

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR-TUNGSTEN ESASLI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA
SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih Çağrı ÖZER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

EYLÜL 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR-TUNGSTEN ESASLI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA
SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Salih Çağrı ÖZER
(506131301)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN
Eş Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN**

EYLÜL 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131301 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Salih Çağrı ÖZER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BOR KARBÜR-TUNGSTEN ESASLI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Servet TURAN**
Anadolu Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **25 Ağustos 2015**
Savunma Tarihi : **02 Eylül 2015**

ÖNSÖZ

2013 yılında lisans bitirme çalışmamı, devamında yüksek lisans tez çalışmamı yöneten, lisans eğitimimden beri bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan, tez çalışmam süresince bana yol gösteren ve hiçbir imkanı esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Anadolu Üniversitesi'nin tüm imkanlarını bana sağlayan, karakterizasyon çalışmalarımı rahatça gerçekleştirmemi sağlayan ve çalışmalarımda bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Servet TURAN'a, tez çalışmamın desteklendiği TÜBİTAK projesi kapsamında katkılarını esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Üretim ve karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde bana hep yardım eden ve spark plazma sinterlemeyi bana mükemmel bir şekilde öğreten, üretim çalışmalarım süresince hep yanımda olan çalışma arkadaşım Müh. Meral CENGİZ'e,

İTÜ Enerji Enstitüsünde radyasyon çalışmalarımı gerçekleştiren Dr. Bülent Büyük'e, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirdiğim karakterizasyon çalışmalarında bana yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Özlem BAHADIR, Araş. Gör. K. Burak DERMENCİ, Araş. Gör. Umut SAVACI ve Araş. Gör. Pınar KAYA'ya,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma, çalışanlarına ve arkadaşlarıma,

Bu çalışmayı 213M163 no'lu "*Çeşitli B₄C-Metal Kompozitlerin Tek Kademeli Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Balistik ve Nükleer Amaçlı Kullanıma Yönelik Eldesinin Optimizasyonu*" isimli 1003 Projesi ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na,

Hayatım boyunca sevgi ve maddi-manevi tüm destekleriyle yanımda olan ve beni bugünlere getiren, onlar olmasaydı olmayacağım sevgili annem Dr. Emine Nilüfer AKGÜR ÖZER'e ve babam Vural ÖZER'e, doğduğundan beri neşe kaynağım olan ufak kardeşim Sezin Nilsu ÖZER'e,

Son olarak gerek eğitim gerek mühendislik hayatımda kendisini örnek almaya çalıştığım, sevgili dedem Dr. Ali Necati AKGÜR'e,

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla.

Eylül 2015

Araş. Gör. Salih Çağrı ÖZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. BOR KARBÜR.....	7
2.1 Bor KARBÜR Üretimi	7
2.1.1 Borik asidin karbotermik redüksiyonu.....	7
2.1.2 B ₂ O ₃ 'ün magnezyotermik redüksiyonu	8
2.1.3 Elementlerden sentez	8
2.1.4 Gaz fazı reaksiyonları	9
2.1.5 Polimer başlangıç malzemelerinden sentez	9
2.2 Bor KARBÜR'ün Kristal Yapısı	9
2.3 Bor KARBÜR'ün Kimyasal Özellikleri.....	10
2.4 Bor KARBÜR'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	10
2.5 Bor KARBÜR'ün Kullanım Alanları	10
3. TUNGSTEN.....	13
3.1 Tungstenin Kristal Yapısı.....	13
3.2 Tungstenin Kimyasal Özellikleri	14
3.3 Tungstenin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	15
3.4 Tungstenin Kullanım Alanları.....	15
4. SİNERLEME	17
4.1 Sinterleme Adımları	18
4.1.1 Birinci adım (başlangıç aşaması)	18
4.1.2 İkinci adım (ara aşama).....	19
4.1.3 Üçüncü adım (son aşama)	19
4.2 Sinterleme Mekanizmaları	20
4.2.1 Katı hal sinterlemesi.....	21
4.2.2 Sıvı faz sinterlemesi	24
4.3 Sinterleme Türleri	28
4.3.1 Sıcak presleme (HP).....	28
4.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	30
4.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	30
4.3.3.1 Spark plazma sinterlemenin esasları	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
5.1 B ₄ C-W Esaslı Kompozitlerin Üretimi.....	35

5.2 B ₄ C-W Esaslı Kompozitlerin Karakterizasyonu	40
5.2.1 Yoğunluk ve relatif yoğunluk karakterizasyonu	41
5.2.2 X-ışınları difraksiyonu analizi.....	42
5.2.3 Mikroyapı analizi	43
5.2.4 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu	43
5.2.4.1 Sertlik ölçümü	44
5.2.4.2 Elastik modül ve kayma modülü ölçümü	44
5.2.4.3 Kırılma tokluğu	45
5.2.4.4 Eğme mukavemeti ölçümü.....	45
5.2.5 Gama radyasyonu zayıflatma özelliğinin incelenmesi.....	46
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	51
6.1 B ₄ C-W Sisteminin Termodinamik İncelemesi	51
6.2 B ₄ C-W Numunelerinin Yoğunlaşma Davranışları	54
6.3 B ₄ C-W Numunelerinin X-ışınları Difraksiyonu ile Faz Analizi.....	57
6.4 B ₄ C-W Numunelerinin Mikroyapı İncelemeleri	61
6.5. B ₄ C-W Numunelerinin Mekanik Karakterizasyonu.....	67
6.5.1 B ₄ C-W numunelerinin sertlik özellikleri.....	67
6.5.2 B ₄ C-W numunelerinin elastik ve kayma modülleri	69
6.5.3 B ₄ C-W numunelerinin kırılma tokluğu özellikleri.....	70
6.5.4 B ₄ C-W numunelerinin eğme mukavemeti özellikleri	73
6.6. B ₄ C-W Numunelerinin Gama Zayıflatma Özellikleri	74
7. GENEL SONUÇLAR	78
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ	87

KISALTMALAR

B₄C	: Bor Karbür
HP	: Sıcak Pres
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
W	: Tungsten
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
BSE	: Geri Yansımali Elektron
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
SHS	: Kendi Kendine Gelişen Yüksek Sıcaklık Sentezi
PAS	: Plazma Etkin Sinterleme
ECAS	: Elektrik Akım Destekli Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : B ₄ C'ün fiziksel ve mekanik özellikler.....	10
Çizelge 3.1 : Tungstenin fiziksel ve mekanik özellikleri	15
Çizelge 5.1 : Başlangıç tozlarının kimyasal özellikleri	36
Çizelge 5.2 : Spark plazma sinterleme parametreleri	40
Çizelge 6.1 : Hacimce %5, 10, ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerin yoğunluk değerleri	54
Çizelge 6.2 : B ₄ C-metalik W esaslı numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri	66
Çizelge 6.3 : B ₄ C-metalik W esaslı numunelerin modül değerleri.....	69
Çizelge 6.4 : Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerin kırılma tokluğu değerleri.....	69
Çizelge 6.5 : 1600°C'de sinterlenmiş, %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin eğme mukavemeti değerleri	72
Çizelge 6.6 : 1550°C'de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin Cs-137 ve Co-60 gama radyasyonlarına ilişkin deney sonuçları	73
Çizelge 6.7 : 1550°C'de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin Cs-137 ve Co-60 gama radyoizotoplarına ilişkin lineer zayıflatma katsayıları	75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : W-B-C sisteminin 2150°C izotermal diyagramı	4
Şekil 1.2 : W-B ₄ C ikili denge diyagramı	4
Şekil 2.1 : B ₄ C'ün rombohedral birim hücresi.....	9
Şekil 3.1 : α-tungsten Kristal yapısı ve x-ışını difraksiyon paterni	13
Şekil 3.2 : β-tungsten Kristal yapısı ve x-ışını difraksiyon paterni	14
Şekil 4.1 : Sinterleme ile arayüzey enerjisinin azalması	18
Şekil 4.2 : Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmalarının şematik gösterimi.....	20
Şekil 4.3: Sinterlemenin göstergesi olan boyun boyut oranı, yüzey alanı azalması, çekilme, ve yoğunlaşma üzerinde sinterleme süresinin etkisi	22
Şekil 4.4 : Sinterlemede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küresel sinterleme modeli.....	23
Şekil 4.5 : İki küresel partikülün sinterleme modeli için uygulanan sinterleme mekanizmaları	24
Şekil 4.6 : Sıvı faz sinterlemenin aşamalarını gösteren şematik çekilme eğrisi	26
Şekil 4.7 : Sıvı faz sinterlenmesinde meydana gelen yoğunlaşma aşamaları.....	27
Şekil 4.8 : Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı.....	28
Şekil 4.9 : Sıcak pres sisteminin şematik görünümü	29
Şekil 4.10 : Sıcak izostatik pres şematik görünümü.....	30
Şekil 4.11 : SPS prosesiyle üretimi mümkün olan malzemeler.....	32
Şekil 4.12 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi	33
Şekil 5.1 : Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) B ₄ C, b) W.....	36
Şekil 5.2 : B ₄ C-W kompozitlerinin deneysel akış şeması.	37
Şekil 5.3 : B ₄ C-W toz karışımlarının XRD analizi.....	38
Şekil 5.4 : Kullanılan spark plazma sinterleme sistemi.....	38
Şekil 5.5 : SPS içim kullanılan grafit kalıp ve punçlar.....	39
Şekil 5.6 : 50x50x5 mm boyutlarındaki B ₄ C-tungsten numunesi	40
Şekil 5.7 : Struers Labotom-5 kesme cihazı	41
Şekil 5.8 : And marka yoğunluk ölçüm cihazı	42
Şekil 5.9 : Struers Tegramin-25 otomatik parlatma cihazı	42
Şekil 5.10 : Leica VH-MOT Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.....	43
Şekil 5.11 : Ultrasonik test sistemi	43
Şekil 5.12 : Instron 5581 mekanik test cihazı.....	44
Şekil 5.13 : 3-nokta eğme testi numuneleri (4x5x50 mm)	44
Şekil 5.14 : Rigaku Rint 2200 X-ışınları difraksiyonu cihazı	46
Şekil 5.15 : Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu.....	46
Şekil 5.16 : Gama Transmisyon Tekniğinin genel görünümü	47
Şekil 5.17 : Radyoizotop kaynaklar	48

Şekil 5.18 : Sintilasyon detektörü-çok kanallı analizör entegre sistemi	48
Şekil 5.19 : Kolimatör ve zırh malzemelerinin genel görünümü.....	49
Şekil 5.20 : Gama transmisyon tekniği deney düzeneğinin genel görüntüsü	49
Şekil 6.1 : W-B ₄ C ikili denge diyagramı	52
Şekil 6.2 : W-B-C sisteminin 2000°C izotermal kesiti.....	52
Şekil 6.3 : B ₄ C-%5 metalik W numunelerinin FactSage 6.1 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik	53
Şekil 6.4 : Hacimce %5 metalik W içeren B ₄ C numunelerin yoğunluk değerleri.....	55
Şekil 6.5 : Hacimce %10 metalik W içeren B ₄ C numunelerin yoğunluk değerleri...	55
Şekil 6.6 : Hacimce %15 metalik W içeren B ₄ C numunelerin yoğunluk değerleri...	56
Şekil 6.7 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B ₄ C-%5 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi	58
Şekil 6.8 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B ₄ C-%10 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi	59
Şekil 6.9 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B ₄ C-%15 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi	60
Şekil 6.10 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %5 metalik W katkılı B ₄ C numunenin BSE SEM görüntüsü	61
Şekil 6.11 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %5 metalik W katkılı B ₄ C numunenin In-lens SEM görüntüsü	62
Şekil 6.12 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %10 metalik W katkılı B ₄ C numunenin (a) BSE ve (b) In-Lens görüntüleri.	63
Şekil 6.13 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %5 metalik W katkılı B ₄ C numunenin BSE görüntüsü.....	64
Şekil 6.14 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %15 metalik W katkılı B ₄ C numunenin, (a) BSE ve (b) In-Lens görüntüleri	65
Şekil 6.15 : Hacimce %5 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin sertlik değerleri.....	67
Şekil 6.16 : Hacimce %10 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin sertlik değerleri...	67
Şekil 6.17 : Hacimce %15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin sertlik değerleri...	68
Şekil 6.18 : Hacimce %5 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri	70
Şekil 6.19 : Hacimce %10 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri	70
Şekil 6.20 : Hacimce %15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri	71
Şekil 6.21 : 1600°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin eğme mukavemeti değerleri	72
Şekil 6.22 : 1550°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin a) Cs-137ve b) Co-60 karşısında gama zayıflatma eğrileri	74
Şekil 6.23 : 1600°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B ₄ C numunelerinin lineer zayıflatma katsayısı grafikleri	75

BOR KARBÜR-TUNGSTEN ESASLI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Seramik malzemeler, sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek eğme mukavemeti ve düşük yoğunluk sayesinde havacılık/uzay, savunma, otomotiv ve aşındırıcı sektörleri başta olmak üzere pek çok uygulamada ön plana çıkmaktadırlar. İleri teknolojik bir seramik malzeme olan bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden (c-BN) sonra bilinen en sert üçüncü malzemedir. Diğer pek çok seramik malzemeden daha yüksek sertlik ($\approx 29,1$ GPa) ve düşük yoğunluk ($2,52$ g/cm³), yüksek elastik modül (≈ 448 GPa) değerlerine sahip olması, ve yüksek kimyasal ve ısı dayanım özellikleri sayesinde; başta hafif zırhlar olmak üzere balistik uygulamalar, aşındırıcı uygulamalar, ve sahip olduğu çok yüksek nötron absorblama kesit alanı (≈ 600 barn) sayesinde radyasyon zırhlama/absorplama uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak oldukça gevrek yapısı ile düşük kırılma tokluğu ($\approx 2,7-3,7$ MPa·m^{1/2}) kullanımdaki en büyük dezavantajıdır.

Pek çok seramik malzeme kovalent bağ yapısına sahip olduğu için söz konusu seramik malzemelerin ergime sıcaklıkları oldukça yüksektir, bu nedenle döküm gibi konvansiyonel yöntemler ile üretimleri oldukça kısıtlıdır. Seramik malzemeler genellikle toz hammaddelerin sinterlenmesi ile üretilmektedirler. Daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde B_4C 'ün sinterlenmesi için genellikle katkılı (metalik, oksit, veya oksit olmayan malzemeler) veya katkısız (monolitik B_4C) olmak üzere basınçsız sinterleme, sıcak pres (HP) ve spark plazma sinterleme (SPS) gibi sinterleme yöntemlerinin kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada B_4C numuneleri sinterlemek için nispeten yeni bir yöntem olan spark plazma sinterleme yöntemi kullanılmıştır. SPS yöntemi, diğer sinterleme yöntemlerine göre pek çok avantaja sahiptir. Bu avantajlar; çok yüksek sinterleme hızı, diğer yöntemlere göre daha düşük sinterleme sıcaklığı, tane büyümesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak malzeme özellikleri üzerinde pozitif etkiler oluşması olmak üzere örneklendirilebilir. Çalışma kapsamındaki numunelerin üretilmesi için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. cihazı kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda B_4C , hacimce %5, 10, ve 15 metalik tungsten (W) katkısı ile, kare kesit alanında (50x50x5 mm) spark plazma sinterleme yöntemi ile ilk defa üretilmiştir. Üretilen B_4C -W esaslı kompozitlerin, Archimed yöntemi ile yoğunlaşma davranışları, indentasyon yöntemi ile Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri, ultrasonik yöntem ile elastik ve kayma modülleri, 3-nokta eğme testi ile eğme mukavemeti değerleri, X-ışınları difraksiyonu yöntemi (XRD) ile sinterleme sonrası faz dönüşümü davranışları, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile mikroyapıları, ve gama transmisyon tekniği ile gama radyasyonu zayıflatma özellikleri değerlendirilmiştir. Numune üretimi öncesi FactSage programı ile proses esnasında gerçekleşmesi olası reaksiyonlar ve buna bağlı olarak oluşan fazlar incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında, radyasyon zayıflatma deneyleri İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. Üretilen numuneler için ticari HS kalite B_4C tozu (H.Starck 0.7 µm ortalama tane boyutu, %99.5 saflık) ve metalik

tungsten tozu (Alfa Aesar, 60 µm ortalama tane boyutu, %99.8 saflık) kullanılmıştır. Metalik W hacimce %5, 10 ve 15 oranlarında kullanılmıştır. B₄C-W numunelerin üretimi için SPS sisteminde 100°C/dak ısıtma hızı, 40 MPa basınç, 4 dakika sinterleme süresi ve değişen sinterleme sıcaklıkları (1500, 1550, ve 1600°C) kullanılmıştır.

Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla malzemenin istenilen özelliklerini tek malzemede elde eden malzemelerdir. Bu çalışmada, metalik tungstenin, B₄C seramiklerine katkısı ile üretilen kompozitlerin, monolitik B₄C'ün sahip olduğu düşük kırılma tokluğu performansını iyileştirmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın diğer amacı da, B₄C'ün radyasyon zayıflatma özelliklerini iyileştirmektir. B₄C nötron zırhlama özelliği çok yüksek olan bir malzemedir, ancak bu çalışma ile B₄C'e metalik W katılarak gama radyasyonu zayıflatma özelliğinin de geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışmalar sonucunda sinterleme sıcaklığı artışının porozite miktarını azalttığı dolayısıyla relatif yoğunluk değerini yükselttiği gözlenmiştir. Hacimce %5 metalik W içeren numunelerde, en düşük relatif yoğunluk değeri %90.73 ile 1500°C sıcaklıkta sinterlenen numunede görülürken en yüksek relatif yoğunluk %95.94 ile 1600°C sıcaklıkta sinterlenen numunede; hacimce %10 metalik W içeren numunelerde, en düşük relatif yoğunluk değeri %92.92 ile 1500°C sıcaklıkta sinterlenen numunede görülürken en yüksek relatif yoğunluk %97.10 ile 1600°C sıcaklıkta sinterlenen numunede; hacimce %15 metalik W içeren numunelerde, en düşük relatif yoğunluk değeri %96.77 ile 1500°C sıcaklıkta sinterlenen numunede görülürken 1550°C ve 1600°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde teorik yoğunluğa ulaşılmıştır.

B₄C-W esaslı kompozitlerde, sinterleme sıcaklığı artışının, yoğunlaşma davranışı ile orantılı olarak sertlik değerlerini yükselttiği, hacimce W miktarı artışının ise B₄C'e göre daha az sert bir faz olan W₂B₅ miktarının artışına sebep olması nedeni ile sertlik değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir. Hacimce %5 metalik W içeren numunelerde en yüksek sertlik değeri 33.16 GPa, en düşük sertlik değeri 30.47 GPa, hacimce %10 metalik W içeren numunelerde en yüksek sertlik değeri 31.20 GPa, en düşük sertlik değeri 29.18 GPa, hacimce %15 metalik W içeren numunelerde en yüksek sertlik değeri 29.18 GPa, en düşük sertlik değeri 27.61 GPa olarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu değerleri sinterleme sıcaklığı artışı ile yükselmekte, ancak hacimce W miktarı artışı ile düşmektedir. Bu düşüşün sebebi B₄C-W arasında spark plazma sinterleme esnasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu açığa çıkan grafit nedeni ile olduğu düşünülmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değeri hacimce %5 metalik W içeren numunelerde 7.16 MPa·m^{1/2} iken en düşük kırılma tokluğu 5.36 MPa·m^{1/2}, hacimce %10 metalik W içeren numunelerde en yüksek kırılma tokluğu değeri 6.78 MPa·m^{1/2} iken en düşük kırılma tokluğu 4.57 MPa·m^{1/2} hacimce %15 metalik W içeren numunelerde en yüksek kırılma tokluğu değeri 5.15 MPa·m^{1/2} iken en düşük kırılma tokluğu 5.00 MPa·m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Ultrasonik yöntem ile elastik modül değerleri hacimce %5 metalik W içeren numunelerde ortalama 404.134 GPa, hacimce %10 metalik W içeren numunelerde ortalama 411.395 GPa, hacimce %15 metalik W içeren numunelerde ortalama 307.173 GPa olarak ölçülmüştür. Her bileşim için en yüksek yoğunluğa sahip numunelerin 3-nokta eğme testi ile eğme mukavemetleri ölçülmüştür. %5, 10, ve 15 metalik W içeren numuneler için eğme mukavemetleri sırasıyla 185.31 MPa, 167.18 MPa, ve 143.88 MPa ölçülmüştür.

X-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri ile elde edilen gözlemler birlikte ele alındığında, bünyeye katılan metalik W'in B₄C ile spark plazma sinterleme sırasında reaksiyona girerek W₂B₅ ve grafit fazlarını oluşturduğu

görülmüştür. Bu gözlemi, literatürde bulunan W-B-C üçlü denge ve W-B₄C ikili denge diyagramları ile gerçekleştirilen FactSage çalışmaları desteklenmektedir. Spark plazma sinterleme sonrası bünyede oluşan grafit fazı, %5 metalik W içeren numunelerde çok düşük miktarlarda olduğu için X-ışınları difraksiyonu ile ve taramalı elektron mikroskobu geri yansıyan elektron (BSE) görüntülerinde tespit edilememiş, *In Lens* görüntüleri çekilerek bünye içinde bulunduğu görülmüştür.

Gama transmisyon testleri sonucunda metalik W katkısının, B₄C'ün gama zayıflatma özelliklerini oldukça geliştirdiği görülmüştür. Cs¹³⁷ izotopuna karşı B₄C'ün lineer zayıflatma katsayısı 0.156 iken B₄C-%5 W bileşiminde 0.284, B₄C-%10 W bileşiminde 0.386, B₄C-%15 W bileşiminde 0.470 olarak hesaplanmıştır. Co⁶⁰ izotopuna karşı ise B₄C'ün lineer zayıflatma katsayısı 0.118, hacimce %5, 10, ve 15 metalik W içeren bileşimlerin ise sırasıyla; 0.218, 0.249, ve 0.274 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, sahip olduğu B¹⁰ izotopu sayesinde nötron zırhlama kabiliyeti çok yüksek olan B₄C'den, metalik tungsten ilavesi ile hem nötron hem gama radyasyonu zırhlayabilen bir malzeme elde edilmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE-TUNGSTEN BASED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

SUMMARY

Ceramic materials are extensively used in aeronautics/aerospace, military/defense, automotive and abrasive applications due to their unique properties, which are; high hardness, high bending strength and low density. Boron carbide (B_4C), being a technical ceramic material, is the third hardest material known to us, after diamond and cubic boron nitride (c-BN). B_4C has higher hardness values (≈ 29.1 GPa), higher elastic modulus (≈ 448 GPa) and lower density values (2.52 g/cm^3) than most of the other ceramic materials as well as having great chemical and thermal resistance properties. Thanks to these attributes, B_4C is extensively used in ballistic applications (mostly as light weight armor), abrasive applications (since its very cheaper than diamond), and radiation shielding applications due to its very high neutron absorption coefficient (≈ 600 barn). Unfortunately being a brittle material with very low fracture toughness ($\approx 2.7\text{-}3.7 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$) being its most disadvantageous property, limiting B_4C 's applications.

Manufacturing ceramic materials is very hard with conventional manufacturing techniques such as casting, since most of the ceramic materials have very high melting temperatures due their covalently bonded structures. Ceramic materials are generally produced by the sintering of their raw materials. It could be seen in previously done researchs in literature that the sintering of boron carbide powders were managed by pressureless sintering, hot-pressing (HP), and spark plasma sintering (SPS) with additives (metallic, oxide, or non-oxide materials) or without additives. In this work, spark plasma sintering, a relatively new method is used for sintering B_4C specimens. SPS method have many advantages over other sintering methods. These advantages may be expressed as; very fast sintering rate, lower sintering temperatures than the other sintering methods, prevention of grain coarsening, and positive affects to the properties of the material according to these.

In this study, SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. spark plasma sintering system with 20.000 A capacity located at Istanbul Technical University Department of Metallurgical and Materials Engineering is used for production of the samples.

In experimental studies, B_4C with 5, 10, and 15 volume % metallic tungsten (W) additive in square cross-section ($50\times 50\times 5 \text{ mm}$) was produced by spark plasma sintering technique for the first time in literature. Characterizations of densification behaviour by the Archimedes method, Vickers microhardness and fracture toughness by the indentation method, elastic and shear stress by ultrasonic testing, bending strength by 3-point bending test, phase behaviour after sintering by X-ray diffraction method (XRD), microstructural properties by scanning electron microscopy (SEM), and gamma radiation shielding properties by gamma transmission technique were accomplished for said B_4C -W based composites. Before producing samples, possible

reactions that may occur during the process and phases were studied with FactSage thermochemical simulation program. Characterization studies were done at Anadolu University Department of Materials Science and Engineering Laboratories, and radiation studies were done at Istanbul Technical University Energy Institute. Commercial HS grade B_4C powder (H.Starck 0.7 μm mean grain size, %99.5 purity) and metallic tungsten powder (Alfa Aesar, 60 μm mean grain size, %99.8 purity) were used for the production of said samples. Metallic W was added to the B_4C matrix as 5, 10, and 15 volumetric %. 100°C/minute heating rate, 40 MPa uniaxial pressure, 4 minute sintering time and differing sintering temperatures starting from 1500°C were used as process parameters for the production of B_4C -W based composite samples by spark plasma sintering technique.

Composite materials are materials which have the desired properties of two or more materials without losing said properties of both or more materials. In this study, it was aimed to use metallic tungsten as an additive to B_4C in order to produce B_4C -metallic tungsten based composite materials with better fracture toughness performance than monolithic B_4C without losing high hardness value of B_4C . The other purpose of the study is improvement of radiation shielding properties of B_4C . B_4C is a material with great neutron shielding properties, and it is used extensively in nuclear applications. It was aimed to improve gamma radiation shielding properties of B_4C by the addition of metallic tungsten to B_4C with this study.

It was seen that increasing sintering temperature decreased the quantity of porosities within the matrix, thus increasing relative density values of samples. The lowest relative density was found to be 90.73% for the sample sintered at 1500°C sintering temperature, and the highest relative density found to be 95.94% for the sample sintered at 1600°C sintering temperature for 5 vol. % metallic W containing samples, whereas the lowest relative density was found to be 92.92 % for the sample sintered at 1500°C sintering temperature, and the highest relative density found to be 97.10% for the sample sintered at 1600°C sintering temperature for 10 vol. % metallic W containing samples. Last of all, the lowest relative density was found to be 96.77% for the sample sintered at 1500°C sintering temperature, and theoretical density were reached for the sample sintered at both 1550 and 1600°C sintering temperatures for 15 vol. % metallic W containing samples.

It was observed that increasing sintering temperature increased hardness values due to better relative density values of the samples, but increasing metallic W content of the composition decreases said hardness values because of the increase in the quantity of W_2B_5 phase in the spark plasma sintered composite bodies. For the samples containing 5 vol. % metallic W, the highest hardness value found to be 33.16 GPa for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest hardness value found to be 30.47 GPa for the sample sintered at 1500°C sintering temperature, for the samples containing 10 vol. % metallic W, the highest hardness value found to be 31.20 GPa for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest hardness value found to be 29.18 GPa for the sample sintered at 1500°C sintering temperature, for the samples containing 15 vol. % metallic W, the highest hardness value found to be 29.18 GPa for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest hardness value found to be 27.61 GPa for the sample sintered at 1500°C sintering temperature. Fracture toughness properties behave the same way as the hardness, increasing sintering temperature increased fracture toughness due to better relative density values of the samples, and decrease with increased metallic W content. It is believed that graphite occurrence due to the reactions between B_4C -W during spark plasma sintering

causes the decrease in fracture toughness values. The highest fracture toughness value found to be $7.16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest fracture toughness found to be $5.36 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1500°C sintering temperature with 5 vol. % metallic W. The highest fracture toughness value found to be $6.78 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest fracture toughness found to be $4.57 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1500°C sintering temperature with 10 vol. % metallic W. The highest fracture toughness value found to be $5.15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1600°C sintering temperature, and the lowest fracture toughness found to be $5.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the sample sintered at 1500°C sintering temperature with 15 vol. % metallic W. Fracture toughness values of all the B_4C -metallic tungsten based composite samples are higher than monolithic B_4C observed in the literature. It may be said that, adding metallic W to B_4C matrix increases fracture toughness values greatly whilst decreasing hardness values. It was measured by ultrasonic testing that the samples with 5 vol. % metallic W have 404.134 GPa elastic modulus and 144.965 GPa shear modulus, the samples with 10 vol. % metallic W have 411.395 GPa elastic modulus and 142.848 GPa shear modulus, and the samples with 15 vol. % metallic W have 307.173 GPa elastic modulus and 109.191 GPa shear modulus. Bending strength values of the samples with the highest relative densities for each composition were measured with 3-point bending test. Bending strength of the sample with highest relative densities were found to be 185.31 MPa for 5 vol.% metallic W containing sample spark plasma sintered at 1600°C , 167.18 MPa for 10 vol.% metallic W containing sample spark plasma sintered at 1600°C , and 143.88 MPa for 15 vol.% metallic W containing sample spark plasma sintered at 1600°C .

It was observed with X-ray diffraction and scanning electron microscopy investigations that metallic W reacts with B_4C in spark plasma sintering process to produce W_2B_5 and graphite. This observation was supported by W-B-C ternary phase diagrams, W- B_4C binary phase diagrams found in the literature and FactSage outputs. Since the graphite phase produced during spark plasma sintering process is very low quantitatively in the samples containing 5 vol.% metallic W, it could not be observed by X-ray diffraction and back scattering electron (BSE) images with scanning electron microscopy, *In Lense* imaging was employed.

It was observed with gamma transmission tests that adding metallic tungsten to B_4C greatly increases gamma attenuation behaviour of B_4C . Linear attenuation coefficient of B_4C -5 W composition was calculated as 0.284, B_4C -10 W composition was calculated as 0.386, and B_4C -15 W composition was calculated as 0.470, whereas monolithic B_4C has 0.156 against Cs^{137} isotope. Linear attenuation coefficient of B_4C -5 W composition was calculated as 0.218, B_4C -10 W composition was calculated as 0.249, and B_4C -15 W composition was calculated as 0.274, whereas monolithic B_4C has 0.118 against Cs^{137} isotope. It was concluded that adding metallic tungsten to B_4C , which is a material with great neutron shielding behavior thanks to the B^{10} isotope, produces a material which has both neutron and gamma radiation shielding capacity, according to these results.

1. GİRİŞ

İleri teknolojik bir seramik malzeme olan bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden (c-BN) sonra bilinen en sert üçüncü malzemedir. Diğer pek çok seramik malzemeden daha yüksek sertlik (≈ 29.1 GPa) ve düşük yoğunluk (2.52 g/cm^3), yüksek elastik modül (≈ 448 GPa) değerlerine sahip olması, ve yüksek kimyasal ve ısıl dayanım özellikleri sayesinde; başta hafif zırhlar olmak üzere balistik uygulamalar, aşındırıcı uygulamalar, ve sahip olduğu çok yüksek nötron absorblama kesit alanı (≈ 600 barn) sayesinde radyasyon zırhlama/absorplama uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı ($\approx 2450^\circ\text{C}$), düşük difüzyon katsayısı, yüksek buhar basıncı, kovalent bağ yapısı, düşük plastisitesi, tane sınırı kaymasına gösterdiği yüksek direnç ve katı halde sahip olduğu düşük yüzey gerilmesi özellikleri nedeniyle sinterlenmesi oldukça zordur. Oldukça gevrek yapısı ile düşük kırılma tokluğu ($\approx 2,7-3,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ise kullanımdaki en büyük dezavantajıdır [1-3].

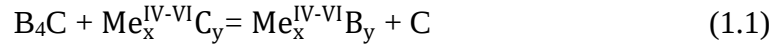
Bu çalışmanın amacı, B_4C 'e metalik tungsten (W) ilavesi ile B_4C 'ün kırılma tokluğunu ve gama radyasyonu zırhlama özelliğini iyileştirmek ve oluşturulacak olan kompozit malzemenin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretimini optimize ederek, üretilen bu kompozitlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Bunun için hacimce farklı oranlarda metalik W ilavesi ile değişen sinterleme sıcaklıkları kullanılarak spark plazma sinterleme yöntemi ile monolitik B_4C 'ün sahip olduğu yüksek sertlik değerlerinden fazla ödün vermeden, teorik yoğunluğa yakın ve kırılma tokluğu ile gama radyasyonu zırhlaması iyileştirilmiş numunelerin üretilerek deneysel çalışmaların yürütülmesi ve takiben karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Daha önce B_4C ile gerçekleştirilen çalışmalar için literatür incelendiğinde, B_4C 'ün monolitik olarak basınçsız sinterleme [1, 4-9], sıcak pres (HP) [9, 10] ve spark plazma sinterleme [11-17] yöntemleri ile üretildiği görülmüştür.

Literatürde ayrıca metalik (Ti, Al, Si) ve metalik olmayan (ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , TiB_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , HfB_2 , CNT, TiO_2 , SiC) katkı malzemeleri ile üretiminin pek çok kez

basınçsız sinterleme [9, 18-21], sıcak pres [9, 22-29] ve spark plazma sinterleme [30-41] yöntemleri ile gerçekleştirildiği görülmüştür. Ancak, B₄C-metalik W bileşiminin spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi hakkında daha önce yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bor ve tungsten bazlı malzemelerden yola çıkılarak gerçekleştirilmiş olan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır; Zakhariev ve Radev'in gerçekleştirdiği çalışmada, ağırlıkça %10, 20 ve 50 WC içeren B₄C, 2200-2250°C arasında, yüksek saflıkta He atmosferi altında basınçsız sinterlenmiştir. Elde edilen yapının B₄C-W₂B₅-C olduğu görülmüştür [42]. Başka bir çalışmalarında ise bazı geçiş metal karbürler (Me^{IV-VI}C_y, burada Me; Ti, V, Cr, veya W) ile B₄C basınçsız sinterlenmiş, çeşitli geçiş metal borürlerin ve karbonun açığa çıktığı görülmüştür (Eşitlik 1.1) [43].



Hofmann ve Petzow, B₄C-B-Si bileşimine çeşitli oranlarda WC-TiC toz karışımını atritör yardımı ile eklemiş ve sıcak preste sinterleme davranışlarını ve reaksiyon ürünlerinin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Borürlerin, karbürlerden daha kararlı olduğu görüşüne dayanarak hazırlanan başlangıç tozlarının sinterleme sonrası B₄C, TiB₂ ve W₂B₅ yapılarını oluşturduğu görülmüştür. W₂B₅ fazının 1100°C sıcaklıkta oluşmaya başladığı, 1600-1800°C aralığında en yüksek miktarda W₂B₅ oluştuğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise fazın azaldığı belirtilmiştir [44].

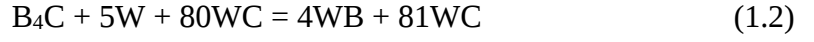
Wen ve arkadaşları B₄C'ün kırılma tokluğunu geliştirmek için B₄C'ü, az miktarda Co bağlayıcı içeren WC ile nispeten düşük sıcaklıklarda sıcak pres ile sinterlemişlerdir. Diğer çalışmalara benzer şekilde açığa W₂B₅ ve serbest karbon çıktığı görülmüş, ancak sinteleme esnasında oluşan reaksiyon tam olarak gerçekleşmediğinden, yapıda WC fazının da bulunduğu görülmüştür. TEM analizi sonucu W₂B₅ ve C'un yapıda laminer halde bulunduğu görülmüştür [45].

Sugiyama ve Taimatsu'nun gerçekleştirdiği çalışmada, molce 1:5:80 oranlarında B₄C, W ve WC tozlarından başlanarak, 1500-1900°C sinterleme sıcaklıklarında sıcak pres yöntemi kullanılarak WC-WB-W₂B kompoziti elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1650°C'nin üzerine çıktığında tane boyutunda çok büyük bir artış olduğu, buna bağlı olarak sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin ciddi oranlarda düştüğü gözlenmiştir [46].

Ünal ve Öveçoğlu'nun gerçekleştirdiği çalışmada, ağırlıkça %97 W, %2 B₄C ve %1 C tozları atritör ile mekanik alaşımlama işlemi sonrası 1680°C sinterleme sıcaklığında, hidrojen ve argon atmosferlerinde katı hal sinterlemesi ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası XRD sonuçları değerlendirildiğinde metalik W matrisinde W₂B fazının oluştuğu gözlenmiştir [47].

Yin ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada çeşitli oranlarda B₄C, tungsten karbür (WC) ve pirolitik karbon (C) tozlarından yola çıkarak vakum ve argon atmosferinde basınçsız sinterleme ile B₄C-W₂B₅ yapıları elde etmişlerdir [3].

Aynı çalışmada B₄C ve metalik W arasında (bunlara ek olarak WC) 1.2 numaralı eşitlikte verilen reaksiyonun gerçekleştiği varsayılmıştır.



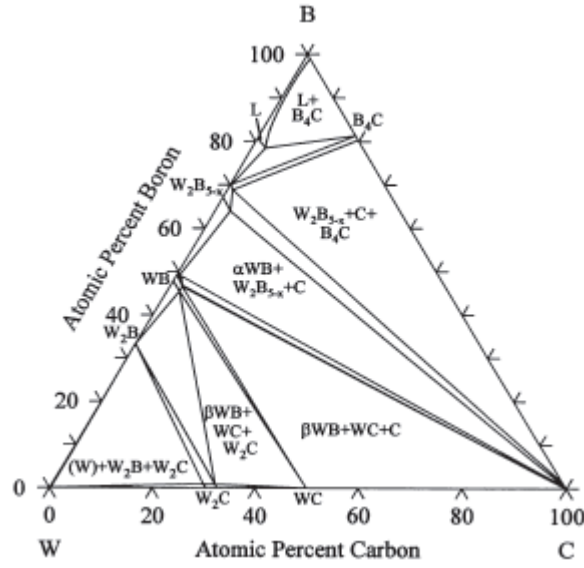
Deneyisel çalışmalar ve karakterizasyon işlemleri sonucunda, metalik W varlığı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak WB fazına ek olarak W₂B fazının da sentezlendiği görülmüştür [3].

Lv ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada B₄C, WC, ve karbon karası sıcak preste sinterlenmiş ve yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemetine sahip bileşimler elde edilmiştir. Sinterleme esnasında, eşitlik 1.3'te verilmiş olan reaksiyon sonucu W₂B₅ ve grafit oluştuğu görülmüştür [48].

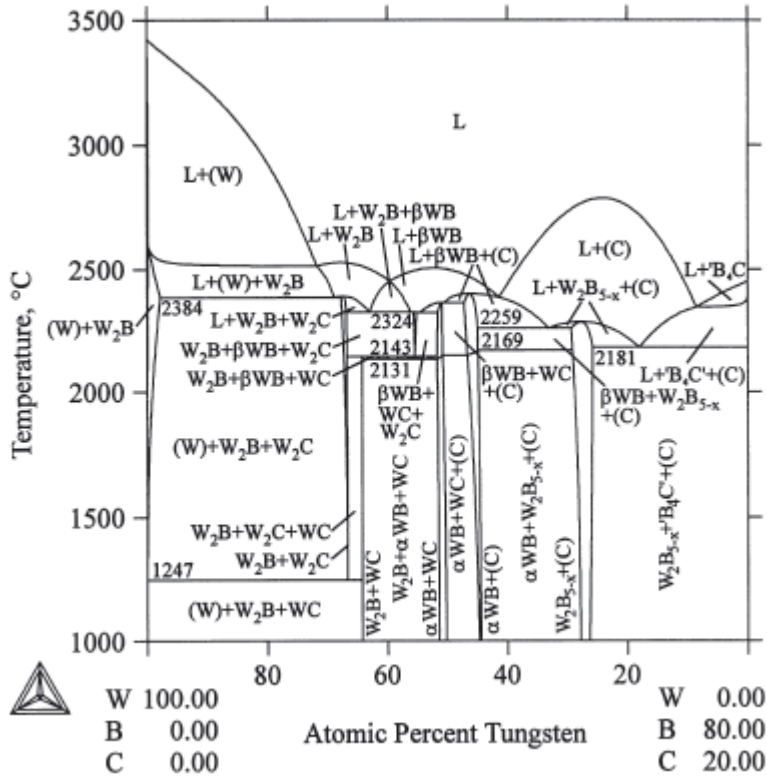


Yapıda artan W₂B₅ fazının kırılma tokluğu ve eğme mukavemetini iyileştirdiği belirtilmiştir. Ancak eş zamanlı olarak oluşmakta olan grafit miktarı arttıkça W₂B₅ fazının mikroyapıdaki dağılımını bozarak tüm mekanik özellikleri negatif şekilde etkilediği belirtilmiştir [48].

Rogl ve Bittermann, W-B-C sistemini termodinamik olarak incelemiş, sistemin ikili ve üçlü faz denge diyagramlarını oluşturmuşlardır. Bu çalışmada bulunan, W-B-C sisteminin 2150°C izotermal diyagramı Şekil 1.1'de, W-B₄C ikili denge diyagramı Şekil 1.2'de verilmiştir [49].



Şekil 1.1 : W-B-C sisteminin 2150°C izotermal diyagramı [49].



Şekil 1.2 : W-B₄C ikili denge diyagramı [49].

Literatür taraması sonucunda, B₄C'ün densifikasyonu için, basınçsız sinterleme ve sıcak pres yöntemlerinin yüksek sinterleme sıcaklıklarına (>2000°C), ve saatlerle ifade edilebilen sinterleme sürelerine ihtiyaç duyduğu, buna karşın spark plazma sinterleme yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda, ve dakikalarla ifade edilebilecek sinterleme sürelerinde densifikasyonun gerçekleştiği ve hızlı ısıtma, düşük sinterleme süresi, ve

düşük sinterleme sıcaklığı sayesinde spark plazma sinterleme ile üretilmiş numunelerin, basınçsız sinterleme veya sıcak pres ile üretilmiş olan numunelerden daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca B₄C-metalik W sisteminin daha önce spark plazma sinterleme yöntemi ile çalışılmadığı ve bu çalışma ile literatürdeki bu eksikliğin kapatılabileceği düşünülmüştür. Bu nedenlerle, bu çalışmada B₄C-tungsten esaslı kompozitlerin üretiminde, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. spark plazma sinterleme sistemi kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda B₄C, hacimce çeşitli kompozisyonlarda metalik W katkısı ile, kare kesit alanında (50x50x5 mm) spark plazma sinterleme yöntemi ile ilk defa üretilmiştir. Üretim için, ticari HS kalite B₄C tozu (H.Starck 0.7 µm ortalama tane boyutu, %99.5 saflık) ve metalik W tozu (Alfa Aesar, 0.60 µm ortalama tane boyutu, %99.8 saflık) kullanılmıştır. Metalik W hacimce %5, 10, ve 15 oranlarında kullanılmıştır. B₄C-W numunelerin üretimi için 100°C/dak ısıtma hızı, 40 MPa basınç, 4 dak sinterleme süresi sabit tutulmuş, ve 1500°C'den başlayan farklı sinterleme sıcaklıkları kullanılmıştır. Numuneler üretilmeden önce, FactSage programı kullanılarak termodinamik açıdan gerçekleşmesi olası reaksiyonlar ve oluşabilecek fazlar incelenmiştir [50].

Üretilen B₄C-W esaslı kompozit numuneleri karakterize edilerek katkı olarak kullanılan metalik W oranının ve sinterleme parametrelerinin; ürünün yoğunlaşma, mekanik, mikroyapısal, ve gama radyasyonu zayıflatma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Numunelerin; Archimed yöntemi ile yoğunlaşma davranışları, indentasyon yöntemi ile Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri, ultasonik yöntem ile elastik ve kayma modülleri, 3-nokta eğme testi ile eğme mukavemeti değerleri, X-ışınları difraksiyonu yöntemi (XRD) ile sinterleme sonrası faz dönüşümü davranışları, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile mikroyapıları, ve gama transmisyon tekniği ile gama radyasyonu zayıflatma özellikleri değerlendirilmiştir.

2. BOR KARBÜR

İleri teknolojik bir seramik malzeme olan bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden (c-BN) sonra bilinen en sert üçüncü malzemedir. Diğer pek çok seramik malzemeden daha yüksek sertlik (≈ 29.1 GPa), düşük yoğunluk (2.52 g/cm^3), yüksek elastik modül (≈ 448 GPa) değerlerine sahip olması, ve yüksek kimyasal ve ısıl dayanım özellikleri sayesinde; başta hafif zırhlar olmak üzere balistik uygulamalar, aşındırıcı uygulamalar, ve sahip olduğu çok yüksek nötron absorblama kesit alanı (≈ 600 barn) sayesinde radyasyon zırhlama/absorplama uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak sahip olduğu güçlü yüksek ergime sıcaklığı ($\approx 2450^\circ\text{C}$), düşük difüzyon katsayısı, yüksek buhar basıncı, kovalent bağ yapısı, düşük plastisitesi, tane sınırı kaymasına gösterdiği yüksek direnç ve katı halde sahip olduğu düşük yüzey gerilmesi özellikleri nedeniyle sinterlenmesi oldukça zordur. Oldukça gevrek yapısı ile düşük kırılma tokluğu ($\approx 2.7\text{-}3.7 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ise kullanımdaki en büyük dezavantajıdır [1-3].

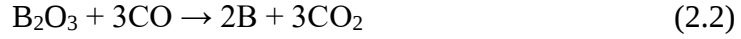
Bu bölümde, B_4C 'ün; üretim yöntemleri, kristal yapısı, kimyasal ve fiziksel özellikleri, ve kullanım alanları anlatılmıştır.

2.1 Bor Karbür Üretimi

B_4C , 19. yy.'da, çeşitli metal borürlerin reaksiyonu sonucu üretilmiştir. İlk denemelerde %75 civarı safiyete ile üretim gerçekleştirilmiştir. 1933 yılında, Ridgeway, karbotermik redüksiyon ile %90 saflıkta kristalin B_4C üretmiştir. Bu bölümde B_4C 'ün çeşitli üretim yöntemleri özetlenmiştir [2].

2.1.1 Borik asidin karbotermik redüksiyonu

Borik asidin karbotermik redüksiyonu, ticari B_4C üretim yöntemidir. Bu yöntemde B_4C , Eşitlik 2.1, 2.2, ve 2.3'te verilen reaksiyonların bütünü olan Eşitlik 2.4 ile üretilmektedir.



Borik asidin karbotermik redüksiyonu elektrik ark fırınlarında ve Acheson tipi ısıtıcı olarak grafit kullanılan fırınlarda gerçekleştirilmektedir.

B_2O_3 'ün redüksiyonu için 1400°C ve üstü sıcaklıklar termodinamik açıdan yeterlidir, ancak toplam reaksiyonun kinetiğini hızlandırmak için fırınlarda $1900\text{-}2500^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklara çıkılmaktadır. Proses oldukça endotermiktir, ve gerçekleşmesi için 16800 kJ/mol enerjiye ihtiyaç duymaktadır [2, 9].

2.1.2 B_2O_3 'ün magnezyotermik redüksiyonu

B_4C 'ün, bor anhidritten magnezyotermik redüksiyon ile üretimi, Eşitlik 2.5 ve 2.6 basamaklarından oluşan, Eşitlik 2.7'de gösterilen reaksiyonla gerçekleştirilmektedir.



Karbotermik redüksiyona alternative olan bu yöntem, ekzotermiktir ve sinterleme uygun küçük partikül boyutuna sahip B_4C tozları eldesini sağlar. Ancak günümüzde yükselen Mg maliyeti, bu prosesi ticari B_4C üretimi için gereksiz kılmaya başlamıştır [2, 9].

2.1.3 Elementlerden sentez

Elementer B'un yüksek maliyeti nedeniyle, B_4C 'ün elementlerden sentezi ekonomik olmayan bir üretim yöntemidir, ve bu yöntem ile ticari B_4C üretilmemektedir. Elementlerden sentez, özellikle nükleer uygulamalarda kullanmak üzere B^{10} izotopunca zenginleştirilmiş veya yüksek saflıkta B_4C üretimi için kullanılmaktadır [51].

Bu yöntemde, B ve C tozları karıştırılarak, inert atmosferde ve yüksek sıcaklıklarda (1500°C ve üstü) tepkimeye sokulurlar. Sentez için spark plazma sinterleme yöntemi de kullanılmaktadır [2, 52].

2.1.4 Gaz fazı reaksiyonları

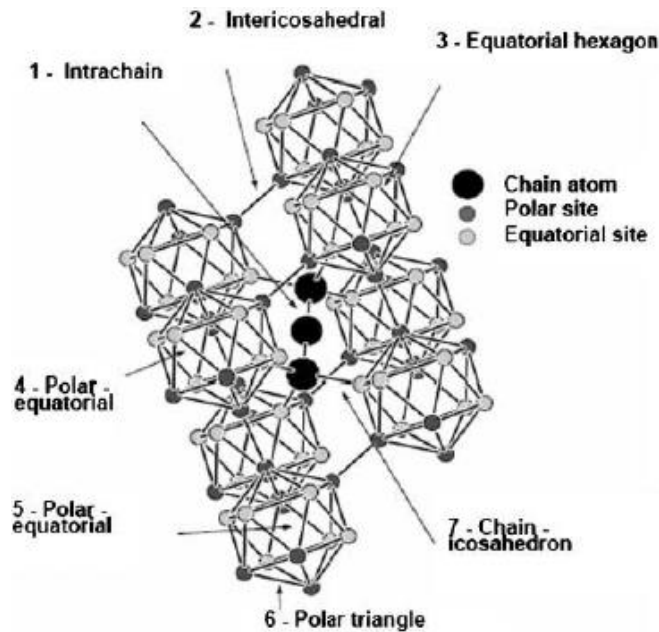
B₄C kaplamalar, mikronaltı B₄C tozları [53] ve whiskerları [54], kimyasal buhar biriktirme (chemical vapour deposition – CVD) yöntemleri ile üretilmektedir. B kaynağı olarak halitler (BCl₃, BBr₃, BI₃), boran (B₆H₆) ve oksit (B₂O₃), C kaynağı olarak hidrokarbon gazları (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂) ve karbon tetra klorür (CCl₄) kullanılmaktadır. CVD reaksiyonları sıcaklık, basınç ve atmosfer kontrollü kapalı özel ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Genellikle 450-1450°C arası reaksiyon sıcaklığı ve hidrojen atmosferi kullanılmaktadır [2, 55].

2.1.5 Polimer başlangıç malzemelerinden sentez

B₄C üretiminde, yüksek sıcaklık sentezlerine alternatif olarak, düşük sıcaklıklarda polimer başlangıç malzemeleri (precursor) hareketle sentez gerçekleştirilmektedir. B yüklü organik bileşikler hazırlanıp 1000-1500°C aralığındaki sıcaklıklarda pirolize edilerek B₄C üretilmektedir [2, 56, 57].

2.2 Bor Karbür'ün Kristal Yapısı

Literatürde B₄C'ün en çok kabul gören kristal yapısı, köşelerde 12 atomluk ikozahedraların bulunduğu rombohedral birim hücredir. Her bir ikozahedrada, 11 B ve 1 C atomu bulunmaktadır. B₄C'ün birim hücresi şematik olarak Şekil 2.1'de verilmiştir [2].



Şekil 2.1 : B₄C'ün rombohedral birim hücresi [2].

2.3 Bor Karbür'ün Kimyasal Özellikleri

B₄C, oldukça düşük standart oluşum entalpisi (-38.9/-71.5 kJ/mol) ile kimyasal olarak en dengeli bileşimlerden biridir. Soğuk kimyasal ajanlar ile etkileşime geçmez, ancak HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ gibi asitler ile yüksek sıcaklıklarda oksitlenmektedir. Oksijen atmosferinde 600°C ve üstü sıcaklıklarda oksitlenerek yüzeyde ince bir B₂O₃ tabakası oluşturmakta, bu tabaka soğuma esnasında çatlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda metal oksitler ile etkileşime geçerek, karbon monoksit ve metal borürlerin oluşmasını sağlar ve Al, Si gibi metaller ile çeşitli bileşikler oluşturmaktadır [1].

2.4 Bor Karbür'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

B₄C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [1].

Çizelge 2.1 : B₄C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri [1].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	2.52
Ergime Sıcaklığı (°C)	2450
Vickers Mikrosertlik (GPa)	29.1
Aşınma Direnci	0.4-0.422
Kırılma Tokluğu (Mpa·m ^{1/2})	2.9-3.7
Elastisite Modülü (GPa)	360-460
Kayma Modülü (GPa)	158-188
Poisson Oranı	0.17

B₄C, ortalama 2.91 GPa değeri ile, elmas ve c-BN'den sonra en sert üçüncü malzemedir. 2.52 g/cm³ ile oldukça düşük bir yoğunluk değerine sahiptir. sahip olduğu yüksek sertlik değeri sayesinde B₄C'ün aşınma direnci de oldukça yüksektir, 0.4-0.422 aralığındaki aşınma direnci değeri ile elmas (0.613) ve SiC (0.314) arasında bir konuma sahiptir. B₄C'ün bu üstün özellikleri arasında tek dezavantajı oldukça düşük kırılma tokluğudur (2.9-3.7 Mpa m^{1/2}). Kırılma tokluğunun düşük olması, kullanım alanını oldukça sınırlamaktadır [1].

2.5 Bor Karbür'ün Kullanım Alanları

B₄C, yüksek sertliği, aşınma direnci, ve elmastan daha ucuz olması sayesinde, sert malzemelerin (semente karbürler, teknik seramikler, vs.) laplanmasında, zımparalanmasında, ve parlatılmasında, kumlama ve su jeti nozüllerinde, bu

özelliklerine ek olarak sahip olduğu düşük yoğunluk sayesinde hafif zırhlar başta olmak üzere balistik uygulamalarda kullanılmaktadır [1, 7, 58].

B₄C tozları, çeşitli florür veya halitler ile aktifleştirilerek, çelik yüzeylerinin borürlendirilmesinde kullanılmaktadır (10-200 µm kalınlığında sert Fe₂B tabakaları) [1].

Yüksek ergime sıcaklığı sayesinde, B₄C, termokapıl, ve refrakter ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [1, 2].

B₄C'ün en yaygın kullanım alanlarından biri de, yüksek nötron absorpsiyon kesit alanı sayesinde nükleer reaktörlerde bulunan kontrol çubuklarında ve harcanmış nükleer yakıtlarda radyasyondan korunma amaçlı uygulamalarıdır [1, 2, 24, 27].

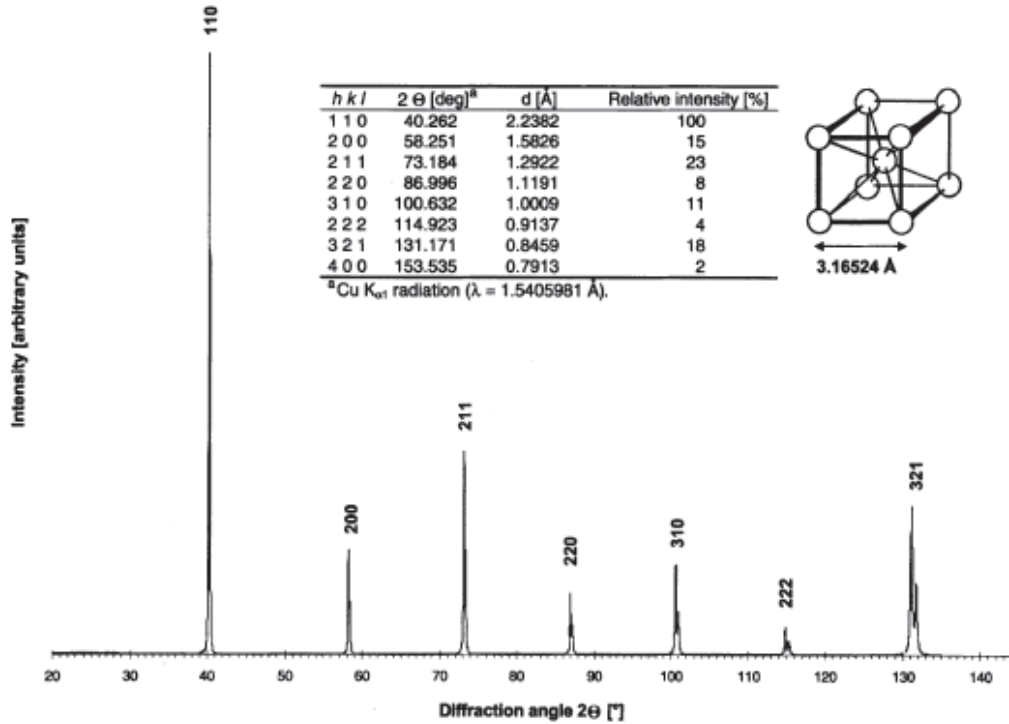
3. TUNGSTEN

İsveç dilinde, “ağır taş” anlamına gelen tungsten (Almanca wolfram, sembolü W), krom (Cr), molibden (Mo), ve seaborgiyum (Sg) ile periyodik tablonun VI. grubunda bulunan bir geçiş metalidir. İlk defa de Elhujar kardeşler tarafından 1783 yılında saf olarak elde edilmiştir. Ergime sıcaklığı (3410°C) en yüksek, ve buhar basıncı en düşük olan metal olması, mükemmel korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu iyi mekanik özellikler ile öne çıkmaktadır [59, 60].

Bu bölümde, tungstenin; kristal yapısı, kimyasal ve fiziksel özellikleri, ve kullanım alanları anlatılmıştır.

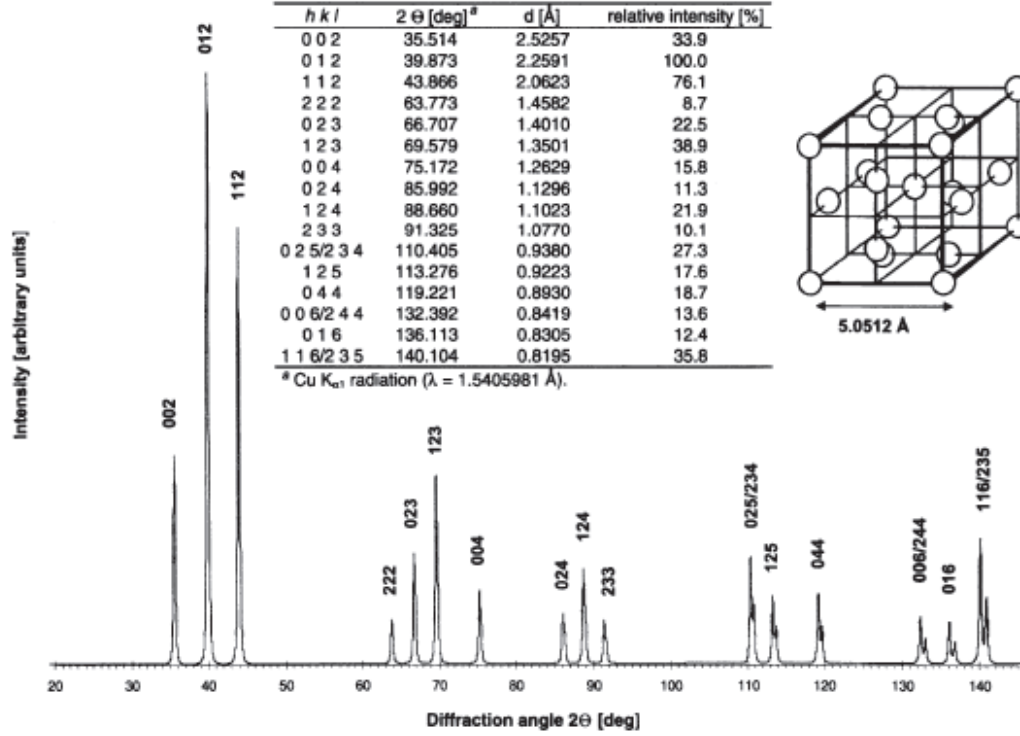
3.1 Tungstenin Kristal Yapısı

Amorf tungsten haricinde, α -, β -, ve γ -tungsten olmak üzere 3 farklı tungsten yapısı bulunmaktadır. Tungstenin tek kararlı yapısı α -tungstendir, bu yapının kristal yapı modeli, x-ışını difraksiyon paterni ile birlikte Şekil 3.1’de verilmiştir [61].



Şekil 3.1 : α -tungsten Kristal yapısı ve x-ışını difraksiyon paterni [61].

β -tungsten yapısı, yarı kararlı bir fazdır. 600°C üstünde α -tungsten yapısına dönüşmektedir. Bu yapı, Şekil 3.2’de gösterilen, kübik Cr_3Si kristal yapısına sahiptir [61].



Şekil 3.2 : β -tungsten Kristal yapısı ve x-ışını difraksiyon paterni [61].

γ -tungsten, amorf faz içinde bulunan, kararsız bir fazdır. Yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir ve 700°C üstü sıcaklıklarda α -tungsten’e dönüşmektedir [61].

3.2 Tungstenin Kimyasal Özellikleri

Tungsten, pek çok ergimiş metal, cam, seramik ve bileşiklere karşı yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklıdır ve düşük sıcaklıklarda mineral asitlerden etkilenmez. Ancak bunlar dışında kalan pek çok kimyasal bileşik ve elementlerden etkilenmektedir. Oda sıcaklığında flor (F) ile, 100°C’ye kadar hidroflorik-nitrik asit (HF-HNO_3) karışımı veya oksidan içeren alkali çözeltileri ile, 250°C’de klor (Cl), fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH), sodyum nitrat veya nitrit (NaNO_3 , NaNO_2), 500°C’de oksijen (O_2), ve hidroklorik asit (HCl), 800°C’de amonyak, 900°C’de karbon monoksit (CO), brom (Br), iyot (I), ve karbon disülfür (CS_2) ile reaksiyona girmektedir [61].

Karbon ve karbon bazlı bileşikler, 1000°C ve üzeri sıcaklıklarda tungsten ile etkileşime geçmektedir, bu sayede tungsten karbür (WC) üretimi gerçekleştirilmektedir [61].

Tungsten oksidasyonu 400°C’de başlamaktadır. Tungsten, su ile okside olmamaktadır, ancak yüksek sıcaklıklarda (600°C üstü) su buharı ile oksidasyon gerçekleşmektedir [61].

3.3 Tungstenin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Tungstenin fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Tungstenin fiziksel ve mekanik özellikleri [60, 61].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	19.35
Ergime Sıcaklığı (°C)	3410
Vickers Mikrosertlik (GPa)	3.531 - 4.904
Elastisite Modülü (GPa)	411
Kayma Modülü (GPa)	160
Poisson Oranı	0.40

Tungsten, yaklaşık 19.35 g/cm³ değeri ile en yüksek yoğunluğa, ve 3410°C ile en yüksek ergime sıcaklığına sahip metaldir. Sahip olduğu yüksek yoğunluk değeri, tungsteni, gama radyasyonunun zayıflatılması için mükemmel bir malzeme kılmaktadır. Yüksek ergime sıcaklığı, tungstenin refrakter olarak kullanımını sağlamakta, ancak şekillendirilme yöntemlerini kısıtlandırmaktadır. Polikristalin Tungstenin sertliği, üretim/şekillendirme yöntemine göre değişmektedir ve Eşitlik 3.1’de verilen Hall-Petch denkleminde göre belirlenmektedir [60, 61].

$$H = H_0 + K_H l^{-1/2} \quad (3.1)$$

Burada; $H_0 = 350 \text{ kg.mrn}^{-2}$, $K_H = 10 \text{ kg.mrn}^{-3/2}$, ve l ortalama tane boyutunu göstermektedir.

3.4 Tungstenin Kullanım Alanları

20. yy. başlarında tungsten sadece ampül filamanları ve çelik alaşımlarında kullanılmaktaydı, ancak günümüzde tungsten, ışıktandırma, elektronik, yüksek

sıcaklık uygulamaları, havacılık/uzay, nükleer uygulamalar, savunma sanayi, spor sanayi, gibi pekçok uygulamaya sahiptir [61].

Tungsten, tel ve bobin olarak ışıklandırma sektöründe; sahip olduğu düşük buhar basıncı ve yüksek sıcaklık dayanımı sayesinde elektron kaynağı olarak elektronik sektöründe; ısıtıcı eleman, termokapıl, kaynak elektrodu olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında; jet parçaları, nozül, ve uzay nükleer reaktörleri başta olmak üzere havacılık/uzay sanayinde; yüksek yoğunluğu sayesinde radyasyon zırhlanmasında, başta mühimmat ve zırh olmak üzere savunma sanayinde ve çeşitli spor ekipmanlarında kullanılmaktadır [61].

4. SİNERLEME

Sinterleme, termal enerji ile toz partiküllerinin, belli bir sıcaklığın üzerinde ($\approx 2/3 T_{ergime}$) ısıtılması ile bu partiküller arasında bağ oluşturma işlemi olarak tanımlanabilmektedir. Sinterleme esnasında, partiküllerin yüzey alanı küçülme, temas noktaları artmakta ve bünyede bulunan porozite hacmi azalmaktadır. Sinterleme ile partiküller arası bağ oluşumu, katı halde atom hareketleri ile (katı hal sinterleme) veya sıvı bir fazın oluşumu ile (sıvı faz sinterleme) gerçekleşebilmektedir. Sinterleme, başlıca seramik malzemelerin üretiminde ve toz metalurjisinde kullanılmaktadır [62].

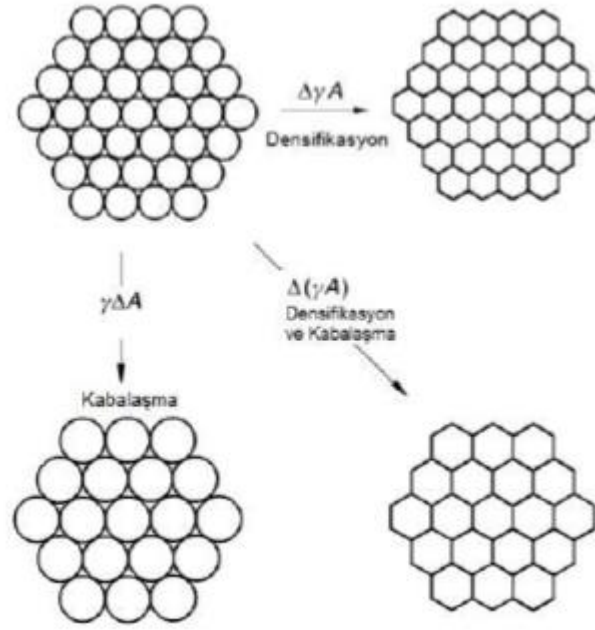
Seramik tozlar, arzu edilen mikroyapıya ve istenilen son ürün özelliklerine ulaşabilmesi için sinterlenmektedirler. Sinterleme süresince oluşan mikroyapısal değişimin anlaşılabilmesi için proses değişkenleri ayrı ayrı incelenmelidir. Kontrollü bir sinterleme işleminde partikül boyutu, sıcaklık ve uygulanan basınç gibi sinterleme değişkenlerinin sinterleme mekanizması ve sinterleme için gerekli olan itici güçlerin üzerinde yarattığı etkileri önemlidir [63].

Sinterleme, yüksek sıcaklıkta atomların yayını ve küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Toz üretimi malzemeye enerji vererek yüzey alanı veya yüzey enerjisi oluşturma işlemidir. Sinterleme ile katı-gaz ara yüzeylerin eliminasyonu sonucu bu yüzey enerjisi giderilir [64].

Arayüzey enerjisi (γ) ve toplam yüzey alanı (A) ile gösterildiğinde sistemin toplam serbest enerjisi γA ile ifade edilir. Bu durumda sistemdeki toplam enerji değişimi Eşitlik 4.1 ile açıklanabilir:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (4.1)$$

Burada arayüzey enerjisindeki azalma densifikasyon ve tane kabalaşması ile yüzey alanının değişiminden kaynaklanmaktadır. Arayüzey enerjisinin azalması Şekil 4.1’de gösterilmiştir [65].



Şekil 4.1 : Sinterleme ile arayüzey enerjisinin azalması [65].

4.1 Sinterleme Adımları

Sinterlemenin üç adımda gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu bölümde bu adımlar açıklanmıştır.

4.1.1 Birinci adım (başlangıç aşaması)

Bu adımda birbirine temas eden taneler arası madde taşınımı gerçekleşmektedir. Taneler arasında bir köprü oluşmakta ve zamanla genişlemektedir. Her tane bu şekilde birbirine temas eder ve başka tanelerle çevrelenir. Taneler arası bu köprünün çevresinin genişlemesi taneler birbirlerine temas edinceye kadar devam etmektedir [63].

Sinterlemenin adımları içinde en önemli olan birinci adımdır, çünkü tanelerin birbirleriyle kaynaşmaya başlaması bu adımda olmaktadır. Bu adımın madde taşınma kinetiği arasındaki süreçte meydana geldiği düşünülmektedir. Bu sürecin boyun yarıçaplarının partikül yarıçaplarının 0.4-0.5 katına eşit oluncaya kadar devam ettiği varsayılmaktadır. Bu durum bir partikül sisteminde, başlangıç yoğunluğun teorik yoğunluğun %50-60'ına eşit olduğu varsayılırsa %3-5 arasında bir lineer çekilmeye tekabül ederek teorik yoğunluğun %65'ine ulaşılması anlamına gelmektedir [63].

4.1.2 İkinci adım (ara aşama)

Madde, boyunlara doğru taşınmaya devam eder ve taneler arasındaki boşluklar, birbirleri ile bağlantılı, kesitleri devamlı küçülen kanallar şeklini alır. Bu adımın sonunda bu kanalların birbirleriyle bağlantıları kesilmektedir [66].

Malzeme özelliklerindeki en önemli gelişmeler sinterlemenin ara aşamasında gerçekleşmektedir. Bu aşamanın başlangıcında poroziteler sürekli, uzun ve dar geometride, tanelerin birleşme yerlerindeki kenarlarda bulunmaktadırlar. Porozitelerin küresel geometriye ulaşması, boyunların birbirleri ile etkileşim haline geçmesi ve birbirleri üzerine gelecek şekilde büyümesi bu aşamada meydana gelmektedir. Aşamanın sonlarına doğru poroziteler kararsız hale gelmekte ve birbirlerinden ayrılarak kapalı poroziteler oluşmaktadır [63].

Porozitelerin küreselleşmelerinden ve hareket etmelerinden de anlaşılabacağı üzere ara aşamada yüzey taşınımı etkindir [63].

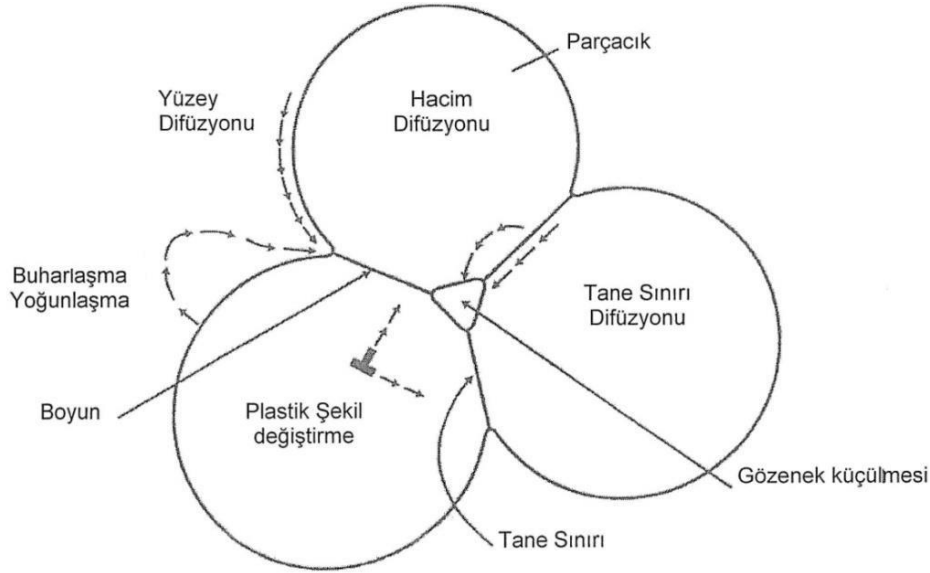
İkinci adımda yoğunluk, teorik yoğunluğun %90'ına ulaşmaktadır ve porozite yapısı düzgündür. Boşlukların ortadan kalkması, tane büyümesi, hacim ve tane sınırı difüzyonu ile yoğunlaşmanın olduğu bu adımda, tane sınırı difüzyonu oldukça etkindir. Tane sınırında bulunan poroziteler kaybolur, fakat tane sınırında olmayan porozitelerde bir farklılık görülmez . Bu adım sinterleme adımları arasında en uzun süren adımdır [63].

4.1.3 Üçüncü adım (son aşama)

Birbirinden bağımsız küçük poroziteler gittikçe küçülmekte ve mükemmel sinterleme sonucu bu poroziteler tamamen kaybolup teorik yoğunluğa erişilebilmektedir. Genellikle ise, iç yapıda kapalı poroziteler mevcut kalmaktadır. Sinterlemenin son aşamasında porozite boyutu, eğer kapalı poroziteler hareketli ise tane büyümesi sırasında tane sınırları ile birlikte hareket ederek yoğunlaşmanın sürmesini sağlarlar. Ancak yüzey alanının azalması nedeniyle, başlangıç yüzey enerjisinin çoğu azaldığından sinterlemenin son aşaması yavaşlamaktadır [63, 66].

Son aşamada, sinterleme sırasında poroziteler kapanır, birbirlerinden ve tane sınırından ayrılarak, küresel bir şekil almaya çalışmaktadır. Tane sınırında yer alan porozitelerin küresel taşınım ile küçülmesi Şekil 4.2'de gösterilmiştir [67]. Bazı durumlarda tane büyümesi gibi porozite büyümesi de oluşabilir. Porozitelerin

büyümesi, küçük porozitelerin kararsız davranışından dolayı küçülmesine ve büyük porozitelerin irileşmesine yol açar. Sinterlemenin son aşamasına doğru poroziteler küresel geometride ve kapalıdırlar. Ayrıca tane büyümesi hızlanır ve nihai sonuca ulaşarak sinterleme gerçekleşir [63, 66].



Şekil 4.2 : Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmalarının şematik gösterimi [67].

4.2 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterlemede, malzeme taşınım hareketleri çeşitli kütle transfer mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar, temel olarak altı adettir ve malzemenin kimyasal bağ yapısına, sinterleme esnasında bünyede sıvı faz varlığına, ve sinterleme sinterlemenin hangi aşamada olduğuna bağlıdır [23].

Şekil 4.2’de bu mekanizmalar birbirleriyle temas halinde olan üç partikül için şematik olarak verilmiştir [67].

Sinterleme mekanizmaları şu şekilde sıralanmaktadır;

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu
- 3) Buharlaşma-yoğunlaşma
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu

6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon

Partiküller arası boyun oluşumu ve partiküllerin bağlanması bu altı mekanizmanın tümünde görülmektedir. Ancak ilk üç mekanizmada yoğunlaşma gerçekleşmemektedir [23, 68].

Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı hal ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki grupta toplanmıştır.

4.2.1 Katı hal sinterlemesi

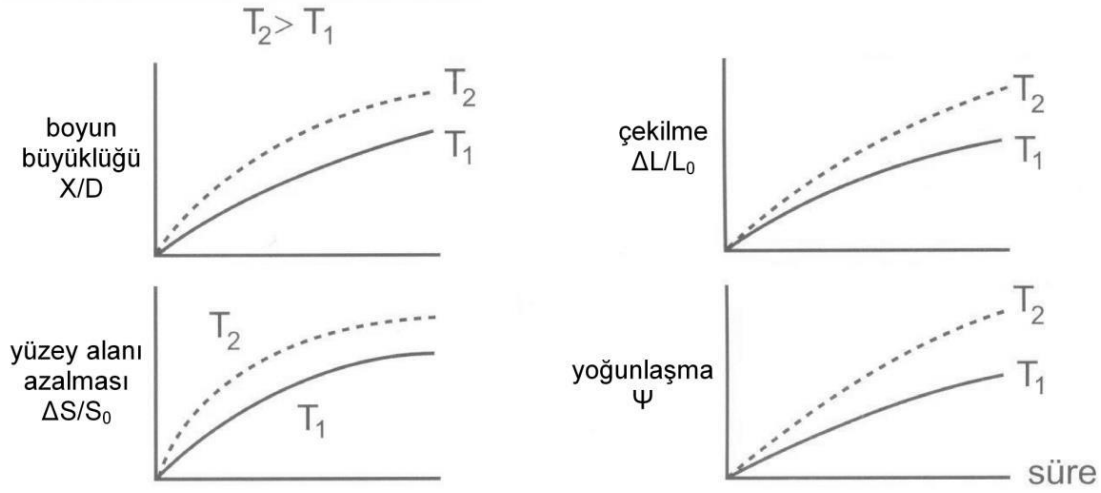
Katı hal sinterlemesinde sinterlemeye neden olan itici güç sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır. Bu;

- 1) Partikül temas noktalarının büyümesi sonucu spesifik yüzey alanının küçülmesine,
- 2) Porozite hacminin azalması ve/veya porozitelerin küreselleşmesine,
- 3) Bünye içinde, üretim süreçlerinde oluşabilecek olan atom boşlukları ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının elimine edilmesine,

neden olmaktadır.

Termodinamik açıdan katı bir malzemenin ergime sıcaklığının altında kararlı durumu tek kristal halidir. Bu durum sinterlemede pratik olarak mümkün değildir. Çünkü genellikle sinterlenmiş bir bünye kalıntı porozitelerin bulunduğu polikristalin yapıdadır [69].

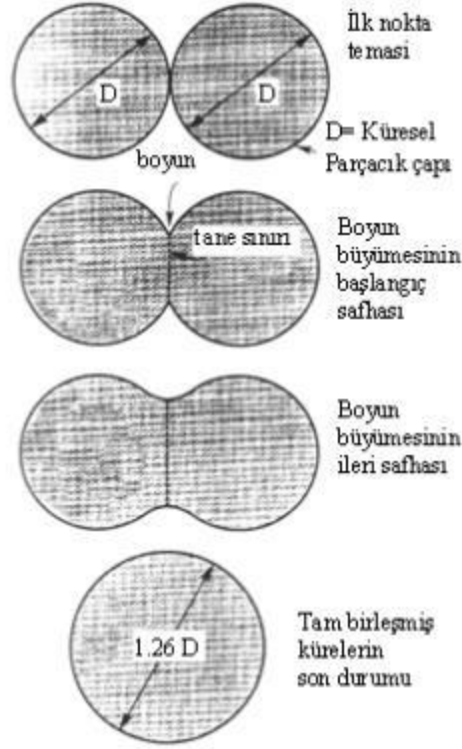
Sinterlemenin başlıca göstergesi olan boyun boyut oranından başka yüzey alanı azalması, çekilme ve yoğunlaşma gibi diğer göstergeleri de oldukça önemlidir (Şekil 4.3) [70].



Şekil 4.3: Sinterlemenin göstergesi olan boyun boyut oranı, yüzey alanı azalması, çekilme, ve yoğunlaşma üzerinde sinterleme süresinin etkisi [70].

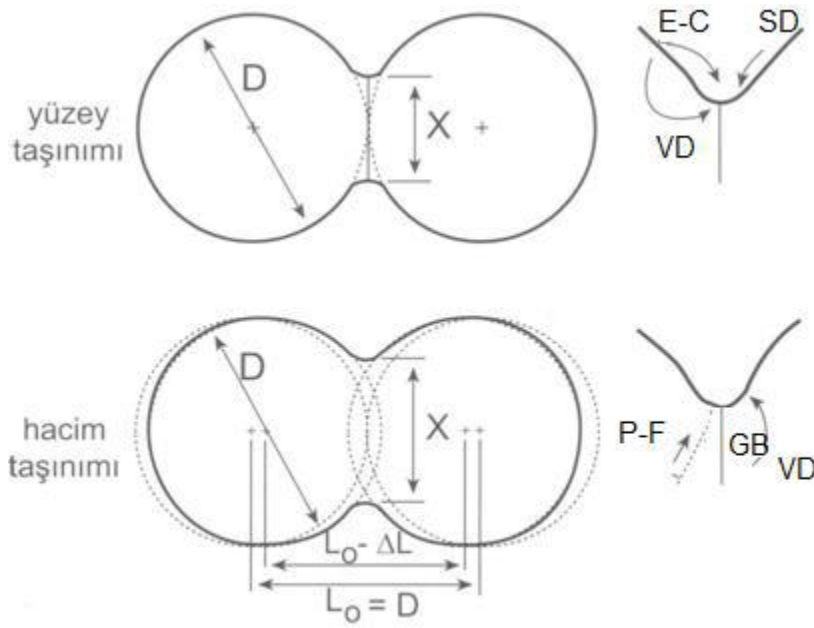
Sinterleme esnasında meydana gelen çekilme, yoğunluk artışı ve porozite azalmasına bağlıdır. Yüksek ham yoğunluklar sayesinde düşük sinterleme çekilme ve yüksek son yoğunluk değerleri elde edilmektedir. Yoğunlaşma da katı hal sinterlemesinde önemli bir parametredir. Yoğunlaşma, sinterleme ile gerçekleşen kısmi yoğunluk değişiminin, porozitesiz katı yoğunluk değişimine oranı olarak tanımlanmaktadır. Yoğunlaşma, son yoğunluk, boyun büyüklüğü, yüzey alanı ve çekilme oranı sinterleme sırasında parçacıklar arası bağlanma ve porozitelerin giderilmesi ile ilgili ölçülerdir [64, 71].

Birbirleri ile temas halinde bulunan iki partikül ele alındığında, bir toz kompaktında Şekil 4.4'te gösterildiği gibi sinterlemenin ilerlemesi ile temas eden partiküller arasındaki bağlar genişler ve birleşir. Her bir temas noktasında, katı-buhar arayüzeyi yerine bir tane sınırı oluşmaktadır. Teorik olarak, uzun süreli bir sinterleme sonucunda iki partikül tamamen birleşerek başlangıç çapının 1.26 katı büyüklüğünde tek bir küre oluşmasına neden olmaktadır [68].



Şekil 4.4 : Sinterlemede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [68].

Ne kadar kütle akışı olacağını taşınım mekanizmaları belirlemektedir. Yüzey taşınımı ve kütle taşınımı olmak üzere iki tip taşınım mekanizması etkilidir. Bu taşınımlar tıpkı Şekil 4.4'te bulunan iki partikül gibi kütle akışına neden olan gerçek atomik taşınım mekanizmalarından oluşur. Bu mekanizmalar Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Burada, yüzey taşınımı için; buharlaşma-yoğuşma (E-C), yüzey difüzyonu (SD), hacim difüzyonu (VD), Hacim taşınımı için; tane sınırı difüzyonu (GB), plastik akma (PF), hacim difüzyonu (VD) ile gösterilmektedir [68].



Şekil 4.5 : İki küresel partikülün sinterleme modeli için uygulanan sinterleme mekanizmaları [68].

Yüzey taşınımı, çekilme veya yoğunluk artışı olmayan boyun büyümesini içermektedir. Yüzey difüzyonu (SD) ve buharlaşma-yoğuşma (E-C), yüzey taşınım kontrollü sinterlemede en önemli iki mekanizmadır. Birçok malzemede, düşük sıcaklıkta gerçekleşen sinterlemede yüzey difüzyonu baskındır. Hacim taşınım kontrollü sinterleme çekilmeye neden olur. Taşınan kütle, tane sınırından veya tane içinden gelir ve boyun yanındaki porozite yüzeyinde toplanır. Hacim taşınım mekanizmaları; hacim difüzyonu (VD), tane sınırı difüzyonu (GB), ve plastik akış (PF) mekanizmalarını içermektedir. Özellikle preslenmiş tozlarda ısıtma sırasında plastik akış son derece önemlidir, ancak toz en yüksek sıcaklığa ulaştığında plastik akış önemini kaybeder. Kristalin malzemelerin yoğunlaşmasında tane sınırı difüzyonu oldukça önemlidir ve metalik tozların yoğunlaşmasında ana difüzyon mekanizmasıdır. Yüzey ve hacim taşınım işlemleri boyun büyümesine neden olurken, aralarındaki en önemli fark sinterleme esnasındaki yoğunluk veya çekilmedir. Hacim taşınım mekanizmaları genellikle yüksek sıcaklıklarda baskındır [64].

4.2.2 Sıvı faz sinterlemesi

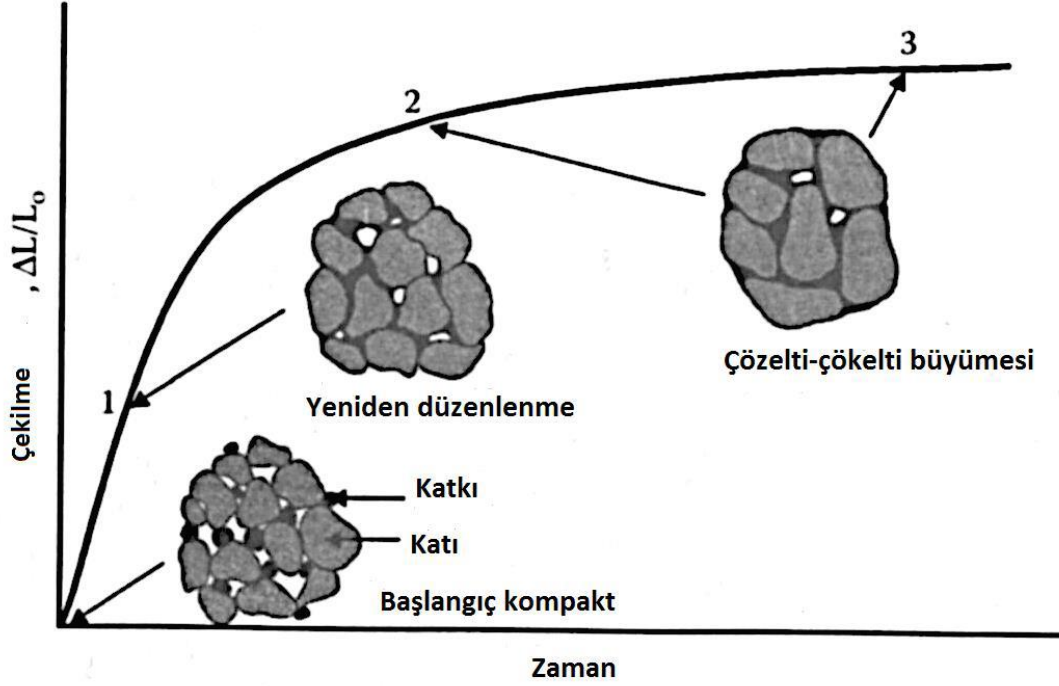
Düşük sıcaklıkta ergiyen faza sahip, iki veya daha fazla bileşenli faz sistemleri oluşturmak mümkündür. Sıvı faz sinterlemesi geniş aralıklarda ergiyen alaşımlara ve kompozitlere uygulanmaktadır. Sıvı faz sinterlemesinde, katı tanelerin sıvıda çözünmesi, sıvının katıyı ıslatmasına sebep olarak taneleri birlikte tutmaya yarayan

kapiler kuvvetin oluşmasını sağlar. Aynı zamanda, yüksek sıcaklık katıyı yumuşatırken yoğunlaşmaya yardımcı olur. Yüksek difüzyon hızları, oluşan sıvı faz ile bağlantılı olup hızlı sinterleme ve düşük sinterleme sıcaklıkları gibi avantajlara neden olur. Sonuç ürün istenen özelliklere sahip kompozit bir malzemedir [72].

Sıvı faz sinterleme prosesi, diğer üretim yöntemleri ile üretilemeyen yüksek sertlik ve ergime sıcaklığındaki malzemelerin yoğunlaşması için oldukça ideal bir yöntemdir. Bu duruma WC-Co sistemi örnek gösterilebilir. 1310°C’de oluşan ötektik, mikrometre boyutunda WC taneleri arasında bağ oluşturarak yüksek yoğunluklu kesici-delici malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır.

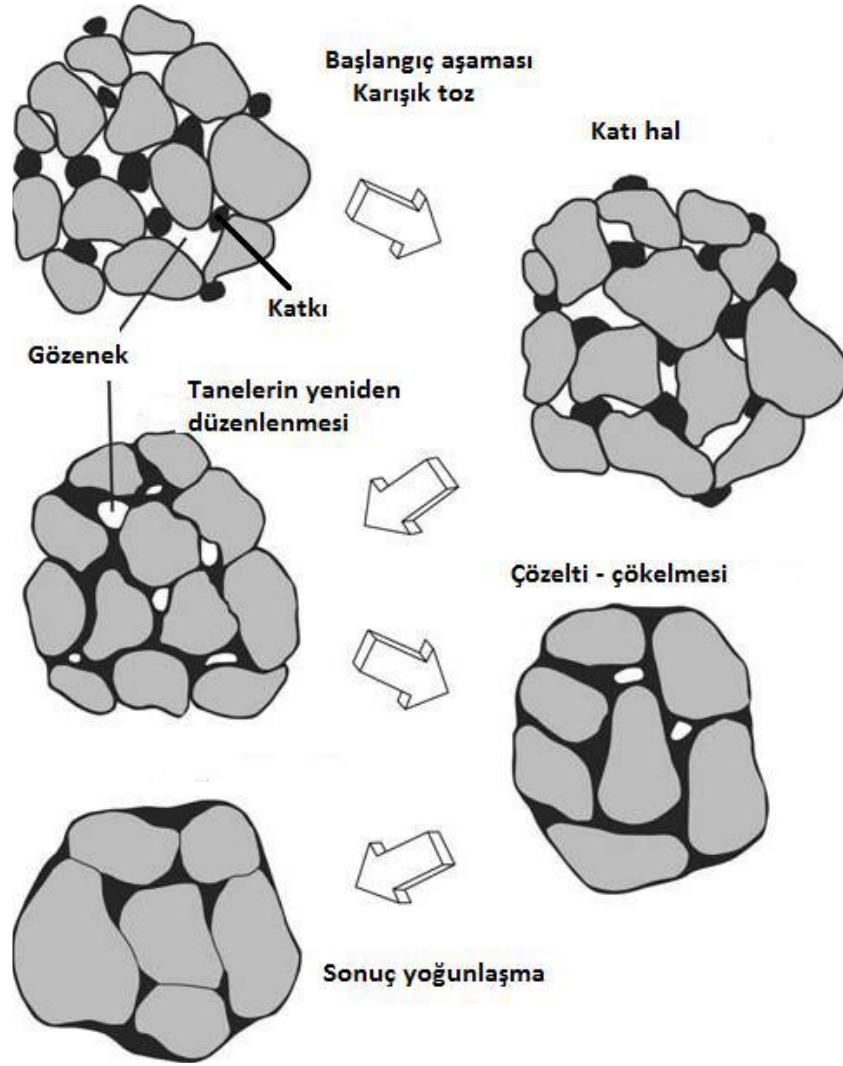
Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz kapiler etki ile parçacıklara yeterli iç basınç uyguladığından dış basınca gerek yoktur. Kapiler kuvvet büyük miktarda dış basınca eşit etki yapmaktadır.

Isıtma sırasında katı fazdaki taneler katı hal sinterlemesine maruz kalmaktadır. Katı-sıvı çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak farklı mikroyapı gelişim yolları mümkün olmaktadır. Sıvı faz için gerekli olan şart ise katıyı ıslatmasıdır. Bu durumda, yeni oluşan sıvı faz katı taneler arasına nüfuz eder ve katı hal sinterlemesi ile oluşan bağları çözerek tanelerin yeniden düzenlenmesine yol açar. Sıvı içerisindeki katının çözünürlüğünden dolayı sıvı faz, taşınma hızını artırarak yoğunlaşmayı ve tane büyümesini hızlandırır. Şekil 4.6’da sıvı faz sinterlemesinin tipik çekilme eğrisi görülmektedir. Sıvı faz miktarı ve yeri, sıvı faz sinterlemesinde önemli parametrelerdir. En etkili yerleşim sıvı fazın katı tanelerinin arasına yerleşmesidir. Sıvı faz sinterlemesi için önemli diğer parametreler; kullanılan sinterleme katkıları, partikül boyutu, ham yoğunluk, ısıtma hızı, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve soğutma hızı olarak sıralanmaktadır [73].



Şekil 4.6 : Sıvı faz sinterlemenin aşamalarını gösteren şematik çekilme eğrisi [73].

Sinterleme işleminin yüksek sıcaklık aşamasında bünyede bulunan sıvı faz hızlı yoğunluk artışı ve tane büyümesine neden olur. Başlangıçta katı partikülleri ıslatan sıvı fazın parçacıklar üzerine uyguladığı kapiler kuvvetler sonucu partiküllerin yeniden düzenlenmesi ile yoğunluk artışı olur. Yeniden düzenlenme sonucu oluşan yoğunluk artışı, oluşan sıvı faz miktarına, partikül boyutuna ve partiküllerin sıvı fazda çözünürlüğüne bağlıdır. Sıkıştırılmış kütle içindeki porozite miktarının azalması, sıvı faz akışını yavaşlatır, bu nedenle yoğunlaşma hızı giderek azalır. Belirli bir aşamadan sonra çözünürlük ve difüzyon daha etkin hale gelir ve çözünme ve tekrar çökme aşamasına geçilir. Bu aşamada, yoğunlaşma ve tane büyümesine katkıda bulunan Ostwald olgunlaşması ve tane şekli oluşumunun her ikisi de difüzyon kontrollü işlemlerdir. Sıvı faz sinterlenmesinde meydana gelen yoğunlaşma aşamaları Şekil 4.7’de verilmektedir [73].



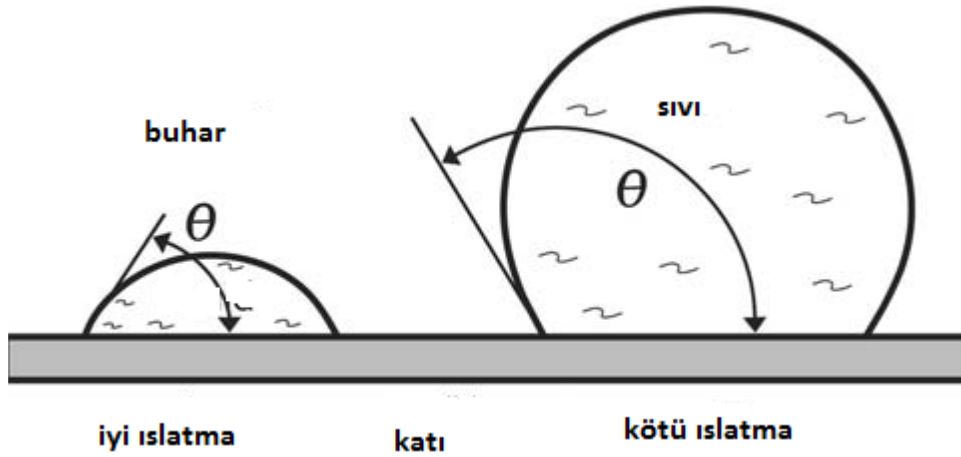
Şekil 4.7 : Sıvı faz sinterlenmesinde meydana gelen yoğunlaşma aşamaları [73].

Sıvı faz sinterlemesinde, sıvı faz oluşumu için iki ana mekanizma vardır. Bunlar;

- 1) Farklı kimyasal bileşimlerde tozlar kullanmak,
- 2) Toz karışımında bulunan bileşenlerden bir tanesinin ergimesi veya ötektik faz oluşumu

Olarak sıralanabilir [73].

Sıvı faz sinterlemesinde, sıvı faz oluştuğu zaman mikroyapı katı, sıvı, ve buhar fazlarını içermektedir. Katı üzerinde yayılan sıvı, katı-buhar arayüzeyinin sıvı-katı ve sıvı-buhar arayüzeyleri ile yerdeğiştirmesine neden olur. Şekil 4.8’de temas açısına göre iyi ve kötü ıslatmaya örnek verilmiştir. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar katıyı kolayca ıslatırken, yüksek yüzey gerilimine sahip sıvılar kötü bir ıslatma göstermektedir [73].



Şekil 4.8 : Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı [73].

4.3 Sinterleme Türleri

Sinterleme, genel olarak iki türe ayrılabilir. Bunlar;

- 1) Basıncsız sinterleme: Isıl işlem sırasında dış basınç uygulanmaz.
- 2) Basınç yardımı ile sinterleme: Isıl işlem sırasında dış basınç uygulanır (Tek yönlü veya izostatik basınç).

Basınç yardımlı sinterleme, genellikle sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, ve spark plazma şeklinde uygulanmaktadır. Uygulanan basınç ile tane büyüme hızı etkilenmeden partiküller arası temas basıncı artırılarak yoğunlaşma için itici güç oluşturulmaktadır [66].

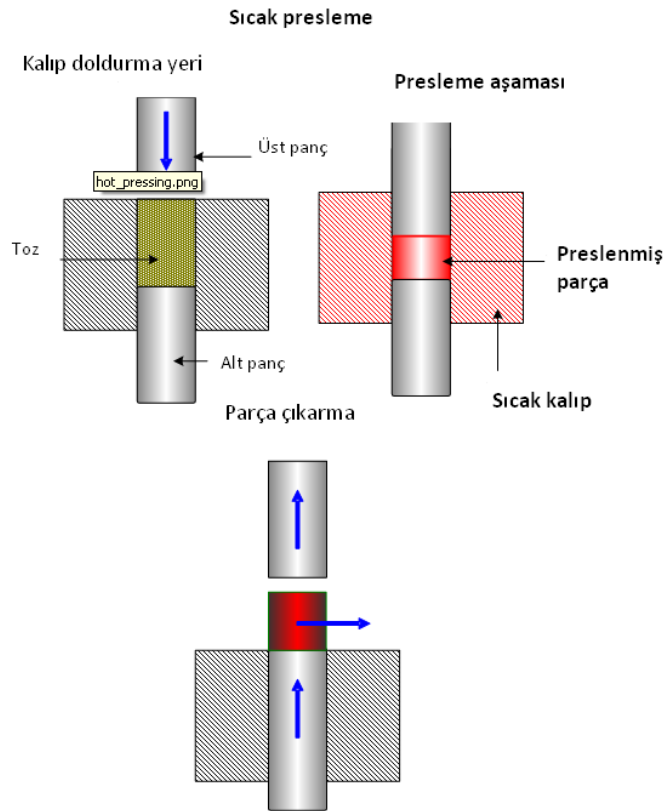
Basınç yardımı ile sinterleme için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, yük uygulama kapasitesine sahip özel ekipmanlı cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tip uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemlerdir [68].

4.3.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde, yüksek sıcaklıkta, tek eksenli bir basınç uygulanması ile sinterleme yapılan bir prosestir. Kalıplar genellikle grafitten üretilir, böylece dış kaynaklı bir indüktif ısıtma mümkün olur. Eksenel bir kuvvet uygulanmasına rağmen kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir kuvvet dağılımı gözlenmektedir.

Kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşan sıcak pres, şematik olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme veya önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanmaktadır. Sıcak presleme ile uygulanabilecek en yüksek sıcaklık ve basınç, kullanılan kalıp malzemesine bağlı olarak sırasıyla 2200°C ve 50-60 MPa olabilmektedir. Kullanılan toz yüksek kalitede ve çok küçük tane boyutuna sahip olmak zorunda değildir. Geleneksel basınçsız sinterleme yöntemine göre daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaşma gerçekleşir. Sıcak pres işleminin vakum altında gerçekleştirilmesinin avantajları porozitenin ortadan kalkması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Malzemenin cinsine ve malzemedan istenilen özelliklere göre çeşitli inert atmosferlerde de (oksijen içermeyen, azot, argon, vb.) sıcak pres işlemi yapılabilmektedir [74].

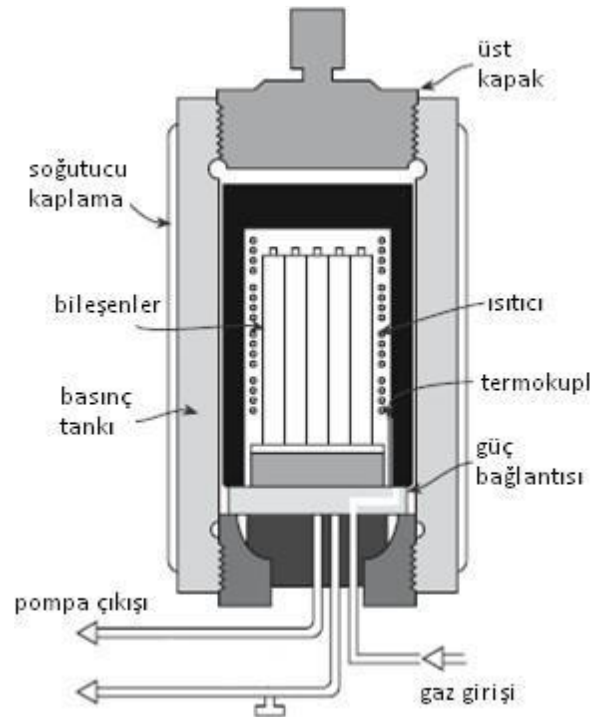
Bu prosesin dezavantajları yüksek maliyeti, yavaş bir proses olması, ve kısıtlı şekillerde üretim yapılabilmesidir [74, 75].



Şekil 4.9 : Sıcak pres sisteminin şematik görünümü [74].

4.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik presleme, her yönden basıncın uygulandığı ve esnek kalıpların kullanıldığı bir tekniktir. Bu yöntemde tozların içinde bulunduğu kaba üç eksenli eş eksenel olarak gaz basıncı uygulanırken, içten ısıtmalı bir hazne ile ısıtılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Basınç argon veya helyum gazı ile sağlanmaktadır. Kalıp olarak metalik veya cam malzemeler kullanılır. Sıcak izostatik presleme koşulunda cam, viskoz akma göstererek toz ile birlikte homojen olarak deforme olur. Sıcak izostatik presin şematik gösterimi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 : Sıcak izostatik pres şematik görünümü [76].

Sıcak izostatik presleme ile ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 gibi ileri seramik malzemeler; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 - ZrO_2 gibi kesici takım uçları; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemeleri, alaşım çelikleri, kompozitler ve elektronik seramikler üretilmektedir [77, 78].

Sıcak izostatik presin en önemli avantajı tane büyümesi olmadan yoğun malzemeler üretilmesidir. Dezavantajı ise maliyetinin yüksek oluşudur [78].

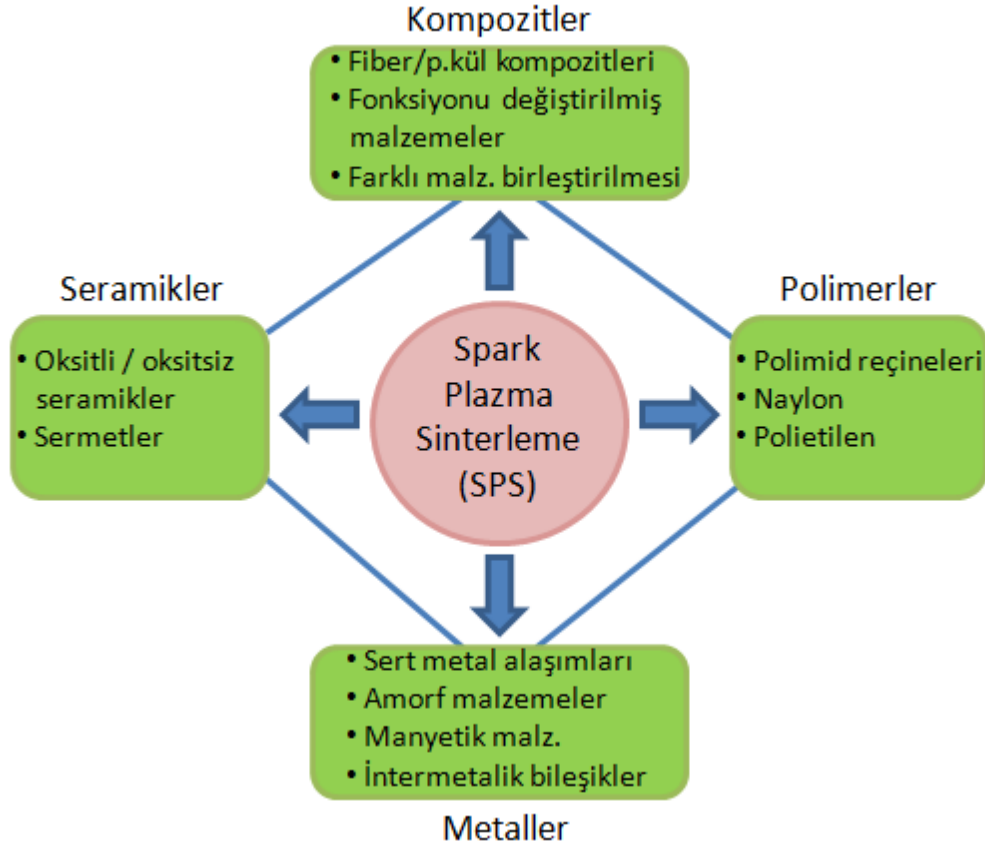
4.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

Yeni gelişmekte olan bir sentezleme ve proses tekniği olan spark plazma sinterleme (SPS), belirli aralıklarla elektrik enerjisinin toz partiküllerine verilerek şarj edilmesi

ve etkin bir şekilde yüksek sıcaklıkta anlık arkların oluşturulması ile daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlemenin gerçekleşmesini sağlar. Tozun doğrudan kendi üstüne uygulanan enerjiden ısınmasını kullanarak, hızlı bir sinterleme metodu olarak bilinen bu yöntem, kendi kendine gelişen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mikrodalga sinterlemeye benzemektedir. Spark plazma sinterleme sistemi, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi sinterleme yöntemlerine göre, operasyon kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü, yüksek sinterleme hızı, hızla tekrarlanabilirlik, güvenlik ve güvenilebilirlik gibi birçok avantaj sunmaktadır [79].

Spark plazma sinterleme (veya Plazma Etkin Sinterleme-PAS, ve Elektrik Akımı Destekli Sinterleme-ECAS), hızlı, yüksek enerji verimli bir teknik olarak, ince taneli ve neredeyse teorik yoğunlukta malzemelerin üretiminde kullanılır. Bu teknik, yüksek ısıtma ve soğuma hızı, kısa proses süreleri ve uygulanan basınç/atmosfer kontrolü gibi avantajları nedeniyle yeni malzeme geliştirilmesi ve mikroyapı kontrolü açısından önemlidir. Elektriksel enerjileme yöntemi kullanılarak yapılan sinterleme prosesleri hakkındaki teknolojik gelişmeler 1930'lu yılların sonunda Amerika'da başlamıştır. Spark sinterleme olarak bilinen ve 1960'lı yıllarda Japonya'da patenti alınan sistem sinterleme esnasında darbeli akım yönteminin uygulanması esasına dayanmaktadır [79].

Şekil 4.11'de spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen malzemeler verilmiştir [79].



Şekil 4.11 : SPS prosesiyle üretimi mümkün olan malzemeler [79].

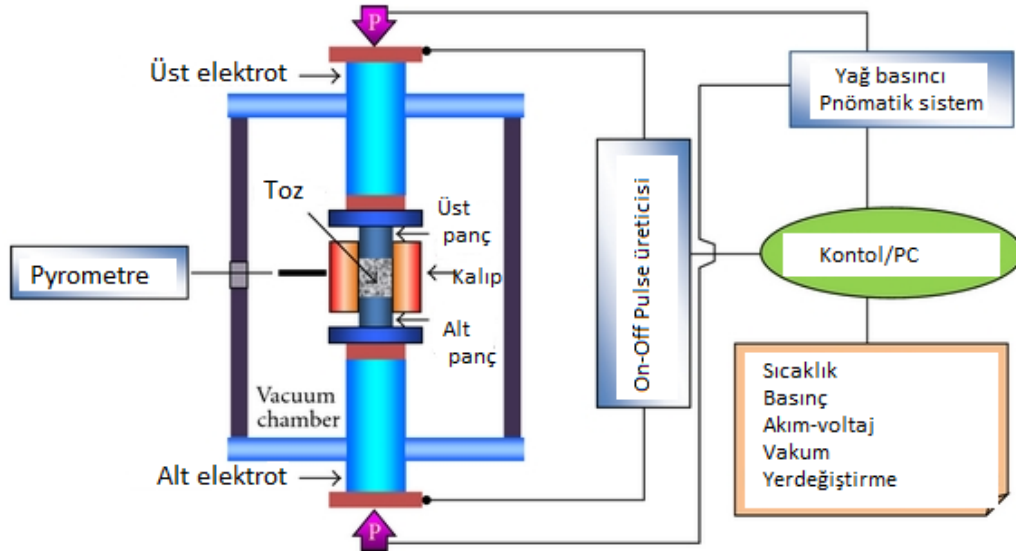
4.3.3.1 Spark plazma sinterlemenin esasları

Spark plazma sinterleme prosesi, akımın ve basıncın birlikte uygulanmasıyla tozların sinterlenmesini içerir. Tozlar bir kalıbın (genellikle grafit) içine yerleştirilir ve akımın (genellikle aralıklı doğru akım) kalıp ve toz üzerinden geçmesi esnasında basınç uygulanırken, tozun ısınması sağlanır. Dışarıdan ısı kaynağı kullanmak yerine darbeli elektrik akımının numuneden ve elektriksiz iletken kalıptan geçirilmesiyle kalıbın da ısıtıcı kaynağı gibi davranmasına sebep olur. Böylece numune hem içerden hem dışardan ısıtılır. Verimli ısı transferi sebebiyle, uygulanan mekanik gerilim ve elektrik alanına bağlı artırılabilen difüzyon hızı ile difüzyon yönlü prosesler çok hızlı gelişmektedir [80].

Spark plazma sinterleme prosesi, grafit kalıbın ve sıkıştırılmış toz malzemenin darbeli spark (kıvılcım) akımı ile doğrudan ısıtılması sayesinde çok yüksek ısı verimlilik özelliği gösterir. Homojen ısıtma, yüzey saflaşması ve spark dağılımı ile oluşan aktivasyon sayesinde homojen, yüksek kaliteli sinterlenmiş numuneler üretilmektedir [79, 81].

Spark plazma sinterleme tekniği ile, tekniğin sahip olduğu hız sayesinde teorik yoğunluğa yakın bünyeleri birkaç dakika gibi kısa sürelerde, tane büyümesi gerçekleşmeden üretmek mümkündür. Sıcak presleme gibi sinterleme yöntemlerinde, toz boyutunun tane büyümesi nedeniyle sinterlenmiş üründe mikron seviyelerine yükselmesi nano boyutlu tozların sinterlenmesi sırasında, bu malzemelerden beklenen mekanik özelliklere ulaşamamasına neden olmaktadır [81].

Spark plazma sinterleme sistemi; SPS sinterleme cihazı, elektrot görevi gören su soğutmalı pistonların olduğu tek eksenli basınç düzeneği, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım güç jeneratörü, su soğutma kontrol ünitesi, basınç, pozisyon, sıcaklık ölçüm ünitesi sistemlerinden oluşmaktadır, ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir [79, 82].



Şekil 4.12 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [82].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların üretim kısmı, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, karakterizasyon kısmı, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda B₄C (H.Starck 0.7 µm ortalama tane boyutu, %99.5 saflık), ağırlıkça çeşitli kompozisyonlarda metalik W (Alfa Aesar, 60 µm ortalama tane boyutu, %99.8 saflık) katkısı ile kare kesit alanına (50x50x5 mm) sahip olarak, spark plazma sinterleme yöntemi ile ilk defa üretilmiştir. Metalik W hacimce %5, 10 ve 15 oranlarında kullanılmıştır.

Üretilen B₄C-W esaslı kompozitlerin, Archimed yöntemi ile sinterleme sonrası yoğunlaşma davranışları, indentasyon yöntemi ile Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri, ultrasonik test ile elastik ve kayma modül değerleri, 3-nokta eğme testi ile eğme mukavemeti değerleri, XRD ile sinterleme sonrası faz dönüşümü davranışları, SEM ile mikroyapıları ve gama transmisyon tekniği ile gama radyasyonu zayıflatma özellikleri değerlendirilmiştir. Numune üretimi öncesi FactSage programı ile proses esnasında gerçekleşmesi olası reaksiyonlar ve buna bağlı olarak oluşan fazlar incelenmiştir.

Çalışma kapsamındaki numunelerin üretilmesi için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. cihazı kullanılmıştır. B₄C-W esaslı numunelerin üretimi için 100°C/dak ısıtma hızı, 40 MPa basınç, 4 dakika sinterleme süresi ve değişen sinterleme sıcaklıkları (1500, 1550 ve 1600°C) kullanılmıştır.

5.1 B₄C-W Esaslı Kompozitlerin Üretimi

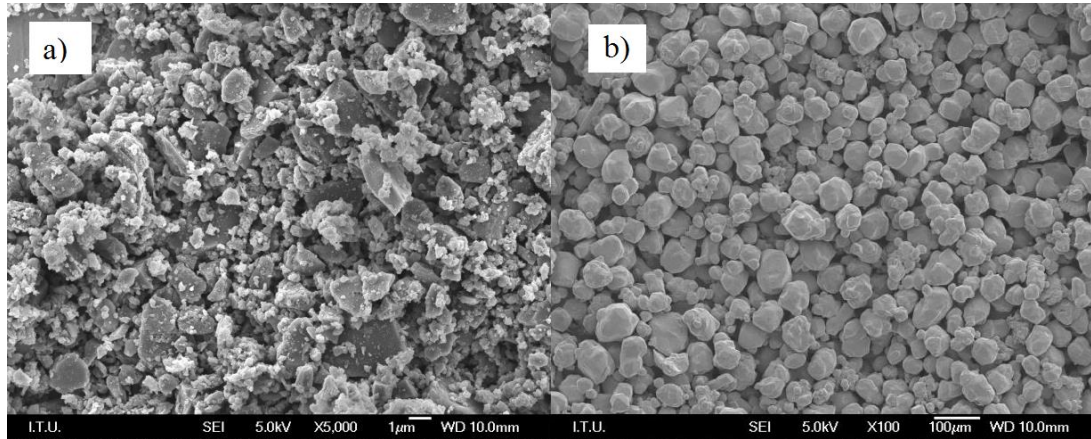
Bu çalışmada, HC Starck firmasından temin edilen HS kalite B₄C (0.7 µm ortalama tane boyutu, %99.5 saflık) ve Alfa Aesar firmasından temin edilen metalik W (60 µm

ortalama tane boyutu, %99.8 saflık) tozları kullanılmış olup, tozlara ait kimyasal özellikler Çizelge 5.1’de verilmiştir

Çizelge 5.1 : Başlangıç tozlarının kimyasal özellikleri.

Empürite	Başlangıç Tozu	
	B ₄ C	W
Al	0.01	<50ppm
C	-	<50ppm
Co	-	<50ppm
Cr	-	<100ppm
Fe	0.03	<300ppm
O	1.4	1ppm
N	0.4	-
Ni	-	<200ppm
Si	0.09	-

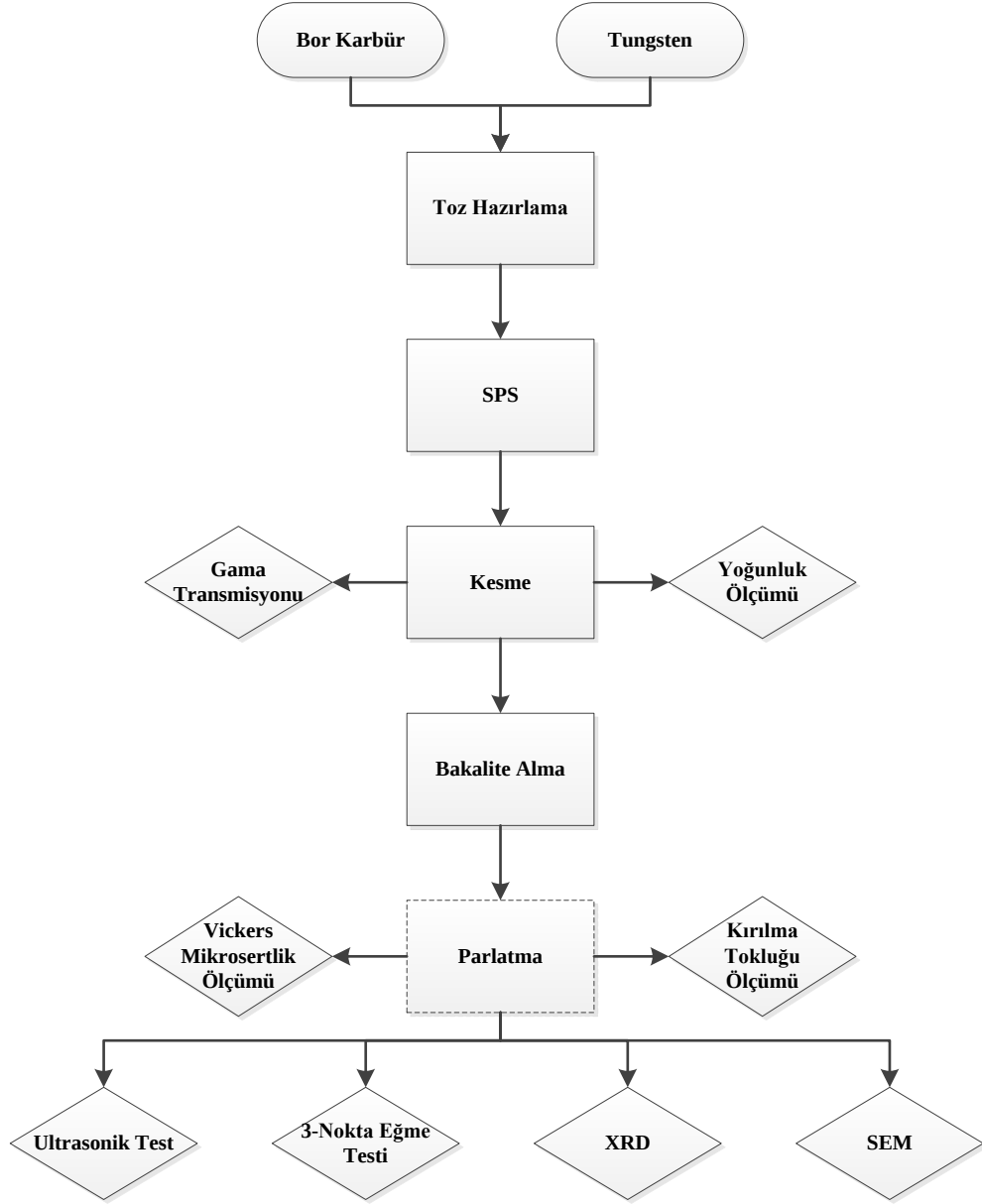
Kullanılan başlangıç tozlarının taramalı electron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir (Şekil 5.1. a. B₄C tozu, Şekil 5.1. b. Metalik tungsten tozu).



Şekil 5.1 : Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) B₄C, b) W.

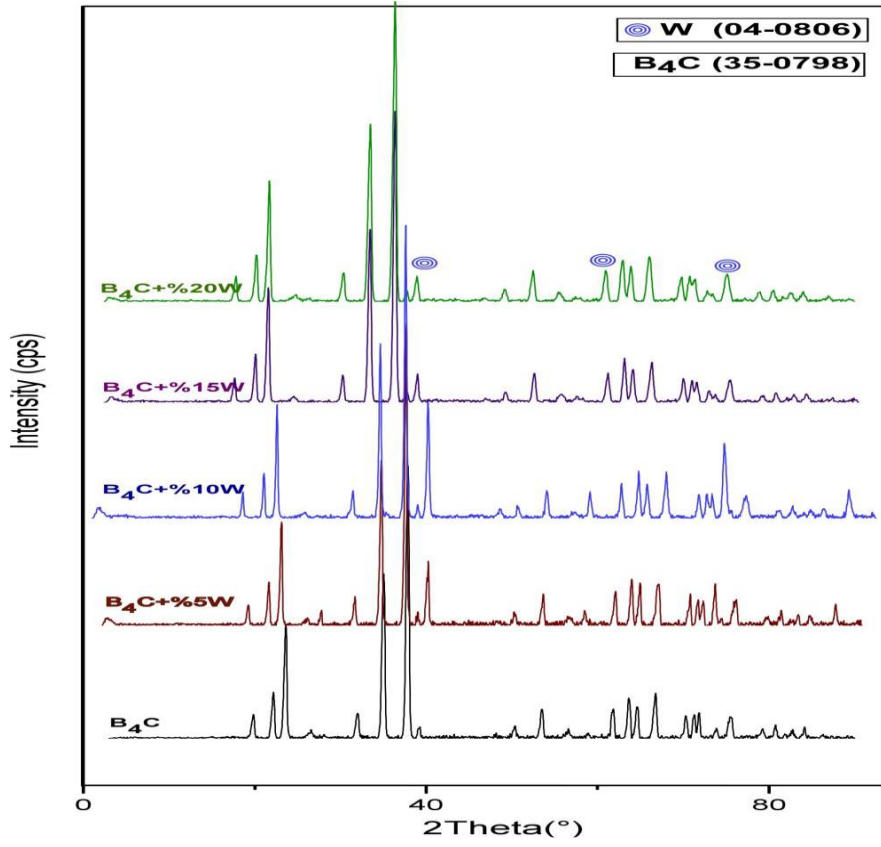
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, akış şeması halinde Şekil 5.2’de görülmektedir.

Numune üretimi için, B₄C tozları hacimce %5, 10 ve 15 oranlarında metalik W içerecek şekilde hazırlanmıştır. Tozlar istenen bileşime göre, 50x50x5 mm numune boyutları elde edilecek şekilde tartılmış ve Merck kalite etanol ortamında, kontaminasyonu minimize etmek için WC bilyalar kullanarak bilyalı değirmende 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışımlar 100°C sıcaklıktaki etüvde 48 saat bekletilerek etanolün uçurulması sağlanmıştır. Kuruyan toz karışımları 100µm’lik açıklıkları olan elek yardımı ile granülize edilmiştir.



Şekil 5.2 : B₄C-W kompozitlerinin deneysel akış şeması.

Hazırlanan B₄C-W toz karışımlarının XRD analizi Şekil 5.3'te verilmiştir. Hazırlanan B₄C-W toz karışımlarından numune üretimi için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MKVII, SPS Syntex Inc. cihazı (Şekil 5.4) kullanılmıştır.



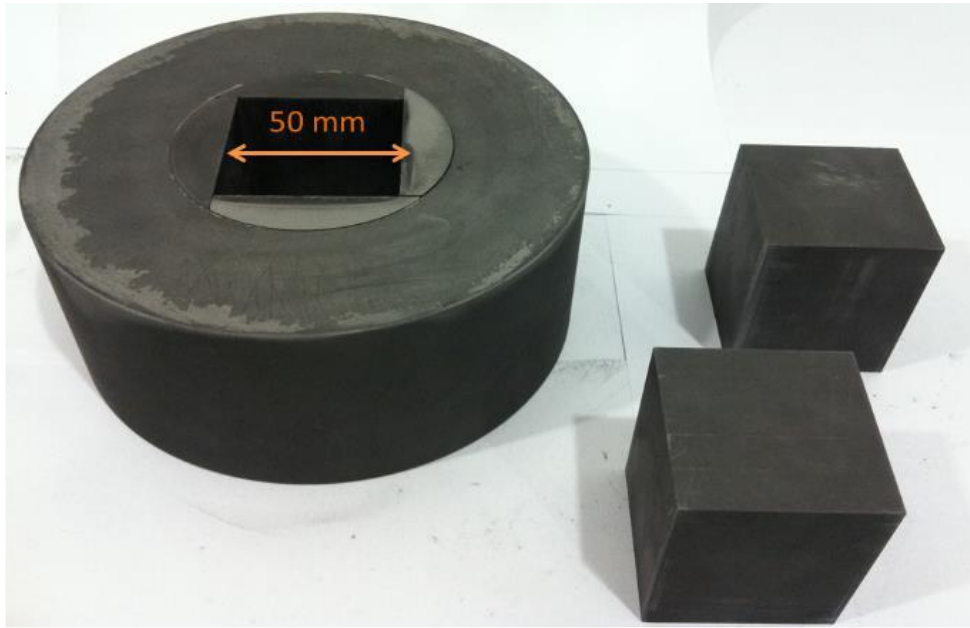
Şekil 5.3 : B₄C-tungsten toz karışımlarının XRD analizi.

Şekil 5.3'e göre, artan metalik tungsten katkısı oranı ile X-ışını difraktogramlarında tungsten pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.4 : Kullanılan spark plazma sinterleme sistemi.

Numunelerin üretimi için Şekil 5.5'te görülen 50x50 mm kesit alanında boşluklara sahip grafit kalıp ve punç sistemi kullanılmıştır. Kullanılan kalıp sisteminde dıştan içe doğru; ısı kaybını minimize etmek için grafit battaniye, grafit kalıp, numunenin kalıp duvarlarına ve punçlara yapışmasını engelleyen grafit kağıt (2 farklı kalınlıkta) bulunmaktadır. Öncelikle kalıba yerleştirilen alt punç üzerine 2 kat grafit kağıt yerleştirilmiş, daha sonra sırasıyla; tartılan toz karışımları, grafit kağıt ve üst punç yerleştirilmiştir. Hazırlanan kalıp, hidrolik el presi ile 10 MPa basınç uygulanarak sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılmış tozları içeren kalıp daha sonra sinterlenmek üzere SPS cihazına yerleştirilmiştir.



Şekil 5.5 : SPS için kullanılan grafit kalıp ve punçlar.

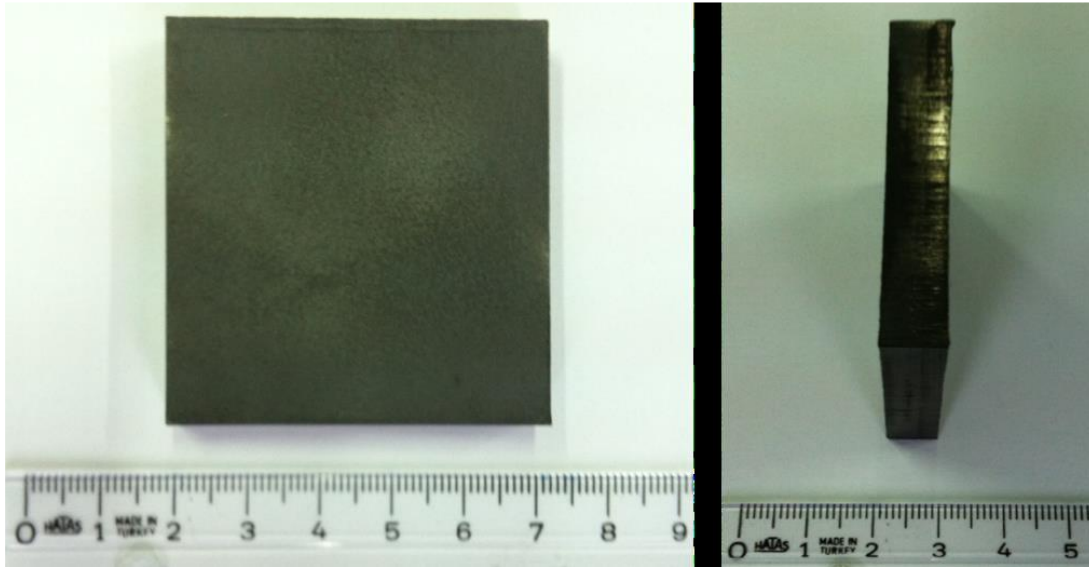
Spark plazma sinterleme işlemi sırasında akım manuel olarak kontrol edilerek numunelerin çekilme davranışları takip edilmiştir. Kullanılan spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Hacimce % 5, 10 ve 15 metalik W katkısıyla hazırlanan B_4C tozları için $100^\circ C/dk$ ısıtma hızı, 40 MPa basınç ve 4 dk sinterleme süresi sabit tutulmuş, ve 3 farklı sinterleme sıcaklığında spark plazma sinterleme gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2 : Spark plazma sinterleme parametreleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Basınç (Mpa)	Sinterleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)
B ₄ C	W				
95	5	1500	40	4	100
		1550			
		1600			
90	10	1500			
		1550			
		1600			
85	15	1500			
		1550			
		1600			

Spark plazma sinterleme ile üretilen 50x50x5 mm boyutlarındaki numune Şekil 5.6’da görülmektedir. Üretim sonrası numuneler karakterizasyon işlemlerine hazırlanmak üzere kesilmekte, bakalite alınmakta, ve parlatılmaktadır.



Şekil 5.6 : 50x50x5 mm boyutlarındaki B₄C-W numunesi.

5.2 B₄C-W Esaslı Kompozitlerin Karakterizasyonu

Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen numuneler; kesme, bakalite alma, ve parlatma işlemleri ile karakterizasyona uygun hale getirilmektedir. Sinterleme davranışının belirlenmesi için yoğunluk ölçümü yapılmış, uygun numuneler sertlik, kırılma tokluğu, ultrasonik test ve 3-nokta eğme testleri uygulanarak numuneleri mekanik özellikleri, XRD ile spark plazma sinterleme esnasındaki faz dönüşümleri,

SEM ile sonuç mikroyapıları ve gama transmisyonu ile gama zayıflatma özellikleri incelenmiştir.

5.2.1 Yoğunluk ve relatif yoğunluk karakterizasyonu

Sinterlenmiş numuneler Şekil 5.7’de gösterilen Struers Labotom-5 cihazında elmas disk ile kesilmiş ve alınan parçaların yoğunluk değerleri Archimed Prensibi kullanılarak Şekil 5.8’de gösterilen And marka yoğunluk ölçüm cihazında otomatik olarak elde edilmiştir. Yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında, Eşitlik 5.1, 5.2 ve 5.3 kullanılmıştır.

$$F_{net} = m_b g - B \quad (5.1)$$

$$B = \rho V_f g \quad (5.2)$$

$$R = V_f/V_b \quad (5.3)$$

F_{net} : Efektif Yer Çekimi

m_b : Numune Kütlesi

g : Yerçekimine Bağlı Hızlanma

B : Sıvıdaki Kaldırma Kuvveti

ρ : Sıvı Yoğunluğu

V_f : Yer Değiştiren Sıvının Hacmi

R : Su Üstünde Kalan Kısımın Oranı

V_b : Numune Hacmi



Şekil 5.7 : Struers Labotom-5 kesme cihazı.



Şekil 5.8 : And marka yoğunluk ölçüm cihazı.

Relatif yoğunluk değerlerini elde etmek için, ölçülen yoğunluk değerleri, numunelerin teorik yoğunluk değerlerine oranlanarak hesaplanmıştır.

5.2.2 X-ışınları difraksiyonu analizi

Başlangıç tozlarının ve sinterlenmiş numunelerin faz analizleri, Şekil 5.9’da gösterilen Rigaku Rint 2200 X-ışınları difraksiyonu cihazı ile 2θ : 20-50° arasında, 1°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, sinterleme esnasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan yeni fazları belirlemek için gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.9 : Rigaku Rint 2200 X-ışınları difraksiyonu cihazı.

5.2.3 Mikroyapı analizi

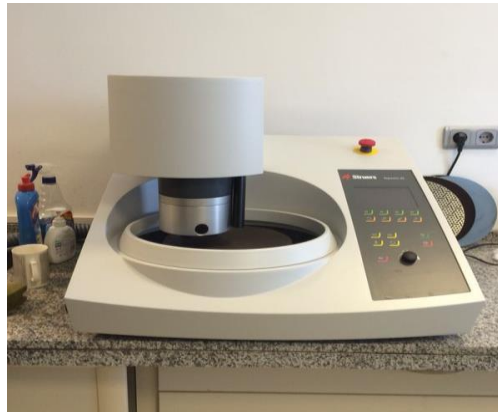
Üretilen kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu için parlatılmış yüzeyler, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu (Şekil 5.10) ile incelenmiştir. Üretilen numunelerin SEM analizleri yapıdaki fazların, ve porozitelerin tane boyutunu belirlemek, ve tungstence yoğun fazlar ve grafit ile porozitelerin yapıdaki dağılımlarını gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde *In Lens* ve *Geri Yansıyan Elektron (BSE)* modları kullanılmıştır.



Şekil 5.10 : Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu.

5.2.4 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

Numune hazırlama işlemleri sonrasında, numunelerin; Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu, ve eğme mukavemeti özellikleri karakterize edilmiştir. Yoğunluk ölçümü öncesi kesilmiş olan numuneler bakalite alındıktan sonra Şekil 5.11'de gösterilen Struers Tegramin-25 cihazı ile parlatılarak karakterizasyon işlemlerine uygun hale getirilmiştir.



Şekil 5.11 : Struers Tegramin-25 otomatik parlatma cihazı.

5.2.4.1 Sertlik ölçümü

Parlatılmış numunelerin sertlik değerleri, Şekil 5.12’de Leica VH-MOT Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm için, 12 sn bekleme süresi, ve 9.8 N yük uygulanmıştır [83]. Her bir numune için 5 ölçüm alınmış ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 5.12 : Leica VH-MOT Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.

5.2.4.2 Elastik modül ve kayma modülü ölçümü

Numunelerin elastik modül, ve kayma modülü değerlerini belirlemek için, Şekil 5.13’te gösterilen sistem ile ultrasonik test gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik test yöntemi ile, boyuna ve enine ultrasonik dalgaların numune içinden geçiş hızı ölçülmekte, Eşitlik 5.4 ile elastik modül, Eşitlik 5.5 ile kayma modülü hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalar, Eşitlik 5.6, ve Eşitlik 5.7’da belirtilen formüller yardımı ile gerçekleştirilmektedir [84].



Şekil 5.13 : Ultrasonik test sistemi.

$$E = \frac{v_l^2 \rho (1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{1 - \sigma} \quad (5.4)$$

$$G = v_s^2 \rho \quad (5.6)$$

$$\sigma = \frac{1 - 2b^2}{2 - 2b^2} \quad (5.6)$$

$$b = \frac{v_s}{v_l} \quad (5.7)$$

E: Elastik Modül

G: Kayma Modülü

v_l : Boyuna Dalga Hızı

v_s : Enine Dalga Hızı

ρ : Numune Yoğunluğu

σ : Poisson Oranı

5.2.4.3 Kırılma tokluğu

Numunelerin kırılma tokluğu değerleri indentasyon metodu kullanılarak, Eşitlik 5.8’de verilen Palmqvist yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Her bir numunenin kırılma tokluğu değerini hesaplamak için ultrasonik yöntem ile belirlenen elastik modül değerleri kullanılmıştır [85].

$$K_C = 0.0264 (H_V a) \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0.4} l^{-0.5} \quad (5.8)$$

K_C : Kırılma Tokluğu

H_V : Vickers Sertliği

a: Köşegen Uzunluğunun Yarıısı

E: Elastik Modül

l: Palmqvist Çatlak Uzunluğu

5.2.4.4 Eğme mukavemeti ölçümü

En yüksek relatif yoğunluğa sahip numunelerin 3-nokta eğme testi ile eğme mukavemeti belirlenmiştir. Şekil 5.14’te verilen Instron 5581 mekanik test cihazı ile Şekil 5.15’te gösterilen numunelere 10 kN yük uygulanmış ve kırıldıkları yük değeri

kaydedilmiştir. Eğme deneylerinde iki ucundan mesnetlenmiş 4x5 mm dikdörtgen kesit alanında numuneler kullanılmıştır. Mesnetler arası uzaklık 40 mm, çene hızı 1 mm/dk olarak kullanılmıştır. Beşer adet eğme numunesi hazırlanıp teste tabi tutulmuştur [86].



Şekil 5.14 : Instron 5581 mekanik test cihazı.

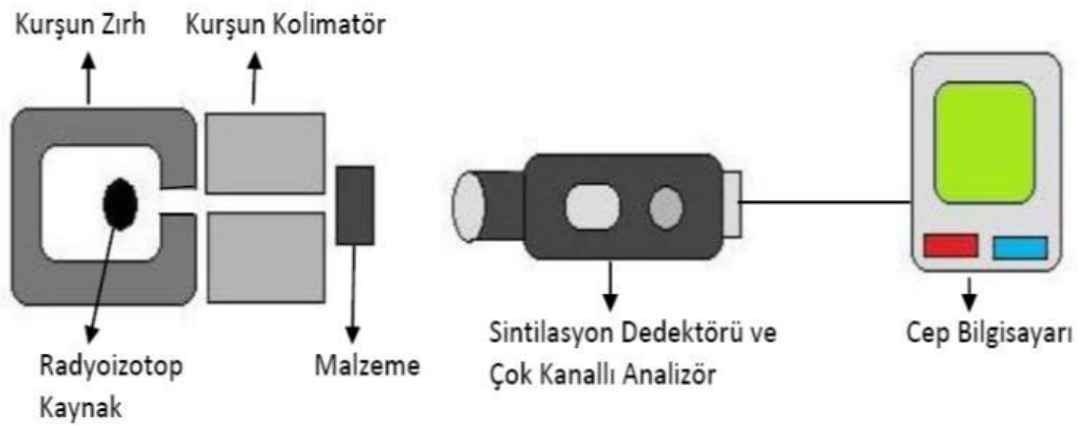


Şekil 5.15 : 3-nokta eğme testi numuneleri (4x5x50 mm).

5.2.5 Gama radyasyonu zayıflatma özelliğinin incelenmesi

Üretilen B₄C-W bazlı kompozit malzemelerin gama radyasyonu karşısındaki zayıflatma kabiliyetleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda gama transmisyon tekniği kullanılmıştır. Gama transmisyon tekniğinin şematik görünümü Şekil 5.16’da verilmiştir [87]. Gama transmisyon tekniğinin ana elemanlarını; radyasyon kaynağı, malzeme, detektör, kolimatör ve zırh malzemeleri oluşturmaktadır. Radyasyon kaynağından çıkan ve kolimatör kullanılarak dar demet haline getirilmiş olan gama radyasyonu, malzeme içinden geçerek malzemenin diğer tarafında bulunan detektöre ulaşmaktadır. x kalınlığındaki malzemeyi kat ederek detektöre ulaşan gama radyasyonu ile malzeme olmaksızın detektöre ulaşan gama radyasyonu karşılaştırılarak değerlendirme yapılmaktadır [88-90].



Şekil 5.16 : Gama Transmisyon Tekniğinin genel görünümü [87].

Nükleer uygulamalarda yaygın kullanıma sahip olan Cs-137 ve Co-60 gama radyoizotopları kullanılarak B₄C-metalik W bazlı kompozitlerin gama radyasyonu karşısındaki zırhlama özellikleri incelenmiştir. Cs-137 30.1 yıl yarı-ömür ve 0.662 MeV enerjide gama radyasyonu yayan monokromatik radyoizotoptur. Co-60 ise 5.23 yıl yarı-ömür ve 1.17 MeV ile 1.33 MeV enerjilerinde iki gama pikine (ortalama 1.25 MeV kabul edilmektedir) sahip gama radyoizotopudur. Co-60 radyoizotopu 1.02 MeV üzerinde enerji piklerine sahip olması nedeniyle malzeme atomları ile etkileşirken Cs-137 radyoizotopundan farklı olarak çift oluşumu olayını da içermektedir. Çalışılan Cs-137 ve Co-60 gama radyoizotoplarının aktiviteleri sırasıyla 8.89 ve 8.94 μ Ci’dir. Şekil 5.17’de deneylerde kullanılan gama kaynakları verilmiştir [91-96].



a) Cs-137 Radyoizotopu

b) Co-60 Radyoizotopu

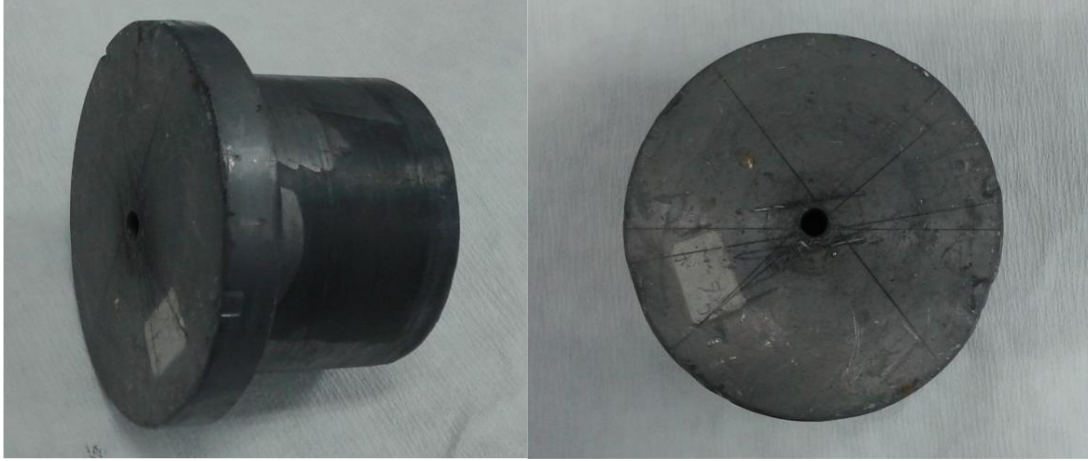
Şekil 5.17 : Deneylerde kullanılan gama radyoizotop kaynaklar.

Gama radyasyonu ölçümünde NaI(Tl) sintilasyon detektörü ve detektöre entegre edilerek kullanılabilen digibase model çok kanallı analizör kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan sintilasyon detektörü-çok kanallı analizör entegre sisteminin görüntüsü Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18 : Deneylerde kullanılan sintilasyon detektörü-çok kanallı analizör entegre sistemi.

Gama radyasyonun dar demet haline getirilmesi (kolime edilmesi) ve biyolojik zırhlama amacıyla kurşundan yapılmış olan kolimatörler ve kurşun tuğlalar kullanılmıştır. Kolimatör yardımı ile radyoizotop kaynaktan çıkan radyasyonun istenilen doğrultuda dar demet halinde kullanılması sağlanmıştır. Deneylerde 5 cm çap ve 5 cm kalınlıkta ve ortasında 7 mm çapında delik bulunduran iki adet kurşun silindir blok kullanılmıştır. Silindir bloklar, biri kaynağın önünde diğeri de detektörün önünde olacak şekilde aynı eksende yerleştirilmiştir. Böylelikle kaynaktan çıkan ve detektöre ulaşan radyasyonun dar demet huzmesi şeklinde olması sağlanmıştır. Diğer kaynak zırhlama ve detektörün dış radyasyondan korunması için iki adet silindirik yapıda kurşun malzeme kullanılmıştır. Çapı 10 cm kalınlığı 20 cm olan bu malzemelerin içinde kolimatörlerin yerleştirilebilmesi için 5 cm çapında delik oluşturulmuştur. Son olarak biyolojik zırhlama ise $5 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ boyutlarında ve birbirlerine geçmeli olarak tasarlanan kurşun tuğlalar yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan kolimatör ve zırh malzemelerinin görüntüsü Şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.19 : Kullanılan kolimatör ve zırh malzemelerinin genel görünümü.

Yukarıda belirtilen malzeme ve cihazlar yardımı ile deney düzeneği kurulmuştur. Oluşturulan deney düzeneğinin genel görünümü Şekil 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.20 : Gama transmisyon tekniği deney düzeneğinin genel görüntüsü.

Deney düzeneği kurulduktan sonra öncelikle malzeme olmaksızın başlangıç sayımı (I_0) ölçülmüştür. Daha sonra her malzeme grubu için farklı malzeme kalınlıkları kullanılarak sayımlar (I) alınmıştır. Deneylerde sayım alma süresi 600 saniye olacak şekilde her malzeme kalınlığı için 3 kere sayım alınmıştır. Daha sonra bu sayımların ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. Hesaplanan sayımların başlangıç

sayımına oranı hesaplanmış ve bağıl sayım değerleri elde edilmiştir. Bileşik sonuçların standard sapma değerleri Eşitlik 5.9’da verilmiş olan formül ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_u^2 = \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_z}\right)^2 \sigma_z^2 + \dots \quad (5.9)$$

Burada u, x, y, z, ... değişkenlerinden elde edilen bileşik sonucu, σ_x , σ_y , σ_z , ... ise sırasıyla x, y, z, ... değişkenlerinin standart sapmalarını temsil etmektedir [97].

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen B_4C -metalik W esaslı kompozitler ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ve karakterizasyonların sonuçları ile bu sonuçların değerlendirmeleri bu bölümde verilmiştir.

6.1 B_4C -W Sisteminin Termodinamik İncelemesi

B_4C 'ün metalik tungsten ile uygun sıcaklıklarda spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerde hangi fazların oluştuğu X-ışınları difraktometresi yardımı ile incelenmiştir. Ancak X-ışınları difraksiyonu gerçekleştirilmeden önce, söz konusu proses koşullarında oluşması beklenen fazların belirlenmesi amacı ile önce Şekil 6.1'de gösterilen W- B_4C ikili denge ve Şekil 6.2'de gösterilen B-C-W üçlü denge diyagramlarında, B_4C matrise ilave edilen metalik W oranına göre hangi faz bölgesinde kalınacağını belirlemek için, B, C ve W mol oranları hesaplanarak, ikili ve üçlü diyagramlara yerleştirilmiş, ardından Fact Sage 6.1 Termo Kimyasal programı ile başlangıç malzemelerinin miktarları da dikkate alınarak, oluşması muhtemel fazlar simüle edilmiştir [49, 50].

Verilen ikili ve üçlü diyagramlarda, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C bileşimlerinin kırmızı ile gösterilen W₂B₅+C+B₄C bölgelerinde bulunduğu görülmektedir.

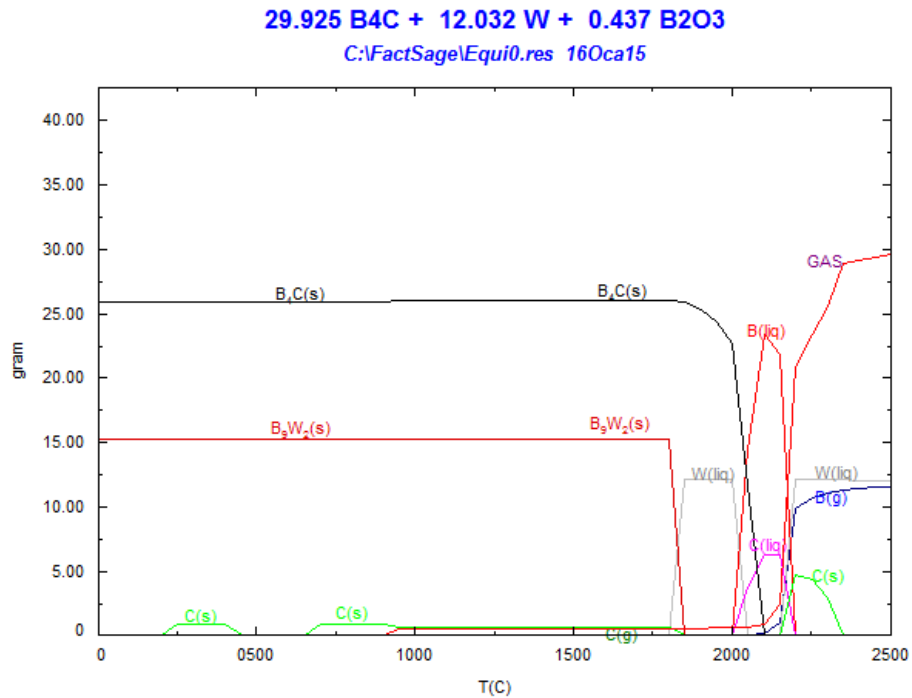
Hacimce %5 metalik W içeren B₄C için FactSage 6.1 Termo Kimyasal programı ile gerçekleştirilen simülasyon Şekil 6.3'te verilmiştir.

Grafikte görüldüğü üzere B₄C, çok düşük sıcaklıklardan itibaren W ile reaksiyona girerek, W₂B₅ (B₄C-W₂B₅) bileşiminin oluşumuna neden olmaktadır. Ancak W metalinin hacimce %5 gibi düşük miktarlarda olduğu durumda 1750°C'nin üstünde sıvı faza dönüştüğü görülmektedir.

Bu gözlemlere dayanarak, B₄C-metalik W bileşiminde spark plazma sinterleme prosesi esnasında Eşitlik 6.1'de verilen reaksiyonun oluştuğu düşünülmektedir.



Eşitlik 6.1'de verilen reaksiyona göre, yapıdaki tüm metalik tungstenin B₄C ile reaksiyona girerek, B₄C matris içerisinde W₂B₅ ve grafit oluşturduğu öne sürülmektedir.



Şekil 6.3 : B₄C-%5 metalik W numunelerinin FactSage 6.1 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.

6.2 B₄C-W Numunelerinin Yoğunlaşma Davranışları

Farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterlenen, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerin Archimed prensibine göre yoğunlukları ölçülmüş ve relatif yoğunlukları hesaplanmıştır.

Numunelerin 50x50x5 mm boyutlarında kare kesit alanına sahip oldukları göz önüne alınarak, köşeleri ve merkezlerinden parçalar kesilerek farklı ölçümler alınmış ve geometrik yoğunlaşma davranışı irdelenmiştir.

Farklı oranlarda metalik W katılan bileşimlerin teorik yoğunluklarının hesaplanmasında literatür araştırması ile FactSage çalışması sonucu öngörülmüş olan ve Eşitlik 6.1’de verilen reaksiyona göre son ürünün B₄C matris içinde W₂B₅ ve grafit fazlarından oluştuğu göz önüne alınmıştır. Bu doğrultuda, reaksiyon sonrası B₄C, W₂B₅, ve grafit fazlarının molce miktarları hesaplanarak, fazların teorik yoğunlukları dikkate alınarak sonuç bileşimlerin teorik yoğunlukları hesaplanmıştır.

Numunelerin ölçülen yoğunluk ve relatif yoğunluk değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

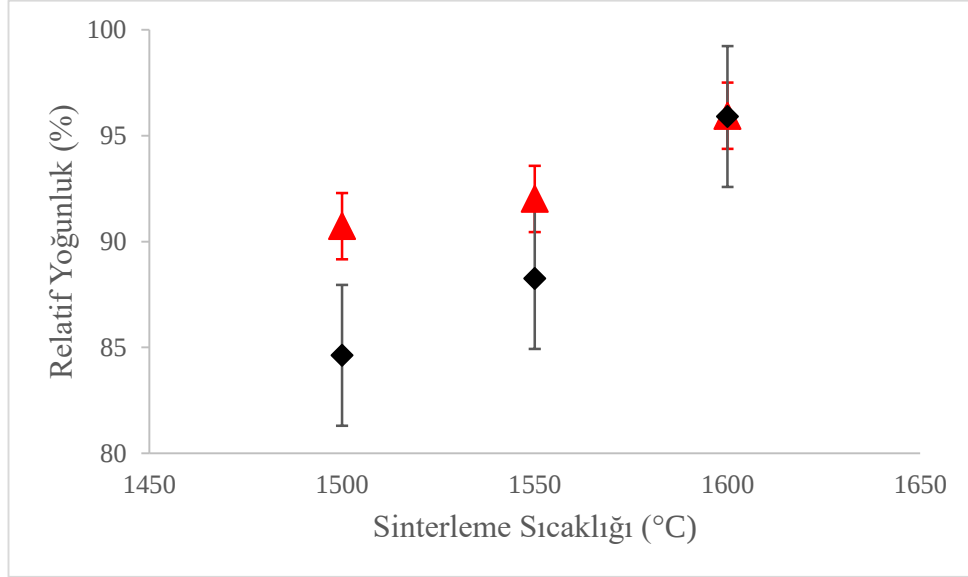
Çizelge 6.1 : Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerin yoğunluk değerleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)		Relatif Yoğunluk (%)	
B ₄ C	W		Merkez	Köşe	Merkez	Köşe
95	5	1500	3.0454	2.8404	90.73	84.62
		1550	3.0887	2.9622	92.02	88.25
		1600	3.2204	3.2195	95.94	95.91
90	10	1500	4.0565	3.7325	92.92	85.5
		1550	4.1010	3.9334	93.93	90.1
		1600	4.2389	4.2036	97.10	96.29
85	15	1500	5.1204	5.0479	96.77	95.40
		1550	5.2914	5.1051	100	96.48
		1600	5.2914	5.2014	100	98.3

Hacimce %5 metalik W içeren B₄C numunelerin relatif yoğunluk değerleri Şekil 6.4’te verilmiştir.

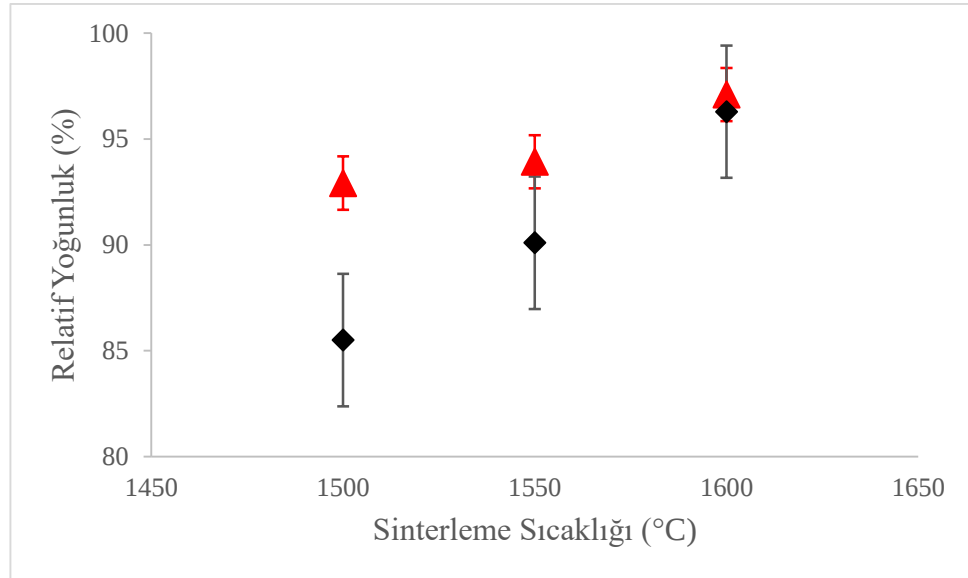
Spark plazma sinterleme sıcaklığı arttıkça relatif yoğunluğun arttığı görülmektedir. Grafikte köşe ve merkez değerleri ayrı olarak verilmiştir (Üçgenler merkez, baklava dilimleri köşe). Numunelerin sahip olduğu köşeli geometri nedeniyle, akım

yoğunluğunun homojen olmamasına bağlı olarak köşe ve merkezden alınan parçalar arasında merkezden köşelere doğru azalmakta olan yoğunluk farkı bulunmaktadır.



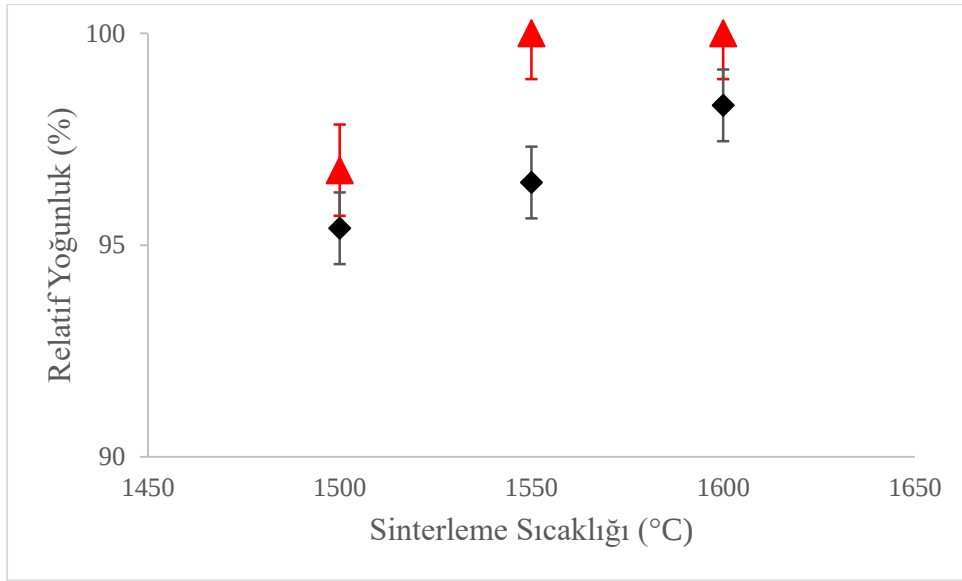
Şekil 6.4 : Hacimce %5 metalik W içeren B₄C numunelerin yoğunluk değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %10 metalik W içeren B₄C numunelerin relatif yoğunluk değerleri Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5 : Hacimce %10 metalik W içeren B₄C numunelerin yoğunluk değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %15 metalik W içeren B₄C numunelerin relatif yoğunluk değerleri Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6 : Hacimce %15 metalik W içeren B₄C numunelerin yoğunluk değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

%5 metalik W içeren numuneler ele alınacak olur ise, 1600°C’de sinterlenen numunede relatif yoğunluk; merkezde %95.94, köşede %95.91 iken, 1500°C’de sinterlenen numunede; merkezde %90.73, köşede %84.62 olduğu görülmektedir. Bu durumun, numunelerin sahip olduğu kare kesit alanı ve köşeli geometri nedeniyle spark plazma sinterleme esnasında elektrik akım yoğunluğunun numune üzerinde homojen olarak dağılmaması olduğu düşünülmektedir. %10 metalik tungsten içeren numunelerde, 1600°C’de sinterlenen numunede relatif yoğunluk; merkezde %97.10, köşede %96.29 iken, 1500°C’de sinterlenen numunede; merkezde %92.92, köşede %85.5 olduğu görülmektedir. Son olarak %15 metalik tungsten içeren numunelerde, 1600°C’de sinterlenen numunede relatif yoğunluk; merkezde teorik, köşede %98.3 iken, 1500°C’de sinterlenen numunede; merkezde %96.77, köşede %95.40 olarak ölçülmüştür.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça, merkez ile köşe arasındaki yoğunluk farkının azaldığı ve yoğunluk açısından daha homojen bir yapının elde edildiği görülmekte, ancak artan metalik tungsten oranıyla bu pozitif etkinin azaldığı görülmektedir.

%5 metalik W içeren numuneler arasında, 1600°C ve üzeri sinterleme sıcaklıklarında köşe-merkez arası yoğunluk farkının kalmadığı, numunenin homojen biçimde kondanse olduğu görülmektedir.

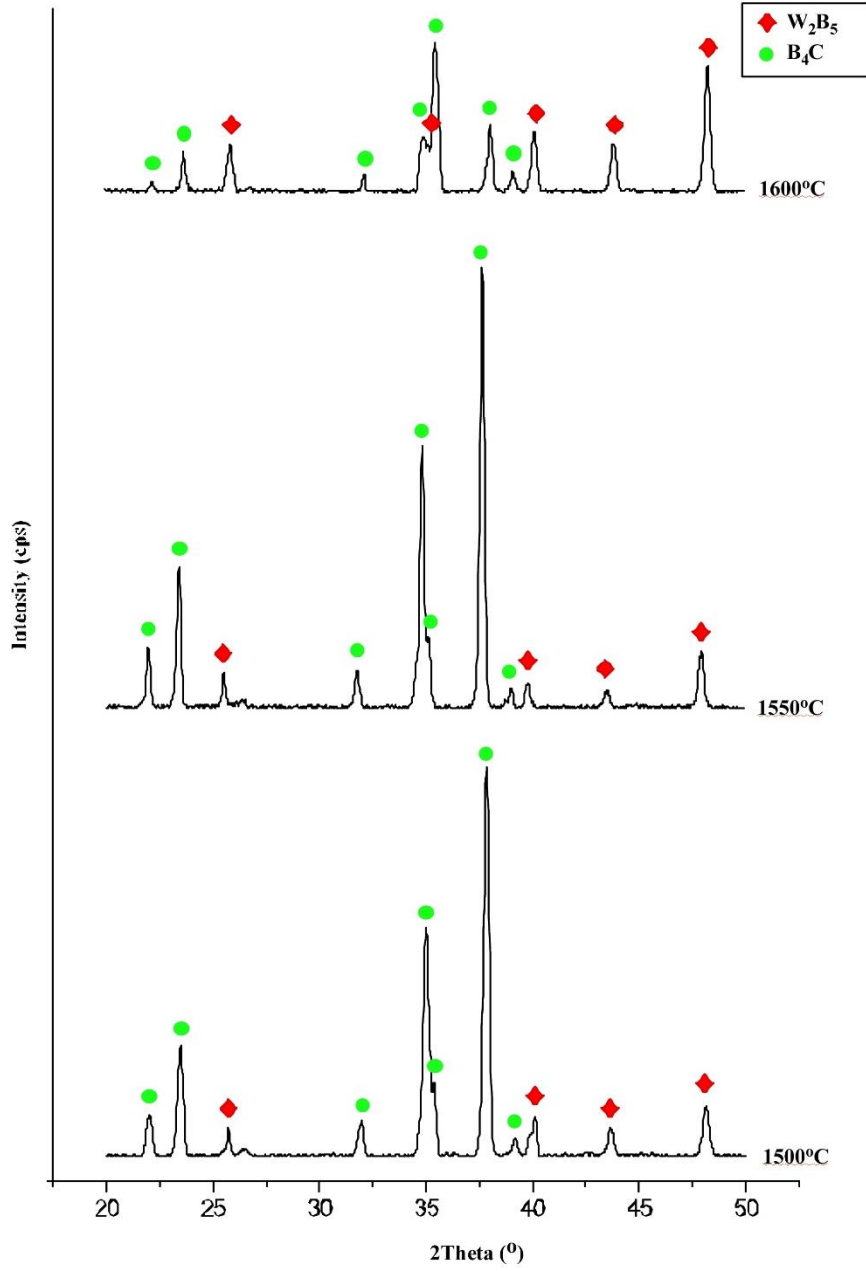
6.3 B₄C-W Numunelerinin X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi

1500, 1550, 1600°C sıcaklıklarında spark plazma sinterlenmiş %5 metalik W katkılı B₄C numunelerin X-ışınları difraktometresi Şekil 6.7’de, %10 metalik W katkılı B₄C numunelerin X-ışınları difraktometresi Şekil 6.8’de, ve %15 metalik W katkılı B₄C numunelerin X-ışınları difraktometresi Şekil 6.9’da verilmiştir.

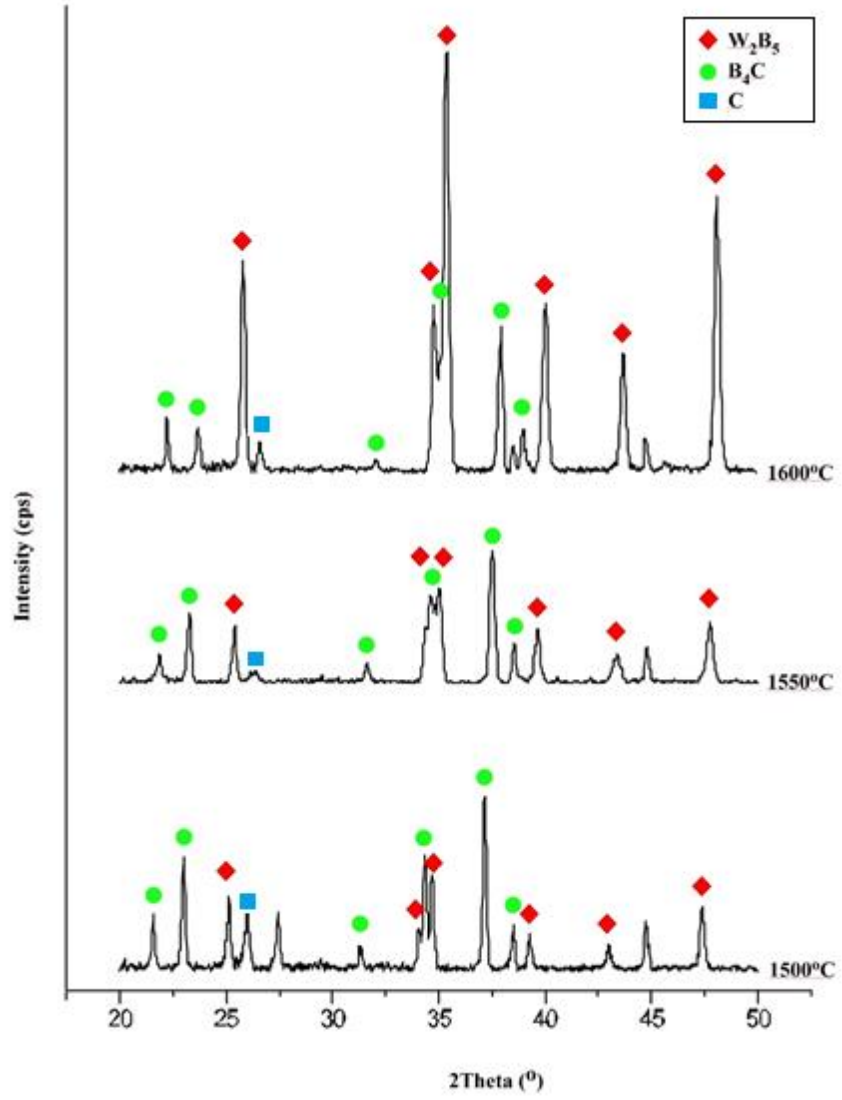
Şekil 6.7, 6.8, ve 6.9’da verilen difraktometrelerde, farklı sıcaklıklarda (1500-1600°C) sinterlenmiş hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren numunelerin tamamında karakteristik B₄C piklerine ek olarak W₂B₅ piklerinin olduğu görülmektedir.

Genel olarak, 1600°C sinterleme sıcaklığında spark plazma sinterlenmiş numunelerin W₂B₅ pik şiddetleri daha düşük sinterleme sıcaklığına sahip numunelerden daha yüksektir. Tüm X-ışını difraktometrelerinde W₂B₅ pikleri mevcut iken metalik W piklerinin bulunmadığı görülmektedir. Bu durum Eşitlik 6.1’de önerilen reaksiyonu desteklemektedir.

Hacimce %5 metalik W içeren numunelerin X-ışınları difraktogramlarında grafit pikine rastlanmamıştır, ancak %10 ve 15 metalik W içeren numunelerin difraktogramlarında bu pikler görülmektedir. Yapılan hesaplamalara göre, B₄C’e hacimce %5 W ilavesi neticesinde sistemde hacimce %1.73 grafit oluşması beklenmektedir. Diğer taraftan toz yerine yığın numunelerden XRD analizi gerçekleştirildiği için, yönlenmeden dolayı grafit pikleri daha ağır matris fazı içerisinde gözlenemeyebilir. Buradan hareketle Eşitlik 6.1’de önerilen reaksiyon doğrultusunda %5 metalik W’li bileşimde oluşan grafit miktarının, X-ışınları difraksiyonu tespit limitinden düşük olduğu varsayılabilir.

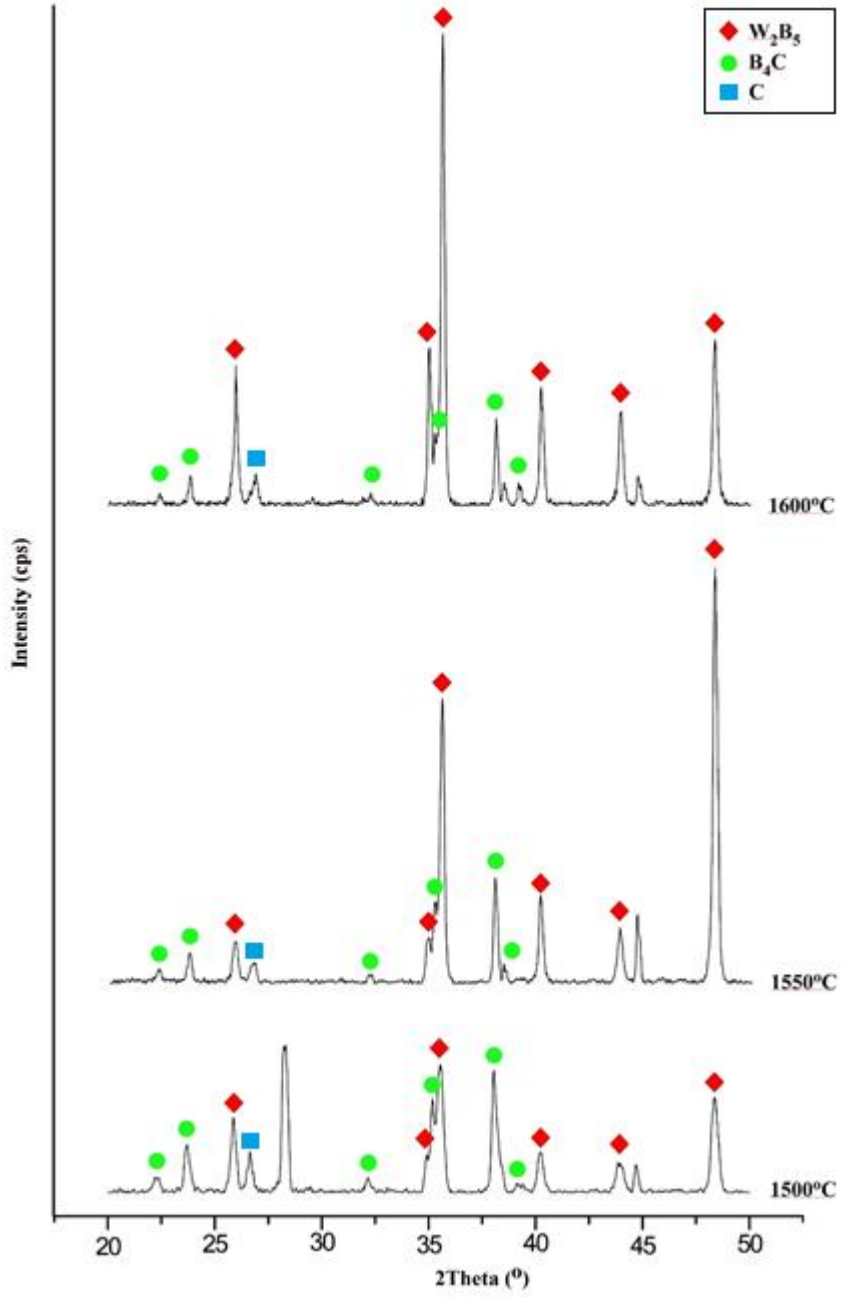


Şekil 6.7 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B_4C -%5 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi.



Şekil 6.8 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B_4C -%10 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi.

Şekil 6.8’de verilmiş olan %10 metalik W içeren numunelerin X-ışınları difraktometrelerinde, tüm numuneler için $2\theta \approx 45^\circ$ ’de tanımlanamayan bir pik bulunmaktadır. Aynı şekilde, 1500°C sıcaklıkta sinterlenmiş olan numunede $2\theta \approx 27^\circ$ ’de tanımlanamayan bir pik bulunmaktadır.



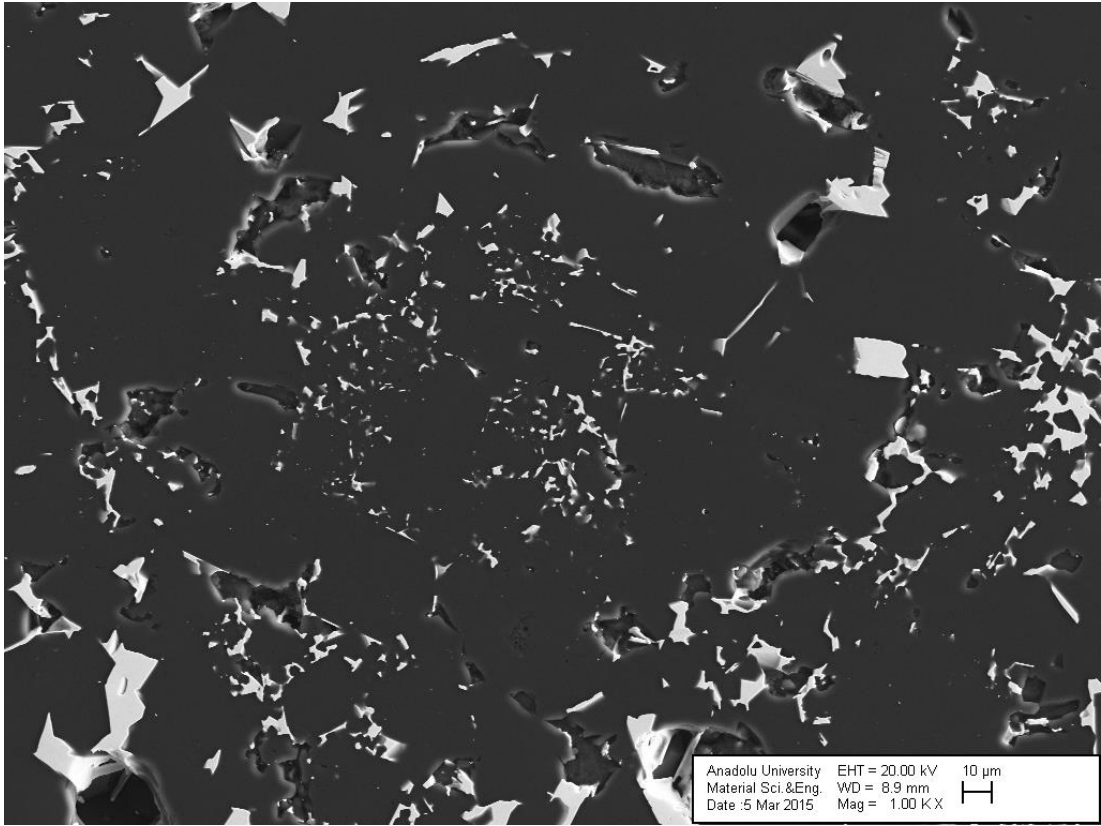
Şekil 6.9 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen B₄C-%15 metalik W numunelerinin X-ışınları difraktometresi.

Şekil 6.9’da verilmiş olan %15 metalik W içeren numunelerin X-ışınları difraktometrelerinde, tüm numuneler için $2\theta \approx 45^\circ$ ’de tanımlanamayan bir pik bulunmaktadır. Aynı şekilde, 1500°C sıcaklıkta sinterlenmiş olan numunede $2\theta \approx 28^\circ$ ’de tanımlanamayan bir pik bulunmaktadır.

6.4 B₄C-W Numunelerinin Mikroyapı İncelemeleri

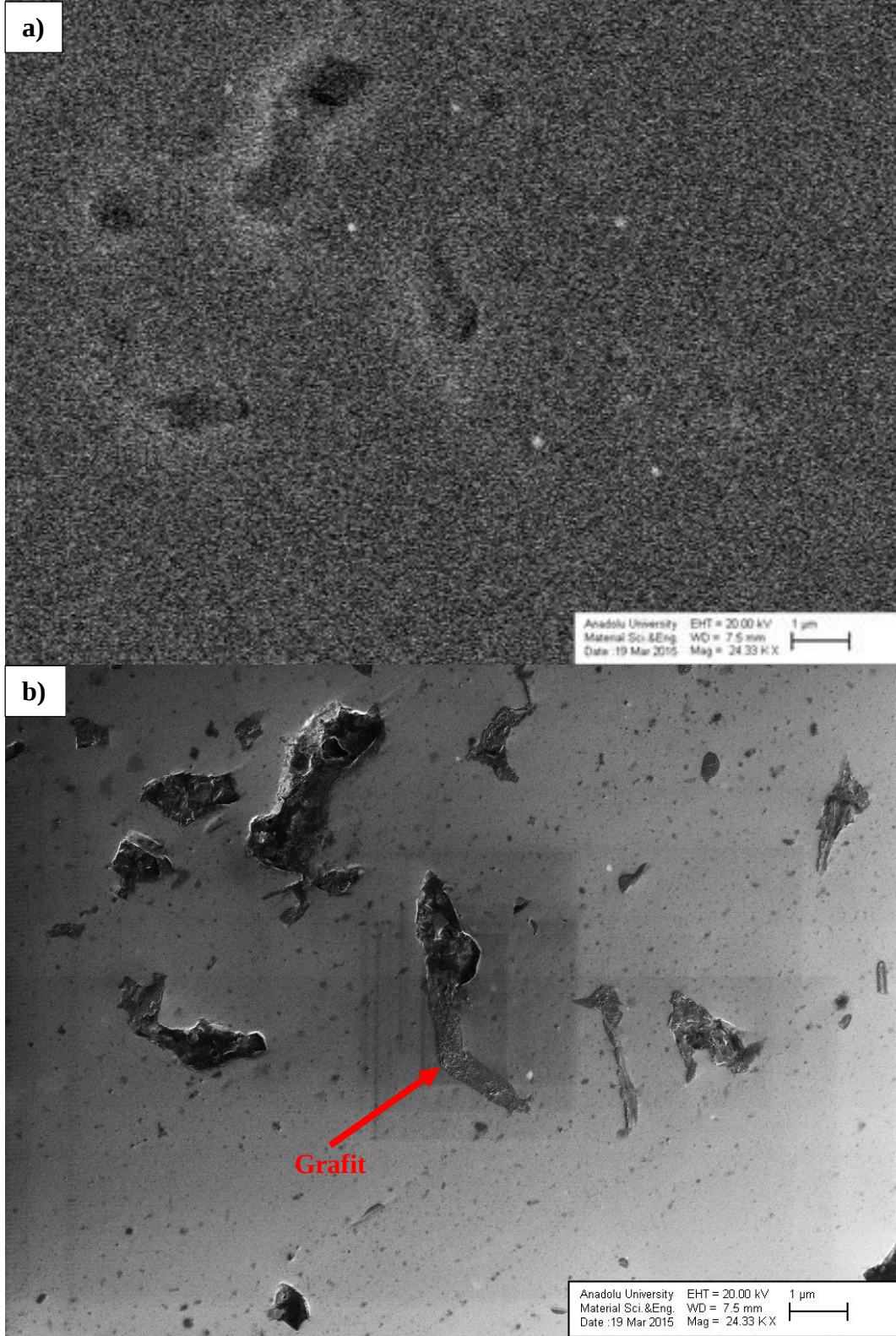
B₄C-metalik W yapılarının mikroyapı incelemeleri Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu ile *Geri Yansımali Elektron (BSE)* ve *In-Lens* modlarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.10'da 1600°C'de spark plazma sinterlenen hacimce %5 metalik W katkılı B₄C'ün parlatılmış yüzey geri yansımali elektron görüntüsü verilmiştir. Görüntüde, ağır element olan W içerdiği için beyaz olarak gözüken ve XRD ile saptanan W₂B₅ fazının bünyede nispeten homojen dağıldığı, ancak geniş bir tane boyut dağılımına (1-15µm) sahip olduğu görülmektedir. Görüntüde yaklaşık 10 µm tane boyutunda porozitelerin varlığı belirlenmiştir.



Şekil 6.10 : 1600°C'de spark plazma sinterlenmiş hacimce %5 metalik W katkılı B₄C numunenin BSE SEM görüntüsü.

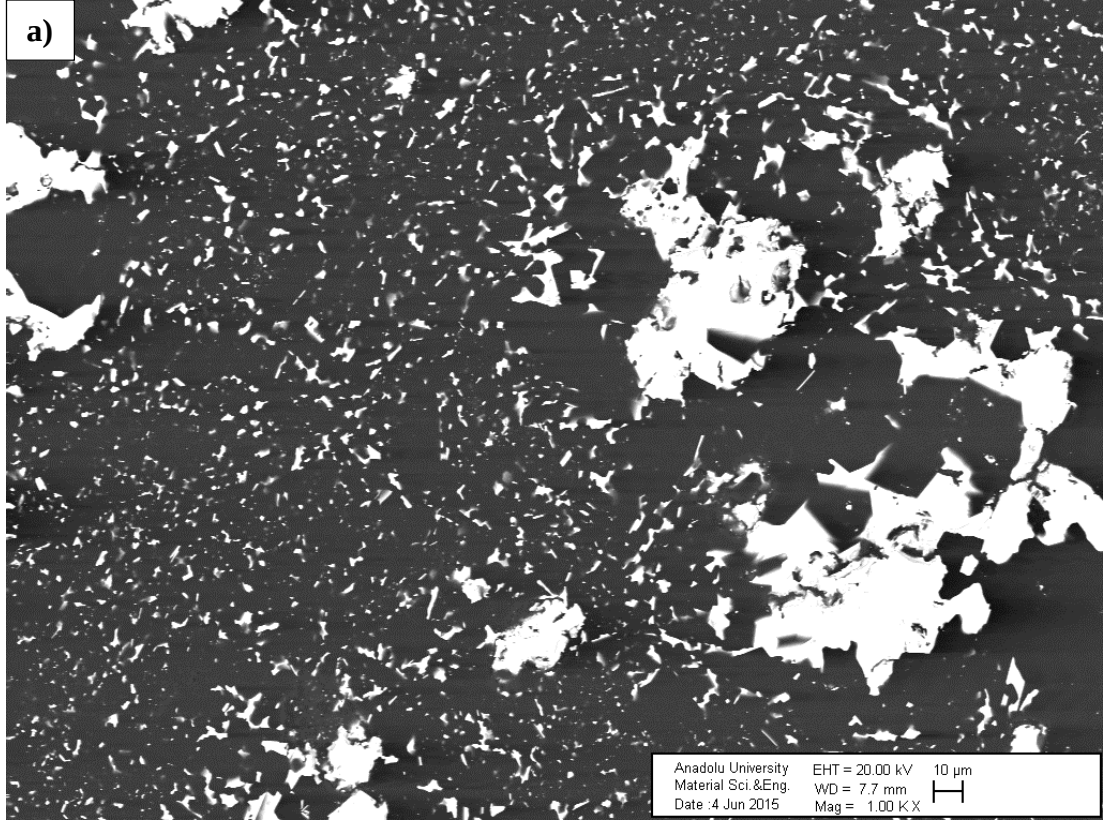
Şekil 6.11'de 1600°C'de spark plazma sinterlenen hacimce %5 metalik W içeren B₄C'ün parlatılmış yüzey BSE (a) ve In-lens (b) görüntüleri verilmiştir. BSE görüntüsünde tespit edilemeyen grafit, In-lens görüntüsünde zıtlıktan dolayı yüksek büyütmede (≈ 25000) çok net olarak incelenebilmektedir. Bu durum Eşitlik 6.1'de önerilen reaksiyonu desteklemektedir.

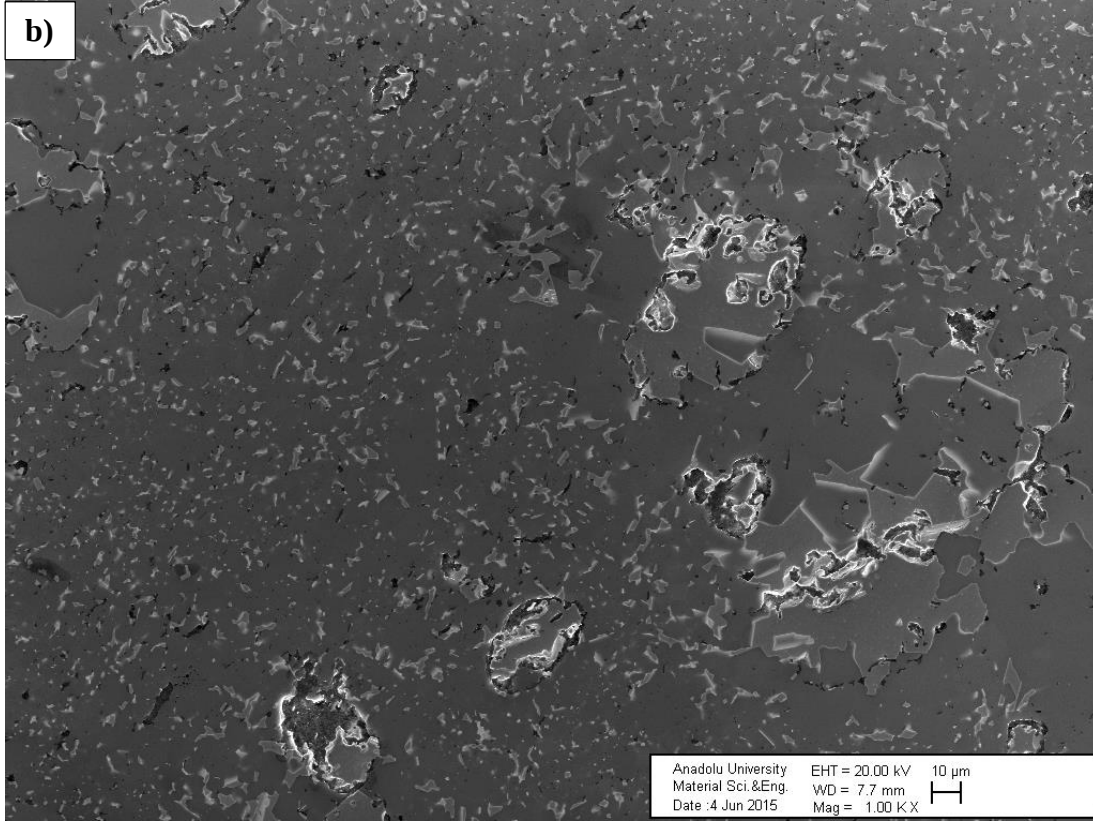


Şekil 6.11 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %5 metalik W katkılı B₄C numunenin (a) BSE ve (b) In-Lens görüntüleri.

Şekil 6.12’de 1600°C’de spark plazma sinterlenen hacimce %10 metalik W içeren B₄C’ün parlatılmış yüzey BSE (a) ve In-lens (b) görüntüleri verilmiştir.

Görüntülerde W_2B_5 fazının yapı içinde oldukça homojen dağıldığı, ancak bazı bölgelerde toplandığı görülmektedir. In-lens görüntüsünde, BSE görüntüleri ile incelenemeyen poroziteler zıtlıktan dolayı çok net olarak incelenebilmektedir. B_4C matris ile W_2B_5 fazları arasında boyutları yaklaşık $10\text{ }\mu\text{m}$ 'ye varan poroziteler olduğu görülmektedir.

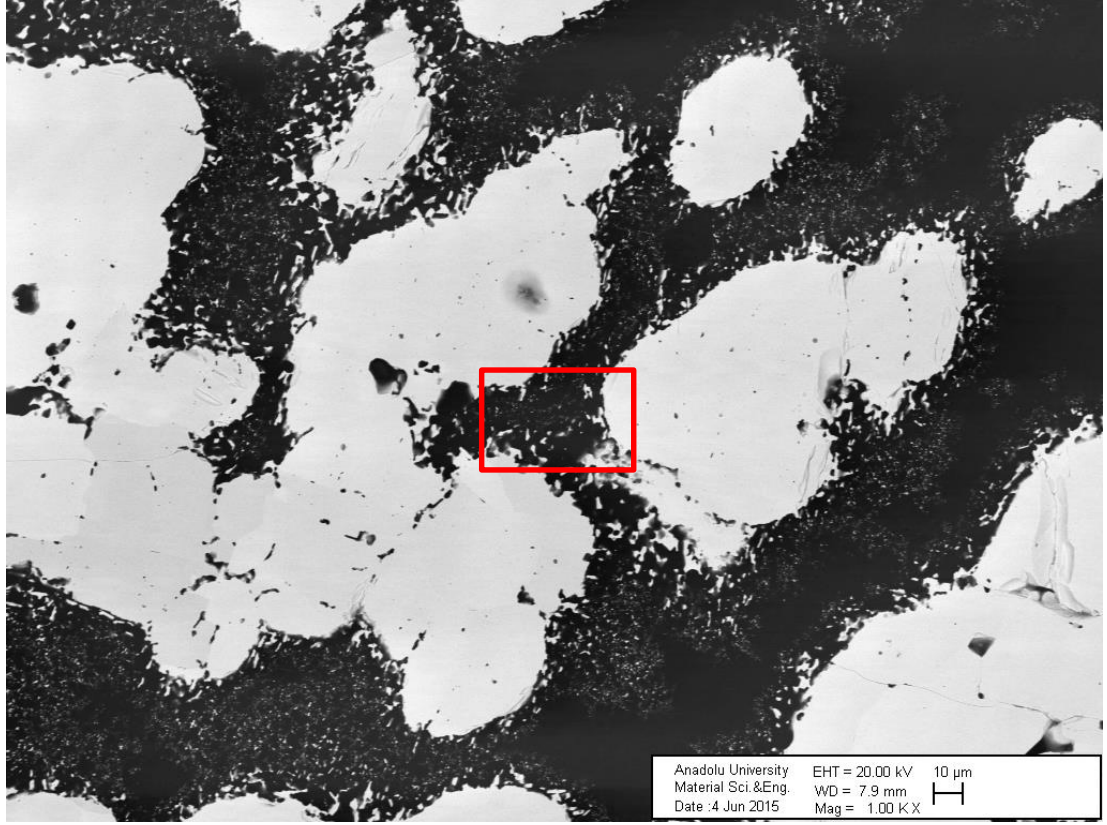




Şekil 6.12 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %10 metalik W katkılı B₄C numunenin (a) BSE, ve (b) In-Lens görüntüleri.

Şekil 6.13’te 1600°C’de spark plazma sinterlenen hacimce %15 metalik W içeren B₄C’ün parlatılmış yüzeyinden alınmış, BSE görüntüsü verilmiştir.

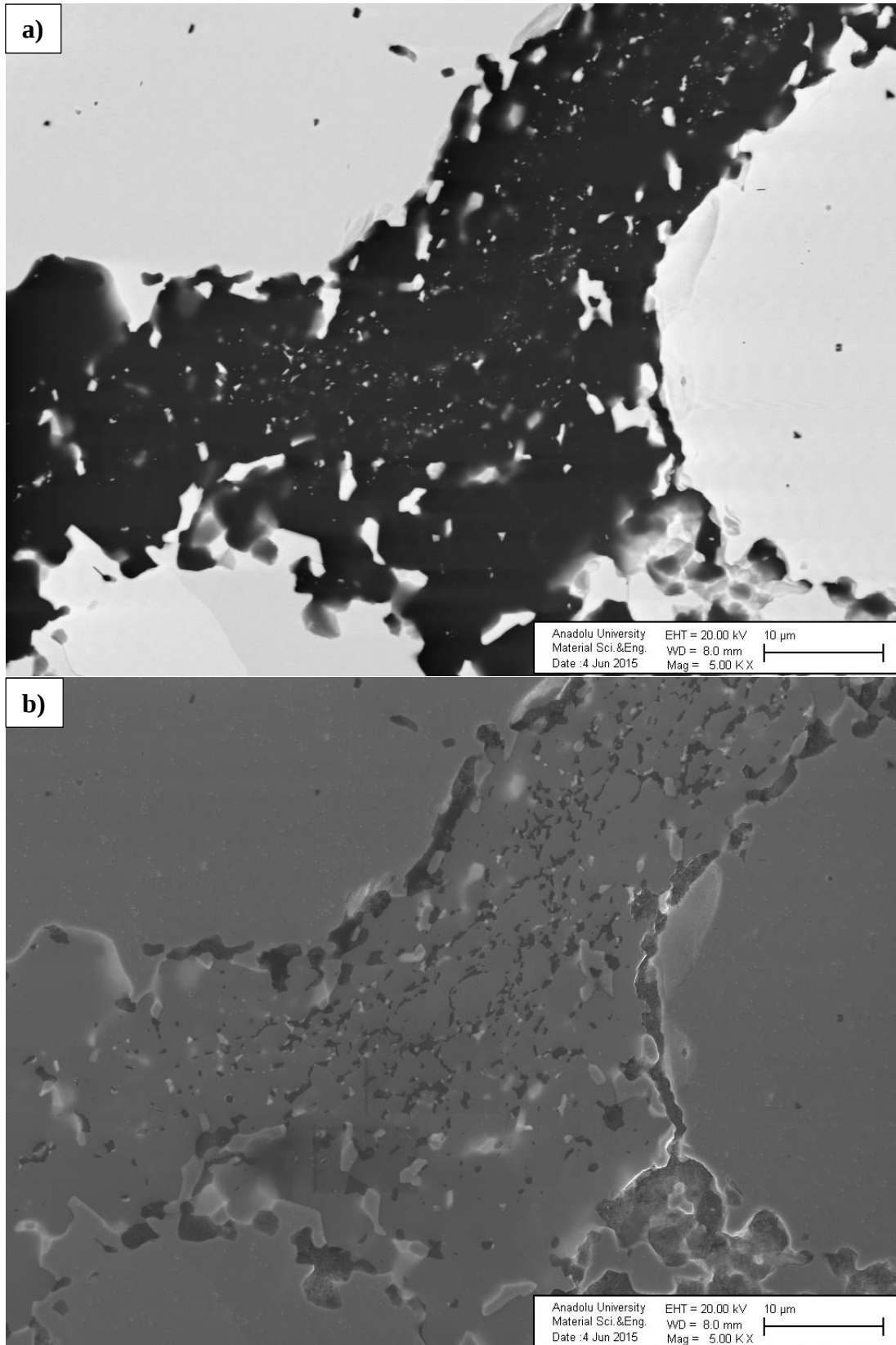
%15 metalik W katkılı numunede W₂B₅ fazının, diğer numunelere göre daha homojen yayıldığı ve W₂B₅ tanelerinin yapı içerisinde birleşik halde yerleşim gösterdiği görülmektedir. Yapıda porozite varlığına rastlanmamıştır.



Şekil 6.13 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %15 metalik W katkılı B₄C numunenin BSE görüntüsü.

Şekil 6.14’te 1600°C’de spark plazma sinterlenen hacimce %15 metalik W içeren B₄C’ün parlatılmış yüzeyinden alınmış, BSE ve In-Lens görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu görüntü, Şekil 6.13’te verilen görüntüde belirtilen bölgeden alınmıştır.

W₂B₅ ile B₄C matris arasında bir reaksiyon bölgesi olduğu (a), ve bu bölgenin hemen dışında grafit faz bölgelerinin (b) olduğu görülmektedir.



Şekil 6.14 : 1600°C’de spark plazma sinterlenmiş hacimce %15 metalik W katkılı B₄C numunenin, (a) BSE ve (b) In-Lens görüntüleri.

6.5. B₄C-W Numunelerinin Mekanik Karakterizasyonu

Bu bölümde, spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında 4 dakika süre ve 100°C/dak ile sinterlenen hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerin mekanik özellikleri sertlik, elastik modül ile kayma modülü, eğme mukavemeti, ve kırılma tokluğu değerleri olmak üzere dört başlık altında incelenmiştir.

6.5.1 B₄C-W numunelerinin sertlik özellikleri

Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

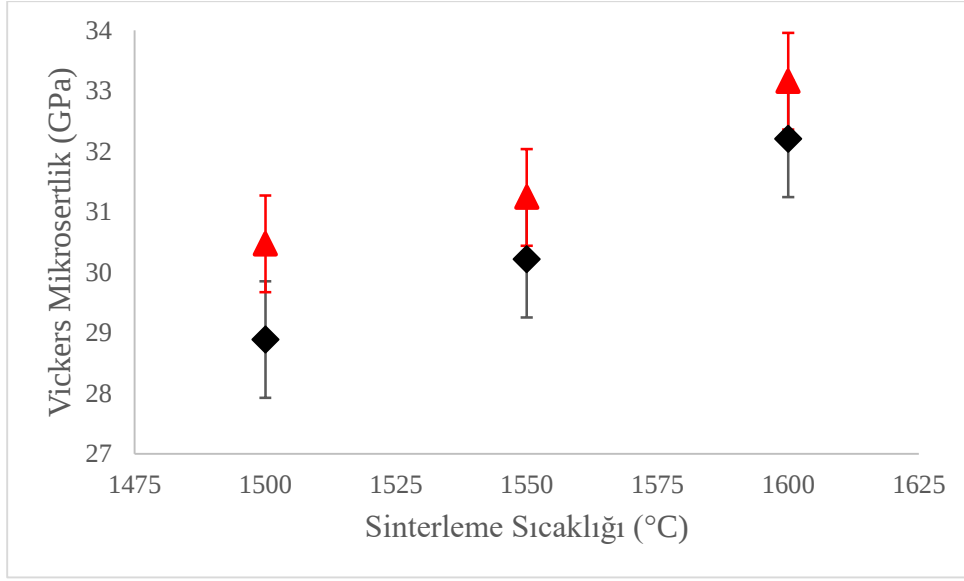
Çizelge 6.2 : B₄C-metalik tungsten esaslı numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Vickers Mikrosertlik (GPa)	
B ₄ C	W		Köşe	Merkez
95	5	1500	28.89	30.47
		1550	30.22	31.24
		1600	32.21	33.16
90	10	1500	27.96	29.18
		1550	29.56	30.30
		1600	30.78	31.20
85	15	1500	27.33	27.61
		1550	27.43	29.12
		1600	28.23	29.18

Hacimce %5 metalik W katkılı B₄C numunelerinin vickers mikrosertlik değerleri, köşe ve merkez olmak üzere Şekil 6.15’te verilmiştir.

1500°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 28.89, merkezde 30.47 GPa, 1550°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 30.22, merkezde 31.24 GPa, 1600°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 32.21, merkezde 33.16 GPa olarak ölçülmüştür.

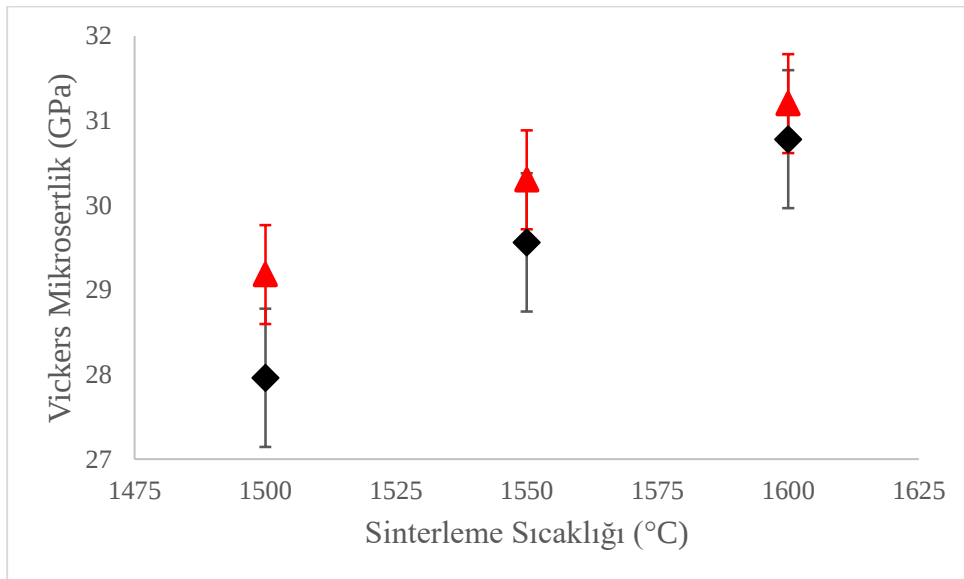
Spark plazma sinterleme sıcaklığı arttıkça, yoğunlaşmaya bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 6.15 : Hacimce %5 metalik W içeren B₄C numunelerinin sertlik değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %10 metalik W katkılı B₄C numunelerinin vickers mikrosertlik değerleri, köşe ve merkez olmak üzere Şekil 6.16’da verilmiştir.

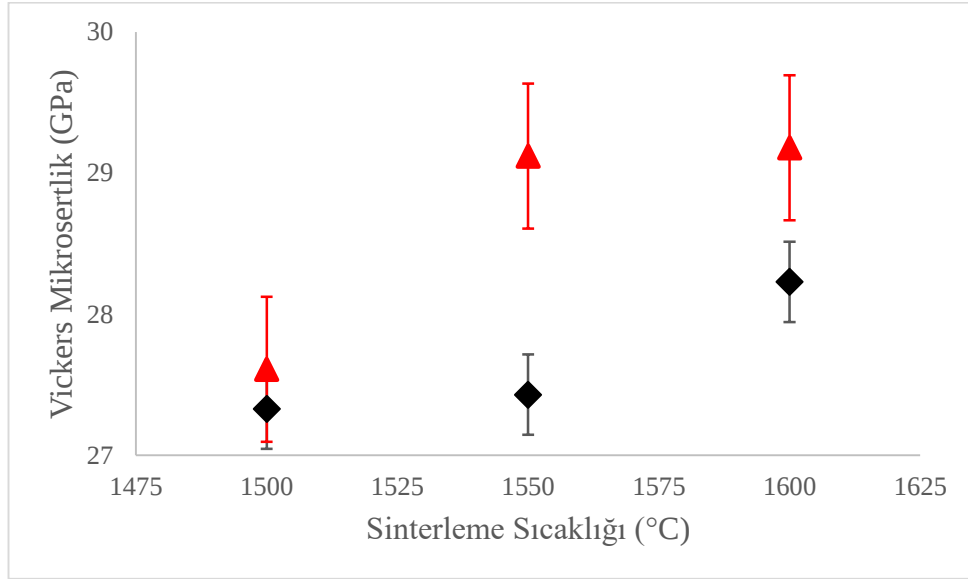
1500°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 28.89, merkezde 30.47 GPa, 1550°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 30.22, merkezde 31.24 GPa, 1600°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 32.21, merkezde 33.16 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.16 : Hacimce %10 metalik W içeren B₄C numunelerinin sertlik değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %15 metalik W katkılı B₄C numunelerinin vickers mikrosertlik değerleri, kőse ve merkez olmak üzere Şekil 6.17’de verilmiştir.

1500°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 28.89, merkezde 30.47 GPa, 1550°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 30.22, merkezde 31.24 GPa, 1600°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 32.21, merkezde 33.16 GPa olarak ۆlçölmüřtür.



Şekil 6.17 : Hacimce %15 metalik W içeren B₄C numunelerinin sertlik değerleri (▲ merkez, ♦ kőşeler).

Farklı metalik W miktarlarına sahip numuneler ele alındığında, spark plazma sinterlenen toz karışımında tungsten miktarının artıtılmasının sonuç üründe B₄C fazından daha az sert olan W₂B₅ faz miktarını artırması nedeniyle sertlik değerlerinde dőüşőse neden olduğu gőrölmektedir.

6.5.2 B₄C-W numunelerinin elastik ve kayma modölleri

Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin ultrasonik yöntem ile ۆlçölen elastik modöl ve kayma modöölü değerleri Çizelge 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.3’te verilmiş olan değerlere göre, spark plazma sinterleme sıcaklığı artışı ile yoğunluk artışına bağlı olarak elastik modöl ve kayma modöölü değerleri yükselmektedir.

Çizelge 6.3 : B₄C-metalik tungsten esaslı numunelerin modül değerleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Poisson Oranı (σ)	Elastik Modül (GPa)	Kayma Modülü (GPa)
B ₄ C	W				
95	5	1500	0.396	307.217	110.013
		1550	0.420	346.575	122.035
		1600	0.377	558.610	202.847
90	10	1500	0.390	220.033	79.174
		1550	0.424	472.927	166.014
		1600	0.457	534.225	183.358
85	15	1500	0.386	299.353	107.986
		1550	0.412	324.839	115.067
		1600	0.422	297.329	104.521

Hacimce %5 ve 10 metalik W içeren numunelerin modül değerleri birbirine yakınken, %15 metalik W içeren numunelerin modül değerlerinin oldukça düştüğü görülmektedir.

6.5.3 B₄C-W numunelerinin kırılma tokluğu özellikleri

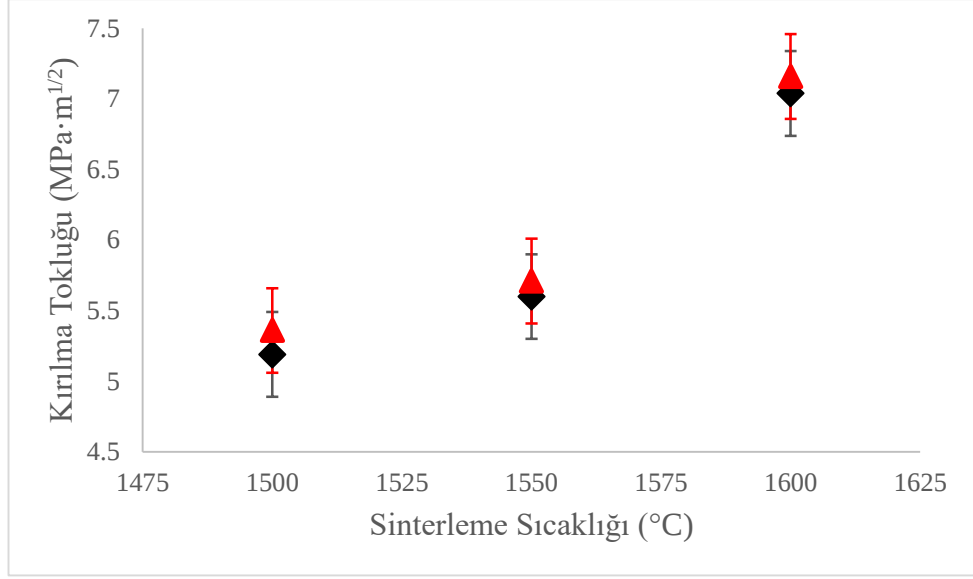
Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri Çizelge 6.4’te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerin kırılma tokluğu değerleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Kırılma tokluğu (MPa·m ^{1/2})	
B ₄ C	W		Köşe	Merkez
95	5	1500	5.19±0.3	5.36±0.3
		1550	5.6±0.3	5.71±0.3
		1600	7.04±0.3	7.16±0.3
90	10	1500	4.45±0.3	4.57±0.3
		1550	6.25±0.3	6.35±0.3
		1600	6.73±0.3	6.78±0.3
85	15	1500	4.97±0.3	5.00±0.3
		1550	5.14±0.3	5.33±0.3
		1600	5.05±0.3	5.15±0.3

Hacimce %5 metalik W içeren numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşe ve merkez olmak üzere Şekil 6.18’de verilmiştir.

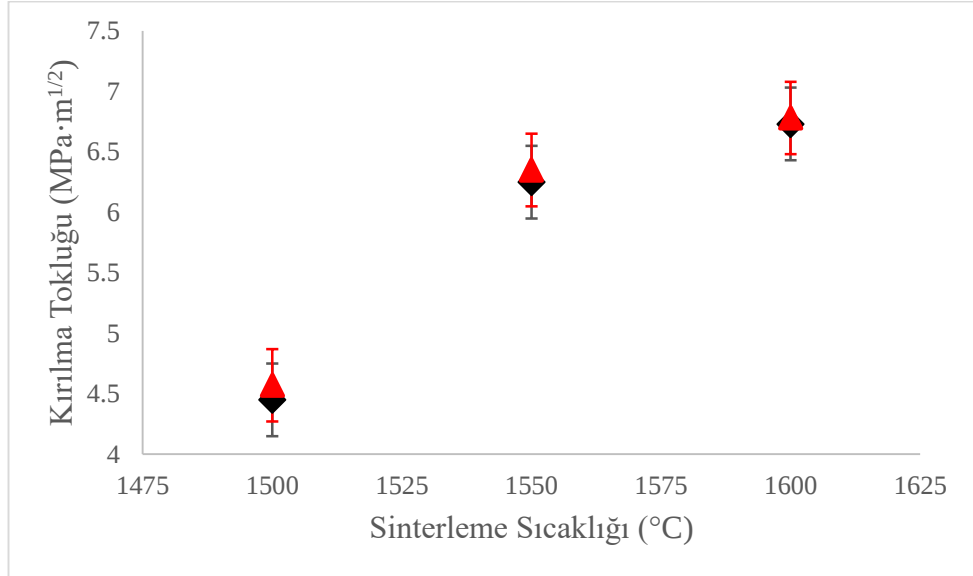
Spark plazma sinterleme sıcaklığı artışının, yoğunlukla doğru orantılı olarak kırılma tokluğu özelliğini iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 6.18 : Hacimce %5 metalik W içeren B₄C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %5 metalik W içeren numuneler için, 1500°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 5.19 ± 0.3 , merkezde 5.36 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1550°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 5.6 ± 0.3 , merkezde 5.71 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1600°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 7.04 ± 0.3 , merkezde 7.16 ± 0.3 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

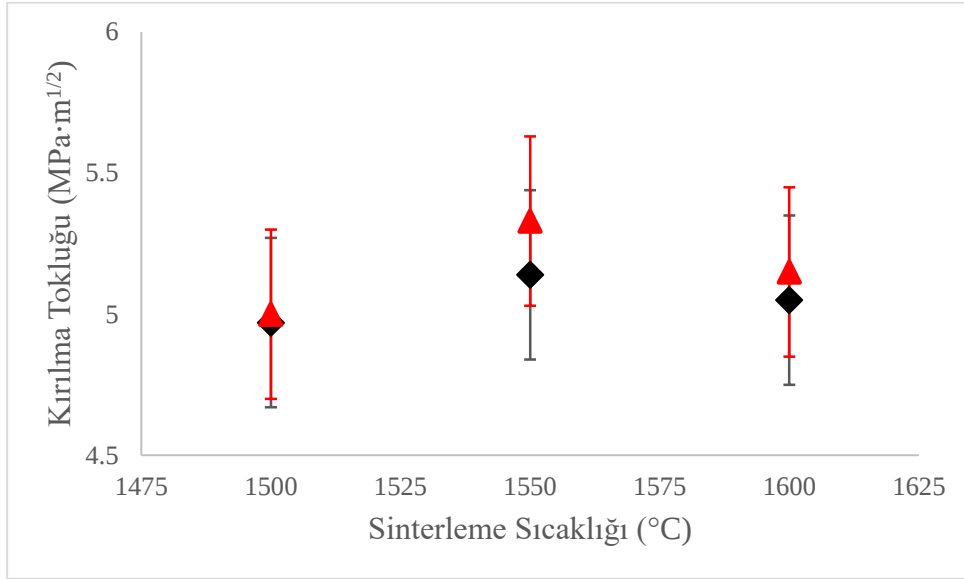
Hacimce %10 metalik W içeren numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşe ve merkez olmak üzere Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6.19 : Hacimce %10 metalik W içeren B₄C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %10 metalik W içeren numuneler için, 1500°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 4.45 ± 0.3 , merkezde 4.57 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1550°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 6.25 ± 0.3 , merkezde 6.35 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1600°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 6.73 ± 0.3 , merkezde 6.78 ± 0.3 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

Hacimce %15 metalik W içeren numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşe ve merkez olmak üzere Şekil 6.20’de verilmiştir.



Şekil 6.20 : Hacimce %15 metalik W içeren B₄C numunelerinin kırılma tokluğu değerleri (▲ merkez, ◆ köşe).

Hacimce %15 metalik tungsten içeren numuneler için, 1500°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleri, köşelerde 4.97 ± 0.3 , merkezde 5.00 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1550°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 5.14 ± 0.3 , merkezde 5.33 ± 0.3 MPa·m^{1/2}, 1600°C’de sinterlenen numunelerin vickers mikrosertlik değerleri, köşelerde 5.05 ± 0.3 , merkezde 5.15 ± 0.3 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

Farklı metalik W miktarlarına sahip numuneler ele alındığında, spark plazma sinterlenen toz karışımında W miktarının artırılmasının kırılma tokluğu değerlerinde düşüşe neden olduğu görülmektedir. Lv ve grubunun B₄C-WC-C karışımını sıcak presleyip W₂B₅-C yapısı elde ettikleri çalışmada sinterleme esnasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya çıkan grafit fazının kırılma tokluğunu düşürdüğü belirtilmiştir [48]. Eşitlik 6.1’de verilen reaksiyona göre, başlangıç metalik W miktarı arttıkça sinterlenmiş numunede bulunan grafit miktarı da artmaktadır. Şekil 6.14.b’de verilen

taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde W_2B_5 taneleri ile B_4C matris arasında ve B_4C matris içinde grafit fazı görülmektedir. Bu durum W ve grubunun çıkardığı sonuçlar ile örtüşmekte ve kırılma tokluğu düşüşünü açıklamaktadır.

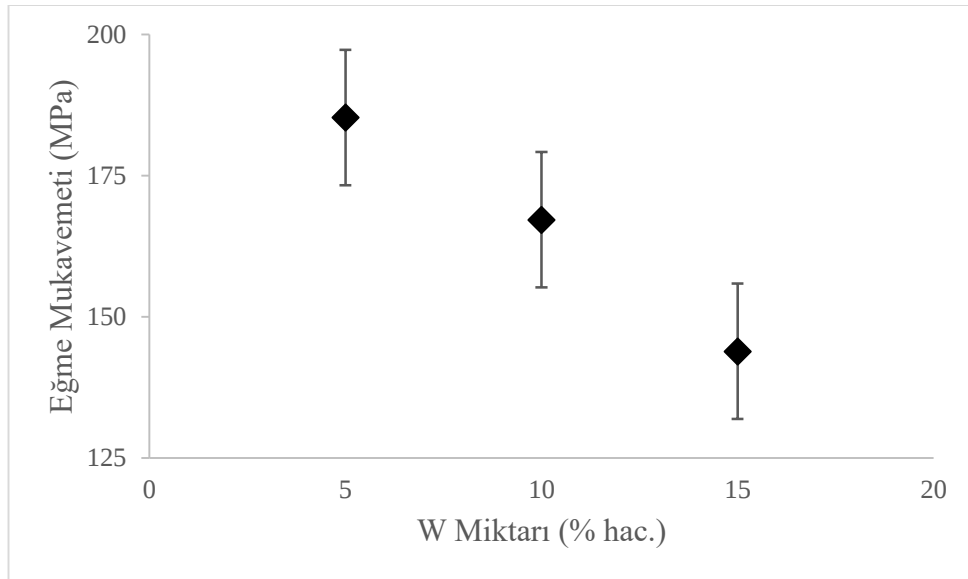
6.5.4 B_4C -W numunelerinin eğme mukavemeti özellikleri

Farklı W miktarlarına sahip numunelerden en yüksek yoğunluğa sahip olanları seçilerek 3-nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren, $1600^{\circ}C$ 'de spark plazma sinterlenmiş B_4C numunelerinin eğme mukavemeti değerleri Çizelge 6.5 ve Şekil 6.21'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : $1600^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş, %5, 10 ve 15 metalik W içeren B_4C numunelerinin eğme mukavemeti değerleri.

Bileşim (% hac.)		Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Maksimum Yük (N)	Eğme Mukavemeti (Mpa)
B_4C	W			
95	5	1600	401.85	185.31
90	10	1600	376.97	167.18
85	15	1600	175.42	143.88

Spark plazma sinterlenen toz karışımında W miktarının artırılmasının eğme mukavemeti değerlerinde düşüşe neden olduğu görülmektedir. Bu negatif etkinin nedeninin kırılma tokluğunda olduğu gibi son üründe grafit miktarının artmasından dolayı olduğu önerilmektedir.



Şekil 6.21 : $1600^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B_4C numunelerinin eğme mukavemeti değerleri.

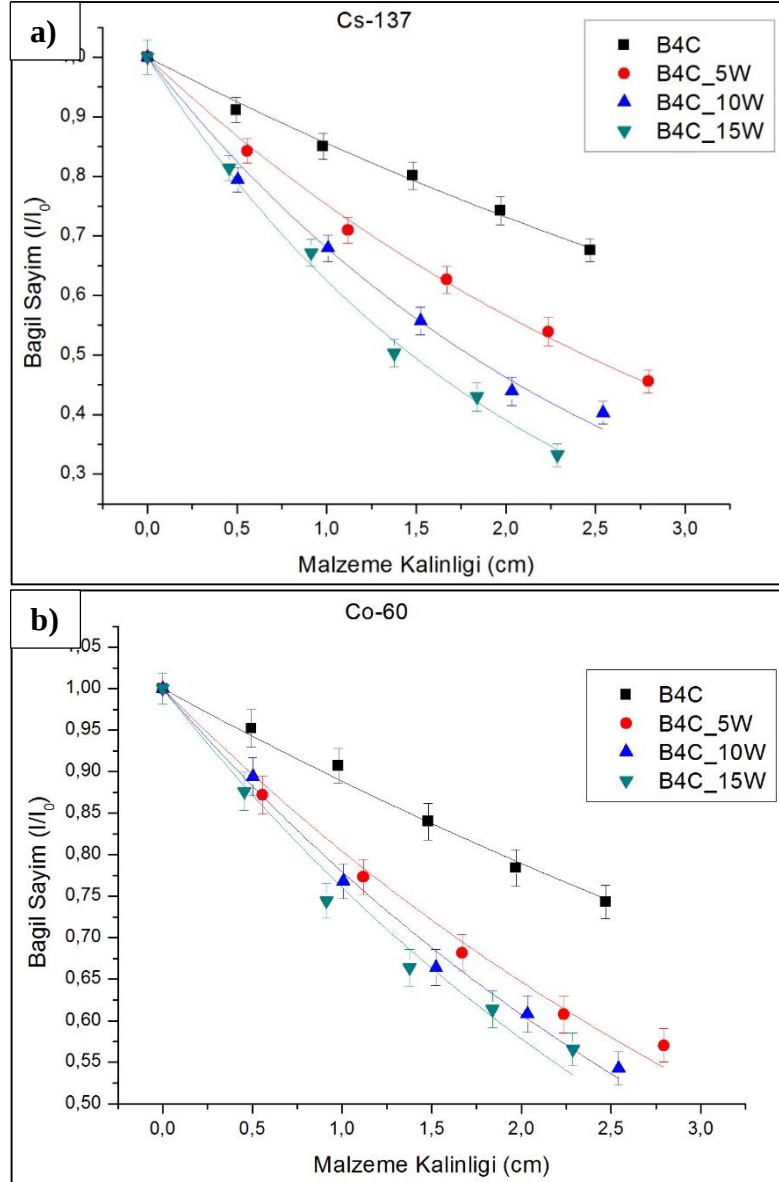
6.6. B₄C-W Numunelerinin Gama Zayıflatma Özellikleri

1550°C sıcaklıkta spark plazma sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin Cs-137 ve Co-60 gama radyoizotopuna ilişkin deney sonuçları Çizelge 6.5’te verilmiştir.

Çizelge 6.6 : 1550°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin Cs-137 ve Co-60 gama radyasyonlarına ilişkin deney sonuçları.

Malzeme	Kalınlık (cm)	Cs-137 Gama Radyoizotopu		Co-60 Gama Radyoizotopu	
		Bağıl Sayım	Std. Sapma	Bağıl Sayım	Std. Sapma
I ₀	0	1	0,029	1	0,019
B ₄ C	0,495	0,911	0,021	0,952	0,023
	0,98	0,85	0,022	0,907	0,021
	1,481	0,801	0,023	0,84	0,022
	1,97	0,742	0,024	0,784	0,022
	2,471	0,676	0,019	0,743	0,02
B ₄ C+%5 W	0,5573	0,84279	0,021	0,8721	0,023
	1,1186	0,70925	0,022	0,77329	0,021
	1,6699	0,62617	0,023	0,68186	0,022
	2,2381	0,53863	0,024	0,60769	0,022
	2,7958	0,45556	0,019	0,57023	0,02
B ₄ C+%10 W	0,5026	0,79422	0,021	0,8938	0,023
	1,0075	0,67928	0,022	0,76799	0,021
	1,5242	0,55678	0,023	0,66427	0,022
	2,0344	0,43909	0,024	0,60811	0,022
	2,5425	0,40262	0,019	0,54236	0,02
B ₄ C+%15 W	0,4547	0,81397	0,021	0,87636	0,023
	0,9125	0,67142	0,022	0,74437	0,021
	1,3768	0,50321	0,023	0,66397	0,022
	1,8389	0,42979	0,024	0,61363	0,022
	2,2871	0,33215	0,019	0,56559	0,02

Çizelge 6.6’daki değerler kullanılarak malzemelerin radyasyon zayıflatma eğrileri çizilmiştir. Çizilen bu eğriler Şekil 6.22’de verilmiştir.



Şekil 6.22 : 1550°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin a) Cs-137ve b) Co-60 karşısında gama zayıflatma eğrileri.

Origin 8 bilgisayar programı kullanılarak Şekil 6.22’de çizilen eğrilerin eksponansiyel olarak fit edilmiş ve zayıflatma katsayıları Eşitlik 6.2’de verilen Beer Lambert formülü kullanılarak hesaplanmıştır [91].

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (6.2)$$

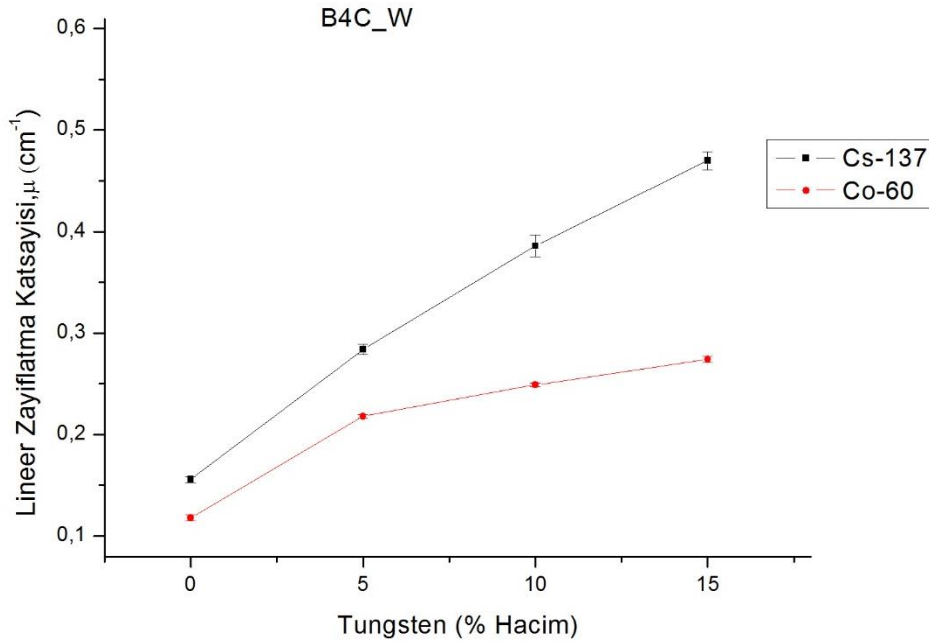
Burada I_0 ve I sırasıyla gelen ve geçen radyasyon şiddetini, μ lineer zayıflatma katsayısını ve x malzeme kalınlığını ifade etmektedir.

Hesaplanan zayıflatma katsayıları Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : 1550°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin Cs-137 ve Co-60 gama radyoizotoplarına ilişkin lineer zayıflatma katsayıları.

Malzeme	Lineer Zayıflatma Katsayısı (μ , cm ⁻¹)			
	Cs-137	Std. Sapma	Co-60	Std. Sapma
B ₄ C	0,156	0,003	0,118	0,003
B ₄ C+%5 W	0,284	0,005	0,218	0,002
B ₄ C+%10 W	0,386	0,011	0,249	0,002
B ₄ C+%15 W	0,47	0,009	0,274	0,003

Hacimce metalik W oranının radyasyon zırhlama kabiliyeti üzerindeki etkisinin incelenebilmesi amacıyla Çizelge 6.7’den yola çıkarak malzemelerin % Tungsten zayıflatma katsayısı grafikleri çizilmiş ve Şekil 6.23’te verilmiştir.



Şekil 6.23 : 1600°C’de sinterlenmiş, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren B₄C numunelerinin lineer zayıflatma katsayısı grafikleri.

B₄C-W esaslı kompozitlerde, hacimce W katkısı arttıkça malzemelerin Cs-137 ve Co-60 gama radyasyonuna ilişkin zayıflatma katsayılarının arttığı görülmektedir. Bu da, W katkı oranının artması ile birlikte B₄C-W esaslı kompozit malzelerin gama radyasyonu zırhlama kabiliyetlerinin arttığını ifade etmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

Deneyisel çalışmalar kapsamında spark plazma sistemi ile 50x50x5 mm boyutlarında ve kare kesit alanına sahip B₄C-W esaslı kompozitler üretilmiş, üretilen numunelerin yoğunlaşma davranışları belirlenmiş, mekanik özellikleri karakterize edilmiş, faz, mikroyapı, ve gama radyasyonu zayıflatma analizleri gerçekleştirilmiştir.

Metalik W, B₄C matrisine hacimce %5, 10 ve 15 oranında katılmıştır. Proses parametreleri olarak 1500, 1550 ve 1600°C olmak üzere farklı sinterleme sıcaklıkları, 40 MPa basınç, 100°C/dak ısıtma hızı ve 4 dak sinterleme süresi kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Bu çalışma ile ilk defa spark plazma sinterleme yöntemi ile B₄C-W sistemi çalışılmış ve büyük boyutlarda (50x50x5 mm) kare kesitli numuneler üretilmiştir.
- 2) 1600°C sıcaklıkta spark plazma sinterleme sonrası B₄C-%5 W ile %95.94, B₄C-%10 W ile %97.10 relatif yoğunluğa ulaşılmışken 1550 ve 1600°C spark plazma sinterleme sıcaklıklarında teorik yoğunluğa B₄C-%15 W numuneleri ile ulaşılmıştır.
- 3) B₄C-%5 W numuneleri için, 1500 ve 1550°C sinterleme sıcaklıklarında, numunelerin köşeleri ve merkezleri arasında oldukça yüksek yoğunluk farkı (%4-8) bulunmaktayken, 1600°C’de bu farkın ortadan kalktığı ve yoğunlukça homojen bir yapının elde edildiği görülmüştür. Yapıya katılan metalik W miktarı arttıkça (hacimce %10 ve %15) bu etki ortadan kalkmaya başlamıştır.
- 4) Yapılan termodinamik incelemeler ve faz analizleri ile ilave edilen metalik W’in spark plazma sinterleme sırasında toz partikülleri arasında oluşan arklar nedeniyle, sıcaklığın bölgesel olarak çok küçük alanlarda ölçülenden daha yüksek değerlere ulaşması sonucu sıvı faza geçtiğini, böylece monolitik B₄C’e göre çok daha düşük sinterleme sıcaklıklarında ve sürelerinde yüksek derecede yoğunlaştığı belirlenmiştir.
- 5) B₄C-metalik W toz karışımlarının spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri, metalik W’in tamamının B₄C ile reaksiyona girerek W₂B₅’e dönüştüğünü ve yapıda grafit açığa çıktığını göstermiştir.

Bu fazlar Fact Sage simülasyon programında yapılan çalışmalar ve literatürde bulunan faz denge diyagramları ile uyumludur.

6) Hacimce %5 metalik W içeren numunelerde açığa çıkan grafit miktarının, XRD tespit limitinden düşük olması nedeniyle grafit piki görülememiştir. Yapılan SEM incelemelerinde BSE modu ile alınan görüntülerde grafit fazına rastlanmamıştır. Ancak farklı bir görüntü zıtlığına sahip In-lens SEM tekniği kullanıldığında reaksiyon sonucu oluşan grafit fazının oluşumu açıkça gözlenmiştir.

7) B₄C-%5 metalik W bileşiminin spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunelerin sertlik değeri 33.16 GPa, elastik modül değeri 558.610 GPa, kırılma tokluğu değeri $7.16 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve eğme mukavemeti değeri ise 185.31 MPa olarak belirlenmiştir. B₄C-%10 metalik W bileşiminin spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunelerin mekanik özellikleri %5 metalik W içeren bileşime göre daha düşük olup, sertlik değeri 31.20 GPa, elastik modül değeri 534.225 GPa, kırılma tokluğu değeri $6.78 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve eğme mukavemeti değeri 167.18 MPa olarak ölçülmüştür. B₄C-%15 metalik W bileşiminin spark plazma sinterlenmesi ile üretilen numunelerin sertlik değeri 29.18 GPa, elastik modül değeri 324.839 GPa, kırılma tokluğu değeri $5.33 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve eğme mukavemeti değeri 143.88 MPa olarak belirlenmiştir. Yapıya katılan metalik W miktarı artırıldıkça mekanik özelliklerde düşüş meydana geldiği görülmektedir.

8) Metalik W miktarında artışın sertlik değerlerini düşürme nedeni son üründe ortaya çıkan W₂B₅ faz miktar artışı, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerlerini düşürme nedeni olarak ise grafit miktarı artışı olduğu önerilmiştir.

9) Gama transmisyonu testleri sonucunda, Cs¹³⁷ izotopuna karşı B₄C'ün lineer zayıflatma katsayısı 0.156 iken B₄C-%5 W bileşiminde 0.284, B₄C-%10 W bileşiminde 0.386, B₄C-%15 W bileşiminde ise 0.470 olarak hesaplanmıştır. Co⁶⁰ izotopuna karşı ise B₄C'ün lineer zayıflatma katsayısı 0.118, hacimce %5, 10 ve 15 metalik W içeren bileşimlerin ise sırasıyla; 0.218, 0.249 ve 0.274 olarak hesaplanmıştır.

10) Etkin bir nötron zırh malzemesi olarak bilinen B¹⁰ izotopunu yapısında bulunduran B₄C içerisine W katılması, gama transmisyon testi sonuçlarına göre malzemenin aynı zamanda gama zırlama kabiliyetini de artırmaktadır. Böylelikle hem gama hem de nötron zırlaması aynı malzeme ile mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Thévenot, F.** (1990). Boron carbide – A comprehensive review, *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 205-225.
- [2] **Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., ve Murty, T. S. R. Ch.** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: A review, *International Materials Reviews*, **55**, 4-40.
- [3] **Yin, J., Huang, Z., Liu, X., Zhang, Z., ve Jiang, D.** (2013). Microstructure, mechanical and thermal properties of *in situ* toughened boron carbide-based ceramic composites co-doped with tungsten carbide and pyrolytic carbon, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 1647-1654.
- [4] **Lee, H., ve Speyer, R. F.** (2002). Hardness and fracture toughness of pressureless-sintered boron carbide (B_4C), *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 1291-1293.
- [5] **Gonzalez, L. V., Speyer, R. F., ve Campbell, J.** (2010). Flexural Strength, fracture toughness, and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technologies*, **7**, 643-651.
- [6] **U.S. Patent-4320204** (1982). Sintered high density boron carbide.
- [7] **Lee, H., ve Speyer, R. F.** (2003). Pressureless Sintering of Boron Carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 1468-1473.
- [8] **Roy, T. K., Subramanian, C., ve Suri, A. K.** (2006). Pressureless Sintering of Boron Carbide, *Ceramics International*, **32**, 227-233.
- [9] **Subramanian, C., Suri, A. K., ve Murthy, T. S. R. Ch.** (2010). Development of boron-based materials for nuclear applications, *Barc Newsletter*, **313**, 14-22.
- [10] **Chen, M. W., McCauley, J. W., LaSalvia, J. C., ve Hemker, K. J.** (2005). Microstructural characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 1935-1942.
- [11] **Moshtaghioun, B. M., Cumbrera, F. L., Ortiz, A. L., Castillo-Rodríguez, M., ve Gómez-García, D.** (2014). Additive-free superhard B_4C with ultrafine-grained dense microstructures, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 841-848.
- [12] **Li, X., Jiang, D., Zhang, J., Lin, Q., Chen, Z., ve Huang, Z.** (2014). Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide, *Ceramics International*, **40**, 4359-4366.

- [13] **Moshtaghioun, B. M., Cumbre-Hernández, F. L., Gómez-García, D., de Bernardi-Martín, S., Domínguez-Rodríguez, A., Monshi, A., ve Abbasi, M. H.** (2013). Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C), *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 361-369.
- [14] **Sairam, K., Sonber, J. K., Murthy, T. S. R. Ch., Subramanian, C., Fotedar, R.K., Nanekar, P., ve Hubli, R. C.** (2014) Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **42**, 185-192.
- [15] **Hayun, S., Kalabukhov, S., Ezersky, V., Dariel, M. P., ve Frage, N.** (2010). Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International*, **36**, 451-457.
- [16] **Hayun, S., Paris, V., Dariel, M. P., Frage, N., ve Zaretsky, E.** (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 3395-3400.
- [17] **Badica, P., Borodianska, H., Xie, S., Zhao, T., Demirskyi, D., Li, P., Tok, A. I. Y., Sakka, Y., ve Vasylykiv, O.** (2014). Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere, *Ceramics International*, **40**, 3053-3061.
- [18] **Halverson, D. C., ve Munir, Z. A.** (1986). Boron carbide reactive metal cermets: I, thermodynamic considerations in boron carbide titanium cermets, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1001-1010.
- [19] **Mashhadi, M., Taheri-Nassaj, E., Sglavo, M., Sarpoolaky, H., ve Ehsani, N.** (2009). Effect of Al addition on pressureless sintering of B_4C , *Ceramics International*, **35**, 831-837.
- [20] **Topçu, I., Gülsoy, H. O., Kadioğlu, N., ve Güllüoğlu, A. N.** (2009). Processing and mechanical properties of B_4C reinforced Al matrix composites, *Journal of Alloys and Compounds*, **482**, 516-521.
- [21] **Levin, L., Frage, N., ve Dariel, M. P.** (1999). The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C , *Metallurgical And Materials Transactions A*, **30**, 3201-3210.
- [22] **Gogotsi, G. A., Gogotsi, Y. G., ve Ostrovoj, D. Y.** (1988). Mechanical behaviour of hot-pressed boron carbide in various atmospheres, *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 814-816.
- [23] **Sharifi, E. M., Karimzadeh, F., ve Enayati, M. H.** (2011). Fabrication and evaluation of mechanical and tribological properties of boron carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites, *Materials and Design*, **32**, 3263-3271.
- [24] **Kobayashi, T., Yoshida, K., ve Yano, T.** (2013). Microstructure, mechanical and thermal properties of B_4C/CNT composites with Al additive, *Journal of Nuclear Materials*, **440**, 524-529.

- [25] Kang, P. C., Cao, Z. W., Wu, G. H., Zhang, J. H., Wei, D. J., ve Lin, L. T. (2010). Phase identification of Al–B₄C ceramic composites synthesized by reaction hot-press sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **28**, 297-300.
- [26] Yue, X., Wang, J., Li, Y., ve Ru, H. (2013). Properties of B₄C/Al-B₄C composite with a two-layer structure, *Materials Research Bulletin*, **48**, 1720-1724.
- [27] Zhang, P., Li, Y., Wang, W., Gao, Z., ve Wang, B. (2013). The design, fabrication and properties of B₄C/Al neutron absorbers, *Journal of Nuclear Materials*, **437**, 350-358.
- [28] Yue, X., Wang, J., Yu, S., Wang, W., ve Ru, H. (2013). Microstructure and mechanical properties of a three-layer B₄C/Al-B₄C/TiB₂-B₄C composite, *Materials and Design*, **46**, 285-290.
- [29] Ma, Q. C., Zhang, G. J., Kan, Y. M., Xia, Y. B., ve Wang, P. L. (2010). Effect of additives introduced by ball milling on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed B₄C ceramics, *Ceramics International*, **36**, 167-171.
- [30] Şahin, F. Ç., Apak, B., Akın, İ., Kanbur, H. E., Gençkan, D. H., Turan, A., Göller, G., ve Yücel, O. (2012). Spark plasma sintering of B₄C-SiC composites, *Solid State Sciences*, **14**, 1660-1663.
- [31] Hulbert, D. M., Jiang, D., Dudina, D. V., ve Mukherjee, A. K. (2009). The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **27**, 367-375.
- [32] Hulbert, D. M., Jiang, D., Anselmi-Tamburini, U., Unuvar, C., ve Mukherjee, A. K. (2008). Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A*, **493**, 251-255.
- [33] Hulbert, D. M., Jiang, D., Anselmi-Tamburini, U., Unuvar, C., ve Mukherjee, A. K. (2008). Experiments and modeling of spark plasma sintered, functionally graded boron carbide–aluminum composites, *Materials Science and Engineering A*, **488**, 333-338.
- [34] Kubota, M. (2010). Solid-state reaction in mechanically milled and spark plasma sintered Al–B₄C composite materials, *Journal of Alloys and Compounds*, **504**, 319–322.
- [35] Vintila, R., Charest, A., Drew, R. A. L., ve Brochu, M. (2011). Synthesis and consolidation via spark plasma sintering of nanostructured Al-5356/B₄C composite, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 4395–4407.
- [36] Nikzad, L., Licheri, R., Ebadzadeh, T., Orru, R., ve Cao, G. (2012). Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B₄C–TiB₂ composites, *Ceramics International*, **38**, 6469-6480.
- [37] Xu, C., Cai, Y., Flodström, K., Li, Z., Esmailzadeh, S., Zhang, G. (2012). Spark plasma sintering of B₄C ceramics: The effects of milling medium and TiB₂ addition, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **30**, 139-144.

- [38] Çelik, Y., Göller, G., Yücel, O., ve Şahin, F. Ç. (2010). Spark plasma sintering of boron carbide and effects of various additives on sintering and material properties, *Advances in Science and Technology*, **63**, 79-84.
- [39] Cengiz, M., Yavaş, B., Çelik, Y., Göller, G., Yücel, O., Şahin, F. Ç. (2014). Spark plasma sintering of boron carbide ceramics using different sample geometries and dimensions, *Acta Physica Polonica A*, **125**, 260-262.
- [40] Bogomol., Borodianska, H., Zhao, T., Nishimura, T., Sakka, Y., Loboda, P., ve Vasylkiv, O. (2014). A dense and tough (B₄C-TiB₂)-B₄C ‘composite within a composite’ produced by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, **71**, 17-20.
- [41] Dudina, D. V., Hulbert, D. M., Jiang, D. T., Unuvar, C. Cytron, S J., ve Mukhaje, A. K. (2008). *In situ* boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent spark plasma sintering, *Journal of Materials Science*, **43**, 3569-3576.
- [42] Zakhariev, Z., ve Radev, D. (1988). Properties of polycrystalline boron carbide sintered in the presence of W₂B₅ without pressing, *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 695-696.
- [43] Radev, D., ve Zakhariev, Z. (1998). Structural and mechanical properties of activated sintered boron carbide-based materials, *Journal of Solid State Chemistry*, **137**, 1-5.
- [44] Hofmann, H., ve Petzow, G. (1986). Structure and properties of reaction hot-pressed B₄C-TiB₂-W₂B₅ materials, *Journal of the Less-Common Metals*, **117**, 121-127.
- [45] Wen, G., Li, S.B., Zhang, B.S., ve Guo, Z.X. (2000). Processing of *in situ* toughened B-W-C composites by reaction hot pressing of B₄C and WC, *Scripta Materialia*, **43**, 853-857.
- [46] Sugiyama, S., ve Taimatsu, H. (2004). Mechanical properties of WC-WB-W₂B composites prepared by reaction sintering of B₄C-W-WC powders, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 871-876.
- [47] Ünal, N., ve Öveçoğlu, M. L. (2009). Effects of wet and dry milling conditions on properties of mechanically alloyed and sintered W-C and W-B₄C-C composites, *Powder Metallurgy*, **52**, 254-265.
- [48] Lv, Y., en, G., Zhang, B.Y., ve Lei, T.Q. (2006). Mechanical properties and electrical conductivity of W-B-C composites fabricated by *in situ* reaction, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 277-282.
- [49] Rogl, P., ve Bittermann, H. (1999). Ternary metal boron carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **17**, 27-32.
- [50] http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php. Erişim, 27.04.2015
- [51] Bairamashvili, I. A. (1995). Experience in production of articles from boron carbide for fast reactor control rods, *Absorber materials, control rods and designs of backup reactivity shutdown systems for breakeven cores and burner cores for reducing plutonium stockpiles*, Obninsk, Rusya.

- [52] **Heian, E. M., Khalsa, S. K., Yamamoto, T., ve Ohyanagi, M.** (2004). Sythesis of dense, high-defect-concentration B₄C through mechanical activation and field assisted combustion, *Journal of American Ceramic Society*, **79**, 779-783.
- [53] **U.S. Patent-4017587** (1977). Boron carbide.
- [54] **U.S. Patent-3525589** (1970). Production of boron carbide whiskers.
- [55] **U.S. Patent-3334967** (1967). Process of prepairing boron carbide from boron halide and a hydrocarbon.
- [56] **U.S. Patent-3885022** (1975). Method of producing boron carbide from water alcohol solution of carbon source.
- [57] **Mondal, S., ve Banthia, A. K.** (2005). Low temperature synthetic route for boron carbide, *Journal of European Ceramic Society*, **25**, 287-291.
- [58] **Holmquist, T. J., ve Johnson, J. R.** (2008). Response of boron-carbide subjected to high-velocity impact, *International Journal of Impact Engineering*, **35**, 742-752.
- [59] **Koutsospyros, A., Braid, W., Christodoulatos, C., Dermatas, D., ve Strigul, N.** (2006). A review of tungsten: from environmental obscurity to scrutiny, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 1-19.
- [60] Tungsten. <http://www.tungsten.com/materials/tungsten/>. Erişim, 24.03.2015
- [61] **Lassner, E., ve Schubert, W. D.** (1999). *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer Sciene+Business Media, New York.
- [62] **Kang, S.J.L.** (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Butterworth Heinemann Elsevier, England.
- [63] **Rahaman, M.R.** (2003). *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker Inc. New York.
- [64] **Akın, İ.** (2010). ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [65] **Ormancı Ö.** (2012). Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [66] **Aybers, M.T.** (1999). Sinterleme ve birinci safha sinterleme kinetiği. 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu. İstanbul, Türkiye.
- [67] **Boch, P., ve Niepe, J.** (2007). *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*, ISTE Ltd., Londra.
- [68] **Carter, C.B., ve Norton, M.G.** (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer, New York.
- [69] **Sarıtaş, S., Türker, M., ve Durlu, N.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, (Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, German, R. M.), Türk Toz Metalurjisi Derneği, 235-246.
- [70] **Jenkins, I., ve Wood, J.V.** (1991). *Powder Metallurgy: An Overview*. Institute of Metals, Londra.

- [71] **Leander, F.P., ve West, V.G.** (2002). *Fundamentals of Powder Metallurgy*, MPIF Princeton, New Jersey.
- [72] **German, R.M., Suri, P., ve Park, S.Y.** (2009). Review: liquid phase sintering, *Journal of the Materials Science*, **44**, 1-39.
- [73] **Rice, R.W.** (2003). *Ceramic Fabrication Technology*. Marcel Dekker Inc. New York.
- [74] **Haglund, S., ve Argen, J.** (1998). Solid State sintering of cemented carbides; an experimental study. *Zeitschrift fur metallkunde*, **89**, 316-322.
- [75] <http://www.substech.com>. Erişim, 28.04.2015.
- [76] **Upadhyaya, G.S.** (2000). *Sintered Metallic and Ceramic Materials, preparation, Properties and Applications*, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- [77] **Peelen, J.G.J.** (1979). Transparent hot-pressed alumina, I: hot pressing of alumina. *Ceramic International.*, **5**, 70-75.
- [78] **Weimer, A.W.** (1997). *Thermochemistry and Kinetics, in Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Chapman & Hall, Londra.
- [79] **Tokita, M.** (n.d.). *Mechanism of Spark Plasma Sintering*. Sumitomo Coal Mining Company, Japonya.
- [80] **Nygren, M., ve Shen, Z.** (2003). On the preparation of bio-,nano-,and the structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, **5**, 125-131.
- [81] **Dobedoe, R.S., West, G.D., ve Lewis, M.H.** (2003). Spark plasma sintering of ceramics. *Bulletin of Ecers*, **1**, 19-24.
- [82] <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/983470/fig1>. Erişim, 28.04.2015.
- [83] **ASTM C1327-08** Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.
- [84] **Kulkarni, N., Moudgil, B., ve Bhardwaj, M.** (1994). Ultrasonic characterization of green and sintered ceramics: I, time domain. *American Ceramic Society Bulletin*, **73**, 146-153.
- [85] **Kurt S., Sebastião R., ve Hoffmann M.** (2005). Fracture toughness measurements of LPSSiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method. *Mat. Res.*, **8**.
- [86] **BS EN 658-3:2002** Advanced Technical Ceramics – Mechanical Properties of Ceramic Composites at Room Temperature, Part 3: Determination of Flexural Strength.
- [87] **Büyük B.** (2013). Tungsten, Titanyum, Bor İçeren Bazı Malzemelerin Gama ve Nötron Radyasyonu Karşısındaki Davranışının İncelenmesi, XCOM Bilgisayar Programı ile İrdelenmesi ve Yeni Bir Radyasyon Zırh Malzemesi Önerisi, Doktora Tezi, İTÜ Enerji Enstitüsü.
- [88] **Büyük B., ve Tuğrul A.B.** (2014). Gamma and neutron attenuation behaviours of boron carbide silicon carbide composites. *Annals of Nuclear Energy*. **71**, 46-51.

- [89] **Büyük B., ve Tuğrul A.B.** (2014). An investigation on gamma attenuation behaviour of titanium diboride reinforced boron carbide–silicon carbide composites. *Radiation Physics and Chemistry*, **97**, 354–359.
- [90] **Knoll G.F.** (2002). *Radiation Detection and Measurement*. University of Michigan. John Wiley&Sons Inc. New York, ABD,
- [91] **Büyük B., Tuğrul A.B., Akarsu A.C., ve Addemir A.O.** (2012). Investigation of behaviour of titanium diboride reinforced boron carbide-silicon carbide composites against Cs-137 gamma radioisotop source by using gamma transmission technique. *Acta Physica Polonica A*, **121**, 135-137
- [92] **Büyük B., Tuğrul A.B., Aktop S., ve Addemir A.O.** (2013). Investigation on the effects of boron carbide particle size on radiation shielding properties of boron carbide-titanium diboride composites. *Acta Physica Polonica A*, **123**, 177-179.
- [93] **Büyük B., ve Tuğrul A.B.** (2014). Comparison of lead and WC-Co materials against gamma irradiation. *Acta Physica Polonica A*, **125**, 423-425.
- [94] **Büyük B., Tuğrul A.B., Addemir A.O., Ay N.** (2014). Gamma attenuation behaviour of h-BN and h-BN-TiB₂ composites. *Acta Physica Polonica A*, **125**, 420-422,
- [95] **Durmaz H., Tuğrul A.B., ve Büyük B.** (2014). Evaluation of gamma penetration through plain carbon steels. *Acta Physica Polonica A*, **125**, 469-472.
- [96] **Esme I.** (1993). *Fiziksel Ölçmeler ve Değerlendirilmesi*. Marmara Üniversitesi Matbaası, İstanbul, Türkiye.
- [97] **Berger, M.J., Hubbell, J.H., Seltzer, S.M., Chang, J., Coursey, J.S., Sukumar, R., Zucker, D.S., ve Olsen, K.** XCOM: Photon Crossection Database. <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>. Erişim, 11.03.2013.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Salih Çağrı ÖZER
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 09.12.1989
E-Posta : salihcagrioz@anadolu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Seramik Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM:

- **Anadolu Üniversitesi:** Araştırma Görevlisi

YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- **Özer, S. Ç., Büyük, B., Tuğrul, A. B., Turan, S., Yücel, O., Göller, G. ve Şahin, F. Ç.** (2016). Gamma and Neutron Shielding Behavior of Spark Plasma Sintered Boron Carbide-Tungsten Based Composites, TMS 2016: 145 Annual Meeting & Exhibition: Supplemental Proceedings, 449-456.
- **Özer, S. Ç., Büyük, B., Tuğrul, A. B., Turan, S., Yücel, O., Göller, G. ve Şahin, F. Ç.** (2016). Gamma and Neutron Shielding Behavior of Spark Plasma Sintered Boron Carbide-Tungsten Based Composites, TMS 2016: 145 Annual Meeting & Exhibition, 15/02/2016, Nashville, ABD. (Poster Sunum)
- **Cengiz, M., Özer, S.Ç., Büyük, B., Tuğrul, A.B., Göller, G., Yücel, O., ve Şahin, F.Ç.** (2015). Processing, Mechanical and Nuclear Characterization of Boron Carbide Ceramics Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Acta Physica Polonica A*, **128(2B)**, 187-189.
- **Özer, S. Ç., Şahin, F. Ç., Turan, S.** (2015). In-lens SEM imaging of residual carbon in spark plasma sintered boron carbide-tungsten based composites. 22. *Elektron Mikroskopi Kongresi – EMK 2015*, 02-04/09/2015, İstanbul, Türkiye. (Poster Sunum)

- **Özer, S. Ç., Cengiz, M., Göller, G., Yücel, O., Turan, S., Şahin, F. Ç.** (2015). Processing and mechanical characterization of boron carbide ceramics with tungsten additive consolidated by spark plasma sintering. *14th International Conference of the European Ceramic Society – ECERS 2015*, 21-25/06/2015, Toledo, İspanya. (Sözlü Sunum)
- **Cengiz, M., Özer, S. Ç., Göller, G., Yücel, O., Turan, S., Şahin, F. Ç.** (2015). Spark plasma sintering and characterization of boron carbide-titanium composites. *14th International Conference of the European Ceramic Society – ECERS 2015*, 21-25/06/2015, Toledo, İspanya. (Sözlü Sunum)
- **Büyük, B., Tuğrul, A. B., Cengiz, M., Özer, S. Ç., Göller, G., Yücel, O., Turan, S., Şahin, F. Ç.** (2014). Effects of irradiation on spark plasma sintered boron carbide-aluminium ceramics. *The Nuclear Materials Conference – NUMAT 2014*, 27-30/10/2014, Florida, ABD (Poster Sunum)
- **Özer, S. Ç., Cengiz, M., Büyük, B., Tuğrul, A. B., Göller, G., Yücel, O., Şahin, F. Ç.** (2014). Processing, mechanical and nuclear characterization of boron carbide ceramics consolidated by spark plasma sintering. *International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering – ICCESSEN 2014*, 25-29/10/2014, Antalya/Türkiye. (Sözlü Sunum)