

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR – TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİNİN SPARK
PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Berkay UYGUN**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR – TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİNİN SPARK
PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Berkay UYGUN
(506081203)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN (İTÜ)

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen, bitmek bilmeyen enerjisi ve sabrı ile her konuda bana yol gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e,

Tez çalışmam süresince yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmama izin veren Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen, yoğun temposuna rağmen sabırla her konuda bana yardımcı olan teknisyen Hasan DİNÇER'e, aynı çalışma ortamını paylaştığım, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgememiş arkadaş ve meslektaşlarım Erdem BAŞKURT, Yusuf ÇELİK, Cem KARAKAŞ, Miray ÇELİKBİLEK, Murat ALKAN, Ahmet TURAN ve Burcu APAK'a,

Yaşamım boyunca maddi ve manevi her konuda bana destek olmuş, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi, yeri doldurulamaz aileme,

Sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN 2010

Berkay UYGUN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	v
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 karbür'ün kristal yapısı	4
2.1.2 Bor karbür'ün kimyasal özellikleri.....	5
2.1.3 Bor karbür'ün fiziksel özellikleri	6
2.1.4 Bor karbürün üretimi.....	6
2.1.4.1 Bor anhidrürün karbon ile redüksiyonu	6
2.1.4.2 Bor anhidrürün magnezyum ile redüksiyonu	7
2.1.5 Bor karbürün şekillendirilmesi.....	8
2.1.5.1 Sıcak presleme	8
2.1.5.2 Sıcak izostatik presleme	8
2.1.5.3 Basıncsız sinterleme.....	9
2.1.5.4 Spark plazma sinterleme	9
2.1.6 Bor karbürün kullanım alanları	9
2.2 Titanyum Diborür.....	10
2.2.1 Titanyum diborürün kimyasal özellikleri.....	11
2.2.2 Titanyum diborürün fiziksel özellikleri	11
2.2.3 Titanyum diborürün üretim yöntemleri.....	13
2.2.3.1 Titanyum diborürün karbotermik redüksiyonu	13
2.2.3.2 Metalotermik redüksiyon ile titanyum diborür üretimi.....	14
2.2.3.3 Aerosol prosesi ile titanyum diborür tozu üretilmesi.....	15
2.2.3.4 Ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile titanyum diborür eldesi.....	16
2.2.4 Titanyum diborürün şekillendirilmesi.....	16
2.2.4.1 Titanyum diborürün sinterlenmesi	16
2.2.4.2 Titanyum diborürün sıcak preslenmesi ve çeşitli katkıların etkisi.....	17
2.2.5 Titanyum diborürün kullanım alanları	18
2.3 Kompozit Malzemeler.....	19
2.4 Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitleri	21
2.5 Sinterleme.....	23
2.5.1 Katı faz sinterlemesi.....	25
2.5.2 Sıvı faz sinterlemesi	25
2.5.3 Basıç yardımıyla sinterleme.....	26
2.5.3.1 Sıcak presleme	26

2.5.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	27
2.5.3.3 Soğuk izostatik presleme (CIP).....	28
2.5.3.4 Spark plazma sinterleme (SPS).....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	33
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	34
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	37
4. DENEY SONUÇLARI.....	41
4.1 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İncelemeleri	41
4.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve TiB_2 Miktarı İle Değişimine Ait İncelemeler	44
4.3 TiB_2 İçeriği ve Spark Plazma Sinterleme'nin Sertliğe Etkileri	46
4.4 TiB_2 İçeriği ve Spark Plazma Sinterleme'nin Kırılma Tokluğu'na Etkileri	47
4.5 Eğme Mukavemeti İncelemeleri.....	49
4.6 Mikroyapı İncelemeleri	51
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	63
5.1 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İrdelenmeleri	63
5.2 Nispi Yoğunluğun TiB_2 İlavesi ve Sıcaklık İle Değişiminin İrdelenmesi	63
5.3 SPS Sıcaklığı ve TiB_2 İçeriğinin Sertlik Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi	64
5.4 SPS Sıcaklığı ve TiB_2 İçeriğinin Kırılma Tokluğu Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi	65
5.5 Eğme Mukavemetinin SPS Sıcaklığı ve TiB_2 İle Değişiminin İrdelenmesi	66
5.6 Mikroyapı Görüntülerinin İrdelenmesi.....	67
6. GENEL SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraktometresi
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bor karbür'ün genel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün genel fiziksel özellikleri.....	12
Çizelge 2.3 : Titanyum diborürün kimyasal özellikleri ve bazı kimyasallarla etkileşim parametreleri.....	12
Çizelge 3.1 : SPS deneylerinde kullanılan bor karbür ve titanyum diborür tozlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri	33
Çizelge 3.2 : Spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan yitrium oksit tozunun özellikleri	34
Çizelge 3.3 : SPS deneylerinde kullanılan $B_4C - TiB_2$ başlangıç toz miktarları ve karışım oranları.....	38
Çizelge 3.4 : SPS deneylerinde kullanılan $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ başlangıç toz miktarları ve karışım oranları	38
Çizelge 4.1 : Farklı oranlarda TiB_2 içeren, farklı sıcaklıklarda SPS'lenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerinin yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri	44
Çizelge 4.2 : Farklı oranlarda TiB_2 ve Y_2O_3 içeren, farklı sıcaklıklarda SPS'lenmiş $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerinin yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri	45
Çizelge 4.3 : $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 içeriğine göre değişimi	49
Çizelge 4.4 : $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişimi	49
Çizelge 4.5 : $B_4C - TiB_2$ numunelerinin 1770 °C ve 1720 °C'de sinterlenmesi ile elde edilen eğme mukavemeti değerleri.	50
Çizelge A.1 : $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait, spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 içeriğine göre değişen sertlik değerleri	79
Çizelge A.2 : $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait, spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişen sertlik değerleri.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Icosahedron (a) ve Rombohedron yapıları (b).....	4
Şekil 2.2 :	Bor karbür yapısının şematik gösterimi. Beyaz daireler bor, siyah daireler ise karbon atomlarını temsil etmektedir.....	5
Şekil 2.3 :	Titanyum – bor faz denge diyagramı.....	11
Şekil 2.4 :	Titanyum diborürün kristal yapısı.....	11
Şekil 2.5 :	Ticari karbotermik TiB_2 üretimine ait akış şeması.....	14
Şekil 2.6 :	Dolgu malzemesine göre kompozit şekilleri.....	20
Şekil 2.7 :	$B_4C - TiB_2$ ikili faz denge diyagramı.....	22
Şekil 2.8 :	Sinterlemede rol oynayan 3 temel itici güç.....	24
Şekil 2.9 :	Sinterlemenin aşamaları.....	24
Şekil 2.10 :	Katı faz sinterlemesinin aşamaları.....	25
Şekil 2.11 :	Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları.....	26
Şekil 2.12 :	Sıcak presleme sisteminin şematik görünümü.....	27
Şekil 2.13 :	Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görünümü.....	28
Şekil 2.14 :	Soğuk izostatik presleme sisteminin şematik görünümü.....	29
Şekil 2.15 :	Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü.....	30
Şekil 2.16 :	Sinterlemede boyun oluşumu ve malzeme taşınım mekanizmaları.....	31
Şekil 3.1 :	Mettler Toledo PG503-S marka hassas terazi.....	34
Şekil 3.2 :	WTC Binder marka etüv.....	34
Şekil 3.3 :	Dr. Sinter 7.40 Mk VII marka spark plazma sinterleme (SPS) cihazı ...	35
Şekil 3.4 :	AND marka 1653 model yoğunluk ölçüm cihazı.....	35
Şekil 3.5 :	Shimadzu Autograph eğme cihazı.....	36
Şekil 3.6 :	Struers Duramin A300 sertlik ölçüm cihazı.....	36
Şekil 3.7 :	X'Pert PRO Panalytical X-ışınları cihazı.....	37
Şekil 3.8 :	JEOL JSM 7000F taramalı elektron mikroskobu.....	37
Şekil 3.9 :	Deneysel çalışmalara ait akış şeması.....	39
Şekil 4.1 :	$B_4C - TiB_2$ başlangıç toz karışımlarının X-ışınları analizleri.....	41
Şekil 4.2 :	Farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle vakum ortamında spark plazma sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerinin X-ışınları analizleri.....	42
Şekil 4.3 :	Katkı malzemesi olarak hacimce %3 oranında Y_2O_3 içeren $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ başlangıç toz karışımlarına ait X-ışınları analizleri.....	43
Şekil 4.4 :	Farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle vakum ortamında spark plazma sinterlenmiş $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerinin X-ışınları analizleri.....	43
Şekil 4.5 :	40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait sertliklerin sıcaklık ve TiB_2 içeriğine göre değişimi..	46
Şekil 4.6 :	40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait sertlik değerlerinin sıcaklık ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişimi.....	47

Şekil 4.7 :	40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B_4C - TiB_2 numunelerine ait kırılma tokluğu değerlerinin sıcaklık ve TiB_2 içeriğine göre değişimi	48
Şekil 4.8 :	40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 numunelerine ait kırılma tokluğu değerlerinin sıcaklık ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişimi.....	48
Şekil 4.9 :	40 MPa basınç altında, 1720 ve 1770 °C’de sinterlenmiş B_4C – TiB_2 numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB_2 içeriğine göre değişimleri	51
Şekil 4.10 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	51
Şekil 4.11 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü	52
Şekil 4.12 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin 15000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	52
Şekil 4.13 :	40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	53
Şekil 4.14 :	40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	53
Şekil 4.15 :	40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 kompozitinin 15000x büyütmede ikincil elektron görüntüsü	54
Şekil 4.16 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %15 TiB_2 kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	54
Şekil 4.17 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %15 TiB_2 kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü	55
Şekil 4.18 :	40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B_4C - %15 TiB_2 kompozitinin 15000x büyütmede ikincil elektron görüntüsü	55
Şekil 4.19 :	40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %20 TiB_2 kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü .	56
Şekil 4.20 :	40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %20 TiB_2 kompozitinin 5000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	56
Şekil 4.21 :	40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %20 TiB_2 kompozitinin 15000x büyütme ikincil elektron görüntüsü	56
Şekil 4.22 :	40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü	57
Şekil 4.23 :	40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 10000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	58
Şekil 4.24 :	40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 15000x büyütme ikincil elektron görüntüsü	58

Şekil 4.25 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %10 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü	59
Şekil 4.26 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %10 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 10000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	59
Şekil 4.27 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %10 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 15000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	60
Şekil 4.28 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %15 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü	60
Şekil 4.29 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %15 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 10000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	61
Şekil 4.30 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %15 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 15000x büyütme ikincil elektron görüntüsü	61
Şekil 4.31 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %20 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü	62
Şekil 4.32 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %20 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 10000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	62
Şekil 4.33 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B ₄ C - %20 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃ kompozitinin 15000x büyütme kırık yüzey görüntüsü	62
Şekil A.1 : 40 MPa basınç altında, 1670, 1720 ve 1770 °C’de 5 dakika süreyle sinterlenmiş B ₄ C – TiB ₂ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler.....	77
Şekil A.2 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda 5 dakika süreyle sinterlenmiş B ₄ C – TiB ₂ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler.....	78
Şekil A.3 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda 5 dakika süreyle sinterlenmiş B ₄ C – TiB ₂ – Y ₂ O ₃ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler.....	78
Şekil A.4 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B ₄ C – TiB ₂ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB ₂ içeriğine göre değişimleri.....	79
Şekil A.5 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B ₄ C – TiB ₂ – Y ₂ O ₃ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB ₂ ile Y ₂ O ₃ içeriğine göre değişimleri.....	80

BOR KARBÜR – TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bor karbür, yüksek sertliği, aşınma direnci, kimyasal dayanımı ve düşük yoğunluğu gibi üstün özellikleri sayesinde savunma sanayi ürünleri başta olmak üzere metalurjiden nükleer endüstriye kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Üstün özelliklerine rağmen bor karbür üretimi proseslerinde karşılaşılan en büyük sorun bor karbürün kovalent yapısı sebebiyle zor sinterlenmesi ve düşük mukavemet özellikleri göstermesidir. Bor karbür seramiklerinin yapısına çeşitli katkı fazları ilave edilerek üretimde karşılaşılan dezavantajların ortadan kaldırılması mümkündür. Bu çalışma, aynı amaçla bor karbür yapısına TiB_2 ve Y_2O_3 katkısı ilave edilerek spark plazma sinterleme yöntemi ile yüksek mukavemet özelliklerine sahip, kolay sinterlenebilen B_4C kompoziti üretmek üzere gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda toz halindeki B_4C yapısına doğrudan TiB_2 tozu ilave edilmiş, hazırlanan karışım farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerin mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiş, karakterizasyonları yapılmıştır.

Spark plazma sinterleme tekniği ile B_4C - TiB_2 kompozitleri eldesinde ulaşılabilen en yüksek nispi yoğunluk %99,8 olarak ölçülmüş olup, hacimce %20 TiB_2 katkısı ile $1770\text{ }^{\circ}C$ 'de 40 MPa basınç ve vakum altında 5 dakika süreyle sinterleme sonucu elde edilmiştir. Eğme mukavemeti bakımından ulaşılan en büyük değer %15 TiB_2 içeren numunenin, $1720\text{ }^{\circ}C$ 'de sinterlenmesi ile 498 MPa olarak ölçülmüş olup, bu değerler deneylerde ulaşılan en yüksek eğme mukavemeti değeridir. Numunelerin sertlik değerleri ise artan TiB_2 miktarı ile azalırken, en yüksek sertlik değeri %5 TiB_2 içeren numunede 34,5 GPa olarak ölçülmüştür.

Yapısına Y_2O_3 ilave edilmiş numunelerin ise genel olarak daha düşük sıcaklıklarda sinterlendiği görülmüş olup bu numunelerdeki en yüksek nispi yoğunluk değeri $1745\text{ }^{\circ}C$ 'de aynı basınç ve süre değerlerinde sinterlenmiş %5 TiB_2 -%3 Y_2O_3 içeriğine sahip numunede %99,1 olarak ölçülmüştür. Y_2O_3 katkılı numunelerde sertliğin TiB_2 arttıkça arttığı görülmüş, en yüksek sertliğe %15 TiB_2 -%3 Y_2O_3 içeriğine sahip numunede 35 GPa değerinde ulaşılmıştır.

X-ışını analizi ve SEM görüntülemesi ile karakterize edilmiş numunelerde TiB_2 katkısının yapıya homojen dağıldığı, aglomerasyon ve sinterleme sebebiyle tane boyutlarının 2-3 mikrometreden TiB_2 arttıkça 10 mikrometreye çıktığı görülmüştür. TiB_2 partiküllerinin çatlak ilerleyişini durdurarak yapıyı daha mukavim kıldığı da ayrıca gözlemlenmiştir. X-ışınları analizleri yapıda B_4C ve TiB_2 arasında bir reaksiyon olmadığını göstermiş, dolayısıyla herhangi bir yeni faz oluşmadığı anlaşılmıştır. Y_2O_3 katkılı numunelerde ise düşük sinterleme sıcaklıklarında B_4C , TiB_2 ve Y_2O_3 arasındaki reaksiyonlar sonucu yeni fazların oluştuğu görülmüştür.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE – TITANIUM DIBORIDE CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Boron carbide possesses high hardness, low density, high wear resistance and chemical inertness, thus finding itself wide application areas ranging from defence industry products to nuclear industry. Although having excellent properties, boron carbide still creates some difficulties when it comes to production. The main problem is the difficulty to sinter it due to its covalent structure and low strength properties. It is possible to overcome these difficulties by adding different additive phases into boron carbide structure during production. In this study, for the same purpose, TiB_2 and Y_2O_3 phases were added into the B_4C structure for obtaining easy-to-sinter, high strength B_4C composites by spark plasma sintering. In the experimental stage, B_4C and TiB_2 powders were mixed directly and spark plasma sintered at various temperatures. Mechanical and physical properties of the obtained samples were then investigated and followed by sample characterization.

The highest relative density value of the spark plasma sintered B_4C - TiB_2 ceramics was 99,8% of the 20 vol. % TiB_2 containing specimen, which was sintered under 40 MPa pressure in vacuum atmosphere for 5 minutes at 1770 °C. Flexural strength of the samples peaked at 498 MPa, the highest value ever measured in the experimental stage, of the 15 vol. % TiB_2 containing sample which was sintered at 1720 °C. Hardness values of the specimens decreased with the increase in TiB_2 content and the highest value was measured at 34,5 GPa of the 5 vol. % TiB_2 containing sample.

Y_2O_3 -containing samples were generally sintered at lower temperatures. The highest relative density of the samples was 99,1% of the 5 vol % TiB_2 – 3 vol. % Y_2O_3 containing sample, sintered at 1745 °C in the same pressure and time conditions. Hardness of the Y_2O_3 -containing samples increased with the increased addition of TiB_2 , with the hardest sample being 15 vol % TiB_2 – 3 vol. % Y_2O_3 -containing sample at 35 GPa.

Characterization of the samples were carried out with SEM imaging and XRD analysis. SEM imaging showed that the TiB_2 particles were dispersed in the B_4C matrix homogenously and agglomerated and/or self-sintered to 10 micrometer size from the initial 2-3 micrometer particle size. It was found out that the TiB_2 particles were responsible for deflecting and stopping the crack propagations, thus making the structure tougher and more strengthened. XRD analysis showed that there were no reactions between B_4C and TiB_2 particles which formed a structure without a newly-formed phase. In the Y_2O_3 -containing samples however, a few newly-formed phases were detected at lower sintering temperatures due to the reactions among B_4C , TiB_2 and Y_2O_3 .

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin %60'ına sahiptir. Bor minerallerinden üretilen çok sayıda bor türevi ve bileşiği bulunmakta olup, katma değerleri çok yüksektir. İleri teknoloji seramiklerin içerisinde bor esaslı seramiklerin stratejik payı büyüktür. Bor nitrür, bor karbür, titanyum diborür gibi malzemeler endüstride teknik uygulamaları olan ileri teknolojik malzemelerden bazılarıdır.

Bor karbür yüksek sertliği başta olmak üzere, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde savunma sanayi, nükleer endüstri ve metalurji sektöründe geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek miktarda bor ihtiva etmesi, bor karbürü diğer bor bileşiklerinin üretiminde de önemli bir kaynak kılmaktadır.

Titanyum diborür kovalent bağlı bir geçiş metali olup ileri teknoloji seramikleri grubuna ait bir bileşiktir. Bu malzeme yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde savunma sanayi, alüminyum elektrolizi ve pek çok metalurjik uygulamada kendine kullanım alanı bulmuştur [1].

Bor karbür gibi kovalent bağlı yapılar bilinen en sert malzemeleri oluşturmaktadır. Özellikle bor karbür, elmas ve kübik bor nitrür'ün ardından bilinen en sert üçüncü malzemedir. Bu nedenden ötürü bor karbür içeren seramiklere yoğun bir teknolojik ilgi söz konusu olmasına rağmen bor karbür'ün saf olarak sinterlenmesi kuvvetli kovalent yapısı nedeniyle oldukça zordur. Bu durumun temel sebebi ise yapısal olarak düşük difüzyon hareketliliğine sahip olmasıdır [2].

Ayrıca kırılma tokluğunun düşük olması mekanik özelliklerini de olumsuz etkilemektedir. Bunun gibi dezavantajları ortadan kaldırmak için sinterleme sırasında belli oranlarda farklı malzemelerin katkısına ihtiyaç duyulmaktadır. Katkı malzemeleri yapısal özellikleri geliştirirken olumsuz etkilere de yol açtığından yapıya düşük oranlarda ilave edilmektedir [3].

Titanyum diborür'ün üstün mekanik özellikleri sayesinde bor karbür ilave edilerek kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti gibi düşük mekanik özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür. Bu iki malzeme arasında kimyasal bir reaksiyon oluşmaması da bor karbür – titanyum diborür seramiklerinin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bor karbürün üstün sertlik ve mekanik özellikleri ile titanyum diborürün üstün kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti gibi özellikleri bu malzemelerden elde edilecek kompozitlerde bir arada sağlanabilmektedir [1].

Bor karbür – titanyum diborür kompozitlerinin yoğunluğu bor karbürün %96 gibi düşük nispi sinterleme yoğunluklarına oranla daha yüksek seviyelerde olup, sinterleme sonucunda bor karbürün üstün özelliklerinin kaybolmadan korunduğu bilinmektedir. Sinterleme sonucunda bor karbürün yüksek sertlik değeri korunurken titanyum diborür katkısı sayesinde eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu gelişmiştir. Yüksek yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu özellikleri sayesinde bor karbür – titanyum diborür seramikleri savunma sanayi başta olmak üzere yüksek fiziksel ve kimyasal özellik beklenen geniş uygulama alanlarında rağbet görmektedir [1].

Bu çalışmada bor karbür'e farklı hacim oranlarında titanyum diborür ilave ederek bor karbürün sinterleme davranışlarını iyileştirmek, sinterlenmesini kolaylaştırmak ve yüksek mekanik özelliklere sahip seramikler elde etmek amaçlanmış olup bununla birlikte Spark Plazma Sinterleme yönteminin bor karbür – titanyum diborür seramiklerinin sinterlenmesine olan etkileri gözlemlenmiş, olası sebepleri incelenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

Bor karbür, metal olmayan en önemli gruba (alumina, silikon karbür, silikon nitrür, elmas ve kübik bor nitrür) dahil olup, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert 3. malzemedir. İlk olarak 1858’de keşfedilen bor karbür bileşiği, 1883’te Joly ve 1894’te Moissan tarafından hazırlanmış ve sırasıyla B_3C ve B_6C olarak adlandırılmıştır. Günümüzde kullanılan B_4C formülü ise 1934’den itibaren kullanılmaktadır [4].

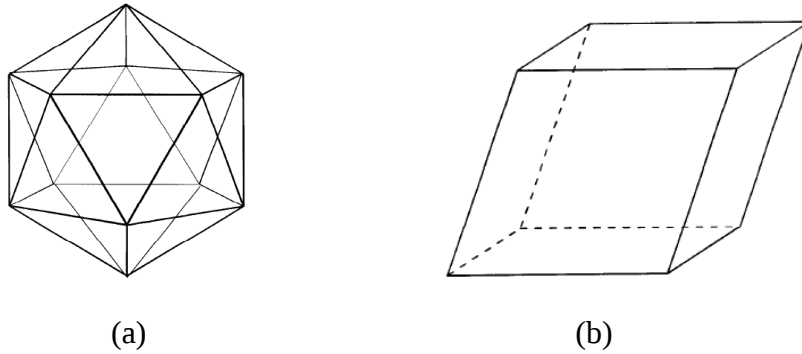
İçerik bakımından yaklaşık % 80 oranında bor ihtiva etmesi, bileşiğin yüksek ergime noktasına sahip olması ve yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde etkin ve ekonomik olarak kullanılmaktadır. Yine içeriğindeki yüksek miktarda bor sayesinde diğer bor bileşiklerini üretmede önemli bir kaynak olarak öne çıkmaktadır. En ilginç ürünler arasında, bor halojenleri veya borlu metaller bulunmaktadır [5].

Çizelge 2.1 : Bor karbür’ün genel özellikleri [4].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm^3)	2,52
Ergime noktası ($^{\circ}C$)	2445
Kristal yapı	Rombohedral
Sertlik (Knoop 100g) ($kg.mm^{-2}$)	2900 - 3580
Vickers mikrosertliği (GPa)	31,5
Kırılma tokluğu ($MPa.m^{-1/2}$)	2,9 - 3,7
Young modülü (GPa)	450 - 470
Kayma modülü (GPa)	186,5
Eğme mukavemeti (MPa) ($25^{\circ}C$ ’de)	345
Çekme mukavemeti (MPa)	155
Basma mukavemeti (N/mm^2)	2850
Elektriksel iletkenlik ($25^{\circ}C$ ’de) (S)	140

2.1.1 Bor karbür'ün kristal yapısı

Bor elementi, temel olarak 20 yüzlü, 12 köşeli simetrik bir kafes oluşturacak şekilde bir araya gelmiş 12 atomdan oluşan icosahedron yapılıdır. Bor kristali oluşumu sırasında bu icosahedral yapılar rombohedral bir konfigürasyonda bir araya gelirler ve eş boyutlu, eş açılı bir yapı oluştururlar. Bor karbür'ün yapısında ise bu icosahedral yapıların merkezleri, rombohedral yapının her bir köşesine denk gelecek şekilde yerleşirler.

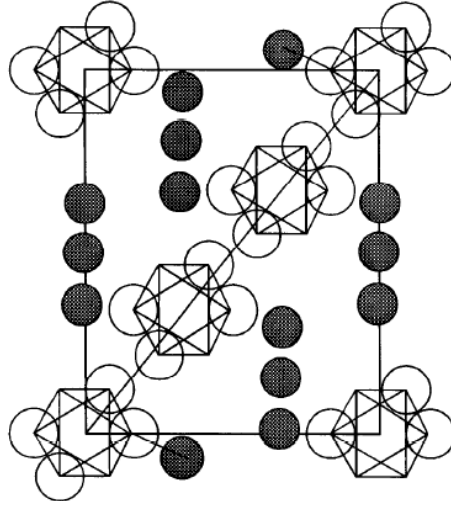


Şekil 2.1 : Icosahedron (a) ve Rombohedron yapıları (b) [6]

Bor karbür pek çok tartışmaya konu olmuş ve tam olarak netleştirilememiş karmaşık bir yapıya sahiptir. Hafif çarpık bir yapıya sahip olan bor karbür, icosahedral kristallerinin üçlü atom zincirleri yardımıyla doğrudan ve çapraz şekilde bağlanması ile oluşan rombohedral bir yapıdadır. Icosahedral yapıdaki 12 atom ile bu üçlü atom zinciri, H-atom şekilli birim hücrelerini meydana getirir.

Karbon atomları, icosahedral yapının bir parçasını oluşturacak şekilde 3 atomlu zincirler halinde yapıda yer alabilir. Tetragonal (sp^3) hibridleşmeleri sayesinde merkezde bor, uçlarda karbon atomları olacak şekilde CBC zinciri oluşturmalarının yanısıra, merkezinde tekil olarak iyonize olmuş karbon atomu bulunan yapılarda da yer aldıkları görülmüştür. Bağ oluşturmadaki kısıtlamalara rağmen maksimum 2 adet olmak üzere icosahedron yapıya da doğrudan dahil olabilirler.

Bor icosahedron, termodinamik olarak daha uygun olan kapalı kabuk yapıya ulaşabilmek için yapısındaki elektron yetersizliğinden ötürü iki ilave elektrona ihtiyaç duyar. Bu elektronlar ise ikame karbon atomları tarafından sağlanır [6].



Şekil 2.2 : Bor karbür yapısının şematik gösterimi. Beyaz daireler bor, siyah daireler ise karbon atomlarını temsil etmektedir [6]

Bor karbürün pek çok kompozisyon olasılığı mevcuttur. Bunlar;

- Bir karbon atomunun icosahedral yapıda olduğu $(B_{11}C)CBC$ kompozisyonu (B_4C 'ye denk gelir)
- Icosahedral yapıda hiçbir karbon atomunun yer almadığı $(B_{12})CBC$ kompozisyonu ($B_{13}C_2$ 'ye denk gelir)
- Zincir yapısında veya boşluk içinde bor atomu ikamesi ile oluşan yüksek bor kompozisyonları

Belirli bir bor karbür bileşiği içindeki bu çeşitli yapı kombinasyonları, genel olarak yaklaşık %7,7 ile %20,5 arasında karbon ihtiva etmektedir. Her bir kompozisyonun, X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiş farklı latis sabitleri mevcuttur. Bu kompozisyonların hızlı ve güvenilir olarak belirlenebilmesi kompozisyona bağlıdır. Bu yüzden bor karbür, silisyum karbürün aksine geniş bir formül aralığına sahiptir ve literatürde genel olarak kullanılan B_4C formülü her zaman gerçek formülü vermeyebilir. Bununla birlikte çoğu durumda bor karbür kompozisyonu bölgesel fazlar halinde değildir ve farklı kompozisyonlarla bir arada bulunabilir [6].

2.1.2 Bor karbür'ün kimyasal özellikleri

Bilinen en kararlı bileşiklerden biri olan bor karbür, soğuk kimyasal reaktifler ile reaksiyona girmez. Yalnızca HNO_3 , H_2SO_4 ve $HClO_4$ gibi sıcak oksitleyici asitler ve $HF - H_2SO_4$ ya da $HF - HNO_3$ karışımları ile reaksiyona girerken, yüksek sıcaklıkta metal oksitlerle etkileşmesi sonucu karbonmonoksit ve metal borürleri açığa

çıkarmaktadır. Bor karbür halürler tarafından aktive edilerek çelik ile diğer bazı alaşımların borlanması için kullanılabilir [4].

3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor karbürle güçlü bor karbür fazları oluştururken, 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyona girmezler [7].

2.1.3 Bor karbür'ün fiziksel özellikleri

Bor karbürün yoğunluğu, artan karbon miktarı ile birlikte fazların homojenlik aralığı dahilinde lineer olarak artmaktadır. Elektrik iletkenliği sıcaklık ile birlikte artarken, iletim mekanizması küçük ölçekte tekil veya bipolar elektron atlamaları ile açıklanabilir. Karbon içeriğinin artması ile atlama aktivasyon enerjisi E_h da artmaktadır.

Bor karbür bilinen en sert malzemelerden biri olup, sertlikte elmas ve kübik bor nitrürün ardından üçüncü sıradadır. Knoop mikrosertlik değerinin, artan karbon miktarı ile artış gösterdiği bilinmektedir. Bununla birlikte statik indentasyon ölçümleri, sertliğin artan sıcaklıkla birlikte sürekli bir düşüşe geçtiğini göstermektedir. Bor karbür, yüksek mukavemet ve sertlik değerlerinden ötürü aşınma direnci bakımından ise elmasın ardından ikinci sıradadır. Bor karbürün mukavemet değerleri homojen karbür fazının içerdiği karbon miktarına bağlıdır. Sıcaklık ve karbür stokiometrisine de bağlı olan mukavemet değeri, ufak miktarda bor ilavesi ile serbest grafitin elimine edilmesi ile de artırılabilir. Bor karbürün elastisite modülü genellikle stokiometriye bağlı olup, bor miktarının artması ile azalma gösterir [4].

2.1.4 Bor karbürün üretimi

2.1.4.1 Bor anhidrürün karbon ile redüksiyonu

Temel bor karbür üretimi bor anhidrür'ün karbon ile redüksiyonu yoluyla yapılmakta olup, reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Proses endotermik olup iki aşamada gerçekleşmektedir:





$B_2O_3 - C$ karışım briketleri elektrik ark fırınında ergitilip reaksiyona sokulur. Bu sırada fırının merkez bölgesinde sıcaklık $2473 - 2773$ °K sıcaklığa kadar ulaşmakta olup, $B_{4,3}C$ civarında bir miktar serbest grafit de içeren karbür kompozisyonunu oluşturur. Bir sonraki adımda ergimiş karbür parçalanıp öğütülerek son ürün için gerekli boyutlara getirilir. Öğütme sırasında oluşan malzeme kirliliği ise asit liği yardımıyla temizlenir. Fırının dış kısımlarında sıcaklık nispeten düşük olup ($1473 - 2473$ °K) bu bölgede reaksiyona girmemiş ve yeniden döngüye sokulması gereken ürünler bulunur.

$1973 - 2073$ °K aralığında üretim yapabilmek için koruyucu gaz atmosferinde grafit tüpü fırını da kullanılmaktadır. Bu yöntemle ince taneli, stokiometrik bor karbür üretmek mümkündür fakat verim elektrik ark fırınının veriminden düşüktür [4].

2.1.4.2 Bor anhidrürün magnezyum ile redüksiyonu

Üretimde kullanılan bir diğer yöntem ise bor anhidrürün magnezyum ile redüksiyonu olup, reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir:



$1273 - 1473$ °K arası bir sıcaklıkta çalışabilen bir fırın kullanımı ya da doğrudan noktasal yanma başlatarak gerçekleştirilen bu reaksiyon ekzotermiktir. Magnezya, borürler (MgB_2 vb.) veya reaksiyona girmemiş Mg metali, ürünün önce H_2SO_4 veya HCl ve son olarak da sıcak su ile yıkanması ile temizlenir. Bu yöntemle doğrudan düşük tane boyutuna sahip, stokiometrik karbür üretmek mümkündür. Diğer yöntemlerde %2 grafit içeren karbür üretilirken, bu yöntemle grafit içermeyen ürün elde etmek mümkündür. 1600 °C'de 10^{-2} mbar basınç altında 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan karbür tozu, karbon, azot ve magnezyum'dan arındırılırken aynı zamanda spesifik yüzeyi 21 m²/g başlangıç değerinden 1 saat içinde 5 m²/g'a düşer. Son olarak atrisyon yoluyla öğütülen toz HCl liğine tabi tutularak çelik kirliliği temizlenir [4].

2.1.5 Bor karbürün şekillendirilmesi

2.1.5.1 Sıcak presleme

Tüm kovalent bağlı yapılarda olduğu gibi bor karbürün de yüksek yoğunluklu ürün elde etmek amacıyla sinterlenmesi çok zordur. Bu durum düşük difüzyon, düşük plastisite, tane sınırı kaymalarına karşı yüksek direnç ve katı halde düşük yüzey gerilimi özelliklerinden kaynaklanmakta olup, yüksek yoğunlukta saf bor karbür yalnızca sıcak preslemeyle, yaklaşık 2100 °C’de sinterlenebilmektedir [4,8].

Yoğunluk, porozite ve mikro yapı sinterleme parametrelerine göre değişmekte olup, sıcak presleme yoluyla şekillendirmede yoğunluk artışı aşağıda verilen 3 farklı mekanizmaya bağlıdır:

1. Kapalı porozitenin sabit ve az olduğu partikül hizalanması
2. Açık porozitenin kapanmasına yol açan plastik akış
3. Kapalı porozitenin, presleme sonunda por eliminasyonu sebebiyle hacim difüzyonu ile azalması [4]

Tam yoğunluğa yakın ürün elde edebilmek için sıcak preslemede yapıya belirli katkı malzemeleri (C, Al_2O_3 , TiB_2 gibi) de ilave edilebilir [9]. Sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan dopant malzemeler yoğunlaşma sıcaklığını düşürüp, oksidasyon ve termal şok direncini artırırken, tane büyümesini engelleyerek mekanik özelliklerin de iyileşmesini sağlar [4]. Yüksek yoğunlukta ürün eldesi için katkı malzemesi olarak ilave edilen ikincil fazların yüksek oranda kullanılması veya çok yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılması gerekebilir. Bununla birlikte yapıya az miktarda ilave edilen oksitler de (SiO_2 , Al_2O_3 , vb.) non-oksit seramiklerin sinterlenebilirliğini olumlu yönde etkilemektedir [10].

2.1.5.2 Sıcak izostatik presleme

Bir diğer üretim metodu da sıcak izostatik preslemedir. Hiçbir katkı malzemesi gerektirmeyen bu metod, düşük sıcaklıklarda (1700 °C) yüksek yoğunlukta ürün eldesini mümkün kılmaktadır. Özellikle Ti veya Zr kalıp ve fazla miktarda B, C ve N kullanıldığında izostatik preslemenin grafit difüzyonunu önlediği görülmüştür. Bunun nedeni ise bor karbür ve kalıp arasında kalıbınkinden daha yüksek ergime sıcaklıklarına sahip bileşiklerin oluşması ve böylece sızmaların önlenmiş olmasıdır [4].

2.1.5.3 Basıncsız sinterleme

Bor karbürün basıncsız sinterleme yöntemiyle şekillendirilmesi de mümkünken bu yöntemde 3 mikronun altında tane boyutuna sahip toz kullanılması ve bor karbürün ergime sıcaklığına yakın (2573 – 2623 °K) çok yüksek sıcaklıklara (2523 – 2553 °K) çıkılması gerekmektedir. Sinterleme sırasında 2073 °K’de yeniden kristalleşme başlar ve 2273 °K’den büyük sıcaklıklarda da taneler hızla büyür. Yapıda oluşan ikizlenmelerin giderilmesi içinse yüksek sıcaklık tavlama uygulanır. Bor karbürün emprüteler tarafından tetiklenen sinterleme aktivasyonu temel olarak düşük ergime sıcaklığına sahip borürler sayesinde gerçekleşirken, bu emprüteler ise sinterleme sırasında buharlaşır [4].

2.1.5.4 Spark plazma sinterleme

Son zamanlarda sıklıkla kullanılmaya başlanan spark plazma sinterleme metodu, tane büyümesini kısıtlayıp sertlik gibi mekanik özellikleri artırmak amacıyla, düşük sıcaklıklarda (1700 – 1800 °C) ve kısa sürelerde (5 – 10 dk) yüksek yoğunluklu borürlerin hızlı bir şekilde sinterlenmesini sağlamaktadır. Bir çeşit aktive sinterleme metodu olan spark plazma sinterlemede basınç ile birlikte elektrik akımının da kullanılması sistemin en karakteristik özelliğidir [11]. Toz partiküllerinin, eş eksenli basınç altında aralıklı doğru akım kullanılarak sinterlenmesi ve yoğunlaştırılması tekniğine dayanan spark plazma sinterleme, saf bor karbür ve katkılı bor karbür seramiklerinin sinterlenmesinde öne çıkan uygulamalardan biridir [12].

2.1.6 Bor karbürün kullanım alanları

Bor karbür normal çevre koşullarında en sert üçüncü malzemedir (28 - 35 GPa Knoop sertliği) ve 1100 °C üzeri sıcaklıklarda bile bu yüksek sertliğini muhafaza edebilir. Sertliği ile birlikte düşük yoğunluğu (2,52 g/cm³) ve yüksek elastik mukavemeti (457 GPa) sayesinde hafif zırhların ve aşınma önleyici parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Lepleme sanayinde aşındırıcı olarak kullanılmasının yanı sıra refrakter endüstrisinde antioksidan olarak da kullanım alanına sahiptir. Yüksek kimyasal direnci ve oksidasyon dayanımı bor karbürün kaplama ve ince film ürünlerinde de kullanılmasını sağlamakla beraber, bu özellikleri ile birlikte sahip olduğu yüksek mekanik özellikler bor karbürün 1200 °C üzeri sıcaklıklarda da kullanılabilmesinde önemli rol oynar. Bor karbür, bor’un sahip olduğu yüksek nötron absorblama kapasitesi sayesinde nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak da

kullanılabilmekte olup, karmaşık yapısı nedeniyle termoelektrik malzemelerde ve yüksek sıcaklıklarda kullanılan yarı-iletken malzemelerde kullanımı ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Bor karbürü diğer element ve bileşiklerin ilave edilmesinin, aşınma direncini artırdığı gibi termoelektrik ve yarı iletkenlik özellikleri üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu da bilinmektedir [8].

Ekstrüzyon kalıpları, katı füze yakıtları, yüzey borlama reaktifleri ve tel haddesi kılavuzları ile birlikte diğer borürlerin (TiB_2 , SiB_2 , MoB_2 vb.) üretilmesinde de bor karbürden faydalanılmaktadır [13]. Metal matriksli kompozitler, demircilik, matkap uçları, rulman yatakları ve salmastra kutuları ile ateşe dayanıklı uygulamalar da diğer kullanım alanlarını oluşturmaktadır [5].

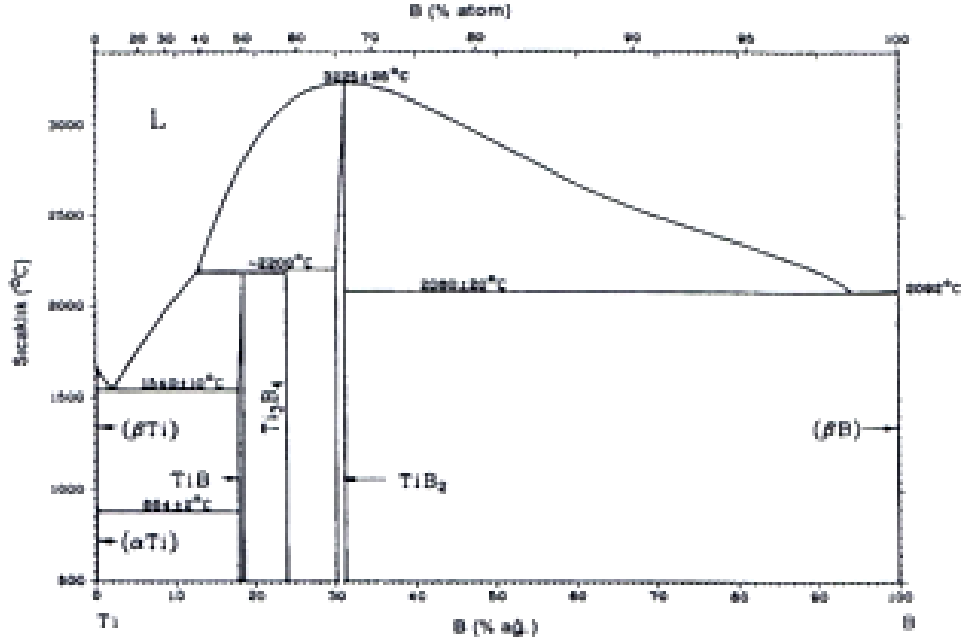
2.2 Titanyum Diborür

TiB_2 kovalent bağlı bir geçiş metali borürü olup, Ti – B sistemine ait ağırlıkça % 31,1 bor içeren bir titanyum borürdür. Ti – B sistemindeki en kararlı bileşik olup, sistemde TiB_2 dışında titanyum – bor denge diyagramında görüldüğü gibi TiB ve Ti_3B_4 gibi iki titanyum borür bileşiği daha mevcuttur. TiB_2 zirkonyum ve hafniyumun seramik bileşikleri gibi metalik bağlı bir seramiktir ve ileri teknoloji seramikler grubuna dahildir. Şekil 2.3’de titanyum – bor faz diyagramı görülmektedir [14].

Yüksek ergime sıcaklığı, sertlik, aşınma direnci, elektriksel iletkenlik, asit ve ergimiş metallere karşı iyi korozyon direnci gibi özellikleri ile öne çıkan TiB_2 , ilk olarak 20. yy’ın ilk yarısında E. Wedekind ve M. Koestlein’in titanyum ve bor’u elektrik ark ocağında reaksiyona sokarak titanyum diborür parçalarını üretmesiyle ortaya çıktı. Daha sonra 1950’li yıllarda I.E. Campbell TiB ve TiB_2 ’yi H atmosferinde $TiCl_4$ ve BCl_3 karışımında oluşturdu [15].

Sıkı paket hegzagonal kristal yapıdaki titanyum diborür, ıslatabilme yeteneği, sağlamlığı, çok iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri ile yüksek elektrik iletkenliği sayesinde çok geniş uygulama alanları için çekici bir malzemedir. Buna rağmen titanyum diborür, yüksek yoğunluklu nihai ürün haline getirilmesindeki sorunlar nedeniyle kısıtlı alanlarda kullanılabilmektedir. Hemen hemen tüm kovalent bağlı malzemeler gibi titanyum diborür de zor sinterlenmektedir.

Geçiş metallerinin diborürleri yüksek sertlik, mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığının yanı sıra yüksek oksidasyon direnci de gösterirler. TiB_2 bu özelliklerinin yanında yüksek ıslatabilirlik ve yüksek sıcaklık mukavemeti, Si_3N_4 'den iyi kırılma tokluğu ve WC'den daha yüksek sertlik gibi çekici özelliklere sahiptir [1].



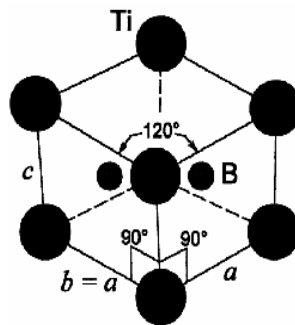
Şekil 2.3 : Titanyum – bor faz denge diyagramı [16]

2.2.1 Titanyum diborürün kimyasal özellikleri

Titanyum diborürün kimyasal özellikleri ve bazı kimyasallarla etkileşimi Çizelge 2.2’de verilmektedir.

2.2.2 Titanyum diborürün fiziksel özellikleri

Titanyum diborür hegzagonal kristal yapıda, metalik bağlı seramik bir bileşiktir. Titanyum diborür’ün kristal yapısı Şekil 2.4’te, fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.3’te verilmektedir.



Şekil 2.4 : Titanyum diborürün kristal yapısı [18]

Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün genel fiziksel özellikleri [17].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	4,52
Ergime noktası (°C)	2920
Kristal yapı	Hegzagonal
Vickers mikrosertliği (GPa)	25,5
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{-1/2})	6,4 ± 0,4
Young modülü (GPa)	541
Kayma modülü (GPa)	255
Çekme mukavemeti (MPa)	127
Basma mukavemeti (MPa)	1350
Eğme mukavemeti (MPa)	450 ± 70
Elektriksel direnç ($\rho \times 10^8$) (Ω .m)	9

Çizelge 2.3 : Titanyum diborürün kimyasal özellikleri ve bazı kimyasallarla etkileşim parametreleri [17].

Reaktif	Etkileşim Şartları	Çözünen Miktar (% ağı.)	Kütle değişimi cinsinden oksidasyon miktarı (g/m ²)
H ₂ O	-	0	-
HCl (1:1)	Isıtma, 1 saat	40	-
HCl (d=1,19) + H ₂ O ₂	12 dakika	100	-
HCl + H ₂ C ₂ O ₄	Isıtma, 1 saat	40	-
H ₂ SO ₄ (1:1)	Isıtma, 12 dakika	100	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1 saat	>50	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ C ₂ O ₄	-	100	-
HNO ₃ (1:1)	12 dakika	100	-
H ₂ O ₂	-	100	-
NaOH (% 5)	353 K, 1 saat	0	-
NaOH (% 20)	353 K, 1 saat	15	-
NaOH (% 5) + H ₂ O ₂	-	100	-
Na ₂ CO ₃	Ergitme	100	-
O ₂	1273 K, 0,68 – 102 saat	-	4 - 200
	1373 K, 20 saat	-	60 - 300
	1473 K, 2 – 100 saat	-	260
Hava	1573 K, 1 – 5 saat	-	100 - 740
	1673 K, 1 saat	-	130 - 220
	1773 – 1873 K, 1 – 5 saat	-	40 - 110

2.2.3 Titanyum diborürün üretim yöntemleri

2.2.3.1 Titanyum diborürün karbotermik redüksiyonu

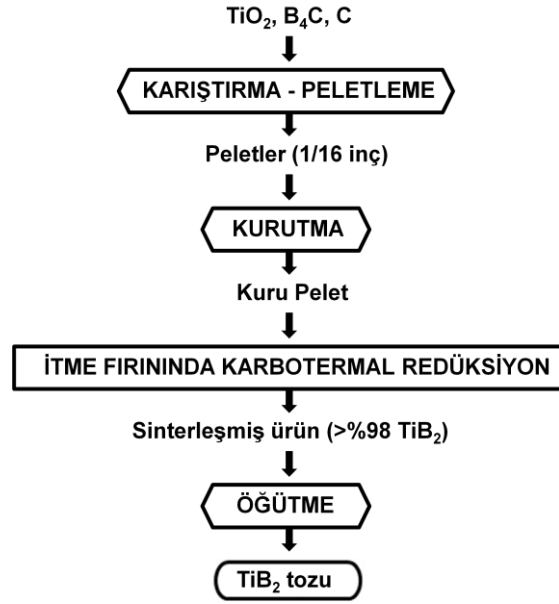
Karbotermik redüksiyon, oksit formunda olmayan karbür, borür ve nitrürlerin üretiminde kullanılan ve farklı metodlarla uygulanabilen bir üretim yöntemidir. Karbürlerin üretimi için yüksek sıcaklıkta karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen bir reaksiyon yeterlidir. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementer bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılmalıdır. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler kullanılarak yapılmaktadır. Tüm bu durumlarda karbotermik redüksiyon çok enerji gerektiren endotermik reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir ve yan ürün olarak da CO gazı açığa çıkar. Karbotermik redüksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür [19].

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretimi için iki ayrı metod vardır:



(2.5) ve (2.6) no'lu reaksiyonlar arasındaki tek fark başlangıç malzemeleridir. Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer ancak (2.6) no'lu reaksiyon sonucunda (2.5) no'lu reaksiyona göre daha fazla CO açığa çıkar. Ayrıca (2.5) no'lu reaksiyon (2.6) no'lu reaksiyona göre daha düşük sıcaklıkta ve daha az enerji harcayarak gerçekleşir. (2.6) no'lu reaksiyonun hammaddesi olan B_2O_3 düşük sıcaklıkta ergiyerek buharlaşmaya başladığı için endüstriyel uygulamalarda (2.5) no'lu reaksiyon tercih edilmektedir [15].

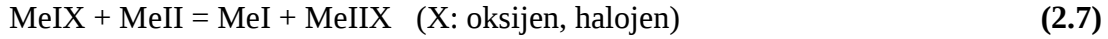
TiO_2 , B_4C ve karbondan ticari karbotermik TiB_2 üretimi dışında literatürde birbirinden farklı karbotermik üretim çalışmalarına da rastlanmakta olup, Şekil 2.5'de TiO_2 , B_4C ve karbondan ticari karbotermik TiB_2 üretimine ait akış şeması verilmektedir. Diğer üretim yöntemleri ise karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi ve sıcak preslenerek özelliklerinin optimizasyonu, karbotermik redüksiyon ile nano boyutta TiB_2 tozu sentezi, B_4C ile karbon kaplı TiO_2 'den TiB_2 tozu üretimi, TiO_2 , B_2O_3 ve grafitten öğütmeyi takiben karbotermik redüksiyon ile TiB_2 sentezi ve TiO_2 , H_2BO_3 ve mısır nişastasından düşey reaktörde hızlı karbotermik redüksiyon ile çok ince TiB_2 tozu üretimidir [20].



Şekil 2.5 : Ticari karbotermik TiB₂ üretimine ait akış şeması [15]

2.2.3.2 Metalotermik redüksiyon ile titanyum diborür üretimi

Metalotermik redüksiyon, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Metalotermik redüksiyon işleminde, redükleyici olarak alüminyum kullanıldığında işlem aluminotermik redüksiyon, magnezyum kullanıldığında magnezyotermik redüksiyon, kalsiyum kullanıldığında kalsiyotermik redüksiyon, silisyum kullanıldığında silikotermik redüksiyon olarak adlandırılır.

Metalotermik redüksiyon işlemlerinin spesifik ısı değeri, reaksiyon sonucu oluşacak metal ve cüruf fazlarının eridikten sonra, yoğunluk farkı ile birbirinden ayrılıp ayrılmayacağını belirten bir değerdir. Bir reaksiyonun spesifik ısı değeri, reaksiyon entalpisinin reaksiyon ürünlerinin ağırlıklarının toplamına bölünmesi ile hesaplanmaktadır. Bu değer -4500 J/g'dan daha küçük ise reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetli olmakta, -2250 J/g'dan daha büyük ise açığa çıkan ısı eritme ve metal-cüruf faz ayrışması için yeterli olmamakta, -2250 ile -4500 J/g arasında ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir. Eğer reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli ısı sağlanamıyorsa şarj ön ısıtmaya tabi tutulabilir, ortama redükleyici metal ile

reaksiyona girdiği zaman ısı verebilen malzemeler (NaClO_3 , CrO_3 vb.) ilave edilebilir veya reaksiyon elektrik ark fırını kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Literatürde, metalotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak TiB_2 üretimi TiO_2 ve B_2O_3 'ün uygun bir redükleyici ajan ile indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Metalotermik redüksiyonlar için kullanılan indirgeyiciler silisyum, alüminyum, magnezyum ve kalsiyumdur [21].

2.2.3.3 Aerosol prosesi ile titanyum diborür tozu üretilmesi

Aerosol prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar vasıtasıyla toz üretiminin gerçekleştirildiği prosesler olup, hammaddenin gaz veya parçacık (katı veya sıvı) olmasına göre iki kategoriye ayrılır. Bu prosesler, tek aşamalı üretime yönelik, fazla reaksiyon kademesi içermeyen ve katı hammaddelerden yola çıkılarak gerçekleştirilen üretim yöntemlerine göre daha kısa süreler gerektirir. Aerosol prosesleri yüksek saflıkta ürünlerin yüksek verimle üretilmesine olanak sağlar.

Lamprey, Culbertson ve Ripley, TiCl_4 ve BCl_3 gazlarını sodyum buharı ile redükleyerek TiB_2 üretmişlerdir. TiB_2 sentezi çelikten yapılmış tüp şeklinde yatay bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gazları yatay reaktörün bir ucuna iç içe geçmiş vaziyette yerleştirilmiş ve üç nozul aracılığı ile ortama verilmiştir. TiCl_4 ve BCl_3 gazları en içteki nozuldan, Ar gazı ortadaki nozuldan ve sodyum buharı da en dıştaki nozuldan olacak şekilde reaktöre beslenmiştir. Ar gazı kullanılmasının amacı, TiCl_4 , BCl_3 ve sodyum gazlarının nozulun hemen önünde reaksiyona girmesi ile oluşacak tozun nozul ağızını tıkamasını önlemektir. Sisteme beslenen gazlar ön ısıtmaya tabi tutularak ürünün reaksiyon zonunda çok kısa süre içerisinde oluşumu sağlanmıştır. Oluşan mikron altı tozların büyümesini önlemek amacıyla reaksiyon zonunun ilerisinde kalan bölge $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altı sıcaklıklarda tutulmuş ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, ortalama $0,1$ mikron tane boyutuna sahip üniform TiB_2 tozu elde edilmiştir. Reaksiyon ürünü olan parçacıklar, yan ürünler ve reaksiyona girmeyen malzemeler toplanmış ve toz ürün bu karışımın aseton-su içerisinde li edilmesi ile elde edilmiştir.

Svanstrom (1974) aynı prosesi sodyum buharı yerine hidrojen gazı ile gerçekleştirerek TiB_2 üretilbildiğini göstermiştir. Svanstrom ekirdeklenendirici olarak MoCl_5 kullanmış, reaktörün duvarlarında oluşan çekirdeklenmeden dolayı oluşan malzeme kaybını azaltmıştır [22].

2.2.3.4 Ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile titanyum diborür eldesi

Makhta ve Matiasovsky ergimiş $\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$ elektrolitiyle TiB_2 eldesini araştırmışlardır. İlk olarak titanyum ve bor eldesini ayrı iki elektroliz sisteminde gerçekleştirmişlerdir. $\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ sisteminde titanyum eldesi, LiF-KF-KBF_4 sisteminde de bor eldesi incelenmiş, deneyler $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmiştir.

$\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ elektrolitiyle katotta titanyum metali oluşumu, LiF-KF-KBF_4 elektrolitiyle de katotta bor oluşumu gerçekleşmiş, üçlü sistemlerden elde edilen veriler ve $\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$ elektroliti ile yapılan deneylerde ise sistemde katotta TiB_2 oluşumu görülmüştür [23].

Makhta ve arkadaşları elektroliz ile TiB_2 üretimini klor ve florlu tuzlar içeren başka elektrolitler ile de denemişlerdir. Deneyler $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{NaCl-KCl-NaF-TiCl}_3\text{-MBF}_4$ beşli elektrolit sisteminde yapılmıştır. Katotta titanyum ve bor eldesi florlu ve klorlu elektrolitlerde ayrı ayrı incelenmiştir.

NaCl-KCl-TiCl_3 tipi elektrolitte titanyum eldesinin iki aşamada gerçekleştiği görülmüş, titanyum eldesinin ise disproporsiyonlaşma reaksiyonu ile tamamlandığı saptanmıştır. Klor-flor elektrolitlerinde titanyum eldesi, $\text{TiCl}_{6-x}\text{F}_x^{3-}$ tipi kompleks iyonların katotta üç elektron değişimi ile indirgenmesi sonucu gerçekleştiği görülmüştür [25].

2.2.4 Titanyum diborürün şekillendirilmesi

2.2.4.1 Titanyum diborürün sinterlenmesi

Titanyum diborür yüksek ergime sıcaklığı ve düşük tane sınırı difüzyon katsayısına sahip bir malzeme olduğundan, tozunun yoğun bir malzeme haline getirilmesi için sinterleme esnasında yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Ayrıca titanyum diborürün hem iyonik hem de kovalent bağ yapısında olması bu malzemenin sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Bunun yanı sıra titanyum diborürün yüzeyindeki ince TiO_2 ve B_2O_3 'den oluşan oksit tabakası da sinterlenmeyi zorlaştıran ayrı bir etkidir. TiB_2 'nin basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi $2200\text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek bir sıcaklıkta mümkün olabilmektedir. Bu sıcaklık değerinde ulaşılabilen yoğunluk değeri, teorik yoğunluğun % 95'idir. Genel olarak TiB_2 sinterlemesinde kullanılan yöntem ise sıcak preslemedir [25].

2.2.4.2 Titanyum diborürün sıcak preslenmesi ve çeşitli katkıların etkisi

Wang ve arkadaşları, kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile üretilmiş 1,5 mikron boyutundaki TiB_2 tozunu ($TiB_2 > \%98$, O $\%0,94$, N $\%0,077$, Mg $\%0,113$) sıcak presleme yöntemi ile sinterlemişlerdir. Çalışma, sıcak presleme fırınında Ar atmosferinde 1773-2173 °K sıcaklık ve 30-120 dakika süre aralığında 30 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonunda sinterlemenin 60 dakikada tamamlandığı ve zamana bağlı olarak iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür. Sinterleme sırasında ilk 10 dakika boyunca malzeme yoğunluğunun hızla arttığı, kalan sürede ise yoğunluk artışının yavaşladığı tespit edilmiştir.

Deneyler sonucunda sinterlenme sıcaklığı ve süresinin TiB_2 yapısındaki tane büyümesi üzerinde çok büyük etkiye sahip olduğu görülmüş, 1800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda tane büyümesinin üniform yapıda ve yavaş gerçekleştiği, 1800 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise mikroyapının büyük ve üniform yapıda olmayan tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Sinterleme süresinin uzunluğunun tane büyümesini sağlayan bir diğer parametre olduğu da anlaşılmıştır. Wang ve arkadaşları yüksek sıcaklık ve kısa sürelerde gerçekleştirilecek sinterleme işlemlerinin, üretilen TiB_2 'nin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin iyi olması için optimum koşullar olduğu sonucuna varmışlardır. En yüksek mukavemet değerleri, 1800 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerde, 558 MPa eğme mukavemeti, 93 HRA sertlik ve 5,7 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu olarak ölçülmüştür [25].

Yapılan diğer çalışmalarda çeşitli katkıların TiB_2 'nin sıcak preslenmesi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Einarsrud ve arkadaşları, sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirmek için TiB_2 'ye ağırlıkça %1-5 arasında nikel, NiB ve demir ilave etmişlerdir. Numuneler soğuk preslemeyi (200 MPa) takiben inert ortamda basınçsız sinterlenmiştir (1300 - 1700 °C, 1 saat). Çalışmada bazı numunelere, TiB_2 'nin oksijen içeriğini azaltmak için karbon da eklenmiştir. 1500 °C ve üzerinde yapılan sinterleme sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri teorik yoğunluğun %94'ünden daha yüksektir. 1700 °C'de nikel, NiB ve demir katkıları ile yapılan sinterlemelerde mikroyapıda çok yüksek miktarda tane büyümesi gözlenmiştir. Tane büyümesi, numunelerin oksijen içeriğine ve sinterlenme sıcaklığına bağlanmıştır. Karbon ilavesi yapılan numunelerde daha düşük yoğunluklara sahip, oksijen içeriği azalmış dolayısıyla küçük tane boyutlu

ürünler elde edilmiştir. Einarsrud ve arkadaşları numunelerde gerçekleşen tane büyümesini TiB_2 tozlarının yüzeyindeki TiO_2 tabakasında gerçekleşen difüzyonun yavaş olmasına bağlamışlardır. Oksijen içeriği yüksek numunelerde elde edilen büyük taneli mikroyapı bunun bir kanıtıdır. Karbon eklenen numunelerde yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesiyle serbestleşen TiB_2 tozunun, katkıların yardımıyla sıvı fazda sinterlenebildiği düşünülmüştür [26].

Park ve arkadaşları Si_3N_4 katkısının TiB_2 'nin sıcak preslenmesi sonucu elde edilecek fiziksel ve mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. %2,5 Si_3N_4 katkılı TiB_2 tozuyla 1500 - 1800 °C sıcaklık aralığında 30 MPa basınç altında 1 saatlik sıcak presleme deneyleri sonunda, 1500 °C'de yapılan deneyde %80, 1600 °C'de yapılan deneyde %96 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Yoğunluktaki bu yüksek artışın sebebinin, yüksek sıcaklıkta Si_3N_4 'ün TiB_2 yüzeyindeki TiO_2 ile reaksiyonu sonucu TiN ve SiO_2 oluşturup, oluşan SiO_2 'nin TiO_2 ile 1550 °C'de ötektik bir bileşim yakalayarak sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirmesi olduğu düşünülmüştür. Tane boyutu, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak doğrusal bir şekilde artmıştır. En yüksek mekanik özellikler 1600 °C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir [27].

Torizuka ve Kishi ZrO_2 ve SiC katkılarının TiB_2 'nin sinterlenmesine etkilerini incelemiştir. TiB_2 - % 20 ZrO_2 ve TiB_2 - % 19,5 ZrO_2 - % 2,5 SiC bileşimindeki hammadde karışımları; soğuk presleme (300 MPa), vakum altında sinterleme (1500-1700 °C) ve Ar atmosferinde sıcak presleme (1600 - 1700 °C) şeklinde 3 ayrı işleme tabi tutulmuşlardır. Deneyler sonucunda sadece ZrO_2 katkısının yoğunluğu en fazla % 70'e kadar artırabildiği, hem SiC hem de ZrO_2 katkılı numunelerin Park ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi SiO_2 oluşumunu sağlayıp sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirerek yoğunluğu %97 seviyelerine çıkardığı saptanmıştır [28].

2.2.5 Titanyum diborürün kullanım alanları

Titanyum diborür üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime sıcaklığı ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri sayesinde önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu sebeple uygulama alanları her geçen gün artmaktadır.

Titanyum diborür yoğun monolitik yapısı sayesinde Hall-Heroult hücrelerinde gerçekleştirilen alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. Ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu

malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termocouple kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Titanyum diborür ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş $TiB_2 - AlN - BN$ kompozitinden yapılan kayıkçıkların hammaddesidir. Bunların dışında balistik zırh ile metal ve seramik matriksli kompozitlerde dispersan olarak kullanılmaktadır. ABD silahlı kuvvetleri envanterindeki hafif zırhlı araçların bazılarında TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır. TiB_2 , nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemeler gibi alanlarda da kullanılmaktadır [29].

2.3 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla mühendislik malzemesinin makroskopik oranlarda kombinasyonu ile oluşan malzemelerdir. Kompozitler, yapısal, elektriksel, termal, tribolojik ve çevresel özellikleri ile günümüzde geniş kullanım alanlarına sahiptir [30].

Gelişmiş kompozit terimi ise genel olarak yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik gibi yüksek performans karakteristiklerine sahip malzemeler için kullanılmaktadır. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler farklı özelliklere sahipken, kompozit yapısında bir araya geldiklerinde ortaya çıkan malzeme tek başına her bir malzemeden daha üstün yapısal özellikler sergiler. Gelişmiş bu yapısal özellikler genelde yük taşıma mekanizması sayesinde ortaya çıkmaktadır. Kompozit malzemeler, aşağıda verilen özelliklerin geliştirilmesi amacıyla üretilmektedir:

- Yüksek sıcaklık dayanımı
- Isı iletkenliği veya direnci
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç
- Yorulma dayanımı
- Aşınma ve korozyon direnci
- Kırılma tokluğu
- Ağırlık, rijitlik ve görünüm

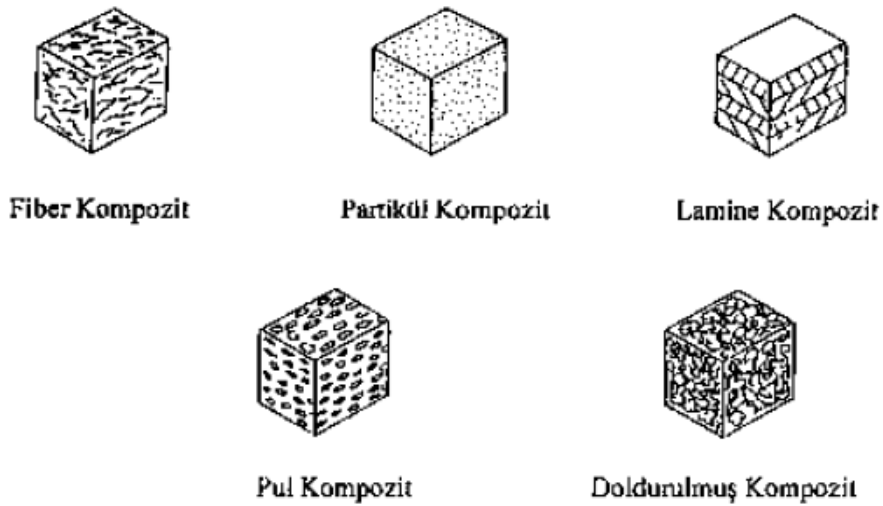
Kompozitlerin öne çıkan avantajları aşağıdaki gibidir:

- Ağırlık azalması, yüksek dayanıklılık veya sıklık/ağırlık oranı
- Çok farklı yükleme koşulları (fiber-fiber)
- Düşük üretim maliyetleri
- Uzun ömür
- Artırılmış veya azaltılmış termal veya elektrik iletkenliği

Dezavantajları ise aşağıdaki gibidir:

- Değişken özellikler nedeniyle ortaya çıkan olası zayıflıklar
- Düşük tokluk
- Birleştirmede görülen zorluklar
- Analiz ve yapımındaki zorluklar
- Geri dönüşümünün olmaması
- Yüksek hammadde ve işleme maliyetleri

Literatürde kompozit malzemeler kullanılan dolgu malzemelerine göre sınıflandırılmış olup, kompozit türleri Şekil 2.6'da gösterilmektedir [1].



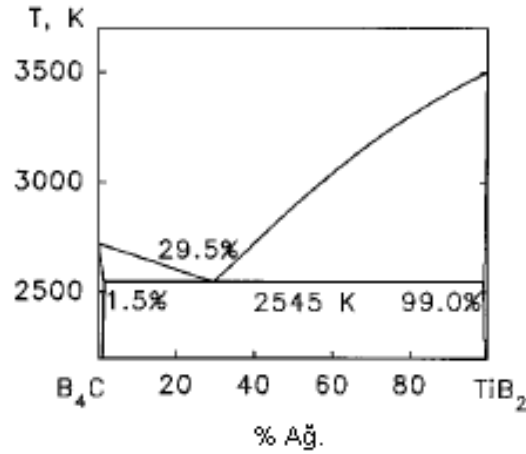
Şekil 2.6 : Dolgu malzemesine göre kompozit şekilleri [1]

2.4 Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitleri

Karbürler sahip oldukları kovalent bağlar nedeniyle sinterlemede bazı zorluklar gösterirler. Yoğunlaşma işlemi ergime sıcaklığının % 80-90'ı civarında gerçekleşmektedir. Bor karbürün 2450 °C'de ergidiği düşünülürse bu 1950 – 2250 °C sıcaklık aralığına tekabül etmektedir. Sinterleme davranışı partiküllerin tane boyutu ve yüzey alanı ile alakalıdır. Bir malzemenin birim yüzey alanı ne kadar büyükse sinterleme davranışı da o kadar iyidir. Ortalama partikül boyutu 3 mikron olan tozların 2250 °C'de sinterlenmesi neticesinde % 20 sinterleme çekilmesi meydana gelirken, ortalama boyutu 10 mikron olan tozlar aynı sıcaklıkta % 5 civarında sinterleme çekilmesi göstermektedir. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi sırasında sinterleme hızı 1650-1800 °C sıcaklık aralığında az olup, 2000-2120 °C sıcaklık aralığında hız artar. 2300-2350 °C sıcaklık aralığında ise kısmi ergimeler görülmeye başlandığından sinterleme işlemi çok dar bir aralıkta gerçekleştirilir.

Titanyum diborür de yüksek ergime sıcaklığı yüzünden yüksek sıcaklıklarda sinterlenmelidir. Ayrıca bu malzemenin hem iyonik hem de kovalent bağ yapısında olması ve yüzeyinde oksijence zengin çok ince bir katmana sahip olması sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Titanyum diborürün sinterleme sonrasındaki teorik yoğunluğu maksimum % 95 seviyesinde ölçülmüştür. Sıcak presleme ile 2100 °C sinterleme sıcaklığı ve 2 saat sinterleme süresinde ise % 99 civarında bir yoğunluk değeri elde etmek mümkün olmuştur.

Bor karbür ve titanyum diborür kompozitleri ise bor karbürün özellikle yüksek sertliği ve bunun yanında mukavemet özelliklerinin iyi olması, titanyum diborürün ise yüksek eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunun yanı sıra diğer yüksek fiziksel özellikleri nedeniyle çalışılan bir sistemdir. Şekil 2.7'de görülmekte olan bor karbür - titanyum diborür denge diyagramı incelenecek olursa bu iki faz ile hiçbir bileşik yapmadan büyük bir aralıkta çalışılabileceği ve de çalışma sıcaklığının 2545 °K gibi çok yüksek değerlerin altına kadar çıkabileceği görülmektedir [1].



Şekil 2.7 : B₄C – TiB₂ ikili faz denge diyagramı [31]

Bor karbür – titanyum diborür ile yapılan çalışmalar incelendiğinde bu konuda çok detaylı bir çalışma yapılmadığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda hammadde olarak titanyum diborür yerine TiO₂ kullanılmış ve sıcak presleme sırasında aşağıdaki kimyasal reaksiyon oluşturularak nihai üründe bor karbür ve titanyum diborür elde edilmiştir [1].



Reaktif sıcak presleme tekniğinde bor karbüre TiO₂ ilavesi ile yapıda TiB₂ oluşturularak B₄C'nin sertlik ve tokluğunu artırmak mümkün olmuştur. B₄C-TiB₂ seramik kompozitlerinin üretimi ile ilgili çalışmaların bir kısmında TiB₂ doğrudan saf TiB₂ tozu ilavesi şeklinde gerçekleşirken, bazı çalışmalarda TiC olarak da ilave edilmiştir. Yamada ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [32] B₄C matriste TiO₂ ve C ilavesiyle 2000 °C sıcaklıkta, 50 MPa basınç altında yapıda % 15 TiB₂ oluşturulmuş ve % 99,7 teorik yoğunluğa ve numunede 650 MPa eğme mukavemetine ulaşılmıştır. V. Skorokhod ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [33, 34] yapısında hacimce % 15 TiB₂ oluşturacak şekilde TiO₂ ve C'ü B₄C'ye ilave etmiş, bu toz karışımını 2000 °C sıcaklıkta, 20 MPa'da Ar atmosferinde 1 saat süreyle preslemişlerdir. Bu numunelerde ≥% 99 teorik yoğunluğa ulaşılmış olup, elde edilen eğme mukavemetleri 621 MPa ve kırılma tokluğu değerleri de 6,1 MPa.m^{1/2} civarındadır.

K.F. Cai ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada ise [35] B₄C'ye hacimce % 20 TiB₂ ilave edilerek karışım 1900 °C'de 25 MPa basınç altında 30 dk süreyle Ar atmosferinde sıcak preslenmiştir. Bu işlem sonucunda ise elde edilen numune % 80 mertebesinde teorik yoğunluğa ulaşmış fakat malzeme çok fazla porozite içerdiğinden mekanik ölçümler gerçekleştirilememiştir.

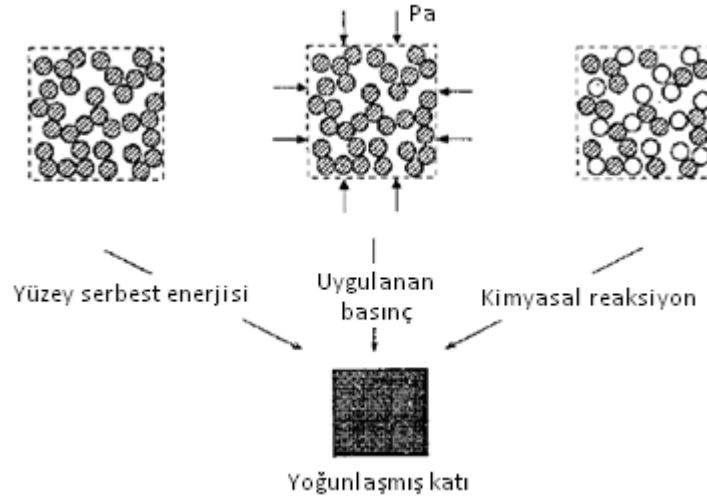
2.5 Sinterleme

Sinterleme işlemi toz halindeki karışım malzemelerinin erime sıcaklıklarının altında bir sıcaklığa izotermal olarak ısıtılması işlemidir. Bu sırada tozlar erimeden bağ oluşturarak bütünleşir ve ardından malzeme yavaşça oda sıcaklığına soğutulur. Sinterleme sırasında malzemede çekilme meydana gelir ve verilen şekli bozulmadan yoğunlaşması sağlanır. Sinterlemede sıcaklık ve süre en önemli parametrelerdir. Malzemede meydana gelen yoğunlaşmaya artan sıcaklık sayesinde yapıdaki porozitelerin kapanması sebep olurken, yoğunlaşmanın yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleştiği ve bunun da sıcaklıkla etkinleşen kütle transferi mekanizmasının bir sonucu olduğu bilinmektedir.

Sinterlemede partiküller birbirine atomik difüzyon yoluyla bağlanırken, sinterleme mekanizmasının itici gücü katı-buhar arayüzey alanının minimuma indirilmesi ve tozların birbiri ile temas ettiği noktalardaki sivrileşmiş bölgelerin ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlemenin başlangıç aşamasında partiküller arasındaki atomik difüzyon yoluyla kütle transferine bağlı olarak giderek büyüyen ufak boyunlaşmalar meydana gelir. Toz partiküllerinin boyu küçüldükçe birim hacimde artan yüzey alanı sayesinde sinterlemede itici güç daha yüksek olacak ve bu durum toplam katı-buhar arayüz enerjisinin de artmasını sağlayacaktır.

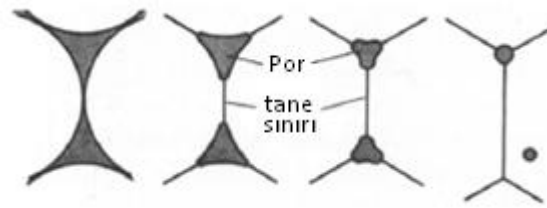
Sinterlemede rol oynayan 3 temel itici güç Şekil 2.8’de görülmektedir. Bu itici güç tamamıyla katı-buhar arayüz enerjisine bağlı değildir ve enerjinin bir kısmı partiküllerin temas noktalarında yeni tane sınırları oluşumunda harcanır [36]. Bu açıdan sinterlemedeki net itici güç, çok küçük olmalarından dolayı sinterlemenin yavaş gerçekleşmesine yol açabilen yüzey alanı ve tane sınırı enerjilerinin yanısıra taneler arasındaki kimyasal reaksiyon ve uygulanan basınç olarak sıralanabilir [37].

Sinterleme sırasında yüksek yoğunluklara ulaşabilmek bakımından, önemli problemlerden biri tane büyümesinin yoğunlaşmanın itici gücünü düşürmesidir. Bu etkileşim bazen sinterlemenin yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki bir yarış olduğu şeklinde vurgulanır. Yoğunlaşmayı sağlayacak difüzyonun baskın olduğu sistem yüksek yoğunlukta numune üretimini mümkün kılarken, tane büyümesinin baskın olduğu bir durumda ise yüksek poroziteli bir yapı elde edilir.



Şekil 2.8 : Sinterlemede rol oynayan 3 temel itici güç [37]

Sinterlemenin ilk aşamasındaki boyun oluşumunun hemen ardından yeni tanelerin oluşması ile yoğunlaşma gerçekleşir. Bu aşama geçiş aşaması olarak adlandırılır ve malzeme özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Geçiş aşamasında tane sınırları yapıdaki kalıntı porozitelerle temas halindedir. Tane sınırları, tane büyümesi sırasında porları kendi içine alacak şekilde büyür ya da porlardan ayrılarak tane içinde izole halde boşluk oluşmasına yol açar. Yapıdaki poroziteler tane sınırları oluşumunda bağ enerjisi görevi görürken, porozite arttıkça bu enerji de artar [36]. Sinterlemenin üçüncü ve son aşamasında ise mikroyapı oluşmaya başlar ve boşluklar yeni oluşmuş tanelerin köşelerine itilerek izole edilir. Devamında bu boşlukların büyüyen tanelerle birlikte tamamen kapanması gerçekleşir [37]. Şekil 2.9’da sinterlemenin aşamaları görülmektedir.

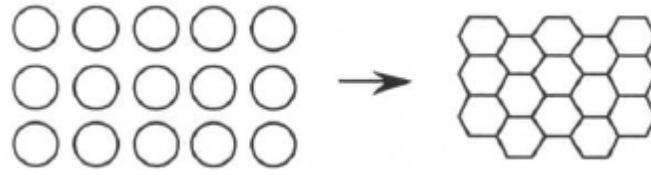


Şekil 2.9 : Sinterlemenin aşamaları [36]

Sinterleme genel olarak kullanılan malzemenin cinsine, üretilmek istenen parçanın boyutuna ve şekline bağlı olarak değişik metodlarla gerçekleştirilmektedir.

2.5.1 Katı faz sinterlemesi

Katı faz sinterlemesi malzeme taşınımının yayınma yoluyla gerçekleştiği bir yöntem olup, malzeme taşınımını kolaylaştırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu prosesin itici gücü taneler arasında oluşan boyun bölgeleri ile tanelerin yüzeyi arasındaki serbest enerji farkıdır. Sinterleme gerçekleştiği süreçte yapıda sıvı faz oluşmaz ve difüzyon, kütle taşınımı ve yoğunlaşma tamamen katı fazda meydana gelir [38]. Şekil 2.10'da katı faz sinterlemesinin aşamaları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : Katı faz sinterlemesinin aşamaları [39]

2.5.2 Sıvı faz sinterlemesi

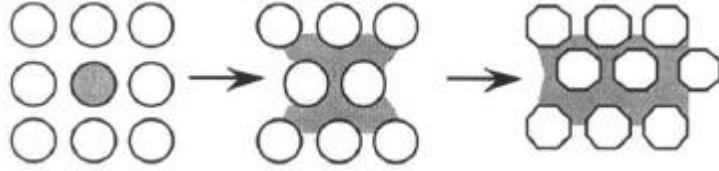
Sıvı faz sinterlemesi, katı haldeki toz malzemenin genellikle sinterleme sıcaklığının altında katılaştıran sıvı bir ortamda sinterlenmesi işlemidir. Daha yüksek yoğunlaşma, daha hızlı tane büyümesi ve spesifik tane sınırı özellikleri sağlamak amacıyla tercih edilen bu yöntem, arayüzey enerjilerine ve sıvının ıslatıp ıslatamama kabiliyetine bağlı olarak gerçekleşir. Her iki durumda da sıvı faz üçlü veya dörtlü kesişim noktalarında ya da tane sınırlarında yer alır ve dış yüzeye ulaşamaz. Sıvı fazın dış yüzeye ulaşması durumunda ise farklı bir kapiler geometri ortaya çıkar. Sinterleme sonrasında malzeme soğurken hala eriyik ve camsı halde bulunan sıvı faz, termal genişleme katsayıları arasındaki farklılıktan ötürü tane aralarına çekilebilir. Bu durumda ise sıvı fazın tane sınırlarında birikimi gerçekleşir. Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları Şekil 2.11'de görülmektedir.

Sıvı faz sinterlemesinde yoğunlaşma 3 aşamada gerçekleşir:

- Sıvı oluşumu sırasında katı toz partikülleri kısa sürede hizalanır
- Eğer katı sıvı içinde çözünabiliyorsa ve termodinamik olarak mümkünse çözünen madde çöker.
- Katıda yavaş katı-faz sinterlemesi ile mikroyapısal kabalaşma meydana gelir.

Sıvı faz sinterlemesinde görülen bazı zorluklar ise aşağıdaki gibidir:

- Camsı fazın üniform yapıda olmaması
- Camsı faz viskozitesinin ve kompozisyonunun sıcaklık etkisiyle veya kompozisyona bağlı olarak değişmesi
- Camsı fazın genleşme katsayısının genel olarak kristal tanelerinkinden farklı olması [40]



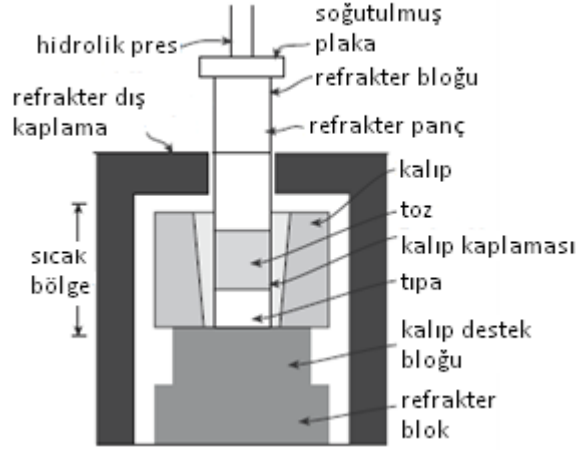
Şekil 2.11 : Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları [39]

2.5.3 Basınç yardımıyla sinterleme

Yetersiz yoğunlaştıma zorluğunun diğer bir çözümü ise hem katı faz hem de sıvı faz sinterleme esnasında malzemeye bir dış basınç uygulanmasıdır. Basınç yardımlı sinterleme sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme örnekleri ile iyi bilinen basınçlı sinterleme metodudur. Uygulanan basıncın etkisi tane büyümesi hızını etkilemeden yoğunlaşma için itici güçlerin artırılmasıdır. Fakat basınç yardımlı sinterlemin dezavantajı üretim maliyetlerindeki artıştır. Basınçlı sinterleme yöntemleri genel olarak basınçsız sinterleme yöntemlerine göre daha iyi sonuç verir ve yeni malzemelerin araştırılmaları ve geliştirilmeleri için kullanılan bir metod'dur [19].

2.5.3.1 Sıcak presleme

Sıcak presleme işleminde toz malzeme yüksek sıcaklıklarda fırın içerisinde bulunan bir kalıpta preslenerek yüksek yoğunlukta sinterlenmiş ürün elde edilir. Bu yöntemde, kullanılan tozların yüksek kalitede olması zorunlu değildir. Tozların non-üniform şekilde karıştırılması ile açığa çıkabilecek büyük poroziteler de rahatlıkla ortan kaldırılabilenekte, geleneksel basınçsız sinterleme sıcaklıklarından da düşük sıcaklıklarda (genellikle malzemenin erime sıcaklığının yarısı) sinterleme gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık düşük olduğunda yoğunlaşma sırasında tane büyümesi veya yeniden kristalleşme meydana gelmez. Sıcak presleme ile B_4C , SiC ve Si_3N_4 gibi kovalent bağlı bileşikler herhangi bir katkı malzemesi gerektirmeden kolaylıkla sinterlenebilmektedir. Şekil 2.12'de sıcak presleme sisteminin şematik görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Sıcak presleme sisteminin şematik görünümü [40]

Presleme sırasında genellikle 1000 °C'nin üzerine çıktığından bu sıcaklıkta gevrek hale gelen çoğu metalin yerine kalıp malzemesi olarak sıklıkla 10 – 30 MPa basınca dayanabilen ve 2200 °C'ye çıkabilen grafit kalıplar tercih edilirken, Mo bazlı özel alaşımlar ile 1400 °C'ye kadar çıkabilen, 80 MPa basınca karşı dayanıklı Al₂O₃, SiC gibi seramikler de kullanılabilir. Genelde tercih edilen grafit kalıpların sinterlenen numuneye yapışması veya reaksiyona girme eğilimi ise karşılaşılan en temel sorundur. Bu yüzden kalıbın temas yüzeyleri bor nitrür ile kaplanır. 1350 °C'ye kadar kullanılabilen bor nitrür bu sıcaklığın üstünde grafitle reaksiyona girer ve numuneyi kirletir. Bu sebeple kalıbın içi grafit folyoyla kaplanır [37].

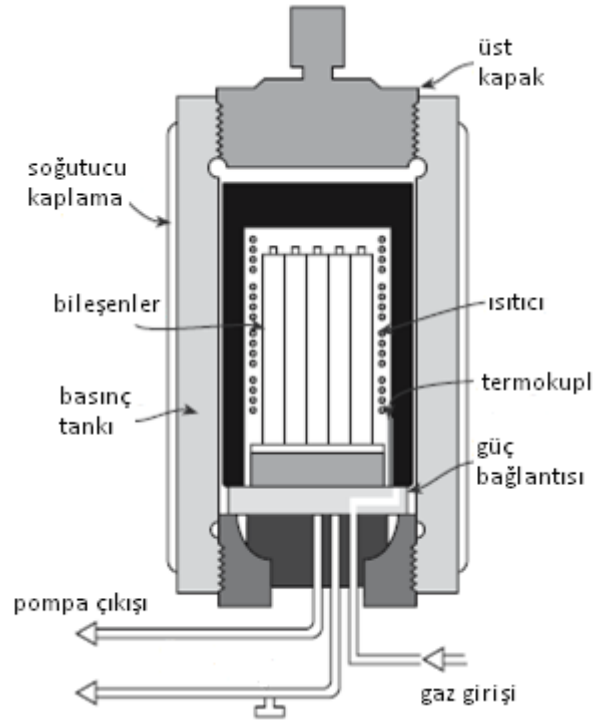
2.5.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik preslemede ısı ve basınç eş zamanlı olarak uygulanır. Yüksek basınca dayanıklı bir tankın içine yerleştirilen fırın içerisinde numuneye hem basınç hem de ısı uygulanarak sinterlenmesi sağlanır. Sıcaklık 2000 °C'ye kadar çıkabilirken, uygulanan basınç 30 – 100 MPa arasında değişmektedir. Tank içinde basıncı iletme amacıyla genellikle argon kullanılmaktadır.

Kapsüllü ve kapsülsüz olmak üzere iki çeşit HIP uygulaması mevcutken, kapsüllü yöntemde toz karışımı deforme olabilen metal bir kapsüle konarak ısı ve basınçla preslenirken bu metod daha çok küçük partikül boyutundaki tozlar için kullanılmaktadır. Numune kabın şeklini alır ve soğuduktan sonra kaptan ayrılır.

Kapsülsüz HIP prosesinde ise seramik tozu kuru presleme veya enjeksiyon kalıplama gibi bir ön işlemle şekillendirilir ve ardından HIP fırınında çok yüksek sıcaklıklarda tüm yüzey porozitelerinin kapanmasını sağlayacak şekilde sinterlenir. Bu sırada

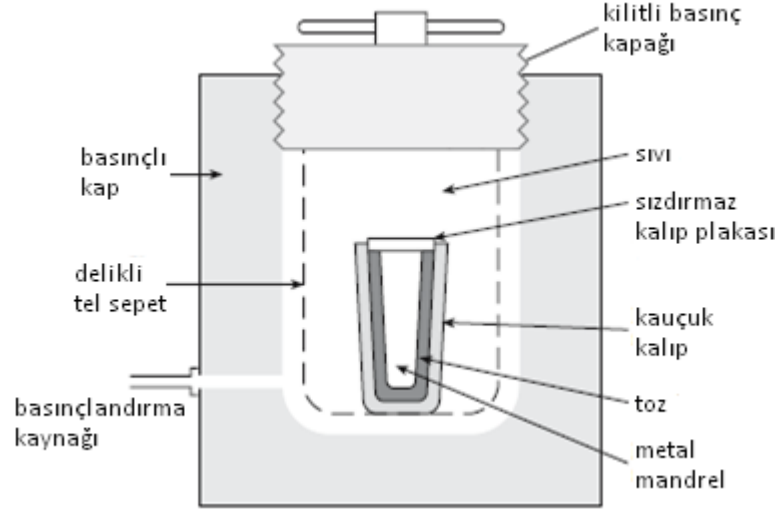
porozitelerin kapanması ile yüzeyden içeriye gaz girişi de engellenir [40]. Şekil 2.13’de sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.13 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görünümü [40]

2.5.3.3 Soğuk izostatik presleme (CIP)

Soğuk izostatik preslemede toz malzemeler kalıp görevi gören elastik bir kap içerisine doldurulur ve kabın ağzı metal bir mandrelle kapatılır. Çözülebilir bir yağ-su karışımı ile dolu yüksek basınç odasına yerleştirilen kap, her yönden eşit ve sürekli uygulanan hidrostatik basınca maruz bırakılır. Uygulanan basınç 20 MPa’dan 1 GPa’a kadar değişebilirken genellikle 400 MPa’lık basınçta çalışılır. Preslemenin tamamlanmasının ardından kalıp basınç odasından çıkarılır ve şekillendirilmiş numuneden ayrılır. Bu yöntemde farklı boyut ve şekillerde üretim yapılabilir ve ürünün yoğunluğu her yerde eşittir [40]. Şekil 2.14’de soğuk izostatik presleme sisteminin şematik görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : Soğuk izostatik presleme sisteminin şematik görünümü [40]

2.5.3.4 Spark plazma sinterleme (SPS)

Son yıllarda sıklıkla kullanılmakta olan spark plazma sinterleme (SPS) tekniği, sinterlemede düşük maliyet, kolaylık ve yüksek hız sağlaması ve hiçbir sinterleme öncesi işleme gerek duymaması sayesinde diğer sinterleme yöntemlerine bir alternatif teşkil etmektedir. Metal, seramik, polimer ve kompozit malzemeler ile termoelektrik yarı iletken malzemeler gibi geniş bir yelpazede ürün eldesine olanak sağlayan SPS prosesi, diğer sıcak presleme metodlarına göre de % 20 – 30 arasında enerji tasarrufu sağlamaktadır.

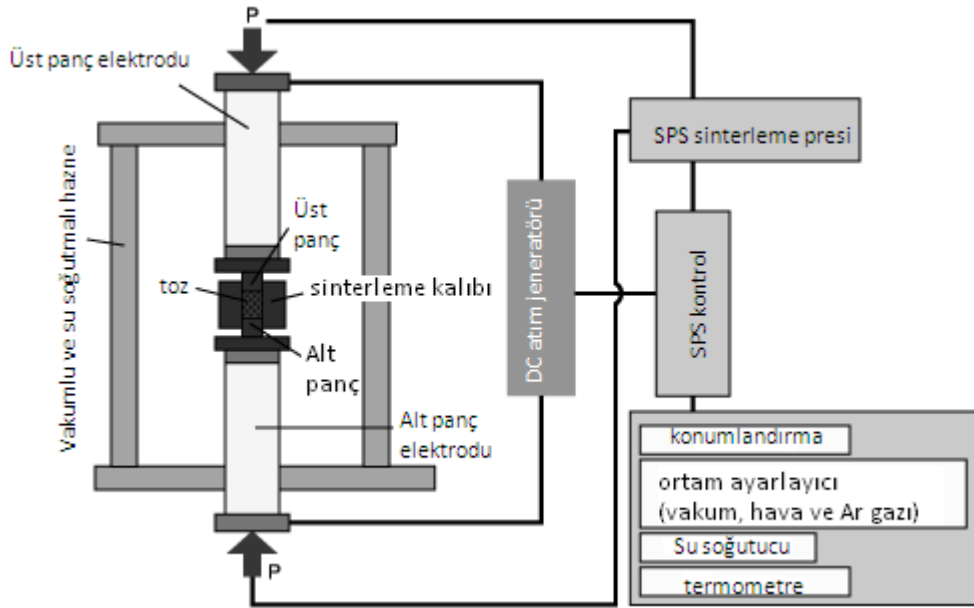
SPS prosesinin temel avantajları:

- Hızlı sıcaklık artışı ve kontrollü sıcaklık gradyanı sayesinde tane boyutu kontrolü sağlanması
- Benzer / benzer olmayan ve katı – katı malzemelerin sinterlenebilmesi
- Plazma sprey kaplı malzemelerde modifikasyon ve yüzey sertleştirilmesi gibi yüzey işlemlerine olanak sağlamasıdır [41].

SPS prosesinde toz malzeme grafit kalıp içerisinde üst ve alt panç kolları arasına yerleştirilir ve basınç ile spark akım eşzamanlı olarak uygulanır. Prosesin çalışma prensibi elektriksel kıvılcım (spark) boşalımdır. Düşük voltajdaki yüksek enerjili elektrik akımı, toz partiküllerinin üzerinde yüksek sıcaklık bölgeleri oluşturacak şekilde kıvılcım (spark) plazma yardımıyla termal ve elektrolitik difüzyona yol açar ve sinterleme gerçekleşir. İşlem sırasında sinterleme sıcaklığı, diğer sinterleme işlemlerinden 200–500 °C daha düşük olacak şekilde, 2000 °C'ye kadar

çıkabilmektedir. Sıcaklık artışı ve tutma süresi dahil buharlaşma, erime ve sinterleme işlemleri 5–20 dk arasında gerçekleşir [42].

Sistem, tek ve dikey eksenli basınç mekanizması, su soğutmalı panç elektrodları, su soğutmalı vakum odası, vakum kontrol mekanizması ve doğru akım güç jeneratörü ile sıcaklık sensörlerinden oluşmaktadır [43]. Şekil 2.15’de spark plazma sinterleme (SPS) mekanizmasının şematik görünümü gösterilmektedir.



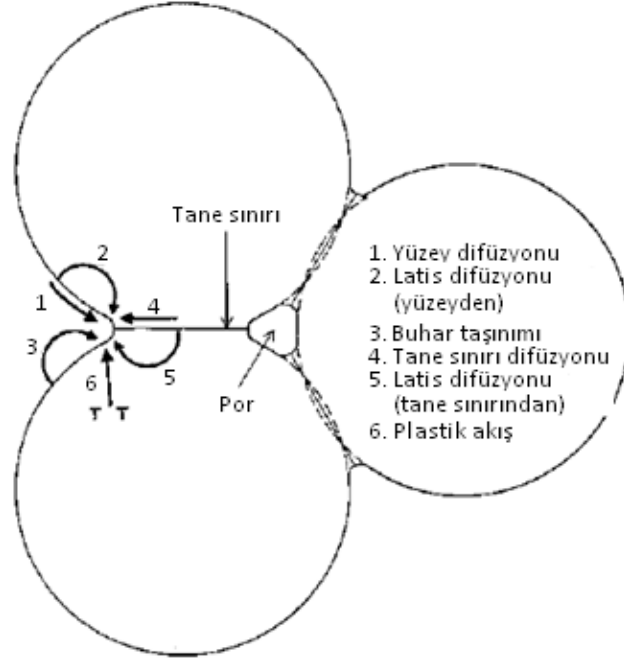
Şekil 2.15 : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü [44]

SPS prosesi, toz malzeme ve grafit kalıbın spark akım ile doğrudan ısıtılması sayesinde çok yüksek termal verimliliğe sahiptir. Üniform ısıtma yapabilmesi, yüzey saflaştırması ve spark noktalarının dağılımı sayesinde yüksek kalitede homojen ürün elde edilebilir.

Aralıklı doğru akım voltajı ve partiküller arasındaki akım deşarjları sinterlemeye yardımcı olurken, oluşan elektrik alanı sayesinde iyonların yüksek hızda taşınımı ile difüzyon gerçekleşir. Spark plazma etkisiyle oluşan yüksek sıcaklık sıçratmaları ve spark darbe basıncı ise toz üzerindeki emprüteler ile çıkan gazları ortadan kaldırır [43].

SPS prosesi, sıcak presleme ve sıcak izostatik preslemenin (HIP) aksine yüksek enerji atımlarını (pulse) bir noktaya odaklayarak tanelerarası bağ oluşumunu diğer yöntemlere göre geliştirmiştir. Taneler arasındaki boşluk ve temas noktalarında oluşan çok yüksek sıcaklıktaki spark akım deşarjları toz partiküllerinin yüzeyinde

erime ve buharlaşmaya yol açar ve temas noktalarında boyun oluşumu gerçekleşir. Malzeme sinterlenirken plastik deformasyonun ilerlemesi ve bu boyun bölgelerinin büyümesi ile yoğunluğu % 99'a varan sinterlenmiş ürün elde edilebilir [42, 43]. Şekil 2.16'da sinterleme sırasında boyun oluşumu ve malzeme taşınım mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.16 : Sinterlemede boyun oluşumu ve malzeme taşınım mekanizmaları [37]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada bor karbür, titanyum diborür ve katkı malzemesi olarak yitrium oksit kullanılmıştır. İlk olarak bor karbür ve titanyum diborür tozları karıştırılarak 1670 – 1770 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dk. boyunca spark plazma sinterleme metoduyla bor karbür - titanyum diborür kompozitleri, ardından ise 1720 – 1750 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, aynı basınç ve atmosfer şartları ile sürelerde bor karbür – titanyum diborür – yitrium oksit kompozitleri eldesi gerçekleştirilmiştir.

Spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan HP kalite bor karbür tozları, D kalite titanyum diborür tozları ve katkı malzemesi olarak kullanılan C kalite yitrium oksit tozları Alman H.C Starck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bu tozların özellikleri Çizelge 3.1 ve 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 : SPS deneylerinde kullanılan bor karbür ve titanyum diborür tozlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri.

	HP kalite B ₄ C	D kalite TiB ₂
B		min. % 30
B:C oranı	3,8 - 3,9	
C	min. % 21,8	max. % 0,5
N	max. % 0,7	max. % 0,6
O	max. % 1,0	max. % 1,1
Fe	max. % 0,05	max. % 0,1
Si	max. % 0,15	
Al	max. % 0,05	
Diğer	max. % 0,5	
Spesifik yüzey alanı	1,5 - 1,7 m ² /g	4 - 7 m ² /g

Çizelge 3.2 : Spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan yitrium oksit tozunun özellikleri.

	Boyut dağılımı (µm)	Ort. partikül boyutu (µm)	Yüzey alanı BET (m²/g)
C kalite Y ₂ O ₃	% 90 < 2,5	max. 0,9	10,0 - 16,0

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan toz karışımları 5 mm'lik YSZ (yttria stabilized zirconia) bilyeler kullanılarak Union Process marka tefzel kaplı atritörde etanol ortamında hazırlanmıştır. Bor karbür, titanyum diborür ve yitrium oksit tozlarının ağırlık ölçümleri Şekil 3.1'de gösterilmiş olan Mettler Toledo marka PG503-S model hassas terazi ile yapılmıştır. Hazırlanan şarj tefzel kaplı çelik kaplarda atritör yardımıyla etanol ortamında YSZ bilyeler ile karıştırılmış, ardından yapıda bulunan etanol Şekil 3.2'de gösterilmiş olan WTC Binder marka etüvde 80 °C'de 24 saat kurutma işlemi ile uçurulmuştur. Kurutma sonrasında tozlar 1 mm açıklığa sahip elekler kullanılarak granüle edilmiştir.



Şekil 3.1 : Mettler Toledo PG503-S marka hassas terazi



Şekil 3.2 : WTC Binder marka etüv

Hazırlanan toz karışımları Şekil 3.3’de gösterilmiş olan Dr. Sinter 7.40 Mk VII marka model spark plazma sinterleme (SPS) cihazında farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Vakum altında gerçekleştirilen sinterleme işlemi sırasında malzeme ve sinterleme sıcaklığına uygun olarak üst panç yardımıyla 40 MPa yük uygulanmıştır. Sinterleme prosesinde sırasıyla dışarıdan içeriye doğru grafit gömlek, grafit kalıp ve numunenin kalıp duvarına yapışmasını önleme amaçlı grafit kağıt kullanılmıştır. Kullanılan kalıplar 50 mm çapında ve dairesel şeklindedir.



Şekil 3.3 : Dr. Sinter 7.40 Mk VII marka spark plazma sinterleme (SPS) cihazı

Sinterleme işlemi sonunda elde edilen numunelerin yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri Şekil 3.4’de gösterilmiş olan AND marka 1653 model yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibine göre ölçülmüştür.



Şekil 3.4 : AND marka 1653 model yoğunluk ölçüm cihazı

LAMplan M.M 220 marka cihazda elmas uçlu kesici disk yardımıyla kesilen numunelerin eğme mukavemetleri Şekil 3.5’de gösterilmekte olan Shimadzu Autograph eğme cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Eğme mukavemeti ölçümü sonrası kesilmiş numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ise Şekil 3.6’da gösterilmekte olan Struers Duramin A300 marka sertlik cihazında ölçülmüştür.



Şekil 3.5 : Shimadzu Autograph eğme cihazı



Şekil 3.6 : Struers Duramin A300 sertlik ölçüm cihazı

Mekanik özellikleri ölçülmüş numuneler son olarak karakterizasyon aşamasında kullanılmıştır. İlk olarak sinterleme sırasında malzemede oluşan faz dönüşümlerinin belirlenmesi amacıyla X-ışınları analizi yapılmış, bu amaçla Şekil 3.7’de gösterilmekte olan X’Pert PRO Panalytical X-ışınları cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7 : X'Pert PRO Panalytical X-ışınları cihazı

X-ışınları analizinin ardından son olarak Şekil 3.8’de gösterilmekte olan JEOL JSM 7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunelerin kırık yüzeylerinde mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 : JEOL JSM 7000F taramalı elektron mikroskobu

3.3 Deneylerin Yapılışı

Bor karbür ve titanyum diborür tozları ile bor karbür, titanyum diborür ve yitriyum oksit tozlarının karıştırılmasıyla kompozit seramik malzeme üretiminde uygulanan işlemler Şekil 3.9’daki akış şemasına göre gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada ilk olarak hacimce % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında TiB_2 içeren B_4C tozları vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle çekilmenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına göre farklı sıcaklıklarda sinterlenerek, sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklığı ile TiB_2 içeriğinin yapıya etkileri incelenmiştir.

İlk adımdaki deneylerin ardından aynı yüzdelerde (%5, 10, 15, 20) titanyum diborür içeriğine sahip bor karbür tozlarına hacimce % 3 oranında Y_2O_3 ilave edilerek aynı

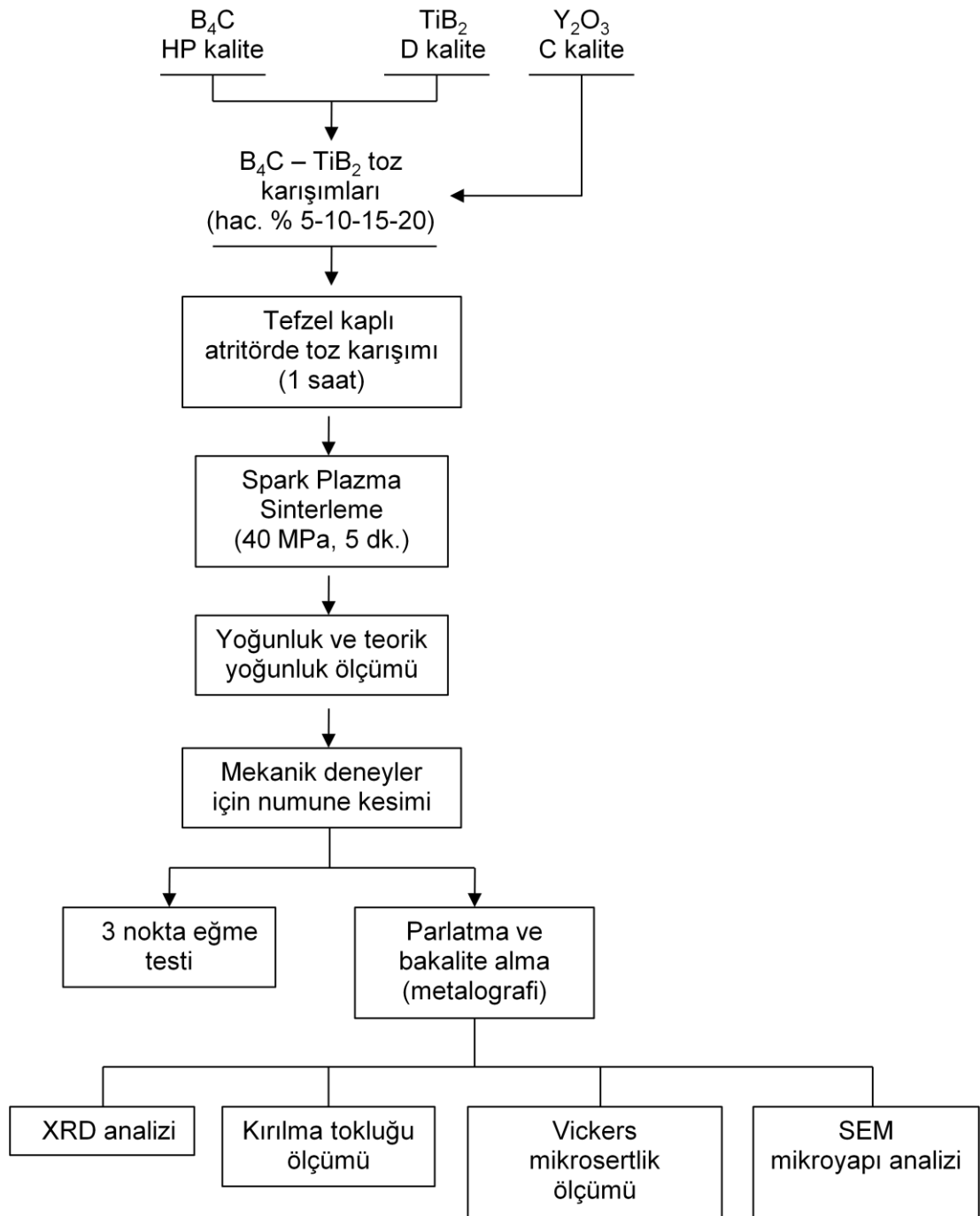
basınç ve sinterleme süresi koşullarında Y_2O_3 ilavesinin yapıda yol açacağı yoğunluk ve mekanik özellik değişiklikleri ile sinterleme sıcaklığında oluşabilecek derece farklılıkları gözlemlenmiştir. Deneylerde kullanılan toz karışımlarının oranları ve miktarları sırasıyla Çizelge 3.3 ve 3.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 : SPS deneylerinde kullanılan $B_4C - TiB_2$ başlangıç toz miktarları ve karışım oranları.

Numune	Üründeki TiB_2 (% hacim)	B_4C (g)	TiB_2 (g)	Toplam (g)
1. seri	5	23,461	2,205	25,66
2. seri	10	21,432	4,252	25,68
3. seri	15	19,535	6,156	25,69
4. seri	20	17,760	7,929	25,68

Çizelge 3.4 : SPS deneylerinde kullanılan $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ başlangıç toz miktarları ve karışım oranları.

Numune	Üründeki TiB_2 (% hacim)	Üründeki Y_2O_3 (% hacim)	B_4C (g)	TiB_2 (g)	Y_2O_3 (g)	Toplam (g)
1. seri	5	3	22,024	2,13	1,427	25,58
2. seri	10	3	20,170	4,14	1,382	25,69
3. seri	15	3	18,184	5,94	1,322	25,44
4. seri	20	3	16,493	7,65	1,277	25,42



Şekil 3.9 : Deneysel çalışmalara ait akış şeması

İkinci aşamada numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Spark plazma sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları AND marka yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibi kullanılarak otomatik olarak hesaplanmıştır.

$$F_{\text{net}} = m_b \times g - B \quad (3.1)$$

$$B = \rho \times V_f \times g \quad (3.2)$$

$$R = V_f / V_b \quad (3.3)$$

F_{net} : efektif yer çekimi

m_b : numune kütlesi

g : yerçekimine bağlı hızlanma

B : sıvıdaki kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

Elde edilen değerler (3.4) formülüne göre nispi yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$d_T = d_1 / d_2 \times 100 \quad (3.4)$$

d_1 : numunenin ölçüm sonrası bulunan yoğunluk değeri

d_2 : numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanmış teorik yoğunluğu

d_T : elde edilen nispi yoğunluk

Yoğunluğu ölçülmüş numuneler mekanik özellik ölçümleri için LAMplan M.M 220 marka kesicide elmas uçlu kesici disk yardımıyla kesilmiştir.

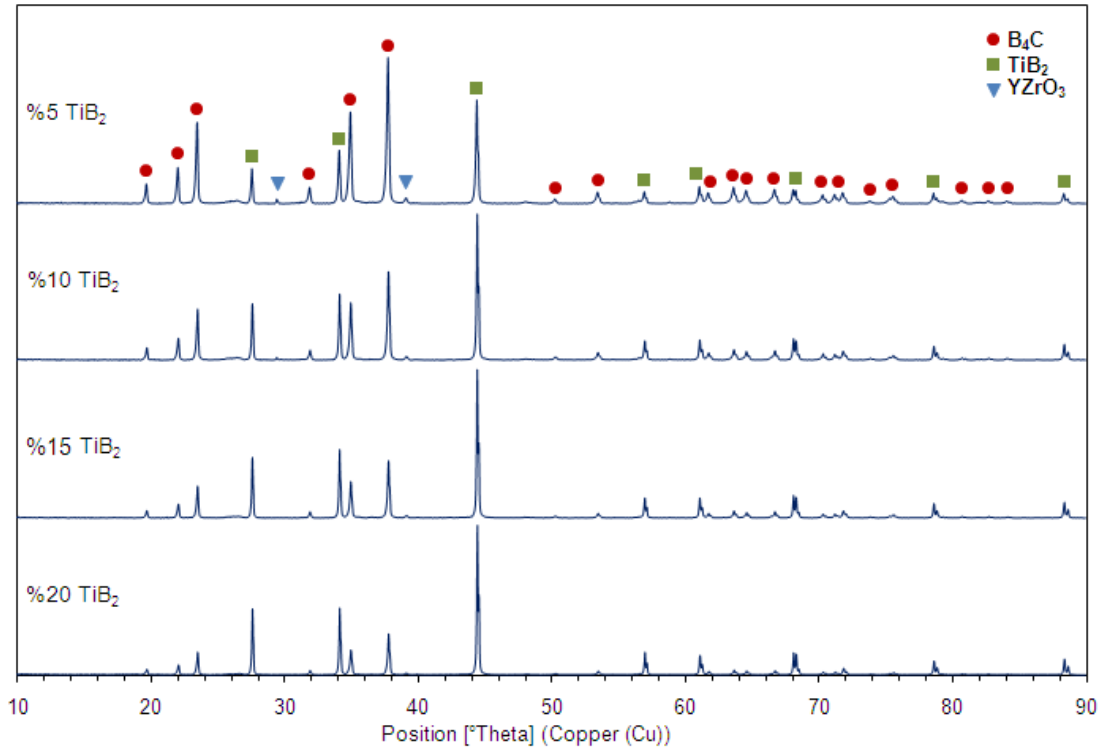
Kesme işleminin ardından parlatılan numunelere Shimadzu Autograph eğme testi cihazında 3 nokta eğme testleri uygulanmış ve eğme mukavemetleri ölçülmüştür. Bu işlemlerin ardından kırık numunelere metalografik işlemler (bakalite alma ve parlatma) uygulanmış ve Struers Duramin A-300 model sertlik ölçme cihazında, 1 kg yük altında numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Mekanik testlerin tamamlanmasını takiben kırık numune yüzeyleri kullanılarak JEOL JSM 7000F marka elektron mikroskobu yardımıyla SEM görüntüleri alınmış, akabinde yine aynı numuneler kullanılarak X'Pert PRO Panalytical X-ışını analiz cihazı yardımıyla X-ışını analizleri yapılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İncelemeleri

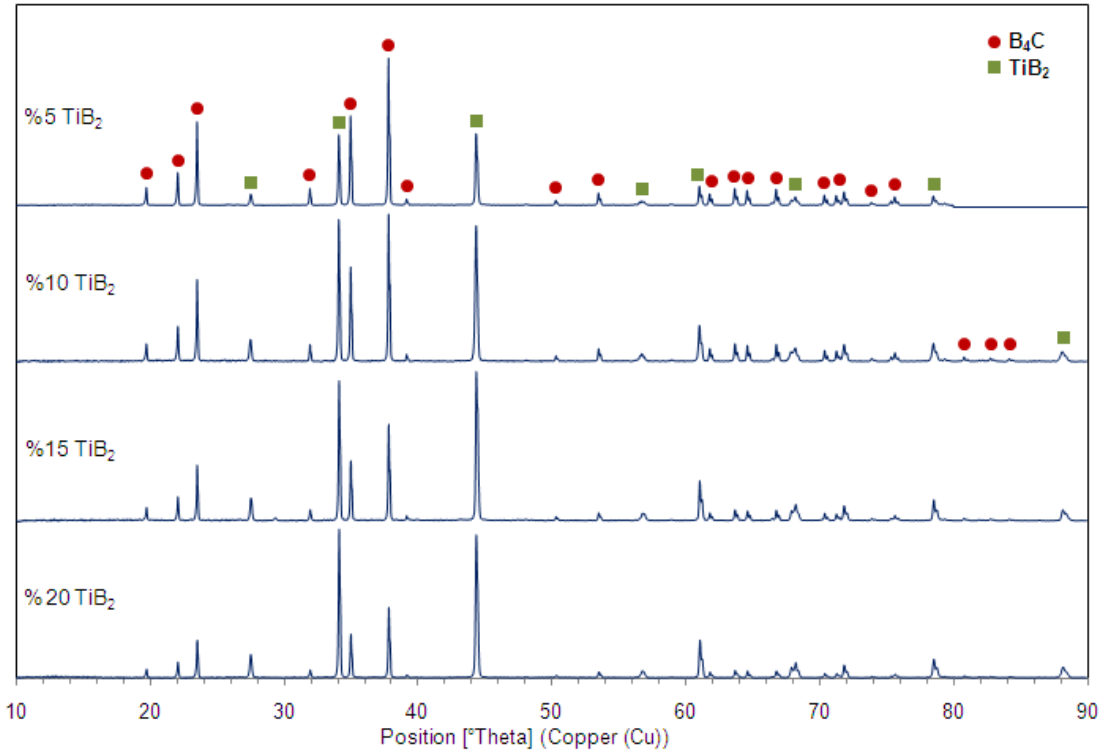
Bor karbür, titanyum diborür ve katkı malzemesi olarak ilave edilmiş yitriyum oksit içeren toz karışımları, yapıda çekilmenin başladığı ve bittiği sıcaklıklara göre 1670 – 1770 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 5'er dakika süreyle 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş ve yapılarında oluşan faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle incelenmiştir. B₄C ile % 5, 10, 15 ve 20 hacim oranlarında TiB₂ içeren başlangıç tozlarına ait X-ışınları analizleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : B₄C - TiB₂ başlangıç toz karışımlarının X-ışınları analizleri

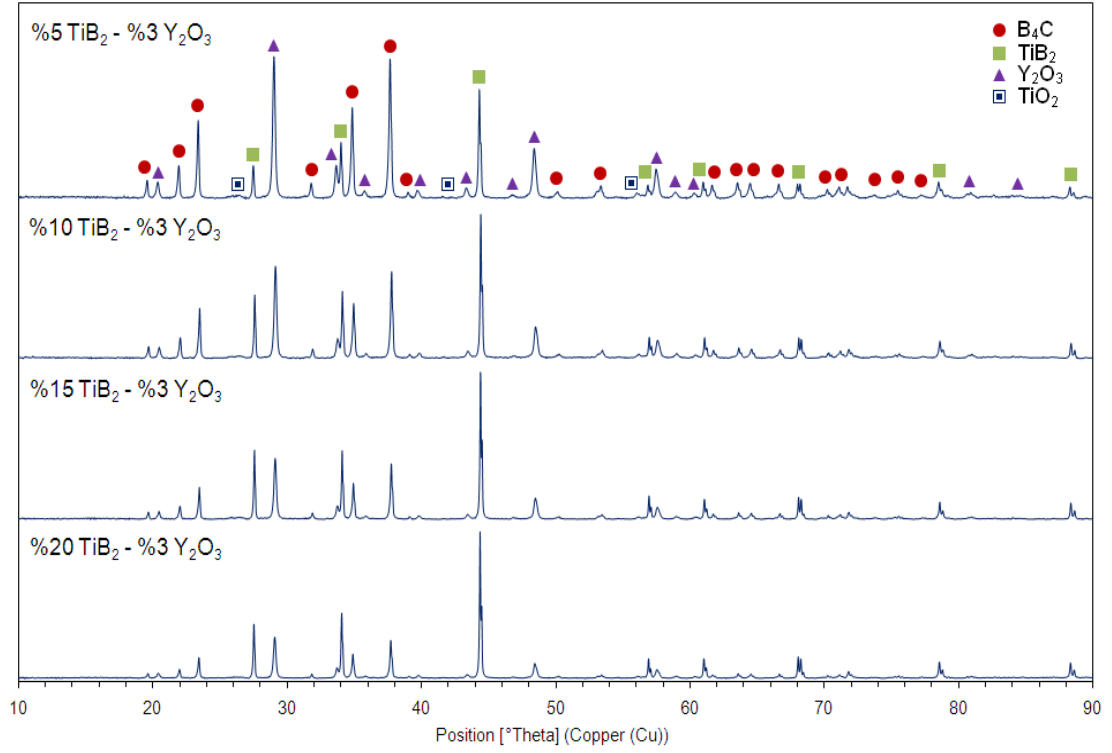
Toz karışımlarına ait difraktogramda yapıda YZrO_3 fazına rastlandığı görülmektedir. Bu durum toz karıştırma işlemi sırasında kullanılan YSZ bilyalardan kaynaklanmakta olup, YZrO_3 miktarı limit değerin altındadır.

Şekil 4.2 ve 4.3’de ise sırasıyla %5, 10, 15 ve 20 hacim oranlarında TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış ve 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda, 5 dakika süreyle vakum ortamında spark plazma sinterlenmiş numuneler ile aynı karışım oranlarındaki tozlara katkı malzemesi olarak hacimce %3 oranında Y_2O_3 ilave edilerek hazırlanmış toz karışımlarının X-ışınları analizleri verilmiştir.

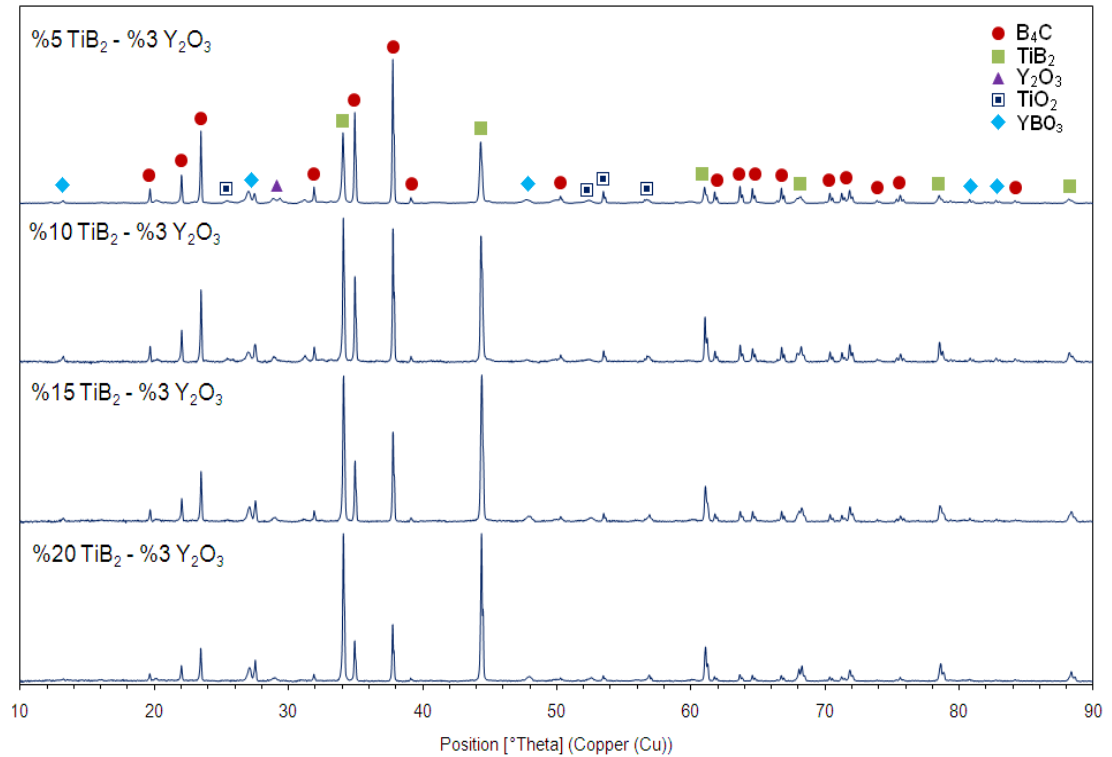


Şekil 4.2 : Farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle vakum ortamında spark plazma sinterlenmiş B_4C - TiB_2 numunelerinin X-ışınları analizleri

Şekil 4.4’de ise çekilmenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına göre 1725 – 1750 °C sıcaklık aralığında, 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dk. süreyle spark plazma sinterlenmiş, hacimce %5, 10, 15 ve 20 oranında TiB_2 ile %3 oranında Y_2O_3 içeren B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 numunelerine ait X-ışınları analizleri verilmektedir.



Şekil 4.3 : Katkı malzemesi olarak hacimce %3 oranında Y_2O_3 içeren B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 başlangıç toz karışımlarına ait X-ışınları analizleri



Şekil 4.4 : Farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle vakum ortamında spark plazma sintirlenmiş B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 numunelerinin X-ışınları analizleri

Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'deki difraktogramlardan görüldüğü üzere yapıya ilave edilen TiB_2 ve Y_2O_3 miktarı arttıkça difraksiyon paternlerinde B_4C 'ye ait pik şiddetinde azalma görülmektedir. Sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerinde bor karbür ve titanyum diborürün kuvvetli bağ yapılarından ötürü herhangi bir ara veya yeni faz oluşumu da görülmemektedir.

Bu duruma karşılık, yapısına Y_2O_3 ilave edilmiş numunelerde B_4C , TiB_2 ve Y_2O_3 dışında TiO_2 ve YBO_3 gibi yeni fazların oluştuğu görülmektedir. Bu durumun, Y_2O_3 'ün numunelerin sinterleme sıcaklığını düşürmesi ve yapıyı yoğunlaştırırken düşük sıcaklıklarda oksitli yeni bileşikler oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda aynı zamanda reaksiyona girmemiş çok düşük miktarda Y_2O_3 'e de rastlanmıştır. Reaksiyona girmemiş Y_2O_3 'ün pik şiddetinin TiB_2 miktarı artmasına rağmen aynı kaldığı da görülmüştür.

4.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve TiB_2 Miktarı İle Değişimine Ait İncelemeler

Spark plazma sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin yoğunluk ve nispi yoğunluk ölçümleri Şekil 3.4'de gösterilmiş olan AND 1653 marka hassas yoğunluk ölçüm cihazında Archimed metoduna göre yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait yoğunluk ve nispi yoğunluk değerlerinin sıcaklık ve bileşime göre değişimi sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2'de, $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerinin yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Farklı oranlarda TiB_2 içeren, farklı sıcaklıklarda SPS'lenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerinin yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri.

Numune	Teorik yoğ. (g/cm ³)	Ölçülen yoğ. (g/cm ³) 1670 °C	Ölçülen yoğ. (g/cm ³) 1720 °C	Ölçülen yoğ. (g/cm ³) 1750 °C	Ölçülen yoğ. (g/cm ³) 1760 °C	Ölçülen yoğ. (g/cm ³) 1770 °C
$B_4C - \%5$ TiB_2	2,61	2,39	2,50	- *	- *	2,57
$B_4C - \%10$ TiB_2	2,71	2,46	2,65	2,67	- *	- **
$B_4C - \%15$ TiB_2	2,81	2,66	2,81	- *	- *	2,79
$B_4C - \%20$ TiB_2	2,91	2,66	2,90	- *	2,90	2,91

Çizelge 4.2 : Farklı oranlarda TiB₂ içeren, farklı sıcaklıklarda SPS'lenmiş B₄C - TiB₂ numunelerinin nispi yoğunluk değerleri.

	Teorik yoğ. (g/cm³)	Nispi yoğ. (%) 1670 °C	Nispi yoğ. (%) 1720 °C	Nispi yoğ. (%) 1750 °C	Nispi yoğ. (%) 1760 °C	Nispi yoğ. (%) 1770 °C
B ₄ C - %5 TiB ₂	2,61	91,3	95,5	- *	- *	98,1
B ₄ C - %10 TiB ₂	2,71	90,7	97,6	98,3	- *	- **
B ₄ C - %15 TiB ₂	2,81	94,6	99,6	- *	- *	99,1
B ₄ C - %20 TiB ₂	2,91	91,3	99,5	- *	99,2	99,8

* : Bu sıcaklıkta deney yapılmamıştır, ** : Numunede erime gerçekleşti

Çizelge 4.3 : Farklı oranlarda TiB₂ ve Y₂O₃ içeren, farklı sıcaklıklarda SPS'lenmiş B₄C - TiB₂ - Y₂O₃ numunelerinin yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri

Numune	Sinterleme sıc. (°C)	Teorik yoğ. (g/cm³)	Ölçülen yoğ. (g/cm³)	Nispi yoğ. (%)
B ₄ C - %5 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃	1745	2,69	2,67	99,1
B ₄ C - %10 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃	1725	2,79	2,77	99,1
B ₄ C - %15 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃	1750	2,89	2,86	98,8
B ₄ C - %20 TiB ₂ - %3 Y ₂ O ₃	1740	2,99	2,96	99,0

B₄C – TiB₂ numunelerinde genel olarak TiB₂ miktarının artmasıyla yoğunluğun arttığı görülmektedir. Spark plazma sinterleme yöntemi ve yüksek sıcaklıklarda sinterlemenin daha iyi gerçekleşmesi sayesinde daha az porozite içeren yapılar elde edilmiştir. Bu durum nispi yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır. Sinterleme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde ise yapıda kalan kapanmamış poroziteler nedeniyle ölçülen yoğunluk ve nispi yoğunluk değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

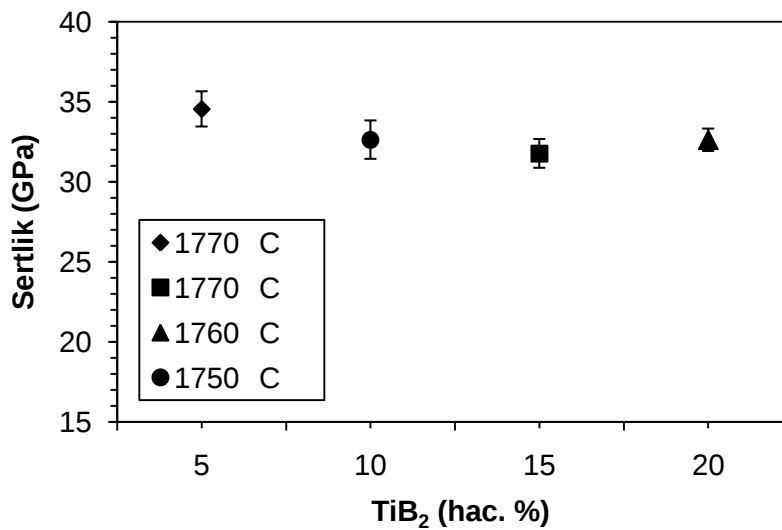
B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerinde ise Y₂O₃ katkısı sayesinde teorik yoğunluğa yakın değerler elde edilmiş ve özellikle yumuşak bir faz olan Y₂O₃ katkısının sinterleme sıcaklıklarını düşürdüğü ve düşük sıcaklıklarda dahi yüksek nispi yoğunluk değerlerine ulaşılabilirdiği görülmüştür. Bu duruma sinterleme sıcaklığı daha düşük olan yumuşak Y₂O₃ fazının, B₄C ve TiB₂ ile yeni fazlar oluşturarak poroziteleri doldurmasının yol açtığı düşünülmektedir. TiB₂ miktarındaki artışın ise Y₂O₃ katkılı numunelerin yoğunluk değerlerinde çok büyük farklar ortaya çıkarmadığı gözlemlenmiştir.

4.3 TiB₂ İçeriği ve Spark Plazma Sinterleme'nin Sertliğe Etkileri

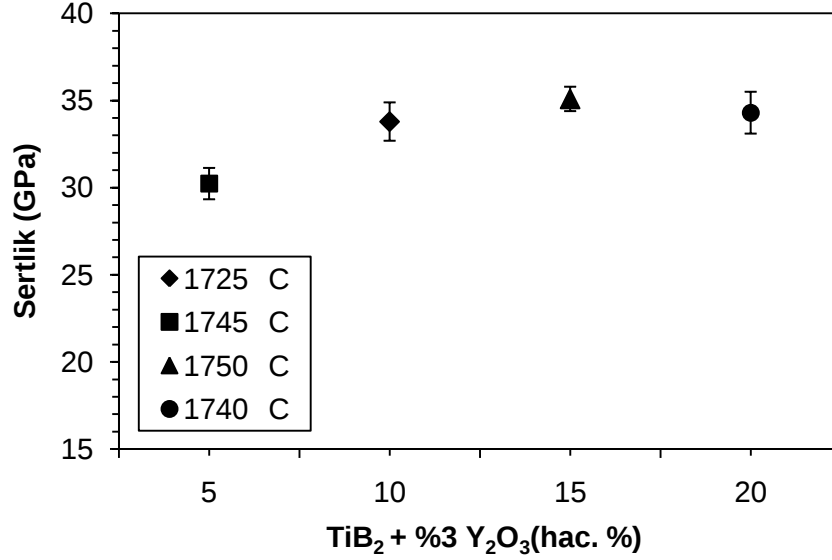
Spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenmiş numunelerin sertlik değerleri ölçümleri Şekil 3.6'da gösterilmiş olan Struers Duramin A300 marka sertlik ölçüm cihazında 1 kg'lık yük uygulanarak yapılmıştır. Elde edilmiş mikrosertlik değerleri GPa cinsinden verilmiştir.

B₄C – TiB₂ numunelerinde, sıcak presleme deneylerinde elde edilen değerlerden (28,7 – 32 GPa) daha yüksek sertlik değerlerine çıkılmıştır. Sertliğin TiB₂ miktarının artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Sertlik ölçümleri sırasında numunelerde sertlik izi köşelerinde çatlak oluşumundan dolayı sağlıklı ölçülebilmemiş en yüksek sertlik değeri %5 TiB₂ içeren numunede 34,5 GPa olarak ölçülmüştür. Numunelere ait sertlik değişim grafiği Şekil 4.5'de verilmiştir.

B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerinde ise nispeten daha düşük sıcaklıklarda yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Bu numunelerde TiB₂ miktarı arttıkça sertliğin artış göstermesi, TiB₂'ye ilaveten Y₂O₃ katkısının yapıda TiB₂'nin oluşturduğu etkiyi tersine çevirdiğini göstermektedir. Düşük sinterleme sıcaklığına sahip olan Y₂O₃ fazı sayesinde oluşan yeni fazlar ile yoğunluğun arttığı, bu sayede yüksek sertlik değerlerine ulaşılabildiği düşünülmektedir. B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerinde de sertlik izi köşelerinde çatlamlar görülmüş ve en yüksek sertlik değeri %15 TiB₂ + %3 Y₂O₃ içeren numunede 35 GPa olarak ölçülmüştür. Bu numunelere ait sertlik değişim grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B₄C - TiB₂ numunelerine ait sertliklerin sıcaklık ve TiB₂ içeriğine göre değişimi



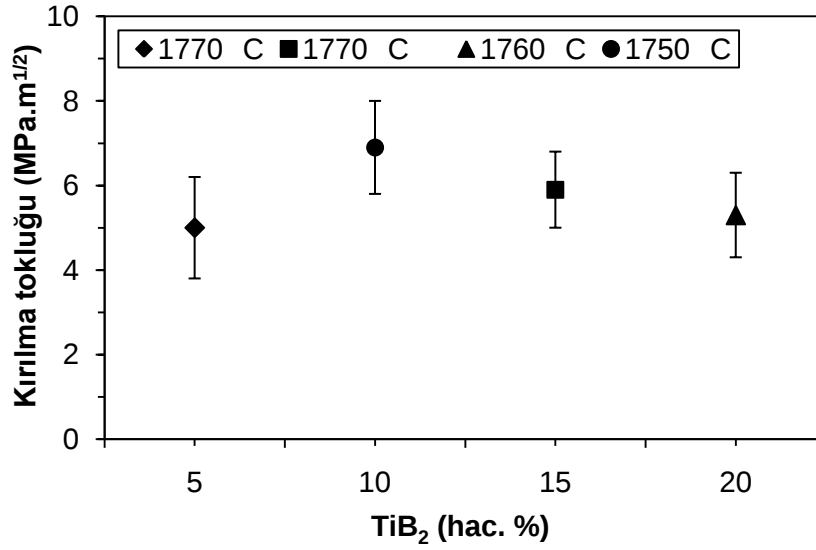
Şekil 4.6 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B₄C - TiB₂ - Y₂O₃ numunelerine ait sertlik değerlerinin sıcaklık ve TiB₂ ile Y₂O₃ içeriğine göre değişimi

4.4 TiB₂ İçeriği ve Spark Plazma Sinterleme'nin Kırılma Tokluğu'na Etkileri

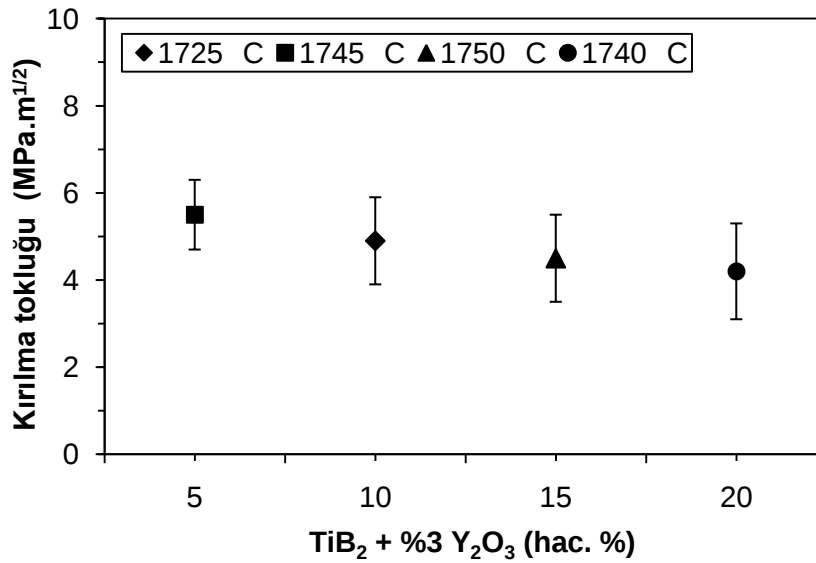
Spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında, 5 dk. süreyle vakum altında sinterlenmiş numunelerin kırılma tokluğu değerleri ölçümleri Şekil 3.6'da gösterilmiş olan Struers Duramin A300 marka sertlik ölçüm cihazında 1 kg yük altında sertlik ölçümleri ile birlikte gerçekleştirilmiştir. B₄C – TiB₂ ve B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numuneleri üzerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilmiş kırılma tokluğu değerleri MPa.m^{1/2} cinsinden verilmiştir.

Saf B₄C'nin kırılma tokluğu 2,9 – 3,7 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmekte iken, B₄C – TiB₂ numuneleri ile yapılan ölçümlerde en yüksek kırılma tokluğu değerine %10 TiB₂ içeren numunede 6,9 MPa.m^{1/2} ile ulaşılmıştır. En düşük tokluk değeri ise %5 TiB₂ içeren numunede 5 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. TiB₂ katkısının %10'luk numunede kritik değere ulaştığı ve bu noktadan sonra tokluğu düşürücü etki yaptığı görülmüştür. Bu numunelere ait tokluk değişim grafiği Şekil 4.7'de verilmektedir.

B₄C - TiB₂ - Y₂O₃ numuneleri ile yapılan tokluk ölçümlerinde ise en yüksek değer %5 TiB₂ - %3 Y₂O₃ içeren numunede 5,3 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüş, en düşük değer ise %20 TiB₂ - %3 Y₂O₃ içeren numunede 4,2 MPa.m^{1/2} olduğu görülmüştür. Bu numunelere ait tokluk değişim grafiği ise Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B₄C - TiB₂ numunelerine ait kırılma tokluğu değerlerinin sıcaklık ve TiB₂ içeriğine göre değişimi



Şekil 4.8 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B₄C - TiB₂ - Y₂O₃ numunelerine ait kırılma tokluğu değerlerinin sıcaklık ve TiB₂ ile Y₂O₃ içeriğine göre değişimi

4.5 Eğme Mukavemeti İncelemeleri

Spark plazma sinterleme ile 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde 5 dakika süreyle sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ ve $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerinin eğme mukavemeti deneyleri Şekil 3.5’de gösterilmiş olan Shimadzu Autograph Eğme Cihazında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve bileşimlerde sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelere ait eğme mukavemeti değerleri Çizelge 4.4’de, $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait değerler ise Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Çizelge 4.4 : $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 içeriğine göre değişimi.

Numune	Sinterlenme sıc. (°C)	Eğme mukavemeti (MPa)
$B_4C - \%5 TiB_2$	1770 °C	269
$B_4C - \%10 TiB_2$	1750 °C	261
$B_4C - \%15 TiB_2$	1770 °C	345
$B_4C - \%20 TiB_2$	1760 °C	281

Çizelge 4.5 : $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişimi.

Numune	Sinterlenme sıc. (°C)	Eğme mukavemeti (MPa)
$B_4C - \%5 TiB_2 - \%3 Y_2O_3$	1745	290
$B_4C - \%10 TiB_2 - \%3 Y_2O_3$	1725	335
$B_4C - \%15 TiB_2 - \%3 Y_2O_3$	1750	232
$B_4C - \%20 TiB_2 - \%3 Y_2O_3$	1740	335

Deneyler sonucunda eğme mukavemeti değerlerinin literatür değerlerinden düşük çıktığı görülmüştür. Bu durum numunelerin yüksek sertliklerinden ötürü mekanik deneyler için kesilirken kırılmaları ve düzgün boyutlara sahip eğme mukavemeti numunelerinin elde edilememesinden kaynaklanmıştır. Elde edilen düzgün numuneler ise yüksek sertlikleri nedeniyle tamamen parlatılamamış ve bu durum deneylerde düşük değerler elde edilmesine yol açmıştır.

B₄C – TiB₂ numunelerinde eğme mukavemetinin artan TiB₂ oranından bağımsız bir şekilde sıcaklık yükseldikçe arttığı görülmüştür. Eğme mukavemeti 1750 °C’de sinterlenmiş numunede 261 MPa iken, sıcaklık 1770 °C’ye çıktığında maksimum 345 MPa olarak ölçülmüştür.

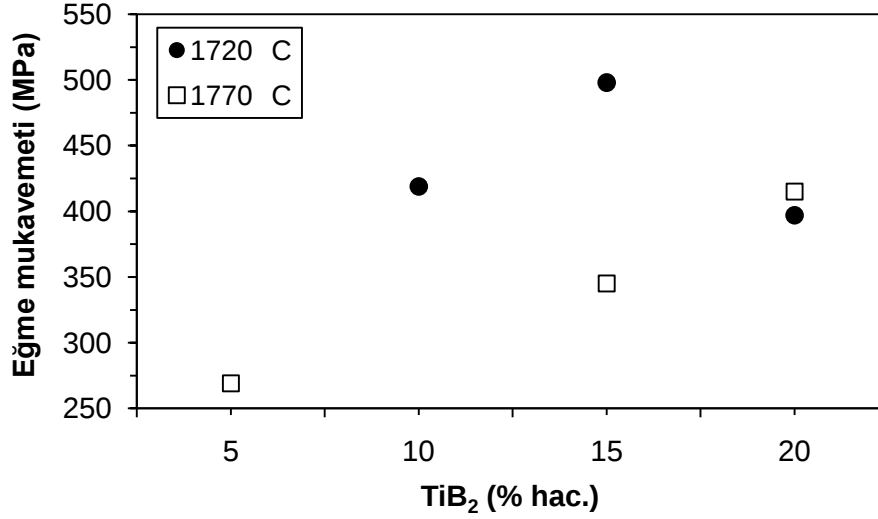
B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerinde ise eğme mukavemetinin B₄C – TiB₂ numunelerinin aksine sıcaklık artışıyla birlikte düştüğü görülmektedir. En düşük sinterleme sıcaklığı olan 1725 °C’de maksimum değer 335 MPa iken, en yüksek sıcaklık değeri 1750 °C’de eğme mukavemeti 232 MPa olarak ölçülmüştür.

B₄C – TiB₂ numuneleri kullanılarak sabit sinterleme sıcaklığı 1720 °C ve 1770 °C’de de deneyler gerçekleştirilmiştir. 1770 °C’de TiB₂ miktarı arttıkça eğme mukavemetinin arttığı, 1720 °C’de ise TiB₂ miktarına göre mukavemetin önce arttığı ardından azaldığı görülmüştür. Bu durum sinterleme sıcaklığı düşük tutulmasına rağmen 1720 °C’deki sinterlemenin artan TiB₂ içeriği ile birlikte yüksek eğme mukavemeti için yeterli olduğunu göstermektedir. Son olarak 1670 °C’de sinterlenmiş numuneler ile yapılması planlanan deneyler ise bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerin düşük sıcaklık sebebiyle yetersiz sinterlenmeleri neticesinde sahip oldukları düşük yoğunluk değerlerinden ötürü iptal edilmiştir. Bu iki deneye ait eğme mukavemeti değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.9’da ise 1720 ve 1770 °C’lik sinterleme sıcaklıklarının eğme mukavemeti üzerine etkileri görülmektedir.

Çizelge 4.6 : B₄C - TiB₂ numunelerinin 1770 °C ve 1720 °C’de sinterlenmesi ile elde edilen eğme mukavemeti değerleri.

Sinterlenme sıc. (°C)	Eğme muk. (MPa) %5 TiB ₂	Eğme muk. (MPa) %10 TiB ₂	Eğme muk. (MPa) %15 TiB ₂	Eğme muk. (MPa) %20 TiB ₂
1770 °C	269	- *	345	415
1720 °C	- **	419	498	397

* : Numunede erime gerçekleşti, ** : Numune kırıldı

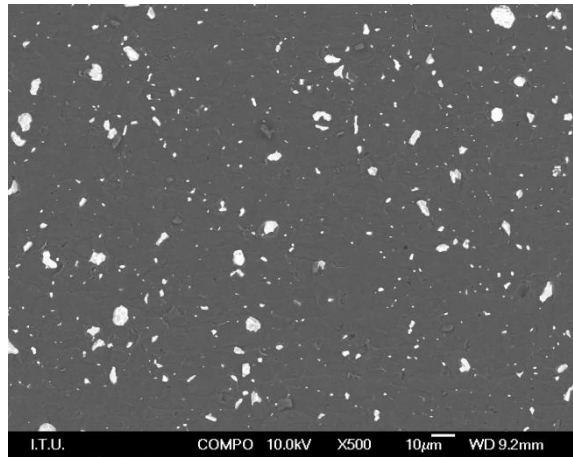


Şekil 4.9 : 40 MPa basınç altında, 1720 ve 1770 °C’de sinterlenmiş B₄C – TiB₂ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB₂ içeriğine göre değişimleri

4.6 Mikroyapı İncelemeleri

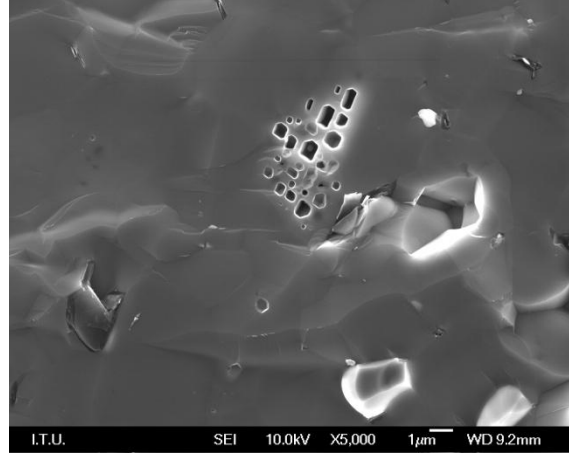
40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle 1670 – 1770 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterlenmiş B₄C – TiB₂ kompozitlerinin mikroyapı incelemeleri Şekil 3.8’de gösterilmiş olan JEOL JSM 7000F elektron mikroskobu kullanılarak sırasıyla 500x, 5000x ve 15000x büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir.

40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B₄C - %5 TiB₂ kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.10’da görülmektedir.



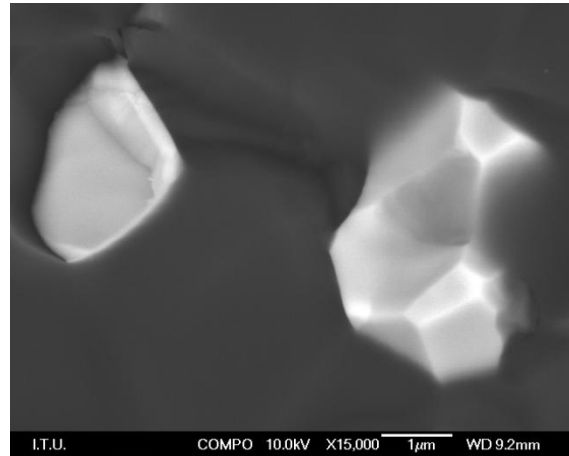
Şekil 4.10 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B₄C - %5 TiB₂ kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

Görüntüleme sırasında yapılan EDS analizi beyaz renkli alanların TiB_2 , koyu renkli alanların ise B_4C olduğunu göstermiştir. Görüldüğü üzere yüksek yoğunluklu yapıda B_4C ve TiB_2 dışında herhangi bir yeni faz oluşmamış, TiB_2 , B_4C matrisine homojen dağılmıştır. Aynı numuneye ait ikincil elektron görüntüsü Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü

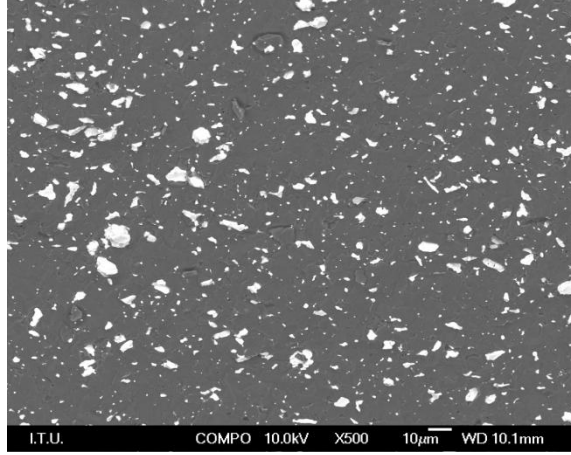
Şekil 4.11’deki koyu renk oluşumların yapıdaki poroziteler olduğu ve bunların yapıda kümeler halinde oluştukları görülmüştür. Bu porozitelerin gaz çıkışı nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 4.12’de aynı numuneye ait 15000x büyütmede bileşim görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.12 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum atmosferinde SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin 15000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

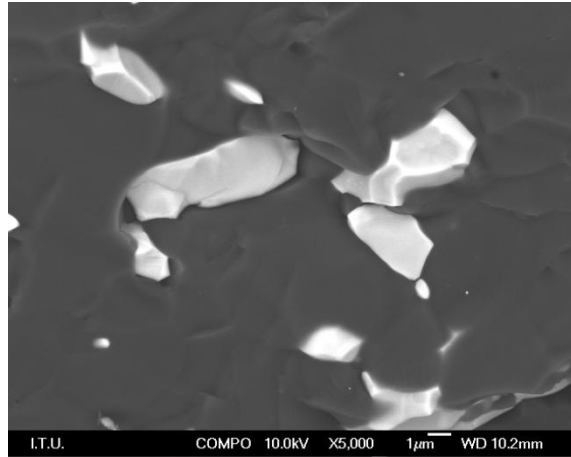
Şekil 4.10’da görüldüğü üzere B_4C matrisi içinde TiB_2 partikülleri, minimum 2 - 3 μ boyutlarında kalmıştır.

40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B₄C - %10 TiB₂ kompozitine ait 500x büyütmeli kırık yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 4.13’de verilmiştir.



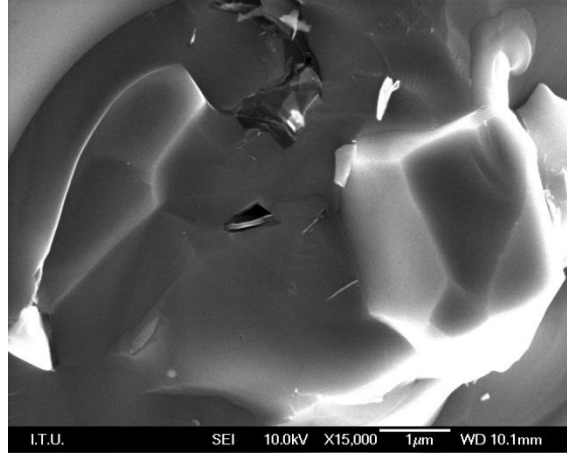
Şekil 4.13 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %10 TiB₂ kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi TiB₂ partikülleri yapıya homojen dağılmış, maksimum partikül boyutunun yaklaşık 10 mikron olduğu görülmüştür. Aynı numuneye ait 5000x büyütmeli yapı görüntüsü Şekil 4. 14’de verilmiştir.



Şekil 4.14 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %10 TiB₂ kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

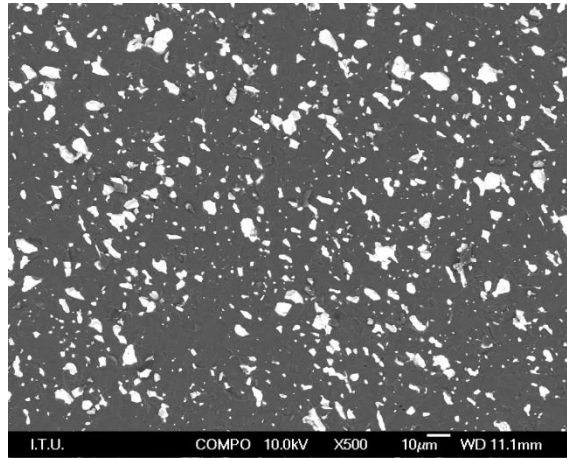
Şekil 4.14’de yapıdaki TiB₂ partiküllerinin yapıdan kopmadan sıkı bir şekilde B₄C matrise tutundukları görülmektedir. Şekil 4.15’de ise aynı numunenin ikincil elektron görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.15 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %10 TiB₂ kompozitinin 15000x büyütmede ikincil elektron görüntüsü

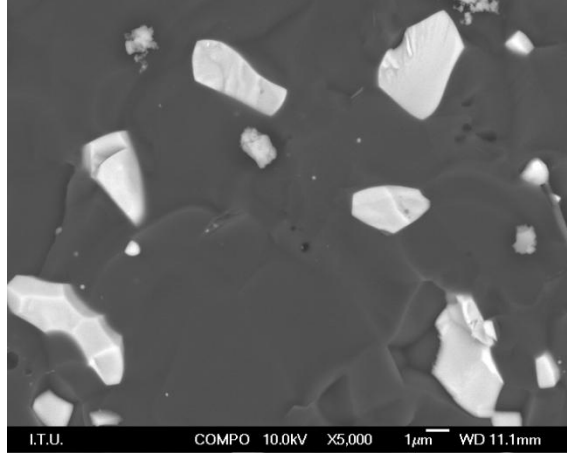
Şekil 4.15’deki beyaz renkli partikül TiB₂, koyu renkli yapı ise B₄C matrisidir. Eğme testleri sonucu malzemenin gevrek olarak kırıldığı görüntüden anlaşılmaktadır.

40 MPa basınçta, 1770 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B₄C - %15 TiB₂ kompozitine ait 500x büyütme kırık yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 4.16’da verilmiştir.



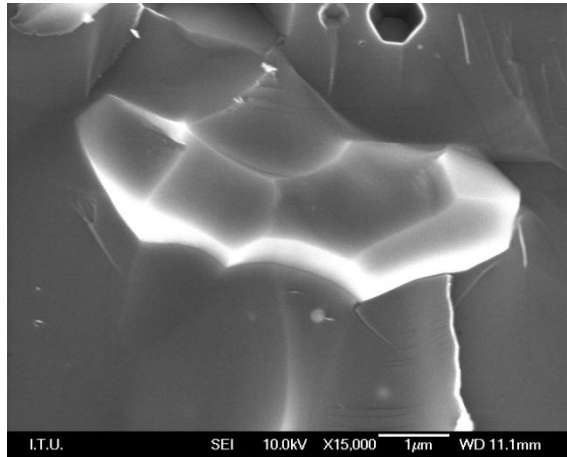
Şekil 4.16 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %15 TiB₂ kompozitinin 500x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

TiB₂’nin B₄C matrisi içindeki homojen dağılımı %15 TiB₂ içeren kompozitte de mevcut olup, TiB₂ tane boyutlarının diğer numunelere göre daha büyük olduğu ve 10 mikrona kadar ulaştığı görülmektedir. Bu durumun toz numunelerinin hazırlanması sırasında küçük boyutlu partiküllerin kendi aralarında aglomera olmalarından veya kendi aralarında sinterlenmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.17’de aynı numunenin 5000x büyütmedeki görüntüsü verilmiştir.



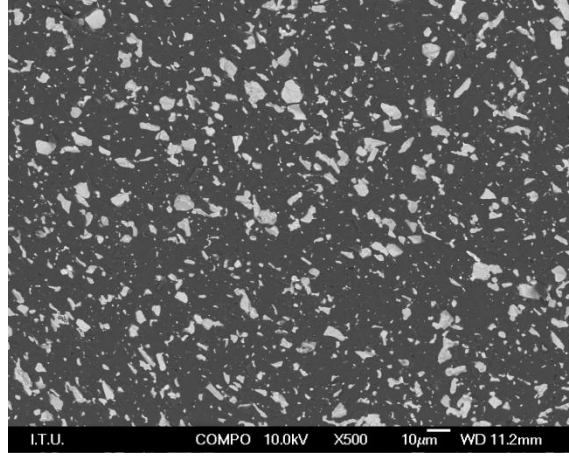
Şekil 4.17 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %15 TiB₂ kompozitinin 5000x büyütmede kırık yüzey görüntüsü

Şekil 4.17’de TiB₂ partiküllerinin B₄C matrisi tarafından yoğun şekilde sarıldığı görülmektedir. Aynı numuneye ait 15000x büyütmedeki mikroyapı görüntüsü ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

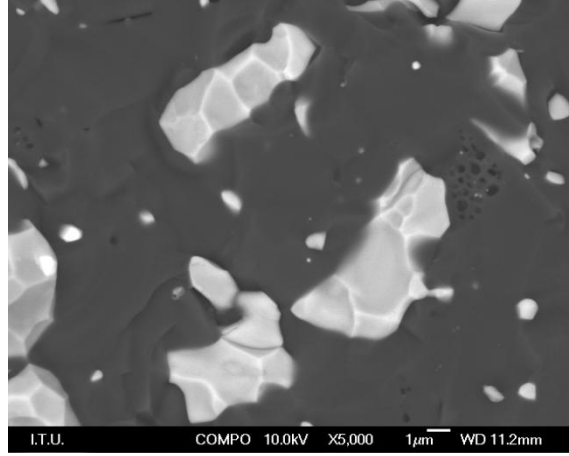


Şekil 4.18 : 40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dk. süreyle vakum altında SPS’lenmiş B₄C - %15 TiB₂ kompozitinin 15000x büyütmede ikincil elektron görüntüsü

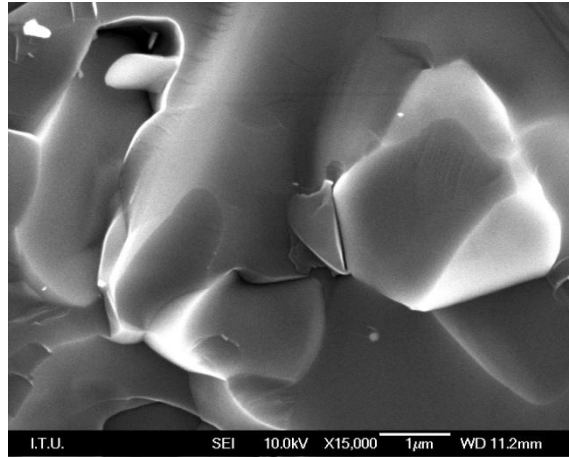
40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B₄C - %20 TiB₂ kompozitine ait 500x büyütmeli kırık yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 4.19’da, 5000x büyütmeli mikroyapı görüntüsü Şekil 4.20’de, 15000x büyütmeli ikincil elektron görüntüsü ise Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.19 : 40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ kompozitinin 500x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü



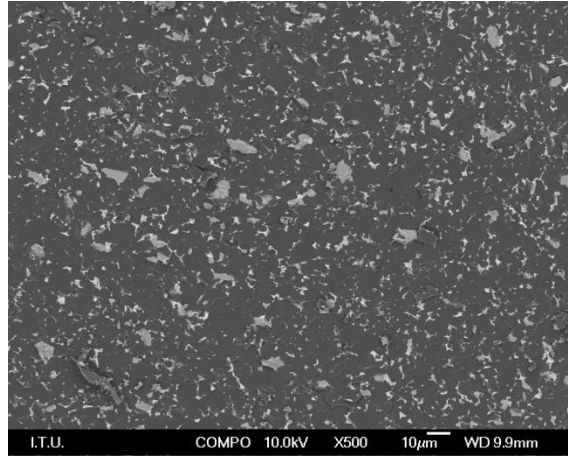
Şekil 4.20 : 40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ kompozitinin 5000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü



Şekil 4.21 : 40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ kompozitinin 15000x büyütmeli ikincil elektron görüntüsü

40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle 1725 - 1750 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterlenmiş B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 kompozitlerinin mikroyapı incelemeleri Şekil 3.8’de gösterilmiş olan JEOL JSM 7000F elektron mikroskobu kullanılarak sırasıyla 500x, 10000x ve 15000x büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir.

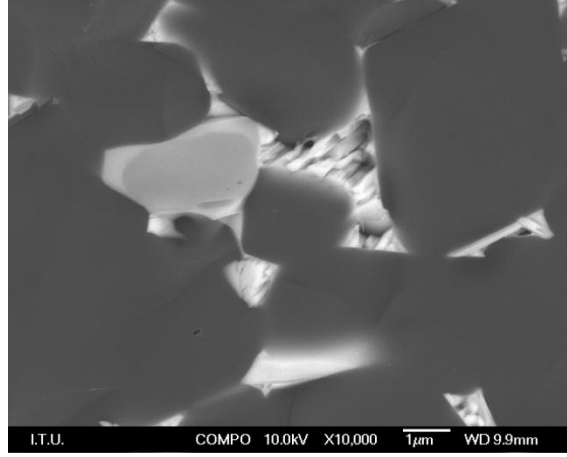
40 MPa basınçta, 1745 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B_4C - %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.22’de görülmektedir.



Şekil 4.22 : 40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x büyütme kırık yüzey görüntüsü

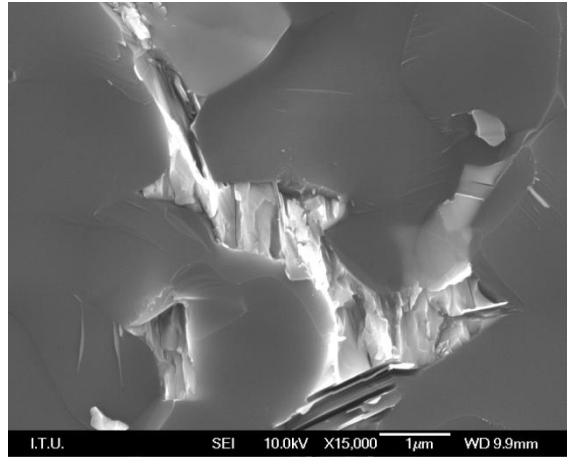
Yapılan EDS analizi sonuçlarına göre koyu gri bölgeler B_4C matris, açık gri bölgeler TiB_2 , beyaz renkli bölgeler ise YBO_3 fazı olarak belirlenmiştir. TiB_2 ve YBO_3 partikülleri yapıda homojen olarak dağılmıştır. Aynı numunenin 10000x büyütme görüntüsü Şekil 4.23’de, 15000x büyütme görüntüsü ise Şekil 4.24’de verilmiştir.

10000x büyütme görüntüde numunenin yüksek yoğunluklu yapısı ve TiB_2 partikülünün etrafında kümelenmiş YBO_3 fazı görülebilmektedir. YBO_3 fazının yapıdaki varlığı XRD ve EDS analizleri ile belirlenmiş olup, kırılma morfolojileri yapının camsı özelliğini ortaya koymaktadır.



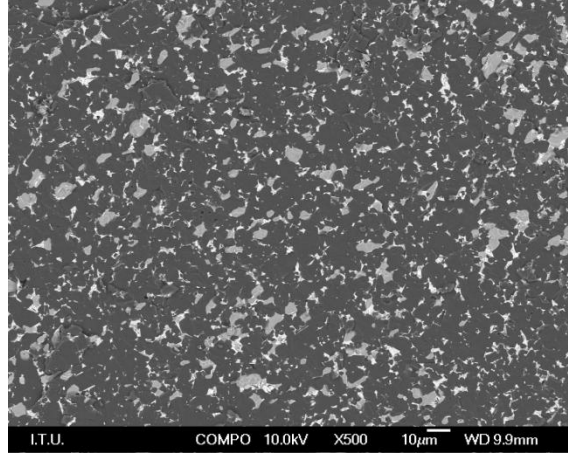
Şekil 4.23 : 40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %5 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 10000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

Şekil 4.24’deki 15000x büyütmeli görüntüde ise camsı YBO₃ fazının ikincil elektron görüntüsü verilmektedir. Görüntüdeki koyu renkli bölgelerin kırılma esnasında yapıdan kopan partiküller nedeniyle B₄C matriste açılan boşluklar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24 : 40 MPa basınçta, 1745 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %5 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 15000x büyütmeli ikincil elektron görüntüsü

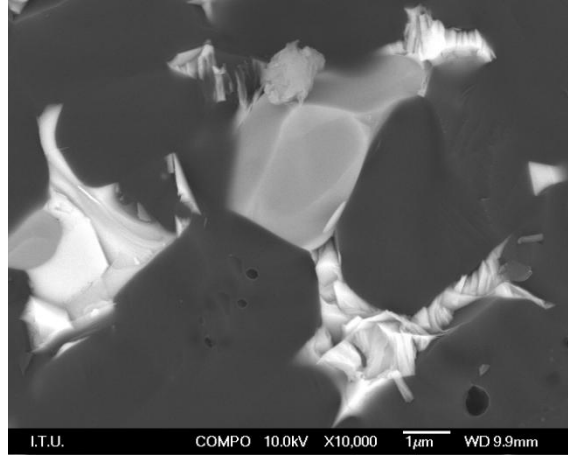
40 MPa basınçta, 1725 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B₄C - %10 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 500x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.25’de verilmektedir.



Şekil 4.25 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

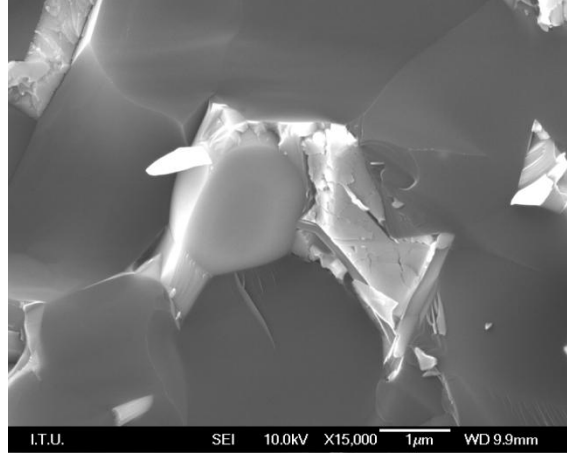
Görüntüden, TiB_2 miktar artışına bağlı olarak aglomerasyonun daha fazla gerçekleştiği ve maksimum boyuttaki TiB_2 partikül miktarının %5 TiB_2 içeren numunedekine göre daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

Aynı numuneye ait 10000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.26’da verilmiştir.



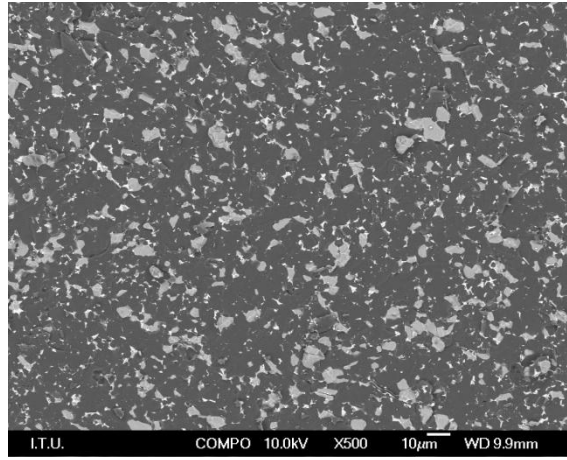
Şekil 4.26 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 10000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

Şekil 4.26’da, TiB_2 partiküllerinin etrafında kümelenmiş YBO_3 fazı ve camsı YBO_3 partiküllerinin kırılma morfolojisi ile tabakalı yapısı görülmektedir. Aynı numuneye ait, Şekil 4.27’de verilen 15000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsünde ise daha gevrek yapıya sahip YBO_3 partikülü üzerindeki çatlaklar görülebilmektedir.

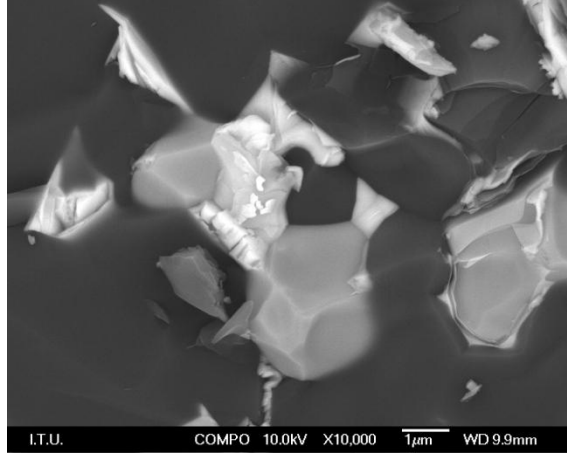


Şekil 4.27 : 40 MPa basınçta, 1725 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %10 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 15000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

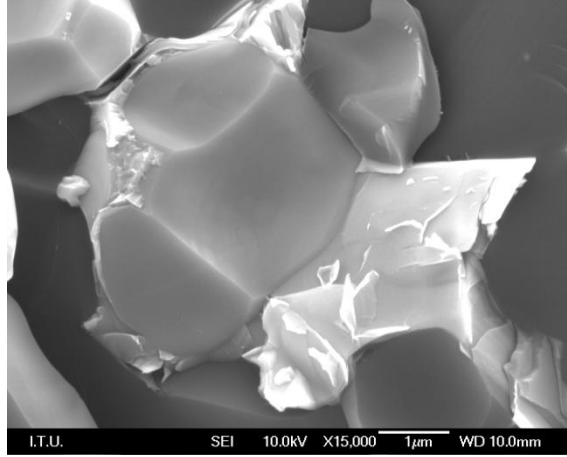
40 MPa basınçta, 1750 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B_4C - %15 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x ve 10000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü ile 15000x büyütmeli ikincil elektron görüntüsü, sırasıyla Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30’da verilmektedir.



Şekil 4.28 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B_4C - %15 TiB_2 - %3 Y_2O_3 kompozitinin 500x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

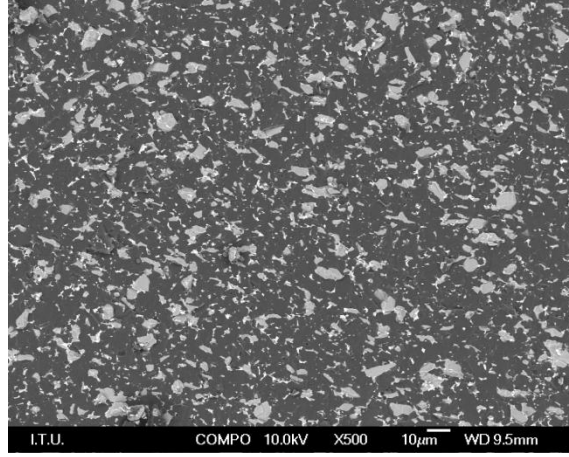


Şekil 4.29 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %15 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 10000x büyütme kırık yüzey görüntüsü

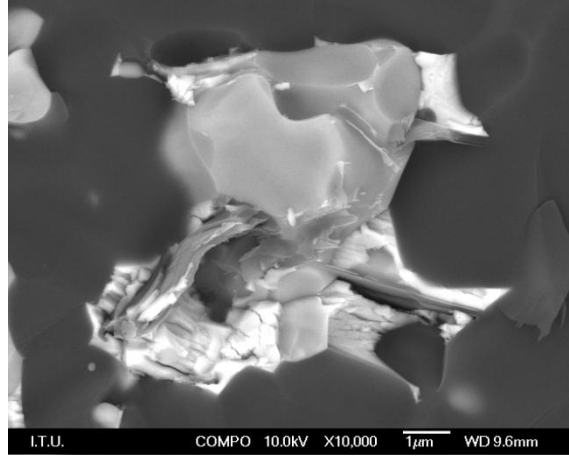


Şekil 4.30 : 40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %15 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 15000x büyütme ikincil elektron görüntüsü

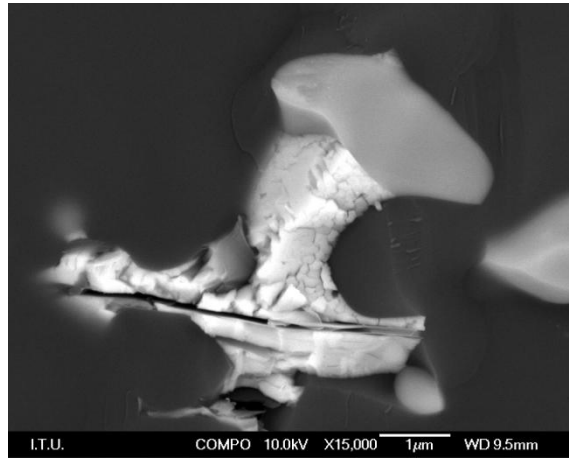
40 MPa basınçta, 1740 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B₄C - %20 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 500x, 10000x ve 15000x büyütme kırık yüzey görüntüleri, sırasıyla Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33’de verilmektedir.



Şekil 4.31 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 500x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü



Şekil 4.32 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 10000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü



Şekil 4.33 : 40 MPa basınçta, 1740 °C’de, vakum altında 5 dk. süreyle SPS’lenmiş B₄C - %20 TiB₂ - %3 Y₂O₃ kompozitinin 15000x büyütmeli kırık yüzey görüntüsü

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İrdemeleri

Hacimce %5, 10, 15 ve 20 TiB₂ içeren B₄C – TiB₂ toz karışımlarına ait X-ışınları difraktogramında görülen YZrO₃ fazının toz karıştırma aşamasında kullanılan YSZ bilyelerden kaynaklandığı ve limit değerler altında kaldığı anlaşılmıştır. Hazırlanan toz karışımlarının 1670 – 1770 °C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmesi sonucunda yapıda B₄C ve TiB₂ dışında yeni bir ara faz veya geçiş fazı oluşmadığı belirlenmiştir. B₄C ve TiB₂'nin birbiri ile reaksiyon girmeyecek yapılarda olmasının ve sinterlemenin vakum atmosferinde gerçekleşmesinin yeni faz oluşmamasında etkisi olduğu görülmüştür. Kompozitlerin yapısındaki TiB₂ miktarı arttıkça X-ışınları difraktogramlarındaki TiB₂ pik şiddetlerinin de arttığı görülmüştür.

1720 – 1750 °C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda, aynı hacim oranlarında TiB₂ ve katkı malzemesi olarak hacimce %3 Y₂O₃ içeren B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ kompozitlerinin 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmesi sonucunda yapıda yumuşak Y₂O₃ fazı nedeniyle farklı fazların oluştuğu görülmüştür. Bunun yanısıra Y₂O₃'ün sinterlenme sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. Yeni faz oluşumlarının, oksitli bir bileşik olan Y₂O₃'ün yapıdaki B₄C ve TiB₂'nin yapılarını bozarak TiO₂ ve YBO₃ gibi yeni bileşikler oluşturmamasından kaynaklandığı görülmüş, ilave Y₂O₃ sayesinde B₄C fazının pik şiddetlerinde düşüş, yeni oluşan YBO₃ fazının pik şiddetinde ise artış gözlemlenmiştir.

5.2 Nispi Yoğunluğun TiB₂ İlavesi ve Sıcaklık İle Değişiminin İrdelenmesi

Spark plazma sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre belirlenen yoğunlukların, teorik yoğunluk değerlerine bölünmesiyle elde edilmiştir. 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle 1670 – 1770 °C aralığındaki değerlerde sinterlenmiş B₄C – TiB₂ kompozitlerinde sıcaklık arttıkça yoğunluğun da

arttığı görülmüştür. Bu durum Dudina ve arkadaşlarının [45] 1600 °C'den 1700 °C'ye çıkıldıkça %95 üzeri yoğunluk değerlerine çıktıkları çalışmanın sonucu ile paralellik göstermektedir. Sinterlemenin ana mekanizması taneler arası difüzyondur. Difüzyonla malzeme taşınımının yüksek sıcaklıklarda daha yüksek oranda gerçekleşmesi numunelerin yoğunluk artışındaki temel sebeptir. TiB₂ içeriğinin %5'den %20'ye çıkması ile yapıdaki porozitenin azaldığı görülmüştür. Daha büyük yüzey alanına sahip olan TiB₂ partiküllerinin, B₄C matrisinin tane büyümesini sınırlamasının da yoğunluğu artıran bir diğer sebep olduğu görülmüştür. Ölçülen yoğunluk ve nispi yoğunluk değerlerindeki artışın yapıdaki TiB₂ miktarı ile sıcaklığın artması sonucu gerçekleştiği anlaşılmaktadır. B₄C – TiB₂ numunelerinde yeni faz oluşmaması ve gaz çıkışı ile fazla miktarda malzeme kaybı gerçekleşmemesi de yoğunluk üzerinde olumlu etkiye sahiptir.

Y₂O₃ katkısının nispi yoğunluğu katkısız numunelere göre artırdığı görülmüştür. Y₂O₃ içeriği %3'te sabit tutulup TiB₂ miktarının artırılması nispi yoğunluk değerlerinde küçük değişiklikler görülmesine sebep olmuştur. Nispi yoğunluktaki dalgalanmaların YBO₃ ve TiO₂ gibi yeni oluşan fazlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Spark plazma sinterleme deneylerinde yoğunluğun sıcak presleme gibi geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha yüksek çıkmasının nedeni Dudina ve arkadaşlarının [45] yaptıkları çalışmada belirtildiği üzere daha kısa sinterleme sürelerinde daha yüksek ısıtma hızına çıkılabilmesi ve yoğunlaşma sırasında tane büyümesinin kontrollü gerçekleştirilebilmesidir.

5.3 SPS Sıcaklığı ve TiB₂ İçeriğinin Sertlik Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi

B₄C – TiB₂ kompozitlerinin sertlik değeri %5 TiB₂ içeren numunede 34,5 GPa ile en yüksek değere ulaşmıştır. Sinterleme sıcaklığının 1770 °C gibi yüksek bir değerde olması sinterlenmenin oldukça iyi gerçekleşmesine ve yapıdaki porozitelerin minimum seviyede kalmasına yol açmış, sertlikte artış görülmüştür. TiB₂ katkısının B₄C matrisin tane büyümesini engellemesi ve spark plazma sinterleme yönteminin kontrollü tane büyümesine olanak vermesinin de yüksek sertlik değerleri eldesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Yapıdaki TiB_2 miktarının artması ile sertliğin azaldığı görülmüştür. Bu durum özellikle %5 TiB_2 içeren 34,5 GPa sertliğe sahip numune ile aynı sıcaklıkta sinterlenmiş %15 TiB_2 içeren numunede görülen 31,7 GPa sertlik değeri ile daha iyi anlaşılmaktadır. Sinterleme sıcaklıklarının 10 °C'lik aralıklarda değişmesinin sertlik üzerinde büyük bir etkiye sahip olmadığı görülmüş, sertlikteki düşüşün temel sebebinin artan TiB_2 katkısı olduğu anlaşılmıştır. TiB_2 'nin B_4C 'den daha yumuşak bir faz olmasının ve B_4C 'den düşük sertlik değerine sahip olmasının (B_4C : 31,5 GPa, TiB_2 : 25,5 GPa) karışım oranları teorisine göre TiB_2 arttıkça düşen sertlik değerlerinde etkin rol oynadığı anlaşılmıştır. Mikroyapı görüntülerinde de görüldüğü üzere artan miktarlardaki TiB_2 'nin aglomerasyon ve sinterleme sebebiyle büyüyen tane boyutu ve mikroçatlakların da sertliği düşürdüğü düşünülmektedir.

Y_2O_3 katkılı numunelerde ise sıcaklık değişimlerinden bağımsız olarak TiB_2 miktarı arttıkça sertliğin arttığı görülmüştür. Yumuşak bir faz olan Y_2O_3 'ün düşük sinterleme sıcaklığına sahip olması ve oluşturduğu YBO_3 gibi yeni fazlar sayesinde yapıdaki poroziteleri etkin bir şekilde doldurduğu bu sayede yoğunluk ile birlikte sertliği de artırdığı düşünülmektedir. Bu durum Y_2O_3 katkılı numunelerin yüksek yoğunluk değerlerine sahip olmasından da anlaşılmaktadır.

Bu çalışmadaki deneysel sonuçlar porozite ve tane boyutunun sertlik üzerinde doğrudan etkiye sahip olduğunu göstermiş olup, Srivatsan ve arkadaşlarının [46] 1700 – 1800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirdiği çalışma sonucunda elde ettiği bulgular ile benzerlik göstermektedir.

5.4 SPS Sıcaklığı ve TiB_2 İçeriğinin Kırılma Tokluğu Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi

Spark plazma sinterlenmiş numunelerin kırılma toklukları indentasyon metoduyla ölçülen sertlik değerlerine paralel olarak çatlak boyuna göre hesaplanmıştır. B_4C - TiB_2 numunelerinde en yüksek tokluk değeri %10 TiB_2 içeren numunede 6,9 $MPa.m^{1/2}$ olarak ölçülmüş olup tokluktaki artışın temel sebebi Skorokhod ve arkadaşlarının çalışmasında [34] belirtildiği gibi B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayıları farklılığıdır. TiB_2 'nin B_4C 'ye göre daha yüksek olan termal genleşme katsayısı (TiB_2 : $8,7.10^{-6} K^{-1}$, B_4C : $5,7.10^{-6} K^{-1}$), sinterlenmiş numunenin oda sıcaklığına soğuması sırasında TiB_2 partiküllerinin B_4C matrise göre daha fazla çekilmesine ve arayüzeyde çekme gerilimleri oluşturmaya yol açmaktadır. Bu

gerilimler sonucunda arayüzeyde oluşan mikroçatlaklar ise matristeki çatlak ilerlemesini durdurarak veya yönünü değiştirerek tokluk artışı sağlamaktadır. Tokluktaki en yüksek değerin %10 TiB₂ içeren numunede görülmesi ise yine Skorokhod'un aynı çalışmasında [34] açıklandığı gibi bu bileşimdeki numunede TiB₂ tane boyutunun kritik değere ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Kritik partikül boyutunun tokluk artış mekanizmasına olan olumlu etkisi, bu boyutun aşılması durumunda ortadan kalkmaktadır. Bu durum %15 ve %20 TiB₂ içeriğine sahip numunelerdeki tokluğun artan TiB₂ miktarıyla düşmesinden de anlaşılmaktadır.

Y₂O₃ katkılı numunelerde ise Y₂O₃ katkısının TiB₂ ve B₄C ile reaksiyona girerek oluşturduğu yeni fazlar sebebiyle kritik tane boyutuna ulaşamamasının ve sertlikteki düşüşün, artan TiB₂ oranıyla birlikte düşen tokluk değerlerinde etkin rol oynadığı anlaşılmaktadır. Yumuşak bir faz olan Y₂O₃'ün oluşturduğu camsı YBO₃ fazı sertlik ile birlikte toklukta da B₄C - TiB₂ numunelerine göre düşük değerler elde edilmesine sebep olmuştur. B₄C - TiB₂ numunelerinde çatlak ilerleyişi TiB₂ partiküllerinin etrafından gerçekleşirken veya partiküller tarafından tamamen engellenirken Y₂O₃ katkılı numunelerde çatlak ilerleyişi camsı YBO₃ fazı tarafından engellenememiş ve bu faz üzerinden geçen çatlaklar sebebiyle toklukta düşüş görülmüştür.

5.5 Eğme Mukavemetinin SPS Sıcaklığı ve TiB₂ İle Değişiminin İrdelenmesi

SPS yöntemi ile 1670 – 1770 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 40 MPa basınçta, 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş numuneler, yüksek sertliklerinden ve gevrek yapılarından ötürü mekanik ölçümler için kesilmeleri sırasında kırılmıştır. Kırılan numunelerden kesilen standart boyutlara en yakın eğme numuneleri yüksek sertlikleri nedeniyle tamamen parlatılamamış ve bu durum deneylerde düşük değerler elde edilmesine yol açmıştır.

B₄C – TiB₂ numuneleri kullanılarak sabit sinterleme sıcaklığı 1720 °C ve 1770 °C'de yapılan deneyler sonucunda, 1720 °C'de TiB₂ miktarına göre mukavemetin önce arttığı ardından azaldığı, 1770 °C'de ise TiB₂ miktarı arttıkça eğme mukavemetinin arttığı görülmüştür. Yamada ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [32] belirtildiği gibi artan TiB₂ içeriğinin B₄C tane büyümesini önlemesi ve yüksek sinterleme sıcaklığına çıkılması sayesinde ince taneli yapıda sinterlenmiş B₄C matrisindeki TiB₂ dağılımının daha homojen olması ve miktarı arttıkça büyüyen TiB₂

partiküllerinin mikroçatlak ilerleyişini engelleyerek çatlak enerjisini sönümlemesinin eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunu arttırdığı düşünülmektedir. Genel olarak B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu sebebiyle ısınma ve soğuma sırasında yapıda oluşan kalıntı gerilmeleri ve artan katkı miktarı, eğme mukavemetini etkileyen temel faktörler olarak öne çıkmaktadır.

5.6 Mikroyapı Görüntülerinin İrdelenmesi

40 MPa basınçta, 1770 °C’de 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin Şekil 4.10’da gösterilmiş olan 500x büyütmedeki kırık yüzey görüntüsü incelendiğinde beyaz renkli fazların TiB_2 , gri renkli fazın ise B_4C olduğu EDS analizi ile belirlenmiştir. Aynı zamanda EDS analizi sayesinde B_4C ve TiB_2 arasında herhangi bir faz oluşmadığı görülmüş, görüntüde farklı renkte bir faz görülmemesi de bunu doğrulamıştır. Aynı numuneye ait Şekil 4.11’de gösterilmiş olan 5000x büyütmeli görüntüde B_4C matrisinde TiB_2 partikülleri etrafında kümelenmiş poroziteler görülmektedir. Şekil 4.12’de gösterilmiş olan aynı numuneye ait 15000x büyütmeli görüntü incelendiğinde ise TiB_2 partikül boyutunun ortalama 2-3 mikron boyutunda kaldığı, aglomerasyon veya sinterlenme sebebiyle büyük boyutlu tane oluşumunun gerçekleşmediği görülmüştür.

40 MPa basınçta, 1750 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B_4C - %10 TiB_2 kompozitinin Şekil 4.13’de gösterilmiş olan 500x büyütmeli görüntüsünde miktarı artmış TiB_2 fazının yapıya homojen olarak dağıldığı görülmüş, partiküllerin toz karıştırma aşamasında aglomerasyon yoluyla veya sinterleme sırasında kendi aralarında sinterlenerek büyüdüğü gözlemlenmiştir. B_4C - %5 TiB_2 kompozitinin Şekil 4.10’da gösterilmiş olan 500x büyütmedeki kırık yüzey görüntüsü ile B_4C - %10 TiB_2 kompozitinin Şekil 4.13’de gösterilmiş olan 500x büyütmeli görüntüsü karşılaştırıldığında aradaki fark rahatlıkla anlaşılmaktadır. Aynı numuneye ait Şekil 4.14’de gösterilmiş olan 5000x büyütmeli görüntüde B_4C matrisi ile TiB_2 partikülleri arasındaki yoğun bağlanma görülmektedir. Şekil 4.15’de gösterilmiş olan aynı numuneye ait 15000x büyütmeli görüntüde ise kırılmanın B_4C fazından gerçekleştiği anlaşılmakta olup, TiB_2 partikülünün karakteristik hekzagonal yapısı görülmektedir.

40 MPa basınçta, 1770 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B_4C - %15 TiB_2 kompozitinin Şekil 4.16’da gösterilmiş olan 500x

büyütmeli kırık yüzey mikroyapı görüntüsü incelendiğinde B_4C matrisindeki irileşmiş TiB_2 partikülleri görülmekte olup, bazı partiküllerin boyutlarının 10 mikrona yaklaştığı görülmektedir.

40 MPa basınçta, 1760 °C’de, vakum altında 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş B_4C - %20 TiB_2 kompozitine ait Şekil 4.19’da verilmiş 500x büyütmeli kırık yüzey mikroyapı görüntüsü incelendiğinde TiB_2 partiküllerinin çoğunlukla 10 mikron mertebesinde kaldığı görülmüş ve diğer numunelerde olduğu gibi yapıda segregasyon oluşmadığı gözlemlenmiştir. Aynı numunenin Şekil 4.20’de gösterilmiş olan 5000x büyütmeli görüntüsünde TiB_2 miktarındaki artışa rağmen yapıda hapsolmuş küme halinde poroziteler görülmektedir. Yapıdaki bu tür porozitelere rağmen %99,2 nispi yoğunluğa ulaşılmış olması sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 katkısının yeterli olduğunun göstergesidir.

B_4C - TiB_2 - Y_2O_3 numunelerine ait mikroyapı görüntülemeleri sonucunda koyu gri bölgelerin B_4C , açık gri bölgelerin TiB_2 , beyaz bölgelerin ise YBO_3 fazı olduğu anlaşılmıştır. Y_2O_3 katkısının yapıda ağırlıklı olarak YBO_3 fazına dönüştüğü ve yapıda homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. Görüntüler incelendiğinde YBO_3 fazının ayrıca TiB_2 partikülleri etrafında kümелendiği de görülmüştür. YBO_3 fazının kırılma morfolojisi yapının camsı özellikte olduğunu ve tabakalı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. TiB_2 miktarının artmasıyla aglomere olmuş TiB_2 partiküllerinin miktarındaki artış ve YBO_3 ’ün gevrek yapısı da mikroyapı görüntülerinden anlaşılmaktadır. Y_2O_3 katkılı numunelerin sinterlenme sıcaklıklarının, B_4C - TiB_2 numunelerine göre düşük olmalarına rağmen, yüksek yoğunluk değerlerine (> %99) ulaşmada sinterleme süresi ile birlikte yeterli olduğu görülmüştür. B_4C - TiB_2 numunelerinde olduğu gibi Y_2O_3 katkılı numunelerde de segregasyon görülmemektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

1. B_4C , %5, 10, 15, 20 hacim oranlarındaki TiB_2 ve katkı malzemesi olarak ilave edilmiş Y_2O_3 tozları tefzel kaplı atritörde, etanol içerisinde, YSZ bilyeler yardımıyla 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları, etüvde 80 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutulmalarının ardından 1 milimetrelik elekler kullanılarak YSZ bilyelerden ayrılmış ve granüle edilmiştir.

2. Hazırlanan toz karışımlarının X-ışınları analizi yapılmış ve karışım sırasında herhangi bir yeni faz oluşmadığı fakat yapıya YSZ bilyeler nedeniyle limit değerin altındaki miktarlarda $YZrO_3$ bileşiğinin karıştığı görülmüştür.

3. Granüle edilen tozlar 5 cm çapında, 0,5 cm kalınlığında disk şekilli numuneler oluşturacak şekilde, karışımın teorik yoğunluğu baz alınarak kalıp hacmine göre tartılmış ve sinterleme için hazırlanmıştır.

4. Sinterleme sırasında numunedeki çekilmenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına göre B_4C-TiB_2 tozları 1670 - 1770 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ tozları ise 1725 - 1750 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, tokluk ve eğme mukavemeti değerleri incelenerek, X-ışınları analizi ve SEM görüntülemesi ile karakterize edilmeleri amaçlanmıştır.

5. Spark plazma sinterlenmiş numunelerin Archimed prensibine göre yoğunluk değerleri ölçülmüş, elde edilen değerlerin teorik yoğunluğa bölünmesi ile nispi yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Yoğunluk ve nispi yoğunluk değerleri ölçülen numuneler mekanik deneyler için elmas uçlu disk yardımıyla şerit halinde kesilmiş ve yüzeyleri parlatılmıştır.

6. $B_4C - TiB_2$ numuneleri ile $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerinden kesilmiş şeritlere 3 nokta eğme testi uygulanmış ve numunelerin eğme mukavemetleri ölçülmüştür. Eğme testleri sonucunda kırılan numunelerin birer örneği bakalite alınarak kaba ve ince parlatma işlemleri uygulanmış, sinterleme sonucundaki faz değişimlerini incelemek için X-ışınları analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak X-ışınları

analizleri yapılmış numuneler üzerinde sertlik ve tokluk değerleri ölçülmüştür. Eğme testinden elde edilmiş diğer kırık numuneler mikroyapı incelemesi amacıyla kullanılmış ve kırık yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmıştır.

7. Deney sonuçları nispi yoğunluk bakımından incelenecek olursa B_4C-TiB_2 kompozitlerinde en yüksek nispi yoğunluk değerine $1770\text{ }^{\circ}C$ 'de %20 TiB_2 içeren numunede %99,8'lik değerde rastlanmıştır. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ kompozitlerinde ise en yüksek nispi yoğunluğa $1745\text{ }^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş %5 TiB_2 içeren numunede rastlanmış olup, yoğunluk değeri %99,1 olarak ölçülmüştür. B_4C-TiB_2 kompozitlerinde artan TiB_2 içeriği ve sinterleme sıcaklığının nispi yoğunluğu artırdığı anlaşılmış, $1770\text{ }^{\circ}C$ 'de %5 TiB_2 içeriğinde %98,1 ölçülen yoğunluk aynı sıcaklıkta %20 TiB_2 içeren numunede %99,8'lik değere ulaşmıştır. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ kompozitlerinde ise Y_2O_3 ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü görülmüş, düşük sıcaklıkta sinterlemenin azalmasına rağmen B_4C-TiB_2 kompozitlerine yakın yoğunluk değerleri elde edilebileceği anlaşılmıştır. Bu kompozitlerde TiB_2 içeriğindeki artışın yoğunlukta büyük farklar yaratmadığı gözlemlenmiş olup, %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 içeriğine sahip numunede %99,1 ölçülen nispi yoğunluk, %20 TiB_2 - %3 Y_2O_3 içeren numunede %99 olarak ölçülmüştür.

8. Sertlik sonuçları incelendiğinde B_4C-TiB_2 kompozitlerinde TiB_2 içeriği arttıkça sertliğin azaldığı görülmüştür. En yüksek sertlik değeri %5 TiB_2 içeren numunede 34,5 GPa, en düşük değer ise %15 TiB_2 içeren numunede 31,7 GPa olarak ölçülmüştür. Aynı numunelerde sinterleme sıcaklıklarının çok küçük bir aralıkta değişmesi nedeniyle sıcaklığın sertlik değişimlerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı düşünülmektedir. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ numunelerinde ise sertliğin artan TiB_2 miktarı ile arttığı görülmüştür. %5 TiB_2 içeren numunede 30,2 GPa ölçülen sertlik değeri %15 TiB_2 içeren numunede 35 GPa'a yükselmiştir. Y_2O_3 katkılı numunelerde sıcaklığın düşmesi ile sinterlemenin azalmasına rağmen artan TiB_2 içeriği ile yeni oluşan fazların küçük tane boyutu, yüksek yoğunluk ve sertlik sağladığı gözlemlenmiştir.

9. Kırılma tokluğu bakımından $B_4C - TiB_2$ kompozitlerinde en yüksek değer %10 TiB_2 içeren numunede $6,9\text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Aynı numunelerde en düşük değer ise %5 TiB_2 içeren numunede $5\text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. En yüksek tokluğun %10 TiB_2 içeren numunede elde edilmesinin kritik tane boyutuna ulaşılması ile ilgili olduğu anlaşılmıştır. Tokluktaki artışın B_4C ve TiB_2 arasındaki

termal genleşme katsayısı farklılığına bağlı olarak, mikroçatlak oluşumuyla çatlak ilerleyişinin durdurulması sayesinde gerçekleştiği ve kritik katkı tane boyutunun toklukta etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ kompozitlerinde ise en yüksek değer %5 TiB_2 - %3 Y_2O_3 içeren numunede $5,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, en düşük değer ise %20 TiB_2 - %3 Y_2O_3 içeren numunede $4,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ kompozitlerinde oluşan yeni fazlar sebebiyle kritik tane boyutuna ulaşamamasının B_4C-TiB_2 kompozitlerine göre düşük tokluk değerleri elde edilmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

10. Eğme mukaveti değerleri B_4C-TiB_2 numuneleri ile $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ numunelerinin yüksek sertlikleri ve gevrek yapıları nedeniyle kesme sırasında kırılmaları ve bu sebeple standart boyutlarda 3-nokta eğme numuneleri elde edilememesi nedeniyle sağlıklı olarak ölçülememiştir. Buna karşılık 1720 ve 1770 °C’de sinterlenmiş B_4C-TiB_2 numuneleri kullanılarak yapılan eğme deneyleri, TiB_2 miktarındaki artışın ve yüksek sinterleme sıcaklığının eğme mukavemeti üzerindeki etkileri hakkında fikir vermektedir. 1670 °C’de sinterlenen numunelerin ise yeterli sinterlenme sıcaklığına ulaşamamaları nedeniyle yoğunluklarının düşük çıkması bu numunelerin eğme deneylerinde kullanılmalarını engellemiştir. 1770 °C’de, TiB_2 içeriğinin artmasıyla eğme mukavemetinin arttığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta %5 TiB_2 içeren numunenin tam parlatılamaması sonucu 269 MPa ölçülen mukavemet değeri %20 TiB_2 içeriği ile 415 MPa’a yükselmiştir. 1720 °C’de sinterlenen numunelerde ise en yüksek mukavemet değeri %15 TiB_2 içeren numunede 498 MPa olarak ölçülmüş, bu sıcaklıkta eğme mukavemeti değerleri 1770 °C’deki değerlerden yüksek çıkmıştır.

11. X-ışınları analizi ile toz karışımları ve sinterlenmiş numunelerin faz değişimleri incelendiğinde B_4C-TiB_2 toz karışımlarında eser miktarda $YZrO_3$ bileşiği tespit edilmiştir. Yapıya toz karışımları hazırlanırken kullanılan YSZ bilyelerden karıştığı anlaşılan bu bileşiğin analiz sonucunda herhangi bir yapısal değişikliğe yol açmadığı anlaşılmıştır. B_4C-TiB_2 numunelerinde hiçbir sinterleme sıcaklığında herhangi bir yeni faz oluşmadığı ve B_4C ile TiB_2 ’nin reaksiyona girmeden sinterlendiği görülmüştür. $B_4C-TiB_2-Y_2O_3$ kompozitlerine yapılan X-ışını analizleri ise yapıya ilave edilen Y_2O_3 ’ün düşük sinterleme sıcaklıklarında yeni oksitli fazlar oluşturduğunu göstermiştir. Aynı kompozitlerde TiB_2 miktarı arttıkça yeni oluşan fazların pik şiddetlerinin arttığı görülmüş, yapıda reaksiyona girmemiş bir miktar

Y_2O_3 kaldığı belirlenmiştir. Sinterleme süresinin kısa tutulmasının yapıdaki Y_2O_3 'ün tamamen reaksiyona girmesini engellediği düşünülmektedir.

12. Kırık yüzeylerde yapılan SEM incelemeleri sonucunda B_4C - TiB_2 kompozitlerinde TiB_2 'nin tüm sıcaklıklarda yapıya homojen dağıldığı ve tane boyutlarının TiB_2 miktarı arttıkça aglomerasyon ve sinterleme yoluyla büyüdüğü görülmüştür. Görüntülerde beyaz renkte görülen TiB_2 partikül boyutlarının 2-3 mikrondan 10 mikrona kadar ulaşabildiği ve B_4C matrisine sıkı bir şekilde bağlandığı anlaşılmıştır. Termal genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluktan ötürü soğuma sırasında oluşan kalıntı gerilmeleri ile çatlak ilerlemelerinin TiB_2 partikülleri tarafından engellendiği gözlemlenmiş olup bu durumun artan TiB_2 içeriği ile kırılma tokluğunu artırıcı etki yaptığı anlaşılmıştır. TiB_2 partikülleri etrafında tespit edilen küme halindeki porozitelerin ise sinterleme süresinin uzatılması ile azalacağı tahmin edilmektedir. Y_2O_3 katkılı numunelerde ise yapıya homojen olarak dağılmış YBO_3 fazına rastlanmıştır, yüksek büyütme görüntülerde de bu fazın genellikle TiB_2 partikülleri etrafında kümелendiği görülmüştür. Kırılma morfolojisi incelendiğinde YBO_3 fazının camsı ve gevrek yapıda olduğu anlaşılmıştır, çatlak ilerlemelerinin YBO_3 fazı üzerinden ilerleyerek tokluğu düşürücü etki yaptığı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Şahin, F.Ç. ve Yeşilçubuk A.**, 2007. B₄C-ZrB₂ Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme İle, B₄C-TiB₂ Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ve Sıcak Presleme İle Eldesi, BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342.
- [2] **J.E. Zorzi, C.A. Perottoni and J.A.H da Jornada**, 2005. Hardness And Wear Resistance of B₄C Ceramics Prepared With Several Additives, *Materials Letters*, **59**, 2932-2935.
- [3] **Gençkan, D.H.**, 2009. Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle B₄C-SiC Kompoziti Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [4] **Thevenot, F.**, 1990. Boron Carbide - A Comprehensive Review. *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 205-225.
- [5] **Yeşilkaya, B. ve İbişoğlu, G.**, 2003. Bor Karbür Ön Fizibilite Etüdü, ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [6] **Pierson, O.H.**, 1996. Handbook of Refractory Carbides And Nitrides – Properties, Characteristics, Processing And Applications, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, pp. 128-133.
- [7] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, 2003. Bor Raporu, Ankara.
- [8] **Heian, E.M., Khalsa, S.K., Lee, J.W. and Munir, Z.A.**, 2004. Synthesis of Dense, High-Defect-Concentration B₄C Through Mechanical Activation And Field-Assisted Combustion, *Journal of American Ceramic Society*, **87**, [5], 779-783.
- [9] **Roy, T.K., Subramanian, C. and Suri, A.K.**, 2006. Pressureless Sintering of Boron Carbide, *Ceramics International*, **32**, 227-233.
- [10] **Hae-Won Kim, Young-Hag Koh and Hyoun-Ee Kim**, 2000. Densification and Mechanical Properties of B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Aid, *Journal of American Ceramics Society*, **83**, [11], 2863-65.
- [11] **Venkateswaran, T., Basu, B., Raju, G.B. and Doh-Yeon Kim**, 2006. Densification and Properties of Transition Metal Borides-Based Cermets via Spark Plasma Sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 2431-2440.

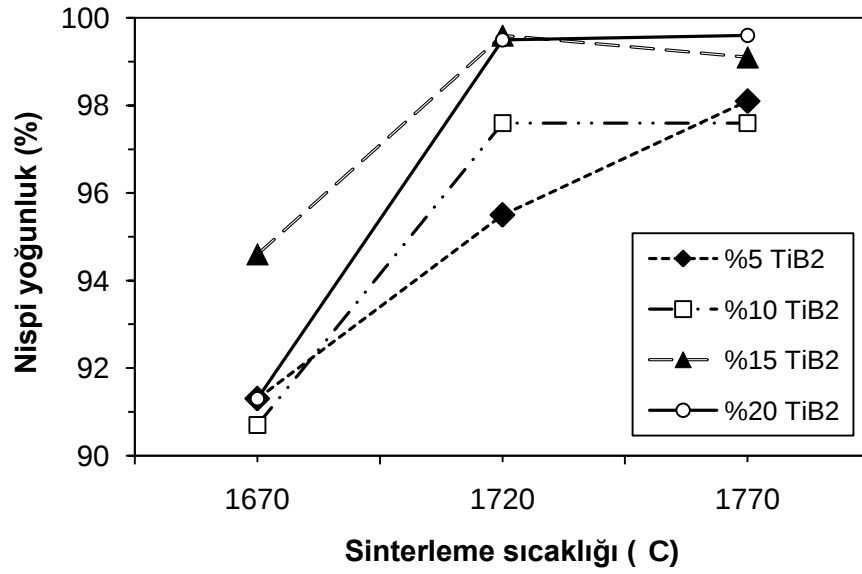
- [12] **Chen, W., Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Groza, J.R. and Munir, Z.A.,** 2005. Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process I. Effect of DC Pulsing on Reactivity, *Materials Science and Engineering A* 394, 132-138.
- [13] **Addemir, O.,** Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu – Boron Products and Turkey, pp. 15-20.
- [14] **Kurtoğlu, K.,** 2007. “Titanyum Diborür’ün Karbotermik Redüksiyon Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [15] **Kim, J.J. and McMurtry, C.H.,** 1985. TiB₂ Powder Production For Engineered Ceramics, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 6, 1313-1320.
- [16] **Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R. and Kacprzak, L.,** 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, pp. 547, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [17] **Weimer, A.W.,** 1997. Appendices Selected Property Data, in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, pp. 637-644, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.
- [18] **Munro, R.G.,** 2000. Material Properties of Titanium Diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105, 709-720.
- [19] **Weimer, A.W.,** 1997. Thermochemistry and Kinetics, in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, pp. 79-114, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6
- [20] **Saito, T., Fukuda, T., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S.,** 1997. Synthesis of Ultrafine Titanium Diboride Particles by Rapid Carbothermal Reduction in a Particulate Transport Reactor, *Journal of Material Science*, 32, 3933-3938.
- [21] Metalurji Laboratuvarı II Deney Föyleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [22] **Weimer, A.W.,** 1997. Thermal Aerosol Processes in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, pp. 307-342, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6
- [23] **Makyta, M., Matiasovsky, K and Taranenko, V.I.,** 1989. Mechanism of the Cathode Process in the Electrochemical Synthesis of TiB₂ in Molten Salts-I. The Synthesis in an All-Fluoride Electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 34 No. 6, 861-866.

- [24] Makyta, M., Matiasovsky, K., Taranenko, V.I., Zarutskii, I.V. and Shapoval, V.I., 1992. Mechanism of the Cathode Process in the Electrochemical Synthesis of TiB_2 in Molten Salts-II. Chloride-Fluoride Electrolyte, *Electrochimica Acta*, **Vol. 37 No.2**, 263-268.
- [25] Wang, W., Fu, Z., Wang, H. and Yuan, R., 2002. Influence of Hot-pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and Mechanical Properties of TiB_2 Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1045-1049.
- [26] Einarsrud, M., Hagen, E., Pettersen, G. and Grande, T., 1997. Pressureless Sintering of Titanium Diboride with Nickel, Nickel Boride and Iron Additives, *Journal of American Ceramic Society*, **Vol. 80 No. 12**, 3012-3020.
- [27] Park, J., Lee, Y., Koh, Y. and Kim, H., 2000. Effect of Hot-pressing Temperature on Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid, *Journal of American Ceramic Society*, **Vol. 83, No. 34**, 1542-1544.
- [28] Torizuka, S. and Kishi, T., 1996. Effect of SiC and ZrO_2 on Sinterability and Mechanical Properties of TiN, $Ti(C_{30}N_{70})$ and TiB_2 , *Materials Transactions JIM*, **Vol. 37 No. 4**, 782-787.
- [29] Habashi, F., 1997. Boron, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, **Vol. 4** pp. 1985-2028, Wiley-VCH, ISBN 3-527-28792-2.
- [30] ASM International, 2001. ASM Handbook - Composites, **Vol 21**, pp. 40, ISBN 0-87170-703-9.
- [31] Gusev, A.I., 1997. Phase Equilibria in the Ternary System Titanium – Boron – Carbon, *Journal of Solid State Chemistry*, **133**, 205-210.
- [32] Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y. and Kanzaki, S., 2003. High Strength $B_4C - TiB_2$ Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1123-1130.
- [33] Skorokhod, V.I. and Krstic, V.D., 2000. Processing Microstructure and Mechanical Properties of B_4C-TiB_2 Particulate Sintering Composites I. Pressureless Sintering and Microstructure Evolution, *Pow. Metall. and Met. Ceram.*, **39**, 414-423.

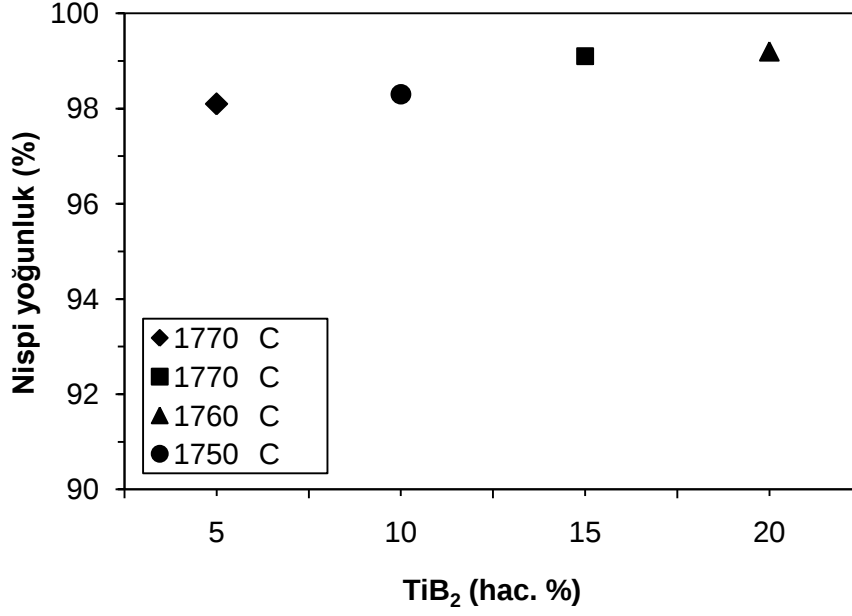
- [34] **Skorokhod, VI.V. and Krstic, V.D.**, 2000. Processing Microstructure and Mechanical Properties of B_4C - TiB_2 Particulate Sintering Composites II. Fracture and Mechanical Properties, *Pow. Metall. and Met. Ceram.*, **39**, 504-513.
- [35] **Cai, K.F., Nan, C.W., Schmuecker, M. and Mueller, E.**, 2003. Microstructure of Hot-pressed B_4C - TiB_2 Thermoelectric Composites, *J. All. and Comp.*, **350**, 313-318.
- [36] Powder Metallurgy and Ceramic Forming.pdf, pp. 197-202.
- [37] **Rahaman, M.N.**, 2003. Ceramic Processing and Sintering, 2nd Edition, pp. 428, Marcel Dekker Inc, New York, USA, ISBN 0-8247-0988-8.
- [38] **Haglund, S., Argen, J.**, 1998. Solid State Sintering of Cemented Carbides; An Experimental Study, *Zeitschrift fur metallkunde*, **89**, 5, 316-322.
- [39] **Barsoum M.W.**, 2003. Fundamentals of Ceramics, pp. 304-305, IOP Publishing Ltd., ISBN 0-7503-0902-4.
- [40] **Carter, C.B., Norton, M.G.**, 2007. Ceramic Materials - Science and Engineering, pp 414-417, Springer Publishing, ISBN 0-3874-6270-8.
- [41] **Url-1** <http://www.scm-sps.com/e_htm/whatsps_e_htm/whatsps2_e.htm>, alındığı tarih 10.02.2010.
- [42] **Url-2** <http://www.scm-sps.com/e_htm/whatsps_e_htm/whatsps4_e.htm>, alındığı tarih 10.02.2010.
- [43] **Tokita, M.**, Mechanism of Spark Plasma Sintering, Sumitomo Coal Mining Company Ltd, Kanagawa 213, Japan.
- [44] **Url-3** <http://www.scm-sps.com/e_htm/whatsps_e_htm/whatsps3_e.htm>, alındığı tarih 10.02.2010.
- [45] **Dudina, V.D., Hulbert, D.M., Jiang, D., Unuvar, C., Cytron, S.J. and Mukherjee, A.K.**, 2008. In-situ Boron Carbide – Titanium Diboride Composites Prepared by Mechanical Milling and Subsequent Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Sci.*, 43:3569-3576.
- [46] **Srivatsan, T.S., Guruprasad, G., Black, D., Petraroli, M., Radhakrishnan, R. and Sudarshan, T.S.**, 2006. Microstructural Development and Hardness of TiB_2 – B_4C Composite Samples: Influence of Consolidation Temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 413, 63-72.

EKLER

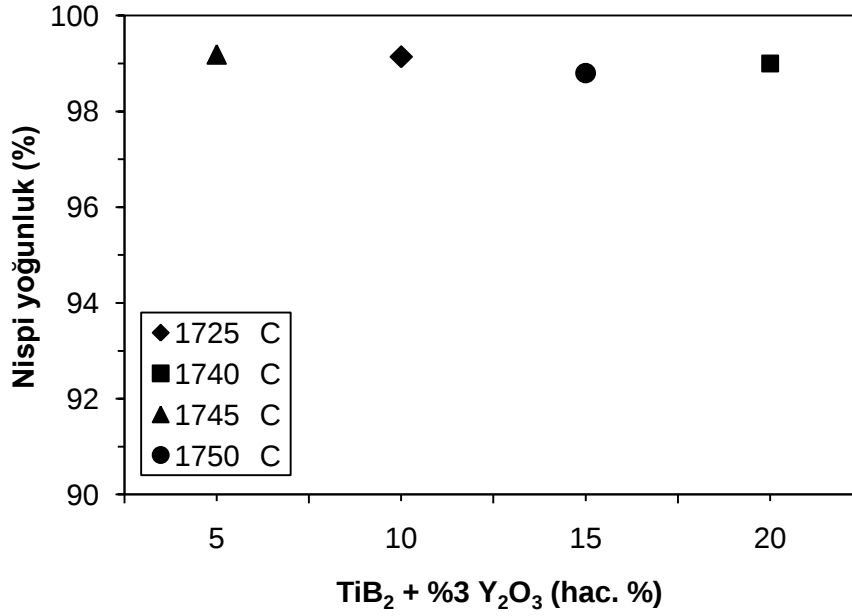
EK A. Şekiller ve Çizelgeler



Şekil A.1 : 40 MPa basınç altında, 1670, 1720 ve 1770 °C’de 5 dakika süreyle sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler



Şekil A.2 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda 5 dakika süreyle sinterlenmiş B₄C – TiB₂ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler



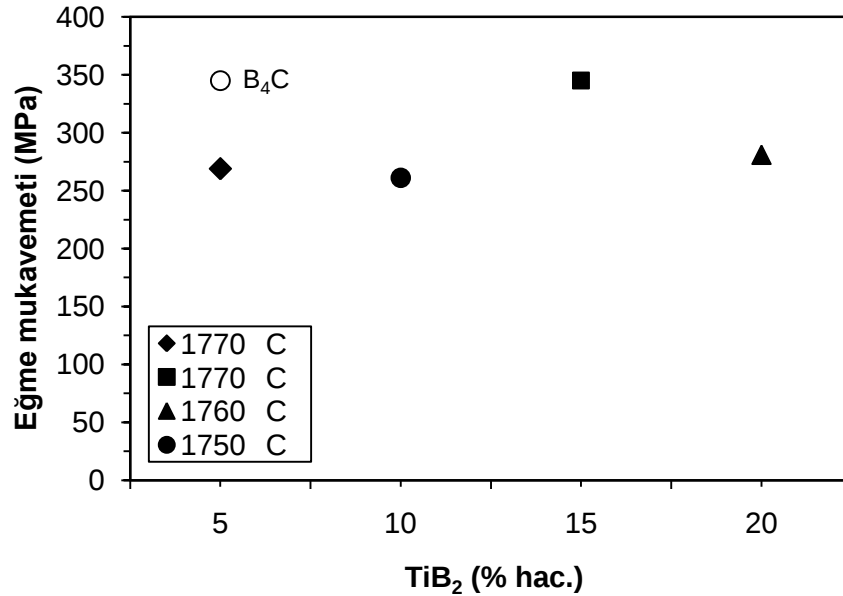
Şekil A.3 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda 5 dakika süreyle sinterlenmiş B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerinde nispi yoğunluk değerlerinde görülen değişimler

Çizelge A.1 : $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait, spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 içeriğine göre değişen sertlik değerleri.

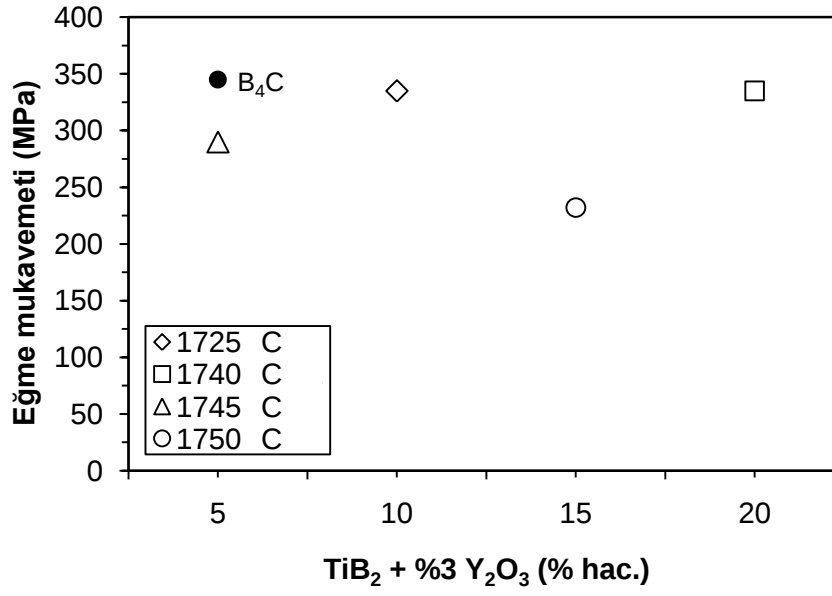
Numune	Sinterleme sıc. (°C)	Sertlik değeri (GPa)
$B_4C + \%5 TiB_2$	1770 °C	$34,5 \pm 1,1$
$B_4C + \%10 TiB_2$	1750 °C	$32,6 \pm 1,2$
$B_4C + \%15 TiB_2$	1770 °C	$31,7 \pm 0,9$
$B_4C + \%20 TiB_2$	1760 °C	$32,6 \pm 0,7$

Çizelge A.2 : $B_4C - TiB_2 - Y_2O_3$ numunelerine ait, spark plazma sinterleme sıcaklığı ve TiB_2 ile Y_2O_3 içeriğine göre değişen sertlik değerleri.

Numune	Sinterleme sıc. (°C)	Sertlik değeri (GPa)
$B_4C + \%5 TiB_2 + \%3 Y_2O_3$	1745 °C	$30,2 \pm 0,6$
$B_4C + \%10 TiB_2 + \%3 Y_2O_3$	1725 °C	$33,7 \pm 1,5$
$B_4C + \%15 TiB_2 + \%3 Y_2O_3$	1750 °C	$35,0 \pm 1,1$
$B_4C + \%20 TiB_2 + \%3 Y_2O_3$	1740 °C	$34,3 \pm 1,5$



Şekil A.4 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $B_4C - TiB_2$ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB_2 içeriğine göre değişimleri



Şekil A.5 : 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B₄C – TiB₂ – Y₂O₃ numunelerine ait eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklık ve TiB₂ ile Y₂O₃ içeriğine göre değişimleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Berkay UYGUN

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir / 10.03.1985

Lisans Üniversitesi: Sakarya Üniversitesi

Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi