

Investigation Of Microhardness Properties Of MgB₂ Produced By Using Carbon Doped Boron By CVD Method

Naki KAYA¹, Şükrü ÇAVDAR², Haluk KORALAY^{3,*} 

¹ Opticianry Program, Vocational School, T.C. İstanbul Arel University, İstanbul, Turkey

^{2,3} Superconductivity and Thermal Analysis Laboratory (STAL), Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, Ankara, Turkey

Article Info:

Research article
 Received: 03/01/2020
 Revision: 19/02/2020
 Accepted: 19/02/2020

Highlights

- Carbon nanotubes
- Superconductivity
- Microhardness

Keywords

CVD
 MgB₂
 RISE

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the CVD unit shown in Figura A in Ankara University Chemical Engineering Nanotechnology Laboratory was used. Amorphous boron powders were used as a source of acetylene hydrocarbon and carbon was added by CVD method for 90 minutes. Then, magnesium was added to the carbon doped amorphous boron powders at Gazi University Thermal Analysis Laboratory and mixed in an automatic mixer for 60 minutes. The powders were sintered under closed argon gas at determined temperatures and sample was obtained. Microhardness analyzes of the obtained samples were made.



Figure A. CVD unit

Purpose: In this study, it is aimed to improve the current mechanical properties of MgB₂, which is used as a superconducting material, and to increase its usage area.

Theory and Methods: MgB₂, which shows superconductivity, has been produced with quite different production methods in order to improve its existing physical properties. One of them is to add different materials into the structure by adding. In this study, carbon was added to amorphous boron powders by CVD method. MgB₂ was produced by mixing carbon-doped boron with magnesium classical solid-state reaction method. Vickers method was used for microhardness measurements.

Results: While all of the samples show RISE behavior, contribution rate has been found to soften the material.

Conclusion: As a result of the measurements, it was determined that the plane peak of MgB₂ (1 0 1) in all samples was seen at 43,00°, the sharpest peak belonged to the C sample, the most successful approach in explaining the microhardness character of the samples was the Meyer Approach and IIC Approach.

GU J Sci, Part C, 8(1): 192-204 (2020)



Gazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi
PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ


<http://dergipark.gov.tr/gujsc>

CVD Yöntemi ile Karbon Katkılanmış Bor Kullanılarak Üretilen MgB₂'nin Mikrosertlik Özelliklerinin İncelenmesi

Naki KAYA¹, Şükrü ÇAVDAR², Haluk KORALAY^{3,*} ¹T.C. İstanbul Arel Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı, İstanbul^{2,3}Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Süperiletkenlik ve Termal Analiz Laboratuvarı (STAL), ANKARA

Öz

Bu çalışmada ülkemiz için stratejik bir öneme sahip olan bor elementi ile elde edilen ve teknolojik açıdan çok geniş ölçekli bir kullanım alanına sahip olan magnezyum diborür, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile elde edilen karbon katkılanmış bor kullanılarak üretilmiştir. Öncelikle amorf nano bor tozları belirlenen optimum şartlarda, CVD yöntemi ile 90 dakika boyunca 700 °C'de etilen hidrokarbon kaynağı ve inert gaz akışı altında karbon katkılanmış. Karbon katkılanan amorf nano bor tozları belli stikiyometrik oranlarda tartılan magnezyum tozları ile karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 2,5 gramlar halinde tartılıp manuel presleme yöntemi ile 4 adet tablete dönüştürülmüştür. Her bir tablet zirkonyum folyoya sarılarak, kapalı argon gazı altında 700-800-900 ve 1000 °C sıcaklıklarda fırınlanmıştır. Elde edilen numunelerin yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre üretilen numunelerde MgB₂'ye ait karakteristik piklerin baskın bir şekilde görüldüğü ve numunelerin mikro sertlik özelliklerini en iyi açıklayan modelin, Meyer yaklaşımı ve IIC (Çentik Kaynaklı Yarılma) yaklaşımı olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm numunelerde RISE (Ters Çentik Boyut Etkisi) davranışının ortaya çıktığı saptanmıştır.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 03/01/2020
Düzeltilme: 19/02/2020
Kabul: 19/02/2020

Anahtar Kelimeler

Kimyasal buhar biriktirme
Magnezyum diborür
Ters çentik boyutu etkisi

Keywords

CVD
MgB₂
RISE

Investigation Of Microhardness Properties Of MgB₂ Produced By Using Carbon Doped Boron By CVD Method

Abstract

In this study, magnesium diborite which is obtained with boron element which is of strategic importance for our country and which has a very wide usage area in technological terms, is produced by using carbon doped boron obtained by chemical vapor deposition method. First of all, amorphous nano boron powders were doped with CVD method at 700 °C for 90 minutes under the source of ethylene hydrocarbon and inert gas flow. The amorphous nano boron powders doped in carbon were mixed with magnesium powders weighed in certain stoichiometric proportions in an automatic mixer. The mixture was weighed in 2,5 gs and converted into 4 tablets by manual pressing method. Each tablet was wrapped in zirconium foil and sintered under closed argon gas at temperatures of 700-800-900 and 1000 °C. Structural and mechanical properties of the obtained samples were investigated. According to the results of the analysis, it was seen that the characteristic peaks of MgB₂ were predominant in all samples and the best explaining micro hardness properties of the samples were Meyer approach and IIC (Indentation-Induced Cracking) approach. In addition, RISE (Reverse Indentation Size Effect) behavior was detected in all samples.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

1991 yılında karbon nanotüplerin keşfedilmesi ve uygun elektrik, mekanik optik gibi fiziksel özelliklerinin bulunması karbon nanotüplerin kullanım sahasını arttırarak nanoteknolojinin bambaşka bir dalı olarak karşımıza çıkmıştır. Karbon nanotüplerin keşfedilen olumlu yönlerinden sonra, karbon nanotüp sentezleme yöntemleri de geliştirilmeye çalışılmıştır. Gaz fazı işlemleri içeren karbon nanotüp yapılarını üretmek için birkaç yöntem geliştirilmiştir. Karbon nanotüpler, günümüzde yoğun olarak Ark Boşalım, Lazer Aşındırma ve CVD yöntemleri ile üretilmektedir [1-2]. Homojen yapı elde edilebilmesi, karbon nanotüp üretim veriminin yüksek olması (%70), gaz akış hızı, sıcaklık, deney süresi, hidrokarbon kaynağın belirlenmesi gibi deney şartlarının araştırmacı tarafından tayin edilebilmesi, diğer karbon nanotüp üretim metotlarına

kıyasla üretim maliyetleri daha düşük olması, hem tek duvarlı hem de çok duvarlı karbon nanotüp üretimi için elverişli olması, CVD'nin avantajlarından bazılarıdır [3]. Bu olumlu özelliklerinden dolayı bu çalışmada sıcak CVD yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kapsamında hedef numune fırına yerleştirilir, belirlenen hidrokarbon kaynağı ve taşıyıcı gaz akışı altında ısıtılan fırın içerisinde karbonun çökelişi sağlanır. CVD metodunun temeli, karbonca zengin gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri varlığında pirolizi ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin karbon nanotüpe dönüştürülmesidir [4]. Ülkemiz rezervlerinin dünya ihtiyacının çok büyük bir bölümünü karşılaması ile bor elementi bizler için ayrı bir stratejik önem arz etmektedir. Bu çalışmada CVD yöntemi ile elde edilen karbon katkılanmış bor ile MgB_2 üretimi gerçekleştirilmiştir.

1953 yılında keşfedilen MgB_2 bileşiği birçok araştırmaya konu olmuştur. 2001 yılında Akimitsu ve arkadaşlarının, MgB_2 'nin süperiletken özelliğini keşfetmelerinden sonra ise bu bileşiğe olan ilgi de artmıştır. Basit kristal yapı, metallere ve alaşımlar içerisinde yüksek kritik geçiş sıcaklığına sahip olması, uyum uzunluğunun geniş olması, taneler arası zayıf bağların olmaması, yüksek kritik akım yoğunluğu, düşük anizotropi, yüksek akım taşınması için en uygun tanecikler arası sınırlar, ucuz olması MgB_2 'nin en önemli avantajlarından [5-6]. Literatür örneklerinde CVD ve klasik katıhal reaksiyon yönteminde kullanılan optimum şartlar incelenmiştir. CVD yönteminde hidrokarbon kaynağı açısından en yaygın olarak metan [7-8], etilen [9], asetilen [10] ve benzen [11] kullanılmaktadır. Chhowalla ve arkadaşları, geliştirilmiş CVD yöntemi ile dikey doğrultuda karbon nanotüp büyütme deneyinde sıcaklığı $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlamışlardır [12]. Tek duvarlı karbon nanotüplerde CVD işlemi için Kong ve arkadaşları reaksiyon sıcaklığını $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlemişlerdir [13]. Kumar ve Ando, CVD yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerin mekanik özelliklerini incelemek için deney sıcaklığının $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında yapılan çalışmaları ele almıştır [14]. Farklı literatür örneklerinde de sıcaklık aralığı CVD için hep bu aralıklardadır. MgB_2 deneyleri esnasında kullanılan sıcaklık değerlerine bakılacak olursa genelde $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında sentezlenebilmektedir [15-16]. Dural ve arkadaşlarının yaptığı bir deneyde yüksek enerjili balonlar ve karbon kaynakları kullanarak elde ettikleri MgB_2 bileşiğinin özelliklerinin incelendiği çalışmada, reaksiyon sıcaklığını $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ seçmişlerdir [17]. Ansari nano Fe katkılı MgB_2 'nin AC-duyarlılık ölçümleri ile dinamik davranışını incelediği çalışmasında reaksiyon sıcaklığını $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ seçmiştir [18]. Tolendiuly, 2017 yılında yaptığı yüksek argon gazı basıncı altında MgB_2 sentezleme ve analiz çalışmasında reaksiyon sıcaklığını $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında belirlemiştir [19]. Paranthaman karbon katkısının MgB_2 süperiletkeninin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdığı çalışmasında reaksiyon sıcaklığını $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlemiştir [20]. Tampieri ve arkadaşları, sıcak presleme ile üretilen MgB_2 'nin fırınlanma sürecinden nasıl etkilendiğini incelediği çalışmalarında sıcaklık parametresi $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında olan ticari MgB_2 'ler üzerinde araştırma yapmıştır [21]. Tel içinde yöntemi ile üretilen MgB_2 'de oluşacak gözeneklerin incelendiği bir çalışmada Kim ve arkadaşları MgB_2 sentezini $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında yapmışlardır [22]. 2009 yılında tel içinde yöntemi ile elde edilen MgB_2 numunelerindeki gözenek şekillerinin incelendiği çalışmada Yi ve arkadaşları MgB_2 'yi $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında üretmişlerdir [23]. Literatür örnekleri göz önünde bulundurularak MgB_2 eldesi için en uygun fırınlanma sıcaklığının bu çalışma için $700, 800, 900$ ve $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ olmasına karar verilmiştir.

Numuneye uygulanan bir dış yüke karşılık numunenin vermiş olduğu tepkiler ölçülerek malzemenin sertlik yumuşaklık durumu, plastik ve elastik deformasyon olup olmadığı, numunenin RISE veya ISE (çentik boyut etkisi) davranışı gösterdiği gibi özellikleri hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Günümüzde kullanılan mikrosertlik analizleri, Vickers sertliği, Brinell sertliği, Rockwell sertliği, Knoop sertliği, Berkovich sertliği analizleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada ise Vickers sertliği kullanılmıştır. Malzeme üzerinde ciddi hasarlar oluşturmaması, basit ve ucuz maliyetlerle uygulanabilmesi mikrosertlik ölçümleri için avantaj sağlamaktadır. Mikro sertlik ölçümleri Vickers sertlik analizi doğrultusunda, bazı yaklaşım modellerine göre değerlendirilmektedir. Bunların en çok kullanılanları ise Meyer Kanununa göre sertlik analizi, Orantılı numune direnci (PSR) modeline göre sertlik analizi, Hays-Kendall yaklaşımına göre sertlik analizi, Elastik/Plastik deformasyon modeline göre sertlik analizi, Çentik kaynaklı yarıma modeline göre sertlik analizidir.

Bu çalışmada, CVD yöntemi ile karbon katkılanmış bor kullanılarak, $700, 800, 900$ ve $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de fırınlanarak üretilen MgB_2 'nin mikrosertlik özellikleri incelenmiştir. $700, 800, 900$ ve $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de fırınlanarak hazırlanan numuneler sırası ile A, B, C, D olarak isimlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada CVD ve klasik katıhal reaksiyon yöntemi olmak üzere iki farklı deney sürecinden yararlanılmıştır. Öncelikle Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında, amorf bor tozları belirlenen optimum şartlarda 30-60 ve 90 dakika boyunca karbon katkılanmıştır. Bu işlem için kullanılan optimum şartlar; sıcaklık 700 °C, % 95-97 saflıkta amorf bor tozları (parçacık boyutu<1µm), hidrokarbon kaynağı olarak etilen gazı, taşıyıcı gaz olarak helyum ve hidrojen gazı, taşıyıcı gaz akışını 100 ml/dk, etilen akış hızınının 20 ml/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyler sonucu elde edilen 3 farklı sürede karbon katkılanmış bor tozlarının, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na bağlı Polimer Analiz Laboratuvarı (PAL)'ında elementel analizi yapılarak en yoğun birikimin hangi deney süresinde olduğu araştırılmıştır.

Elementel analiz sonucunda en yoğun karbon birikiminin %14,70 ile, 90 dakikalık deney süresince karbon katkılanan bor numunesinde olduğu tespit edilmiştir. Karbon katkısının artması MgB₂'nin fiziksel özelliklerini iyileştirdiği bilindiğinden çalışmanın devamında en yoğun karbon birikimi görülen 90 dakikalık CVD deneyi ile elde edilen karbon katkılanmış bor kullanılmıştır. MgB₂ oluşumu için gerekli stikiyometrik oran hesabı yapılarak toplamda 10 g olacak şekilde 5,29 g Mg ve 4,70 g karbon katkılanmış bor karıştırıcı ile 750 rpm'de 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen 10 g toz karışım 2,5 gramlar halinde tartılıp 4 farklı tablete dönüştürülmüştür. Presleme işleminde tozlar belli bir basınç altında sıkıştırılıp 10 dakika boyunca bekletildikten sonra presleme işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen tabletler herhangi bir süblimleşme ve kontaminasyona karşı zirkonyum folyolara sarılarak argon gazı altında kapalı fırın ortamında 700-800-900 ve 1000 °C'de 1 saat boyunca fırınlanmıştır. Fırınlama işlemi sonunda elde edilen 4 farklı MgB₂ numunesinin XRD ve Mikrosertlik analizleri yapılmıştır. Mikrosertlik analizleri, Shimadzu, HVM-2 model dijital mikrosertlik cihazı ile XRD ölçümleri D8 Advanced model XRD cihazı ile dalga boyu λ=1,5418 Å, 40 kV, 30 mA Cu K_α ışını kullanılarak dakikada 0,02 derece tarayarak 2θ=20°-80° aralığında yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSION)

3.1. Elementel Analiz Sonucu

Bu analiz CVD süreci tamamlandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz kütlesi bilenen numuneyi yakarak numunenin barındırdığı yapıları gaz fazına dönüştürüp belli haznelerde toplayarak, kalan numune ve ilk numune arasındaki kütle farkından yararlanıp ölçüm yapmayı temel alır. Yapılan elementel analiz sonucunda yapı içerisinde biriken karbon fazlarının yüzdeliği tespit edilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi yapı içerisinde karbon birikimi CVD deney süresinin artması ile beraber artmıştır. En yoğun birikim 700 °C'de 90 dakikalık CVD deneyinde %14,70 en az birikim ise 700 °C'de 30 dakikalık CVD deneyinde % 5,98 oranı ile karşımıza çıkmaktadır. Karbon birikiminin en yoğun olduğu deney süresi olan 90 dakikalık CVD deneyinde elde edilen karbon katkılanmış bor tozları çalışmanın sonraki basamaklarında kullanılmıştır.

Tablo 1. CVD Yöntemi İle Karbon Katkılanan Amorf Bor Tozlarına Biriken C Yüzdeliği

Numune	C (%)
700 °C'de 30 dakikalık deney ile elde edilen numune	5,98
700 °C'de 60 dakikalık deney ile elde edilen numune	7,79
700 °C'de 90 dakikalık deney ile elde edilen numune	14,70

3.2. XRD Analizi Sonucu

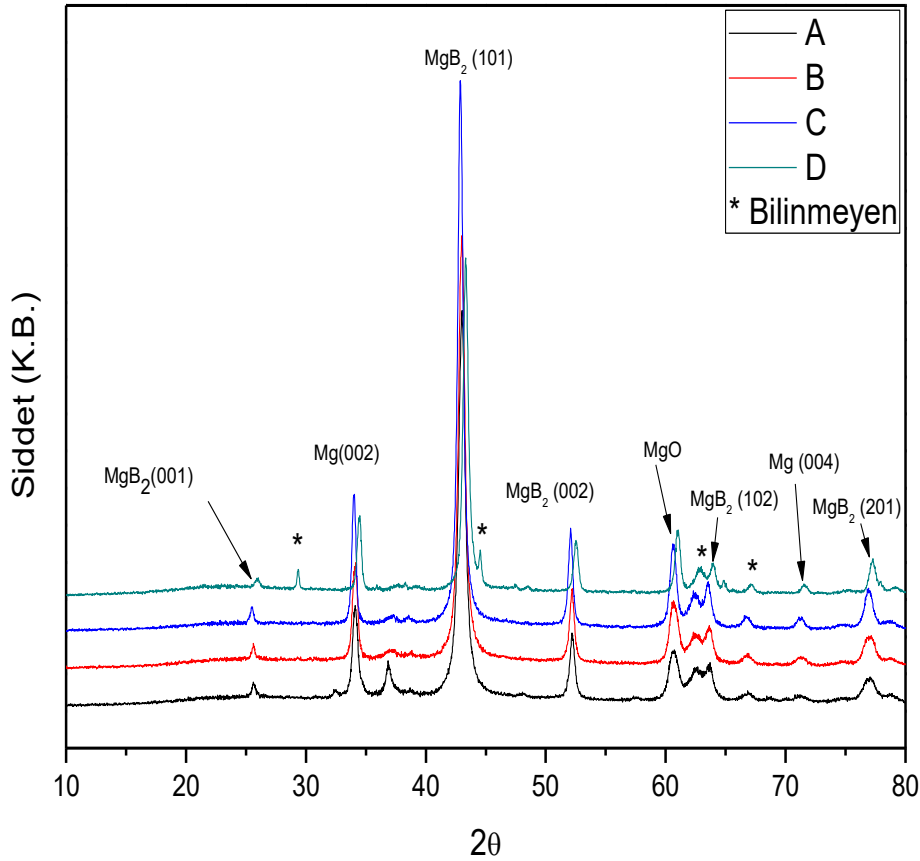
Yapılan XRD analizi sonucunda MgB₂'ye ait karakteristik düzlem pikleri baskın olarak görülmektedir. Bu durum MgB₂ yapısının oluşmuş olduğunu göstermektedir. Ayrıca 900 °C'de fırınlanarak elde edilen C

numunesine ait XRD desenleri daha keskin ve daha dar olarak görülmektedir. Bu durum yapı oluşumunun düzgün olduğu ve safsızlık atomlarının oranının düşük olduğu anlamındadır. Ayrıca pik keskinliği ve piklerin daha dar olması kristalinitenin artması sonucunu da ortaya çıkarmıştır. Bu bağlamda numunelerin tanecik boyutları Denklem 1.'de verilen Scherrer Denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

1

Burada D; tanecik boyutu (nm), K; Scherrer sabiti (0,9), λ ; x ışını kaynağından gönderilen ışının dalga boyu (0,15418 nm), β ; en şiddetli pikin yarı pik genişliği (FWHM) (radyan) ve θ ; pik açısı (radyan) olarak tanımlanmaktadır. Denkleme ait β ve θ değerleri, en keskin pik değerine karşılık gelen (1 0 1) düzlem piki kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu A numunesinin tanecik boyutu 13 nm, B numunesinin tanecik boyutu 14 nm, C numunesinin tanecik boyutu 16 nm ve D numunesinin tanecik boyutu ise 17 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca D numunesinde tüm piklerde bir miktar kayma gözlenmektedir. Piklerin kayması karbon ve bor atomlarının iyon yarıçaplarının farklı olmasından dolayı, örgü parametresinin azalmasına sebep olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. 700, 800, 900 ve 1000 °C'de Fırınlanarak Elde Edilen MgB₂ Numunelerinin Xrd Grafiği

Yapının deneyler sonucu oluşturulmuş olduğu sonucunu XRD ölçümü ile bulduktan sonra elde edilen numunenin mekanik özellikleri açısından önemli bir yere sahip olan mikrosertlik davranışlar incelenmiştir.

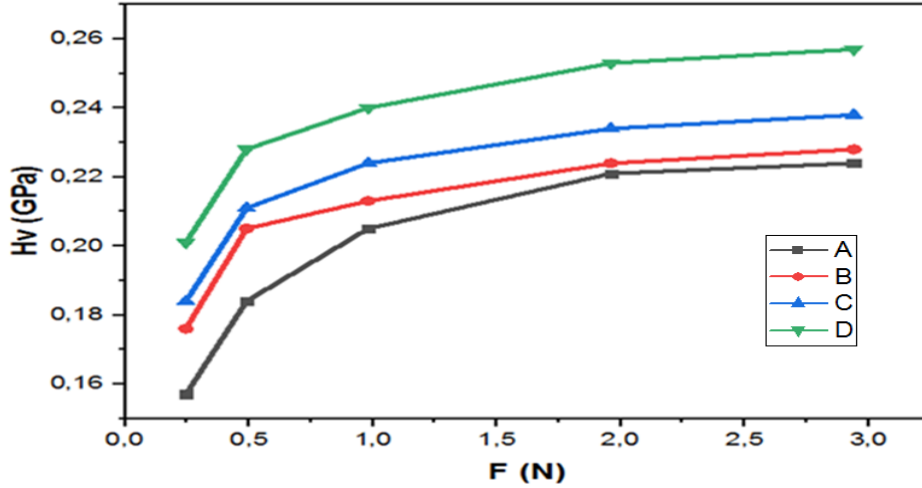
3.3. Mikrosertlik Ölçümü Sonuçları

3.3.1. Vickers Ölçümü

Yüke bağlı mikro sertlik değerleri (H_v), gerilme değerleri (Y), girme derinliği (d) tüm malzemeler için ayrı ayrı 4 farklı yük (F) uygulanarak hesaplanmış ve Tablo 2 oluşturulmuştur. Tablo 2'deki değerler kullanılarak numunelerin Origin Pro 8 Programı yardımı ile, uygulanan yük ile mikro sertliklerinin değişimi grafiği çizilmiştir ve bu sayede numunelerin hangi davranışı gösterdikleri bulunmuştur. Vickers modeline göre yapılan değerlendirmede, numunelerin uygulanan yükün artması ile birlikte, tanecikleri arası boşluğun azaldığı, dolayısı ile artan bir mikro sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum numunelerin RISE (ters çentik boyut etkisi) davranışına sahip olduğu anlamındadır.

Tablo 2. Tüm Numuneler İçin Vickers Mikrosertlik analizine Göre Hesaplanan Mikrosertlik Parametreleri

Numune	F(N)	d(μ m)	H_v (GPa)	Y(GPa)
A	0,245	53,79	0,16	0,05
	0,49	70,27	0,18	0,06
	0,98	94,15	0,20	0,07
	1,96	128,24	0,22	0,07
	2,94	156,00	0,22	0,07
B	0,245	50,80	0,17	0,06
	0,49	66,57	0,20	0,07
	0,98	92,36	0,21	0,07
	1,96	127,38	0,22	0,07
	2,94	154,63	0,23	0,08
C	0,245	49,69	0,18	0,06
	0,49	65,62	0,21	0,07
	0,98	90,07	0,22	0,07
	1,96	124,62	0,23	0,09
	2,94	151,35	0,24	0,08
D	0,245	47,54	0,20	0,07
	0,49	63,12	0,23	0,08
	0,98	87,01	0,24	0,08
	1,96	119,85	0,25	0,08
	2,94	145,64	0,26	0,09



Şekil 2. Vickers Mikrosertlik Analizine Göre Numunelere Ait Mikrosertlik Değerlerinin Uygulanan Yük İle Değişimi

Vickers yöntemine göre yapılan ölçüm sonucu ile elde edilen Tablo 2’de görülmektedir ki; numune sertlik değeri ve yüzey gerilimi fırınlama sıcaklığının artması ile artmıştır. Yine girme derinliği fırınlama sıcaklığı artışı ile artmıştır. Şekil 2 numunelerin RISE davranışının ortaya çıktığını göstermektedir. Başlangıç mikrosertlik değeri en fazla olan numune D numunesidir. 2 N değeri üzerindeki uygulanan yük değerinde numuneler plato bölgesine ulaşmışlardır.

3.3.2. Meyer Modeline Göre Mikro Sertlik Analizi

Meyer yapmış olduğu çalışmalarla, malzemeye uygulanan zor ile batma derinliği arasında bağ kuran bir model geliştirdi.

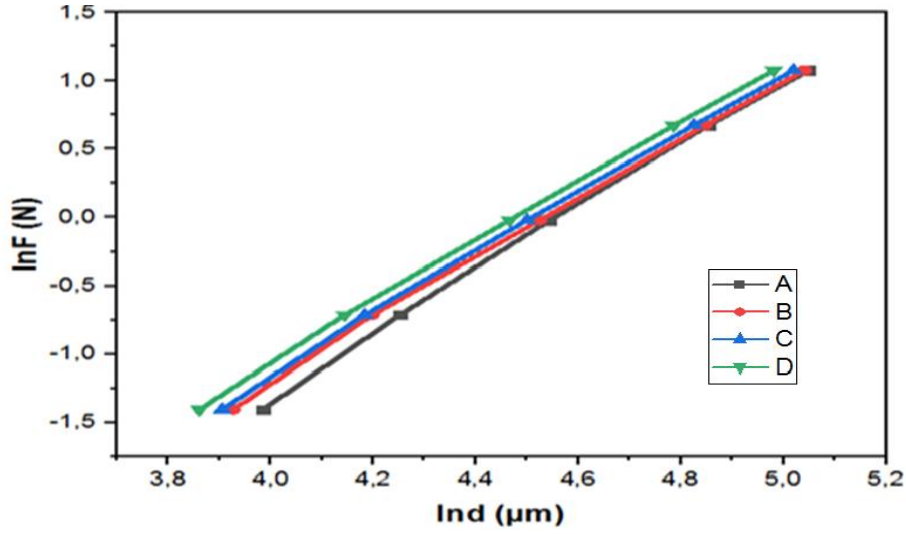
$$F = Ad^{nk} \quad 2$$

Meyer 2 denklemi ile bu modeli matematiksel olarak ifade etmiştir. Burada; n_k : Meyer üssü, A: malzeme sabitidir. Meyer yaklaşım modeli malzemenin ISE ya da RISE davranışı gösterdiğini saptar. Bu saptamayı Meyer üssü belirler ve farklı üç durum ortaya çıkar.

- Meyer üssü eğer 2’den küçük ise malzeme ISE davranışını sergiler
- Meyer üssü eğer 2’de büyük ise malzeme RISE davranışını sergiler
- Meyer üssü eğer 2’ye eşit ise sertlik uygulanan yüke bağlı değildir yani Meyer yaklaşım modeli yerini denklem 2’de tanımlandığı şekli ile Kick kanununa bırakır.

$$P_{max} = Chc^2 \quad 3$$

Meyer modelinin öngördüğü $\ln F$ ve $\ln d$ değerleri hesaplanarak, OriginPro 8 programı yardımı ile Şekil 3 çizilmiştir. Elde edilen grafik ile herbir numuneye ait geliştirilmiş $y=ax\pm b$ eğim denklemi hesaplanılarak, bu denklemden Meyer üstü (n_k) olan a parametresi bulunup Tablo 3 oluşturulmuştur. Tabloda görülen H_v değeri yükten bağımsız mikrosertlik değeridir ve bu belirtilen aralıkta uygulanan yük numune üzerinde çok bir değişim yaratmaz. Bu hal plato bölgesi olarak adlanır.



Şekil 3. Numunelerin Meyer Kanunu'na Göre lnF- ln d Grafiği

Tablo 3. Meyer Kanunu'na Göre Deneysel Veriler İle Elde Edilen Parametreler

Numune	Eğim(n_k)	H_v (GPa)
A	2,33	0,21-0,22
B	2,21	0,21-0,23
C	2,22	0,22-0,24
D	2,21	0,24-0,26

Meyer üssü 2'den büyük ise numune RISE, 2'den küçük ise numune ISE davranışına sahiptir. Bu modelde tüm numuneler için Meyer üssü 2 değerinden büyük çıkmıştır. Bu durum numunelerin RISE davranışını göstermektedir. Meyer üssü değeri aynı zamanda malzemenin sert mi yumuşak mı olduğuna dair de bilgiler vermektedir. $1 < n_k < 1,6$ durumu malzemenin sert malzeme olduğunu, $1,6 < n_k$ durumu ise malzemenin yumuşak olduğunu ifade eder [24]. Meyer üssü tüm numunelerde 1,6 değerinden büyük çıkmış olması malzemenin yumuşak olduğunu göstermektedir.

3.3.3. PSR Modeline Göre Mikro Sertlik Analizi

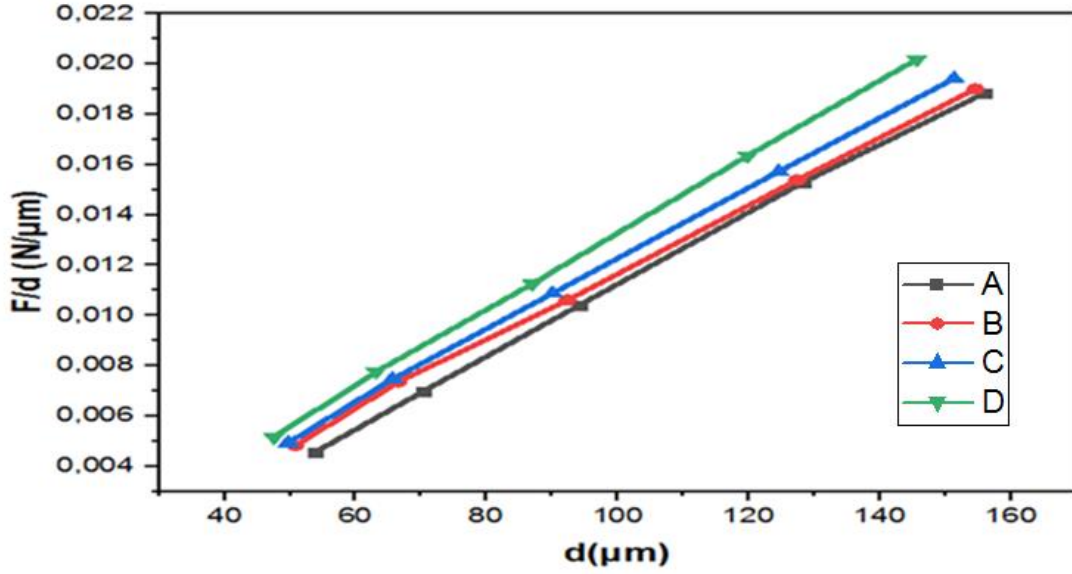
PSR modeline göre numunelerin F/d-d grafiğinin eğimi olan W_{PSR} ve yüke bağlı mikro sertlik değeri H_{psr} Denklem 4, Denklem 5 ve Denklem 6 yardımı ile hesaplanıp Tablo 4 oluşturulmuştur.

$$F = W_{PSR}d + A_{1PSR}d^2 \quad 4$$

$$\frac{F}{d} = W_{PSR} + A_{1PSR}d \quad 5$$

$$H_{PSR} = 1854,4.(A_{1PSR}) \quad 6$$

Ayrıca Vickers ölçümüne ait temel datalardan yola çıkarak F/d-d grafiği çizilmiştir. Burada W_{PSR} parametresinin negatif veya pozitif çıkması elde edilen numunelerin ISE veya RISE davranışını işaret etmektedir. Öyle ki; W_{PSR} negatif ise numuneler RISE, W_{PSR} pozitif ise ISE davranışı göstermektedir.



Şekil 4. PSR Modeline Göre Numunelerin F/d-d Grafiği

Tablo 4. PSR Modeline Göre Deneysel Veriler ile Elde Edilen Parametreler

Numune	W_{PSR} (N/(μm))	H_{PSR} (GPA)	H_v (GPA)
A	-29×10^{-4}	26×10^{-2}	$21 \times 10^{-2} / 22 \times 10^{-2}$
B	-19×10^{-4}	25×10^{-2}	$21 \times 10^{-2} / 23 \times 10^{-2}$
C	-20×10^{-4}	26×10^{-2}	$22 \times 10^{-2} / 24 \times 10^{-2}$
D	-20×10^{-4}	28×10^{-2}	$24 \times 10^{-2} / 26 \times 10^{-2}$

W_{PSR} tüm numunelerde negatif çıkmıştır. Bu durum numunelerin RISE davranışı sergilediğini göstermektedir. Fakat H_{PSR} değeri plato bölgesinde olmadığı için, bu model numunelerin mikrosertlik karakterini açıklamada yeterli değildir.

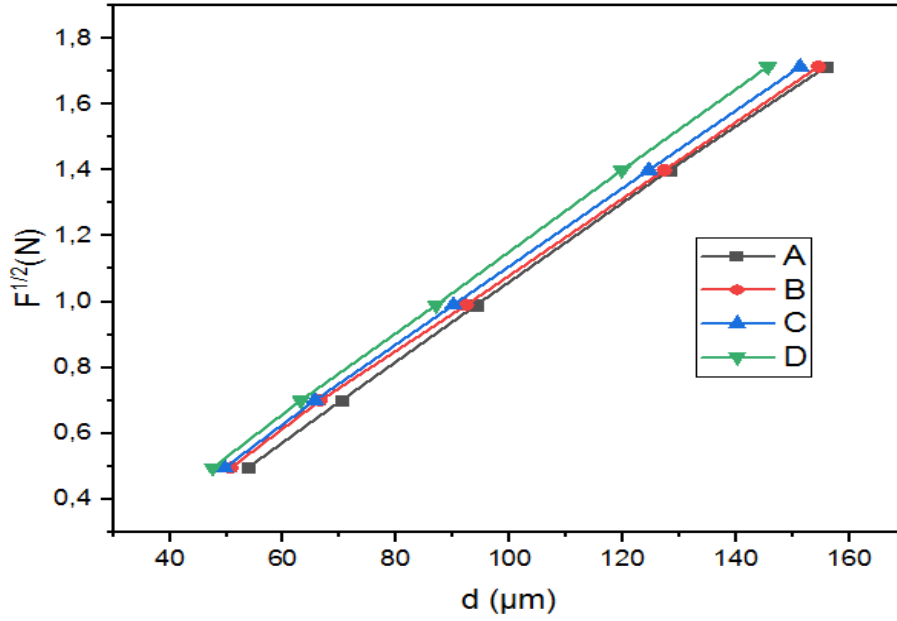
3.3.4. Elastik/ Plastik Deformasyon Modeline Göre Mikro Sertlik Analizi

Numune üzerine uygulanan kuvvet değerinin karekökü ile d parametresi kullanılarak $F^{1/2}$ - d grafiği Origin Pro 8 Programı ile çizilmiş ve gerekli hesaplamalar Denklem 7 yardımı ile yapılarak, d_e ve H_{EPD} parametreleri bulunup Tablo 5 oluşturulmuştur.

$$F = A_2(d_p + d_e)^2 \quad 7$$

Bu denklemde F numuneye uygulanan dış yük, d_p plastik deformasyon katsayısı, d_e elastik deformasyon katsayısı ve A_2 numuneye ait bir sabittir. A_2 ve d_e değerleri elastik-plastik deformasyon yaklaşımının öngördüğü $F^{1/2}$ - d grafiğinden eğim bulunarak hesaplanabilir.

Elastik plastik deformasyon modelinde temel öncül d_e değeridir. Bu değer negatif veya pozitif çıkması numune üzerinde elastik veya plastik deformasyonun oluşup oluşmadığı hakkında bilgiler verir. Eğer d_e değeri negatif çıkarsa numuneye uygulanan yük ile numune üzerinde elastik deformasyon oluşmadığını fakat plastik deformasyonun oluştuğunu, d_e değeri pozitif çıkarsa da hem plastik hem de elastik deformasyonun oluştuğunu ifade eder.



Şekil 5. Elastik-Plastik Deformasyon Modeline Göre Numunelerin $F^{1/2}$ -d Grafiği

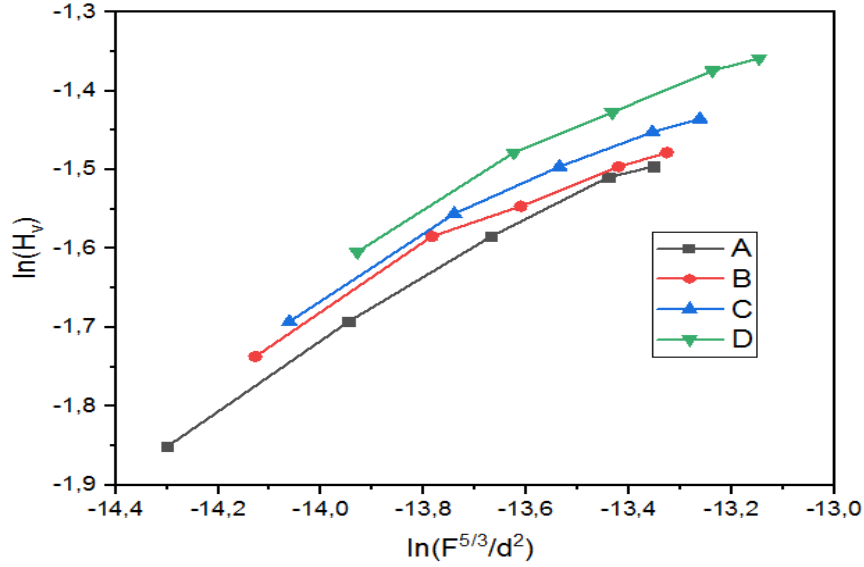
Tablo 5. Elastik-Plastik Deformasyon Modeline Göre Deneysel Veriler İle Elde Edilen Parametreler

Numune	d_e (μm)	H_{EPD} (GPa)	H_v (GPa)
A	-14×10^{-2}	27×10^{-2}	$21 \times 10^{-2} / 22 \times 10^{-2}$
B	-25×10^{-2}	25×10^{-2}	$21 \times 10^{-2} / 23 \times 10^{-2}$
C	-9×10^{-2}	27×10^{-2}	$22 \times 10^{-2} / 24 \times 10^{-2}$
D	-9×10^{-2}	28×10^{-2}	$24 \times 10^{-2} / 26 \times 10^{-2}$

Tablo 5 incelendiğinde tüm numunelerde de değeri negatif çıktığı dolayısı ile yalnızca plastik deformasyonun olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca H_{EPD} plato bölgesi dışından olduğundan bu model numunelerin mikrosertlik karakterini açıklamada yeterli değildir.

3.3.5. IIC (Çentik Kaynaklı Yarıлма) Modeline Göre Mikro Sertlik Analizi

IIC (çentik kaynaklı yarıлма) modelinde bir grafik oluşturabilmek için Vickers ölçümü ile elde edilen H_v değeri ve numuneye uygulanan dış yük F kullanılarak $\ln(H_v) - \ln(F^{5/3}/d^2)$ grafiği çizilmiştir. Çizilen bu grafiğin eğim değeri olan m Origin Pro 8 Programı yardımı ile bulunmuştur. Çizilen grafiğin eğim değerinden elde edilen m değerine göre numunenin ISE ya da RISE davranışı gösterdiği saptanır. Eğer; $m > 0,6$ ise numune ISE davranışı, $m < 0,6$ olduğunda ise numune RISE davranışı gösterir [25].



Şekil 6. IIC (Çentik Kaynaklı Yarıлма) Modeline Göre Numunelerin $\ln(H_v)/\ln(F^{5/3}/d^2)$ Grafiği

Tablo 6. IIC (Çentik Kaynaklı Yarıлма) Modeline Göre Deneysel Veriler İle Elde Edilen Parametreler

Numune	m	$H_v(GPA)$
A	38×10^{-2}	$21 \times 10^{-2}/22 \times 10^{-2}$
B	32×10^{-2}	$21 \times 10^{-2}/23 \times 10^{-2}$
C	32×10^{-2}	$22 \times 10^{-2}/24 \times 10^{-2}$
D	31×10^{-2}	$24 \times 10^{-2}/26 \times 10^{-2}$

Tablo 6 incelendiğinde, elde edilen tüm numuneler için m değeri 0,6'dan küçük çıkmıştır. Bu durum malzemelerin RISE davranışı gösterdiklerini ifade etmektedir ve aynı zamanda Vickers yöntemi ile de uyumluluk arz etmektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Elde edilen numuneler üzerinde yapılan XRD analizi sonucunda tüm numunelerde MgB_2 yapısının oluşmuş olduğu, baskın düzlem pikinin (1 0 1) düzlemine ait olduğu ve 43° 'ye karşılık gelen açıda görüldüğü, en keskin pikin C numunesine ait olduğu görülmüştür. Mikrosertlik analizleri sonucunda ise numunede RISE davranışının hakim olduğu, sıcaklık artışı ile numunelerde yüzey gerilimi, girme derinliği ve sertlik değerinde artış olduğu, genel olarak yapının yumuşak olduğu fakat kendi içlerinde kıyaslandığında en yumuşak numunenin en düşük fırınlama sıcaklığında elde edilen numune olduğu saptanmıştır. Numuneler plato bölgesine 2 N değerinden sonra girdiği görülmüştür. Ayrıca Meyer Yaklaşımı ve IIC Yaklaşımının elde edilen numunelerin mikrosertlik davranışlarını en iyi açıklayan yaklaşımlar olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmada numune eldesi ve numune karakterizasyonu için kullanılan, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Nanoteknoloji Laboratuvarına, Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Laboratuvarına, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Termal Analiz Laboratuvarına ve Kastamonu Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarına teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Ürper, O. (2015). Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Organik Güneş Pillerinde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, 24-25.
- [2] Uzun G., Yagmur S., Korkut İ., Şeker U. Hastelloy x süper alaşımının tornalanmasında kriyojenik işlem uygulanan PVD Ve CVD kaplamalı takımların performansının incelenmesi. Gazi Uni., J. Sci, Part C, 5(2): 231-239 (2017).
- [3] Corrias M., Caussat B., Ayrat A., Durand J., Kihnd Y., Kalck Ph. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process. Chemical Engineering Science, Vol 58, 4475-5582, (2003).
- [4] Kingston C., T., Simard B. Fabrication of carbon nanotubes. Analytical Letters, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145, (2003).
- [5] Safran, S. (2010). MgB₂ Süperiletken Tellerde Alternatif Akım Kaybı Ve Akı Perçinleme Mekanizmaları, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 44.
- [6] Safran S. Karbon kaplı nano-bor kullanılarak hazırlanan süperiletken MgB₂ numunelerde magnezyum kaynağının yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki rolü. Gazi Uni J. Sci, Part C, 6, 3(715 – 720), (2018).
- [7] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J., B., Bernaerts D., Lucas A., A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. Carbon 34, 1249, (1996).
- [8] Kong J., Cassell A., M., Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett., 292, 567. (1998).
- [9] Fan S., Chapline M., Frankline N., Tomblor T., Cassel A., M., Dai H. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. Science (283-512), (1999).
- [10] Li W., Z., Xie S., Qian L., X., Chang B., H., Zou B., S., Zhou W., Y., Zhao R., A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. Science (274-1701) (1996).
- [11] Sen R., Govindaraj A., Rao C., N., R., Carbon nanotubes by the metallocene route. Chem. Phys. Lett. (267-276), (1997).
- [12] Chhowalla M., Teo K., B., K., Ducati C., Rupesinghe N., L., Amaratunga G., A., J., Ferrari A., C., Roy D., Robertson J., Milne W., I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. Journal of Applied Physics, volume 90, number 10. (2001).
- [13] Kong J., Alan M., Cassell H., D. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, 292 (567–574), (1998).
- [14] Kumar M., Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon Nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10 (3739–3758), (2010).
- [15] Franco C., M., Ferreira B., Santos C., A., M., Ghiveldar L., Filho H., J., I., Machado A., J., S. Influence of Mg deficiency in the superconducting critical temperature of MgB₂. Physica C 408 (130-131), (2004).
- [16] Kolesnikov N., N., Kulakov M., P., MgB₂ Superconducting wires: basics And applications. Physica C, 363 (166-169), (2002).

- [17] Rodrigues D., Lucas Jr., Silvaa B., S., Vivian C., V., Hellstromb E., E. Superconducting properties of MgB₂ with addition of other AlB₂-type diborides and carbon sources, prepared using high energy ball milling and HIP. *Physics Procedia*, 36 (468 – 474), (2012).
- [18] Ansari I., A. Study of dynamic behaviors for nano Fe-doped MgB₂ superconductor via ac-susceptibility measurements. *Ceramics International*, 45 (1523-1527), (2009).
- [19] Tolendiuly S., Fomenko S., M., Dannangoda G., C., Martirosyan K., S. Self-propagating high temperature synthesis of MgB₂ superconductor in high-pressure of argon condition. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 19 (177-181), (2017).
- [20] Paranthaman M., Thompson J., R., Christen D., K. Effect of carbon-doping in bulk superconducting MgB₂ samples. *Physica C*. 355 (1-5) (2001).
- [21] Tampieri A., Celotti G., Sprio S., Caciuffo R., Rinaldi D. Study of the sintering behaviour of MgB₂ superconductor during hot-pressing *Physica C: Superconductivity* 400 (97-104), (2004).
- [22] Kim C., J., Yi J., H., Jun B., H., You B., Y., Park S., D., Choo K., N., Reaction-induced pore formation and superconductivity in in situ processed MgB₂ superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 502 (4-9), (2014).
- [23] Yi J., H., Kim K., T., Jun B., H., Sohn J., M., Kim B., G., Joo J., Kim C., J. Pore formation in in situ processed MgB₂superconductors. *Physica C: Superconductivity* 469 (1192-1195), (2009).
- [24] Bekteş, M. (2004).Fe-Mn Alaşımlarının Mikrosertlik Ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta. 27-28.
- [25] Awad R., Abou-Aly A., I., Kamal M., Anas M., Mechanical properties of (Cu_{0.5}Tl_{0.5})-1223 substituted by Pr. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 24 (1947-1956), (2011).