

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ
BOR KARBÜR-SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ali Cem AKARSU**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

OCAK 2009

**TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ
BOR KARBÜR-SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ali Cem AKARSU
(521061001)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan ADDEMİR (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Bu mesleği seçmemi sağlayan ve üniversiteye başladığım günden beri maddi manevi yanımda olan, büyük düşünebilme ve dünyaya geniş bir vizyondan bakabilme gibi özellikleri bana kazandıran, düz bir mühendis değil nitelikli bir mühendis olmam için tüm imkanları ile bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı ve kolaylığı sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na teşekkürlerimi ve saygılarımı sunar laboratuvarlarda yardımını gördüğüm tüm araştırma görevlisi ve mühendis arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarımın büyük bölümünde maddi manevi desteğini gördüğüm, akademik çalışma ortamına kolay adapte olmamda büyük katkısı olan Dr. Tahsin BOYRAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin büyük bölümünde yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarım Met. Müh. Çağlar ÇELİK'e, Met. Müh. H. Onur ATEŞER'e, Met. Müh. Sercan AKTOP'a ve Met. Müh. Burak BAKAR'a, karakterizasyon çalışmalarım sırasında her türlü imkanını benimle paylaşan araştırma görevlisi arkadaşım Yük. Met. Müh. Önder GÜNEY'e ve desteğinden ötürü BM Bor Teknolojileri A.Ş.'ye sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca kazandığım başarı bursu ile bana ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na minnettarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi manevi destekleyen annem Melek Sevinç AKARSU'ya, babam Ali Hikmet AKARSU'ya ve ağabeyim Ali Can AKARSU'ya sonsuz sevgilerimi sunarım.

Ocak 2009

Ali Cem AKARSU

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEMELER	3
2.1 Bor Karbür	3
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi	3
2.1.2 Bor karbür üretimi	8
2.1.2.1 Elektrik ark fırını ile bor karbür üretimi	11
2.1.2.2 Magnezyotermik redüksiyon ile bor karbür üretimi	12
2.1.3 Bor karbürün özellikleri.....	13
2.1.4 Bor karbürün kullanım alanları	17
2.2 Silisyum Karbür	18
2.2.1 Silisyum karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi	19
2.2.1.1 Beta silisyum karbür	20
2.2.1.2 Alfa silisyum karbür	21
2.2.2 Silisyum karbür üretimi	23
2.2.2.1 Acheson prosesi	25
2.2.3 Silisyum karbürün özellikleri.....	27
2.2.4 Silisyum karbürün kullanım alanları	29
2.3 Titanyum Diborür.....	30
2.3.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi	30
2.3.2 Titanyum diborür üretimi	31
2.3.2.1 Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile titanyum diborür üretimi	31
2.3.2.2 TiO_2 ve B_2O_3 'ün karbotermik redüksiyonu ile TiB_2 üretimi	32
2.3.2.3 TiO_2 ve B_2O_3 'ün alüminatermik redüksiyonu ile TiB_2 üretimi	32
2.3.2.4 TiO_2 ve B_2O_3 'ün magnezyotermik redüksiyonu ile TiB_2 üretimi	32
2.3.2.5 Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB_2 üretimi	33
2.3.2.6 PVD yöntemi	33
2.3.3 Titanyum diborürün özellikleri	33
2.3.4 Titanyum diborürün kullanım alanları.....	36
2.4 Sinterleme	37
2.4.1 Sinterleme değişkenleri	42
2.4.2 Basıncsız ve basınç yardımı ile sinterleme	42
2.4.2.1 Sıcak presleme	43
2.5 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	45
2.5.1 Sonuçlar	55
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
3.1 Kullanılan Hammaddeler	57

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	58
3.3 Deneylerin Yapılışı	63
3.3.1 Toz hazırlama işlemleri.....	64
3.3.1.1 Titanyum diborür tozlarının öğütülmesi	64
3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması	64
3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri.....	65
3.3.2.1 Soğuk şekillendirme	65
3.3.2.2 Sıcak presleme	66
3.4 Karakterizasyon Çalışmaları	66
3.4.1 Toz malzeme karakterizasyonu	66
3.4.2 Sıcak preslenmiş malzemelerin karakterizasyonu	66
3.4.2.1 Kırılma mukavemeti ölçümü	66
3.4.2.2 Yoğunluk ölçümü	67
3.4.2.3 Sertlik ölçümü	68
3.4.2.4 Mikroyapı analizleri	68
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR.....	69
4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları	69
4.2 Sıcak Preslenmiş Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları	76
4.2.1 Kırılma mukavemeti sonuçları	76
4.2.2 Sertlik sonuçları	79
4.2.3 Yoğunluk ölçüm sonuçları	82
4.2.4 Mikroyapı analizi ve EDS sonuçları	85
5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	91
KAYNAKLAR.....	93
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR

µm	: Mikrometre
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometre
LED	: Işık Yayan Diyot
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
PEG	: Polietilengliserin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor-karbon faz diyagramının karakteristik parametreleri.....	7
Çizelge 2.2 : Bor karbürün, karbon içeriğinin bir fonksiyonu olarak değişen latis parametreleri ve birim hücre hacmi.....	8
Çizelge 2.3 : B_4C , SiC ve TiB_2 ’e ait ısı kapasitesi, ergime sıcaklığı, oluşum ısısı değerleri	12
Çizelge 2.4 : Bor karbürün magnezyotermal üretiminde fırın sıcaklığı ve Mg partikül boyutunun B_4C ürün partikül boyutuna etkisi	13
Çizelge 2.5 : Bor karbürün özellikleri.	15
Çizelge 2.6 : Silisyum karbürün politipleri.....	22
Çizelge 2.7 : Silisyum karbür yapıları ile ilgili datalar	23
Çizelge 2.8 : Silisyum karbürün özellikleri	29
Çizelge 2.9 : Titanyum diborürün özellikleri.....	34
Çizelge 2.10 : Bazı geçiş metallerinin ve onların borürlerinin ergime sıcaklıkları ...	35
Çizelge 2.11 : Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması...	35
Çizelge 2.12 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı.....	36
Çizelge 2.13 : Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için gerekli parametreler	40
Çizelge 2.14 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler	42
Çizelge 2.15 : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri.....	44
Çizelge 2.16 : B_4C -WC- TiB_2 numunelerinde yoğunluk değerleri.....	50
Çizelge 2.17 : B_4C -WC- TiB_2 numunelerinde sertlik ve eğme mukavemeti değerleri.....	51
Çizelge 2.18 : Namtae Cho’nun çalışmasına ait parametre ve sonuç değerleri.....	52
Çizelge 2.19 : Zorzi ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk ve sertlik değerleri	53
Çizelge 2.20 : Yamada ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk, kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri	54
Çizelge 3.1 : Bor karbür tozları için üretici firmadan alınan veriler	57
Çizelge 3.2 : Silisyum karbür tozları için üretici firmadan alınan veriler	57
Çizelge 3.3 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.....	58
Çizelge 3.4 : Numune kodları ve karıştırılan tozların hacimce yüzde oranları	65
Çizelge 4.1 : Farklı öğütme sürelerinde elde edilen ortalama partikül boyutları.....	73
Çizelge A.1 : Kırılma mukavemeti, sertlik ve rölatif yoğunluk ortalama sonuçları ve standart sapma değerleri.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yirmiyüzlünün şematik gösterimi	4
Şekil 2.2 : B ₄ C rombohedral birim hücre yapısı	4
Şekil 2.3 : (112) düzleminde bor karbür kristal yapısı.	5
Şekil 2.4 : B-C faz diyagramı	6
Şekil 2.5 : B ₄ C birim hücresinin latis parametrelerinin kompozisyona bağlı değişimi7	
Şekil 2.6 : Sıcaklık ve beslenen C- B ₂ O ₃ kompozisyonunun bor karbür ürün kompozisyonuna etkisi	9
Şekil 2.7 : Bor karbür sentezleme kinetiği.....	10
Şekil 2.8 : Bor karbürün sertliğinin kompozisyona göre değişimi	13
Şekil 2.9 : Bor karbürün kırılma mukavemetinin yapıdaki porozite miktarı ile ilişkisi.....	14
Şekil 2.10 : Bor karbürün elektrik iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi	16
Şekil 2.11 : Bor karbürün seebeck sabitinin sıcaklık ile değişimi	16
Şekil 2.12 : Bor karbür ve β-SiC'ün termal genleşme-sıcaklık ilişkisi	17
Şekil 2.13 : β-SiC ve α-SiC yapılarının şematik gösterimi	18
Şekil 2.14 : Silisyum-karbon birim hücresinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.15 : Karbon-silisyum faz diyagramı	20
Şekil 2.16 : β-SiC yapısında (112) düzlemi boyunca ABCABC şeklindeki tabaka dizilimi	20
Şekil 2.17 : 6H α-SiC yapısında (112) düzlemi boyunca tabaka dizilimi	21
Şekil 2.18 : α-SiC yapısının şematik gösterimi (2H)	22
Şekil 2.19 : SiC sentezleme reaksiyonunda serbest enerji değişimleri	23
Şekil 2.20 : Sıcaklığın ortalama SiC kristal boyutuna etkisi	24
Şekil 2.21 : SiC sentezleme reaksiyonunun şematik gösterimi	25
Şekil 2.22 : SiC sentezinde daralan hacim modeli için reaksiyon kinetikleri	25
Şekil 2.23 : Acheson fırınının kesit görüntüsü ve reaksiyon ürünlerinin gösterilişi..	26
Şekil 2.24 : Bor karbür ve silisyum karbürün spesifik ısılarının sıcaklık ile ilişkisi ..	28
Şekil 2.25 : Bor karbür ve silisyum karbürün ısı iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi.....	28
Şekil 2.26 : (a)TiB ₂ hegzagonal birim hücresi, (b)hegzagonal tabakalı TiB ₂ yapısı ..	31
Şekil 2.27 : Katı hal sinterlemesine ait adımlar	37
Şekil 2.28 : (a) Sıvı faz sinterlemesi, (b) katı hal sinterlemesi	38
Şekil 2.29 : Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri.....	39
Şekil 2.30 : Küresel partiküller arası boyun oluşumu	39
Şekil 2.31 : Sinterlenmede yoğunlaşma ve çekilme.....	41
Şekil 2.32 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi	41
Şekil 2.33 : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.34 : B ₄ C-SiC kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %SiC ile değişimi.....	46
Şekil 2.35 : B ₄ C-SiC kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %SiC ile değişimi	47

Şekil 2.36 : B ₄ C-SiC kompozitlerinde kırılma(eğme) mukavemetinin sıcaklık ve %SiC ile değişimi	47
Şekil 2.37 : B ₄ C-TiB ₂ kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %TiB ₂ ile değişimi	49
Şekil 2.38 : B ₄ C-TiB ₂ kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %TiB ₂ ile değişimi	49
Şekil 2.39 : B ₄ C-TiB ₂ kompozitlerinde Eğme Mukavemetinin sıcaklık ve %TiB ₂ ile değişimi	49
Şekil 2.40 : SiC-B ₄ C kompozitlerine ait sıcaklık-yoğunluk ve %B ₄ C-sertlik-kırılma tokluğu grafikleri.....	53
Şekil 2.41 : B ₄ C-TiB ₂ kompozitlerinde TiB ₂ miktarının sertlik ve kırılma mukavemeti üzerindeki etkisi	54
Şekil 3.1 : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve topraklar	58
Şekil 3.2 : Rigaku XRD cihazı	58
Şekil 3.3 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı	59
Şekil 3.4 : Autosorb yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı	59
Şekil 3.5 : Union Process atritör ile karıştırma işleminde kullanılan kap ve topraklar ..	59
Şekil 3.6 : Elektromag marka etüv.....	60
Şekil 3.7 : Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp.....	60
Şekil 3.8 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres	61
Şekil 3.9 : Autograph mekanik test cihazı.....	61
Şekil 3.10 : Struers marka bakalite alma ve parlatma cihazları.....	62
Şekil 3.11 : Shimadzu marka mikrosertlik cihazı	62
Şekil 3.12 : Preciso marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları	62
Şekil 3.13 : JEOL marka SEM cihazı	63
Şekil 3.14 : Deneylerin akış şeması	63
Şekil 3.15 : Üç nokta eğme testi numunesi boyut ve oranları	67
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan B ₄ C tozlarına ait x-ışınları analizi	69
Şekil 4.2 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait x-ışınları analizi.....	69
Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş TiB ₂ tozlarına ait x-ışınları analizi .	70
Şekil 4.4 : Deneylerde kullanılan B ₄ C tozlarına ait partikül boyut dağılımı.....	70
Şekil 4.5 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait partikül boyut dağılımı	70
Şekil 4.6 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş TiB ₂ tozlarına ait partikül boyut dağılımı	71
Şekil 4.7 : 30 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı	71
Şekil 4.8 : 20 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı	72
Şekil 4.9 : 10 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı	72
Şekil 4.10 : 1 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı	72
Şekil 4.11 : 30 dakikalık öğütme sonucu partikül boyut dağılımı	73
Şekil 4.12 : TiB ₂ partikül boyutunun öğütme süresi ile değişimi.....	73
Şekil 4.13 : Öğütülmüş TiB ₂ numunelerinin x-ışınları analizleri	74
Şekil 4.14 : Deneylerde kullanılan B ₄ C tozlarına ait SEM görüntüsü (1000X).....	75
Şekil 4.15 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.16 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş (a) ve öğütülmüş (b) TiB ₂ tozlarına ait SEM görüntüleri (1000X).....	75
Şekil 4.17 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti -hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği .	76

Şekil 4.18 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği...	77
Şekil 4.19 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	78
Şekil 4.20 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	78
Şekil 4.21 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği	80
Şekil 4.22 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği	81
Şekil 4.23 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği	81
Şekil 4.24 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği	82
Şekil 4.25 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	83
Şekil 4.26 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	84
Şekil 4.27 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	84
Şekil 4.28 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB ₂ katkılı B ₄ C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B ₄ C/SiC oranı grafiği.....	85
Şekil 4.29 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmüş TiB ₂ katkılı 70/30 B ₄ C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (20000X).....	85
Şekil 4.30 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmüş TiB ₂ katkılı 70/30 B ₄ C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	86
Şekil 4.31 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB ₂ katkılı 70/30 B ₄ C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (50000X)	86
Şekil 4.32 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce 70/30 B ₄ C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (2500X).....	87
Şekil 4.33 :	2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB ₂ katkılı 80/20 B ₄ C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (20000X)	87

- Şekil 4.34 :** 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı 80/20 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi 88
- Şekil 4.35 :** 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı 60/40 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi (50000X)..... 88

TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ BOR KARBÜR-SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Aşırı yüksek sertliğin ve düşük yoğunluğun eşsiz kombinasyonu, bor karbürü yapısal uygulamalar için çekici bir malzeme yapmaktadır. Bu özelliklerine bağlı olarak bor karbür, hafif seramik zırhlarda, aşınmaya karşı dirençli kumlama nozülleri ve öğütücü diskler gibi parçalarda ve nükleer reaktörlerde reaktör kontrol çubuğu olarak kullanılmaktadır. Ancak gevrek oluşu, düşük mukavemeti ve sinterleme sıcaklığının yüksekliği bor karbürün kullanım alanlarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır.

Seramik malzemelerin mekanik performansı azalan porozite ve artan rölatif yoğunluk ile artmaktadır; ancak saf bor karbürün yüksek rölatif yoğunluklara sinterlenmesinin oldukça zor olduğu da bilinmektedir. Saf bor karbürün sinterlenerek yüksek yoğunluklara ulaşılması zor olduğundan yoğunluğu arttırabilmek için SiC, Al₂O₃, TiB₂, AlF₃, W₂B₅ ve elementel bor ve karbon gibi özel katkıları yapılmaktadır. Ayrıca teorik yoğunluğa yakın yoğunluk değerlerine ulaşmak için sıcak presleme gerekmektedir.

Bu çalışmada titanyum diborür katkısının sıcak preslenmiş bor karbür-silisyum karbür kompozitlerinin sertliği, kırılma mukavemeti ve yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar titanyum diborür katkısı yapılmamış bor karbür-silisyum karbür kompozitleriyle karşılaştırılmıştır.

Yüksek yoğunluklara ulaşmak için yüksek sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç olduğu bilindiğinden mümkün olan en yüksek sinterleme sıcaklığı, 2250 °C sabit tutulmuştur. Ayrıca tüm deneylerde basınç değeri 130 MPa gibi yüksek bir değerde sabitlenmiştir. Bu çalışma için değişken parametreler, titanyum diborür partikül boyutu, kullanılan hacimce titanyum diborür miktarı ve seramik kompozit içerisinde yer alan hacimce bor karbür silisyum karbür oranı olmuştur.

Bu çalışmanın sonuçları titanyum diborür takviyesinin sıcak preslenmiş bor karbür-silisyum karbür kompozitlerinin kırılma mukavemetlerini geliştirdiğini göstermiştir. Ayrıca titanyum diborür partikül boyutu ve miktarının etkisinin kompozit malzeme içerisindeki hacimce bor karbür/silisyum karbür oranına bağlı olduğu görülmüştür. En yüksek ortalama kırılma mukavemeti 281,5±56,68 MPa ile hacimce %4 öğütülmüş TiB₂ katkılı, 70/30 B₄C/SiC oranına sahip kompozit malzemelerde ölçülmüştür. En yüksek ortalama sertlik değeri 2211,80±168,17 Hv ile hacimce %4 öğütülmüş TiB₂ katkılı 80/20 B₄C/SiC oranına sahip kompozit malzemelerde ölçülürken, en yüksek ortalama rölatif yoğunluk olan %93,55, TiB₂ katkısız hacimce 80/20 B₄C/SiC oranına sahip kompozit malzemelerden elde edilmiştir.

AN INVESTIGATION ON THE PROPERTIES OF TITANIUM DIBORIDE REINFORCED HOT PRESSED BORON CARBIDE-SILICON CARBIDE COMPOSITES

SUMMARY

The unique combination of extremely high hardness and low density makes boron carbide an attractive structural ceramic material. According to these properties it has been used for lightweight ceramic armor, for wear resistant components such as; sand blasting nozzles and grinding wheels and for reactor control rods in nuclear reactors. So far, the application range of boron carbide has been greatly limited by its brittleness, low strength and the need of very high sintering temperatures.

Mechanical performance of ceramic materials improves with decreasing porosity and increasing relative density; however, sintering of pure boron carbide to high relative densities has proven to be difficult. Since the sintering of pure boron carbide to high densities is difficult, specific additives such as SiC, Al₂O₃, TiB₂, AlF₃, W₂B₅ and elemental boron and carbon have been used as sintering aids to increase the sintered density. To achieve density values close to theoretical densities has required hot pressing.

In this investigation, the effect of titanium diboride addition on the hardness, fracture strength and density of hot pressed boron carbide-silicon carbide composites are studied and also the results are compared with the hot pressed boron carbide-silicon carbide composites without titanium diboride addition.

As it is known that high sintering temperatures are needed to achieve high densities, maximum possible temperature is fixed as the sintering temperature which is 2250°C. Also the pressure is fixed at a high value which is 130 MPa. The variable parameters were the titanium diboride particle size, the amount of titanium diboride by volume and the ratio between the amount of boron carbide and silicon carbide by volume in the ceramic composite.

The results of this investigation have showed that the titanium diboride reinforcement improves the fracture strength of hot pressed boron carbide-silicon carbide composites. It is seen that the effect of the particle size and the effect of the amount of titanium diboride has changed according to the boron carbide/silicon carbide ratio by volume in the composite material. The highest mean fracture strength, 281,5±56,68 MPa is taken from the 4 vol. % grinded TiB₂ reinforced composite which has a 70/30 B₄C/SiC ratio by volume. The highest mean hardness is taken from the 4 vol. % grinded TiB₂ reinforced composite with the 80/20 B₄C/SiC ratio by volume, which is 2211,80±168,17 Hv and the highest mean relative density is measured as 93,55% from the B₄C/SiC composite that has a ratio of 80/20 by volume without TiB₂ reinforcement.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

İleri teknoloji seramikleri ve özellikle oksit-dışı malzemelerden, günümüzde malzemedan uzun ömürlü kullanımın, gelişmiş performansın, eşsiz özelliklerin ve maliyet açısından avantajlı kullanımın beklenildiği birçok ticari uygulamada faydalanılmaktadır. Birçok karbür, nitrür ve borür malzeme, sahip oldukları yüksek aşınma dayanımı, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci, yüksek sertlik, yüksek tokluk, ergimiş metallere ve camlara karşı dayanım, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek elektriksel yalıtkanlık gibi eşsiz özellikler veya bunların kombinasyonları sayesinde çeşitli yapısal ve elektronik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin yapısal uygulamaları arasında zırh teknolojileri, aşınma dayanımı gerektiren parçalar, korozyona dayanıklı potalar, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren ateşleyiciler ve makine parçaları ve benzerleri bulunmaktadır. Elektronik uygulamaları ise yarı iletken olarak ya da altlık malzemesi şeklindedir. Ayrıca madencilikte, metalurjide, kağıt endüstrisinde, kimya sanayinde, her türlü talaşlı imalatta, yiyecek işlemede, uçak-uzay sanayinde ve tıbbi cihazlarda kullanım alanı bulabilmektedirler [1].

Bu malzemeler arasında son derece yüksek sertlik ve düşük yoğunluğun eşsiz kombinasyonu, bor karbürü çeşitli yapısal uygulamalar için çok çekici bir malzeme haline getirmektedir. Ancak tüm bu eşsiz özelliklerin yanında gevreklik, düşük mukavemet, zor sinterlenme ve sinterleme için çok yüksek sıcaklıkların gerekliliği gibi özellikleri bor karbürün uygulama alanlarının kısıtlanmasına yol açmaktadır. Bor karbürün ticari kullanım alanları arasında aşındırıcı pastalar, kumlama nozülleri, termoçift kılıfları, nötron absorblayıcı malzemeler, zırh malzemeleri ile parlatma ve kesme ile ilgili uygulamalar bulunmaktadır [2-4].

Silisyum karbür düşük termal iletkenliğe, düşük termal genleşme katsayısına, yüksek termal şok dayanımına sahip, sert, yarı iletken ve elmaştan daha büyük refraktif indekse sahip bir malzemedir. Aşındırıcı bir toz olarak, aşındırıcı takım malzemelerinde ve parlatma işlemlerinde kullanılmaktadır. Silisyum karbür, elmas ve bor karbürden daha düşük sertliğe sahip olmakla beraber, çok geniş bir biçimde metal dışı malzemelerin öğütülmesinde, sert malzemelerin son işleme kademelerinde ve seramik parçalarda üretim maliyetinin önemli olduğu zamanlarda dolgu olarak

kullanım alanı bulmaktadır. Bunların dışında, seramik kaplamalarda, aşınma bileşenlerinde, ısıtma elemanlarında, kaplanmış aşındırıcılarda, seramik pompalarda, seramik ve metal matriks kompozitlerde, seramik conta ve halkalarda ve hafıza disklerinde kullanılmaktadır [1,5,6].

Titanyum diborür çok önemli kimyasal, elektriksel, termal ve mekanik özellikleri olan bir geçiş metali borürüdür. Yüksek sertliğe, yüksek elektriksel iletkenliğe, termal kararlılığa ve yüksek aşınma dayanımına sahiptir. Ayrıca titanyum diborür, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallere karşı kimyasal olarak inert bir malzemedir. Bütün bu çekici özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [7].

Bor karbür, silisyum karbür ve titanyum diborür gibi kovalent bağlı seramik malzemelerin tek başlarına sinterlenmeleri ve teorik yoğunluğa ulaşarak şekillendirilmeleri oldukça zordur [2,8-10]. Bu tip malzemelerin sahip oldukları güçlü kovalent bağlar ve yüksek ergime sıcaklıkları sebebiyle, monolitik olarak konvansiyonel metodlarla sinterlenmeleri güçtür [8,11,12]. Bu nedenle sinterlenme sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için sisteme sıvı veya katı faz sinterlenme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri eklenmeli ve/veya yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılmalıdır [1,8,13,14]. Genel olarak teorik yoğunluğa yakın bor karbür malzemeleri sıcak presleme, basınçsız sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle elde edilir. Sıcak presleme vakum veya gaz altı atmosferde, grafit kalıplar kullanılarak 1900-2200 °C sıcaklıkları arasında uygulanmaktadır [2].

Bu çalışmanın amacı monolitik olarak teorik yoğunluklara ulaşılması ve sinterlenmesi oldukça güç olan bor karbüre, değişik oranlarda ve değişik partikül boyutlarında silisyum karbür ve titanyum diborür katkıları yapılarak sıcak presleme yöntemi ile sertlik ve kırılma mukavemeti açısından optimum özelliklere sahip yeni nesil bir malzeme üretimi yapılması ve elde edilen karakterizasyon verileri ile mikron alt boyutlara öğütülmüş titanyum diborür katkısının etkilerinin araştırılmasıdır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

Bor karbür, yüksek ergime sıcaklığı (2450 °C), son derece yüksek sertliği (3770 kg/mm²), düşük yoğunluğu (teorik yoğunluk: 2,52 g/cm³) ve yüksek nötron absorblama kesit alanı ile çok önemli bir kovalent bağlı, oksit olmayan seramik malzemedir. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzemedir. Düşük ağırlığı sayesinde personel zırhlamasında en başta tercih edilen zırh malzemesidir. Mükemmel aşınma dayanımı sayesinde çeşitli kum püskürtme uygulamalarında nozül olarak ve borun yüksek nötron absorpsiyon kesiti sayesinde nükleer uygulamalarda kalkan ve reaktör kontrol çubukları olarak kullanılmaktadır [2].

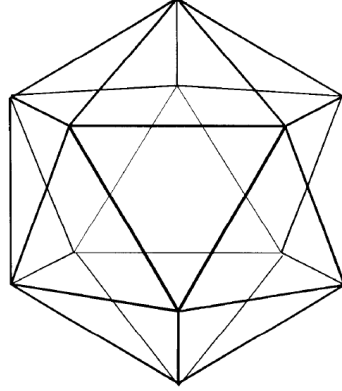
İlk sentezlenişi bundan yaklaşık bir asır önce 1883'te Joly tarafından gerçekleştirilmiş olsa da B₄C formülü ancak 1934'te kararlaştırılmıştır [15]. Kompleks bir kristal yapısı bulunmaktadır. Bor karbür %8,8 ile 20 arasında değişen karbon içeriği ile aslında bir katı çözeltidir. Günümüzde bor karbür, B_{4,3}C ile B_{10,4}C arasında kalan homojen bir aralıkla tarif edilmektedir. Ticari bor karbürün kompozisyonu bor:karbon oranı 4:1 olacak şekildedir [2].

Mekanik ve özellikle balistik performansı, azalan porozite ile artan bir malzemedir. Ancak basınçsız sinterleme yoluyla yüksek rölatif yoğunluklu saf bor karbür parçalar üretmek oldukça zordur. Teorik yoğunluğa yakın değerlere ulaşmak ancak sıcak presleme ile mümkün olabilmektedir. Fakat bu uygulama kompleks şekiller elde etmeye uygun değildir. SiC, Al₂O₃, TiB₂, AlF₃, W₂B₅, karbon ve bor gibi sinterlemeye yardımcı olan katkılar yoğunluğu artırıcı etki yapmaktadırlar [16-19]. Ancak bazen ikincil fazların oluşumu mekanik özellikler üzerinde negatif yönde etki etmektedir [2].

2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi

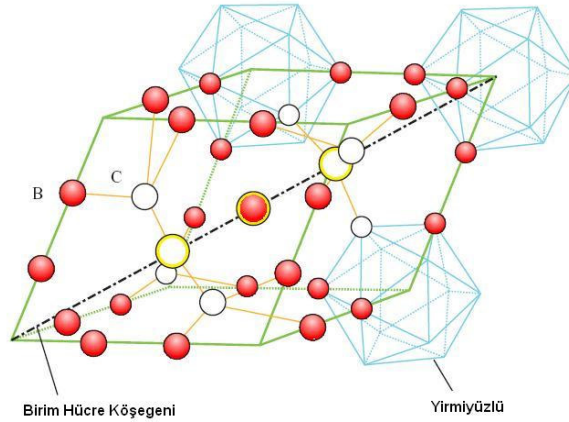
Bor karbür, B₁₂C, B₁₂C₂Al, B₁₂S, B₁₂O₂, B₁₂As₂, B₁₂P₂ ve B₃₋₄Si gibi rombohedral yapıdaki borun yer alan atomlarıyla yaptığı bileşiklere güzel bir örnektir [20]. Bor

elementinin temel kristal yapı birimi yirmiyüzlülerdir (icosahedronlar). Yirmiyüzlüler oniki atomun meydana getirdiği, yirmi yüzü olan, oniki eş köşesi bulunan, I_{2h} simetrisine sahip kafes yapıdaki polihedronlardır (Şekil 2.1) [5].



Şekil 2.1 : Yirmiyüzlünün şematik gösterimi [5].

Bir bor kristalini meydana getirmek için bu yirmiyüzlüler rombohedral dizilime göre yerleşirler. Bu dizilimde her bir yirmiyüzlü merkezi rombohedral yapının köşelerine denk gelecek şekilde yerleşmektedir (Şekil 2.2) [5].

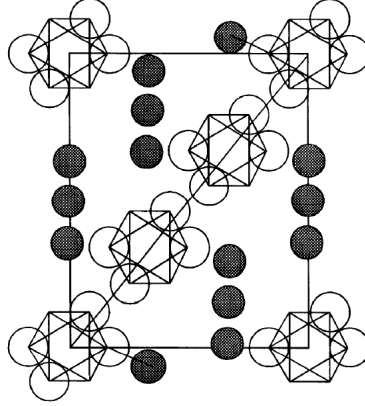


Şekil 2.2 : B₄C rombohedral birim hücre yapısı. [2].

B₄C katı çözültisi rombohedral birim hücre yapısına uymaktadır [4]. Bor karbürün kristal yapısını, bor kristal yapısının hafifçe bozulmuş hali olarak açıklamak da mümkündür [21].

Bu malzemelerin kristal yapısı rombohedronun köşelerinde yer alan yirmiyüzlüler ve rombohedronun c-ekseni boyunca uzanan atom zincirinden oluşmaktadır [20]. Sekiz köşede oniki atomlu yirmiyüzlüler ve bunları birbirine bağlayan hücre boyunca yerleşmiş üç atomlu zincirler yapıda yer almaktadır (Şekil 2.2) [4].

Buna göre bor yirmiyüzlüleri birbirlerine direk olarak bağlandıkları gibi, rombohedronun hacim köşegeninde yer alan üç atomlu zincirlerle de bağlanmaktadır (Şekil 2.2) [21]. Böylelikle oniki atomlu yirmiyüzlü ve üç atomdan oluşan bu zincir onbeş atomlu bir birim hücre meydana getirmektedir (Şekil 2.3) [2].



Şekil 2.3 : (112) düzleminde bor karbür kristal yapısı [22].

Çoğunlukla bor atomları yirmiyüzlüler içerisinde yer bulmaktadırlar. İkinci bileşen olan C, Al, O gibi atomlar ise genellikle zincirde yer almaktadırlar [20]. Bu yapı içerisinde karbon atomları üç atomlu zincirde yer alabildikleri gibi yirmiyüzlülerde de bulunabilmektedirler. Ancak bu sayı bağ yapmadaki kısıtlama sebebiyle maksimum iki olabilmektedir. Karbon atomları tetragonal hibritlenmeleri (sp^3) sayesinde üç atomlu zincirde ortada bor atomu yer alacak ve kendileri uçlarda yer alabilecekleri şekilde dizilebildikleri gibi (CBC zinciri) bazen iyonize olmuş karbon atomlarının merkezde görüldükleri olmuştur [23]. Bor yirmiyüzlüsü elektron sayısı bakımından eksiktir ve termodinamik açıdan kararlı hale gelebilmesi için iki ilave elektrona ihtiyacı vardır. Bu elektron eksikliği yer alan karbon atomları sayesinde giderilmektedir (Şekil 2.4) [22].

Bor karbürü çok çeşitli kompozisyonlarla tarif etmek mümkündür.

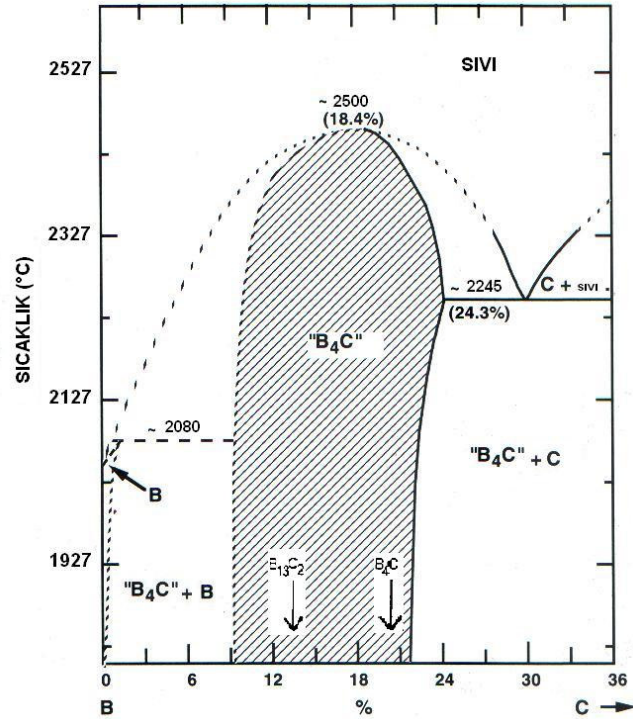
- ($B_{11}C$) CBC : Yirmiyüzlü içerisinde bir karbon atomunun yer alması durumu (B_4C' ye eşdeğerdir)
- (B_{12}) CBC : Yirmiyüzlü içerisinde karbon atomu yer almaması durumu ($B_{13}C_2$ 'ye eşdeğerdir)

- Daha yüksek bor içeren kompozisyonlar ilave bor atomlarının arayer ya da yeralan atom davranışları sergileyerek yer bulmaları durumlarında geçerlidir [5].

Bu yapıya sahip stokiometrik B_4C buna göre $B_{11}C$ yirmiyüzlüleri ve C-B-C zincirlerinden oluşmaktadır. Yapıdaki bor içeriği arttığında yirmiyüzlülerdeki karbon atomları sabit kalıp her bir zincirdeki bir karbon atomunun yerini bir bor atomu almaktadır [24]. Bazı bor açısından zengin kompozisyonlarda C-B-B zincirleri sabit kalırken $B_{11}C$ yirmiyüzlülerinin yerini B_{12} yirmiyüzlüleri almaktadır [22].

Artan karbon oranı, bor karbür birim hücre hacmini artış miktarıyla doğrusal şekilde düşürmektedir (Şekil 2.5). Buna uygun şekilde artan karbon oranı yine artışına doğrusal olacak şekilde teorik yoğunluğu arttırmaktadır. Teorik yoğunluk $B_{10,4}C$ için 2,465 iken B_4C için 2,52 olmaktadır [4].

Bor karbür %8,8 ile 20 arasında karbon içeren bir katı çözüldür. Bu oranlar yaklaşık olarak $B_{10,4}C$ ile B_4C bileşikleri arasına denk gelmektedir (Şekil 2.4) [2]. Bor-karbon faz diyagramında yer alan karakteristik sıcaklık ve kompozisyonlar çizelge 2.1'dedir [2,25,26].

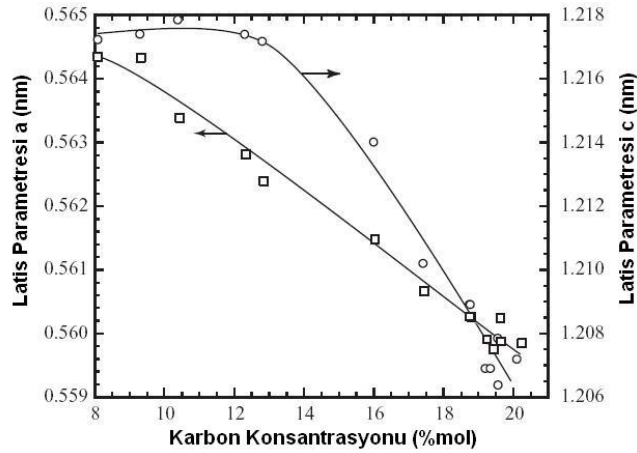


Şekil 2.4: B-C faz diyagramı [27].

Çizelge 2.1 : Bor-karbon faz diyagramının karakteristik parametreleri [3].

Parametre	Referans		
	Beauvy (1983)	Thevenot (1990)	Schwetz (1990)
Karbonca Zenginlik Limiti(%C)	21,6	20,0	18,8
Borca Zenginlik Limiti(%C)	8,6	8,8	8,6
Ergime Noktası(%C)	18,3	13,3	18,5
Ergime Sıcaklığı(°C)	2460	2490	2450
Ötektik Noktası(%C)	30,0	29,0	29,0
Ötektik Sıcaklığı(°C)	2250	2375	2380
Peritektik Sıcaklığı(°C)	2070	2075	2075

Bu geniş kompozisyon aralığı bor veya karbon atomlarının kısmen yer değiştirmelerinin bir sonucudur. Bu kısmi yer değişiklikleri ve karbon ve bor atomlarını ayırt etmedeki zorluk bor/karbon oranının belirlenmesini ve karbon atomlarının yerlerinin bulunmasını güçleştirmektedir [24].



Şekil 2.5 : B₄C birim hücresinin latis parametrelerinin kompozisyona bağlı değişimi [28].

Bor-karbon faz diyagramına bakıldığında %13,3 karbon içeren bor karbürün yaklaşık 2490°C’de ergidiği ve 2375-2400°C arasında karbon ile ötektik yaptığı görülmektedir (Şekil 2.4) [2].

XRD çalışmaları her bir kompozisyonun latis sabitinin bir diğerinden küçük farklarla ayrılabilirdiğini göstermiştir (Çizelge 2.2) (Şekil 2.5) [23].

Çizelge 2.2 : Bor karbürün, karbon içeriğinin bir fonksiyonu olarak değişen latis parametreleri ve birim hücre hacmi [5].

% Karbon İçeriği	Latis Parametresi (nm)		Birim Hücre Hacmi (nm ³)
	a	c	
20,2	0,55991	1,20740	3,27809
19,2	0,5995	1,20707	3,27763
19,6	0,56030	1,20802	3,28440
18,7	0,56032	1,20909	3,28745
16,0	0,56152	1,21411	3,31525
12,3	0,56286	1,21748	3,34039
9,3	0,56438	1,21750	3,35851
8,1	0,56440	1,21731	3,35818

Her bir yirmiyüzlü içerisinde yer alan bor ve karbon atomları arası ve aynı zamanda bor atomları arası bağlar kovalenttir.

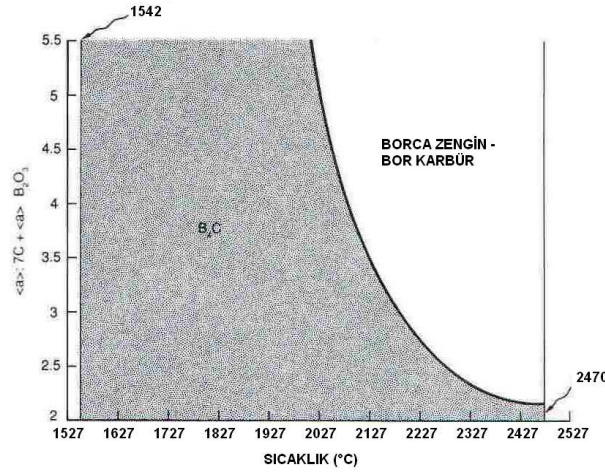
2.1.2 Bor karbür üretimi

Bor karbür, borik asidin ısı dönüşümü ile bor okside çevrilmesi ve karbon ile reaksiyonu sonucu eşitlik 2.1’de belirtilen reaksiyon ile üretilir.



Proses güçlü bir endotermik reaksiyon içermektedir. Buna göre üretim, genellikle elektrik ark fırınlarında 1500-2500 °C arasında 1812 kJ/mol veya 9,1 kWh/kg enerji harcanarak gerçekleştirilmektedir. Bor karbür üretim prosesinde elektrik ark fırınları ve SiC üretimine benzer şekilde Acheson fırınları kullanılmaktadır [4]. Reaksiyon için başlangıç karışımı bor oksit ve karbondan ibarettir. Karbon kaynağı olarak kok kömürü veya grafit de kullanılabilir.

Her ne kadar mekanik uygulamalar maksimum sertlik ve kırılma tokluğu gerektirdiğinden stokiometrik B_4C uygun olsa da, özel yarı iletkenlik uygulamaları için bor açısından daha zenginleştirilmiş bor karbür kullanılması gerekmektedir. Sonuç olarak bor karbür üretiminde B/C oranının kontrolü büyük gerekliliktir [27,29]. Bor karbür eşitlik 2.1’de belirtildiği üzere sıvı bor oksitin karbotermal redüksiyonu ile sentezlenmektedir. Eşitlik 2.1 yaklaşık $1561\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar pozitif standart serbest enerji değişimi göstermektedir ve oluşan CO prosten uzaklaştırılmadığı sürece reaksiyonu makul bir hızda tutmak için daha yüksek sıcaklıklar gerekecektir. Genelde eşitlik 2.1’deki reaksiyon, CO’nin reaksiyonun B_4C ’in oluşumu yönündeki pozitif ilerleyişini engellemeyeceği daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. [1]



Şekil 2.6 : Sıcaklık ve beslenen C- B_2O_3 kompozisyonunun bor karbür ürün kompozisyonuna etkisi [30].

Eşitlik 2.1’e göre 7 mol C ve $\langle a \rangle$ mol B_2O_3 bulunan bir sistem için atmosferik basınç şartlarında geniş bir sıcaklık aralığı için sıcaklık ve sisteme beslenen kompozisyonun etkileşimi Şekil 2.6’da verilmiştir. Buna göre yaklaşık bor karbürün ergime sıcaklığı olan $2470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de ve stokiometrik besleme kompozisyonunda ($\langle a \rangle = 2$) stokiometrik B_4C ’nin sabit reaksiyon ürünü olduğu görülmüştür. Diğer bir yandan $2027\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’nin üzerindeki sıcaklıklarda beslenen kompozisyondaki fazla B_2O_3 ’ün borca zengin bor karbür oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Sonuç olarak ürün kompozisyonunun, çok büyük ölçüde sıcaklık ve karbon ile bor oksit arasındaki başlangıç mol oranına bağlı olduğu anlaşılmıştır [30].

Tepkimeye giren bor oksit ısıtma işlemi sırasında faz değiştirmektedir. Bor oksit, yaklaşık $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de yumuşamakta, $452\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de ergimekte, redükleyici ortamlarda

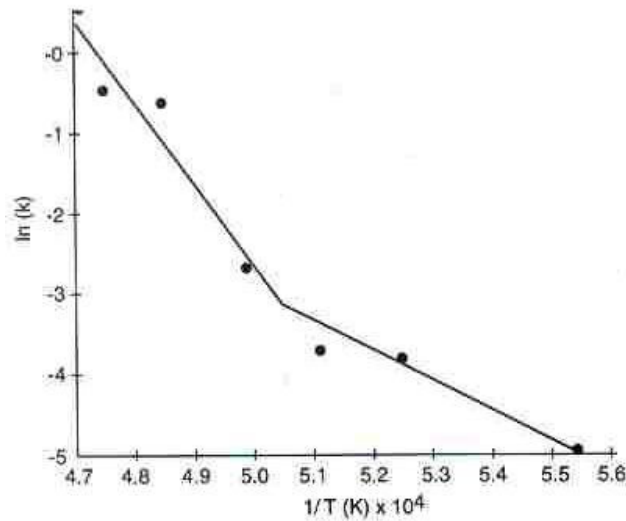
1227 °C civarında uçucu bir alt oksit olan $B_2O_{2(g)}$ 'ye dönüşmekte ve 1860 °C'de kaynamaktadır [1]. Uçucu $B_2O_{2(g)}$ bor karbür sentezlenmesi sırasında bir gaz-katı mekanizması oluşmasını da sağlamaktadır :



Bor oksit karbon ile temas ettiği anda çekirdeklenme ve bunu takiben büyüme ile sıvı olarak (Eşitlik 2.1 ve 2.2) ya da gaz olarak (Eşitlik 2.3) reaksiyon verebilir. Bor karbür oluşumu büyük ölçüde reaksiyona giren bor oksidin katıdan sıvıya, sıvıdan gaz fazdaki bor alt oksit fazına geçişteki faz değişimine ve ısıtma hızı ile bu ısıtma hızında faz değişiklikleri sırasında ulaşılan sıcaklığa bağlıdır [31].

Düşük sıcaklık ve ısıtma hızlarında az miktarda çekirdeklenme oluşmaktadır. Reaksiyon sıvı bor oksidin faz değişimi ile tane büyümesi etkisinde ilerlemektedir. Bunun sonucunda büyük bor karbür kristalleri oluşmaktadır [1].

Orta ve yüksek ısıtma hızlarında (10^3 'ten 10^5 K/s 'ye kadar) ortalama sıcaklıklardan bor oksidin kaynama sıcaklığı olan 1860 °C'ye kadar karbon hem sıvı $B_2O_{3(s)}$ hem de gaz $B_2O_{2(g)}$ bor oksit ile reaksiyona girebilmektedir. Yaklaşık 1703 °C'de bu mekanizmada bir değişiklik meydana gelmektedir (Şekil 2.7). Bunun sebebinin $B_2O_{3(s)}$ ile $B_2O_{2(g)}$ 'in karbonla reaksiyona girme rekabeti olduğuna inanılmaktadır. Buna göre sıvı fazın reaksiyonu düşük sıcaklıklarda baskın iken yüksek sıcaklıklarda gaz fazın reaksiyonu baskın olmaktadır [1].



Şekil 2.7 : Bor karbür sentezleme kinetiği [31].

Reaksiyon kinetikleri Erofeyev (1946) [32] tarafından eşitlik 2.4'te üç boyutlu çekirdek büyümesi için açıklanmıştır. (m=3) :

$$\ln(1-X) = - (kt)^3 \quad (2.4)$$

Bor karbür sentezi için gerekli Arrhenius eşitlikleri [31]:

$$k = 3,86 \times 10^6 \exp (-301000/R_g T) \quad (1803 \leq T \leq 1976 \text{ K}) \quad (2.5)$$

$$k = 2,00 \times 10^{20} \exp (-820000/R_g T) \quad (1976 \leq T \leq 2123 \text{ K}) \quad (2.6)$$

Yüksek ısıtma hızlarıyla ($>10^5$ K/s) bor oksidin kaynama sıcaklığının üzerindeki yüksek sıcaklıklara çıkılması halinde bor oksidin faz değişimi her türlü çekirdeklenme ve tane büyümesi mekanizmasından çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bor karbür oluşumunun tamamen $B_2O_{2(g)}$ reaksiyonu yoluyla gerçekleştiğine inanılmaktadır. $B_2O_{2(g)}$ 'nin karbon veya $CO_{(g)}$ 'le reaksiyon yapıp yapmadığı bilinmemektedir. Ancak üretilen B_4C oldukça küçük tanelidir ve bunların birleşmeleri ve kümeleşmeleri yoluyla partikül büyümesi olabilmektedir [1].

2.1.2.1 Elektrik ark fırını ile bor karbür üretimi

Bor karbür susuz borik asidin karbon partikülleriyle bir elektrik ark fırınında ısıtılmasıyla üretilmektedir. Elektrik arkı borik asidin ergimesi ve karbonla reaksiyona girebilmesi için gerekli termal enerjiyi sağlamaktadır.

Bu reaksiyon bor karbürün ergime sıcaklığının biraz üzerinde yaklaşık 2763 °C'de gerçekleşmektedir [2]. Bor karbürün oluşumu her ne kadar teorik olarak kolay gözükse de reaksiyon sonucu açığa çıkan çok büyük hacimdeki karbon monoksit pratik uygulamada bazı problemler yaratmaktadır.

Toplamdaki enerji verimliliği oldukça düşüktür. Teorik olarak 14,7 MW.s/kg enerji gereksinimi varken pratikte üretim için 70-95 MW.s/kg (20-26 kW.h/kg) enerji gerekmektedir. Buna rağmen elektrik ark fırını ile yapılan üretim Acheson fırınıyla yapılan üretime göre iki kat daha fazla verimlidir [1].

2.1.2.2 Magnezyotermik redüksiyon ile bor karbür üretimi (termit reaksiyonu)

Bor karbür üretimi için bir diğer alternatif üretim metodu da karbonun varlığında bor oksidin 1000-1800 °C arasında magnezyotermik reaksiyonudur [2]. Oksit olmayan seramiklerin termit reaksiyonuna ait ilk örnek bor karbür sentezlenmesidir [1].

Çizelge 2.3 : B₄C, SiC ve TiB₂'e ait ısı kapasitesi, ergime sıcaklığı, oluşum ısısı değerleri [1].

Bileşik	$C_p = a + b10^{-3}T + c10^5T^{-2} (J / mol.K)$			Sıc.Aralığı (K)	Ergime Sıc.(K)	$-\Delta_f H_{298}^o$ (kJ/mol)
	a	b	-c			
B ₄ C	96,190	22,594	44,852	298-1200	2620	39,0
SiC	41,714	7,615	15,230	298-3100	3100	72,5
TiB ₂	62,718	15,606	20,836	298-3190	3190	278,2

Çizelge 2.3'e göre, bor karbürün oluşum ısısı 727 °C'de sadece -39 kJ/mol'dür . Bu şartlarda bor karbür sentezi silisyum karbürün direk sentezlenmesinde olduğu gibi çevre koşullarından kendi kendini destekleyecek biçimde gerçekleştirilemez.



Bu yüzden magnezyotermik reaksiyon ancak özel bir kimyasal fırında gerçekleştirilir [1]. Reaksiyon güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Bu üretim yöntemi direk noktasal ateşleme ile (termit prosesi) ya da hidrojen gazı altında karbon tüp fırınlarda gerçekleştirilebilmektedir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen ürün vakum altında 1800°C'ye ısıtılarak temizlenebilmektedir. MgO tane büyümesini önleyici bir inhibitör gibi davrandığından çok ince bor karbür partikülleri elde etmek mümkündür (0,1-1,5µm) [4].

Bor karbür partikül tane boyutları artan reaksiyon sıcaklığı ile artmaktadır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının reaksiyona giren Mg tane boyutunun düşürülerek arttırılabildiği bilinmektedir. Azalan Mg tane boyutu reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşme hızının artması da ısı kayıplarının azalmasına, reaksiyonun daha adyabatik olmasına ve yanma sıcaklığının artmasına neden olmaktadır (Çizelge 2.4) [1].

MgO ve reaksiyona girmemiş Mg sülfirik asit ile yıkama sonucu sistemden uzaklaştırılmaktadır [2].

Bu yöntem pahalı elementel borun termal patlama reaksiyonuna göre daha ekonomiktir.

Çizelge 2.4 : Bor karbürün magnezyotermal üretiminde fırın sıcaklığı ve Mg partikül boyutunun B₄C ürün partikül boyutuna etkisi [1].

Fırın Sıcaklığı (°C)	Mg Partikül Boyutu	B ₄ C Partikül Boyutu (µm)
<1450	Kaba (+100 mesh)	<2
1550-1650	Kaba (+100 mesh)	0-5
1850	İnce (-100 mesh)	7-20

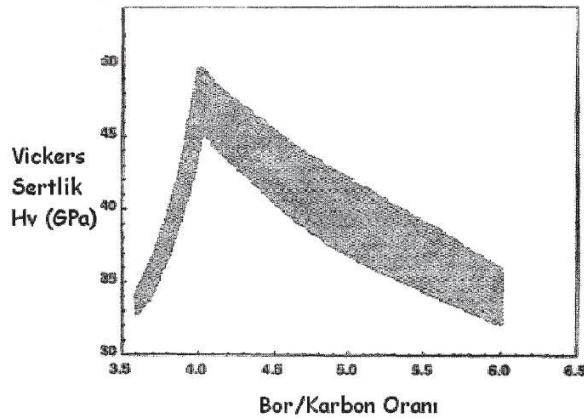
2.1.3 Bor karbürün özellikleri

Bor karbür katı çözeltisinin yoğunluğu sahip olduğu homojen aralık içerisindeki karbon içeriği arttıkça artmaktadır. Yoğunluk ile karbon içeriği arasındaki ilişki $\%8,8 \leq [C] \leq \%20$ aralığı için eşitlik 2.8'deki gibi gösterilebilmektedir.

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 2,422 + 0,0048 (\%[C]) \quad (2.8)$$

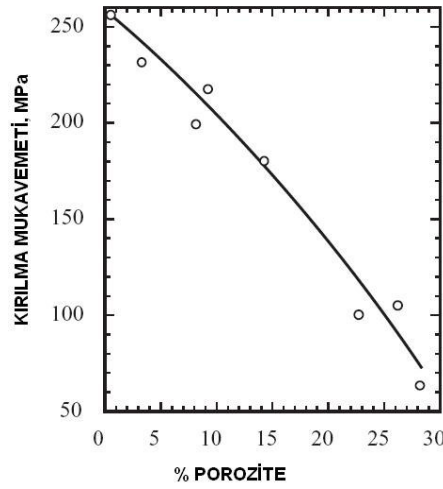
Stokiyometrik B₄C için yoğunluk 2,52g/cm³ olarak ölçülmüştür [2].

Bor karbür bilinen en sert üçüncü malzemedir. Ancak kesin sertlik değeri kompozisyonuna göre değişebilmektedir. Bu da karşılaştırma yapmayı zorlaştırmaktadır.



Şekil 2.8 : Bor karbürün sertliğinin kompozisyona göre değişimi [29].

Şekil. 2.8’de değişen kompozisyonlara göre değişen sertlik değerleri görülmektedir. Artan bor içeriği ile sertlik değerlerindeki azalma bor yer alan atomlarının bağ kuvvetlerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır [29]. Homojenlik bölgesinde artan karbon içeriği ile bor karbürün kırılma mukavemeti de artmaktadır. Homojenlik bölgesinin ötesinde ise serbest grafitin varlığı mukavemeti düşürmektedir. Bu yüzden bor karbür sıcak preslenirken az miktarlardaki bor katkısı ile serbest karbon giderilmektedir [33]. Kırılma mukavemeti ayrıca artan porozite (Şekil 2.9) ve artan tane boyutu ile de düşmektedir.



Şekil 2.9 : Bor karbürün kırılma mukavemetinin yapıdaki porozite miktarı ile ilişkisi [33].

Knudsen tarafından sıcak preslenmiş bor karbürden elde edilen empirik datalar ile eşitlik 2.9 ve 2.10 elde edilmiştir [33].

$$\sigma = (\sigma_0/D^a) \cdot \exp(-bP) \quad (2.9)$$

$$\ln \sigma = 20,337 - 0,362 \ln D - 4,974P \quad (2.10)$$

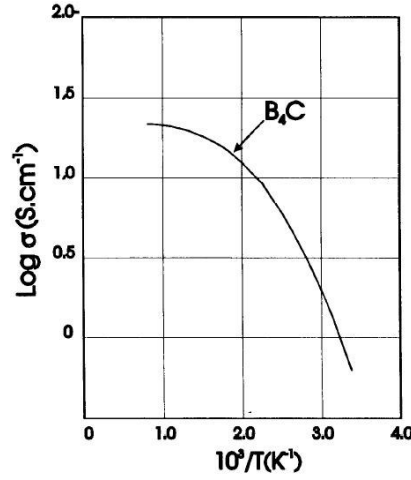
Bu eşitlikte σ kırılma mukavemetini, σ_0 , a ve b sabitleri, D ortalama tane boyutunu, P de hacim boşluk oranını göstermektedir. Mukavemet için 300 ile 500 MPa arası değerler gözlemlenmiştir. Deneysel veriler Young modülünün (E) sinterlenmiş bor karbür için 360-460 GPa değerleri arasında değiştiğini göstermiştir. Stokiyometrik bor karbür için Poisson oranının 0,16-0,18 ve kayma modülünün de 158-188 GPa arasında değerlerde ölçüldüğü yapılan farklı çalışmalarda görülmüştür [4].

Bor karbür kimyasal olarak bilinen en kararlı bileşiklerden birisidir. Asit ve bazlarda kolaylıkla reaksiyona girmez, fakat HF-H₂SO₄ ve HF-HNO₃ karışımlarında çok uzun

sürelerde yavaşça çözünüm gösterir. Sıcak ortamda $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ gibi asitlerle oksitlenebilir. Ufak boyutlu bor karbür tozları rutubetli havada veya oksijen ile yavaşça oksitlenebilir ve partikül yüzeyinde zamana bağlı olarak B_2O_3 , HBO_3 veya H_3BO_3 filmi oluşur [34]. Bor karbür numunelerinde kuru ve yaş hava ile yapılan oksidasyon çalışmaları, oksidasyonun su buharı bulunan ortamlarda 250 °C ve kuru ortamlarda ise 450 °C’de başladığını ortaya koymuştur. Su buharının kullanılması ile yüzeydeki B_2O_3 filminin uzaklaştırılması oksidasyon hızını artırıcı etki yapmaktadır.

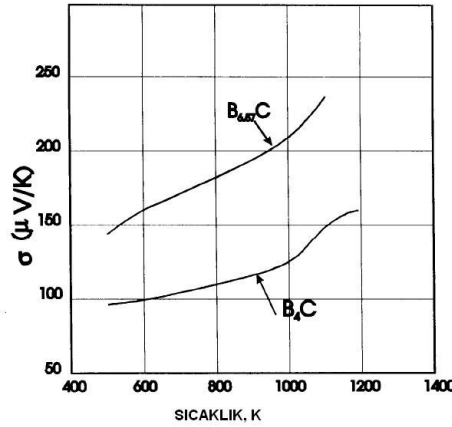
Çizelge 2.5 : Bor karbürün özellikleri [5].

Kompozisyon	(B_{11}C)CBC
Molekül Ağırlığı (g/mol)	55,26
Renk	Siyah (Saf kristali saydam ve renksizdir)
Yoğunluğu (g/cm^3)	2,52
Ergime Sıcaklığı	~2450 °C (dekompoze olmaz)
Spesifik Isı (J/mol.K)	50,88 (Şekil 2.24)
Oluşum Isısı ($-\Delta H$)(kJ/mol.K)	$57,8 \pm 11,3$
Isıl İletkenlik ($\text{W/m.}^\circ\text{C}$)	30 (Şekil 2.25)
Isıl Genleşme ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	4,3 (Şekil 2.12)
Elektriksel Direnç ($\Omega.\text{cm}$)	0,1-10 (Şekil 2.10)
Seebeck Sabiti ($\mu\text{V/K}$)	200-300 (1250 °C’de) (Şekil 2.11)
Vickers Sertliği (GPa)	27,4 - 34,3
Elastisite Modülü (GPa)	290-450
Kayma Modülü (GPa)	165-200
Hacim (Bulk) Modülü	190-250
Poisson Oranı	0,18
Kırılma Mukavemeti (MPa)	323-430
Basma Mukavemeti (MPa)	2750
Oksidasyon Dayanımı	600 °C üzerinde yüzeyde B_2O_3 filmi oluşur.
Kimyasal Dayanımı	Genelde mükemmeldir.
Nötron Absorbsiyon Kesiti (barn)	755



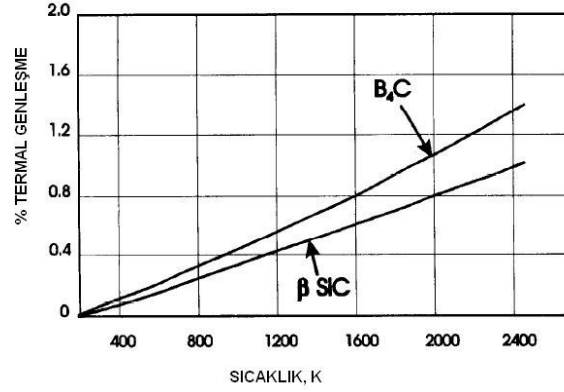
Şekil 2.10 : Bor karbürün elektrik iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi [35].

Su buharı mevcudiyetinde gerçekleştirilen oksidasyon işleminin aktivasyon enerjisi 11 kcal/mol iken kuru hava kullanılması halinde oksitlenme aktivasyon enerjisinin 45 kcal/mol olduğu tespit edilmiştir [36,37].



Şekil 2.11 : Bor karbürün seebeck sabitinin sıcaklık ile değişimi [5].

600 °C’de Cl, 800 °C’de Br ile borhalid oluşturmak üzere bor karbür reaksiyona girebilir. Metal oksitlerle yüksek sıcaklıklarda metal borür oluşum reaksiyonlarını gerçekleştirir. Halidler tarafından aktive edilen çelik ve alaşımların borlaştırılmasında kullanılırlar. 1000 °C’den başlayarak B₄C, demir, titanyum, zirkonyum, nikel, alüminyum ve silikon gibi metallerle reaksiyona girerek borür ve karbürlerin oluşmasına neden olurlar. TiO₂, SiO₂ ve TiC gibi birçok seramik malzeme ile reaksiyona sokularak bor türevlerinin sentezinde B₄C ana hammadde olarak kullanılır [37].



Şekil 2.12 : Bor karbür ve β -SiC'ün termal genleşme-sıcaklık ilişkisi [38,39].

2.1.4 Bor karbür kullanım alanları

Bor karbürün kullanım alanları onun düşük yoğunluğu, inanılmaz yüksek sertliği ve aşınma direnci, yüksek nötron tutma alanı ve kimyasal kararlılığı gibi eşsiz özellikleri ve bunların kombinasyonlarına dayalıdır. Bor karbürün ticari kullanım alanları arasında aşındırıcı pastalar, kumlama nozülleri, nötron absorblayıcı malzemeler, zırh malzemeleri ile parlatma ve kesme ile ilgili uygulamalar bulunmaktadır.

Bor, nükleer reaktörlerde kullanılan ana nötron absorblayıcıdır. Nötron absorpsiyonu ^{10}B izotopunun nötronlar ile reaksiyona girerek ^4He , ^7Li çekirdeklerinin ve 2,4 MeV x-ışını fotonlarının oluşumlarına dayalıdır. Bor karbür, nükleer uygulamalarda güçlü bir seramik bünye içerisinde tehlikesiz yan ürünler verecek ve enerjisi düşük bir ışıma yapacak şekilde, yüksek konsantrasyonda bor atomu içermektedir. Bu sebepten nükleer uygulamalarda bor karbür, kontrol çubukları, peletler ve nükleer atık depolarında kalkan olarak kullanılmaktadır.

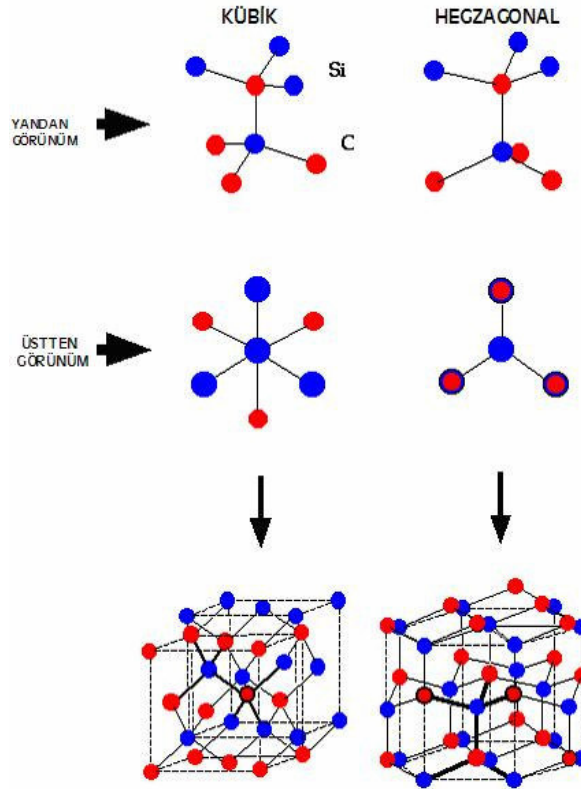
Bor karbür sahip olduğu termoelektriksel özellikler sayesinde 600-2200 °C arasında ölçüm yapabilen yüksek sıcaklık termočiftlerinde kullanılmaktadır. ($\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ termočiftleri)

Ayrıca metal matrisli kompozitlere katılarak aşınma dayanımını artırıcı ve zırh özelliğini artırıcı etkiler yapmaktadır. Bu tip uygulamalar daha çok uçak-uzay sanayi gibi ağırlığın birinci derecede önemli olduğu alanlarda kullanılmaktadır [3].

2.2 Silisyum Karbür

Silisyum karbür ilk olarak 1891 yılında Acheson'un bir karbon tozu-kil karışımından elektrik akımı geçirmesiyle sentezlenmiştir. Üretilen malzemenin bir karbon ve alüminyum oksit (corundum) karışımı olduğu düşünüldüğünden "carborundum" ismiyle markalaştırılmıştır (CARBONcorUNDUM). Kısa zaman sonra Acheson aslında SiC ürettiğini belirlemiş ve bu malzeme aşındırıcı olarak büyük bir ticari başarı kazanmıştır [5,40].

Silisyum karbür en çok kullanılan yapısal seramiklerden bir tanesidir. 1970'li yıllardan beri birçok yeni uygulama alanları bulunmuştur. Sahip olduğu özellikler sayesinde karmaşık mühendislik uygulamalarında tungsten karbür yerine özellikle aşınmaya karşı direncin önem kazandığı uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Silisyum nitrürle kıyaslandığı zaman üretimi, kullanılan hammaddeler açısından oldukça ucuzdur. Silisyum karbür ürünlerin hammadde ve üretim maliyetleri diğer oksit olmayan seramik ürünlere oranla düşük olduğundan birçok alanda rekabet edebilmektedir [6].

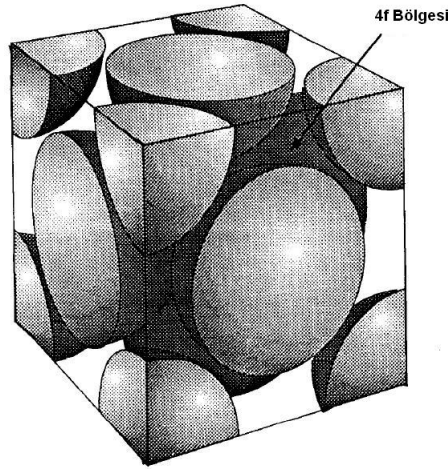


Şekil 2.13 : β -SiC ve α -SiC yapılarının şematik gösterimi [8].

2.2.1 Silisyum karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Kristal yapısının ve özelliklerinin izotropik oluşundan dolayı silisyum karbür diğer birçok malzemeye oranla açıklanması ve irdelenmesi kolay bir malzemedir. Temel birim hücrelerinde her bir atom diğer bir elemente ait dört atomlu tetrahedron tarafından sarılmıştır ve her bir element bir diğeriyle bir çift elektronu paylaşmaktadır. (Karbonun dört $2sp^3$ orbitali ile silisyumun dört sp^3 orbitali) (Şekil 2.13)

Her SiC birim hücrelerinde sekiz atom, $1/8 \times 8$ (silisyum) köşelerde, $1/2 \times 6$ (silisyum) yüzeylerde ve 4(karbon) birim hücrenin içinde yer alacak şekilde yerleşmiştir (Şekil 2.14) [6]. Bu kristal yapısında her bir atomun koordinasyon sayısı da dördür.



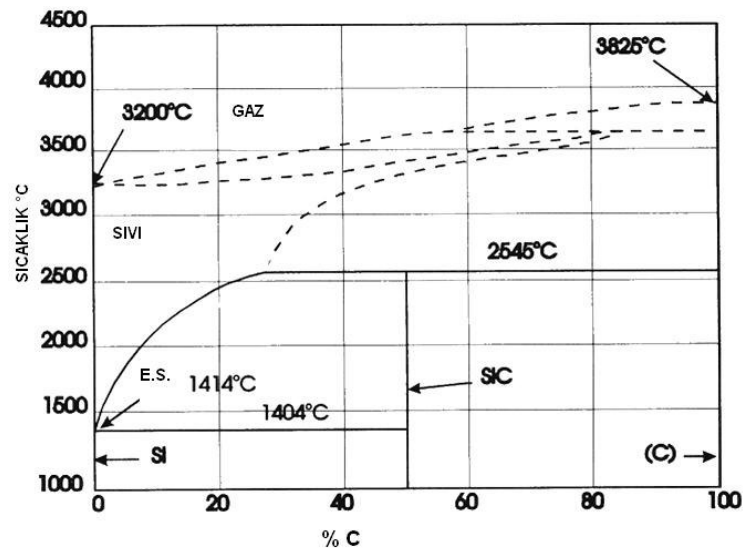
Şekil 2.14 : Silisyum-karbon birim hücrelerinin şematik gösterimi(anlaşılır olması için sadece silisyum atomları gösterilmiştir.) [6].

Silisyum karbürde bağlanmalar esasen kovalenttir. Bağı oluşturan atomlar küçük, bağ mesafeleri kısadır ve güçlü bağlardır. Bu bağlar karbona ait altı elektronun dördü ve silisyuma ait ondört elektronun dördünün paylaşımı ile oluşmuşlardır. Ortalama bağ enerjisi yaklaşık 300 kJ/mol'dür [5].

Silisyum karbür yapısında ayrıca iyonik bağlar bulunmaktadır. İyonik bağlar iki farklı atom arası valans elektronlarının transferi ve bu yolla pozitif ve negatif iyon oluşumu ile bu iyonlar arası farklı yüklerin etkileşimiyle oluşmaktadır. Hesaplanan kovalent bağ enerjisi E_o 9,42 eV ve iyonik bağ enerjisi E_p 1,41 eV'tur [41].

β -SiC'ün peritektik reaksiyon sıcaklığından (2545 ± 40 °C) daha düşük sıcaklıklarda α -SiC'e göre daha kararlı olduğu bilinmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda β -SiC'ün α -SiC'e dönüşümünün 2100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği ve tersine

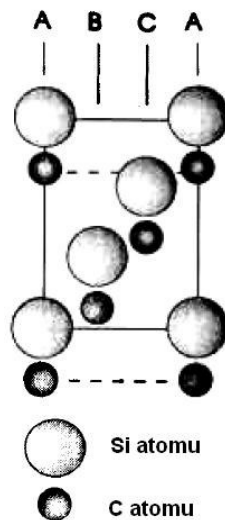
dönüşümün de azot atmosferinde yüksek basınçta (30-40atm) mümkün olduğu belirlenmiştir (Şekil2.15) [45,48,49].



Şekil 2.15 : Karbon-silisyum faz diyagramı [5].

2.2.1.1 Beta silisyum karbür

Silisyum karbür; kübik β -SiC ve hepsine birden α -SiC adı verilen çeşitli hegzagonal ve rombohedral yapılar da olmak üzere temelde iki değişik kristal yapıya sahiptir [41,43].

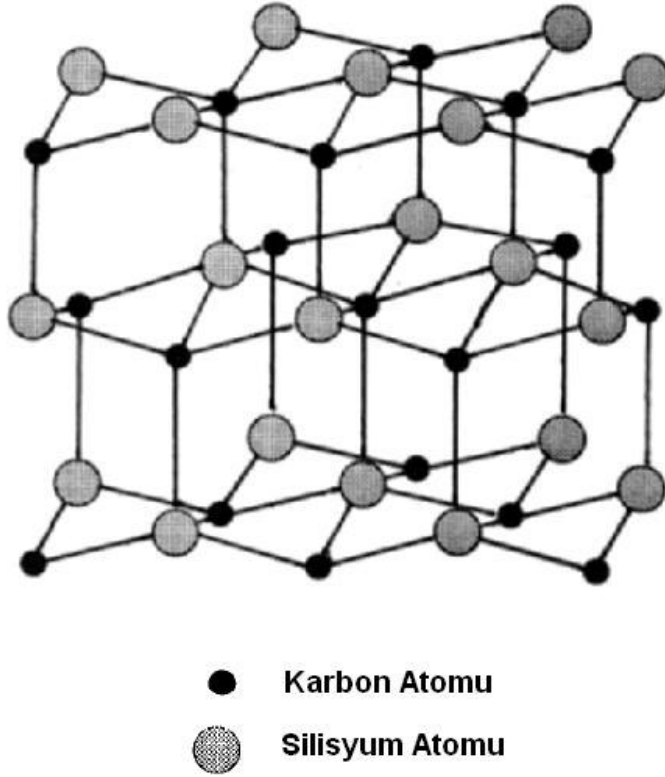


Şekil 2.16 : β -SiC yapısında (112) düzlemi boyunca ABCABC şeklindeki tabaka dizilimi [5].

Çizelge 2.6 : Silisyum karbürün politipleri [5].

Politip	Kristal Yapısı	Tabaka Sayısı	Dizilim
C(β -SiC)	Kübik	1	ABCABCABC
2H(α -SiC)	Hegzagonal	2	ABABAB
4H(α -SiC)	Hegzagonal	4	ABACABAC
6H(α -SiC)	Hegzagonal	6	ABCACBABCACBA
15R(α -SiC)	Rombohedral	15	ABDACBCABACABCBA

2H minerali bir çinko sülfür(Zns) minerali olan wurtzitin yapısındadır (Şekil 2.18). Bu yapı 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda modifikasyona uğrayıp 3C ve 6H politiplerine dönüşebilmektedir.



Şekil 2.18 : α -SiC yapısının şematik gösterimi (2H) [46].

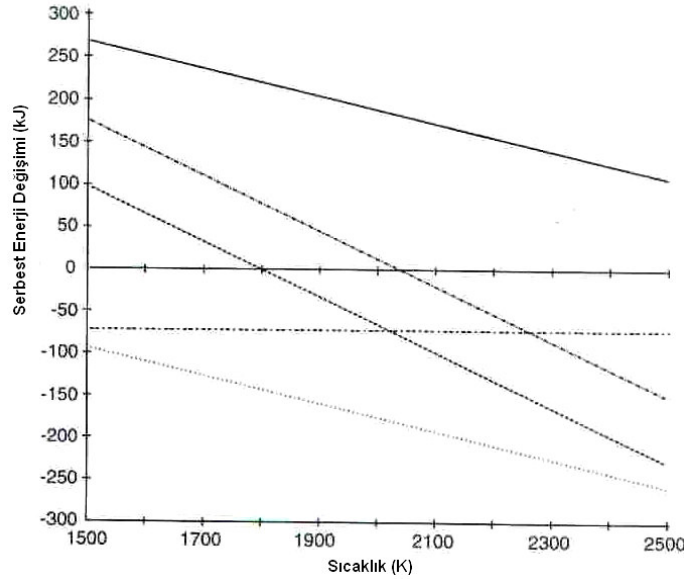
Çizelge 2.7 : Silisyum karbür yapıları ile ilgili datalar (25 °C’de) [5].

Politip	Yoğunluk(g/cm ³)	a ₀ (nm)	c ₀ (nm)	Uzay Grubu
C(β-SiC)	3,214	0,43596		f43m
2H(α-SiC)	3,214	0,30763	0,50480	C6mc
4H(α-SiC)	3,235	0,3076	1,0046	
6H(α-SiC)	3,211	0,3080	1,5117	
15R(α-SiC)	3,274	0,3073	3,730	R3m

2.2.2 Silisyum karbür üretimi

Silisyum karbür hem hegzagonal (α-fazı) hem de kübik (β-fazı) kristal yapılarında bulunabilmektedir. α-fazı genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon sonucu ve uzun reaksiyon süreleri sonunda sentezlenmektedir. β-fazı ise genellikle daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenmektedir ve yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı takdirde α-SiC’e dönüşmektedir.

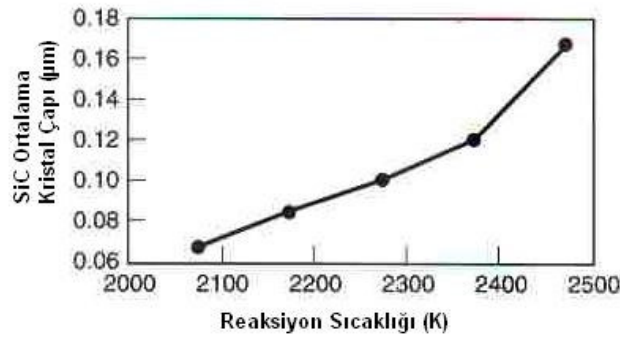
Karbon ile silisyumun temas ettiği noktada ilk anda SiO(g) fazı oluşmaktadır. β-SiC’ün sentezlenmesi bu SiO(g) gaz ara fazının oluşumu ve devam eden reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.11, 2.12, 2.13, 2.14) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : SiC sentezleme reaksiyonunda serbest enerji değişimleri: —: eşitlik 2.12; --- : eşitlik 2.11; --- : $3C_{(k)} + SiO_{2(k)} \longrightarrow SiC_{(k)} + 2CO_{(g)}$; —•—: eşitlik 2.14; : eşitlik 2.13 [47].



Kullanılan karbon kaynağının ürünün morfolojisi ve reaksiyon hızı üzerinde büyük bir etkisi bulunmaktadır. Tane büyümesinden önce oluşan SiC kristalleri başlangıçta kullanılan karbon kristallerine benzemektedir. SiC kristalleri artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde sinterlenmekte ve taneler büyümektedir. (Şekil 2.20) Başlangıçta kullanılan SiO₂ kristal boyutlarının da reaksiyon hızı üzerindeki etkisi az olmakla beraber ince taneli karbon kristalleri iri tanelilere göre daha hızlı reaksiyon vermektedir.

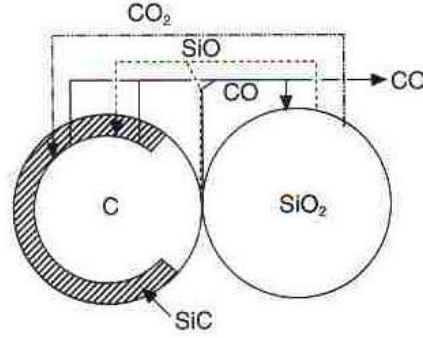


Şekil 2.20 : Sıcaklığın ortalama SiC kristal boyutuna etkisi [47].

SiO_(g) ile karbonun karbon partikülleri üzerinde gerçekleşen reaksiyonu gaz-katı reaksiyon karakterlerinin tümünü taşımaktadır. SiC ürün tabakasının büyümesi ile reaksiyon yüzeyi azalmakta ve bu da reaksiyon hızında düşüşe sebep olmaktadır (Şekil 2.21). SiC sentezi tek yönlü faz sınırı kontrollü, reaksiyon bölgesi kalınlığının küresel karbon partikül boyutlarına göre çok küçük olduğu bir reaksiyon ile karakterize edilmektedir. Eşitlik 2.15'in farklı karbon partikül boyutları için deneysel verileri şekil 2.22'de görülmektedir.

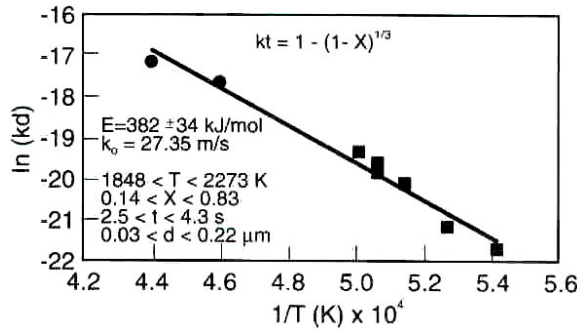
$$k = \frac{1 - (1 - X)^{1/3}}{t}$$

$$= \frac{27A}{d} \exp\left(\frac{-38300}{R_g T}\right) \quad (2.15)$$



Şekil 2.21 : SiC sentezleme reaksiyonunun şematik gösterimi [47].

Silisyum karbürün, silisyum dioksitin karbotermal redüksiyonu ile sentezlenmesi için verilen aktivasyon enerjileri geniş bir aralıkta değerler almaktadır ($251 < E_a < 552 \text{ kJ/mol}$). Reaksiyon hızlarındaki farklılıklar kullanılan karbon kaynaklarının reaktiviteleri ve kristal boyutları arasındaki farklılıklar ile tutarlıdır [47].



Şekil 2.22 : SiC sentezinde daralan hacim modeli için reaksiyon kinetikleri (Karbon kristal boyutları ● d=0,22μm, ■ d=0,03μm) [47].

2.2.2.1 Acheson prosesi

Silisyum dioksitten silisyum karbür üretimi eşitlik 2.16'da belirtilen reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



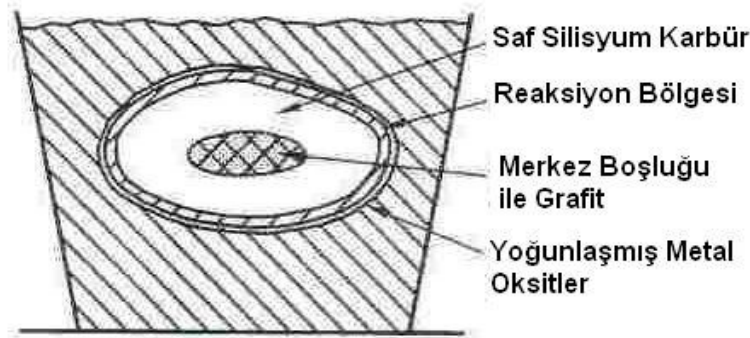
Prosesle ilgili geçmişte yapılmış açıklamaların birçoğu ve günümüzde yapılanların bir kısmı, SiC oluşumunun yalnızca katı fazdaki SiO_2 ile karbon arası gerçekleştiğini varsayarak hata yapmaktadır. Silisyum dioksitin ergime sıcaklığı olan 1727°C 'nin üzerinde gerçekleşen reaksiyonların daha verimli olacağı öngörülse de böyle bir reaksiyonda silisyum atomlarının karbon atomlarına yaklaşip reaksiyona girebilmeleri için çok büyük bir difüzyon hareketi gereklidir. Bu yaklaşım SiC

üretiminde kullanılan büyük partikül boyutları için kabul edilebilir değildir. SiC oluşumu bu yaklaşımın yerine buhar fazındaki kütle transferlerine dayanan dört alt reaksiyon ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.17, 2.18, 2.19, 2.20) [47].



Bu reaksiyonlar SiO₂ ve kok kömürünün reaksiyona girmesiyle SiC ve CO oluşumu için daha kabul edilebilir bir yol çizmektedirler. Öncelikle SiO₂ partiküllerinin bitişiklerindeki kok kömürü ile reaksiyonları sonucu silisyum monoksit(SiO) ve karbon monoksit (CO) serbest kalmaktadır. Oluşan karbon monoksit diğer silisyum dioksit bölgeleri ile reaksiyona girerek SiO ve karbon dioksit (CO₂) oluşumu sağlamaktadır. Oluşan karbon dioksit karbon ile redüklenerek karbon monoksite dönüşmektedir. Sistemdeki silisyum monoksit oluşumu da karbon ile direk reaksiyona girerek SiC elde edilmektedir. SiC üretimi bu şekilde bir seri reaksiyon sonucu 1697 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [1].

Acheson fırınlarında üretimi yapılan SiC içi boş bir silindir şeklinde elde edilmektedir (Şekil 2.23). Silindirin dış yüzeyinde de bir miktar SiC oluşumu vardır. Çember şeklindeki bu en dış yüzeyde SiC ile beraber karbon partikülleri ve kum partikülleri de yer almaktadır. Reaksiyon sonucu aynı zamanda çok büyük miktarlarda CO oluşmakta ve reaksiyonun olduğu bölgenin dışına çıkmaktadır.



Şekil 2.23 : Acheson fırınının kesit görüntüsü ve reaksiyon ürünlerinin gösterilişi.

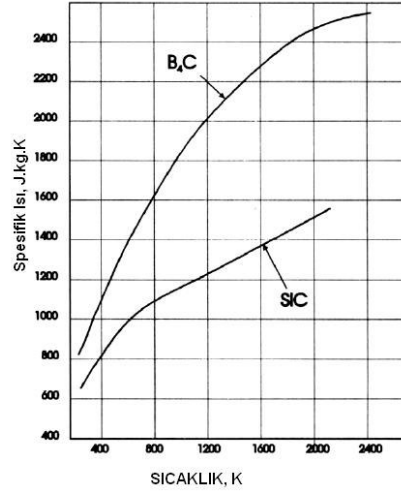
Tüm SiC karbür üretimlerinde öncelikle küçük kristalli kübik beta formu oluşmaktadır. Beta silisyum karbür (β -SiC) formunun 525 °C gibi düşük bir sıcaklıkta dahi oluşabildiği bilinmektedir. Ancak Acheson fırınlarında reaksiyon 1527 °C üzerinde sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Saf β -SiC'ün alfa kristal formuna (özellikle 6H kristal politipine) dönüşümü 1900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Daha ilerleyen aşamalarındaki kristal büyümesi buhar taşınımı mekanizması ile yürümektedir.

Saf SiC renksizdir ve saydamdır. Ancak bu derece saf SiC üretimi azotun SiC içerisinde çözünebilir oluşundan ve ona yeşil bir renk vermesinden dolayı ticari açıdan mümkün olmamaktadır. Yapıya eklenen alüminyum artan konsantrasyonuna bağlı olmak üzere maviden siyaha doğru renk vermektedir. Alüminyumun maksimum çözünürlüğü %2,0'dır. Borun yapıda çözünmesi kahverengi kristallerin oluşumuna neden olmaktadır. %0,2 çözünürlüğe kadar bu renk siyaha yakın tonlara dönüşmektedir. Borun maksimum çözünürlüğü %0,5'tir. Demir genellikle SiO₂ hammaddelerinde rastlanan bir empüredir. Silisyum karbür oluşumunda karbon ve karbon monoksit arasındaki reaksiyonu etkileyerek bir katalizör görevi görmektedir. Ancak demirin silisyum karbür latisinde çözünebilirliği yoktur ve üretim sırasında reaksiyon bölgesinin dış yüzeyine doğru geçmektedir.

Al ve B katkıları kristal büyüme hızını ve kristal yapısını etkilemektedir. Saf SiC 2100 °C'nin üzerine ısıtıldığında 6H yapısına dönüşmektedir. Al katkısı bu dönüşümün 6H politipi yerine 4H politipine olmasını sağlamaktadır. Ayrıca beta formunda alfa formuna dönüşüm hızı da artmaktadır [1].

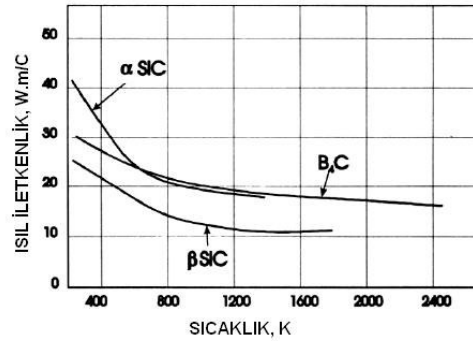
2.2.3 Silisyum karbürün özellikleri

Karbür bileşikler sınıfında yer alan silisyum karbürün molekül ağırlığı 40,1 g/mol ve yoğunluğu 3,21 g/cm³'tür. Doğada bileşik olarak bulunmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Bu malzeme çok sert bir malzeme olup çok yüksek aşınma ve sürünme mukavemetine sahiptir. İndirgeyici atmosferde erozyon ve kimyasal etkileşimlere karşı mükemmel bir direnç gösterir (Çizelge 2.8) [8].



Şekil 2.24 : Bor karbür ve silisyum karbürün spesifik ısılarının sıcaklık ile ilişkisi [5].

SiC bu özellikler sonucunda muazzam bir termal şok dayanımı sergiler. Termal iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta silisyum karbür elde etmek zordur, çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar ve reaksiyon için kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller. Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklılardan birisidir. Mukavemetin sınırlandırılması kristal aglomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış tanelere ve porozite gibi hatalara bağlıdır.



Şekil 2.25 : Bor karbür ve silisyum karbürün ısı iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi [5].

Silisyum karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Acheson silisyum karbürün sertliğini keşfettiği zaman elması dahi kesebilecek bir yetenekten bahsetmiştir. Bu yetersiz bir açıklama dahi olsa silisyum karbür en etkili aşındırıcılardan biridir. Bor karbür kadar sert değildir ancak silisyum karbür malzeme sıyırma işlemlerinde daha etkili olmaktadır.

Çizelge 2.8 : Silisyum karbürün özellikleri [5].

Kompozisyon	SiC
Molekül Ağırlığı (g/mol)	40,097
Renk	Saf ise sarıya yakın yeşil (Bor, azot veya alüminyum katkısı renkte değişikliğe sebep olabilmektedir.
Yoğunluğu (g/cm ³)	α -SiC(6H) : 3,211 β -SiC : 3,214
Ergime Sıcaklığı	~2545 °C'de dekompoze olur (1atm'de)
Spesifik Isı (J/mol.K)	α -SiC : 27,69 (Şekil 2.24) β -SiC : 28,63
Oluşum Isısı (- ΔH)(kJ/mol.K)	α -SiC : 25,73 $\pm$ 0,63 β -SiC : 28,03 $\pm$ 2
Isıl İletkenlik (W/m.°C)	α -SiC : 41,0 (Şekil 2.25) β -SiC : 25,5
Isıl Genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	α -SiC : 5,12 (Şekil 2.12) β -SiC : 3,8
Elektriksel Direnç (Ω .cm)	α -SiC : 0,0015-10 ³ β -SiC : 10 ⁻² -10 ⁶
Dielektrik Sabiti (300K'de)	α -SiC(6H) : 9,66-10,03 β -SiC : 9,72
Vickers Sertliği (GPa)	24,5-28,2
Elastisite Modülü (GPa)	441-475
Kayma Modülü (GPa)	192
Hacim (Bulk) Modülü	96,6
Poisson Oranı	0,142
Kırılma Mukavemeti (MPa)	350-600
Oksidayson Dayanımı	SiO ₂ tabakası oluşumuna karşı mükemmel dayanıma sahip
Kimyasal Dayanımı	Oda sıcaklığında inerttir

2.2.4 Silisyum karbürün kullanım alanları

Silisyum karbür çeşitli uygulamalarda toz olarak, şekillendirilmiş parçalar halinde ve kaplama şeklinde kullanım alanı bulmaktadır.

Toz silisyum karbür, çelik üretiminde ve diğer metalurjik proseslerde deoksidan olarak, zımparalama ve kumlama proseslerinde aşındırıcı olarak ve refrakter çimentolarında katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Şekillendirilmiş silisyum karbür, refrakter ürünlerde, tuğlalar, tüpler ve diğer şekillerde, elektrikli ısıtıcı elemanlarında ve dirençlerde, yarıiletken olarak çeşitli uygulamalarda, seramik kompozitlerde, radyasyon ölçümlerinde sensör malzemesi olarak (amorfi SiC), sıcaklık ölçümü yapan termokuplelerde kılıf malzemesi olarak ve hafif zırh uygulamalarında zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Silisyum karbür kaplamalar ise nükleer atık depolarında, füzyon reaktörü uygulamalarında ve mavi LED'lerde kullanılmaktadır [40,50].

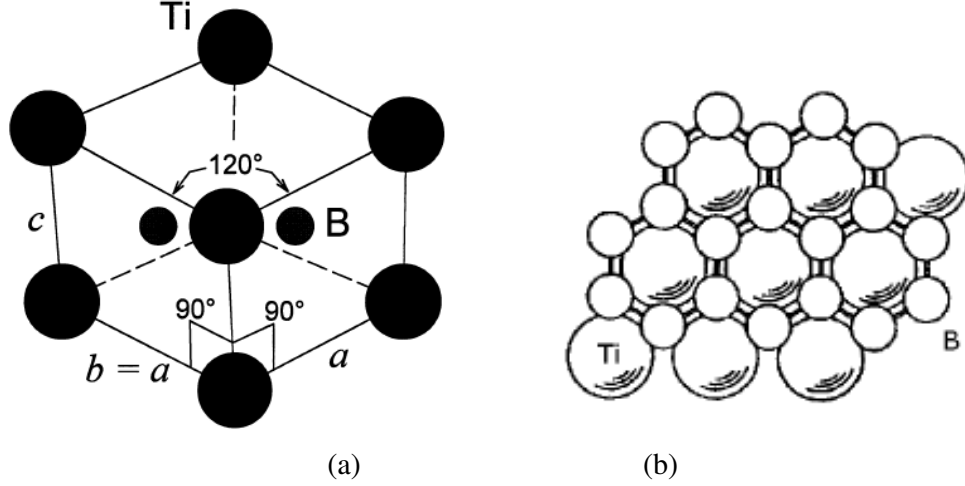
2.3 Titanyum Diborür

Titanyum diborür çok önemli kimyasal, elektriksel, termal ve mekanik özellikleri olan bir geçiş metali borürüdür. Çeşitli titanyum-bor bileşikler içinde en kararlı olanı titanyum diborürdür [51]. Yüksek sertliğe, yüksek elektriksel iletkenliğe, termal kararlılığa ve yüksek aşınma dayanımına sahiptir [52,53]. Ayrıca titanyum diborür, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallerle karşı kimyasal olarak inert bir malzemedir [54,55]. Bütün bu çekici özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır [56,57]. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [58,59].

2.3.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Titanyum diborür, periyodik tablonun grup IV metallerinin oluşturduğu borürler sınıfının bir üyesidir [60]. Hegzagonal yapıya sahip titanyum diborürde titanyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0) ve iki adet bor atomu yüzeylerde ($2d(1/3, 2/3, 1/2)$) yer almaktadır (Şekil 2.26a).

Titanyum diborürün yapısı, hegzagonal yapıda, c-eksenine dik ve birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş bor tabakaları ve bunlarla iç içe geçmiş yine hegzagonal simetride titanyum atom tabakaları ile açıklanmaktadır [61]. Her bir titanyum atomunun içinde yer aldığı düzlemde kendine eş uzaklıkta altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst düzlemde olmak üzere oniki adet kendine eş uzaklıkta bor atomu yer almaktadır (Şekil 2.26b) [62].



Şekil 2.26 : (a) TiB₂ hegzagonal birim hücresi, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
 (b) Hegzagonal tabakalı TiB₂ yapısı

TiB₂ yapısında Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağları bulunmaktadır. Bu atomlar arasındaki bağlar kuvvetli kovalent bağlardır ve titanyum diborürün yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertliği bu bağlar ile açıklanmaktadır [61].

2.3.2 Titanyum diborür üretimi

Titanyum diborürü dört farklı yöntem ile üretmek mümkündür [60, 62-66].

1. Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu
2. Oksitlerin redüksiyonu
 - Karbon (karbotermik redüksiyon yöntemi) ve bor karbür ile
 - Alüminyum ile (alüminatermik redüksiyon yöntemi)
 - Magnezyum ile (magnezyotermik redüksiyon yöntemi)
3. Ergimiş tuz elektrolizi
4. PVD Yöntemi

2.3.2.1 Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile titanyum diborür üretimi

Titanyum ve elementel bor arası reaksiyon ile titanyum diborür üretimi, üretim yöntemleri arasında en direk olanıdır (Eşitlik 2.21). Bu yöntemle TiB₂ üretimi toz formda ve yüksek saflıkta ürün elde edilmesine olanak tanıdığı gibi kompozisyon kontrolü de mümkündür [66]. Bu yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Ti ve B tozları oksijen ile çok reaktiftirler. Bu yüzden yüzeylerinde oksit tabakaları oluşabilir. Ayrıca güçlü ekzotermik reaksiyonlar sonucu tehlikelere sebep olabilirler. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle TiB₂ üretimi için elementel Ti ve B

kullanımı yerine oksitleri tercih edilmektedir [63]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 539kJ'dür [67].



2.3.2.2 TiO₂ ve B₂O₃'in karbotermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

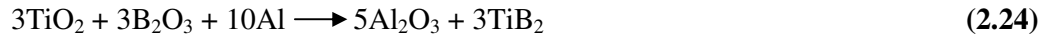
TiB₂'nin karbotermik redüksiyon ile üretimi iki farklı kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır [68].



Bu iki reaksiyon birbirlerine çok benzemekle beraber aralarındaki fark başlangıç malzemeleri ve reaksiyon sonucu oluşan CO miktarıdır. Genellikle eşitlik 2.22, TiB₂ üretiminde daha çok tercih edilen reaksiyondur [68].

2.3.2.3 TiO₂ ve B₂O₃'in alüminatermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

Alüminatermik redüksiyon ile üretim, titanyum diborür üretim yöntemlerinin en klasiklerinden biridir [63]. Bu yöntemle TiB₂ üretimi eşitlik 2.24'deki reaksiyon ile gerçekleşmektedir [55].



2.3.2.4 TiO₂ ve B₂O₃'in magnezyotermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

TiB₂ üretiminde magnezyum da alüminyum gibi redükleyici olarak kullanılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan magnezyum oksitin HCl ile liç edilerek sistemden uzaklaştırılabilmesi ve bu sayede yüksek saflıkta TiB₂ üretmek mümkün olduğundan magnezyum, alüminyuma göre tercih edilmektedir [1]. Magnezyotermik redüksiyon ile TiB₂ üretimi eşitlik 2.25'deki reaksiyon ile gerçekleşmektedir [69,70].



2.3.2.5 Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB₂ üretimi

TiB₂, ZrB₂, TaB₂, YbB₆, SrB₆ gibi çeşitli borür bileşiklerinin ergimiş tuz elektrolizi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkündür [71,72]. TiB₂, NaCl-KCl-

TiCl₃-KBF₄, LiF-KF-B₂O₃-TiO₂ ve KCl-KF-K₂TiF₆-KBF₄ gibi elektrolit çözeltileri kullanılarak üretilmektedir [71].

2.3.2.6 PVD Yöntemi

PVD çeşitli refrakter malzemeleri ergime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda kaplama olarak kullanmaya izin veren bir yöntemdir.

Bu teknik ile süreye bağlı olmak üzere kalınlığı bir mikronla birkaç milimetre arasında değişen kaplamalar yapmak mümkündür [73]. Titanyum diborür 1000-1300°C arasında, 1 atm basınçta titanyum tetraklorür ve bor tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu ile üretilmektedir (Eşitlik 2.26).



Bu reaksiyon güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hızla tane büyümesi olduğundan bu yöntemle küçük tane boyutlu TiB₂ üretimi imkansızdır [73]. Bu sorunun çözümü için alternatif olarak eşitlik 2.27'deki reaksiyon kullanılmaktadır [74].



Bu yöntem ile mikron altı TiB₂ üretimi mümkündür.

2.3.3 Titanyum diborürün özellikleri

Geçiş metallerin diborürleri yüksek sertlik, mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığının yanında yüksek oksidasyon direncide gösterirler. Titanyum diborür de bu özelliklerin yanında çok iyi ıslatabilirliği yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti, Si₃N₄'den daha iyi kırılma tokluğu ve WC'den daha yüksek sertliği gibi malzemeyi çekici kılan özellikler de mevcuttur. Titanyum diborürün fiziksel özelliklerini çizelge 2.9'da verilmiştir [10].

Çizelge 2.9 : Titanyum diborürün özellikleri [1].

Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Renk		Gri
Teorik Yoğunluk ($\text{kg/m}^3 \cdot 10^{-3}$)		4,52
Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)		2920
Termal Genleşme Katsayısı α ($10^{-6}/\text{K}$)	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)	300-1300 K	24,0
	1300-2300 K	26,3
Mikrosertlik (1N) (GPa)		25,5
Young Modülü, E (GPa)		541
Elastik Modülü ($\text{psi} \times 10^6$)		62-78
Poisson Oranı, ν		0,09 - 0,11
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{\text{eğme}}$ (MPa)		450 ± 70
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, σ_c (MPa)		127
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)		$6,4 \pm 0,4$
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ ($\Omega.\text{m}$)		9

Titanyum diborür periyodik tablodaki IV., VI. Ve VII. gruplarda yer alan metallerin borürleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özelliği ile TiB_2 borürler arasındaki en kararlılardan biridir (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10 : Bazı geçiş metallerinin ve onların borürlerinin ergime sıcaklıkları [62].

Geçiş Metali	Metalin Ergime Sıcaklığı (°C)	Borürün Ergime Sıcaklığı (°C)
Zr	1850	3050
Ti	1700	2920
V	1735	2400
Mo	2620	2100
Cr	1850	1900

Birçok uygulamada malzemede aranılan özellik düşük yoğunluklu olmasıdır. Bu açıdan bakıldığında $4,52 \text{ g/cm}^3$ teorik yoğunluğa sahip TiB_2 , çelikten düşük ($7,75\text{-}8,00 \text{ g/cm}^3$) ancak B_4C 'den yüksek yoğunluğa sahiptir [75,76].

TiB_2 ayrıca yüksek sertliğe sahiptir. Geçiş-metal borürleri arasında en yüksek sertlik TiB_2 'dedir. Genellikle borürlerin elektrik iletkenliği karbürlerden iyidir. TiB_2 borürler arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olandır. Bunun yanında termal iletkenliği de oldukça iyidir (Çizelge 2.11) [63].

Çizelge 2.11 : Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması.

Borür Bileşimi	Mikrosertlik (kg/mm^2)
TiB_2	3400
HfB_2	2900
TaB_2	2500
ZrB_2	2200
NbB_2	2200
VB_2	2070
CrB_2	1800
Mo	1200
Paslanmaz Çelik	720
Elmas	6020

TiB_2 'nin kimyasal kararlılığı yüksektir. HCl içerisinde çözünürlüğü çok azdır. Bunun yanında H_2SO_4 ve HNO_3 içerisinde çözünmektedir.[62] Ancak TiB_2 ergimiş demir

dışı malzemeler (Cu, Zn ve Al) ile reaksiyona girmemektedir. Bu özelliği sayesinde birçok uygulama için çok önemli bir malzemedir (Çizelge 2.12) [77-79].

Çizelge 2.12 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı [1].

Oksidasyon	1100 °C'ye kadar dirençli
HF, HCl	Reaksiyon oluşmaz
Sıcak H ₂ SO ₄	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Fe,Ni,Co	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Cu,Zn,Al	Reaksiyon oluşmaz
Kompleks curuflar	Reaksiyon oluşmaz
H ₂ O ₂ , Nitrik asit	Çözünür
Ergimiş alkali, karbonat ve bisülfat bileşikler	Ayrışır

TiB₂'nin elastik modülü 510-575 GPa arasında yer almaktadır [77]. TiB₂'nin bir diğer önemli özelliği aşınma direncidir. Yüksek sıcaklıktaki aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalarda bile kullanılabilir.

2.3.4 Titanyum diborürün kullanım alanları

Titanyum diborür üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı ile çok değerli bir mühendislik malzemesidir. Bu yüzden titanyum diborür çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Monolitik TiB₂, Hall-Héroult hücrelerinde alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB₂ ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmanın yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalürjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda titanyum diborürün çok iyi ıslatabilme özelliği ayrıca sıvı alüminyum ile reaksiyona girmemesi gibi özellikleri bu malzemenin alüminyum elektrolizinde çok önemli bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Yapılan araştırmalarda bu malzemenin %40 oranlarında enerji tasarrufu sağladığı gözlemlenmiştir [80].

TiB₂ ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB₂-AlN-BN kompozitinden yapılan buharlaştırma potalarının hammaddesidir. Bunların dışında TiB₂, metal ve seramik matriks kompozitlerde

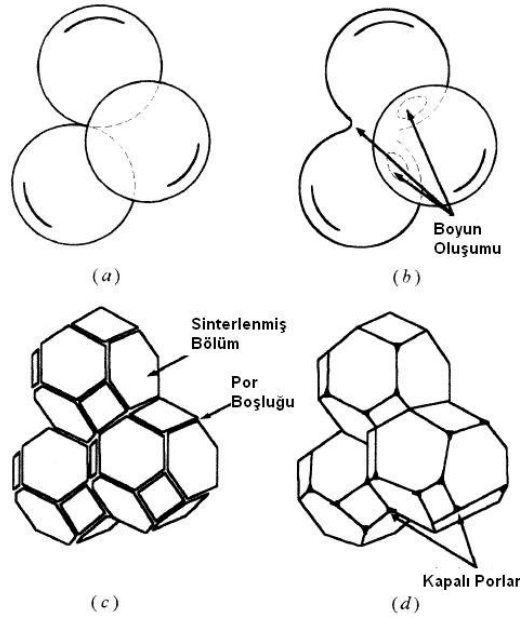
dispersan olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi uygulama alanları bulmaktadır [10].

2.4 Sinterleme

Sinterleme, katı partiküllerin birleştirilerek güçlü ve yoğun polikristalin yapılar elde edilmesini sağlayan, kimi zaman basınç yardımı ile uygulanan bir yüksek sıcaklık prosesidir. Sinterleme sırasında malzeme içerisinde gerçekleşen akış ve dağılım hareketleri partiküller arası yüzey enerji farklılıklarından kaynaklanmaktadır [3].

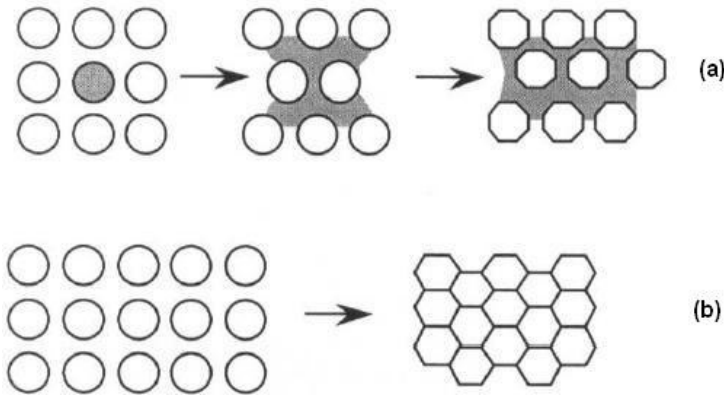
Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşılarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında bağlanmalar gerçekleşir ve bu suretle iç yapıdaki gözeneklilik sıfıra yaklaşır [81].

Sinterleme ile ortaya çıkan partiküller arası bağlar yüzey alanında azalma meydana getirir. Azalan yüzey alanı da yüzey enerjisinin düşmesine neden olur. Birçok metal ve seramik için bağ oluşumu katı hal difüzyonu ile gerçekleşir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 : Katı hal sinterlemesine ait adımlar (a)Taneler arası temas (b)Boyun oluşumu (c)Sinterlenme ve porların kapanışı (d)Sinterlenmiş malzeme ve kapalı porlar [85].

Buna alternatif olarak sıvı faz sinterlemesinde partiküllerin ısı işlem esnasında ergiyerek katı-sıvı karışımı oluşturması söz konusudur (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 : (a) Sıvı faz sinterlemesi (b) Katı hal sinterlemesi [85].

Oluşan sıvı faz bağlanmayı sağlar, kapiler kuvvetlerin oluşumuna katkıda bulunur ve kütle taşınım hızını katı hal sinterlemesine göre daha fazla artırır. Bu iki tip sinterlemenin yanında partikül deformasyonunu ve bağlanmayı gerçekleştirmek ve arttırmak için basınç uygulanır. Sıcak pres ve sıcak izostatik pres ile sinterleme bu tip uygulamalarda önde gelen iki tekniktir. Basınç destekli sinterleme akma ve difüzyonun aynı anda meydana gelmesine olanak sağlar [81,82].

Sinterleme prosesi, kendiliğinden gerçekleşen ve kimi zaman birbiriyle rekabet eden dört oluşumu içermektedir.

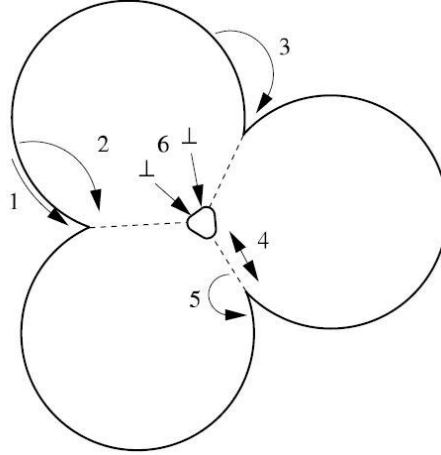
- 1) Pekişme : Boyun oluşumları ile partiküllerin kaynaşması
- 2) Yoğunlaşma : Porozitenin azalması ve çekilme
- 3) Tane büyümesi : Tanelerin büyümesi
- 4) Fizikokimyasal reaksiyonlar : Toz içerisinde ve pekişmiş malzeme içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar [83].

Sinterleme prosesindeki malzeme akış hareketleri çeşitli kütle transfer mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar, malzemenin kimyasal bağ tiplerine, sinterleme prosesinde sıvı faz olup olmadığına ve sinterleme prosesinin hangi aşamada olduğuna bağlıdır.

Kovalent bağlı malzemelerde, katı hal sinterlemesi altı kütle transfer mekanizması ile kontrol edilmektedir (Şekil 2.29).

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu

- 3) Buharlaşıma-yoğunlaşma (sinterleme prosesinin başlangıç ve orta aşamalarında gerçekleşmektedir. Yapıda herhangi bir çekilmeye sebep olmamaktadır.)
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu
- 6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon (Sinterleme prosesinin orta ve son aşamalarında gerçekleşmektedir ve çekilmeye sebep olmaktadır.) [84]

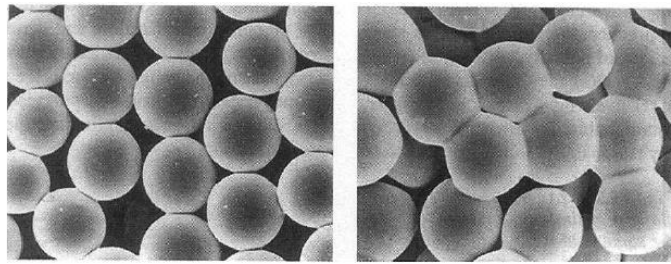


Şekil 2.29 : Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri [83].

Sinterleme prosesinde başlangıç aşamasında birbirinden bağımsız partiküller arasında boyun oluşumu ile bağlantılar kurulmaktadır (Şekil 2.30). Bu aşamada eşitlik 2.28’de belirtilen zaman-sıcaklık ilişkisi kurulabilmektedir [85].

$$\frac{x^n}{R^m} = Kt \quad (2.28)$$

Burada x boyun yarıçapı, t zaman, R partikül yarıçapı, K, n ve m’de çizelge 2.13’te belirtildiği üzere kütle transfer mekanizmasına bağlı sabitlerdir [84].



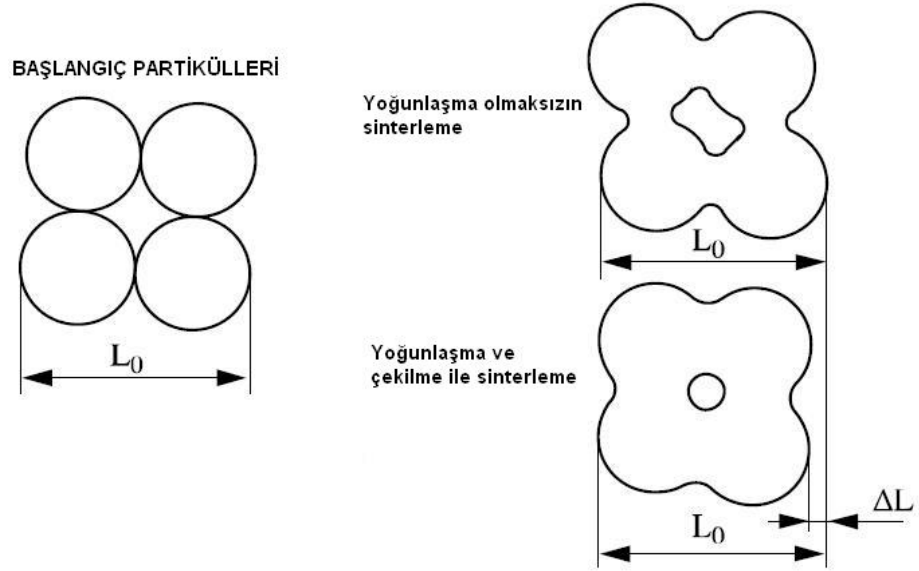
Şekil 2.30 : Küresel partiküller arası boyun oluşumu [85].

Sinterleme prosesinin orta aşamasında boyunlar tane sınırlarına dönüşmekte ve malzeme akışı için ana yolu teşkil etmektedirler.

Çizelge 2.13 : Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için gerekli parametreler [84].

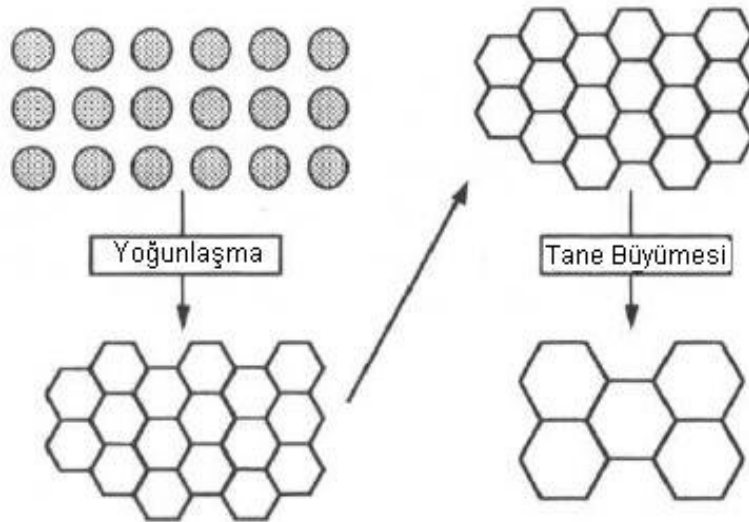
Mekanizma	n	m	K
Viskoz akış	2	1	$\frac{3\gamma}{2\eta}$
Plastik akış	2	1	$\frac{9\pi b D_V}{kT}$
Buharlaştırma-Yoğunlaşma	3	2	$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{3P\gamma}{\rho^2} \left(\frac{M}{kT}\right)^{3/2}$
Latis Difüzyonu	5	2	$\frac{80D_V \gamma \Omega}{kT}$
Tane Sınırı Difüzyonu	6	2	$\frac{20\delta_B D_B \gamma \Omega}{kT}$
Yüzey Difüzyonu	7	3	$\frac{56D_S \gamma \Omega^{4/3}}{kT}$
γ = yüzey enerjisi, b =Burgers vektörü, T =sıcaklık, δ_B = tane sınırı kalınlığı, M =molekül ağırlığı, η = viskozite, k =Boltzmann sabiti, ρ = teorik yoğunluk, Ω = atom hacmi, P =buhar basıncı, D_V, D_S ve D_B hacim, yüzey ve tane sınırı difüzyon katsayılarıdır.			

Kümelenmiş yapı kesin bir yoğunluğa ulaştığında kapalı porların toplam boşluk hacmine oranında ani bir artış gerçekleşir. Sonunda kapalı porlar giderek küreselleşirler ve por yüzeyleri termodinamik olarak dengeye ulaştığında sinterleme prosesi sonlanır (Şekil 2.31). Sinterleme sırasında ortamda bulunan ya da kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar kapanan porlarda hapsolürler. Porlar içerisinde oluşan gaz basıncı yoğunluk artış hızını büyük ölçüde düşürmektedir.



Şekil 2.31 : Sinterlenmede yoğunlaşma ve çekilme [83].

Tane büyümesi polikristalin yapının tane sınırı sayısını düşürerek termodinamik enerjisini azaltma ve daha kararlı hale gelme eğilimi sebebiyle oluşmaktadır (Şekil 2.32). Yapıda bulunan ikinci bir faza ait partiküllerin tane sınır hareketlerini azaltarak tane büyümesini engellediği bilinmektedir. Buna göre belli bir partikül boyut aralığında ortalama tane boyutu partiküller arası hacimsel oran arttıkça artacaktır [3].



Şekil 2.32 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi [85].

2.4.1 Sinterleme değişkenleri

Toz malzemelerin sinterlenebilirliğini ve sinterleme sonrası mikroyapılarını belirleyen değişkenler iki temel kategoriye ayrılmışlardır. Bunlar malzemenin kendi özellikleriyle ilgili değişkenler ve proses değişkenleridir (Çizelge 2.14).

Çizelge 2.14 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler

Malzemeye Bağlı Değişkenler :	Toz: şekil, boyut, boyut dağılımı, topaklanma, karışmışlık Kimyasal: kompozisyon, empürite, non-stokiyometri, homojenlik
Proses Bağlı Değişkenler :	Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı

Malzemenin kendi iç değişkenleri tozun kimyasal kompozisyonu, partikül boyutu, partikül şekli, partikül tane boyut dağılımı ve partiküllerin aglomerasyon dereceleri. Bu değişkenler tozun sıkıştırılabilirliğini ve sinterlenebilirliğini etkilemektedir (Yoğunluk artışı ve tane büyümesi). Özellikle iki veya daha fazla toz ile hazırlanan kompozisyonlarda toz karışımının homojenliği çok büyük önem taşımaktadır. Homojenliğin arttırılabilmesi için mekanik öğütme ve karıştırma proseslerinin dışında sol-gel ve beraber çöktürme (coprecipitation) gibi kimyasal prosesler de geliştirilmiştir.

Sinterlemeyle ilgili diğer değişkenler daha çok termodinamikle ilgili değişkenlerdir. Bunlar sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç ve ısıtma ile soğutma hızlarıdır [86].

2.4.2 Basıncsız ve basınç yardımı ile sinterleme

Sinterleme prosesi genelde yüksek sıcaklıklarda gerçekteşen bir ısııl işlem olarak görölse de bazı zorlu uygulamalarda dışarıdan uygulanan bir yük ile desteklenebilmektedir.

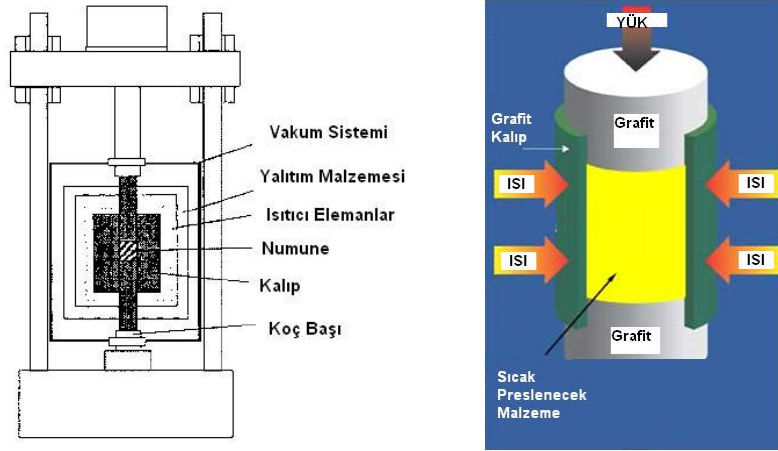
- Basıncsız sinterleme : Isıl işlem sırasında malzeme üzerine yük uygulanmaz.
- Basınç yardımı ile sinterleme : Dışarıdan uygulanan bir yük ile ısııl işlem birlikte yürütölür (Tek yönlü ya da izostatik basınç).

Basınç yardımı ile sinterleme için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, yük uygulama kapasitesine sahip cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tip uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemlerdir [83].

2.4.2.1 Sıcak presleme

Sıcak presleme yüksek sıcaklığın yanı sıra tek yönlü bir sıkıştırma kuvvetinin de uygulandığı bir sinterleme prosesidir. Basıncsız sinterlemeye göre avantajları, teorik yoğunluğa daha kolay ve hızlı ulaşılması ve sinterlemenin yaklaşık 100-200 °C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesidir. Bu avantajların beraberinde saydamlık, daha yüksek iletkenlik, gelişmiş mekanik özellikler ile daha güvenilir üretim yapılabilmesi getirileri vardır. Bu prosesin dezavantajları ise yüksek maliyetli olması, kısıtlı şekillerde üretim yapılabilmesi, üretim sonrası ürünün işleme maliyetlerinin yüksek olması ve kalıp sarflarının maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Ayrıca proses içinde yer alan ve üretimde kullanılan malzemeler arası reaksiyon veya redüksiyon olma olasılığından dolayı malzeme konusunda da bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Tüm bu özellikleriyle birlikte sıcak presleme prosesi son kırk yıldır gerek laboratuvar ölçekli gerekse endüstriyel çapta kullanılmaktadır.

Bir sıcak pres, kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşmaktadır (Şekil 2.33). Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır.



Şekil 2.33 : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi [88].

Uygulanacak basınç ve sıcaklık tamamen malzemeye ve toz özelliklerine bağlıdır. Sıcak presleme sıcaklığında ve basıncında birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişen sürelerde durmak mümkündür. Ancak malzemeye ve toz özelliklerine bağlı olmak üzere bu süre genellikle 30 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Presleme

işlemi ve sinterleme süreci genellikle istenilen yoğunluğa ulaşıldığında sonlandırılmaktadır (Koç başının hareketi ile gözlemlenmektedir). Sıcak presleme sıcaklıkları, sıcak presleme basıncının ve süresinin tersi ile orantılıdır. Sıcak presleme basıncını, presleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak da görmek mümkündür. Presleme basıncı ayrıca kalıp malzemesinin dayanma limiti ile de sınırlıdır.

Sıcaklık, basınç ile kullanılan malzeme ve atmosfer direk olarak kalıp malzemesi ile de etkileşeceğinden sıcak preslemede kalıp malzemesi seçimi ve kalıbın hazırlanması da önemli bir faktördür (Çizelge 2.15).

Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı oluşu (~3000 °C), birçok seramik malzeme ile kullanıma uygunluğu ile grafit, kalıp malzemesi seçiminde öncelikli bir yere sahiptir.

Sıcak presleme işlemi vakum atmosferinde gerçekleştirilebildiği gibi sinterlenecek malzemenin cinsine ve malzemedan istenilen özelliklere göre çeşitli inert atmosferlerde de (oksijen içermeyen, azot, argo, vb.) gerçekleştirilebilmektedir [87].

Çizelge 2.15 : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri [88].

Malzeme	Maks. Sıcaklık (°C)	Maks. Basınç (MPa)	Yorumlar
Nimonik Alaşımlar	1100	Yüksek	Sürünme ve aşınma problemleri
Mo/Mo alaşımları	1100	20	Korunmazsa oksitlenir
W	1500	25	Korunmazsa oksitlenir
Al₂O₃	1400	200	Pahalı, gevrek
BeO	1000	100	Pahalı, gevrek
SiC	1500	275	Pahalı, gevrek
TaC	1700	55	Pahalı, gevrek
WC, TiC	1400	70	Pahalı, gevrek
TiB₂	1200	100	Pahalı, gevrek
Grafit (standart)	2500	40	1200°C'nin üstünde oksitlenir
Grafit (özel)	2500	100	1200°C'nin üstünde oksitlenir

2.5 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

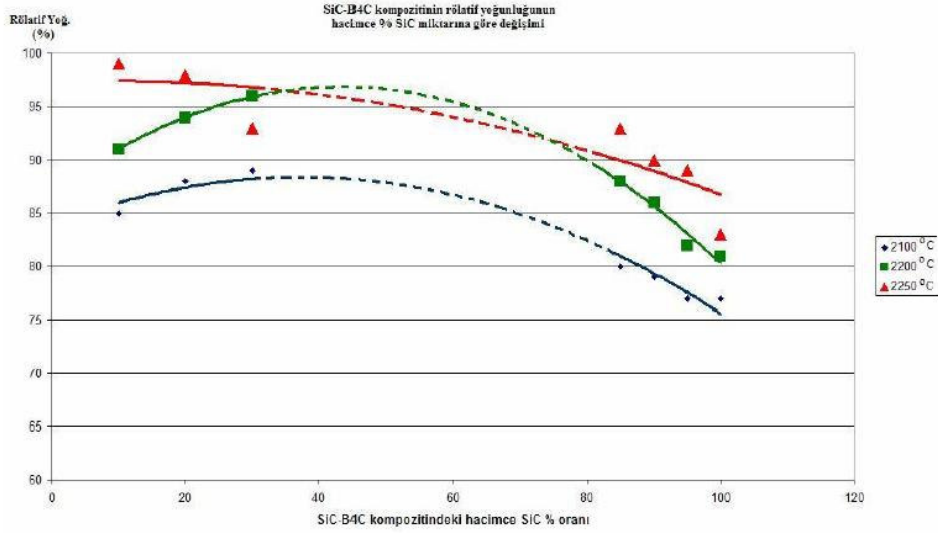
Konu ile ilgili yurtiçi ve yurtdışında gerçekleştirilmiş, gerek yayın olarak gerekse doktora ve yüksek lisans tezlerinde yer alan ya da patent haline getirilmiş birçok çalışma bulunmaktadır.

Evren Turan'ın İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tamamladığı, 2004 tarihli "Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Elde Edilmesi" başlıklı yüksek lisans tezinde çeşitli oranlarda hazırlanan toz karışımları farklı sıcaklıklarda sıcak presleme ile sinterlenerek özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada hacimce %10 SiC - %90 B₄C, %20 SiC - %80 B₄C, %30 SiC - %70 B₄C oranlarındaki üç farklı homojen toz karışımı 2100 °C, 2200 °C ve 2250 °C sıcaklıklarında sıcak pres ile 100 MPa basınç altında sinterlenerek dokuz adet numune elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemleri sonrası yoğunlukları, sertlikleri ve eğme mukavemetleri ölçülmüş; SEM ile görüntüleri alınarak bu görüntüler ile yoğunluk, sertlik ve eğme mukavemeti değerleri yorumlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre %10 ve %20 SiC içeren numunelerde artan sıcaklık ile yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. %30 SiC içeren numunede ise 2100 °C'den 2200 °C'ye çıkıldığında yoğunluğun arttığı ancak 2200 °C'den 2250 °C'ye çıkılırken yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca 2100 °C ve 2200 °C'de yapılan deneylerde artan SiC oranı ile yoğunluğun arttığı ancak 2250 °C'de yapılan deneyde artan SiC oranının yoğunluğu düşürdüğü belirtilmiş ve sebebin bu sıcaklıkta bor karbür ve silisyum karbür arasındaki ötektik oluşumunun olabileceği yorumlanmıştır (Şekil 2.34).

Yapılan sertlik ölçümlerinde artan sıcaklık ile sertliğin net bir şekilde arttığı görülürken artan SiC oranının sertlik üzerinde bariz bir etki yapmadığı görülmüştür. En yüksek sertlik % 30 SiC oranı içeren ve 2250 °C'de gerçekleştirilen deney sonucu elde edilirken en yüksek yoğunluğa sahip olmamasına rağmen en yüksek sertliğe sahip olması tahmini ötektik oluşumuna bağlanarak yorumlanmıştır (Şekil 2.35).

Eğme mukavemeti sonuçlarına bakıldığında %10 ve %20 SiC içeren bileşimler için 2100 °C'den 2200 °C'ye çıkıldığında mukavemet değerlerinin düştüğü ve her iki bileşim için de 2250 °C'de en yüksek mukavemet değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Buna karşılık %30 SiC içeren numunelerde 2100 °C'den 2200 °C'ye çıkılırken mukavemette artış olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan bütün deney sonuçları,

literatürdeki monolitik bor karbür ve silisyum karbürün kırılma mukavemetleri ile karşılaştırılarak artan SiC oranının kırılma mukavemetine olumlu bir katkı yapmadığı belirtilmiştir (Şekil 2.36).

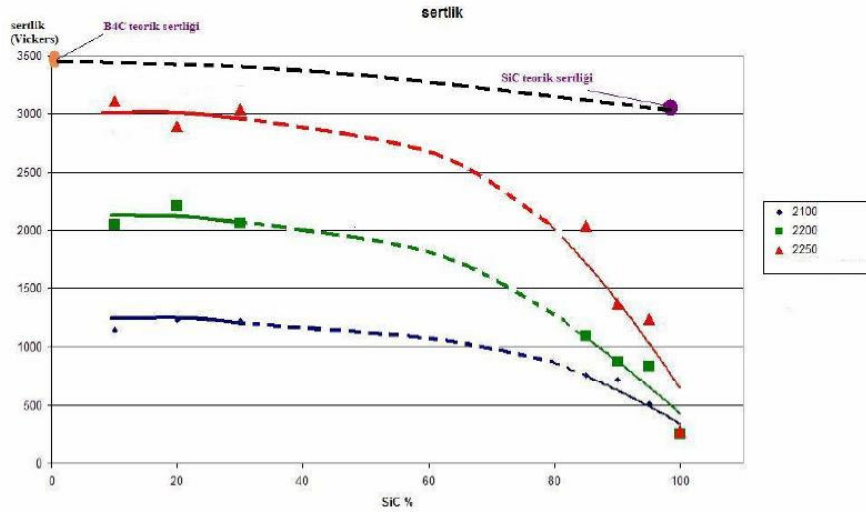


Şekil 2.34 : B₄C-SiC kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %SiC ile değişimi [8].

SEM ile alınan görüntüler incelenerek yapıdaki SiC ve B₄C tanelerinin homojen dağıldığı gösterilmiş ve yoğunluk değerleri ile görüntülerdeki por oluşumlarının ilişkilendirilmesi yapılmıştır [14].

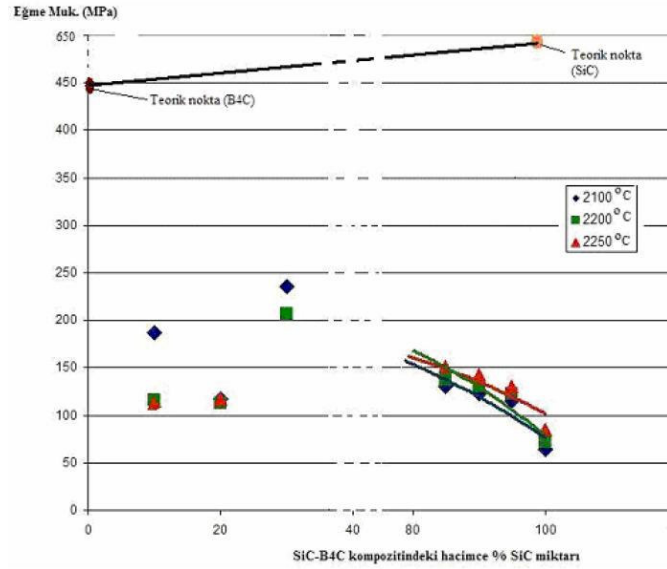
Hasan Ögünç'ün İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tamamladığı, 2006 tarihli "Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş α -SiC Matrisli B₄C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı yüksek lisans tezinde çeşitli oranlarda hazırlanan toz karışımları farklı sıcaklıklarda sıcak presleme ile sinterlenerek özellikleri incelenmiş ve bulunan sonuçlar Evren Turan'nın tez sonuçları ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bu çalışmada hacimce %100 SiC, %95 SiC-%5 B₄C, %90 SiC - %10 B₄C ve %85 SiC - %15 B₄C oranlarında dört farklı homojen toz karışımı 2100°C, 2200 °C ve 2250 °C sıcaklıklarında sıcak pres ile 50 MPa basınç altında bir saat sinterlenerek oniki adet numune elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemleri sonrası yoğunlukları, sertlikleri ve eğme mukavemetleri ölçülmüş; termal genleşme katsayıları tayin edilmiş ve SEM ile görüntüleri alınarak bu görüntüler ile yoğunluk, sertlik ve eğme mukavemeti değerleri yorumlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre tüm bileşimlerde artan

sıcaklık ile yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm sıcaklıklarda artan bor karbür oranının yoğunluğu artırıcı etki yaptığı görülmüştür (Şekil 2.34).



Şekil 2.35 : B₄C-SiC kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %SiC ile değişimi [8].

Yapılan sertlik ölçümlerinde artan sıcaklığın %100 SiC içeren numuneler haricinde sertliği bariz bir şekilde arttırdığı ve aynı şekilde tüm sıcaklıklarda artan bor karbür oranının da sertliği arttırdığı görülmüştür. Ancak sertlik değerleri literatürde yer alan monolitik bor karbür ve silisyum karbür sertlik değerlerinden oldukça düşüktür (Şekil 2.35).



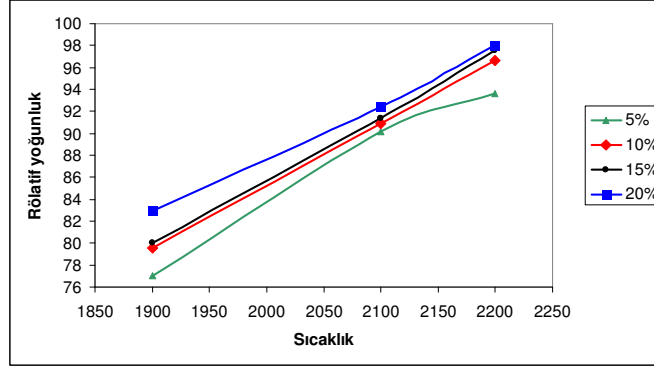
Şekil 2.36 : B₄C-SiC kompozitlerinde kırılma(eğme) mukavemetinin sıcaklık ve % SiC ile değişimi[8]

Aynı şekilde eğme mukavemetlerine bakıldığında artan sıcaklığın ve artan bor karbür oranının etkisinin sertlik değerlerindeki gibi olduğu görülmüştür. Ancak eğme mukavemeti değerleri de sertlik değerlerinde olduğu gibi literatüre göre oldukça düşüktür (Şekil 2.36). Evren Turan'ın tez çalışması ile karşılaştırma yapılarak SiC ve B₄C'ün birbirlerinin sinterlenmesine olumlu katkı yaptıkları yorumlanmıştır.

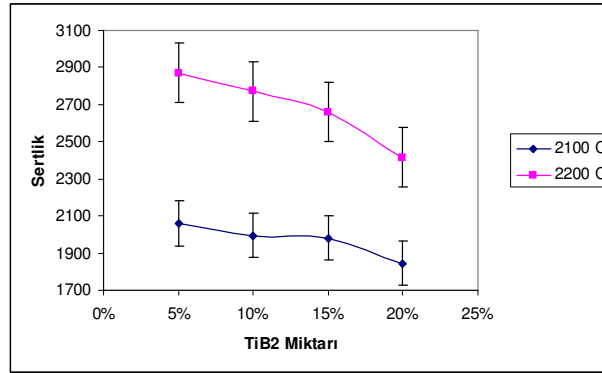
SEM ile alınan görüntüler incelenerek taneler arası bağlantı oluşumları, yapıdaki boşluklar ve bu boşlukların artan sıcaklık ve bor karbür oranı ile azalımı gösterilmiştir; EDS analizi ile bor karbür taneleri ve silisyum karbür taneleri ayırt edilmiştir [8].

Oytun Alphan Sepin'in İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tamamladığı 2004 tarihli "Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi" başlıklı yüksek lisans tezinde çeşitli oranlarda hazırlanan toz karışımları farklı sıcaklıklarda, farklı sürelerde ve farklı basınçlarda sıcak presleme ile sinterlenerek özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada hacimce %95 B₄C - %5 TiB₂, %90 B₄C - %10 TiB₂, %85 B₄C-%15 TiB₂, %80 B₄C - %20 TiB₂ oranlarındaki dört farklı homojen toz karışımı 1900 °C'de 25 MPa basınç ve 45 dakika süre ile, 2100 °C ve 2200 °C'de ise 100 MPa basınç ve 1 saat süre ile sinterlenerek oniki adet numune elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemleri sonrası yoğunlukları, sertlikleri ve eğme mukavemetleri ölçülmüş; SEM ile görüntüleri alınarak bu görüntüler ile yoğunluk, sertlik ve eğme mukavemeti değerleri yorumlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre 1900 °C'de gerçekleştirilen şartlarda ve 2100 °C ile 2200 °C'de gerçekleştirilen deney şartlarında artan titanyum diborür oranı ile yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 2100 °C'den 2200 °C'ye çıkıldığında da yoğunluk değerlerinin ciddi oranda arttığı görülmüştür (Şekil 2.37).

Sertlik sonuçları incelendiğinde artan sıcaklığın sertliği ciddi oranda arttırdığı ancak artan titanyum diborür miktarının sertliği düşürdüğü görülmüştür. Sertlik ölçümleri sırasında çok düşük yoğunluk değerlerinden dolayı 1900 °C'de ve belirtilen şartlarda elde edilen numunelerden ölçüm alınamadığı belirtilmiştir (Şekil 2.38).

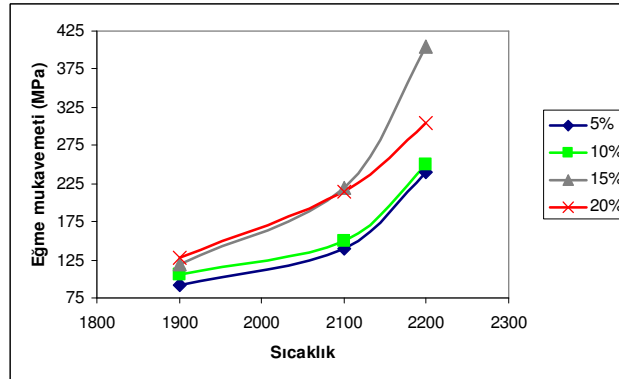


Şekil 2.37 : B₄C-TiB₂ kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %TiB₂ ile değişimi [10].



Şekil 2.38 : B₄C-TiB₂ kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %TiB₂ ile değişimi [10].

Eğme mukavemetlerine bakıldığında artan sıcaklık ile mukavemetlerde artış gerçekleşmektedir. Aynı durum artan titanyum diborür miktarı ile de mukavemetin artması şeklinde gerçekleşmektedir ancak bir tek 2200 °C'de %15 TiB₂ içeren bileşimdeki mukavemet değeri %20 TiB₂ içeren bileşimden daha yüksek ölçülmüştür (Şekil 2.39).



Şekil 2.39 : B₄C-TiB₂ kompozitlerinde Eğme Mukavemetinin sıcaklık ve %TiB₂ ile değişimi [10].

Numunelerin mikroyapılarına ait SEM fotoğrafları ile yapılan çalışmalarda artan titanyum diborür oranı ile porozitenin azaldığı görülmüştür. Mikroyapı fotoğraflarında titanyum diborürün bor karbür içinde homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde parlak fazın TiB_2 olduğu anlaşılmış ve bor karbür fazı ile bağ yaptığı rahatlıkla görülmüştür. Eğme mukavemeti değerinin en fazla olduğu 2200 °C'deki %15'lik numune en az poroziteye sahip görüntü olarak saptanmıştır [10].

Cenk Öztürk'ün İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tamamladığı 2004 tarihli “ B_4C - TiB_2 -WC Seramiklerinin Sıcak Pres ile Üretimi” başlıklı yüksek lisans tezinde bu üçlü bileşimler çeşitli oranlarda, çeşitli sıcaklıklar, yük ve süreler ile sıcak presleme ile sinterlenerek altı adet numune elde edilmiş ve bu numuneler daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemlerinden geçirilerek karakterize edilmişlerdir.

Çizelge 2.16 : B_4C -WC- TiB_2 numunelerinde yoğunluk değerleri [89].

Numune Bileşimi (%)	Basınç(MPa)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Relatif Yoğunluk(%)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk(g/cm ³)
%5WC,%10TiB ₂ ,%85 B ₄ C (vol.)	50	30	1900	78	2,17	2.74
%7.5WC,%10TiB ₂ , %82.5 B ₄ C (vol.)	50	30	1900	80	2.27	2.82
%10WC,%10TiB ₂ ,%80 B ₄ C (vol.)	50	30	1900	77	2.23	2.89
%5WC,%10TiB ₂ ,%85 B ₄ C (vol.)	80	30	1900	88	2.42	2.74
%5WC,%10TiB ₂ ,%85 B ₄ C (vol.)	100	30	2100	92	2.54	2.74
%5WC,%10TiB ₂ ,%85 B ₄ C (vol.)	100	60	2100	99,6	2.73	2.74

50 MPa basınç ile 1900 °C'de 30 dakika boyunca sinterlenen numunelerden en yüksek yoğunluğu %87,5 B₄C - %10 TiB₂ - %7,5 WC bileşimi gösterirken en yüksek sertliği sertlikler arası çok fark olmasa da %80 B₄C - %10 TiB₂ - %10 WC bileşimi, en yüksek kırılma mukavemetini de %85 B₄C - %10 TiB₂ - %5WC bileşimi sergilemiştir (Çizelge 2.16) [89].

Bu çalışmada en yüksek yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemeti değerlerini 100 MPa basınç ile 2200 °C'de 1 saat boyunca sinterlenen %85 B₄C - %10 TiB₂ - %5

WC bileşimi göstermiştir. Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları sonunda artan sıcaklığın yoğunluk, sertlik ve mukavemet değerlerini olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır (Çizelge 2.17) [89].

Çizelge 2.17 : B₄C-WC-TiB₂ numunelerinde sertlik ve eğme mukavemeti değerleri [89].

Numune Bileşimi	Sertlik (kg/mm ²)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (MPa)	Eğme Muk. (MPa)
%5WC,%10TiB ₂ , %85B ₄ C (vol.)	1148	1900	30	50	132
%7,5WC,%10TiB ₂ , %82,5B ₄ C (vol.)	1170	1900	30	50	83
%10WC,%10TiB ₂ , %80B ₄ C (vol.)	1200	1900	30	50	56
%5WC,%10TiB ₂ , %85B ₄ C (vol.)	1300	1900	30	80	188
%5WC,%10TiB ₂ , %85B ₄ C (vol.)	2117	2100	30	100	236
%5WC,%10TiB ₂ , %85B ₄ C (vol.)	4087	2100	60	100	288

Namtae Cho'nun Georgia Institute of Technology'de tamamladığı 2006 tarihli “Processing of Boron Carbide” başlıklı doktora tezinde bor karbürün basınçsız ve basınç destekli sinterlenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüş ve elde edilen numunelerin yoğunluk ve sertlikleri ölçülerek mikroyapı analizleri eşliğinde çeşitli yorumlar yapılmıştır. Bu çalışmada soğuk presleme ve soğuk preslemeyi takiben yapılan soğuk izostatik presleme ile farklı yükler altında üretilen ön şekillendirilmiş numuneler öncelikle basınçsız sinterlenmiş daha sonra sıcak izostatik presleme yapılmıştır. Bu çeşitli üretim yöntemleri arasında da malzemelerin yoğunluk ve sertlikleri ölçülmüştür. Bu çalışmaya göre 2251 °C'ye kadar rölatif yoğunluğun ve sertliğin artan sıcaklık ile arttığı, maksimum yoğunluğa %96,7 ile 2251 °C'de ulaşıldığı, 2317 °C'den sonra ise artan sıcaklığın bu özellikleri düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca basınçsız sinterleme sonrası yapılan sıcak izostatik preslemenin

yoğunluk ve sertliği arttırdığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçların ticari üretimi yapılan sıcak preslenmiş bor karbür özellikleri ile karşılaştırılması yapılarak; ticari üretimi yapılan sıcak preslenmiş bor karbürün yoğunluk ve sertlik değerlerinin basınçsız sinterlenmiş bor karbürden daha yüksek olduğu, sadece 2270-2298 °C arasında basınçsız sinterlenen numunelerinin ticari üretimi yapılan sıcak preslenmiş bor karbürle aynı olduğu belirtilmiştir (Çizelge 2.18). Basınçsız sinterlenmiş ve ardından sıcak izostatik preslenmiş numunelerin yoğunluk ve sertlik değerlerinin ticari üretimi yapılan bor karbürden daha yüksek olduğu belirtilerek tüm bu özellikler mikroyapı analizleri ile ilişkilendirilmiş ve elde edilen görüntülerin ölçülen yoğunluk değerlerini desteklediği yorumlanmıştır [4].

Çizelge 2.18 : Namtae Cho’nun çalışmasına ait parametre ve sonuç değerleri [4].

Numune	Üretim Yılı	Ön Şekillendirilmiş Numune Çapı (mm)	Soğuk Presleme Basıncı (MPa)	Soğuk İzostatik Presleme Basıncı (MPa)	Ham Rölatif Yoğunluk (%)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Rölatif Yoğunluk (%)	Sıcak İzostatik Presleme Sıcaklığı (°C)	Sıcak İzostatik Presleme Basıncı (MPa)	Rölatif Yoğunluk (%)
1.	'00	6.41	300	-	68	2251	60	96.2	2150	310	99.1
2.	'00	6.41	300	-	68	2251	45	96.7	2150	310	99.0
3.	'00	6.41	10	413	70	2251	45	96.2	2150	310	-
4.	'00	15.01	300	-	68	2251	60	96.0	2150	310	99.7
5.	'00	44.45	10	200	64	2251	60	93.0	2150	310	99.8
6.	'00	44.45	10	200	64	2222	60	92.4	2150	310	97.1
7.	'00	44.45	10	200	64	2222	60	93.2	2150	310	99.7
8.	'00	44.45	10	200	64	2222	60	93.1	2150	310	99.7
9.	'00	44.45	10	200	64	2222	60	91.3	2150	310	93.3
10.	'00	44.45	250	-	68	2222	45	95.7	2150	310	99.5
11.	'00	44.45	250	-	68	2222	60	95.3	2150	310	-
12.	'03	44.45	10	413	70	2251	40	95.3	2150	207	100.0
13.	'03	44.45	10	413	70	2251	40	95.3	2000	207	100.0
14.	'03	44.45	10	413	70	2251	40	95.2	2150	138	100.0
15.	'03	44.45	10	413	71	2251	40	95.3	2150	69	100.0

Vladislav Skorokhod’un Queen’s University’de tamamladığı 1998 tarihli “Pressureless Sintering and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Particulate Ceramic Composites” başlıklı doktora tezinde bor karbür, titanyum dioksit ve elementel karbon ile karıştırılarak basınçsız sinterlenmiş; sinterlenme sırasında aynı zamanda reaksiyon gerçekleşerek hacimce % 5-10-15-20-25 oranlarında titanyum diborür oluşturulmuş ve elde edilen numuneler daha sonra karakterize edilmiştir. 2065-2130°C sıcaklıkları arasında sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemetleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümlerinde %97,5-99,0 arası sonuçlar ölçülürken yapılan sertlik ölçümlerinde %5 TiB₂ içeren numuneler 1700-2000 Hv arası sonuçlar vermişlerdir. Yapılan ölçümlerde en yüksek sertlik ve kırılma mukavemeti %15 TiB₂ içeren numunelerde gözlenirken bu orana kadar sertlikte ve kırılma mukavemetinde artış olduğu, bu

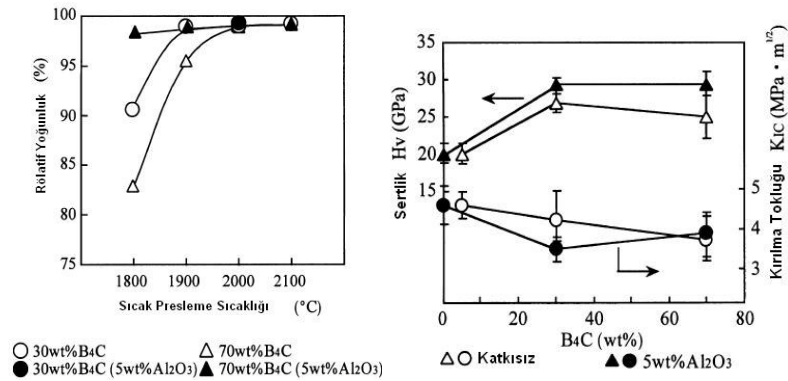
oranın üzerinde ise bu değerlerin düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek kırılma mukavemeti yine 500 MPa, en yüksek sertlik değeri ise 3200 Hv ölçülmüştür [3].

Zorzi, Perottoni ve Jornada'nın 2005 yılına ait "Hardness and Wear Resistance of B₄C Ceramics Prepared with Several Additives" başlıklı çalışmasında bor karbür 2250 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle C, B, TiB₂, SiC gibi çeşitli katkılarla basınçsız sinterlenmiş ve yoğunluk, sertlik ve aşınma dayanımı gibi özellikleri ölçülerek saf B₄C ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek rölatif yoğunluğa karbon ilavesi ile ulaşılırken, genel anlamda en iyi sonuçları titanyum diborür katkısı vermiştir (Çizelge 2.19) [90].

Çizelge 2.19 : Zorzi ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk ve sertlik değerleri [90].

Kompozisyon	Yoğunluk (g cm ⁻³) (%TD)	Knoop Sertliği 500 g load (kgf mm ⁻²)	Knoop Sertliği 1000 g load (kgf mm ⁻²)
B ₄ C+4% SiC	2.31(90.8)	2319±26	1996±74
B ₄ C+4% TiB ₂	2.45(95.4)	2521±69	2115±62
B ₄ C+4% B	2.19(87.0)	2076±127	1839±117
B ₄ C+4%C	2.45(97.7)	2114±37	1928±31
B ₄ C	2.41(95.5)	2163±56	1971±44

Uehara ve arkadaşlarının 2004 yılına ait "SiC-B₄C Composites for Synergistic Enhancement of Thermoelectric Property" başlıklı çalışmasında SiC-B₄C kompozitleri 2100 °C'de 50 MPa basınç ile sıcak preslenmiş; yoğunluk, sertlik, seebeck sabiti gibi özellikleri karakterize edilmiştir. %70 B₄C-SiC bileşimindeki numuneler için 2000 °C'de %99 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır (Şekil 2.40) [91].



Şekil 2.40 : SiC-B₄C kompozitlerine ait sıcaklık-yoğunluk ve %B₄C-sertlik-kırılma tokluğu grafikleri [91].

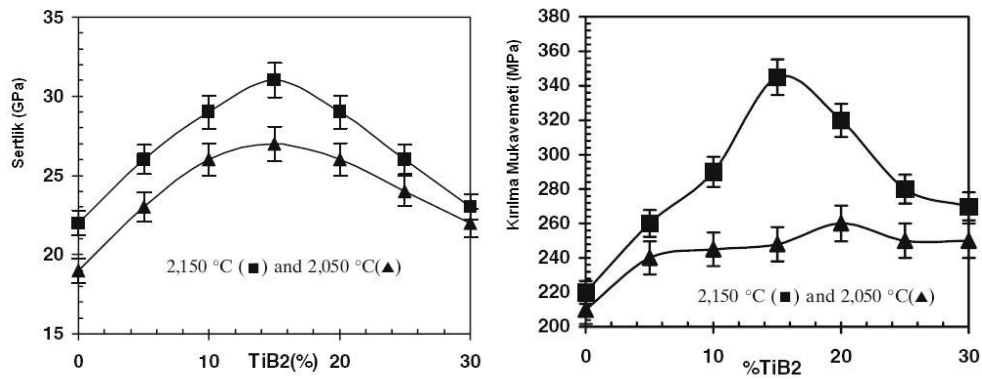
Yamada ve arkadaşlarının 2002 yılına ait "High Strength B₄C-TiB₂ Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing" başlıklı çalışmasında mol. %20 TiB₂ içeren

B₄C-TiB₂ kompozitleri nano boyutta TiO₂ ile B₄C'nin karıştırılması ve 2000 °C'de sıcak presleme ile sinterlenmesi ile elde edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda maksimum 866 MPa kırılma mukavemeti ve 3,2 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu verileri elde edilmiştir (Çizelge 2.20) [92].

Çizelge 2.20 : Yamada ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk, kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri [92].

Numune	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Rölatif Yoğunluk (%)	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa m ^{1/2})
Monolithic B ₄ C	2.52	98.1	479	2.60
B ₄ C-20 mol% TiB ₂	2.82	~100	659	2.49
Monolithic B ₄ C	2.52	~100	582	2.40
B ₄ C-20 mol% TiB ₂	2.82	~100	866	3.20
Monolithic B ₄ C	2.52	99.7	615	2.61
B ₄ C-20 mol% TiB ₂	2.82	~100	718	2.76
Monolithic B ₄ C	2.52	~100	480	2.47
B ₄ C-20 mol% TiB ₂	2.82	~100	808	3.02

Baharvandi ve arkadaşlarının 2006 yılına ait “Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide – Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites” başlıklı çalışmasında %5’ten 30’a kadar değişik oranlarda TiB₂, B₄C içerisine katılarak 2050°C ve 2150°C sıcaklıklarında basınçsız sinterleme sonucu numuneler elde edilmiş; yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemeti özellikleri incelenmiştir. En yüksek rölatif yoğunluk, %99 ile 2150 °C’de sinterlenen %30 TiB₂ katkılı numunede gözlenmiştir. Sertlik ve kırılma mukavemeti değerleri %15 TiB₂ oranına kadar artış göstermiş; daha yüksek orandaki katkılarda düşmüştür (Şekil 2.41) [93].



Şekil 2.41 : B₄C-TiB₂ kompozitlerinde TiB₂ miktarının sertlik ve kırılma mukavemeti üzerindeki etkisi [93]

2.5.1 Sonuçlar

1. Bor karbür, silisyum karbür ve titanyum diborür gibi kovalent bağlı seramik malzemelerin tek başlarına sinterlenmeleri ve teorik yoğunluğa ulaşarak şekillendirilmeleri oldukça zordur. Bunun yanı sıra bu tip bir üretim ekonomik açıdan pahalı ve seri üretime uygun olmayan bir yoldur. Bu nedenle sinterlenme sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için sisteme sıvı veya katı faz sinterlenme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri eklenmeli ve/veya yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılmalıdır.
2. SiC, Al₂O₃, TiB₂, AlF₃, W₂B₅, karbon ve bor gibi malzemeler bor karbürün sinterlemesine yardımcı olan katkılardır.
3. Bor karbüre yapılan silisyum karbür katkısı bor karbürün kırılma mukavemeti ve yoğunluğunu arttırıcı etki yaparken sertliğini düşürmektedir.
4. Bor karbüre yapılan titanyum diborür katkısı bor karbürün kırılma mukavemeti ve yoğunluğunu arttırıcı etki yaparken sertliğini düşürmektedir.
5. Bor karbürün sinterlenmesinde artan sıcaklık kırılma mukavemeti, sertlik ve yoğunluk değerlerini arttırıcı etki yapmaktadır.
6. Sıcak şekillendirme öncesi yapılan soğuk presleme ya da soğuk izostatik presleme gibi soğuk şekillendirme yöntemleri sıcak şekillendirme sonrasında daha yoğun malzeme elde edilmesini sağlamaktadır.
7. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme ile sinterlenen malzemeler basınçsız sinterlenen malzemelerden daha iyi yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemeti değerleri göstermektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda Alman H.C. Starck firmasına ait bor karbür, silisyum karbür ve titanyum diborür tozları kullanılmıştır. Firmanın bu ürünler için vermiş olduğu ürün özellikleri çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'te görülmektedir. Bor karbür, silisyum karbür, titanyum diborür ve firmadan alınan titanyum diborür tozlarının deneysel çalışmalar kapsamında öğütülmesiyle elde edilen ince tozların ayrıca karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ilgili bölümde verilecektir.

Çizelge 3.1 : Bor karbür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

B:C Oranı	3,8-3,9
C	min. %21,8
N	maks. %0,7
O	maks. %1,0
Fe	maks. %0,05
Si	maks. %0,15
Al	maks. %0,05
Diğer	maks. %0,5
Spesifik Yüzey Alanı	6-9m ² /g
Ham Yoğunluğu	1,5-1,7g/cm ³
Partikül Boyut Dağılımı	
D%90	6,5µm
D%50	2,5µm
D%10	0,4µm

Çizelge 3.2 : Silisyum karbür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

Kristal Yapısı	α-SiC Fazı (6H Politipi)
C	%29,50-30,50
O	maks. %0,70
Al	maks. %0,03
Ca	maks. %0,01
Fe	maks. %0,05
Spesifik Yüzey Alanı	4-6m ² /g
Ham Yoğunluğu	1,7-1,9g/cm ³
Partikül Boyut Dağılımı	
D%90	3,8 µm
D%50	1,4 µm
D%10	0,3 µm

Çizelge 3.3 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

B	min. %30,0
C	maks. %0,5
O	maks. %1,1
N	maks. %0,6
Fe	maks. %0,1
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Partikül Tane Boyut Dağılımı	
D%90	0,7-2,0 μm
D%50	3,5-6,0 μm
D%10	6,5-10,0 μm

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmaların toz hazırlama bölümü kapsamında titanyum diborür tozlarının öğütülmesi için SPEX marka 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve toplar kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve toplar.

Tozların karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD analizleri için Rigaku marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Rigaku XRD cihazı.

Gerek üretici firmadan alınan, gerekse üretici firmadan alındıktan sonra öğütülen tozların tane boyutu analizleri 0,02 ile 2000 mikron arası ölçüm yapabilme özelliğine sahip Mastersizer tane boyut analizi cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.3). Çalışmanın bu bölümünde tane boyut ölçümü öncesi tozların aglomere olmasını önlemek amacıyla Bandelin Sonarex ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı.

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak tozların partikül yüzey alanlarının ölçümleri Autosorb yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Autosorb yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı.

İstenilen bileşimlerde toz karışımlarının hazırlanması için Union Process marka atritör ile özel bir plastik (Tefzen) malzeme ile kaplı kap ve silisyum karbür toplar kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Union Process atritör ile karıştırma işleminde kullanılan kap ve toplar.

Atritörde alkol yardımı ile karıştırılan tozlar Elektromag marka etüv içerisinde kurutulmuştur (Şekil 3.6).



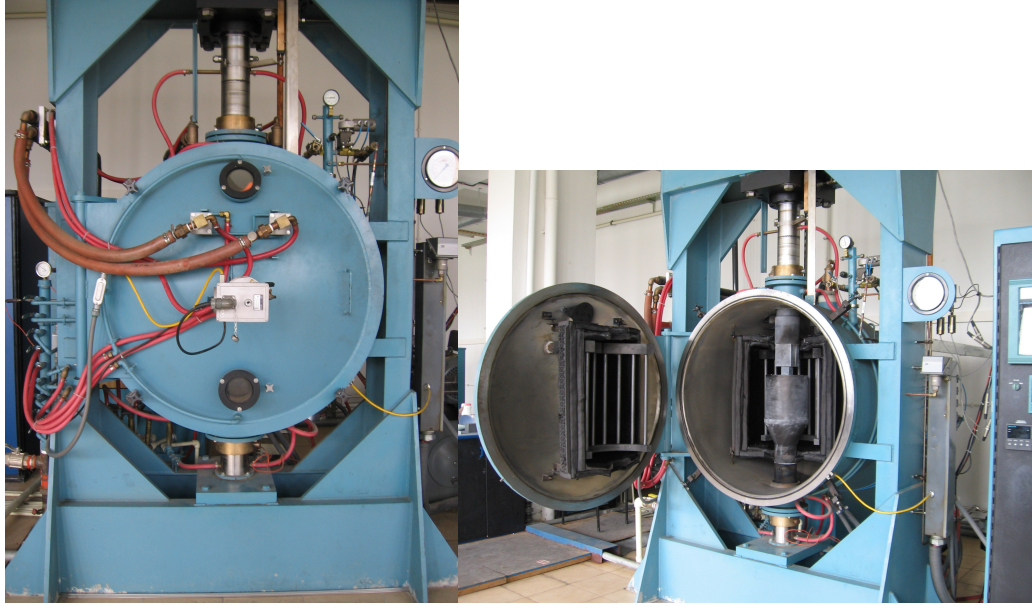
Şekil 3.6 : Elektromag marka etüv.

Sıcak presleme öncesi ön şekillendirme işlemi tek yönlü soğuk presleme ile 50x10mm boyutlarında çelik kalıp kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.7).



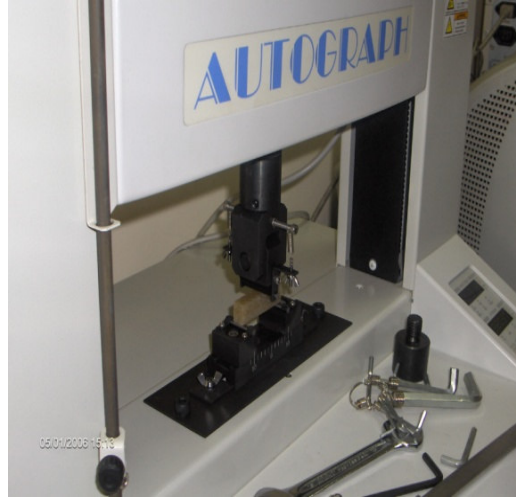
Şekil 3.7 : Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp.

Soğuk şekillendirme sonrası sıcak şekillendirme işlemi Amerikan Centorr Vacuum Industries marka, grafit dirençler ile ısıtma yapabilen, 2300 °C maksimum sıcaklığa sahip, argon ve azot gazlarının yanında 10^{-8} tora kadar vakum atmosferinde çalışabilen, 100 ton maksimum yük uygulama kapasitesine sahip sıcak pres ile yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres.

Üretim sonrası karakterizasyon çalışmalarının ilk bölümünde numunelerin kırılma mukavemetleri ölçülmüştür. Kırılma mukavemetlerinin üç nokta eğme testi ile ölçülmesi için Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : Autograph mekanik test cihazı.

Kırılma mukavemeti ölçülen numunelerin bir kısmı daha sonraki sertlik ölçümü ve mikroyapı analizlerine hazırlanmak için Struers marka bakalite alma cihazı ile bakalite alınmış ve yine aynı marka parlatma cihazı ile parlatılmıştır (Şekil 3.10)



Şekil 3.10 : Struers marka bakalite alma ve parlatma cihazları.

Bakalite alınıp parlatılan numunelerin sertlik ölçümleri Shimadzu marka mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 : Shimadzu marka mikrosertlik cihazı.

Bakalite alınmamış numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed yöntemine uygun olarak Preciso marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 : Preciso marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları.

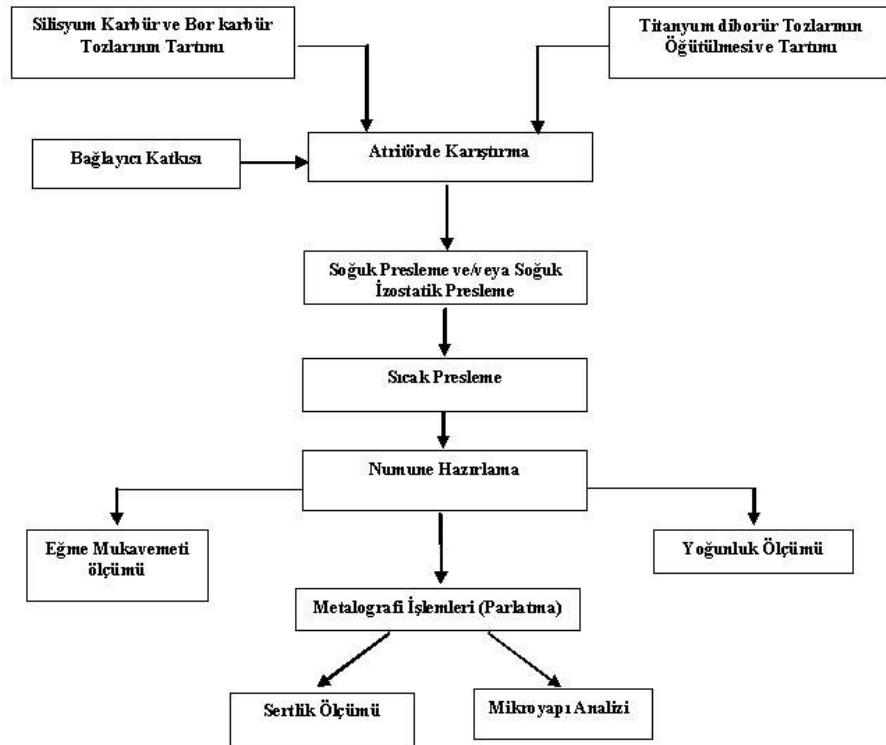
Bakalite alınıp parlatılan numunelerin daha sonra XRD analizleri ve JEOL JSM-6335F marka taramalı elektron mikroskopu ile mikroyapı analizleri yapılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 : JEOL marka SEM cihazı.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Titanyum diborür katkılı bor karbür – silisyum karbür kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarında şekil 3.14’teki akış şeması takip edilmiştir.



Şekil 3.14 : Deneylerin akış şeması.

3.3.1 Toz hazırlama işlemleri

3.3.1.1 Titanyum diborür tozlarının öğütülmesi

Farklı partikül boyutlarına sahip titanyum diborür katkısının sıcak preslenmiş bor karbür – silisyum karbür kompoziti üzerindeki etkilerini görmek bu çalışmanın başlıca amaçları arasındadır. Bu amaç doğrultusunda farklı partikül boyutlarında titanyum diborür tozu elde etmek ve ayrıca titanyum diborür tozunun mekanik olarak öğütülebilirliğini incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Ortalama partikül boyutu 1,4µm olan titanyum diborür tozları Spex 8000 karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve toplar kullanılarak çeşitli sürelerde öğütülmüş ve daha sonra karakterize edilmiştir. 30 saat, 20 saat, 10 saat, 1 saat ve 30 dakika süre ile yapılan öğütme işlemlerinde top:toz oranı kütlece 10:1 olacak miktarda WC top kullanılmış ve her deney sonrası olası kirlenmeyi gözlemek amacıyla toplar ve kap hassas terazi ile tartılmıştır. Öğütme işlemleriyle elde edilen tozlar daha sonra çeşitli karakterizasyon işlemlerinden geçmiştir.

3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması

Hacimce yüzde oranları çizelge 3.4'teki gibi belirlenmiş olan toz malzemeler sıcak presleme sonrası elde edilmesi planlanan hacimleri sağlayacak miktarlarda hassas terazide tartılmışlardır. Ayrıca kütlece %5 PEG (polietilengliserin) her bir bileşime eklenerek atritörde 30ml etil alkol ile birlikte karıştırılmıştır. Karıştırma işleminde kütlece top:toz oranı 10:1 olacak miktarda SiC toplar ile plastik kaplı kap ve şaft kullanılmıştır. Karıştırma işlemi 1 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve karıştırma sonrası atritör kabı içindeki karışım ile etüv içerisinde 120 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrası toplar ve toz karışımı bir elek vasıtasıyla birbirlerinden ayrılmışlardır. Ayrıca kap ve toplar etil alkol ile yıkanarak üzerlerinde kalan malzeme alkol içerisine alınmış; daha sonra etüv içerisinde kurutularak geri kazanılmıştır. Son olarak elek ile elenerek veya yıkama sonrası elde edilen aglomere olmuş toz karışımı bir agat havan içerisinde dağıtılarak soğuk şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Kullanılan topların karıştırma işlemi esnasında öğünerek toz karışımına karışabileceği göz önüne alınarak toplar her karıştırma öncesi ve sonrası tartılarak gözlenmiştir. Ancak 1 saatlik karıştırma işlemlerinde topların aşınmadığı görülmüştür.

Çizelge 3.4 : Numune kodları ve karıştırılan tozların hacimce yüzde oranları.

Kodu	Hac.%B ₄ C	Hac.%SiC	Hac.%TiB ₂
7301-2-3-4	70	30	0
8201-2-3-4	80	20	0
6401-2-3-4	60	40	0
7321-2-3-4B	68,6	29,4	2
7321-2-3-4K	68,6	29,4	2
8221-2-3-4B	78,4	19,6	2
8221-2-3-4K	78,4	19,6	2
6421-2-3-4B	58,8	39,2	2
6421-2-3-4K	58,8	39,2	2
7341-2-3-4B	67,2	28,8	4
7341-2-3-4K	67,2	28,8	4
8241-2-3-4B	76,8	19,2	4
8241-2-3-4K	76,8	19,2	4
6441-2-3-4B	57,6	38,4	4
6441-2-3-4K	57,6	38,4	4

Çizel 3.4’deki kodlamada numune kodlarının sonunda yazan “K” öğütülmüş (nano boyutta) titanyum diborür katkısı yapıldığını; “B” ise herhangi işlem görmemiş titanyum diborür tozlarının kullanıldığını ifade etmektedir. Sıcak presleme sonrası her bir numuneden istenilen boyutlarda dört adet elde edileceği için kodlamada “1-2-3-4” şeklinde bir gösterim yer almaktadır.

3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri

3.3.2.1 Soğuk şekillendirme

Sıcak presleme öncesi ön şekillendirme işlemi tek yönlü soğuk presleme ile çelik kalıplar kullanılarak yapılmıştır. Soğuk preslemede 200 MPa yük ikişer dakika süre ile uygulanarak toz malzeme sıkıştırılmış ve sıcak pres kalıplarına yerleştirmeye hazır ham mukavemete sahip numuneler elde edilmiştir.

3.3.2.2 Sıcak Presleme

Soğuk şekillendirilmiş, boyu 50 mm, eni 10 mm olan numuneler 50x50 mm boyutlarındaki grafit kalıp sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Yerleştirme sırasında numunelerin kalıpla reaksiyonunu ve yapışmalarını engellemek amacıyla kalıbın numunelerle temas yüzeyleri bor nitrür sprey ile kaplanmıştır. Ayrıca numunelerin birbirlerine yapışmalarını ve sinterleme sonrası kolayca ayrılmalarını sağlamak amacıyla aralarına uygun boyutlarda yine bor nitrür sprey ile kaplanmış grafit kağıtlar yerleştirilmiştir.

Sıcak presleme işlemi 10^{-5} tor vakum altında 2250 °C’de 130 MPa yük uygulanarak yapılmıştır. Isıtma, 10 °C/dk ile başlamış, 600 °C’de 10 dakika beklenildikten ve yapıdaki bağlayıcı tamamen sistemden ayrıldıktan sonra 25 °C ile devam etmiştir. 2250 °C’ye ulaşıldığında bu sıcaklıkta 2 saat süre beklenilerek sinterleme tamamlanmıştır. Yük uygulama işlemine 1900 °C’de başlanılmış 2250 °C’de maksimum yüke ulaşılarak burada 2 saat boyunca maksimum yük olan 130 MPa uygulanmış ve soğumaya geçildiğinde de yük kademeli olarak kaldırılmıştır. Sıcak presleme sonrası fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

3.4.1 Toz malzeme karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan tozların XRD analizi, partikül boyutu ve partikül yüzey alanı ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılmıştır.

3.4.2 Sıcak preslenmiş malzemelerin karakterizasyonu

3.4.2.1 Kırılma Mukavemeti Ölçümü

Sıcak preslenmiş, her bir seride 4 numune olmak üzere 15 farklı seriden elde edilmiş 60 adet numunenin kırılma mukavemetleri ASTM C1161-02c(2008)e1 standardına göre 3 nokta eğme testi uygulanarak ve elde edilen veriler ile eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Test numunesi için gerekli boyutlar şekil 3.15’te gösterilmiştir.

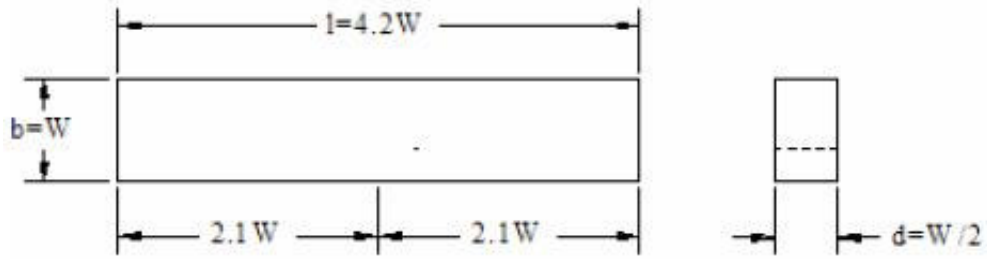
$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \times \frac{(P_{\max} \times l)}{(b \times d^2)} \quad (3.1)$$

b : numune genişliği (mm)

d : numune kalınlığı (mm)

l : mesnetler arası mesafe (mm)

P : Yük (kg)



Şekil 3.15 : Üç nokta eğme testi numunesi boyut ve oranları.

Her bir bileşim için bu bileşime sahip dört adet numunenin kırılma mukavemeti ölçülmüş ve sonuçların standart sapma miktarları hesaplanmıştır.

3.4.2.2 Yoğunluk ölçümü

Sıcak presleme sonrası yoğunluk ölçümleri Archimede metodu kullanılarak yapılmıştır. Buna göre numunenin kuru ağırlığı ve sudaki ağırlığı tartılmış; eşitlik 3.2 kullanılarak yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_o \times \left(\frac{A_k}{A_k - A_s} \right) \quad (3.2)$$

Burada ρ_o suyun yoğunluğudur ve eşitlik 3.3'e göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmaktadır (T değeri °C cinsindendir.). A_k kuru ağırlığı, A_s ise sudaki ağırlığı ifade etmektedir.

$$\rho_o = 1,0017 - 0,0002315T \quad (3.3)$$

Malzemenin yoğunluğu ölçüldükten sonra eşitlik 3.4 kullanılarak rölatif yoğunluklar hesaplanmıştır.

$$\rho_{rölatif} = \frac{\rho_{ölçülen}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.4.2.3 Sertlik ölçümü

Bakalite alınıp parlatılan numunelerin sertlikleri ASTM C1327-08 standartına göre ölçülmüştür. Her bir numuneden onar ölçüm alınarak bunların ortalaması ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

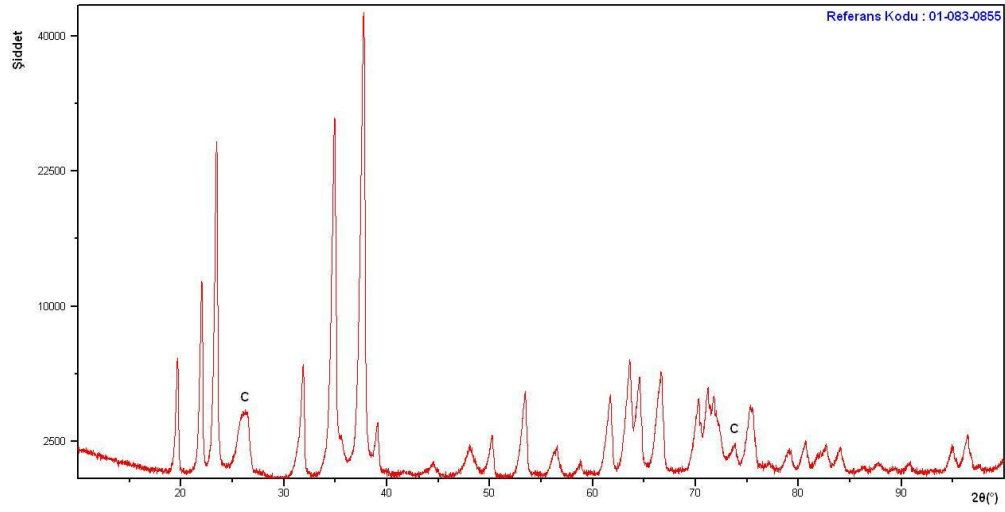
3.4.2.4 Mikroyapı Analizleri

Sıcak preslenmiş numunelerin mikroyapı incelemesi JEOL JSM-6335F marka taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüler ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

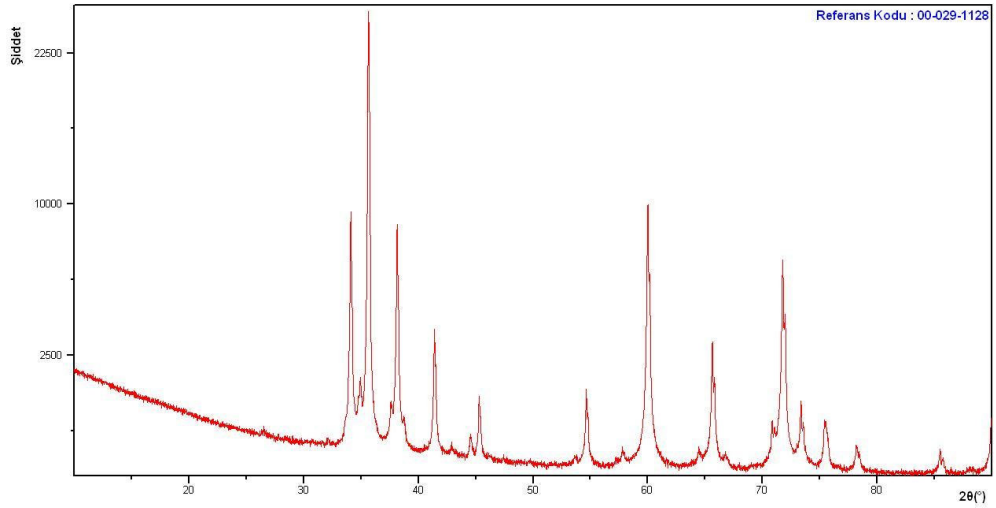
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR

4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

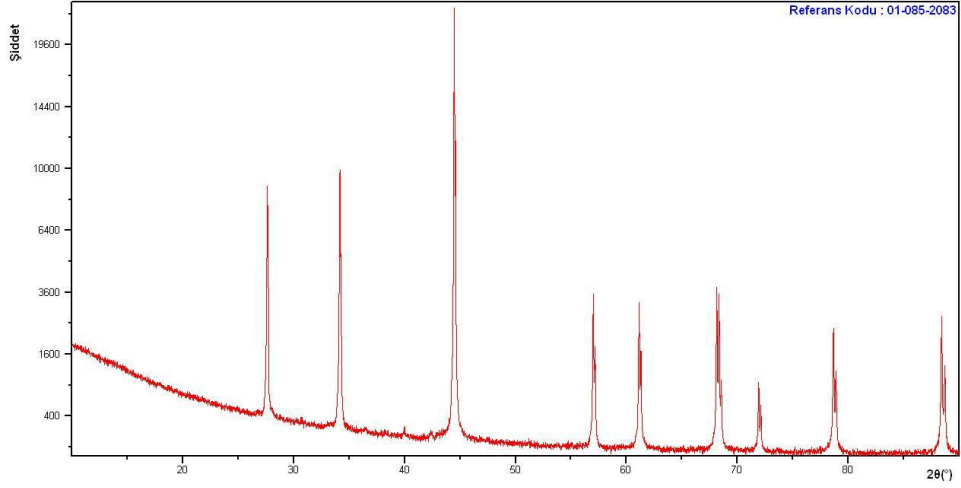
Deneylerde kullanılan başlangıç tozlarına ait x-ışınları ve partikül boyut dağılımı analizleri şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan B₄C tozlarına ait x-ışınları analizi.

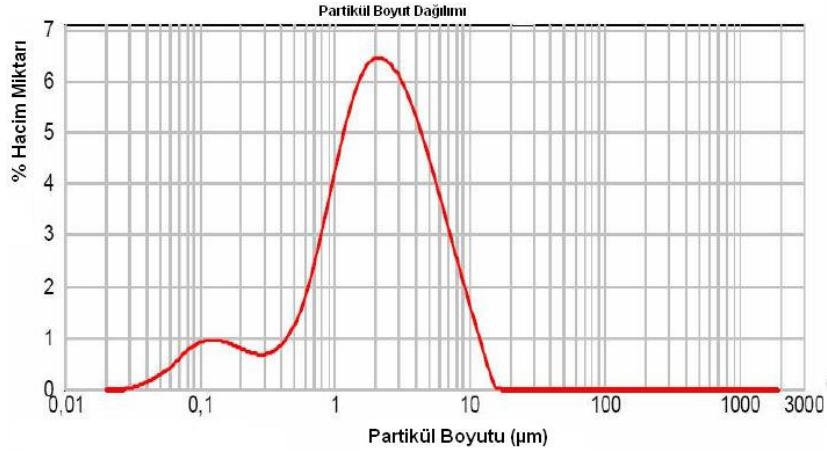


Şekil 4.2 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait x-ışınları analizi.

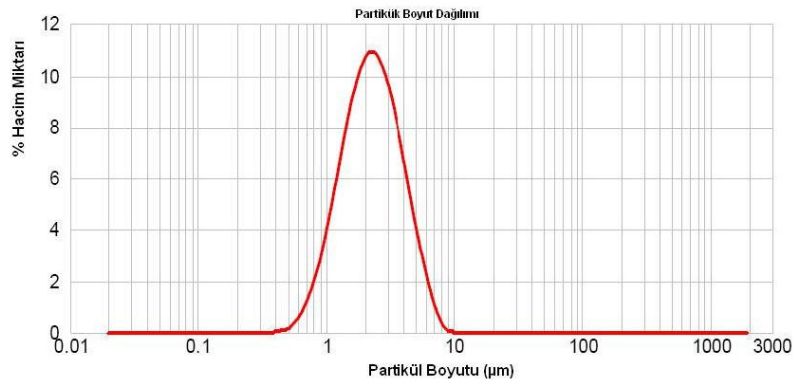


Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş TiB_2 tozlarına ait x-ışınları analizi.

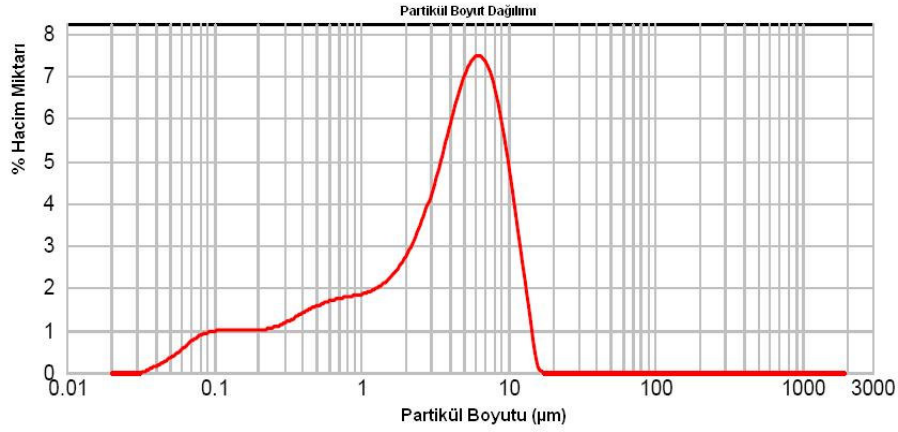
Yapılan x-ışınları analizleri ile deneylerde kullanılan başlangıç malzemelerinde beklenmedik herhangi bir safsızlık bulunmadığı görülmüştür.



Şekil 4.4 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



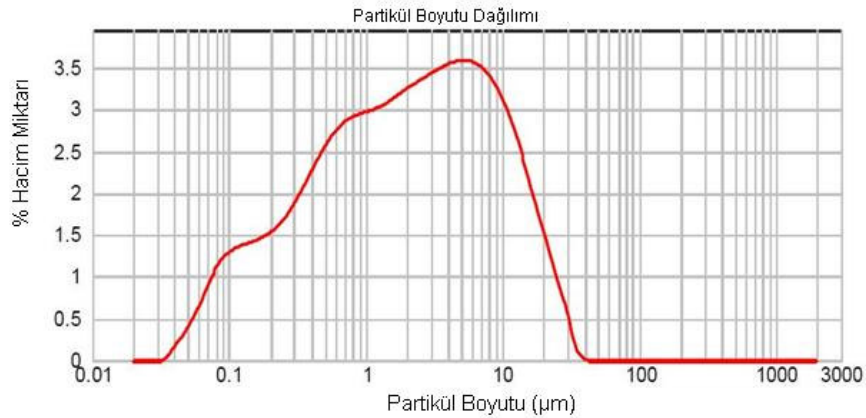
Şekil 4.5 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



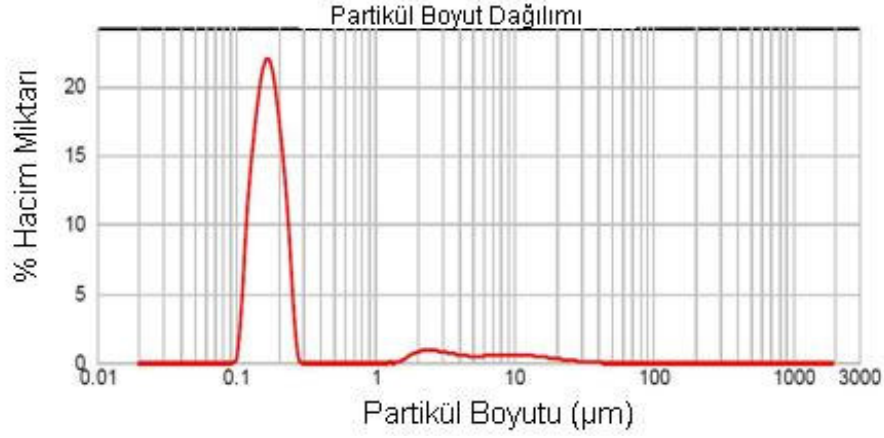
Şekil 4.6 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş TiB_2 tozlarına ait partikül boyut dağılımı.

Yapılan partikül boyut dağılımı ölçümleri sonucunda ortalama partikül boyutları bor karbür tozları için 2,725 μm , silisyum karbür tozları için 1,845 μm ve titanyum diborür tozları için 3,851 μm olarak bulunmuştur. Bu değerler firmanın vermiş olduğu veriler ile karşılaştırıldığında bor karbür tozları için 0,225 μm ve silisyum karbür tozları için 0,445 μm fazla iken titanyum diborür için yapılan ölçüm firmanın verdiği boyut aralığındadır.

Ayrıca çeşitli sürelerde öğütülen titanyum diborür tozlarının da partikül boyut analizleri yapılmış ve öğütülen tozların öğütme ortamı tarafından kirletilip kirletilmediği x-ışınları analizleri ile takip edilmiştir. Buna göre 30, 20, 10, 1 saatlik ve 30 dakikalık öğütmelerin partikül boyut dağılımı sonuçları şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11 ile çizelge 4.1’de verilmiştir. Partikül boyutunun öğütme süresi ile değişimi de şekil 4.12’de gösterilmiştir.



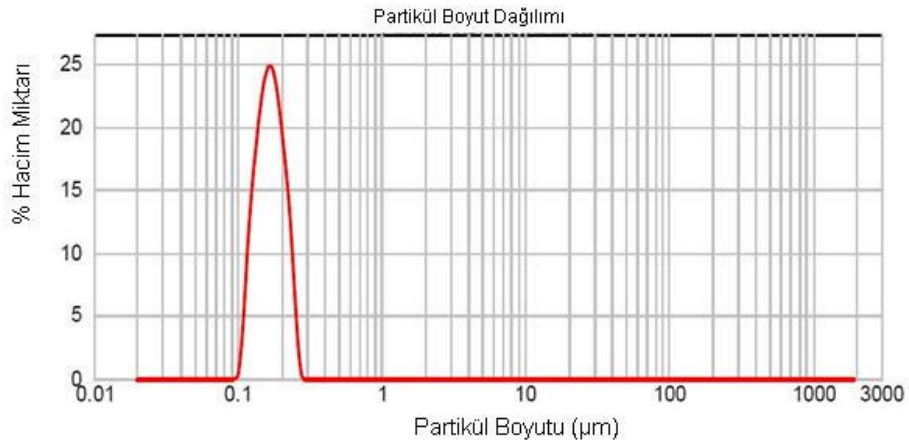
Şekil 4.7 : 30 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı.



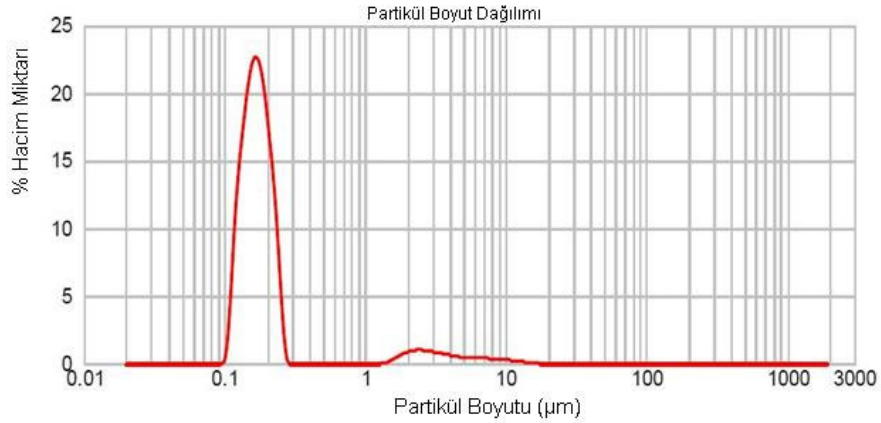
Şekil 4.8 : 20 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.9 : 10 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı.



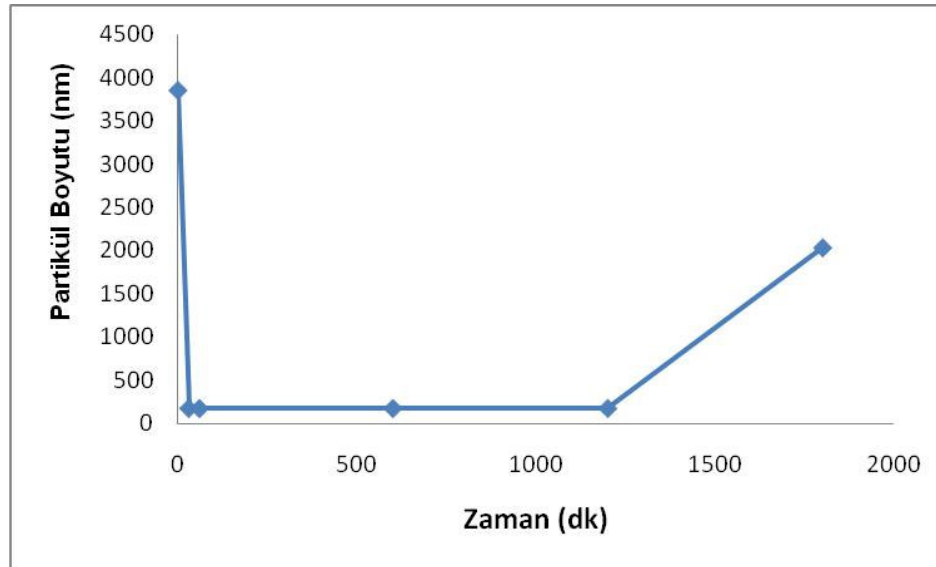
Şekil 4.10 : 1 saatlik öğütme sonucu partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.11 : 30 dakikalık öğütme sonucu partikül boyut dağılımı.

Çizelge 4.1 : Farklı öğütme sürelerinde elde edilen ortalama partikül boyutları.

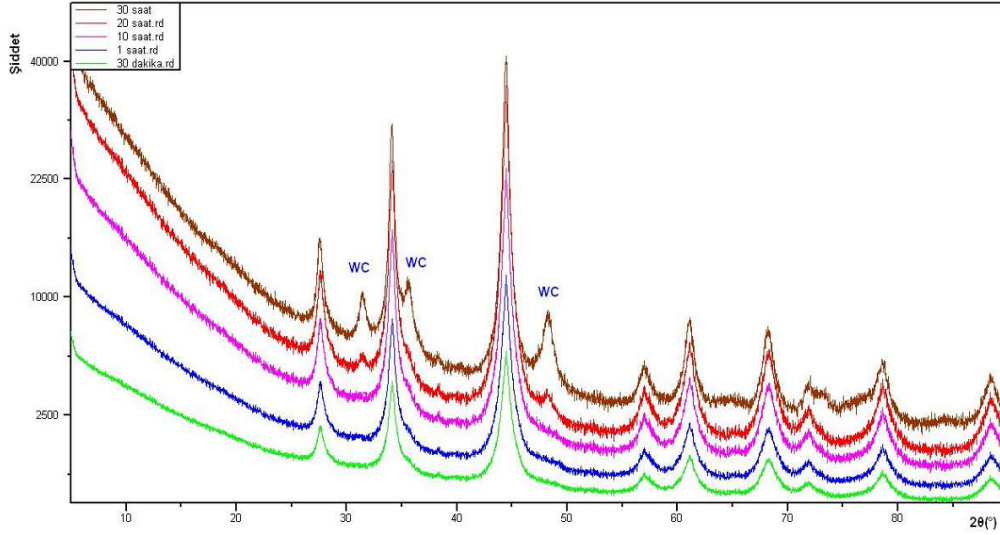
Öğütme Süresi	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
30 saat	2,030
20 saat	0,174
10 saat	0,176
1 saat	0,168
30 dakika	0,172



Şekil 4.12 : TiB₂ partikül boyutunun öğütme süresi ile değişimi.

Sonuç olarak titanyum diborür tozlarının 30 dakika, 1 saat, 10 saat ve 20 saat öğütülmeleri sonucunda aynı partikül boyutuna indikleri (~170 nm), ancak öğütme süresi 30 saate çıktığında daha büyük partikül boyutu elde edildiği görülmüştür. Bunun sebebi mekanik olarak titanyum diborür tanelerinin birbirleriyle kaynaşmaları ve bağlanmalarıdır. Elde edilen öğütülmüş tozların x-ışınları analizleri yapıldığında 20 ve 30 saat süreyle öğütülmüş numunelerde WC piklerine rastlanmıştır; aynı pikler

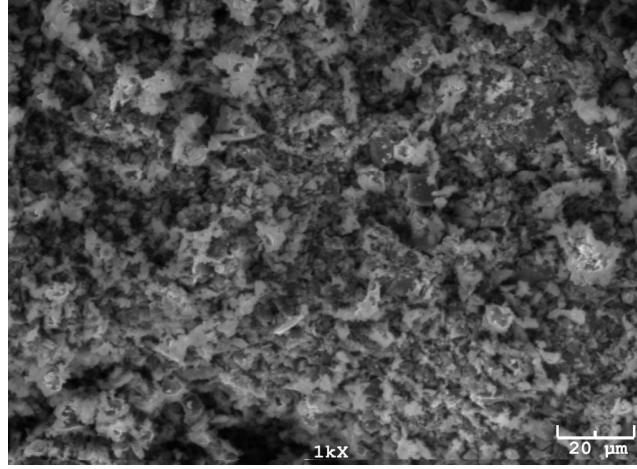
daha kısa süreli yapılan öğütme çalışmalarının sonuçlarında görülmemiştir. Bu sonuç uzun süre WC öğütücü ortamında yapılan öğütmelerin kirlenmeye yol açtığını göstermektedir. Bu nedenle yapılan deneylerde sadece 1 saat ve 30 dakikalık öğütülmüş tozlar kullanılmıştır (Şekil 4.13).



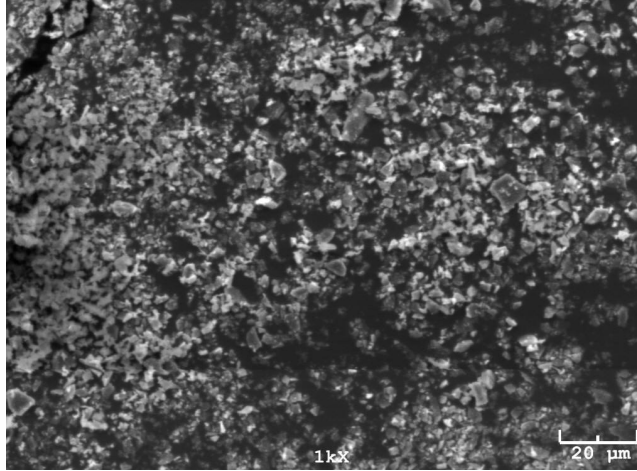
Şekil 4.13 : Öğütülmüş TiB₂ numunelerinin x-ışınları analizleri.

Deneylerde kullanılan tozlara yapılan partikül yüzey alanı analizleri sonucunda bor karbür tozlarının partikül yüzey alanı 7,83 m²/g, silisyum karbür tozlarının partikül yüzey alanı 7,01 m²/g, öğütülmemiş titanyum diborür tozlarının partikül yüzey alanı 1,33 m²/g ve öğütülmüş titanyum diborür tozlarının partikül yüzey alanı 4,34 m²/g olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler üretici firmanın verdiği veriler ile karşılaştırıldığında bor karbür tozlarının sonuçlarının üretici firmanın verdiği değer aralığının içinde olduğu; silisyum tozlarının sonuçlarının ise çok az bir farkla bu değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. Titanyum diborür tozları için üretici firma bir partikül yüzey alanı verisi vermediğinden karşılaştırma yapılamamıştır. Ancak titanyum diborür tozları için öğütme sonrası partikül yüzey alanındaki değişim incelenmiş ve öğütme sonrası partikül yüzey alanının yaklaşık 3,5 katına çıktığı görülmüştür.

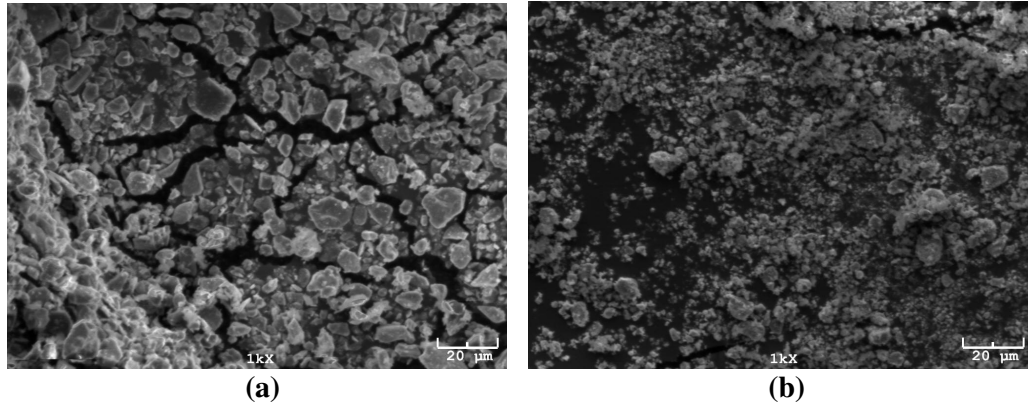
Deneylerde kullanılan tozların taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri şekil 4.14, 4.15, 4.16’da görülmektedir. SEM görüntüleri ile tozların partikül şekilleri ve boyutları gözlemlenmiş; ayrıca titanyum diborür tozlarının öğütme öncesi ve sonrası görüntüleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.14 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait SEM görüntüsü (1000X).



Şekil 4.15 : Deneylerde kullanılan SiC tozlarına ait SEM görüntüsü (1000X).

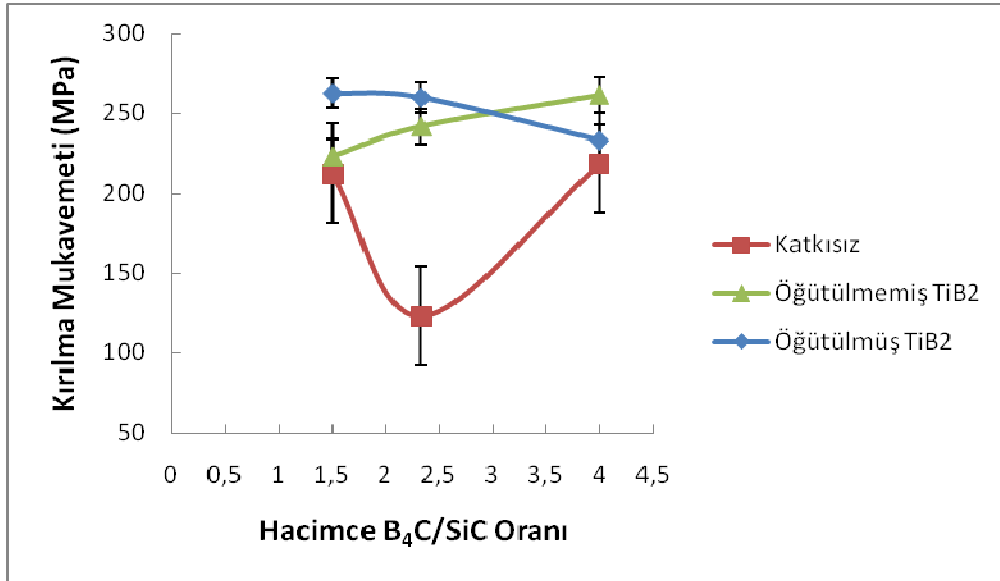


Şekil 4.16 : Deneylerde kullanılan öğütülmemiş (a) ve öğütülmüş (b) TiB_2 tozlarına ait SEM görüntüleri (1000X).

4.2 Sıcak Preslenmiş Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1 Kırılma mukavemeti sonuçları

2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan kırılma mukavemeti sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20’de grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafikler yardımı ile hacimce sabit B_4C/SiC oranına yapılan değişik partikül boyutlarında ve miktarlarda TiB_2 tozlarının etkileri incelenmiş ve TiB_2 katkısının yapılmadığı koşullar ile karşılaştırılmıştır.

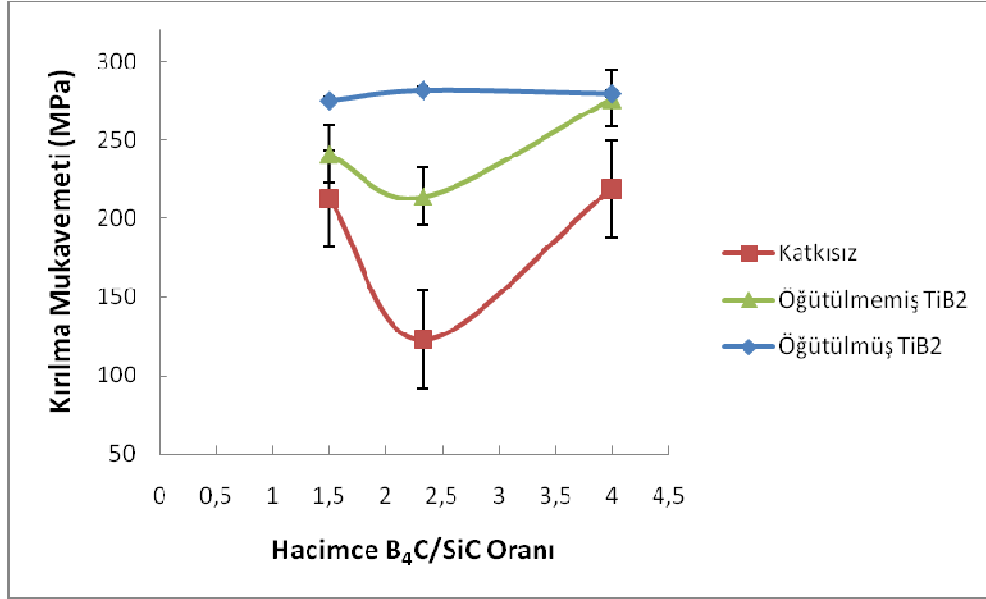


Şekil 4.17 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

Şekil 4.17’de göre ister öğütülmüş ister öğütülmemiş olsun hacimce %2’lik TiB_2 katkısının yapıldığı numunelerin kırılma mukavemetlerinin katkısız numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Değişen B_4C/SiC oranlarında hacimce %2’lik TiB_2 katkısının etkisi tane boyutları göz önüne alınarak incelendiğinde hacimce %2’lik öğütülmemiş TiB_2 katkısının olduğu numunelerde B_4C/SiC oranı arttıkça kırılma mukavemetinin arttığı; buna tam aksi şekilde hacimce %2’lik öğütülmüş TiB_2 katkısının olduğu numunelerde bu oran arttıkça kırılma mukavemetinin azaldığı görülmüştür.

Şekil 4.18’de şekil 4.17’ye benzer şekilde ancak TiB_2 katkılarının hacimce %4 oranında yapıldığı numuneler için kırılma mukavemeti-hacimce B_4C/SiC oranı

grafiği görülmektedir. TiB_2 katkısının her iki partikül boyutunda da kırılma mukavemetine olumlu katkılar yaptığı bu grafikte de görülmektedir.

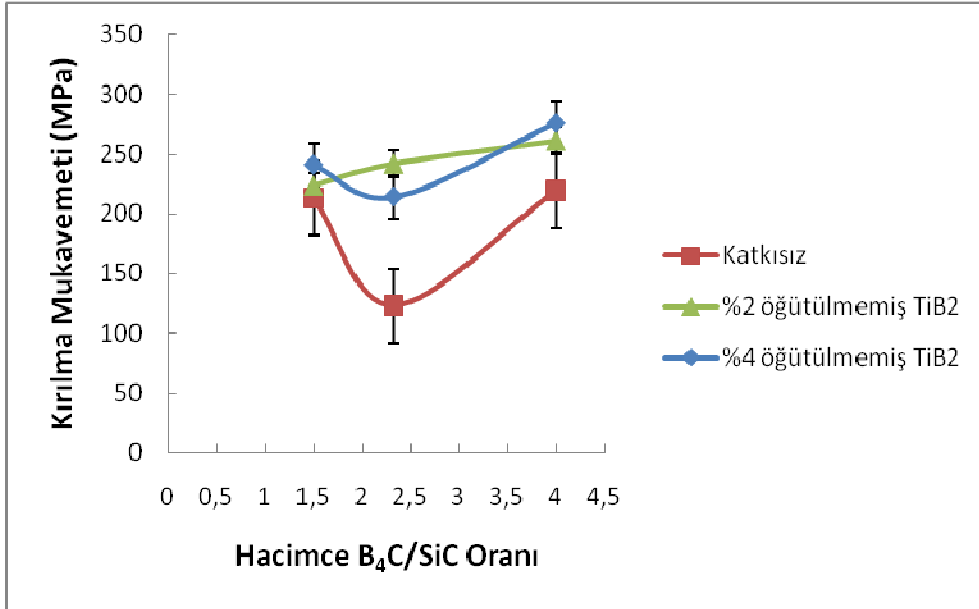


Şekil 4.18 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

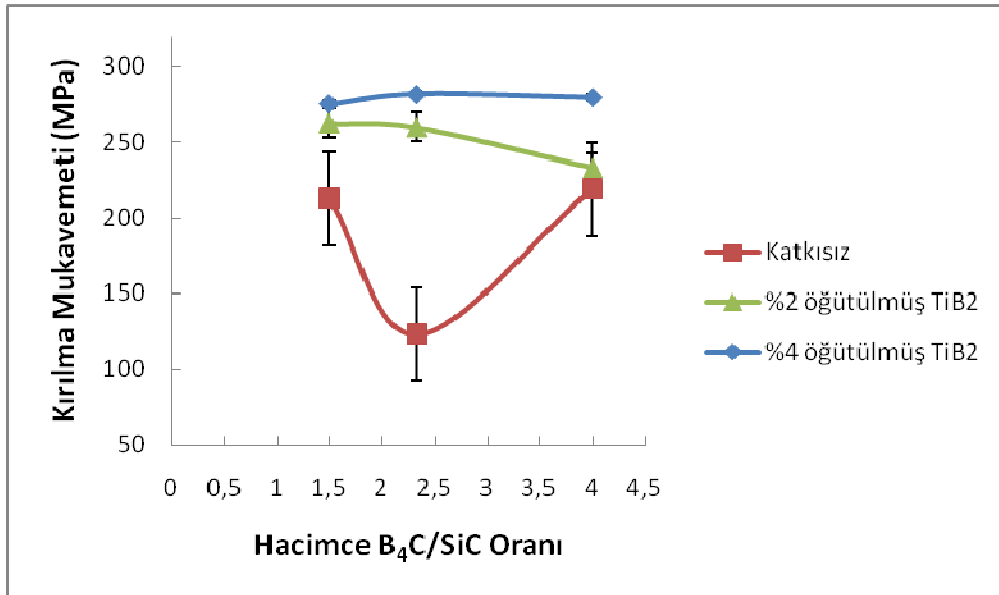
Hacimce %4’lük katkının öğütülmüş olarak yapıldığı koşullarda üretilen numunelerin her üç B_4C/SiC oranı için de kırılma mukavemeti değerleri öğütülmeden katkı yapılmış numunelerden daha yüksektir. Öğütülmeden yapılan %4’lük TiB_2 katkısının olduğu numunelerde artan B_4C/SiC oranı ile katkısız numunelerin sonuçlarına benzer şekilde kırılma mukavemeti değerleri önce azalmış daha sonra artışa geçmiştir. Ancak öğütülmüş katkının yapıldığı numunelerde bundan farklı olarak kırılma mukavemeti değerleri önce artan daha sonra azalan bir eğri çizmiştir.

Şekil 4.19’da sabit partikül boyutunda yapılan öğütülmemiş TiB_2 katkısı miktarının kırılma mukavemeti değerlerine nasıl etki ettiği değişen hacimce B_4C/SiC oranları için görülebilmektedir. Buna göre hacimce 60/40 ve 80/20 B_4C/SiC oranlarında TiB_2 miktarı arttıkça kırılma mukavemeti değerleri artmıştır. Ancak hacimce %2’lik TiB_2 katkısının %4’lük ve katkısız sonuçlardan farklı şekilde artan hacimce B_4C/SiC oranı ile sürekli artan bir grafik çizmesi nedeni ile hacimce B_4C/SiC oranının 70/30 olduğu deney sonuçlarında hacimce %2’lik katkının yapıldığı numuneler en yüksek mukavemet değerlerini vermiştir. Katkısız ve hacimce %4 TiB_2 katkılı numuneler

artan hacimce B_4C/SiC oranı ile önce azalan ve 70/30 oranından sonra artan sonuçlar vermişlerdir.



Şekil 4.19 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB_2 katkıli B_4C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.



Şekil 4.20 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB_2 katkıli B_4C-SiC numunelerine ait kırılma mukavemeti-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

Şekil 4.20'de sabit partikül boyutunda yapılan öğütülmüş TiB_2 katkısının miktarının kırılma mukavemeti değerlerine nasıl etki ettiği değişen hacimce B_4C/SiC oranları

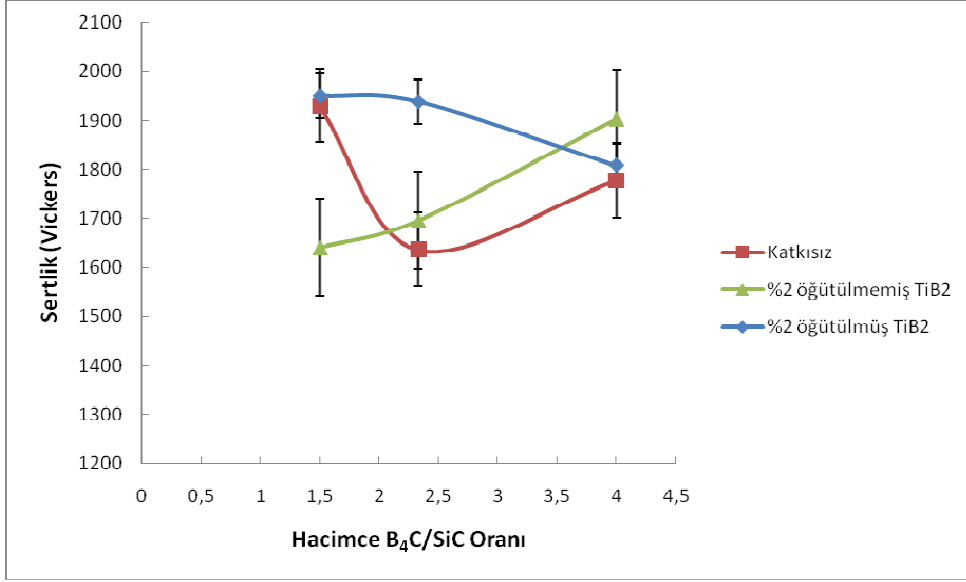
için görülebilmektedir. Bu grafikte bütün hacimce B_4C/SiC oranlarında artan TiB_2 miktarı ile kırılma mukavemeti değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak sabit miktardaki katkıların değişen hacimce B_4C/SiC oranlarında grafikteki eğrileri farklı olmaktadır. Buna göre hacimce %2'lik öğütülmüş katkı hacimce 70/30'luk B_4C/SiC oranına kadar artan kırılma mukavemeti değerleri sergilemiş bu değerler 80/20 oranına kadar sabit kalmıştır. Bu durum %4'lük katkı için artan hacimce B_4C/SiC oranı ile azalan mukavemet değerleri sergileme şeklindedir.

Konu ile ilgili her ne kadar şimdiye kadar yapılmış birebir benzerlikte bir çalışma olmasa da elde edilmiş olunan mukavemet değerlerinin literatürde çokça bulunan B_4C-SiC ya da B_4C-TiB_2 kompozitlerinin değerlerinin altında olduğu görülmektedir. Ancak kullanılan malzemeler, bileşenlerin oranları ve sinterleme koşullarının benzer olması ve hatta aynı sıcak pres ile deneylerin gerçekleştirilmesi bakımından bu çalışmayı Evren Turan'ın yüksek lisans tez çalışması ile karşılaştırmak mümkündür [14]. Buna göre yapılan TiB_2 katkısının kırılma mukavemetini arttırıcı bir etki yaptığını görülmektedir.

Yapılan TiB_2 katkısının miktarının ya da bu katkıda kullanılan tozların sahip oldukları farklı partikül boyutlarının kırılma mukavemeti üzerinde olan etkisi bu etki değişen hacimce B_4C/SiC oranı ile değişmekte olduğundan mukavemet değerleri üzerine genel bir yorum yapılması mümkün olmamıştır. Hesaplanan kırılma mukavemeti değerleri 60 numune için tek tek incelendiğinde en yüksek değer 369,1MPa ile hacimce 80/20 B_4C/SiC oranına sahip %4 öğütülmemiş TiB_2 katkılı numune için bulunurken; ortalamalar ve standart sapmalar göz önüne alındığında en yüksek değer $281,5 \pm 56,68$ MPa ile 70/30 B_4C/SiC oranına sahip %4 öğütülmüş TiB_2 katkılı numunelerden elde edilmiştir.

4.2.2 Sertlik sonuçları

2250°C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan sertlik sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'te grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafikler yardımı ile hacimce sabit B_4C/SiC oranına yapılan değişik partikül boyutlarında ve miktarlarda TiB_2 tozlarının etkileri incelenmiş ve TiB_2 katkısının yapılmadığı koşullar ile karşılaştırılmıştır.



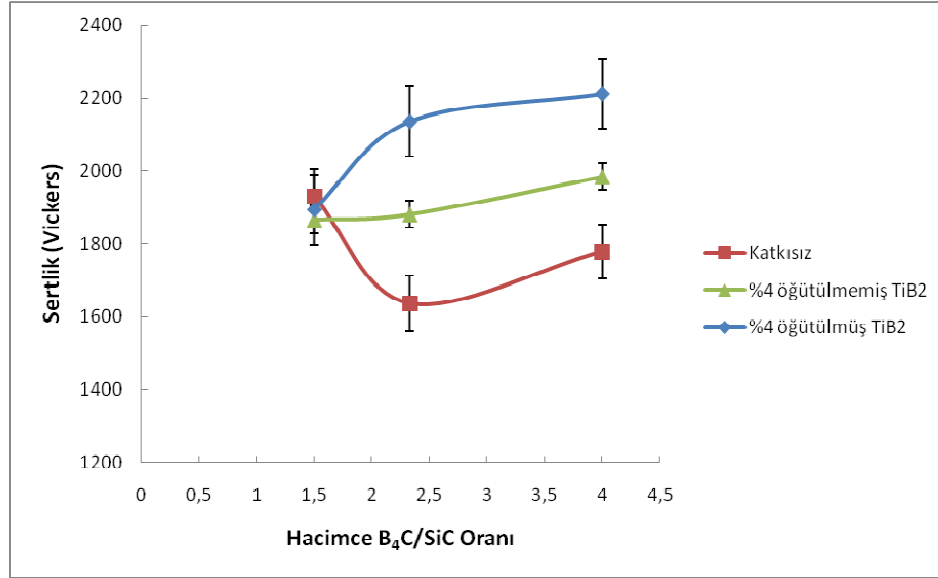
Şekil 4.21 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB₂ katkılı B₄C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B₄C/SiC oranı grafiği.

Şekil 4.21’e göre hacimce %2 öğütülmemiş TiB₂ katkılı ve 60/40 B₄C/SiC oranına sahip numuneler hariç tüm sertlik değerlerinin katkısız numunelerden yüksek olduğu görülmektedir. Öğütülmüş ve öğütülmemiş numuneler karşılaştırıldığında hacimce %2 öğütülmemiş TiB₂ katkılı numunelerin sertliklerinin hacimce B₄C/SiC oranı arttıkça arttığı bunun tam aksine hacimce %2 öğütülmüş TiB₂ katkılı numunelerin sertliklerinin bu oran arttıkça azaldığı görülmüştür. Hacimce %2’lik öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB₂ katkıların yapıldığı ve katkının yapılmadığı numunelerin artan hacimce B₄C/SiC oranı ile sertlikleri arasındaki ilişkinin, kırılma mukavemeti ile artan hacimce B₄C/SiC oranı arasındaki ilişkiye benzer olduğu gözlemlenmiştir.

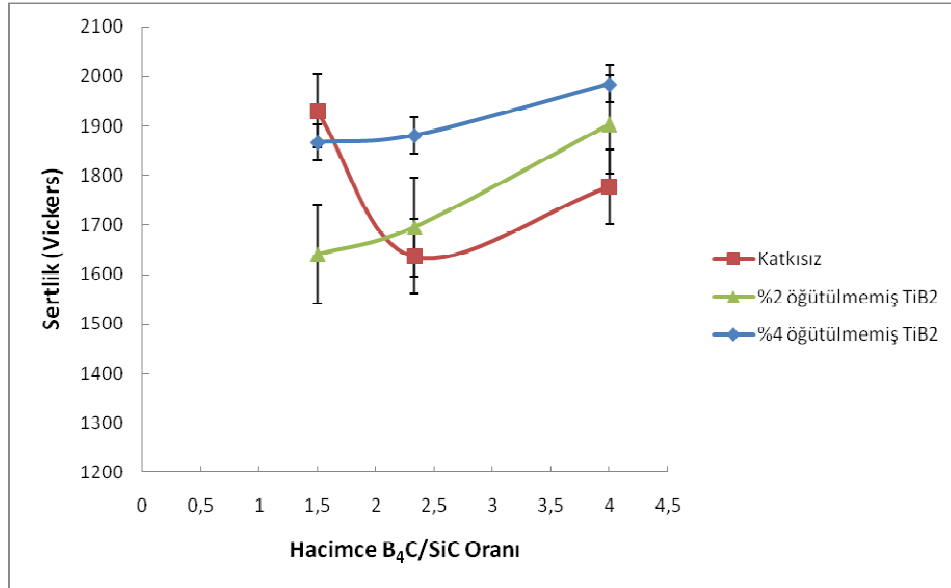
Şekil 4.22’de TiB₂ katkısının olmadığı numuneler hariç diğer tüm numuneler için artan hacimce B₄C/SiC oranı ile sertliğin arttığı görülmektedir. Hacimce %4 öğütülmüş TiB₂ katkılı numunelerin tüm sertlik ölçümleri hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı numunelerden yüksektir. Hacimce 70/30 ve 80/20 B₄C/SiC oranları için en düşük sertlik değerleri katkısız numunelerde ölçülmüşken; hacimce 60/40 B₄C/SiC oranına sahip numunelerde en yüksek sertlik katkısız numunelerin olmuştur.

Şekil 4.23’te sertlik-hacimce B₄C/SiC oranı grafiğinde artan hacimce % TiB₂ katkısının etkisi incelenmiştir. Bu grafiğe göre hacimce 60/40 B₄C/SiC oranı hariç artan TiB₂ miktarı sertlik değerlerini arttırmıştır. Hacimce 60/40 B₄C/SiC oranına

sahip numunelerde de hacimce %2 ve 4 TiB_2 katkılı numunelerden alınan ölçümler arası artan TiB_2 miktarının sertliği arttırdığı ilişkisi kurulmuş; ancak bu ilişkiye zıt bir şekilde en yüksek sertlik değeri katkısız numunelerde ölçülmüştür.



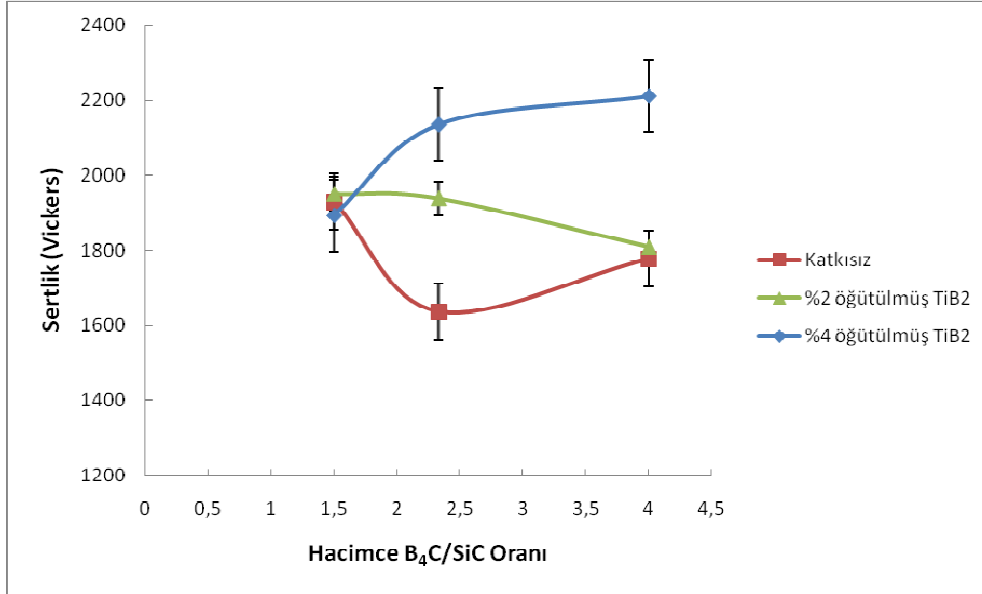
Şekil 4.22 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB_2 katkılı B_4C -SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.



Şekil 4.23 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB_2 katkılı B_4C -SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

Şekil 4.24'te hacimce 60/40 B_4C/SiC oranına sahip numuneler haricinde artan TiB_2 miktarının sertliği arttırdığı görülmektedir. Ancak hacimce %2 öğütülmüş TiB_2

katkılı numunelerin artan B_4C/SiC oranı ile sertliklerinin azalması yönündeki eğilimlerinden dolayı hacimce 80/20 B_4C/SiC oranından büyük oranlarda bu numunelerin sertliklerinin katkısız numunelerin sertliklerinden düşük olacağı aşıkardır. Hacimce 60/40 B_4C/SiC oranına bakıldığında ise artan B_4C/SiC oranı ile sertlik değerleri artan %4 öğütülmüş TiB_2 katkılı numunelerin sertliklerinin en düşük, artan B_4C/SiC oranı ile sertlik değerleri düşen %2 öğütülmüş TiB_2 katkılı numunelerin sertliklerinin ise en yüksek sertlik değerleri oldukları görülmüştür.



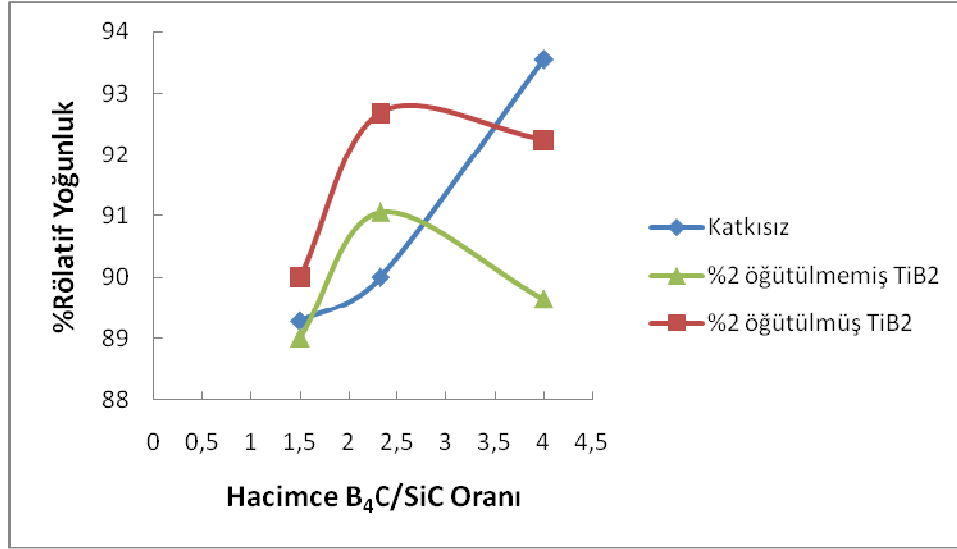
Şekil 4.24 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait sertlik-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

4.2.3 Yoğunluk ölçüm sonuçları

2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan rölatif yoğunlukları şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24’te grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafikler yardımı ile hacimce sabit B_4C/SiC oranına yapılan değişik partikül boyutlarında ve miktarlarda TiB_2 tozlarının etkileri incelenmiş ve TiB_2 katkısının yapılmadığı koşullar ile karşılaştırılmıştır.

Rölatif yoğunluklar katkısız ve iki farklı partikül boyutunda hacimce %2 oranında TiB_2 katkılı numuneler için incelendiğinde ve karşılaştırıldığında (şekil 4.25); TiB_2 katkısı olmayan numunelerde hacimce B_4C/SiC oranı arttıkça yoğunluğun arttığı görülürken hacimce %2 TiB_2 katkısı yapılan numunelerin hepsinde B_4C/SiC oranı hacimce 60/40’tan 70/30 oranına çıktığında yoğunluğun arttığı ancak 70/30 oranından 80/20 oranına çıkılırken yoğunlukların düştüğü görülmüştür. Yapılan TiB_2

katkısının partikül boyutu açısından bakıldığında da tüm hacimce B_4C/SiC oranlarında öğütülmüş katkı yapılmış numunelerin yoğunlukları öğütülmemiş katkı yapılmış numunelerin yoğunluklarından fazladır.



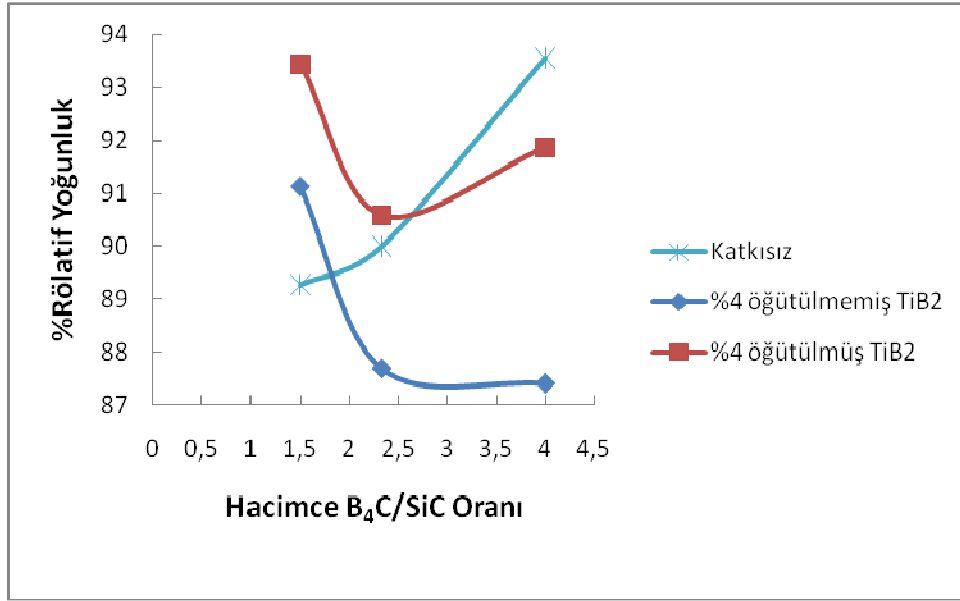
Şekil 4.25 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %2 TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

Şekil 4.26'daki % rölatif yoğunluk-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği incelendiğinde ise şekil 4.25'te gösterilen hacimce %2 TiB_2 katkılı numunelerin aksine %4'lük katkı yapılmış numunelerin yoğunlukları artan hacimce B_4C/SiC oranı ile önce azalmış sonra artmış ya da aynı seviyede kalmıştır. Ancak partikül boyutu bakımından karşılaştırma yapıldığında hacimce %4 TiB_2 katkılı numunelerde de tüm hacimce B_4C/SiC oranlarında partikül boyutu küçük TiB_2 katkısı olan numunelerin yoğunlukları diğerine göre fazladır.

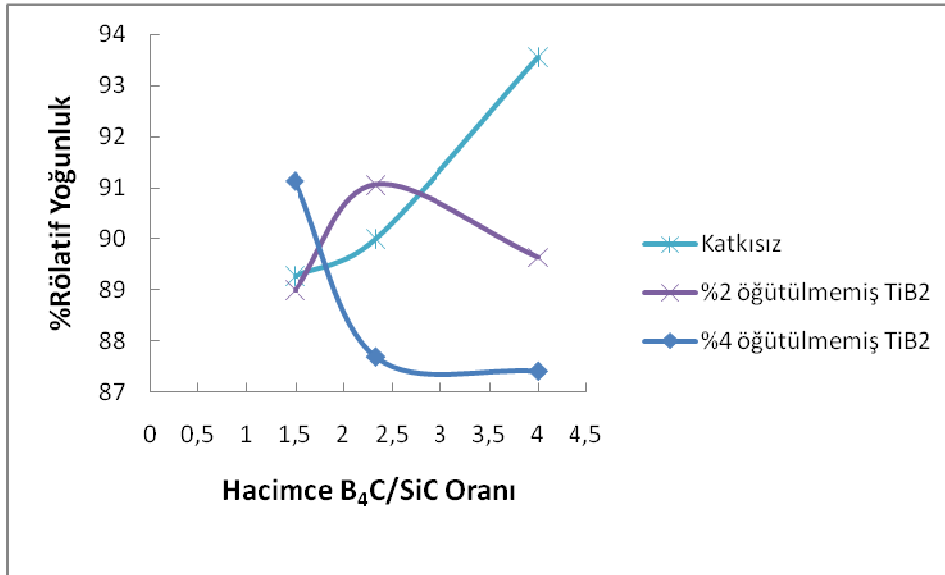
Öğütülmemiş TiB_2 katkısı yapılmış numuneler için rölatif yoğunluklar değişen katkı miktarları için karşılaştırıldığında hacimce %2 TiB_2 katkısının yapıldığı numunelerin yoğunluklarının hacimce 70/30 ve 80/20 B_4C/SiC oranlarında %4'lük katkı yapılmış numunelerden daha fazla olduğu şekil 4.27'de görülmektedir. Ancak hacimce 60/40 B_4C/SiC oranına sahip numunelerde %4'lük katkı ile %2'lik katkıdan daha yüksek yoğunluk değerleri elde etmiştir.

Öğütülmüş TiB_2 katkısı yapılmış numuneler için de şekil 4.27'de olduğu gibi rölatif yoğunluklar değişen katkı miktarları için karşılaştırıldığında hacimce %2 TiB_2 katkısının yapıldığı numunelerin yoğunluklarının hacimce 70/30 ve 80/20 B_4C/SiC

oranlarında %4'lük katkı yapılmış numunelerden daha fazla olduğu şekil 4.28'de görülmektedir. Hacimce 60/40 B_4C/SiC oranına sahip numunelerde yine şekil 4.27'ye benzer şekilde %4'lük katkı ile %2'lik katkıdan daha yüksek yoğunluk değerleri elde etmiştir.

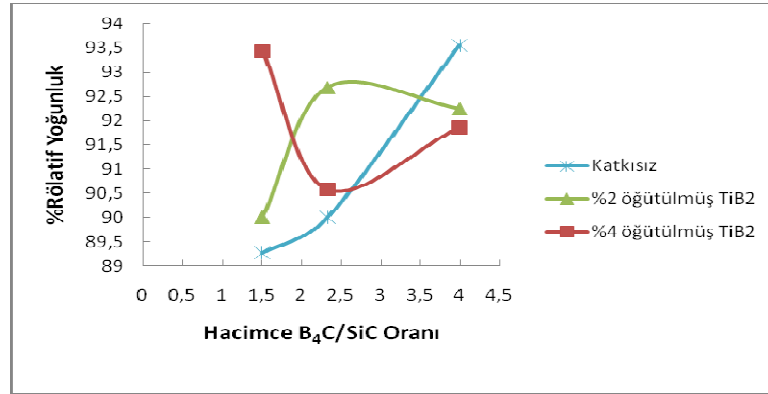


Şekil 4.26 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı partikül boyutunda hacimce %4 TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.



Şekil 4.27 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmemiş TiB_2 katkılı B_4C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B_4C/SiC oranı grafiği.

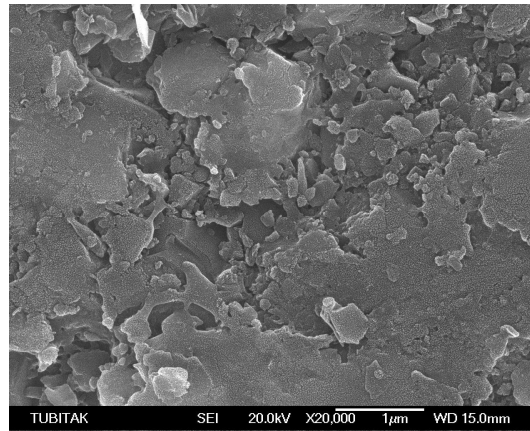
Tüm rölatif yoğunluklar karşılaştırıldığında en yüksek rölatif yoğunluk %93,55 ile hacimce 80/20 B₄C/SiC oranına sahip numunelerde ölçülmüştür. En düşük rölatif yoğunluk ise %87,4 ile hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkısı içeren, 80/20 B₄C/SiC oranına sahip numunelerde ölçülmüştür. Yapılan TiB₂ katkısı miktarının yoğunluk üzerine etkisi hakkında genel bir yorum yapmak zor iken, öğütülmüş toz katkısı yapılmış numunelerin yoğunluklarının aynı miktarda öğütülmemiş katkı yapılmış numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca artan B₄C/SiC oranının TiB₂ katkısı yapılmamış numunelerde yoğunluğu arttırdığı açıktır.



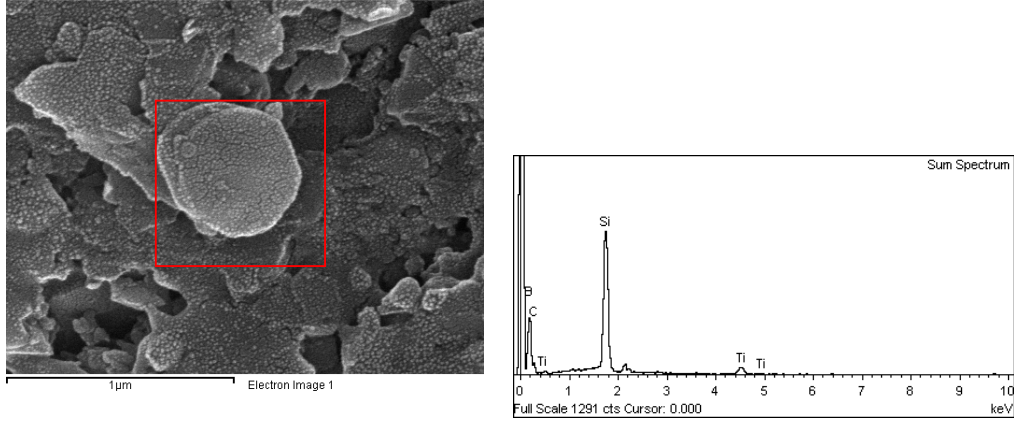
Şekil 4.28 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen katkısız ve 2 farklı oranda öğütülmüş TiB₂ katkılı B₄C-SiC numunelerine ait % rölatif yoğunluk-hacimce B₄C/SiC oranı grafiği.

4.2.4 Mikroyapı analizi ve EDS sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu ile çeşitli büyütmelerde alınan görüntüler ve EDS analiz sonuçları şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35'te görülmektedir.

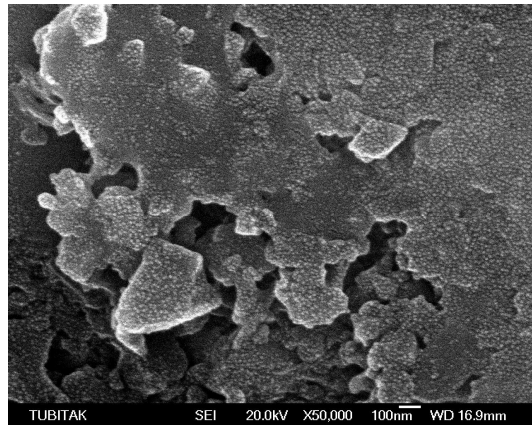


Şekil 4.29 : 2250 °C'de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmüş TiB₂ katkılı 70/30 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (20000X).



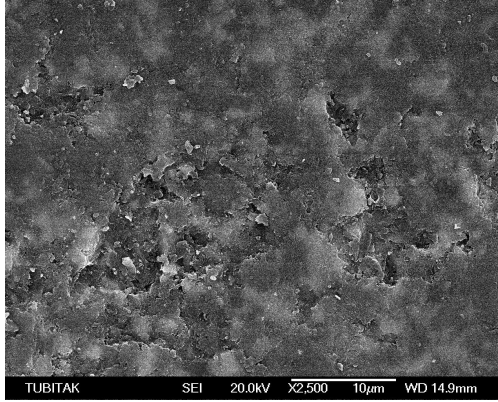
Şekil 4.30 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmüş TiB_2 katkılı 70/30 $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları sonucunda sertlik ve kırılma mukavemeti değeri açısından en yüksek sonuçların elde edildiği hacimce %4 öğütülmüş TiB_2 katkılı 70/30 $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ oranına sahip numunenin SEM görüntüsü alınarak EDS analizi yapılmıştır. Yapıda gözlemlenen mikroçatlaklar ve boşluklar her ne kadar tüm çalışmanın en iyi sonuçları elde edilmiş olsa da literatürde konuyla ilgili yapılmış benzer çalışmaların sonuçlarından düşük değerler elde edilmiş olmasını açıklamaktadır (şekil 4.29). Ayrıca kullanılan malzemelerden silisyum karbür ve titanyum diborürün hegzagonal yapısı sayesinde yapıda homojen bir şekilde tüm bölgelerde tabakalı bir yapı gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizi ile kullanılan malzemelerin hepsinin tek bir tane içerisinde yer aldığı görülmüştür (şekil 4.30)



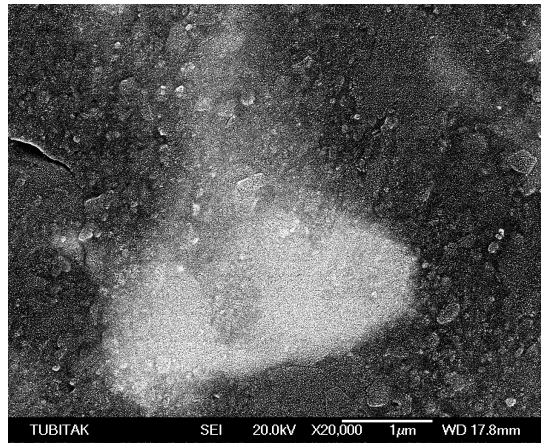
Şekil 4.31 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB_2 katkılı 70/30 $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (50000X).

Hacimce %4 öğütülmemiş TiB_2 katkılı 70/30 B_4C/SiC oranına sahip numunenin sertlik ve kırılma mukavemeti sonuçlarına bakıldığında aynı bileşimde ancak öğütülmüş titanyum diborür katkısı yapılmış numunenin sonuçlarından çok daha düşük değerler elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar SEM görüntüleri ile irdelendiklerinde görülmekte olan yoğun boşluklu yapının buna sebep olduğunu söylenebilir. Görüntülerdeki boşluklu yapı elde edilen yoğunluk değerleriyle uyum göstermektedir.



Şekil 4.32 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce 70/30 B_4C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (2500X).

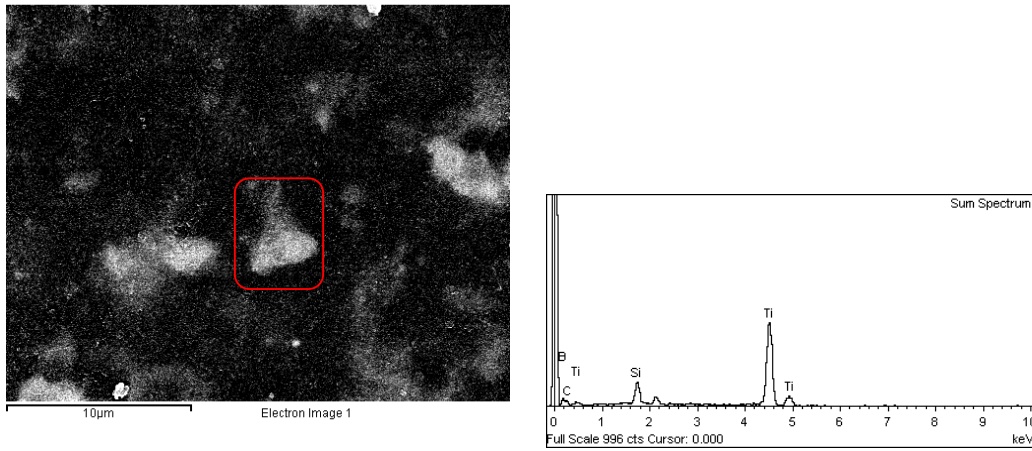
Sertlik ve kırılma mukavemeti değerleri açısından en kötü sonuçları veren hacimce 70/30 B_4C/SiC oranına sahip katkısız numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde numunenin basma yüzeyindeki boşluklu yapı ve mikroçatlakların elde edilen düşük değerlerin bir sebebi olabileceği sonucuna varılmıştır (şekil 4.32).



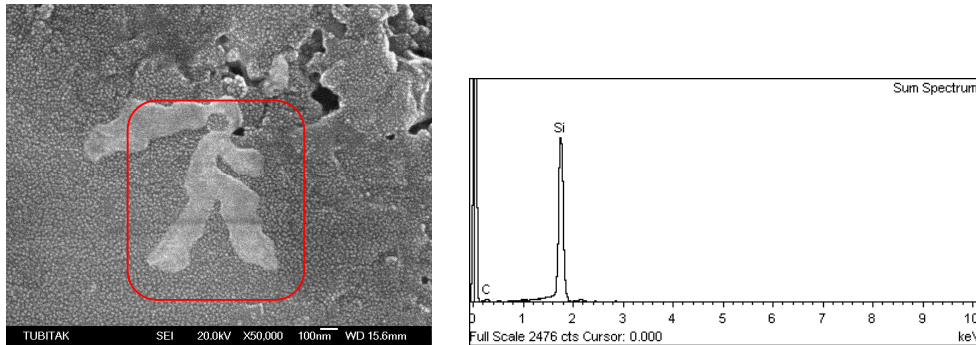
Şekil 4.33 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB_2 katkılı 80/20 B_4C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü (20000X).

Hacimce 70/30 B₄C/SiC oranına sahip tüm numuneler sertlik, kırılma mukavemeti ve yoğunluk açısından karşılaştırıldığında öğütülmüş katkı yapılan numunelerin öğütülmemiş katkı yapılmış numunelere göre daha üstün özellikler sergilemeleri ancak bu daha üstün özellikler sergileyen numunelerinde literatürdeki benzer çalışmalardan boşluklu yapıları ve birtakım mikroçatlaklar sebebiyle geride kaldıkları incelenen bu üç numune sayesinde görülmüştür.

Hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı 80/20 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü incelenmiş ve mikroyapıdaki farklılıklar araştırılmıştır (şekil 4.33). Taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntülerde genel yapıya benzemeyen açık renkli yapılar gözlenmiş bu yapılan üzerinde EDS analizi yapıldığında da bu yapıların malzeme içerisinde yer alan öğütülmemiş titanyum diborür katkısı olduğu anlaşılmıştır (şekil 4.34).



Şekil 4.34 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı 80/20 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.



Şekil 4.35 : 2250 °C’de 2 saat süre ve 130 MPa basınç ile sinterlenen hacimce %4 öğütülmemiş TiB₂ katkılı 60/40 B₄C/SiC oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi (50000X).

Hacimce %4 öğütölmemiş TiB_2 katkılı 60/40 $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ oranına sahip numunenin basma yüzeyinin SEM görüntüsü incelenmiş ve yüzeyde görölen farklı yapıların EDS analizi yapılmıştır (şekil 4.35). Şekil 4.35'te işaretlenmiş olan farklı yapının ve benzerlerinin malzemenin bileşimindeki silisyum karbür olduğu yapılan EDS analizi sonucunda görölmüştür.

5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

1. Bu çalışmada Alman H. C. Starck firmasından temin edilen bor karbür, silisyum karbür ve titanyum diborür tozları ile titanyum diborür tozlarının öğütülmesi ile elde edilen tozlar kullanılarak, hacimce 60/40, 70/30, 80/20 B₄C/SiC oranlarına sahip ve hacimce %2 ve %4 oranlarında iki farklı partikül boyutunda öğütülmüş/öğütülmemiş TiB₂ katkısı yapılmış veya katkısız toplamda 15 farklı bileşimde 60 adet numune sıcak pres ile 2250 °C’de 2 saat süre ile 130 MPa basınç altında sinterlenmiş ve elde edilen numunelerin sertlik, kırılma mukavemeti ve yoğunluk değerleri ölçülerek yorumlanmıştır.

2. Titanyum diborür tozunun mekanik olarak öğütülebilirliği incelenmiş ve çeşitli sürelerde yapılan öğütme çalışmaları sonucunda 3,851 µm olan partikül boyutu ~0,170µm’ye düşürülmüştür. Titanyum diborürün öğütme sırasında 30 dakika gibi çok kısa bir süre içinde bu boyuta indiği 20 saat süreyle öğütme devam etse dahi bu boyutu koruduğu gözlemlenmiştir. Ancak 30 saatlik öğütme yapıldığında küçülen partiküllerin tekrar bir araya gelerek büyük partiküller meydana getirdikleri görülmüştür.

3. Elde edilen kırılma mukavemeti ve sertlik sonuçları titanyum diborür katkılı numuneler ve bor karbür-silisyum karbür kompozitleri üzerine daha önce Evren Turan tarafından yapılmış olan çalışmanın sonuçları ile karşılaştırıldığında titanyum diborür katkısının kırılma mukavemeti değerlerini arttırdığı ancak sertliği düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

4. Elde edilen kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri literatürdeki diğer benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında sonuçların daha düşük olması ulaşılabilen maksimum rölatif yoğunluk değerinin ancak %93,55 olması ile açıklanabilmektedir. Literatürde geçen daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşıldığı takdirde kırılma mukavemeti ve sertlik değerlerinin de artacağı açıktır. Daha yüksek yoğunluk değerlerine TiO₂ katkısı yaparak reaktif sinterleme ile ya da sinterlemeyi kolaylaştırıcı diğer oksit katkıları ile ulaşmanın mümkün olduğu bilinmektedir.

5. Titanyum diborür katkısının miktarının ve partikül boyutunun malzeme özellikleri üzerine etkisi değişen hacimce B_4C/SiC oranları için değişiktir. 60/40 B_4C/SiC oranına sahip numunelerde öğütülmüş titanyum diborür katkısının öğütülmemiş katkıya göre kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri açısından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Aynı sonuç hacimce 70/30 B_4C/SiC oranına sahip numunelerde de görülürken, hacimce 80/20 B_4C/SiC oranına sahip numunelerde kırılma mukavemeti için bu durumun tam tersinin geçerli olduğu görülmüştür (çizelge A.1).

6. Elde edilen tüm numunelerin artan B_4C/SiC oranı ile sertlik ve kırılma mukavemeti özelliklerinin değişimi davranışlarının benzer olduğu görülmüştür. Çizilen grafiklerde bu iki özellik için çizilen eğriler karşılaştırıldığında bu sonuç daha açık görülebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Weimer A. W.**, 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, s90-91-94-131-188-236-237, Chapman&Hall, Colorado.
- [2] **Thevenot F.**, 1990. Boron Carbide – A Comprehensive Review, Journal of European Ceramic Society, 6, 205-225.
- [3] **Skorokhod V.**, 1998. Pressureless Sintering and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Particulate Ceramic Composites, Doktora Tezi, s7-12, Queen's University.
- [4] **Cho N.**, 2006. Processing of Boron Carbide, Doktora Tezi, s5-6-7-9, Georgia Institute of Technology.
- [5] **Pierson H. O.**, 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Publications, NJ.
- [6] **Van Vlack L. H.**, 1980. Element of Materials Science & Engineering, 4th Ed., Addison-Wesley, Reading, MA.
- [7] **Bilgi E.**, 2007. Production of Titanium Diboride, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.
- [8] **Öğünç H.**, 2006. Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş α -SiC Matrisli B₄C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [9] **Spohn M. T.**, 1994. Boron Carbide, Minerals Review.
- [10] **Sepin O. A.**, 2004. Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [11] **Zawrah, M.F. and Shaw, L.**, 2003. “Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO”, Ceramics International, 30, 721-725.
- [12] **Munro, R.G.**, 1997. Material Properties of a Sintered α -SiC, J.Phys.,26 (5), 1195-1203.
- [13] **Prochazka, S., Charles, R.J.**, 1973. Strength of Boron Doped, Hot Pressed Silicon Carbide, Am.Ceram.Soc.Bull.,54, 885-892.
- [14] **Turan E.**, 2004. Bor Karbür – Silisyum Karbür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [15] **Rigdway R. R.**, 1934. Boron Carbide A New Crystalline Abrasive and Wear Resisting Product, Trans. Am. Electrochem. Soc., 66, 117-133.

- [16] **Skorokhod V. Jr., Vljajic M. D., Krstic V. D.**, 1996. Mechanical Properties of Pressureless Sintered Boron Carbide Containing TiB_2 Phase, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1337-1139.
- [17] **Lee C. H., Kim C. H.**, 1992. Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Al_2O_3 doped B_4C , *J. Mater. Sci.*, 27, 6335-6340.
- [18] **Kanno Y., Kawase K., Nakano K.**, 1987. Additive Effect on Sintering of Boron Carbide *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 95, 1137-1140.
- [19] **Zakhariev Z., Radev D.**, 1988. Properties of Polycrystalline Boron Carbide Sintered in the Presence of W_2B_2 without Pressing, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 695-696.
- [20] **Schwetz K. A.**, 1999. Boron Carbide, Boron Nitride and Metal Boride, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Editions, Wiley-VCH Verlag GmPH.
- [21] **Alexander M. N.**, 1986. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Structure of Boron Carbides, in *Boron Rich Solids*, Am. Inst of Physics Conf. Proc., 140, New York.
- [22] **Larson A. C.**, 1986. Comment Concerning the Crystal Structure of B_4C , in *Boron Rich Solids*, Am. Inst. Of Physics Conf. Proc., 140, New York.
- [23] **Aselage T. L., Tissot R. G.**, 1992. Lattice Constants of Boron Carbide, *J. Am. Ceramic Soc.*, 8, s2207-2217.
- [24] **Emin D.**, 1988. Structure and Single-Phase Regime of Boron Carbides, *Phys. Rev. B.*, 38, s6041-6055.
- [25] **Schwetz K. A., Karduck P.**, 1990. Investigations in the Boron-Carbon system, in *Boron Rich Solids*, AIP Conference Proc., 231, s409-413.
- [26] **Beauvy M.**, 1983. Stoichiometric Limits of Carbon Rich Boron Carbide Phases, *J. Less-Commen Met.*, 90, s169-175.
- [27] **Wood C., Emin D.**, 1984. Refractory Materials for High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 24, s199.
- [28] **Kwei G. H., Morosin B.**, Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Ocosahedral Chains, *J. Phys. Chem.*, 100, 8031-8039.
- [29] **Niihara K., Nakahira A., Hirai T.**, 1984. The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 1, C-13.
- [30] **Weimer A. W., Roach R. P., Haney C. N., Moore W. G., Rafaniello W.**, 1991. Rapid Carbothermal Reduction of Boron Oxide in a Graphite Transport Reactor *J. American Institute of Chemical Engineers*, 5, s759-768, New York.

- [31] **Weimer A. W., Moore W. G., Roach R. P. Hitt J. E., Dixit S., Pratsinis S.,** 1992. Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Boron Carbide, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 9, 2509-2514.
- [32] **Erofeyev B. V.,** 1946. A Generalized Equation of Chemical Kinetics and Its Application in Reactions Involving Solids, *C.R. Acad. Sci. URSS*, 6, 511-514.
- [33] **Champagne B., Angers R.,** 1979. Mechanical Properties of Hot-Pressed B-B₄C Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3-4, s149-153.
- [34] **Dieter G.,** 1989. *Mechanical Metallurgy*, Second Edition, Mc Graw-Hill, Kogakusha Ltd.
- [35] **Koumoto K.,** 1994. Thermoelectric Properties of CVD Boron Carbide, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 10, s84-87.
- [36] **Kosalopava Y. A.,** 1971. *Carbides – Properties, Production and Applications*, Plenum Press.
- [37] **Lifz L. M., Mercuri R. A.,** 1978. Oxidation of Boron Carbide by Air, Water andA ir Water Mixture of Elevated Temperatures, *Journal of Electrochemical Society*, 8, s921-925.
- [38] **Gosset D., Guery M., Kryger B.,** 1986. Thermal Properties of Some Boron-rich Compounds, in *Boron-Rich Solids*, AIP Conf. Proc., 140, New York.
- [39] **Türkcs P. R., Swertz E. T., Pohl R. O.,** 1986. Thermal Properties of Boron and Boron Carbide, in *Boron-Rich Solids*, AIP Conf. Proc., 140, New York.
- [40] **Shaffer P. T.,** 1991. *Handbook of Advanced Ceramic Materials*, Advanced Refractory Technologies Inc., Buffalo, NY.
- [41] **Kisly P.S.,** 1984. The Chemical Bond Strength and the Hardness of High Melting Point Compounds, *Institute of Physics Conf. Series No:75*, Adam Hilger Ltd., Bristol, UK.
- [42] **Evans,** 1990. *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd Ed., Cambridge University Press, UK.
- [43] **Zulehar W.,** 1985. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol A23.
- [44] **Fisher G. R., Barnes P.,** 1990. Toward a Unified View of Polytypism in Silicon Carbide, *Philosophied Magazine*, 217-236.
- [45] **Pandey D., Krishna P.,** 1982. Polytypism in Close-Packed Structures, *Current Topics in Metarials*, North Holland Pub. Co., Amsterdam.
- [46] **Adams D. M.,** 1981. *Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, NY.
- [47] **Weimer A. W., Nilsen K. J., Cochran G. A., Roach R. P.,** 1993. Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Beta-silicon carbide, *AIChE J.*, 493-503.
- [48] **Maffatt W. G.,** 1984. *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genum Publishing Corp., NY.

- [49] **Massalski T. B.**, 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., ASM International, Metals Park, OH.
- [50] **Ault N. N., Crowe J. T.**, 1991. Silicon Carbide, Ceramic Bulletin, 70, s5.
- [51] **Rao J., Cruz R., Lawson K. J., Nicholls J. R.**, 2004. Carbon and Titanium Diboride Multilayer Coatings, Diamond and Related Materials, 13, s2221-2225.
- [52] **Mollica S., Soad D. K., Evans P. J.**, 2004. Effect of Aluminium Ion Implantation on the Oxidation Resistance of DC Magnetron Sputter-deposited TiB₂ Thin Films, Surface and Coating Technology, 177-178, s185-197.
- [53] **Anal A., Bandyopadhyay T. K., Karabi D.**, 2006. Synthesis and Characterization of TiB₂ Reinforced Iron Based Composites, Journal of Materials Processing Technology, 172, s70-76.
- [54] **Tjong S. C., Tam K. F.**, 2006. Mechanical and Thermal Expansion Behaviour of HIPped Aluminum – TiB₂ Composites, Material Chemistry and Physics, 97, s91-97.
- [55] **Zavitsanos P. D., Morris J. R.**, 1983. Synthesis of Titanium Diboride by a Self – Propagating Reaction, Ceramic Engineering and Science Proceeding, 4, s624-633.
- [56] **Saito T., Fukuda T., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S.**, 1997. Synthesis of Ultrafine Titanium Diboride Particles by Rapid Carbothermal Reduction in Particulate Transport Reactor, Journal of Materials Science, 32, s3933-3938.
- [57] **Koh Y., Lee S., Kim H.**, 2001. Oxidation Behaviour of Titanium Boride at Elevated Temperatures, Journal of American Ceramic Society, 84, s239-241.
- [58] **Kulpa A., Troczynski T.**, 1995. Oxidation of Titanium Diboride Powders, Journal of American Ceramic Society, 79, s518-520.
- [59] **Montgomery L. C.**, 1992. Process for Producing Titanium Diboride and Boron Nitride Powders, U. S. Patent No: 5100845.
- [60] **Schwarzkopf P., Kieffer R.**, 1953. Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides, And Silicides; The Basic Constituents Of Cemented Hard Metals And Their Use As High-Temperature Materials, New York, Macmillan.
- [61] **Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H.**, 2000. Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride, Journal of Physics: Condensed Matter, 12, s7205-7222.
- [62] **Adams R. M.**, 1964. Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes, Interscience Publishers, New York.
- [63] **Hausner H. H.**, 1960. Modern Materials Vol.2, Academic Press, New York.

- [64] **Aronsson B.**, 1965. Borides, Silicides, and Phosphides; a Critical Review of Their Preparation, Properties and Crystal Chemistry, Wiley, London.
- [65] **Sands R. L., Shakespeare C. R.**, 1966. Powder Metallurgy: Practice and Applications, London.
- [66] **Campbell I. E.**, 1967. High-Temperature Materials and Technology, Wiley, New York.
- [67] **Holt J. B., Kingman D. D., Bianchini G. M.**, 1985. Kinetics of Combustion Synthesis of TiB_2 Materials Science and Engineering, 71, s321-327.
- [68] **Kim J. J., McMurtry C. H.**, 1985. TiB_2 Powder Production for Engineered Ceramics, Ceramic Engineering and Science Proceeding, 6, s1313.
- [69] **Logan K. V.**, 1989. Process for Making Highly Reactive Sub-micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5160716.
- [70] **Logan K.V.**, 1994. Material Made From Highly Reactive Sub-Micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5275781.
- [71] **Kaptay G., Kuznetsov S. A.**, 1999. Electrochemical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts, Plasma and Ions, 2, s45-56.
- [72] **Schlain D., McCawley F., Wyche C.**, 1969. Electrodeposition of Titanium Diboride Coatings, Journal of Electrochemical Society, 116, s1227-1228.
- [73] **Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonser B. W.**, 1949. The Vapor – Phase Deposition of Refractory Materials, Journal of Electrochemical Society, 96, s318-333.
- [74] **Brynstad J., Bamberger C. E., Heatherly D. E., Land J. F.**, 1985. Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders, High Temperature Science, 19, s41.
- [75] **Mroz C.**, 1995. Titanium Diboride, American Ceramic Society Bulletin, 74, s158-159.
- [76] **Yuhua Z., Aiju L., Yansherg Y., Ruixia S., Yingcai L.**, 2004. Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B_4C Matrix Composites, Materials Research Bulletin 39, s1615-1625.
- [77] **Schwartz M.**, 2002. Encyclopedia of Materials, Parts, and Finishes, CRC Press, New York.
- [78] **Shim K. B., Kwiencinski J., Edirisinghe M. J., Ralph B.**, 1993. Microstructural Characterization of Titanium Dioboride, Materials Characterization, 31, s39-46.
- [79] **Jiang Z., Rhine W. E.**, 1993. Preparation of Titanium Diboride from the Borothermic Reduction of TiO_2 , $TiO_x(OH)_y$, or $Ti(O-n-Bu)_4$ – Derived Polymers, Journal of European Ceramic Society, 12, s403-411.
- [80] **Richerson D. W.**, 1992. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Second Ed., s444-460.

- [81] **Upadhyaya G. S.**, 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [82] **German R. M.**, 1996. Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [83] **Boch P., Niepe J.**, 2007. Ceramic Materials Processes, Properties and Applications, ISTE Ltd., London.
- [84] **German R. M.**, 1994. Powder Metallurgy Science, 2nd Ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton.
- [85] **Borsoum M. W.**, 2003. Fundamentals of Ceramics, IOP Publishing Ltd.
- [86] **Kang L.**, 2005. Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier.
- [87] **Rice R. W.**, 2003. Ceramic Fabrication Technology, Marcel Dekker Inc.
- [88] **Rahaman M. N.**, 2003. Ceramic Processing and Sintering, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York.
- [89] **Öztürk C.**, 2004. B₄C-TiB₂-WC Seramiklerinin Sıcak Pres Tekniği ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [90] **Zorzi J. E., Perottoni C. A., Jornada J. H. A.**, 2005. Hardness and Wear Resistance of B₄C Ceramics Prepared with Several Additives, Materials Letters, 59, s2932-2935.
- [91] **Uehara M., Shiraishi R., Nagani A., Enomoto N., Hojo J.**, 2004. SiC-B₄C Composites for Synergistic Enhancement of Thermoelectric Property, Journal of European Ceramic Society, 24, s409-412.
- [92] **Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.**, 2003. High Strength B₄C-TiB₂ Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing, Journal of European Ceramic Society, 23, s1123-1130.
- [93] **Baharvandi H. R., Hadian A. M., Alizadeh A.**, 2006. Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide – Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites, Applied Composite Materials, 13, s191-198.

EKLER

EK A.1 : Kırılma mukavemeti, sertlik ve rölatif yoğunluk sonuçları çizelgesi.

EK A.1

Çizelge A.1 : Kırılma mukavemeti, sertlik ve rölatif yoğunluk ortalama sonuçları ve standart sapma değerleri.

Kodu	Kırılma Muk. (MPa)	Sertlik (Vickers)	% Rölatif Yoğunluk
7301-2-3-4	122,733±14,45	1636,0±60,12	90,0
8201-2-3-4	218,925±29,14	1777,6±93,22	93,55
6401-2-3-4	215,775±30,27	1930,5±232,23	89,27
7321-2-3-4B	241,75±45,03	1695,2±100,34	91,06
7321-2-3-4K	259,825±27,25	1938,25±99,9	92,69
8221-2-3-4B	261,425±25,60	1902,57±131,8	89,64
8221-2-3-4K	233,25±36,45	1868,29±96,74	92,25
6421-2-3-4B	223,23±50,52	1640,28±61,9	89,5
6421-2-3-4K	262,6±8,15	1950,28±70,52	90,0
7341-2-3-4B	213,93±34,61	1880,87±113,36	87,68
7341-2-3-4K	281,5±56,68	2135,62±172,56	90,58
8241-2-3-4B	276,125±78,79	1983,67±56,78	87,4
8241-2-3-4K	279,5±45,51	2211,80±168,17	91,86
6441-2-3-4B	240,825±18,29	1866,62±108,9	91,13
6441-2-3-4K	275,133±54,01	1893,12±59,55	93,4

ÖZGEÇMİŞ

Ali Cem AKARSU 1984 yılında İstanbul’da doğdu. 2002 yılında Kabataş Erkek Lisesi’nden mezun olarak lise eğitimini tamamladı ve aynı sene İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde okumaya hak kazandı. Lisans eğitimini 2006’da tamamlayarak İstanbul Teknik Üniversitesi’nde Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca TÜBİTAK tarafından kazandığı başarı bursu ile desteklendi ve ayrıca TÜBİTAK’ın 108M125 numaralı projesinde araştırmacı olarak yer aldı.