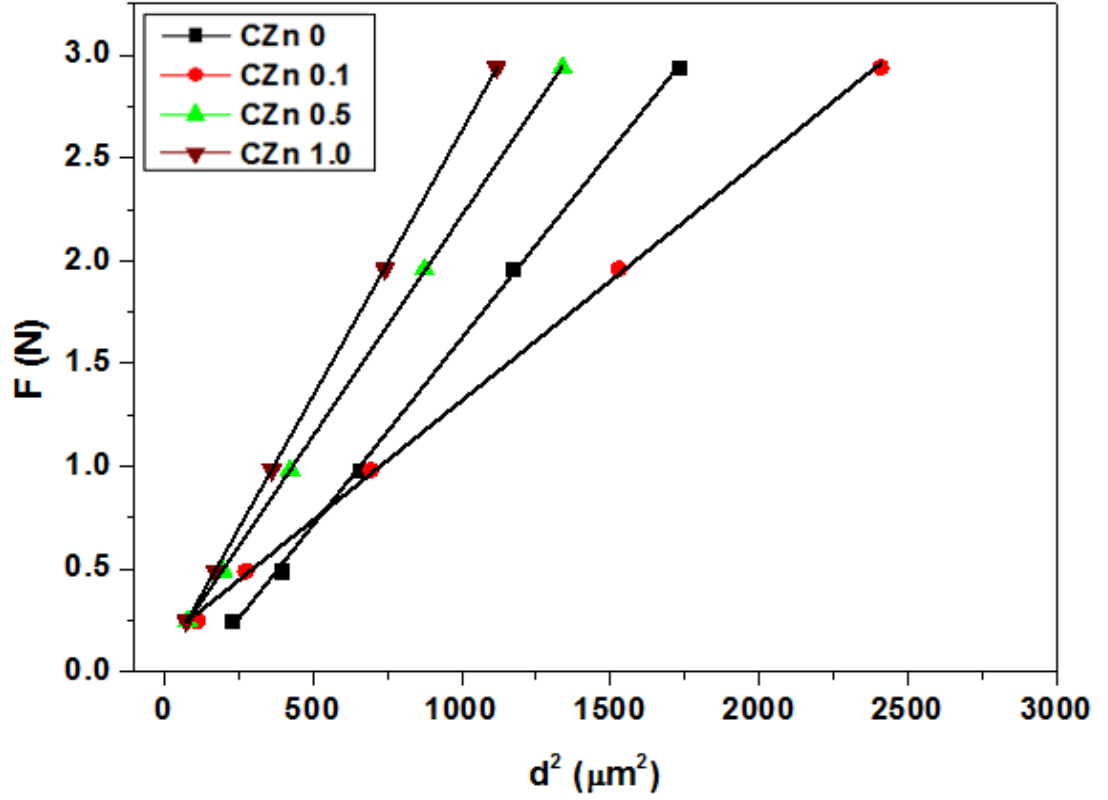
Şekil 5.21. Numunelerin EPD Modeline göre $F^{1/2} - d$ grafiği

Çizelge 5.6. EPD Modeli'ne göre deneysel verilerin en uygun sonuçları

Numuneler	H_{EPD} (GPa)	d_e (μm)	H_v (GPa)
CZn 0	3,923	-0,20	3,104 – 3,153
CZn 0,1	1,782	0,16	2,262 – 2,377
CZn 0,5	3,590	0,08	4,072 – 4,154
CZn 1,0	4,452	0,06	4,878 – 4,895

Hays- Kendall yaklaşımına göre analiz

Şekil 5.22'deki grafikten elde edilen eğim bize A_{IHK} değerini verecektir. Çizelge 5.7'de yükten bağımsız sertlik değeri, W_{HK} ve A_{IHK} değerleri verilmiştir. Ayrıca A_{IHK} değerleri her bir numune için Eş.4.14' te yerine konularak Hays-Kendall için yükten bağımsız sertlik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.22. Numunelerin Hays-Kendall Kanununa göre $F-d^2$ grafiği

Çizelge 5.7. HK Modeli' ne göre deneysel verilerin en uygun sonuçları

Numuneler	A_{1HK} (GPa)	W_{HK} (N)	H_{HK} (GPa)	H_v (GPa)
CZn 0	0,0018	-0,196	3,337	3,104 – 3,153
CZn 0,1	0,0012	0,153	2,225	2,262 – 2,377
CZn 0,5	0,0021	0,071	3,894	4,072 – 4,154
CZn1,0	0,0026	0,050	4,821	4,878 – 4,895

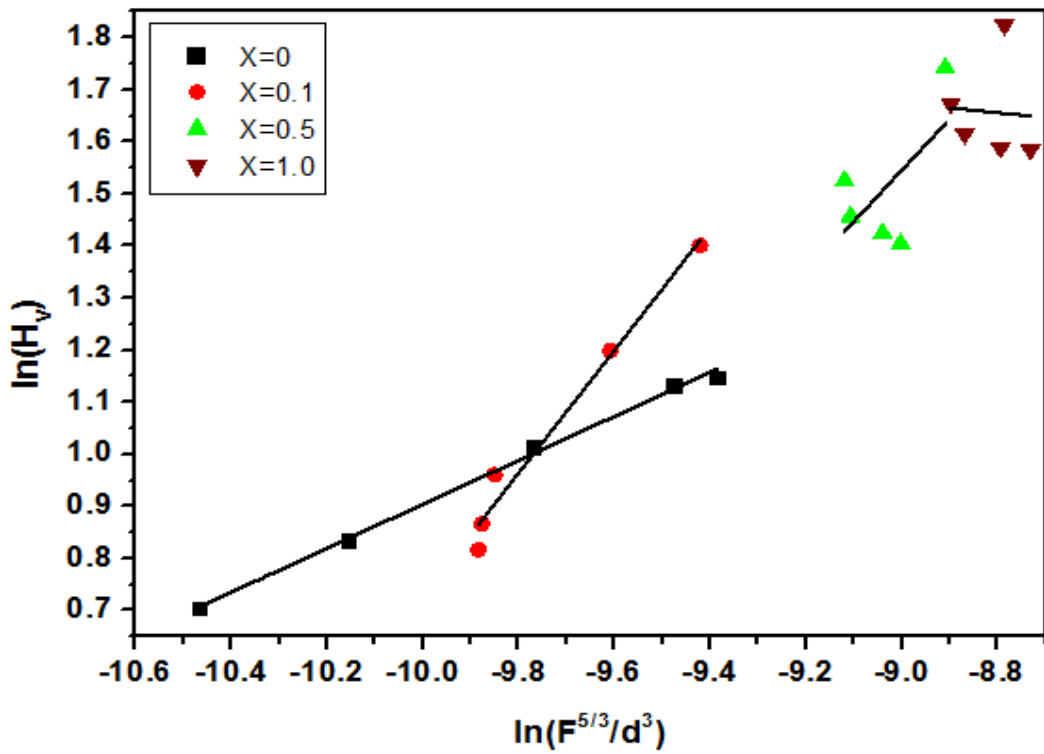
W_{HK} değerinin negatif çıkması, uygulanan yükün plastik deformasyon oluşturmak için yeterli fakat elastik deformasyon için yetersiz olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuca göre sadece CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numunelerinde elastik deformasyon gözlenmiştir. Diğer numunede ise elastik deformasyon gözlenmemiştir.

ISE davranışı gözlenen numuneler için, diğer modellerle kıyaslandığında, HK modeli ile bulunan sertlik değeri, plato bölgesindeki sertlik değerine daha yakındır. Literatürde farklı malzemeler üzerinde yapılan çalışmalarda, yükten bağımsız sertlik

değerinin plato bölgesine yakın olması gerektiği vurgulanmaktadır [50][55][56]. Bu nedenle Hays-Kendall modeli bu çalışmada kullanılan *ISE* davranışı gösteren CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numunelerinin mikro sertlik analizinin yapılmasında ve mekanik özelliklerinin tespitinde kullanılabilecek en uygun modeldir.

Indentation-induced cracking (IIC) modeline göre analiz

Eş. 4.16'daki K ve m sabitleri $\ln(H_v) - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilir (Şekil 5.23). m üssü *ISE* davranışını açıklamada kullanılır. $m > 0,6$ iken malzeme normal *ISE* davranışı gösterirken, $m < 0,6$ olduğunda ise *RISE* davranışı gösterir [57,58].



Şekil 5.23. Numunelerin Indentation-induced cracking modeline göre $\ln(H_v) - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiği

Bu model *RISE* davranışı gösteren katkısız CZn 0 numunesi için tek ve en iyi modeldir.

Çizelge 5.8. IIC Modeli' ne 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)
CZn 0	0,42	0,016	2,590	3,104 – 3,153
CZn0,1	1,17	26,83	3,133	2,262 – 2,377
CZn0,5	0,98	3,280	4,696	4,072 – 4,154
CZn1,0	0,84	0,910	5,542	4,878 – 4,895

Çizelge 5.8'den de görüldüğü gibi m üssü değerleri CZn 0 için 0,42 iken CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0 numuneleri için sırasıyla 1,17, 0,98 ve 0,84 olarak bulunmuştur. Bu da Zn katkılı numunelerin *ISE*, katkısız numunenin ise *RISE* davranış gösterdiği anlamına gelmektedir. Elde edilen sonuçlar diğer modellerle de uyumludur.

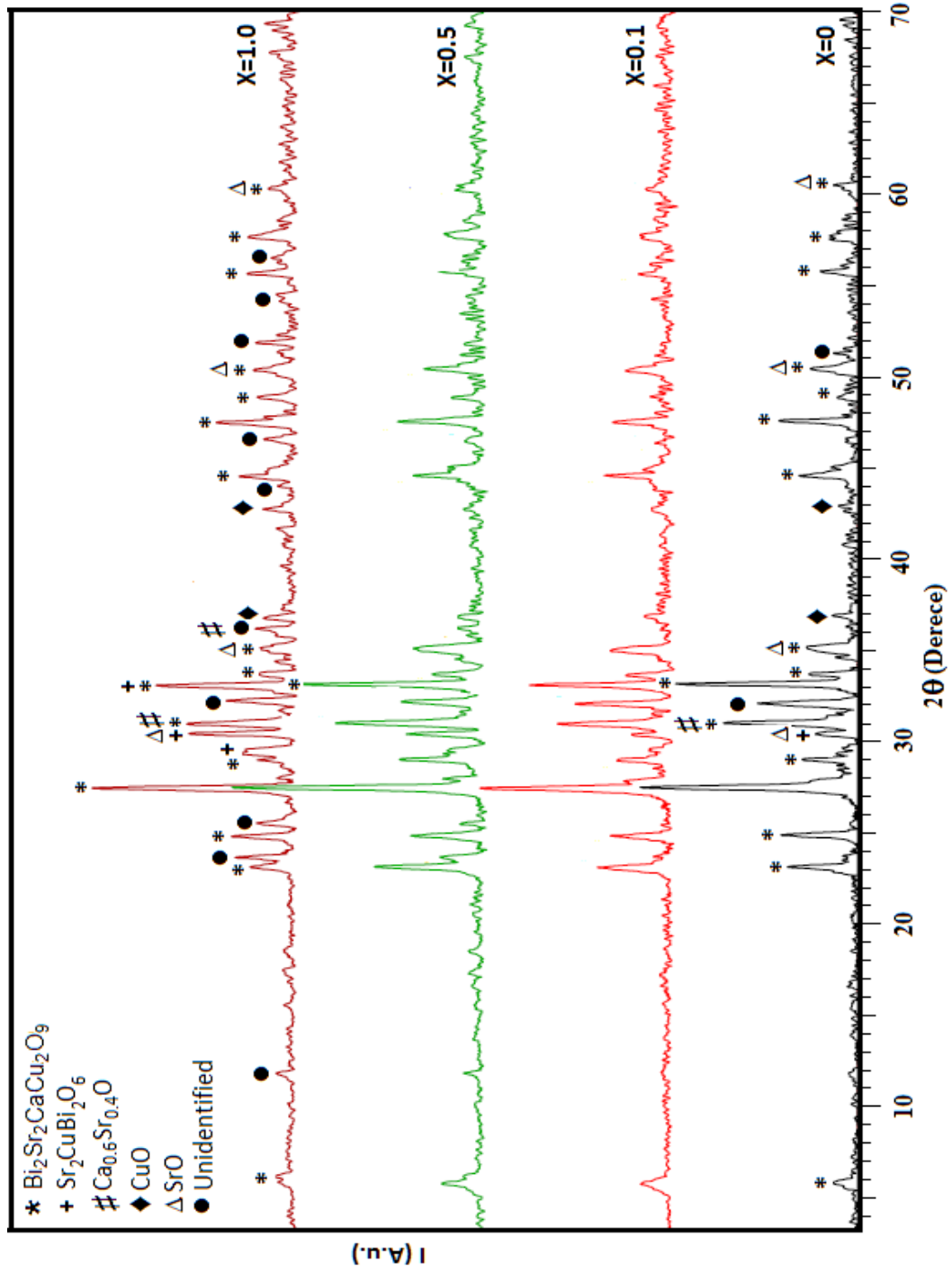
5.3. XRD Sonuçları

Cam seramik metodu kullanılarak hazırlanmış ve 830°C’de 120 saat oksijen akışı altında ısıtıl işlem görmüş CZn0, CZn0,1, CZn0,5 ve CZn1,0 numunelerinin XRD deseni Şekil 5.24’de verilmiştir. Katkısız numune(CZn 0) incelendiğinde, yapı içerisinde Bi-2212 (041-0932-ICDD) temel faz olmak üzere ayrıca SrO (074-1227 ICDD) safsızlık fazının da olduğu belirlenmiştir. Zn katkısının artması ile polikristal yapı içerisinde temel fazın ve safsızlık fazının yanı sıra yeni piklerin artarak oluştuğu görülmektedir. Bu pikler incelendiğinde, piklerin bir kısmının ana yapıdan ayrılan Bi-2201 (046-0040ICDD) , CuO (078-0428-ICDD) ve CaSrO (048-1471 ICDD) fazları, diğerlerinin ise tanımlanamayan yeni safsızlık fazları olduğu tahmin edilmektedir.

Bütün örneklerin ortorombik kristal yapısına sahip olduğu bulunmuş ve bu bilgi ışığında hesaplanan örgü parametreleri Çizelge 5.9’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi örneklerin a parametreleri katkı ile artarken b ve c parametreleri düşük katkılar için önce artmış daha sonra azalmıştır. Katkısız numunede a parametresi 5,40 Å’dan 5,48 Å’ya artmış, c parametresi ise 30,78 Å değerinden 30,83 Å değerine artmış ancak daha sonra 30,57 Å değerine azalmıştır. Bu değerlere paralel olarak örgü hacmi de 897,55 Å³’den önce 902,34 Å³ değerine ulaşmış, en yüksek katkılı CZn1,0 numunesinde ise 887,88 Å³ değerine kadar inmiştir.

Çizelge 5.9. Cu_{0,2}Bi_{1,8}Sr₂Ca₂Cu_{3-x}Zn_xO_{10+δ}(x=0, 0,1, 0,5 ve 1,0) numuneleri için a, b ve c örgü parametreleri ve örgü hacmi

Numuneler	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
CZn 0	5,40	5,40	30,78	897,55
CZn 0,1	5,41	5,40	30,79	899,50
CZn 0,5	5,41	5,41	30,82	902,34
CZn 1,0	5,48	5,30	30,57	887,88

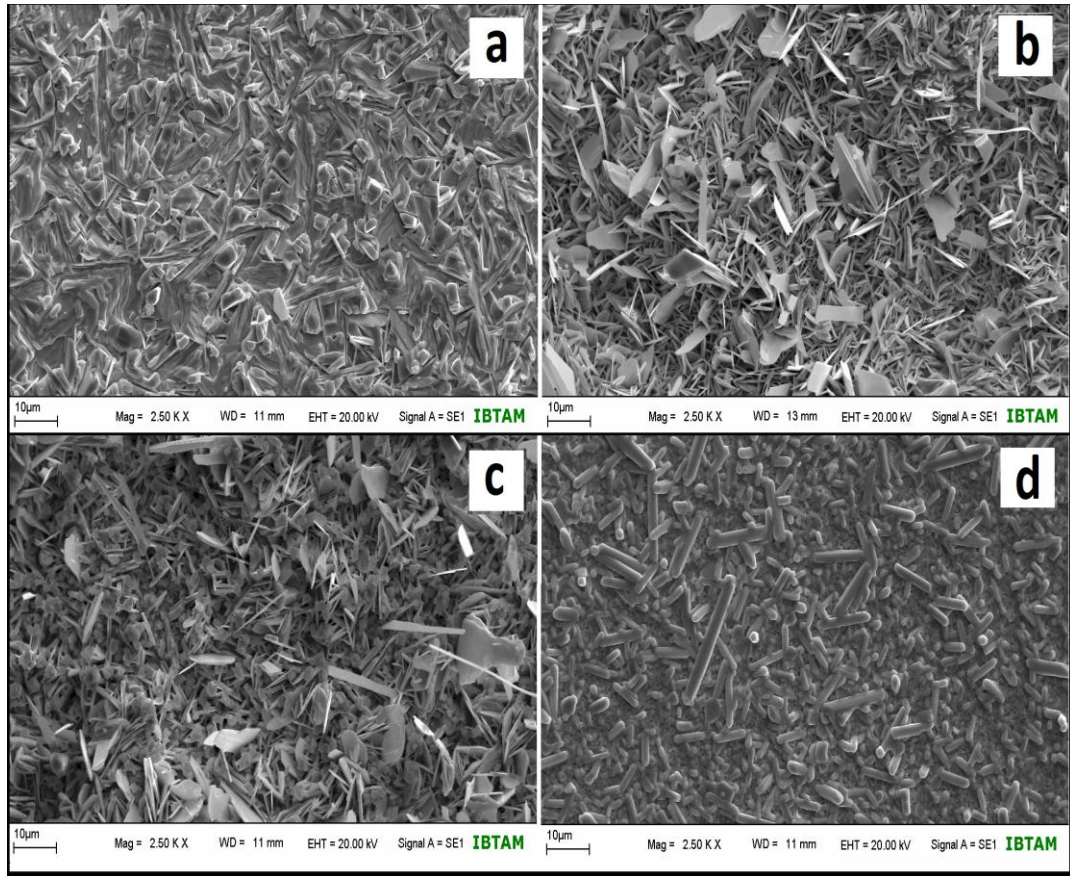


Şekil 5.24. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.5$ ve 1.0) numuneleri için XRD desenleri

5.4. SEM Analiz Sonuçları

Numunelerin yüzey yapılarının analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Resim 5.1'den de görüldüğü gibi katkının artmasıyla tanecikler büyümüş ve tanecikler arasındaki poroziteler azalmıştır. Numunedeki kristalleşme katkı oranına bağlı olarak artma göstermiştir. Bunun sonucu olarak da plaka ve iğne şeklinde yapılar oluşmuştur. CZn 1,0 numunesinde ise iğnemsı yapılar tamamen kaybolmuştur.

Numune kısmen kristalleşmiş ve amorf matriks azalmaya başlamıştır. Numunede siyah boşlukların artmış olması tanecikler arası bağlantıların zayıflamasının belirtisidir.



Resim 5.1. $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) numuneleri için SEM görüntüleri a) $x=0$, b) $x=0,1$, c) $x=0,5$, d) $x=1,0$

6. SONUÇ

$\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x= 0, 0,1, 0,5$ ve $1,0$) sisteminde katkı oranının termal, mikrosertlik ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

Şekil 5.1 – Şekil 5.4 aralığında verilen DTA eğrilerinden görüldüğü üzere artan ısıtma hızı ile kristalleşme pik 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 sıcaklığında da buna paralel olarak artış olmasıdır.

Her üç metod için de hesaplanan E_a değerlerinin azalması, kristal yapıdan çıkarılan Cu ve yapıya katılan Zn atomlarının yeniden düzenlenmesi ve kristal örgüde yer alan komşu atomların bağlanma mesafesinde meydana gelen değişiklikten dolayıdır. Çünkü cam sistemlerin kristalleşmesi için amorf yapıdaki atomların yeniden düzenlenmesi, komşu atomlar ile olan bağlanma enerjilerinin değişimi ile mümkündür.

Kisinger, Augis-Bennet ve Takhor metotlarına kullanılarak DTA eğrilerinde görülen kristalleşme pikleri için aktivasyon enerjisi değerleri her bir numune için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Sonuçlar Cu-Zn yerdeğiştirmesinde Zn miktarının artmasıyla numunelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı yönündedir. Ancak $x=1,0$ numunesinin aktivasyon enerjisinin taban malzememizden de yüksek bir değer çıktığı göz ardı edilmemelidir. Cam seramik numunelerde aktivasyon enerjisinin azalması termodinamik olarak daha kararsız bir hale gelmesine neden olur [46].

Kararlı durumdaki camlar belli sınırlar dahilinde katkıyı bünyesine kabul ettiklerinden sistem içerisindeki katkı miktarı arttırıldıkça yapı içindeki iyonların termal aktivitesinin düştüğü düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı katkı

miktarının artmasıyla numunenin kalitesi (termal özellikleri bakımından) azalmıştır[46].

XRD verilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ısıtılma işleminden geçen numunelerin yapılarında baskın olarak Bi-2212 fazının olduğu, az miktarda da safsızlık piki olarak nitelendirilebileceğimiz SrO fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Zn katkı miktarının artmasıyla birlikte temel faz ve safsızlık fazının yanı sıra yeni piklerin de meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikler incelendiğinde ise bir kısmının ana yapıdan ayrılan Bi-2201, CuO, CaSrO fazları ve tanımlanamayan yeni safsızlık fazları olduğu belirlenmiştir.

Yine XRD verileri kullanılarak ortorombik yapıda olduğu belirlenen numunelerin, a parametrelerinin katkı ile artarken b ve c parametrelerinin düşük katkılar için önce arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür.

Numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla Vickers mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Uygulanan yüke bağlı olarak numunelerin mikrosertlik değerleri Meyer Kanununa göre incelenmiş ve *ISE* ya da *RISE* davranış gösterenler belirlenmiştir. *ISE* davranış gösteren numuneler orantılı numune direnci modeli, elastik plastik deformasyon modeli ve hays kendall modeli ile analiz edilmiştir. *RISE* davranış gösteren katkısız numune ise indentation-induced cracking modeli ile incelenmiştir.

Bahsedilen bu modelleri kullandıktan sonra, hays-kendall modeli *ISE* davranışına uyan numunelerin (CZn 0,1, CZn 0,5 ve CZn 1,0) mikrosertlik özelliklerini açıklamak için en uygun model olarak belirlenirken, *RISE* davranışına uyan katkısız numune (CZn 0) için tek ve en uygun modelin indentation-induced cracking modeli olduğu tespiti yapılmıştır.

Oksijen ortamında 830°C'de 120 saat ısıtılma işleminden geçtikten sonra seramik hale gelen numunelerin kristal yapılarında meydana gelen değişiklikler SEM yardımı ile belirlendi. SEM resimlerine göre numunedeki kristalleşme katkı oranına bağlı olarak

artma göstermektedir. Bunun sonucu olarak da plaka ve iğne şeklinde yapılar oluşmuştur. CZn 1,0 numunesinde ise iğnemsî yapılar tamamen kaybolmuş, yapı bozulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Günay, V., Yılmaz, Ş., “Cam Seramikler: Bilim ve Teknolojisi”, **TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi**, Kocaeli, 20-30, (2010).
2. Kocabağ, D., “Cam: Kimyası, Özellikleri, Uygulaması”, **Birsen Yayınları**, İstanbul, 40-50, (2002).
3. Sümer, G., “Cam Teknolojisi”, **Ak Ofset Yayınları**, Eskişehir, 8-12, (2007).
4. Toydemir, N., “Cam: Cam Yapı Malzemeleri”, **Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A.Ş.**, İstanbul, 27-36, (1990).
5. Lewis, M. H., “Glasses and Glass-Ceramics”, **Chapman and Hall**, London, 42-58, (1989).
6. Mc Millan, P.W., “Glass-Ceramics”, **Academic Press**, New York, 1-229 (1979).
7. Akçadoğan, A., “ZrO₂ ve P₂O₅ İlavesinin Lityum Disilikat (LS₂) Esaslı Cam Seramiğin Kristalizasyon Kinetiği ve Termal Genleşme Davranışına Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 5-16, (2011).
8. Doremus, R., H., “Glass Science”, Second Edition, **New York: Wiley**, 220-237, (1994).
9. İnternet:Glass Online,
<http://www.glassonline.com/infoserv/dictionary/index.html>
10. Özkurt, B., “Nd ve Gd Katkılı BSCCO Cam Seramik Süperiletken Sisteminin Fiziksel ve İletim Özellikleri”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 19-25, (2007).
11. Mc Millan P.W., “Glass-Ceramics”, **Acedemic Pres.**, NewYork, (1979).
12. Dislich., H., “Glass and crystalline systems from gels:Chemical basis and technical application”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 57, 371-388, Mainz, (1983).
13. İnternet: “Structural Theories of Glass Formation”,
http://web.umn.edu/~brow/PDF_structure1.pdf
14. Dietzel, A., “High Temperature Chemistry, Current and Future Problems”, National Academy of Sciences, **National Research Council**, 48, 9, (1967).

15. Sun, K. H., "Journal of the Society of Glass Technology", XXXI, (1947).
16. Herrman H., "Tratise On Meterials Science and Technology", **Acedemic Press**, NewYork, (1979).
17. Higashida Y., Yokoyama H., Michishida K., Kubo Y. and Yoshida H., **Appl. Phys. Lett**, 55, 1578 (1989).
18. Komatsu T., Sato R., Imai K., and Yamashita T., Jpn. **J. Of Appl. Phys**, 27, 4, 550, (1989).
19. Omar, A. A., EL-Shennawi, A.W.A. and EL-Gannam, A.R., "Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics", **Journal of Mat. Sci.**, 26: 6049-60 (1991).
20. Selçuk, A., B., "Cam Seramik Maddelerde Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Parametrelerinden Faydalanarak Faz Dönüşüm Mekanizmasının İncelenmesi", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı**, 2-15, (2002).
21. Paul, A., "Chemistry of Glasses", Second Edition, **Chapman and Hall**, London, (1990).
22. Barsoum, M., W., "Fundamentals of Ceramics", **McGraw Hill**, New York, (1997).
23. Karcı, A., "LS₂ (Li₂O₂SiO₂) - LZS (Li₂O.ZnO.SiO₂) Cam-Seramiklerinin Kontrollü Kristalizasyon Davranışları ve Mikroyapılarına P₂O₅ İlavesinin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programı**, 4-23, (1012).
24. Goswami, M.,Deshpande, S., K., Kumar, R., Kothiyal, G., P., "Electrical Behaviour of Li₂O-ZnO-SiO₂ Glass and Glass-Ceramics System", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 71, 739-744, (2010).
25. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", **John Wiley and Sons**, New York, (1976).
26. Uhlmann, D., R., Simmons, J., H., Beall, G., H., "Nucleatio and Crystallization in Glasses", **The American Ceramic Society**, Colombus, Ohio, (1982).
27. Shelby, J. E., "Introduction to Glass Science and Technology", Second Edition, **The Royal Society and Chemistry**, Cambridge, (2005).

28. Ekicibil, A., “BSCCO Süperiletkenlerine Yapılan Katkıların Yapısal ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 105-115, (2005).
29. Altın, S., “Cam-Seramik BSCCO Süperiletken Sistemde Whiskerlerin Eldesi, Fiziksel, Manyetik ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi”, **İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya, 30-50, (2005).
30. Çetinkara, H. A., Yilmazlar, M., Ozturk, O., Nursoy, M., Terzioglu, C., “The Influence of Cooling Rates on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Uperconductors”, **Journal of Physics: Conference Series**, 153, 012038, (2009).
31. Li, H., R. Bradt, C., “The Microhardness Indentation Load/Size Effect in Rutile and Cassiterite Single Crystals”, **Journal of Materials Science**, 28, 917-926, (1993).
32. Leenders, A., Mich, M., Freyhard, H.C, “Influence of thermal cycling on the mechanical properties of VGF melt-textured YBCO”, **Physica C**, 279, 173, (1997).
33. Upit, G.P., Varchenya, S.A., “Microhardness of Alkali Halide Crystals”, **Phys. Status Solidi A** 17, 831, (1966).
34. Bull, S.J., Page, T.F., Yoffe, E.H.,” An Explanation of The Indentation Size Effect in Ceramics”, **Philos. Mag. Lett.** 59, 281, (1989).
35. Hays, C., Kendall, E. G., “An Analysis of Knoop Microhardness”, **Metall.**, 6, 275-282, (1973).
36. Gane, N., Bowden, F. P., “Microdeformation of Solids”, **Journal of Applied Physics**, 39, 1432-1435, (1968).
37. Awad, R., Abou-Aly, A.I., Kamal, M., Anas, M., “Mechanical Properties of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})$ -1223 Substituted by Pr”, **J. Supercond. Nov. Magn.**, 24: 1947 1956, (2011).
38. Li, H., Bradt, R.C., “The Effect of Indentation-Induced Cracking on the Apparent Microhardness”, **J. Mater. Sci.**, 31, 1065, (1996).
39. Suzuki T., Yumoto K.I., Hasegawa M., Takei H., “Kinetic Analysis On Crystallization Of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ From Its Glassy State”, **Japanese Journal Of Applied Physics**, 38, 2072-2076 (1999).
40. Abe, Y., “Superconducting Phase Formation in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Glasses”, Superconducting Glass Ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O, **World Scientific**, London, 1-17 (1997).

41. Kissinger, H. E., "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57 (4), 217-221, (1956).
42. Kissinger, H.E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.* 29, 1703(1957).
43. Takhor, R.L., "Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses", *The American Ceramics Society*, Ohio, 166-172 (1972).
44. Augis, J.A. and Bennett, J.D., "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method", *J. Thermal Anal.*, 13 (2): 283-292 (1978).
45. Matheis, D.P., Mixture. S.T. and Snyder, R.L., "Phase Formation and Growth Mechanism in Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Glass Ceramic", *Physica C*, 207: 134-142, (1993).
46. Koralay, H., "Farklı Oranlarda Vanadyum Katkısı Yapılmış Bi-Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Üretimi, Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 87-89, (2007).
47. Kölemen, U., Uzun, O., Yılmazlar, M., Güçlü, N., Yanmaz, E., "Hardness and microstructural analysis of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2-x}Sm_xCu₃O_y polycrystalline superconductor", *Journal of alloys and compound*, 300-306, (2006).
48. Güçlü, N., "Mechanical characterization of Ti-added MgB₂/Cu superconducting wires using Vickers hardness test", *Material Chemistry and Physics*, 470-474, (2007).
49. Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., Uçar, N., "Mechanical characterization for β -Sn single crystals using nano indentation tests", *Materials Characterizations*, 427-434, (2008).
50. Quinn, J. B., Quinn, V. D., "Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach", *Journal of Material Science*, 32, 4331-4346, (1997).
51. Nursoy, M., Yılmazlar, M., Terzioğlu, C., Belenli, I., "Transport, microstructure and mechanical properties of Au diffusion-doped Bi-2223 superconductors", *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 399-406, (2008).
52. Çetinkara, H. A., Yılmazlar, M., Öztürk, O., Nursoy, M., Terzioğlu, C., "The influence of cooling rates on microstructure and mechanical properties of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_y superconductor", *Journal of Physics: Conference Series*, 153, 012038, (2009).

53. Yılmazlar, M., Öztürk, O., Görür, O., Belenli, I., Terzioğlu, C., “Role of Diffusion-Annealing Time on The Mechanical Properties of Bulk Bi-2223 Superconductors Diffusion-Doped with Au” **Supercond. Sci. Technol.**, 20, 365-371, (2007).
54. Yılmazlar, M., Çetinkara, H. A., Nursoy, M., Öztürk, O., Terzioğlu, C., “Thermal Expansion and Vickers Hardness Measurements on $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors”, **Physica C**, 442, 101-107, (2006).
55. Gane, N., Bowden, F. P., “Microdeformation of Solids”, **Journal of Applied Physics**, 39, 1432-1435, (1968).
56. Awad, R., Abou-Aly, A.I., Kamal, M., Anas, M., “Mechanical Properties of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})$ -1223 Substituted by Pr”, **J. Supercond. Nov. Magn.**, 24, (1947).
57. K. Sangwal, **Materials Chemistry and Physics** 63, 145-152, (2000).
58. R. Awad, A.I. Abou-Aly, M. Kamal, M. Anas, **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism** 24, 1947–1956, (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :HIÇYILMAZ, Öznur
 Uyuğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :27.04.1988 Gümüşhane
 Medeni hali :Bekar
 e-mail :oznur.hicyilmaz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Kurumu	Mezuniyet Yılı
Lisans	Gazi Üniversitesi	2010
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2005

Yabancı Dil

İngilizce

Ulusal ve Uluslararası Toplantılarda Sunulan Tebliğler

- $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+}$ Malzemesinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi, İstanbul
- $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+}$, Yapısının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi , Bodrum
- Investigation of $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+d}$ ($x=0,1, 0,5$ and $1,0$) High Temperature Superconductors, International Student Workshop on Condensed Matter and Materials Physics 2011-(ISWCMMP-11), Antalya
- $\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{10+}$ Süperiletken Yapısının İncelenmesi, 5. Ulusal Süperiletkenlik Sempozyumu, İzmir