

Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB₂) Üretimi

Savaş Erkuş

DOKTORA TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

řubat 2019

Production of Superconductor Magnesium Diboride (MgB_2) by Mechanical Alloying
Method

Savaş Erkuş

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Mining Engineering

February 2019

Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB₂) Üretimi

Savaş Erkuş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Haldun Kurama

“Bu tez ESOGÜ BAP komisyonu tarafından 201415011 2013-235 no’lu proje çerçevesinde desteklenmiřtir.”

řubat 2019

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Savaş Erkuş'un DOKTORA tezi olarak hazırladığı “ Mekanik Alaşım Yöntemi ile Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB_2) Üretimi “ başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliğiyle kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Haldun Kurama

İkinci Danışman: -

Doktora Tez Savunma Jurisi:

Üye: Prof. Dr. Haldun Kurama

Üye: Prof. Dr. Muammer Kaya

Üye: Prof. Dr. Hüseyin Koca

Üye: Doç. Dr. Tuğba Taşdemir

Üye: Dr. Öğretim Üyesi Göktuğ Günkaya

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet Erşahan
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Haldun Kurama danışmanlığında hazırlamış olduğum “Mekanik Alaşım Yöntemi ile Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB_2) Üretimi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 04-02-2019

Savaş Erkuş

ÖZGEÇMİŞ

Türkiye Cumhuriyeti vatandaşı Savaş Erkuş 1980 senesinde Sakarya'da doğmuştur, ilk ve orta öğrenimi Sakarya'da, lisans eğitimini Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde, yüksek lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında tamamlamıştır. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı Cevher Hazırlama Bilim Dalında doktora eğitimini sürdürmektedir.

ÖZET

Bu tez çalışması, mekanik alaşımlama yöntemi ile süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) üretimini, üretim optimizasyonunu, malzemenin akım taşıma kapasitesinin geliştirilmesini amaçlamakta ve kapsamaktadır. Akım taşıma kapasitesinin geliştirilmesi malzemenin özellikle yüksek manyetik alanda verimli olarak kullanımı açısından önemlidir.

Bu çalışmanın amacı mekanik alaşımlama ve takiben sinterleme işlemi ile MgB_2 üretiminin araştırılmasıdır. Mekanik alaşımlama işlemi Spex tip değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırma çalışmasında alaşımlama işlemi üzerinde etkili olan kütle bilye oranı, bilye boyutu, öğütme süresi, sinterleme süresi ve sıcaklığı ile öğütme işleminde işlem kontrol reaktifi kullanımının etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde orijinal bilyelerle, 1:3 kütle/bilye oranında, 2 saat öğütme ve sonrasında $5 \text{ cm}^3/\text{dak}$ argon gazı akışında $630 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ısıtma işlemiyle yaklaşık %87 MgB_2 üretilmiştir. Ancak alaşımlanan toz tanecik boyutlarının kaba ve heterojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Literatür çalışmalarında kritik akım yoğunluğu değerinin yükseltilmesinin daha küçük tanecik boyutu, homojen dağılım ve uniform yapı sağlanarak mümkün olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle daha düşük kütle/bilye oranı, küçük çaplı bilye kullanımı ve öğütme işleminde işlem kontrol reaktifi (tolüen) kullanımının alaşımlama işlemi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, öğütme safhasında işlem kontrol akışkanı kullanımının homojen parça boyut dağılımı ve daha küçük boyutta taneciklerin oluşumuna olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, öğütme ve presleme işlemi sonrası sinterlenen numunelerin tolüen kullanılmayan örneklerle oranla daha yüksek oranda oksit safsızlıklara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sorunun giderimi için modifiye edilen ısıtma işlem koşullarında sinterleme uygulanmıştır. Sonuç olarak optimize edilen iki numunedeki öğütme işleminde tolüen kullanılmayan numunenin süperiletken faza geçiş kritik sıcaklığı 37 K, tolüen kullanılan numunede ise 36.2 K olarak ölçülmüştür. Katkılı numunede diğer parametrelerle beraber artan öğütme verimiyle kristal yapıda oluşan kusurlar ve safsızlıklar dolayısıyla süperiletken faza geçiş sıcaklığı 0.8 K azalmıştır. Kritik akım yoğunluğu değerleri ise 20 K ölçümde katkısız numunede 139 kA/cm^2 , proses kontrol akışkanı katkılı numunede ise 189 kA/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Mekanik alaşımlama, Süperiletken, MgB_2 .

SUMMARY

This thesis covers to produce superconducting magnesium diboride (MgB_2) by mechanical alloying method, production optimization and aims to improve high current carrying capacity of the material. The development of high current carrying capacity is important parameter for efficient use of the superconductor material in practical applications especially under high magnetic fields.

The aim of the present study is to investigate the production of MgB_2 by mechanical alloying and subsequent sintering process. Mechanical alloying process was carried out by using Spex type mill. These mills are able to successfully process of alloying in a much shorter time compared to planetary and other type of mills. In experimental part, the effect of process variables such as the mass-to ball ratio, size of ball, milling time, annealing temperature and use of process control agent (i.e. toluene) at milling on the product size, morphology and conversion level of precursor powders to MgB_2 was investigated. It was found that 87 % wt MgB_2 can be produced with following procedure; use of original balls of Spex, 1:3 mass/ball ratio, 2 hours milling time and then sintered under 5 cm^3/min argon gas flow at 630 $^\circ\text{C}$ for 2 hours. However, it was observed that the alloyed powder consist of heterogeneously distributed coarse particles. In literature studies, it has been reported that the critical current density can be increased with providing smaller particle size, homogeneous size distribution and uniform structure. Therefore, the effect ball size, mass/ball ratio and milling time were studied in detail. The experiment results indicated that the usage of process control agent at milling stage positively affected the occurrence of finer particles and homogeneous size distribution. Nevertheless, it was found that the usage of toluene also caused the occurrence of higher amount of oxide impurities. Therefore after milling stage modified annealing conditions were performed. As a result, in this study, the critical temperatures of the samples were measured as 37 K and 36.2 K without and with toluene used samples respectively. The measured decrease on the transition temperature can be attributed to the more defect structure and higher impurities located in crystal structure. The critical current densities of without and with toluene used samples were calculated as 139 kA/cm^2 and 189 kA/cm^2 at 20 K by using Bean formula respectively.

Key words: Mechanical alloying, Superconductor, MgB_2 .

TEŞEKKÜR

Bütün tez çalışmalarım süresince benden yardımını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Haldun Kurama başta olmak üzere Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Hakan Gaşan'a, Metalurji Enstitüsü Arş. Gör. Işın Akay Erdoğan'a, Maden Mühendisliği Arş. Gör. Dr. Hasan Serkan Gökçen'e, tüm Metalurji Enstitüsü çalışanları ile Maden, Makine, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümleri laboratuvar çalışanlarının her birine ayrı ayrı teşekkürü borç bilirim ayrıca bu çalışmayı destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonuna da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Elektrik Direnci	4
2.2. Manyetizma (Mıknatıslanma)	5
2.2.1. Manyetizma türleri	5
2.2.1.1. <u>Paramanyetizma</u>	6
2.2.1.2. <u>Diamanyetizma</u>	7
2.2.1.3. <u>Ferromanyetizma</u>	8
2.2.1.4. <u>Mükemmel diamanyetizma (Meissner Etkisi)</u>	10
2.3. Kritik Sıcaklık (T_c)	12
2.4. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c)	12
2.5. Kritik Manyetik Alan (H_c)	13
2.6. Süperiletkenlerin I. ve II. Tip Durumları	13
2.7. Bean Kritik Durum Modeli	14
2.8. Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) Teorisi	16
2.9. Düşük Sıcaklık Süperiletken (LTS) Malzemeler	17
2.10. Yüksek Sıcaklık Süperiletken (HTS) Malzemeler	18
2.10.1. HTS Süperiletkenlerin Yaygın Özellikleri	19
2.11. Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB_2)	20
2.11.1. MgB_2 Kristal Yapısı	22

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.11.2. MgB ₂ 'de Zayıf Bağların Olmaması	23
2.11.3. MgB ₂ 'nin İzotop Etkisi	23
2.11.4. MgB ₂ 'nin Endüstriyel Uygulamalar İçin Avantajları	25
2.11.5. MgB ₂ Süperiletkeni için Araştırma ve Geliştirmede Son Durum	26
2.12. Mekanik Alaşımlama	29
2.12.1. Mekanik alaşımlama parametreleri	30
2.12.2. Mekanik Alaşımlama Mekanizması	31
2.12.2.1. <u>Bilye-toz-bilye çarpışmaları</u>	31
2.12.3. Mekanik alaşımlama safhaları	32
2.12.4. Mekanik alaşımlama öğütme sistemleri	35
2.12.4.1. <u>Sünek-Sünek sistem</u>	35
2.12.4.2. <u>Sünek-Gevrek sistem</u>	37
2.12.4.3. <u>Gevrek-Gevrek sistem</u>	38
2.12.5. Mekanik alaşımlamada kullanılan cihazlar	38
2.12.5.1. <u>Atritör öğütücü</u>	39
2.12.5.2. <u>Gezegensel bilyeli öğütücü</u>	39
2.12.5.3. <u>Titreşimli öğütücü</u>	40
2.12.5.4. <u>Spex tipi öğütücü</u>	40
2.13. Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB ₂) Üretim Yöntemleri	42
2.13.1. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB ₂ üretimi literatür çalışmaları	43
2.14. Mekanik alaşımlamada hidrokarbon (toluen) katkılı öğütme	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM	49
3.1. Materyal	49
3.2. Yöntem	50
3.2.1. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB ₂ sentez parametreleri	52
3.2.1.1. <u>Mekanik işlem (öğütme) parametreleri</u>	52
3.2.1.2. <u>Pres (peletleme) parametreleri</u>	52
3.2.1.3. <u>Isıl işlem (sinterleme) parametreleri</u>	52

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3. Analizler	54
3.3.1. XRD (X-Ray Diffraction) X-Işını Kırınımı Analizi	54
3.3.1.1. <u>Rietveld analizi</u>	55
3.3.2. Boyut Analizleri	55
3.3.3. Termal Analiz (TGA – DTA)	55
3.3.4. Morfolojik Analiz [SEM (Scanning Electron Microscopy)]	56
3.3.5. Manyetizma Analizleri	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1. Termal Analiz	58
4.2. Mekanik Alaşımlama İşlemi Öğütme Parametreleri Değişiminin Etkisi	59
4.2.1. Boyut analizi (öğütme süresinin ve farklı çapta bilyelerin etkisi)	59
4.2.2. Farklı kütle/bilye oranlarında ve tolüenli öğütmenin etkisi	64
4.2.3. Öğütme işlemi sonrası faz analizleri	68
4.3.3. Sinterleme sürecinde öğütme işlem parametreleri değişiminin MgB ₂ oluşumuna etkisi	76
4.3.3.1. <u>Sinterleme sonrası faz analizleri</u>	76
4.3.3.2. <u>Öğütme süresi değişiminin MgB₂ faz oluşumuna etkisi</u>	80
4.3.3.3. <u>Farklı çapta bilyelerle öğütmenin etkisi</u>	81
4.4. % MgB ₂ Oluşumunu Yükseltme/Geliştirme (Modifiye) Çalışmaları	83
4.4.1. Kademeli ve farklı ısıtma hızında sinterleme işlemlerinin %MgB ₂ oluşumuna etkisi	83
4.4.2. Öğütme parametrelerinden kütle/bilye oranının (1:9) %MgB ₂ oluşumuna etkisi	86
4.5. Tane Morfolojisi	86
4.6. Manyetizma Analizleri (Ölçümleri)	94
4.6.1. Süperiletken faza geçiş kritik (T _c) sıcaklıkları	94
4.6.2. VSM analizi eğrilerinden kritik akım yoğunluğu (J _c) hesaplamaları	95

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
5.1. Öneriler	102
KAYNAKLAR DİZİNİ	103
ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Civanın sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç değişimi	1
1.2. Özdirencin sıcaklıkla değişimini gösteren grafik	2
2.1. Metallerin sıcaklığa bağlı olarak özdirencinin değişimi (a), Süperiletken özdirencinin düşük sıcaklıkta aniden sıfıra inmesi (b)	5
2.2. Paramanyetik bir maddenin örgü içerisindeki atomlarının manyetik momentlerinin yönelimleri	6
2.3. Paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan (H) uygulandığında atomların manyetik momentlerinin yönelimleri	6
2.4. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği	7
2.5. Diamanyetik malzemenin atomları	8
2.6. Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği	8
2.7. Ferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri	9
2.8. Dış manyetik alan altında (H) Ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi ...	9
2.9. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği	10
2.10. a) $T > T_c$, b) $T < T_c$ durumunda Meissner Etkisi	11
2.11. Kritik sıcaklık değerine soğutulmuş olan bir süperiletken disk üzerinde yer alan mıknatısın manyetik alanı süperiletkende de manyetik alan oluşmasını sağlamasıyla her iki manyetik alanın birbirini itmesi sonucunda mıknatısın havaya yükselmesi ...	11
2.12. Kritik yüzey faz diyagramı	12
2.13. Manyetik alandaki davranışlarına göre (a) I. tip süperiletken, (b) II. tip süperiletken..	14
2.14. Örgü bozulmasıyla iki elektron arasında ortaya çıkan çekici etkileşme	17
2.15. Süperiletkenlerin yıllara göre keşfi ve kritik sıcaklıkları	21
2.16. MgB_2 sisteminin Kristal Yapısı	22
2.17. B ve Mg izotop etkisi	24
2.18. Hyper Tech Research tarafından ticari olarak üretilen malik asit katkılı MgB_2 tellerin diğer ticari MgB_2 teller ile 4.2 K'de karşılaştırılması	28
2.19. Mekanik alaşımlamada başlangıç tozlarının tipik bileşenlerinin deformasyon karakteristikleri	32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.20. Mekanik alaşımlamada bilye-toz-bilye çarpışması ile tozların karıştırılması ve yassılaştıran tozlar	33
2.21. (a) Sürecin ilk safhası: toz partikülleri ile başlangıç elementlerinden katmanlaşmış kompozit oluşumu (b) Sürecin orta safhası: toz partiküllerinin sarmal lamellerden meydana gelmesi	34
2.22. (c) Sürecin son aşaması: Mikroyapının kararlı hale ulaşması	35
2.23. Sünek-Sünek sistemde mekanik alaşımlama safhalarının gelişimi	36
2.24. Sünek-Gevrek sistemde mekanik alaşımlama safhalarının gelişimi	37
2.25. Atritör değirmende şaft üzerindeki kanatlı dönme kollarının dizilişi	39
2.26. a) Spex 8000D tipi mekanik alaşımlama/öğütme cihazı, b) bilyeler, c) hazneler	41
3.1. Isıl işlem sonrası tablet MgB ₂ görüntüsü	50
3.2. Proses akım şeması	51
4.1. TG-DTA analiz eğrileri	58
4.2. Kütle/bilye oranı 1:3 sabit olmak üzere diğer öğütme parametreleri (öğütme süresi ve bilye boyutu) değişimine bağlı tane d ₈₀ boyutu değerleri	60
4.3. Kütle bilye oranı (kbo:1:6, D7'den itibaren) değişimi, işlem kontrol reaktifi (tolüen) kullanımına (D9'dan itibaren) bağlı d ₈₀ boyut değerlerinin değişimi	61
4.4. D1 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (Malzemenin toplam (%100) hacminin %80'inin altında olduğu boyut; d ₈₀ : 274.51 µm)	61
4.5. D2 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d ₈₀ : 207.98 µm)	62
4.6. D3 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d ₈₀ : 312.32 µm)	62
4.7. D4 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d ₈₀ : 239.04 µm)	62
4.8. D5 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d ₈₀ : 342.88 µm)	63
4.9. D6 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d ₈₀ : 177.3 µm)	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. Farklı boyutta bilyelerle farklı sürelerde (2 ve 6saat) 1:3 kbo öğütülen numunelerin tane boyut (d90, d80, d50) dağılımları	64
4.11. Katkısız ve toluenli (D9'dan itibaren) farklı parametrelerle öğütülen numunelerin boyutları ile dağılımları	66
4.12. D1 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 274.5 µm)	66
4.13. D9 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 41.5 µm)	67
4.14. D1 numunesinin XRD analizi	68
4.15. D2 numunesinin XRD analizi	69
4.16. D3 numunesinin XRD analizi	69
4.17. D4 numunesinin XRD analizi	70
4.18. D5 numunesinin XRD analizi	70
4.19. D6 numunesinin XRD analizi	71
4.20. Argon gazı akış hızının MgB ₂ oluşumuna etkisi	72
4.21. XRD (a), (b), (c) sırasıyla 1-3-5 cm ³ /dak argon akış hızı analizleri	74
4.22. XRD analizleri (630°C'de 2 saat sinterlenmiş örneklerin) a)D1, b)D2, c)D3, d)D4, e) D5, f) D6, g) D9	80
4.23. Öğütme süresine bağlı olarak % MgB ₂ faz oluşumu. (11.2mm bilyeler 1:3kbo)	81
4.24. Farklı çapta bilyelerle 1:3 kbo 2 saat öğütülen numunenin %MgB ₂ oluşumları	82
4.25. Farklı çapta bilyelerle 1:3 kbo 6 saat öğütülen numunenin %MgB ₂ oluşumları	83
4.26. Kademeli sinterleme işlemi için a) D16A, b) D16B, c) D17 ve d) D18 numunesi XRD faz desenleri	85
4.27. (a) D9 numunesinin ve (b) sinterlenmiş numunenin SEM görüntüleri	88
4.28. D18 numunesinin 10X SEM EDX alan görüntüsü	90
4.29. D1 deney parametrelili numunenin SEM görüntüsü	91
4.30. D1 deney parametrelili toluenli numunenin SEM görüntüsü	91
4.31. D5 deney parametrelili numunenin SEM görüntüsü	92
4.32. D5 deney parametrelili toluenli numunenin SEM görüntüsü	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Şekil****Sayfa**

4.33. D18 parametrelili numunenin SEM görüntüsü	93
4.34. Katkısız MgB ₂ numunesinin süperiletken faza geçiş sıcaklığı. (T _c = 37 K)	94
4.35. Tolüen katkılı MgB ₂ numunesinin süperiletken faza geçiş sıcaklığı. (T _c =36.2 K) ...	95
4.36. Tolüen katkılı MgB ₂ numunesinin VSM sonuçları. [Manyetik histeresis eğrileri] ...	96
4.37. Katkısız MgB ₂ numunesinin VSM manyetizma ölçüm sonuçları	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. MgB ₂ süperiletken malzemesinin önemli fiziksel özellikleri	27
3.1. Başlangıç malzemelerinin özellikleri	49
3.2. Deney kodları ve parametreleri	52
4.1. Argon akış hızına göre % MgB ₂ faz oluşumları	72
4.2. MgB ₂ % oluşumları (Rietveld analiz sonuçları)	75
4.3. D9 ve D18 numunesinin SEM-EDX sonuçları	88
4.4. D18 numunesinin EDX analizi	89
4.5. Kritik akım yoğunluğu değerinin hesaplandığı literatür çalışmalarının karşılaştırılması	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

μ	Manyetik geçirgenlik katsayısı
ρ	Özdirenç (elektriksel)
Å	Angstrom

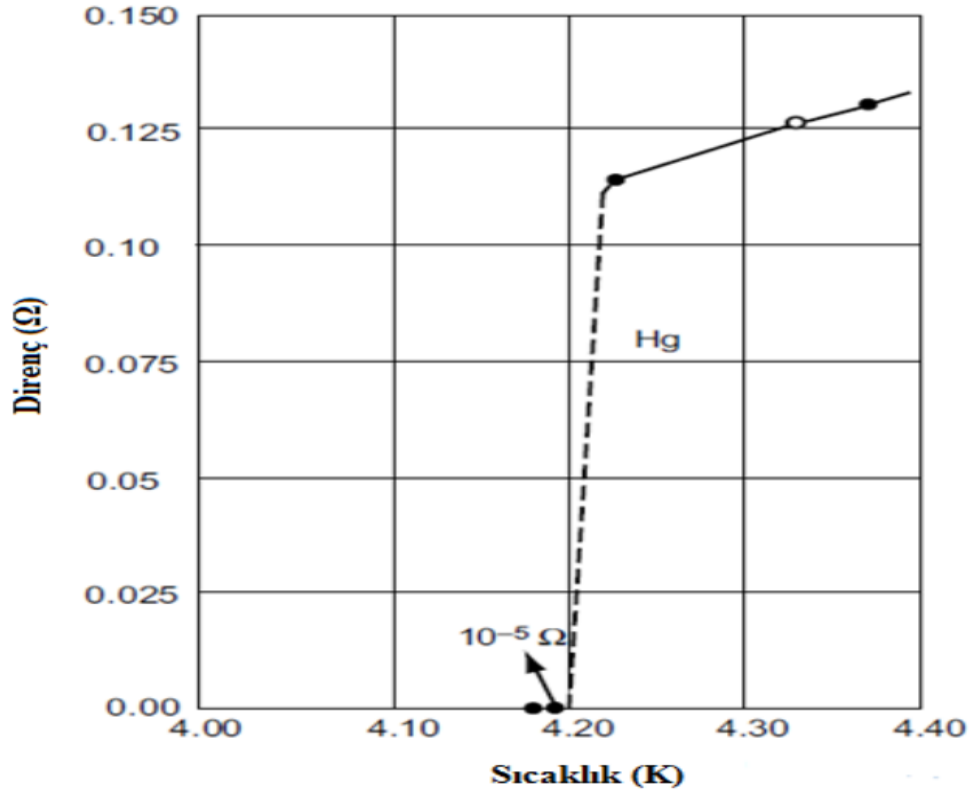
Acıklama**Kısaltmalar**

MgB ₂	Magnezyum diborür
K	Kelvin (sıcaklık birimi)
M	Manyetizasyon
H	Manyetik alan (malzemeye dışardan uygulanan)
B	Malzemenin oluşturduğu manyetik alan

Acıklama

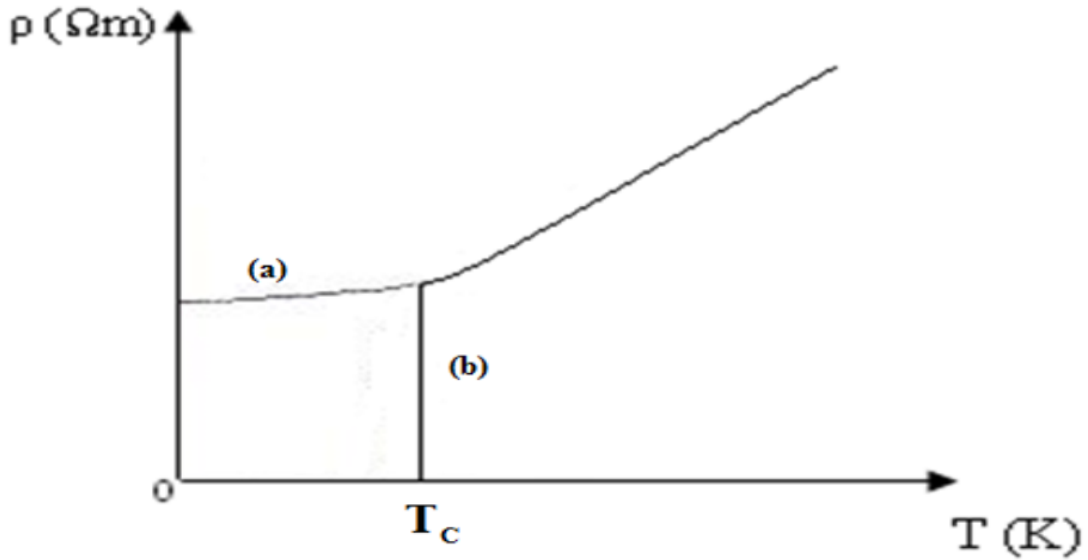
1. GİRİŞ VE AMAÇ

Süperiletkenlik bir iletkenin elektrik direncinin belirli bir sıcaklıkta aniden tamamen yok olması halidir. Süperiletkenler elektrik doğru akımına (d.c.) karşı sıfır direnç gösterirler (her ne kadar direnç tam olarak sıfır olmasada 10^{-8} ohm-cm basamağı uluslararası formatta sıfır olarak kabul edilmektedir). Heike Kammerlingh Onnes tarafından 1908 yılında helyumun sıvılaştırılmasının 4.2 K yani yaklaşık -269 °C'de başarılmasıyla birlikte malzemelerin fiziksel özelliklerinin çok düşük sıcaklıklarda ölçülmesi ve incelenmesi mümkün hale gelmiştir. 1911 yılında Onnes helyumu sıvılaştırmasından üç yıl sonra civa metali ile yaptığı deneyler sırasında 4.2 K sıcaklığında civanın elektriksel direncinin aniden sıfıra düştüğünü yani civanın süperiletkenliğini gözlemlemiştir. Bu olay Onnes'a Nobel ödülünü kazandırması yanında süperiletkenlik araştırmalarının da başlangıcı olmuştur (Balakan, 2008).



Şekil 1.1. Sıcaklığa bağlı olarak civanın elektrik direnci (Babaoğlu, 2012).

Süperiletkenlik belirli bir sıcaklık (kritik sıcaklık; T_c : critical temperature) altında malzemenin elektrik direncinin tamamen yok olması durumudur. Onnes 1911 yılında belirli şartlarda cıvanın süperiletken olduğunu buldu, sonraki yıllarda birçok elementin ve metal alaşımının da birbirlerinden farklı şartlarda süperiletken olabileceği anlaşıldı. Her geçen gün bu malzemelere yenileri eklenmektedir. Bugün hala istenen sıcaklıklarda teknolojik uygulamalarda kullanılacak özelliklere sahip süperiletken malzeme bulunmuş değildir, bu süperiletken malzeme bulunduğu veya üretilebildiğinde öncelikle insanlık tarihinin en önemli enerji tasarrufu sağlanabilecek cisimlerin hareketi sırasında sürtünmeden kaynaklanan enerji kayıplarından kurtulacaktır ve ayrıca elektronik aygıtların bozulması, yanması, patlaması gibi tehlikeli durumlar tamamen önlenilecektir.



Şekil 1.2. Öz direncin sıcaklıkla değişimini gösteren grafik. (a) Metal (b) Süperiletken

Belirli bir sıcaklığın (kritik sıcaklık, T_c) altında elektrik direnci göstermeyen malzemelere süperiletken denir. Süperiletkene verilen elektrik akımı belirli bir kritik değeri (kritik akım, I_c) geçmediği ve sıcaklık kritik sıcaklığın altında olduğu sürece hemen hemen hiçbir dirençle karşılaşmayacağı için herhangi bir döngü içerisinde sonsuza kadar dolaşabilir. Süperiletkenliğin keşfini sağlayan en önemli özellik sıfır direnci yani iletkenin içerisinde geçen akıma karşı koymaması durumudur, normal bir metalde iletim elektronları örgü kirliliği ve örgüden saçılma gibi nedenlerden dolayı direnç oluşturur. Buna karşılık süperiletken malzemelerde elektronlar çiftler oluşturarak örgüden saçılmadan yük taşıdıkları deneysel ve teorik olarak açıklanmıştır. Süperiletken malzemeler sıfır direnç özelliğinin yanı sıra aynı zamanda mükemmel diamanyetik özellik gösterirler. Süperiletkenlerin manyetik

özelliklerinin anlaşılması elektriksel özelliklerinin anlaşılması kadar ilgi çekicidir. Süperiletkenlerin manyetik özellikleri incelendiğinde manyetik alan altında kritik sıcaklığı altına soğutulan bir süperiletkenin manyetik akıyı dışarıladığı bulunmuştur.

Süperiletken elektriksel iletkenliği sonsuza ulaşan malzemelere denir. Bazı element ve alaşımlar belirli bir sıcaklık (kritik sıcaklık, T_c) seviyesine veya o sıcaklığın altına soğutulduklarında süperiletkenlik özelliği kazanırlar. Elektrik akımı dirençle karşılaşmadan süperiletken malzemelerden geçebilir. Başka bir özellikleri de içlerindeki manyetik akıyı mükemmel bir diamanyetik özellik göstererek dışarı itmeleridir. Bu etki Meissner etkisi olarak tanımlanır. Süperiletken malzemelerin bir diğer ileri teknolojik özelliği de yüksek akımları taşıyabilmesidir, normal iletkenler ile karşılaştırıldıklarında oldukça yüksek akım taşıma kapasitesine sahip olma özelliklerinden dolayı elektrik akımının taşınmasında, depolanmasında, güçlü mıknatısların yapılmasında, jeneratörlerde ve elektrik ile çalışan hassas cihazların üretilmesinde süperiletkenler önemli bir yere sahiptir.

Günümüzde enerjinin üretilmesi, depolanması ve korunması kadar kayıpsız iletilmesi de önemlidir. Elektrik enerjisinin de iletimi esnasında kayıpların minimum seviyede olması gerekmektedir. Süperiletken malzemelerin elektrik iletimine karşı sıfır direnç göstermesi özelliğinden dolayı enerji kaybı minimum seviyededir. Ayrıca süperiletken malzeme kullanılan elektronik aygıtlarda dirençten oluşan aşırı ısınmadan kaynaklanabilecek olumsuzluklar da görülmemektedir. Bu çalışma ikili metalik bileşik (alaşım) bir malzeme olan süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) üretimini (maksimum seviyede % MgB_2 oluşumunu), üretim optimizasyonunu, malzemenin süperiletken özelliklerinin geliştirilmesi (J_c : kritik akım yoğunluğu değerinin yükseltilmesi) ve karakterizasyon analizleri çalışmalarını kapsamaktadır. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB_2 malzemesinin süperiletken özelliklerinden J_c değerinin yükseltilmesi tanecik boyutunun küçültülmesiyle artan tanecik sınırlarıyla mümkün olduğu literatür çalışmalarında belirtilmektedir (Xu, 2006). Laboratuvar çapta en verimli öğütücü olarak kullanılan spex tip değirmenlerin öğütme parametrelerinin değiştirilmesi ve proses kontrol akışkanı kullanımıyla tanecik boyutunun küçültülmesinin yanında sıvanmanın önlenmesi ile efektif homojenite sağlanmasıyla boşlukların da azalması sonucunda bu çalışmada J_c değeri geliştirilebilmiştir.

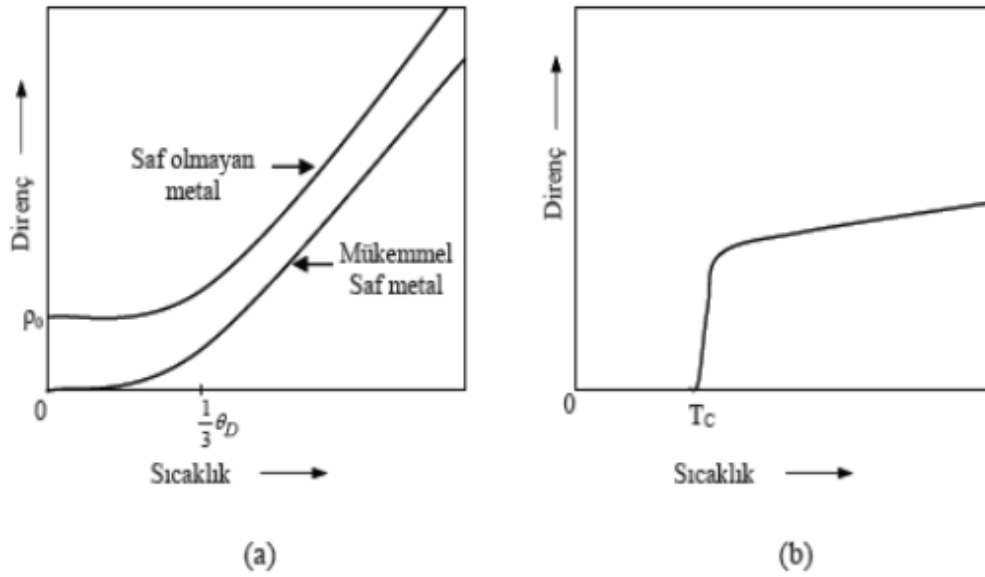
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Elektrik Direnci

Metal ve alaşımların elektrik dirençleri soğutulduklarında azalır. İletken bir malzemede akımı serbestçe hareket edebilen elektronlar taşır. Mükemmel bir kristal yapıda elektronlar saçılmadan ve momentum kaybetmeden geçebilmektedir. Mükemmel kristalden akım geçerken bir dirençle karşılaşmayacaktır ancak kristal yapıdaki periyodiklik bozulursa iletim elektronları saçılarak elektrik direnci oluştururlar. Kristal yapıdaki periyodikliğin bozulmasının sebepleri termal titreşim sonucu denge konumundan ayrılan atomlar ile rastgele dağılmış safsızlıklar ve kusurlardır (Babaoğlu, 2012).

Metal veya alaşım soğutulduğunda atomların termal titreşimleri azalacağından iletim elektronları daha az saçılırlar böylece elektrik direnci azalır. Kusursuz saf metalde ise elektronun hareketi sadece örgünün termal titreşimleriyle engellenmektedir. Dirençteki bu azalma belirli bir sıcaklığa kadar lineerdir. Bunun altında direnç sıcaklıkla hızla düşer. Böylece 0 K sıcaklığına doğru yaklaşırken dirençte sıfıra yaklaşır. Gerçek metal veya alaşım bir numune ise kusursuz saflık göstermez, bazı safsızlıklar ve kusurlar mutlaka içerir, yani elektronlar termal titreşim yapan örgü atomlarından sıcaklıktan bağımsız olarak safsızlıklardan saçılırlar ve düşük sıcaklıklarda bile direnç gösterirler (Babaoğlu, 2012).

Bazı iletkenler soğutulduklarında elektrik dirençleri düşer ancak mutlak sıfır sıcaklığına yaklaştıklarında elektrik dirençlerini aniden tamamen kaybederek süperiletken duruma geçerler (Şekil 2.1.b).



Şekil 2.1. (a) Sıcaklığa bağlı olarak metalin özdirencinin değişimi, (b) Süperiletken özdirencinin düşük sıcaklıkta aniden sıfıra inmesi (Babaoğlu, 2012).

2.2. Manyetizma (Mıknatıslanma)

Manyetizma; mıknatıslanmayı ve manyetik alanı tanımlamak için kullanılan bir terimdir, mıknatısların özellikleri ile mıknatıslanmış malzemelere ilişkin özellikleri inceleyen bir fizik dalıdır. Mıknatıslanma veya mıknatıslanma vektörü bir malzemenin manyetik durumunu belirten niceliktir. Bu vektörün büyüklüğü, maddenin birim hacminin net manyetik momentine eşittir. Mıknatıslanmanın ve malzeme içindeki manyetizmanın kaynağı elektronların yörüngedeki hareketleridir. Mıknatıslanma M harfi ile malzemeye dışardan uygulanan manyetik alan ise H harfiyle gösterilir. (Saygın, 2014)

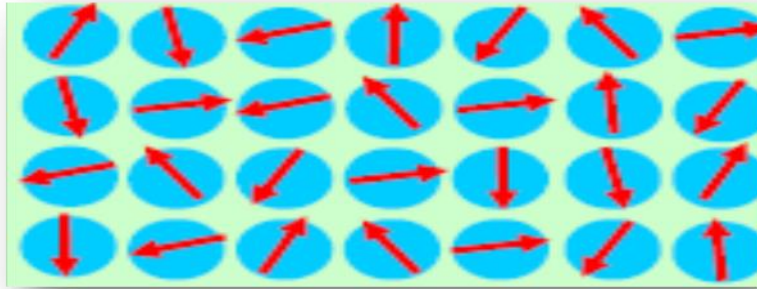
2.2.1. Manyetizma türleri

Manyetizma, maddenin manyetik özelliklerine bağlı olarak başlıca 3 sınıfa ayrılabilir.

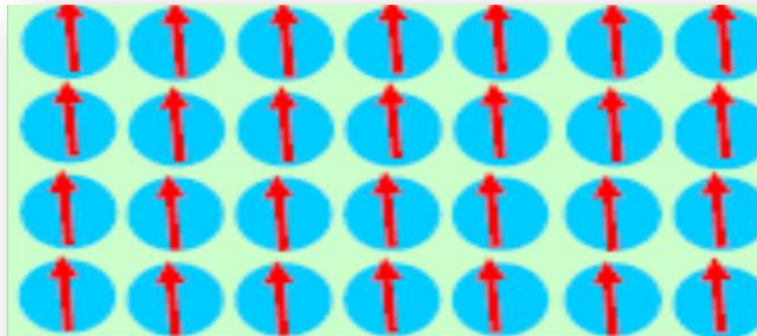
- Paramanyetizma,
- Diamanyetizma,
- Ferromanyetizma.

2.2.1.1. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerde her bir atom manyetik momente sahiptir ancak bu manyetik momentler örgü içerisinde rasgele yönlendirilmiştir. Bu rasgele yönlendirmeye bağlı olarak malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken bu malzemenin mıknatıslanması sıfırdır. Fakat dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu rasgele yönlendirilmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönlendirilir ve hepsi birlikte toplam bir manyetik alan oluştururlar. Şekil 2.2’de dışarıdan manyetik alan uygulanmıyorken Şekil 2.3’te ise manyetik alan altında örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin yönelimleri görülmektedir.

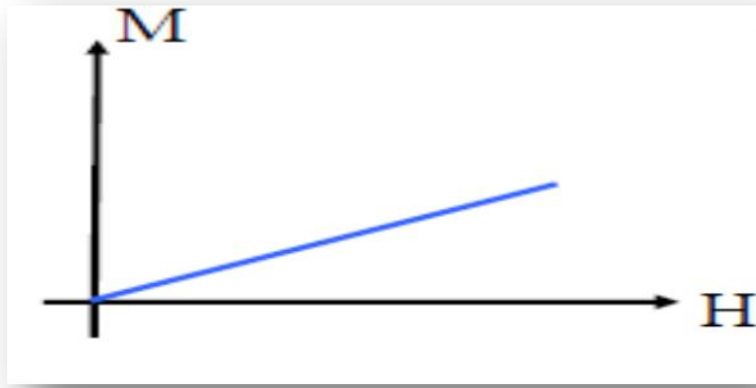


Şekil 2.2. Paramanyetik bir maddenin örgü içindeki atomlarının manyetik momentlerinin yönelimleri.



Şekil 2.3. Paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan manyetik alan (H) uygulandığında atomların manyetik momentlerinin yönelimleri.

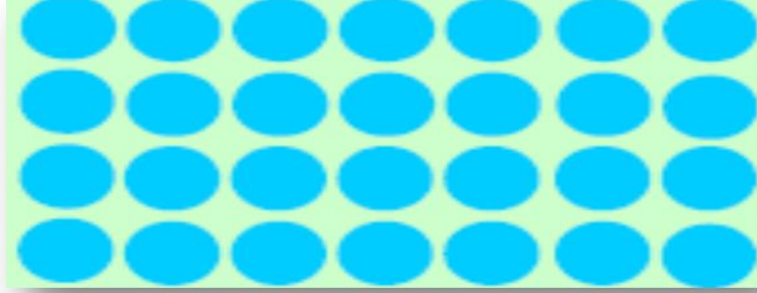
Şekilde 2.4'te ise paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Şekillerde (2.2 ve 2.3) görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde düzensiz olan atomik manyetik momentler düzenlenmeye başlamış ve dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alanın arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da arttığı görülmektedir. Bu durum dış alanın daha fazla atomik manyetik momenti düzenlemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.4. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

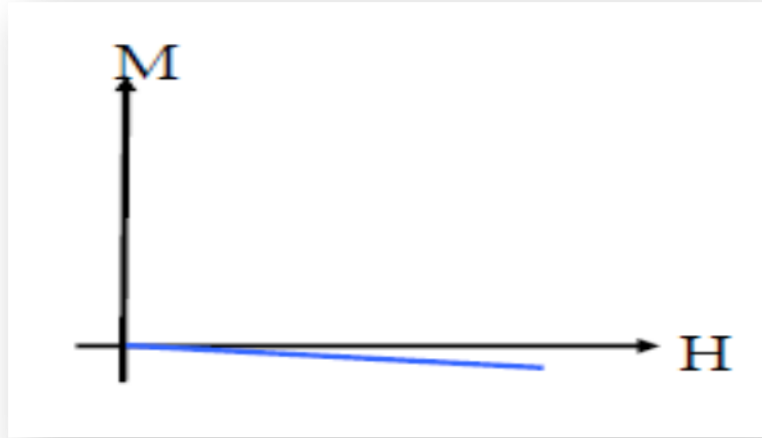
2.2.1.2. Diamanyetizma

Diamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanmaya sahip manyetik malzemeler olarak tanımlanabilir. Diamanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahip değildir ancak malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar bir teldeki akım gibi düşünülebilir, bir çembersel telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline döndürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip manyetik malzemelere “Diamanyetik” malzemeler denir. Şekilde görüldüğü gibi eğer her bir mavi daireyi bir atom olarak düşünürsek, bu atomların hiçbirinin net manyetik momentleri yoktur, sadece harici bir manyetik alanla karşılaştıklarında tepki verirler.



Şekil 2.5. Diamanyetik malzemenin atomları.

Şekil 2.6’da diamanyetik bir malzemenin dışarıda uygulanan manyetik alana (H) nasıl bir tepki verdiği görülmektedir, bu tepki malzemenin ters taraftan bir manyetizasyon (M) meydana getirmesidir. Ayrıca bu şekilden dış manyetik alanın arttıkça malzemenin meydana getirdiği alanında arttığı görülmektedir.

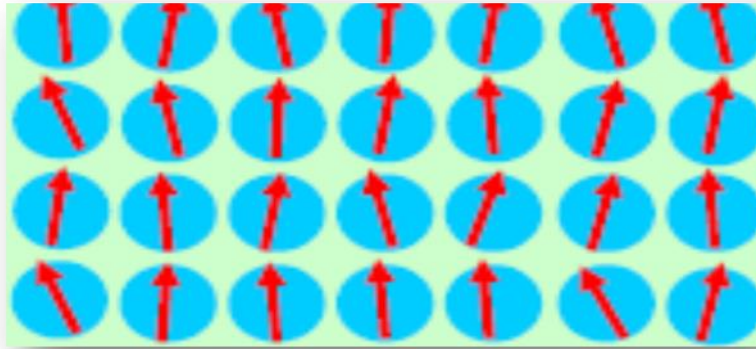


Şekil 2.6. Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

2.2.1.3. Ferromanyetizma

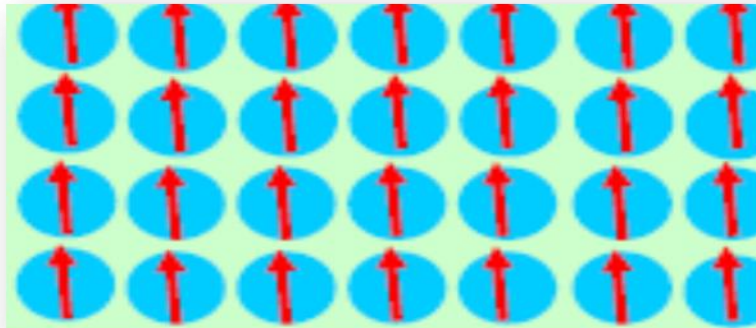
Ferromanyetik bir malzemede her bir atom net bir manyetik momente sahiptir ve bu atomların manyetik momentleri birbirleriyle etkileşir. Bu durumda bütün manyetik

momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlü bir yapı alırlar. Bu etkileşim moleküler alan teorisi olarak adlandırılmıştır. Bu teoriye göre manyetik alan altında ferromıknatıslar bir doyum mıknatıslanmasına ulaşır çünkü bütün manyetik momentler aynı yönlü ve paralel olduğundan mıknatıslanmada artık daha fazla artış olmaz. Kuantum mekaniksel olarak ferromanyetizmanın Heisenberg modelinde manyetik momentlerin paralel düzenlenmesi komşu manyetik momentler arasındaki değiş tokuş etkileşmeleriyle açıklanır. Aşağıdaki Şekil 2.7’de ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir.



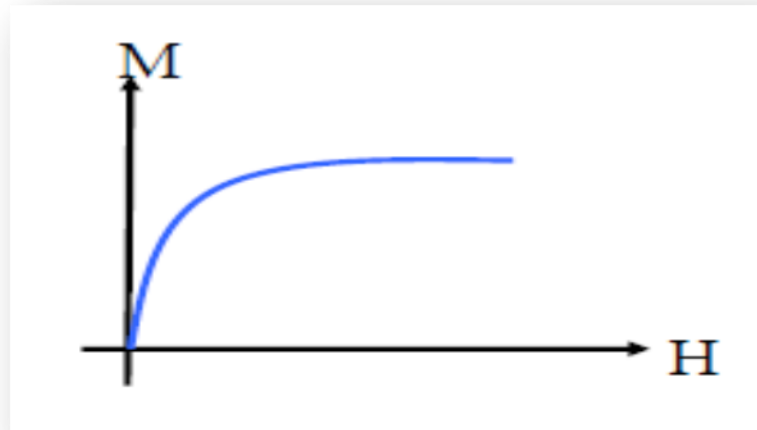
Şekil 2.7. Ferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri.

Şekil 2.8’de ise manyetik alan altındaki ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir.



Şekil 2.8. Dış manyetik alan altında (H) Ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi.

Şekil 2.9'da ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar daha fazla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttıırırlar. Dış alan daha arttığında ise malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma bir doyuma ulaşır.



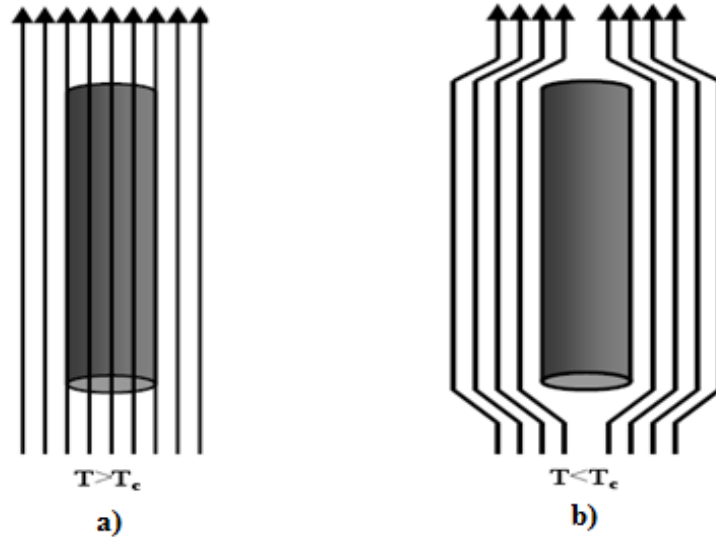
Şekil 2.9. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

Bir malzemedeki toplam manyetik alan (B) hem uygulanan dış alana hem de malzemenin manyetizasyonuna bağlıdır. Dış alana B_a , manyetik malzemenin oluşturduğu alana da B_m denirse toplam alan $B = B_a + B_m$ olur. $B_m = \mu M$ şeklinde ifade edilir (μ : manyetik geçirgenlik katsayısı). Dış alan $B_a = \mu H$ şeklinde yazılacak olursa $B = \mu(H + M)$ şeklinde gösterilebilir. Manyetik geçirgenlik $\mu=0$ olursa maddenin toplam manyetik alanı da $B=0$ olacaktır.

2.2.1.4. Mükemmel diamanyetizma (Meissner Etkisi)

Süperiletkenliğin keşfinden bir müddet sonra Meissner ile Ochsenfeld süperiletkenlerin mükemmel diamanyetiklik özelliğini keşfetti. Bir süperiletken kritik geçiş (T_c) sıcaklığının altına ($T < T_c$) soğutulduğunda manyetik alan altında manyetik indüksiyon çizgileri dışarı itilir. Bu özellik yani mükemmel diamanyetizma Meissner etkisi olarak adlandırılır ve sıfır

dirençten sonra süperiletkenlerin bilinen en belirgin özelliğidir. Meissner etkisi bir süperiletkenin $B=0$ olacak şekilde davrandığını göstermektedir.



Şekil 2.10. a) $T > T_c$, b) $T < T_c$ durumunda Meissner etkisi (Şanlı, 2014).



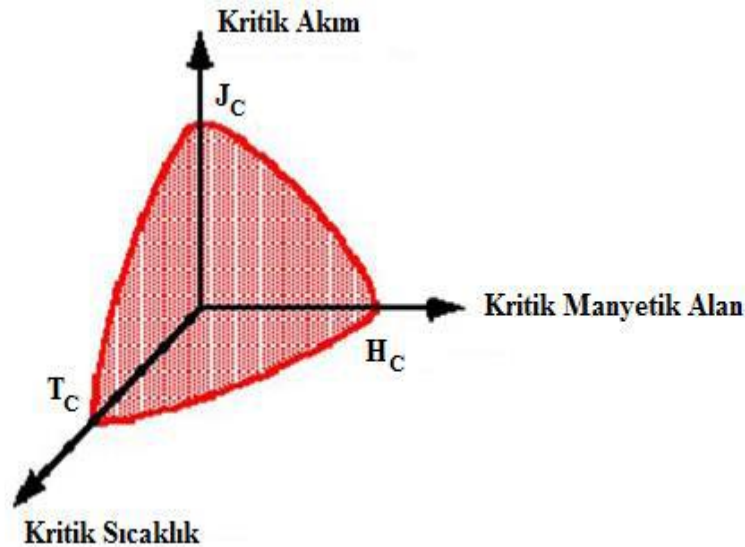
Şekil 2.11. Kritik sıcaklık değerine veya altına soğutulmuş olan bir süperiletken disk üzerinde yer alan mıknatısın manyetik alanı süperiletkende de manyetik alan oluşmasını sağlamasıyla her iki manyetik alanın birbirini itmesi sonucunda mıknatısın havaya yükselmesi (Balakan, 2008).

2.3. Kritik Sıcaklık (T_c)

Malzemenin sıcaklığa bağlı elektrik direnci ölçümü yapılırken soğutulduğunda belirli bir sıcaklık değerinde direnç ani bir düşüşle sıfıra iner, bu değere kritik sıcaklık denir ve T_c ile gösterilir. Süperiletkenliğin keşfinden sonra pek çok metal ve bileşik için kendine özgü ayrı bir değer noktasında dirençlerinin sıfıra indiği görülmüştür. Genelde kritik sıcaklık değeri küçük miktardaki safsızlıklara duyarlı değildir ancak manyetik safsızlıklar kritik sıcaklığı düşürme eğilimindedir (Alp, 2016).

2.4. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c)

Bir süperiletkenin taşıyabileceği genelde yüksek maksimum akım miktarına kritik akım yoğunluğu (J_c) denir. Maksimum akım yoğunluğu aşılsa malzeme süperiletken halden normal hale geçer. Kritik akım yoğunluğu da sıcaklığa bağlı olarak değişir. Aşağıdaki şekil 2.12’de kritik akım, kritik sıcaklık ve kritik manyetik alan arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Kritik yüzey faz diyagramı (Şanlı, 2014).

Kritik akım bir süperiletkende akımın dirençle karşılaştığı andaki büyüklüğü olarak tanımlanır. Direnç ilk olarak yüzeyin herhangi bir kısmında toplam manyetik alan değeri kritik manyetik alan değerine (H_c) eriştiğinde görülür. Cisimlerin geometrik şekilleri

demanyetizasyon faktörü nedeniyle manyetik alan tüm yüzeylere aynı oranda etkilemeyebilir. Örneğin, manyetik alan içindeki bir kürenin ekvator çevresi manyetik akı çizgilerinin yoğunluğu nedeniyle kritik manyetik alan H_c değerine daha çabuk ulaşarak ekvator çevresini normal hale geçirebilir, diğer bölgeler süperiletken olmaya devam edebilir.

Süperiletkenlik, sadece malzemenin manyetik alanının kritik değerini aşması veya sıcaklığının kritik değerini aşması ile bozulmaz. Aynı zamanda malzemenin taşıyabileceğinden daha fazla akım yoğunluğu ile karşı karşıya kalırsa da süperiletkenliği kaybolur. Kritik akım yoğunluğu (J_c) farklı metodlarla ölçülebilir, numuneye küçük bir voltaj uygulanmasıyla meydana gelen akım ölçülerek kritik akım yoğunluğu belirlenir. Kritik akım yoğunluğunun hesaplanmasında diğer bir yöntem ise; manyetizasyonun manyetik alana karşı çizilen histeresis eğrisi kullanılarak yarı teorik olarak hesaplama yöntemidir.

2.5. Kritik Manyetik Alan (H_c)

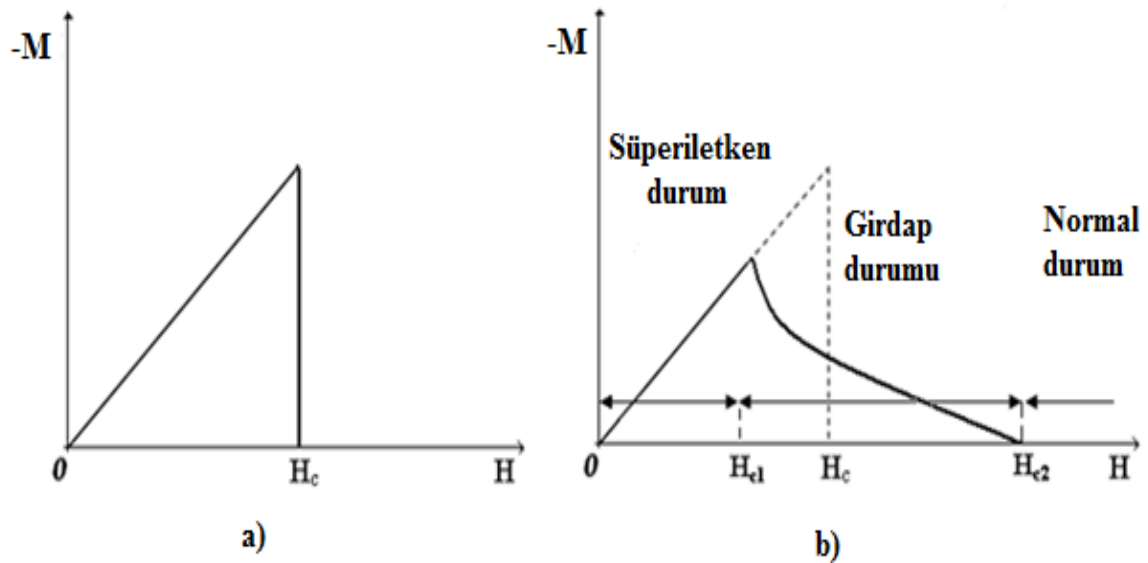
Kritik (T_c) sıcaklıktan sonra süperiletken geçişlerini belirleyen bir diğer faktörde kritik manyetik alandır. Bir süperiletken kritik sıcaklığın üzerinde normal direnç altında sıfır direnç gösteriyorsa bir süperiletken için kritik manyetik alanda öyledir. Süperiletken durumda malzemeye dışardan manyetik alan uygulandığında belirli bir değere kadar malzeme süperiletkenliğini korurken bu değer üstünde yeteri kadar güçlü manyetik alan süperiletkenliği yok edebilir ve normal direnç tekrar ortaya çıkabilir. Süperiletken halde sıcaklığın bir fonksiyonu olan bu alan kritik manyetik alan (H_c) olarak adlandırılır. Kritik manyetik alan sıcaklık kadar malzemenin saflığına da bağlıdır. Süperiletken malzemelerin teknolojinin her alanında ekonomik olarak uygulanabilmesi için öncelikle kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve kritik manyetik alanı büyük değerlere taşımak gereklidir.

2.6. Süperiletkenlerin I. ve II. Tip Durumları

I. tip süperiletkenler Meissner durumdan normal duruma birden yani manyetik alanın bir noktadaki değerinde aniden geçer, manyetik alan indüksiyon çizgileri kritik manyetik alan H_c değerinde malzeme içine tamamen sızar. Dışardan uygulanan manyetik alanın bu değerine kadar malzeme süperiletken halde kalır. Hg, Pb, Sn gibi elementler birinci tip süperiletkenlerdir.

II. tip süperiletkenlerde ise H_{c1} ve H_{c2} olarak belirtilen iki kritik manyetik alan değeri bulunmaktadır, bu iki değer arasında malzeme karışık durumdadır. H_{c1} değerinde ve daha yüksek değerlerde malzeme Meissner durumdan manyetik akının numune içine kısmen sızdığı karışık duruma geçer. H_{c2} olarak tanımlanan üst kritik manyetik alan değerinin üstünde ise manyetik akı malzeme içine tamamen sızarak numune normal duruma geçer. Alaşımlar ile bileşik (oksit) süperiletkenler bu tiptir.

II. tip süperiletkenlerin keşfine kadar I. tip süperiletkenler yüksek akımlar taşımadıkları için pratikte kullanılamamışlardır. II. tip süperiletkenlerin keşfi ile I. tip ve II. tip süperiletkenlerin taşıyabildikleri akım değerleri arasında büyük fark görülmüş böylece hem II. tip süperiletkenler üzerine çalışmalar yoğunlaşmış hem de endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.13. Manyetik alandaki davranışlarına göre (a) I. tip süperiletken, (b) II. tip süperiletken.

2.7. Bean Kritik Durum Modeli

Malzemeye dışardan uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak II. tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın ilk tanımlanmasını C. Bean 1962'de yapmıştır. Malzemeye dışardan uygulanan manyetik alana karşılık toplam mıknatıslanma değerleri kullanılarak kritik akım yoğunluğu değerleri hesaplandığı için bu model kritik durum modeli olarak adlandırılmıştır. Bean kritik durum modeli II. tip süperiletkenlerin manyetik

karakteristiklerinin hesaplanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek manyetik alanlarda model sonuçlarının deneysel sonuçlardan sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Geleneksel süperiletkenler için bu sapmanın nedeni kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağımlılığından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Bu bağımlılığın yüksek sıcaklık süperiletkenleri için düşük manyetik alanların varlığında da etkili olduğu bilinmektedir. Kritik akım yoğunluğunun manyetik alan bağımlılığı dikkate alınarak Kim ve arkadaşları tarafından Bean modeli geliştirilmiştir böylece manyetik alana olan bağımlılığının hesaplara dahil edilmesiyle modelden elde edilen akım yoğunluğu değerleri ile taşıma akım değerleri arasında iyi bir uyum olmasına katkıda bulunulmuştur. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tanecikli yapıya sahip olmalarından dolayı Bean modelinin bu tip süperiletkenlere uygulanması kuşku ile karşılanmıştır. Ancak yeterince düşük manyetik alanlarda, tanecikler arası kritik akım yoğunluğu manyetik alandan bağımsız olarak kabul edilebildiği durumlarda Bean modeli iyi bir yaklaşım olarak kullanılabilir. Manyetik alan bağımlılığını dahil eden kritik durum modelleri geliştirilebilirse daha yüksek manyetik alanlarda deney ile teori arasında iyi bir uyum için kullanılması öngörülmektedir (Bean, 1962).

Geçmiş yıllarda ve son dönemlerde yapılan süperiletken malzemelere ait manyetik özellikleri araştıran deneysel çalışmalarda histeresis eğrilerinden yola çıkılarak kritik akım yoğunluğu hesaplamaları yapılmakta ve değişik konsantrasyondaki malzemeler için bu modelin hala kullanılabileceği öngörülmekte olup gelecekte de yine deneysel ve teorik sonuçların kıyaslanması için iyi bir model olduğu düşünülmektedir.

Kritik akım yoğunluğu (J_c) M-H eğrilerinden yararlanarak yarı teoriksel olarak ölçülebilir. J_c değeri farklı manyetik alanlarda ölçülen M-H eğrilerinden Bean formülasyonu kullanılarak hesaplanabilir ve buna manyetizasyona bağlı kritik akım yoğunluğu adı verilir. Boyutları belirli olan malzemeler için J_c aşağıda belirtilen Bean formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir (Bean, 1962).

$$J_c: 20\Delta M / a(1-a/3b) [A/cm^2] \text{ \{Bean formülü\} } \dots\dots\dots(2.1)$$

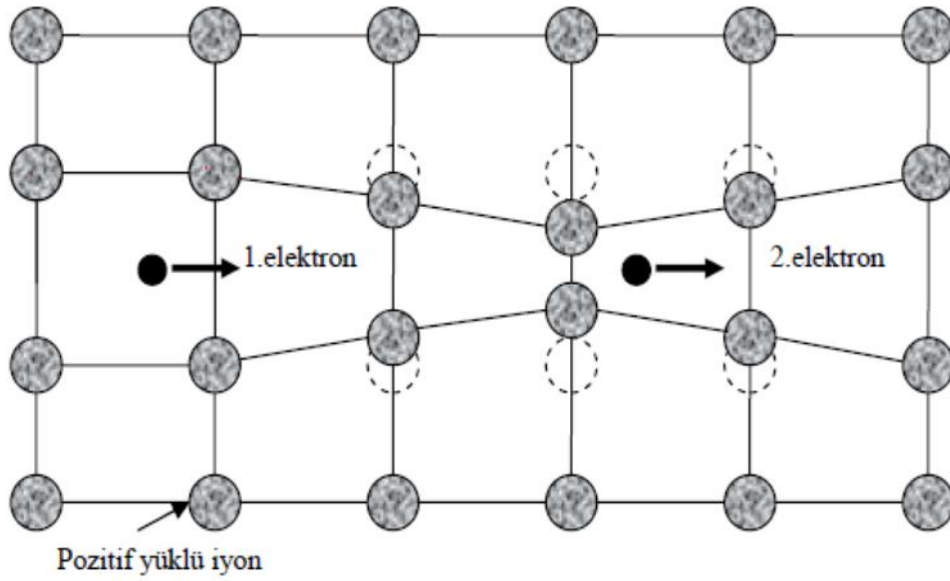
Formüldeki; $\Delta M = (M_+)-(M_-)$, M_+ pozitif ve M_- negatif manyetizasyonu, a ve b ise numunenin boyutlarını göstermektedir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kritik akım yoğunluğu büyük önem taşımaktadır. Özellikle yüksek kritik akım yoğunluğu değerlerinin teknolojik alanda kullanımı bakımından ayrı bir önemi vardır. Dünyanın dört bir köşesinde süperiletken çalışan bilim insanları hazırladıkları süperiletken malzemelerin yüksek T_c ve yüksek J_c 'leri üzerine yoğunlaşmışlardır. Adeta teknolojik bir devrim olarak görülen bu hedefte onlarca teorik model yapılan deneysel sonuçlarla kıyaslanmaktadır. Bu modeller içerisinde en başarılı olanı Bean modelidir. J_c değerini ölçmek için yarı teorik ve pratik metodlar geliştirilmiştir. Pratik olarak, örneğe uygulanan voltajdan dolayı oluşan akımı ölçerek J_c bulunabilir. Yarı teorik akım yoğunluğunun ölçülmesi için Bean formülü (Bean, 1962) en yaygın olarak kullanılan formüldür.

2.8. Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) Teorisi

BCS teorisi bir süperiletkenin en önemli iki temel özelliği olan mükemmel iletkenlik ve kusursuz diamanyetizmayı açıklamaktadır. BCS teorisi fononlar yardımıyla iki elektron arasında ortaya çıkan etkileşmenin bu elektronlar arasında çekici kuvvet oluşturacağı esasına dayanır. Elektron-fonon-elektron etkileşmesi sonucu oluşan çekici kuvvet Cooper Çifti olarak bilinen elektron çiftinin oluşumuna yol açar.

Cooper çifti oluşumunu açıklayabilmek için elektronların fermi sıvısı içerisinde bulunduğu düşünülebilir. Örgü sıcaklığı mutlak sıfır sıcaklığına doğru düşürüldüğünde, örgü titreşimi azalır. Eğer bir elektron ara yer konumuna girerse, düşük sıcaklıkta iyon korlarının ısısal hareketliliğinden kaynaklanan örgü deformasyonundan daha büyük olabilen belirgin bir deformasyona neden olur. Elektron etkileşme bölgesinden uzaklaştığında dahi örgü bozulması kendisini koruyacak ve bölgesel oluşan artı yük yoğunluğu diğer bir elektronu kendisine doğru çeker. Böylece iki elektron arasında bilinen Coulomb itme kuvvetinin yerini daha baskın olan çekici elektron-elektron etkileşme kuvveti alır.



Şekil 2.14. Örgü bozulmasıyla iki elektron arasında ortaya çıkan çekici etkileşme.

Süperiletken, Cooper çiftleri çiftlenmemiş iki elektronun enerjisinden daha düşük enerjiye sahiptir ve enerji aralığı $E = 3.5k_B T_c$ ile verilir. Yalnızca T_c 'nin altında oluşan bu enerji aralığı, süperiletken elektronları aralığın üstünde yer alan normal elektronlardan ayırır. Böylece süperiletken elektronların iletkenliği, aralığın üzerindeki normal elektronların iletkenliğini kısa devre yapar.

2.9. Düşük Sıcaklık Süperiletken (Low Temperature Superconductors) Malzemeler

Tarihsel gelişime bakıldığında ilk bulunan süperiletken malzeme metalik civadır ve T_c değeri 4.2 K olarak bilinmektedir. Daha sonraları ise Kurşun (Pb), Kalay (Sn) ve Niobyum (Nb) 7-9 K arasında süperiletken özellik gösterdikleri bulunmuştur. 1950'li yıllarda alaşımlar ile yapılan çalışmalarda ise Nb_3Sn ve sonra Nb_3Ge sırasıyla ~ 19 ve ~ 23 K civarlarında süperiletken oldukları gözlenmiştir. Bu arada çalışmalar tabii ki bu malzemeler ile sınırlı kalmayıp çok çeşitli alaşım veya saf metallerde düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özellik gözlenmiştir.

Yapılan uzun araştırmalar sonunda (Low Temperature Superconductors) LTS malzemeler teknolojiye birçok yerde önemli kullanım alanı bulmuştur. Bunların başında

güçlü süperiletken mıknatıslar gelmektedir ki genellikle cevher ayrıştırılmasında ve parçacık hızlandırıcılarında, sağlık sektöründe MRI ve benzeri manyetik görüntüleme sistemlerinde ve bilimsel araştırmalar için NMR sistemlerinde günümüzde bile kullanılmaktadırlar.

Ancak bu malzemelerin teknolojide kullanılabilir olması için hacimsel hazırlanmalarının yanı sıra değişik yöntemler kullanılarak tel veya şerit haline getirilmeleri sağlanmıştır. Bugün günümüzde özellikle sağlık sektöründe MRI firmalarından bazıları ve NMR üreticilerinin çoğu halen bu ilk nesil LTS malzemeleri kullanarak manyetik görüntüleme sistemlerini üretip ticari olarak satmaktadırlar. Bu malzemelerin kolay işlenebilirliklerinin ve üretilebilirliklerinin yanı sıra en önemli noktaları güçlü fiziksel ve manyetik özellikleridir. Genel olarak son derece kararlı fiziksel, termal ve manyetik özellik göstermekte ve 4.2 K'de oldukça yüksek kritik akım yoğunluğu (10^4 - 10^6 A/cm²) değerlerine sahiptirler. Kritik alan değerleri ise $H_c=20$ Tesla'nın üzerine çıkabilmektedir. Ancak düşük süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) gösterdikleri için sistem veya cihaz olarak işletim maliyetleri yüksektir. Ancak düşük anizotropi değerlerine sahip oldukları gibi (High Temperature Superconductors) HTS sistemler ile karşılaştırıldıklarında son derece basit kristal yapıya sahiptirler. Dolayısıyla önemli temel fiziksel özellikleri rahat bir şekilde araştırılabilmektedir.

Ayrıca bu malzemeler BCS teorisi olarak bilinen temeli 1950'li yıllara dayanan ve bilim insanlarının büyük çoğunluğu tarafından da kabul gören tek teoriye de uyum sağlamaktadırlar. Ülkemizde ise; bu malzemeler ile doğrudan yapılan deneysel bir çalışmaya (tamamı Türkiye de yapılmış) rastlanmamaktadır. Ancak bazı bilim insanlarımızın yabancı bilim insanları ile birlikte ortak teorik veya yarı teorik çalışmalarda buldukları bilinmektedir (Gencer, 1994). Ülkemiz açısından bu durum değerlendirildiğinde sonucun doğal olduğu kabul edilebilir çünkü HTS malzemelere ve bunlar ile yapılan uygulamalara dünya çapında olan ilgi hem çok fazla hem de işletim maliyeti açısından daha ucuz olduklarından teknolojik uygulamalar hızla HTS malzemelere doğru kaymaktadır.

2.10. Yüksek Sıcaklık Süperiletken (High Temperature Superconductor) Malzemeler

1986 yılından itibaren HTS süperiletkenlerdeki keşifler ile sıvı azottan (77 K) daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğin gözlenmesi doğal olarak ilgiyi bu malzemelere çekmiştir. Bu malzemelerin ilki 1986 yılında keşfedilen LaBaCuO'tir. 30 K civarında

süperiletken duruma geçen bu sistemden sonra 1987 yılının sonunda La'ın yitrium (Y) ile değiştirilmesi sonucunda $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sistemi keşfedilmiştir. 1988 yılında ise $BiSrCaCuO$ sisteminin 20-110 K arasında süperiletken olan 3 değişik fazı keşfedilmiştir. Kısa süre sonrada $TlBaCaCuO$ ve $HgBaCaCuO$ malzemelerinin değişik fazlarının 20-133 K arasında süperiletkenlik gösterdiği hatta $HgBaCaCuO$ sisteminin 30 GPa gibi yüksek basınç altında ~164 K'de süperiletken olduğu keşfedilmiştir.

2.10.1. HTS süperiletkenlerin yaygın özellikleri

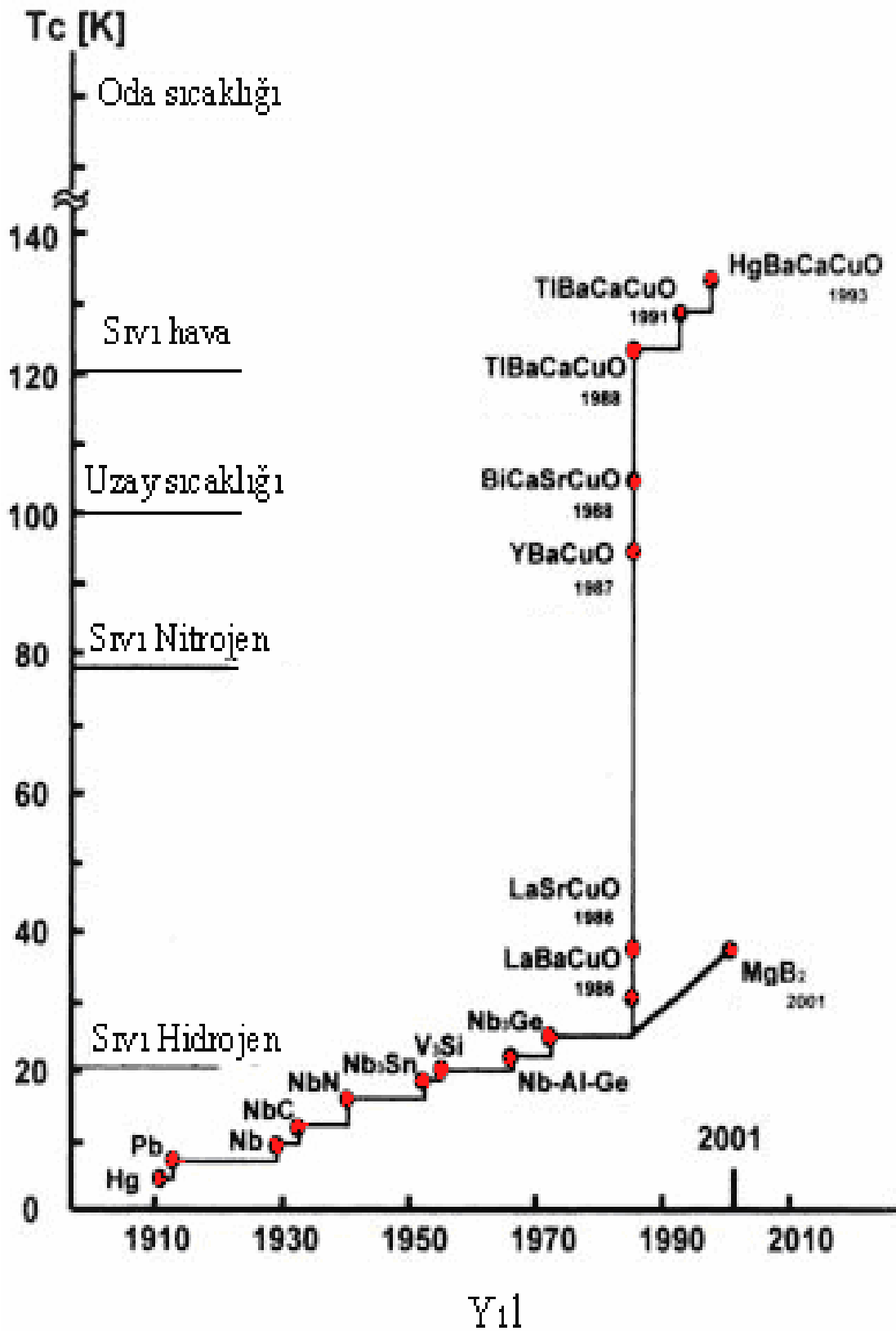
HTS süperiletkenlerin yaygın karakteristik özellikleri bunların teknolojik alanlardaki kullanımının önünü açmaktadır. Genel olarak bu malzemeler perovskit yapısındadır ancak büyüme veya düzenli bir oksijenin kaldırılması yoluyla kısmen değişime uğramış kristal yapılara ve süperiletkenlikten sorumlu oldukları bilinen tek ya da çoklu CuO_2 tabakası içeren tabakalı kristal yapılara sahiptirler. Cu-O zincirleri CuO_2 düzlemlerini besleyen bir yük rezervuarı görevi görmektedir. Genel olarak Hall katsayılarının pozitif olması çoğu HTS süperiletkenlerde yük taşıyıcıların boşluklar olduğunu göstermektedir. Bu durumun en önemli istisnalarından biri $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ bileşiğidir ve yük taşıyıcıların elektronlar olduğu tespit edilmiştir. Tabakalı yapılaşmanın bir sonucu olarak yüksek derecede anizotropiye sahiptirler. Bu anizotropi, sızma derinliğini, uyum uzunluğunu, üst kritik manyetik alan değerlerini ve iletkenlik özelliklerini kapsamaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda tabakalara paralel Ginzburg-Landau uyum uzunlukları 1.5 – 3 nm mertebesindedir ki bu mesafe yaklaşık 5 – 10 örgü sabitine karşılık gelmektedir. ab- düzlemlerine dik doğrultuda ise uyum uzunluğu küçük bir değer olan 0.3 nm ve daha aşağısına düşebilmektedir.

Benzer şekilde süperiletkenlik özellikleri, süper akımların CuO_2 düzlemlerine paralel veya dik akışına göre de farklılık gösterir. Örneğin, eğer manyetik alan ab- düzlemine dik uygulanırsa perdeleme akımları ab- düzlemi boyunca akar ve buna karşılık gelen sızma derinliği λ_{ab} 150 – 300 nm aralığında olur. Eğer alan ab-düzlemine paralel uygulanırsa, c-ekseni boyunca akan zayıf perdeleme akımlarının etkisiyle manyetik alan daha derinlere nüfus eder ve çok daha büyük λ_c değerlerine ulaşabilir. Konvansiyonel LTS süperiletkenlerle karşılaştırıldıklarında daha düşük uyum uzunluğuna, düşük taşıyıcı yoğunluğuna, yüksek sızma derinliğine, daha büyük enerji aralığına, daha yüksek T_c ve daha büyük üst kritik manyetik alan değerlerine sahiptirler. HTS'lerde izotop etkisi azdır.

2.11. Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB₂)

MgB₂ 1950'lilerden beri bilinen bir bileşiktir ancak süperiletken özelliği 2001'de keşfedilmiştir. Keşfi ilan edildikten sonra hızla ilgi odağı haline gelmiş birkaç ay içinde bor elementiyile elde edilebilecek hemen hemen bütün alternatif bileşik kombinasyonları araştırılmıştır ayrıca bu intermetalik süperiletkenin özellikleri anlaşılmasına çalışılmıştır. Bu bileşiğin ilgi odağı olmasını sağlayan özellikleri;

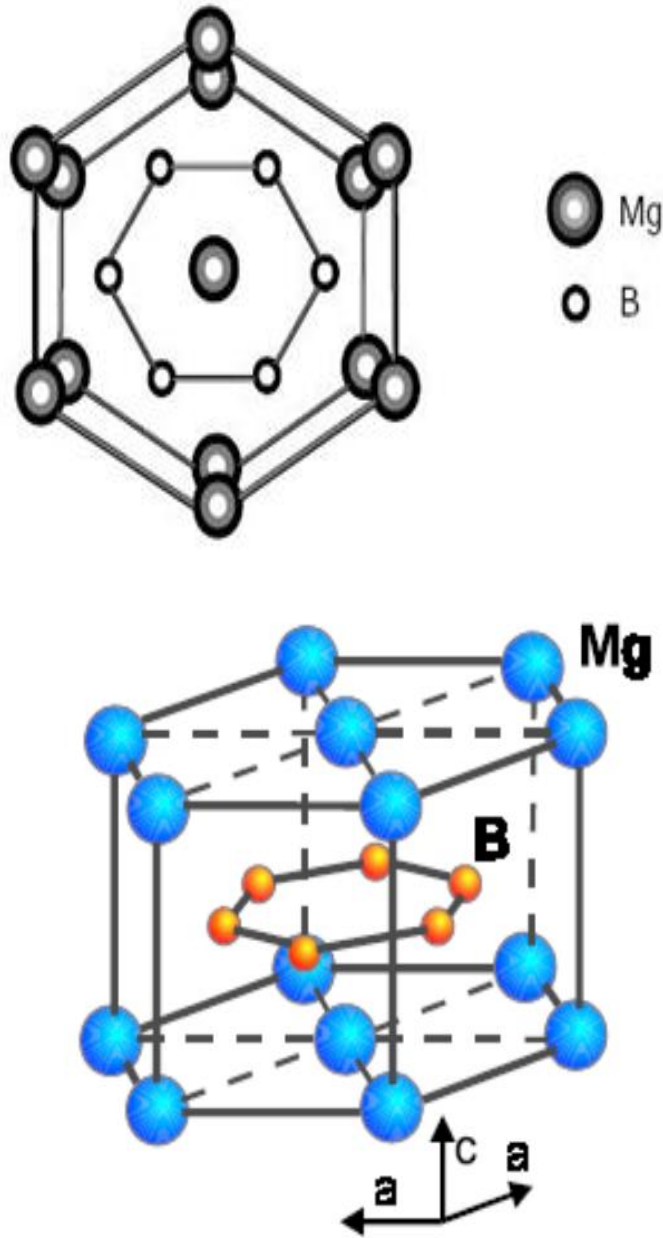
1. Diğer ikili bileşikler içinde en yüksek T_c'ye sahiptir.
2. İzotop etkisi özelliği BCS teorisiyle uyumlu olduğunu göstermiştir.
3. Basit kristal yapıdadır, kolay ve ucuz olarak elde edilebilir.
4. Tanecikler arasındaki bağlar güçlüdür.
5. Düşük anizotropik özellik gösterir.
6. Yüksek kritik akım yoğunluğuna sahiptir.
7. Geniş uyum uzunluğuna sahiptir.



Şekil 2.15. Süperiletkenlerin yıllara göre keşifleri ve kritik sıcaklıkları (Babaoğlu, 2012).

2.11.1. MgB₂ kristal yapısı

MgB₂ basit hegzagonal AlB₂ tipi kristal yapıya sahiptir. MgB₂'nin kristal yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Magnezyumun hegzagonal sıkı paket yapıdaki katmanlarından ayrılmış olan grafit tipi bor katmanlarından oluşur. Mg atomları bor atomları tarafından oluşturulmuş olan altıgenlerin merkezinde bulunur.



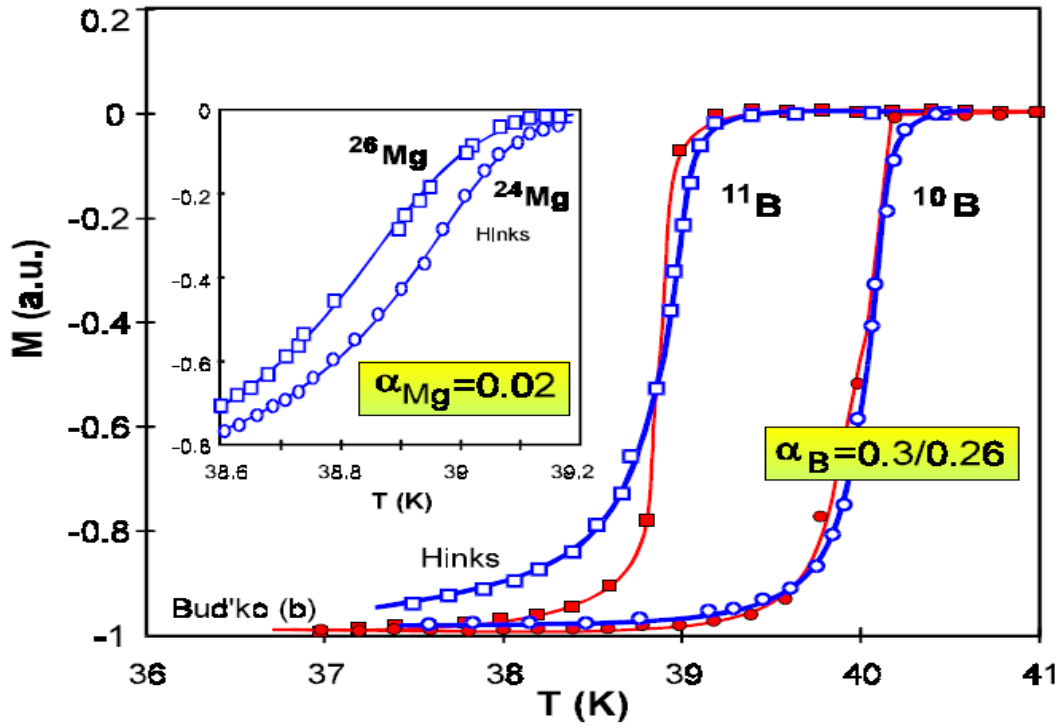
Şekil 2.16. MgB₂ sisteminin Kristal Yapısı (Buzea ve Yamashita, 2001).

2.11.2. MgB₂'de zayıf bağların olmaması

MgB₂ tanecik sınırları akım akışına karşı oldukça geçirgendir, zayıf bağ göstermez bu akı taşıma ve manyetik ölçümlerle görülmüştür (Buzea ve Yamashita, 2001). Tanecik sınırları akımı oldukça geçirgendir. Balk numunelerde indüklenen akımın numune boyunca düzenli aktığı tanecik sınırlarından etkilenmediğini gösterilmiştir. Bu nedenle akı hareketi kritik akım yoğunluğunun manyetik alan ve sıcaklığa bağımlılığını belirlemektedir.

2.11.3. MgB₂'nin izotop etkisi

B ile Mg izotoplarının MgB₂ kritik sıcaklığı üzerine olan etkileri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. MgB₂ iki elementten oluşan iki farklı izotop kütesine sahip bir sistemdir. Mg izotop etki sabiti $\alpha_{Mg}=0.02$ gibi oldukça küçük bir değer iken B izotop bileşeni $\alpha_B=0.3$ gibi geniş bir değere sahiptir (Hinks, 2001). MgB₂ süperiletkenliğinde B atomlarının önemli rol oynadıkları anlaşılmaktadır. ¹¹B'nin ¹⁰B izotopu ile yer değiştirmesiyle MgB₂ kritik sıcaklık değeri 1 K artarak 40.2 K olurken ²⁶Mg'nin ²⁴Mg izotopu ile yer değiştirmesi sonucunda MgB₂ kritik sıcaklık değeri 0.1 K artmıştır. B izotopları Mg izotoplarına oranla 10 kat daha yüksek etkilidir. Böylece MgB₂ toplam izotop etkisi $\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg} \approx 0.32$ 'dir. BCS teorisine göre izotop etkisi $T_c \propto 1/M^\alpha$ ile bulunabilir. Burada M atomik kütle ve α izotop katsayısı olup 0.5'dir. Bu sonuçlar MgB₂'nin süperiletkenliğinde özellikle B atomuna ait fononların etkili olduğunu göstermiştir. B atomlarının düşük kütleli yüksek T_c değerini sağlamıştır (Bud'ko, 2001).



Şekil 2.17. B ile Mg izotop etkisi (Buzea ve Yamashita, 2001).

Günümüzde bilim insanları farklı uygulamalar için enerjiyi üretebilmek, saklayabilmek, bir başka forma dönüştürebilmek veya mümkün olduğunca az kayıpla enerji transferi sağlayabilmek için yoğun bir şekilde yeni metotlar/malzemeler üzerinde çalışmaktadırlar. Bunun için mümkün olan çözümler içerisinde en önemli yeri tutanlardan biri de süperiletkenliktir. Bu bağlamda MgB_2 ki bu ülkemiz içinde ayrı bir önem arz etmektedir, bazı önemli uygulamalarda başarılı bir şekilde denenmiş olup mevcutta süperiletkenlik teknolojileri marketinde şimdiden yerini almış bulunmaktadır.

MgB_2 süperiletkeni ile ilgili oldukça önemli sayılan bazı uygulamalar örneğin, tel, şerit, bobin, manyetik rezonans görüntüleme sistemleri (MRI), güç taşıma kabloları, hatalı akım sınırlayıcıları, dönüştürücüler, güçlü magnet yapımlarında kullanılmaya başlanmıştır (Babaoğlu, 2012). Hem ülkemiz açısından hem de ulusal önemli bazı projelerin bulunması açısından MgB_2 'nin bu harita içerisinde daha fazla yer tutması uygun görülmüştür.

2.11.4. MgB₂'nin endüstriyel uygulamalar için avantajları

Süperiletkenlerin teknolojide yaygın olarak kullanımını kısıtlayan en önemli problem sıvı helyum olarak görülmektedir. Sıvı helyumu üretmek hem zor, hem pahalı hem de saklama sıkıntıları yaratmaktadır. Dahası doğadaki helyum kaynaklarının sınırlı ve tükeniyor olması, kullandıktan sonra geri dönüşümündeki süreksizlikler ve uygunsuzluklar önemli problemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu da LTS malzemelerin teknolojide kullanımını ciddi şekilde sınırlamaktadır. Bu problemler HTS malzemelerin keşfedilmesi ve daha sonrada geliştirilmesi sonucunda kısmen de olsa ortadan kalmaya başlamıştır. Çünkü HTS süperiletken malzemeler sıvı azot 77 K ve sıvı hidrojen 20 K civarı sıcaklıklarda rahatlıkla çalışabilmekte ve sıvı azot ile sıvı hidrojen kaynakları bol olduğundan elde etmek de hem daha kolay hem de çok daha ucuz olmaktadır.

Ancak HTS süperiletkenlerin keşfinden sonra geçen 20 yıllık süre içerisinde çok önemli uğraşlar verilmesine rağmen HTS malzemelerin fiyatı düşürülemediği bu da yaygın kullanımını ciddi şekilde sınırlamaktadır. Bu açıdan bakıldığında MgB₂ süperiletkenleri daha fazla önem kazanmaya başlamıştır, çünkü bu malzemelerin üretimi daha ucuz, kristal yapısı basit (şekilde) dolayısıyla fiziksel özellikleri neredeyse tam olarak tespit edilmiş, kolay üretilebilir ve işlenebilir ayrıca nispeten yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir ($T_c \sim 40$ K). Bir diğer önemli özelliği de en azından 10-20 K arasında sürekli soğutulmadan (cryogen-free) süperiletkenlik özelliğini saklayabilmesidir. Özellikle magnet uygulamaları için MgB₂ süperiletkenlerin avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

- 20 K gibi sıcaklıklarda düşük veya orta büyüklükteki magnet uygulamaları için yeterli ve kabul edilebilir sonuçlara ulaşılabilmektedir,
- Nb-Ti malzemelere göre daha kolay kablo fabrikasyonu yapılabilmektedir,
- Hem Mg hem de B diğer süperiletken malzemeler ile karşılaştırıldıklarında düşük maliyetli materyallerdir ve Mg'nin de B'nin de herhangi bir toksik problemi bulunmamaktadır,
- MgB₂ malzemesi Nb-Ti'nin üçte biri kadar yoğunluğa sahiptir. Dolayısıyla aynı ağırlıkta iki malzemeyi karşılaştırdığımızda MgB₂ daha uzun kablo yapımına imkan vermektedir,

- LTS veya diğer HTS süperiletken magnetlere göre daha çabuk manyetize olabilmektedir,
- Nb-Ti ve Nb₃Sn süperiletkenlerine göre daha yüksek T_c değerine sahip oldukları için daha geniş termal aktivite alanına sahiptir.
- Özellikle büyük koherans uzunluğu ile birlikte düşük anizotropi değerine sahip olmaları HTS malzemeler ile bile MgB₂'yi yarışır duruma sokmaktadır.

Bu özelliklerinden dolayı MgB₂ günümüzde üzerinde en yoğun araştırmaların yapıldığı süperiletken malzemelerin başında gelmektedir.

2.11.5. MgB₂ süperiletkeni için araştırma ve geliştirmede son durum

MgB₂'nin keşfinden günümüze kadar bu malzemenin süperiletkenlik özelliklerini geliştirebilmek için bazı önemli üretim teknikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Özellikle endüstriden paydaş bulan bazı araştırma grupları MgB₂ için önemli çalışmalar yapmaktadır.

Çalışmalar sonucunda MgB₂ tellerin J_c(H), H_{irr} ve H_{c2} değerlerinin önemli ölçüde iyileştirilmeleri nano-SiC, karbon nano tüp (CNT) ve karbonhidrat katkılamaları ile sağlanabilmiştir. Nano-SiC katkılı MgB₂ süperiletkende bugüne kadar ulaşılan en yüksek H_{c2} değeri 43T'ye kadar çıkarılmıştır. Benzer şekilde nano parçacık ilave edilmiş tellerde manyetik alan altında J_c değeri 10 kata kadar artırılabilir. MgB₂ deki bu önemli gelişmeler birçok grup tarafından teyit edilmiş ve uygulamaya da geçirilmiştir. (Ankara Üniversitesi, 2012)

Ayrıca MgB₂'nin akı çivilenmesini geliştirebilmek için başta tanecik büyüklüğünün küçültülmesi, ışınlama ve stres ile ilgili önemli çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Özellikle tanecik sınırlarında güçlü çivilenmesinin olabildiği doğrulanmış olup 15-20 nm tanecik büyüklüğüne sahip MgO ve SiC katkılanması durumunda nano boyutta iğnelenmelerin yoğunlaşmasına dair delillerin bulunduğu bazı araştırma grupları tarafından ortaya çıkarılmıştır. En önemli rakibi olan Nb₃Sn'nin aksine MgB₂'de nano boyuttaki akı çivilenmesinin birleşebildiği ve bunun da hacimsel çivilenmelere yol açabildiği gözlenmiştir. Ancak nano parçacıklardan oluşan katkı materyallerinin MgB₂ ile birleşmeleri

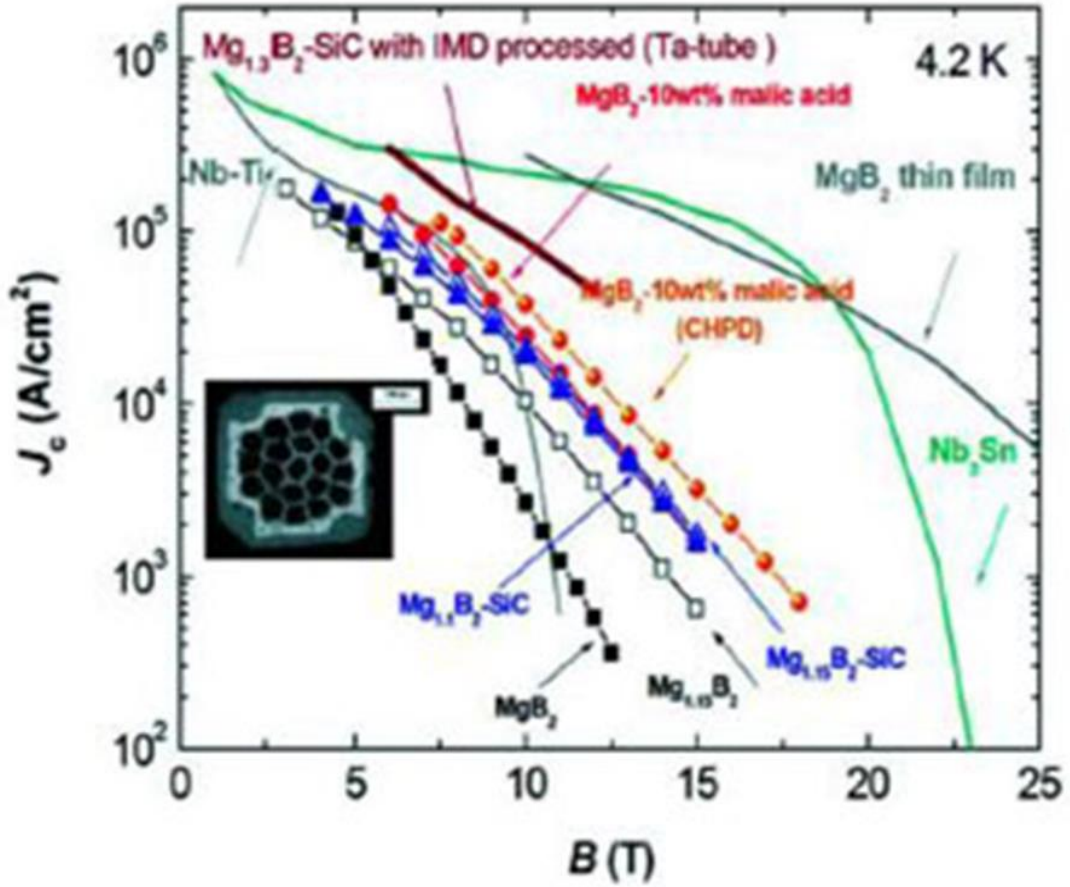
pratikte bazı zorlukları beraberinde getirmektedir. Örneğin, katkı materyalleri sadece normal durum direncini artırmakla kalmayıp aynı zamanda tanecik sınırlarını da birbirlerinden ayırmaktalar bu da ister istemez süperiletken akım taşınmasının gerçekleştiği aktif kesitlerin azalması/küçülmesi anlamına gelmektedir. Bu durum karşımıza yapı içerisinde bazı akım yollarının bloklanması ve buna bağlı olarak düşük alanlarda J_c üzerinde negatif etkiyi ve yüksek alanlarda da efektif çivilenme merkezlerinin faydalarını ortadan kaldıracak yönde olduğu durumu ortaya çıkarmaktadır.

Çizelge 2.1. MgB₂ süperiletken malzemesinin önemli fiziksel özellikleri (Ankara Üniversitesi, Süperiletken Araştırma Merkezi, 2012).

MgB ₂ 'nin Fiziksel Özellikleri	Değerler
T _C , K	39 - 40
Coh. Uz. (ab), Å	37 - 120
J _c , (4.2 K, 0 T), A.cm ⁻²	~ 10 ⁷
H _{c2} (üst), T	14 - 39
H _{c1} (alt), mT	27 - 48
Taşıyıcı yoğunluğu, h/cm ³	~ 2×10 ²³
Penetration, Å	850 - 2000
İzotop etkisi.	= 0.32

Aşağıdaki Şekil 2.18'de özetlendiği gibi özellikle geçen on yıl içerisinde MgB₂ ile uğraşan gruplar MgB₂ tellerin süperiletkenlik performanslarını (J_c değerlerini) arttırmak için yoğun çabalar sarf etmektedirler. SiC katkılı MgB₂ teller için en yüksek J_c değeri 6T'de 100bin A/cm² ve 11.5T'de ise 10 bin A/cm² olarak elde edilmiştir ki bu değerler ticari olarak bulunabilecek Nb-Ti süperiletken teller ile karşılaştırılabilir boyuttadır.

Özellikle malik asit katkılı MgB_2 süperiletkenlerde bu değerlerin 6.8 T’de 100 bin A/cm^2 ve 11.7 T’de 10 bin A/cm^2 olacak şekilde yükseldiği görülmektedir. Ginzburg-Landau (GL) formülasyonu ile yapılan hesaplamalarda da “de-pairing” akım yoğunluğunun $\sim 8.7 \times 10^8 A/cm^2$ kadar olabileceği görülmektedir ki bu değer hesaplanabilen en büyük değer olarak bilinmektedir.



Şekil 2.18. Hyper Tech Research tarafından ticari olarak üretilen malik asit katkılı MgB_2 tellerin diğer ticari MgB_2 teller ile 4.2 K’de karşılaştırılması. Malik asit katkılı teller $600^\circ C$ de 4 saat ısıl işlem görmüştür. J_c değeri 10 T’de $25.300 A/cm^2$ olarak ölçülmüştür. SiC katkılı in situ MgB_2 teller, ayrıca SiC katkılı ve iç magnezyum difüzyonu (IMD) prosesinden geçirilmiş tellere ait datalarda 8Tesla’da J_c değerinin $100.000 A/cm^2$ kadar ulaştığı görülmektedir.

Süperiletkenliğin endüstriyel uygulamaları için en önemli parametreleri; kritik geçiş sıcaklığı (T_c), kritik akım yoğunluğu (J_c) ve kritik manyetik alan (H_c)’dir. Her üç parametrenin de oldukça büyük olması istenir. 2001 yılında yüksek kritik akım yoğunluğa sahip MgB_2 süperiletkeninin keşfedilmesiyle bilim adamları bütün dikkatlerini bu malzeme

üzerine yoğunlaştırmıştır. Bununla birlikte, bu konuda çalışan araştırmacılar elementel yer değiştirmenin elektriksel ve manyetik özelliklerde önemli derecede rol oynadıklarına inandıkları için süperiletken malzemelere değişik elementel katkılar yapmışlardır.

MgB₂ süperiletkeninin keşfiyle araştırmacılar bu ikili bileşik üzerindeki çalışmalarını süperiletkenlik teorisini anlamak ve süperiletkenlik özelliklerini geliştirerek teknolojik uygulamalar için uygun hale getirmek amaçlarıyla yoğunlaştırmışlardır. Bir süperiletkenin kalitesini ve kapasitesini belirleyen üç önemli kritik (T_c, J_c, H_c) değerleri MgB₂ süperiletkeninin de üretim metoduna, başlangıç malzemelerinin özelliklerine (tanecik boyutuna, saflığına, kristal yapısına, kusurlarına) ve katkılara bağlı olarak değişebilmektedir.

2.12. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama toz formundaki karışımların kontrollü (genelde inert) atmosfer altında bir dizi yüksek enerjili çarpışmalarla alaşıma dönüştürüldüğü katı hal reaksiyon işlemidir. Literatürde mekanik alaşımlama ile mekanik öğütme terimleri arasındaki fark; mekanik alaşımlama toz halinde (farklı element veya bileşikler) karışımların öğütüldükleri işlemi, mekanik öğütme ise uniform bileşimdeki (saf metaller veya alaşımlar) tozların öğütülmesi olarak tanımlanır. Mekanik öğütmede sadece tane boyutu küçültülmesi istenirken mekanik alaşımlamada bileşik oluşumu da istenmektedir. Mekanik alaşımlama işlemi hem mekanik öğütmeyi hem de mekanik alaşımlamayı kapsayan genel bir terim olarak kullanılmaktadır.

Mekanik alaşımlamada toz şarj inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyelerle birlikte öğütme kabı içine yerleştirilir. Genellikle öğütme elemanı olarak paslanmaz çelik, sertleştirilmiş çelik, seramik veya tungsten karbür bilyeler kullanılmaktadır. Toz karışımı ve öğütücü bilyeleri içeren kap öğütme cihazına yerleştirilir ve alaşımlama işlemi gerçekleştirilir.

Mekanik alaşımlama işlemine mekanokimyasal sentezleme de denilmektedir, yüksek enerjili bir bilyeli öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince bir yapıya sahip kompozit tozlarının üretilebildiği bir

toz metalurjisi yöntemidir. Mekanokimyasal sentezleme de bir kimyasal reaksiyonun sonucu oluşan ürün (sentez) için gerekli enerjinin tamamı veya bir kısmı mekanik enerjiden sağlanır (Gupta, 2012). Bu prosesin ilk adımını oluşturan mekanik alaşımlama, bir değirmen veya öğütücü yardımıyla hammaddenin öğütücü ortam (genelde inert) ve bilye varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen mikroyapı, tane boyutu ve içeriğe dönüşmesi işlemidir (Suryanarayana, 2001).

2.12.1. Mekanik alaşımlama parametreleri

Mekanik alaşımlamada istenen faz veya mikroyapının eldesi için çok sayıda değişkenin kontrolü gerekmektedir. Tozların son bileşimine ve özelliklerine etki eden faktörler;

- Öğütücü türü,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme elemanının tür, boyut ve dağılımı,
- Bilye/kütle ağırlık oranı,
- Öğütme kabının doluluk oranı,
- Öğütme atmosferi,
- İşlem kontrol etkenleri,
- Öğütme sıcaklığı.

Mekanik alaşımlamada öğütülecek tozun cinsi, miktarı ve eldesi istenen bileşime bağlı olarak uygun öğütücü seçilmelidir. Öğütme kabının cinsi öğütme elemanlarının kabin çeperlerine çarpmasından kaynaklanabilecek aşınmaların yaratacağı kirlilikler açısından önem taşır. Öğütme kabı malzemesinin öğütülen tozdan farklı bileşimde olması tozun kirlenmesine, öğütme kabı ve tozun aynı bileşimde olması ise kimyasal bileşimde farklılıklar meydana gelmesine neden olmaktadır. Öğütme hızı ile üretilen enerji miktarı doğrudan ilişkilidir. Öğütme hızının artması ile toza giren enerji miktarı artar ve mekanik alaşımlama süresi azalır.

Bilye/kütle ağırlık oranı öğütmede önemli bir değişkendir, oranın artması toz partiküllerin üzerine etki eden enerji miktarını artırarak alaşımlama için gerekli süreyi

azaltır. Öğütme kabı içine yerleştirilen bilyelerin miktarı çok az ise üretim hızı oldukça azdır. Doluluk oranının fazla olması durumunda bilyelerin hareketi kısıtlanacağından öğütme enerjisi azalacaktır.

Mekanik alaşımlama işlemi genellikle kontrollü atmosferde yapılmaktadır. Yüksek saflıkta argon veya helyum gibi inert gazların kullanılması tozun kirlenmesini veya oksitlenmesini büyük oranda engellemektedir. Mekanik alaşımlama esnasında özellikle sünek toz partiküller yüksek plastik deformasyon özelliklerinden dolayı birbirlerine soğuk kaynar, soğuk kaynaklanmanın engellenmesi için çoğunlukla organik bileşikler asit, alkol, tolüen vb. gibi işlem kontrol etkeni olarak öğütme kabına ilave edilir. Mekanik alaşımlama prosesini etkileyen parametreler, öğütme süresi, öğütme hızı, bilye/toz ağırlık oranı, öğütme ortamı, öğütme cihazı, öğütme kabı ve elemanlarıdır. Mekanik alaşımlama prosesinde öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda; süre, tozun kırılma ve soğuk kaynaklanma adımları arasında düzenli bir periyodun yakalandığı zaman aralığı olarak seçilir. Ayrıca bu süre kullanılan öğütücü tipine, öğütücünün devrine, bilye/toz oranına ve öğütücü sıcaklığına bağlıdır. Sürenin seçilmesi yukarıdaki parametrelerin kombinasyonlarına ve toz sistemine bağlıdır. Eğer toz gereğinden fazla öğütülürse kirlenme miktarında artış ve istenmeyen fazların oluşumları gözlemlenir. Bu nedenle süre gereği kadar seçilmelidir ki; bu işlem için gerekli optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.

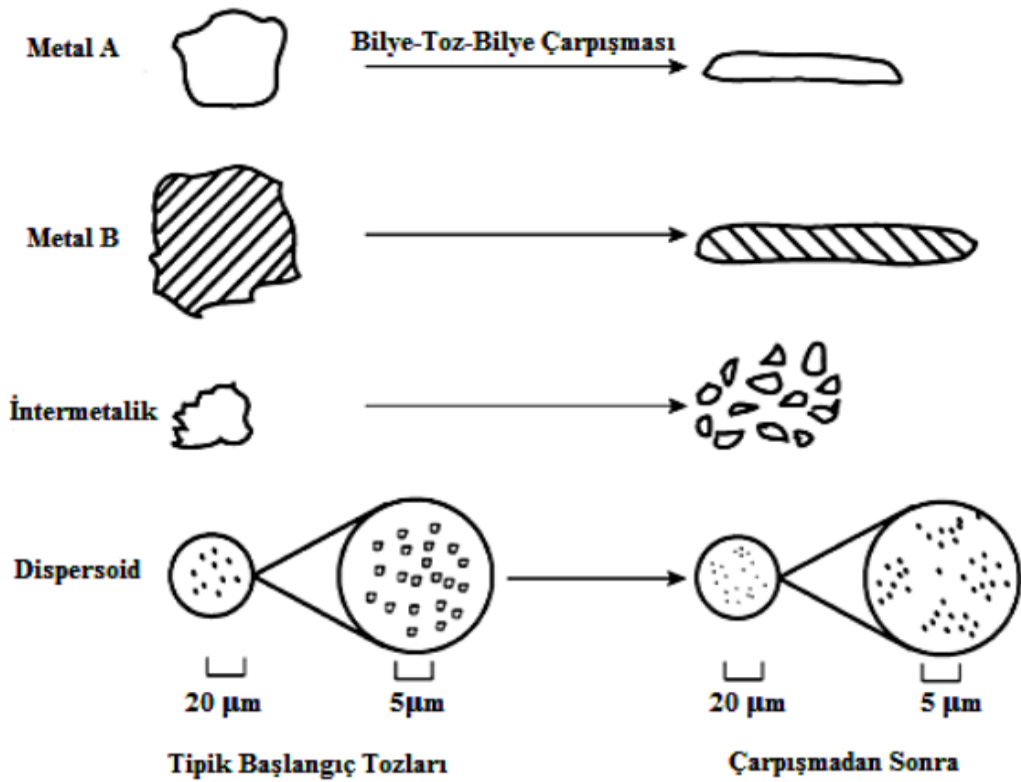
2.12.2. Mekanik alaşımlama mekanizması

Farklı içerikli alaşım türleri mekanik alaşımlama kullanılarak sentezlenebilir. Bu alaşım fazlarını katı çözeltiler ((kararlı yada yarı kararlı) orta fazlar (yarı partikül, kararlı yada yarı kararlı partikül fazları)) ve amorf alaşımları içermektedir. Alaşımlama mekanizmalarını anlamak için çok sayıda araştırma yapılmıştır.

2.12.2.1. Bilye-toz-bilye çarpışmaları

Mekanik alaşımlamada karışmış tozlar ya da ön alaşımlı tozlar, aşındırıcı ile birlikte aşındırma kabına yüklenir ve ağır deformasyona maruz kalırlar. Bu süreç içerisinde toz parçacıkları döngü halinde düzleşirler, soğuk kaynakla kırılırlar ve tekrar kaynarlar. Kırılma ve kaynama süreci ile birlikte onların hızları ve baskın halleri çoğunlukla başlangıçtaki tozun

deformasyon özelliklerine bağlıdır. Her bir toz tipinin çarpışma etkileri şekilde gösterilmektedir. Aşındırıcı bilyelerin ilk çarpmaları sünek metal tozlarının düzleşmesine ve soğuk deformasyonuna neden olurlar. Şiddetli plastik deformasyonla parçacıkların yüzey hacim oranları ve absorbe edilen kirlenmelerin yüzeylerindeki çatlakları artırır. Gevrek ara metal tozlar parçalanırlar ve boyutları küçülür. Oksit dağılımlı parçacıklar çok daha şiddetli parçalanırlar (Suryanarayana, 2001).

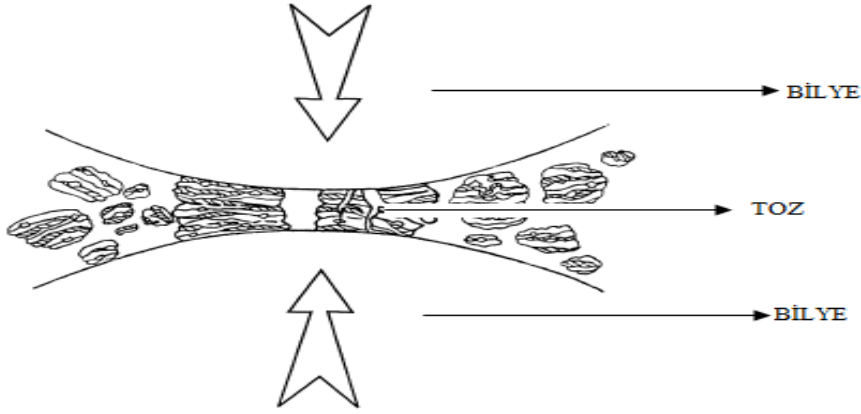


Şekil 2.19. Mekanik alaşımlamada başlangıç tozlarının tipik bileşenlerinin deformasyon karakteristikleri. Sünek metal tozları (Metal A ve Metal B) yassılaştır. Buna karşın gevrek intermetalik ve dispersoid parçacıkları daha küçük partiküller şeklinde malzeme içerisinde homojen dağılır.

2.12.3. Mekanik alaşımlama safhaları

İki aşındırıcı bilye çarpıştığında, iki bilye arasında küçük miktarlarda toz kalır (Şekil 2.20). Bu süre sırasında toz yüzeyleri iki farklı yolla değişir. Başlangıçtaki sünek metal toz parçacıkları ise yassılaştırılmış hale gelir ve soğuk kaynama oluşur. Bu başlangıçtaki içeriğin

değişik kombinasyonlarını içeren tabakalı kompozit parçacıklarının oluşumuna yol açar. Daha fazla gevrek içerik sünek içeriğin oluşumunu engeller ve kompozit içerisinde sıkışırlar.

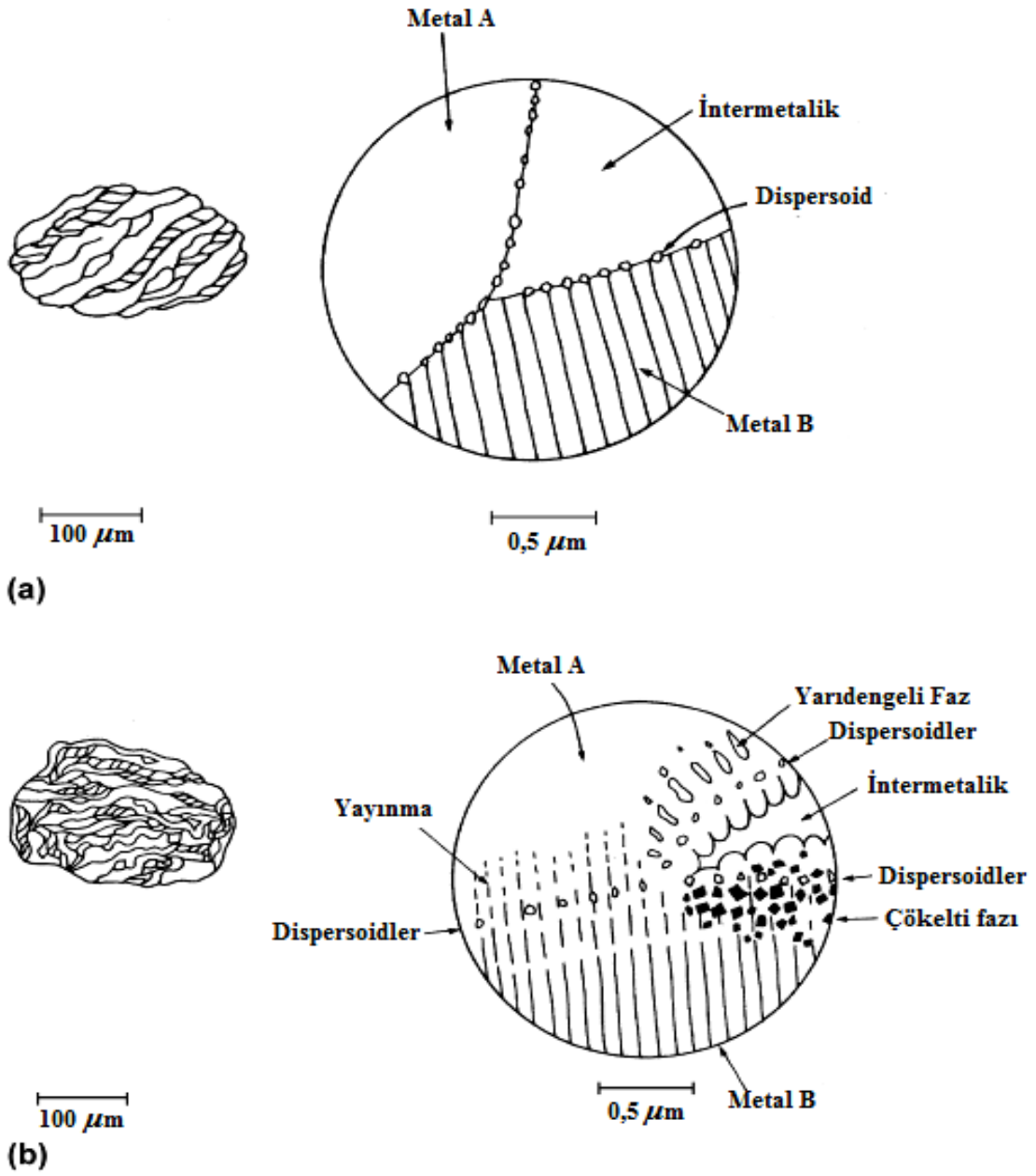


Şekil 2.20. Mekanik alaşımlamada bilye-toz-bilye çarpışması ile tozların karıştırılması ve yassılaştıran tozlar.

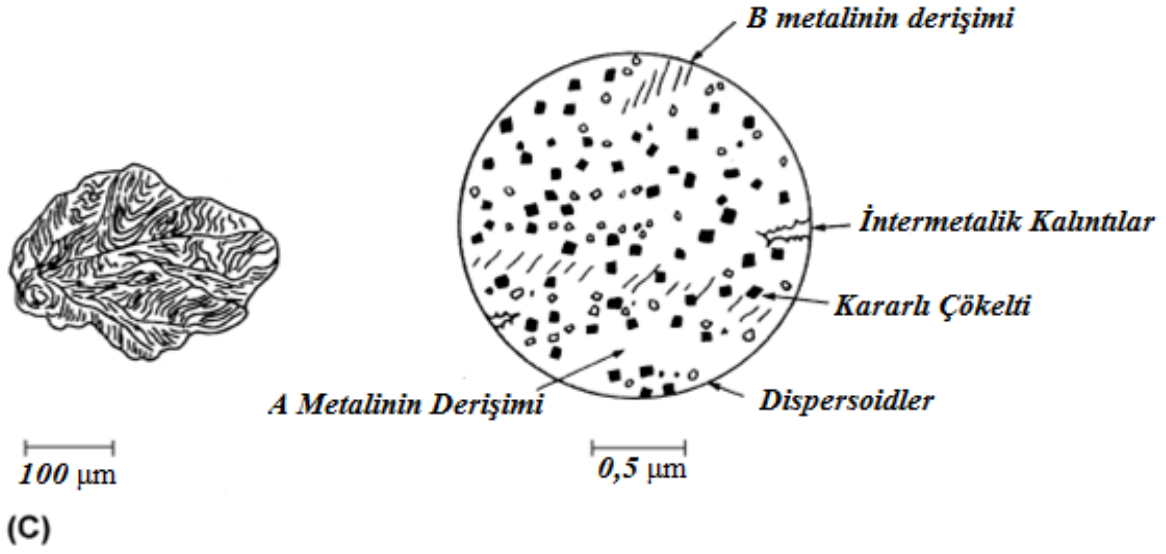
Sürecin ilk safhasında sünek metal toz partiküllerinin her biri yassılaştır. (Şekil 2.21. (a)). Bu, mekanik alaşımlama kaynaklarında katmanlı yapı olarak adlandırılır. Bu kompozit partiküllerin boyutu önemli ölçüde değişime uğrar (Suryanarayana, 2001).

Sürecin orta safhasında öğütme devam ettikçe soğuk kaynama ve kırılma olayları devam eder ve mikroyapı iyileşmesine yol açar. Bu safhada parçacıklar sarmal lameller içerir (Şekil 2.21 (b)). Soğuk deformasyon miktarının artmasından dolayı partikül hataları, boşluklar, tane sınırlarının sayısı zamanla artar ve bunlar kısa döngülü difüzyon yoluyla sağlanır. Bilye-bilye, bilye-toz ve bilye-duvar çarpışmalarının etkisi tozun sıcaklığının artmasına neden olur ve difüzyonu kolaylaştırır. Alaşım tüm bu etkilerin karışımından dolayı oluşur. Bu safhada mikroyapı iyileşmesi devam eder ve oksit dağılımı daha üniformdur (Suryanarayana, 2001).

Sürecin bitiş safhasında lameller daha ince ve daha karmaşık hale gelir (Şekil 2.22 (c)). Toz parçacıklarının miktarı başlangıçtaki tozun miktarı ile benzerdir. Lamel aralığı ve dağılım aralığı 1 μm 'den daha azdır ve parçacıkların mikro sertliği uygunluk seviyesine ulaşır. Kafes gerilimlerinin toplanmasından dolayı sürecin tamamında lameller optik mikroskop altında uzun süre çözülmezler. Sonraki süreçte oksitlerin dağılımı artmayacaktır ve yalnız tozların içerikleri başlangıç toz karışımındaki eşeksensiz bu durum kararlı hal safhası olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.21. (a) Sürecin ilk safhası: toz partikülleri ile başlangıç elementlerinden katmanlaşmış kompozit oluşumu (b) Sürecin orta safhası: toz partiküllerinin sarmal lamellerden meydana gelmesi.



Şekil 2.22. (c) Sürecin son aşaması: Mikroyapının kararlı hale ulaşması.

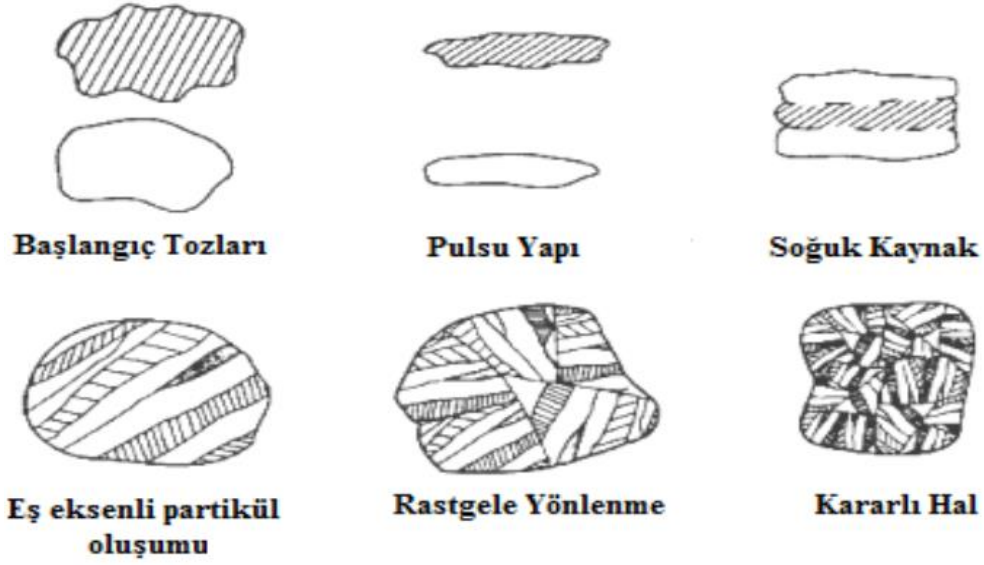
2.12.4. Mekanik alaşımlama öğütme sistemleri

Mekanik alaşımlamada üç tür sistem mevcuttur;

1. Sünek-Sünek,
2. Sünek-Gevrek,
3. Gevrek-Gevrek.

2.12.4.1. Sünek-Sünek sistem

Mekanik alaşımlamada kullanılan tozlardan bir tanesi alaşımlamayı iyileştirmek için sünek olmalıdır. Mekanik alaşımlanan başlangıç tozları ve bu tozların alaşımlama boyunca morfolojik değişimleri Şekil 2.23'te gösterilmiştir.



Şekil 2.23. Sünek-Sünek sistemde mekanik alaşımlama safhalarının gelişimi (Adamiak, 2008).

Alaşımlama işlemi sırasında bilyelerin birbirleriyle çarpışması sırasında bilyelerin merkezleri doğrultusunda arada kalan tozlar, darbe etkisiyle plastik deformasyona maruz kalırlar. Bunun sonucunda tozlarda ezilme olur ve tozlar yassılaştırmış hal alır. Bu durum şekilde gösterilmiştir. Bu çarpışmalar esnasında arada kalan toza bir miktar darbe enerjisi yüklenir. Yüklenen darbe enerjisi sebebiyle toz parçacıkları levhalaşır, birbiriyle kaynaklaşır, kırılır ve tekrar kaynaklaşır. Bu darbe kuvveti toz parçacıklarını deformasyona uğratarak sertleşmelerine ve kırılmalarına sebep olur.

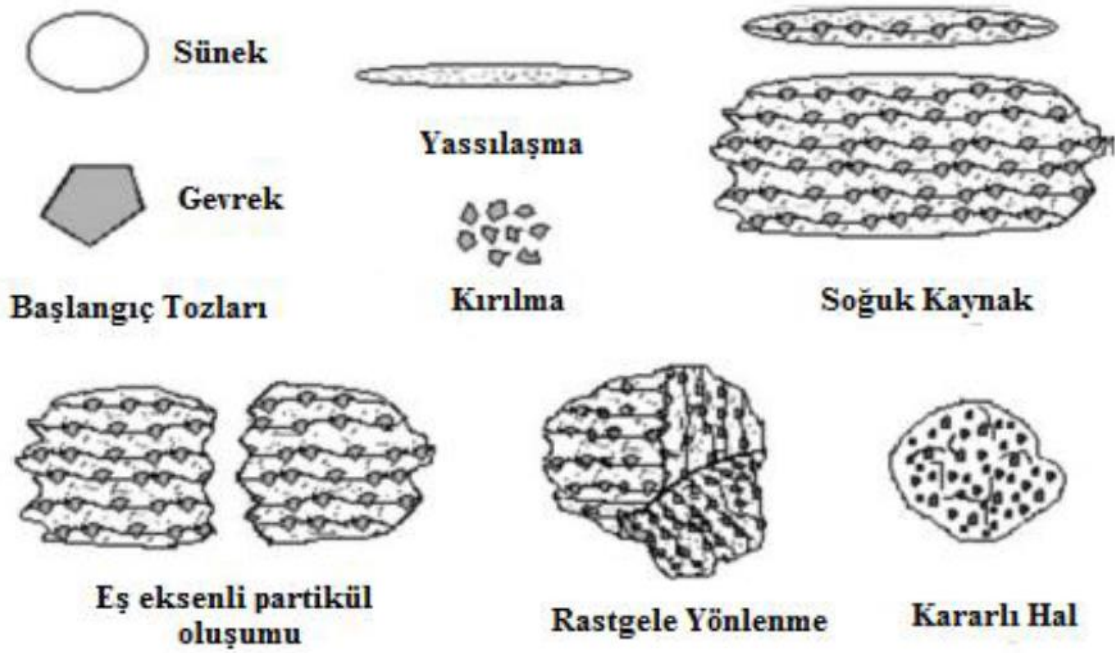
Öğütmenin ilk aşamalarında toz parçacıkları sünektir. (eğer sünek-sünek veya sünek-gevrek toz kombinasyonları kullanılıyorsa) ve birbirleriyle kaynaklaşarak büyük toz partikülleri oluşturma yönelimleri yüksektir. Bu aşamada parçacık boyutu büyüyerek başlangıç parçacık boyutunun üç katına kadar ulaşabilir. Bu durumu kontrol etmek amacıyla bileşime işlem kontrol katkıları (Process Control Agent - PCA) ilave edilir. Öğütmenin bu aşamasında kompozit parçacıklar başlangıç toz karışımlarının çeşitli kombinasyonlarını içeren tabakalaştırmış bir yapıya sahiptir. Devam eden deformasyonlarla birlikte, bir yorulma mekanizmasıyla veya kırılma levhalaştırmış toz parçacıklarının tekrar kırılmasıyla sertleşme devam eder. Güçlü aglomerasyon kuvvetlerinin olmaması durumunda bu mekanizmanın oluşturduğu toz parçacıklarının boyutu azalmaya devam eder. Öğütücü bilyelerin devam

eden darbe etkisinden dolayı, parçacıkların yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen bir hale dönüşür. Fakat parçacık boyutu aynı kalmaya devam eder.

Neticede, her bir toz parçacığı içerisinde bulunan alaşım tabakaları arasındaki boşluklar azalırken, aynı zamanda bu alaşım tabakalarının sayısı artar. Belirli bir süre öğütmenin ardından, ortalama parçacık boyutunu arttıran kaynaklaşma ve ortalama kompozit parçacık boyutunu azaltan kırılma miktarları arasında bir dengeye varıldığında kararlı hal durumuna ulaşılır. Kararlı asamaya gelinceye kadar mekanik alaşımlama sırasında toz parçacıkları ağır bir deformasyona maruz kalırlar. Toz parçacıklarındaki dislokasyonlar, boşluklar ve tane sınırlarındaki artma gibi pek çok kristal hatalarının varlığı bu durumu açıklamaktadır. Bu kusurların varlığı bir katı hal çözeltisini oluşturacak olan element veya elementlerin matris içerisine difüzyonunu arttırır. Devam eden mekanik alaşımlamayla birlikte, homojen ve incelen mikro yapı sebebiyle difüzyon mesafeleri azalır. Bununla beraber, öğütme sırasındaki çok az sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta bileşenler arasında gerçek alaşımlama ortaya çıkar (Varol, 2012), (Güler, 2006).

2.12.4.2. Sünek-Gevrek sistem

Sünek-Gevrek sistemde ilk önce sünek metal tozları bilye-toz-bilye çarpışmaları ile yassılaştırmış hale gelirken gevrek tozlar ise kırılırlar. Kırılan gevrek tozlar sünek bileşen içerisine gömülürler. Gevrek bileşenler katmanlar arası boşluklar boyunca yerleşirler. İlerleyen öğütme süreleri sonucunda tozlar deformasyon sertleşmesine uğrar katmanlar çoğalır ve daha küçük boyutlara inerler. Devam eden öğütme ile tabakalar daha da küçülür tabakalar arası boşluk artar ve gevrek tozlar çözünmezse düzenli olarak sünek matris içine dağılırlar (Özgün, 2008).



Şekil 2.24. Sünek-Gevrek sistemde mekanik alaşımlama safhalarının gelişimi (Çanakçı, 2011).

Şekil 2.24'te görüldüğü gibi gevrek parçacıkları içeren sistemlerde kırılma etkinliği daha fazla olmakta ve sistem eş eksenli morfolojiye daha erken sürelerde ulaşmaktadır.

2.12.4.3. Gevrek-Gevrek sistem

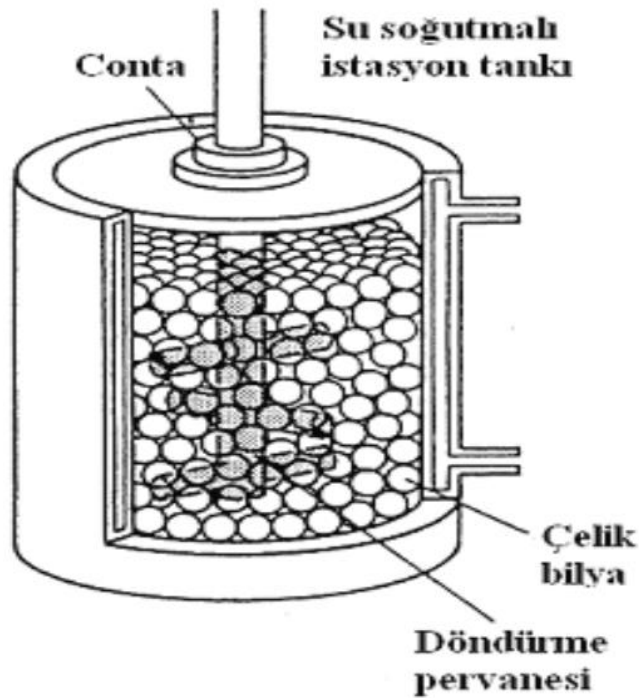
İki veya daha çok gevrek malzemedan oluşan bir sistemde alaşımlamanın olması beklenmeyebilir. Çünkü sünek bileşenin olmaması herhangi bir kaynak ya da birleşmeyi engeller ve kaynaklanmanın olmadığı durumda da alaşımlamanın olması beklenmez. Bununla beraber, Si-Ge ve Mn-Bi gibi bazı gevrek-gevrek sistemlerde alaşımlamanın olduğu da belirlenmiştir. Gevrek tozlar, öğütme sırasında parçalanır ve parçacık boyutları sürekli azalır. Bununla beraber çok küçük boyutlardaki toz parçacıklar sünek bir davranış gösterir ve daha sonra boyut azalması mümkün değildir. Buna öğütülebilme sınırı da denir (Cebeci, 2008).

2.12.5. Mekanik alaşımlamada kullanılan cihazlar

Mekanik alaşımlamada yaygın olarak dört tür öğütme cihazı kullanılmaktadır; bunlar atritör öğütücü, gezegensel bilyeli öğütücü, titreşimli öğütücü ve spex tipi öğütücülerdir.

2.12.5.1. Atritör öğütücüler

Atritör öğütücü mekanik alaşımlamada kullanılan ilk yüksek enerjili öğütücüdür. Bu tür öğütücüler genelde düşeydir. Pervaneler ile kap içindeki bilyeler karıştırılarak toz şarj ile bilyeler arasında yüksek enerjili çarpışmalar üretilir. Bilyeler ile öğütme kabı ve merkezi mil arasında sürtünmeler bu tip öğütücülerde tozların kirlenmesine neden olmaktadır. Öğütme kabının düşey olması yer çekimi dolayısıyla ölü bölgelere neden olmaktadır.



Şekil 2.25. Atritör değirmende shaft üzerindeki kanatlı dönme kollarının dizilişi.

2.12.5.2. Gezegensel bilyeli öğütücü

Laboratuvar çalışmalarında düşük miktarda tozlarla yapılan mekanik alaşımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Gezegensel bilyeli öğütücülerin hareketi dünyanın kendi eksenini etrafında dönerken aynı zamanda güneş etrafında dönmesine benzemektedir. Öğütme kabının yerleştirildiği disk merkezi etrafında bir yönde dönerken öğütme kabı kendi eksenine ters yönde dönmektedir. Bu tip öğütücülerde mekanik alaşımlama için gerekli süre bilyelerin oluşturduğu yüksek darbe enerjisi ve yüksek çarpışma sıklığı nedeniyle kısalabilmektedir.

2.12.5.3. Titreşimli öğütücü

Atritör öğütücülere göre daha fazla enerji üreten titreşimli öğütücüler düşük kapasiteleri nedeniyle araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu tip öğütücüler üç boyutlu hareketleri içeren yüksek frekanslı dönüşlerle öğütme kabının çalkalanması prensibiyle çalışmaktadır.

2.12.5.4. Spex tipi öğütücü

Spex değirmenler yüksek enerjili bilyeli öğütücülerdir, 1425RPM @ 50Hz ve 1725RPM @ 60Hz dönme hızına ulaşan tipleri 1/3 HP motor gücüne sahiptir. Nanoboyutta ve homojen karışımda malzeme üretimi yapabilirler. Günümüzde laboratuvar çapında mekanik alaşımlama işleminde kullanılan öğütme haznesinin hızlı salınımlarıyla ve içinde bilyelerin hareketleriyle oluşturulan yüksek enerjiyle en etkili cihazlardandır. Öğütme işleminin en önemli adımlarından biri hangi tip değirmen kullanılacağıdır. Bu cihazlar kapasitelerine, alaşımlama - reaksiyon verimine göre ve soğuma - ısınma oranlarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar günümüzde laboratuvar çapta mekanik alaşımlama işleminde kullanılan spex değirmen, gezegen tipi değirmen ve atritör değirmenlerdir. Şekilde Spex 8000D (dual) değirmen, paslanmaz çelik öğütücü hazneler ve bilyeler gösterilmiştir. Bu cihaz 1200devir/dk salınım hızı ile çalışmaktadır ve yüksek enerjili değirmen olarak da adlandırılır. Bu tarz değirmenler için kavanoz ve öğütücü bilye türleri çeşitlilik gösterir. Bunlar sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, silisyum nitrür, paslanmaz çeliktir. Bilye/toz oranı öğütme prosesi için çok önemli bir değişkendir. Birçok araştırmada 1:1'den 220:1'e kadar bu oran denenerek çalışılmıştır. Spex tipindeki değirmenlerde bu oran 10:1 olarak kullanılır. Spex tipi çalkalayıcı değirmenler bir kerede yaklaşık 10-20 gr arasında toz öğütebilen laboratuvar çalışmaları amacı ile kullanılmaktadırlar. Sahip oldukları hazne, tozu ve öğütme bilyelerini tutar ve dakikada birkaç bin defa ileri-geri ve sağa-sola hareket ile çalışır. Haznenin her bir salınımla bilyeler tozlara çarpar ve haznedeki tozu hem öğütür hem de karıştırır (Suryanarayana, 2001).



c)



b)



a)

Şekil 2.26. a) Spex 8000D tipi mekanik alaşımlama/öğütme cihazı, b) bilyeler, c) hazneler.

2.13. Süperiletken Magnezyum Diborür (MgB₂) Üretim Yöntemleri

MgB₂ süperiletken malzemeler çeşitli formlarda (balk (bulk), ince film, tel, şerit, bant) üretilebilir. Balk, tel ve şerit şeklinde numune hazırlamada in-situ (Xu, 2006), ex-situ (Romano, 2009), mekanik alaşımlama (Fischer, 2003, Senkowitz, 2005, Herrman, 2007), tüp içinde toz (powder in tube, pit) (Jin, 2001 ve Glowacki, 2001) ve sürekli tüpü toz ile doldurarak katlama (CTFF) yöntemleri (Tomsic, 2007 ve Ma, 2008) literatür taramasında sıkça rastlanılan yöntemlerdir.

Tablet formundaki balk numune üretimi bant, tel veya şerit üretimine göre daha kolaydır. Temel fiziksel özellikleri inceleme araştırmalarında daha çok bu yöntem kullanılmaktadır. Süperiletken mıknatıs veya iletken malzeme yapımı gibi pratik uygulamalarda ise tel ve şerit üretimi tercih kullanılır. Ayrıca yapılan deneysel ölçümlerde kaliteli bir MgB₂ ince film için 4.2 K'de ve 15 T'de 10⁵ A/cm² kadarlık bir akım yoğunluğu ortaya konmaktadır ki bu değer aslında iyi kalitede bir MgB₂ kablodan ölçülen değer iki katı kadar olmaktadır ve gerçekten teknolojik olarak çok yüksek önemli bir değer olarak karşımıza çıkmaktadır. Sonuç olarak MgB₂ tellerin/kabloların Jc değerini arttırabilmek için çok büyük bir potansiyelin olduğu ancak bunun yapıdaki çökelmelerin ve tanecik sınırlarındaki safsızlıkların kontrol edilebilmesi ile ortadan kaldırılacağı düşünülmektedir.

MgB₂ bileşiği ticari olarak satın alınarak bu bileşik üzerinde çalışılırsa 'ex-situ', saflaştırılmış Mg ve B elementlerinin sitokiyometrik oranda veya farklı belirli oranlarda karışımından üretilirse bu 'in-situ' tekniğiyle üretim olarak adlandırılmaktadır. Ex-situ tekniğiyle malzemenin özelliklerini geliştirme çalışmaları in-situ tekniğine göre daha kolaydır ancak "ex-situ" tekniğiyle üretilen süperiletkenlerin süperiletkenliğe geçişi daha geniş olabilmektedir (Braccini, 2007). 'In-situ' tekniği ile üretilen süperiletkenlerin üretiminde daha düşük ısı işlem sıcaklıkları yeterli olabilmektedir (Fujii, 2003).

Şerit veya tel üretiminde kullanılan (Powder In Tube) tüp içi toz (PIT) yönteminde ise hazırlanan toz karışımı bir ucu kapalı metal tüp içine konular, sonra bir piston yardımıyla sıkıştırılarak tüp içinin sıkı bir şekilde tozla dolumu sağlandıktan sonra borunun diğer ucu da kapatılır. Ucu kapatılan tüp mekanik veya elektromekanik sistem ile çekilerek tel ya da haddelenerek şerit haline getirilir (Glowacki, 2001).

2.13.1. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB_2 üretimi literatür çalışmaları

Mekanik alaşımlama yönteminde MgB_2 elementlerinin toz halindeki karışımı bilyeli öğütme cihazında öğütülerek alaşım haline getirilir. Yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazlarında parçacık büyüklüğünü nanoboyuta indirmek mümkündür, böylece taneciklerin boyutları küçültülerek daha iyi reaksiyona girmeleri sağlanmaktadır. Malzemenin kalitesini kullanılan bilyelerin ve öğütme kabının türü, bilyelerin büyüklüğü, bilye/kütle oranı, dönme ortamı, dönme süresi, dönme hızı gibi parametreler belirlemektedir (Lee, 2009). Karışımın alaşımlanması safhasında uzayan öğütme sürelerinde taneciklerin birbirine kaynaklanması homojiniteyi bozarak verimi düşürür, bilyelerin ve öğütme ortamının temizlenmesi istenmeyen safsızlıkları engeller ayrıca Mg elementinin oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı bütün işlemlerin inert atmosferde yapılması gerekmektedir (Varin, 2004). Mekanik alaşımlama yönteminde öğütme süresinin artışıyla tanecik boyutu küçülürken kristal yapıdaki gerilimlerin artması nedeniyle T_c değerinin düştüğü gözlenmiştir, öğütülmemiş bor tozları ile karşılaştırma yapıldığında ise 5 saat öğütülen bor tozlarıyla hazırlanan MgB_2 numunelerin daha yüksek J_c değerine sahip oldukları belirtilmiştir (Lee, 2009). Başka bir çalışmada ise başlangıç bor malzemesinin tanecik boyutunun yanında şeklinin de MgB_2 süperiletkenlik özelliklerini etkilediği bildirilmiştir. Amorf bor malzemesi magnezyum ile daha hızlı reaksiyona girerken kristal yapıdaki bor magnezyum ile daha yavaş tepkimeye girmektedir, bu da safsızlık MgO bileşiğinin daha fazla oluşmasına neden olmaktadır (Habber, 2006), (Zhang, 2008).

Üretilen MgB_2 tanecik boyutunun başlangıçta kullanılan bor malzemesinin tanecik boyutuna güçlü şekilde bağlı olduğu da bildirilmiştir. Başlangıç bor ve magnezyum malzemelerinin tamamen reaksiyona girebilmesi için sinterleme sıcaklığının yüksek olması

ve sinterleme süresinin de yeterince uzun tutulması diğer bulgular arasındadır (Tan, 2008), (Chen, 2005). Isıl işlem sıcaklığı 650 °C'nin üzerine çıkıldığında uçucu olması nedeniyle fazla Mg kullanılır. Diğer taraftan fazladan Mg kullanımının da MgB₂'nin süperiletkenlik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir (Zeng, 2007). Xu ve arkadaşları başlangıç malzemesi bor saflığının MgB₂ süperiletkenlik özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. %99 saflıkta B kullanılarak elde edilen numunelerin %96 ve %92 saflıkta B kullanılarak elde edilen numunelere göre kritik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Xu, 2007). Xu ve arkadaşlarının başka bir çalışmasında ise öğütme ortamında tolüen, etanol ve aseton kullanmışlardır. Toluen ile öğütülen B başlangıç malzemesiyle üretilen MgB₂ süperiletkenin kritik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun sebebini öğütme işleminde bor malzemesinin oksitlenmesinin azalmasına veya tanecik boyutunun küçülmesi ile artan tanecik sınırlarının akı perçinleme merkezi gibi davranmasına bağlamışlardır (Xu, 2006).

MgB₂ bileşiğinin süperiletkenlik özelliklerini katkılama ile iyileştirmek mümkün olabilir. Karbon içerikli katkılama en yaygın olanlarıdır. Karbon içerikli katkılama yapılan çalışmalar arasında karbon (C) katkılması (Wilke, 2004 ve Awana, 2007), SiC katkılması (Dou, 2002 ve Zhu, 2007), B₄C katkılması (Lezza, 2006), karbon nanotüp (CNT) (Dou, 2003 ve Yeoh, 2004), karbonhidratlar (Gao, 2007, Hossain, 2007 ve Jun, 2007), aromatik hidrokarbonlar (Yamada, 2006 ve Kim, 2008) ve silikon oil (Wang, 2007) yer almaktadır.

MgB₂ kritik akım yoğunluğunun artırılmasında iki çeşit mekanizmadan bahsedilebilir. Bunlardan birincisi bor ile yer değiştiren karbon miktarının artmasıyla H_c artması ve yüksek manyetik alanlarda taşıyabildiği J_c değerinin artmasıdır (Yeoh, 2006), (Zhang, 2008). C katkısının kritik sıcaklık değerini düşürdüğü, kritik akım yoğunluğu değerini arttırdığı ve B ile kısmi yer değiştirdiği bildirilmiştir (Wilke, 2005), (Yeoh, 2007). MgB₂ tanecik boyutunun küçülmesiyle artan tanecik sınırlarının etkili akı perçinleme merkezlerinin de artmasıyla süperiletkenin taşıyacağı akım miktarının arttığı rapor edilmiştir (Matsumoto, 2006).

Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB_2 üretimi yapılan bir literatür çalışmasında gezegensel tip bir değirmende farklı özellikteki başlangıç bor tozlarının etkisi araştırılmıştır ve sonuçta balk numune için kritik akım yoğunluğu (J_c): $47kA/cm^2$ değeri (20K ve 1T analizde) bulunmuştur (Habler, 2006). Başka bir çalışmada yine agat ve ardından (ardışık olarak) gezegensel değirmende 140 saat öğütmeyle en yüksek sonuç J_c : $270 kA/cm^2$ (3kOe ve 10K analizde) bulunmuştur (Yanmaz, 2009). Bu çalışmada ise mekanik alaşımlama cihazı olarak yüksek enerjili değirmen de denen Spex 8000D kullanılarak tolüen katkılı olarak sadece 2 saat öğütmeyle maksimum (J_c : $310 kA/cm^2$, 10K, 3T) kritik akım yoğunluğu değerine ulaşılabilmektedir. Spex cihazının diğer mekanik alaşımlama cihazlarına göre avantajları; hem sağa sola hem de aşağı yukarı sallanabilme özelliğinden daha homojen ve daha verimli öğütme yapabilmesidir, güçlü motor hızıyla (1425rpm) öğütücü kabın da yüksek hızla döndürülmesiyle kap içinde oluşturulan yüksek enerjiyle çok daha kısa sürede üretim yapılabilmektedir. Bu çalışmada ayrıca Spex cihazının orijinal vial set bilyelerinin haricinde parametre değişikliği olarak farklı çapta bilyelerle farklı kütle/bilye oranlarında katkısız ve organik akışkan katkılı öğütmeler optimum sonucu elde etmek amacıyla çalışılmıştır. Mekanik alaşımlamada organik akışkan kullanımı öğütme ve kaynaklama arasındaki dengeyi sağlayarak daha homojen ve daha verimli üretimi sağlamaktadır.

Mekanik alaşımlama bir bilyeli değirmende toz partiküllerin ufalandığı, soğuk kaynadığı ilerleyen süreçte tekrar ufalandığı ve tekrar kaynadığı bir katı hal proses tekniğidir (Suryanarayana, 2001). Bu etkileşimler nanometre boyutunda (-100nm) partiküllerin optimal mikroyapı oluşumunu sağlar. Partiküller mekanik alaşımlama süresince ağır deformasyona maruz kalır, bu dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme gibi kristal yapı hatalarına neden olur ve aynı zamanda tanecik sınır sayıları da artar. Bu yapı kusurları çözünenin difüzyonunu artırır. Bu yüzden mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB_2 sentezi kristal hataların artması ve ufalan tanecik boyutuyla sınır yoğunluğunun artmasıyla kritik akım yoğunluğu ve manyetik akı sabitleme yeteneği geliştirebilmektedir. Gumbel ve arkadaşları yüksek saflıkta Mg (%99.8) ve B(%99.9) tozlarını gezegensel bir bilyeli değirmende 1:36 kütle/bilye oranında 20 ila 100 saat mekanik alaşımlama ve sonrasında sıcak presleme işlemiyle (20K, 1T, 40-100nm) $100 kA/cm^2$ kritik akım yoğunluğu (J_c) değerine ulaşmışlardır (Gumbel, 2002). Çoğu çalışmalarda 20 ila 50 saat öğütme süresi akabinde sıcak (700 °C'de) presleme uygulanmıştır. Benzer bir çalışmada Habler ve arkadaşları başlangıç malzemesi bor saflığının balk ve şerit formundaki MgB_2 süperiletken

özelliklerine ve mikroyapısına etkisi araştırmışlardır, yüksek saflıkta Mg ve B 1:36 kütle/bilye oranında gezegensel değirmende (250 rpm) 50 saat mekanik alaşımlama işlemiyle oldukça reaktif 20-60 nm boyutlu başlangıç tozlarıyla göreceli olarak düşük sıcaklıkta (500-600 °C) PIT (Powder in Tube) tekniğiyle şerit formunda yüksek kritik akım yoğunluklu (400kA/cm², 4.2K) MgB₂ üretebildiklerini bildirmişlerdir (Haßler, 2003). Perner ve arkadaşları MgB₂ oluşumuna mikroyapı ve kimyasal kompozisyon değişkenlerinin etkisini araştırmışlardır. Numuneler gezegensel değirmende ve sonrasında sıcak presle sentezlenmiştir. Morfolojik ve kimyasal analizlere göre yazarlar maksimum sabitleme gücünün artan öğütme süresiyle artacağını önermişlerdir ve 8×10⁸ Nm⁻³ en yüksek değerine 50 saat öğütme sonucu ulaşmışlardır (Perner, 2004). Uzayan öğütme süresiyle tane boyutu azalmış, W, C, Co, O empüriteleri artmış ve bunun asıl etkisi ise sabitleme gücü düşmesi olmuştur. Oksijen en güçlü safsızlık olarak belirlenmiştir dolayısıyla da toz partiküllerin yüzeyleri oldukça duyarlı olduğundan ve temizlenmesi gerektiğinden yüksek saflıkta inert gazlar tüm üretim aşamalarında kullanılmıştır. Sonuç olarak mekanik alaşımlamada denenen magneto-uni-ball-mil ve elektrik deşarjı (Varin, 2004) ve atritör öğütücü sonrası ısıl işlem (Lee, 2009) gibi alternatif yollara rağmen araştırmacıların çoğu gezegensel değirmenleri yüksek bilye kütle oranlarda uzun sürelerde çalışmışlardır. Mekanik alaşımlamada gezegensel değirmende bilyelerin doğrusal hızı Spex değirmenlerden daha hızlı olmasına rağmen Spex değirmenlerin etki frekansı çok daha yüksektir. Bu yüzden gezegensel değirmenler Spex değirmenlere kıyasla düşük enerjilidir. Spex değirmenler gezegensel ve atritör değirmenlere nazaran çok daha kısa sürede prosesi tamamlayabilmektedir. Öğütücü kabın hem ileri geri hem de yanal hareketleriyle numunenin hem öğütülmesi hem de karıştırılması sağlanmaktadır. Yaklaşık 5 cm genlik ve 1200 rpm hızda hazne hareketiyle 5m/s yüksek bilye hızıyla sonuçta Spex ile mükemmel bir etki oluşturabilmektedir (Suryanarayana, 2001). Gezegensel değirmenlerle karşılaştırıldığında Spex değirmenlerde daha kısa sürede öğütmeyle daha homojen ve nano boyutta MgB₂ üretilmektedir. Öğütme süresince oluşan ağır deformasyonla tane sınır sayılarının artmasıyla birlikte çeşitli kristal kusurların da artmasına neden olmaktadır. Bu kusurlu yapılar çözünen difüzyonunu artırır. Yani kısaca gezegensel değirmende 20-50 saatte oluşturulan optimum etki Spex değirmende 2-5 saatte oluşturulabilmektedir. Bu teknikte ek olarak kırılmaların sonucu partikül boyutunun azalmasıyla ve kusur yoğunluğunun artmasıyla aynı zamanda temiz ve taze yeni yüzeylerin oluşmasıyla kimyasal reaksiyonun kolaylaştığının da farkına varılmıştır. Böylece alaşım veya bileşik ürünü sentezleyebilmek için gerekli sıcaklık öğütme

süresince nanoboyutlu intermetalik taneciklerin oluşturulmasıyla daha düşük sıcaklıkta mümkün olabilmektedir. Öğütme sürecinde yapılan ön alaşımlama sonraki ısıl işlemde ürün bileşiğin kristalleşmesine olumlu etki yapar. Wu ve arkadaşları Spex değirmende göreceli kısa sürede 5 saat öğütme akabinde 750 °C’de 1 saat sinterleme işlemiyle balk formda MgB₂’yi üretebilmişlerdir ve en yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c) değerini 230 kA/cm² bulmuşlardır (Wu, 2007). Bu sonuç bu yöntemle MgB₂ senteziyle ilgilenenlerin daha düşük sıcaklıklarda çalışmalarını cesaretlendirmiştir. Ancak mekanik alaşımlamanın karmaşıklığı nedeniyle nihai ürünün özelliklerine proses değişkenlerinin yani öğütme süresi, bilye boyutu, kütle bilye oranı ve öğütme süresince proses kontrol akışkanı kullanımının etkisi gibi parametrelerin çalışılarak tanımlanmasına gerek vardı. Bu nedenle bu çalışmada bu parametrelerin öğütme ve sonrasında ısıl işlemlerle (ısıl işlem sürecinde inert gaz akış hızı, ısıl işlem süresi, sıcaklığı ve kademeli ısıl işlemler gibi parametre değişkenleri dahil) nihai ürünün boyutuna, morfolojisine, oluşum oranına etkisine ve optimize ettiğimiz katkısız ile proses kontrol akışkanı katkılı ürünün süperiletken özelliklerinden kritik akım yoğunluğu değerinin belirlenmesine odaklanılmıştır.

2.14. Mekanik Alaşımlamada Hidrokarbon (Tolüen) Katkılı Öğütme

Yapısında hidrojen ve karbon bulunan benzen (C₆H₆) molekülünün türevlerine hidrokarbonlar denir. Hidrokarbonların bir çeşidi olan aromatik hidrokarbonlar halka formunda karbon atomları ve bunların arasında birbirini izleyen tek yada çift bağ içeren yapıdadır. Temel üyesi benzendir, daha sonra tolüen gelir. Katılma tepkimesi değil elektrofilik reaktiflerle yer değiştirme tepkimesi verirler. Aromatik hidrokarbonlar petrol ve kömürden elde edilirler, bulunması elde edilmesi kolay olup, maliyeti düşük kimyasallardır. Ancak genellikle uçucu ve sıvı halde oldukları için bileşiği oluşturmak zordur. Aromatik hidrokarbon (benzen, tolüen vd) katkılı numuneler MgB₂ süperiletkeninin özelliklerini iyileştirmede önemli rol oynamaktadır, ayrıca diğer karbon içerikli katkılamalar kadar yaygın çalışılmamıştır. Toluen (C₇H₈) oksijen içermeyen bir aromatik hidrokarbondur. Genelde alaşım sistemleri için zararlı değildir, sadece malzemenin homojen dağılımına katkı sağlamaktadır. Bazı araştırmacılar titanyum alaşımlarında amorf faz oluşumu için hidrojenin bir katalizör gibi davrandığını bildirmişlerdir (Iverson, 1992). Bu yüzden tolüen katkısı yüzey alanını ve tanecikler arası aktiviteyi arttıtarak bor ile magnezyum karışımının oksidasyonuna neden olabilir. Argon atmosferinde öğütülmüş numunenin XRD analizinde bile bor ile

oksijenin reaksiyonuyla safsızlık olarak B_2O_3 (boroksit) oluştuğu görülmektedir (Li, 2009). Bu öğütülen bor tozlarının içinde enerji depolanması ve mekanik defarmasyonla açıklanmıştır. Kurutma ve ısıtma işlemi boyunca bor ile gaz haldeki oksijen arasında reaktivite daha da artmaktadır. MgB_2 oluşum sürecinde bor tozu içindeki safsızlıkların magnezyum ile reaksiyona girerek MgO 'a dönüştüğü belirtilmiştir (Kim, 2006). Mekanik alaşımlama işleminde tolüen kullanımının aglomerasyonu da önlediği bildirilmiştir, tolüenin toz partiküllerin yüzeyine adsorbe olmasıyla soğuk kaynamaları minimize ederek aglomerasyonu engellemektedir (Anand, 2012).

Bu çalışma, süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) bileşik malzemesi üretimini, üretim optimizasyonu ile süperiletken özelliklerinden akım taşıma kapasitesinin geliştirilmesini (kritik akım yoğunluğu (J_c) değerinin yükseltilmesini) amaçlamakta ve kapsamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) üretimi yapılan bu çalışmada ticari olarak elde edilen kristalin magnezyum ile amorf bor tozlarının sitokiyometrik oranda ve % 5 fazla magnezyum ilavesiyle inert atmosfer kabini (glove box) içinde karışımlar hazırlanmıştır (Çizelge 3.1). Süperiletken malzemenin safsızlığa karşı son derece hassas olmasından dolayı öğütme seti (hazne ve bilyeler) aşınmaya en dayanıklı malzeme olarak tungsten karbür (WC) hazne ve bilyeler temin edilmiştir. Kabin içinde inert atmosferde hazırlanan karışım öğütme haznesinin kapağının kapatılmasıyla Spex 8000D cihazında inert (%99.9 argon) atmosferde mekanik alaşımlama işlemine tabii tutulmuştur. Karışım içine ilerleyen çalışmalarda öğütme ile kaynaklanma arasında dengeyi sağlamasıyla efektif homojenite ve daha küçük tane boyutu sağlayan organik akışkan olarak tolüen (C_7H_8) ağırlıkça yaklaşık %2 oranda katılmıştır.

Mekanik alaşımlama/öğütme cihazı olarak Spex 8000D Mixer/Mill değirmen kullanılmıştır. Yüksek enerjili bilyeli öğütücü/değirmen de denilen bu cihazın motor dönme hızı 1425 RPM olup 1/3 HP gücündedir. Diğer mekanik alaşımlama cihazlarına göre daha yüksek dönme hızı ile öğütme kabı içinde oluşturulan yüksek enerjiyle daha küçük parçacık boyutu (nanoboyut) ve aynı zamanda shaker mill (sallantılı değirmen) olmasından dolayı efektif homojenite sağladığından Spex tip değirmen kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Başlangıç malzemelerinin özellikleri.

Başlangıç malzemesi saflığı	Form	Boyut	Safsızlık
%95 \geq (bor)	Amorf	$\leq 1 \mu m$	$\sim \%5 B_2O_3$
%99.8 (magnezyum)	Kristal	$\leq 45 \mu m$	-

Isıl işlem çalışmaları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bor Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan protherm (RTR 11/50/500) laboratuvar tipi cam tüp fırında yapılmıştır.

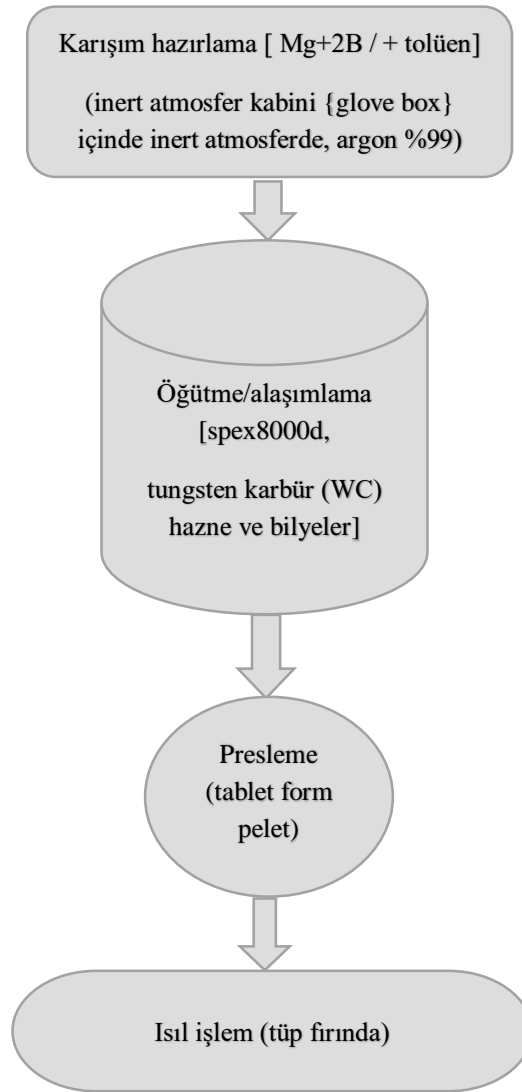


Şekil 3.1. Isıl işlem sonrası tablet MgB_2 görüntüsü.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada SPEX 8000D tip sallantılı öğütücü değirmende mekanik alaşımlama yöntemiyle bileşik malzeme üretimi yapılmıştır. Spex değirmende orijinal bilyelerle (11.2 mm) farklı sürelerde (2 ve 6 saat) bilye kütlesi sabit olmak üzere farklı çapta (5 ve 11.2 mm) bilyelerle farklı kütle bilye oranlarında (1:3 ve 1:6) öğütme optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Daha küçük tanecik boyutu ile homojen dağılım boyut analizleri ile miktarsal olarak MgB_2 oluşum yüzdeleri ise sinterleme işlemi sonrası Rietveld analizleriyle belirlenmiştir. Sinterleme (ısıl işlem) çalışmalarına magnezyum erime sıcaklığı 650 °C olduğundan ve DTA sonucuna da uygun olarak 630 °C'de başlanmıştır. Bütün ısıl işlemler inert argon atmosferinde sırasıyla 1, 3, 5, 6 ve maksimum olarak da 8 cm³/dak argon akış hızında yapılmıştır. Sinterle çalışmaları genelde 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır, 5 °C/dak hızda denenmiştir ancak safsızlık oranı oldukça arttığından çalışmalara 10 °C/dk ısıtma hızıyla devam edilmiştir. Sinterleme çalışmalarının ilk aşamalarında sıcaklık 630 °C'ye direkt çıkartılıp (tek kademeli) bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bütün termal çalışmalarda malzemeye oda sıcaklığına soğuyana kadar argon gazı verilmeye devam edilmiştir. Safsızlıkların (MgO ve B_2O_3) uzaklaştırılması amacıyla modifiye edilen sinterleme çalışmalarında (2 kademeli) 450 °C'de farklı çalışmalarda 2, 4, 8 ve 20 saat

bekletilip daha sonra tekrar 630 °C'ye çıkarılıp 2 saat bekletilmiştir. Sinterleme sıcaklığının ürün özelliklerine üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda nihai ısıl işlem sıcaklığı maksimum 680 ve 730 °C'ye de çıkarılmıştır. Multi kademeli çalışmalarda sırasıyla 150 °C'de 1, 2, 3 saat 250, 350 °C'de 1 saat 450 °C'de 1, 2, 4 saat maksimum sıcaklık olarakta 630 °C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Oluşum yüzdesinin yükseltilmesi modifiye çalışmalarında öğütme parametresi olarak 1:9 kütle/bilye oranı da denenmiştir.



Şekil 3.2. Proses akım şeması.

Şekil 3.2 de şematik olarak verilen alaşımlama işlemleri (ısıl işlem öncesi ve sonrasında) için işlem adımları şu şekildedir;

1. Karışımın hazırlanması, bilyeler ve tozun şarjıyla öğütme haznesinin kapatılması (inert atmosfer kabini (glove box) içinde inert argon atmosferinde),
2. Öğütme işlemi (Spex tipi değirmende, katkısız ve tolüen katkı),
3. Pres işlemleri (büyük tablet için ~ 10, küçük tablet için 2.3 metrik tonda),
4. Isıl işlemler (5 cm³/dak argon akış hızında, 5-10 °C/dk ısıtma hızında),
5. Analizler (XRD, SEM, TG-DTA, VSM).

3.2.1. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB₂ sentez parametreleri:

3.2.1.1. Mekanik işlem (öğütme) parametreleri:

- kütle/bilye oranı: 1:3, 1:6.
- bilye çapı: 5 mm, 11.2 mm.
- öğütme süresi: 2, 6 saat.
- katkısız ve toluen katkıli öğütme: ~ 0.025 gr. (ağırlıkça ~%2 oranda)

3.2.1.2. Pres (peletleme) parametreleri:

- tablet kütlesi ve boyutları: büyük tablet; 2.35 gr. (çap: 2.8 cm, h:3 mm),
küçük tablet; 0.32 gr. (çap:1 cm, h:2 mm).
- uygulanan yük: büyük tablet için 10 metrik ton, küçük tablet için 2.3 metrik ton.

3.2.1.3. Isıl işlem (sinterleme) parametreleri:

- ısıtma hızı: 5°C/dak, 10°C/dak.
- inert atmosfer (argon gazı) akış hızı: 1, 3, 5, 6, 8 cm³/dak.
- tek kademede ısıl işlem sıcaklıkları: 630, 680 °C
- Multi kademeli ısıl işlemde sıcaklıklar: 150, 250, 350, 450, 630, 680, 730 °C
- 3 kademeli ısıl işlem sıcaklıkları: 1; 150, 2; 450, 3; 630, 680, 730 °C.

Çizelge. 3.2. Deney kodları ve parametreleri.

Deney kodu D*	Deney parametreleri
	Öğütme çalışmaları
D1	11.2mm bilye, 1:3 oran, 2sa öğütme.

D2	11.2mm bilye, 1:3 oran, 6sa öğütme.
D3	11.2+5mm bilyeler, 1:3 oran, 2sa öğütme.
D4	5mm bilyeler, 1:3 oran, 2sa öğütme.
D5	11.2+5mm bilyeler, 1:3 oran, 6sa öğütme
D6	5mm bilyeler, 1:3 oran, 6sa öğütme.
D7	11.2mm bilye, 1:6 oran, 2sa öğütme.
D8	11.2mm bilye, 1:6 oran, 6sa öğütme.
D9	5mm bilyeler, 1:6oran, toluenli 2sa öğütme.
D10A-B	5mm (A) ve 11mm (B) bilyelerle ayrı ayrı, 1:6, toluenli 15dk bor+mg 2sa öğütme.
D11	5mm bilyeler, 1:6 oran, toluenli 6sa öğütme.
	Sinterleme ve modifiye (oluşum %MgB₂ oranını iyileştirme/geliştirme) çalışmaları
D12	11.2mm bilye, 1:3oran, 2sa öğütme, 2sa 630°C, 1cm ³ /dak argon akış hızı: %80.16 (MgB ₂)
D13	11.2mm bilye, 1:3oran, 2sa öğütme, 2sa 630°C, 3cm ³ /dak argon akış hızı : %83.36 (MgB ₂)
D14	11.2mm bilye, 1:3 oran, 2sa öğütme, 2sa 630°C, 5cm ³ /dak argon (Ar) akış hızı : % 86.9 (“
D15	5mm bilye 1:6oran toluenli 2sa öğütme, 2sa 630°C’de, 5cm ³ /dak Ar akışta sinter: %67.75”
D16	5mm bilye 1:6oran, toluenli 2sa öğütme 450°C’de 2sa+630°C 2sa, 5cm ³ /dak Ar: %76,12 “
D17	5mm bilye 1:6oran, toluenli 2sa öğütme 450°C’de 4sa+630°C 2sa, 5cm ³ /dak Ar: %78,23 “
D18	5mm bilye 1:6oran, toluenli 2sa öğütme 450°C’de 8sa+630°C 2sa, 5cm ³ /dak Ar: %79,55 “
D19	5mm bilye 1:6oran, toluenli 2sa öğütme 5°C/dak hız 450°C’de 8sa+630°C 2sa, “: %57,96 “
D20	5mm bilye 1:6oran, toluenli 2sa öğütme 450°C’de 20sa+630°C 2sa, 5cm ³ /dak Ar: %77,04”
D21	11.2mm bilyelerle 1:9 kütle/bilye oranı 2saat öğütme 630°C’de 2sa sinter”: % 63,57 MgB ₂
D22	5mm bilyelerle 1:9 kütle/bilye oranında 2saat öğütme 630°C’de 2sa sinter”: % 51,20 MgB ₂
D23	11.2mm bilyeler 1:3 kütle/bilye oranda 4saat öğütme 630°C’de 2sa sinter: %86.29 “
D24	5mm 1:6or tol 2sa öğüt, 150-250-350-450°C’de 1er saat 630°C’de 2sa sinter: %70.26 “
D25	“ 150°C’de 2sa 250-350-450°C’de 1er saat 630°C’de 2sa sinter: %70.39 “
D26	“ 150°C’de 3sa 250-350-450°C’de 1er saat 630°C’de 2sa sinter : %70.88 “
D27	“ 150-250-350°C’de 1er saat 450°C’de 4saat 630°C’de 2saat sinter: %79.38 “

3.3. Analizler

Mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) üretimi yapılan bu çalışmada XRD (Rietveld refinement) analizi, boyut analizi, SEM ve manyetizma (VSM) analizleriyle karakterizasyon ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. XRD (X-Ray Diffraction) X-Işını kırınımı analizi

Önemli bir yapısal analiz teknik olan X-ışını kırınımı analizi kristal yapının incelenmesinde ve kristal fazın belirlenmesinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda X-ışını kırınımı analizi malzemelerin amorf yapıda olup olmadığını amorf sa amorflaşma derecesini belirlemede de kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada numunelerin faz kompozisyonları Cu $K\alpha$ radyasyonuna nikel filtreli bir S5000 difraktometre ile belirlenmiştir. Rietveld analizleri XRD desenleri PDF-4+ 2015 database (veri tabanı) desenlerinin referansıyla Sleve+ 2015 search indexing software yazılımıyla yapılmıştır. Bütün fazlar MgO ve MgB_2 fazları için Goodness-of-Match değerlerinden ve crystallographic information files (CIFs) veritabanından indirilerek yarı otomatik olarak belirlenmiştir. Rietveld analiz tekniği MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak uygulanmıştır. Piklerin şekli pseudo-Voigt fonksiyonuyla modellenmiştir. Analize her adımda 1'e yakın (Goodness Of Fit) GOF ile yakınsayana kadar devam edilmiştir.

MgB_2 karakteristik ana piki ~ 42.3 (2θ) derecedeki piktir ve bu pikin yüksekliği yani boyu ile genişliği üretilen malzemenin tanecik boyutuna da bağlıdır. Mikron mertebesinde tanecik boyutuna sahip olan malzemenin pik şiddetleri yüksek ve pik genişliği çok ince iken tanecik boyutları nanometre mertebelerine (μm altı) indirgenebilirse pik boyları keskin bir biçimde kısılmaktadır ve pik genişliği de aynı oranda büyümektedir. Bu duruma genişleyici etki (broadening effect) adı verilmektedir. XRD analizlerinde farklı öğütme parametrelerinde malzemeye göre MgB_2 karakteristik pikinin yaklaşık 42.3° derecesinde bazen en yüksek pik şiddeti bazen de en geniş pik gözlemlenerek optimizasyon çalışılmıştır. Boyut analizleriyle XRD analizleri arasında korelasyonla optimum parametreler belirlenmiştir.

3.3.1.1. Rietveld analizi

Rietveld analizi; XRD cihazıyla analizi yapılmış olan, içindeki fazların kalitatif (nitel) olarak bilinen malzemenin fazlarının kantitatif (nicel) olarakta belirlenebilmesi için kullanılan yazılım destekli bir hesaplama metodudur (Cetmeli, 2017). Malzeme içindeki fazların miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmaktadır. Uygulanan metotla yüksek çözünürlüklü Pixel tabanlı dedektörden alınan dikraktogramlar üzerinde, kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld (Refinement) analizi) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte minerallerin faz % oranları verilmektedir (MTA, 2018).

3.3.2. Boyut analizleri

Boyut analizleri (tanecik boyut dağılımları) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Malvern 2000 partikül boyut analiz cihazıyla yapılmıştır. Toz partiküllerin aglomerasyonunun önlenmesi ve doğru veri elde edilebilmesi için ultrasonik olarak dağıtma işlemi de yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB₂ üretiminde daha küçük partikül boyutunun daha iyi özellikler (daha yüksek kritik akım yoğunluğu) gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmanın ilk safhalarında da mümkün olabilen en küçük boyutlu MgB₂ taneciklerin üretimine odaklanılmıştır.

3.3.3. Termal analiz (TGA – DTA)

TGA (Termo-Gravimetrik Analiz): Malzemede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişimlerini tespit etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Malzemede ağırlık değişiminin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, söz konusu sıcaklıklardaki malzemenin ağırlığı, % ağırlık değişimleri hesaplanabilmektedir.

DTA (Diferansiyel Termal Analiz): Malzemede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen reaksiyonları tespit etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, reaksiyonların gerçekleştiği maksimum sıcaklıklar, söz konusu reaksiyonların entalpisi hesaplanabilmektedir.

DTA cihazının maksimum çalışma sıcaklığına (1500 °C) kadar sıcaklık ile birlikte hiçbir değişim göstermeyen bir referans malzemesinin (α -Alümina) analiz edilecek numune ile birlikte aynı sistem içerisinde ısıtılmak suretiyle analiz-referans malzemeleri arasındaki ısı farklarını baz alarak ölçüm yapan bir analiz tekniğidir. TGA analiz tekniğinde ise numunelerin bir terazi düzeneği üzerinde yer alması ile sıcaklık ve ağırlığın sürekli ölçülmesi suretiyle analiz gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada mekanik olarak alaşımlandırılmış tozların termal davranışı TG-TGA tekniğiyle argon atmosferinde 20 K/dak ısıtma hızında NETZSCH STA 409 PC/PC cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.4. Morfolojik analiz [SEM (Scanning Electron Microscopy)]

SEM analizinde görüntüler, yüksek voltajla hızlandırılan elektronların numune üzerine odaklanması, elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında numune atomları ile elektronlar arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen tepkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

3.3.5. Manyetizma analizleri

VSM (Vibrating Sample Magnetometer) manyetizma analizleri (Manyetik Histeresis Ölçümleri) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Elektrik, Manyetik ve Optik Özellikler Ölçüm Laboratuvarı (EMOL) Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Sisteminde yapılmıştır. Manyetizma (VSM) analizleri +3-3 T manyetik alan aralığında, sırasıyla 5-10-20 K sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılmıştır. Elektrik ve manyetik özellikler ölçüm sisteminde 2 Kelvin'e kadar düşük sıcaklıklara ulaşmak için kapalı devre He sistemi kullanılır. 5 Tesla'ya çıkabilen süperiletken mıknatısa sahip sistem ile elektrik ve manyetik karakterizasyon yapmak mümkündür. Titreşen örnek magnetometresi (VSM) ve elektriksel ölçüm problemleri, manyetik histeresis, AC alınganlık, direnç ve Hall etkisi ölçümlerine olanak verir (ODTÜ, 2017). Kullanılan Cryogenic Limited PPMS cihazının

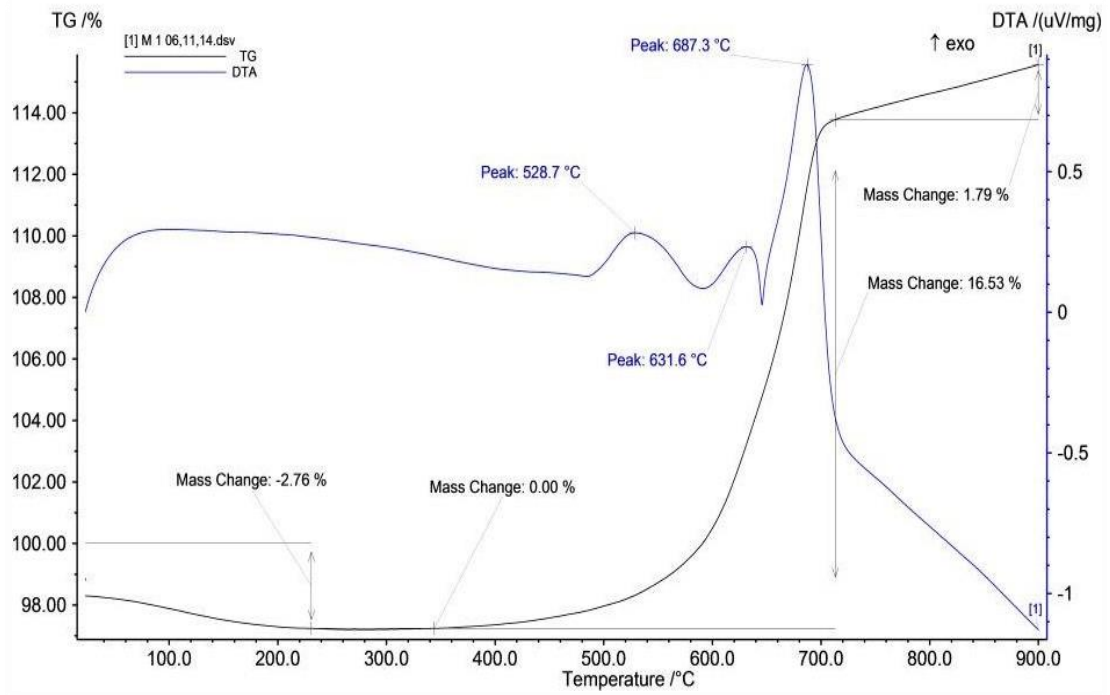
özellikleri; mıknatıs tipi NbTi sarım, manyetik alan aralığı: ± 5 Tesla'ya kadar, örnek sıcaklık aralığı: 2 K – 325 °Kvsm, tipik soğutma hızı: 1 K/dak, maksimum örnek boyutları: 10x10x1mm, ölçüm seçenekleri: titreşen örnek magnetometresi [Vibrating Sample Magnetometer (VSM)], AC alınganlık ve direnç.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken magnezyum diborür (MgB_2) üretimi yapılan bu çalışmada TG-DTA, XRD (Rietveld analizi), boyut analizi, SEM ve VSM (manyetizma) analizleriyle karakterize edilerek optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.1. Termal Analiz

TG-DTA analizinde belirtilen parametrelerle öğütülen ve termal analize tabi tutulan numunenin (D1) karakteristik egzotermik pikleri Şekil 4.1’de görülmektedir. Birinci pik yaklaşık $529\text{ }^\circ\text{C}$ ’de serbest Mg ve B arasındaki ($Mg+2B$) reaksiyonu göstermektedir. $580\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında egzotermik olay literatürde uygun olarak numunenin kısmi oksidasyonunu öncelikle de magnezyum oksit (MgO) oluşumunu göstermektedir. Yaklaşık $630\text{ }^\circ\text{C}$ ’de başlayıp $700\text{ }^\circ\text{C}$ civarı biten üçüncü pik olarak görülen $688\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ki en güçlü pik ise MgB_2 faz oluşumunu göstermektedir (Lomovsky, 2010). Termal analiz eğrisinden ilk etapta sinterleme sıcaklığı $630\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. TG-DTA analiz eğrileri (11.2 mm bilyelerle 1:3 kütle/bilye oranında 2 saat öğütülen numunenin termal analizi).

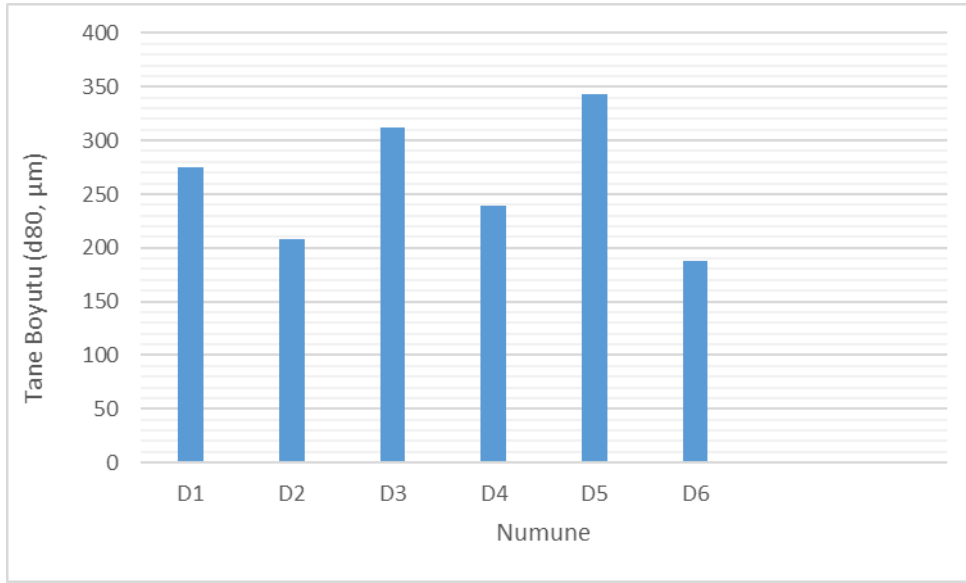
4.2. Mekanik Alaşımlama İşlemi Öğütme Parametreleri Değişiminin Etkisi

Mekanik alaşımlamada öğütme etkisinin araştırılması amacıyla farklı parametrelerle öğütülen numunelerin tane boyutları ve boyut dağılımları boyut analizleri ile fazlar ise XRD analizi verileri kullanılarak belirlenmiştir. Öğütmenin MgB_2 oluşumuna etkisi ise sinterleme işlemi sonrası Rietveld analizleriyle belirlenmiş ve sinterleme bölümünde tartışılmıştır. Sinterleme işlemi öncesi sadece öğütme işlemiyle $11.2 + 5$ mm bilyelerle 6 saat öğütmede MgB_2 fazı küçük piki sadece 5 mm bilyelerle nispeten daha büyük pik XRD analizlerinde görülmesine rağmen süperiletken fazın oluşup oluşmadığı literatüre uyularak manyetizma analizleriyle belirlenmemiştir. Bütün deneyler sonucunda elde edilen 2 optimum numunenin (katkısız ve tolüen katkılı olmak üzere toplam 2 numune) manyetizma ölçümleri yapılmıştır.

Öğütme işlemlerine Spex cihazının tungsten karbür öğütme setinin orijinal bilyeleri 11.2 mm çaplı bilyelerle, literatüre uygun olarak 1:3 kütle/bilye oranında başlanılmıştır. Literatürde MgB_2 süperiletken malzemesinin süperiletken özelliklerinden yüksek akım taşıma kapasitesinin tanecik boyutunun küçültülmesiyle yükseltilebileceği bildirilmiştir. Ancak bu çalışmada öğütme parametrelerinin değiştirilerek verimin artması ve boyutun küçülmesiyle safsızlık fazı MgO oranı artmış MgB_2 fazı oranı azalmıştır. Bu sorun ilerleyen çalışmalarda denenen modifiye sinterleme çalışmalarıyla giderilmeye çalışılmıştır.

4.2.1. Boyut analizi (öğütme süresinin ve farklı çapta bilyelerin etkisi)

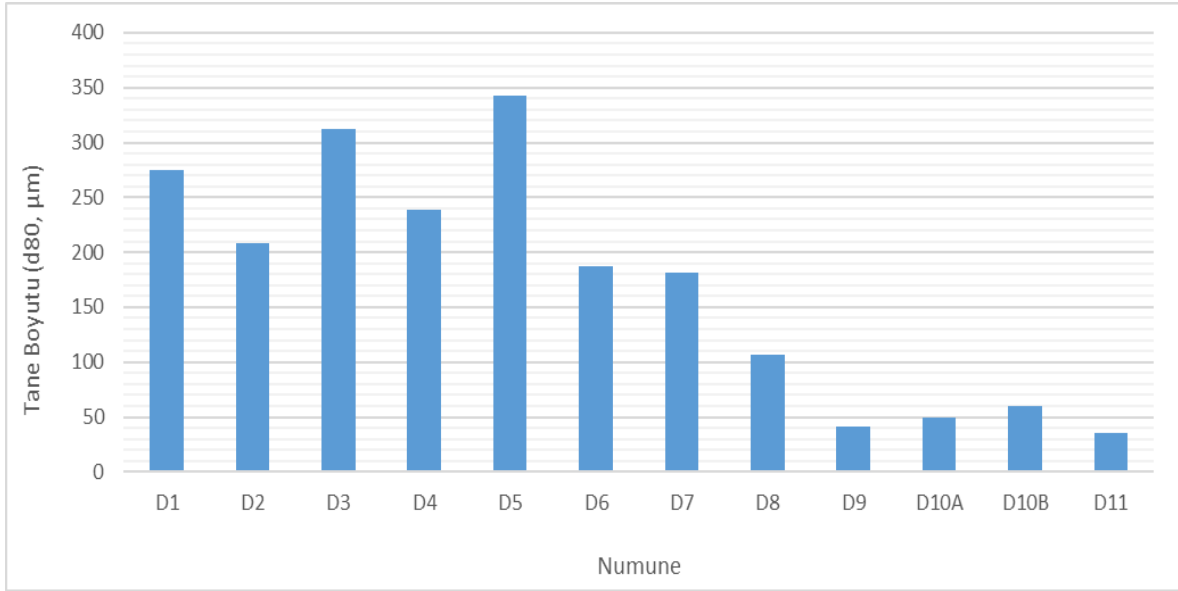
Öğütme işlemlerine Spex cihazının tungsten karbür öğütme setinin orijinal bilyeleri 11.2 mm çaplı bilyelerle, literatüre uygun olarak 1:3 kütle/bilye oranında (kbo) başlanılmış ve araştırma çalışmasında gözönüne alınan işlem parametreleri için mekanik alaşımlama testleri yapılmıştır. İşlem sonrası 1:3 kbo numune boyut dağılımları ve tane boyutu (d_{80} : numunenin toplam hacminin %80'inin altında olduğu boyut değeri) ile % hacim değerleri sırasıyla Şekil 4.2, 4.4 ve 4.9'da verilmiştir. Öğütme süresinin malzeme boyutuna etkisini belirlemek amacıyla ilk etapta Spex cihazı orijinal bilyeleri 11.2 mm çaplı bilyelerle öğütme süresinin etkisini belirgin olarak anlaşılması için 2 ve 6 saat öğütmeler yapılmıştır. 2 ile 6 saat öğütme sonuçları incelendiğinde uzayan öğütme süresiyle tane boyutu küçülmektedir. Ancak ilerleyen çalışmalarda % MgB_2 oluşumunu da düşürdüğü anlaşılmıştır.



Şekil 4.2. Kütle/bilye oranı 1:3 sabit olmak üzere diğer öğütme parametreleri (öğütme süresi ve bilye boyutu) değişimine bağlı tane d80 boyutu değerleri.

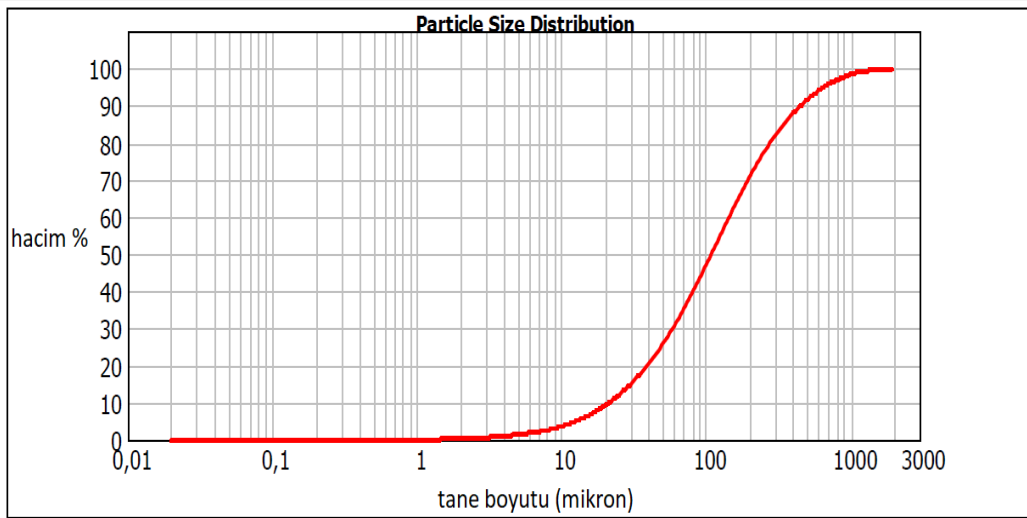
Numuneler bilye ağırlığı sabit olmak üzere 11.2 mm, 5 mm ve bu bilyelerin karışımıyla (11.2mm+5mm) öğütülmüştür. Farklı çapta bilyelerle 2 saat öğütülmüş bütün numunelerin %MgB₂ faz oluşumu %86 civarında olduğu Rietveld analizlerinde görülmektedir. 11.2 mm ile 5 mm bilyelerin karışık halde kullanımında çok az da olsa (yaklaşık %1) oluşum yüzdesinin düşmesi diğer sonuçlarda beraber öğütmede verimi arttıran homojinetenin öğütücü ortamda da olması gerektiğine yani yüksek enerjili sallantılı tip Spex değirmende mekanik alaşımlamada bilyelerin de eşit boyda kullanılması gerekliliği anlaşılmıştır. Boyut analizlerinden 1:3 kütle/bilye oranında 2 ve 6 saat öğütülen, 5+11.2 mm bilyelerle veya 5 mm bilyelerle 2 saat ve 6 saat öğütülen numunelerin tane boyutlarının heterojen dağılımda olduğu anlaşılmaktadır. Bundan toz kütle oranının çok yüksek olduğu anlaşılmaktadır ki bu yüksek toz kütle oranının sıvanmasına ve tanecikler arası aglomerasyonunun artmasına neden olmaktadır. Farklı boyutta bilye kullanımının etkisi uzayan süreçte kaynaklanmış taneciklerin parçalanması dolayısıyla sınırlıdır. 11.2 mm veya 5+11.2 mm bilyelerin karışık kullanımı en küçük olan 5 mm bilyelerle öğütmeye karşılaştırıldığında heterojendir. 5 mm bilyelerle 6 saat öğütmede ise %MgB₂ faz oluşumunun azalması karakteristik kristal MgB₂ yapısının kısmen amorflaşması ve küçük

boyutlu taneciklerin daha hızlı oksitlenmesiyle safsızlığın artması olarak açıklanabilmektedir.



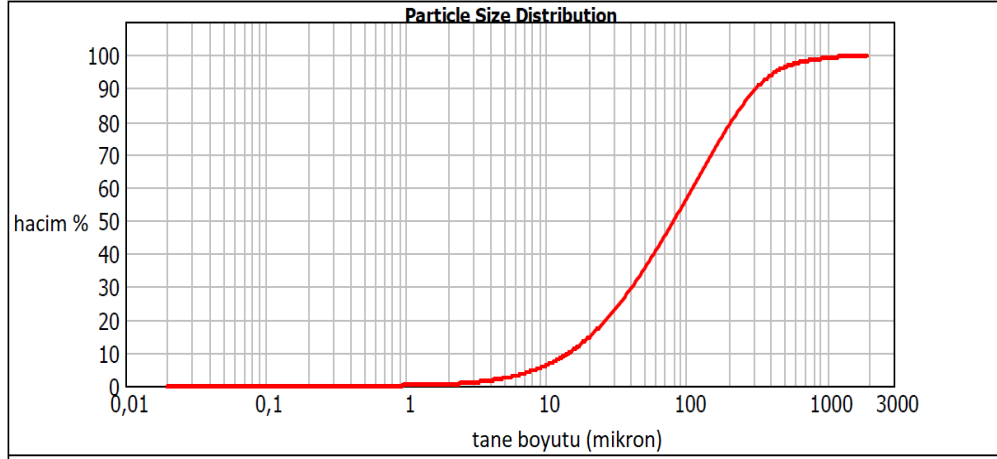
Şekil 4.3. Kütle bilye oranı (kbo:1:6, D7'den itibaren) değişimi, işlem kontrol reaktifi (tolüen) kullanımına (D9'dan itibaren) bağlı d80 boyut değerlerinin değişimi.

d(0.1): 21.253 um d(0.5): 107.886 um D(0.80) : 274.51 d(0.9): 447.060 um



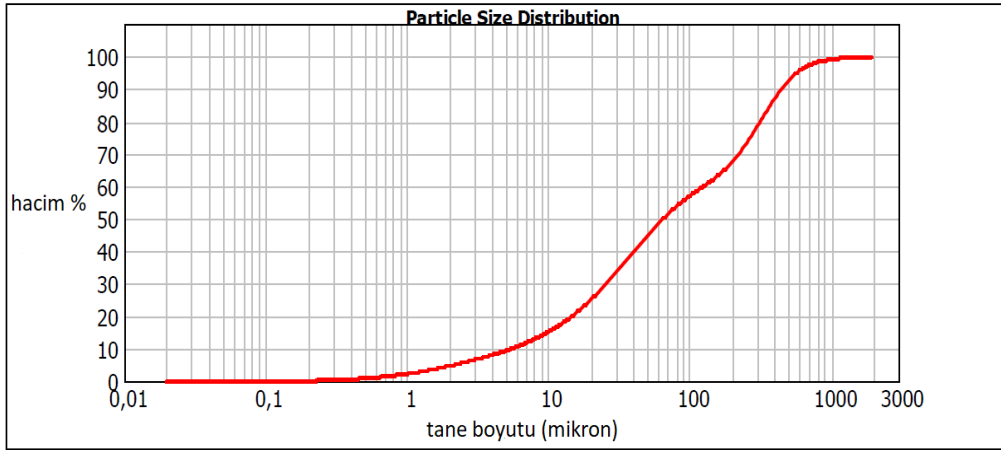
Şekil 4.4. D1 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (Malzemenin toplam (%100) hacminin %80'inin altında olduğu boyut; d80: 274.51 µm)

d(0.1): 14,529 um d(0.5): 80,901 um D(0,80) : 207,98 µm d(0.9): 312,139 um



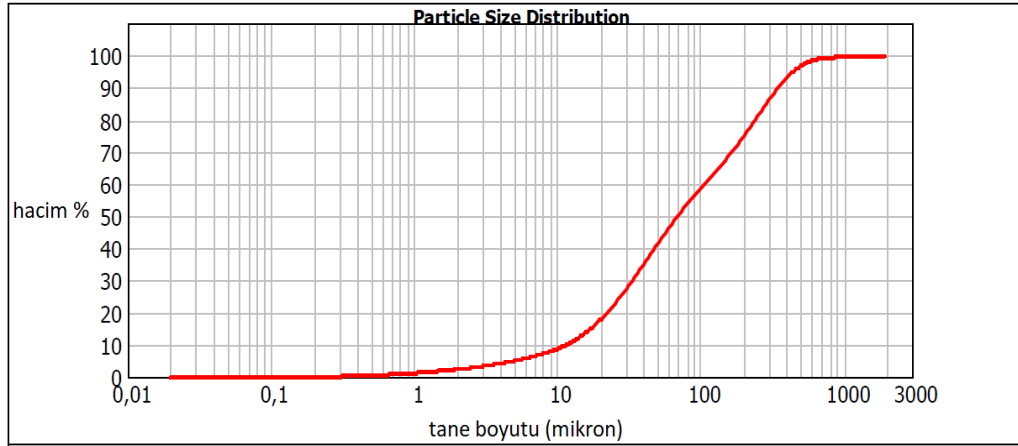
Şekil 4.5. D2 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 207.98 µm)

d(0.1): 5,444 um d(0.5): 64,301 um D(0,80) : 312,32 µm d(0.9): 441,688 um



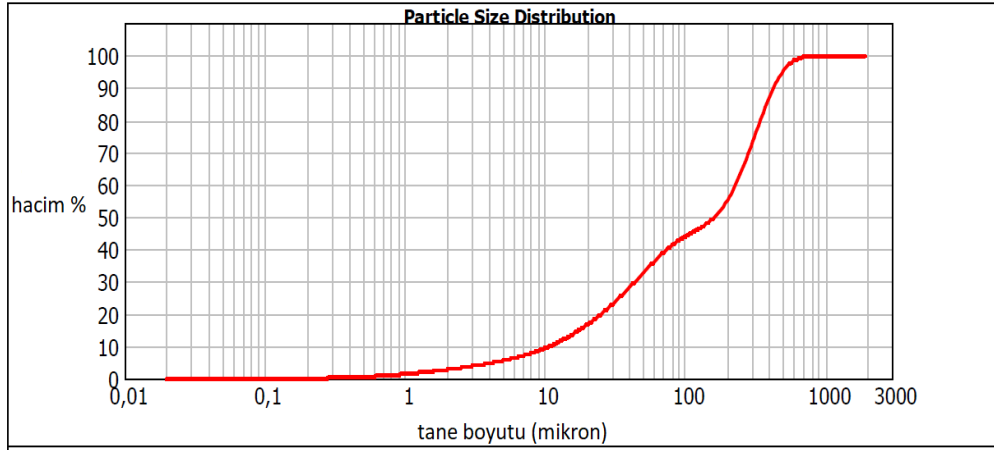
Şekil 4.6. D3 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 312.32 µm)

d(0.1): 11,489 um d(0.5): 68,666 um D(0,80) : 239,04 µm d(0.9): 345,077 um



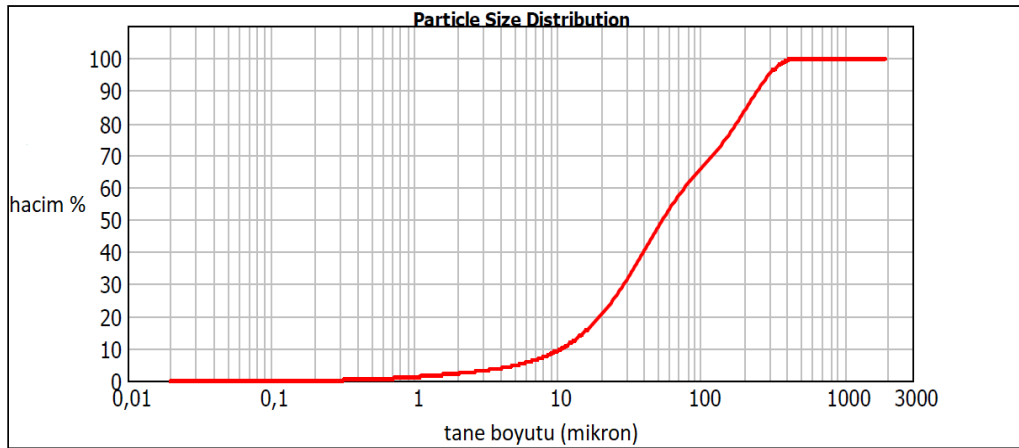
Şekil 4.7. D4 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 239.04 µm)

d(0.1): 10,766 um d(0.5): 161,596 um D(0,80) : 342,88 µm d(0.9): 425,218 um



Şekil 4.8. D5 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 342.88 µm)

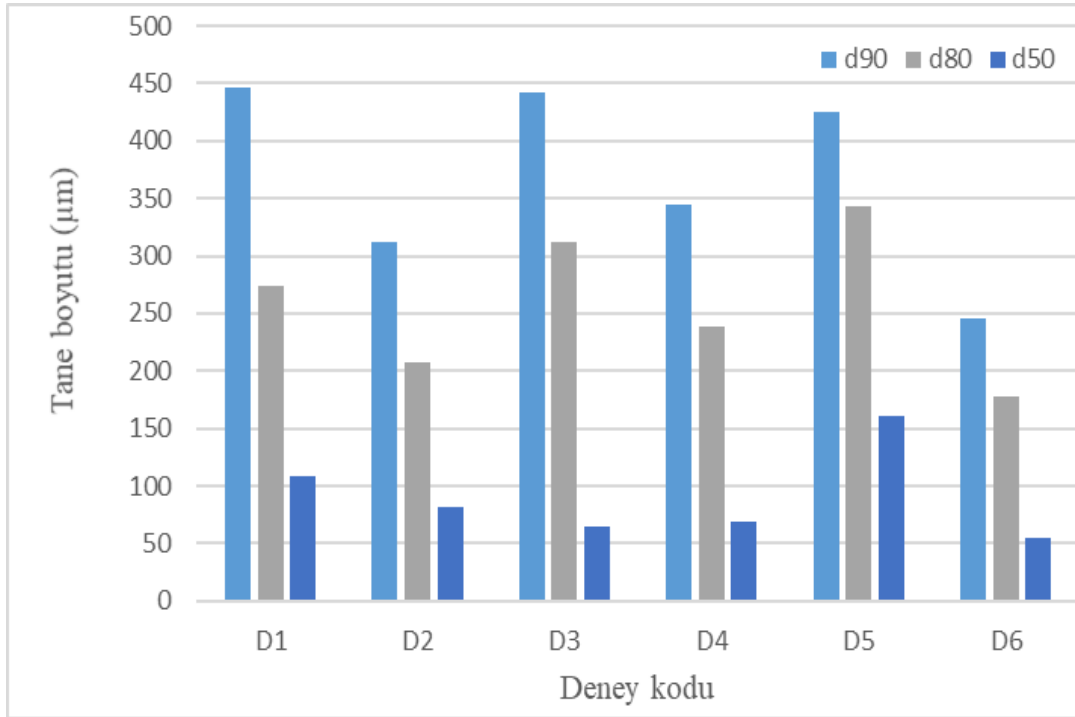
d(0.1): 10,689 um d(0.5): 54,009 um D(0,80) : 177,30 µm d(0.9): 246,275 um



Şekil 4.9. D6 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 177.3 µm)

Literatürde MgB₂ süperiletken malzemesinin süperiletken özelliklerinden yüksek akım taşıma kapasitesinin tanecik boyutunun küçültülmesiyle geliştirilebileceği belirtilmiştir. Artan öğütme süresi ve küçük bilye kullanımının ürün tane boyutu üzerinde nispeten olumlu etki (daha küçük boyut eldesi) gösterdiği tespit edilmekle birlikte bu etkinin sınırlı kaldığı görülmektedir. Bu nedenle kütle/bilye oranının 1:6'ya düşürülmesi ve öğütme işlemi esnasında oluşan topaklanmanın kontrol altına alınabilmesi için işlem kontrol reaktifi (toluen) kullanımı değişken parametre olarak değerlendirilmiş ve test çalışmaları yapılmıştır. Öğütülmüş ürün için daha küçük tane boyutu ve dar sınırlar içinde değişen daha homojen

tane boyut dağılım modelinin elde edilebilmesi için 2 ve 6 saatlik öğütme sürelerinde test işlemleri tekrarlanmıştır. Farklı çapta bilyelerin (11.2 mm ve 5 mm) birlikte kullanımıyla 2 ve 6 saat öğütmede dahil önemli boyut küçülmesi görülmemiştir. Sadece 5 mm çapında bilyelerin kullanımında daha küçük ve daha homojen boyut dağılımı görülmektedir. Böylece Spex cihazında eşit ve küçük çapta bilyelerin kullanımının daha verimli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı boyutta bilyelerle farklı sürelerde (2 ve 6 saat) 1:3 kbo öğütülen numunelerin tane boyut (d_{90} , d_{80} , d_{50}) dağılımları.

4.2.2. Farklı kütle/bilye oranlarında ve tolüenli öğütmenin etkisi

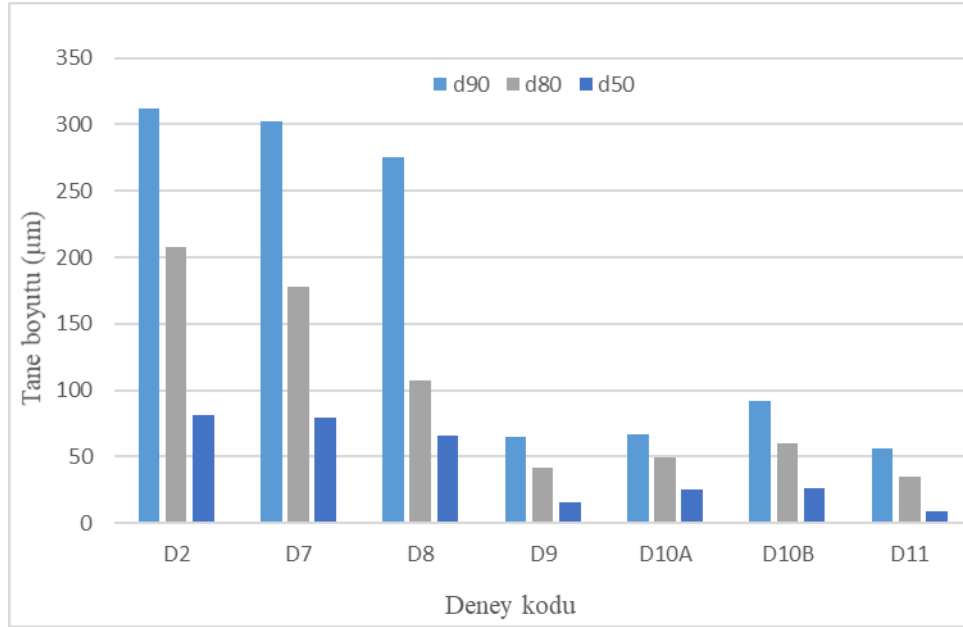
Spex değirmeni orijinal bilyeleriyle (11.2 mm çaplı) farklı kütle/bilye oranlarında (1:3 ve 1:6 kbo) 6 saat öğütmede bile (D2-D7) önemli boyut küçülmesi görülmemiştir. 1:6 kütle/bilye oranında 11.2 mm bilyelerle 2 saat ile 6 saat öğütme boyut sonuçları da birbirine yakındır. Bu çalışmada amaç elde edilebilen en küçük tane boyutu ve homojen boyut dağılım tolüen ilavesiyle (D9'dan itibaren) mümkün olmuştur. D11 numunesinde daha küçük boyutlu malzeme elde edilmesine rağmen hem bu sonuç D9'a yakındır hem 6 saate uzayan öğütmede enerji sarfiyatı artmaktadır hem de artan mekanik deformasyonla artan kısmi

amorflaşma istenmeyen safsızlığı arttırmıştır. Bu nedenlerle optimum öğütme parametreleri (D9: 5 mm bilye, 1:6 kbo, toluenli 2sa öğütme) olarak belirlenmiştir.

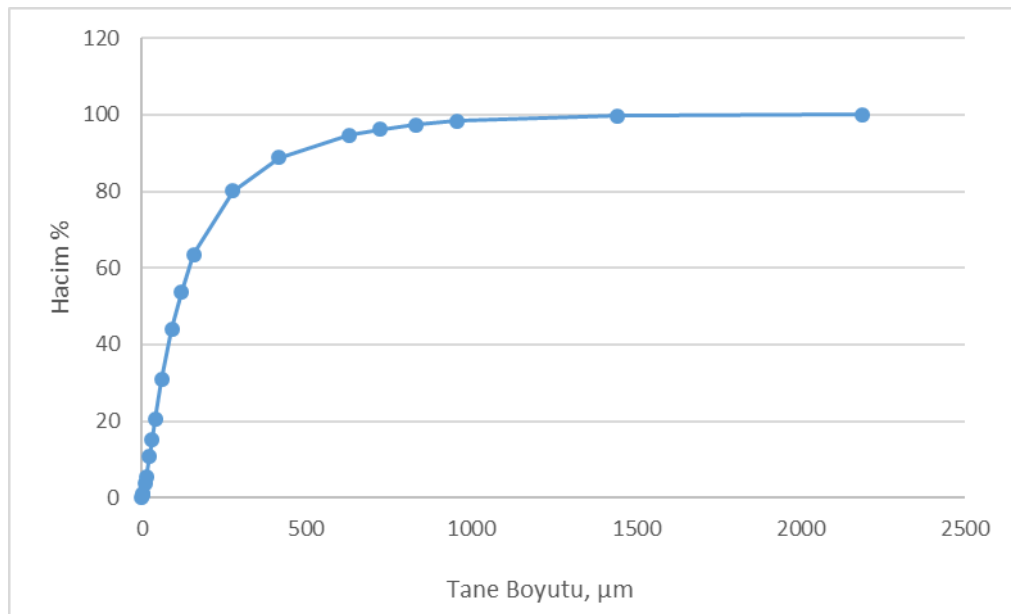
Bu çalışmada mekanik alaşımlama işleminde kullanılan yüksek enerjili değirmende öğütücü hazne içinde oluşturulan yüksek enerjiyle diğer alaşımlama cihazlarına kıyasla çok daha kısa sürede alaşımlama işlemi yapılabilir, uzayan sürelerde oluşum yüzdesinin düşmesi öğütücü hazne çeperine sıvanmayla homojen olmayan öğütme ve mekanik deformasyonla safsızlık oranının artmasına bağlanmıştır. 5 mm bilyelerle 6 saat öğütülen numunenin MgB₂ faz oluşumu %55'e kadar düşmüştür. Bu yüzden ileri çalışmalarda 2 saat mekanik işlem optimum süre olarak uygulanmıştır.

Tane boyutunu inceltmek için 1:6 kütle/bilye oranı ve proses kontrol akışkanı olarak tolüen kullanımıyla deneyler yapılmıştır. 11.2 mm bilyelerle 1:6 kütle/bilye oranında 2 ve 6 saat (D7 ve D8) öğütülen numunenin tanecik boyutu ölçümlerinde sadece kütle/bilye oranının azaltılmasıyla 6 saat öğütülen numune de bile tolüen ilave edilene nazaran ürün boyutunda önemli bir etki görülmemiştir. 5 mm bilyelerle toluenli 2 saat öğütme (D9) işleminde 11.2mm bilyelerle yapılan öğütlemeyle karşılaştırıldığında daha küçük tanecik boyutu ve homojitenin artması sağlanmıştır. Bu sonuç (Xu, 2006) çalışmalarının bulgularını onaylamıştır. Xu bor tozlarının tolüen ile öğütülmesinin J_c değerini (5.10³A/cm², 8T ve 5K'de) arttırdığını belirtmiştir. Bu değer öğütülmemiş saf MgB₂'den daha yüksektir. Bor tozlarının tolüenle öğütülmesinin daha küçük MgB₂ taneciklerin elde edilmesini sağladığını ve böylece J_c değerinin arttırdığı ileri sürülmüştür. Burada tolüen bir proses kontrol akışkanı olarak aglomerasyonu engellemektedir, toz partiküllerin soğuk kaynamasını minimize ederek öğütücü çeperine sıvanmayı önlemektedir, homojen bir öğütme ortamıyla öğütme ve kaynaklanma arasındaki dengeyi sağlamaktadır. İlerleyen çalışmalarda ilk önce bor tozları tolüenli 15 dak öğütüldükten sonra Mg tozları ilave edilip tekrar 1:6 kütle/bilye oranında 2 saat 5 mm bilyelerle (D10A) ve 11.2 mm bilyelerle (D10B) öğütülerek sadece bor tozlarının mekanik alaşımlama öncesi öğütülmesinin etkisi gözlenmiştir (Kim, 2006). Şekil 4.15'te sadece 5 mm bilyelerle 2 saat öğütülen (D9) ürünün boyutunun oldukça azaldığı ve homojen boyut dağılımında olduğu görülmektedir. Aynı sonuç 6 saat (D11) öğütülen numune için de söylenebilir, d₉₀ değeri D9 numunesiyle karşılaştırıldığında 65'ten 56 µm'e hafifçe azalmıştır ancak bu önemli bir fark olmadığından

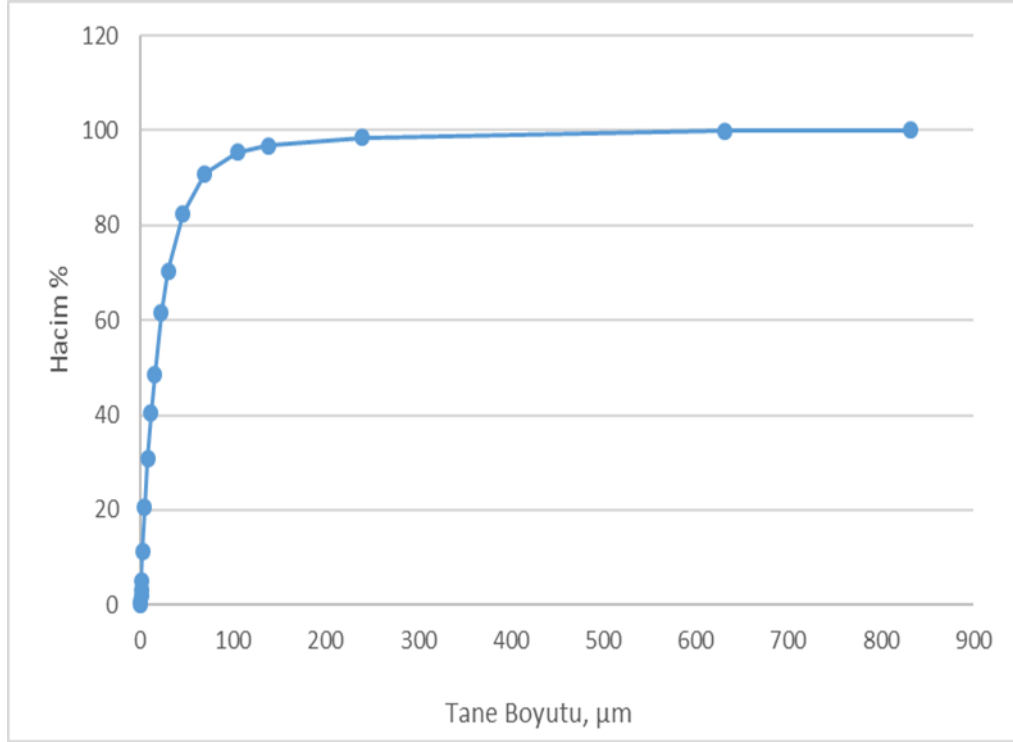
ve oluşum yuzdesi de daha duřuk olduğundan optimum ođutme parametreleri D9 (5mm bilyeler, 1:6oran, toluenli 2sa ođutme) olarak belirlenmiştir.



şekil 4.11. Katkırsız ve toluenli (D9'dan itibaren) farklı parametrelerle oğutülen numunelerin boyutları ile dağılımları.



şekil 4.12. D1 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 274.5 µm)



Şekil 4.13. D9 numunesinin tane boyut dağılım eğrisi. (d80: 41.5 µm)

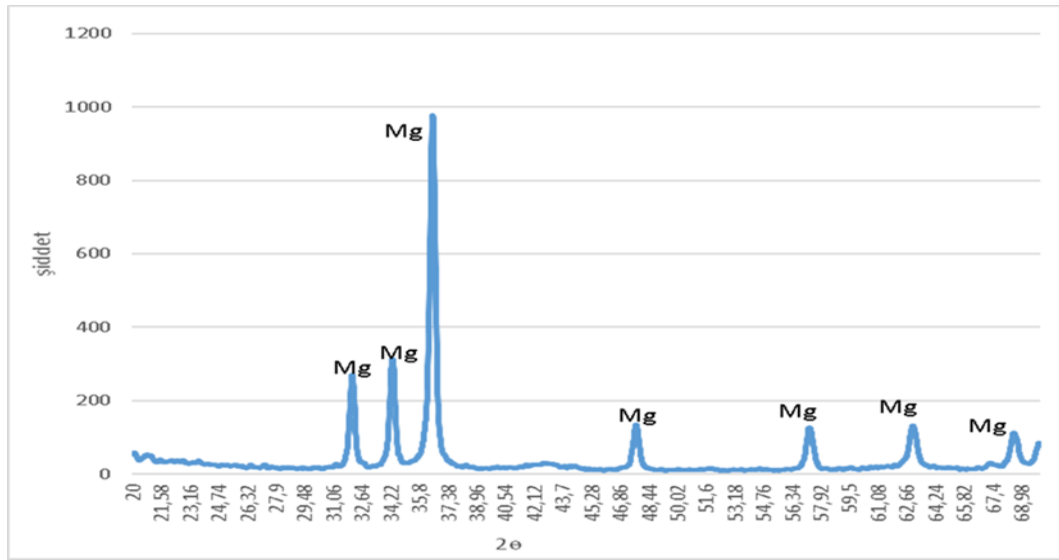
Sonuç olarak öğütme test verileri incelendiğinde;

- Standart bilye (11.2mm) kullanımında öğütme süresinin 2 saatten 6 saate uzatılması halinde dahi bilye kütle oranının arttırılmasının boyut dağılımda ve ürün boyutunda önemli bir değişiklik sağlamadığı görülmüştür.

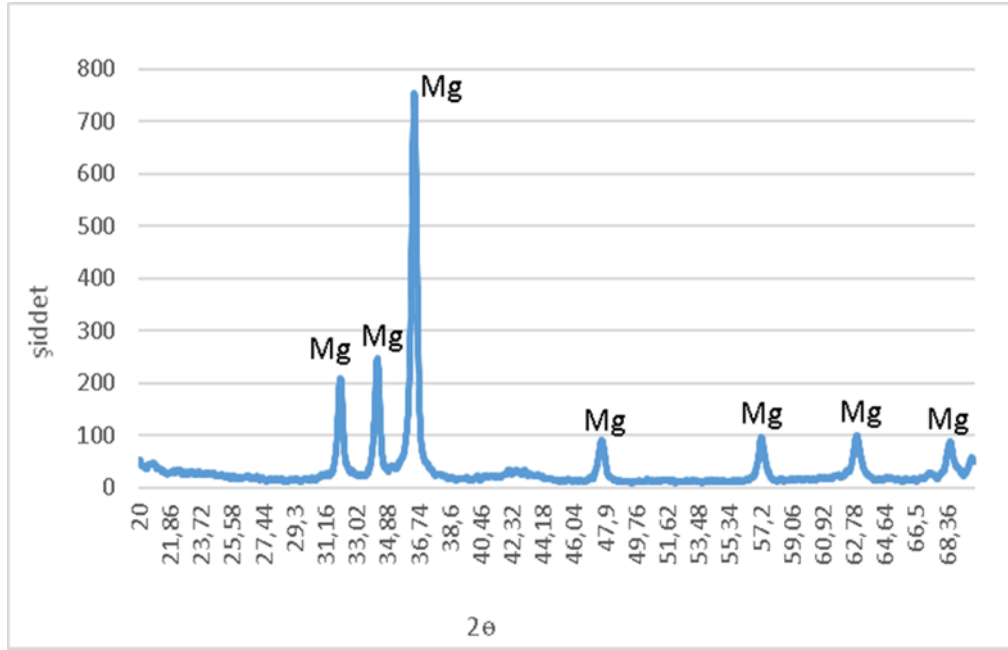
- 5 mm'lik bilye kullanımı ve öğütme işlemi esnasında tolüen kullanımının daha homojen bir dağılım modeline yaklaştığı ve öğütme süresinin 2 saatten 6 saate uzatılması ile ürün tane boyutunun (d80) sırası ile az farkla yaklaşık 41 µm ve 35 µm değerlerine küçüldüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan 5 mm çapında bilyelerle 2 saat öğütme parametresi optimum olarak belirlenmiştir. 6 saate uzatılan öğütmede muhtemel aglomerasyonla boyut küçülmesinde önemli fark yoktur hem uzayan öğütme süresinde enerji sarfiyatı artmaktadır hem de % MgB₂ oluşumu düşmektedir.

4.2.3. Öğütme işlemi sonrası faz analizleri

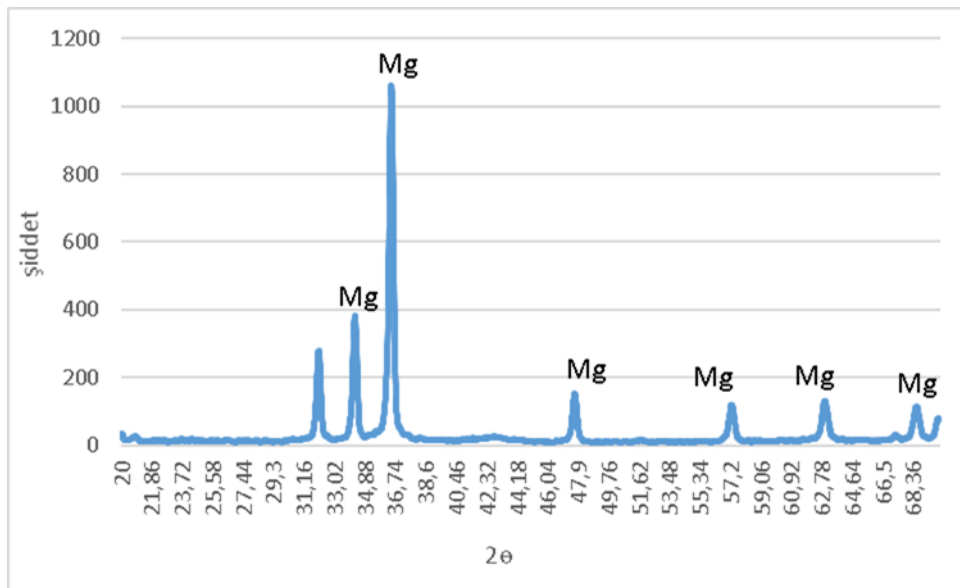
Öğütme parametreleri değişimine bağlı olarak öğütülen örnekler için XRD faz desenleri Şekil 4.14'ten itibaren verilmiştir. Şekiller incelendiğinde şiddet ve ana pik genişliğinde küçük değişimler gözlemlenmekle birlikte, sinterleme işlemi öncesi öğütülmüş toz karışımı için 2 saat öğütmede sadece Mg fazına ait pikler tespit edilmiştir. 11.2+5 mm bilyelerle ve sadece 5 mm bilyelerle 6 saat öğütmede ise küçük MgB_2 pikleri Şekil 4.18 ve 4.19'da görülmektedir. 5 mm bilyelerle öğütülen numunenin ana piki nispeten biraz daha büyüktür.



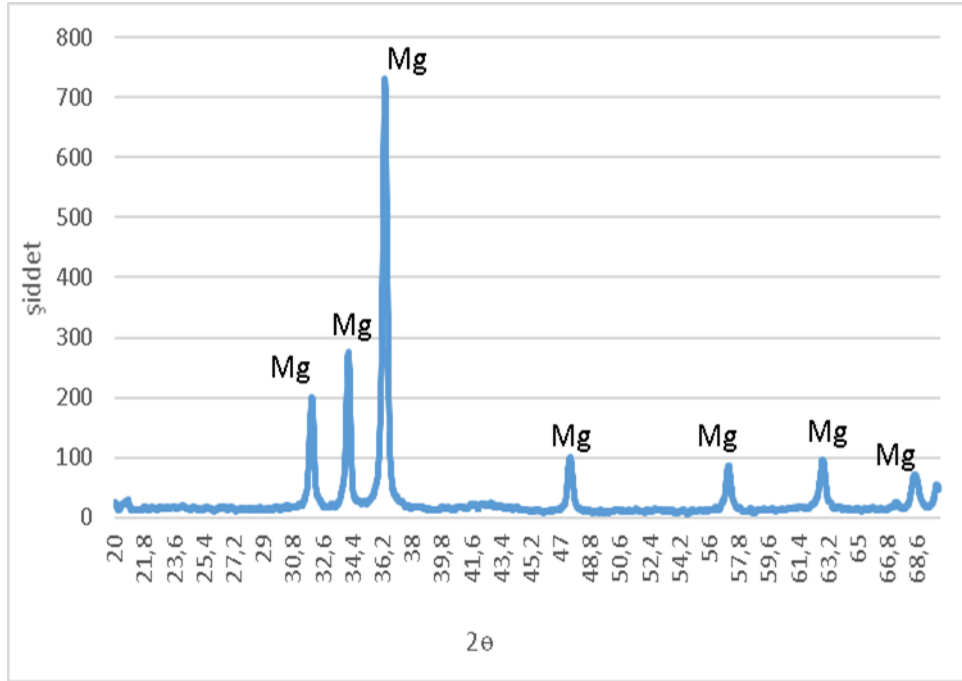
Şekil 4.14. D1 numunesinin XRD analizi.



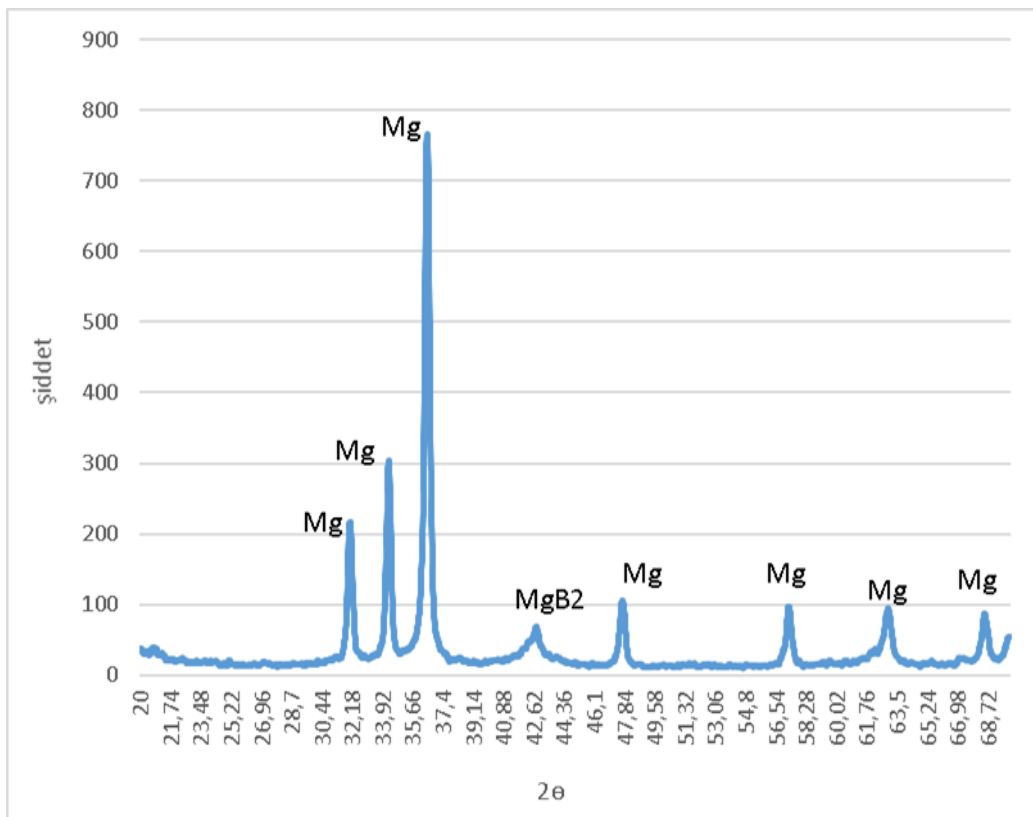
Şekil 4.15. D2 numunesinin XRD analizi.



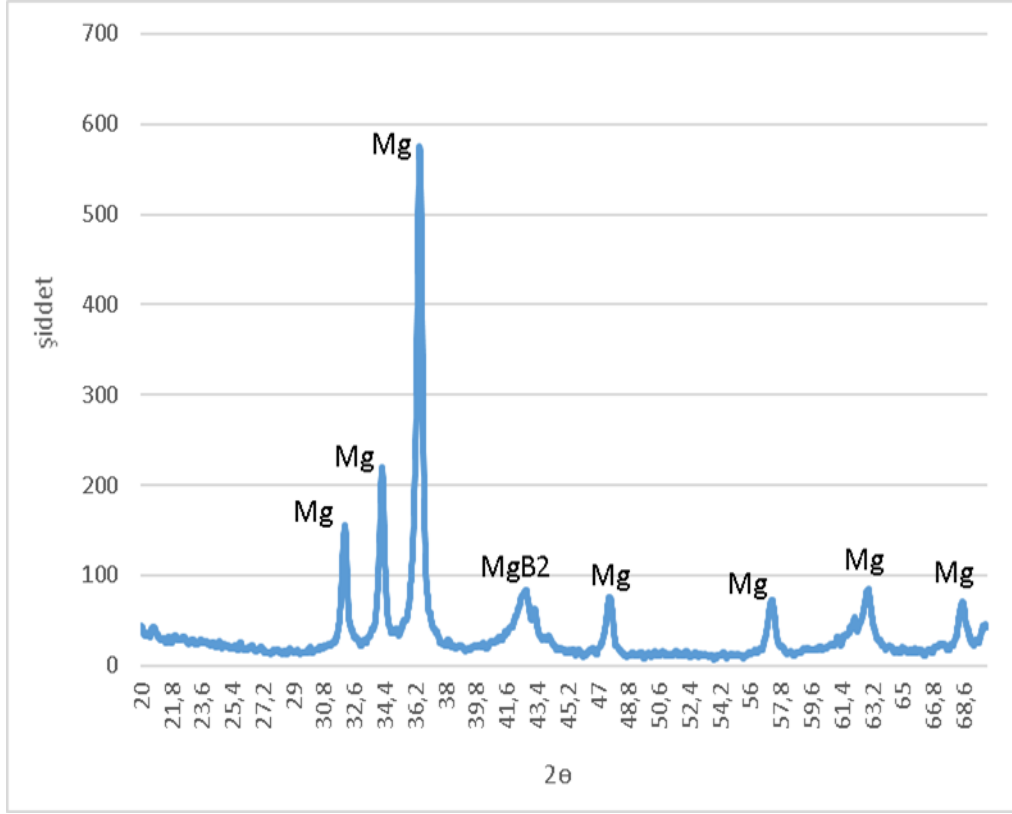
Şekil 4.16. D3 numunesinin XRD analizi.



Şekil 4.17. D4 numunesinin XRD analizi.



Şekil 4.18. D5 numunesinin XRD analizi.



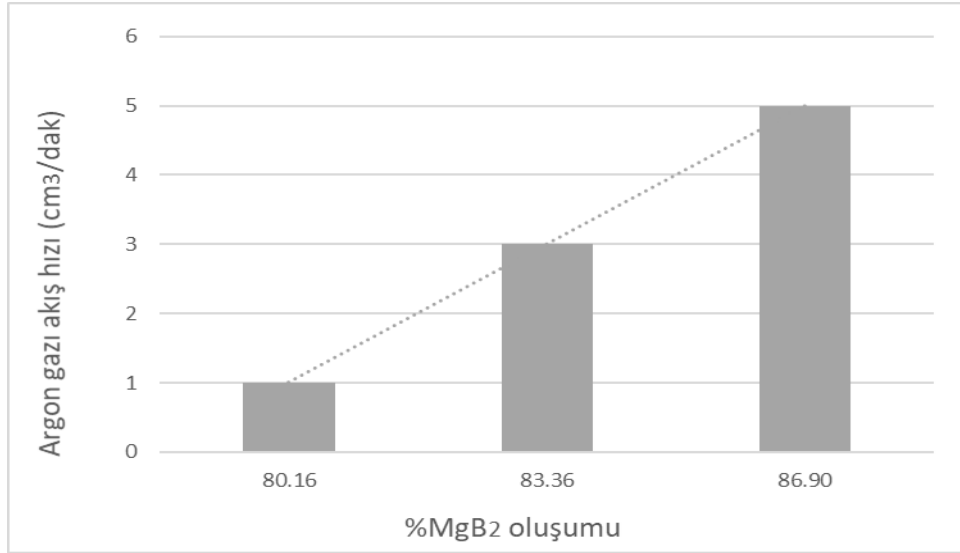
Şekil 4.19. D6 numunesinin XRD analizi.

4.3. Sinterleme Parametrelerinin MgB₂ Oluşumuna Etkisi

4.3.1. Sinterleme sürecinde argon gazı akış hızının MgB₂ oluşumuna etkisi

Mekanik olarak 11.2 mm çapında bilyelerle 2 saat öğütülen ve sonrasında tüp fırında 630 °C’de 2 saat sırasıyla 1, 3 ve 5 cm³/dak argon atmosferi akış hızıyla sinterlenen numunelerin XRD desenleri Şekil 4.21’de görülmektedir. XRD desenlerinin şiddeti hafifçe değişse de az miktarda MgO pikleriyle beraber ana pikin MgB₂ olduğu açıkça görülmektedir. Bu çalışmada daha düşük sıcaklıkta ve bilye-kütle oranında nispeten saf formda MgB₂ oluşumu sağlanmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemiyle MgB₂ üretimi yapılan bu çalışmada ilk etapta üretim parametrelerinden argon gazı akış hızının MgB₂ faz oluşum % oranına göre optimizasyonu çalışılmıştır. Sırasıyla 1, 3, 5 cm³/dak argon akış hızı çalışılmıştır %MgB₂ oluşum oranına göre en yüksek oran 5 cm³/dak argon akış hızında %86.9 olarak görülmüştür ve bu hız sonraki çalışmalarda sabit alınmıştır (Şekil 4.20). Daha sonraki çalışmalarda hernekadar 6 ve 8 cm³/dak argon akış hızları da denenmesine rağmen oluşum yüzdesinde önemli bir fark olmadığı görülmüş ve argon gazı sarfiyatını da gereksiz arttırdığı

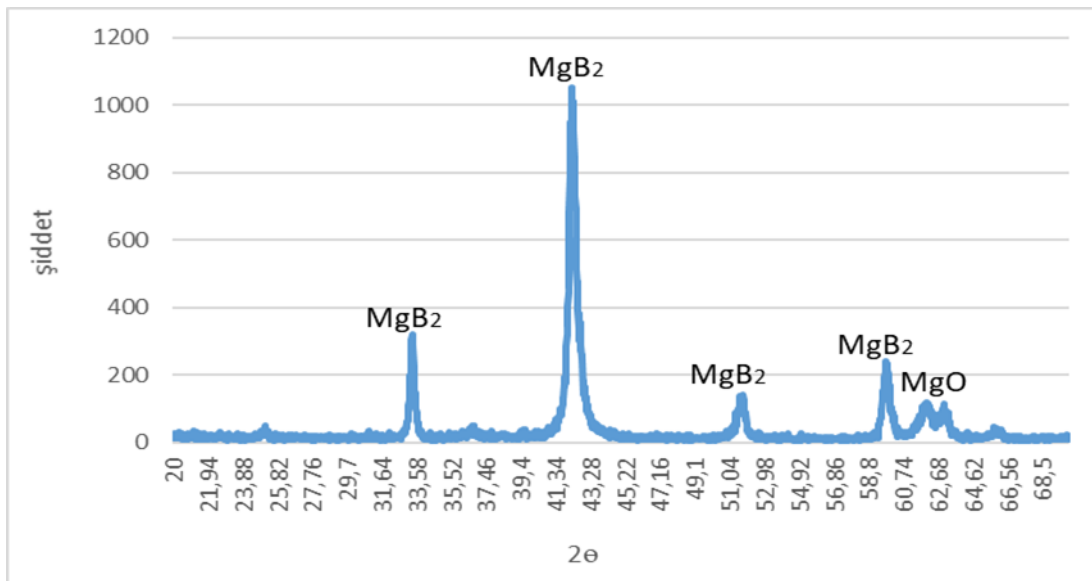
düşünüldüğünden ekonomik olmadığı anlaşılarak 5 cm³/dak argon akış hızı optimum olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1 de verilen Rietveld analizleri incelendiğinde, argon akış hızının artırılmasının sentez prosesini pozitif etkilediğini % MgB₂ faz oranının argon akış hızı arttıkça arttığını göstermiştir. 5 cm³/dak argon akış hızında yaklaşık % 86 MgB₂ sentezlenebilmiştir.



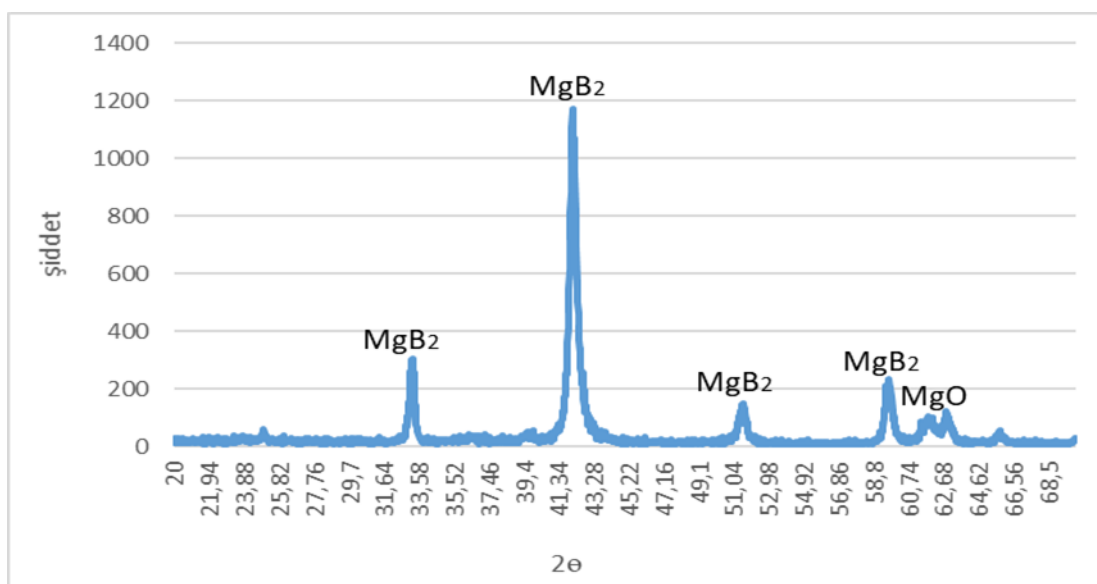
Şekil 4.20. Argon gazı akış hızının MgB₂ oluşumuna etkisi.

Çizelge 4.1. Argon akış hızına göre %MgB₂ faz oluşumları. (Öğütme parametreleri; 11.2mm bilyelerle 2 saat öğütme, sinterleme parametreleri; 630°C'de 2 saat sinterleme)

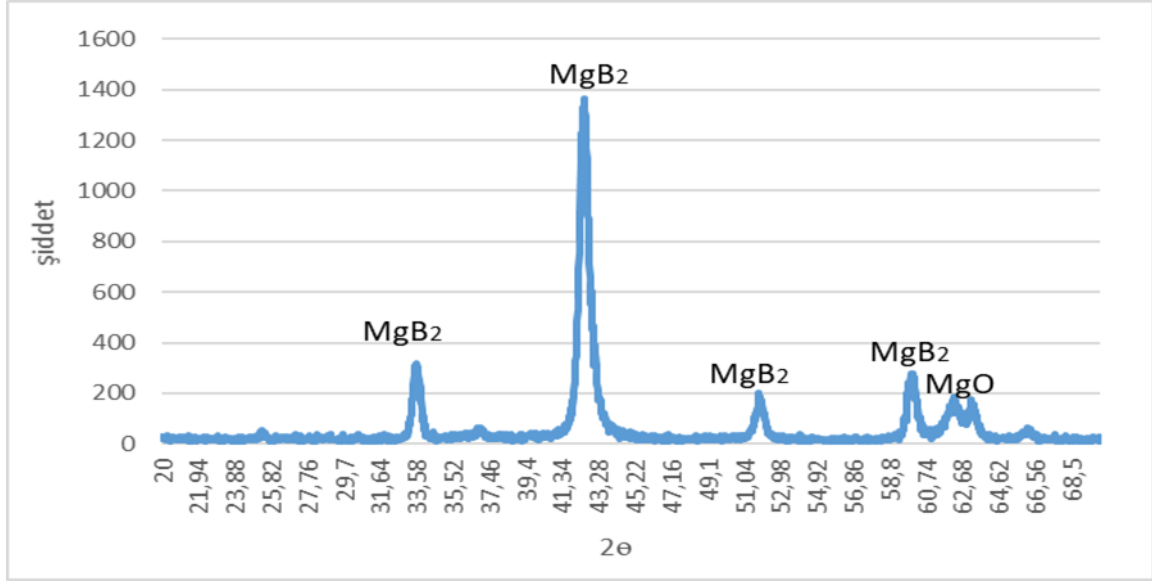
Deney (D*)	%MgO	%MgB ₂	Argon akış hızı (cm ³ /dak)
D12	19.84	80.16	1
D13	16.64	83.36	3
D14	13.71	86.90	5



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.21. XRD (a), (b), (c) sırasıyla 1-3-5 cm³/dak argon akış hızı analizleri.

4.3.2. Sinterleme sıcaklığının etkisi

Termal analiz (DTA) eğrisinden ve bileşik elementlerinden magnezyumun erime sıcaklığının altında olan 630 °C sinterleme sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Sinterleme işlemlerinde başlangıçta bu sıcaklığa direkt çıkmıştır ve malzeme bu sıcaklıkta 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. İlerleyen çalışmalarda direkt sinterleme maksimum sıcaklığı literatüre uyularak 680 ve 730 °C'ye kadar yükseltilmiştir ancak bu çalışmada oluşum yüzdesinde önemli fark görülmemiştir. Bu yüzden maksimum ısıl işlem sıcaklığı 630 °C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Spex yüksek enerjili değirmende verimli mekanik işleme oluşturulan yüksek enerji sayesinde ısıl işlem sıcaklığı nispeten düşürülebilmektedir. Farklı işlem parametreleri değişimleri için üretilen örnekler için, XRD değerleri kullanarak Ritveld analizi ile hesaplanan ağırlıkça % MgB₂ oluşum değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. MgB₂ % oluşumları (Rietveld analiz sonuçları).

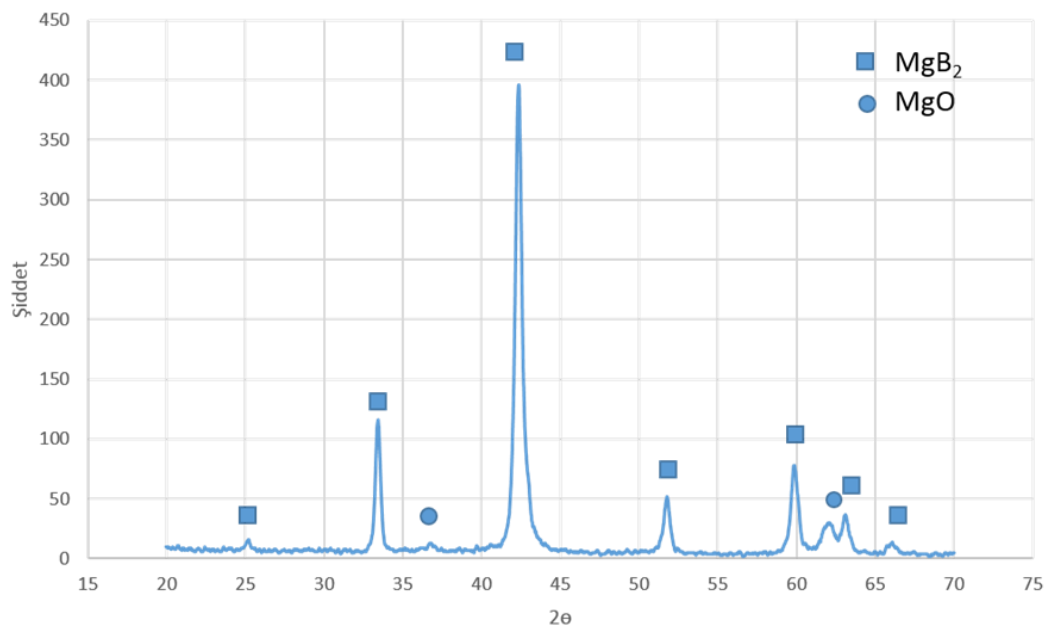
Deney kodu (D*)	%MgO	%MgB ₂
D12	13.71	80.16
D13	19.84	83.36
D14/D1	13.10	86.90
D2	16.51	83.49
D3	13.55	86.45
D5	14.61	85.39
D4	26.65	73.35
D6	32.32	66.58
D7	27.25	72.75
D8	44.32	55.68
D9/D15	32.35	67.65
D10A-B	35.17	(5mm) 63, 64.83 (11mm)
D11	44,02	55,98
D16	23.88	76.12
D17	21.77	78.23
D18	20.45	79.55
D19	42.04	57.96
D20	22.96	77.04
D21	36.43	63.57
D22	48.80	51.20
D23	13.71	86.29
D24	29.74	70.26
D25	29.61	70.39
D26	29.12	70.88
D27	20.62	79.38

Çizelge 4.2 incelendiğinde en yüksek dönüşüm oranını (%86.9) iri boyutlu örnek için elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte öğütme bölümünde tarşıldığı gibi bu koşullar için tane boyut dağılımı heterojendir ve öğütme işlemi sonrası elde edilen ürün miktarı öğütme kabı çeperlerindeki sıvanmalar nedeniyle düşüktür. Diğer yandan en iyi öğütme koşulları için gerçekleştirilen sinterleme işlemi için (D9) oluşum oranı da (%67) oldukça düşüktür. Bu koşullar için öğütme süresinin 6 saate çıkarılması halinde ise MgB₂ oluşum oranı %55.98'dir. Bu sonuçlar sinterleme işlemin her ne kadar inert atmosfer altında yapılsa da düşük tane boyutu nedeniyle artan yüzey alanı ve aktifleşen taneler nedeni ile magnezyumun magnezyum oksite dönüşüm reaksiyon oranını arttırdığını göstermektedir.

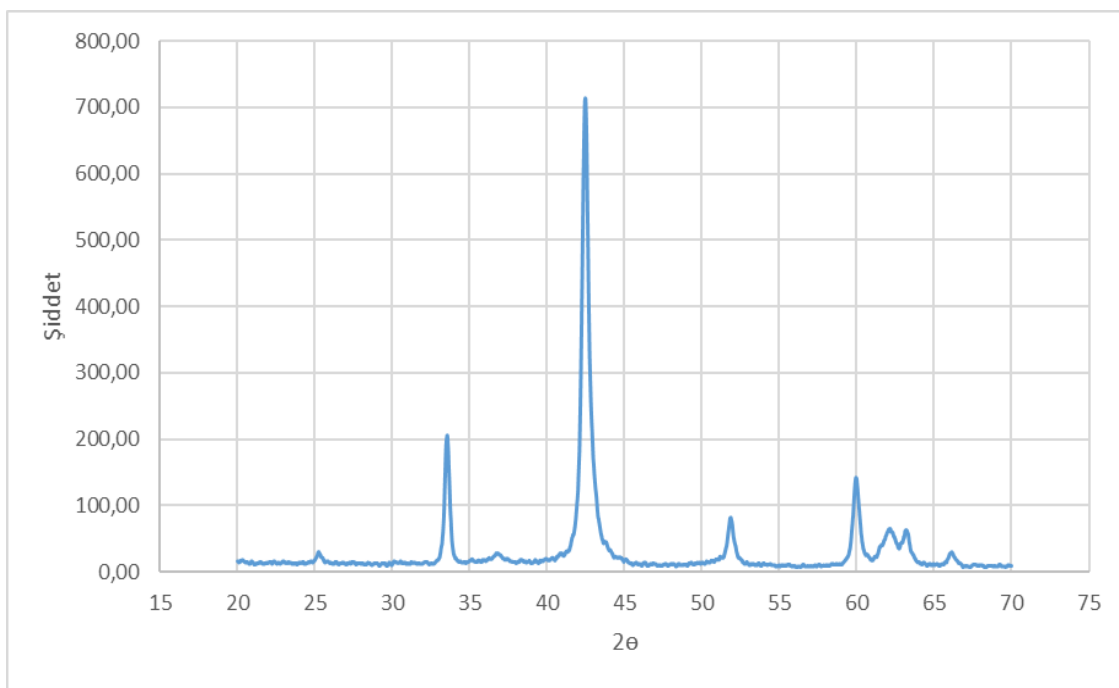
4.3.3. Sinterleme sürecinde öğütme işlem parametreleri değişiminin MgB_2 oluşumuna etkisi

4.3.3.1. Sinterleme sonrası faz analizleri

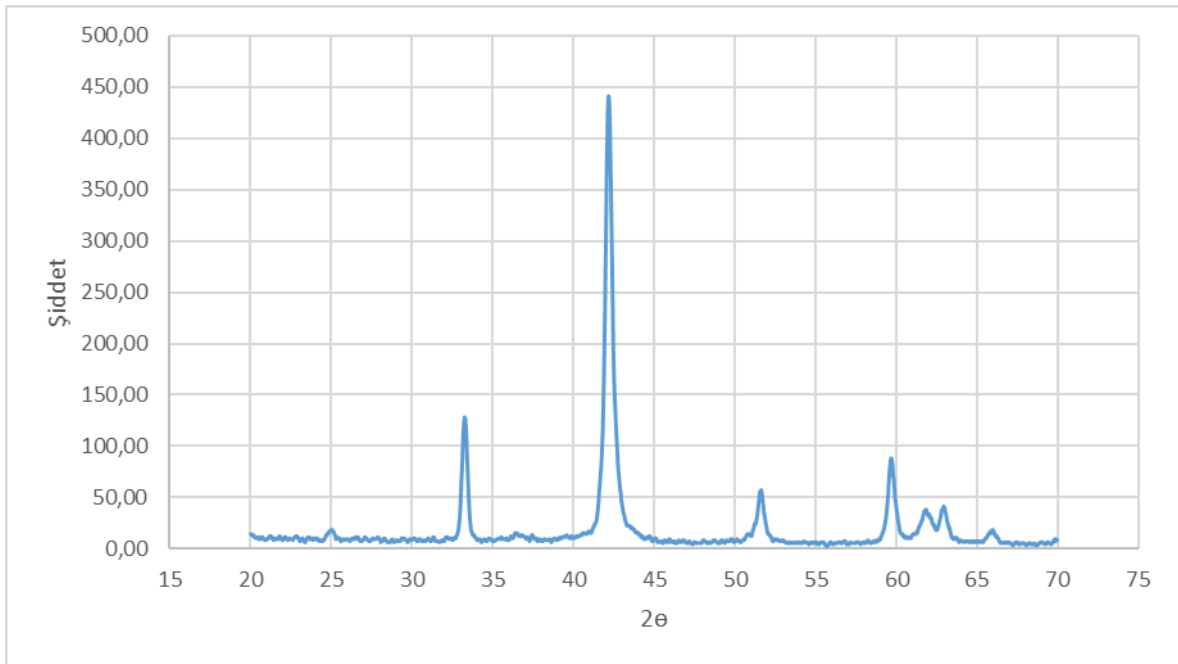
Mekanik alaşımlama yönteminde bir kimyasal reaksiyonun oluşabilmesi için gerekli minimum enerji olan aktivasyon enerjisinin bir kısmı veya tamamı mekanik enerjiyle sağlanabilmektedir. Mekanik işlem sonrasında ısı ile işlemle ya reaksiyonun tamamen oluşması ya da kristalizasyonun ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada da sadece 11.2 mm çaplı bilyelerin kullanımıyla 6 saat öğütmede bile başarısız olan karakteristik kristal MgB_2 pikinin oluşturulabilmesi ancak 11.2 + 5 mm bilyelerin birlikte kullanımıyla 6 saat öğütmeyle küçük bir pik görünümünde sağlanabilmiştir. Toplam bilye kütlesi sabit olmak üzere sadece 5 mm çapında bilyelerin kullanımıyla da kristalizasyonun geliştiği yani MgB_2 pik şiddetinin nispeten büyüdüğü sinterleme öncesi XRD analizlerinde görülmektedir. 11.2 mm çapında bilyelerin yerine 5 mm çapında bilyelerin kullanımıyla bilye sayısının artması etkiyen yüzey alanının genişlemesi ve değirmenden bilyelere aktarılan mekanik enerjinin veriminin artmasını sağlamıştır. Sinterleme öncesi sadece mekanik enerjiyle elde edilen optimum sonuç 5 mm çapında bilyelerin kullanımıyla 6 saat öğütmeyle kısmi olarak sağlanabilmişse de safsızlık oranı oldukça yüksektir. Farklı öğütme işlem koşullarına bağlı olarak 630 °C’de 2 saat süre ile sinterlenen örneklerin XRD faz analizleri Şekil 4.23’te verilmiştir.



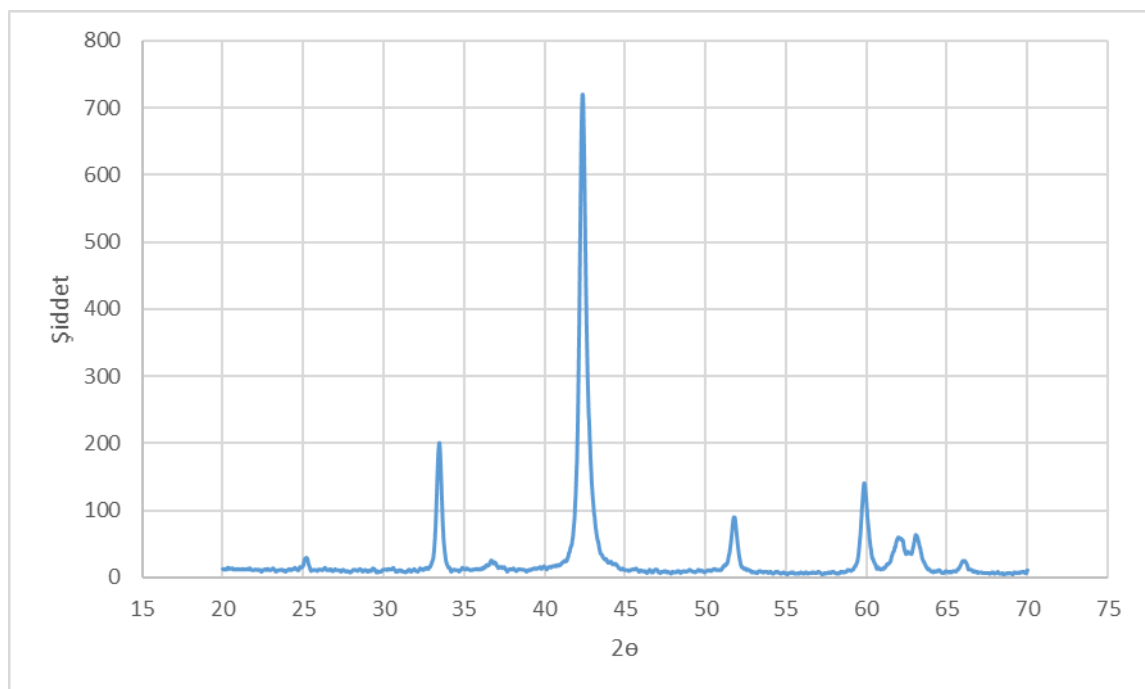
a)



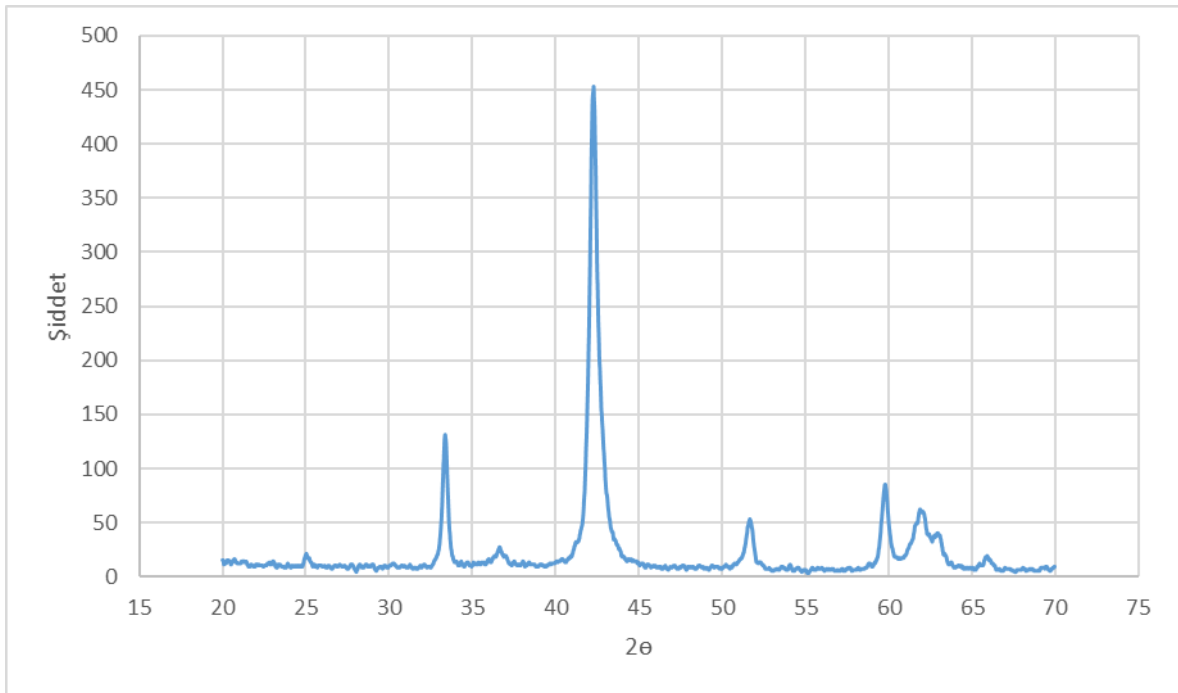
b)



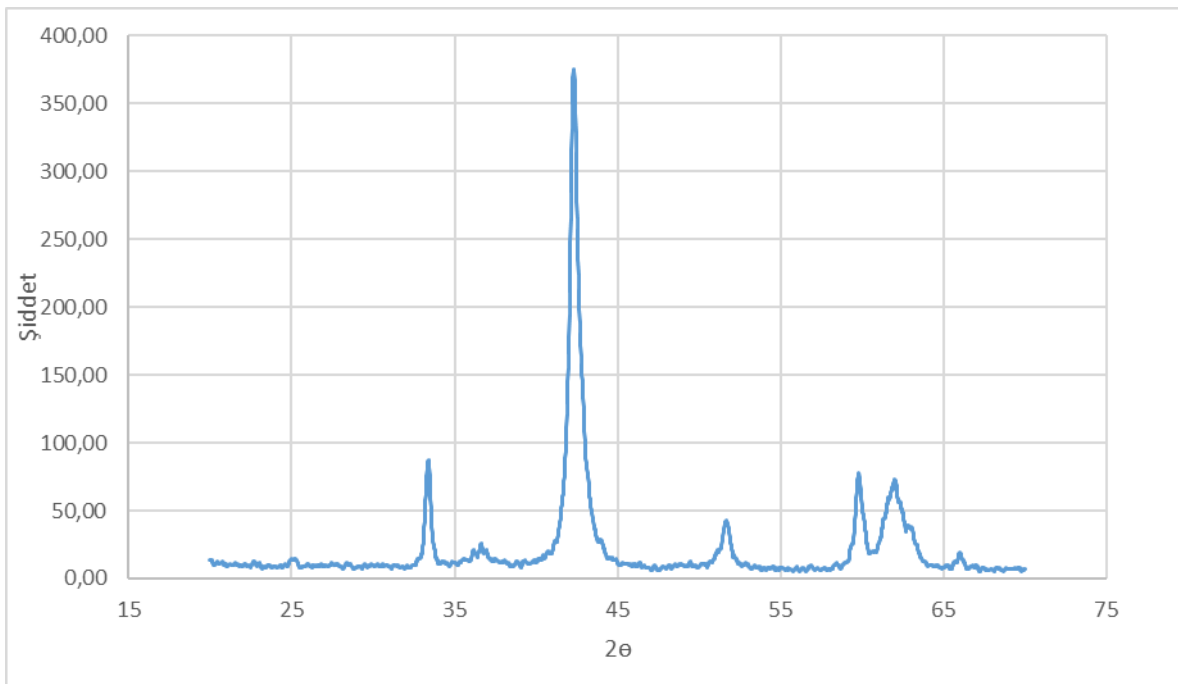
c)



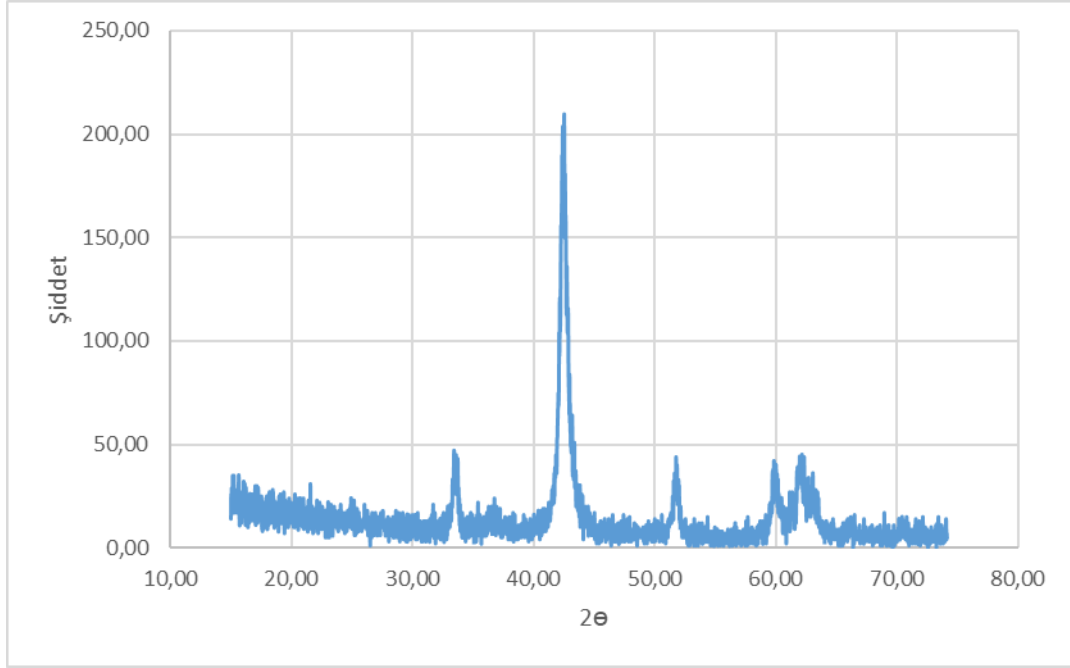
d)



e)



f)



g)

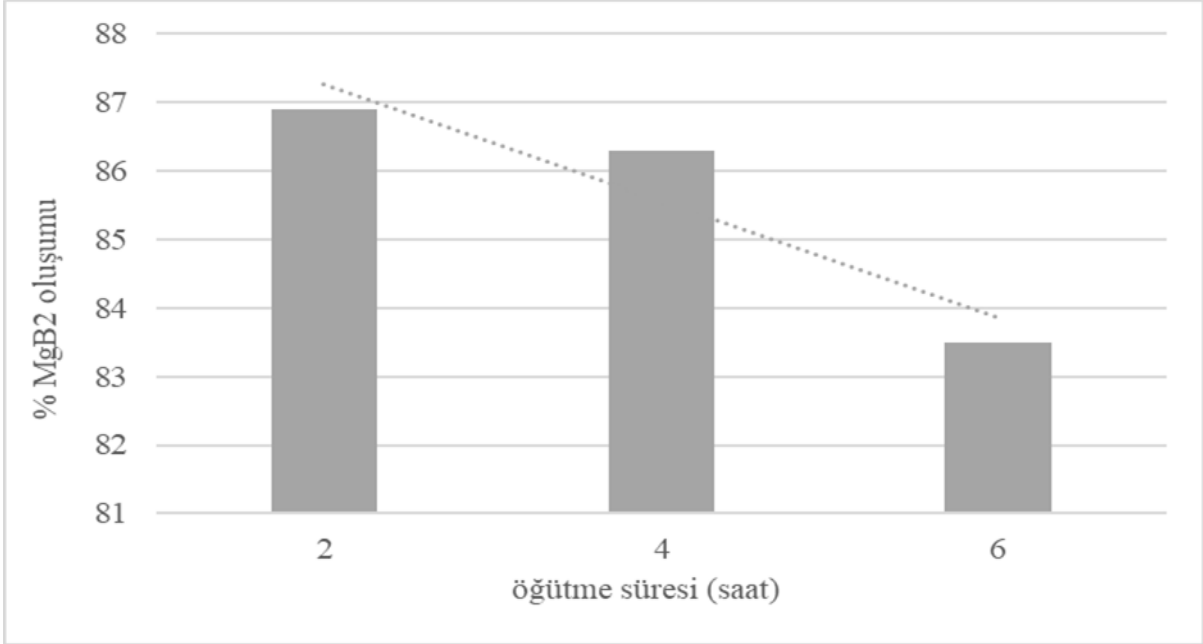
Şekil 4.22. XRD analizleri (630°C’de 2 saat sinterlenmiş örneklerin) a) D1, b) D2, c) D3, d) D4, e) D5, f) D6, g) D9.

Şekil 4.23 incelendiğinde sinterleme işlemi öncesi örneklerde gözlemlenen Mg piklerinin tamamen ortadan kaldığı ve karakteristik MgB₂ piklerinin belirgin bir şekilde oluştuğu gözlemlenmektedir. Her ne kadar az miktarda MgO safsızlık pikleri de gözlenmekle birlikte bu sonuçlar düşük sıcaklıkta (630 °C), literatüre oranla düşük kütle/bilye oranında (1:6) ve kısa öğütme süresinde (2 saat) nispeten saf formda MgB₂ oluşumunun üretilebildiğini göstermektedir.

4.3.3.2. Öğütme süresi değişiminin MgB₂ faz oluşumuna etkisi

Öğütme süresinin etkisinin araştırılması amacıyla sırasıyla farklı sürelerde öğütülen numunelerin MgB₂ oluşumuna etkisi Rietveld analizleriyle belirlenmiştir. Şekil 4.24’te 1:3 kütle/bilye oranında (kbo) 11.2 mm çapında bilyelerle sırasıyla 2, 4, 6 saat öğütülerek sonrasında 630 °C’de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin % MgB₂ faz oluşumları görülmektedir, öğütme süresinin 2 saatten 4 saate arttırılması oluşum yüzdesini az da olsa düşürmüştür, 6 saate arttırılması ise belirgin bir şekilde azalma görülmektedir. Bu durum Spex değirmende 6 saate uzatılan öğütmede mekanik deformasyonun aşırı artmasıyla aktifleşen numunenin safsızlıkların (MgO) artmasından dolayı %MgB₂ oluşumunun

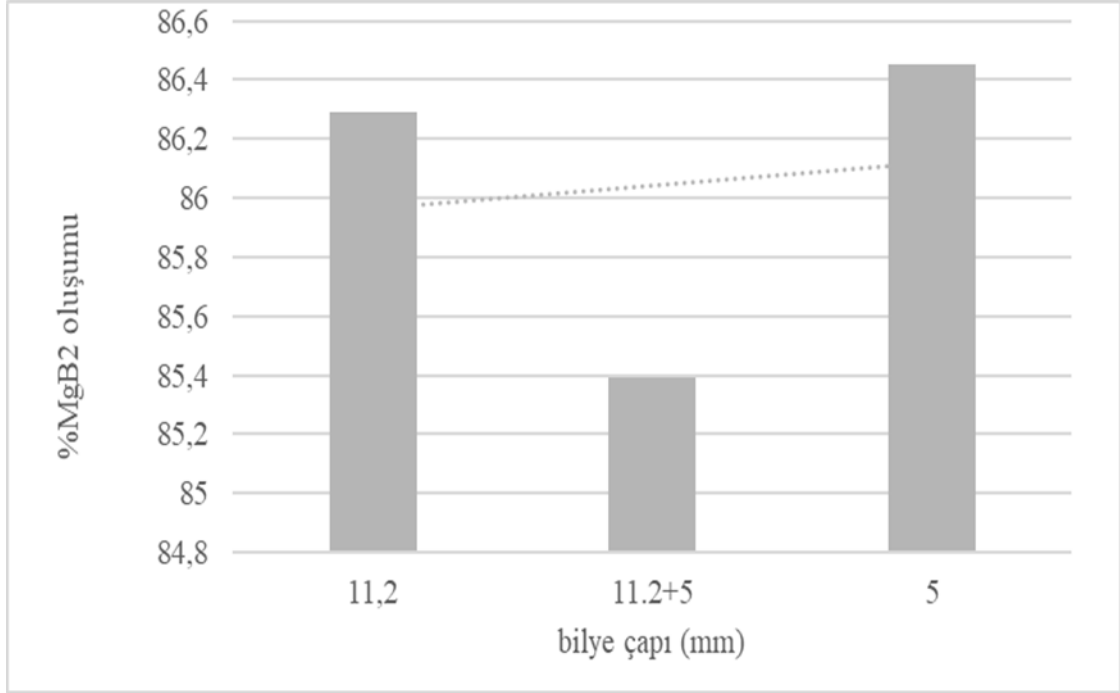
azalması olarak açıklanabilir. Bu nedenle Spex değirmende 2 saat öğütme en uygun süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Öğütme süresine bağlı olarak % MgB₂ faz oluşumu. (11.2mm bilyeler 1:3kbo)

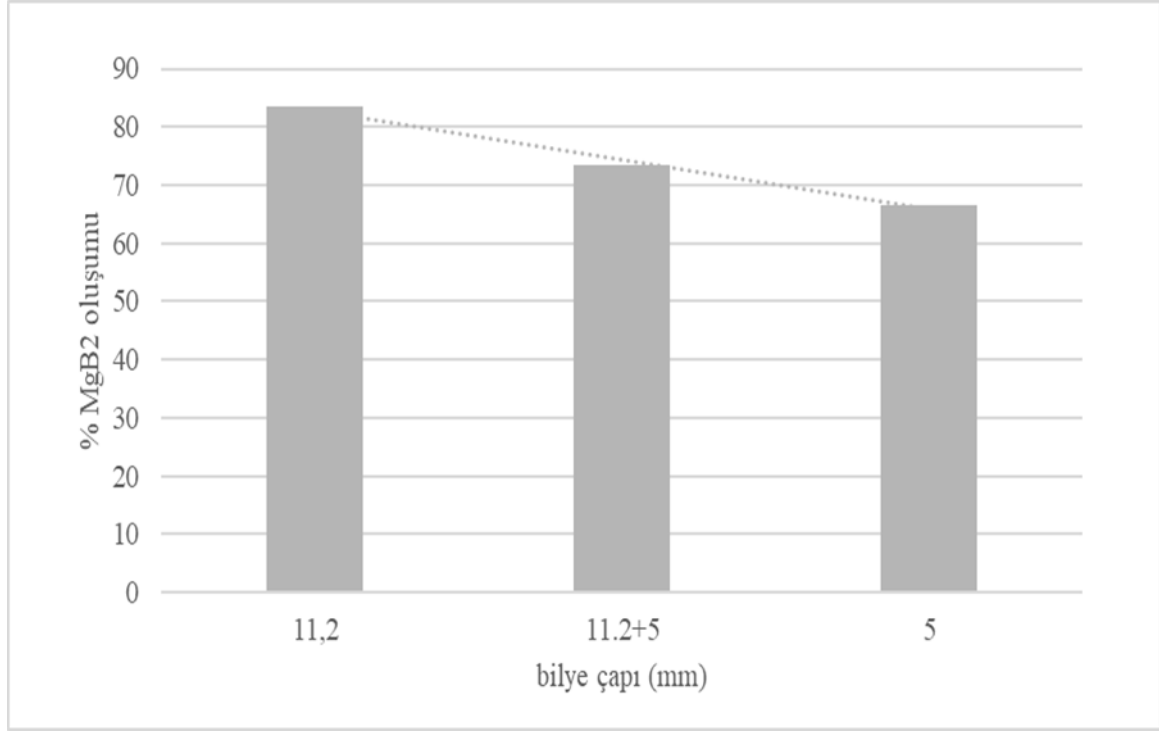
4.3.3.3. Farklı çapta bilyelerle öğütmenin etkisi

Numuneler bilye ağırlığı sabit olmak üzere 11.2 mm, 5 mm ve bu bilyelerin karışımıyla (11.2mm+5mm) öğütülmüştür. Farklı çapta bilyelerle 2 saat öğütülmüş bütün numunelerin %MgB₂ faz oluşumu %86 civarında olduğu Şekil 4.24'te görülmektedir. 11.2 mm ile 5 mm bilyelerin karışık halde kullanımında çok az da olsa (yaklaşık %1) oluşum yüzdesinin düşmesi öğütmede verimi arttıran homojinetenin öğütücü ortamda da olması gerektiğine yorumlanabilmektedir. Bu cihazda mekanik alaşımlama işleminde verimi arttıran homojenliğin etkinleştirilmesi amacıyla aşağı yukarı ve sağ sol salınım hareketleriyle öğütücü hazne ile içindeki bilyelerin hareketlerinin etkili olabilmesi bilyelerin de eşit boyda olmasına bağlanmaktadır.



Şekil 4.24. Farklı çapta bilyelerle 1:3 kbo 2 saat öğütülen numunenin %MgB₂ oluşumları.

Mekanik alaşımlama işleminde kullanılan yüksek enerjili değirmende öğütücü hazne içinde oluşturulan yüksek enerjiyle diğer alaşımlama cihazlarına kıyasla çok daha kısa sürede alaşımlama işlemi yapılabilmektedir, uzayan sürelerde oluşum yüzdesinin düşmesi öğütücü hazne çeperine sıvanmayla homojen olmayan öğütme ve aşırı aşınmayla safsızlık oranının artmasına bağlanmıştır. 5 mm bilyelerle 6 saat öğütülen numunenin MgB₂ faz oluşumu %55'e kadar düşmüştür. Bu yüzden ilerki çalışmalarda 5 mm bilyelerle 2 saat mekanik işlem optimum parametre olarak uygulanmıştır.

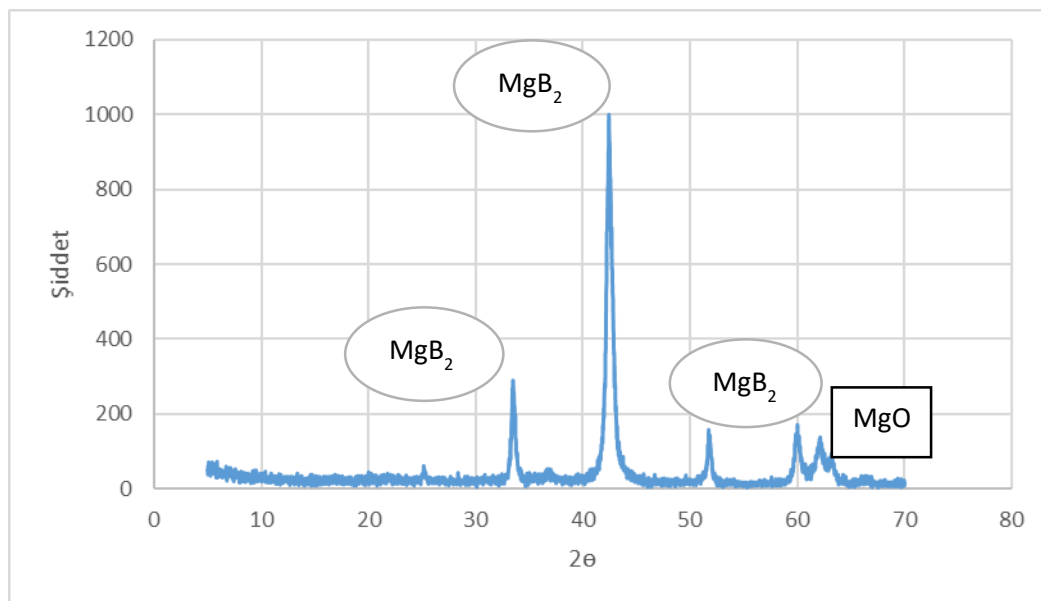


Şekil 4.25. Farklı çapta bilyelerle 1:3 kbo 6 saat öğütülen numunenin %MgB₂ oluşumları.

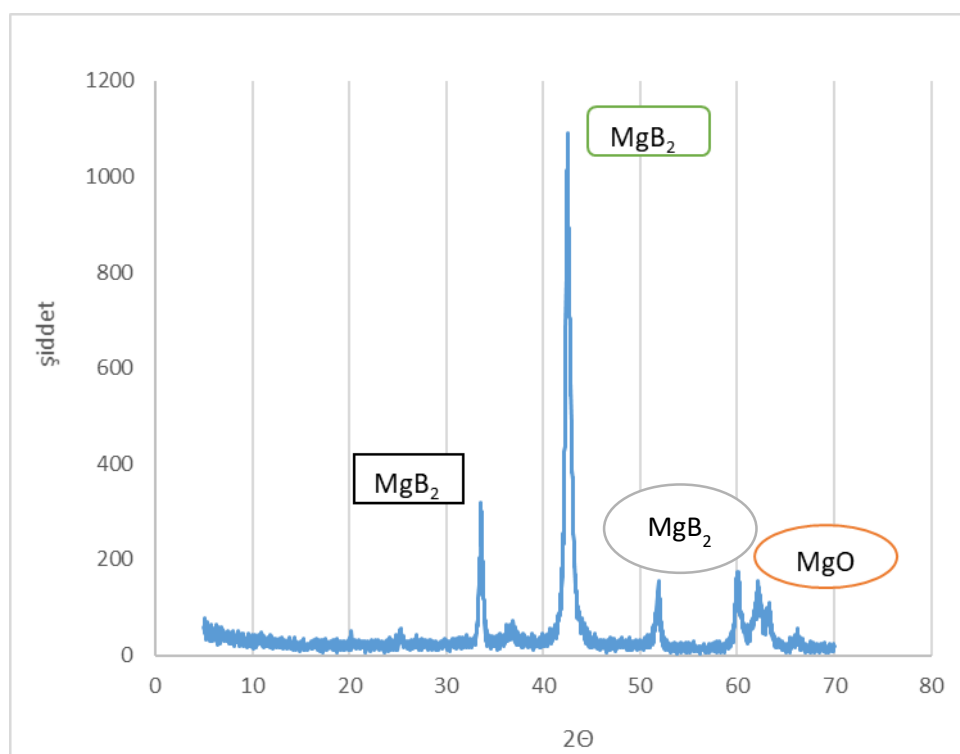
4.4. % MgB₂ Oluşumunu Yükseltme/Geliştirme (Modifiye) Çalışmaları

4.4.1. Kademeli ve farklı ısıtma hızında sinterleme işlemlerinin %MgB₂ oluşumuna etkisi

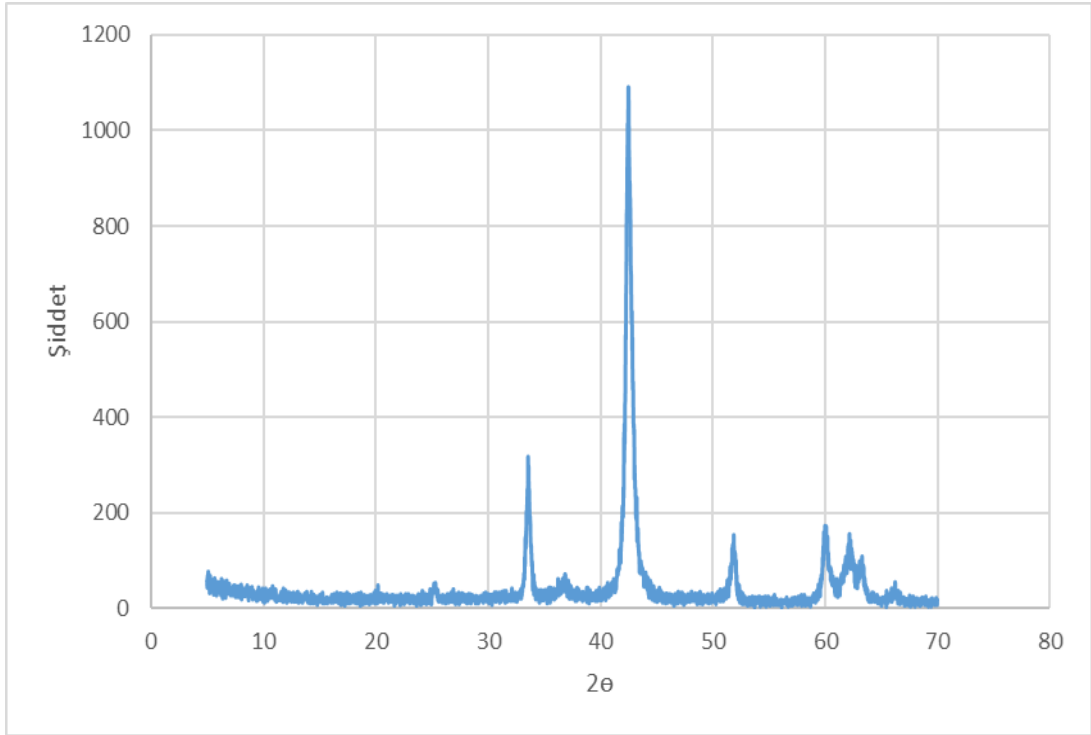
Sinterleme sıcaklığı proses kontrol akışkanın uçurulması ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla 10 °C/dak ısıtma hızında 150 °C'de 1-2-3 saat 250, 350 °C'de 1'er saat, 450 °C'de ise 2, 4, 8 ve 20 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Kademeli sinterleme işlemlerinde maksimum (%79.55MgB₂) oluşuma direkt 450 °C'de 8 saat ve akabinde 630 °C'de 2 saat ısıtma işlemine ulaşılmıştır. 5 °C/dak ısıtma hızında 8 saat ve 10 °C/dak ısıtma hızında 20 saate uzatılan ısıtma işlemi safsızlık artmış MgB₂ oluşum yüzdesi düşmüştür. Bunun nedeni uzayan ısıtma işlemi sürecinde özellikle soğuma safhasında oksitlenmenin artarak oksit safsızlık oluşumunun artması olarak belirtilmektedir. Kademeli sinterleme işlemleri için XRD faz analizleri Şekil 4.26'da verilmiştir.



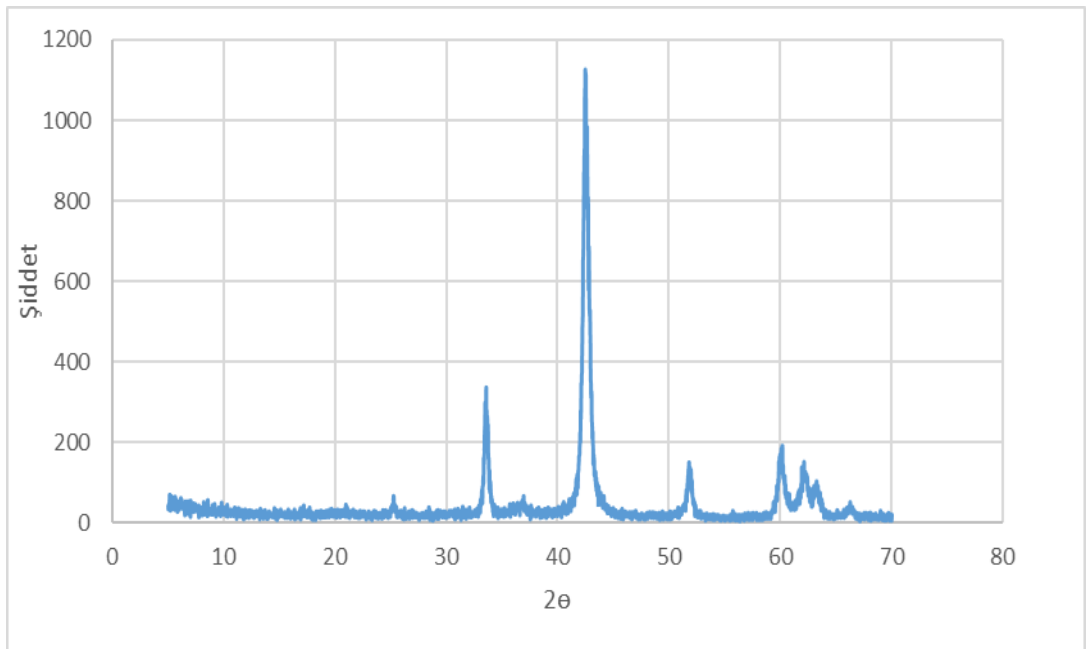
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.26. Kademeli sinterleme işlemi için a) D16A, b) D16B, c)D17 ve d) D18 numunesi XRD faz desenleri.

D16 parametrelili numune A ve B olmak üzere hem büyük (A) hemde küçük (B) tablet ile yapılmış, sonuçlar incelendiğinde dönüşüm değerlerinde ciddi bir farklılık tespit edilmediğinden ve küçük tabletin yüzey alanı daha küçük olduğundan daha az oksitlenip daha az safsızlık (MgO) oluşacağı düşünülerek deneylere küçük tabletlerle devam edilmiştir.

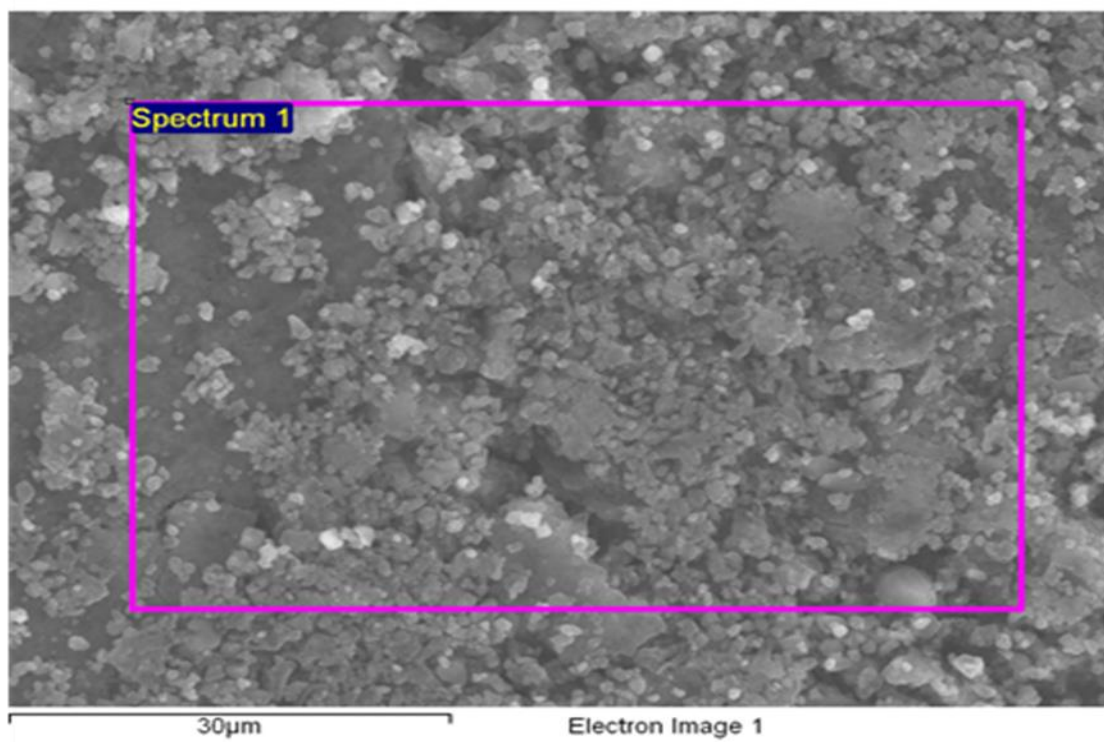
4.4.2. Öğütme parametrelerinden kütle/bilye oranının (1:9) %MgB₂ oluşumuna etkisi

MgB₂ % oluşumunu yükseltmek/geliştirmek amacıyla öğütme parametrelerinden 1:9 kütle/bilye oranında Spex orijinal bilyeleri 11.2 mm ve 5 mm bilyelerle 2 saat öğütme işlemleri yapılmıştır. Kütle/bilye oranının azaltılmasıyla azalan kütle miktarına etkileyen bilyelerin artan mekanik etkisiyle aşırı aşınma ve kısmi amorflaşma dolayısıyla çok düşük oluşum yüzdeleri sırasıyla % 63.5 ile % 51.2 (5 mm bilyelerle) olarak hesaplanmıştır.

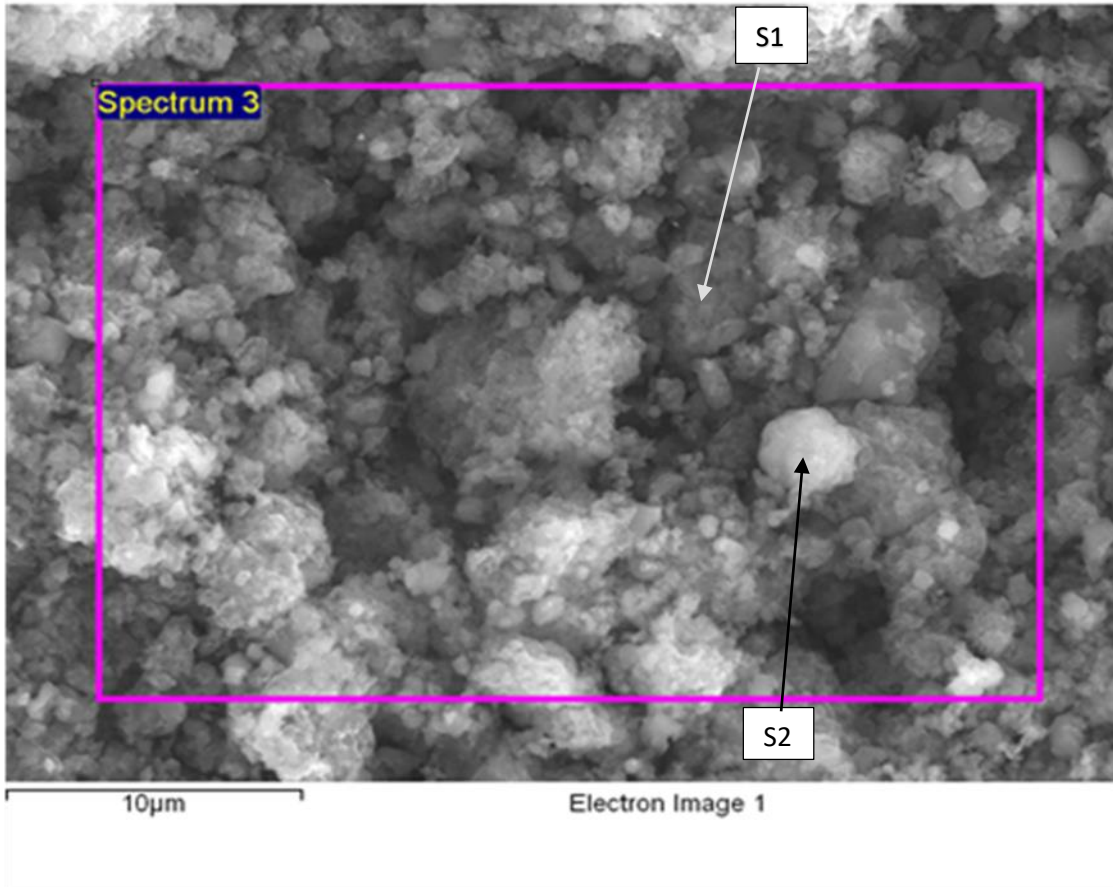
4.5. Tane Morfolojisi

Şekil 4.27'deki SEM (Scanning Electron Microscopy) görüntülerinde sinterlenmiş D9 numunesinin ve modifiye edilmiş sinterleme şartlarında sinterlenmiş numune görülmektedir. D9 numunesi D1 numunesiyle karşılaştırıldığında Rietveld analizine göre MgB₂ % oluşumu 86'dan 67'ye düşmüştür, bu sonuç boyut analizine göre tolüen kullanımının daha küçük tanecik boyutu sağladığını ve aynı zamanda MgO safsızlığını arttırdığını göstermektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde sinterleme öncesi malzemenin hakim koyu rengi sinterleme sonrası açık (beyaz) renge dönüşmüştür, açık renk MgO safsızlıklarının rengidir. Sinterleme öncesi XRD analizlerinde görülen serbest Mg elementleri MgO'a dönüşmüştür. Numuneler morfolojik açıdan incelendiğinde ise sinterleme sonrası şekilsel olarak fazla bir değişim olmamakla beraber tanecikler birleşerek daha büyük tane boyutu oluşturma eğilimi göstermişlerdir.



(a)



(b)

Şekil 4.27. (a) D9 numunesinin ve (b) sinterlenmiş numunenin SEM görüntüleri.

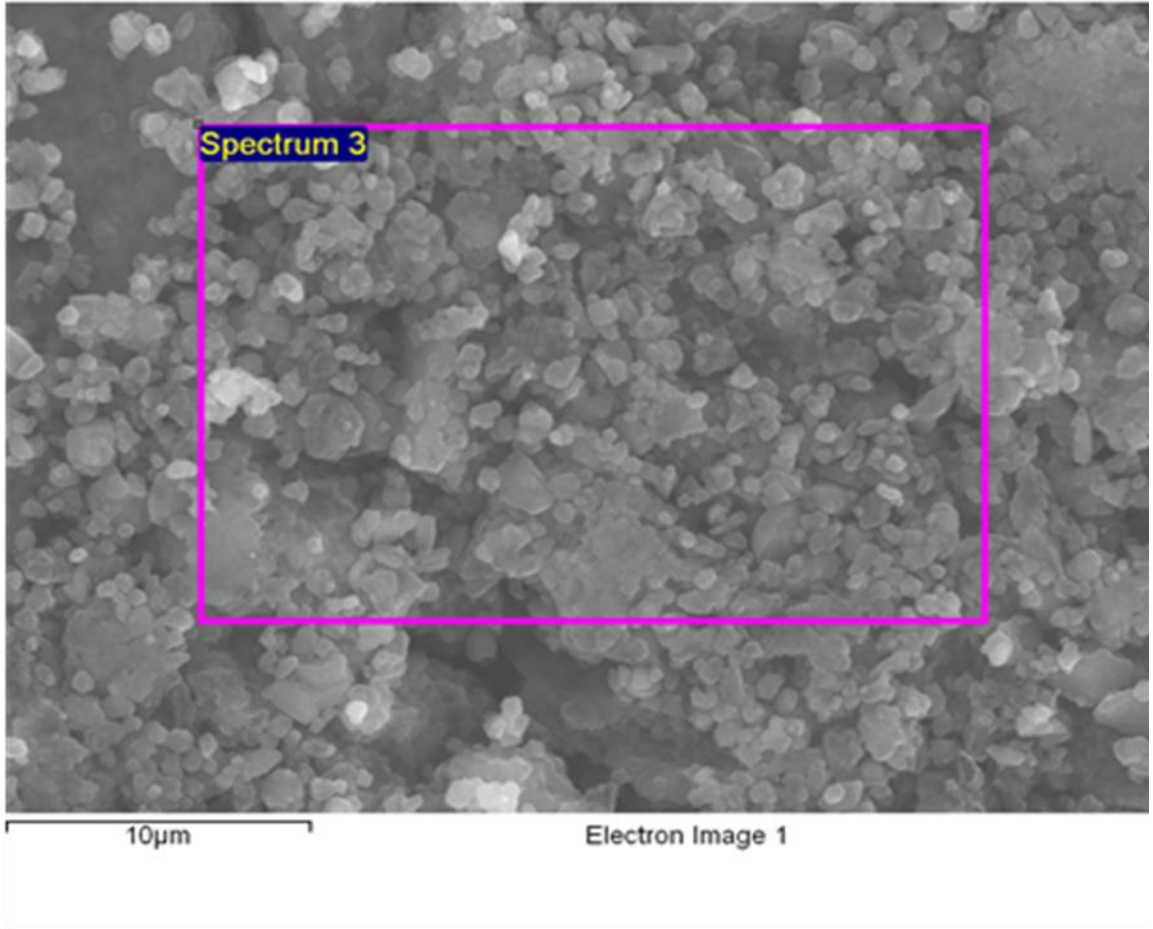
Çizelge 4.3. D9 ve D18 numunesinin SEM-EDX sonuçları. (* beyaz MgO safsızlığınca zengin faz, ** koyu renkli borca zengin faz)

D9		D18		S1*		S2**	
Element	%	Element	%	Element	%	Element	%
Mg	27.47	Mg	26.15	Mg	37.86	Mg	22.17
B	15.20	B	53.64	B	18.13	B	60.22
C	1.41	C	-	C	2.31	C	-
O	55.72	O	19.89	O	41.70	O	17.20

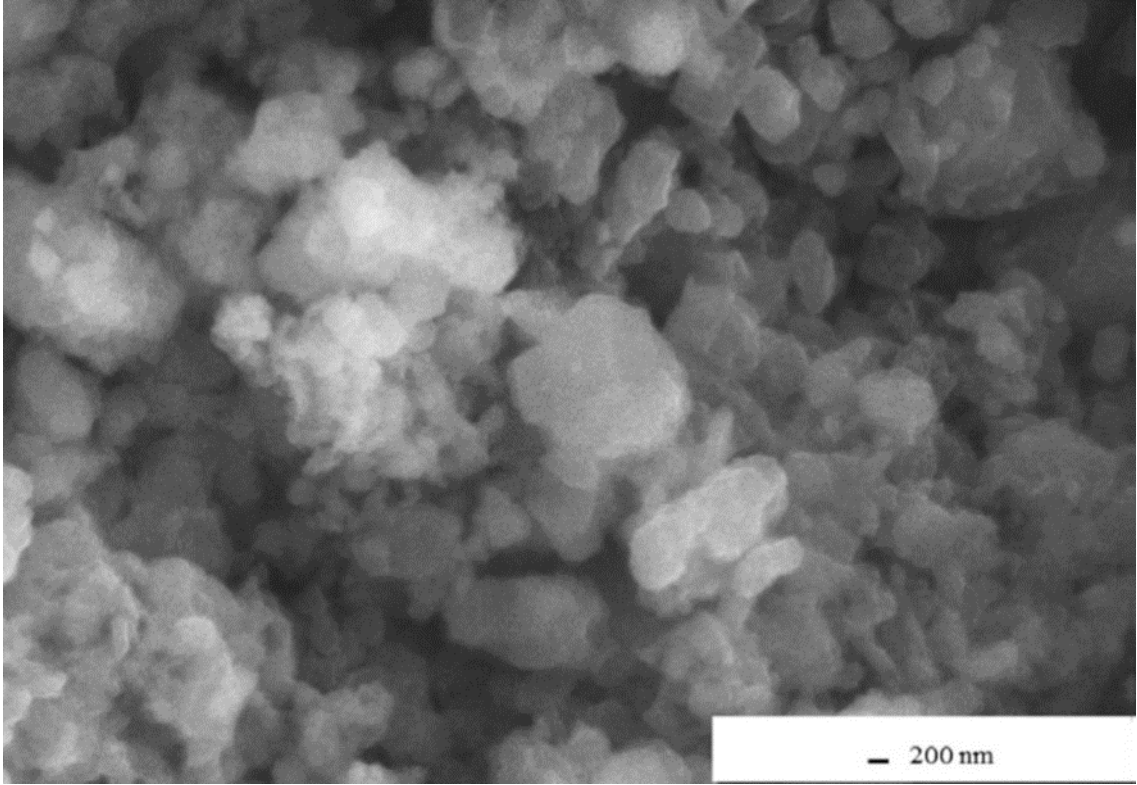
Bu çalışmada D9 numunesinin XRD analizinde kristal boroksit pikleri belirgin olarak görülmesi de MgB_2 şiddeti azalmıştır ve SEM a) görüntüsünde de görülen geniş koyu gri alan amorflaşmayı göstermektedir. Amorflaşma oranının katkısızca göre akışkan katkılı öğütme sürecinde daha hızlı olduğu bilinmektedir. Eğer kinetik şartlar kararsızca genellikle amorf fazın ve MgB_2 bileşiğinin çekirdekleştirilmesi zordur. Daha fazla öğütme amorf faz miktarını artırır ve çekirdeklenmeyle yeni amorf faz etkileri gelişir. Safsızlık seviyesini azaltmak için ilerleyen çalışmalarda sinterleme şartları değiştirilmiştir. Preslenen numuneler kademeli olarak ısı işleme tabi tutulmuştur. Birinci adımda fırın sıcaklığı 10 °C/dak ısıtma hızıyla 450 °C'ye çıkarılmıştır ve bu sıcaklıkta 2, 4 ve 8 saat bekletilmiştir ve daha sonra fırın sıcaklığı 630 °C'ye çıkarılmıştır ve yine bu sıcaklıkta da 2 saat sinterlenmiştir. Rietveld analizi numunenin 450°C'de bekletilmesinin kompozisyonuna faydalı etki ettiğini göstermiştir. %MgO sırasıyla 33'den 21.77, 23.27 ve 20.45'e azalırken % MgB_2 67'den 76.72, 78.23 ve 79.55'e artmıştır. Şekil (b)'de 450 °C'de 8 saat ve sonrasında 630 °C'de 2 saat olmak üzere iki safhada sinterlenen D18 numunesinin SEM görüntüsünde kristal fazların daha homojen olduğu görülmektedir. Safsızlık seviyesi gözle görülür şekilde azalmıştır. Ancak yinede MgB_2 oluşum seviyesi sitokiyometrik değer % 92'den düşüktür. Çizelge 4.4 EDX analizi seçilen noktada elde edilen bulguları doğrulamıştır.

Çizelge 4.4. D18 numunesinin EDX analizi.

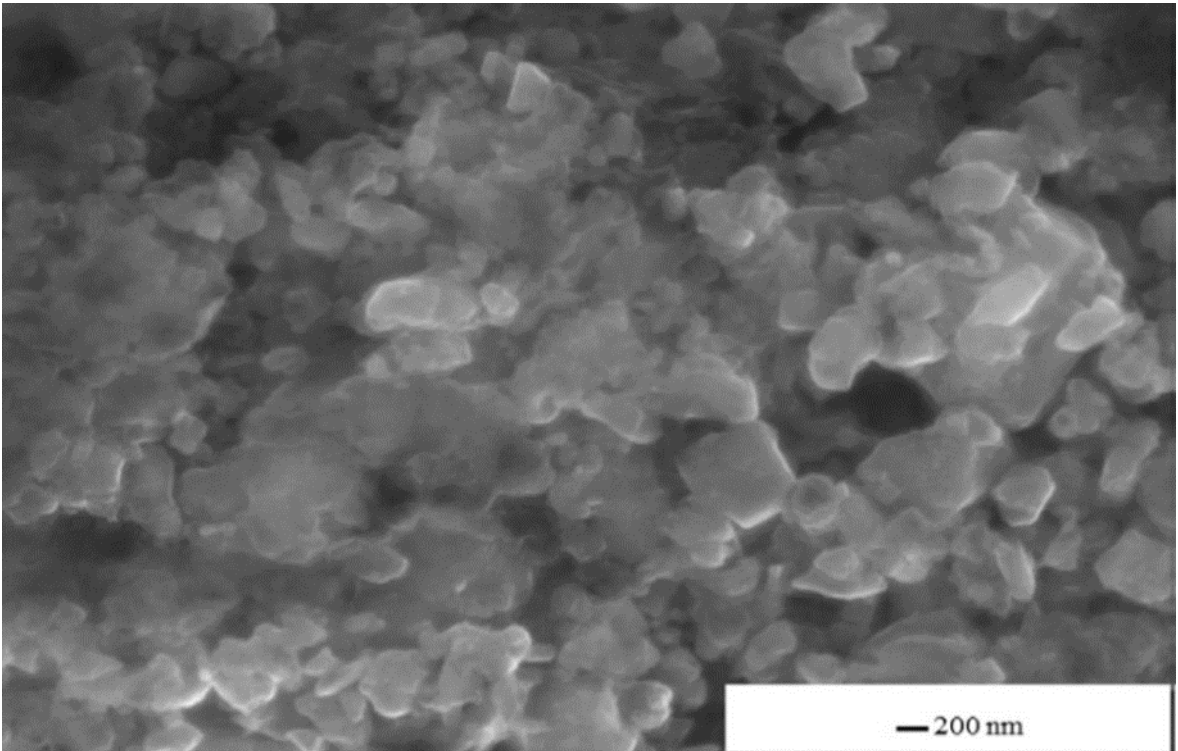
Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
B K	16.01	23.87	51.54	B_2O_3
C K	1.47	1.97	5.37	CO_2
Mg K	25.73	17.06	42.66	MgO
Si K	0.14	0.08	0.31	SiO_2
K K	0.10	0.04	0.12	K_2O
O	56.55	56.98		
Totals	100.00			



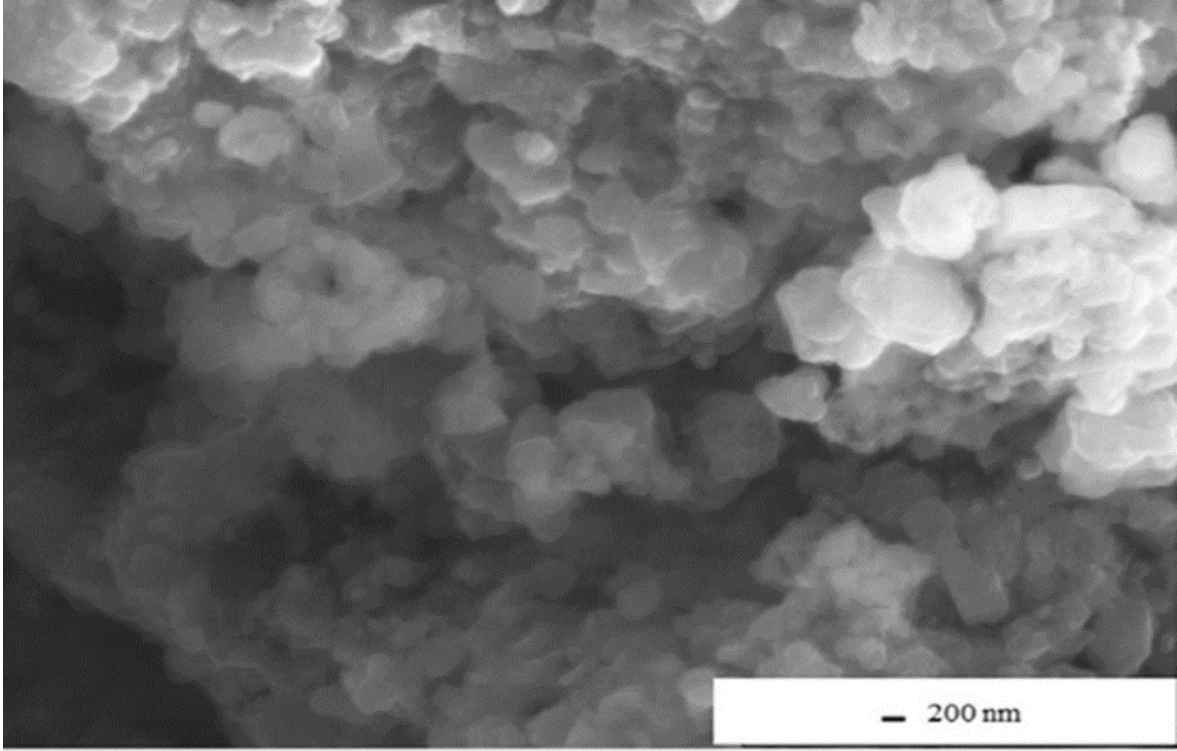
Şekil 4.28. D18 numunesinin 10X SEM EDX alan görüntüsü.



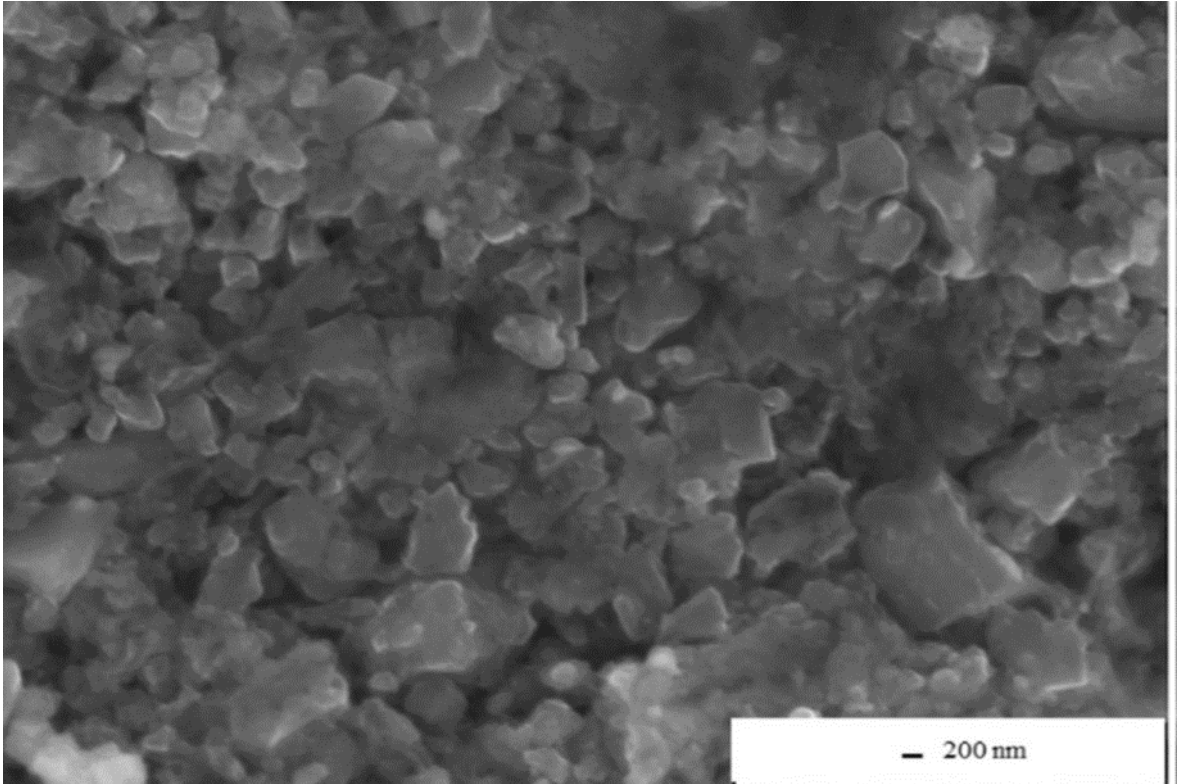
Şekil 4.29. D1 deney parametrelili numunenin SEM görüntüsü.



Şekil 4.30. D1 deney parametrelili toluenli numunenin SEM görüntüsü.

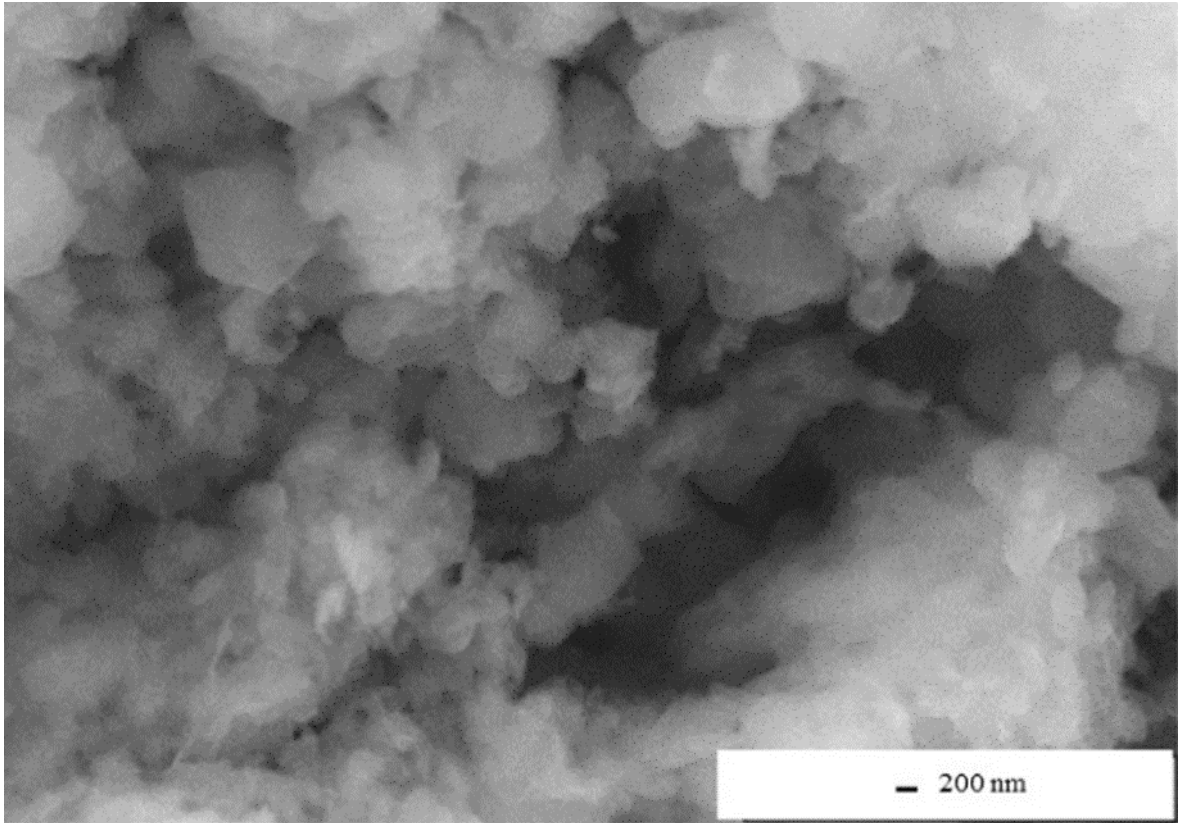


Şekil 4.31. D5 deney parametrelili numunenin SEM görüntüsü.



Şekil 4.32. D5 deney parametrelili toluenli numunenin SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde tolüen katkısıyla ve kütle/bilye oranının azaltılmasıyla öğütülen malzemenin tanecik boyutunun küçüldüğü, tanecikler arası boşlukların azaldığı ve daha homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Morfolojik açıdan tolüen katkısının kristalize tanecik şekillerini kısmen ovalleştirdiği söylenebilir. Kısmen ovalleşen tanecikler arası sınır etkileşiminin arttığı böylece süperiletken MgB_2 malzemesinin hem tanecik boyutunun küçülmesiyle sınır sayısının artmasıyla şeklinin sınırlar arası etkileşimin artmasına uygun şekil almasıyla süperiletken kritik akım yoğunluğu değeri artmaktadır, bu sonuç manyetizma analizleri sonucu yapılan yarı teorik hesaplamalarda da ispatlanmıştır.

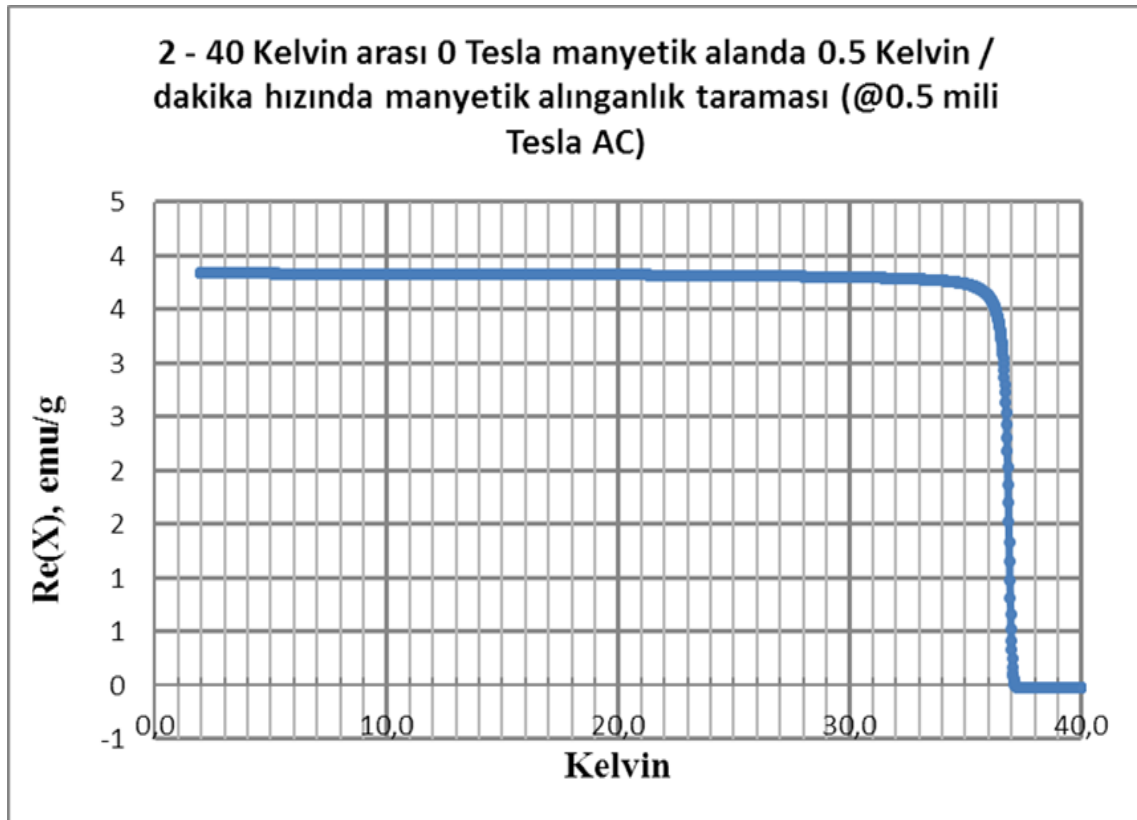


Şekil 4.33. D18 parametrelili numunenin SEM görüntüsü.

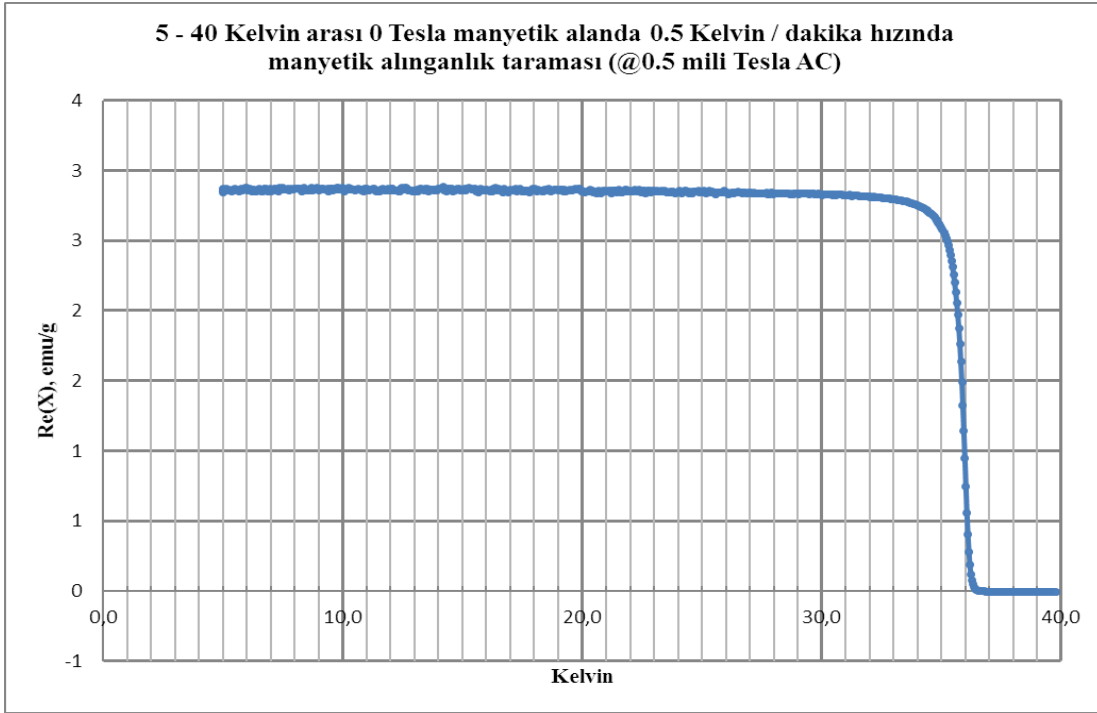
4.6. Manyetizma Analizleri (Ölçümleri)

4.6.1. Süperiletken faza geçiş kritik (T_c) sıcaklıkları

Katkısız numunede süperiletken faza geçiş kritik sıcaklığı (T_c) 37 K (Kelvin) iken tolüen katkılı numunede T_c : ~36.2 K olarak tespit edilmiştir. Bu durum literatürde katkı malzemesi tolüenin (C_7H_8) ihtiva ettiği (C) karbonun MgB_2 kristal yapısındaki bor ile kısmi yer değişimi veya artan öğütme verimliliğiyle stresin artması ve kısmi kristal kusurlarının oluşumuyla zayıf kristalinite (kısmi amorflaşma) ile safsızlık oranının artması olarak açıklanmıştır (Xu, 2006). Bu çalışmada katkısız numune safsızlık MgO oranı yaklaşık %13 iken tolüen katkılı numunede yaklaşık %20'dir, bu yüzden T_c sıcaklığı yaklaşık 1 K derece katkısız numunede yüksek çıkmıştır. Buradan tolüen katkılı numunede diğer parametrelerle beraber artan öğütme verimiyle artan amorflaşma oranının malzemenin oksidasyonunu kolaylaştırdığına atfedilebilir.



Şekil 4.34. Katkısız MgB_2 numunesinin süperiletken faza geçiş sıcaklığı. ($T_c= 37$ K)

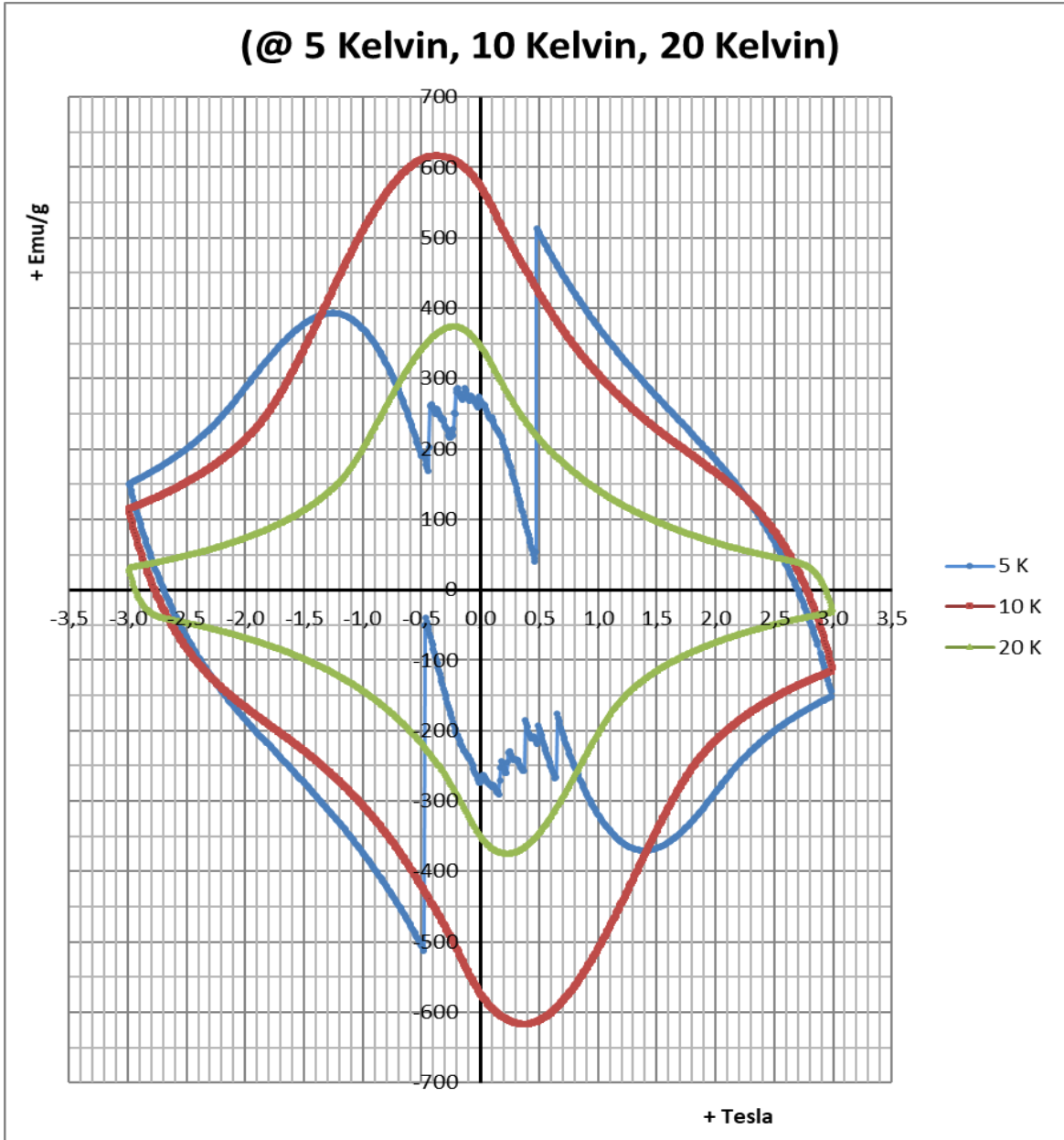


Şekil 4.35. Tolüen katkılı MgB₂ numunesinin süperiletken faza geçiş sıcaklığı. (T_c=36.2 K)

4.6.2. VSM (Vibrating Sample Magnetometer) Manyetizma Analizleri histeresis eğrilerinden yarı teorik olarak kritik akım yoğunluğu (J_c) hesaplamaları

Manyetizma (VSM) analizleri +3-3 T manyetik alan aralığında 5-10-20 K sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılmıştır. Tolüen katkılı numunede 5 K sıcaklıkta, katkısız numunede 10 K sıcaklıkta ölçülen eğrilerde akı sıçramaları olduğundan süperiletken faz karakteristik eğrisi düzgün bir eğri şeklinde oluşmamıştır. 5 K sıcaklıkta katkısız numunenin ölçümünde ise eğri teknik arızadan dolayı hiç oluşmamıştır. Katkısız ve tolüen katkılı numunelerin karşılaştırılması 20 K sıcaklıktaki ölçüm sonucuna göre yapılmıştır. Maksimum değer olarak tolüen katkılı numunede 10 K sıcaklıkta yaklaşık 0.3 Tesla'da yaklaşık 620 emu/g manyetizma birim değeri ölçülebilmştir. 20 K sıcaklıkta da tolüen katkılı numune maksimum manyetizma birimi yaklaşık (0.3 Tesla'da) değeri 375 emu/g iken katkısız numunede yaklaşık 325 emu/g değerindedir.

Kritik akım yoğunluğu (J_c) değerlerinin manyetizma birim (emu/g) değerlerinden yarı teorik olarak hesaplanmasında tolüen katkılı numunede 5 K'de, katkısız numunede ise 10 K'de MgB₂ süperiletken karakteristik eğrisi (baklava deseni) akı sıçraması (flux jumping) sebebiyle düzgün olarak oluşmadığı için kayda değer alınmamıştır ve hesaplanmamıştır.



Şekil 4.36. Tolüen katkılı MgB₂ numunesinin VSM sonuçları. [Manyetik histeresis eğrileri. (öğütme parametreleri; 1:6 kütle/bilye oranında, 5mm bilyelerle, tolüen katkılı 2saat)]

VSM ölçüm sonuçlarına göre tolüen katkılı balk MgB₂ numunesinin manyetizasyon (emu/g) değerinden yarı teorik kritik akım yoğunlukları (J_c) hesaplanması: (10K ve 20K sıcaklıkta, max. ± 3 Tesla [T] manyetik alanda)

10 K'de tolüen katkılı numune (max. ± 3 Tesla [T] manyetik alanda) maksimum sonuç yaklaşık 0.3 T'de:

J_c : $20\Delta M/a(1-a/3b) \leftrightarrow$ Bean formülüne göre $\leftrightarrow a < b \leftrightarrow a:0.275 \text{ cm}, b: 0.353 \text{ cm},$

MgB_2 yoğunluğu = 2.57 g/cm^3 , $\Delta M \approx (620 \times 2) \approx 1240 \text{ emu/g} \times 2.57 \text{ g/cm}^3$

$\Delta M = 3186.8 \text{ emu/cm}^3 \rightarrow J_c: 313199.017 \text{ A.cm}^{-2} \approx 313 \text{ bin A/cm}^2 \approx 3.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$

20K 'de tolüen katkıli numune (max. ± 3 Tesla, T) maksimum sonuç yaklaşık 0.3T'da:

J_c : $20\Delta M/a(1-a/3b) \leftrightarrow$ Bean formülüne göre $\leftrightarrow a < b \leftrightarrow a:0.275 \text{ cm}, b: 0.353 \text{ cm},$

MgB_2 yoğunluğu = 2.57 g/cm^3 , $\Delta M \approx (375 \times 2) \approx 750 \text{ emu/g} \times 2.57 \text{ g/cm}^3 =$

$\Delta M = 1927.5 \text{ emu/cm}^3 \rightarrow J_c: 189434.889 \text{ A.cm}^{-2} \approx 189 \text{ bin A/cm}^2 \approx 1.89 \times 10^5 \text{ A/cm}^2.$



Şekil 4.37. Katkısız MgB_2 numunesinin VSM manyetizma ölçüm sonuçları. [Manyetik histeresis eğrileri (öğütme parametreleri; 1:3 kütle/bilye oranında, 11.2mm bilyelerle, 2saat)

VSM ölçüm sonuçlarına göre katkısız MgB₂ numunesinin manyetizasyon (emu/g) değerinden yarı teorik olarak kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri hesaplanması:

20 K sıcaklıkta katkısız numune için (max. ±3 Tesla [T] manyetik alanda) maksimum sonuç ~ 0.3T'de:

J_c: $20\Delta M/a(1-a/3b) \leftrightarrow$ Bean formülüne göre $\leftrightarrow a < b \leftrightarrow a:0.265 \text{ cm}, b:0.97 \text{ cm},$

MgB₂ yoğunluğu: 2.57 g/cm^3 , $\Delta M \approx (325 \times 2) \approx 650 \text{ emu/g} \times 2.57 \text{ g/cm}^3 = 1670.5 \text{ emu/cm}^3.$

$\Delta M = 1670.5 \text{ emu/cm}^3 \rightarrow J_c: 139.208,333 \text{ A.cm}^{-2} \approx 139 \text{ bin A/cm}^2 \approx 140 \text{ kA/cm}^2.$

Kritik akım yoğunluğu (J_c) değerleri tolüen katkılı numunede 20 K'de J_c: 189 kA/cm² iken katkısız numunede J_c: 139 kA/cm²'dir. Tolüen katkılı numunenin diğer parametrelerle birlikte kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri yaklaşık %35 yükseltilmiştir. Malzemeye tolüen katkısıyla makroskopik boyutta öğütücü kap çeperine sıvanması önlenmiştir, rengi koyulaşmıştır ve sertliği azalarak daha yumuşak kekimsi bir yapı elde edilmiştir. Mikroskopik boyutta ise tolüenin (C₇H₈) ihtiva ettiği (C) karbonun (bor tozu taneciklerinin çeperini kapsül gibi sarmasının) etkisiyle aglomerasyonun önlenmesi, daha homojen dağılım, daha az istiflenme (dislokasyon, agregasyon vb) hataları, daha az (%50'den 40'a düşen oranda) boşluklar ile daha küçük boyutta taneciklerin eldesiyle akı sabitleme gücünün (pinning force) de yaklaşık %10 yükseltildiği bildirilmiştir (Kim, 2012). Bu çalışmada da tolüen katkısı harici daha küçük boyutlu bilye (öğütücü ortamın da yüzey alanının artırılması öğütme verimini arttırmıştır) ve optimum kütle/bilye oranının kullanılmasıyla daha yüksek kritik akım yoğunluğu ~%35 pozitif etkiyle daha yüksek elde edilebilmiştir.

Bu çalışmada katkısız numune sonucu (kritik akım yoğunluğu değeri, J_c: 139 kA/cm²) analiz parametrelerine (20K, max. ±3T) göre literatürde (Yanmaz, 2009) karşılaştırıldığında 20 K sıcaklıkta elde edilen en yüksek değer 140 saat öğütlemeyle elde edilen (700 °C'de sinterlenmesine rağmen) J_c: 138 kA/cm² değerinden yaklaşık 1kA/cm²=1000 A/cm² daha yüksek değer bu çalışmada (630 °C'de sinterlenerek) spex tip değirmende sadece 2 saat öğütlemeyle elde edilebilmiştir. Tolüen katkılı numunede bu

çalışmada (20 K, max. ± 3 T, analizde) elde edilen sonuç J_c : 189kA/cm² değeri literatürde karşılaştırıldığında (Fang, 2003) 110 kA/cm² (20 K, 1.5-2T) değerinden daha yüksek sıcaklıkta 850 °C’de sinterlenmesine rağmen daha yüksektir.

Çizelge 4.5’te bu çalışmanın diğer literatür çalışmalarıyla karşılaştırılması görülmektedir. Spex tipi değirmenle daha kısa sürede bu çalışmada da proses kontrol akışkanı ve öğütme parametrelerinin de değiştirilmesiyle daha yüksek kritik akım yoğunluğu değerlerine ulaşabilmiştir. Bean formülünün kullanılan modeliyle manyetizasyon değerinin emu/g cinsinden en yüksek değer olmasından dolayı en yüksek kritik akım yoğunluğu değeri hesaplanabilecektir. Bilim dünyasında bu konuda kesin bir konsensüs sağlanamamıştır.

Çizelge 4.5. Kritik akım yoğunluğu değerinin hesaplandığı literatür çalışmalarının karşılaştırılması.

Yazarlar	Yöntem	Cihaz	Formül ve detay	Kritik akım yoğunluğu (J_c) değerleri ve ölçüm parametreleri
Kurama, Erkuş, Gaşan, 2017	Mekanik alaşımlama / öğütme (mechanical alloying, ball milling) bilyeli öğütme	SPEX 8000D ~1000rpm, 2sa, 1:3, 1:6 kbo (kütle-bilye oranı)	J_c : $20\Delta M / a(1-a/3b)$, $a < b$. 10-20K	20K, max. $\pm 3T$, Katkısız numune; $J_c \approx 139 \text{kA/cm}^2$. Toluenli numune; $J_c \approx 189 \text{kA/cm}^2$. 10K, max. $\pm 3T$, toluenli; $J_c \approx 313 \text{kA/cm}^2$.
Yanmaz, Savaşkan . 2009	Sequene ball milling	Agat + mill 72-140sa	J_c : $20\Delta M / L1 (1-L1/3L2)^{-1}$, $L2 > L1$ 10-20-30K	140saat ÖĞÜTME, 270kA/cm ² , 10 K. 137kA/cm ² , 20K. 27.4kA/cm ² , 30 K. 30kOe~ 3T.
Xu, Kim. 2006	Ball milling	160rpm, 4sa	J_c : $30\Delta M / d$, d: tane boyutu ortalaması	$J_c = 5 \text{kA/cm}^2$. 8T, 5K

Wu, Lu. 2006	High energy milling	SPEX 8000M	40–100 nm boyutta kristal bulk MgB ₂ en iyi J _c değeri 5sa öğütülen numunede 230kAcm ⁻² 3T, 15K.	Kritik akım yoğunlukları, 2milyon A.cm ⁻² , 15 K,0.59 T, 570kAcm ⁻² , 2 T. 30kAcm ⁻² , 5 T.
Haßler, Birajdar. 2007	Mekanik alaşımlama	Gezegensel değirmen, 50 sa.	Bant (tape) formu J _c değeri 50kAcm ⁻² (20K, 3T)	Bulk MgB ₂ fazı en yüksek J _c 47kAcm ⁻² , 20K, 1T.
Gümbel, Eckert 2002	Improved Superconducting Properties in Nanocrystalline Bulk MgB ₂	Gezegensel değirmen, 100 sa, 1:36 kbo.		Yüksek kritik akım yoğunluğu J _c =100kAcm ⁻² 20K, 2 T.
Lee, Shin. 2009	Atritör değirmende hazırlanan MgB ₂ süperiletken özellikleri	Atritör, 1000rpm, 5sa	Bean modeli; J _c : 20ΔM/a(1-a/3b)V V:hacim	J _c ~70kA/cm ² , 5K, 4T.
Dongliang Wang, Yanwei Ma. 2008	Öğütme ve in-situ PIT prosesi	400rpm gezegensel değirmen 1sa		J _c : 2.4×10 ⁴ A/cm ² 10T, 1×10 ⁴ A/cm ² 12T, 4.2K.
Y Zhang, 2008	Bilyeli öğütme	160rpm, 4sa	Bean modeli formulunden manyetizasyon eğrilerinden	5 K, 8 T, J _c : 9.1 × 10 ³ A.cm ⁻²
Ben James Senkovicz 2007	mekanik alaşımlama	SPEX 8000M		J _c (8T,4.2K) ~3x10 ⁴ A/cm ² sıcak presle 7x10 ⁴ A/cm ²
Gennaro Romano, Maurizio Vignolo 2008	yüksek enerjili bilyeli öğütme + pit tekniği	180rpm 144sa 900°C de		maksimum J _c 6x10 ⁴ A/cm ² (5K,4T)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Rietveld analizleri sonuçlarına göre; 11.2 mm bilyeler kullanılarak 1:3 kütle/bilye oranında 2 saat öğütme ve sonrasında 5 cm³/dak argon akışında 630 °C’de 2 saat ısıtma işlemi maksimum olarak yaklaşık %87 (%86.9) oranda süperiletken MgB₂ fazı başarıyla üretilebilmiştir. Partikül boyut ölçümleri alaşımlanmış taneciklerin iri ve heterojen dağılımında olduğunu göstermiştir. Büyük veya küçük bilye kullanımının % MgB₂ fazı oranına ve tanecik boyut dağılımına etkisinin önemsiz derecede olduğu görülmüştür. Küçük bilyelerle (5 mm) 6 saat öğütmede ise % MgB₂ faz oranı 87’den 55’e azalmıştır. Kütle bilye oranı 1:3’ten 1:6’ya azaltıldığında daha ince tanecikler elde edilmiştir ancak halen heterojen dağılım görülmüştür. Mekanik alaşımlama işleminde kontrol akışkanı/reaktifi olarak tolüen kullanımıyla kısa (2saat) öğütme süresinde homojen dağılım ve daha ince tanecikler elde edilmiştir. Sinterlenen numunede ise empürite olarak oksit formlar daha yüksek oranda belirlenmiştir. Kademeli olarak 450 °C’de 8 saat ve sonrası 630 °C’de 2 saat sinterleme işlemleriyle empürite seviyesi oldukça azaltılmış MgB₂ faz oranı yaklaşık %80’e kadar arttırılmıştır. Literatürle karşılaştırıldığında % MgB₂ faz oranı daha düşük olmasına rağmen Spex değirmende kısa süreli öğütmeyle mekanik alaşımlanmış malzemenin nispeten düşük sıcaklıkta 630 °C’de sinterlenerek elde edilebilmesi özellikle endüstriyel uygulamalar için maliyet açısından etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada süperiletken magnezyum diborür (MgB₂) bileşik malzemesi mekanik alaşımlama yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Bileşiğin elementleri Mg ve Bor elementlerinin her ikisinin de özellikle de magnezyumun oksijene karşı afinitesi oldukça yüksek olduğundan gerek hazırlama safhasında gerek mekanik alaşımlama gerek presleme gerekse de ısıtma işlemi hem ısıtma hem soğutma safhasında (sentez prosesinin her safhasında) malzemenin oksijenle teması daha etkili bir şekilde engellenebilirse safsızlık olarak oluşan oksit (MgO) daha az oluşacaktır, bu da daha saf ve daha yüksek kaliteli süperiletken malzeme oluşumunu sağlayacaktır. Başlangıç malzemesi olarak kullandığımız Bor saflığı %95’tir, bu malzeme için düşük bir orandır, MgB₂ süperiletken malzeme üretiminde literatürde %96 saflığında bor başlangıç malzemesi bile düşük saflık olarak belirtilmiştir. Bor başlangıç malzemesi daha yüksek oranda elde edilebilirse (~%99.9B) daha yüksek kaliteli süperiletken malzeme üretilebilir.

Mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken MgB_2 malzemesi üretimi ve üretim optimizasyonu çalışılan bu çalışmada XRD (Rietveld analizi, $\%MgB_2$ oluşumu) analizi sonuçlarından görülmüştür ki; üretim prosesinin hiçbir safhasında (karışım hazırlama, mekanik öğütme, kurutma, pres, ısıtma işlemi) toz formundaki malzeme oksijenle yani atmosferle temas etmemelidir. Bütün işlemler inert atmosferde yapılmalıdır. Spex 8000D mekanik alaşımlama cihazının öğütme ortamında oluşturduğu yüksek enerjiyle nanoboyut seviyesine inen zaten oksijene karşı afinitesi çok yüksek olan toz formundaki malzeme çok daha hızla oksitlenmektedir ve bu da istenmeyen durum olan $\% MgB_2$ oluşum oranını düşürmektedir.

Literatürde mekanik alaşımlama (mechanical alloying) yöntemiyle süperiletken MgB_2 üretiminde tanecik boyutunun küçülmesiyle süperiletken özelliklerin iyileştiği belirtilmektedir. Bu çalışmada da üretim parametrelerinin optimizasyonu ile ulaşılabilen minimum boyut, homojen dağılım ve maksimum oluşum yüzdesi ($\%MgB_2$) elde edilmiştir. Öğütme parametreleri; Spex vial setinin bilye kütlesi sabit alınarak suretiyle öğütme süresi, bilye çapı, kütle bilye oranı, katkısız ve katkılı öğütme parametreleridir. Spex 8000D öğütme cihazının orijinal bilyeleri 11.2 mm çapında bilyelerle başlanılan öğütme işlemlerinde 11.2 + 5 mm çaplı bilyeler beraber ve sadece 5 mm çaplı bilyelerle ayrı ayrı çalışılmıştır. Öğütücü ortamın da yüzey alanının genişlemesiyle ve etki alanının artmasıyla daha küçük tanecik boyutu elde edilmiştir ancak öğütülen malzemenin de yüzey alanının artması ve mekanik deformasyonla aktifleşen tanelerin oksitlenmesi kolaylaşmış özellikle de oksijene karşı afinitesi oldukça yüksek olan magnezyumun oksitlenmesi $\%MgB_2$ oluşum yüzdesini düşürmüştür bu da istenmeyen bir durumdur.

5.1. Öneriler

- 1- Bütün üretim proses (hazırlama, mekanik, pres, ısıtma) işlemlerinin inert atmosferde (hatta tolüenin damlalığına konulması dahil) bir inert atmosfer kabini ya da odasında yapılması gereklidir,
- 2- $\geq\%95$ saflıkta bor (B) yerine daha yüksek saflıkta ($\geq\%99B$) kullanılmalıdır,
- 3- Başlangıç malzemelerinin tanecik boyutları elde edilebilen en küçük (~ 100 nm) ve birbirine yakın boyutlarda (B: 100 nm ise Mg'de 100 nm civarında) kullanılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O. C., Duman İ., 2009, Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder, TMS 2009 138th Annual Meeting and Exhibition, February 16-18, San Francisco, California, USA. Abstract book: 370. Florida, U.S.A.
- Alp, M., 2016, süperiletken "racetrack" bobinlerde ve bobin "stack" yapılarında alternatif akım kayıpların sonlu elemanlar yöntemi ile araştırılması, Ankara Üniversitesi.
- Ankara Üniversitesi, 2010, Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi.
- Aynibal, F., 2009, IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Babaoğlu, M., 2012, Aromatik hidrokarbon katkılı MgB_2 süperiletkenlerin elektromanyetik karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Balakan M., 2008, Süperiletkenlik araştırma projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Balcı Ö., Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O.C., and Duman İ., 2009, Thermogravimetry - Differential Thermal Analyses and X-Ray Diffraction Studies on the Mechanochemical Reaction Mechanism of $TiO_2-B_2O_3-Mg$ and $Ti-B_2O_3-Mg$ Systems. Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM, Brasov, Romania. Abstract book p.118.
- Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ., 2010, The Production of HfO_2-HfB_2 Composite Powder From HfO_2 , B_2O_3 and Mg by Solid State Reaction and Subsequent Annealing. Solid State Science and Technology, Vol.18, No.2, 91-98.
- Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ., 2011, Carbothermal production of ZrB_2-ZrO_2 ceramic powders from $ZrO_2-B_2O_3/B$ system by high-energy ball milling and annealing, Advanced Research Workshop Engineering Ceramics, Smolenice, Slovakia. Abstract book p. 44.
- Balcı, Ö., Ağaoğulları, D., 2012, Çeşitli Metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretimi, Metalurji Mühendisleri Odası.
- Balcı, Ö., 2010, Termal dissosiasyon yoluyla gaz fazdan elementer bor üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Bean, C.P., 1964, Rev. Mod. Phys, 36:31.
- Bednorz, J.G., Muller, K.A., 1986, Possible High Tc Superconductivity in The Ba-La-Cu-O System, Zeitschrift Für Physik.64:189.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bumin, D., 2010, SiC katkılandırılmış MgB₂ süperiletkenin manyetik karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi.
- Chaddah, P., Bhagwat, K.V., Ravikumar, G., 1989, Physica C, 159:570.
- Chapnik, I.M., 1962, Sov. Phys. Dokl., 6, 988p.
- Chaudhary, S., 2001, Physica C, 353:29.
- Cohen, M.L., 1964, Superconductivity in Many-valley Semiconductors and Semimetals. Physical Review A, 134:511-521.
- Eker, A., 2008, Magnezyum ve alaşımları, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Gencer, A. 1994, Time Dependent Magnetisation and Flux Dynamics of High Temperature Superconductors, Ph.D. Thesis, Birmingham University, Birmingham, U.K.
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., 2000, Hydrometallurgy in extraction processes, Metallurgy Division Bhabha Atomic Research Centre Bombay, India.
- Kılıç, S., Ufuktepe, Y., Ahmet Ekicibil, A., 2008, Yüksek geçiş sıcaklıklı süperiletkenlerde kritik durum modellerinin incelenmesi, Investigation Of Critical State Models On High-Tc Superconductors, Çukurova Üniversitesi.
- Kim, W.J., Shim, J.H., Ahn, J.P., Cho, Y.W., Kim, J.H., Oh, K.H., 2008, Materials Letters, 62 (2461-2464), Mechanochemical synthesis and characterization of TiB₂ and VB₂ nanopowders, dated 13.11.2007.
- Kurama, H., Erkus, S., Gasan H., 2016, Effect of process variables on the synthesis of MgB₂ by high energy ball mill, Physicochem. Probl. Miner. Process. 53(2), 2017, 969–982.
- Kurama, H., Erkus, S., Gasan, H., 2017, The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB₂ synthesized by high energy ball mill, Elsevier Science Direct, Ceramics International 43, S391–S396.
- Lawrence, W.E., Doniach, S., 1971, Proceedings of LT12, Kyoto, Japan, 361p.
- Lynton, E.A., 1962. Superconductivity. Methuen and Company, Ltd., London.
- Maeda, H., Tanaka, Y., 1988, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 4(L209).
- Mark, H.F., Otmer, F.D., 1970, Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 22, New York, U.S.A.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matterazzi, P., Ricceri, R., 2004, A fast and lowcost room temperature process for TiB_2 formation by mechano-synthesis, Materials Science and Engineering A, A 379 (341-346), Italy.
- Matsushita, T., and EKIN, J.W., 1994, In Composite Superconductors, Marcel-Dekker.
- Mausteller, J.W., Tepper, F., 1966, Preparation of metal borides, United State Patent Office, No: 3258216.
- Meissner, W., Ochsenfeld, R., 1933. Naturwissenschaften:21,787p.
- Mozelsky, R., Miller, R.C., Hen, R.A., Gibson, J. W., Hulm, J.K., 1964, Superconductivity in Germanium Telluride, Phys.Rev.Letters.
- Millet, P., Williams, J., 1996, Producing of metal boride powders, The Patent Cooperation Treaty, WO 96/14268.
- Nazik C., 2013 “Alüminyum matrisli B_4C parçacık takviyeli kompozitlerin toz metalurjisi yöntemiyle üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi” Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Onnes, H.K., 1908. The Liquefaction of Helium. Leiden University, Leiden: 108, 18p.
- Özer, G., 2013, Termal yöntemlerle magnezyum üretim teknolojisinin geliştirilmesi” Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Prikhna, T.A., 2009, Properties of MgB_2 bulk, Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev.
- Riedel, R., 2000, Handbook of Ceramic Hard Materials, Vol. 1, sf. 875-876, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Savaskan, B., 2009, Improvement of superconducting properties of MgB_2 by changing the argon ambient pressure and sintering conditions, Journal of Physics: Conference Series, Volume 153, Number 1.
- Saygın Ş., 2014, Dokuz Eylül Üniversitesi “Manyetizma ve manyetik alınganlık” İzmir.
- Stengart, M., Kramer, E.J., 1973, J.Appl.Phys., 44:5580.
- Suryanarayana, C., 2001, Progress in Materials Science, 46 (1-184), Mechanical alloying and milling, U.S.A.
- Şanlı G., 2014, Fulleren (C_{60}) katkılandırılmış MgB_2 süperiletkeninin fiziksel özellikleri” Niğde Üniversitesi.
- Tarascon, M.J., Lepage, Y., 1988, Phys. Rev., B 37.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, Y.F., Feng, Y., 2006, The influence of synthesis parameters on microstructures and superconducting properties of MgB₂ bulks, Cornell University.
- Xun X., 2006, Effect of starting boron powder on the superconducting properties of MgB₂, Wollongong University.
- Yazıcı, D., 2010, Tek fazlı bscço süperiletken malzeme üretimi ve malzemenin fiziksel özelliklerinin araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Zongqing M., Yongchang L., 2012, Sintering Process and Its Mechanism of MgB₂ Superconductors, Tianjin Key Lab of Composite and Functional Materials, School of Materials Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin, P R China.