

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**ALAŞIM SİSTEMLERİNDE MEKANİK, TERMAL, ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER
VE KRİSTAL YAPI**

PROJE NO: FBA-11-3408-31.03.2011

ARAŞTIRMA PROJESİ

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Buket SAATÇI
Fen Fakültesi / Fizik Bölümü

Canan Alper BİLLUR
Fen Fakültesi / Fizik Bölümü

Nisan 2015

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

FBA-11-3408-31.03.2011 proje kodlu ve “**ALAŞIM SİSTEMLERİNDE MEKANİK, TERMAL, ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER VE KRİSTAL YAPI**” isimli Araştırma Projesi sadece ERÜ BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu nedenle Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca çalışmadaki XRD, SEM ve EDX ölçümlerinin yapıldığı Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezi (TAUM) ‘ada teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

SAYFA NUMARASI:

KAPAK.....	1
BOŞ SAYFA.....	2
TEŞEKKÜR.....	3
İÇİNDEKİLER.....	4
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	5
ÖZET.....	6
ABSTRACT.....	7
BÖLÜM 1.....	8
Giriş.....	8
BÖLÜM 2.....	9
GENEL BİLGİLER	9
2.1.Giriş.....	9
2.2. Bu projede kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	10
2.2.1. Kurşun (Pb).....	10
2.2.2. Kalay (Sn).....	11
2.2.3. Kadmiyum (Cd).....	11
2.2.4. Magnezyum (Mg).....	12
BÖLÜM 3.....	14
3. 1.X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD).....	14
3.2. Kristal Yapı Analizi.....	15
3.2.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	16
3.2.2. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu.....	17
3.2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan	
Aletler ve Uygulanışı.....	18
3.3.X-Işınları Toz Difraktometresi.....	18
3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri.....	19
3.5. Elektriksel İletkenlik	23
3.5.1. Özdirencin Ölçülmesi.....	24
3.6 Termal İletkenlik.....	27
BÖLÜM 4.....	29
GEREÇ VE YÖNTEM.....	27
4.1. Kristal Yapılar ve Örgü Parametrelerinin Belirlenmesi.....	29
4.2. Numunelerin SEM Görüntüleri ve EDX Ölçümleri	31
4.3. Katı Fazların Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	35
4.4. Katı Fazların Isı İletkenlikleri.....	40
BÖLÜM 5.....	42
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	42
KAYNAKLAR.....	43

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

SAYFA NUMARASI

Şekil 3.1. X-Işınlarnn bir kristal tarafından difraksiyonu.....	15
Şekil 3.2. X-Işınları toz difraktometresinin bileşenleri.....	16
Şekil 3.3. X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.....	18
Şekil 3.4. Goniometre Ünitesi.....	19
Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.....	22
Şekil 3.6. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.....	23
Şekil 3.7. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğı.....	25
Şekil 3.8. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğı.....	26
Şekil 4.1. Pb-Cd ikili ve metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları.....	29
Şekil 4.2. Mg-Sn ikili ve metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları.....	30
Şekil 4.3. Pb-Cd ikili metalik alaşımının EDX analizi ve mikro yapıları.....	32
Şekil 4.4. Sn-Mg ikili metalik alaşımında SEM görüntüleri. a) Saf Sn, b) Sn- % 1 ağı. Mg, c) Sn- % 2 ağı. Mg, d) Sn- % 6 ağı. Mg, e) Saf Mg.....	36
Şekil. 4.5 Pb-Cd İkili metalik alaşımında elektriksel iletkenlikle sıcaklığın değişimi.....	38
Şekil 4.6 Pb-Cd İkili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklığın değişimi.....	38
Şekil 4.7. Sn, Mg ve Sn-Mg ikili metalik alaşımının sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç değişimi.....	39
Şekil 4.8. Deneysel Cd- x % ağı. Pb (x=3.3, 17.4, 99.75) saf Cd, saf Pb, Pb-x % ağı. Cd (5, 12, 50, 95) için katı fazların ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	40
Şekil 4.9. Sn, Mg ve Sn-Mg ikili alaşımının ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	41

ÖZET

Bu proje çalışmasında ilk kez Pb-Cd ikili metalik alaşım sisteminin Saf Pb, Pb-% x. ağ. Cd, (x= 3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95, 99.75) ve Mg-Sn ikili metalik alaşım sisteminin Saf Sn, Saf Mg, Sn-% 1 ağ. Mg, Sn-% 2 ağ. Mg ve Sn-% 6 ağ. Mg ısısal, elektriksel özellikleri ve kristal yapısının belirlenmesi hedeflenmiştir. Alaşım sistemlerinin belirlenen bileşimleri elektriksel iletkenlik ve elektriksel özdirenç ölçümleri dört nokta probe tekniği kullanılarak ölçüldü. Pb-Cd ve Mg-Sn bazlı ikili metalik alaşımlarının farklı bileşim değerleri için katı fazlarının ısı iletkenlikleri radyal ısı akış metodu kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca alaşımlara ait X-ışınları toz difraksiyon desenleri incelenip kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a,b,c) de çalışılan alaşım sistemlerinin bileşimleri için belirlendi.

ABSTRACT

In this project, first time, the thermal, electrical and crystal structure properties of binary pure Pb, Pb-% x. wt. Cd, (x= 3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95, 99.75) and also Mg-Sn based binary for pure Sn, pure Mg, Sn-% 1 wt. Mg, Sn-% 2 wt. Mg ve Sn-% 6 wt. Mg for five samples have been aimed to determined. The electrical conductivity and electrical resistivity of all samples have been measured by four point probe technique. The solid phase thermal conductivity of Pb-Cd and Mg-Sn based binary metallic alloys for various compositions has been measured by the radial heat flow method. In addition, the x-ray diffraction patterns of the crystal structure system of the samples have been obtained and the cell parameters (a, b,c) have been determined.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bu proje çalışmasında ilk kez Pb-Cd ikili metalik alaşım sisteminin Saf Pb, Pb-% x. ağırlık Cd, (x= 3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95, 99.75) olmak üzere sekiz ve Mg-Sn ikili metalik alaşım sisteminin Saf Sn, Saf Mg, Sn-% 1 ağırlık Mg, Sn-% 2 ağırlık Mg ve Sn-% 6 ağırlık Mg olmak üzere beş farklı kompozisyonda termal, elektriksel özellikleri ve kristal yapısının belirlenmesi hedeflenmiştir. Seçilen alaşım sistemlerinin belirlenen bileşimleri elektriksel iletkenlik ve elektriksel öz direnç ölçümleri dört nokta probe yöntemi kullanılarak elde edildi. Yine aynı ikili metalik alaşım sistemlerinde bu bileşimler için elektriksel iletkenlik değerleri kullanılarak elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafiklerinde yararlanılarak bu alaşım sistemlerinin her bir bileşimi için elektriksel iletkenlik sıcaklık katsayısı elde edilmiştir. Proje dâhilinde Pb-Cd ve Mg-Sn ikili metalik alaşımlarının seçilen bileşim değerleri için katı fazlarının termal iletkenlikleri radyal ısı akış metodu kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca alaşımlara ait X-ışınları toz difraksiyon desenleri incelenip kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a,b,c) de çalışılan alaşım sistemlerinin belirlenen bileşimleri için ilk olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada Pb-Cd ve Mg-Sn ikili alaşımlarında elde edilen ölçüm sonuçları ile malzemenin termo-fiziksel özellikleri hakkında bilgi toplanmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1.Giriş

Katılaştırma, sıvıdan katıya bir faz dönüşümüdür. Bir başka deyişle katılaşma ve erime, metal veya alaşımların kristal yapı (katı) ile kristal olmayan yapı (sıvı) arasındaki dönüşümüdür.

Genellikle, katılar erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta ısıtılırsa, kristal olmayan yapı olan sıvıya dönüşürler. Aynı şekilde bir sıvı katılaşma sıcaklığının altında soğutulursa katılaşma meydana gelir. Yani sıvı kristal yapıya dönüşür. Katılaştırma olayında katılaştırılan malzemenin bileşimi, sıcaklık gradyenti ve katılaştırma hızı kontrol edilebilmektedir. Katılaştırmanın bu temel parametreleri arasında çeşitli düzenlemeler yapılarak malzemelerin mikro yapısı kristal yapısı ve fiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir.

Katılaştırma genellikle metal döküm yöntemleri ile yapılır ve metal döküm yöntemlerinin hemen hemen tümünde, katılaştırılacak malzeme önce eritilir. Yani bu yöntemde eriyikten katılaştırma esas basamaktadır. Bu teknik basitten; külçe dökme, sürekli dökme, yarı iletkenlerde tek kristal büyütme, doğrudan katılaştırılmış bileşik alaşımlar ve çok hızlı katılaştırılmış amorf, nano kristal ve kuazi kristal alaşımlar gibi teknolojik tekniklere kadar sıralayabiliriz. Bu durumda katılaşma mekanizmasının anlaşılmasında sıcaklık, soğutma hızı ve alaşımı oluşturan elementlerin mikro yapısı oluşuma etkisinin bilinmesi elde edilen alaşımın özelliklerinin anlaşılmasında önemlidir [1]. Malzemenin elektriksel ve mekanik özellikleri, kullanım alanları hakkında geniş bilgiler elde edilmesi ve uygulanan alanlardaki dezavantajları bize bu alaşım hakkında bilgiler vermektedir. Kristal yapı analizi yöntemi ile süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozyon maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarıiletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya

amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir [2,3].

Bu tez çalışmasında ikili metalik Pb-Cd ve Mg-Sn alaşım sistemlerinde termal, elektriksel özellikler ve kristal yapının araştırılması yapılmıştır.

2.2. Bu projede kullanılan malzemeler ve özellikleri

Projenin bu bölümünde Pb-Cd ve Mg-Sn ikili metalik alaşımlarını oluşturan elementler ve bu elementlerin özelliklerini değerlendireceğiz.

2.2.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. Kurşun 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada serbest halde ender olarak bulunur. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır.

Kurşunun yoğunluğu 11.34 gr/cm³. Kurşun kolay işlenebilen, ucuz, yaygın bir metal olması ve ergime derecesinin düşüklüğü (327,5 °C) nedeniyle iş yaşamında çok yaygın olarak kullanılır. 550 °C'nin üstünde ortam havasında buharlaşır ve kondense olmuş, kurşun oksit partikülleri olarak yayılır.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Kurşunun en büyük kullanım alanları: Kabloların koruyucu kaplamasında, çeşitli levha ve boruların ve cephanelerin yapımında, boya ve çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde, lehim yapımı, matbaa harfleri ve radyoaktif vb ışınlardan korunma araçları. Kurşun, insan ve havyan yapısı için son derece zehirli bir madde olmasına karşın, atmosferdeki yoğunluğu günden güne artmaktadır. Ayrıca Gürültü yalıtımında kurşun levhalar ve titreşimlerin azaltılmasında kurşun bloklar geniş ölçüde kullanılır.

Aşağıda kurşun metalinin en önemli özellikleri verilmiştir:

- Düşük erime noktası
- Yumuşak ve esnek olması

- Az dayanıklılık
- Elektriği az iletir, korozyona karşı çok dayanıklıdır.

2.2.2. Kalay (Sn)

Kalay, gümüş beyazlığında ve havada parıltı veren bir metal olup yoğunluğu 7.28 gr/cm^3 tür. Kalayın ergime sıcaklığı 232°C 'dir. 1200°C sıcaklıkta fazla miktarda buharlaşmaya başlar, ortam sıcaklığı ile 162°C sıcaklıklar arasında tetragonal fazlı olan içyapı yumuşaktır ve kolayca deforme olabilir. Bu nedenle ortam sıcaklığında, ince folyo haline kadar haddelenebilir (Haddeleme; mühendislikte sıcak yahut soğuk haldeki metal malzemeye basit biçimler vermekte kullanılan işlem). Çünkü rekristalizasyon (Rekristalizasyon; plastik şekil değiştirme neticesinde meydana gelen değişimler şekil değiştirme derecesine göre belirli bir sıcaklıkta kaybolmaya ve cismin yapısında yeniden kristal teşekkül etmeye başlar bu olaya yeniden kristalleşme veya rekristalizasyon adı verilir) sıcaklığı ortam sıcaklığının altındadır. Kalay ortam sıcaklığında hava, su ve zayıf asitler ile bazlara karşı dayanıklıdır. Kalay, ayrıca lehim alaşımı, bronz, kızıl döküm ve beyaz metal (yatak) alaşımlarının imalinde kullanılır.

Aşağıda kalay metalinin en önemli özellikleri verilmiştir:

- Düşük erime noktası
- Düşük sertlik
- Malzemelerin yumuşaklık özelliği
- Yabancı parçacıkların etkileyici birleşimi
- Malzemenin gıda maddeleri ile uyumu

2.2.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, yumuşak, mavimsi bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir, oksit kararlı olup, metali kaplar. Periyodik cetvelde IIB grubunda bulunur. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40'tır.

Kadmiyum 321°C 'de erir, 767°C 'de kaynar. Erime gizli ısısı 13.2 cal/gr 'dır. Gizli buharlaşma ısısı ise yaklaşık $286,4 \text{ cal/gr}$ 'dır. Yoğunluğu $8,65 \text{ g/cm}^3$ tür. Büküldüğü zaman

kalaya benzer ses çıkarır. Hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Birçok bakımdan çinkoya benzerlik gösterir.

Kadmiyumun en önemli kullanılışı çelik kaplamacılığındadır. Çünkü çok kolay kaplanır ve oksidasyona dirençli, kararlı bir yüzey meydana getirir. Kaplama ya elektrolizle veya buhar kaplaması şeklinde yapılır. Bilye yatakları gibi sürtünme olan yerler, sürtünmeyi azalttığı için kadmiyumla kaplanır. Kadmiyum-nikel pillerinin yapısında, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak ve Westan standart pillerinde kullanılır. Düşük erime noktalı lehim yapımında, çeşitli döküm alaşımların yapımında kullanılır.

Aşağıda kadmiyum metalinin en önemli özellikleri verilmiştir:

- Düşük erime noktası
- Oldukça elektropozitifdir
- Kolay kaplanabilme özelliği
- Teneffüs yolu ile alındığında akciğerlerde iltihaplanmalara yol açar.

2.2.4. Magnezyum (Mg)

Magnezyumun erime sıcaklığı 650°C 'dir. Magnezyum, gümüş beyazlığında bir metaldir ve genellikle alaşım maddesi olarak, yani başka metallerle karıştırılarak kullanılır. Kimyasal simgesi *Mg*, atom numarası 12; atom ağırlığı 24,312 olan bu element en hafif metallerden biridir ve bu özelliğiyle önem kazanmıştır. Toz halindeki magnezyum kolayca tutuşur ve parlak bir alevle yanar. Fotoğraf makinelerinin gövde ve flaş kaplamalarında, işaret fişeklerinde ve yangın bombaları başta olmak üzere pirotekni alanında yoğun olarak kullanılır. Alüminyumdan üçte bir oranında daha hafif olması nedeniyle, alaşımlarından uçak ve füze yapımında faydalanılır. Magnezyum alaşımlarının oda sıcaklığında şekillendirilebilmeleri zor olmakla beraber kaynak edilebilirler. Magnezyum alaşımlarında en önemli iki alaşım elemanı alüminyum ve çinkodur. Alüminyum dayanımı, çinko tokluğu artırır. Ayrıca mangan ilavesi korozyon direncini artırır. Eczacılık alanında önem taşıyan bileşikleri de vardır. İtici özellikteki bileşiklerin yapısına katılır. Döküm demir yapımında ve uranyum başta olmak üzere çeşitli metallerin tuzlarından saflaştırılması

işleminde kullanılır. Şömine tuğlalarının, aydınlatma ampullerinin, renk maddelerinin ve filtrelerin yapımında da yeri vardır. Ayrıca havai fişeklerin patlarken ortaya çıkardıkları renkleri vermek için de çeşitli bileşiklerle kullanılır.

Aşağıda magnezyum metalinin en önemli özellikleri verilmiştir:

- Tohum ve sebzelerde klorofil kompleksi halinde bulunur.
- Magnezyumun çok düşük yoğunluğa sahip olmasıdır. Yoğunluğu çeliğin değerinin dörtte birinden daha azdır(1.74 g/cm).
- Elektrik iletkenliği yaklaşık bakırın yarısı kadardır.
- Korozyon direnci iyi olmakla beraber asitlere, deniz suyuna ve tuz çözeltilerine karşı dayanıksızdır.
- Toz halindeki magnezyum tutuşmaya hazırdır ve parlak bir alevle yanar.
- Magnezyum saf halde kullanılması -çoğu diğer metallerde olduğu gibi, dayanımının düşük olmasından dolayı mümkün değildir.

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

3. 1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 3,1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [2,3].

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristalin bileşiklerin niteleyici olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında niteleyici ve niceleyici bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni

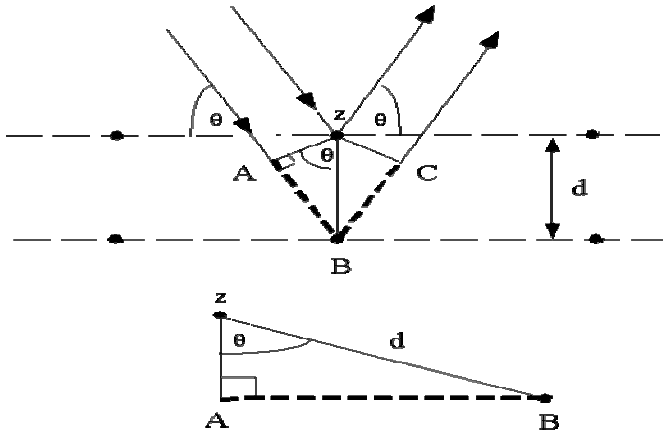
literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [2,3].

3.2. Kristal Yapı Analizi

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, mono kromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıklarla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \sin \theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [2,3].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (3.1)$$



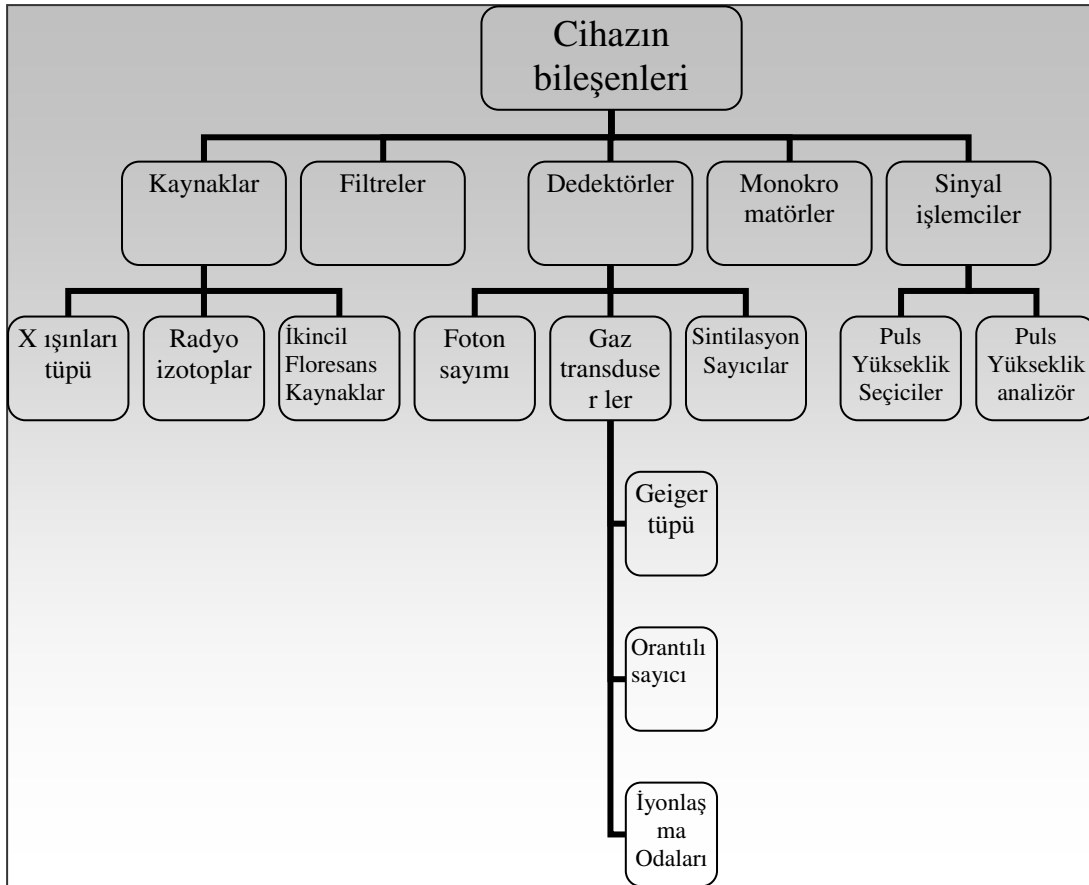
Şekil 3.1. X-Işınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.

(2.1) ifadesine göre difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle belli bir açı yapması gereklidir. Aynı zamanda gelen ışınların dalga boylarının d

düzlemler arası mesafeden küçük olması ya da ona eşit olması gerekmektedir ($\lambda \leq 2d$). Bu da difraksiyon için gerekli şartları belirlemektedir.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Numunenin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır [2].

3.2.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 3.2 X-Işınları toz difraktometresinin bileşenleri.

3.2.2. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz difraksiyon desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Difraksiyon açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz difraksiyon verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyeni belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli d mesafelerine bir piko metrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan d değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşiği içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli birleşimleri kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [2].

3.3. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı

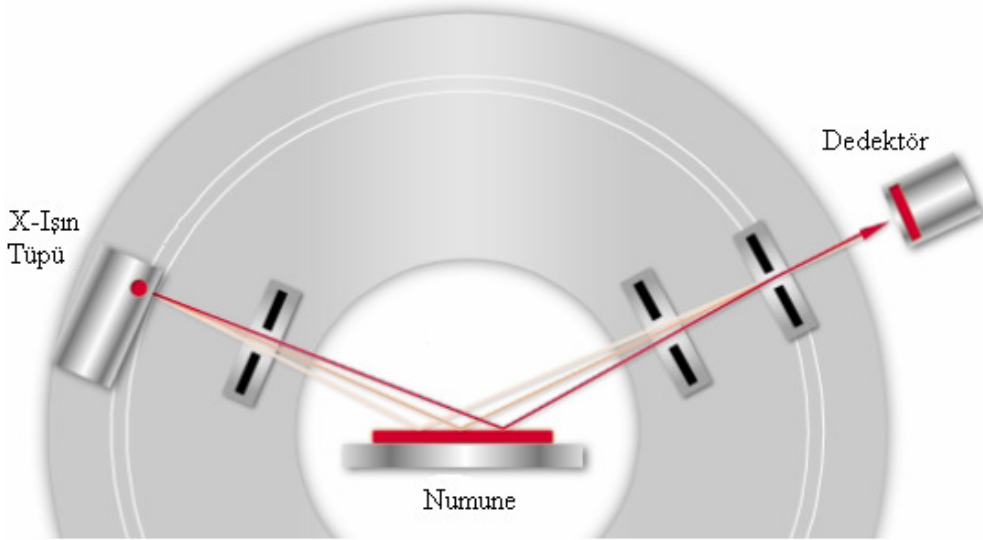
3.3.1. X-Işınları Toz Difraktometresi



Şekil 3.3 X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.

X-ışınları toz difraksiyon desenleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) bulunan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile yapıldı.

Şekil 3.3’de blok şeması verilen sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA’de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ)’lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm’lik ve çıkışına da 0.1 mm’lik filitre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Şekil 3.4’de görülen sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek, bunları voltaj akım değerlerinde bilgisayara göndermek için kullanılmaktadır.



Şekil 3.4 Goniometre Ünitesi.

Bu çalışmada ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Treor 90 [4] ve Dicvol 91 [5] bilgisayar programları kullanılmıştır. Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için yine aynı programlar kullanıldı [4,5].

Standart ölçüm modunda ölçüm süresi 60 dakikadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile 1600 °C sıcaklık aralığında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristallografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak yapmaktadır.

3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobudur. Son zamanlarda çok daha yüksek ayrıncılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu

(AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu(SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [3].

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprop analizde kullanılan x- ışını emisyonudur [3].

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır.

Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ısınlabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [3].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar.

CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \quad (3.2)$$

(3.2) denklemi ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x) 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar [3].

Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

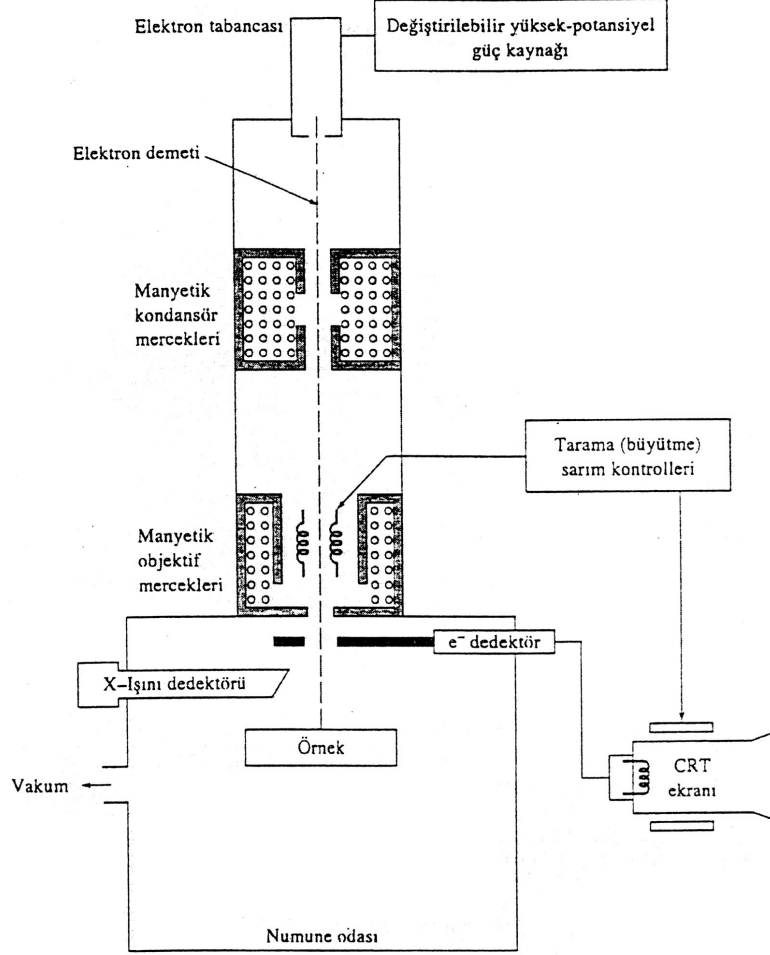
Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [3].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettilerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda

katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [3].



Şekil 3.5 Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.

SEM ve EDX ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer -Warren eşitliği (3.3) kullanılarak, yapıyı karakterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplandı.

$$D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (3.3)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (3.4) eşitliği kullanılır.

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \quad (3.4)$$

(3.4) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [6].



Şekil 3.6 Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

Tek faz olarak elde edilen tetragonal tipi katı elektrolitlerin mikro yapı özellikleri ve mikroprob analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 3.6'daki LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı.

3.5. Elektriksel İletkenlik

Çoğu uygulamalarda, maddenin elektriksel özelliği mekanik özelliklerinden daha önemlidir. Çok uzun mesafelere akım iletme için kullanılan metal telin yüksek bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekir. Elektriksel ve elektronik uygulamalar için gerekli maddeleri seçmek ve kullanmak amacıyla elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin nasıl oluşturulduğunu ve kontrol edildiğini iyi anlamamız gerekir. Aynı zamanda, elektriksel

özelliklerin “ *maddenin ortaya çıkarıldığı çevreden, işlenişinden ve yapısından* ” etkilendiğini de belirtmeliyiz [7].

3.5.1. Özdirencin Ölçülmesi

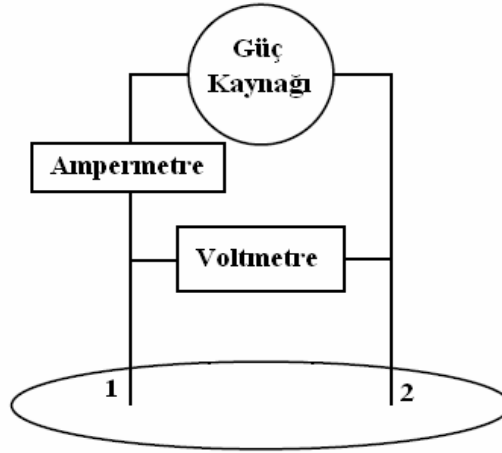
İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$\frac{V}{I} = R \quad (3.5)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [8].

Malzemelerin özdirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir akım kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddeti ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.6)$$



Şekil 3.7 İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 3.7). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Öz direnç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [9].

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (3.7)$$

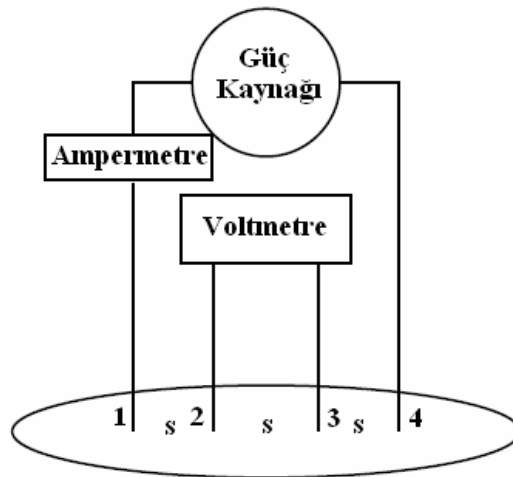
Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve “*Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü*” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır.

2-nokta ölçümü ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (prob, pin) (R_{prob}), gerekirse propları numuneye tutturan iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin

hesaplanan ρ öz direnci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontakların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan proplardır. Proplar genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapılırlar. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır.

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 3.8). Şekil 3.8’de görüldüğü gibi 1.ve 4. proplardan akım ve 2.ve 3. proplardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dâhil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



Şekil 3.8. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

Bu ölçüm tekniğinde öz direnç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G \quad (3.8)$$

Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada s ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 3.8). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ öz direnç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı düzendir.

3.6. Termal İletkenlik

Termal iletkenlik (κ) malzemelerin yoğunluk, erime noktası, entropi, direnç ve kristal yapı parametreleri gibi temel özelliklerinden birisidir. Her ne kadar saf malzemeler için κ teorik ve deneysel olarak elde edildiyse de alaşımların termal iletkenlikleri hakkında yeterince bilgi bulunmamaktadır. Saf malzemeler için κ sadece sıcaklık ile değişse de alaşım sistemleri için κ hem sıcaklık hem de bileşime bağlı olarak değişir. Farklı malzemelerde katı ve sıvı fazların termal iletkenliklerini belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır [10-15]. Katı fazların termal iletkenliğini ölçmek için kullanılan en yaygın metotlardan birisi de radyal ısı akış metodudur. Bu metot malzeme geometrisine dayanır, yani silindiriksel, küresel gibi. Silindiriksel radyal ısı akış metodu ısı akışının içeride ve dışarıda radyal doğrultuda olduğu bir ısıtıcı ve bir soğutucunun varlığında silindiriksel formda oluşturulan bir numune kullanır [10] numunenin sıcaklığı termal çiftler ile ölçülür. Bu metod ilk defa, saf malzemeler için Callender ve Nicolson [11], Niven [12] ve Powell [13] tarafından saf malzemelerin termal iletkenliğini ölçmek için kullanıldı.

Numunenin merkezinde eksen boyunca geçen bir ısıtıcı tel tarafından ısıtılan bir numune göz önüne alalım. r_1 yarıçapında T_1 , r_2 yarıçapında T_2 sıcaklıklarının olduğu ısı akışı olsun. Kararlı durum şartlarında, katının termal iletkenliği radyal ısı akışı için Fourier ile sınır şartlarına bağlı olarak belirlenebilir ve sıcaklık gradyanları aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_s = -\frac{Q}{2\pi r \ell \kappa_s} \quad (3.9)$$

Burada Q numunenin merkezinden itibaren toplam giriş gücü, ℓ ısıtıcı elementin boyu, κ_s katı fazın termal iletkenliği, r merkezden itibaren uzaklıktır.

$$\kappa_s = \frac{1}{2\pi\ell} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (3.10)$$

Ve ya

$$\kappa_s = a_0 \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (2.11)$$

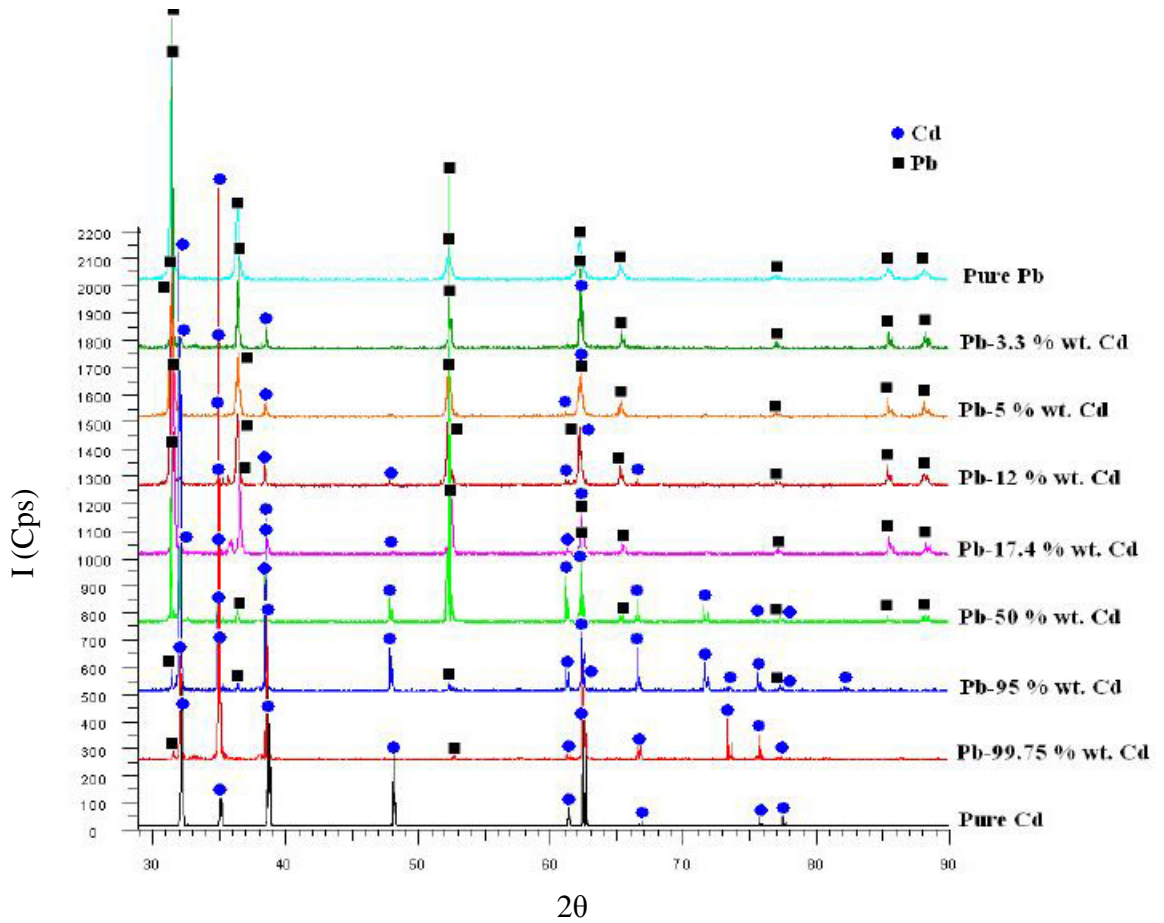
Burada $a_0 = \ln(r_2 / r_1) / 2\pi\ell$ ile verilen bir sabit, r_1 ve r_2 numunenin merkezinden itibaren sabit uzaklıklar ($r_2 > r_1$) dir. Eğer Q , r_1 , r_2 , ℓ , T_1 ve T_2 iyi karakterize olmuş numune için doğru olarak ölçülebilir ise, düşey sıcaklığın minimum veya sıfır olduğu sağlandığında, güvenilir κ_s değeri hesaplanabilir.

BÖLÜM 4

GEREÇ VE YÖNTEM

4.1. Kristal Yapılar ve Örgü Parametrelerinin Belirlenmesi:

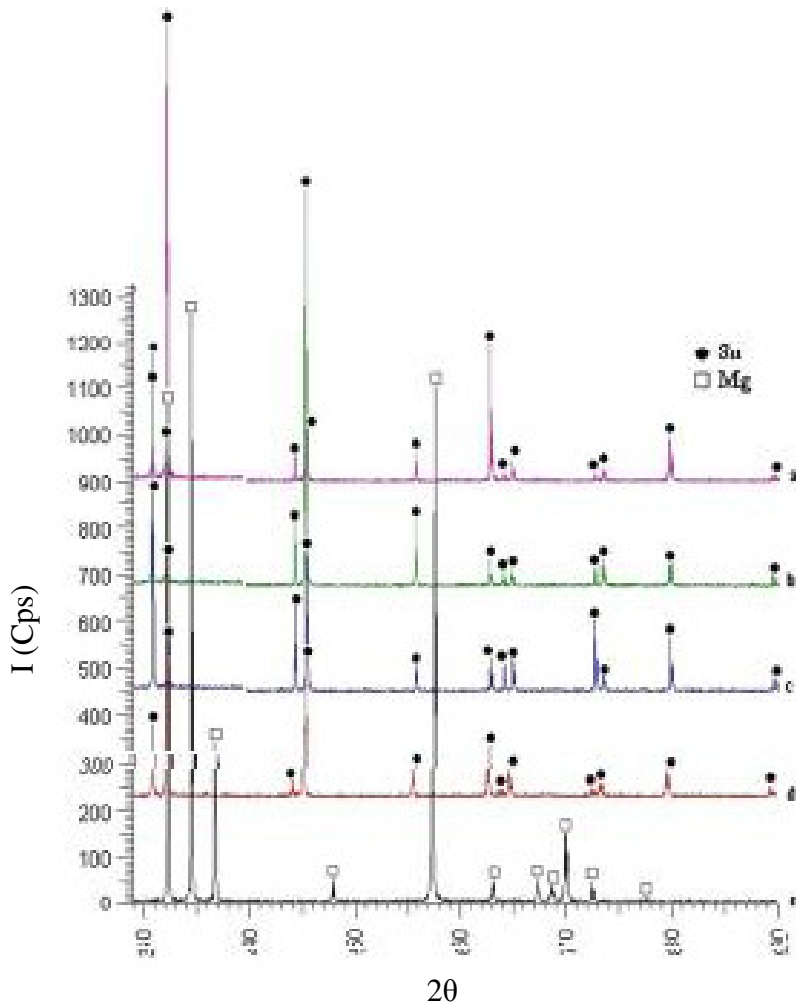
X-ışınları Difraksiyon metodu çok geniş bir kullanım alanına sahip olduğu için çalışmada seçilen Pb-Cd ve Mg-Sn ikili metalik alaşım sistemlerinin kristal yapı analizleri için bu yöntem tercih edildi. Proje dâhilinde Pb-Cd ikili metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları Şekil 4.1 verilmiştir.



Şekil. 4.1. Pb-Cd ikili ve metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları.

Şekil.4.1’ deki pik datalarından Pb-Cd ikili metalik alaşımına ait numuneler Treor 90 ve Dicvol 91 bilgisayar programları kullanılarak da indislendi ve elde edilen değerlerin Pb için (pattern 4–686, fcc, $a = 4.95060 \text{ Å}$, moleküler ağırlık=207.20 g) ve Cd için (patterns 5–674, Hexagonal, $a = 2.9793 \text{ Å}$ ve $c = 5.6180 \text{ Å}$, moleküler ağırlık =112.41 g) sonuçları ile oldukça

uyum içinde olduğu gözlemlendi ve elde edilen pik dataları Şekil 4.1 de verildi. Ayrıca elde edilen pik datalarından saf Cd ve saf Pb için tane büyüklükleri de Şekil 4.1 'den sırasıyla 117.17 ve 31.28 nm olarak belirlendi. Pb-x ağı. % Cd (x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95 ve 99.75) ikili metalik alaşımlarında tane büyüklükleri 42 ile 117 nm arasında elde edilmiştir. Cd nin atomik yarıçapı Pb 'nin atomik yarıçapından daha küçük olduğu açıkça görülebildiğinden Cd atomları fcc kristal örgüde Pb atomları ile yer değiştirdiğinden Pb nin birim hücre parametrelerinde belli belirsiz bir artma olmuştur. Katılma işlemi boyunca Cd tanelerinin dislokasyon yoğunluğu artmıştır. Numune sıcaklığı da arttığı için atomlar denge pozisyonunda sürekli bir titreşim hareketi yapmışlar ve artan titreşim nedeniyle örgülerinden ayrılan atomlar boş yerlere yerleşmiştir. Eğer kristal örgünün dislokasyon yoğunluğu artarsa elektron dalgalarının sapma ihtimali artar ve bunun sonucunda da fonon-fonon, elektron-elektron ve fonon-elektron elastik olmayan çarpışmalar artar. Yine Proje dahilinde Mg-Sn ikili metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları da Şekil 4.2 'de verilmiştir.



Şekil. 4.2. Mg-Sn ikili ve metalik alaşımında elde edilen XRD pik dataları.

Şekil.4.2’ deki pik datalarından Mg-Sn ikili metalik alaşımına ait numuneler Treor 90 ve Dicvol 91 bilgisayar programları kullanılarak da indislendi ve elde edilen değerler Tablo 4.1 de verildi.

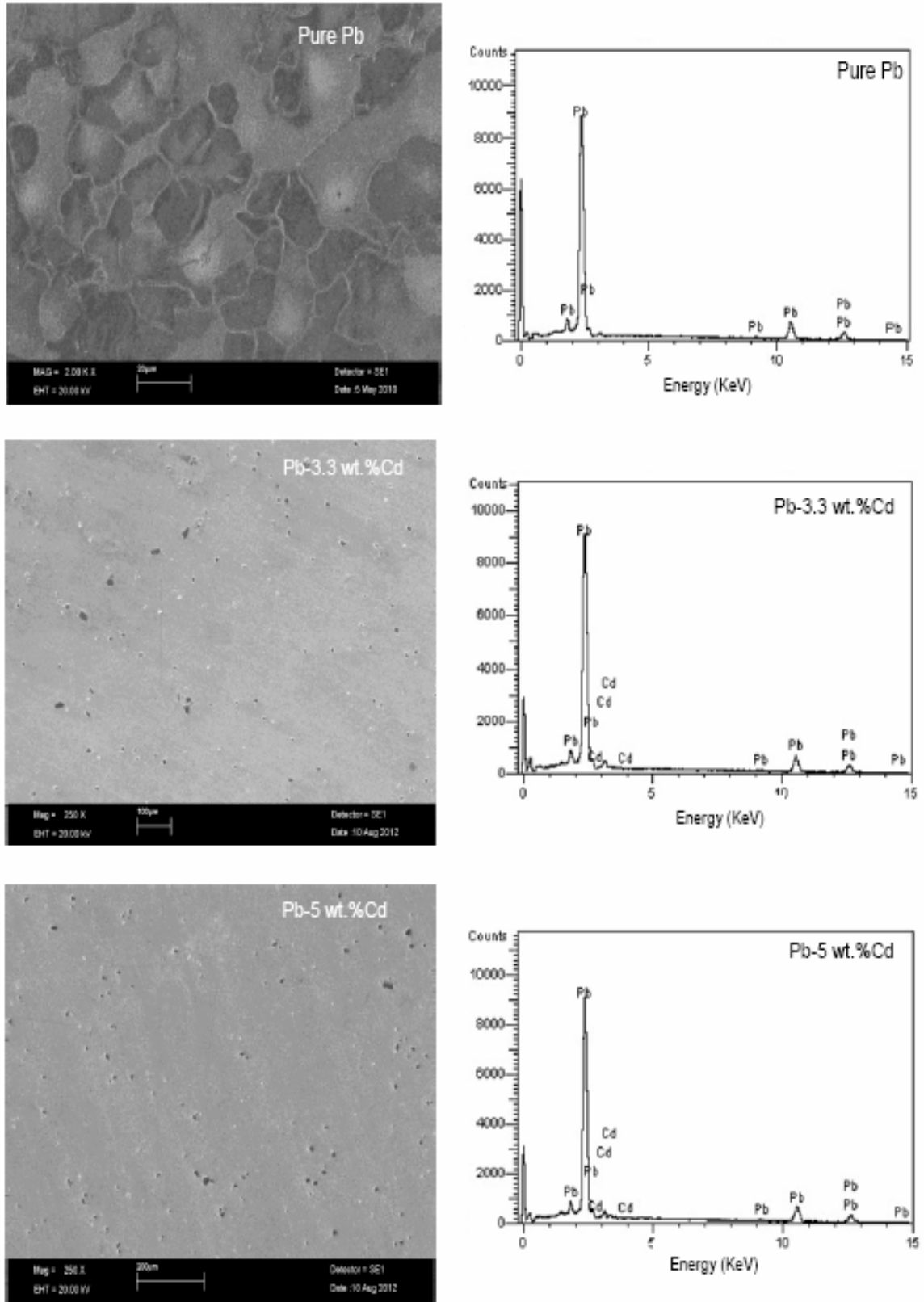
Tablo 4.1. Sn-Mg ikili metalik alaşımında elde edilen kristalografik veriler

Ağırlıkça % Mg	Kristal Sistemi	Sn için birim hücre parametreleri		Mg için birim hücre parametreleri	
		a	c	a	c
1	Tetragonal	5,8298	3,1804	5,8296	3,1804
2	Tetragonal	5,8252	3,1779	5,8252	3,1779
6	Tetragonal	5,8288	3,1799	5,8288	3,1799
Saf Sn	Tetragonal	5,8287	3,1796		
		5,8316	3,1813 [16]		
Saf Mg	Hexagonal			3,2105	5,2096
				3,2093	5,2112 [17]

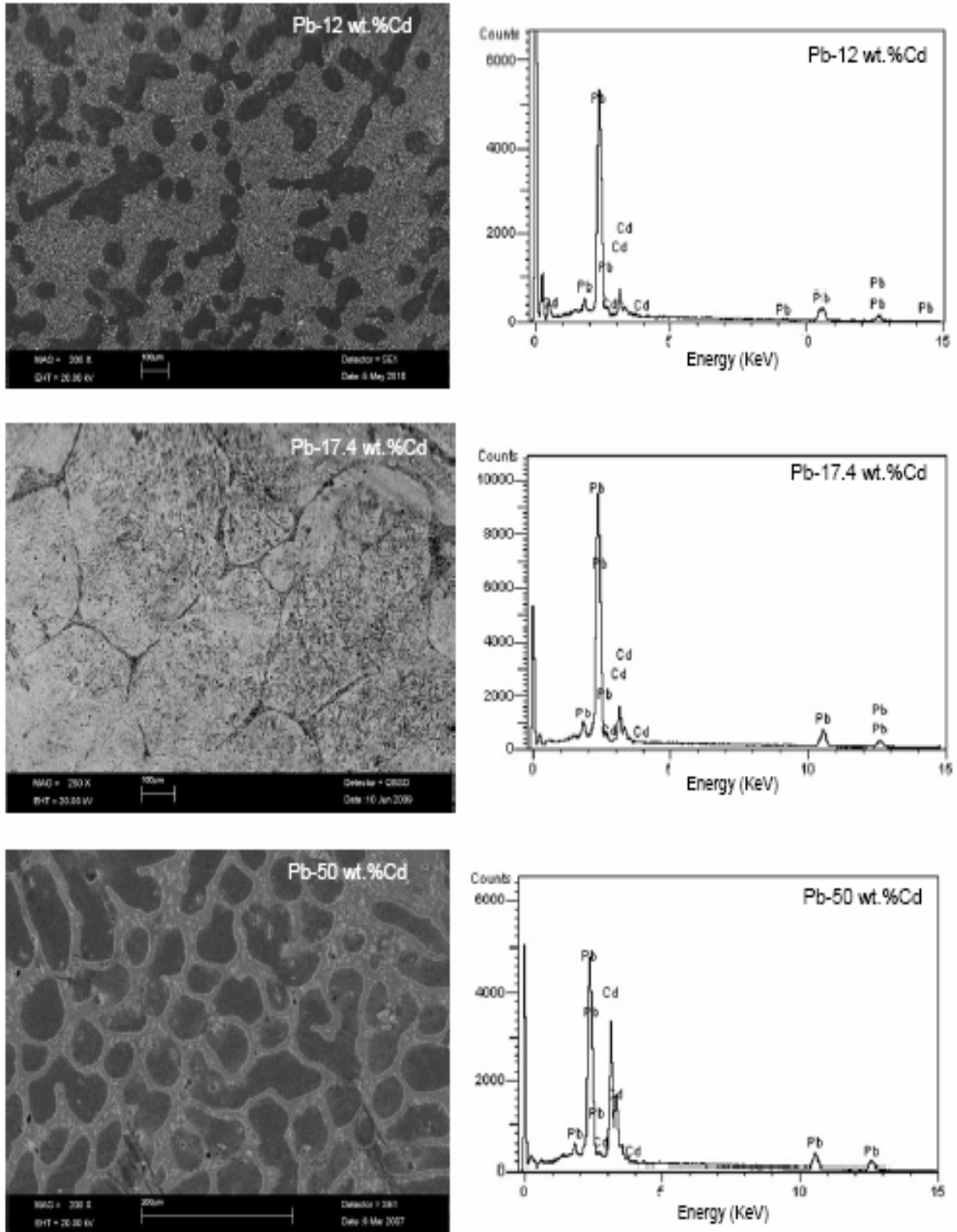
Şekil 4.2 de Sn içerisine % 1 ağ. Mg, % 2 ağ. Mg ve % 6 ağ. Mg ilave edilmiş (doplanmış) numunelerinin XRD spektrumları verilmiştir ve numunelerin XRD pik dataları saf Sn pik dataları ile çok benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, alaşım numunelerinin ve saf Sn nin kristal yapısı tetragonal simetri göstermektedir. Bununla birlikte Mg numunelerin kristal yapıları hexagonal kristal simetrisi göstermektedir. Numunelerin kristal simetri tipleri ve birim hücre parametreleri Lee ve arkadaşlarının [16] ve Jeyinsh ‘in [17] sonuçları ile karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

4.2. Numunelerin SEM Görüntüleri ve EDX Ölçümleri

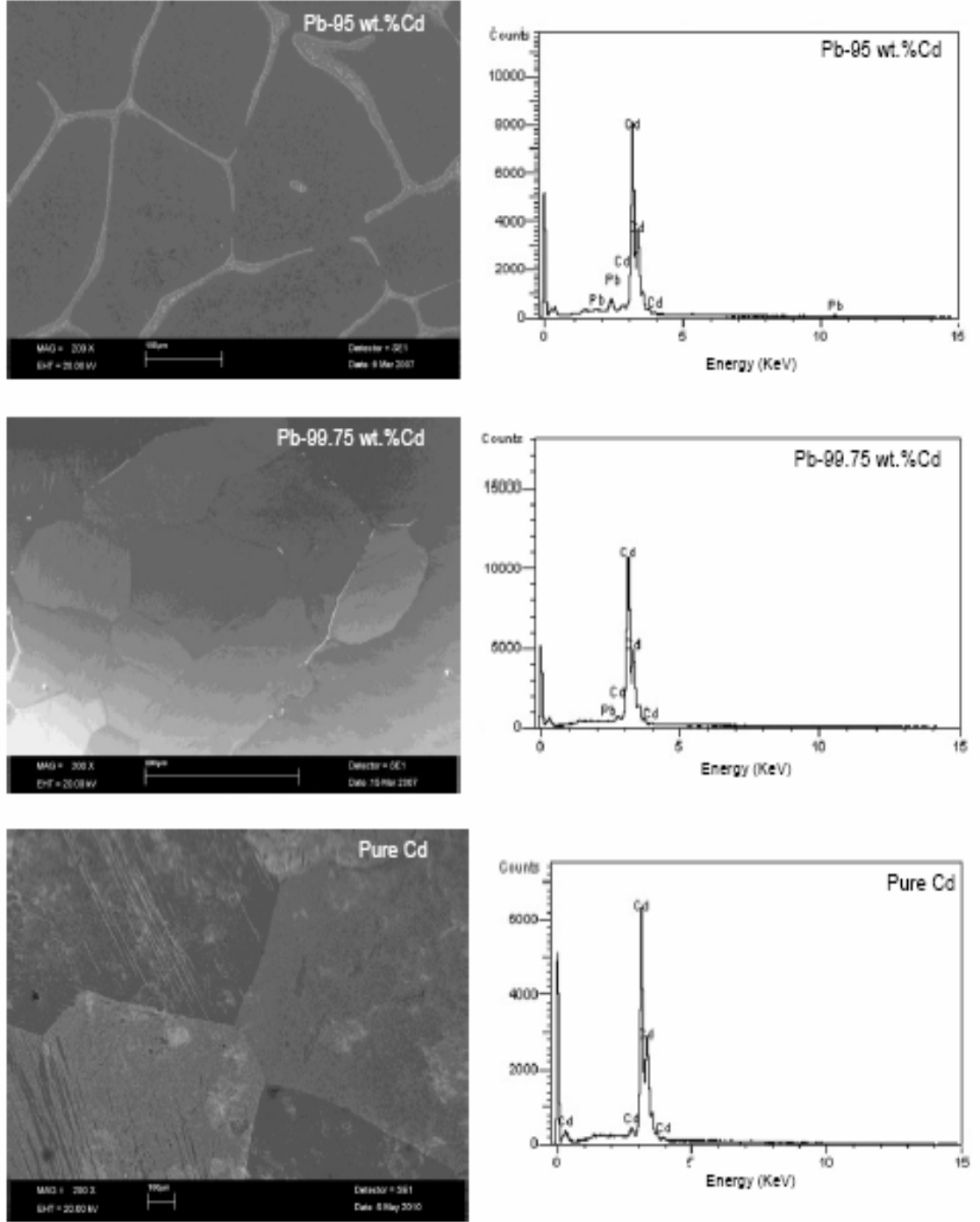
Çalışmada Pb-Cd ikili metalik alaşımında numunelerin kompozisyon analizleri (EDX) yapıldı ve şekil 4.3 de verildi. Kompozisyon analizlerinden görüldüğü gibi ağırlıkça bileşenler doğru tespit edilmiştir. Numunelerin yüzey morfolojileri (SEM) TAUM da bulunan elektron mikroskobu ile gözlenmiştir. Şekil.4.3 den görüldüğü gibi Saf Pb, Çalışmada Pb-x ağ. % Cd ($x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95$ ve 99.75) ikili metalik alaşımında Pb-% 17.4 ağ. Cd bileşimi dışındaki tüm numuneler sekonder dedektör kullanılarak elde edilmiştir. Ancak bu bileşimde



Şekil. 4.3. Pb-Cd ikili metalik alaşımlarının EDX analizi ve mikro yapıları.



Şekil. 4.3 devamı



Şekil. 4.3 devamı

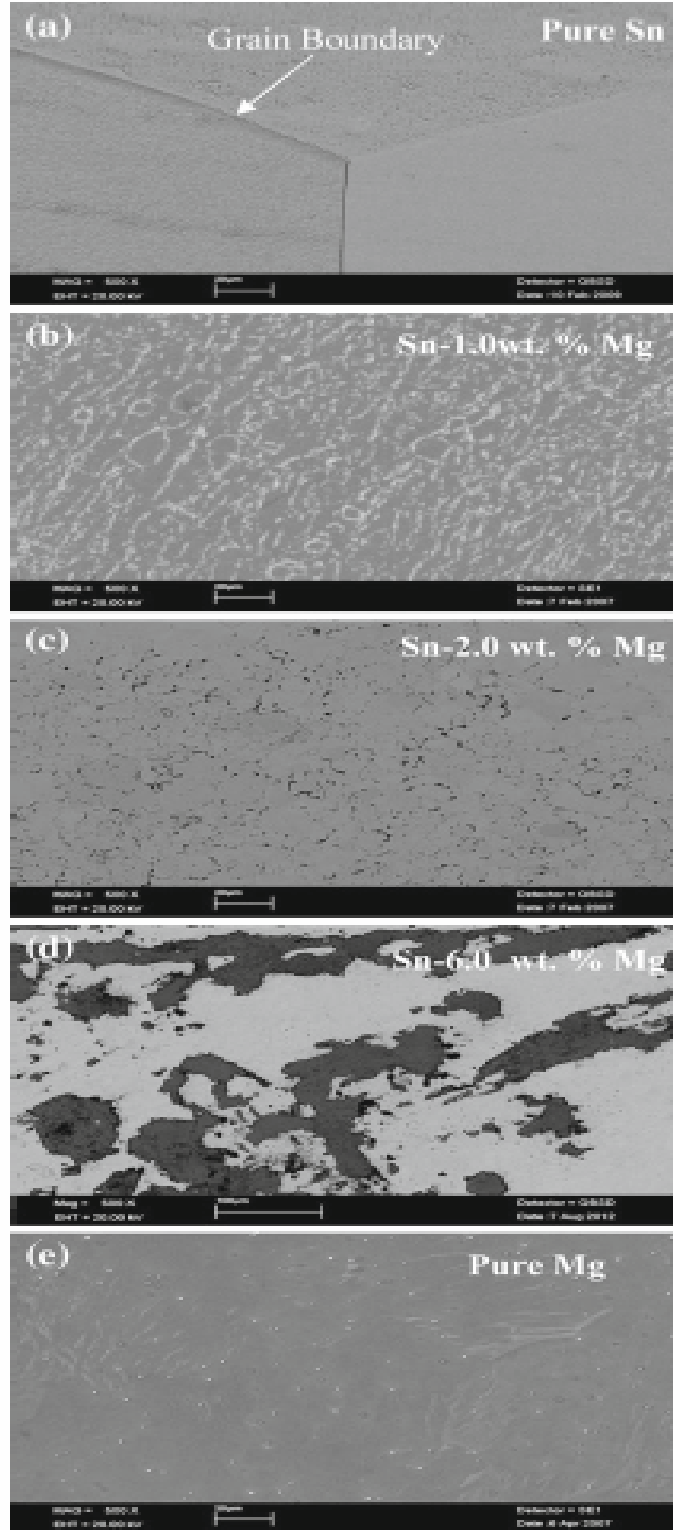
istenilen kalitede görüntü sekonder dedektörle elde edilemediğinden dolayı diğer dedektör olan backscatter dedektörü kullanılmıştır. Numunelerin SEM görüntülerinden gözlendiği gibi

numunenelerin tane yapıları benzerdir. Numune yüzeyinde herhangi bir yapı kusuru, bozluk, kırık, pislik ve v.b herhangi bir ters durum gözlenmemiştir. Çalışmada Pb-Cd ikili metalik alaşımında numunelerin kompozisyon analizleri (EDX) yapıldı ve yine şekil 4.3 de verildi. Kompozisyon analizlerinden görüldüğü gibi ağırlıkça bileşenler doğru tespit edilmiştir.

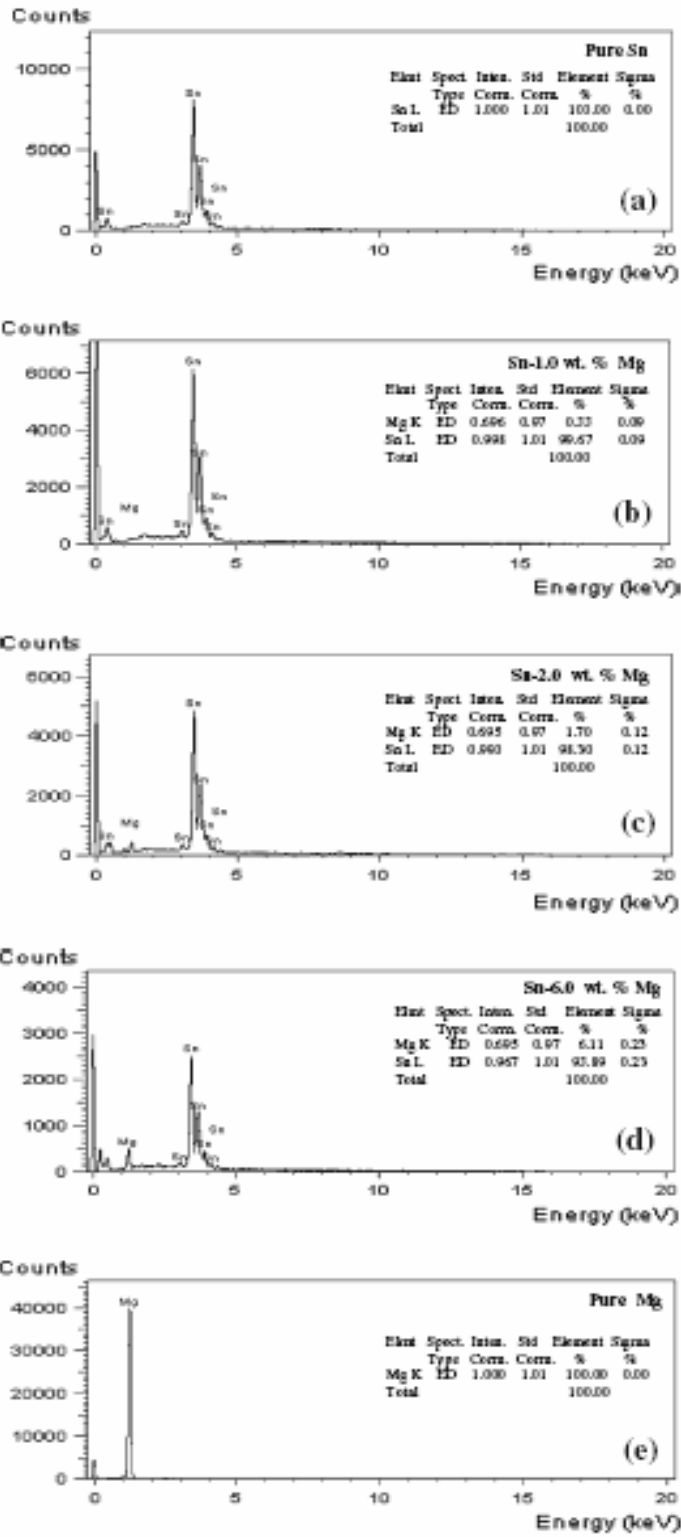
Proje dahilinde MG-Sn ikili metalik alaşımında numunenelerin yüzey morfolojileri yine TAUM'da bulunan SEM ile çekilmiş ve Şekil 4.4 de verilmiştir. Saf Sn, Sn-% 2 ağ. Mg numuneneleri için görüntüler backscatter dedektörü kullanılarak, Sn-% 1 ağ. Mg, Sn-% 6 ağ. Mg ve saf Mg numunelerin mikroyapı görüntüleri ise sekonder dedektör kullanılarak elde edilmiştir. Pb-Cd ikili metali alaşımında olduğu gibi Mg-Sn ikili metalik alaşımında da numune yüzeyinde herhangi bir yapı kusuru, bozluk, kırık, pislik ve v.b herhangi bir ters durum gözlenmemiştir. Şekil. 4.4 de görüldüğü gibi saf Sn nin tane yapısı büyük ve tane sınırları oldukça farklıdır. Bununla birlikte Şekil 4.4 e de görüldüğü gibi Saf Mg nin tane yapısı saf Sn ninkinden büyük değildir ve tane sınırları saf Sn deki gibi açık değildir.

4.3. Katı Fazların Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

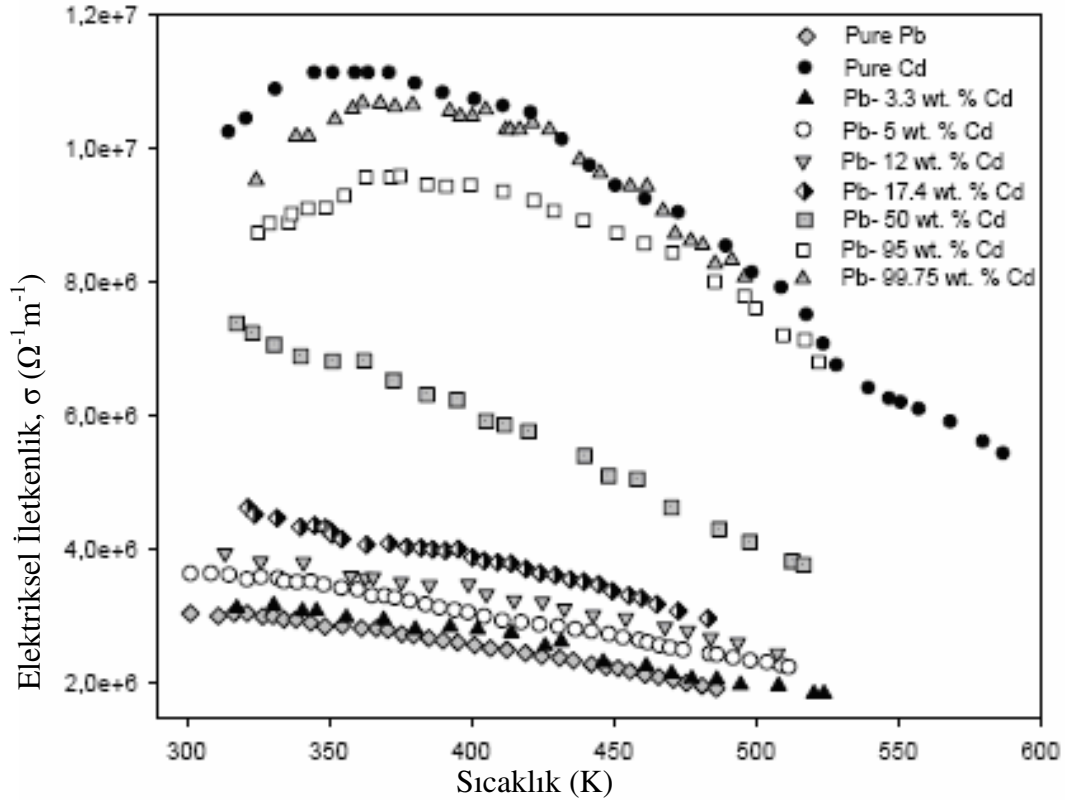
Proje dahilinde yürütülen çalışmada numunelerin elektriksel iletkenlik ve elektriksel direnç değerleri DC dört nokta prop metodu kullanılarak ölçülmüştür ve Pb-Cd ikili metalik alaşımı için Şekil 4.5, Şekil 4.6, Mg-Sn ikili metalik alaşımı için ise Şekil 4.7 de verilmiştir. Saf Pb ile Pb-x ağ. % Cd ($x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95$ ve 99.75) ikili metalik alaşımında ve Saf Cd nin elektriksel iletkenlik değerleri 300 K ile 518 K aralığında sırasıyla 1.92, 2.06, 2.23, 2.44, 2.97, 3.76, 6.80, 8.07 ve $8.17 \times 10^6 / \Omega m$ olarak bulundu ve Şekil-4.5'de verildi. Ayrıca Şekil 4.5'de sunulan elektriksel iletkenlik datalarından görüldüğü gibi numunelerin Lorent katsayısı Wiedeman-Franz ilişkisinden yararlanılarak 3.48×10^{-8} ile $2.07 \times 10^{-8} W\Omega/K^2$ olarak elde edilmiştir. Saf Pb ile Pb-x ağ. % Cd ($x=3.3, 5, 12, 17.4, 50$) ikili metalik alaşımında elektriksel iletkenlik değerleri artan sıcaklık ile lineer olarak azalırken saf Cd esaslı Pb-x ağ. % Cd ($x=95, 99.75$) ikili metalik alaşımında artan sıcaklık ile 300 ile 380 K arasındaki sıcaklık bölgesinde belli belirsiz artış göstermiştir. Bununla beraber, numuneleri elektriksel iletkenlik değerleri lineer olarak 380 K üzerinde azalmıştır.



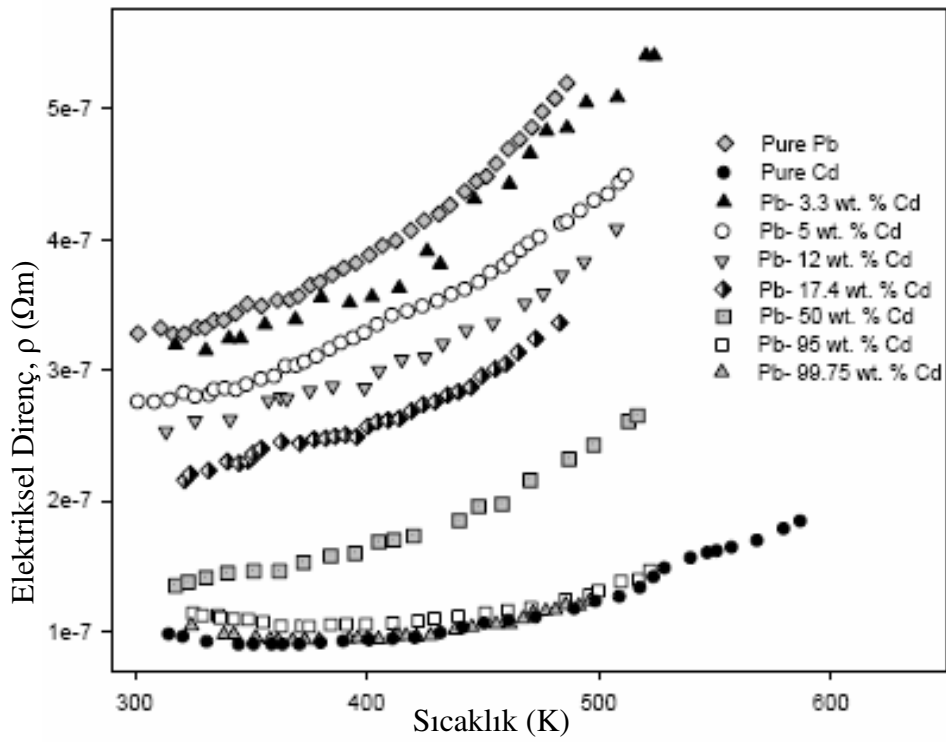
Şekil. 4.4. Sn-Mg ikili metalik alaşımda SEM görüntüleri. a) Saf Sn, b) Sn-% 1 ağ. Mg, c) Sn-% 2 ağ. Mg, d) Sn-% 6 ağ. Mg, e) Saf Mg



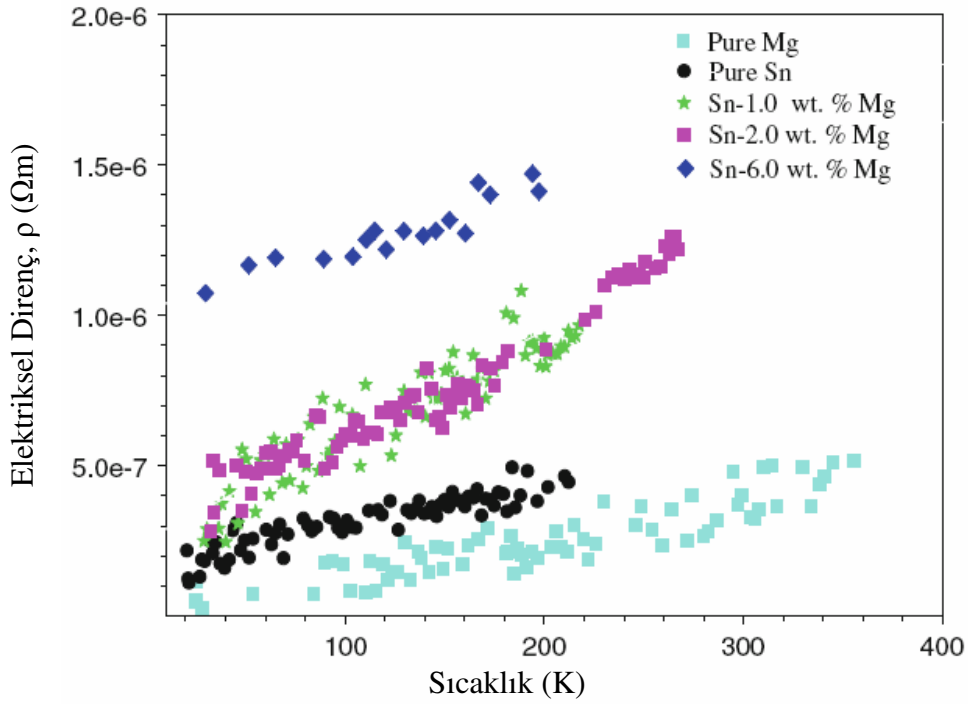
Şekil 4.4 'ün devamı



Şekil. 4.5 Pb-Cd ikili metalik alaşımında elektriksel iletkenlikle sıcaklığın değişimi.



Şekil. 4.6 Pb-Cd ikili metalik alaşımında elektriksel direncin sıcaklığın değişimi.



Şekil 4.7. Sn, Mg ve Sn-Mg ikili metalik alaşımlarının sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç değişimi.

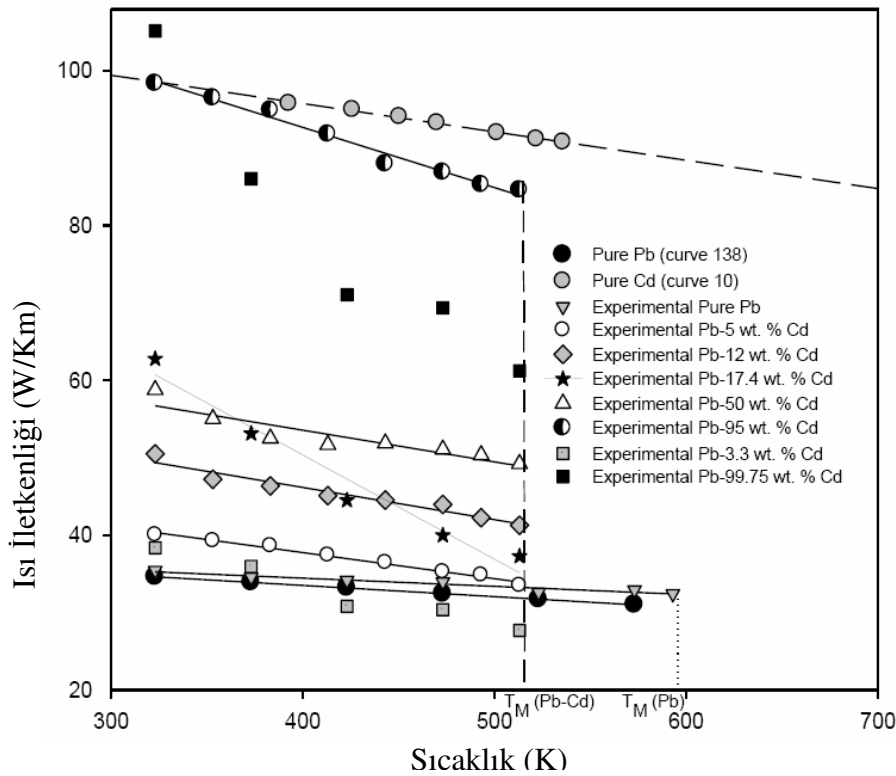
Saf Pb ile Pb-x ağırlık % Cd ($x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95$ ve 99.75) bileşenleri ve Saf Cd nin 323 K ile 513 K arasında elektriksel direncin sıcaklık katsayısı sırasıyla 3.15×10^{-3} , 3.35×10^{-3} , 2.98×10^{-3} , 3.15×10^{-3} , 3.44×10^{-3} , 4.82×10^{-3} , 1.44×10^{-3} , 1.04×10^{-3} ve $3.60 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ olarak elde edildi. Mevcut çalışmada hesaplanan Pb-% 2 ağırlık % Cd için elektriksel direnç değerlerinin Sakr ve arkadaşlarının [18], Pb-% 17.4 ağırlık % Cd için El-Sayed ve arkadaşlarının [19], Ocak ve arkadaşlarının [20], Çadırılı ve arkadaşlarının [21] Pb esaslı Pb-% 5 ağırlık % Cd ve Pb-% 10 ağırlık % Sn için Ocak ve arkadaşlarının [20] ve Saatçi ve arkadaşlarının [22] sonuçları ile oldukça uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Şekil 4.7. 'de görüldüğü gibi Sn, Mg ve Sn-Mg ikili metalik alaşımlarının oda sıcaklığından erime noktasına kadar sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç değişimi verilmiştir. Direnç-sıcaklık grafiği saf Sn, Sn-% 1 ağırlık % Mg, Sn-% 2 ağırlık % Mg, Sn-% 6 ağırlık % Mg ve Saf Mg yani beş bileşim için belirlenmiştir. Numunelerin elektriksel direnç değerleri yine DC dört nokta prop yöntemi kullanılarak 1.13×10^{-7} - $14.12 \times 10^{-7}\text{ }\Omega\text{m}$ arasında ölçülmüştür. Şekilde görüldüğü gibi direnç artan sıcaklık ile daima lineer olarak artar. Buda metalik tip iletkenlerin davranışlarını göstermektedir. Numunelerin direnç-sıcaklık eğrileri benzer karakterler

göstermektedir. Saf numunelerin elektriksel direnç değerleri alaşım numunelerinkinden daha düşüktür. Wiedemann-Franz (W-F) ilişkisi Sn-Mg ikili metalik alaşımı için incelenmiştir. Elde edilen sonuçların benzer çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [22, 23].

4.4. Katı Fazların Isı İletkenlikleri

Pb-Cd ikili metalik alaşımının sıcaklık ve Cd bileşimine bağlı katı fazın ısı iletkenlik değişimi Şekil.4.8 de verilmiştir. Bu çalışmada Pb-Cd ikili metalik alaşımı için ısı iletkenlik ölçümlerinden gelen deneysel hata yaklaşık % 6.8 dir. Çalışmada ayrıca 323 - 513 K sıcaklıkta numunelerin ısı iletkenlik sıcaklık katsayıları da belirlenmiştir.

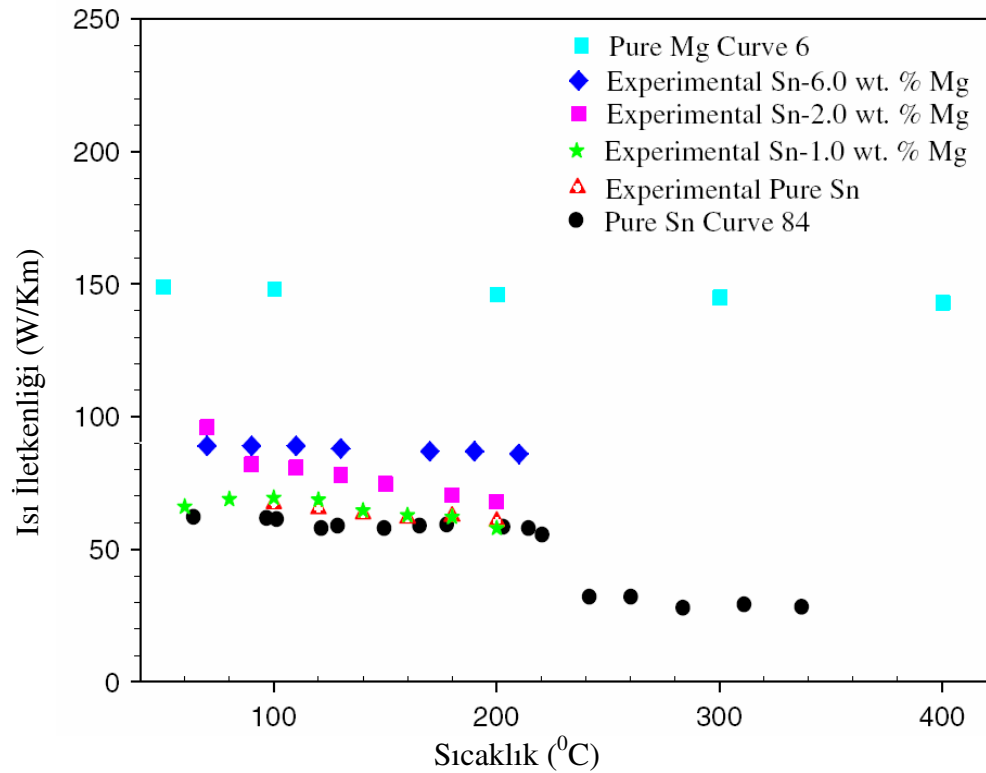


Şekil. 4.8. Deneysel Cd- x % ağırlık Pb (x=3.3, 17.4, 99.75) saf Cd, saf Pb, Pb-x % ağırlık Cd (5, 12, 50, 95) için katı fazların ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Pb-Cd ikili metalik alaşımı için katı fazın ısı iletkenlik (K_S) değerleri Saf Pb ve Saf Cd nin ısı iletkenlik değerleri arasındadır. Saf Pb ile Pb-% x ağırlık Cd (x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95 ve 99.75) için elde edilen ısı iletkenlik değerleri sırasıyla 32.42 ± 2.20 , 27.68 ± 1.88 , 33.48 ± 2.27 , 41.28 ± 2.80 , 37.25 ± 4.84 , 49.22 ± 3.34 , 84.61 ± 5.75 , 61.22 ± 4.16 W/Km olarak erime sıcaklığının 8K aşağısında elde edilmiştir. Pb-% 99.75 ağırlık Cd 'nin ısı iletkenliği Saf Cd ve Pb-% 95 ağırlık Cd'ninkinden daha düşüktür. Çünkü numune ile soğutma ceketleri arasında kum

konulmuştur. Ayrıca Saf Pb, Pb- x % ağ. Cd (x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95 ve 99.75) ikili alaşımında 323 ile 513 K arasında ısı iletkenliğinin sıcaklık katsayıları sırasıyla 3.14×10^{-4} , 1.46×10^{-3} , 8.60×10^{-4} , 9.60×10^{-4} , 2.13×10^{-3} , 8.56×10^{-4} , 7.37×10^{-4} ve $2.19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel sonuçlardan Cd- x % ağ. Pb (x=3.3, 17.4, 99.75) bileşimlerinin Saatçi ve arkadaşlarını [24] saf Cd ve saf Pb için elde edilen sonuçların Touloukian ve arkadaşlarının [10] sonuçları ile oldukça uyum içerisinde olduğu görüldü.

Mg-Sn ikili metalik alaşımının sıcaklık ve Mg bileşimine bağlı katı fazın ısı iletkenlik değişimi Şekil.4.9 'da verilmiştir. Bu çalışmada Mg-Sn ikili metalik alaşımı için ısı iletkenlik ölçümlerinden gelen deneysel hata yaklaşık % 5 dir. Çalışmada ayrıca 60 °C ile 220 °C arasındaki sıcaklıklarda numunelerin ısı iletkenlik sıcaklık katsayıları da belirlenmiştir. Elde edilen ısı iletkenlik değerleri daima artan sıcaklık ile daima sabit ve 58 ile 149 W/Kcm arasındadır. Alaşım numunelerinin ısı iletkenlik değerleri saf Mg ve saf Sn değerleri arasında yer almaktadır. Sonuçlara bakıldığında Mg bileşimi arttıkça Sn-Mg ikili metalik alaşımının ısı iletkenliği de artmaktadır. Bu durum Şekil 4.9 da görülmektedir. Çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar Touloukian ve arkadaşlarının [10] saf Sn (Curve 84) ve saf Mg (Curve 16) sonuçları ile oldukça uyum içerisinde bulunmaktadır.



Şekil.4.9. Sn, Mg ve Sn-Mg ikili alaşımının ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje dâhilinde yapılan çalışmada Pb-Cd ve Sn-Mg ikili metalik alaşımlarının bileşime bağlı yapısal, ısı ve elektriksel özellikleri incelendi. Mikro yapı ile ısı ve elektriksel özellikler arasında ilişki kuruldu. XRD, SEM ve EDX ölçümleri numunelerin yapısal özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Aynı şekilde elde edilen numunelerin kristal simetrisi, tane büyüklükleri de incelendi. Elde edilen numunelerin kristal simetrisi saf Pb için kübik, saf Sn için tetragonal ve Saf Mg için Hexagonal olarak indislenmiştir. Numunelerin elektriksel iletkenlikleri DC dört-nokta prop yöntemi kullanılarak 323-513 °C aralığında ölçüldü ve elde edilen değerler Pb-Cd ikili metalik alaşımı için 1.92 ile 8.17×10^6 / Ωm olarak bulundu. Numunelerin ısı iletkenliğinin sıcaklık katsayıları Saf Pb ve Pb-x % ağırlık Cd (x=3.3, 5, 12, 17.4, 50, 95 ve 99.75) ikili alaşımı için 9.60×10^{-4} ile 1.46×10^{-3} K⁻¹ arasında olduğu bulunmuştur. Mg-Sn ikili metalik alaşımında numunelerin 30-200 °C aralığında ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri 1.13×10^{-7} ile 14.12×10^{-7} Ωm arasında olduğu gözlemlendi. Elde edilen değerler artan sıcaklık ile ve Mg bileşimi ile artmaktadır. Numunelerin ısı iletkenlikleri radyal ısı akış fırını kullanılarak belirlendi. Elde edilen değerler yine Pb-Cd ikili metalik alaşımı için 32.42 il 84.61 W/Km arasında olduğu görüldü. Mg-Sn ikili metalik alaşımı için ise ısı iletkenlikleri 60-220 °C aralığında ölçülmüştür ve 55.2 ile 149 W/K.cm arasında olduğu belirlendi. Ancak bu alaşım için değerler artan sıcaklık ile değişmemiştir. Saf Mg'nin ısı iletkenliği daima daha yüksektir. Alaşım numunelerini ısı iletkenliği saf Sn'nin ısı iletkenliğinden daha yüksek olarak elde edilmiştir. Sn-Mg ikili metalik alaşımında direncin sıcaklık katsayısı 30-200 °C aralığında ölçülen elektriksel direnç değerlerinden hesaplanmış ve bu değerlerin 6.14 ile 12.62×10^{-3} K⁻¹ aynı şekilde ısı iletkenliğinin sıcaklık katsayısı 30-220 °C aralığında ısı iletkenlik değerlerinin de ölçülmüş ve bu değerlerin de -1.25 ile -24.30×10^{-4} K⁻¹ değerleri arasında olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR:

- [1]. Gündeş, A., 2002. Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 59 s.
- [2] Cullity, B., Çeviri: Sümer A, 1966, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 519 s.
- [3] Skoog, A.D., Holler, F.J., Nieman T.A., 1997, Principles of Instrumental Analysis. Philadelphia, U.S.A, 1056 s.
- [4] Werner P.E.,1990 Documentation for Treor 90. Structural Chemistry Arrhenius Laboratory, Univetsity of Stockholm.
- [5] Boultif A. and Louer D. 1991, Dicvol 91, J. Appl. Crystallogr. 24: 987 s.
- [6] Kane, P.F., Larrabee, G.B., 1970, Characterization of Semiconductor Materials”, McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4s.
- [7] Drache, M. , Roussel P., Wignacourt JPark, 2007, Chem. Rev., 107, 80-96, 2007.
- [8] Boyapati, S., Wachsman, E.D., Jiang, N., 2001 Solid State Ionics, 140: 149s.
- [9] Shriver, D.F., Atkins, P.W., Çeviri: Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., 1999 Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3. Baskı, 515s.
- [10] Touloukian R.W., Powell R. W., Ho C.Y., Klemens P.G., Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical properties of Matter, vol.1, Plenum, New York, 1970, 3as.
- [11] Calendar H.L., Nicolson J.T., 1897, Brt. Assoc. Adv. Sci. Pept. Ann. Meeting, vol 418, 22s.
- [12] Niven C, 1905, Proc. Roy. Soc. A 76, 34s.
- [13] Powell R.W., 1939, Proc. Phys. Soc. 1939, 51, 407s.
- [14] Angel M. F. 1911, Phys. Rev. 33 411s.
- [15] McElroy D.L. Moore J.P. 1969, Thermal Conductivity, vol. 1, Academic Pres, London, p. 185 (Chapter 4).
- [16] Lee J.A., Raynor G.V., 1954, The lattice spacing of binary tin-rich alloys. Proc.Phys. Soc. 67, 737s.
- [17] Jevins A, Z. Phys. Chem (B) 1938 , vol 40, p. 347. pdf 35-821.
- [18] Sakr, M.S., Mohammed A.Z., El-Daly A.A., El-Saadani E.A., El-Zomor M, 1992, J. Mater. Sci. 27:,1008s.
- [19] El-Sayed M.M., Abd El-Salam F., Nada R.H., Kamal M, 2001, Egypt. J. Sol. 24:,161s.

- [20] Ocak Y., Aksöz S., Maraşlı N., Çadırılı E., 2010, Fluid Phase Equilibr. 295:60s.
- [21] Çadırılı E., Büyük U., Kaya H., Maraşlı N., Aksöz S., Ocak Y., 2011, J. Elect. Mater. 40: 195s.
- [22] Saatçi B., Arı M., Gündüz M., Meydaneri F., Bozoklu M., Durmuş S., 2006, J. Phys. Condens. Matter 18: 10643s.
- [23] Arı M., Saatçi B., Gündüz m., Meydaneri F., Bozoklu M. 2008, Mater. Charact. 59, 624s.