

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**CrCoNiFeMo KATKILI B₄C MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SPS İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Burak Çağrı OCAK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

MART 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**CrCoNiFeMo KATKILI B₄C MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SPS İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Burak Çağrı OCAK
(506162420)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

MART 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF B₄C MATRIX WITH
ADDITION OF CrCoNiFeMo COMPOSITES BY SPS**

Ph.D. Thesis

**Burak Çağrı OCAK
(506162420)**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Metallurgical and Materials Engineering Program

Thesis Advisor: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

MARCH 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506162420 numaralı Doktora Öğrencisi Burak Çağrı OCAK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “CrCoFeNiMo KATKILI B₄C MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SPS İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 27 Aralık 2022
Savunma Tarihi : 15 Mart 2023





Aileme,



ÖNSÖZ

Değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'in hayatımdaki yeri ve önemi çok büyüktür. Yanında geçirdiğim 8 yıl boyunca kendisinden edindiğim akademik bilgiler, beni ailesine içine dahil edecek kadar yakınında bulundurması, karşılaştığım her zorluk için çözüm sunması, her olumlu gelişme için benim kadar mutlu olması, gösterdiği anlayış ve sabır, sunduğu imkanlar ve hiç unutmak istemeyeceğim sayısız anı için kendisine tüm kalbimle teşekkür ederim.

Çalışma grubuna ilk katıldığım günden itibaren, ilgisi ve yardımıyla yanımda olan, tecrübelerinden sıklıkla faydalandığım, bana projesinde çalışma imkanı sunan ve her zaman desteği hissettiren değerli hocam Prof. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya teşekkür ederim.

İşine, arkadaşlarına ve ailesine olan hassasiyetine hayranlık duyduğum, her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, bilgi ve tecrübesiyle kendisinden çok şey öğrendiğim sevgili abim Hasan Hüseyin SEZER'e çok şey borçluyum.

İTÜ'de geçirdiğim yılların, laboratuvardaki çalışmalarımın, üniversite dışındaki hayatımın birer parçası olan, dinlemekten ve anlatmaktan çok keyif aldığım arkadaşlarım Dr. Taylan MARAŞ'a, Dr. Barış YAVAŞ'a, Ar. Gör. Leyla YANMAZ'a, Dr. Melis KAPLAN AKARSU'ya, Dr. Emin KONDAKÇI'ya, Dr. Burcu APAK'a, Dr. Öğretim Üyesi Özden ORMANCI'ya, Ar. Gör. Fatih KIRBIYIK'a içtenlikle teşekkür ederim. Onlar her şeyi kolaylaştırdılar.

Laboratuvar ve cihaz kullanım imkanı sağlayan Prof. Dr. Filiz ŞAHİN'e, Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, Dr. Öğretim Üyesi Nuri SOLAK'a, Yük. Müh. Sahip KIZILTAŞ ve Prof. Dr. İskender Atilla REYHANCAN teşekkür ederim. Nötron

YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Bursu aldığım Yükseköğretim Kurulu'na ve 2211-C Öncelikli Alanlar Bursu programı ile beni ve çalışmamı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Kendisini tanıdığım ilk günden beri, güler yüzü, neşesi, hiç bitmeyen esprileri, sabrı ve desteği için İris GÜRÇAY'a ve biricik Nala'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Son olarak üzerimdeki emeği, gösterdiği sabır ve fedakarlık için annem Fatma OCAK'a, emekleriyle benim için ikinci anne olan ablam Müh. İrem KORKMAZ'a, bana eğitimi aşkını aşılayan babam Yük. Müh. Fahrettin OCAK'a, her zaman desteğini hissettiren Müh. Fatih KORKMAZ'a ve neşe kaynağımız Kerem KORKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2022

Burak Çağrı OCAK
(Metalurji ve Malzeme Y. Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER..	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER... ..	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti	3
1.3 Tezin Kapsamı ve Hipotez	4
2. BOR KARBÜR.....	7
2.1 Bor Karbürün Kristal Yapısı	8
2.2 Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
3. YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMLARI.....	11
3.1 Yüksek Entropi Alaşımı Konsepti.....	11
3.2 Yüksek Entropi Alaşımalarında 4 Temel Etki	13
3.2.1 Yüksek entropi etkisi	13
3.2.2 Latis distorsiyon etkisi.....	14
3.2.3 Yavaş difüzyon etkisi	15
3.2.4 Karışım etkisi.....	15
3.3 Yüksek Entropi Alaşımı Aileleri ve FeNiCoCrMo.....	15
4. SİNERLEME	19
4.1 Sinterleme Prosesi	20
4.2 Sinterleme Gerilimi	21
4.3 Mikroyapı Değişimi	24
4.4 Sinterleme Aşamaları ve Kütle Taşınım Mekanizmaları	25
4.5 Sinterleme Kinetiği ve Mekanizmaları	27
4.6 Katı Hal Sinterlemesi	28
4.7 Sıvı Faz Sinterlemesi.....	29
4.8 Basınç Yardımlı Sinterleme	31
4.8.1 Spark plazma sinterleme (SPS)	31
4.8.2 SPS sisteminin çalışma mekanizması.....	33
4.8.3 SPS sisteminin avantajları ve dezavantajları	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	40
5.1.1 B ₄ C tozunun karakterizasyonu	40
5.1.2 FeNiCoCrMo tozunun üretimi ve karakterizasyonu	41
5.2 Hacimce Farklı Oranlarda FeNiCoCrMo İçeren B ₄ C Seramiklerinin Üretimi	43

5.3 B ₄ C-FeNiCoCrMo Seramiklerinin Yoğunlaşma Kinetiğinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Üretimler	47
5.4 B ₄ C-FeNiCoCrMo Seramiklerinin Zırlama Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Üretimler.	48
5.5 Sinterleme Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu	48
5.5.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi	49
5.5.2 Faz analizleri.....	49
5.5.3 Raman analizleri	49
5.5.4 Mikroyapı karakterizasyonu	49
5.5.5 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu.....	50
5.5.6 Radyasyon zırlama özelliklerinin karakterizasyonu.....	51
5.5.6.1 Gama radyasyon zırlama özelliklerinin karakterizasyonu.....	51
5.5.6.2 Nötron radyasyon zırlama özelliklerinin karakterizasyonu.....	52
5.5.7 Yoğunlaşma kinetiğinin belirlenmesi	53
5.5.7.1 Formal sinterleme analizi	54
6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	57
6.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonları	57
6.2 Hacimce Farklı Oranlarda FeNiCoCrMo İçeren B ₄ C Seramikleri.....	61
6.2.1 Seramiklerinin faz analizleri.....	61
6.2.2 Raman analizleri	62
6.2.3 Yoğunluk değerleri ve sinterleme davranışları.....	64
6.2.4 Mikroyapı karakterizasyonu	67
6.2.5 Mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	74
6.3 Yoğunlaşma Kinetiğinin Belirlenmesi	78
6.3.1 Formal sinterleme analizi	82
6.4 Radyasyon Zırlama Özelliklerinin Karakterizasyonu	93
6.4.1 Gama zırlama deney sonuçları.....	93
6.4.2 Nötron zırlama deney sonuçları.....	97
6.4.3 Radyasyonun malzeme üzerindeki etkilerinin incelenmesi.....	99
7. SONUÇLAR	107
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	119

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BSE	: Geri Saçılımlı Elektron
DC	: Doğru Akım
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
GPa	: Gigapaskal
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
ICDD	: Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi
MPa	: Megapaskal
SEI	: İkincil Elektron Görüntüsü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
XRD	: X Işını Difraktometresi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik



SEMBOLLER

D	: Anlık yoğunluk
Q_d	: Aktivasyon enerjisi
Å	: Angström
Be	: Berilyum
k	: Boltzman sabiti
B₄C	: Bor karbür
Fe	: Demir
°C	: Derece santigrat
φ	: Difüzyon katsayısı
R	: Gaz sabiti
σ	: Gerilme
n	: Gerilme üssü
C	: Karbon
μ	: Kayma modülü
Pu	: Krom
Co	: Kobalt
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
Pu	: Plütonyum
G	: Tane boyutu
p	: Tane boyutu üssü
ρ	: Yoğunluk
t	: Zaman



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor karbürün genel özellikleri.....	10
Çizelge 5.1 : Hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo katkılandırılmış B ₄ C seramiklerine ait üretim parametreleri ve bileşimler.	45
Çizelge 6.1 : FeNiCoCrMo alaşım tozunun deneysel kriterlere göre hesaplanmış termodinamik parametreleri.	57
Çizelge 6.2 : FeNiCoCrMo alaşım tozunun EDS analizleri.	59
Çizelge 6.3 : Sinterlenmiş numunelerin teorik, relatif ve ölçülen yoğunluk değerleri.....	66
Çizelge 6.4 : B ₂ H (Spektrum 1, 2, 3) ve B ₃ H (Spektrum 4, 5, 6) numunelerine ait EDS spektrumları.	70
Çizelge 6.5 : Sinterlenen numunelerin tane boyutu, sertlik, kırılma tokluğu değerleri.....	74
Çizelge 6.6 : B ₂ H seramiklerinin üretim parametreleri ve relatif yoğunluk değerleri.....	82
Çizelge 6.7 : B ₄ C-FeNiCoCrMo seramiklerinin Cs-137 gama radyasyonuna karşılık bağıl sayım değerleri.	94
Çizelge 6.8 : Monolitik B ₄ C ve B ₂ H numunelerinin Cs-137 gama radyasyonuna karşı artan kalınlıklarına ilişkin bağıl sayım değerleri.....	95
Çizelge 6.9 : B ₄ C-FeNiCoCrMo seramiklerinin termal nötron karşısındaki bağıl sayım değerleri.	97
Çizelge 6.10 : B ₄ C-FeNiCoCrMo seramiklerinin termal nötron karşısındaki bağıl sayım-malzeme kalınlık değerleri.	98
Çizelge 6.11 : B ₄ C ve B ₂ H numunelerinin radyasyon öncesi ve radyasyon sonrası relatif yoğunluk değerleri.	100
Çizelge 6.12 : Monolitik B ₄ C ve B ₂ H numunelerine ait radyasyon sonrası latis parametresi, hücre hacmi ve genişleme değerleri.	104



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor-karbon ikili faz diyagramı	7
Şekil 2.2 : (a) İkosahedron ve (b) rombohedron yapıların şematik gösterimi	8
Şekil 2.3 : Bor karbürün rombohedral kafes yapısı	9
Şekil 3.1 : Eş molar alaşımların karışım entropisi değerlerinin alaşımların içerdiği element sayısına göre değişimi	12
Şekil 3.2 : 5 ana elemente sahip (a) HMK ve (b) YMK yapılar için örnekler	14
Şekil 4.1 : Sinterleme aşamaları ve işlem esnasında por yapısındaki değişiklikler...	20
Şekil 4.2 : Bronz partiküllerinin boyun oluşumunun elektron mikroskobu altındaki görüntüsü	21
Şekil 4.3 : Sinterleme işlemi esnasında iç bükey ve dış bükey yüzeylerden düz yüzey oluşturmak üzere kütle taşınımının gösterimi	22
Şekil 4.4 : Katı düz bir yüzey üzerinde sıvı damlanın yayılması ile gösterilen temas veya ıslatma	24
Şekil 4.5 : 2 partiküllü bir sistemin sinterleme mekanizmalarının şematik gösterimi	28
Şekil 4.6 : Por şekli ve kararlılığının dihedral açı ve por koordinasyon numarası ile ilişkisi: (a) iç bükey yüzeye sahip porun çekilmesi ve (b) dış bükey yüzeye sahip porun büyümesi (veya yarı kararlı hale dönmesi).....	29
Şekil 4.7 : Sıvı faz sinterlemesi sırasında toz kompaktının şematik değişimi.....	30
Şekil 4.8 : SPS sistemine ait şematik görüntü	32
Şekil 4.9 : SPS prosesinin 4 ana aşaması.....	34
Şekil 4.10 : Darbeli akım ve partiküller üzerinde ilerleyişi	35
Şekil 5.1 : SPS cihazı.....	40
Şekil 5.2 : Deneysel akış şeması.....	44
Şekil 5.3: B ₄ C-FeNiCoCrMo homojen toz karışımının mikroyapı görüntüsü.	46
Şekil 5.4 : SPS ile üretim sonrası elde edilen numunenin şematik gösterimi.....	47
Şekil 5.5 : Gama deney düzeneği görünümü	52
Şekil 5.6 : Nötron deney düzeneği görünümü	53
Şekil 6.1 : FeNiCoCrMo başlangıç tozuna ait (a) XRD faz analizi ve (b) SEM-BSE mikroyapı görüntüsü.....	58
Şekil 6.2 : B ₄ C başlangıç tozuna ait (a) XRD faz analizi ve (b) SEM-SEI mikroyapı görüntüsü.	60
Şekil 6.3: Sinterleme sonrası (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H numunelerine ait XRD analizi sonuçları.....	61
Şekil 6.4 : Sinterleme sonrası (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H numunelerine ait Raman analizi sonuçları.	63
Şekil 6.5 : Sinterleme sonrası (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H numunelerine ait çekilme eğrileri.	65
Şekil 6.6 : (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H ve (g) B ₃ H (yüksek büyütme) numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.	68

Şekil 6.7 : (a)-(b) B ₂ H ve (c) B ₃ H numunelerine ait SEM-BSE mikroyapı görüntüleri.....	70
Şekil 6.8 : (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H numunelerine ait dağlanmış yüzey mikroyapı görüntüleri.	72
Şekil 6.9 : (a) B ₄ C, (b) B _{0,25} H, (c) B _{0,50} H, (ç) B _{0,75} H, (d) B ₁ H, (e)B ₂ H, (f) B ₃ H numunelerine ait dağlanmış yüzey kompozisyon mikroyapı görüntüleri..	73
Şekil 6.10 : B ₄ C ve B ₂ H numunelerine ait Knoop batıcı ucu karşısında oluşan çatlak derinliği mikroyapı görüntüleri.	75
Şekil 6.11 : B ₂ H numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan indentasyon izi ve çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü.	77
Şekil 6.12 : Relatif yoğunluk ve sinterleme süresi ilişkisi.	79
Şekil 6.13 : Relatif yoğunluk ve SPS sıcaklığı ilişkisi.	79
Şekil 6.14 : Anlık relatif yoğunluk-zaman grafiğine eğri oturtulması.	80
Şekil 6.15 : Anlık relatif yoğunluk ve densifikasyon hızının SPS sıcaklığına göre değişimi.	81
Şekil 6.16 : Farklı sıcaklıklarda 25 dk süre ile üretilen numunelerin sürekli yoğunlaşma eğrileri.	83
Şekil 6.17 : (a) 1100°C/5 dk, (b) 1100°C/15 dk, (c)1100°C/25 dk, (d) 1200°C/5 dk, (e) 1200 C/15 dk, (f) 1200°C/25 dk, (g) 1350°C/5 dk, (h)1350°C/15 dk, (i) 1350°C/25 dk, (i) 1500°C/5 dk, (j) 1500°C/15 dk, (k) 1500°C/25 dk, (l) 1600°C/5 dk, (m) 1600°C/15 dk ve (n) 1600°C/25 dk sıcaklık ve süre parametreleri ile sinterlenmiş SPS numunelerinin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri.	86
Şekil 6.18 : (a) 1100°C/15 dk, (b) 1200°C/15 dk, (c)1350°C/15 dk parametreleri ile sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri.	87
Şekil 6.19 : (a) 1500°C/15 dk ve (b) 1600°C/15 dk parametreleri ile sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri.	88
Şekil 6.20 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin (a-c) kırık yüzey ve (d-i) parlatılmış yüzey görüntüleri.	88
Şekil 6.21 : 1350°C, 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıklarında 5, 15 ve 25 dk sürelerle sinterlenmiş numunelerin tane boyutu-relatif yoğunluk ilişkileri.	89
Şekil 6.22 : 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıkları için Denklem X.X'e göre hesaplanmış efektif gerilme üssü değerleri.	91
Şekil 6.23 : Monolitik B ₄ C ve B ₂ H numunelerinin Cs-137 karşısındaki zayıflatma eğrileri.	95
Şekil 6.24 : Monolitik B ₄ C ve B ₂ H numunelerinin termal nötron karşısındaki zayıflatma eğrileri.	99
Şekil 6.25 : Radyasyon deneyleri sonrası (a) 1., (b) 2., (c)3., (ç) 4., (d) 5. sıradaki monolitik B ₄ C'ye ait ve (e) 1., (f) 2., (g) 3., (ğ) 4. ve (h) 5. sıradaki B ₂ H'ye ait mikroyapı görüntüleri.	102
Şekil 6.26 : Radyasyon sonrası (a) B ₂ H ve (b) Monolitik B ₄ C numunelerinin XRD faz analizi.	103

CrCoNiFeMo KATKILI B₄C MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SPS İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bor karbür (B₄C) sahip olduğu düşük yoğunluk, oldukça yüksek sertlik, yüksek ergime noktası yüksek aşınma direnci, üstün kimyasal dayanım gibi öne çıkan özelliklere sahip bir yapısal seramiktir. Elmas ve kübik bor nitrürün ardından bilinen en sert malzemedir. Sahip olduğu bu üstün özellikleri sayesinde askeri amaçlı araç ve kişisel zırh sistemleri, havacılık ve uzay uygulamaları, balistik ve nükleer uygulamalar gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bunun yanında, yapılarında bulunan bor ve karbon atomları arasındaki güçlü kovalent bağları, yüksek ergime sıcaklıkları yalnızca yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren üretim yöntemleri ile şekillendirilmelerine yol açar. Aynı zamanda, düşük kırılma tokluğu özelliğinden dolayı, yüksek darbe dayanımı gerektiren balistik uygulamalar gibi alanlarda kullanımı sınırlıdır.

Bor karbürün monolitik olarak yüksek yoğunluklarda sinterlenememesi ve düşük kırılma tokluğundan dolayı çeşitli alanlarda kullanımın kısıtlanması, kompozit yapı halinde üretimini ve kullanımını ihtiyaç haline getirmektedir.

Yüksek entropi alaşımları, beş ve daha üzeri birincil elementin atomistik ölçüde bir araya gelmesiyle oluşan yeni nesil alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Üstün mekanik, elektriksel ve termal özelliklere sahiplerdir. Yüksek entropi alaşımlarının özelliklerinin ve mikroyapılarının benzersiz olmasını sağlayan yüksek entropi etkisi, latis distorsiyon etkisi, yavaş difüzyon etkisi ve karışım etkisi olmak üzere dört temel etkiye sahiptir.

Bu çalışmada, spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak kompozit yapıları B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin üretimi ile bu kompozit yapının monolitik B₄C seramiklerine göre daha iyi yoğunlaşma, daha üstün mekanik özellikler ve iyileşmiş nükleer performans elde edilmesi, çalışmanın ana amacı olarak belirlenmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında monolitik B₄C ve B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin üretimi SPS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen disk şeklindeki numunelerin yoğunluk değerleri ve yoğunlaşma davranışları incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sinterleme işleminde gerçekleşebilecek reaksiyonlar sonrasında B₄C stokiometrisini ve oluşan yapıyı incelemek adına sırasıyla Raman ve faz analizi yapılmıştır. Üretilen numunelerin matris ve katkı fazı arasındaki arayüzeyi, tane yapısını ve katkı dağılımını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi, oluşan fazların elementel dağılımını görmek için enerji dağılım spektrometresi (EDS) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik incelemeler kapsamında Vickers mikrosertlik, 4 nokta eğme ve indentasyon yöntemi ile kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir.

İkinci grup üretimler, birinci grup üretimlerde elde edilen optimum bileşimi sağlayan bileşim üzerinden farklı sinterleme süreleri ve SPS sıcaklıkları ile gerçekleştirilmiştir. Bu üretimlerde sinterlenen numunelerin yoğunluk ve mikroyapısı ilişkisi göz önünde

bulundurularak formal sinterleme analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre matematiksel modelleme kullanılarak belirli SPS sıcaklıkları için aktif olan sinterleme mekanizmaları saptanmıştır.

Üçüncü grup üretimlerle birlikte numunelerin gama ve nötron radyasyonu karşısındaki zırlama özellikleri incelenmiştir. Numunelerin Cs-137 gama radyasyonu karşısında doğrusal zayıflatma katsayısı ve yarı değer kalınlıkları belirlenmiştir. Nötron radyasyonu karşısında ise total makroskopik kesit değeri ve yarı değer kalınlıkları hesaplanmıştır.

SPS yöntemi ile üretilen B₄C-FeNiCoCrMo seramikleri, monolitik B₄C numunesine göre daha iyi yoğunluk değerleri, iyileşmiş yoğunlaşma davranışları, daha yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri, daha yüksek doğrusal zayıflatma katsayısı, daha düşük yarı değer kalınlığı ve gelişmiş total makroskopik kesit değeri göstermiştir. B₄C-FeNiCoCrMo hedeflenen relatif yoğunluk değerine (%97) ulaşmıştır. En iyi yoğunluk ve mekanik özellikleri gösteren numune hacimce %2 FeNiCoCrMo içeren seramik numunesi olarak belirlenmiştir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF B₄C MATRIX WITH ADDITION OF CrCoNiFeMo COMPOSITES BY SPS

SUMMARY

Boron carbide (B₄C) is a structural ceramic with prominent features such as low density, very high hardness, high melting point, high abrasion resistance, and superior chemical resistance. It is the hardest known material after diamond and cubic boron nitride. Thanks to these superior features, it has a wide range of uses such as military vehicle and personal armor systems, aviation and space applications, ballistic and nuclear applications. In addition, the strong covalent bonds between boron and carbon atoms in their structures cause them to be shaped by production methods whose high melting temperatures require only high temperature and pressure. At the same time, due to its low fracture toughness, its use is limited in areas such as ballistic applications that require high impact resistance.

Boron carbide's inability to sinter monolithically at high densities and the restriction of its use in various fields due to its low fracture toughness make its production and use in composite structures a necessity.

Metallic additives such as Co, Al, Fe, Si, ceramic additives such as TiB₂, Al₂O₃, SiC, carbon-based additives such as CNT and GNP are used as additive phases in order to improve the mechanical properties and sintering behavior of B₄C ceramics. However, metals, ceramics and conventional alloys added as a secondary phase can adversely affect various properties of B₄C ceramics. For example, metallic additions reduce the hardness of B₄C, although they increase the sintering capabilities by lowering the melting point and creating liquid phase in the system, thanks to the B₄C-metal composites they form. Although metallic additives improve the radiation attenuation coefficient against gamma radiation and the macroscopic cross section against neutron radiation, they may not prevent volume expansion due to Frenkel pair errors that occur in the structure depending on the radiation dose. In addition, ceramic additives can increase the sintering temperature while contributing to the improvement of mechanical properties. Conventional alloy additives mostly lose their stability at high sintering temperatures and decompose into metals and react with B₄C to form secondary borides and carbide.

High entropy alloys are defined as new-generation alloys formed by the atomistic combination of five or more primary elements. They have superior mechanical, electrical and thermal properties. It has four core effects: high entropy effect, lattice distortion effect, slow diffusion effect, and mixing effect, which make the properties and microstructures of high entropy alloys unique.

In the current study, FeNiCoCrMo HEA were used as pre-mechanical alloyed prepared by Csaki group. The processed by mechanical alloying method with high purity elemental powders and composition is selected as near-equiatomic for each component. The HEA powders were washed with ethylic alcohol and following by dried in the furnace at 150 °C to prevent agglomeration. Subsequently, the powders

were placed in the stainless-steel vials. In order to prevent to contamination, stainless steels balls were used as 8:1 ball to powder ratio. The process was conducted under argon atmosphere for 40 hours and during process, n-heptane was used as process control agent (PCA).

In this study, the main aim of the study was to produce composite structured B₄C-FeNiCoCrMo ceramics using the spark plasma sintering (SPS) method and to obtain better densification, superior mechanical properties and improved nuclear performance of this composite structure compared to monolithic B₄C ceramics.

This study covers three different production groups related to each other and the characterization of these groups.

- First group productions include the production B₄C-FeNiCoCrMo with FeNiCoCrMo high entropy alloy additive in different proportions by volume,
- Second group covers the composition that exhibits optimum density and mechanical properties in these ceramics under different SPS temperatures and times in order to determine the sintering mechanism.
- Third Group production includes the production of compounds that show the highest resistance to neutron and gamma radiations in accordance with neutron and gamma radiation tests.

The production of monolithic B₄C and B₄C-FeNiCoCrMo ceramics was carried out using the SPS method within the scope of the thesis. Density values and densification behaviors of sintered disc-shaped samples were investigated. Raman and phase analysis were carried out, respectively, in order to examine the B₄C stoichiometry and the resulting structure after the reactions that may take place in the sintering process at high temperatures. Scanning electron microscopy (SEM) and microstructure examination were performed to examine the interface between the matrix and incorporated phase, grain structure and doping distribution of the produced samples, and energy distribution spectrometry (EDS) examinations were carried out to see the elemental distribution of the formed phases. Within the scope of mechanical examinations, fracture toughness values were determined by Vickers microhardness, 4-point bending, and indentation method.

The second group productions were carried out with different sintering times and SPS temperatures over the composition providing the optimum composition obtained in the first group productions. Considering the density and microstructure relationship of the sintered samples in these productions, a formal sin perspiration analysis was carried out. According to the analysis results, active sintering mechanisms for certain SPS temperatures were determined using mathematical modeling.

With the third group productions, the shielding properties of the samples against gamma and neutron radiation were investigated. The linear attenuation coefficient and half-value thicknesses of the samples were determined against Cs-137 gamma radiation. In the face of neutron radiation, the total macroscopic cross-section value and half-value thicknesses were calculated.

B₄C-FeNiCoCrMo ceramics produced by the SPS method showed better density values, improved densification behaviors, higher hardness and fracture toughness values, higher linear attenuation coefficient, lower half value thickness, and improved total macroscopic section value compared to the monolithic B₄C sample. B₄C-FeNiCoCrMo reached the target relative density value (97%). The sample showing the

best density and mechanical properties was determined as a ceramic sample containing 2% FeNiCoCrMo by volume.





1. GİRİŞ

Bor karbür (B_4C), sahip olduğu üstün özellikler sayesinde malzeme biliminde sıklıkla tercih edilen bir seramiktir. Elmas ve kübik bor nitrürün ardından bilinen en sert malzeme özelliği taşıyan B_4C , düşük yoğunluk ($2,52 \text{ g/cm}^3$), yüksek ergime noktası (2450°C), yüksek elastik modül, iyi derece kimyasal dayanım, yüksek nötron absorblayabilme kabiliyeti (kesit alanda 750 barn) gibi ileri özellikleri sayesinde savunma sanayi, havacılık, nükleer enerji uygulamaları ve diğer birçok alanda kullanıma potansiyeline sahiptir. Toz halinde kullanıldığı uygulamaları olduğu gibi sinterlenmiş halde kompakt yapıda ve ince film kaplama halinde de kullanım alanları mevcuttur. Yüksek sertliği, B_4C 'yi metallerin ve seramiklerin aşındırma, parlatma ve su jeti ile kesme gibi işlemleri için uygun hale getirir. İnce film kaplama olarak bulunduğu aletlerde pirinç, paslanmaz çelik, titanyum, alüminyum, dökme demir gibi çeşitli alaşımların kesilmesinde kullanılır.

Balistik uygulamalarda, kişisel koruma, hava ve kara araçlarının zırhlanmasında yalnızca düşük ağırlıklı malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir. Bor karbür, yüksek sertliği ve düşük yoğunluğu sayesinde her ne kadar balistik uygulamalar için dikkat çekici bir malzeme olsa da düşük kırılma tokluğu değerleri bu alandaki kullanımını sınırlamaktadır. Nükleer uygulamalarda ise reaktörlerde kontrol çubuğu ve nükleer santrallerde radyasyon absorblayıcı olarak kullanılan bor karbür yüksek nötron kesitine rağmen radyasyon karşısında genleşme gösterebilmektedir.

Bor karbürün sahip olduğu B-C atomları arasındaki güçlü kovalent bağları düşük sinterlenme kabiliyetine sebep olmakta ve tek başına yüksek yoğunlukta sinterlenebilmesini kısıtlamaktadır. Bu durum, metaller ve seramikler gibi katkı fazları ile birlikte kompozit yapılar halinde kullanılmasının önünü açmaktadır. İlave fazların kullanımı sinterlenebilme kabiliyetini iyileştirilebilirken, ikincil fazların oluşumunun mekanik özellikleri olumsuz etkilediği bilinmektedir. Buna rağmen, uygun takviye malzemesinin seçimi, uygun üretim yöntemi ve parametreleri kullanılarak sinterlenme davranışlarının iyileştirilmesiyle birlikte mekanik ve nükleer özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında B_4C seramiklerinin FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısı ile spark plazma sinterleme yöntemi kullanımıyla kompozit yapıda üretilerek, monolitik haline göre daha iyi yoğunlaşma, daha yüksek mekanik ve nükleer performansla ulaşılmışla birlikte, sinterlemeye etki eden yoğunlaşma mekanizmalarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Henüz literatürde seramiklere ikincil faz olarak katkılandırılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunan yüksek entropi alaşımlarının B_4C seramiklerin sinterlenebilmesi ve kullanım alanlarında ihtiyaç duyulan özelliklerin geliştirilmesine katkısını belirlemek çalışmanın motivasyonlarından bir tanesidir.

Bu doktora çalışması, birbirleriyle ilişkili üç farklı üretim grubu ve bu grupların karakterizasyonu kapsamaktadır.

1. Grup üretimler hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısıyla B_4C -FeNiCoCrMo üretimini,
2. Grup üretimler bu seramiklerin içerisinde optimum yoğunluk ve mekanik özellikler sergileyen bileşimin sinterleme mekanizmasının belirlenebilmesi için farklı SPS sıcaklık ve süreleri altında üretimini,
3. Grup üretimler nötron ve gama radyasyonları karşısında en yüksek direnci gösteren bileşimlerin nötron ve gama radyasyonları testlerine uygun halde üretimini içermektedir.

Gerçekleştirilen çalışmanın birincil amacı savunma ve nükleer sanayii gibi stratejik alanlarda kullanılan B_4C seramiklerinin mekanik ve nükleer özelliklerinin geliştirilerek belirtilen alanlarda kullanım performansını arttırmak ve henüz etkisi yaygın olarak bilinmeyen yüksek entropi alaşımlarının seramikler üzerindeki etkisi ile ilgili ilk çalışmaları gerçekleştirmektir. SPS yöntemi kullanılarak üretilen seramiklerin yoğunluk ölçümü, yoğunlaşma davranışının belirlenmesi gibi fiziksel özelliklerinin yanında, Vickers mikrosertlik, indentasyon ve 4 nokta eğme teknikleri ile kırılma tokluğu ölçümü gibi mekanik özelliklerin incelenmesi, faz ve mikroyapı analizi, sinterleme mekanizmalarının belirlenmesi, radyasyon zayıflatma katsayısı, total makroskopik tesir kesiti ve yarı değer kalınlıkları gibi nükleer özellik karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda ulaşılmak istenen hedefler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- SPS yöntemi kullanılarak B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin %97 ve üzeri yoğunluklarda üretilmesi.
- Sinterlenmiş numunelerin yoğunlaşma davranışlarının belirlenmesi, faz analizi, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü ve mikroyapı incelemesi.
- FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısı ile birlikte B_4C seramiklerinin mekanik özelliklerinin iyileşmesi.
- B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin sinterlenme mekanizmalarının belirlenmesi için sıcaklık ve süre gibi SPS parametrelerinin belirlenmesi.
- B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin SPS yöntemi ile farklı sıcaklıklarda üretilerek yüksek sıcaklıklardaki sinterlenme mekanizmalarının belirlenmesi.
- FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısı ile birlikte B_4C seramiklerinin nötron ve gama radyasyonu karşısındaki dayanımının iyileştirilmesi.

1.2 Literatür Özeti

Literatürde B_4C seramiklerinin mekanik özelliklerinin ve sinterlenme davranışlarının geliştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmaları katkılandırılan ikincil fazlara göre; (i) Co, Al, Fe, Si gibi metalik katkılar, (ii) TiB_2 , Al_2O_3 , SiC gibi seramik katkılar, (iii) CNT ve GNP gibi karbon bazlı katkılar olarak gruplandırmak mümkündür [1–9]. Bu çalışmaların temel amacı, B_4C 'ye göre daha düşük ergime noktasına sahip takviye fazlarıyla sinterleme sıcaklığını düşürmek, sinterlemeyi iyileştirmek, mekanik ve nükleer özelliklerin gelişmesini sağlamak olarak göze çarpmaktadır. Fakat gerçekleştirilen çalışmalarda ikincil faz olarak eklenen metaller, seramikler ve geleneksel alaşımların B_4C seramiklerinin çeşitli özelliklerini olumsuz etkiledikleri de raporlanmıştır. Örnek olarak metalik ilaveler, oluşturdukları B_4C -metal kompozitleri sayesinde ergime noktasını düşürerek ve sistem içerisinde sıvı faz oluşumunu sağlayarak sinterlenme kabiliyetlerini arttırsa da B_4C 'nin sertliğini düşürmektedir [5,7,8]. Metalik katkıların nükleer özelliklere etkisinin incelendiği çalışmalarda ise gama radyasyonuna karşı radyasyon zayıflatma katsayısını, nötron radyasyonu karşın makroskopik tesir kesitini iyileştirmesine karşın radyasyon dozuna bağlı olarak yapı içerisinde oluşan Frenkel pair hatalarından dolayı hacim genişlemesinin önüne geçemedikleri belirtilmiştir [10]. Bunun yanında, seramik

katkılar mekanik özelliklerin gelişmesine katkıda bulunurken sinterleme sıcaklığını yükseltebilmektedir. Geleneksel alaşım katkıları çoğunlukla yüksek sinterleme sıcaklıklarında kararlılıklarını kaybederek metallere ayrışmakta ve B_4C ile reaksiyona girerek ikincil borür ve karbür oluşturmaktadır.

Yukarıdaki literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, B_4C seramiklerinin yoğunluk davranışlarını, mekanik ve nükleer özelliklerini geliştirmek için yeni bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde farklı orta ve yüksek entropi alaşımı ailelerinin B_4C ve diğer seramiklere ikincil faz olarak eklendiği sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [11–14]. Bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, yüksek entropi alaşımlarının eklendikleri matriks fazı ile aralarında oldukça düşük bir ıslatma açısı yakaladıkları, tane sınırlarına yerleşen sıvı yüksek entropi alaşımları sayesinde matriks ve katkı fazı arasında oldukça iyi bir fiziksel uyum belirledikleri, neredeyse tam yoğunlukta seramik sinterlendiği raporlanmıştır. Buna rağmen, çalışmaların bazılarında gevrek ikincil faz oluşumlarının önüne geçilememiştir [11].

Literatür çalışmaları dikkate alındığında FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısı ile oluşturulacak B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin yoğunlaşma ve mekanik özelliklerinin monolitik B_4C seramiklerine göre iyileştirilmesi beklenmektedir.

Bu doktora çalışmasında gerçekleştirilen yüksek entropi alaşımı katkısının B_4C seramiklerinin nükleer özelliklerini incelemesi bakımından bir ilk olma özelliği taşımaktadır.

1.3 Tezin Kapsamı ve Hipotez

Doktora tez çalışması kapsamında, ticari olarak alınmış B_4C tozu ile mekanik olarak ön alaşımlandırılmış FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı hacimce değişen oranlarda karıştırılmış ve spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Tez için belirlenen amaçlara yönelik şekilde gerçekleştirilen literatür araştırmaları ve mevcut teorik bilgiler ile doğrultusunda farklı numune grupları hazırlanmıştır. Hazırlanan birinci numune grubu ile ilişkili olarak ikinci ve üçüncü grup üretimlerde gerçekleştirilecek olan karakterizasyon yöntemlerine uygun bileşim ve üretim parametreleri belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, üretilen birinci numune grubu için yoğunluk özellikleri, yoğunlaşma davranışları, mikrosertlik değerleri, kırılma tokluğu değerleri, faz analizi

ve mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir. İkinci grup üretimler birinci grup üretimler sonucunda elde edilen numuneler arasında optimum yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip bileşim üzerinden gerçekleştirilmiştir. Uygun SPS parametrelerinin yapılan sinterleme yolu deneyleri sonrasında belirlenmesinin ardından belirli sıcaklıklarda aktif olan sinterleme mekanizmaları saptanmış ve mikroyapı görüntüleri ile ilişkilendirilmiştir. Son olarak üçüncü grup üretimde hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımları katkısı ile üretilmiş seramikler arasından nötron ve gama radyasyonuna dayanımı en yüksek olan numune belirlenerek monolitik B₄C ile kıyaslanmak üzere artan kalınlıklarına karşın radyasyona maruz bırakılmıştır. Karakterizasyonlar neticesinde, monolitik B₄C ve seçili bileşimin radyasyon zayıflatma katsayıları, yarı değer kalınlıkları ve makroskopik tesir kesitleri hesaplanarak yüksek entropi alaşımı katkısının nükleer özellikler karşısındaki etkileri belirlenmiştir. Bu değerler ve deney sonuçları, mikroyapı görüntüleri, faz analizi sonucunda elde edilen latis parametreleri ve hacim genişlemeleri ile ilişkilendirilmiştir.

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları ışığında belirlenen hipotez şu şekildedir:

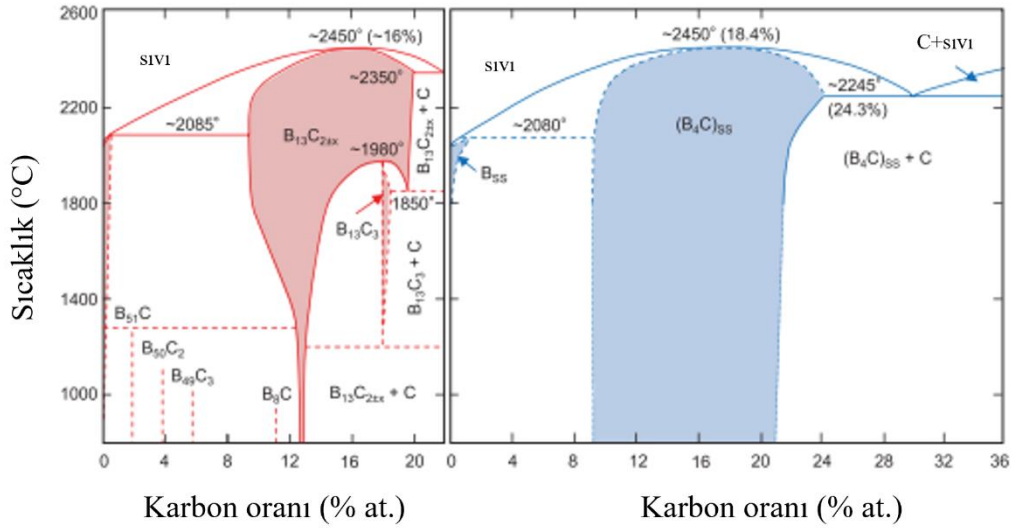
- 1) FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı, B₄C ile kompozit yapı oluşturarak monolitik B₄C'ye göre daha iyi yoğunlaşma ve daha yüksek mekanik özellikler sağlamaktadır.
- 2) Sahip oldukları kompleks latis yapısı ve temel etkileri sayesinde, yüksek entropi alaşımları B₄C seramiklerinin nükleer özelliklerini iyileştirmektedir.



2. BOR KARBÜR

Bor karbür (B_4C), atomları arasında kovalent bağ bulunduran bir seramiktir. Bor ve karbon atomları birbirleri belirli bir açıda, elektron paylaşarak bağlanmıştır. Elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilenen en sert malzeme olma özelliği taşıyan B_4C ilk kez Henry Moissan tarafından 1889 yılında sentezlenmiştir [15,16]. Stokiyometrik bileşimi 1934 yılına kadar bulunamayan B_4C 'nin ilk uygulama alanı henüz ikinci dünya savaşından önce nükleer olarak denenmiştir. Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerden dolayı, sonraki yıllarda çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmıştır.

Bor karbür, farklı kimyasal kompozisyonlara sahip bir fazdır. Bu çeşitlilik bor ve karbon elementleri arasındaki faz diyagramları ile incelenebilir. Şekil 2.1 literatürde bulunan en yaygın iki B-C faz diyagramını göstermektedir [17].



Şekil 2.1 : Bor-karbon ikili faz diyagramı [17].

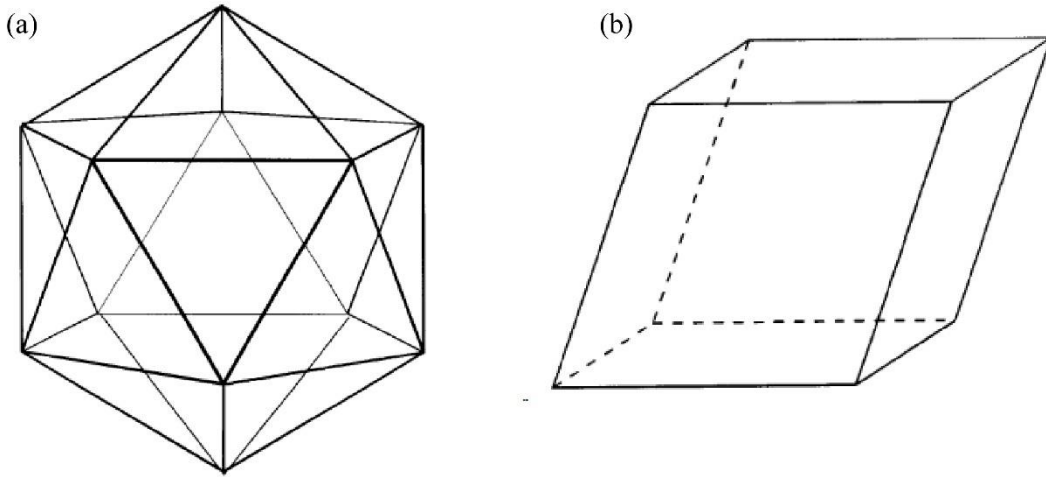
Faz diyagramlarına göre kararlı karbon fazının at. %8-%20 aralığında geniş bir çözünürlük aralığı vardır. Karbon içeriği arttıkça, at. %20 ve daha fazla karbon içeren kompozisyonlarda, kararlı halde bulunan ve 2350°C'de ötektik noktası olan bor karbür ve karbon fazının karışımı ile karşılaşılır. Düşük karbon içerikli kompozisyonlarda (at. %8 ve aşağısı) ise, kararlı bor karbür fazı ve saf bor arasında bir katı çözelti mevcuttur.

Bileşim içerisindeki B/C oranı, bor karbür fazının sahip olduğu kristal yapı ve özelliklere doğrudan etki edeceği için oldukça önem arz etmektedir.

2.1 Bor Karbürün Kristal Yapısı

Bor karbür, literatürde pek çok çalışmaya konu olan ve alışılmadık bir kristal yapıya sahiptir [18]. Kabul edilen en yaygın kristal yapısı rombohedral yapıdır [16,19].

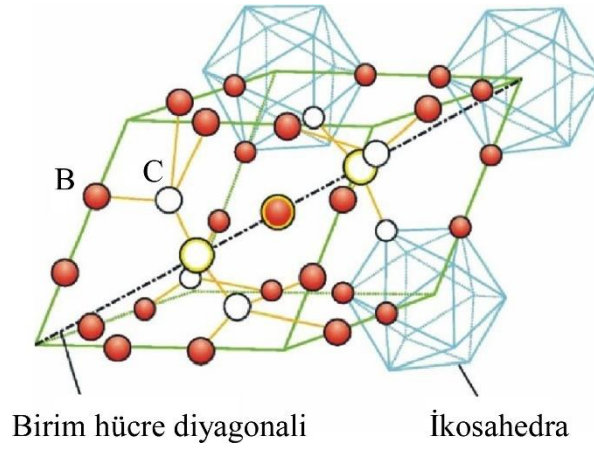
Bor karbür kristal yapısının anlaşılabilmesi için temel bor yapısal elemanı oldukça önemlidir. Temel bor yapısal elemanı ikosahedrondur. Şekil 1.2’de, on iki atomlu bir kafesten oluşan, yirmi yüzlü, on iki eşdeğer köşesi olan ve I_{2h} simetrik bir çokyüzlü olan ikosahedron gösterilmektedir. Bu ikosahedralar rombohedral konfigürasyonda bir araya gelerek bor kristal yapısını oluştururlar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : (a) İkosahedron ve (b) rombohedron yapıların şematik gösterimi [18].

İkosahedraların merkez noktalarının rombohedron yapının her bir köşesine yerleşmesi ile bor karbür kristal yapısı elde edilir (Şekil 2.3).

Bu yapıda bor ikosahedrolarının doğrudan ve ayrıca rombohedron yapının ana gövde diyagonalinde yer alan üç atomlu bir zincirle bağlandığı görülmektedir. 12 atomlu ikosahedralar ve 3 atomlu zincir yapısı ile birlikte 15 atomlu bir birim hücre elde edilir.



Şekil 2.3 : Bor karbürün rombohedral kafes yapısı [20].

Karbon atomları 3 atomlu zincir yapısında ve ikosahedraların bir parçası olarak yer alabilir. Karbon atomlarının sp^3 hibritleşmelerinden dolayı, zincirin merkez atomu borken, kendileri iki ucunda yer alabilir (CBC zinciri).

Rombohedral birim hücrenin en uzun diyagonali 3 atomlu doğrusal zincir içerir (C-B-C). Zincirin her iki ucundaki atomlar kovalent bağ ile çevresindeki üç ayrı ikosahedraya bağlanır. Genellikle, ikosahedralar 11 bor ve bir karbon atomundan oluşur. İkosahedralarda yer alan karbon atomlarının pozisyonlarının birbirleri ile ilgileri bulunmamaktadır. İkosahedralardaki atom konfigürasyonu borun değerlik elektronlarının eksikliği nedeniyle 3 merkezli kovalent bağ oluşturma eğiliminin bir sonucudur. İkosahedronlarda kristolografik olarak eş olmayan iki ayrı bölge bulunmaktadır. Altı atom, ikosahedronun zıt uçlarında iki kutup üçgeninde (polar triangle) yer alırken, geri kalan altı atom ekvator bölgelerini (equatorial site) işgal eder.

Polar bölgelerde bulunan atomlar, hücre kenarları boyunca güçlü kovalent bağlar ile direkt olarak komşu ikosahedraya bağlanır. Ekvatorial bölgelerdeki atomlar ise doğrudan diğer ikosahedralara bağlanabildiği gibi zincir yapısına da bağlanabilir. Çoğu ikosahedra polar bölgede yer alan bir karbon atomuyla birlikte $B_{11}C$ yapısındadır. Bunun yanında, B_{12} yapıları ikosahedralar az da olsa mevcuttur.

Üç atomlu doğrusal zincir yapısı C-B-C, C-B-B ve B-B-B diziliminde olabilir. Karbon atomlarının yapı içerisindeki konsantrasyonu 3 atomlu zincir yapısının dizilimini değiştirir. Örneğin, B_4C yapısı $B_{11}C$ ikosahedraları ve C-B-C zincir yapısından oluşurken, yapı borca zenginleştikçe $B_{11}C$ ikosahedrası kalmasına rağmen zincir yapısı C-B-B düzenine döner. Üç atomlu doğrusal zincirde bulunan karbon-bor bağları, ikosahedralarda bulunan bor-bor bağlarına göre oldukça güçlüdür.

2.2 Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor karbür, bilinen en kararlı bileşiklerden biridir. Seyreltik ve derişik asitlere karşı kararlı ve çoğu organik bileşiğe karşı inerttir. Hidroflorik-sülfirik asitler ile reaksiyonu yavaştır. Su buharına karşı 200-300°C sıcaklıklara kadar dayanıklıdır. Fakat asidik tuzlarla temas ettiğinde hızlı reaksiyon verir [16,21]. Sahip olduğu güçlü bor-karbon kovalent bağları sayesinde yüksek ergime noktasına sahiptir. En önemli yapısal seramiklerden biridir. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, iyi derece termal iletkenlik ve yüksek nötron yakalama kesiti gibi birçok üstün özelliklerin kombinasyonuna sahiptir. Oldukça düşük termal genleşme katsayısı öne çıkan özelliklerinden bir tanesidir.

Aşağıda bor karbürün sahip olduğu genel özellikler verilmiştir (Çizelge 2.1)

Çizelge 2.1 : Bor karbürün genel özellikleri [18].

Özellik	Değer
Bileşim	(B ¹¹ C)CBC
Molekül Ağırlığı (g/mol)	55,26
Renk	Siyah (saf kristal hali transparan ve renksizdir)
Yoğunluk (g/cm ³)	2,52
Ergime noktası (°C)	2450
Spesifik Isı (J/mol·K)	50,88
Oluşum ısısı(ΔH)(kJ/mol·K)	57,8±11,3
Isıl İletkenlik (W/m·°C)	30
Isıl Genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	4,3
Elektrik Direnci (Ω·cm)	0,1-10
Vickers Sertliği (GPa)	27,4-34,3
Elastik Modülü (GPa)	290-450
Kayma Modülü (GPa)	165-200
Eğme Dayanımı (GPa)	323-430
Poisson Oranı	0,18
Sıkıştırma Dayanımı (MPa)	2750
Oksidasyon Direnci	600°C (havada)
NötronYakalama Kesiti (barns)	755

Bor karbür sahip olduğu bu üstün özellikler sayesinde başta refrakter, balistik ve nükleer uygulamalar olmak üzere birçok uygulama alanına sahiptir [22].

3. YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMLARI

Geleneksel alaşımlar çoğunlukla bir birincil elementin özelliklerini geliştirmek için farklı elementlerin eklenerek birincil elemente göre bir alaşım elde edilmesi prensibine dayanır. Fakat var olan elementlerin sayısının sınırlı olması, bu elementlerin özellikleri geliştirilmesi planlanan elemente eklenerek üretilen alaşımların da sınır olması anlamına gelmektedir. Bu noktada geleneksel alaşımların dışına çıkarak bir ya da iki ana elementten daha fazla elementin birlikte kullanılması fikriyle yeni bir konsept geliştirme fikri ortaya çıkmıştır [23]. Yüksek entropi alaşımları adıyla bilinen bu yeni konsept ilk kez 1995 yılında ortaya çıkmıştır [24].

Yüksek entropi alaşımları 5 veya daha fazla elementin bir araya geldiği alaşımlar olarak tanımlanır. Kompozisyon esaslı olarak 5 veya daha fazla elementin eş veya eşe yakın molar olarak bir araya gelmesiyle olan alaşımlar olarak tanımlanmıştır. Yüksek entropi alaşımlarını oluşturan her bir elementin atomik olarak %5-%35 arası olması beklenir. “Yüksek entropi” ifadesi, entropi büyüklüğüne dayalı bir tanımı ifade eder. Bu nedenle alaşımlar sınıflandırılırken entropi büyüklüğünü esas alan tanımlamalar yapılabilir. Entropi büyüklüğünü esas alan alaşım sınıflandırmaları düşük, orta ve yüksek entropi alaşımları olarak üçe ayrılır [25].

3.1 Yüksek Entropi Alaşımı Konsepti

Termodinamikte bir sistem, izotermal ve izobarik koşullar altında Gibbs serbest enerjisini (G) en aza indirmeye çalışacaktır. Bu G değerinin minimum bir değere ulaştığında sistemin dengeye gelmesini ifade eder. Bir sistemin serbest enerjisi Denklem 3.1 şeklinde ifade edilir.

$$G=H-TS \quad (3.1)$$

Burada H, S ve T, sırasıyla entalpi, entropi ve sıcaklık değerlerini ifade etmektedir. Denklem 3.1 incelendiğinde bir sistemin entalpi ve entropi değerlerinin belirli bir sıcaklıkta sistemin denge durumunu belirlemede doğrudan bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bir alaşımının denge durumunu belirlemek için elementel halden diğer

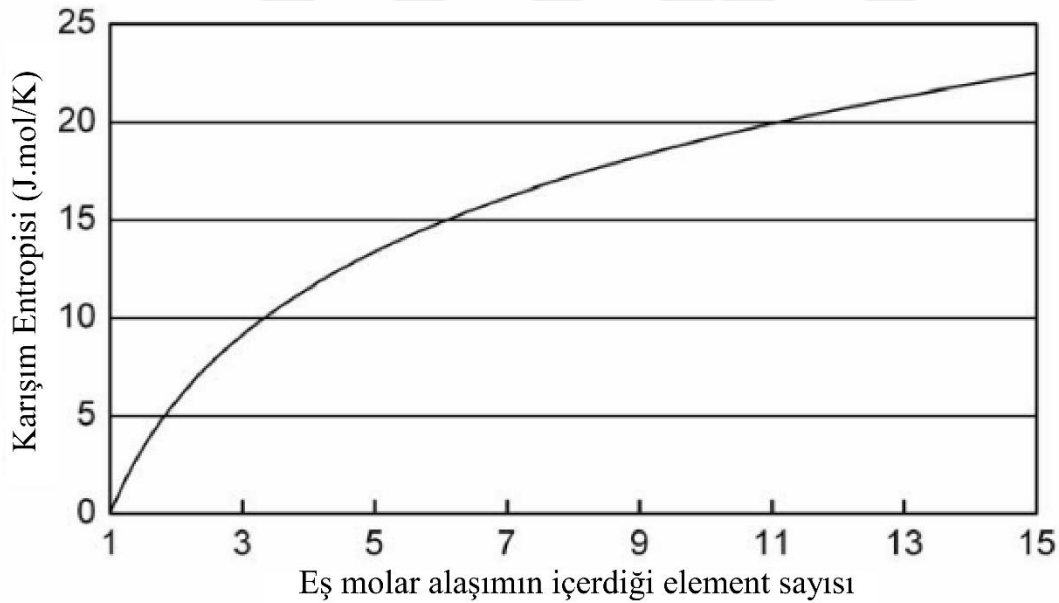
durumlara geçiş için gerekli serbest enerji değişimi kıyaslanır ve böylelikle en düşük karışım serbest enerjisine (ΔG_{mix}) karar verilir. Elementel ve karışım durumları arasındaki serbest enerji (ΔG_{mix}), entalpi (ΔH_{mix}) ve entropi (ΔS_{mix}) farklılıkları Denklem 3.2'ye göre hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3.2)$$

Boltzman hipotezine göre, n elementli bir alaşımın elementel halden katı çözelti haline geçişte değişen konfigürasyonel karışım entropisi ise Denklem 3.3'e göre hesaplanır [24][25].

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln(n) \quad (3.3)$$

Burada R (8,31 J/K·mol), gaz sabitidir. Denklem 3.3'e göre farklı element sayılarına sahip eş molar alaşımların karışım entropi değerleri şekil 3.1'de verilmiştir. İki ve beş elementli eş molar alaşımlar, sırasıyla 5,76 ve 13,37 J/K·mol karışım entropi değerlerine sahiptir.



şekil 3.1 : Eş molar alaşımların karışım entropisi değerlerinin alaşımların içerdiği element sayısına göre değişimi [25].

şekil 3.1 incelendiğinde, yüksek entropi alaşımları 5 ile 13 ana metalik element içeren alaşımlar olarak belirlenmiştir. Karışım entropisinin birçok alaşım sistemleri için karışım entalpisini dengelemeye ve böylelikle katı çözelti fazlarının oluşumunu sağlamak için yeterince yüksek olduğu nokta kabul edildiği için, beş element alt sınır olarak seçilir. On üç elementin daha ilerisinde ilgili eğrinin eğiminin azalmaya

başlaması, daha fazla elementten alaşım oluşturma'nın sağlayacağı etkinin azalacağını göstermektedir. Yüksek entropi alaşımını oluşturan elementlerin konsantrasyonlarının eş molar olması gerekmekte ve atomik olarak %5-%35 arası olmasının yeterli bulunmaktadır. Böylelikle, oluşturulacak alaşımların sayısı artabilir [24,25]

Yukarıdaki açıklamalar göz önünde bulundurulduğunda, alaşımları karışım içerisindeki karışım entropilerine göre, düşük entropi alaşımları (geleneksel alaşımlar), orta entropi alaşımları (2-4 ana element içeren alaşımlar) ve yüksek entropi alaşımları (en az 5 ana element içeren alaşımlar) olmak üzere 3 gruba ayrılabilir.

3.2 Yüksek Entropi Alaşımlarında 4 Temel Etki

Yüksek entropi alaşımlarının özelliklerinin ve mikroyapılarının benzersiz olmasını sağlayan 4 temel etki, yüksek entropi etkisi, latis distorsiyon etkisi, yavaş difüzyon etkisi ve karışım etkisidir [24,26,27]

Yüksek entropi, alaşım mikroyapılarının basitleştirilmesinde önemli bir rol oynar. Böylece temel olarak yüzey merkezli kübik (YMK) ve hacim merkezli kübik (HMK) yapıları ile basit katı çözelti fazlarından oluşurlar. Latis distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkiler. Yavaş difüzyon, alaşımların nanokristal ve amorf yapılar geliştirmesine yol açar. Karışım etkisi ise, farklı elementler arasındaki etkileşimlerin önemli bir rol oynadığı özellikler üzerinde etkin bir rol oynar. Yukarıda belirtilen etkenlerin tümü, yüksek entropi alaşımlarına çok sayıda farklı özellik sağlar ve bundan dolayı onları birçok uygulama için uygun hale getirir.

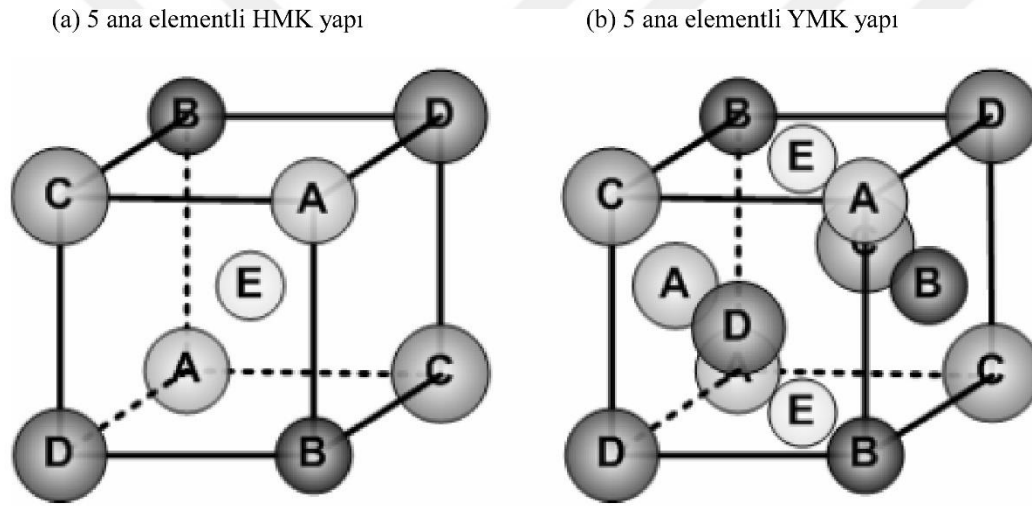
3.2.1 Yüksek entropi etkisi

Kimyasal olarak uyumlu elementler oluşan yüksek entropi alaşımlarının yüksek karışım entropileri sayesinde yalnızca birkaç katı çözelti fazdan, hatta bazen tek bir fazdan oluştuğu bulunmuştur [28]. Bu alaşımların faz sayıları, Gibbs faz kuralı tarafından tahmin edilen maksimum sayının oldukça altındadır. Bu durum, yüksek karışım entropisinin elementler arasındaki çözünürlüğü karşılıklı olarak arttırdığının ve nihai oluşan alaşımın faz veya intermetaliklere ayrışmasını engellediğini göstermektedir [29]. Bazı metalik elementler arasındaki güçlü bağlanmanın bir sonucu olarak yüksek entropi alaşımları bazı durumlarda intermetalik fazlar oluşturabilir. Fakat bu fazlar başka elementleri de içirme eğilimindedirler. Katı hal termodinamiğinde karışım entropisi, artan boşluk konsantrasyonu üzerindeki sıcaklık

etkisini ve çözücü atomları ile zayıf bağlara sahip çözünen atomlarının çözünürlüğü arttıran bir etki olarak bilinir. Ayrıca, karışım entropisinin intermetalik bileşiklerde diğer elementlerin çözünürlüğünü genişlettiği bilinmektedir. Tüm bu durumlar, Denklem 3.2'ye göre açıklanabilir. Ayrıca denkleme göre, karışım entropisinin etkisi yüksek sıcaklıklarda daha baskın hale gelir.

3.2.2 Latis distorsiyon etkisi

Yüksek entropi alaşımlarında genellikle çok ana elementli katı çözelti fazları bulunduğu için, geleneksel kristal yapı konsepti bir veya iki elementli yapıdan çok elementli yapıya doğru genişlemiştir. Şekil 3.2 beş element içeren YMK ve HMK kristal yapıları için birer örnek göstermektedir.



Şekil 3.2 : 5 ana elemente sahip (a) HMK ve (b) YMK yapılar için örnekler [30].

Birçok element içeren kristal kafes yapıları oldukça distorsiyeye olmuş durumadır. Kafes distorsiyonu, karmaşık, yoğun fazların kristal kafeslerini oluşturan farklı atom boyutlarından kaynaklanır. Yeterince büyük atomik boyut farklılıkları için, bozulmuş kafesin amorf bir yapıya dönüşmesi beklenebilir. Distorsiyon miktarının, geleneksel alaşımlara göre daha şiddetli olduğu iddia edilir [31]. Kafes yapısındaki bozulmanın, malzemelerin mekanik, termal, elektriksel, optik ve kimyasal davranışları etkilediği bilinmektedir [25].

3.2.3 Yavaş difüzyon etkisi

Atomların difüzyonuna bağlı faz dönüşümlerinde, fazlar arası denge durumunu elde etmek için elementlerin ortak difüzyonu gereklidir. Bu, atomlarının hareketlerini engelleyen kafes difüzyonu ile yüksek entropi alaşımlarının efektif difüzyon hızını sınırlandırır [24,30,32]. Yüksek entropi alaşımlarındaki difüzyon ve faz dönüşüm kinetiklerinin geleneksel alaşımlara göre daha yavaş olduğu bilinmektedir [23]. Bu alaşımlarda her latis bölgelerindeki atomlar birbirinden farklıdır. Atomik konfigürasyondaki farklılık, farklı bağlara ve dolayısıyla her bölge için farklı lokal enerjilere sebep olur. Bir atom düşük enerjili bir boşluğa geçtiğinde o bölgeden çıkma şansı oldukça düşüktür. Daha yüksek enerjili bir bölgede ise, o bölgeden dışarı çıkma şansı daha yüksektir. Bu durumların herhangi biri difüzyon sürecini yavaşlatır. Düşük çözünen atom konsantrasyonuna sahip geleneksel alaşımlarda, atomların bir boşluğa geçmeden önceki ve sonraki lokal konfigürasyonun çoğu zaman aynı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, yüksek entropi alaşımındaki her elementin difüzyon hızı farklıdır. Yüksek ergime noktasına sahip olan elementler diğerlerine göre daha az aktiftir. Böylelikle latis boşluklarına yerleşmeleri, diğer elementlere göre daha düşük başarı oranlarına sahiptir. Örneğin, yeni bir fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi, hedeflenen bileşime ulaşmak için tüm elementlerin yeniden dağıtılmasını gerektirir. Bu durumlarda, yavaş hareket eden elementler, dönüşümü engelleyen hız sınırlayıcı etken haline gelir [23].

3.2.4 Karışım etkisi

Yüksek entropi alaşımlarının özellikleri, kendilerini oluşturan elementlerin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin, düşük yoğunluklu elementlerin alaşıma eklenmesi, alaşım yoğunluğunu azaltır. Ancak bileşimi oluşturan elementlerin kendi özelliklerinin yanı sıra, elementlerin birbirleri ile aralarındaki etkileşim de dikkate alınmalıdır. Yüksek entropi alaşımlarının makroskopik özellikleri yalnızca alaşımı oluşturan elementlerin ortalama özelliklerinden gelmez. Aynı zamanda, elementler arası reaksiyonlar ve kafes distorsiyonu da bu özelliklerin belirlenmesinde etkilidir [23].

3.3 Yüksek Entropi Alaşımı Aileleri ve FeNiCoCrMo

Yüksek entropi alaşımları Miracle ve arkadaşları [31] tarafından; 3d geçiş metalleri, refrakter metalleri, hafif metaller, geçiş metalleri, pirinç ve bronz metalleri, kıymetli

metaller ve arayer bileşikler (borür, karbür, nitrür) olmak üzere 7 ana grupta sınıflandırılmıştır. İlk olarak 2004 geçiş metalleri grubuna ait Cantor alaşımları olarak da bilinen CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımı çalışılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, geçiş metalleri ile oluşturulan yüksek entropi alaşımlarının yaklaşık %63'ünü FeNiCoCrX ailesi oluşturmaktadır [31]. Tüm yüksek entropi alaşımları arasında FeNiCoCr sistemi, hem deneysel hem de teorik olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [33]. FeNiCoCr alaşımları, döküm, öğütme ve tavlama ile üretildikleri durumlarda oda sıcaklıklarında ve kriyojenik sıcaklıklarda mükemmel sünekliğe sahip kararlı bir YMK kristal yapıya sahiptirler [34].

FeNiCoCr alaşımının sahip olduğu her bir elementin kendine has özellikleri vardır ve alaşım performansını farklı yönlerde etkileyebilirler. Cr, korozyon direnci için faydalı olsa da σ faz oluşumunu artırır. Fe, ucuzdur ve manyetik özellikleri iyileştirir. Co, yüksek sertlik ve iyi derecede yüksek sıcaklık direnci etkisine sahiptir. Ni, tüm sıcaklık aralığında en kararlı YMK elementidir ve içinde bulunduğu yapılarda YMK stabilizatörü olarak davranır. Farklı elementlerin alaşım sistemine dahil edilmesiyle alaşımın özellikleri iyileştirebilir. Örneğin, beşinci element olarak alüminyumun seçilmesi, Ni elementi ile birlikte γ' fazı oluşumunu sağlayacaktır. Daha fazla Cr ve Fe elementlerinin eklenmesi, gevrekliğe sebep olacak σ fazının oluşumuna sebep olur. Bu sebeple, FeNiCoCr bazlı yüksek entropi alaşımlarının özellikleri, temel bileşimlerin değiştirilmesi ve seçilecek olan 5. elemente göre planlanan şekilde tasarlanabilir. Yüksek entropi alaşımlarında bileşim tasarlanırken 5. element genellikle uygulama alanına göre belirlenir [22,34]

Bu doktora çalışmasında mekanik özelliklerin iyileştirilmesi adına 5. element molibden olarak seçilmiştir. Molibden, yüksek termal iletkenlik, yüksek ergime sıcaklığı ve elastisite modülü, düşük termal genleşme katsayısı gibi öne çıkan özelliklere sahiptir. Sahip olduğu düşük nötron kesiti özelliğinden dolayı nükleer uygulamalar için aday malzeme özelliği taşır. Molibden, oda sıcaklığında sahip olduğu HMK yapıyı yüksek sıcaklıklarda da korur [35]. Yukarıda belirtilen özellikler, molibdeni yüksek entropi alaşımlarında kullanılmaya aday bir element haline getirmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının sahip olduğu bileşim göz önünde bulundurularak, YMK, HMK veya YMK ve HMK yapılara sahip olduğu, mükemmel derecede mukavemet-süneklik

kombinasyonu gösterdiği, iyi derecede korozyon ve oksidasyon direnci gösterdiği belirtilmiştir [36–38].



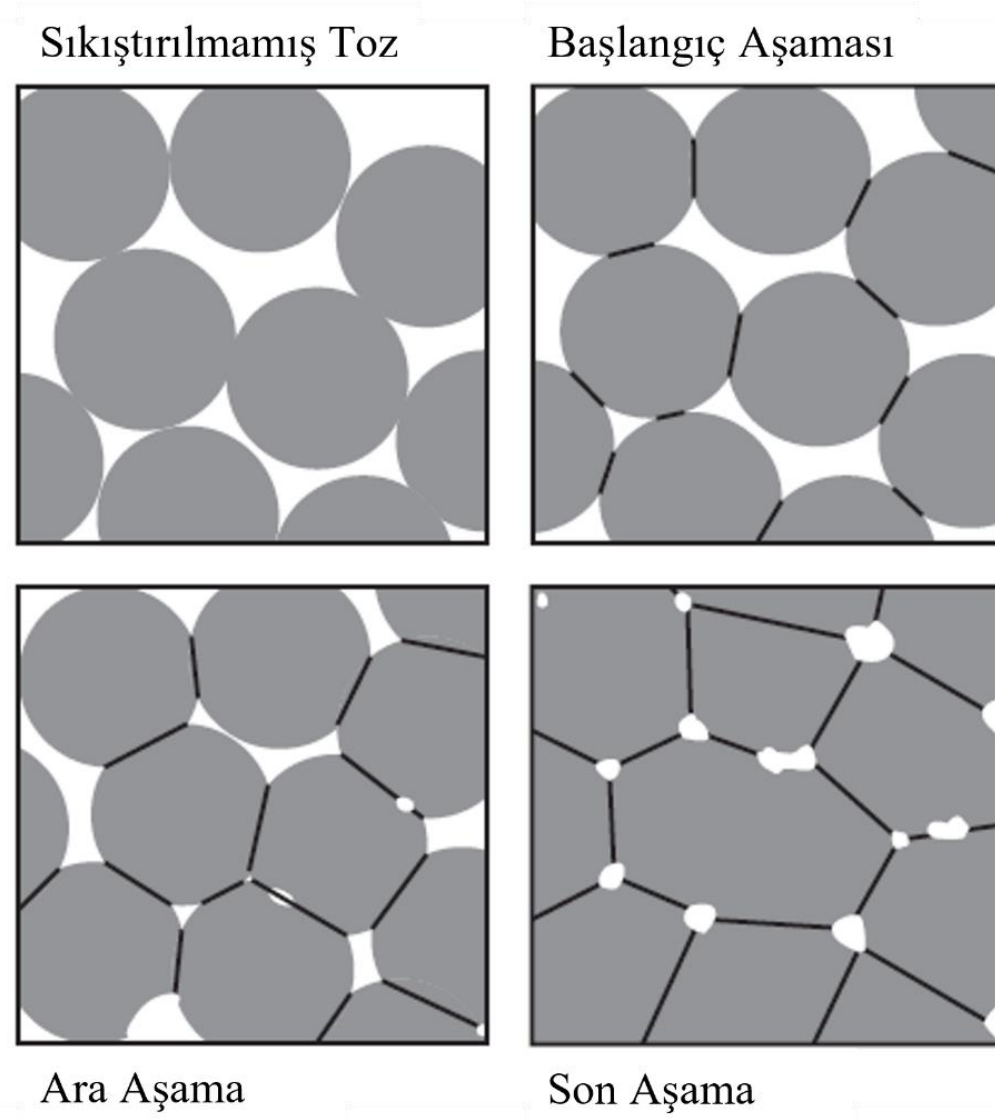


4. SİNERLEME

Sinterleme, partiküllerin genel olarak atomsal boyutta meydana gelen kütle taşınım mekanizmaları yoluyla, ergime sıcaklığının yaklaşık $2/3$ 'ü sıcaklığında bir araya gelmesi ile yoğunlaştırılmış katı bir yapı oluşturmayı sağlayan bir ısı işlem türüdür [39–41]. Sinterleme işlemi, küçük partiküller arası oluşan bağlar sayesinde gerçekleşirken, bunun için bu partiküllerin sahip olduğu yüzey enerjilerini tüketir. Bu durum sinterlemenin tersinir olmayan bir işlem olduğunun göstergesidir. Termodinamik olarak sinterlemenin itici gücü sinterlenen partiküllerin yüzey enerjilerinin azalmasıdır. Daha küçük tanelerin daha fazla yüzey enerjisine sahip olduğunu düşünüldüğünde, daha büyük tanelere göre daha hızlı sinterlenebileceği söylemek mümkündür. Belirtildiği gibi sinterlemenin gerçekleşmesi için partiküllerin atomsal boyutta gerçekleşen kütle taşınım mekanizmaları gerekir. Sıcaklık, bu doğrultuda atomların hareketini hızlandıracığı için, sinterleme işlemini de hızlandıran etkin bir parametredir.

Sinterleme için itici güç tozların sahip olduğu kavisli yüzey ve yüksek yüzey enerjisidir. Bu itici güç ile birlikte sinterleme işlemi boyunca toz partiküllerinin birbiriyle temas etmesi, birleşmesi ve porozitelerin yok olması gibi fiziksel değişimler gerçekleşir [41][42]. Tüm bu değişimler sinterleme aşamaları olarak incelenmekte ve 3 aşamadan oluşmaktadır [Şekil 4.1]. Sinterlemenin başlangıç aşaması birbirine temas eden partiküller arası boyun oluşumudur. Boyun oluşumunun yoğunlaşmaya katkısı %2-3 civarındadır. İkinci ve ara aşama, porların yuvarlak bir şekle girmesine ve tane büyümesinin başlangıcına karşılık gelmektedir. Birinci aşamada oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış görülmektedir. Ara aşama boyunca porlar arası bağlantı henüz kaybolmamış, porlar izole olmamıştır. Sinterlemenin son aşamasında ise porlar izole olarak kapalı birer küreye dönmektedir. Bu durum tane büyümesinin önüne bir engel oluşturur. Genellikle üçüncü aşama, sinterlenen numunenin yoğunluğunun %92 ve üzerine çıkması ile başlar [41].

Bu üç aşamanın tümünde, atomlar yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu gibi kütle taşınım mekanizmaları ile hareket eder ve mikroyapıda değişikliklere sebep olur.



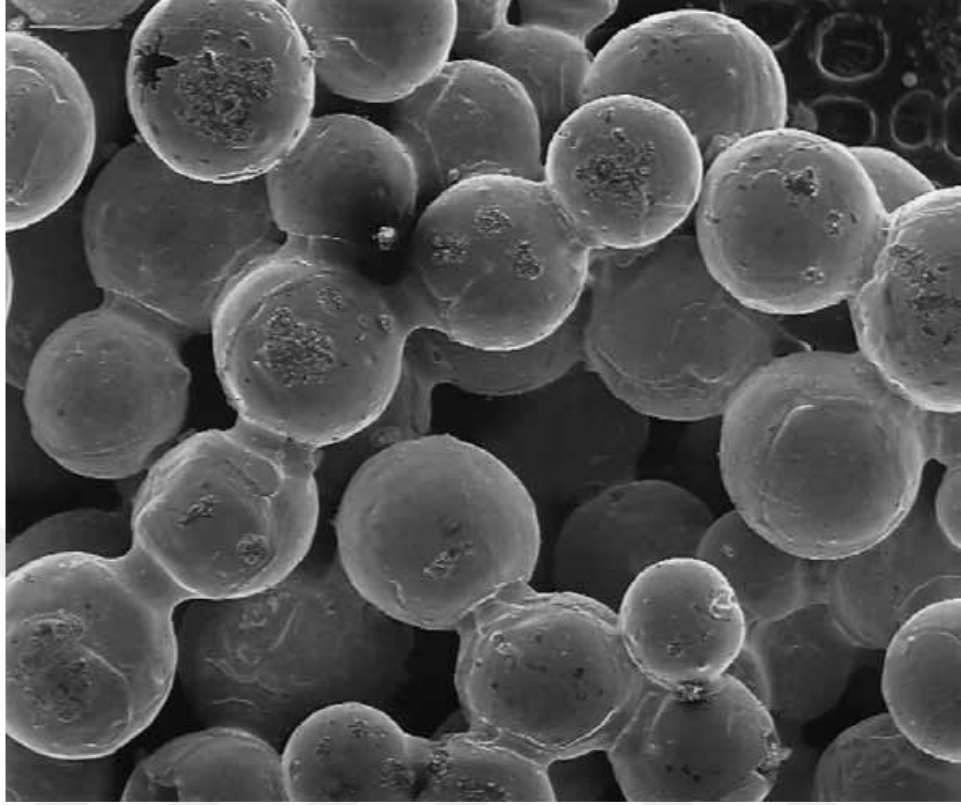
Şekil 4.1 : Sinterleme aşamaları ve işlem esnasında por yapısındaki değişiklikler [41].

Sinterleme prosesi, partikül boyutu ve yüzey alanı, sinterleme süresi ve sıcaklığı, basınç, atmosfer ve yaş yoğunluk gibi termodinamik özelliklere bağlıdır.

4.1 Sinterleme Prosesi

Sinterleme işlemi temel olarak tek yönlüdür. Proses başladığında, partiküllerin yüzey enerjileri, aralarındaki bağlanmayı oluşturmak üzere harcanır. Bu bağlanma ile birlikte yüksek dayanımlı kompakt bir katı elde edilirken çekilme adı verilen boyutsal değişimler gözlemlenir. Partiküllerin birbirine temas etmesiyle gerçekleşen boyun oluşumu ve bağlanma taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile irdelenebilir. Şekil 4.2’de 800°C’de sinterlenen küresel bronz partikülleri görülmektedir [41]. Temas eden

küreler arasında oluşan boyun bölgesi, dayanım ve rijitlik sağlar. Daha uzun sinterleme sürelerinde daha geniş boyutta boyun oluşumu ve daha yüksek dayanım elde edilir.



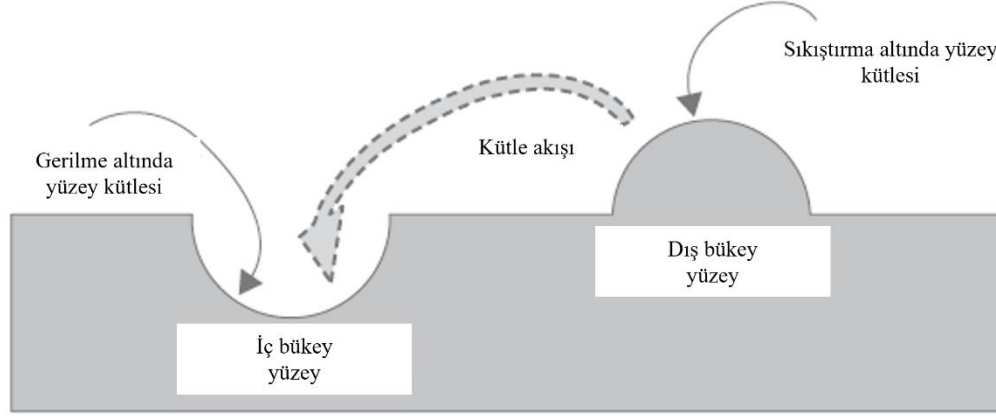
Şekil 4.2 : Bronz partiküllerinin boyun oluşumunun elektron mikroskobu altındaki görüntüsü [41].

Sinterlemenin ilk aşaması olarak kabul edilen boyun oluşumu sistemin termodinamiğine bağlıdır. Fakat sinterlemenin ne hızda ilerlediği çoğunlukla sıcaklıkla ilişkilidir. Malzemeler içerisindeki atomların hareketliliği oda sıcaklığında oldukça düşüktür. Dolayısıyla bu sıcaklıklarda atomların birbiri ile bağ kurması ve sinterleme işlemi gerçekleşemez. Fakat sıcaklık arttırıldığında ve ergime sıcaklığına yaklaştırıldığında atomların hızı artacaktır. Atomların hızının artışı ise, bağlanmayı tetikleyerek sistemin toplam enerjisini düşüreceklerdir. Sinterleme işlemi esnasında genellikle tam yoğunlukta sinterleme mümkün olmadığı için, partiküllerin sahip olduğu yüzey enerjisi tamamen tüketilemez. Bunun sonucunda sistem enerjisini arttıran, daha yüksek enerjili bölgeler olan tane sınırları ortaya çıkar.

4.2 Sinterleme Gerilimi

Yüzey enerjisinden kaynaklanan kapiler gerilim, sinterleme esnasında yüzeylerin hareketini sağlar. Birbirine temas eden partiküller arası oluşan boyun bölgesi, mesafe

boyunca değişen eğrilik ile ilişkilidir. Şekil 4.2’de verilen ve boyun oluşumunu gösteren mikroyapı görüntülerinde boyun bölgesinin konkav (iç bükely) olduğu görülmektedir. Konkav bir yüzey temel olarak kendisini düz bir yüzeye çekme yönünde hareket eder. Boyun bölgesinden uzakta, küre yüzeyinde, eğim tam tersi yönde konveks (dış bükely) şeklindedir.



Şekil 4.3 : Sinterleme işlemi esnasında iç bükely ve dış bükely yüzeylerden düz yüzey oluşturmak üzere kütle taşınımının gösterimi [41].

Denklem 4.1’de sinterleme gerilimi Laplace denklemi ile verilmiştir.

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.1)$$

Denklem 4.1’de γ eğilim yüzeyin enerjisi (katı-sıvı, katı-buhar, sıvı-buhar), R_1 ve R_2 ise yüzey eğiminin yarı çapı olarak verilmiştir. Küresel bir tane dikkate alındığında, R_1 ve R_2 değerleri aynıdır ve küre yapıcına eşittir. Bu nedenle gerilim homojendir. Fakat sinterleme esnasında iki yarı çap mikroyapıdaki konumlarına göre değişir ve genel olarak ters işaretli olurlar. Sinterleme mikroyapısı konveks ve konkav yüzeylerin bir karışımından oluşur. Gerilimden sıkıştırmaya geçiş, partikül boyutundan daha kısa mesafelerde gerçekleşir. Sinterleme esnasında doğal eğilim gradyanları ortadan kaldırmaktır.

Boyun bölgesindeki gerilim komşu bölgelerden farklı olduğu için, eğrilik gradyanı sinterleme boyunca kütle akışını yönlendiren bir termodinamik gradyan oluşturur. Atomik hareket bu gradyanı ortadan kaldırmak için gerçekleşir. Sıcaklık artışı ile birlikte, atomlar konveks yüzeyden konkava doğru harekete başlar. Atomların hareketi yüksek sıcaklıkta daha hızlıdır. Aynı zamanda küçük partiküller daha geniş

gradyanlara sahiptir. Böylelikle, partiküller yüksek sıcaklıkta ve küçük olduklarında daha hızlı sinterlenirler.

Şekil 4.3'te konkav katı yüzeyinin doldurma eğilimini ve konveks yüzeyin düzleşme eğilimini gösterilmiştir. Sinterlenmek üzere hazırlanan sıkıştırılmış toz yatağında porlar ve partiküller bir arada bulunurlar. Sinterleme işlemi, eğrilik gradyanını ortadan kaldıracak şekilde hareket eder. Bu durum, porları kapatmak olarak da düşünülebilir. Anlık por-tane geometrisi incelenerek sinterleme gerilimi, bu gerilimin zamana göre değişimini ve eğrilik gradyanını hesaplamak mümkündür. Sinterleme işlemi, işlem süresince azalan yönde bir hız eğilimi gösterir. Bunun sebebi sinterleme gerçekleştirdikçe gradyanların azalmasıdır.

Kristal yapıya sahip katı malzemelerde, birbirine temas eden her partikül kendi aralarında bir tane sınırı oluşturur. Tane sınırları, atom hareketliliğinin yüksek olduğu hatalı bölgelerdir. Birçok toz için, tane sınırı boyunca difüzyon sinterleme için baskın mekanizmadır. Boyun bölgesi büyüyerek yüzey enerjisini tükettiğinde, tane sınırları da büyür ve sisteme arayüzey enerjisi ekler. Bu yüzden sinterleme yüzey enerjisinin azalma hızının tane sınırının tükenme hızını aştığı süre boyunca devam eder.

Isı, atom hareketliliğini sağlayarak sinterlemenin ilerlemesini sağlar. Birçok sinterleme prosesi termal olarak aktive edilir, yani kütle akışı için enerji gereklidir. Örneğin sinterleme işleminde difüzyon gerçekleştirilebilmesi adına, boşluk oluşturmak ve bu boşluğa atomların hareketini sağlamak için enerji gereklidir. Boş atomik bölgelerin sayısı ve bu bölgeye hareket etmek için gerekli enerjiye sahip atomların sayısı Arrhenius sıcaklık ilişkisi ile değişir. Bu ilişki, bir atomun hareket etmek için yeterli enerjiye sahip olma olasılığını belirler.

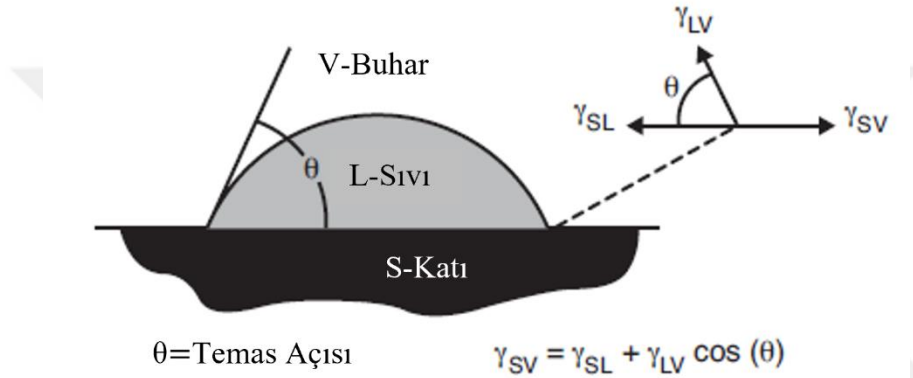
Sinterleme yüksek sıcaklıklarda daha hızlıdır. Bunun sebebi, sıcaklık arttıkça atomların hızının ve bu atomların doldurabileceği uygun boşlukların sayısının artmasıdır. Dolayısıyla, sıcaklık sinterleme için baskın bir parametredir. Diğer etkin parametreler ise partikül boyutu, uygulanan basınç, sıvı faz oluşumu, sinterleme süresi, ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak sıralanabilir.

Önemli bir diğer sinterleme gerilimi ıslatma açısıdır. Sinterleme esnasında ıslatma açısı kapiler gerilimden dolayı tozların aglomerasyonuna sebep olur. Burada kullanılan ıslatma terimi, sıvının yüzey üzerine yayılmasını ifade etmektedir. Islatma, temas açısı dikkate alınarak ölçülür. Islatma açısı ya da temas açısı sıvı, buhar ve katı

fazların birbirleriyle kesiştiği noktada bulunur. Temas ya da ıslatma açısı θ , yer çekimi ihmal edildiğinde yüzey enerjilerinin yatay dengesi olarak kabul edilir ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Temas açısı Young denkleminde göre elde edilir [Denklem 4.2].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (4.2)$$

Denklem 4.2'de verilen γ_{SV} katı-buhar yüzey enerjisini, γ_{SL} katı-sıvı buhar yüzey enerjisini, γ_{LV} ise sıvı-buhar yüzey enerjisini temsil etmektedir. Temas açısının 90° olduğu durumlar ıslatmanın mümkün olmadığı, 0° durumlar ise ıslatmanın tam gerçekleştiği durumlardır.



Şekil 4.4 : Katı düz bir yüzey üzerinde sıvı damlanın yayılması ile gösterilen temas veya ıslatma [41].

Katı düz bir yüzey üzerindeki sıvı damlanın yayılması ile gösterilen temas veya ıslatma açısı.

4.3 Mikroyapı Değişimi

Sinterleme sırasında por ve tane sınırları arasında bir etkileşim mevcuttur. Por yapısı, katı-buhar yüzey enerjisinden dolayı yüzey enerjisini artırır. Aynı zamanda tane sınırlarının da kendilerine özel tane sınır enerjileri vardır. Sinterleme esnasında porlar tane sınırlarına yerleşirse sistem enerjisi azalır ve por-tane sınırı birleşimi sabitlenir. Bundan dolayı, tane büyümesi aşamasında bile porların tane sınırlarına yerleşme ihtimali oldukça yüksektir. Sinterleme prosesi, genellikle tane boyutu artırarak tane sınırlarını azaltmayı ve böylelikle sistem enerjisini minimize etmeye çalışır. Böylelikle, porların tane sınırı ile hareket ettiği, aynı zamanda tanelerin de tane sınırlarını azaltma yönünde hareket ettiği bir sistem oluşur. Hareketli porlar tane sınırlarında kaldığında sinterleme prosesi tam yoğunluğa doğru ilerler. Fakat porlar

tane sınırlarından ayrıysa, sinterleme sonunda poroz bir yapı elde edilecektir. Tane sınırlarından ayrılmış bir porun tamamen kapanması mümkün değildir.

Sinterleme sırasında por ve tane boyutu arasında bir ilişki vardır. Tane boyutu arttıkça por miktarı azalır. Sinterlemenin ilk aşamasında porlar tane sınırlarına yerleştikleri için tane büyümesini geciktirici yönde etki yaparlar. Tane sınırı hareket edeceği zaman porları da birlikte hareket ettirmek zorundadır ve bu büyümeyi yavaşlatır. Sinterlemenin ara aşamasında porlar daha küçüktür fakat tane kenarlarında bulunur. Por yüzey alanı, tane boyutunu artarken azalır. Bu da por çapını küçültür ve por uzunluğunu artırır.

4.4 Sinterleme Aşamaları ve Kütle Taşınım Mekanizmaları

Taşınım mekanizmaları sinterleme sırasında sistem enerjisinin düşürülmesi için kütle akışının gerçekleşmesini belirtir. Yüzey taşınımı ve bulk taşınım olmak üzere iki ayrı sinterleme mekanizması mevcuttur. Her iki sistem de bağlanmayı sağlayan çeşitlik atomistik olayları içerir. Porların küçük boşluklar topluluğu olduğu düşünülürse, sinterleme mekanizması boşluk hareketlerini ve ısıtma sırasında da bu boşlukların yok olmasını tanımlar. Boşluklar ve atomlar partikül yüzeyi boyunca hareket ettiklerinde yüzey difüzyonu, porlar boyunca hareket ettiklerinde buharlaşma ve yoğunlaşma, tane sınırı boyunca hareket ettiklerinde tane sınırı difüzyonu ve kafes boyunca hareket ettiklerinde viskoz akış veya hacim difüzyonunu temsil eder.

Yüzey taşınım işlemi herhangi bir çekilme veya yoğunlaşma olmadan boyun büyümesini sağlar. Bunun sebebi kütle taşınım işleminin yüzeyde başlayıp yüzeyde bitmesinden dolayıdır. Atomlar yeniden düzenlenir fakat boşluklar yok edilmez. Yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma, yüzey taşınım kontrollü sinterlemeye katkıda bulunan iki etmendir. Yüzey difüzyonu birçok seramik ve metallerin düşük sıcaklıkta sinterlenmesinde baskınken, buharlaşma-yoğunlaşma ise yüksek buhar basıncı olduğu durumlarda aktiftir.

Bulk taşınım işlemi ise sinterleme sırasında çekilmeye yol açarak boyun gelişimini sağlar. Yoğunlaşmanın gerçekleşmesi için kütlenin partiküllerin iç kısmından çıkarak boyun bölgesinde depolanması gerekir. Boşlukların yok edilmesi, partiküllerin hareketi ve yeniden düzenlenmesi ile tane sınırlarında gerçekleşir. Bulk taşınım mekanizmaları, hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu, dislokasyon tırmanması, plastik ve viskoz akış gibi taşınım mekanizmalarını içerir. Plastik akışı, özellikle ön

sıkıştırılarak dislokasyon yoğunluğu artırılmış kompakt tozlarda, ısıtma süreci boyunca önemlidir. Hızlı ısıtma olmaksızın, yüzey gerilimi yeni dislokasyonlar oluşturmada genellikle yetersizdir. Böyle durumlar dislokasyonlar, tane sınırı ya da serbest yüzey ile etkileşime girdiklerinde yok olmaya başlanırlar. Böylelikle, yüksek sıcaklıktaki işlemlerle birlikte plastik akışın rolü azalır. Tane sınırı difüzyonu ise birçok kristal malzemelerin yoğunlaşmasında önemlidir ve baskın yoğunlaşma mekanizmasıdır. Hacim difüzyonu ise en çok dislokasyon tırmanması ile birlikte aktiftir. Ergime sıcaklığına göre, bulk taşınım prosesleri yüksek sıcaklıkta baskınken, yüzey taşınım prosesleri ise daha düşük sıcaklıklarda baskındır.

Birbirine temas eden partiküllerin arasında oluşan sinter bağları sinterleme için kritik bölgelerdir. Bunun sebebi atomların bu noktalarda birikerek yüzey enerjisini düşürmesidir. Sinterlemede kritik ölçümler genellikle kütle taşınım hızları ve kütle taşınımının boyun büyümesine, tane ve porların değişimine etkisiyle ilgilidir.

Sinterleme esnasında buhar taşınımı atomların partiküllerin yüzeyine herhangi bir yoğunlaşma olmadan yerleşmesini sağlar. Buharlaşma tercihli olarak bir konveks yüzeyde gerçekleşir ve taşınım ise porlar boyunca konveks bir yüzeyde kütle biriktirmek için gerçekleşir. Bunun sonucunda birbirine temas eden partiküller arası boyun bölgesi büyürken yüzey alanı azalır. Konveks yüzeylerden kütle taşınımı ile gelen atomların konkav yüzeyleri doldurması sonucunda atomların yüzey bölgelerindeki oranı zamanla azalır. Buhar basıncı Arrhenius eşitliğine göre, sıcaklıkla birlikte artar. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek buhar basıncıyla birlikte daha fazla buhar taşınımı gerçekleşir. Sinterlemede bazı durumlarda sinterleme atmosferi buhar taşınımı etkiler. Sinterleme atmosferindeki hidrojen, karbon monoksit, klor, flor gibi kimyasallar buhar taşınımını arttırabilir. Vakum atmosferinde sinterleme ise buhar taşınımını durdurur.

Yüzey difüzyonu sinterleme sıcaklığına kadar gerçekleşen ısıtma süresinde etkilidir. Yüzey difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi, diğer kütle taşınım mekanizmalarına göre daha etkilidir. Böylelikle, daha düşük sıcaklıklarda aktifleşir. Fakat çekilme sağlamaz. Bu sebeple yüzey difüzyonu, yoğunlaşmaya karşı çalışır. Sinterleme esnasında hızlı ısıtma bu sorunu aşmanın bir yoludur. Neredeyse tüm malzemelerin sinterlemesinde ilk katkı yüzey difüzyonu tarafından gerçekleşir. Bor seramikleri ve SiC gibi kovalent bağlı birçok seramiğin sinterlenmesinde yüzey difüzyonu baskın bir

rol oynar. Hacim difüzyonu, kristal yapı boyunca boşlukların hareketini içerir. Hacim difüzyonunun hızı sıcaklığa, kompozisyona ve partikül boyutuna bağlıdır.

4.5 Sinterleme Kinetiği ve Mekanizmaları

Sinterleme işlemi esnasında gerçekleşen iki ana proses yoğunlaşma ve tane büyümesidir. Sinterleme sırasında taneler ve porlar sayıca azalırken boyut olarak büyümektedir. Tane irileşmesi terimi tanelerin porlarla birlikte büyümesini ifade eder. Yoğunlaşma ve irileşme sıklıkla birlikte meydana gelir ve her ikisi de porlu bir yapıya sahip çok kristalli malzemelerin enerjisinin azalmasını sağlar. İrileşme, yoğunlaşma için var olan itici gücü azaltır ve taşınım için gerekli difüzyon mesafesini artırarak yoğunlaşma hızında belirgin bir azalmaya sebep olur. Dolayısıyla, sinterlemede yoğunlaşma ve tane irileşmesi sıklıkla karşı karşıya gelen iki durum olarak ele alınabilir.

Sinterleme kategorileri katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve viskoz sinterleme olmak üzere üç grupta incelenir. Bazı durumlarda, bu üç kategoriden herhangi birisi yoğunlaşmanın gerçekleşmesi için tek başına yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda, sinterleme işleminde ısıtma esnasında sisteme basınç uygulanmasıyla birlikte basınç yardımcı sinterleme gerçekleştirilir. Sıcak pres, sıcak isostatik pres ve spark plazma sinterleme basınç yardımcı sinterlemenin yaygın örnekleridir. Basınç olmadan gerçekleşen sinterleme işlemleri geleneksel sinterleme olarak kabul edilir.

Yoğunlaşma kinetiği genellikle malzemenin yoğunluğunun ya da çekilme miktarının zamana veya sıcaklığa bağlı değişimi olarak ifade edilir. Bulk yoğunluk, malzemenin kütlesinin hacmine olan oranı olarak tanımlanır. Relatif yoğunluk ise malzemenin bulk yoğunluğunun teorik yoğunluğuna olan oranıdır. Relatif yoğunluk, ρ ve toplam porozite miktarı, P , arasındaki ilişki Denklem 4.3'te verilmiştir.

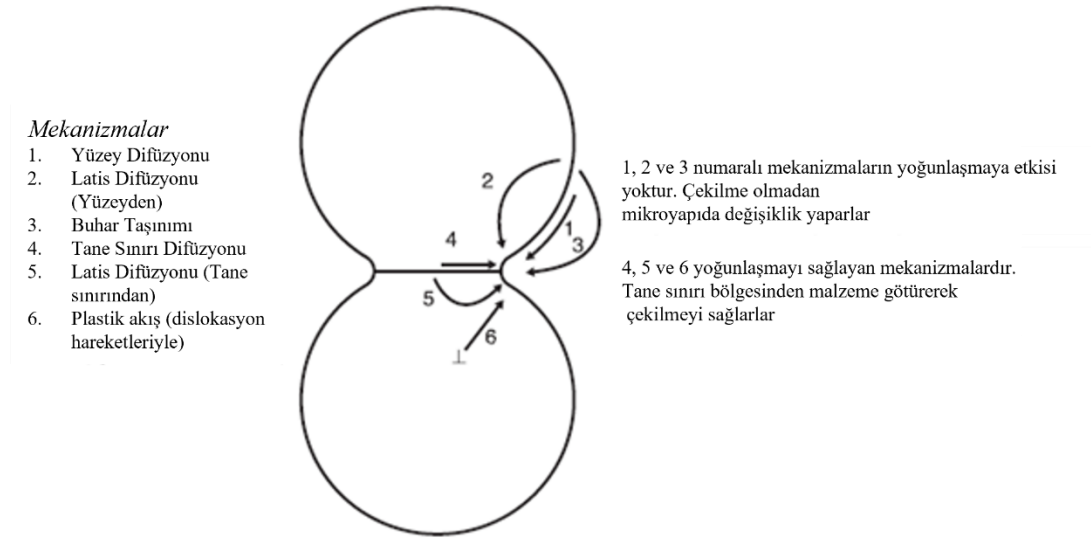
$$\rho = 1 - P \quad (4.3)$$

Doğrusal çekilme $\Delta L/L_0$ olarak ifade edilmektedir. Burada L_0 ilk boy, L belirle bir zaman ya da sıcaklıktaki boy ve ΔL ise iki boy arasındaki fark olarak verilmektedir.

Bu doktora çalışmasında da hesaplamalarda kullanılacak olan yoğunlaşma hızı ise t zaman olmak üzere $\left(\frac{1}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{d\rho}{dt}\right)$ şeklinde verilmektedir.

4.6 Katı Hal Sinterlemesi

Sinterleme için itici güç yüzey serbest enerjisinin azaltılması olsa da sinterleme için gerekli olan proses madde taşınımıdır. Kristalin katılarda, madde taşınımı atomları, iyonların veya moleküllerin belirli bir yol boyunca difüzyonu ile sağlanır ve bu da sinterleme mekanizmasını belirler. Kristalin katılarda sinterlemeyi sağlayan 6 farklı mekanizma vardır (Şekil 4.5).

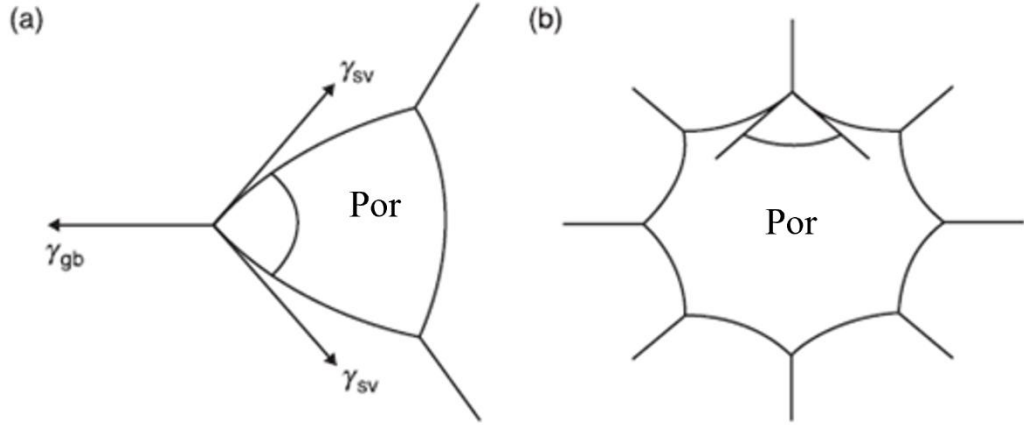


Şekil 4.5 : 2 partiküllü bir sistemin sinterleme mekanizmalarının şematik gösterimi [41].

Bu mekanizmalar; buhar taşınımı (buharlaşıma/yoğunlaşma), yüzey difüzyonu, latis (hacim) difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve plastik akış. Mekanizmalar arasındaki temel fark, ilgili mekanizmanın sistemin yoğunlaşmasına doğrudan etkisi olup olmamasına göre ortaya çıkmaktadır. Toz yüzeyinden boyun bölgesine doğru gerçekleşen yüzey difüzyonu, buhar taşınımı ve latis difüzyonu yoğunlaşma veya çekilme olmaksızın boyun büyümesini ve tane irileşmesini sağlar. Tane sınırlarından boyun bölgesine doğru gerçekleşen latis difüzyonu ile tane sınırı difüzyonu ve plastik akış, boyun büyümesine sebep olduğu gibi yoğunlaşma veya çekilmeyi de sağlar. Yoğunlaşmaya etkisi olmayan mekanizmalar baskın olduğunda tane irileşmesi poroz bir yapının üretilmesine sebep olurken, yoğunlaşmaya etkisi olan mekanizmalar aktif olduğunda ise yoğun yapılar elde edilir.

Tane sınırı ve latis difüzyonları metal ve seramiklerde önemli yoğunlaşma mekanizmalarıdır. Plastik akış işe, düşük dislokasyon yoğunluğundan dolayı seramiklerin sinterlenmesinde önemli bir rol oynamaz.

Katı hal sinterlemesinde tane sınırlarının varlığı sinterlemeye etki eden bir parametredir. Çok kristalli malzemelerde tane sınırlarının varlığından dolayı serbest yüzeyinin ortadan kalkmasından kaynaklanan enerji azalması, yoğunlaşma sürecini yönlendirmeye tamamen girmez. Enerji azalmasının bir kısmı tane büyüme sürecini yönlendirmeye harcanır ve bu durum yoğunlaşma için gerekli itici gücün azalması anlamına gelir. Tane sınırlarının varlığı, sinterleme sırasında taşınım etki eden porların ve tanelerin kararlı şekillerini de belirler. Şekil 4.6 por ve tane ilişkisi gösterilmektedir. Yüksek bir dihedral açı, düşük tane sınırı enerjisi anlamına gelir ve yoğunlaşmanın sürekliliğini sağlar. Düşük bir dihedral açı ise, sinterleme esnasında serbest yüzeylerin tane sınırlarının yerini alması olanaksız hale geldiği için yoğunlaşmayı engeller.

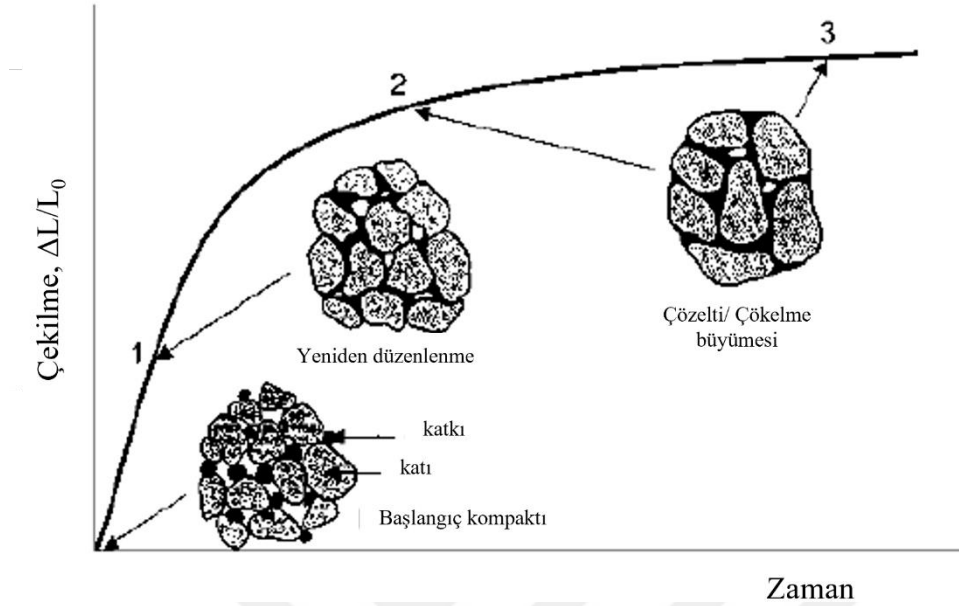


Şekil 4.6 : Por şekli ve kararlılığının dihedral açı ve por koordinasyon numarası ile ilişkisi: (a) iç bükümlü yüzeye sahip porun çekilmesi ve (b) dış bükümlü yüzeye sahip porun büyümesi (veya yarı kararlı hale dönmesi) [41].

4.7 Sıvı Faz Sinterlemesi

Sinterleme prosesi esnasında sistem içerisinde sıvı faz oluşumu, sinterleme hızını düşürerek ve tane büyümesini hızlandırarak yoğunlaşmayı iyileştirici bir etkiye sahiptir. Birçok sıvı faz sinterleme sisteminde katı ve sıvı partiküller arası reaksiyonlar katı hal sinterlemesine göre zayıftır. Bu yüzden sinterleme hızında arayüzey enerjisi baskın bir rol oynar. Sıvı faz sinterlemesi 3 aşamada gerçekleşir [40]. Birinci aşamada, ısıtma esnasında katı hal sinterlemesiyle partiküllerin birbirine bağlanmasının ardından oluşan sıvı fazın sistem içerisinde dağılması ve katı partiküllerin yeniden düzenlenmesidir. Bu aşamada kapiler gerilim gradyanı etkilidir. İkinci aşamada yoğunlaşma ve çökelti-tekrar çökeltme işlemiyle birlikte tanelerin şekli oluşmaya

başlar. Son aşamada ise sıvı içerisinde kalan poroziteler kaybolur. Şekil 4.7 sıvı faz sinterlemesi esnasında toz kompaktının değişimini göstermektedir.



Şekil 4.7 : Sıvı faz sinterlemesi sırasında toz kompaktının şematik değişimi [43].

Tanelerin yeniden düzenlenmesi ile yoğunluk artışının gerçekleşmesi yavaşladıkça, sıvı içerisinde katının çözünürlüğü baskın hale gelir ve çözelti-çökelme olarak adlandırılan ikinci aşama başlar. İkinci aşamada katı, daha yüksek kimyasal potansiyele sahip katı-sıvı arayüzeyinde çözünmeye başlar, sıvı boyunca yayılır ve daha düşük kimyasal potansiyele sahip bölgelerdeki partiküller üzerinde çöker. Katı partiküllerin çözünme yeri, sıvıdan kaynaklanan kapiler gerilimin veya dışarıdan uygulanan bir gerilimin daha yüksek bir kimyasal potansiyele yol açtığı ıslak temas alanıdır. Çökelme, temas alanına uzak bölgelerde gerçekleşir. Farklı partikül boyutlarını içeren sistemlerde sinterleme esnasında madde taşınımı sıvı üzerinden difüzyon yoluyla küçük partiküllerden büyük partiküllere doğru olacak şekilde gerçekleşir. Bu süreç Ostwald olgunlaşması olarak bilinir [43]. Sonuç olarak mikroyapı daha iri tanelerden oluşur. Çözelti-çökelme mekanizması ile gerçekleşen yoğunlaşmaya tanelerin şekil değişikliği eşlik eder. Sistem içerisindeki sıvı miktarının fazla olduğu durumlarda taneler yuvarlak şekil alır. Fakat düşük miktar sıvı içeren durumlarda ise taneler düz yüzler geliştirir ve daha etkili bir paketlenme elde etmek için polihedron şeklini alır. Bu durum, tane şekli uyumu olarak adlandırılır.

Sıvı faz sinterlemesinin son aşaması katı partiküllü yapının yoğunlaşması ile kontrol edilir. Bu aşamada yoğunlaşma, birbirine temas eden rijit katı taneleri ve irileşmiş yapı

arasındaki büyük difüzyon mesafelerinden dolayı yavaştır. Son aşamaya geçildiğinde yapı içerisinde kalan porlar, kendi içlerinde sıkışmış gaz içeriyorlarsa gittikçe büyürler ve kompakt şişmeye (swelling) sebep olurlar. Bu durum relatif yoğunluğu düşürücü etki yapar.

Şekil 4.7’de verilen sıvı faz sinterlemesi esnasındaki aşamalar sistemin içerdği sıvı miktarına göre değişiklik gösterebilir. Sistem içerisindeki hacimce sıvı miktarı yüksek oldukça, yoğunlaşma sadece tanelerin yeniden düzenlenmesi aşamasıyla gerçekleşebilir. Diğer yandan, düşük miktarda sıvı içeren birçok sistemde, katı yapı yoğunlaşmayı engeller ve bu yüzden çözelti-çökelti ve sinterlemenin son aşamasında yoğunlaşma tamamlanmamış olabilir.

4.8 Basınç Yardımlı Sinterleme

Sinterleme esnasında basınç uygulanması katı hal ve sıvı faz sinterlemelerinde yoğunlaşma hızını arttırıcı etki yapar. Harici bir basınç uygulanmasıyla, boyun veya tane sınırı gibi temas yüzeylerde, gözenekli yüzeylerle kıyaslandığında atomların kimyasal potansiyelleri artar. Bu da yoğunlaşma için itici güç artışını sağlar. Bu bölümde, doktora çalışmasında üretim yöntemi olarak kullanılan basınç yardımcı sinterleme yöntemi olan spark plazma sinterleme tekniği ile ilgili bilgi verilecektir.

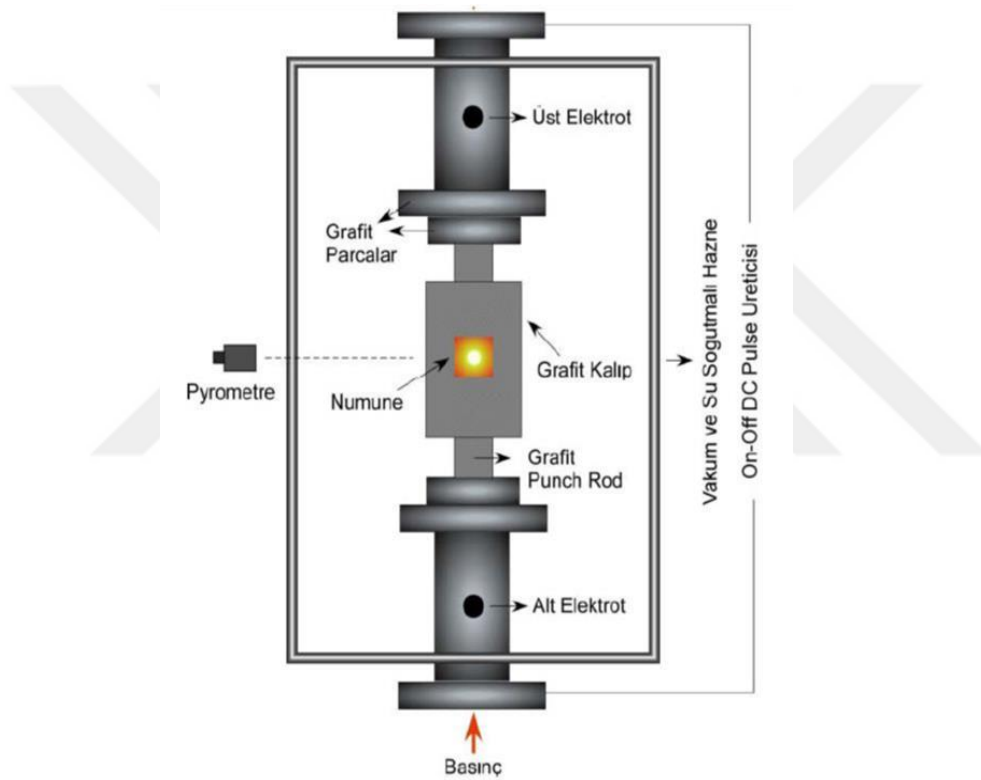
4.8.1 Spark plazma sinterleme (SPS)

Spark plazma sinterleme darbeleri doğru akım, düşük voltaj kullanarak, hızlı ısıtma ve basınç ile birlikte kısa sürede yüksek yoğunlukta sinterleme işlemi gerçekleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Metaller, alaşımlar ve seramikler başta olmak üzere geniş bir uygulama alanı vardır. Sinterleme işlemi sırasında, harici basınç ve elektrik alan eş zamanlı uygulanarak yüksek yoğunluklu toz kompaktı elde edilir. SPS sırasında darbeleri doğru akım doğrudan iletken kalıp ve sinterlenen malzeme üzerinden geçer. Böylelikle, akım sinterleme prosesi esnasında elektrik alan üretir. Aynı zamanda toz hem dışarıdan hem de içeriden ısıtılır. SPS sisteminde tane irileşmesinin ve tane büyümesinin önüne geçilerek, diğer sinterleme yöntemlerine kıyasla daha kısa sürede daha yüksek yoğunlukta numuneler üretilir. Geleneksel sinterleme yöntemlerini aksine, nano boyutlu tozlar dikkate değer bir tane büyümesi olmaksızın sinterlenebilir.

SPS sürecini modellemek için önerilen teoriler arasında en yaygın olanı mikro-spark/plazma teorisidir. Buna göre, malzemenin partikülleri arasındaki boşlukta spark

boşalması ile bölgesel bir yüksek sıcaklık durumu oluşur. Bu sayede SPS işlemi sırasında buharlaşmalar meydana gelerek toz partiküllerinin yüzeylerini ertirir ve partiküller arasında boyun bölgeleri oluşmaya başlar. Kendiliğinden ısınma ile yalnızca partiküllerin yüzey sıcaklığı hızla arttığı için partikül büyümesinin önüne geçilir.

SPS sistemi temel olarak fırın pres çemberi, fırın için güç kaynağı, vakum pompa sistemi, pres sistemi, su soğutma sistemi, gaz giriş sistemi, kontrol ünitesi, sıcaklık ölçüm ekipmanları ve kalıp setlerinden oluşur. SPS sistemine ait şematik görüntü Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 : SPS sistemine ait şematik görüntü [42].

Sinterleme işlemi fırın pres çemberi içerisinde gerçekleşir. Çember içerisinde vakum, azot ve herhangi bir inert atmosfer olacak şekilde farklı atmosferde sinterleme gerçekleştirilebilmelidir. Çember, oda sıcaklığında 1×10^{-4} mbar basınç ile 2200°C sıcaklığa dayanacak şekilde ve üretilecek numune boyutlarına uygun kalıpların sığabileceği büyüklükte olmalıdır.

SPS için gerekli güç kaynağı 800°C/dk’ya kadar olan ısıtma hızlarına ve vakum, argon, azot gibi sinterleme atmosferlerinde 2200°C sıcaklığa kadar çıkabilmek için yeterli olmalıdır.

SPS çemberi içerisindeki gazı tahliye edebilmek için gerekli vakum pompa sistemi minimum 5×10^{-2} mbar ve maksimum 10^{-4} mbar aralığında çalışabilmelidir.

SPS için genellikle hidrolik pres sistemi tercih edilir. Uygulanacak basıncın hızlıca yüklenebilmesi ve kaldırılabilmesi önem arz eder. Toplam kuvvet yaklaşık 250 kN büyüklüğüne kadar çıkar. Sinterleme esnasında anlık sıkıştırma basıncını belirlemek için basınç ölçüm aleti gereklidir.

Çift cidarlı vakum çemberi, güç kaynağı, elektronik ve pistonlar gibi sistemin sahip olduğu tüm ekipmanların güvenli sıcaklık aralığında çalışabilmesi için su ve hava soğutmasının yeterli olması gerekir.

Vakum çemberinin içerisindeki gazları tahliye etmek için selonoid valf ve akış ölçer ile kontrol edilebilen bir gaz giriş sistemi sağlanmalıdır.

Gerçekleştirilen deneyler boyunca sisteme beslenen voltaj ve akım değerlerini, uygulanan vakum ve hidrolik pres değerlerini ve tüm güvenlik bağlantılarını takip edecek bir kontrol ünitesi olmalıdır. Sistem hem manuel olarak hem de uygun bir yazılım ile kontrol edilebilir durumda olmalıdır.

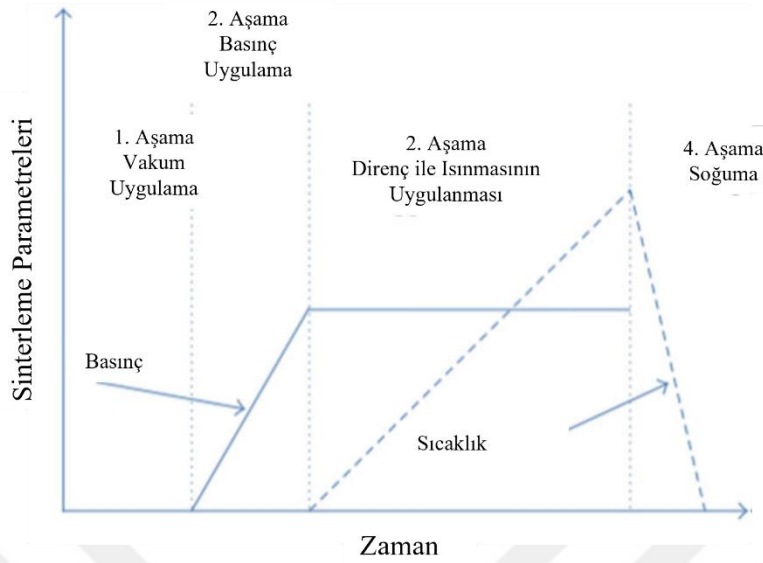
SPS deneylerinde sıcaklık ölçümü önem arz etmektedir. Bu ölçümler hem termokupl hem de IR pirometre ile gerçekleştirilmelidir. Her iki durumda da takip edilen sıcaklık bir arayüz aracılığıyla bilgisayarda kayıt edilmelidir. İki ölçüm yönteminden en az birinde ölçüm alınan bölge sinterlenen numunenin merkezine maksimum 5 mm uzaklıkta olmalıdır. Kullanılan termokupl (K tipi) ve IR pirometre farklı sıcaklık aralıklarını tespit edebilmelidir. IR pirometreler genellikle 570-2200 °C sıcaklık aralığında ölçüm gerçekleştirebilir.

SPS deneylerinde genellikle tungsten karbür veya grafit kalıp ve punçlar kullanılır. Üretilmesi planlanan numunenin geometrisine kalıp ve punçların geometrisi belirlenir.

4.8.2 SPS sisteminin çalışma mekanizması

SPS sisteminde ısıtma kaynağı geleneksel sinterleme yöntemlerinden farklı olarak doğrudan grafit kalıp ve sinterlenen numuneden geçen darbeli doğru akım tekniği ile gerçekleştirilir. Böylelikle, SPS sisteminde sinterlenen numunenin hem içeriden hem de dışarıdan ısıtılır. Buna kendi kendine ısıtma (self-heating) denir. SPS ile gerçekleştirilen üretimler geleneksel yöntemlere kıyasla birkaç yüz derece daha düşük sinterleme sıcaklığında gerçekleşir.

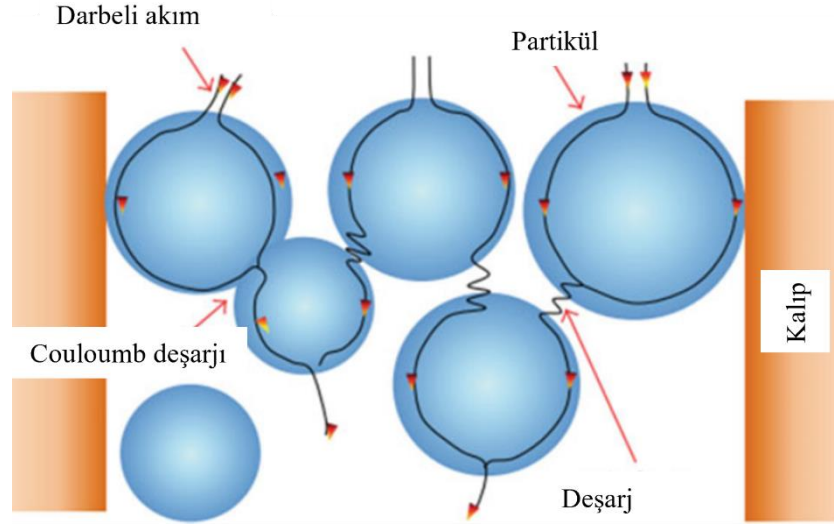
SPS prosesi 4 ana aşamada gerçekleşir (Şekil 4.9) [44].



Şekil 4.9 : SPS prosesinin 4 ana aşaması [44].

Birinci aşama çemberin içerisindeki gazı boşaltarak vakum atmosferi oluşturmaktır. İkinci aşamada hedeflenen basınç uygulanır ve ardından üçüncü aşama olarak direnç ile ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Direnç ile ısıtma işleminde darbeli doğru akım punçlar ve numune üzerinden geçerek ısıtmayı sağlamaktadır. SPS prosesinde son aşama soğutmadır. Bu aşamada uygulanan akım ve basınç sıfırlanarak numune fırın çemberi içerisinde soğumaya bırakılır. Kontrollü ve hızlı soğuma durumlarında çember içerisine inert gaz beslenerek numunenin hızlı soğuması sağlanabilir.

SPS, toz partiküllerinin arasında darbeli doğru akım elektrik deşarjı ile birlikte spark oluşturarak gerçekleştirilen basınç destekli bir sinterleme tekniğidir. Şekil 4.10'da darbeli akımın partikül yüzeyinde ilerleyişi gösterilmiştir.



Şekil 4.10 : Darbeli akım ve partiküller üzerinde ilerleyişi [41].

SPS prosesi sırasında toz partiküllerinin birbirlerine temas ettikleri noktalarda veya boş bölgelerde spark oluşması, lokal ısıyı geçici olarak 1000°C 'nin üzerine çıkarır. Bu sıcaklık artışı, toz partiküllerinin yüzeylerinde bulunan emprütelerin buharlaşmasına ve toz partiküllerinin yüzeylerinin buharlaşmasına/ergimesine sebep olur. Bu ergimiş bölgeler, elektron akımı (ON time) ve vakum (OFF time) aşamalarında birbirlerine doğru absorbe olur ve sonunda toz parçacıkları arası boyun oluşumu gerçekleşir.

Sinterlenecek toz partiküllerinin yüzeyinde oksit tabakaları bulunabilir. Bu tabakaların kalınlığı, tozun partikül boyutu ve sinterleme basıncı tozun elektriksel iletkenliğini ve bundan dolayı sinterlemenin başlangıç aşamasını etkiler. SPS öncesi sinterlenecek tozlara ön sıkıştırılma uygulanması, tozların birbirlerine temasını iyileştireceği için var olan yoğunlaşma mekanizmalarını iyileştireceği gibi tane sınırı kayması veya plastik deformasyon gibi farklı mekanizmaları da aktifleştirebilir [45]. Partiküller arası temas alanının azalması ilgili bölgedeki basıncı yaklaşık 100 kat arttırabilir. Sonuçta, bu bölgelerdeki teorik basınç $1.000-10.000\text{ MPa}$ değerlerine yükselir. Bunun yanında, sıkıştırılmış toz üzerinde basıncın artması düşük sıcaklıklarda partiküllerin yeniden düzenlenmesini sağlayarak paketlemeyi olumlu yönde etkiler. Özellikle büyük porların sistemden uzaklaştırılması daha homojen bir mikroyapı sağladığı gibi tane büyümesinin önüne geçer ve yoğunlaşmayı iyileştirir. Fakat yüksek sıcaklıklarda plastik deformasyon gibi farklı yoğunlaşma mekanizmaları aktif olsa bile, tane büyümesi artar. Böylelikle, sinterlemenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi tane

büyümesini sınırlandıracağı için yüksek sıcaklıklardaki sinterleme işlemlerine göre daha etkilidir.

Boyun bölgelerine kütle taşınımı için gerekli mekanizmalar buharlaşma, yüzey difüzyonu, tane sınırı ve hacim difüzyonudur. Sinterlemenin başlangıç aşamasında tozların sıkıştırılması ve boyun oluşumu toplam yoğunlaşmanın oldukça düşük bir kısmını oluşturur (%2-3). İkinci aşamada ise hacim yoğunlaşması, tane sınırı difüzyonu ve bazı durumlarda dislokasyon tırmanması gibi mekanizmaların aktifleşmesiyle birlikte çekilme sonucu toplam yoğunluğun %92'sine kadar bir yoğunluk elde edilebilir. Bu aşamada toz partikülleri arasında bulunan porların çoğu henüz açık durumdadır. Porların birbirinden izole olması ve kapalı por haline geçmeleri son aşamada gerçekleşir. Çoğunlukla izole porlar partiküller arası çoklu birleşim noktalarına yerleşir.

SPS ile sinterlemenin işleminin geleneksel sinterleme yöntemlerine göre birçok avantajı mevcuttur. Bunun yanında bazı kısıtlamalar SPS uygulamalarının yaygınlaşmasının önüne geçebilir.

4.8.3 SPS sisteminin avantajları ve dezavantajları

SPS sisteminde, geleneksel sinterleme yöntemlerine kıyaslama sinterleme işlemi yaklaşık 200-1000°C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Basınç uygulanması, sıcaklık artışı ve bekleme süresi 5-25 dk aralığında gerçekleşir ve bu süre geleneksel sinterleme yöntemlerine göre oldukça kısadır. Düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde gerçekleşen bu proses tane boyutu büyümesinin önüne geçerek mikroyapı kontrolü sağlar. Yüksek amperli akım değerlerinin yanı sıra yüksek basınçlar partiküller arası temas noktalarının ve boyun bölgelerinin oluşmasına katkıda bulunur. Basıncın artması, partiküllerin plastik deformasyona uğramasını ve yüksek yoğunluklar elde edilmesini sağlar. SPS yöntemi, farklı malzemeleri ergitme olmaksızın sinterleme olanağı sağlar. Homojen yapıli kompozit malzemeler sinterlemek için elverişlidir. Bir diğeri avantaj bu sistemde kendi kendine ısıtma ile birlikte ısıtma hızının yüksek olmasıdır. Isıtma hızının yüksek olması SPS prosesinin kısa sürelerde tamamlanmasını sağlar. Geleneksel sinterleme yöntemlerinde ısıtma süresinin tamamlanması birkaç saatten günler mertebesine ulaşırken, SPS için bu süre dakikalar mertebesindeir. Ek olarak, geleneksel yöntemlerde saatler süren sinterleme süresi, SPS için genellikle 5-15 dakika arasındadır. SPS ile üretim maliyeti, yüksek

Üretim hızı, yüksek ısıtma hızı ve düşük sinterleme süresi gibi parametreler sayesinde diğerk sinterleme yöntemlerine göre %50-80 daha azdır. Aynı parametreler, gerçekleşen sinterleme işleminin geleneksel yöntemlere göre 200-250°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. Yüksek ısıtma hızları, sinterleme esnasında istenmeyen reaksiyonların önüne geçebilir. Bu sayede istenmeyen fazların oluşumu engellenir. SPS yöntemi yüksek yoğunluğun elde edilmesine yardımcı, yüksek ısıtma ve soğutma hızı, kalıptan ısı transferi, porların azalmasını ve difüzyonun artmasını sağlayan yüksek mekanik basınç olmak üzere 4 ana faktör mevcuttur. Bu yöntemle iletken ve iletken olmayan birçok farklı malzeme türü sinterlenebilir [39,41,44].

SPS sistemine ait avantajlar arttırılabilir. Fakat bunun yanında, yalnızla basit simetride şekillerin retilbilmesi, üretim için pahalı darbeli doğru akım kaynağının gerekliliği ve 100 nm çapından daha küçük boyutlarda tozlar için sinterlenen malzeme içerisinde oluşacak sıcaklık gradyanından dolayı homojen olmayan yoğunlaşma gibi dezavantajları da mevcuttur [39,41,44].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar esnasında gerçekleştirilen üretimler tezin amacına uygun olacak şekilde, başlangıç tozlarının karakterizasyonu, B_4C -FeNiCoCrMo HEA seramiklerinin üretimi ve B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin karakterizasyonları olmak üzere üç ana başlık altında irdelenmiştir. Planlanan üretimler, gerçekleştirilecek karakterizasyon yöntemleri göz önünde bulundurularak; “yoğunluk, sinterleme davranışları, mekanik özellikler, faz ve Raman analizleri” için ayrı grup, “kinetik incelemeler” ve “enerji ölçümleri” için ayrı birer grup olarak gerçekleştirilmiştir.

Birinci grup üretimler kapsamında B_4C matriksi içerisine hacimce değişen oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı ilave edilmiş ve sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci grup üretimler için birinci grup üretimler sonucunda, yoğunluk değerleri ve mekanik özellikler bakımında öne çıkan bileşim üzerinden, farklı sinterleme sıcaklıkları ve süreleri denenerek B_4C -FeNiCoCrMo kompozitlerinin belirli sıcaklıklarda etkin sinterleme mekanizmaları hesaplanmıştır. Üçüncü ve son grup olarak gerçekleştiren üretimler ise, enerji uygulamaları kapsamında değerlendirilmek üzere radyasyon zırhlama testlerine uygun olacak şekilde farklı bileşimlerde üretilmiştir. Bu grupta öncelikle farklı bileşimler radyasyon zırhlamaya etkisi incelenmiş ve en iyi zırhlama özelliğine sahip bileşim ile katkısız B_4C için kalınlığa bağlı olarak doğrusal zayıflatma katsayıları, yarı değer kalınlıkları ve total makroskopik kesiti gibi nükleer özellikleri hesaplanmıştır.

Numunelerin üretimi için 20.000 A kapasiteli (3.40 ML VII, SPS Syntex Inc.) kapasiteli spark plazma sinterleme cihazı (Şekil 5.1) kullanılmıştır. Üretimler gerçekleştirilmeden önce ticari olarak temin edilen B_4C tozu ve Prof. Iona Csaki ve ekibi tarafından mekanik alaşımla yöntemi ile üretilen FeNiCoCrMo tozları karakterize edilmiştir.



Şekil 5.1 : SPS cihazı.

5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Başlangıç tozlarının sahip olduğu özelliklerin üretim sürecine ve nihai ürüne etkisi göz önünde bulundurularak üretim için kullanılan tozlar, partikül boyut dağılımı, faz analizi ve mikroyapı yönünden incelemelere tabii tutulmuştur. Ek olarak, mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen FeNiCoCrMo tozu termodinamik açıdan incelenmiştir.

5.1.1 B₄C tozunun karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında matriks kullanılan B₄C tozu ticari olarak H. C. Starck Corp. firmasından temin edilmiştir. Tedarikçi firmanın toz için sağladığı safsızlık bilgileri şu şekildedir: N:0,4, O:1,2, Fe:0,03, Si:0,08. B₄C tozunun morfolojisi SEM kullanılarak, partikül boyut dağılımı ise lazer partikül boyut ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer 2000) ile belirlenmiştir.

5.1.2 FeNiCoCrMo tozunun üretimi ve karakterizasyonu

FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımları Bükreş Teknik Üniversitesi'nde, Prof. Dr. Iona Csaki ve ekibi tarafında yüksek safiyette elementel tozlarla mekanik alaşımla yöntemiyle üretilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi için RETSCH PM 400 yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılmıştır. Bilya toz oranı 8:1 olacak şekilde ayarlanmış ve paslanmaz çelik bilyalar kullanılmıştır. İşlem argon atmosferi altında 40 saat süreyle 300 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Proses esnasında proses kontrol ajanı (PCA) olarak n-heptan kullanılmıştır. Daha ince partiküllü boyut elde etmek için, B₄C ve FeNiCoCrMo yüksek entropi tozları karıştırmadan önce, alaşım tozuna bilyalı öğütme işlemi uygulanmıştır.

Çok bileşenli alaşım sistemlerinde, olası faz oluşumlarını belirlemek için çeşitli deneysel parametreler kullanılmaktadır. Yang ve çalışma arkadaşları [28] Ω ve δ parametreleri arasında deneysel bir ilişki kurarak, çok elementli katı çözelti fazlarının oluşma şartlarını belirlemişlerdir. Burada Ω ve δ parametreleri sırasıyla katı çözelti oluşturabilme becerisini ve atomik boyut farkını temsil etmektedir. Yang ve arkadaşlarına göre, $\Omega \geq 1,1$ ve $\delta \leq \%6,6$ kriterleri eş zamanlı olarak sağlandığında elementler arasında katı çözelti oluşabilir [28,46] Ω parametresi; karışım entropisi (ΔS_{mix}), karışım entalpisi (ΔH_{mix}) ve ergime noktası (T_m) arasındaki ilişki ile Denklem 5.1'den yararlanılarak hesaplanmaktadır [28].

$$\Omega = (T_m \times \Delta S_{mix}) / |\Delta H_{mix}| \quad (5.1)$$

Denklem 5.1 içerisinde bulunan ΔH_{mix} Denklem 5.2'ye göre hesaplanmaktadır.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n \Omega_{ij} C_i C_j \quad (5.2)$$

Burada yer alan i ve j, alaşımı oluşturan elementlerden herhangi ikisini temsil etmekteyken Ω_{ij} i ve j elementleri arasındaki çözelti etkileşimini temsil eder ve i ve j arasındaki karışım entalpisi değerinin dört katıdır. Bu durumda c_i ve c_j , i ve j elementlerinin atomik yüzdesini ifade etmektedir. Ek olarak çok elementli bir çözelti için karışım entropisi Boltzmann hipotezine göre belirlenir ve Denklem 5.3'teki gibi ifade edilir.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) \quad (5.3)$$

Denklem 5.3'te yer alan R, (8,314 J·k·mol⁻¹) gaz sabit, c_i, her bir element için mol yüzdesi, T_m, n elementli bir alaşım için ergime noktasını temsil eder ve T_m Denklem 5.4'teki gibi hesaplanır.

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i (T_m)_i \quad (5.4)$$

Denklem 5.4'te yer alan (T_m)_i, alaşım içerisinde bulunan herhangi bir elementin ergime noktasını temsil etmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi, katı çözelti oluşumunda atomik boyut farkı (δ) oldukça önemli bir parametredir ve Denklem 5.5'e göre hesaplanmaktadır.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i (1 - r_i/\bar{r})^2)} \quad (5.5)$$

Denklem 5.5'te yer alan c_i alaşım içerisinde bulunan herhangi bir elementin mol yüzdesini ifade ederken, r_i, alaşım içerisinde bulunan herhangi bir elementin atom yarıçapını, $\bar{r}$, alaşım içerisinde bulunan elementlerin ortalama atom yarıçapını ifade eder. Yukarıda sözü edilen eşitlikler dikkate alınarak yapılan hesaplamalarda mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen eş atomik FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımına ait ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, T_m, Ω ve δ değerleri sırasıyla -4,64 k·J·mol⁻¹, 13,381 J·K·mol⁻¹, 1803,6 K, 5,99, ve %3,56 olarak hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Ω ve δ parametrelerinin, Ω ≥ 1,1 ve δ ≤ %6,6 kriterlerini eş zamanlı olarak sağladığı belirlenmiştir. Bu durumda Fe, Ni, Co, Cr ve Mo elementleri arasında eş atomik olarak hazırlanacak bir alaşımın katı çözelti oluşturması beklenmektedir. Bunun yanında, çok bileşenli alaşım sistemlerinde muhtemel fazlar katı çözelti fazlarının latis yapısını ön görebilmek için valans elektron konsantrasyonunun (VEC) faydalanılır [46]. Valans elektron konsantrasyonu Denklem 5.6'ya göre hesaplanmaktadır.

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i (VEC)_i \quad (5.6)$$

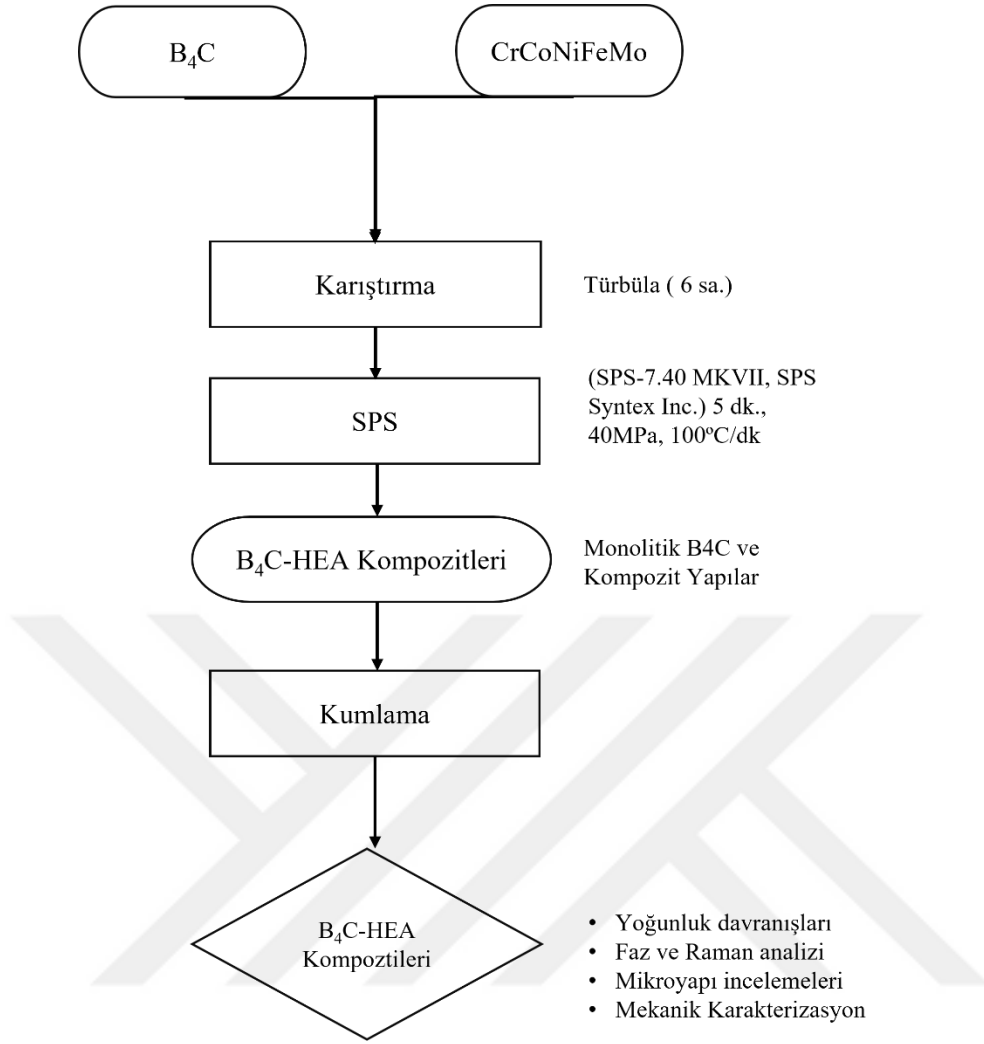
Denklem 5.6’da yer alan (VEC)_i alaşım içerisinde bulunan her bir elementin valans elektron konsantrasyonu belirtmektedir. Guo ve arkadaşları [28] çalışmalarında, katı çözeltilerin latis yapısının valans elektron konsantrasyonu ile olan ilişkisinde VEC değeri 8’den büyük ya da 6,87 değerinden küçük olduğunda yalnızca YMK veya HMK yapının oluşacağı, bu iki değer arasında ise hem YMK hem de HMK yapılarının bir arada oluşacağını belirtmişlerdir.

Toz karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra numunelerin etimi, hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı içeren B₄C seramiklerinin etimi, kinetik incelemeler için B₂H seramiklerinin etimi ve radyasyon özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen üretimler olmak üzere 3 ana grupta gerçekleşmiştir.

5.2 Hacimce Farklı Oranlarda FeNiCoCrMo İçeren B₄C Seramiklerinin etimi

Bu tez çalışmasında öncelikle hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşım B₄C matriks içerisine katkılандırılmıştır. Üretilen numuneler içerisinde en yüksek yoğunluk ve en üstün mekanik özelliklere sahip numune kompozisyonu ikinci grup üretim sisteminde kullanılmış ve kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Hacimce farklı oranda FeNiCoCrMo katkılандırılmış B₄C seramiklerinin üretimine ait deneysel akış şeması şekil 5.2’de verilmiştir. Akış şemasına göre deneysel çalışmalar, toz hazırlama, SPS yöntemi ile üretim ve karakterizasyon olarak üç gruba ayrılmıştır. Toz hazırlama aşaması, tozların kompozisyona göre tartımı ve homojen bir şekilde karıştırılması adımlarını içermektedir.



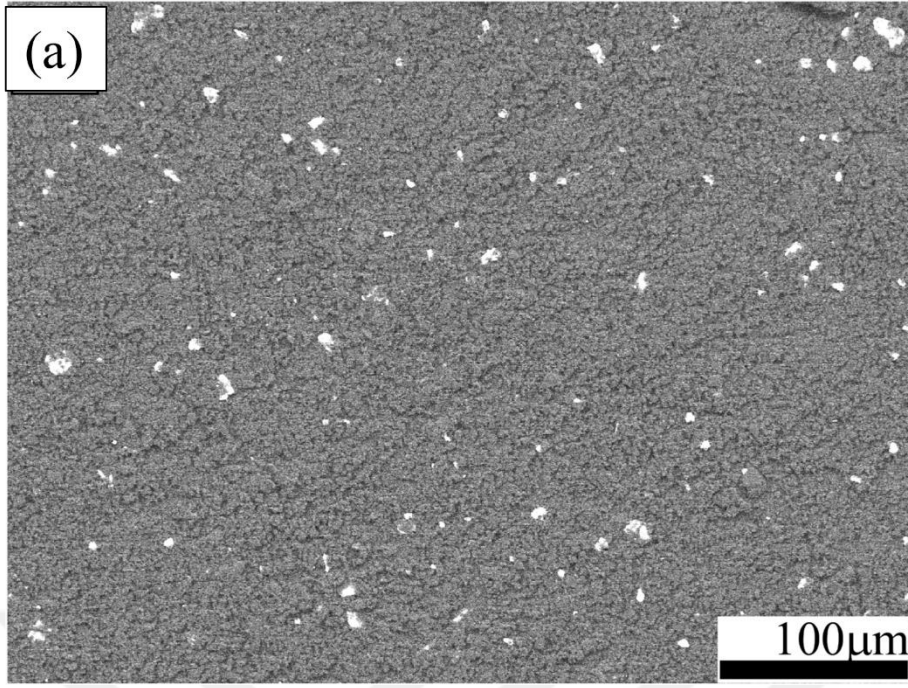
Şekil 5.2 : Deneysel akış şeması.

Hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkılandırılmış B₄C seramikleri için gerçekteştirilen birinci grup üretimlerine ait üretim parametreleri ve bileşimler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo katkılandırılmış B₄C seramiklerine ait üretim parametreleri ve bileşimler.

Numune kodu	B ₄ C	FeNiCoCrMo	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Sinterleme Basıncı	Isıtma hızı
B₄C	100	-	1600	5	40	100
B0,25H	99,75	0,25	1600	5	40	100
B,05H	99,50	0,50	1600	5	40	100
B,075H	99,25	0,75	1600	5	40	100
B1H	99	1	1600	5	40	100
B2H	98	2	1600	5	40	100
B3H	97	3	1600	5	40	100

Tez boyunca numuneler içerdikleri FeNiCoCrMo miktarına göre kodlanmıştır. Örneğin B1H, hacimce %1 katkı içeren numuneyi temsil etmektedir. Üretilmesi planlanan bileşimler için toz tartımı hedeflenen numune hacmine göre tartıldıktan sonra elde edilen toz karışımı, karışım homojenliğini sağlayabilmek için turbula tipi karıştırıcıda (T2F Bachofen) 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre optimize edilirken farklı süreler denenmiş ve her bir deneme sonrasında toz karışımlarından alınan SEM-BSE görüntülerine bakılarak 6 saatlik karıştırma işleminin homojen toz karışımı elde etmek için uygun olduğuna karar verilmiştir. Uygulanan karıştırma işlemi sonrasında elde edilen homojen karışım Şekil 5.3'te belirtilmiştir.

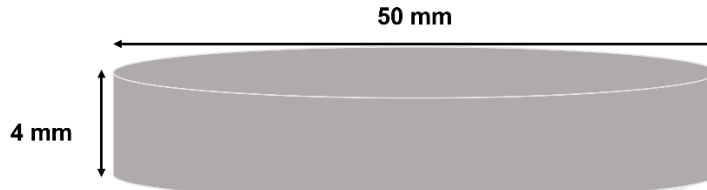


Şekil 5.3: B₄C-FeNiCoCrMo homojen toz karışımının mikroyapı görüntüsü.

Üretim işlemleri için kalıp malzemeleri olarak 50 mm çapında grafit kalıp ve punçlar kullanılmıştır. Kalıp hazırlama işlemi gerçekleştirilirken kalıp iç yüzeylerine ve punçların toza temas edecek olan yüzeylerine, ısı dağılımının ve sinterleme esnasından tozların kalıba yapışmasını engellemek için grafit kağıtlar yerleştirilmiştir. Yukarıdaki adımlara uyarak hazırlanan kalıp, ön şekillendirme amacı ile 10 MPa basınç altında el presi ile sıkıştırılmıştır. Bu işlem gerçekleştirilirken punçların, silindirik kalıp içerisinde hazırlanan tozu ortalayacak şekilde hizalandırılmasına özen gösterilmiştir. Hazırlanan kalıp SPS çemberi içerisine, yine ısı kaybını engellemek üzere grafit battaniye sarılarak yerleştirilmiştir. Üretimler vakum atmosferi altında, 40 MPa basınç uygulanarak darbeli doğru akım (12 ms/açık, 2ms/kapalı) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklıkları, 570 °C derece ve üzerinde ölçüm alabilen bir optik pirometre (Chino, IR-AH) yardımıyla ile ölçülmüştür. Optik pirometre, hazırlanan kalıp üzerinde bulunan ve kalıbın et kalınlığının ortasına kadar uzanan bir deliğe odaklandırılmıştır. Kalıbın iç sıcaklığının ve yüzey sıcaklığının farklı olduğu dikkate alındığında, deney boyunca tozun ve üretilen numunenin sıcaklığını ve sinterleme sıcaklığı doğrudan ölçülemeyeceği görülmektedir. Belirtilen bu fark, kalıp geometrisine ve değişen sıcaklığa göre farklılık göstermektedir [47]. Bu doğrultuda, sıcaklık için tez boyunca sinterleme sıcaklığı yerine “SPS sıcaklığı” terminolojisi kullanılmıştır. Sinterleme işlemi boyunca akım, voltaj, SPS sıcaklığı, çekilme değeri,

vakum ve SPS içerisinde bulunan plakaların sıcaklığı program ile takip edilmiş ve kayıt altında tutulmuştur.

Üretim gerçekleştirildikten sonra üretilen numunenin oda sıcaklığına soğutulması vakum altında gerçekleştirilmiştir. Kalıptan çıkartılan numune, numune üzerinde bulunan grafit kağıdın uzaklaştırılması ve yüzeyin temizlenmesi için kumlama işlemine tabii tutulmuştur. Üretilen numunenin şematik gösterimi Şekil 5.4'te verilmektedir.



Şekil 5.4 : SPS ile üretim sonrası elde edilen numunenin şematik gösterimi.

5.3 B₄C-FeNiCoCrMo Seramiklerinin Yoğunlaşma Kinetiğinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Üretimler

Birinci grup üretimler sonucunda en yüksek yoğunluk ve en üstün mekanik özelliklere sahip olan numune bileşimi ikinci grup üretimler için kullanılmıştır. Kinetik üretimler için üretim parametrelerini içeren deney planları bu numunenin birinci grup üretimler kapsamında aynı parametrelerde üretilmesi sonucunda gerçekleştirilen analizler ile belirlenmiştir.

Yoğunlaşma kinetiği deneyleri ve hesaplamaları için üretilen malzemenin üretim boyunca sahip olduğu anlık relatif yoğunluğu önem arz etmektedir. Anlık relatif yoğunluğun deney boyunca belirlenmesi, hazırlanan toz yatağının deney öncesi relatif yoğunluğu, üretilen malzemenin relatif yoğunluğu ve deney boyunca kayıt altında tutulan çekilme değerleri kullanılarak hesaplanması ile mümkündür. Bu yoğunluk değerlerine ulaşabilmek için deney öncesi toz yatağı yüksekliğinin ve deney sonrasında üretilen malzeme yüksekliğinin ölçülmesi gerekmektedir. Ek olarak, deney sırasında (ısıtma, sinterleme ve soğutma) toz yatağının boyundaki değişimleri hassas olarak görebilmek için çekilme verilerinden faydalanılmıştır. Deney esnasında, kullanılan grafit kalıptaki genleşmeleri göz ardı edebilmek için bir kör deney gerçekleştirilmiş ve “gerçek” test sonuçlarından çıkartılmıştır. Bu sayede, kalıpta

bulunan toz yatağı yüksekliğinin anlık değişimi ve buna bağlı olarak da anlık Denklem 5.7'ye bağlı kalınarak hesaplanabilmektedir.

$$D_t = \left(\frac{L_s}{L_t}\right) \times D_s \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.7'de kullanılan D_t anlık relatif yoğunluk, D_s üretilen numunen relatif yoğunluğu, L_t anlık toz yatağı boyu ve L_s üretilen numunenin son boyunu temsil etmektedir.

Bu doğrultuda, belirlenen toz kompozisyonu için birinci grup üretimlerde belirtilen şekilde kalıp hazırlanmıştır. Ardından kumpas yardımıyla punçların da dahil olduğu toplam yükseklik ölçülmüştür. Ön şekillendirme işlemi sonrası bu yükseklik tekrar ölçülmüştür. Hazırlanan kalıbın SPS çemberine yerleştirilmesi ve cihazın vakuma alınmasının sonrasında deney basıncı 40 MPa değerine getirilmiş ve 1 dakika boyunca toz yatağı bu basınca maruz bırakılmıştır. Bu esnada oluşan toplam toz yatağı boyunu ölçebilmek için vakum atmosferi bozulmuş ve kalıbın SPS çemberinden çıkartılmasının ardından toplam boy tekrar ölçülmüştür. Tüm ölçümlerde, kalıbın alt ve üst yüzeylerinde kullanılan punçlar ve grafit kağıtlar bulunması sebebiyle toz yüksekliğini belirlemek için punçların ve grafit kağıtların toplam boyu bu ölçümlerden çıkartılmıştır. Bu sayede deney öncesinde, ön şekillendirme öncesi, ön şekillendirme sonrası ve 40 MPa basınç sonrası toplam toz yatağı yüksekliği olmak üzere 3 ayrı yükseklik belirlenebilmiştir.

5.4 B₄C-FeNiCoCrMo Seramiklerinin Zırlama Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Üretimler.

Zırlama özellikleri kapsamında gerçekleştirilen üretimler için 1. ve 2. grup üretimler ile aynı şekilde kalıp hazırlanmıştır. Üretilen numunelerin üretim kompozisyonları ve parametreleri Çizelge 5.1'de verildiği gibidir. Üretilen her bir numune için üretim sonrasında, kullanılan grafit kağıtların kaldırılması ve yüzey temizliği için kumlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.5 Sinterleme Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu

Üretimleri gerçekleştirilen numunelerin karakterizasyonu yoğunluk değerlerinin belirlenmesi, faz analizleri, mikroyapı karakterizasyonu, mekanik özelliklerin

karakterizasyon, Raman analizi, densifikasyon kinetiğinin belirlenmesi ve radyasyon zırlama özelliklerinin belirlenmesi başlıkları altında incelenmiştir.

5.5.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri Archimedes Prensibi'ne bağlı kalınarak ölçülmüştür (Denklem 5.8)

$$\rho = \rho_{su} \times W_{hava} / (W_{hava} - W_{su}) \quad (5.8)$$

Denklem 5.8'de verilen ρ yoğunluk (g/cm^3), ρ_{su} suyun yoğunluğu (g/cm^3), W_{hava} numunenin havadaki ağırlığını (g) ve W_{su} numunenin sudaki ağırlığını (g) temsil etmektedir.

Archimedes Prensibi'ne bağlı olarak üretilen numunelerin relatif yoğunluk değerleri hesaplanırken, numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri, karışımlar kanununa göre hesaplanan malzemenin teorik yoğunluk değerine bölünerek hesaplanmaktadır.

5.5.2 Faz analizleri

SPS yöntemi ile üretilen numunelerin faz analizleri X-ışınları Diffraktometresi (XRD; Panalytical AERIS) ile $\text{Cu-K}\alpha$ radyasyonu kullanılarak $10-90^\circ$ arasında $0,02^\circ$ adım boyu ile "adım tarama modu'nda" ölçülmüştür. XRD analizleri, numunelerin yüzeyindeki grafit tabakası kaldırıldıktan sonra yüzeyden elde edilmiştir.

5.5.3 Raman analizleri

B_4C matriksi içerisine FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katılmasıyla yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sinterleme işlemi sebebiyle matriks ve katkı fazı arasında gerçekleşebilecek reaksiyonların sonucunda B_4C yapısındaki B ve C elementleri arasındaki bağ yapısını incelemek adına Raman analizleri gerçekleştirilmiştir. Raman mikroskopisi (Bruker SENTERRA), 20x lensli konfokal mikroskop (Olympus) ve 785 nm eksitasyon dalga boyunda çalışan bir lazer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.5.4 Mikroyapı karakterizasyonu

SPS yöntemi ile üretilen numunelerin mikroyapıları, kırılma tokluğu ölçümü için gerçekleştirilen 4 nokta eğme testi sonucunda elde edilen kırılma yüzeyleri, çatlak davranışları ve tane boyutları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM,

JSM 7000F, JEOL Ltd.) ile BSE (back-scattered electron), SEI (Secondary Electron Image) modları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ile numunelerin elementel dağılımları incelenmiştir.

Tane boyutu ölçümü için numuneler %10 NaOH çözeltisi kullanılarak, 15 saniye boyunca 10 V ve 0,25 A/cm² altında elektrokimyasal olarak dağlanmıştır. Elde edilen mikroyapı görüntüleri kullanılarak ortalama tane boyutu doğrusal kesişim yöntemi (ASTM C1421-18) ile hesaplanmıştır.

5.5.5 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

Mekanik özellikler, sertlik ve kırılma tokluğu açısından ele alınmıştır. Sertlik ölçümleri öncesinde, kesitten hazırlanan numuneler zımparalanmış ve parlatılmıştır. Sertlik ölçümleri Vickers ucuna sahip bir mikrosertlik cihazı (Leica VH-MOT) ile ölçülmüştür. Her bir numune için 20 ölçüm alınmış, standart sapma ve ortalama değerleri hesaplanmıştır. Tüm ölçümler için 12 sn boyunca 9,8 N yük uygulanmıştır. Vickers sertlik değerleri ASTM C1327-08 (Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics) standardına bağlı kalınarak elde edilmiştir.

Kırılma tokluğu (K_{1SC}) ölçümleri, 4 nokta eğme testi metodu ASTM C1421-18 (Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature) standardına bağlı kalınarak Shimadzu AGS-J 10 KN Universal Testing Instrument cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu standart içerisinde farklı kırılma tokluklarından bu çalışma için en uygun yöntemin “surface crack in flexure” K_{1SC} olduğuna karar verilmiştir. ASTM C1421-18 standardı, “surface crack in flexure (K_{1SC})” yöntemine göre, 45-50 mm uzunluğunda, 3×4mm kesit alanına sahip numuneler hazırlanmıştır [48]. Standartta tavsiye edildiği üzerine, Knoop indent ucu ile numunelerin uzun kenarlarına dik yüzeylerinde bir çatlak oluşturulmuştur. Her bir numune için 3 ölçüm alınmış, bu ölçüm ortalaması ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Birkaç kör testin ardından, numuneler için Knoop indent ucu 150 N yüke ayarlanmıştır. İndentasyon işleminin ardından, numunelerden indent derinliğinin 4-5 katı kadar derinlikte katman zımpara ile kaldırılmıştır. Her bir numuneyi kırmak için 4 nokta eğme testi iç ve dış tutucular, sırasıyla 10 ve 25 mm açıklığa ayarlanmıştır. Kırılma işlemi sonrasında, ön çatlak genişliği (2c) ve derinlik (a) elektron mikroskobu ile elde edilen mikroyapı görüntülerinden ölçülmüştür. Ön çatlak çevresinin en derin

noktası ve yüzeydeki nokta için Y_d ve Y_s gerime yoğunluğu şekil faktörleri hesaplanmıştır. Bu değerlerden büyük olan kırılma tokluğu hesaplarında kullanılmıştır. Denklem 5.9, kırılma tokluğu K_{1SC} değerini hesaplamak için kullanılmaktadır.

$$K_{1SC} = Y \left[\frac{3P_{max}[S_o - S_i]10^{-6}}{2BW^2} \right] \sqrt{a} \quad (5.9)$$

Burada; K_{1SC} , kırılma tokluğunu ($MPa\sqrt{m}$), Y , gerilme yoğunluğu faktör katsayısını, P_{max} maksimum kuvveti (N), S_o , dış tutucu genişliğini (m), S_i , iç tutucu genişliğini (m) B , test numunesinin çatlak uzunluğuna dik olan genişliğini (m), W , test numunesinin yüksekliğini (m), a , çatlak derinliğini (m), c ise yarı çatlak genişliğini (m) temsil etmektedir.

5.5.6 Radyasyon zırhlama özelliklerinin karakterizasyonu

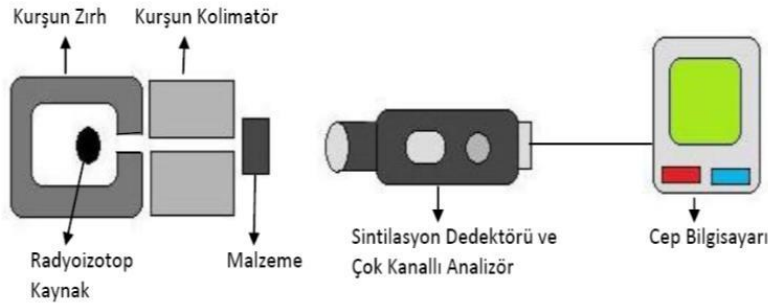
SPS yöntemi ile üretilen B_4C ve $FeNiCoCrMo$ katkılı B_4C seramiklerinin radyasyon kaynağı karşısındaki davranışları incelenmiştir.

Nükleer reaksiyonlar sırasında en çok açığa çıkan parçacıklar, alfa radyasyonu, beta ile gama ışınları ve nötronlar olarak belirtilmiştir. Alfa ve beta parçacıkları, radyasyon zırhları tarafından tamamen absorbe edilebildiği için, bu alandaki çalışmalar nötron ve gama radyasyonlarının zırhlanmasına yönelik olarak gerçekleştirilmiştir [49].

5.5.6.1 Gama radyasyon zırhlama özelliklerinin karakterizasyonu

Enerji uygulamaları kapsamında gerçekleştirilen gama radyasyon zırhlama özelliklerinin tayini, gama transmisyon yöntemi uygulanarak İTÜ Enerji Enstitüsü Radyoizotop Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu teknik, oluşturulan gama ışınlarının hedef malzemeye nüfuz edebilmesi ve bu malzemeyi kat edebilmesine dayanır. Deney düzeneğinde, aynı eksen üzerine yerleştirilen radyasyon kaynağı, hedef malzeme, dedektör, kolimatör ve zırh malzemeleri kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 5.5'te verilmektedir. İşlem esnasında, kaynaktan çıkan radyasyonun kolimatör aracılığı ile çapı daraltılarak malzemenin içinden geçmesi ve hedef malzemenin arkasında konumlanan dedektöre ulaşması sağlanmaktadır. Ölçüm sonuçlarını değerlendirebilmek adına, belirli bir kalınlığa sahip hedef malzemenin geçerek dedektöre ulaşan gama radyasyonu ile test düzeneğinde radyasyon kaynağı ve

dedektör arasında malzeme olmaksızın dedektöre ulaşan gama radyasyonu karşılaştırılmaktadır [49].



Şekil 5.5 : Gama deney düzeneği görünümü [49].

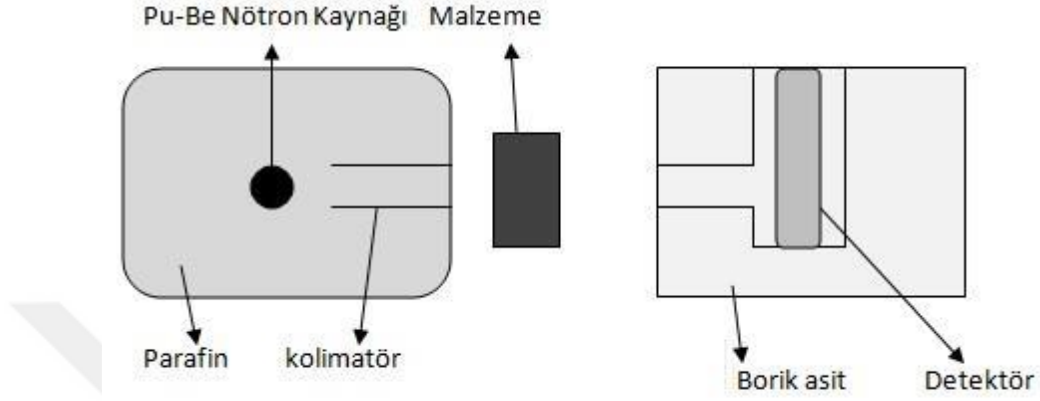
Deneyler için gama radyasyonu kaynağı olarak 30,1 yıl yarı ömür, 0,662 MeV enerji ve 8,89 μCi özelliklerine sahip Cs-137 gama radyoizotopu kullanılmıştır. Kaynaktan çıkan radyasyonun daraltılması için kurşun kolimatörler ve kurşun tuğlalar kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan dedektör, NaI(Tl) sintilasyon dedektörüdür.

Deney esnasında gerçekleştirilecek ölçümler için öncelikle düzenek içerisinde malzeme olmaksızın başlangıç sayımı (I_0) ölçülmüştür. Ardından, hacimce farklı yüzdelerde FeNiCoCrMo içeren B_4C matriksli numuneler sırasıyla düzenek içerisine dahil edilerek sayımlar (I) elde edilmiştir. Her bir ölçüm 300 saniye sürecek şekilde, her malzeme için 3 tekrar ile gerçekleştirilmiştir. Sayımların ortalamaları ve standart sapmaları alınarak her malzeme grubuna ait sonuçlar hesaplanmıştır. Malzemeler için elde edilen sayımlar (I), başlangıç sayımına (I_0) bölünerek bağıl sayım değerleri saptanmıştır.

5.5.6.2 Nötron radyasyon zırlama özelliklerinin karakterizasyonu

Üretilen numunelerin nötron geçirgenliklerinin ölçümleri, İTÜ TRIGA MARK-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü laboratuvarında, nötron transmisyon tekniğinin prensibine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deney düzeneği elemanları Pu-Be Nötron kaynağı, nötron dedektörü, nötron kolimatörü ve nötron zırh elemanları şeklindedir [ref]. Deneylerde $1,85 \times 10^5 \text{ MBq}$ (5 Ci) aktiviteye sahip, Nuclear Chicago Corporation tarafından üretilen, (Pu-Be) Nötron Howitzer-3 (NH-3) kaynağı kullanılmıştır. Çelikten yapılmış bir kabuk içerisinde bulunan Howitzer 61 cm çapında ve 91 m yüksekliğinde silindirik bir yapıya sahiptir. Howitzer, termal ve epitermal nötronlar için iki ayrı ışıma kanalına sahiptir ve ortalama enerjisi 4 MeV olan ve 10^5 n/cm^2 akıya sahip nötronlar üretmektedir [49]. Nötron kaynağının etrafı 25 cm

kalınlığında özel bir parafin ile kapatılmıştır. Nötron kolimatörü olarak borik asit (H_3BO_3) ve nötron dedektörü olarak PM1401K model çok amaçlı dedektör kullanılmıştır. Deneylerde zırh malzemeleri olarak ağır betonlardan ve borik asitten faydalanılmıştır. Deney sistemi, bu elemanların aynı eksen üzerinde yerleştirilmesiyle oluşturulmuş ve şematik görünümü Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6 : Nötron deney düzeneği görünümü [49].

Deneyler gerçekleştirilirken, öncelikle kaynak ve dedektör arasında hedef malzeme olmaksızın ölçüm yapılarak ortam sayımı (background) ölçülmüştür. Ardından kolimatör, sisteme dahil edilerek başlangıç sayımı (I_0) gerçekleştirilmiştir. Son olarak, hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo içeren numuneler için her biri 3 tekrar olmak üzere 300 saniye süreli deneyler gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuçları veren numune için 5 farklı kalınlık değerine göre ölçümler yapılmıştır.

5.5.7 Yoğunlaşma kinetiğinin belirlenmesi

Yoğunlaşma kinetiğini belirlemek üzere yapılan hesaplamalar SPS yöntemi ile üretilen B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin, birinci grup üretimler sonucunda elde eden numuneler arasından en yüksek yoğunluğa sahip bileşim üzerinden gerçekleştirildi.

Hesaplamalar için, yoğunlaşma hızını bulabilmek amacıyla, birinci grup üretimlerin sonucunda en yüksek yoğunluğa sahip olan toz bileşimi, SPS sıcaklığı olan $1600^{\circ}C$ sıcaklıkta sinterlenmiştir. Bu sinterleme işlemi boyunca her bir saniyedeki yoğunluğa karşılık gelen anlık relatif yoğunluk (D) değerleri hesaplanmıştır ve “Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

5.5.7.1 Formal sinterleme analizi

Kararlı hal sürünme gerinimi, sürünme hızının minimum olduğu ve neredeyse sabit kaldığı bir değer olarak tanımlanabilir. Sinterleme işlemi esnasında madde taşınımı, yüksek sıcaklıkta sürünme mekanizmasına benzetilmektedir [50]. Denklem 5.10'da kararlı hal sürünme hızı görülmektedir.

$$\dot{\epsilon} = \frac{dD}{dt} = A \frac{\phi \mu b}{kT} \left(\frac{b}{G} \right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n \quad (5.10)$$

Burada, $\dot{\epsilon}$, uzama, A , malzeme sabiti, ϕ , difüzyon katsayısı, μ , kayma modülü, b , Burgers vektörü, k , Boltzman sabiti, T , sıcaklık, G , tane boyutu, p , tane boyutu üssü, σ , uygulanan maksimum gerilme ve n , gerilme üssü olarak verilmiştir.

SPS ile sinterleme işlemi için kinetik eşitlik ihmal edilebilir itici güçlerin çıkarılmasıyla Denklem 5.11 şeklinde basitleştirilebilir [50].

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{B \phi \mu_{eff} b}{kT} \left(\frac{b}{G} \right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (5.11)$$

Denklem 5.10'a ek olarak, burada, D , anlık relatif yoğunluk, μ_{eff} , toz yatağına uygulanan anlık kayma modülü, σ_{eff} , toz yatağına uygulanan anlık gerilme ve B , malzeme sabitidir.

Ashby ve arkadaşlarına göre [51], μ_{eff} Denklem 5.12 şeklinde ifade edilebilir.

$$\sigma_{eff} = \frac{1 - D_0}{D^2(D - D_0)} \sigma_{mac} \quad (5.12)$$

Burada D_0 , başlangıç anındaki (t_0) anındaki yoğunluk, σ_{mac} , makroskobik sıkıştırma basıncı (40 MPa) olarak verilmiştir.

Geçmiş çalışmalarda, Lam ve arkadaşları [52], tozların sinterlemesi ile elde edilen seramikler için elastik modülünü Denklem 5.13 şeklinde ifade etmiştir.

$$\frac{E_{eff}}{E_{th}} = 1 - \frac{P}{P_0} \quad (5.13)$$

Burada E_{eff} , efektif elastik modülü, E_{th} , malzemenin teorik yoğunluğu, $P = 1 - D$, fraksiyonel porozite olarak verilmiştir.

Toz yatağının efektif elastik modülü ve efektif kayma modülü denklem 5.14 ile ilişkilendirilmiştir [52].

$$\mu_{eff} = \frac{E_{eff}}{2(1 + U_{eff})} \quad (5.14)$$

Burada U_{eff} , efektif Poisson oranı olarak verilmiştir.

Denklem 5.13 ve 5.14 bir arada çözümlendiğinde, Denklem 5.15 elde edilmektedir.

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1 + U_{eff})} \frac{D - D_0}{1 - D_0} \quad (5.15)$$

Denklem 5.15 aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (5.16)$$

Burada $K = \frac{Bb\phi_0}{k}$, bir sabit ve ϕ_0 , difüzyon katsayısının pre-eksponansiyel faktörü, R gaz sabiti, Q_d , yoğunlaşmayı kontrol eden mekanizmanın aktivasyon enerjisini ifade etmektedir.

Denklem 5.16 kullanılarak, Q_d , p ve n değerleri bulunabilir. Bu değerler, SPS ile yapılan üretimlerde yoğunlaşmayı kontrol eden mekanizmalar için anahtar parametrelerdir [50].



6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalar kapsamında üç ayrı grup olarak üretilen numunelerin deney sonuçları ve yorumları bu kısımda ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

6.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonları

Başlangıç tozlarının karakterizasyonu doğrultusunda matriks olarak kullanılan B₄C'nin morfolojisi, partikül boyut ve XRD faz analizi, katkı fazı olarak kullanılan ve mekanik alaşımla yöntemiyle üretilmiş olan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının morfoloji ve kompozisyon incelemesi, partikül boyut ve XRD faz analizinin yanı sıra, helyum piknometresi ile yoğunluk ölçümü ve termodinamik parametrelerin hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı mekanik alaşımlama ile ön alaşımlandırılmış bir toz olarak kullanılmıştır. Bu durumda, deneysel çalışmalarda anlatılan yöntemlere uygun olarak tozun termodinamik parametreleri hesaplanmıştır ve Çizelge 6.1'de verilmiştir.

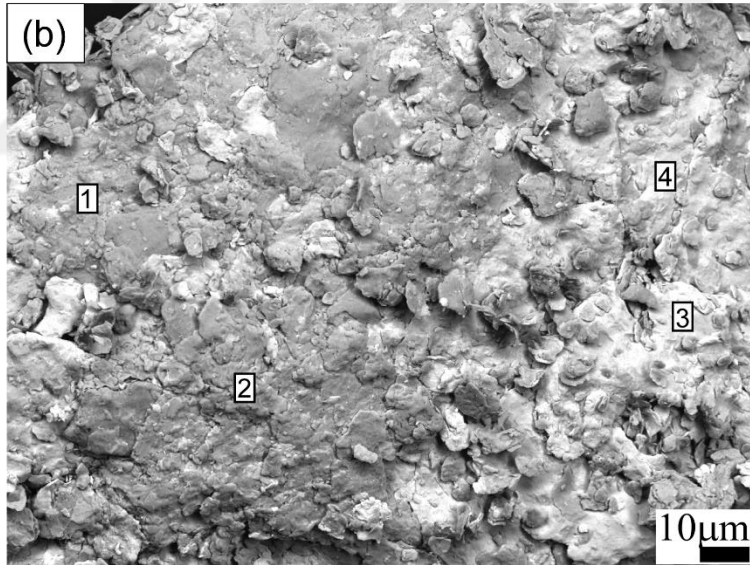
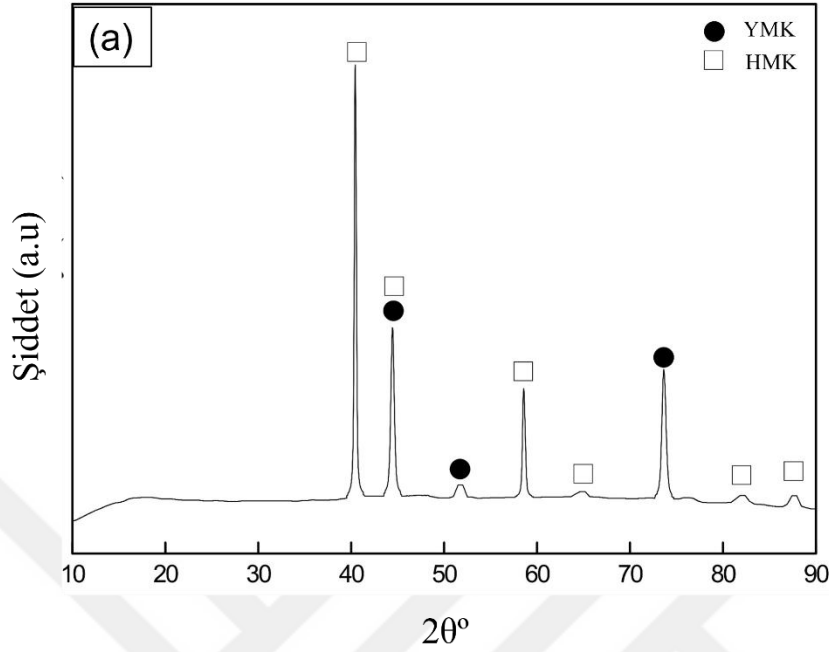
Doktora tezinde gerçekleşen çalışmada FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı için VEC değeri 7,8 olarak hesaplanmıştır. Bu değer belirtilen yüksek entropi alaşımı için hem YMK hem de HMK fazlarının bir arada bulunması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 6.1 : FeNiCoCrMo alaşım tozunun deneysel kriterlere göre hesaplanmış termodinamik parametreleri.

Alaşım	$\Delta H_{mix}(k \cdot J \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_{mix}(J \cdot K \cdot mol^{-1})$	$T_m(K)$	Ω	$\delta(\%)$	VEC
FeNiCoCrMo	-4.64	-13.381	1803	6	3.56	7.8

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda bu hesaplamalar çoğunlukla toz üretim aşamasından önce gerçekleştirilmektedir. Fakat bu çalışmada, yüksek entropi alaşımı tozu mekanik olarak ön alaşımlandırılmış olarak kullanılmıştır. Bu sebeple, yukarıda bahsedilen termodinamik parametreler, katı çözelti oluşumu ve muhtemel latis

yapısının belirlenmesi ile FeNiCoCrMo başlangıç tozuna ait XRD sonuçlarıyla karşılaştırmak için hesaplanmıştır.



Şekil 6.1 : FeNiCoCrMo başlangıç tozuna ait (a) XRD faz analizi ve (b) SEM-BSE mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6.1’de FeNiCoCrMo tozlarına ait mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Köşeli bir morfolojiye sahip olan tozun, SEM-BSE modu ile gerçekleştirilen inceleme sonucunda iki farklı faza sahip olduğu tespit edilmiştir. İlgili fazlara BSE görüntüleri üzerinden uygulanan EDS ile fazların içerdiği elementler tespit edilmiştir. EDS analizi aydınlık bölgelerden iki nokta ve karanlık bölgelerden iki nokta olmak üzere dört ayrı noktada (Şekil 6.1) gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir. Çizelge

6.2'ye göre, karanlık bölgeler Fe, Ni ve Co elementlerince, aydınlık bölgeler ise Mo ve Cr elementleri bakımından zengindir. Murty ve arkadaşları [53,54] çalışmalarında geçiş elementlerinin, içlerinde bulundukları yüksek entropi alaşımlarını kendi latis yapısında stabilize etmeye eğilimli olduğunu belirtmişlerdir. Yazarlara göre, Mo ve Cr elementleri HMK yapıda oluşumu tetiklerken, Mo elementi Fe-Cr elementlerinin kafesleri içerisinde tercihli olarak çözünmektedir. Ek olarak, Ni ve Co elementleri YMK yapı oluşturmaya yatkındır. Bu sebeple, Mo ve Cr elementleri bakımından zengin olan parlak bölgelerin HMK yapıda, Fe, Ni ve Co elementlerince zengin karanlık bölgelerin ise YMK yapıda olduğunu söylemek mümkündür.

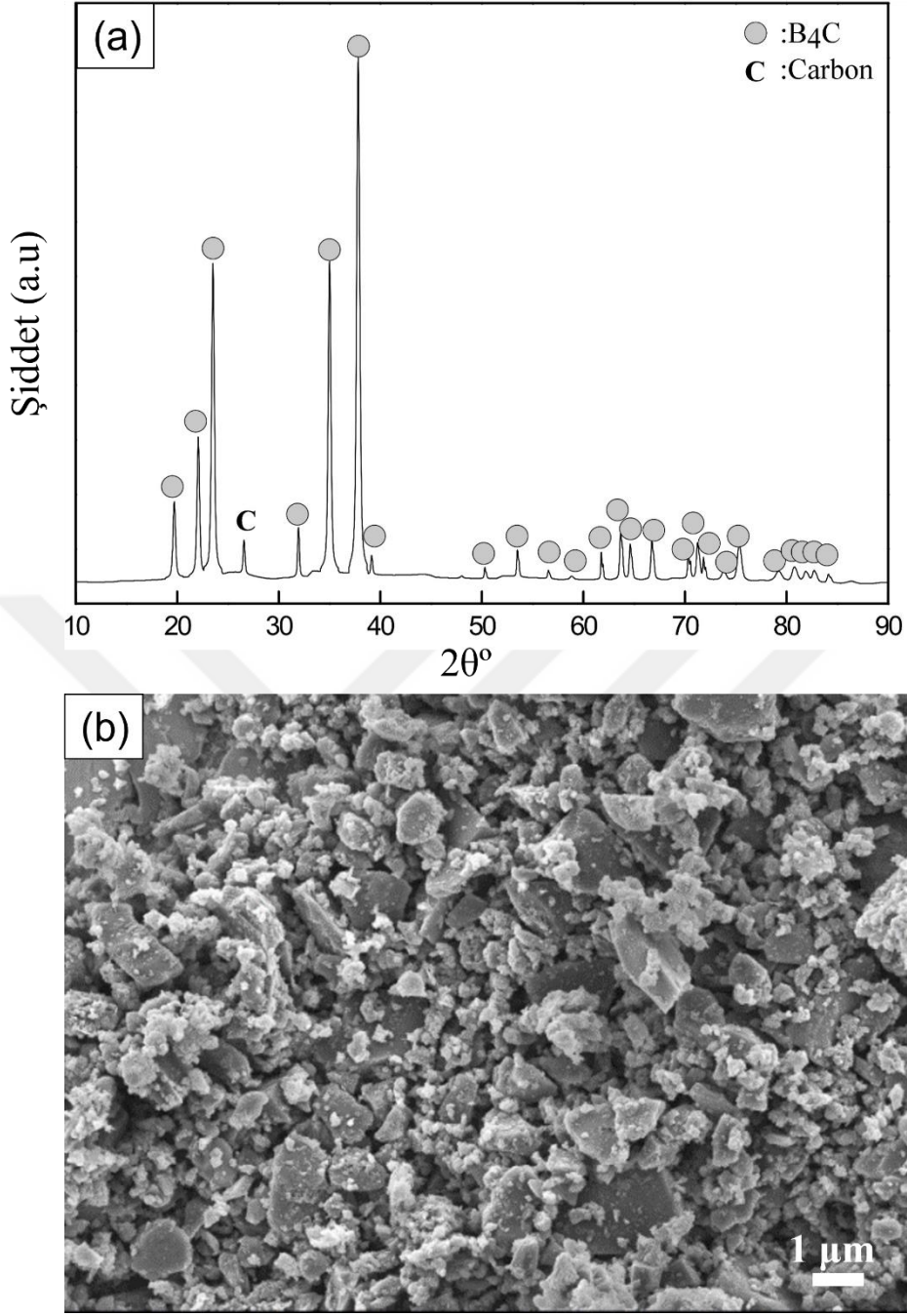
Çizelge 6.2 : FeNiCoCrMo alaşım tozunun EDS analizleri.

Spektrum	Fe (% at.)	Ni (% at.)	Co (%at.)	Cr (%at.)	Mo (%at.)
1	26,35	25,85	31,66	6,51	9,63
2	34,40	22,90	27,26	10,42	5,02
3	10,37	14,47	9,75	26,34	39,07
4	11,79	10,02	12,38	24,63	41,18

Elde edilen bu sonuçlara göre, hesaplanan termodinamik parametrelerin, XRD sonuçlarının ve kompozisyon görüntülerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir

Ön alaşımlandırılmış yüksek entropi alaşımı tozunun ortalama partikül boyutu 41,75 μm olarak ölçülmüştür. Bu büyüklüğün üretim sonrasında gerçekleşen aglomerasyondan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. B_4C ve FeNiCoCrMo tozlarını bir arada karıştırmadan önce, daha iyi bir karışım elde edebilmek için, iri tane boyutuna (41,75 μm) FeNiCoCrMo tozuna 24 saat süre ile tungsten karbür bilya kullanılarak 24 saat boyunca bilyalı değirmende öğütme işlemi uygulanmış ve yeni tane boyutu 12,7 μm olarak ölçülmüştür. Ek olarak, hesaplamalarda kullanabilmek adına başlangıç tozunun yoğunluğu helyum piknometresi ile ölçülmüş ve 8,86 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

B_4C 'ye ait morfoloji görüntüleri ve faz analizi sonuçları Şekil 6.2'de verilmiştir.



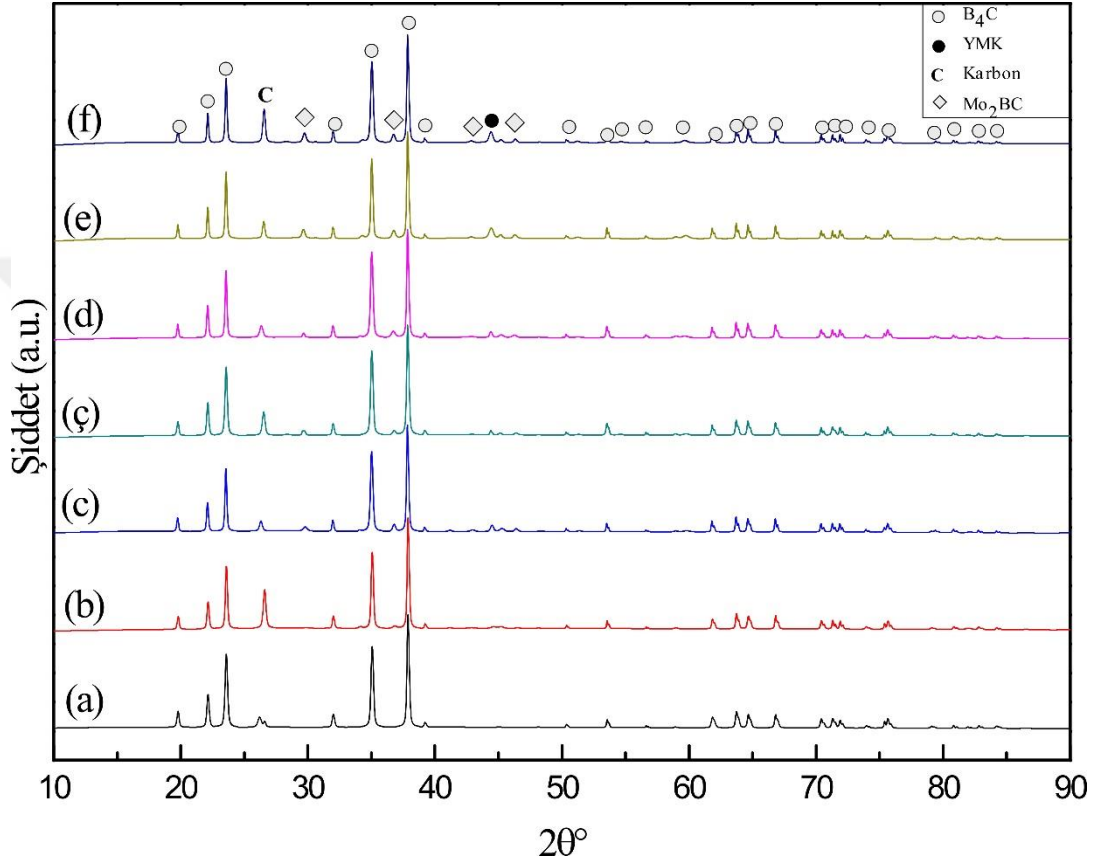
Şekil 6.2 : B₄C başlangıç tozuna ait (a) XRD faz analizi ve (b) SEM-SEI mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6.2 incelendiğinde B₄C tane yapısının köşeli olduğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutu ise 2,72 µm olarak belirlenmiştir. B₄C'ye ait XRD sonuçları incelendiğinde başlangıç tozunda B₄C (ICDD:00-035-0798) fazı ve serbest karbon C (ICDD: 00-001-0640) saptanmıştır.

6.2 Hacimce Farklı Oranlarda FeNiCoCrMo İçeren B₄C Seramikleri

6.2.1 Seramiklerinin faz analizleri

SPS işlemi esnasında B₄C ve FeNiCoCrMo tozları arasında gerçekleşen reaksiyonları anlayabilmek ve sonrasında oluşan fazları analiz edebilmek için XRD faz analizleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen diyagramlar Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3: Sinterleme sonrası (a) B₄C, (b) B_{0,25}H, (c) B_{0,50}H, (ç) B_{0,75}H, (d) B₁H, (e) B₂H, (f) B₃H numunelerine ait XRD analizi sonuçları.

XRD faz analizi sonuçları incelendiğinde, bütün üretimler için B₄C'ye ait tüm karakteristik pikler tespit edilebilmiştir. Fakat yüksek entropi alaşımına ait en yüksek şiddete sahip ve Mo ve Cr elementlerince zengin HMK düzlemlerini temsil eden pikin ($2\theta = 44.04^\circ$) tüm üretimlerde sinterleme işleminden sonra kaybolduğu belirlenmiştir. Bunun yanında YMK düzlemlerini temsil eden pikler hala tespit edilebilir durumdadır. Yüksek entropi alaşımına ait başlangıç tozu karakterizasyonunda tespit edilen piklerden, SPS işleminden sonra yalnızca YMK fazlarına ait olanların tespit edilebilmesinin, güçlü birer YMK stabilizatörü olan Ni ve Co elementleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Mekanik alaşımlama ile üretilmiş yüksek entropi

alaşımlarında HMK yapının, mekanik alaşımlama prosesinin denge dışı koşullarından dolayı yüksek sıcaklıkta yarı kararlı olduğu bilinmektedir [14]. Bundan dolayı, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının sahip olduğu HMK yapıdaki fazların SPS ile yüksek sıcaklıkta kaybolduğu düşünülmektedir. Ji ve arkadaşları [55] bu olguyu latis içerisindeki iç gerilmeleri vurgulayarak açıklamıştır. Yazarlara göre, latis içerisindeki iç gerilmeler veya hatalar, yüksek sıcaklık koşullarında serbest kalarak yarı kararlı HMK fazlarının daha kararlı bir yapı olan YMK fazlarına dönüşmesine sebep olurlar. Bu sebeple, gerçekleştirilen üretimlerde HMK yapıdaki fazların SPS sonrası YMK yapılara dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir.

Ek olarak, XRD diyagramlarında belirlenen yeni piklerin varlığı, molibden bor karbür (Mo_2BC , ICDD: 00-029-0913) ile ihmal edilebilir bir 2θ kaymasıyla eşleşen yeni bir fazın oluştuğunu göstermektedir. 2θ açılarındaki bu kayma, molibden kafesi içerisine, molibden atomunun yarı çapına göre, Cr, Co, Fe veya Ni gibi daha küçük yarı çapa sahip atomların girmesiyle oluşacak olan bir katı çözelti oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Yukarıda bahsedilen Mo_2BC fazı, B_4C ve FeNiCoCrMo arasında, SPS işlemi esnasında gerçekleşen reaksiyonun güçlü bir göstergesidir.

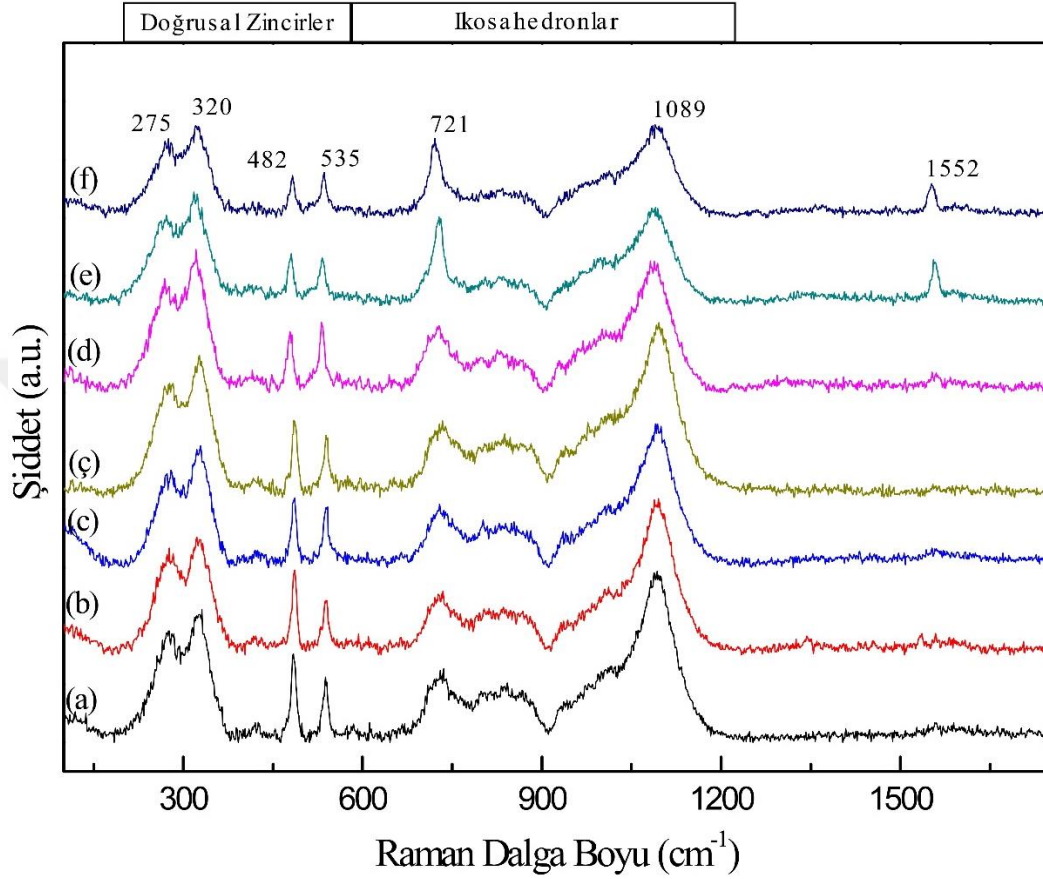
XRD diyagramlarında tüm numuneler için artan FeNiCoCrMo miktarı katkısı ile birlikte C piki şiddetinde bir artış görülmektedir. Bu durumun sebebinin, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımından çözölen Mo metalinin B_4C ile girdiği reaksiyon sonrası karbon atomlarının B_4C yapısından çıkarak serbest kalması ile ilişki olduğu düşünülmektedir. Karbon piki şiddetinin artışının bir diğer sebebi, SPS işlemi esnasında kalıp malzemesi olarak kullanılan grafit punçlardan toz yatağına gerçekleşen karbon difüzyonu olabilir.

6.2.2 Raman analizleri

Raman analizleri, B_4C ve FeNiCoCrMo arasında gerçekleşen reaksiyonların B_4C 'nin stokiometrisine ve yapısal bozulmalarına etkisini incelemek adına gerçekleştirilmiştir.

B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerine ait Raman analizleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Raman bantlarına ait pikler, 275, 320, 482, 535, 721 ve 1089 cm^{-1} dalga boylarında tespit edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin B_4C 'nin doğrusal 3 atomlu zincir yapısına ait olduğu, $600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin ise intra-ikosahedra ya da inter-ikosahedraların titreşim

modlarını temsil ettiği görülmektedir [56–59]. Şekil 6.4, 3 atomlu zincir yapısının titreşimi ile ilgili olan düşük frekans bölgesinde, 482 ve 535 cm^{-1} dalga boyları civarındaki tepe noktalarının, artan FeNiCoCrMo katkısı ile monolitik B_4C 'ye göre pik şiddetlerinde sabit bir düşüş olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.4 : Sinterleme sonrası (a) B_4C , (b) $\text{B}_{0,25}\text{H}$, (c) $\text{B}_{0,50}\text{H}$, (ç) $\text{B}_{0,75}\text{H}$, (d) B_{1}H , (e) B_{2}H , (f) B_{3}H numunelerine ait Raman analizi sonuçları.

Tallant ve arkadaşları [57] gerçekleştirdikleri çalışmada C-B-C zincirlerinin titreşim piklerindeki şiddet azalmasını B_4C yapısındaki C içeriğinin azalmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Ek olarak, Cheng ve arkadaşları [56] sıcak pres yöntemi bir seri borca zengin bor karbür seramikleri üretmişler ve 482 ve 535 cm^{-1} dalga boylarındaki pik şiddetlerinin artan bor miktarı ile azaldığını belirtmişlerdir. Bu sebeple, gerçekleştirilen doktora çalışmasında B_4C yapısından serbest kalarak dışarı çıkan karbon atomlarının B:C stokiyometrisini borca zengin stokiyometriye doğru değiştirdiği düşünülmektedir. Bu sonuç, X-ışınları karakterizasyonu bölümünde anlatılan ve katkı miktarının artmasıyla serbest karbon piki şiddetinin artmasını ilişkilendiren sonuçlarla uyum içerisindedir. Aynı zamanda, 1089 cm^{-1} dalga boyunda bulunan ve ikosahedral genişleme olarak gösterilen pikin katkı miktarının artışıyla

genişlediği görülmektedir. Vast ve arkadaşları [60] yüksek frekans bölgelerindeki genişlemenin yapısal bozukluklarla ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

Diğer yandan, Chen ve arkadaşları [22] ikosahedral genişleme modundaki hafif miktardaki genişlemeleri bor atomlarının yer değiştirmesinden kaynaklı latis bozulmasıyla ilişkilendirmişlerdir. X ışınları karakterizasyonu bölümünde gerçekleştirilen doktora çalışmasında FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımından çözülen Mo elementinin B₄C'yi bor ve karbon kaynağı olarak kullanarak Mo₂BC oluşturduğu belirtilmişti. Bu durum bor ve karbon atomlarının serbest kalarak bor karbür yapısından dışarı çıkmasına sebep olmaktadır. Bu yaklaşım ve literatürde gerçekleştirilen çalışmalar göz önüne alındığında, yüksek miktarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısının bor karbür yapısında bozulmalara ve düzensizliklere yol açtığı söylenebilir.

Ayrıca, 1552 cm⁻¹ dalga boyunda yeni bir Raman bandı oluşumu açık bir şekilde görülmektedir. 1552 cm⁻¹ dalga boyundaki bant C-C arasındadır ve yapı içerisinde grafit varlığını temsil eder. Yapı içerisinde grafitik karbon oluşumu:

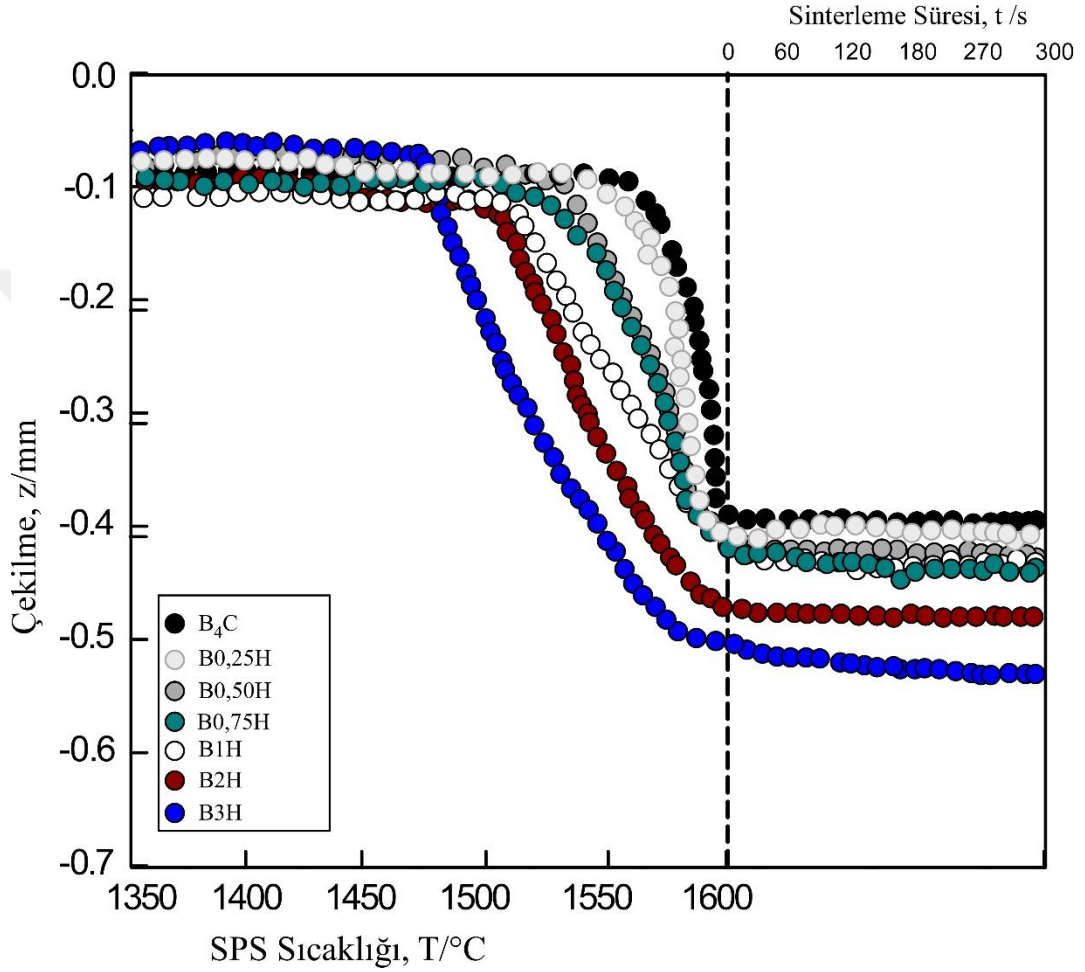
- B₄C ve FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımları arasındaki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu,
- Karbon atomlarının kullanılan grafit kalıp parçalarından toz yatağına difüzyonu olmak üzere iki ayrı sebebe bağlanabilir.

Raman spektroskopisi sonuçları XRD faz analizi sonuçları ile uyum içerisinde. Bunun yanında, sırasıyla düzensiz yapıyla aktive olan akustik fononların yüksek yoğunluklu durumlarını ve inter-ikosahedral veya intra-ikosahedral B-B bağlarını temsil eden 275-320 cm⁻¹ dalga boyları arasında ve 721 cm⁻¹ dalga boyunda önemli bir değişim gözlenmemiştir.

6.2.3 Yoğunluk değerleri ve sinterleme davranışları

Monolitik B₄C ve hacimce farklı oranlarda yüksek entropi alaşımı katılarak 1600°C SPS sıcaklığı ve 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle 100°C/dk ısıtma hızı kullanılarak üretilen B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin sinterleme davranışlarını inceleyebilmek adına, çekilme grafikleri SPS sıcaklığına bağlı bir fonksiyon olarak Şekil 6.5'te verilmiştir. Monolitik B₄C'ye ait çekilme eğrisi incelendiğinde, çekilmenin 1550°C SPS sıcaklığında başladığı ve 1600°C'de sonlandığı görülmektedir. Grafik daha

detaylı incelendiğinde, artan katkı miktarı ile birlikte, hacimce %0,25, 0,5, 0,75, 1, 2 ve 3 katkılı numuneler için çekilmeye başlama sıcaklığının sırasıyla 1550, 1540, 1510, 1500, 1475 ve 1460°C'lere düştüğü görülmektedir. Bunun yanında, çekilme bitiş sıcaklıklarında monolitik B_4C 'ye kıyasla önemli bir değişiklik görülmemektedir. Çekilme sıcaklığındaki düşüş, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının 1530°C (Çizelge 6.1) olarak hesaplanan ergime sıcaklığı ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.5 : Sinterleme sonrası (a) B_4C , (b) B0,25H, (c) B0,50H, (ç) B0,75H, (d) B1H, (e) B2H, (f) B3H numunelerine ait çekilme eğrileri.

B_4C -FeNiCoCrMo seramiklerinin ölçülen yoğunluk değerleri ve relatif yoğunluk değerleri numune bileşimine bağlı olarak Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 incelendiğinde artan katkı miktarı ile birlikte ölçülen yoğunluk değerlerinde kademeli bir artış görülmektedir. Bu artış, B_4C 'ye ($2,52 \text{ g/cm}^3$) ile kıyaslandığında yüksek bir yoğunluğa ($8,86 \text{ g/cm}^3$) sahip olan FeNiCoCrMo katkısından kaynaklanmaktadır. Monolitik B_4C için relatif yoğunluk değeri %96,43 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3 : Sinterlenmiş numunelerin teorik, relatif ve ölçülen yoğunluk değerleri.

Numune	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)
B ₄ C	2.52	96.43	2.43±0.02
B0,25H	2,54	97,06	2,47±0.02
B0,50H	2.55	97.58	2.49±0.01
B,75H	2,57	98,12	2,52±0.01
B1H	2.58	98.58	2.54±0.01
B2H	2.64	99.22	2.62±0.02
B3H	2.71	98.05	2.66±0.02

Monolitik B₄C ile karşılaştırıldığında, üretilen tüm numunelerde relatif yoğunluk değerlerinde artış saptanmıştır. Artan katkı miktarı ile birlikte hacimce %0,25, 0,50, 0,75, 1, 2 ve 3 katkıları için relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %97,06, 97,58, 98,12, 98,58, 99,22 ve 98,05 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısının B₄C seramiklerinin yoğunluk değerlerini iyileştirdiği söylenebilir.

B₄C ile karşılaştırıldığında daha düşük bir ergime noktasına (1530°C) sahip olan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının sinterleme işlemi sırasında ergimesinin, B₄C ile arasındaki temas alanını arttırarak B₄C yapısındaki porları doldurduğu ve bu mekanizmanın çekilme sıcaklığını düşürerek daha iyi bir yoğunlaşma sağladığı söylenebilir. Çekime sıcaklığının 1550°C (Monolitik B₄C için) sıcaklıktan 1460°C'ye (B3H numunesi için) düşmesi, daha yüksek bir yoğunluk için önemli bir göstergedir.

Bu sebeple, yüksek entropi alaşımı katkısının yoğunluk değerlerine pozitif bir katkısı olduğunu söylemek mümkündür. Ji ve arkadaşları [14], SPS yöntemi ile ürettikleri CoCrFeNiTiAl yüksek entropi alaşımı katkısının TiB₂ seramiğinin yoğunlaşma davranışına etkisini incelemişler ve yüksek entropi alaşımının TiB₂ ile arasındaki ısılatma kabiliyeti sayesinde yoğunlaşma davranışlarını iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Belirtilen çalışmada katkı ile birlikte neredeyse tam yoğunlaşma (%99,12) elde edilmiştir. Zhang ve arkadaşları [12], düşük ergime noktalı sinterleme ajanı olarak

kullandıkları FeMnCoCr yüksek entropi alaşımı katkısının B₄C seramiğinin SPS ile üretiminde yoğunlaşma davranışını incelemişlerdir. Yazarlar, yüksek entropi alaşımının sinterleme işlemi esnasında ergidiğini ve kapiler etki sayesinde B₄C yapısındaki boşluklara katılarak yoğunlaşma davranışını iyileştirdiğini belirtmişlerdir.

Ek olarak, çekilme sıcaklığının düşmesinin ve daha iyi yoğunlaşma davranışının elde edilmesinin bir diğer sebebinin B₄C partiküllerinin doğal yapısında bulunan oksit empüriteleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. B₄C yapısında bulunan B₂O₃ yoğunlaşma karşısında bir bariyer etkisi yaratmaktadır. Sinterleme işlemi esnasında B₂O₃, B₄C yapısında bulunan veya kullanılan grafit kalıp malzemelerinden gelen C ile Denklem 6.1'e göre reaksiyona girerek çekilmenin daha düşük sıcaklıklarda başlamasını sağlamaktadır.



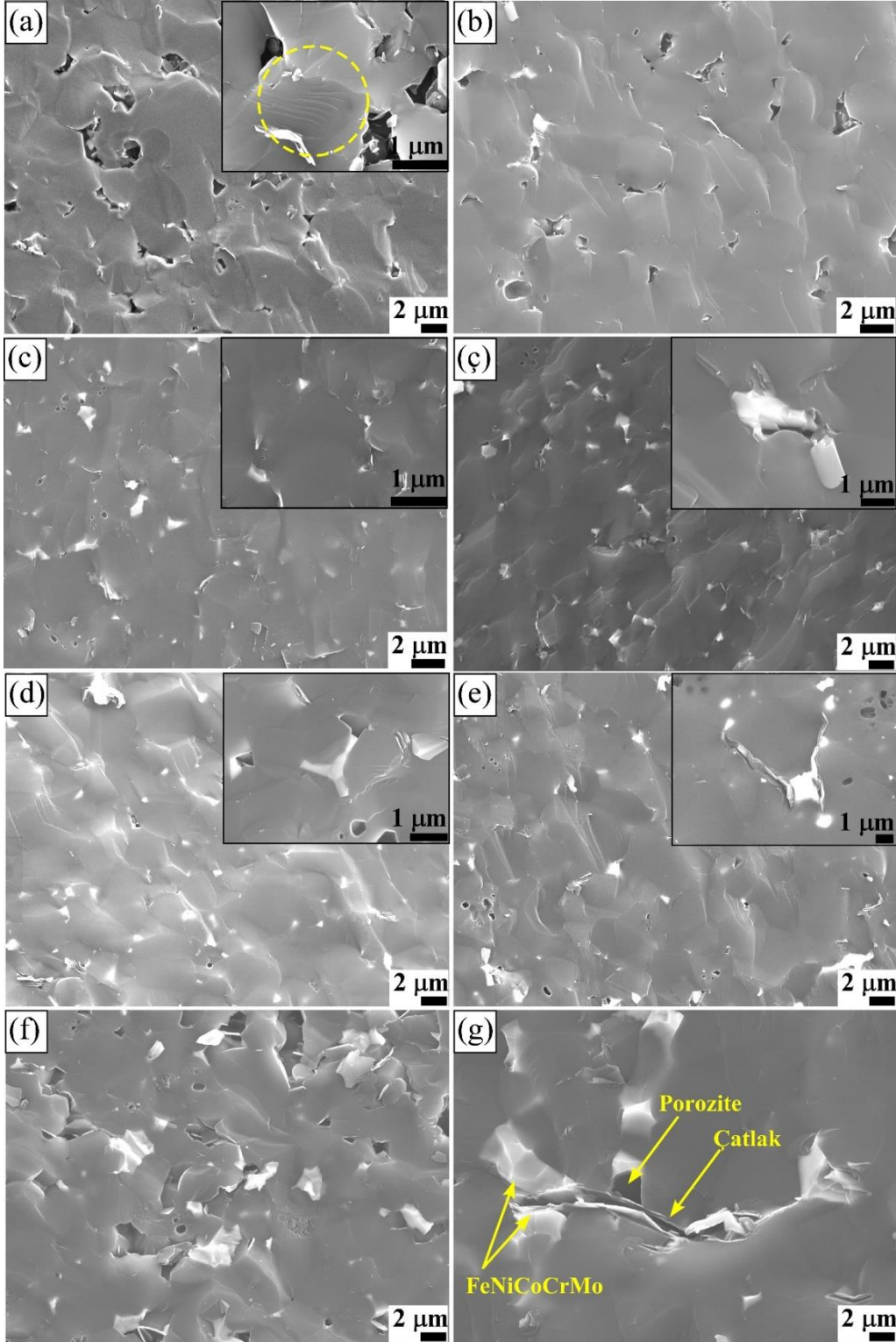
Yapıda bulunan karbonlar sayesinde B₂O₃ karbotermal olarak indirgenmiş ve oksijen empüriteleri yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Böylelikle, gözeneklerin yapıda kalmasının önüne geçilmiş ve daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Ayrıca, serbest karbonun varlığı bor ve karbon arasındaki tane sınırı difüzyonuna olumlu bir etkide bulunarak sinterleme davranışını iyileştirmiş olabilir [61]. Bununla birlikte, B3H numunesinin relatif yoğunluk değerinde çekilme eğrilerinde görülenin aksine hafif bir azalma belirlenmiştir. Bu azalma mikroyapı karakterizasyonu bölümünde irdelenecektir.

6.2.4 Mikroyapı karakterizasyonu

Monolitik B₄C ve B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerine ait kırık yüzey morfolojisini gösteren mikroyapılar Şekil 6.6'da verilmiştir. Her bir numuneye ait düşük büyütmede çekilmiş görüntüler genel mikroyapı hakkında bilgi vermek amacıyla gösterilmiştir. Detayları inceleme amacıyla, daha yüksek büyütmedeki görüntüler ilgili düşük büyütmeli mikroyapı görüntülerinin sağ üst köşesinde bulunmaktadır. Monolitik B₄C (relatif yoğunluk: %96,43) düzensiz tane boyutu ve şekli ile poroz bir mikroyapı görüntüsüne sahiptir. Monolitik B₄C, tüm numuneler arasında en düşük yoğunluğa sahip numunedir. Üçgen biçiminde ve homojen olarak dağılmış porlar genel olarak tane sınırlarına ve üçlü birleşim noktalarına yerleşmiştir. Monolitik B₄C'ye ait mikroyapı görüntüsü ve relatif yoğunluk değeri uyum içerisinde. Yüksek

büyütmede çekilmiş kırık yüzey detay mikroyapısı incelendiğinde tane içi kırılma modu ve bu modun karakteristik özelliği olan klivaj düzlemler görülmektedir.



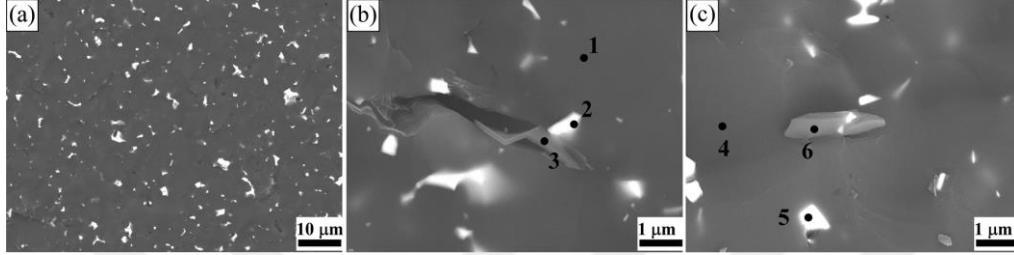
Şekil 6.6 : (a) B₄C, (b) B_{0,25}H, (c) B_{0,50}H, (ç) B_{0,75}H, (d) B₁H, (e) B₂H, (f) B₃H ve (g) B₃H (yüksek büyütme) numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

Yüksek entropi alaşımı katkısının B_4C matriksi içerisinde dağıtılmasıyla birlikte elde edilen sinterlenmiş numunelerin farklı bölgelerinden, farklı büyütme ölçeklerinde alınmış kırık yüzey ait mikroyapı görüntüleri Şekil 6.6'da verilmektedir.

Mikroyapı görüntülerine göre, yüksek entropi katkılı numunelerin monolitik B_4C 'ye göre daha yoğun bir mikroyapıya sahip olduğunu söylemek mümkündür. Elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yüksek entropi alaşımı katkısının matriks içerisinde homojen olarak dağıtıldığı, çoğunlukla tane sınırlarına ve matriks boyunca çoklu tane bağlantı noktalarındaki porları doldurduğu görülmektedir. German ve arkadaşları [43] gerçekleştirdikleri çalışmada, sinterleme esnasında katı ve sıvı faz arasında bir çözünürlük yoksa, sıvı fazın katı taneler üzerine yayılmasındansa “por-doldurma” ajanı olarak davrandığını raporlamışlardır. B1H numunesine ait detaylı mikroyapı görüntüsünde (Şekil 6.6d, sağ üst köşe) tanelerin üçlü bağlantı noktalarında tipik bir sıvı faz davranışı görülmektedir. Yazarlar, düşük miktarda sıvı faz katkısı ile gerçekleştirilen üretimlerde sıvı fazın üçlü bağlantı noktalarında bir cep oluşturduğunu belirtmişlerdir [61]. Gerçekleştirilen doktora çalışmasında, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı B_4C matriksine hacimce %3'e kadar dağıtıldığı için bu düşük miktardaki katkının porları tamamen doldurmakta yetersiz olmasından dolayı yapı içerisinde hala porlar mevcuttur. Kırık yüzey mikroyapı görüntülerinden yola çıkarak, yüksek entropi alaşımı katkısının sıvı faz sinterleme yöntemi ile matriks boyunca porları azalttığını ve daha yoğun yapılar sağladığı söylenebilir. Tüm numuneler için mikroyapı görüntüleri ile relatif yoğunluk sonuçları birbirleriyle uyum içerisindedir. Ayrıca, katkılı numunelerde kırılma modunun taneler arası (intergranüler) ve tane içi (transgranüler) birlikte görüldüğü bir yapıda olduğu belirlenmiştir.

Üretilen seramiklerin yoğunluk değerleri ve sinterleme davranışları bölümünde bahsedildiği gibi hacimce %3 katkı içeren B3H numunesinde, katkılı numunelerin genel relatif yoğunluk eğiliminin aksine bir düşüş tespit edilmiştir. Şekil 6.6g B3H numunesinin porlu mikroyapısını göstermektedir. Yapı içerisinde görünen katkı fazının diğer numunelerdeki katkı fazlarına göre daha iri taneli olduğu görülmektedir. Bu durumda hacimce %2'den daha fazla katkının matriks içerisinde dağıtılmasının zor olduğu ve özellikle tane sınırlarında aglomerasyona sebep olarak bu bölgelerde poroziteler oluşturduğu söylenebilir. Aynı zamanda B3H numunesi için mikroyapı görüntülerinde çatlaklar tespit edilmiştir. Bu çatlakların katkı ve matriks fazlarının termal genleşme katsayılarının arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı

düşünülmektedir. SPS işlemi esnasında üretilen numunelerin sıcaklığı yüksek sıcaklıktan oda sıcaklığına kontrolsüz soğuma hızıyla hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu durumdan dolayı, termal genleşme katsayıları arasındaki farklılıklar üretilen numunedeki iç gerilme artışına ve kılcal çatlak oluşumuna sebep olur. En yüksek FeNiCoCrMo içeren numuneler olan B2H ve B3H numunelerinden geri saçılımlı elektron (BSE) dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7 : (a)-(b) B2H ve (c) B3H numunelerine ait SEM-BSE mikroyapı görüntüleri.

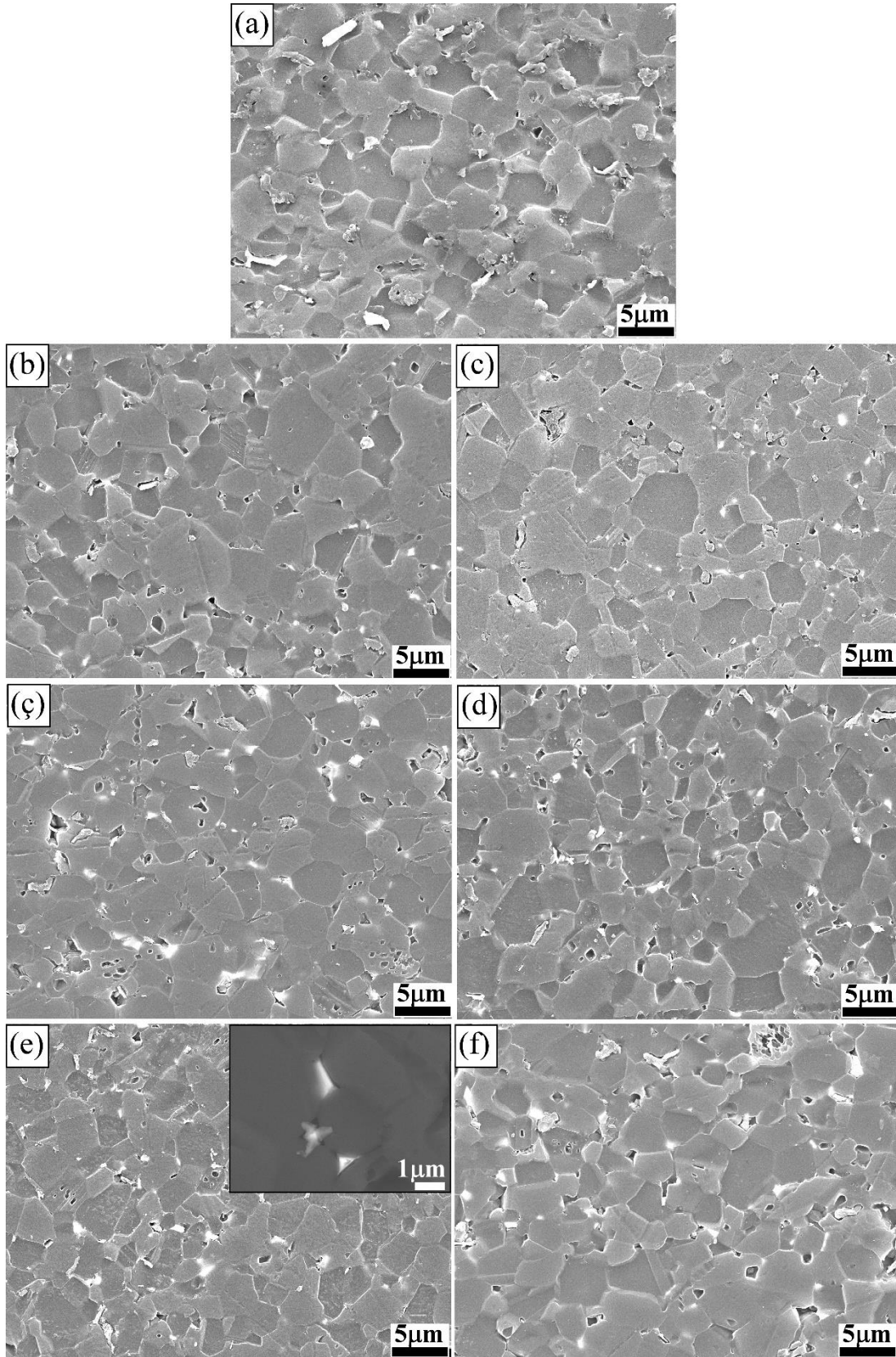
Mikroyapı görüntüleri aydınlık ve karanlık faz bölgelerinden oluşmaktadır. Karanlık bölgelerde yer alan koyu gri fazlar B_4C ’yi temsil ederken, aydınlık bölgelerdeki parlak fazlar FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımını göstermektedir. Ayrıca, B2H ve B3H numunelerinde açık gri renkte farklı bir faz görülmektedir. Bu numunelerin içerdiği fazların elementel kompozisyonlarını belirleyebilmek için numunelerin kırık yüzey mikroyapılarından enerji dağılım spektrometresi ile (EDS) koyu gri, açık gri ve parlak fazlar üzerinden noktasal analiz gerçekleştirilmiştir ve Çizelge 6.4’te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : B2H (Spektrum 1, 2, 3) ve B3H (Spektrum 4, 5, 6) numunelerine ait EDS spektrumları.

Spektrum	B (at. %)	C (at. %)	Fe (at. %)	Ni (at. %)	Co (at. %)	Cr (at. %)	Mo (at. %)
1	78,43	21,57	-	-	-	-	-
2	-	-	25,76	24,67	28,54	11,01	10,02
3	69,27	16,25	-	-	-	3,12	11,36
4	80,54	19,46	-	-	-	-	-
5	-	-	18,31	41,94	19,09	16,12	4,54
6	72,16	16,45	-	-	-	2,67	8,72

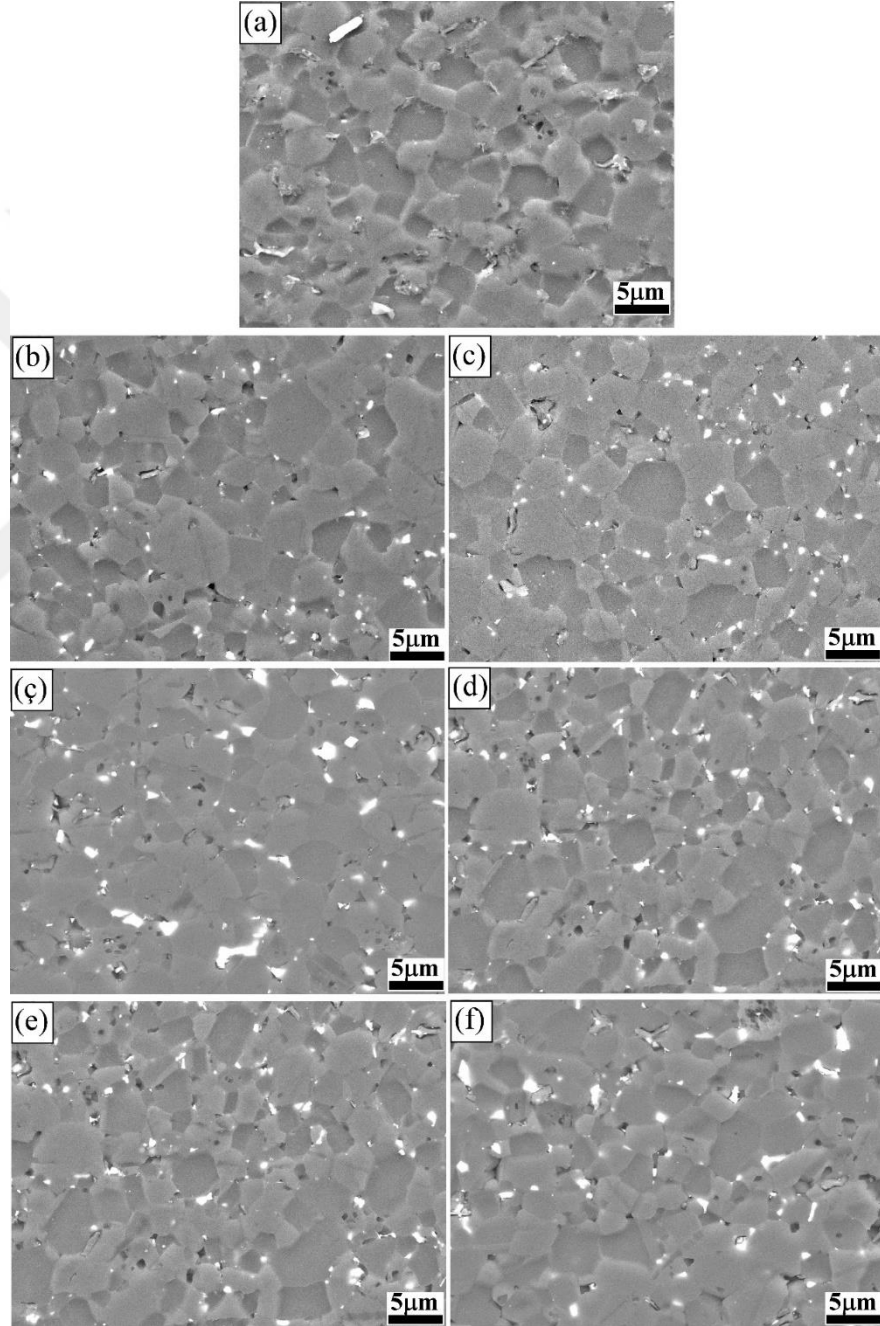
Beklenildiği üzere, koyu gri faz bor ve karbon elementlerinden oluşmaktadır. Aydınlik faz ise demir, nikel, krom, kobalt ve molibden elementlerini içermektedir. Açık gri faz ise bor ve karbon atomlarının yanı sıra, ihmal edilemeyecek miktarda molibden ve oldukça az miktarda yüksek entropi alaşımı katkısının diğer elementlerinden oluşmaktadır. Bu EDS sonuçları, faz analizleri bölümünde belirtilen Mo₂BC fazı ile uyum içerisindedir. Fakat bu faz, B2H ve B3H harici numunelerde tespit edilememiştir. Buna düşük miktardaki katkı fazı ve elementel kompozisyon benzerliğinden dolayı matriksle keskin bir renk farkının olmayışının sebep olduğunu söylenebilir.

Monolitik B₄C ve B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin tane boyutu ölçümleri için elektrokimyasal olarak dağlanmış numune yüzeyleri görüntüleri Şekil 6.8'de verilmiştir. Monolitik B₄C için ortalama tane boyutu 2,57 µm olarak ölçülmüştür. Bu numune için tane boyutu dağılımının homojen olmadığını söylenebilir. Hayun ve arkadaşları [62] ile Zhang ve arkadaşları [63] gerçekleştirdikleri çalışmalarda monolitik B₄C için düzgün olmayan tane boyutu dağılımını belirlemişler ve bu durumun başlangıç tozlarının ihtiva ettiği empüritelerin hızlı ısınması ve ergimesiyle ilgili olduğunu raporlamışlardır. Monolitik B₄C'ye göre daha küçük ortalama tane boyutlarına sahip B0,25H (2,53 µm), B0,5H (2,53 µm) ve B1H (2,51 µm) numunelerinin dağlanmış mikroyapıları incelendiğinde homojen olmayan tane boyutu dağılımının devam ettiği görülmektedir. Bunun yanında, B2H numunesi daha homojen bir tane boyutu dağılımına ve daha düşük bir ortalama tane boyutuna (2.16 µm) sahiptir. B2H numunesine ait detaylı SEM-BSE mikroyapı görüntüsü (Şekil 6.8e, sağ üst köşe) yüksek entropi alaşımının B₄C matriksindeki davranışını göstermektedir. FeNiCoCrMo katkı fazının üçlü birleşim noktasına yerleştiği ve tane sınırı boyunca uzandığı açıkça görülmektedir. Ek olarak, bu davranış Şekil 6.6e'de de görülmektedir. Tüm bu davranışlar, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının tane sınırlarında ve üçlü birleşim noktasında yer alarak tane büyümesinin önüne geçtiğini ve daha ince tane boyutlarını sağladığını göstermektedir.



Şekil 6.8 : (a) B₄C, (b) B_{0,25}H, (c) B_{0,50}H, (ç) B_{0,75}H, (d) B₁H, (e) B₂H, (f) B₃H numunelerine ait dağlanmış yüzey mikroyapı görüntüleri.

Buna rağmen B3H numunesin dağlanmış mikroyapı görüntüsü aglomerasyondan kaynaklı ortalama tane boyutunda bir artış göstermektedir (2,52 μm). Şekil 6.9 katkı fazının matriks içerisindeki dağılımını vurgulamak üzere tüm numuneler için dağlanmış mikroyapıları BSE kompozisyon görüntüleri ile göstermektedir. Mikroyapı görüntülerinde görüldüğü üzere katkı fazları daha küçük tanelerin etrafında toplanmıştır. Bu davranışın ana sebebi, katkı fazlarının düşük enerji konfigürasyonuna tercihli olarak hareket etmesidir.



Şekil 6.9 : (a) B₄C, (b) B_{0,25}H, (c) B_{0,50}H, (ç) B_{0,75}H, (d) B₁H, (e) B₂H, (f) B₃H numunelerine ait dağlanmış yüzey kompozisyon mikroyapı görüntüleri

Yukarıda belirtildiği gibi mikroyapı görüntüleri geniş bir tane boyutu aralığına sahiptir. Bu durum katı B₄C matriks taneleri ve sıvı yüksek entropi alaşımı taneleri arasında farklı kapiler şartlara sebep olmaktadır. German ve arkadaşları [63] bu durumu sıvı fazların düşük enerji konfigürasyonlarını doldurmaya eğilimli olmasıyla ve bundan dolayı tercihi olarak daha küçük tanelere ve porlara yönelmeleriyle açıklamıştır.

6.2.5 Mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Monolitik B₄C ve B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerine ait Vickers sertlik, İndentasyon kırılma tokluğu ve SC kırılma tokluğu sonuçları Çizelge 6.5'te verilmiştir. Monolitik B₄C için ortalama Vickers sertlik değeri 30,11 GPa olarak ölçülmüştür. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalara kıyasla daha yüksek bir por miktarı (~%3,5) barındırmasına rağmen, bu çalışmalara benzer bir sertlik değeri elde edilmiştir [6,64–66].

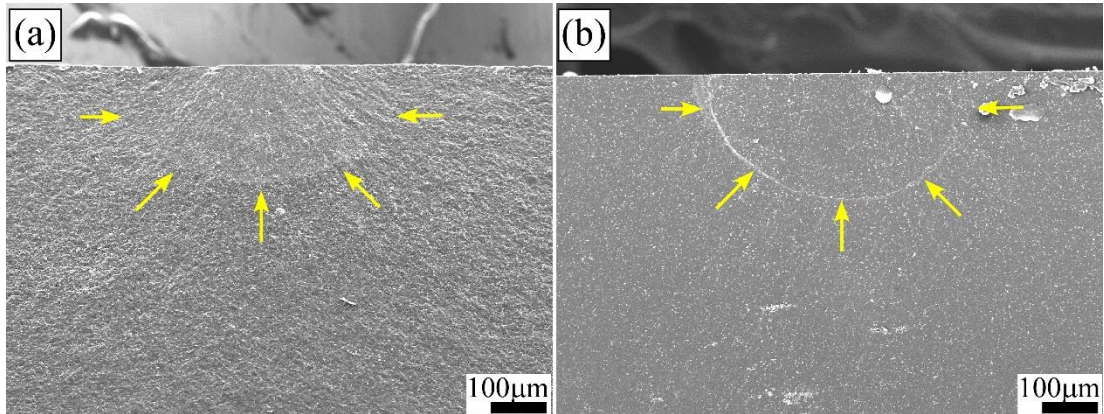
Çizelge 6.5 : Sinterlenen numunelerin tane boyutu, sertlik, kırılma tokluğu değerleri.

Numune	Tane Boyutu (μm)	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Kırılma Tokluğu K_{ISC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
B ₄ C	2.57±0.11	30,11±0,73	3,60±0,31	3.39±0.15
B0,25H	2,53±0.29	30,08±0,45	3,71±0,44	3,66±0,29
B0,50H	2.53±0.32	31,12±0,68	3,92±0,36	4.01±0.19
B0,75H	2,49±0.53	31,22±0,57	4,20±0,85	3,99±0,41
B1H	2.51±0.35	31,7±0,65	4,37±0,34	4.17±0.12
B2H	2.16±0.20	32,3±0,63	4,65±0,17	4.53±0.21
B3H	2.52±0.27	31,56±0,58	4,45±0,25	3.94±0.35

Monolitik B₄C için 30,11 GPa olan Vickers sertlik değeri B0,25H, B0,5H, B0,75H, B1H ve B2H numuneleri için sırasıyla 30,08, 31,12, 31,22, 31,70 ve 32,30 GPa değerlerine yükselmiştir. Fakat B3H numunesi için relatif yoğunluk değerlerinde de olduğu gibi bu değer küçük bir düşüşle 31,56 GPa olarak ölçülmüştür.

Sertlik değerlerindeki artış; üretilen numunelerin yoğunluklarındaki artış, daha ince tane boyutları ve B₄C ile FeNiCoCrMo arasındaki bağ mukavemetinin iyileşmesi olmak üzere 3 ana sebeple ilişkilendirilebilir. Diğer yandan B3H numunesindeki sertlik düşüşü, mikroyapı görüntülerinde tane sınırlarında belirlenen ve bu bölgelerde porozite oluşumuna sebep olan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının aglomerasyonu ile ilişkili olabilir.

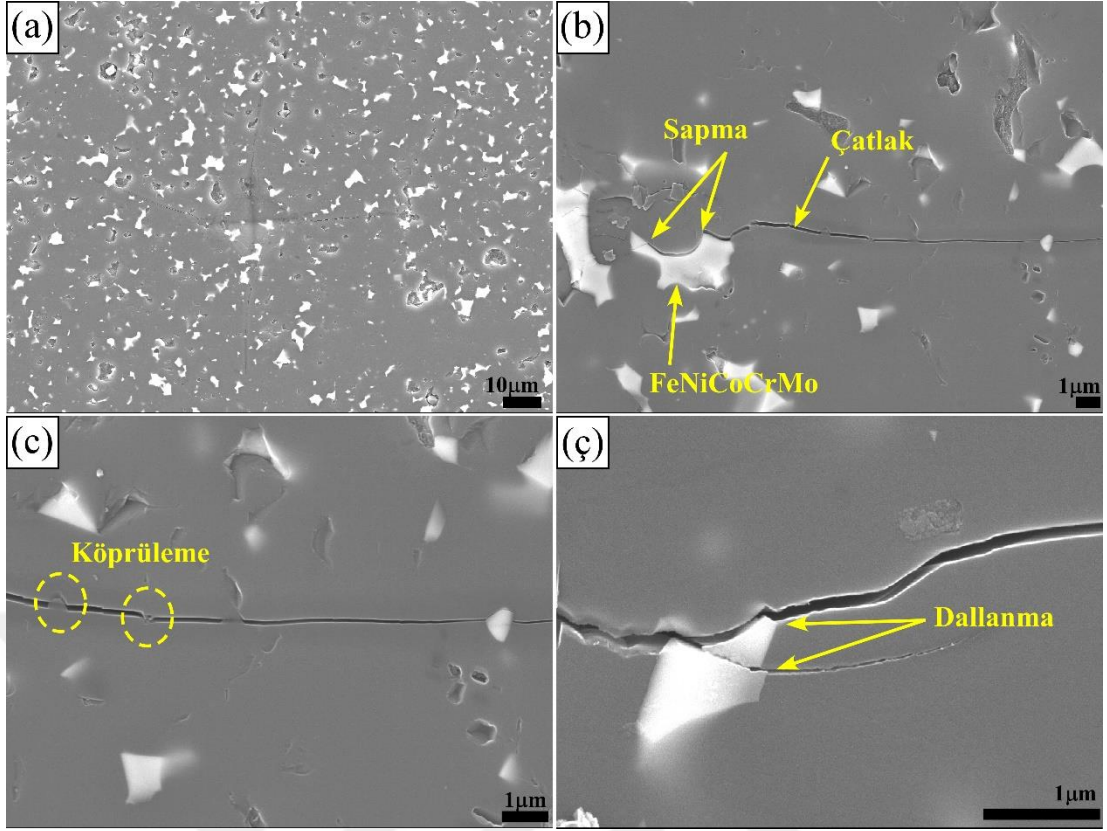
Yüksek entropi alaşımı katkısının SC kırılma tokluğu değerlerine etkisi katkı miktarının bir fonksiyonu olarak Çizelge 6.4'te listelenmiştir. Monolitik B₄C için kırılma tokluğu değeri tüm numuneler içerisinde en düşük çıkmıştır ve 3,39 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Yüksek entropi alaşımı katkısıyla birlikte kırılmak tokluğu değerleri kademeli olarak artmış ve en yüksek değer B2H numunesinde belirlenmiştir (4,53 MPa·m^{1/2}). Sırasıyla en yüksek ve en düşük kırılma tokluğu değerlerine sahip numuneler olan monolitik B₄C ve B2H için Knoop batıcı ucu ile oluşturulmuş ön çatlak izini, çatlak derinliğini ve genişliğini gösteren mikroyapı görüntüleri Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10 : B₄C ve B2H numunelerine ait Knoop batıcı ucu karşısında oluşan çatlak derinliği mikroyapı görüntüleri.

B2H numunesine kıyasla, relatif yoğunluk ve sertlik değerlerinde olduğu gibi kırılma tokluğu değerleri de B3H numunesi için fark edilebilir bir düşüş göstermiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda ASTM C1421 standardına uygun şekilde monolitik bor karbür için ölçülen kırılma tokluğu değerleri verilmiştir [67–69] Rubink ve arkadaşları [69] SPS yöntemi ile üretilmiş monolitik B₄C için kırılma tokluğu değerini 3.2 MPa·m^{1/2} olarak ölçmüştür. Bir başka çalışmada, Sun ve arkadaşları [9] SPS ile %94,3 relatif yoğunluklu monolitik B₄C için kırılma tokluğu değerini 2,42 MPa·m^{1/2} olarak ölçmüştür. Doktora çalışmasında gerçekleştirilen monolitik B₄C için kırılma tokluğu değeri, literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ile uyum içerisinde. Fakat yüksek entropi katkılı B₄C seramikleri için SC kırılma tokluğu için herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. İndentasyon yöntemi ile gerçekleştirilen kırılma tokluğu sonuçları, 4-nokta eğme testi ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında tüm numuneler için daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Bu durumun, indentasyon yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin oldukça sınırlı bir alanı yansıtmaması ve çatlak ilerlemesi esnasında karşılaşılan porozitelerin çatlak ilerlemesine karşı bir direnç oluşturması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Yüksek entropi alaşımı katkısıyla birlikte iyileşme gösteren kırılma tokluğu değerlerinin artış sebebini incelemek için, çatlak ilerleme davranışı incelenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerine sahip B2H numunesi için Vickers İndentasyon yöntemi ile çatlak oluşturulmuş ve çatlak yolu Şekil 6.11’de gösterilmiştir.



Şekil 6.11 : B2H numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan indentasyon izi ve çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6.11 incelendiğinde B_4C yapısında yüksek entropi alaşımı varlığının, oluşan çatlakların ilerlemesine engel oluşturduğu ve çatlak sapmasını sağladığı açıkça görülmektedir (Şekil 6.11b). Aynı zamanda köprüleme (Şekil 6.11c) ve dallanma (Şekil 6.11d) mekanizmaları belirlenmiştir. Tüm bu çatlak davranışları enerji dağıtma mekanizması olarak çatlakların enerjisini sönmüleye katkı sağlamıştır.

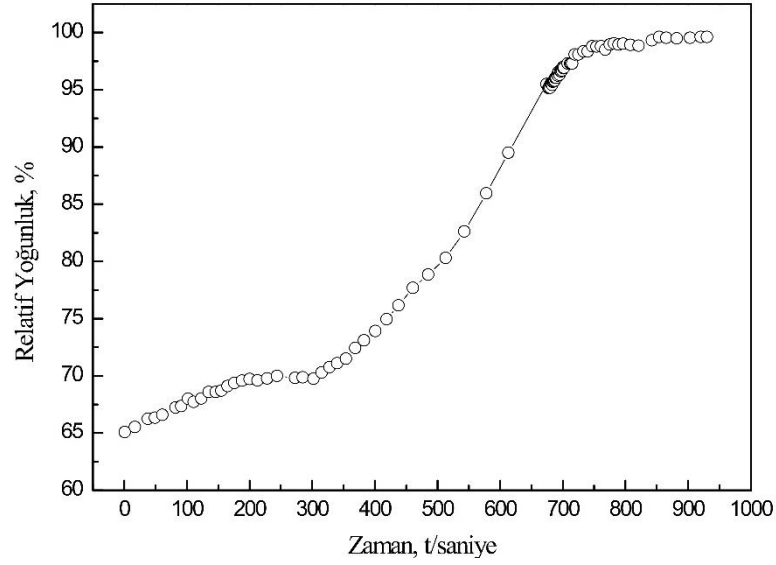
Önceki çalışmalar incelendiğinde seramik matriksli kompozitlere daha çok grafen nano plaka ve karbon nanotüp gibi karbon bazlı ikincil fazlar katkılandırılarak, matriks ve katkı fazı arasında yukarıda bahsedilen kırılma tokluğu arttırıcı mekanizmalar gözlemlendiği görülmüştür [66,70]. Gerçekleştirilen doktora çalışmasında da bu mekanizmalar tespit edilmiş ve kırılma tokluğu değerlerinde artış tespit edilmiştir. Literatürde B_4C -yüksek entropi alaşımı seramikleriyle ilgili çalışmalarda raporlanmış kırılma tokluğu davranışları sınırlıdır. Zhang ve arkadaşları [13] spark plazma sinterleme yöntemi ile orta entropi alaşımı (FeMnCoCr) katkılı B_4C seramikleri üretmişler ve kırılma tokluğu değerlerinde %1 katkılı numune için %11 artış ile $\sim 3,6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak tespit etmişlerdir. Diğer yandan literatürde geleneksel alaşım katkılı B_4C matriksli çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ebrahimi ve arkadaşları [5] B_4C

seramiğinin mekanik özelliklerine Fe₃Al alaşımı etkisini inceledikleri çalışmada kırılma tokluğu değerlerinin tane boyutu düşüşü sayesinde ~3,5 MPa·m^{1/2} değerinden ~4 MPa·m^{1/2} değerine ulaştığını raporlamışlardır.

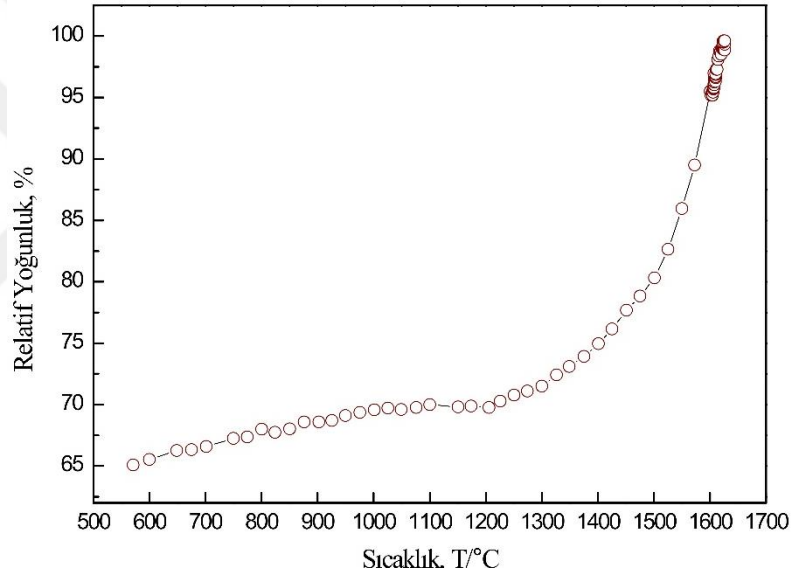
Kırılma tokluğu değerlerindeki iyileşme aynı zamanda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının kristal kafes yapısıyla da ilişkilidir. HMK kafes yapısına kıyasla (%68), YMK kafes yapısı daha yüksek atomik paketleme faktörüne (%74) sahiptir. HMK yapının sınırlı şekil değiştirme kabiliyetine karşın, yüksek plastisiteli YMK yapılı yüksek entropi alaşımının kırılma tokluğu değerlerini iyileştirmede önemli bir rol oynadığı söylenebilir. Seramik matriksli kompozitlerin mekanik özelliklerin YMK yapılı yüksek entropi katkısı ile gelişimi Ji ve arkadaşları [14] tarafından da raporlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri bölümünde de değinildiği gibi monolitik B₄C için belirlenen tane içi kırılma modu, katkı fazı ile birlikte hem taneler arası ve hem de tane içi kırılma mekanizmalarının bir görüldüğü bir yapıya dönüşmüştür. Kırılma modunun taneler arası moda dönüşmesinin mekanik özellikleri arttırdığı bilinmektedir [70]. Sonuç olarak bu çalışmada, mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlayan mekanizmalar: (i) daha ince tane boyutu ve yüksek densifikasyon, (ii) B₄C tane sınırlarında YMK yapılı yüksek entropi alaşımı fazlarının bulunması, (iii) çatlak ilerlemesi ve FeNiCoCrMo fazı arasındaki etkileşimler ve (iv) kırılma modunun tane içi kırılma modundan hem tane içi hem de taneler arası kırılmaya dönüşmesi olarak belirlenmiştir. Yukarıda bahsedilen tüm sebepler dikkate alındığında yüksek entropi alaşımı katkısının B₄C seramiklerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için tercih edilebilir bir katkı fazı olduğu düşünülmektedir.

6.3 Yoğunlaşma Kinetiğinin Belirlenmesi

Yoğunlaşma kinetiğini belirlemek üzere yapılan hesaplamalar SPS yöntemi ile üretilen B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin, birinci grup üretimler sonucunda elde eden numuneler arasından en yüksek yoğunluğa sahip bileşim olan hacimce %2 FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkılı B₄C seramiği (B2H) üzerinden gerçekleştirildi. Sinterleme yolu (sintering path) belirlenmesi için, belirlenen bileşim ilk olarak birinci grup üretimlerin SPS sıcaklığı olan 1600°C’de SPS ile sinterlendi. Sinterleme işlemi boyunca her bir saniyedeki relatif yoğunluk değerleri (anlık relatif yoğunluk) hesaplanarak zamanın bir fonksiyonu (Şekil 6.12) ve SPS sıcaklığının bir fonksiyonu (Şekil 6.13) olarak gösterilmiştir.



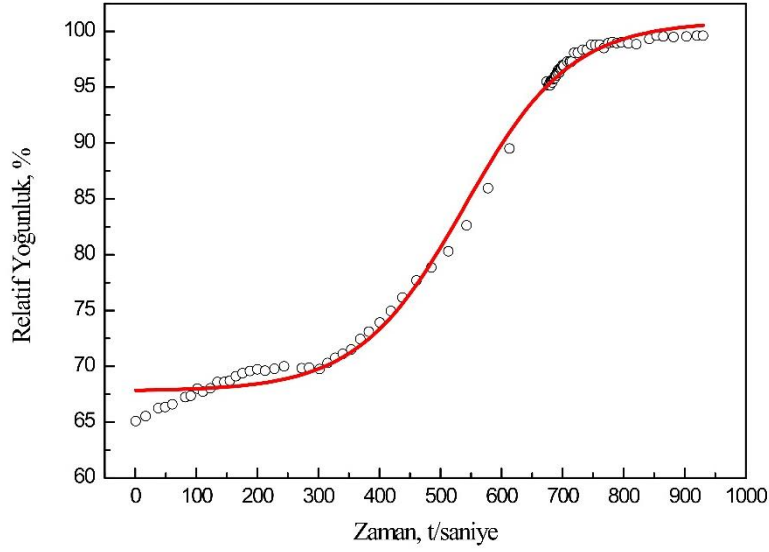
Şekil 6.12 : Relatif yoğunluk ve sinterleme süresi ilişkisi.



Şekil 6.13 : Relatif yoğunluk ve SPS sıcaklığı ilişkisi.

Şekil 6.12 incelendiğinde sinterleme süresince relatif yoğunluk değerlerinde 300. saniye çevresindeki ani artış göze çarpmaktadır. Şekil 6.13'te ise hızlı yükseliş 1100°C sıcaklık sonrası başlamaktadır.

Yoğunlaşma hızı, $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$, yoğunlaşma kinetiği hesaplamaları için kritik bir öneme sahiptir. Bu değere ulaşabilmek için anlık relatif yoğunluğun (D) zamana göre çizilen grafiğe Origin 8.0 yazılımı aracılığıyla eğri oturtulmuş ve Şekil 6.14'te gösterilmiştir.



Şekil 6.14 : Anlık relatif yoğunluk-zaman grafiğine eğri oturtulması.

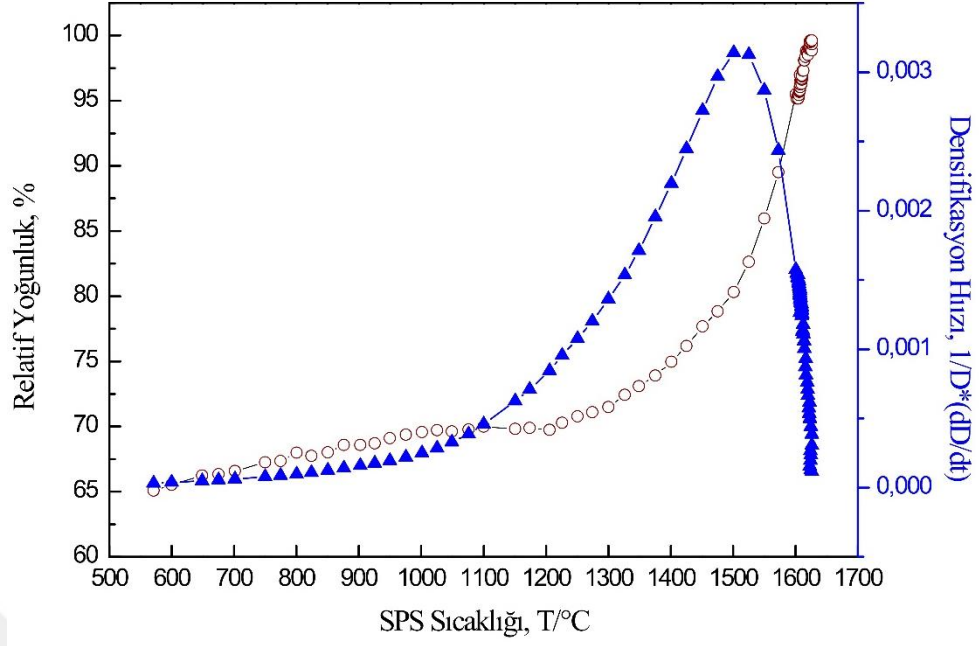
Elde edilen eğri tipik bir sigmoid fonksiyonunu temsil etmektedir. Sigmoid fonksiyonlarının genel hali Denklem 6.2’de verilmiştir.

$$y = A_1 + \frac{(A_2 - A_1)}{1 + 10^{(\log X_0 - X) \times p}} \quad (6.2)$$

Genel sigmoid fonksiyonu denkleminde yola çıkarak, sahip olduğumuz eğrideki değişkenler belirlenmiş ve eğriye ait denklem, Denklem 6.3’te verilmiştir.

$$D = (103,91)/(1 + 10^{(539,64-t) \times 0,005}) \quad (6.3)$$

Denklem 6.3’te verilen t zamanı ifade etmektedir. Böylelikle, yoğunlaşma hızı için yukarıda belirtilen fonksiyonun zamana göre türevi alınmış ve yoğunlaşma hızı, anlık relatif yoğunluk ve SPS sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 6.15’te gösterilmiştir.



Şekil 6.15 : Anlık relatif yoğunluk ve densifikasyon hızının SPS sıcaklığına göre değişimi.

Grafik incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte anlık relatif yoğunluk ve yoğunlaşma hızında dikkate değer bir artış görülmektedir. Buna göre, 1100°C sıcaklıktan sonra başlayan radikal bir hız artışı ve 1600°C sıcaklık bölgesinde sabitlenen bir yoğunlaşma hızı belirlenmiştir. Yoğunlaşma hızındaki radikal değişimler, sinterlemeye etki eden farklı yoğunlaşma mekanizmalarının aktif olduğu bölgeler olarak düşünülmektedir [8,18,48,71,72]. Bu bilgiler ve yapılan hesaplamalar doğrultusunda, yoğunlaşmaya etki eden mekanizmaların bulunabilmesi için, B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin yoğunlaşma kinetiğinin belirlenmesi için gerçekleştirilecek üretimler 1100°C, 1200°C, 1350°C, 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıklarında, 5, 15 ve 25 dk sinterleme süreleri olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımda amaç, matematiksel modelleme yardımıyla deneysel çalışmalar bölümünde belirtilen sürünme denkleminde ve sürünme denkleminde türetilen denklemleri kullanarak belirlenen sıcaklıklarda madde taşınımı için aktif olan mekanizmanın belirlenebilmesidir. İlgili denklemleri çözümleyebilmek amacıyla 1100°C, 1200°C, 1350°C, 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıklarında, 5, 15 ve 25 dk sinterleme sürelerinde üretimler planlanmış ve böylece sinterleme yolu belirlenmiştir. Üretilen numunelerin relatif yoğunluk, anlık relatif yoğunluk hesaplanmış ve tane boyutu analizi için mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.

6.3.1 Formal sinterleme analizi

Formal sinterleme analizi, sinterlenen numunelerin farklı sıcaklıklarda aktif olan sinterleme mekanizmasını tespit etme amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, deneysel çalışmalar bölümünde belirtilen formüllere bağlı kalınmıştır. Üretimler sonrasında ilk olarak malzemelerin Arşimet yoğunlukları belirlenmiştir. Çizelge 6.6 numunelerin başlangıç ve bitiş yoğunluklarını relatif olarak göstermektedir.

Çizelge 6.6 : B2H seramiklerinin üretim parametreleri ve relatif yoğunluk değerleri.

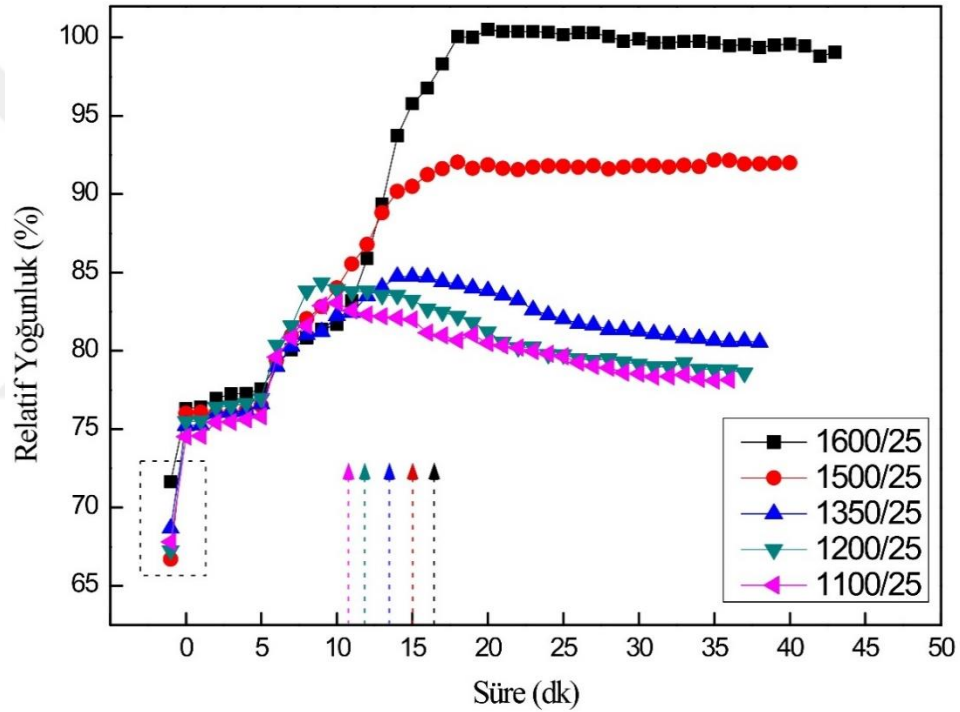
Numune Kodu	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (MPa)	Başlangıç Yoğunluğu (%)	Bitiş Yoğunluğu (%)
1	1100	5	40	74,34	81,3±0,81
2	1100	15	40	73,49	79,3±0,73
3	1100	25	40	74,65	78,14±0,56
4	1200	5	40	75,18	78,57±0,59
5	1200	15	40	74,19	82,89±0,37
6	1200	25	40	73,47	79,49±0,37
7	1350	5	40	72,42	81,95±0,37
8	1350	15	40	71,31	78,88±0,48
9	1350	25	40	72,19	80,56±0,41
10	1500	5	40	70	86,5±0,29
11	1500	15	40	69,87	86,44±0,39
12	1500	25	40	73,15	86,65±0,41
13	1600	5	40	70	99,45±0,16
14	1600	15	40	71,29	99,93±0,07
15	1600	25	40	69,98	99,05±0,18

Numunelerin bitiş yoğunluğu üretimden sonra Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Ayrıca, üretim sonrası numunelerin yükseklikleri ölçülerek nihai hacimleri hesaplanabilmektedir. Bu hacim bilgileri kullanılarak, numunelerin Arşimet yoğunlukları ile ilişki kurulmuştur. Burada amaç, sinterleme öncesi (başlangıç) hacimleri de bilinen numunelerin başlangıç yoğunluklarını hesaplayabilmektir. Başlangıç yoğunlukları hesaplariken, hazırlanan toz yatağına 40 MPa basınç uygulandıktan sonra, toz yatağının yüksekliğiyle ulaşılan hacim bilgisi, numunelerin üretimden sonraki hacim bilgileri ve nihai Arşimet yoğunlukları kullanılmıştır.

Çizelge incelendiğinde farklı sıcaklık ve sürelerde tek bir bileşimde üretilen numunelerin başlangıç yoğunluklarında beklenin aksine %5'e kadar farklılık görülmektedir. Bu farklılık başlangıçta el presi ile sıkıştırılan toz yatağı boyunun kumpas ile ölçülmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Formal sinterleme analizi hesaplamalarında toplam yoğunlaşma miktarının hesaplamalara doğrudan bir

etkisi olmadığı bilindiğinden ve başlangıç yoğunluklarının sonuca etki etmeyeceği öngörüldüğünden dolayı, bu farklılıklar dikkate alınmamıştır. Numunelerin bitiş yoğunlukları incelendiğinde, beklenildiği gibi yüksek SPS sıcaklığında daha yüksek relatif yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Sinterleme süresi ve relatif yoğunluk arasındaki ilişki incelendiğinde, özellikle 1100°C, 1200°C ve 1350°C SPS sıcaklıklarında üretilen numuneler için sinterleme süresindeki artışın relatif yoğunlukta bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir.

SPS işlemi boyunca relatif yoğunluktaki değişimin belirlenebilmesi için tüm sıcaklıklar için 25 dk sinterleme süresi ile üretilen numunelerin relatif yoğunluk değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.16’te verilmiştir.



Şekil 6.16 : Farklı sıcaklıklarda 25 dk süre ile üretilen numunelerin sürekli yoğunlaşma eğrileri.

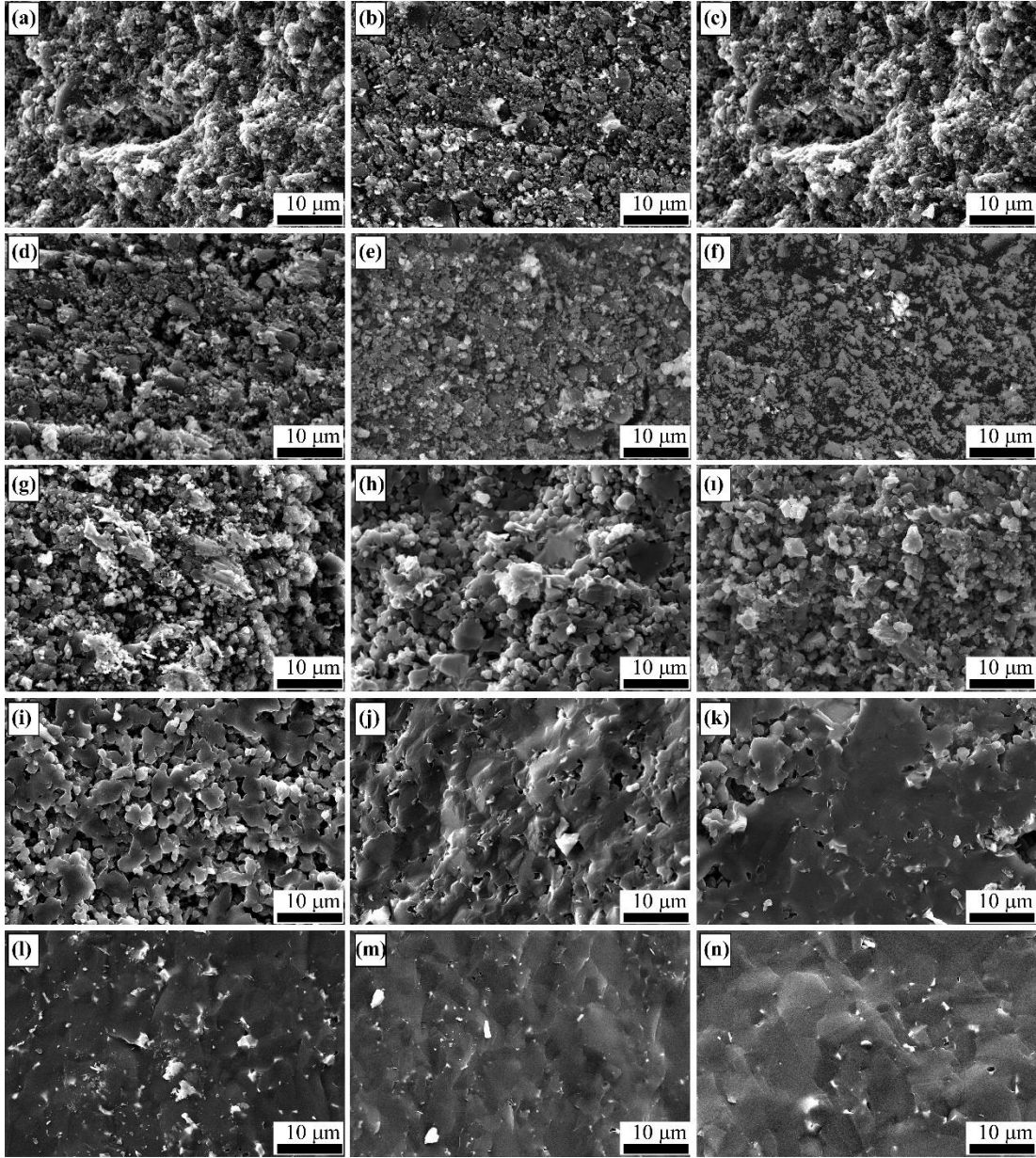
Şekil 6.16’da gösterilen kesikli dikdörtgen içerisindeki değerler, toz hazırlandıktan sonra ön şekillendirme için uygulanan 10 MPa basınç sonrası numunelerin yoğunluklarını göstermektedir. Kesikli oklar her bir sıcaklık için sinterlemenin başladığı, yani ısıtmanın sona erdiği noktayı belirtmektedir. Tüm numuneler için ısıtma süresi boyunca relatif yoğunluk değerleri artmaktadır. Fakat sinterleme süresinin başlamasıyla birlikte numunelerin anlık relatif yoğunluk değerleri birbirinden farklı eğilimler göstermektedir. Sinterleme süresinin başlamasından bir süre sonra 1500 ve 1600°C SPS sıcaklıklarında gerçekleştirilen üretimlerde yoğunluk

değerleri artarken, 1100, 1200 ve 1350°C SPS sıcaklıklarında gerçekleştirilen üretimlerde yoğunlaşma eğrilerindeki azalış göze çarpmaktadır. Bu azalış, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimlerde sinterleme süresinin 5 dakikadan 15 ve 25 dakikalara çıkmasının sinterleme üzerinde negatif bir etkisi olduğu şeklinde yorumlanabilir. Fakat burada yoğunluğun sinter süresi arttıkça azalma eğiliminin temel sebebinin sinterlemenin gerçekleştiği sıcaklık olduğu düşünülmektedir. Sinterleme esnasında yoğunlaşmayı ve çekilmeyi kütle taşınım mekanizmaları gerçekleştirmektedir. Kütle akışının iki sınıfı yüzey ve hacim taşınım mekanizmalarıdır. Hacim taşınımının aktif olduğu durumlarda çekilme gerçekleşir. Yüzey taşınımı ise çekilme veya yoğunluk artışı olmada boyun büyümesi gerçekleşmesini sağlar. İki taşınım arasındaki (yüzey ve hacim taşınımı) en önemli fark, sinterleme sırasındaki yoğunluk veya çekilme davranışdır. Yüksek sıcaklıklarda hacim taşınım mekanizmaları baskınken, düşük sıcaklıklarda ise yüzey taşınım mekanizmaları baskındır. Bu sebeple görece olarak yüksek olan sıcaklıklarda (1500 ve 1600°C) gerçekleşen üretimlerde çekilme devam ederken düşük sıcaklıklarda (1100, 1200, 1350°C) gerçekleşen üretimlerde çekilme devam etmemiştir. Bu iki sıcaklık gruplarındaki çekilme davranışı eğiliminin farklı olması yüksek sıcaklıklarda hacim taşınımı, düşük sıcaklıklarda ise yüzey taşınımı mekanizmalarının aktif olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda (1100, 1200, 1350°C) gerçekleşen üretimlerde tespit edilen çekilmenin negatif yönde ilerleme davranışının, bu sıcaklarda üretilen numunelerin por yapısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Sinterlemenin ikinci aşamasında porlar tüp şeklindedir (tubular) ve hem birbirleriyle hem de dış yüzey ile bağlantılıdır (açık por). Bu aşamada ısıtma sırasında sistemden dışarıya gaz çıkışı gerçekleşebilir. Sinterlemenin üçüncü ve son aşamasında ise porlar dış yüzeye açık değildirler ve izole por olarak bilinirler. İzole porlar tane sınırı difüzyonu ile kapanarak çekilmeye önemli katkıda bulunurlar. Fakat bu durum sinterleme atmosferine veya sinterleme esnasında gerçekleşen reaksiyonlara göre değişebilir. Vakum atmosferinde gerçekleşmeyen üretimler veya sinterleme esnasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan çözünmez gazlar porların içerisine hapsolabilir. Bu durum sinterlemeyi ve dolayısıyla relatif yoğunluğu sınırlandıracağı gibi, sinterleme süresinin artmasıyla izole porların içerisinde kalan gazın genleşerek üretilen numunede şişme (swelling) etkisine sebep olur. Birinci bölümde “Yoğunluk Değerleri ve Sinterleme Davranışları” kısmında anlatıldığı üzere karbon ve yüzey oksitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda gaz çıkışı

gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonrası çıkan gazların sinterlemenin üçüncü aşamasında oluşan kapalı porların içerisine hapsolması ve sinterlemenin devamında genişmesiyle birlikte çekilmeyi negatif yönde ilerlettiği düşünülmektedir. Bose ve arkadaşları [73] tungsten ve alaşımlarının sinterlenmesinde sinterleme atmosferinin ve sinterleme süresinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi ile yaptıkları çalışmada, sinterleme sırasında belirli bir yoğunluğa ulaşıldığında, sinterleme süresindeki artışın tane büyümesi ve porların birleşmesine sebep olarak kompakt numunede şişme (swelling) etkisinin görüldüğünü raporlamışlardır.

Bu bölümde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimlerde sinterlemenin başladığı, yani sıcaklığın sabit tutulduğu bölge detaylı olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen üretimlerde sıcaklık ve sürenin mikroyapıya etkisi bir sonraki bölümde incelenecektir.

Şekil 6.17’de 1100°C, 1200°C, 1350°C, 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıklarında, 5, 15 ve 25 dk sinterleme sürelerinde üretilen numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Tüm mikroyapı görüntüleri relatif yoğunluk değerlerini destekler niteliktedir.

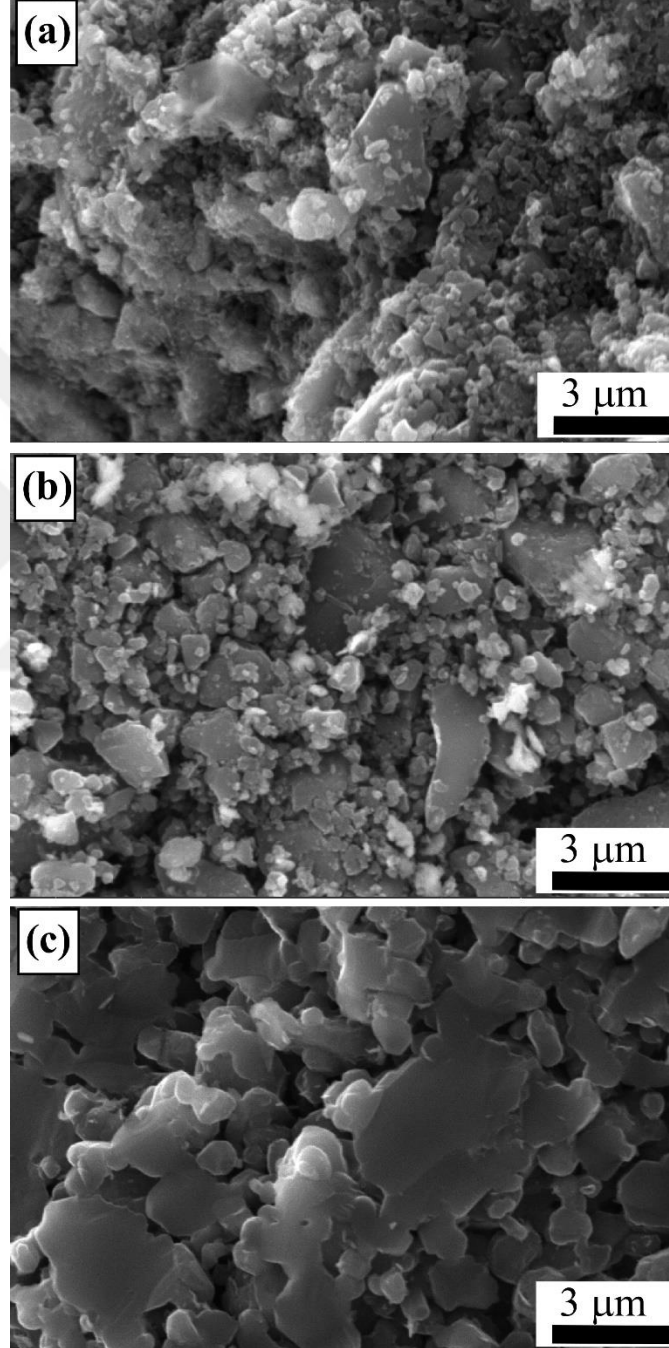


Şekil 6.17 : (a) 1100°C/5 dk, (b) 1100°C/15 dk, (c) 1100°C/25 dk, (d) 1200°C/5 dk, (e) 1200 C/15 dk, (f) 1200°C/25 dk, (g) 1350°C/5 dk, (h) 1350°C/15 dk, (i) 1350°C/25 dk, (j) 1500°C/5 dk, (k) 1500°C/15 dk, (l) 1500°C/25 dk, (m) 1600°C/5 dk, (n) 1600°C/15 dk ve (o) 1600°C/25 dk sıcaklık ve süre parametreleri ile sinterlenmiş SPS numunelerinin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri

Şekil 6.17 incelendiğinde sinterlenen numunelere ait deney parametrelerine bağlı olarak poroz, yoğun ve neredeyse tamamen yoğun olmak üzere üç farklı mikroyapı görüntüleri elde edildiği söylenebilir. 1100°C, 1200°C, 1350°C SPS sıcaklıklarında 5, 15 ve 25 dk parametrelerinde ve 1500°C SPS sıcaklığında 5 dk sinterleme süresiyle üretilen numunelerin poroz (relatif yoğunluk %78-%90), 1500°C SPS sıcaklığında 15 ve 25 dk sürelerde sinterlenen numunelerin yoğun (relatif yoğunluk %90-%95) ve

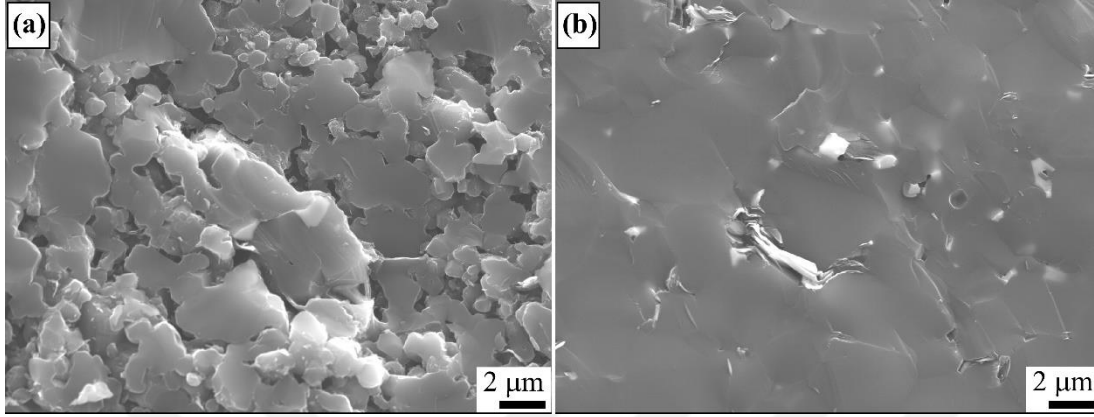
1600°C SPS sıcaklığında 5, 15 ve 25 dk sinterleme sürelerinde sinterlenen numunelerin ise neredeyse tamamen yoğun bir mikroyapıya sahip olduğu söylenebilir.

Artan SPS sıcaklığının mikroyapıya etkisini incelemek için 15 dk sinterleme süresi ile sinterlenen tüm sıcaklıklara ait mikroyapı görüntüleri Şekil 6.18’de ve Şekil 6.19’da verilmiştir.

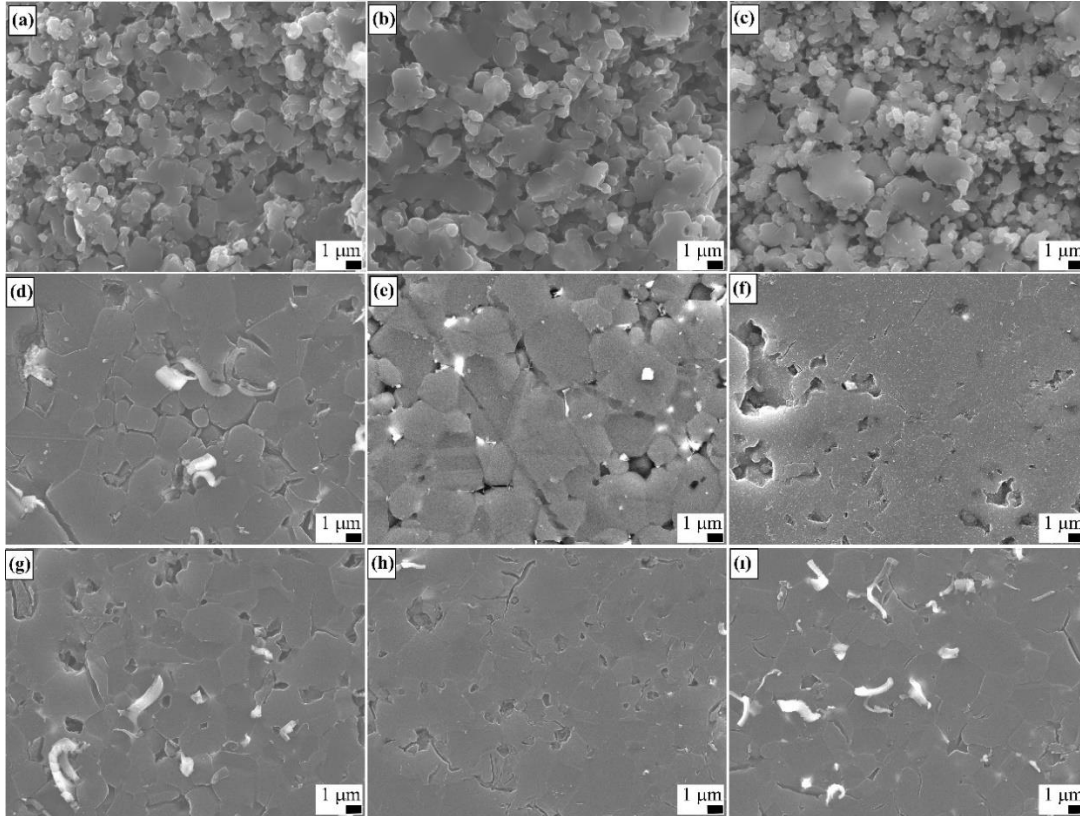


Şekil 6.18 : (a) 1100°C/15 dk, (b) 1200°C/15 dk, (c)1350°C/15 dk parametreleri ile sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri.

Şekil 6.18 incelendiğinde 1100°C, 1200°C ve 1350°C SPS sıcaklıklarında 15 dk süre ile sinterlenen numunelerin poroz, porlar arası bağlantı olan (açık por) ve partiküller arası boyun bölgelerinin oluşumlarının başladığı bir mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. Porların sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı söylenebilir.



Şekil 6.19 : (a) 1500°C/15 dk ve (b) 1600°C/15 dk parametreleri ile sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey SEM-SEI görüntüleri.

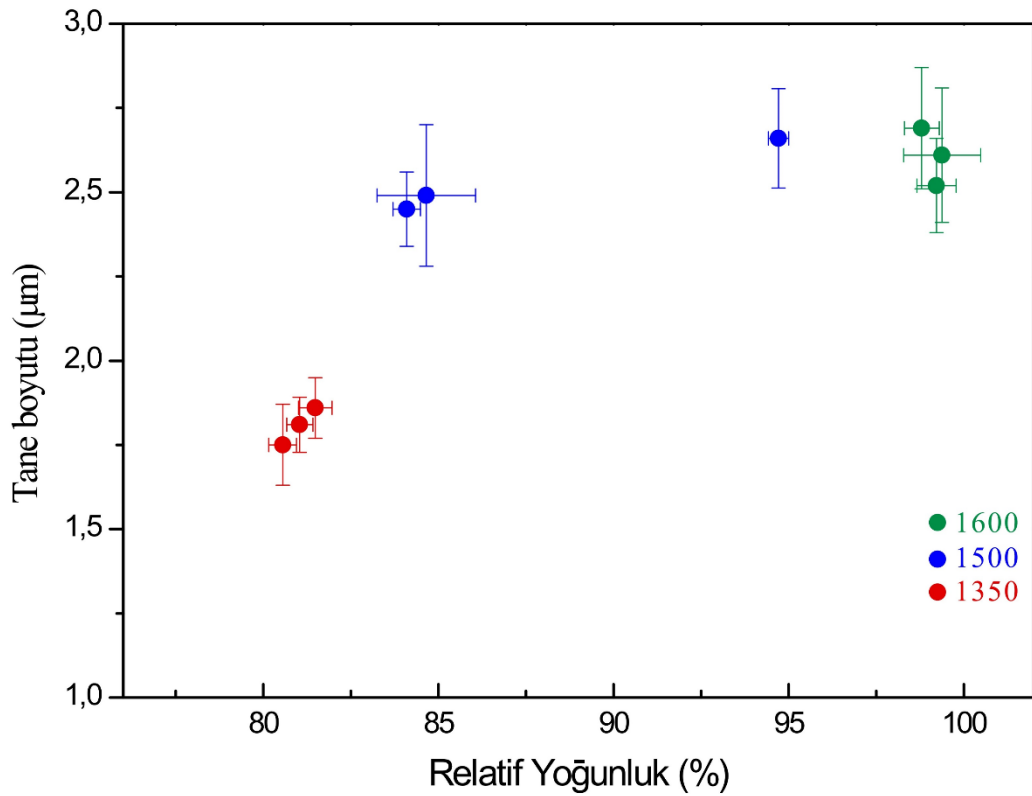


Şekil 6.20 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin (a-c) kırık yüzey ve (d-i) parlatılmış yüzey görüntüleri.

Şekil 6.19 incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte porların izole por yapısına dönüştüğü ve 1600°C SPS sıcaklığında gerçekleştirilen üretim için neredeyse tamamen

kayboldukları görülmektedir. Ayrıca tüm sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimler için kırılma modunun tane içi (transgranüler) kırılma olduğu belirlenmiştir.

Üretilen numunelerin tane boyutu hesaplamaları için, Şekil 6.20’de 1350°C’de sinterlenmiş numuneler için kırık yüzey görüntüleri, 1500°C ve 1600°C’de sinterlenmiş numuneler için ise parlatılmış ve dağlanmış yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Poroz yapıları nedeniyle 1100°C ve 1200°C’de sinterlenmiş numunelerin tane boyutu hesaplamaları için ölçüm alınamamıştır. 1350°C’de üretilen numuneler ise poroz yapılarından dolayı parlatılamamış ve tane boyutu ölçümleri kırık yüzey mikroyapı görüntülerinden elde edilmiştir. Ortalama tane boyutu değerleri 1350°C’de üretilen numuneler için 1,76-1,88 μm arasında, 1500°C’de üretilen numuneler için 2,44-2,68 μm arasında, 1600°C’de üretilen numuneler için ise μm 2,51-2,63 μm arasında belirlenmiştir.



Şekil 6.21 : 1350°C, 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıklarında 5, 15 ve 25 dk sürelerle sinterlenmiş numunelerin tane boyutu-relatif yoğunluk ilişkileri.

Şekil 6.21 incelendiğinde, relatif yoğunluğa karşılık tane boyutu değişimi görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda üretilen numunelerin ortalama tane boyutunun artması sinterlemenin temel mekanizmaları ile açıklanabilir. Sinterlenen toz kompaktı, sinterleme süresi boyunca toplam yüzey enerjisini azaltmak zorundadır. Bunun için

tane/tane sınırlarında katı/gaz ara yüzeylerinin yapıdan uzaklaşması (yoğunlaşma) veya tanelerin büyümesi gerekmektedir. Sinterleme esnasında uygulanan makroskopik basınç, poroziteler açık durumdayken oldukça yüksek bir lokal efektif basınca sebep olur. Bu durumda, katı-gaz ara yüzeyinin sistemden uzaklaşması tanelerin yeniden düzenlenmesi ve tane sınırı kayması ile gerçekleşir. Böylelikle düşük sıcaklıklarda tane büyümesi beklenmez. Fakat yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, sinterlemenin ara ve son aşamalarında birbirleriyle bağlantılı olan açık porların kapalı (izole) porlara dönüşür ve makroskopik basıncın neden olduğu lokal efektif basınç düşer. Yapı içerisinde kalan kapalı (izole) porların hareketi ve yapıdan uzaklaştırılması oldukça güç olduğu için sistemde kalan toplan yüzey enerjisinin azaltılarak yoğunlaşmanın elde edilmesi tane büyümesi ile sağlanır. Bu doktora çalışmasında, yüksek sıcaklıklarda (1500°C ve 1600°C) gerçekleştirilen üretimlerde ortalama tane boyutunun düşük sıcaklıklarda (1100, 1200 ve 1300°C) gerçekleştirilen üretimlere göre daha büyük olmasının sebebi bu yaklaşım ile açıklanabilir.

Sinterlemeyi kontrol eden mekanizmaların belirlenebilmesi için, Denklem 5.16'da yer alan gerilme üssü “n” değerinin belirlenebilmesi gerekmektedir. Şekil 6.21'e göre, ortalama tane boyutunun, SPS sıcaklığının 1500°C ve 1600°C ve sinterleme süresinin 5, 15 ve 25 dk olduğu üretimler için değişmediği kabul edilebilir. Bu durumda Denklem 5.16, Denklem 6.3'e dönüşür [50].

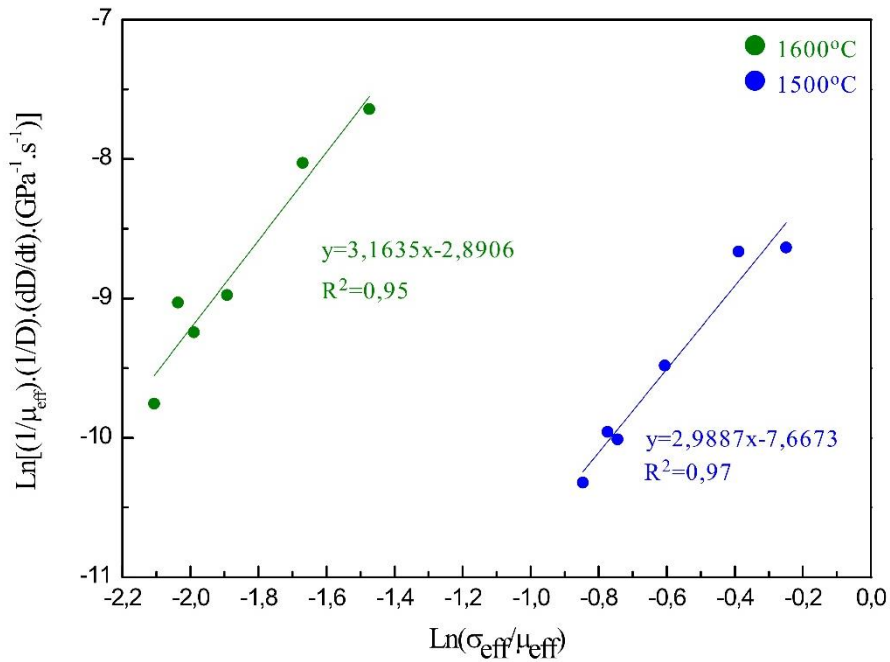
$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K_0 \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (6.3)$$

Burada K_0 sabittir. Gerilme üssü “n” değerini bulabilmek için aktivasyon enerjisi Q_d değerinin sabit olduğu varsayılır ve Denklem 6.3 doğrusal hale getirilerek Denklem 6.4 elde edilir.

$$\ln \left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} \right) = n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K_1 \quad (6.4)$$

Bu denklemde K_1 belirli bir sıcaklık için sabit bir sayıyı ifade etmektedir. Böylelikle $\ln \left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} \right) = f \left[\ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) \right]$ eşitliğinin grafiği çizildiğinde, doğrunun eğimi “n” değerine eşit olacaktır.

Şekil 6.16 farklı SPS sıcaklıklarında 25 dk süre ile üretilen numunelerin yoğunlaşma eğrileri anlık yoğunlaşma değerlerini sinterleme süresinin bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu sayede $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ değerlerini gösteren y eksenini μ_{eff} ile bölerek $\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ değerlerini $\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}$ değerlerinin bir fonksiyonu olarak elde etmek mümkündür. Sinterleme sürelerinin 5, 15 ve 25 dk olduğu, SPS sıcaklığının ise 1500°C ve 1600°C (ortalama tane boyutunun değişmediği) üretimler için denklemin logaritmik gösterimine bağlı çizim Şekil 6.22’de verilmiştir. Denklem 6.4’e göre doğruların eğimi n değerlerini vermektedir.



Şekil 6.22 : 1500°C ve 1600°C SPS sıcaklıkları için Denklem 6.14’e göre hesaplanmış efektif gerilme üssü değerleri.

Yoğunlaşmayı sağlayan kütle taşınım mekanizmalarının belirlenmesi için n değerleri literatürde yapılan çalışmalarda benzer yaklaşımlar kullanılarak Herring [74], Nabarro [75] , Gifkins [76], Weertman [77], Olevsky [78] ,Bernard ve Granger [50][78] tarafından sınıflandırılmıştır. Buna göre:

- Herring [74] ve Nabarro [75] tarafından geliştirilen model n=1 olduğu durumlarda yoğunlaşmayı sağlayan kütle taşınım mekanizmasının difüzyonal sürünme olduğu,
- Gifkins [76] tarafından önerilen model n=2 olduğu durumlarda tane sınırı kayması temeliyle sürünmenin yoğunlaşmayı sağladığı,

- Weertman [77] tarafından belirlenen model $n=3$ olduğu durumlarda dislokasyon kayma kontrollü sürünmenin yoğunlaşmayı sağladığı,
- Weertman tarafından raporlanan yöntemde ise $n=3-5$ olduğu durumlarda yoğunlaşmayı etkileyen mekanizmanın dislokasyon tırmanması kontrollü sürünme olduğu belirlenmiştir [77,79]

Şekil 6.14'te gösterilen doğruların fonksiyonu belirlenmiş ve n değerlerini verecek olan eğimleri hesaplanmıştır. Buna göre 1500°C SPS sıcaklığında gerçekleşen üretim için $n=2,98$, 1600°C SPS sıcaklığında gerçekleştirilen üretim için $n=3,16$ olarak belirlenmiştir. Bu durumda, bu doktora çalışmasında sinterlenen numuneler için 1500°C'de dislokasyon kayması kontrollü sürünmenin aktif olduğu, 1600°C'de ise dislokasyon tırmanması kontrollü sürünmenin aktif olduğu söylenebilir. Ek olarak 1100°C ve 1200°C'de gerçekleştirilen üretimlerde düşük sinterleme sıcaklığı nedeniyle yoğunlaşmanın devam etmediği ve oldukça poroz mikroyapı dolayısıyla ortalama tane boyutu belirlenemediği için ve 1350°C'de ise ortalama tane boyutu hesaplanabilmesine karşın düşük sinterleme sıcaklığı nedeniyle yoğunlaşmanın devam etmediği için n değerleri hesaplanamamış ve bu sıcaklıkta aktif olan mekanizmalar belirlenememiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda gerilme üssü n değeri ve yoğunlaşmayı etkileyen mekanizmaların ilişkisini açıklayan birçok çalışma vardır. Zhang ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada bor karbür tozlarını spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-2100°C farklı sıcaklıklarda üreterek yoğunlaşma mekanizmalarını ve mikroyapı değişimlerini incelemişlerdir [80]. Yazarlara göre 1700°C, 1800°C ve 1900°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimlerde n değerleri sırasıyla 1,70, 1,95 ve 2,09 olarak belirlenirken 2000°C sıcaklık için 6,11 olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada 2100°C sıcaklıkta gerçekleştirilen üretimde aşırı tane büyümesi sebebiyle bu yöntem kullanılarak n değerinin hesaplanamadığı belirtilmiştir. Yazarlar, (n değerinin yaklaşık olarak 2 olduğu durumlarda (1700-2000°C arasında gerçekleştirilen üretimler için) yoğunlaşmanın arayüzey reaksiyonları ile gerçekleşen tane sınırı kayması kaynaklı sürünme temelli olduğunu, 2100°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ve n değerinin 6,11 olarak hesaplandığı üretim için yoğunlaşmanın dislokasyon tırmanması temelli olduğunu belirtmişlerdir [80].

Bir başka çalışmada M. Zhang ve arkadaşları bor karbür esaslı yüksek entropi alaşımı katkılı seramikleri spark plazma sinterleme yöntemi ile üreterek yoğunlaşma davranışlarını incelemişlerdir [11]. Yazarlar 1500-1600°C’de gerçekleşen üretimler için poroz mikroyapı ve yoğunlaşmanın henüz başlamamasından dolayı, 2100°C’de gerçekleştirilen üretimde ise aşırı tane büyümesinden dolayı n değerlerinin hesaplanamadığını belirtmiştir. Hesaplanabilen n değerleri 1700°C, 1850°C, 1950°C ve 2000°C’de gerçekleştirilen üretimler için sırasıyla 1, 2,5, 5,5 ve 6 olarak belirtilmiştir. Buna göre n değerinin hesaplanamadığı düşük sıcaklık üretimleri yüzey difüzyonu kontrollü kütle taşınımının aktif olduğu, $n=1$ durumu için tane sınırı kayması kaynaklı sürünme temelli mekanizmanın aktif olduğu ve $n= 2,5-6$ olarak belirlenen üretimler için ise yoğunlaşmanın dislokasyon tırmanması tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir [11].

M. Zhang ve arkadaşları gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada bor karbür esaslı düşük ergime noktalı orta entropi alaşımı katkılı seramiklerin SPS yöntemi ile üretimi sonrasında yoğunlaşma mekanizmalarını incelemişlerdir [12]. Yazarlar 1900°C ve 1950°C’de gerçekleştirilen üretimlerde n değerini yaklaşık olarak 2 hesaplamışlar ve aktif mekanizmanın tane sınırı kayması olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimlerde (2000°C) hesaplanan n değerini 3 ve ilgili aktif mekanizmanın dislokasyon tırmanması olduğunu belirtmişlerdir [12].

6.4 Radyasyon Zırhlama Özelliklerinin Karakterizasyonu

6.4.1 Gama zırhlama deney sonuçları

Deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı üzere, sinterlenen malzemelerin zırhlama özelliklerini incelemekten önce, başlangıç sayımı için (I_0) malzeme olmaksızın ölçüm yapılmıştır. Daha sonra hacimce farklı oranlarda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı içeren numuneler her bir ölçüm 300 saniye olacak şekilde 3 tekrar ile sayım (I) alınmıştır. Bu sayımların ortalaması ve standart sapması hesaplanarak bağımlı sayım değerlerine ulaşılmıştır. Çizelge 6.7 hacimce farklı oranlarda alaşım içeren B_4C seramiklerinin bağımlı sayım değerlerini vermektedir.

Çizelge 6.7 : B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin Cs-137 gama radyasyonuna karşılık bağıl sayım değerleri.

Numune Kodu	B ₄ C	FeNiCoCrMo	Bağıl Sayım	Standart Sapma
I ₀	-	-	1	0,002
B ₄ C	100	-	0,936	0,002
B0,25H	99,75	0,25	0,935	0,002
B0,5H	99,5	0,50	0,932	0,002
B,075H	99,25	0,75	0,932	0,002
B1H	99	1	0,939	0,002
B2H	98	2	0,929	0,002
B3H	97	3	0,940	0,002

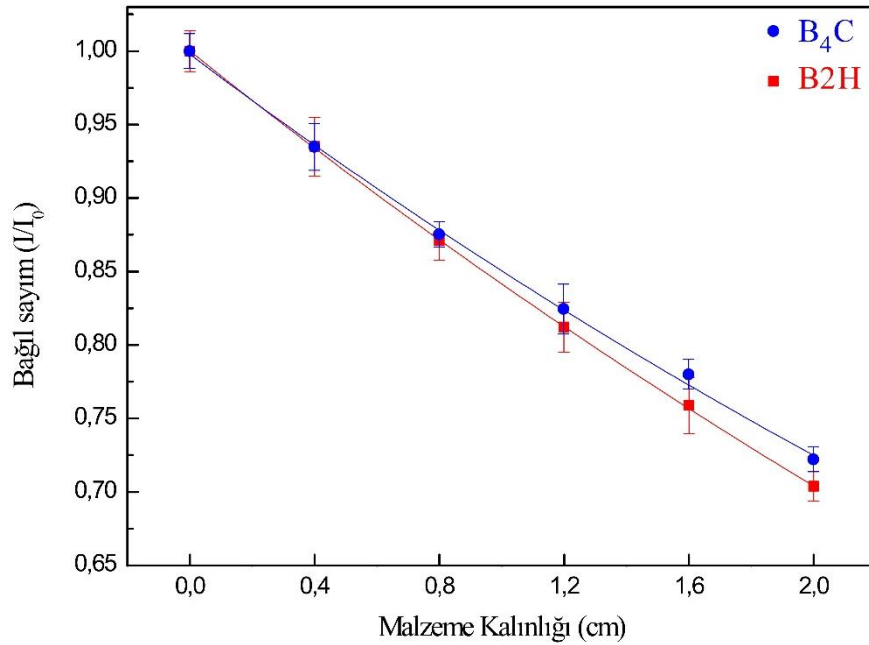
Çizelge 6.7 incelendiğinde artan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısı ile birlikte bağıl sayım değerlerinde ihmal edilebilir düzeyde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. B1H numunesi için monolitik B₄C'ye kıyasla neredeyse herhangi bir değişim olmamışken, B3H numunesinde bağıl sayımda düşük miktarda bir artış belirlenmiştir.

FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının B₄C seramiklerinin zırhlama özelliklerine etkisini inceleyebilmek adına, monolitik B₄C numunesi ve en düşük bağıl sayım sonucunu veren B2H numunesi ile artan numune kalınlıklarına göre Cs-137 gama radyasyonu testlerine devam edilmiştir.

Çizelge 6.8 : Monolitik B₄C ve B₂H numunelerinin Cs-137 gama radyasyonuna karşı artan kalınlıklarına ilişkin bağıl sayım değerleri.

Numune Kodu	Kalınlık (cm)	Bağıl sayım	Standart Sapma	Numune Kodu	Bağıl sayım	Standart Sapma
I ₀	-	1	0,002	I ₀	1	0,002
B ₄ C	0,4	0,935	0,002	B ₂ H	0,927	0,002
B ₄ C	0,8	0,871	0,002	B ₂ H	0,863	0,002
B ₄ C	1,2	0,812	0,002	B ₂ H	0,808	0,002
B ₄ C	1,6	0,756	0,002	B ₂ H	0,750	0,002
B ₄ C	2	0,704	0,002	B ₂ H	0,695	0,002

Çizelge 6.8’de verilen değerler kullanılarak monolitik B₄C ve B₂H numunelerine ait gama radyasyonu zayıflatma eğrileri çizilmiştir ve Şekil 6.23’te verilmiştir.



Şekil 6.23 : Monolitik B₄C ve B₂H numunelerinin Cs-137 karşısındaki zayıflatma eğrileri.

Şekil 6.23'te verilen eğriler Origin 8.0 programı kullanılarak eksponansiyel olarak fit edilmiş ve doğrusal zayıflatma katsayıları hesaplanmak üzere Denklem 6.5 kullanılmıştır [81].

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (6.5)$$

Burada I_0 numuneye gelen radyasyonu, I ise numuneden geçen radyosunun şiddetini, x malzeme kalınlığını ve μ doğrusal zayıflatma katsayısını belirtmektedir. Beer Lambert formülü (Denklem 6.5) kullanılarak hesaplanan doğrusal zayıflatma katsayıları monolitik B_4C ve B_2H numuneleri için sırasıyla $0,14189 \text{ cm}^{-1}$ ve $0,20548 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu durumda, monolitik B_4C içerisine eklenen $FeNiCoCrMo$ yüksek entropi alaşımının seramiklerin doğrusal zayıflatma katsayısına olumlu yönde etki yaparak zırhlama özelliğini iyileştirdiği düşünülebilir.

Ek olarak Monolitik B_4C ve B_2H numuneleri için malzemelerin doğrusal zayıflatma katsayıları ve Arşimet prensibi ile ölçülen malzeme yoğunlukları kullanılarak kütle zayıflatma katsayıları hesaplanmıştır (Denklem 6.6) [82,83]

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (6.6)$$

Burada μ_m kütle zayıflatma katsayısını, μ doğrusal zayıflatma katsayısını, ρ numunenin Arşimet prensibi ile ölçülen yoğunluğunu ifade etmektedir. Numunelerin kütle zayıflat katsayıları monolitik B_4C için $5,631 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$, B_2H numunesi için $8,003 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.

Radyasyon zırhlama çalışmalarında malzemelerin radyasyon enerjisi ve türüne göre karşılaştırmalı olarak zırhlama özelliklerini yarı değer kalınlığı ile belirlenir. Yarı değer kalınlığı (YDK), malzemelerin üzerlerine gelen radyasyon şiddetinin yarısını zırhlatabilmesi için gerekli en düşük malzeme kalınlığıdır. Yarı değer kalınlığı Denklem 6.7'ye göre hesaplanır [49,82].

$$YDK = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (6.7)$$

Buna göre, yarı değer kalınlıkları monolitik B_4C ve B_2H numuneleri için sırasıyla $4,885 \text{ cm}$ ve $3,373 \text{ cm}$ olarak hesaplanmıştır. Üretilen numunelerin yarı-değer kalınlıkları kıyaslandığında $FeNiCoCrMo$ yüksek entropi katkılı seramiklerin

monolitik B₄C'ye göre daha yüksek gama radyasyonu zırhlama özelliği olduğu söylenebilir.

6.4.2 Nötron zırhlama deney sonuçları

Gama radyasyonu zırhlama deneylerinde olduğu gibi, nötron zırhlama deneylerinde de önce deney düzeneğindeki nötron şiddeti ölçülerek başlangıç sayımı (I_0) belirlenmiştir. Sonrasında hacimce farklı oranda FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımlarına sahip numuneler için tek bir numune kalınlığında ölçüm alınarak (I) en iyi zırhlama sonucunu veren bileşim ve monolitik B₄C için artan numune sayısı ve dolayısıyla kalınlıklarında ölçüm alınmış ve Çizelge 6.9'da verilmiştir. Tüm ölçümler her bir ölçüm 300 saniye olacak şekilde 3 tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.9 : B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin termal nötron karşısındaki karşılıklı bağıl sayım değerleri.

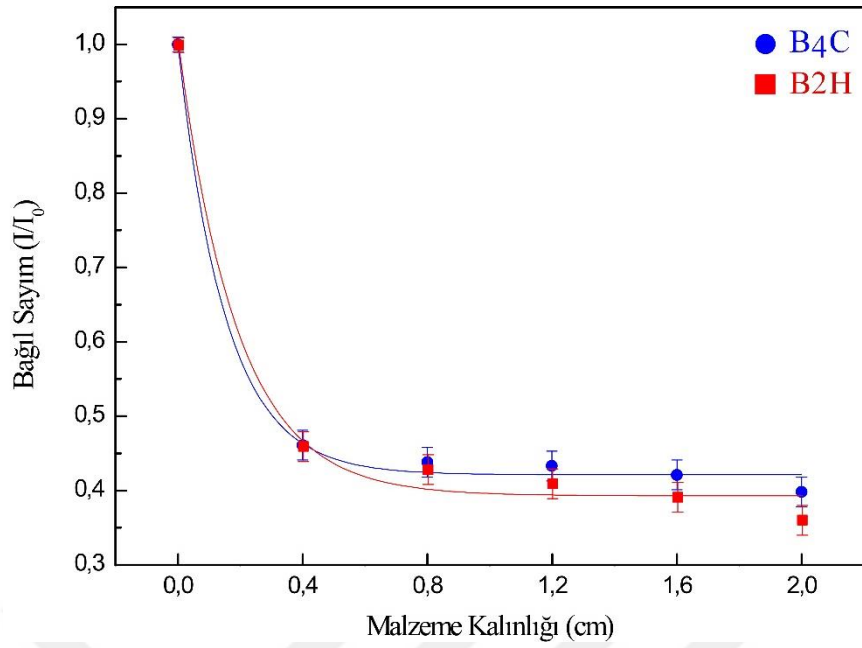
Numune Kodu	B ₄ C	FeNiCoCrMo	Bağıl Sayım	Standart Sapma
I_0	-	-	1	0,01
B ₄ C	100	-	0,458	0,02
B0,25H	99,75	0,25	0,456	0,02
B0,5H	99,5	0,50	0,468	0,02
B,075H	99,25	0,75	0,469	0,02
B1H	99	1	0,455	0,02
B2H	98	2	0,459	0,02
B3H	97	3	0,465	0,02

Çizelge 6.9 incelendiğinde artan FeNiCoCrMo yüksek entropi katkısı ile birlikte B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin bağıl sayım değerlerinde belirlenen değişim standart sapma değerleri içerisinde yer almaktadır. Bu durumda, yüksek entropi alaşımı katkısının B₄C seramiklerinin nötron zırhlama özelliklerine etkisi için incelemek için farklı kalınlıklarda ve numune sayılarındaki deneylerde gama radyasyonundaki deneylerde olduğu gibi monolitik B₄C ve B2H numuneleri seçilmiştir.

Çizelge 6.10 : B₄C-FeNiCoCrMo seramiklerinin termal nötron karşısındaki bağıl sayım-malzeme kalınlık değeri.

Numune Kodu	Kalınlık (cm)	Bağıl sayım	Standart Sapma	Numune Kodu	Bağıl sayım	Standart Sapma
I ₀	-	1	0,01	I ₀	1	0,01
B ₄ C	0,4	0,461	0,02	B2H	0,460	0,02
B ₄ C	0,8	0,438	0,02	B2H	0,429	0,02
B ₄ C	1,2	0,433	0,02	B2H	0,410	0,02
B ₄ C	1,6	0,421	0,02	B2H	0,392	0,02
B ₄ C	2	0,398	0,02	B2H	0,361	0,02

Çizelge 6.10’da B₄C ve B2H numunelerinin artan numune sayıları ve kalınlıkları için termal nötron karşısındaki bağıl sayım değeri verilmiştir. Bu değeri hareketle B₄C ve B2H numuneleri için termal nötron karşısındaki zayıflatma eğrii çizilmiş ve Şekil 6.24’te verilmiştir.



Şekil 6.24 : Monolitik B₄C ve B₂H₃ numunelerinin termal nötron karşısındaki zayıflatma eğrileri.

Nötronların malzeme ile etkileşiminde, malzemeden geçen radyasyon şiddetinin ifade etmek için makroskopik tesir kesiti kullanılır [82]. Gama radyasyonu için hesaplanan doğrusal zayıflatma katsayısı denklemi (Denklem 6.5) nötron radyasyonu için yeniden düzenlendiğinde Denklem 6.8 elde edilir.

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma_{\text{tot}} x} \quad (6.8)$$

Burada Σ_{tot} nötronların makroskopik tesir kesitini ifade etmektedir. Elde edilen eğrilerden hesaplanan zayıflatma katsayıları monolitik B₄C için 0,529 cm⁻¹, B₂H₃ için 0,655 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Ek olarak monolitik B₄C ve B₂H₃ numuneleri için yarı değer kalınlıkları Denklem 6.7'den faydalanılarak hesaplanan yarı değer kalınlıkları sırasıyla 1,312 cm ve 1,058 cm olarak bulunmuştur.

Bu durumda, yukarıdaki hesaplamalar göz önünde bulundurulduğunda yüksek entropi alaşımı katkısının B₄C'nin termal nötron karşısındaki makroskopik etki kesit değerlerini arttırıp, yarı değer kalınlıklarını azalttığı zırhlama kabiliyetini iyileştirdiği söylenebilir.

6.4.3 Radyasyonun malzeme üzerindeki etkilerinin incelenmesi

Gama ve nötron radyasyonu sonrasında sinterlenmiş numunelerin yoğunluk, mikroyapı ve faz yapısındaki değişimler incelenmiştir. Literatürde yapılan

çalışmalarda malzeme-radyasyon etkileşimi sonrasında malzeme üzerindeki etkinin büyük bir kısmının nötron ışımlarından kaynaklandığı belirtilmiştir [49,84]. Bu durumda göz önünde bulundurulduğunda mikroyapı ve faz analizi incelemelerinde elde edilen değişimlerin nötron ışıması kaynaklı olduğu kabul edilmiştir.

İlk olarak radyasyon-malzeme etkileşiminin numune hacmi üzerindeki etkisini incelemek için numunelerin relatif yoğunlukları ölçölmüş ve radyasyona maruz bırakılmamış numuneler ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 6.11’de B₄C ve B₂H numunelerinin radyasyon öncesi ve sonrası relatif yoğunluk değerleri verilmiştir ve yoğunluk farkı radyasyon sonrası relatif yoğunluktan radyasyon öncesi relatif yoğunluk çıkartılarak hesaplanmıştır. Monolitik B₄C ve B₂H numuneleri için başlangıç yoğunlukları sırasıyla %96,43 ve 99,22 olarak ölçölmüştür. Numune sırası sütununda ifade edilen sıralama, kalınlığa bağlı olarak gerçekleştirilen ölçömlerde kolimatör ve dedektör arasına ilk konulan numune ile son koyulan numune arasındaki sıralamayı belirtmektedir. Bu durumda ilk yerleştirilen numune her bir ölçüm 300 sn sürecek şekilde 5 ölçüm süresince, beşinci sıradaki numune ise yalnızca bir ölçüm süresince radyasyona maruz bırakılmıştır.

Çizelge 6.11 : B₄C ve B₂H numunelerinin radyasyon öncesi ve radyasyon sonrası relatif yoğunluk değerleri.

Numune Sırası	Numune Kodu	Relatif Yoğunluk (%)	Yoğunluk Farkı	Numune Kodu	Relatif Yoğunluk (%)	Yoğunluk Farkı (%)
1	B ₄ C	90,92	-5,51	B ₂ H	98,99	-0,23
2	B ₄ C	93,44	-2,99	B ₂ H	99,35	+0,13
3	B ₄ C	94,70	-1,73	B ₂ H	99,29	+0,07
4	B ₄ C	96,80	+0,37	B ₂ H	99,51	+0,29
5	B ₄ C	97,01	+0,58	B ₂ H	99,18	-0,04

Radyasyon öncesi ve sonrası relatif yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında radyasyon sonrası monolitik B₄C numunesi için ~%5,5 düşüş görünmektedir. B₂H numunesi için

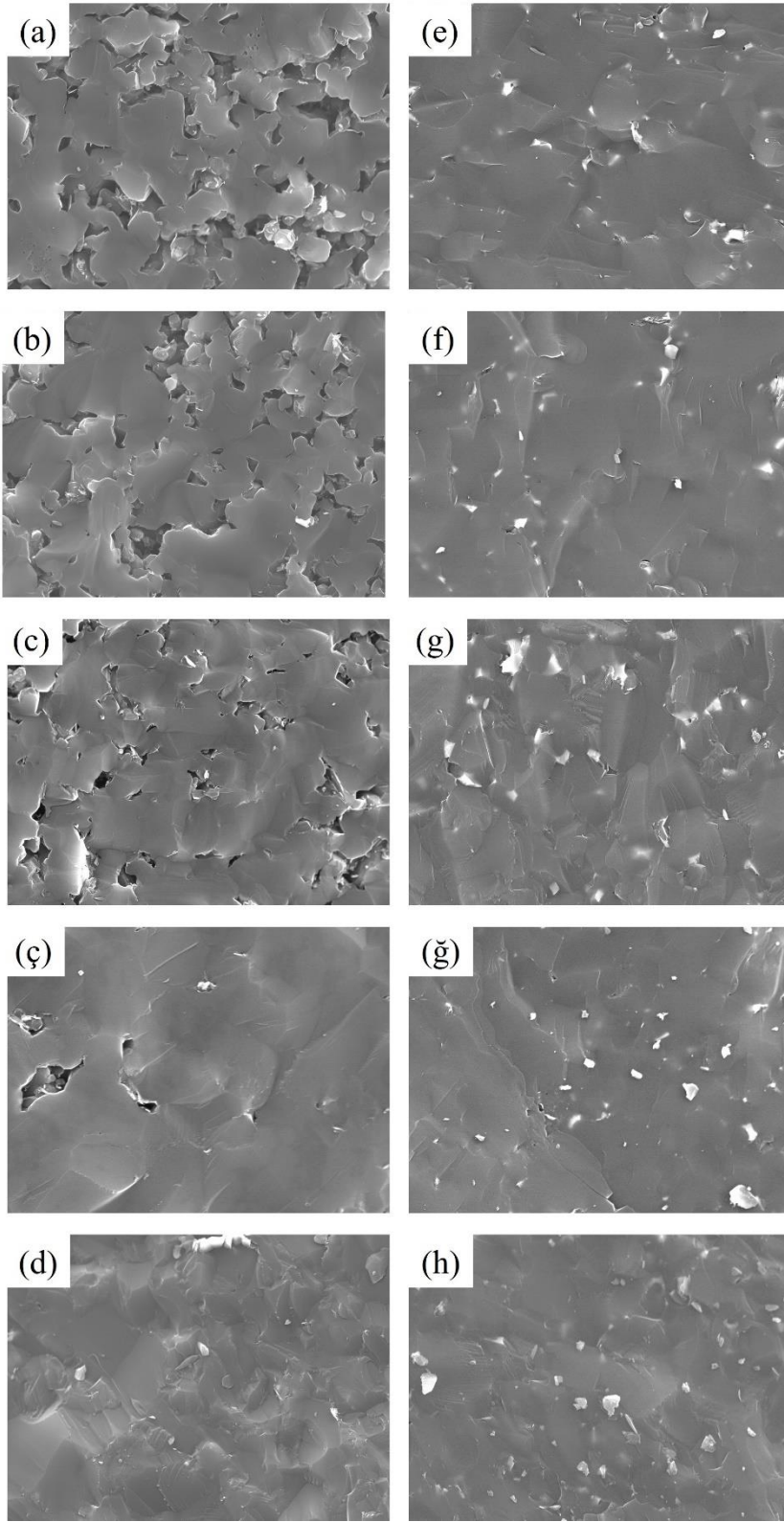
ise önemli bir değişim tespit edilmemiştir. Bu durumda, monolitik B₄C için radyasyon karşısında malzeme hacminde genişleme (swelling) olduğu düşünülmektedir.

Numune-radyasyon etkileşimi sonrasında malzeme hacmindeki genişleme etkisini incelemek için monolitik B₄C ve B₂H numunelerinin kırık yüzey SEM-SEI mikroyapı görüntüleri incelenmiş ve Şekil 6.25'te verilmiştir. Şekil 6.25 incelendiğinde monolitik B₄C'ye ait mikroyapı görüntülerinde numunelerin maruz bırakıldığı radyasyon süresi arttıkça porozitenin arttığı açıkça görülmektedir. Ek olarak, B₂H numunesine ait mikroyapılarda, numunelerin maruz bırakıldığı radyasyon süresine göre belirgin bir değişiklik olmadığı söylenebilir. Bu görüntüler radyasyon sonrasında elde edilen relatif yoğunluk değerlerini destekler niteliktedir.

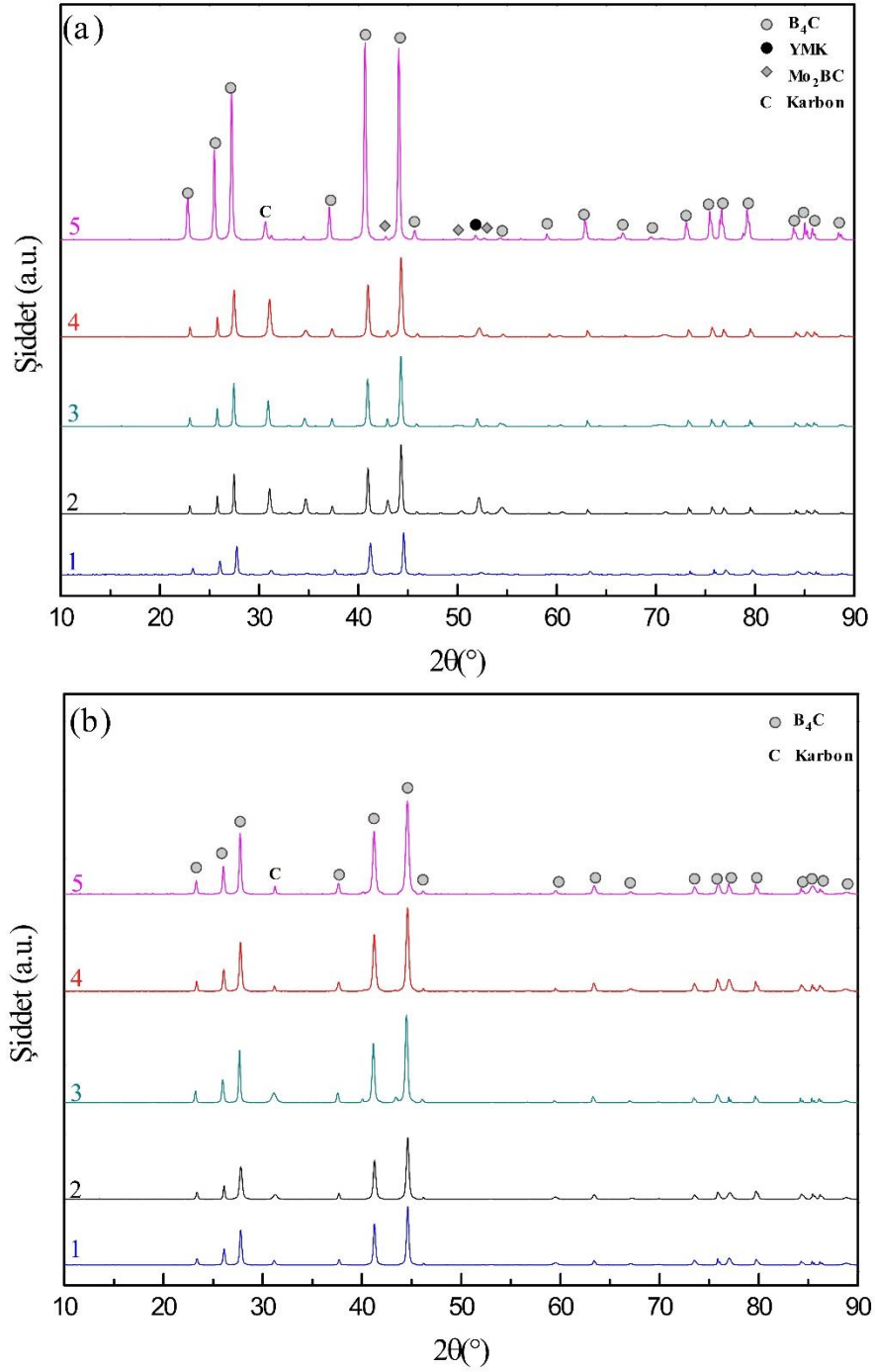
B₄C'nin doğal yapısının %19,78'ini oluşturan ¹⁰B atomları nötron radyasyonu altında yüksek absorpsiyon tesir kesitleri sayesinde Denklem 6.9'da verilen şekilde reaksiyona uğramaktadır [85] [86].



Numune radyasyon etkileşimi ile gerçekleşen reaksiyon sonrasında oluşan helyum gazı, numune içerisinde birikerek genleşmeye sebep olabilir [49]. Bu durum, monolitik B₄C numunelerinin radyasyon sonrası hacimce genişlemesi açıklamaktadır. Monolitik B₄C numunelerinin aksine, B₂H numunelerinde belirgin bir yoğunluk, mikroyapı değişimi ve hacimce genişleme tespit edilmemiştir. Bunun sebebinin B₄C matriksi içerisine katkılандırılan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı olduğu düşünülmektedir. Yüksek entropi alaşımı katkısının radyasyon zırhlama özelliklerinin iyileşmesine katkısını irdeleyebilmek için numunelerin XRD faz analizleri gerçekleştirilmiş, latis parametreleri hesaplanmış ve Şekil 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.25 : Radyasyon deneyleri sonrası (a) 1., (b) 2., (c)3., (ç) 4., (d) 5. sıradaki monolitik B_4C 'ye ait ve (e) 1., (f) 2., (g) 3., (ğ) 4. ve (h) 5. sıradaki B_2H 'ye ait mikroyapı görüntüleri.



Şekil 6.26 : Radyasyon sonrası (a) B2H ve (b) Monolitik B_4C numunelerinin XRD faz analizi.

Şekil 6.26’da verilen XRD faz analizi sonuçları incelendiğinde birinci grup üretimlerinde olduğu gibi monolitik B_4C numunesi B_4C ve C fazlarından oluşmaktayken, B2H numunesi B_4C , YMK, MoB_2C ve C fazlarından oluşmaktadır. Bu durumda radyasyon sonrası numunelerin faz yapısında bir değişiklik olmadığını söylemek mümkündür. Fakat numunelerin maruz bırakıldığı toplam radyasyon süresi arttıkça (en uzun 1, en kısa 5 numaralı numune) ilgili XRD grafiklerinde $2\theta^\circ$

değerlerinde düşük miktarlarda kayma belirlenmiştir. Bu kaymalar kafes içerisindeki düzlemler arası mesafenin (d değerlerinin) değiştiğinin, dolayısıyla da latis parametrelerinin değiştiğinin bir göstergesidir. Radyasyona maruz bırakılan numunelerin hekzagonal kristal yapıya ait latis parametreleri (a ve c değerleri) hesaplanmış ve Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12 : Monolitik B₄C ve B₂H numunelerine ait radyasyon sonrası latis parametresi, hücre hacmi ve genişleme değerleri.

Numune Kodu	Numune Sırası	Latis Parametresi (Å)		Hücre Hacmi (Å) ³	Genişleme (%)
		a	c		
B ₄ C	1	5,55429	12,37434	330,6053	4,16
B ₄ C	2	5,57411	11,95539	321,6958	1,35
B ₄ C	3	5,56417	11,92425	319,7146	0,72
B ₄ C	4	5,56001	11,89578	318,4745	0,33
B ₄ C	5	5,56045	11,89695	318,5563	0,36
B ₂ H	1	5,61928	12,18084	333,0958	1,67
B ₂ H	2	5,59738	12,03477	326,5412	-
B ₂ H	3	5,59411	12,03603	326,1939	-
B ₂ H	4	5,59355	12,04141	326,2744	-
B ₂ H	5	5,59411	12,03603	319,3952	-

Radyasyona maruz bırakılmayan monolitik B₄C ve B₂H numuneleri için a , c ve birim hücre hacmi değerleri sırasıyla 5,54901 Å, 11,90124 Å ve 317,4184 Å³ ile 5,60167 Å, 12,05610 Å ve 327,6215 Å³ olarak bulunmuştur. Çizelge incelendiğinde monolitik B₄C için de latis parametresinin a veya c yönünde belirli bir eğilimi takip etmedikleri, fakat birim hücre hacimlerinin radyasyona maruz kalmayan numunenin birim hücre hacmine göre, radyasyona maruz kalma süre ile orantılı bir şekilde genişleme

gösterdiği görülmüştür. B2H numunesi için ise latis parametrelerinin a ve c yönünde önemli bir değişim göstermedikleri ve hacimce genişlemenin monolitik B₄C'ye göre daha az olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların mikroyapı görüntüleri ile uyumlu olduğu düşünülmektedir. Latis parametresindeki değişim, atomların normal düzende bulundukları bölgeleri terk etmeleri, arayer atomlarının yapıya girmesi, boşluk oluşumu, yer alan atomlarının kafesteki ana element atomlarının yerini alması gibi sebeplerden kaynaklanabilir. Bu doktora çalışmasında, latis parametrelerindeki değişimin kaynağının numune radyasyon etkileşiminin yukarıda belirtilen sebeplerden bazılarını doğurmuş olmasıdır. Radyasyon-numune etkileşiminde malzeme ile nötron atomları arasında gerçekleşen elastik saçılmalar sonucunda nötronların enerjilerinin belirli bir kısmını malzeme atomlarına aktarabilirler. Bu durumda, doğal pozisyonundan uzaklaşan atomlar, sahip oldukları enerjiye göre kafes içerisindeki başka atomları da yerlerinden uzaklaştırabilirler. Bu durumunun sürekliliği, latis yapısı içerisinde yer değiştirerek ara yer atomu olarak konumlanmasına ve yer değiştiren atomlarının arkalarında bıraktıkları boşlukların oluşmasına sebep olur. Hem ara yer hem de boşluk hatası içeren bu hata türüne Frenkel pair modeli denir. Frenkel pair hatası, devam eden proses içerisinde kümelenerek porozite oluşturur ve birim hücre genişlemesine sebep olur [87]. Bu durum, monolitik B₄C'ye ait hacim genişlemesini desteklemektedir. Monolitik B₄C'ye kıyasla, B2H numunesinin hacim genişlemesi ihmal edilebilir düzeydedir. Literatürde çeşitli yüksek entropi alaşımlarının radyasyon karşısındaki dayanımı inceleyen çalışmalar mevcuttur [88–93]. Do ve Lee [93] yüksek entropi alaşımlarının radyasyon altındaki dayanımının temellerini inceledikleri çalışmada, CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımı ile saf Ni ve Fe elementlerinin radyasyon kaynaklı nokta hatalarını moleküler dinamiği simülasyonları ile karşılaştırmışlardır. Yazarlara göre, yüksek entropi alaşımlarında radyasyon ile oluşan nokta hataları, alaşımın kompleks yapısından dolayı kararsız haldedir. Simülasyon sonuçlarına göre, yüksek entropi alaşımlarının kompleks yapısı, hacim genişlemesi için gerekli olan boşluk ve arayer hatalarının hareketliliğini azaltarak Frenkel pair hatalarının kümelenmesinin önüne geçmektedir [93]. Bu doktora çalışmasında, B₄C matriksi içerisinde yer alan FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının sahip olduğu kompleks latis yapısı sayesinde, hacim genişlemesine sebep olan Frenkel pair hataları baskılayarak seramiklerin radyasyon karşısındaki dirençlerini iyileştirdiği söylenebilir.

FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısıyla monolitik B₄C'ye kıyasla iyileşen nükleer özelliklerin bir diğeri sebebi sinterleme esnasında B₄C ve FeNiCoCrMo arasında gerçekteşen reaksiyonlar olabilir. Yüksek sıcaklıkta gerçekteşen sinterleme işleminde B₄C yapısından serbest kalarak dışarı çıkan karbon atomlarının B:C stokiyometrisini borca zengin stokiyometriye doğru değıştirmektedir. Bu sayesinde nötron radyasyonu altında yüksek absorpsiyon tesir kesitlerine sahip olan B atomunun yapı içerisinde zenginleşmesinin nükleer özelliklerin iyileşmesine katkıda bulunduğı düşünülmektedir.



7. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında B₄C matriksli, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkılı B₄C-FeNiCoCrMo seramikleri SPS yöntemi ile üretilmiştir. FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının karakteristik özelliklerini belirlemek için termodinamik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin yüksek sıcaklıkla gerçekleşen sinterleme işleminin ardından yapılarındaki fazları belirleyebilmek ve yapısal değişiklikleri tespit edebilmek adına sırasıyla faz ve Raman analizleri gerçekleştirilmiştir. Yoğunlaşma davranışları ve yoğunluk özellikleri belirlenmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilerek numunelere ait matriks katkı arayüzey ilişkisi, tane boyutu analizi, tane morfolojisi ve kırılma modu belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan deneyler sonucunda belirli sıcaklıklarda, aktif olan sinterleme mekanizmaları bulunmuştur. Numunelere ait nükleer özelliklerin incelenebilmesi için üretilen numunelerin nötron ve gama radyasyonları karşısındaki davranışları incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçları aşağıdaki gibidir:

- 1) Deneysel çalışmalar gerçekleştirilmeden önce yapılan termodinamik hesaplamalar sonrasında FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının YMK ve HMK fazlarını sahip çift fazlı bir yüksek entropi alaşımı olduğu belirlenmiştir.
- 2) Görece yüksek ergime noktasına sahip B₄C seramiği ve görece düşük ergime noktasına sahip FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı arasında sıvı faz sinterlemesi gerçekleşmiştir.
- 3) Üretilen tüm numuneler için hedef değer olarak belirlenen %97 ve üzeri yoğunluk elde edilmiştir.
- 4) B₄C ve FeNiCoCrMo arasında gerçekleşen yüksek sıcaklık reaksiyonları sonucunda bor karbür stokiyometresi, borca zengin orana doğru ilerlemiştir.
- 5) FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının B₄C matriksi içerisinde “por-doldurma ajanı” gibi davranması ve B₄C ile FeNiCoCrMo arasındaki bağ mukavemetinin iyileşmesi sayesinde numunelerin sertlik değerlerinde ~%7 artış belirlenmiştir.

- 6) Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sinterleme işlemi ile çift fazlı (YMK-HMK) FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı, yarı kararlı HMK fazının kaybolması sonrası yapıda kalan sünek YMK fazı sayesinde B₄C'nin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.
- 7) Kırılma tokluğu ölçümleri hem indentasyon hem de 4-nokta eğme testi yöntemleriyle ölçülerek her iki yöntem arasında ilişki kurulmuş ve bu iki yöntemin birbirlerini doğruladıkları tespit edilmiştir.
- 8) FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımının yapı içerisine ilavesi, dallanma, köprüleme, çatlak sapması gibi kırılma tokluğu artırıcı mekanizmaları aktive etmiş kırılma tokluğu değerlerinin ~%30'a kadar iyileşmesini sağlamıştır.
- 9) Yapılan formal sinterleme analizi ve matematiksel modellemeler sayesinde 1500°C gerçekleştirilen deneylerde gerilme üssü değerleri sırasıyla 2,98, 1600°C SPS sıcaklığında gerçekleştirilen üretim için 3,16 olarak belirlenerek sinterlenen numuneler için 1500°C'de dislokasyon kayması kontrollü sürünmenin aktif olduğu, 1600°C'de ise dislokasyon tırmanması kontrollü sürünmenin aktif olduğu saptanmıştır.
- 10) Birbirleriyle bağlantılı açık (tubular) por yapısı sebebiyle düşük sıcaklıklarda (1100, 1200 ve 1350 °C) gerçekleştirilen üretimlerin, aktif sinterleme mekanizmalarının bulunabilmesi için bu modele uygun olmadıklarına karar verilmiştir.
- 11) B₄C matriksi içerisine FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkısıyla, numunelerin monolitik B₄C'e göre, doğrusal zayıflatma katsayıları arttığı, yarı değer kalınlıkları azaldığı ve total makroskopik tesir kesitlerinin arttığı tespit edilerek, yüksek entropi alaşım katkısının B₄C seramiklerinin nükleer özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir.
- 12) Yoğunluk özellikleri, mekanik özellikler ve nükleer özellikler bakımından en üstün özellikleri hacimce %2 FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı katkılı B₂H numunesinin gösterdiği belirlenmiştir.

Tez çalışmasında belirlenen hedefler doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarına göre, FeNiCoCrMo yüksek entropi alaşımı B₄C seramiklerinin yoğunluk özellikleri, sinterlenebilme davranışları, mekanik özellikler ve nükleer performanslar gibi kritik öneme sahip özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır. B₄C seramiklerinin önemli kullanım alanları olan savunma ve nükleer sanayi gibi

alanlarda kullanılmasını kısıtlayan dezavantajları büyük ölçüde giderilmiştir. Literatürde ilk kez bir yüksek entropi alaşımının B₄C seramiklerinin nükleer performansına etkisinin incelenmiş ve bu alaşımların nükleer sanayide kullanım potansiyeline yönelik önemli bulgular elde edilmiştir. Gelecekte, kullanım alanlarındaki etkileri daha detaylı incelenmek adına, yüksek entropi alaşımı katkılı B₄C seramiklerinin balistik testleri ve daha yüksek oranda alaşım katkısı içeren kompozitlerin nükleer özellikleri nötron ve gama radyasyonları karşısında gerçekleştirilebilir.





KAYNAKLAR

- [1] **Ortiz, A.L., Candelario, V.M., Moreno, R., ve Guiberteau, F.** (2017) Near-net shape manufacture of B₄C–Co and ZrC–Co composites by slip casting and pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 37, (15), 4577–4584.
- [2] **Buyuk, B. ve Beril Tugrul, A.** (2014) An investigation on gamma attenuation behaviour of titanium diboride reinforced boron carbide-silicon carbide composites. *Radiation Physics and Chemistry*. 97, 354–359.
- [3] **Wang, T., Zhang, Y., Karandikar, P., ve Ni, C.** (2018) Structural evolution in reaction-bonded silicon carbide and boron carbide composites (RBSBC). *Ceramics International*, 44, (2), 2593-2598
- [4] **Larsson, P., Axén, N., ve Hogmark, S.** (2000) Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives. *Journal of Materials Science*. 35, (14), 3433–3440.
- [5] **Ebrahimi, S., Heydari, M.S., Baharvandi, H.R., ve Ehsani, N.** (2016) Effect of iron on the wetting, sintering ability, and the physical and mechanical properties of boron carbide composites: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 57, 78–92.
- [6] **Firshtman, N., Kalabukhov, S., ve Frage, N.** (2018) Effect of boron carbide composition on its densification behavior during spark plasma sintering (SPS). *Ceramics International*. 44, (17), 21842–21847.
- [7] **Levin, L., Frage, N., ve Dariel, M.P.** (1999) The effect of Ti and TiO₂ additions on the pressureless sintering of B₄C. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 30, (12), 3201–3210.
- [8] **Frage, N., Hayun, S., Kalabukhov, S., ve Dariel, M.P.** (2007) The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 46, (11–12), 533–538.
- [9] **Sun, J., Niu, B., Ren, L., Zhang, J., Lei, L., ve Zhang, F.** (2020) Densification and mechanical properties of boron carbide prepared via spark plasma sintering with cubic boron nitride as an additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 40, (4), 1103–1110.
- [10] **Buyuk, B., Cengiz, M., Tugrul, A.B., Cagri Ozer, S., Lastovski, S.B., Yucel, O., vd.** (2015) Neutron Irradiation Effects On Spark Plasma Sintered Boron Carbide. *Секция 2. Радиационные эффекты в твердом теле Neutron*. 23–25.

- [11] **Zhang, M., Li, R., Yuan, T., Feng, X., Li, L., Xie, S., vd.** (2019) Densification and properties of B₄C-based ceramics with CrMnFeCoNi high entropy alloy as a sintering aid by spark plasma sintering. *Powder Technology*. 343, 58–67.
- [12] **Zhang, M., Li, R., Yuan, T., Feng, X., ve Xie, S.** (2019) Effect of low-melting-point sintering aid on densification mechanisms of boron carbide during spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 163, 34–39.
- [13] **Zhang, M., Feng, X., Yuan, T., ve Li, R.** (2019) Densification kinetics of boron carbide with medium entropy alloy as a sintering aid during spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 16, (1), 389–399.
- [14] **Ji, W., Zhang, J., Wang, W., Wang, H., Zhang, F., Wang, Y., vd.** (2014) Fabrication and properties of TiB₂-based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*. 35, (3), 879–886.
- [15] **Kovalev, D.Y. ve Konovalihin, S. V.** (2017) Boron Carbide. *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High Temperature Synthesis*, 42-44.
- [16] **Apak, B.** (2018) *Production And Characterization of Spark Plasma Sintered Boron Carbide Ceramic Composites Suitable for Ballistic Use.* (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., ve Chhowalla, M.** (2011) Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 94, (11), 3605–3628.
- [18] **Pierson, H.O.** (1996) *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. New Mexico, Noyel Publication.
- [19] **Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.C., Suri, A.K., Subramanian, C., vd.** (2013) Synthesis and consolidation of boron carbide : a review. *International Materials Reviews*, 55, (1), 4-40.
- [20] **Mestvirishvili, Z. ve Nikoleishvili, E.** (2013) Improvement of Boron Carbide Mechanical Properties in B₄C-TiB₂ and B₄C-ZrB₂ Systems. *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control*. 3, (2) 43-48.
- [21] **Thevenot, F.** (1990) Boron Carbide - A Comprehensive Review. *Journal of European Ceramic Society*. 6, (4), 205–225.
- [22] **Ocak, B.C. ve Goller, G.** (2021) Journal of the European Ceramic Society Investigation the effect of FeNiCoCrMo HEA addition on properties of B₄C ceramic prepared by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 41, (13), 6290–6301.
- [23] **Tsai, M., Yeh, J., Tsai, M., ve Yeh, J.** (2014) High-Entropy Alloys : A Critical Review. *Materials Research Letters*. 2, (3), 107-123.

- [24] **Yeh, B.J., Chen, S., Lin, S., Gan, J., Chin, T., Shun, T., vd.** (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes **. *Advanced Engineering Materials*. 6, (5), 299–303.
- [25] **Yeh, J.W.** (2006) Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science des Materiaux*. 31, (6), 633–648.
- [26] **Gao, M.C., Liaw, P.K., Yeh, J.W., ve Zhang, Y.** (2016) *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. Switzerland, Springer.
- [27] **Ye, Y.F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C.T., ve Yang, Y.** (2016) High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. 19, (6), 349–362.
- [28] **Yang, X. ve Zhang, Y.** (2012) Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 132, (2-3), 233–238.
- [29] **Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P., ve Vincent, A.J.B.** (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*. 375–377, 213–218.
- [30] **Tong, C.J., Chen, Y.L., Chen, S.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Tsau, C.H., vd.** (2005) Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 36, (4), 881–893.
- [31] **Miracle, D.B. ve Senkov, O.N.** (2017) A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 122, 448–511.
- [32] **Hsu, C., Yeh, J., Chen, S., ve Shun, T.** (2004) Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl. *Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science*. 35, (5), 1465–1469.
- [33] **Wu, Z., Gao, Y.F., ve Bei, H.** (2015) Single crystal plastic behavior of a single-phase, face-center-cubic-structured, equiatomic FeNiCrCo alloy. *Scripta Materialia*. 109, 108–112.
- [34] **He, F., Wang, Z., Wu, Q., Niu, S., Li, J., Wang, J., vd.** (2017) Solid solution island of the Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system. *Scripta Materialia*. 131, 42–46.
- [35] **Braithwaite, E.R.** (1994) *Occurrence, Extraction, Production and uses of Molybdenum*. Elsevier B.V., .
- [36] **Cai, B., Liu, B., Kabra, S., Wang, Y., Yan, K., Lee, P.D., vd.** (2017) Deformation mechanisms of Mo alloyed FeCoCrNi high entropy alloy: In situ neutron diffraction. *Acta Materialia*. 127, 471–480.

- [37] **Karsldottir, S.N., Geambazu, L.E., Csaki, I., Thorhallsson, A.I., Stefanoiu, R., Magnus, F., Cotrut, C.** (2019) Phase Evolution and Microstructure Analysis of CoCrFeNiMo High-Entropy Alloy for Electro-Spark-Deposited Coatings for Geothermal Environment. *Coatings*. 9, (6), 406.
- [38] **Csáki, I., Karlsdottir, S.N., Serghiuță, S., Popescu, G., Buzatu, M., Geambazu, L.E., vd.** (2017) CoCrFeNiMo high entropy alloy produced by solid state processing. *Key Engineering Materials*. 750, 15–19.
- [39] **Terry A. Ring** (1996) *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, Salt Lake City, Elsevier.
- [40] **Rahaman, M.N.** (2014) *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker Inc.
- [41] **Fang, Z.Z.** (2010) *Sintering of Advanced Materials*, Oxford, WoodHead Publishing .
- [42] **Akın, İ.** (2010) *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] **German, R.M., Suri, P., ve Park, S.J.** (2009) Review: Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. 44, (1), 1–39.
- [44] **Cavaliere, P.** (2019) *Spark Plasma Sintering of Materials*, Switzerland, Elsevier.
- [45] **Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., vd.** (2014) Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*. 16, (7), 830–849.
- [46] **Lv, S., Zu, Y., Chen, G., Fu, X., ve Zhou, W.** (2019) An ultra-high strength CrMoNbWTi-C high entropy alloy co-strengthened by dispersed refractory IM and UHTC phases. *Journal of Alloys and Compounds*. 788, 1256–1264.
- [47] **Grasso, S., Sakka, Y., ve Maizza, G.** (2009) Pressure effects on temperature distribution during spark plasma sintering with graphite sample. *Materials Transactions*. 50, (8), 2111–2114.
- [48] **Asadikiya, M., Zhang, C., Rudolf, C., Boesl, B., Agarwal, A., ve Zhong, Y.** (2017) The effect of sintering parameters on spark plasma sintering of B4C. *Ceramics International*. 43, (14), 11182–11188.
- [49] **Cengiz, M.** (2016) *B₄C Esaslı Kompozitlerin B₄C/Me Başlangıç Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [50] **Bernard-granger, G. ve Guizard, C.** (2007) Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : I . Sintering path and hypotheses about the mechanism (s) controlling densification. *Acta Materilia*. 55, (10), 3493–3504.
- [51] **Helle, A.S., Easterling, K.E., ve Ashby, M.F.** (1985) Hot-isostatic pressing diagrams: New developments. *Acta Metallurgica*. 33, (12), 2163–2174.
- [52] **Lam, D.C.C., Lange, F.F., ve Evans, A.G.** (1994) Mechanical Properties of Partially Dense Alumina Produced from Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society*. 77, (8), 2113–2117.
- [53] **Murty, B.S., Yeh, J.W., ve Ranganathan, S.** (2014) *High-Entropy Alloy Solid Solutions. High Entropy Alloys*. Oxford, Butterworht-Heineman.
- [54] **Murty, B.S., Yeh, J.W., ve Ranganathan, S.** (2014) *Phase Selection in High-Entropy Alloys. High Entropy Alloys*. Oxford, Butterworth-Heineman.
- [55] **Niu, B., Zhang, F., Ji, W., Zhang, J.Y., Fu, Z.Y., ve Wang, W.M.** (2016) Effect of solid solution formation on densification of spark plasma sintered ZrC ceramics with TiC as sintering aid. *Advances in Applied Ceramics*. 115, (1), 55–59.
- [56] **Cheng, C., Reddy, K.M., Hirata, A., Fujita, T., ve Chen, M.** (2017) Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides. *Journal of the European Ceramic Society*. 37, (15), 4514–4523.
- [57] **Tallant, D.R., Aselage, T.L., Campbell, A.N., ve Emin, D.** (1989) Boron carbide structure by Raman spectroscopy. *Physical Review B*. 40, (8), 5649–5656.
- [58] **Xie, K.Y., Domnich, V., Farbaniec, L., Chen, B., Kuwelkar, K., Ma, L., vd.** (2017) Microstructural characterization of boron-rich boron carbide. *Acta Materialia*. 136, 202–214.
- [59] **Werheit, H., Leithe-Jasper, A., Tanaka, T., Rotter, H.W., ve Schwetz, K.A.** (2004) Some properties of single-crystal boron carbide. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, (2), 575–579.
- [60] **Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., vd.** (2006) Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97, 187401.
- [61] **Mashhadi, M., Taheri-Nassaj, E., ve Sglavo, V.M.** (2010) Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*. 36, (1), 151–159.
- [62] **Hayun, S., Kalabukhov, S., Ezersky, V., Dariel, M.P., ve Frage, N.** (2010) Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics. *Ceramics International*. 36, (2), 451–457.

- [63] **Zhang, X., Zhang, Z., Wen, R., Wang, G., Zhang, X., Mu, J., vd.** (2018) Comparisons of the densification, microstructure and mechanical properties of boron carbide sintered by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 44, (2), 2615–2619.
- [64] **Moshtaghioun, B.M., Cumbrera-Hernández, F.L., Gómez-García, D., de Bernardi-Martín, S., Domínguez-Rodríguez, A., Monshi, A., vd.** (2013) Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C). *Journal of the European Ceramic Society*. 33, (2), 361–369.
- [65] **Hayun, S., Paris, V., Dariel, M.P., Frage, N., ve Zaretzky, E.** (2009) Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 29, (16), 3395–3400.
- [66] **Yavas, B., Sahin, F., Yucel, O., ve Goller, G.** (2015) Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B₄C ceramics. *Ceramics International*. 41, (7), 8936–8944.
- [67] **Swab, J.J., Tice, J., Wereszczak, A.A., ve Kraft, R.H.** (2015) Fracture toughness of advanced structural ceramics: Applying ASTM C1421. *Journal of the American Ceramic Society*. 98, (2), 607–615.
- [68] **Clayton, J.D., Rubink, W.S., Ageh, V., Choudhuri, D., Chen, R.R., Du, J., vd.** (2019) Deformation and Failure Mechanics of Boron Carbide–Titanium Diboride Composites at Multiple Scales. *The Journal of The Minerals, Metals & Minerals Society*. 71, (8), 2567–2575.
- [69] **Rubink, W.S., Ageh, V., Lide, H., Ley, N.A., Young, M.L., Casem, D.T., vd.** (2021) Spark plasma sintering of B₄C and B₄C–TiB₂ composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading. *Journal of the European Ceramic Society*. 41, (6), 3321–3332.
- [70] **Akin, I., Ocak, B.C., Sahin, F., ve Goller, G.** (2019) Effects of SiC and SiC–GNP additions on the mechanical properties and oxidation behavior of NbB₂. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 7, (2), 170–182.
- [71] **Wei, X., Back, C., Izhvanov, O., Haines, C.D., ve Olevsky, E.A.** (2016) Zirconium carbide produced by spark plasma sintering and hot pressing: Densification kinetics, grain growth, and thermal properties. *Materials*. 9, (7), 577.
- [72] **Santanach, J.G., Weibel, A., Estourns, C., Yang, Q., Laurent, C., ve Peigney, A.** (2011) Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*. 59, (4), 1400–1408.

- [73] **German, R.M., Bose, A., ve Mani, S.S.** (1992) Sintering time and atmosphere influences on the microstructure and mechanical properties of tungsten heavy alloys. *Metallurgical Transactions A*. 23, (1), 211–219.
- [74] **Herring, C.** (2004) Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. *Journal of Applied Physics*. 21, (10), 437-445.
- [75] **Nabarro, F.R.N.** (1967) Steady-state diffusional creep. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 16, (140), 231–237.
- [76] **Gifkins, R.C.** (1976) Grain-Boundary Sliding and its Accommodation During Creep and Superplasticity. *Metallurgical Transactions A*. 7, 1225-1232.
- [77] **Weertman, J.** (2004) Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb. *Journal of Applied Physics*. 26, (10), 1213-1217.
- [78] **Wei, X., Back, C., Izhvanov, O., Khasanov, O.L., Haines, C.D., ve Olevsky, E.A.** (2015) Spark plasma sintering of commercial zirconium carbide powders: Densification behavior and mechanical properties. *Materials*. 8, (9), 6043–6061.
- [79] **Weertman, J.** (1956) Steady-State Creep through Dislocation Climb. *Journal of Applied Physics*. 28, (3), 362–364.
- [80] **Zhang, M., Yuan, T., Li, R., Xie, S., Wang, M., ve Weng, Q.** (2018) Densification mechanisms and microstructural evolution during spark plasma sintering of boron carbide powders. *Ceramics International*. 44, (4), 3571–3579.
- [81] **Buyuk, B. ve Tugrul, A.B.** (2014) Gamma and neutron attenuation behaviours of boron carbide-silicon carbide composites. *Annals of Nuclear Energy*. 71, 46–51.
- [82] **Büyük, B.** (2013) *Tungsten, Titanyum, Bor İçeren Bazı Malzemelerin Gama Ve Nötron Radyasyonu Karşısındaki Davranışını İncelenmesi, Xcom Bilgisayar Programı ile İrdelenmesi Ve Yeni Bir Radyasyon Zirh Malzem Önerisi.* (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [83] **Durmaz, H., Beril Tugrul, A., ve Buyuk, B.** (2014) Evaluation of gamma penetration through plain carbon steels. *Acta Physica Polonica A*. 125, (2), 469–472.
- [84] **Knoll, G.F.** (1980) *Radiation Detection and Measurement*. New York, John Wiley & Sons, Inc., .
- [85] **Deschanels, X., Simeone, D., ve Bonal, J.P.** (1999) Determination of the lithium diffusion coefficient in irradiated boron carbide pellets. *Journal of Nuclear Materials*. 265, (3), 321–324.

- [86] **Zhang, P., Li, Y., Wang, W., Gao, Z., ve Wang, B.** (2013) The design, fabrication and properties of B₄C/Al neutron absorbers. *Journal of Nuclear Materials.* 437, (1–3), 350–358.
- [87] **Saha, U., Devan, K., ve Ganesan, S.** (2018) A study to compute integrated dpa for neutron and ion irradiation environments using SRIM-2013. *Journal of Nuclear Materials.* 503, 30–41.
- [88] **Ivanov, I.A., Ryskulov, A., Kurakhmedov, A., ve Kozlovskiy, A.** (2021) Radiation swelling and hardness of high-entropy alloys based on the TiTaNbV system irradiated with krypton ions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 32, 27260–27267.
- [89] **Li, Y., Beijing, T., Du, J., Yu, P., Li, R., ve Beijing, T.** (2022) Chemical ordering effect on the radiation resistance of a CoNiCrFeMn high-entropy alloy. *Computational Materials Science.* 214, 111764.
- [90] **Yang Wang, Kun Zhang, Yihui Feng, Yansen Li, Weiqi Tang, B.W.** (2018) Evaluation of Radiation Response in CoCrFeCuNi High-Entropy Alloys. *Entropy.* 20, (11), 835.
- [91] **Orhan, O.K., Hendy, M., ve Ponga, M.** (2023) Electronic effects on the radiation damage in high-entropy alloys. *Acta Materialia.* 244, 118511.
- [92] **Ma, P.** (2021) Nonuniversal structure of point defects in face-centered cubic metals. *Physical Review Materials.* 5, 013601.
- [93] **Do, H. ve Lee, B.** (2018) Origin of radiation resistance in multi-principal element alloys. *Scientific Reports.* 8, 16015.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

: Burak Çağrı OCAK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 08.2022- Şişecam ArGe, Araştırmacı
- 2019-2022 TÜBİTAK 2211/C Yurt içi Öncelikli Alanlar Doktora Bursiyeri.
- Mart 2018-Mart 2022 YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Bursiyeri

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Ocak, B.C.**, Goller, G., 2021. Investigation the effect of FeNiCoCrMo HEA addition on properties of B4C ceramic prepared by spark plasma sintering, *Journal of European Ceramic Society*, 41(13), 6290-6301.
- **Ocak B.C.**, Goller G., 2022. Production and Characterization of Spark Plasma Sintered B4C-HEA Composites. *International Congress* - March 22-24, 2007 Istanbul, Turkey
- **Ocak B.C.**, Goller G. 2019, “Microstructural Observation and Mechanical Properties of B4C Based Composites Reinforced with CrCoFeMoNi High Entropy Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering:”, *Materials Science & Technology*, 2019 Conference & Exhibition (MS&T'19), United States of America,

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Akin I, **Ocak BC**, Akarsu MK, Yucel O, Sahin F, Goller G, “Comparative investigation of the properties of graphene nanoplatelet reinforced titanium diboride and niobium diboride ceramics”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 103, 105761, (2022)
- Akin I, **Ocak BC**, Sahin F, Goller G, “Effects of SiC and SiC-GNP additions on the mechanical properties and oxidation behavior of NbB₂”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 7 2 170-182, (2019).
- **Ocak BC**, Yavas B, Akin I, Sahin F, Goller G, “Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties” *Ceramic International*, 44 [2] 2336-2344, (2018).
- **Ocak BC**, Goller G, “Production and Characterization of Spark Plasma Sintered B₄C-HEA Composites” *International Materials Technologies and Metallurgy Conference (MTM 2019)*, Turkey, 2019, (oral presentation).
- **Ocak BC**, Goler G, “Microstructural Observation and Mechanical Properties of B₄C Based Composites Reinforced with CrCoFeMoNi High Entropy Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering:”, *Materials Science & Technology, 2019 Conference & Exhibition (MS&T'19)*, United States of America, (2019), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Yavas B, Akin I, Sahin F, Goler G, “Investigation the Effect of TiC and GNP Reinforcements on Mechanical and Microstructural Properties of ZrC Composites”, *7th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2018*, Romania, (2018), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Yavas B, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Production and Characterization of Spark Plasma Sintered Hybrid GNT Reinforced ZrC-TiC composites”, *Materials Science & Technology, 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18)*, United States of America, (2018), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Yavas B, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Effect of GNP-CNT (GNT) Addition on Properties of ZrC-TiC Composites Prepared by Spark Plasma Sintering”, *IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress*, Turkey, (2018), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Sahin F, Goler G, Akin I, “Mechanical Properties and Oxidation Behavior of TiB₂-GNP Composites”, *IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress*, Turkey, (2018), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Yucel O, Sahin F, Goller G,” Effect of graphene addition on mechanical and thermal properties of ZrC-TiC composites prepared by spark plasma sintering” *International Conference on Sintering 2017*, United States of America, 2017, (oral presentation).
- **Ocak BC**, Sahin F, Goller G, Akin I, “Microstructure and mechanical properties of NbB₂/SiC-GNP composites” *The 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017)*, Hungary, 2017, (oral presentation).

- **Ocak BC**, Yucel O, Sahin F, Goller G, “Solid solution formation and mechanical properties of ZrC ceramics enhanced by tic particles and graphene”, The 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017), Hungary, 2017, (oral presentation).
- **Ocak BC**, Sahin FC, Yucel O, Goler G, “Microstructure and Mechanical Properties of GrapheneTiC-ZrC Composites”, Materials Science & Technology, 2016 Conference & Exhibition (MS&T'16), United States of America, (2016), (oral presentation).
- **Ocak BC**, Goler G, “Mechanical properties of spark plasma sintered ZrC-TiC/graphene composites”, IMMC 2016 18th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2016), (oral presentation).



