İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KARBÜR'ÜN SPARK PLAZMA YÖNTEMİYLE SİNTERLENMESİ, ÇEŞİTLİ SİNTERLEME KATKILARININ SİNTERLEME VE MALZEME ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf ÇELİK

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KARBÜR'ÜN SPARK PLAZMA YÖNTEMİYLE SİNTERLENMESİ, ÇEŞİTLİ SİNTERLEME KATKILARININ SİNTERLEME VE MALZEME ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf ÇELİK
(506081217)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2010

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

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

HAZİRAN 2010

Tüm sevdiklerime…

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteğini esirgemeyerek fikir ve önerileri ile çalışmalarıma katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Filiz Şahin ÇINAR'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez deneylerimin yapılması sırasında, yönetimindeki laboratuvarları kullanmama izin veren Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılışı sırasında, bana ayırdığı zaman ve verdiği sonsuz destek için teknisyen Hasan DİNÇER'e, aynı çalışma ortamında bulunduğum, desteklerini esirgemeyen ve araştırmalarımı daha eğlenceli hale getiren arkadaşlarım; Miray ÇELİKBİLEK, Berkay UYGUN, Erdem BAŞKURT, Murat ALKAN, Ahmet TURAN, Yeliz DEMİRAY, Burcu APAK, Cem KARAKAŞ'a teşekkür ederim.

Üniversite dışında, çalışmalarıma manevi destek veren akraba ve dostlarım; Kayra ALİOĞLU, Aslı ÇOBAN, Seda YÜCE, Seyhan OKAY, Fatih KÜÇÜK, Özgül TAŞER, Ayşenur AKKUŞ ve şu anda vatani görevini yapan Koray KARACAN'a teşekkür ederim.

Eğitimim süresince sorumluluklarımı paylaşan benim için çok değerli olan kardeşlerim Emre ve Recep ÇELİK'e ve sevgili eniştemiz Adem YÜCEL ile dünyaya yeni bir birey getirecek olan, ablam Günnur Çelik YÜCEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, hayatımın her aşamasında beni maddi ve manevi açıdan desteklemiş,her imkanı sağlamış, her konuda borçlu olduğum annem ve babama sonsuz sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

HAZİRAN 2010

Yusuf ÇELİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Bor Karbür 3
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı 5
2.1.2 B_4C'ün kimyasal özellikleri 6
2.1.3 Bor karbürün üretimi 6
2.1.3.1 Karbotermik redüksiyon yöntemi 7
2.1.3.2 Magnezyotermik redüksiyon yöntemi 9
2.1.4 Bor karbürün şekillendirilmesi 9
2.1.5 Bor karbürün kullanım alanları 11
2.2 Sinterleme 12
2.2.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler 14
2.2.2 Sinterleme mekanizmaları 15
2.2.2.1 Katı faz sinterleme 15
2.2.2.2 Sıvı faz sinterleme 16
2.3 Basınç Yardımlı Sinterleme 17
2.3.1 Sıcak presleme (HP) 17
2.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP) 18
2.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS) 19
2.4 Katkı Malzemeleri ve Sinterleme Üzerindeki Etkileri 22
2.4.1 Karbon 23
2.4.2 Metalik katkı malzemeleri 24
2.4.3 Oksit katkı malzemeleri 25
2.4.4 Oksit olmayan katkı malzemeleri 27
2.4.5 Farklı katkı malzemelerinin kombinasyonları 28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **31**
3.1 Kullanılan Hammaddeler 31
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar 32
3.3 Deneylerin Yapılışı 34
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **39**
4.1 Deneyde Kullanılacak Tozlarının Karakterizasyonu 39
4.2 Çeşitli Parametrelerin Sinterleme ve Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi 42

4.2.1 Bor karbürün spark plasma sinterlenmesinde sıcaklığın sinterleme üzerindeki etkisinin irdelenmesi 42
4.2.2 Bor sarbürün spark plazma sinterlenmesinde başlangıç toz cinsinin sinterleme üzerine etkilerinin irdelenmesi 45
4.2.3 Sinterleme öncesi 1300^{o}C'de 30 dakika beklemenin sinterleme üzerindeki etkisinin irdelenmesi 46
4.2.4 Bor karbürün spark plasma sinterlenmesinde katkı malzemelerinin yoğunluk ve bileşim üzerine etkisinin irdelenmesi 47
4.2.5 Katkı malzemelerinin sertlik, kırılma tokluğu ve eğme dayanımı üzerindeki etkilerinin irdelenmesi 52
4.3 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri 54
5. GENEL SONUÇLAR 61
KAYNAKLAR 63

KISALTMALAR

BSE : Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü
HIP : Sıcak İzostatik Press
HP : Sıcak Pres
SEI : İkincil Elektron Görüntüsü
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS : Spark Plazma Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor karbürün genel özellikleri 3
Çizelge 3.1 : Kullanılan B_4C tozlarının özellikleri..... 31
Çizelge 3.2 : SPS deneylerinde kullanılan başlangıç toz karışımlarının miktarları... 35
Çizelge 4.1 : BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri. 40
Çizelge 4.2 : HP ve HS kalite B_4C tozlarının sinterlendiği sıcaklıklar 43
Çizelge 4.3 : Sinterlenmiş HP ve HS kalite B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri 45
Çizelge 4.4 : Sinterleme esnasında 1300^oC'de 1 saat bekletilen B_4C ve normal sinterlenmiş B_4C'ün yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ... 46
Çizelge 4.5 : Sinterlenmiş Y_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri 47
Çizelge 4.6 : Sinterlenmiş Al_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri 48
Çizelge 4.7 : Sinterlenmiş SiO_2 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri 49
Çizelge 4.8 : Sinterlenmiş Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri 51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor-karbon faz sistemi 4
Şekil 2.2 : B/C oranının bor karbür seramiklerinde sertliğe etkisi 4
Şekil 2.3 : Bor karbürün rombohedral birim hücre yapısı 5
Şekil 2.4 : 2.2 nolu reaksiyon için oluşum serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi..... 7
Şekil 2.5 : Endüstriyel amaçlı bir bor karbür ark fırının şematik gösterimi 8
Şekil 2.6 : Grafit dirençli endüstriyel bir bor karbür fırınının şematik görünümü 9
Şekil 2.7 : 2000˚C'de sıcak preslenmiş B_4C 10
Şekil 2.8 : Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü 13
Şekil 2.9 : **a**.Alumina seramiğinin yüzeyi (tüm poroziteler giderilmiş) **b**. Silisyum dioksitin sintermesi sonucu oluşmuş katı malzemler (beyaz) ve boşluklar (siyah) 14
Şekil 2.10 : **a**.Sıva faz ve **b**. Katı faz sinterlemesi 15
Şekil 2.11 : Parküllerin enerjilerini düşürürken izlediği muhtemel iki yol a. Tane büyümesini izleyen yoğunlaşma: çekilme gerçekleşir. b. Küçük tanelerin yerini büyük tanelerin aldığı tane büyümesi 16
Şekil 2.12 : Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi 18
Şekil 2.13 : Sıcak izostatik presleme örneği ile bir basınç kabı 18
Şekil 2.14 : HIP ile üretilmiş turboşarj pervaneleri 19
Şekil 2.15 : Spark plazma sisteminin şematik gösterimi 20
Şekil 2.16 : Aralıklı akımın toz partiküllerinin üzerinden akışı 21
Şekil 2.17 : Spark plazma sisteminde boyun oluşum mekanizması 22
Şekil 3.1 : Mettler Toledo PG503-S model hassas terazi 32
Şekil 3.2 : WTC Binder etüv 32
Şekil 3.3 : Dr. Sinter 7.40 MK-VII SPS cihazı 33
Şekil 3.4 : AND 1653 Model yoğunluk ölçüm cihazı 33
Şekil 3.5 : Struers Duramin A300 model sertlik ölçüm cihazı 34
Şekil 3.6 : Bilgisayara bağlı sertlik ölçüm sistemi 34
Şekil 3.7 : SPS ile sinterlenmiş B_4C numunesi 35
Şekil 3.8 : Deneylerin Yapılışının Şematik Gösterilişi 36
Şekil 4.1 : HS kalite B_4C'ün tane boyutu analiz sonucu 39
Şekil 4.2 : HP kalite B_4C'ün tane boyutu analiz sonucu 39
Şekil 4.3 : HS kalite Bor Karbür Tozunun TEM görüntüsü. 40
Şekil 4.4 : HS kalite Bor Karbür Tozunun TEM görüntüsü. 41
Şekil 4.5 : HS ve HP kalite B_4C tozlarının X-ışınları Analizi 41
Şekil 4.6 : HS kalite B_4C ve çeşitli katkılandırılmış tozların X-ışınları analizi 42
Şekil 4.7 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş HP ve HS kalite bor karbür numunelerinin sertlik ve yoğunluk değişimleri 43
Şekil 4.8 : 1740 °C'de 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. sinterlenmiş ağırlıkça %5 Y_2O_3 içeren HS Kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri 48

Şekil 4.9 : 1750 °C'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. sinterlenmiş ağırlıkça %5 Al_2O_3 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri 49
Şekil 4.10 : 1700 °C'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. sinterlenmiş ağırlıkça %5 SiO_2 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri 50
Şekil 4.11 : 1740 °C'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. sinterlenmiş ağırlıkça %5 Y_2O_3 + %5 Al_2O_3 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri 51
Şekil 4.12 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş katkılı ve katkısız numunelerin sertlik değerleri karşılaştırması.....52
Şekil 4.13 : Farklı tozlar ve farklı katkı malzemeleri ile kırılma tokluğundaki değişimler.....53
Şekil 4.14 : B_4C numunelerinin SEM görütüleri, a-HP kalite sinterlenmiş B_4C, b-HS kalite sinterlenmiş B_4C.....54
Şekil 4.15 : 3-b numaralı Y_2O_3 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü.....55
Şekil 4.16 : 3-b numaralı Y_2O_3 katkılı B_4C numunesinin beyaz bölgesinde alınan EDS analizi 55
Şekil 4.17 : 4-a numaralı Al_2O_3 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü 56
Şekil 4.18 : 4-a numaralı Al_2O_3 katkılı B_4C numunenin EDS sonucu 56
Şekil 4.19 : 5-c numaralı SiO_2 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü 57
Şekil 4.20 : 6-a numaralı Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numuneleninSEM görütüsü.....57
Şekil 4.21 : 6-a numaralı Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numunenin EDS sonucu 58
Şekil 4.22 : 1300^oC'de 30 dakika bekletilmiş B_4C numunesinin SEM görütüsü.....58
Şekil 4.23 : Isıl işlemsiz ve ısıl işlemli üretilmiş B_4C numunelerinin mikroyapıları .59
Şekil 4.24 : Spark Plazma Sistemi ile sinterlenmiş numunenin TEM ve STEM görüntüleri.....60

BOR KARBÜR'ÜN SPARK PLAZMA YÖNTEMİYLE SİNTERLENMESİ, ÇEŞİTLİ SİNTERLEME KATKILARININ SİNTERLEME VE MALZEME ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

ÖZET

Yapılan çalışmada, iki farklı özellikteki bor karbür tozunun ve çeşitli katkı malzemelerinin ilavesi ile spark plazma sinterleme yöntemiyle bor karbür numunelerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

B_4C seramikleri yüksek sertlik, aşınma direnci, düşük yoğunluk, kimyasal etkilere dayanım, nötron absorplama gibi üstün özellikleri nedeniyle, kumlama nozülleri, metal işleme takım uçları, zırh malzemeleri, nükleer reaktör kontrol çubukları, nükleer atık depolama sistemleri gibi farklı uygulama alanlarına sahiptir. B_4C seramikleri kovalent bağlı olup, çok düşük bir difüziviteye sahip olduğundan, üstün özelliklere sahip nihai ürünlerin elde edilmesi, sinterleme işleminin çok yüksek sıcaklıklar ve basınçlarda gerçekleştirilmesini gerekli kılmaktadır. Basınç yardımlı sinterleme yöntemlerinin en yenisi ise yüksek basınç ve sıcaklık esasına dayarak sinterleme yapan spark plazma sinterlemesidir. Diğer malzemelere göre birçok alanda daha ekonomik ve etkin bir pozisyondadır.

Çalışmanın ilk aşamasında, fiziksel özellikleri (tane boyut dağılımı, tanelerin görünümü, yüzey alanı ölçümü) belirlenmiş HP ve HS kalite iki farklı bor karbür tozundan, 50 MPa basınç ve uygun sıcaklıkta 5 dakika spark plazma sinterleme işlemi ile her birinden üçer adet numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Sinterlemeye sıcaklığın etkisini incelemek için, optimum sinterleme sıcaklığının 50^oC ve $100\ ^oC$ altında birer adet numuneler sinterlenerek yoğunluk ve sertlik değerleri incelenmiştir. Yanı sıra, HS kalite B_4C tozu kullanılarak sinterleme öncesinde 1300^oC'de 30 dakika bekletilen numune 1770^oC'de 5dk. 50 MPa basınç ile sinterlenmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir.

Yüksek yoğunluğun elde edildiği toz olan HS kalite B_4C tozu kullanılarak, etkili olacağı düşünülen katkı malzemeleri olan Y_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 tozlarından ağırlıkça %5 ve ağırlıkça $\%5Y_2O_3+\%5Al_2O_3$ ilave edilerek üçer adet numune için sinterleme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunlukları, setlikleri, eğme mukavemetleri ve kırılma toklukları belirlenerek sinterleme katkılarının fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi irdelenecektir. Numunelerin faz dönüşümleri X-ışınları analizi ve mikro yapıları SEM tekniği kullanılarak incelenecektir.

SPARK PLASMA SINTERING OF BORON CARBIDE AND EFFECTS OF VARIOUS ADDITIVES ON SINTERING AND MATERIAL PROPERTIES

SUMMARY

In this study, it is aimed to produce and characterize to different type of boron carbide powder and with some additives into boron carbide.

It is choosed to sinter the boron carbide with spark plasma system cause of extreme hardness, wear resistance, low density, durability to chemical attacks, neutron absorption of boron carbide ceramics, which has varios usage area such as sand nozzles, metal forming machine tools, armour materials, nuclear control rods and nuclear waste material storage material. B_4C ceramics consist covalent bonding and very low diffusivity, so, in order to get a final product, sintering should be done at high temperature and pressure. Spark plasma sintering is the technique which works in terms of high temperature and pressure. In the applications, boron carbide is more economic and active than other materials.

In experimental studies, firstly physical properties of two different pure boron carbide powders were analysed and by using these powders, there different samples from each powder (Hot Press-Hot Sintering Grade) were sintered by spark plasma sintering at 50 MPa and 5 min. In order to inspect the effect of temperature on sintering, one sample from each powder were sintered below 50^oC and 100^oC of optimum sintering temperature of the powders and properties such as hardness and density of the samples were inspected. Moreover, by using HS grade powder, the sample kept in the SPS system at 1300^oC for 30 minutes and sintered at 1770^oC for 5 minutes under 50 MPa load.

By using the powder, which gave the dense sample, some additives such as Y_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 with %5 weight and weight $\%5Y_2O_3+\%5Al_2O_3$ were mixed and three sample produced for each mixture. Finally on the analysis part, density measurement test, hardness test, fracture toughness test, bending strength test were applied to the samples to inspect mechanical and physical properties. XRD analysis conducted to see phase transformations and SEM techniques were used to comment on microstructure.

1. GİRİŞ

Dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan 175 civarında nihai ürün olarakta sınıflandırılan bor bileşikleri mevcuttur. Özel bor bileşiklerin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırırlar. Bor bileşiği ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarından biri bor karbürdür [1].

Bor karbür, metal olmayan en önemli gruba ait olup, en sert malzemedir. Mükemmel özellikleri arasında, ekstrem sertliği, birçok kimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı ve düşük yoğunluğu ile ısı dayanımıdır. İçerik bakımından yaklaşık % 80 bor ihtiva etmesi, bileşiğin yüksek ergime noktası ile iyi kimyasal ve fiziksel kararlığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde bor karbür daha etkin ve daha ekonomiktir. İçeriğinde yüksek bor ihtiva etmesi, bor karbürü diğer bor bileşikleri üretmekte önemli bir kaynak kılmaktadır [2].

Ticari bor karbür üretimi su ceketli elektrik ark fırınlarında borik oksidin karbotermal redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bir diğer yöntem ise borik oksidin karbon varlığında magnezyotermal redüksiyonu yoluyla bor karbür üretimidir [3].

Genel olarak teorik yoğunluğa yakın bor karbür malzemeleri sıcak presleme, sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle ve de en son teknolojilerden olan spark plazma sinterleme yöntemleri ile elde edilir. Spark Plazma Sinterleme (SPS) işlemi vakum veya argon atmosferi altında, grafit kalıplar kullanılarak sıcak presleme yöntemi ile 1900–2200ºC sıcaklıkları arasında, SPS yöntemi ile ise yaklaşık 1700°C'de uygulanmaktadır [3].

Bor karbürün başlıca kullanım alanları arasında püskürtme nozülleri, tel çekme işleminde kullanılan kalıp malzemeleri, nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı malzemeler sayılabilir. Ayrıca düşük yoğunluk, yüksek elastik modül ve sertlik gibi birtakım üstün özelliklerinden dolayı zırh malzemesi yapımında kullanılan ve bor

karbür esaslı seramik-metal kompozitleri araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir [4].

Bunların yanı sıra bor karbürün olumsuz özellikleride söz konusudur. B-C atomlarının yüksek kovalent bağa sahip olması sertliğinin çok yüksek fakat tek başına sinterlenme kabiliyetinin daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Sinterleme davranışını olumsuz etkileyen bir diğer parametre ise düşük difüzyon katsayısıdır. Ayrıca kırılma tokluğunun düşük olması nedeni ile mekanik özellikleri çok yüksek değildir. Sinterleme sırasında belirli oranlarda farklı malzemelerin ilavesine gerek duyulmaktadır. Böylece bor karbürün olumsuz tarafları giderilirken, diğer yandan ilave edilen katkı malzemesininde yapıya kattığı olumsuz özellikleri ile karşılaşılmaktadır. Olumsuz etkilerinden ötürü, katkı malzemeleri çok az oranlarda yapıya ilave edilmektedir. Bu sebeplerden dolayı, bor karbürün sinterleme davranışını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için ikinci faz olarak farklı miktarlarda C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB_2, Al_2O_3,Y_2O_3, ZrO_2 gibi katkı maddeleri ilave edilmektedir [5, 6].

Mevcut çalışmada, iki farklı özellikteki bor karbür tozunun ve çeşitli katkı malzemelerinin ilavesi ile spark plazma sinterleme yöntemiyle bor karbür numunelerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Elde edilen numunelerin yoğunlukları, setlikleri, eğme mukavemetleri ve kırılma toklukları belirlenerek sinterleme katkılarının fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi irdelenmiştir. Numunelerin faz dönüşümleri XRD ve mikro yapıları SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

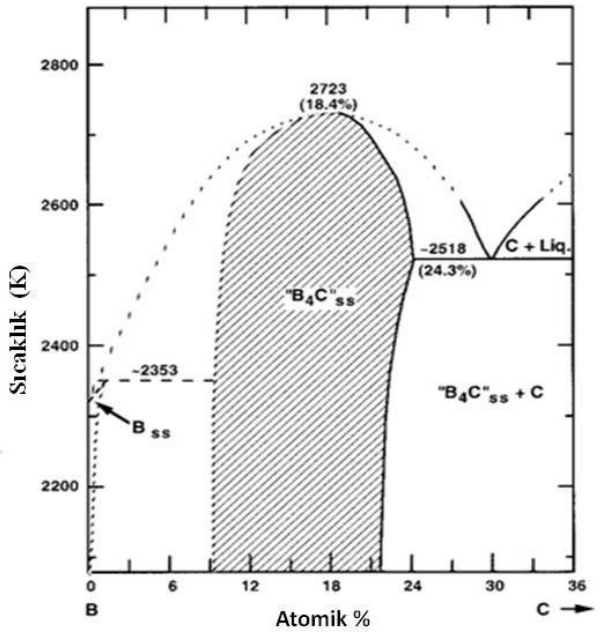
Bor karbür, alumina, silisyum karbür ve elması içeren, önemli, metal olmayan sert malzemeler grubundadır [7]. Bor karbür, elmas ve bor nitrürden daha düşükte olsa, olağanüstü sert bir malzemedir [7]. Bor karbür, elmas ve bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir. Üstelik yüksek ergime sıcaklığına, düşük yoğunlukla kombine olmuş yüksek mekanik dayanıma, yüksek nötron kesit alanına sahiptir ve yarı iletkendir [8].

Bor Karbürün Özellikleri Çizelge 2.1'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 2.1 : Bor karbürün genel özellikleri [8].

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	g/cm^3	2,52
Sertlik (100 g. Knopp)	kgf/mm^2	2900-3580
Vickers Mikrosertlik	GPa	31,5
Kristal Yapı		Rombohedral
Kırılma Tokluğu	MPa. $m^{-1/2}$	2,9-3,7
Ergime Sıcaklığı	°C	2450
Isıl Genleşme	°c'	5 X 10^{-6}
Elektrik iletkenliği (25˚C'de)	S	140
Elastisite Modülü	(GPa)	450-470
Kayma Modülü	GPa	186,5
Çekme Mukavemeti	MPa	155
Basma Dayanımı	MPa	2855

Bor ve karbon için çizilmiş faz diyagramı aşağıdaki gibidir. Bor karbürün $B_{12}C_3$ kristal yapısı hala tartışmalıdır, çünkü birim hücreyi tamamlayan üç karbon atomunun yeri hakkında genel bir kabul yoktur [9]. B-C faz diyagramı Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir.

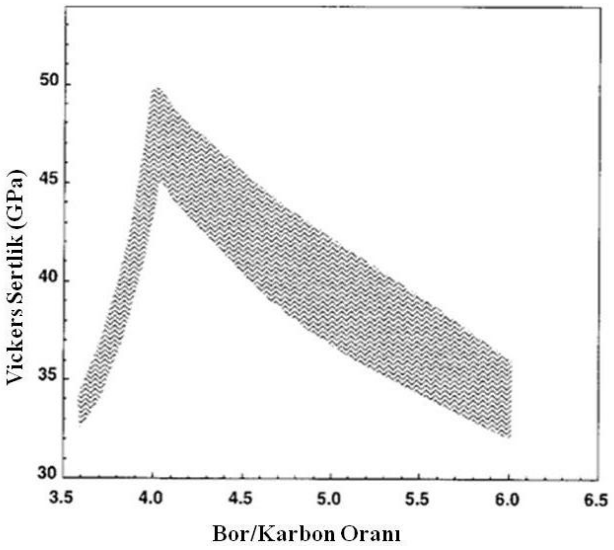


Şekil 2.1 : Bor-karbon faz sistemi [10].

Bor Karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. B_4C stokiyometrisinin yoğunluğu 2,52 g/cm^3'tür. Karbon ihtivasına bağlı olarak değişen yoğunluğu veren Denklem 2.1'de görüldüğü gibidir.

$$\rho(g/cm^3)= 2.42+0,0048\ (\%C) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Şekil 2.2'de gösterildiği üzere B/C oranını kontrol etmek bor karbür seramiklerinden maksimum faydayı elde etmek için önemlidir. Sertlik stokiometrik oran 4 iken maksimum olur. Malzemenin performansı düşünülürken, proses tasarımında başlangıç tozlarının B/C oranına bakılmalıdır [9].



Şekil 2.2 : B/C oranının bor karbür seramiklerinde sertliğe etkisi [11].

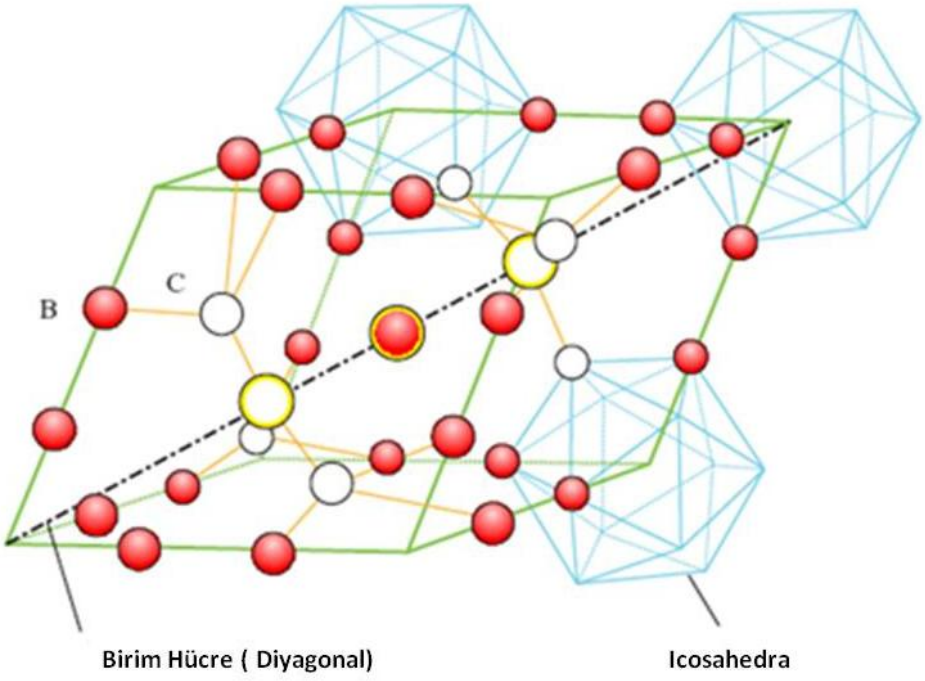
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı

Bor karbür birçok tartışmaya konu olmuş ve henüz tam olarak netleşmemiş, alışılmadık bir yapıya sahiptir [12].

Farklı yapı kombinasyonları, farklı bileşikleri verirken bu esnada karbon içeriği %7,7 den %20.5'a kadar çeşitlilik gösterir. Her kompozisyonun, toz X-ray difraktometresiyle elde edilmiş farklı latis sabitleri vardır. Bileşim ile latis sabitleri ilişkisi hızlı ve güvenilir bir şekilde bileşime karar verilmesini sağlamaktadır [13].

Bor karbür, $B_{12}C$, $B_{12}C_2Al$, $B_{12}S$, $B_{12}O_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$ ve $B_{3/4}Si$ gibi, borun rombohedral arayer bileşiklerinin bir örneği olarak düşünülebilir. Bu malzemelerin kristal yapısı köşelerinde rombohedraller olan icosahedralar ve rombohedralin c-aksisi yönünde yeralmış atom zincirlerini içerir. Genellikle, bor atomları icosahedranın uçlarında bulunurlar. İkincil bileşikler ise C, Al, O_2 gibi, zinciri meydana getirirler. Çok atomlu hücrelerin sıkı bağlanmış rijit iskeleti, refrakter niteliğini ve mükemmel sertliği yansıtır [14].

Rombohedral kristal yapıda olduğu ifade edilen bor karbür'ün, atomik yapısında her karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmaktadır. Joll (1883) ve literatürdeki çalışmalarda saf halde bor karbürü sentezlemişler ve B_3C ve B_6C gibi değişik kompozisyonlarda tanımlamışlardır [8].



Şekil 2.3 : Bor karbürün rombohedral birim hücre yapısı [8].

Şekil 2.3' de görülen yapı $B_{12}C_3$ veya basitleştirilmiş haliyle B_4C şeklinde tarif edilir. Diyagonalin iki tarafında bulunan 2 tip karbon bölgesi vardır ve bunlara A-B-A denir. Her A karbon atomu l adet yakın karbon komşuya, diğer taraftan B karbon atomu 2 eş yerleşmiş karbon komşulara sahiptir [15].

B_4C'de bor konsantrasyonu % 78,25' den % 85,4' e kadar değişir. En sık kullanılan ticari bor karbür ikinci faz olarak grafit içerir ve mukavemeti sınırlar. Bir başka mukavemeti sınırlayıcı durum ise bor karbür içinde bulunan ince, uzun ve geniş formdaki lamel grafittir ve yüksek dayanım matrikslerde düzensizliklere ve sonuç olarak gevrek yapılı seramiklere yol açar [16].

2.1.2 B_4C'nin kimyasal özellikleri

Bor karbür (B_4C), yalnızca HF, H_2SO_4, HNO_3 karışımlarında yavaşta olsa çözünebilmekte, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü borokarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyona girmezler [1].

Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [17].

2.1.3 Bor karbürün üretimi

Bor karbür ilk olarak 1883'de Jolly tarafından bir yüzyıl önce üretilmiş olsa da, B_4C bileşiği 1934'de saptanmıştır. Günümüzde, B4:3C ile B10:4C arasındaki stokiometrik oranlarda oluştuğu bilinmektedir. Ticari bor karbürün bileşimi genel olarak karbonun fazla olduğu 4:1 bor:karbon stokiyometrisine sahiptir [16].

Başlıca bor karbür üretim prosesi bor oksitin (B_2O_3) karbon ile (genellikle kok formunda) elektrikli fırında, resistansla ya da elektrik arkı ile yüksek sıcaklıklarda (2300°C üzerinde) redüksiyonunu içerir [18, 19]. Aynı zamanda, B_4C, redüksiyon yöntemiyle magnezyum varlığında ve elementlerden direkt senteziyle üretilir [20].

2.1.3.1 Karbotermik redüksiyon yöntemi

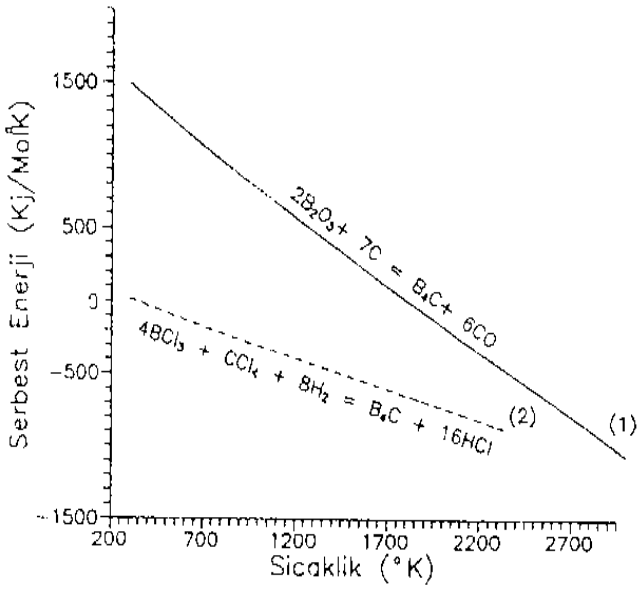
Bor karbür, borik asit (H_3BO_3) veya bor oksiti (B_2O_3), elektrik ark fırınlarında uygun sıcaklık ortamında karbon ile redüklemek suretiyle üretilir. Reaksiyon prosesi 2.2 ve 2.3 reaksiyonların peşpeşe gerçeklemesinden ibarettir.

$$2B_2O_3+7C\rightarrow B_4C+6CO \quad \textbf{(2.2)}$$

$$4H_3BO_3+7C\rightarrow B_4C+6CO+6H_2O \quad \textbf{(2.3)}$$

Proses reaksiyonu endotermik olup, mol başına 1812 kJ veya 9,1 kWh/kg enerji gerekmektedir. Yüksek ısı ve enerji değerleri genellikle elektrik ark fırınlarında 1500 - 2500°C sıcaklığa çıkması anlamına gelmektedir. Yani bir ton bor karbürün üretimi için gerekli olan enerji 9100 kWh'tir. Reaksiyon sonucunda, bor karbürün hammaddeye olan oranı 1/4 kadardır. Yani bir birim bor karbür elde etmek için dört birim hammadde kullanmak gerekmektedir [2].

Reaksiyon bor karbürün ergime sıcaklığından biraz daha yüksek sıcaklıklarda (2763°C) olur [8]. Bor karbürün oluşması, teoride kolay olsada, açığa çıkan yüksek miktarda CO_2 hacmi en iyi koşullarda bile operasyonel sorunlara neden olmaktadır [9].



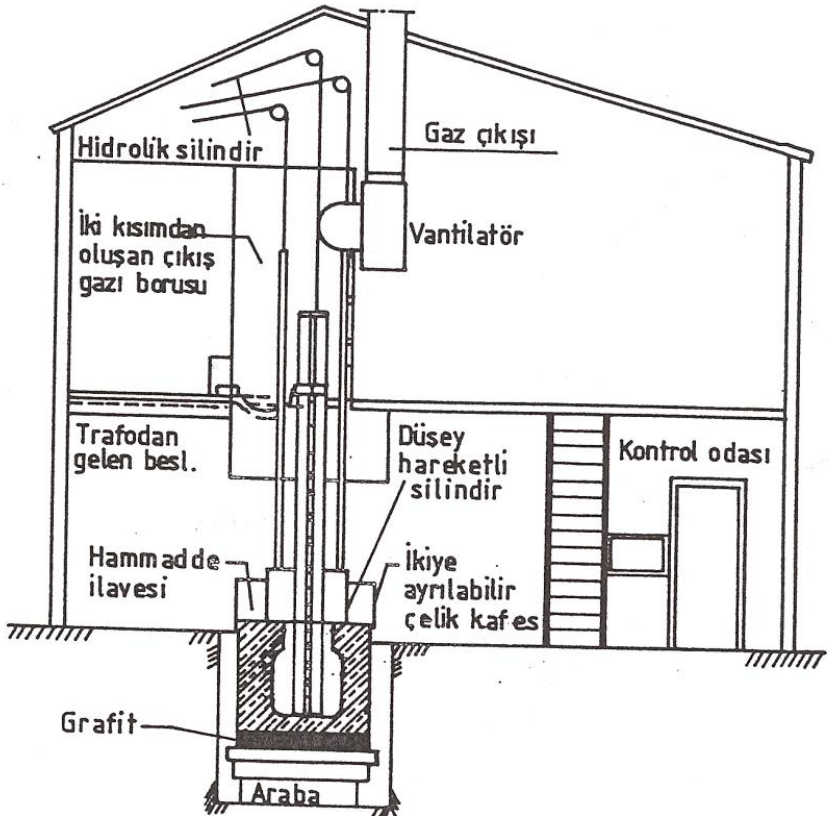
Şekil 2.4 : 2.2 nolu reaksiyon için oluşum serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi [21]

Bor karbür üstü açık ark fırınlarında üretilir.Geleneksel bir ark fırını Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir. Enerji verimliliği için, konvensiyonel olarak üç elektrotlu üç fazlı güç düzeni tercih edilir ancak tek fazlı fırınlarda başarıyla kullanılmıştır. Tipik

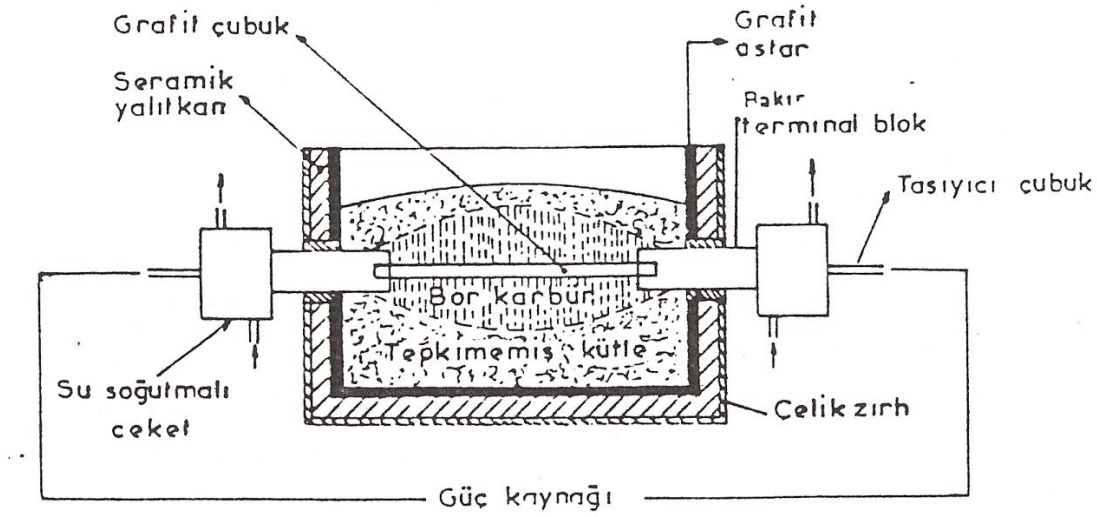
olarak, 0.3-0.35 metre çapında grafit elektrotlar, 1.8 m 2000 kvA kapasiteli fırında birbirinden 0.3-0.35 metre arayla kullanılır. Birbirlerine yakınlığı genellikle elektrot tutuş konfirügasyonlara bağlıdır. Aralarındaki boşluk düşük güçlü fırınlarda daha az olur. 80V'dan 140V'a çıkabilen elektrotların çıkış voltajı, üç fazlı dönüştürücü vasıtasıyla sağlanır [9].

Stokiyometrik bazda fırın şarjı, ağırlıkça %62.4 anhidri borik asit ve %37.6 grafit parçaları kullanılarak %78.3 bor içeren ürün elde edilir [9].

Karbotermik reaksiyon temeliyle bor karbür üretimi, genellikle SiC üretimi için kullanılan grafit dirençli Şekil 2.6'da şematik gösterimi bulunan Acheson fırınlarında yapılabilir. Grafit dirençli fırında bor karbür üretimi, ısıtma ve redüksiyon aşamalarını içeren iki kademeden ibarettir. Reaksiyon sırasınca grafit elektrot kalınlığı zamanın fonksiyonu olarak incelenir, akım yoğunluğunun artarak elektrot çevresinde sıcaklığın yükselmesine neden olur. Sonuçta elektrot çevresinde yüksek oranda bor karbür oluşumu gerçekleşir [21]. Yöntemin dezavantajı, ısıtmanın homojen olmayışı ve üretim sonunda üç farklı reaksiyon alanının oluşması ve bunların ayrılmasındaki zorluklardır.



Şekil 2.5 : Endüstriyel amaçlı bir bor karbür ark fırının şematik gösterimi [21].



Şekil 2.6 : Grafit dirençli endüstriyel bir bor karbür fırınının şematik görünümü[21].

2.1.3.2 Magnezyotermik redüksiyon yöntemi

Endüstriyel çaplı bir başka üretim yöntemi ise, termit reaksiyon şartlarından faydalınalarak gerçekleştirilen ve magnezyum kullanılan methottur [21].

Bor oksidin karbon ile magnezyotermik redüksiyonunda 2.3 no'lu eşitlikte görülen egzotermik reaksiyon neticesinde B_4C ürününü verir. Sıcaklık yaklaşık 1200 ℃'dir.

$$2\,B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO \qquad (2.3)$$

MgO ve reaksiyona uğramamış magnezyum'un HCl ve H_2SO_4 kullanımı ile bünyeden uzaklaştırılması, sistemin gereği ve aynı zamanda da bir problemidir. Magnezyotermik redüksiyon ile elde edilen B_4C ardı ardına kırılıp öğütülerek asit ile muamele edilir ve metalik kalıntılar giderilir. Elde edilen toz gruplanarak sınıflandırılır [9].

2.1.4 Bor karbürün şekillendirilmesi

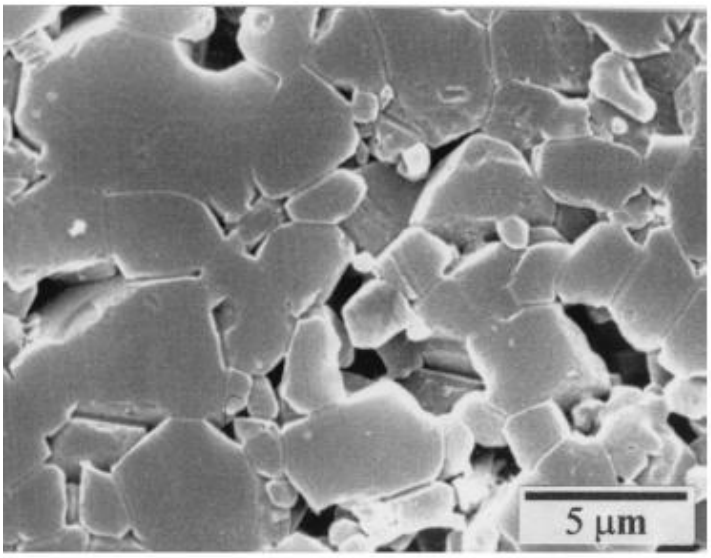
Bor karbür ve silisyum karbür gibi kovalent seramik malzemelerin tam olarak yoğunlaştırılması ve saf, sinterlenerek şekillendirilmesi oldukça zordur [8]. Fakat bor karbüre sinterlemesini kolaylaştırmak için bazı ilave malzemeler katıldığı takdirde, yoğunlaşma sıcaklığı düşer, oksidasyon ve termal şok dayanımı artar ve tane büyümesi engellenir. Böylece mekanik özellikler iyileşir. Fakat ilave ekler safsızlığa neden olduğundan bu tür bor karbürler nükleer kullanımlar için uygun değildir. Bor karbürün sinterlenmesi için kullanılan Al, Si, Ti ve Fe gibi katkılar tane sınırlarında bulunarak sert seramiğin özelliklerini düşürmektedir. Oksit olmayan SiC, TiC,TiB_2

gibi seramikler B_4C'ün sinterlenmesinde etkili yerleri olduğu olduğu bilinmektedir. Fakat tam yoğunluk sağlanması için, ikinci fazın büyük oranlarda eklenmesi ya da daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılması gerekmektedir. Ayrıca, çok az miktarlarda eklenilen oksitlerin (Al_2O_3, SiO_2) oksit olmayan seramiklerin sinterlenmesinde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir [22]. Sıcak presleme ile üretilmiş numunenin mikroyapısı Şekil 2.7'de görüldüğü gibidir.

Temel olarak sinterleme, basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme sıralaması ile yapılmıştır.

Pahalı olmayan basınçlı ekipmanlar veya elmas talaşlı imalat teknikleri olmadan farklı şekillerde kitlesel parçaların üretimi için, basınçsız sinterleme için bazı stratjiler geliştirilmiş ve C, Al_2O_3 and TiB_2 gibi katkı malzemeleri kullanılmıştır [23, 24].

Bor karbür tozunun partikül boyutu ve sinterleme sıcaklığı malzemeyi yoğunlaştırmak için basınçsız sinterlemenin en önemli iki parametredir [25].



Şekil 2.7 : 2000˚C'de sıcak preslenmiş B_4C [22].

Basınçsız sinterleme için 3µm' den küçük başlangıç tozu koşulu ile 2523-2553 K sıcaklığı seçilmiştir. Si, Al, Mg, TiB_2, CrB_2, SiC, Be_2C daha yakın tarihte ise SiC+Al, B+C, B+Si, W_2B_5, TiB_2+C, AlF_3 yoğunlaştırmayı arttırmak amaçlı kullanılmıştır fakat mekanik özellikleri zayıflattığı görülmüştür [26].

Bor kabürdeki güçlü kovalent bağlar, olağanüstü sertlik ve zor sinterlenebilirlik sonucunu doğurur. Saf bor karbürün yoğunlaştırılması güç olduğu bilinir. Tam teorik yoğunluğa ulaşmak için, sıcak presleme ya da sıcak izostatik presleme

gerekmektedir. Hatta basınç yardımlı yüksek sıcaklık tekniklerin yanında, realistik bir sıcaklıkta sinterlemek için az miktarda sinterleme katkıları gerekmektedir [27].

Sıcak presleme ile ince tane boyutlu, yüksek safiyette 2 μm'den küçük tozların, 30-40 MPa basınçla ve 15-45 dakikalık zamanlarda grafit kalıplarda sinterlenerek üretimi önerilmektedir [26].

Katkı malzemeleri, sinterleme sıcaklığını düşürmek ve oksidasyon direnci ile termal şok direncini güçlendirmek ve tane büyümesini engellemek için kullanılır. Katkı malzemeleri saf metaller (Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si ve Ti) ve bazı bileşiklerdir (BN, MgO, Al_2O_3, Sodyum Silikat+$Mg(NO_3)$ ve Fe_2O_3, MgF_2, AlF_3, Etil Silikat) [26].

Sıcak izostatik presleme herhangi bir katkı malzemesi olmadan 1700°C gibi daha düşük sıcaklıklarda yapılır. Bor karbürün sıcak izostatik preslemesi (1200-1750°C, 700-3000 bar), B, C, N fazlası olan ortamda, Ti veya Zr kalıp kullanılarak yapılır. Basınçsız sinterlenmiş bor karbüre %1-3 karbon doplandıktan sonra 2000°C'de argon atmosferinde 200 MPa basınçla 2 saat sıcak izostatik preslenmiştir ve %99'dan daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir [26].

Sıcak pres ve sıcak izostatik presleme dışında kullanılan son teknoloji ürünü olan spark plazma sinterleme tekniği, kovalent bağlı ve düşük difüzyon katsayısına sahip B_4C'ün, yaklaşık 1800°C'lerde, 5-10 dakika içinde homojen bir şekilde sinterlenmesine sağlamaktadır. Bor karbürün spark plazma sinterlemesi için verilen değerler 1μm civarı ve % 1-3 C içeren B_4C tozları için geçerlidir. Bor karbürün spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi hakkındaki çalışmalar devam etmektedir [8].

2.1.5 Bor karbürün kullanım alanları

Bor karbürün başlıca kullanım alanları ;

- Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında
- Lepleme sanayiinde aşındırıcı olarak
- Tel haddelerinde kılavuz olarak
- Ekstrüzyon kalıplarında
- Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matristi kompozitlerde

- Katı füze yakıtlarında
- Yüzey borlama reaktiflerinde

ve diğer borürlerin (TiB_2, SiB_2, MoB_2 ve benzeri) üretimi olmak üzere geniş bir yelpaze şeklindedir [28].

Daha geniş bir pencereden bakılırsa bor karbür, askeri araçlarda zırh plakaları, uzay mekiklerinde, kimyasal korozif ortamlarda dış yüzey koruyucu, regülasyon, kontrol ve zırhlama amacıyla nükleer reaktörlerde, nükleer sanayinde nötron absorblayıcı, serbest partiküllü aşındırıcılar, kumlama nozulleri, tel hadde lokmaları, ekstrüder memeleri, otomatik havanlar, tekstilde iplik yönlendiriciler, filtreler, bujiler, tesviye aksamları, yüzey polisaj pastaları, transformatörlerde silisli saç yerine, kesme ekipman bileyicileri, endüstriyel yataklar, çok yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenme direnci gerektiren ekipmanlar ve refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır [2]. Aynı zamanda, aşınma parçaları, kumlama nozülleri ve sızdırmazlık elemanı olarakta kullanılabilmektedir [29, 30].

2.2 Sinterleme

Sinterleme, termal enerji yardımıyla toz yığınlarının birleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Sinterleme tekniği, insanlığın tarih öncesi çağlarda çanak çömlek üretimi için kullandığı bir yöntemdir. Bugünlerde sinterleme kompakt seramik ürünler üretimi ve toz metalurjisi parçaları üretimi için yaygın olarak kullanılır [31].

Sinterleme, preslenerek elde edilmiş parçaların yüksek sıcaklıklarda pişirilerek mukavemet ve yüksek yoğunluk kazandırılması işlemidir. Sinterleme aşaması toz metalurjisi üretim süreçlerinde en fazla enerjinin kullanıldığı işlem basamağıdır. Tozların sinter öncesi presleme yoğunlukları sinterleme süresine etki eder. Örneğin sinterleme öncesi presleme ile yüksek yoğunluk verilmiş parçalar daha kısa sürede teorik yoğunluğa erişirler. Sinterleme öncesi yüksek presleme yoğunluğu elde etmek, her zaman ham dayanım ve maliyet açısından pratik ve ekonomik olmayabilir. Çoğu durumda sinterleme karışık şekilli bileşiklerden küresel gereçler üretildiği endüstriyel toz metalurjisi yönteminin son basamağını oluşturur [32, 33].

Sinterleme, preslenmiş parçaların mukavemet kazandığı bir ısıl işlemdir [34]. Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve ısının tesiriyle, cismin bünyesinde mevcut olan boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenen malzemenin üstün özelliklere

sahip olabilmesi için, bünyesinde bulunan boşluğun, olabildiğince az olması gerekmektedir [35]. Isı ve kütle taşınım olayı, sinterlemenin temelini oluşturur. Kütle taşınımını hızlandırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir.

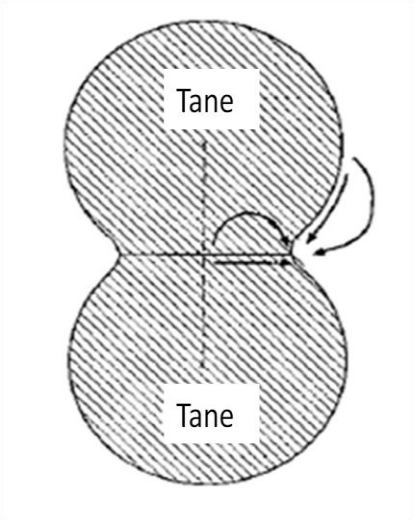
Tüm diğer geri dönülemez proseslerde olduğu gibi, sinterlemede sistemin serbest enerjisinin düşürülmesi ile gerçekleştirilir. Sistemin serbest enerji düşüşünü arttıran kaynaklara sinterlemenin itici güçleri denir. Muhtemel itici güçler;

i. Partikül yüzeylerinin kavislenmesi,

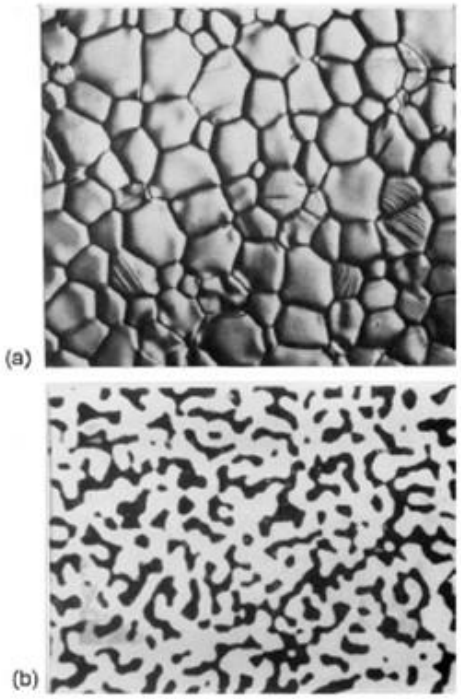
ii. Dışardan uygulanan basınç ve

iii. Kimyasal reaksiyondur [36].

Sinterlemede itici güç yüzeydeki birleşik parçacıklarının serbest enerjisinin düşürülmesidir. Enerjideki düşüş, gövdenin yoğunlaşmasını sağlayan atom difüzyonu (tanelerin içinden porlara malzeme taşınımı) ya da mikroyapının irileşmesi ile tamamlanır. Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü Şekil 2.8'de temas halindeki iki küresel partikül için gösterilmiştir. Sinterleme sırasında yüksek yoğunluklara ulaşabilmek bakımından, önemli problemlerden biri tane büyümesinin yoğunlaşmanın itici gücünü düşürmesidir. Bu etkileşim bazen sinterlemenin yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki bir yarış olduğu şeklinde vurgulanır. Yoğunlaşmayı sağlayacak difüzyonun baskın olduğu sistem yüksek yoğunlukta bir numunenin üretimini destekleyecektir (Şekil 2.9-a). Eğer tane büyümesi baskın olursa yüksek poröziteli bir yapının üretimi desteklenmiş olacaktır (Şekil 2.9-b) [36].



Şekil 2.8 : Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü [36].



Şekil 2.9 : a.Alumina seramiğinin yüzeyi (porsuz) **b**. SiO_2'nin sinterlenmesiyle oluşmuş katı malzemler ve boşluklar [36].

2.2.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler

Sinterlenme ve tozun sinterlenmiş mikroyapısını etkileyen en önemli değişkenler malzeme faktörü ve proses değişkenleri olmak üzere iki ayrı grupta sınıflandırılabilir. Malzemeye bağlı olan değişkenler tozun kimyasal içeriği, tozun boyutu, tane şekli, toz boyut dağılımı, toz aglemorasyon derecesi ve benzeri parametrelerdir. Bu değişkenler tozun basılabilmesini ve sinterelenebilmesini etkiler. Bilhassa ikiden daha fazla toz içeren sıkıştırılmış yapılarda, toz karışımının homojenitesi en önemli etkendir. Homojenliği arttırmak için mekanik karıştırmanın yanında, sol-gel ve bir arada çöktürme gibi kimyasal yöntemler incelenmiş ve kullanılmıştır. Sinterlemeyi içeren diğer değişkenler ise genellikle termodinamik etkenler olmak üzere, sıcaklık, süre, atmosfer, basınç, sıcaklık ve soğutma hızıdır. Geçmişteki sinterleme çalışmalarının çoğunda sinterleme sıcaklığı ve süresinin sinterlenme kabiliyeti üzerine etkileri incelenmiştir.Fakat, asıl olarak sinterleme atmosferi ve basıncın etkisinin daha karışık ve önemli olduğu görülmüştür [31].

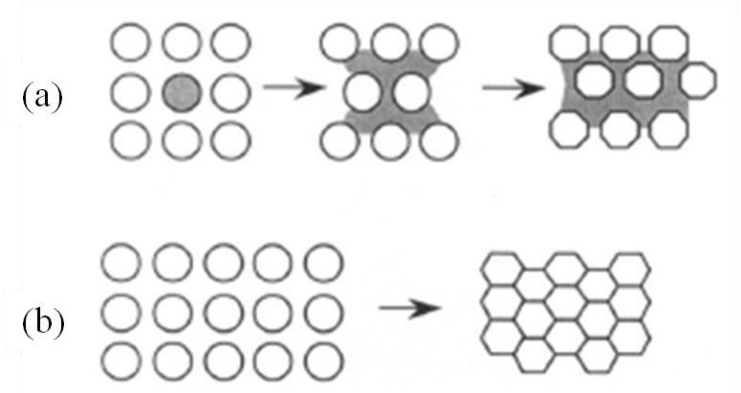
Sıcaklık, partikül boyutu, basınç, yoğunlaşma ve tane büyümesi sırasındaki gaz atmosferi gibi anahtar malzeme ve proses parametreleri iyice anlaşılmıştır. Proseslerin hızı, yüksek sıcaklık ve ince partikül boyutu ile iyileştirilebilir. Yoğunlaşma da dışarıdan uygulanacak basınç ile daha arttırılabilir. Son zamanlarda

dikkat çeken konulardan biri ise mikroyapıdaki safsızlıkların etkisidir. Farkına varıldığı üzere, safsızlıklar yüksek yoğunluklara ulaşma kabiliyetini engelleyebilir ve layıkıyla ürünün son mikroyapısını kontrol edebilir. Daha önceleride özetlendiği üzere, toz kalitesine ve kollodial methodlarla tozların birleşmesine olan ilgi artmıştır.

2.2.2 Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişik metodlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır.

Sinterleme sıvı fazın varlığında veya olmadığı durumlarda gerçekleşebilir. Eğer bileşim ve sinterleme sıcaklığı sıvı faz oluşturan bir proses seçilmiş ise (Şekil 2.10-a), yani sıvı faz var iken gerçekleşiyor ise, sıvı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Sıvı faz sinterleme prosesi harikulade önemlidir ve teknolojik olarak seçilen prosestir. Sıvı fazın olmadığı sinterleme prosesi katı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir (Şekil 2.10-b) [37].

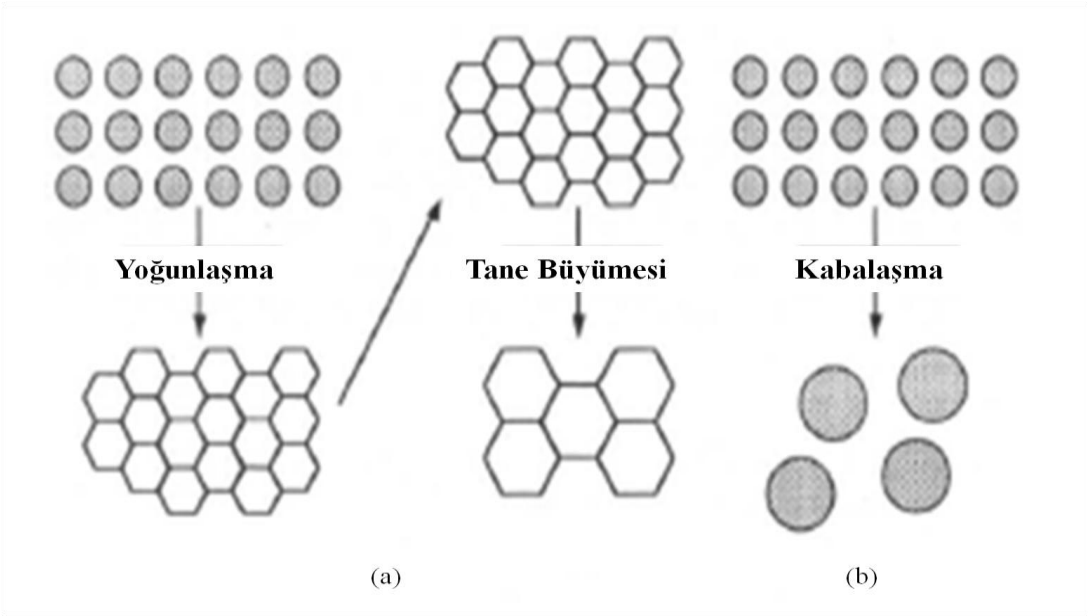


Şekil 2.10 : a.Sıva faz ve **b**. Katı faz sinterlemesi [37].

2.2.2.1 Katı faz sinterleme

Saf ve tek fazlı malzemeler (Al_2O_3) için en kolay durumdur. Sistem malzemenin ergime sıcaklığının 0,5–0,75 katındaki bir sıcaklığa ısıtılır (Örneğin Al_2O_3 'nın ergime sıcaklığı 2073^oC iken sinterlemesi genelde 1400–1650^oC arası olur). Tozlar erimez, partiküller bir araya gelir ve üretimde gerekli olduğu üzere, katı fazda atomik seviyedeki difüzyon ile yapıdaki poröziteyi azaltırlar . Bu tip sinterleme genel olarak katı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Katı faz sinterlemesi en kolay sinterleme yöntemi olsada, gerçekleşen proses ve etkileşimler oldukça karmaşıktır [36].

Sinterleme sırasındaki etkin makroskopik itici güç, yüzeylerle ilişkili fazla enerjinin düşmesidir. Bunun ilk yolu ortalama partikül boyundaki artış sayesinde ortaya çıkan ve tane büyümesine yol açan toplam yüzey alanındaki azalmadır (Şekil 2.11-a) ya da katı buhar arayüzlerinin ortadan kalkması sonucu oluşan sınırlardaki özel alan ve bunu takip eden ve yoğunlaşmaya yol açan tane büyümesidir (Şekil 2.11-b.). İki mekanizma genellikle birbirlerini tetikler. Eğer yoğunlaşmaya yol açan atomik prosesler baskın çıkarsa porlar küçülür ve zamanla yok olur ve yapı çekilir. Ancak tane büyümesine sebep olan atomik prosesler daha hızlı gerçekleşirse hem porlar hem taneler zamanla büyür [37].



Şekil 2.11 : Parküllerin enerjilerini düşürürken izlediği muhtemel iki yol a. Tane büyümesini izleyen yoğunlaşma: çekilme gerçekleşir. b. Küçük tanelerin yerini büyük tanelerin aldığı tane büyümesi [37].

Katı faz sinterlemesi, yüzey alanında küçülmeye önayak olurken, katı malzemedeki çekilme artar ve daha mukavim bir malzeme elde edilir [36].

2.2.2.2 Sıvı faz sinterleme

Katı faz sinterlemedeki yaygın problem, tane büyümesinin yoğunlaşma prosesini bastırması ve sonucunda yüksek yoğunluklarda malzeme elde etmekteki zorluktur. Yüksek yoğunluktaki numune elde etmekteki zorluk genellikle kovalent bağlı seramiklerde (örneğin; Si_3N_4 ve SiC) gözlemlenir. Bir çözüm yolu, herhangi bir katkı malzemesi kullanılarak, tane sınırlarında, sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşumunu sağlamaktır. Bu yöntem sıvı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Sıvı

faz kendi başına boşlukları doldurmak için yetersizdir fakat malzemenin taşınımı için bir difüzyon yolu oluşturur. Sıvı faz sinterleme için klasik örnek Si_3N_4 içine ağırlıkça %5–10 MgO katkılandırılmasıdır. Sıvı fazın varlığı sinterleme prosesini daha karmaşık hale getirir ama endüstride sıvı faz sinterlemesinin geniş yer edinmiş olması ile faydası bilimseldir [36].

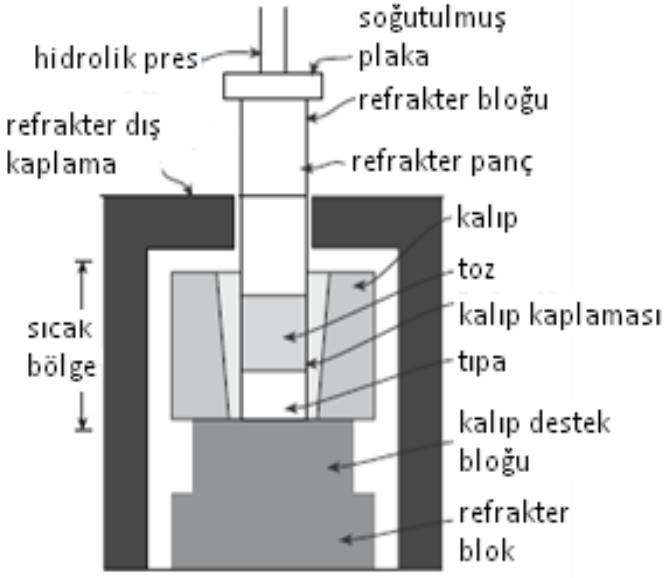
2.3 Basınç Yardımlı Sinterleme

Yetersiz yoğunlaştırma zorluğunun diğer bir çözümü ise hem katı faz, hemde sıvı faz sinterleme esnasında malzemeye bir dış basınç uygulanmasıdır. Basınç yardımlı sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme örnekleri ile iyi bilinen basınçlı sinterleme metotudur. Uygulanan basıncın etkisi, tane büyümesi hızını etkilemeden yoğunlaşma için itici güçlerin arttırılmasıdır. Fakat basınç yardımlı sinterlemenin dezavantajı üretim maliyetlerindeki artıştır. Basınçlı sinterleme yöntemleri, genel olarak basınçsız sinterleme yöntemlerine göre daha iyi sonuç verir ve yeni malzemelerin araştırmaları ve geliştirilmeleri için kullanılan bir metottur [9].

2.3.1 Sıcak presleme (HP)

Yoğunluğu arttırma prosesini geliştirmek için basınç yoluyla bir kuvvetin uygulamaya konması oldukça yaygındır. Sıcak presleme teknikleri, sıcaklığın ve basıncın birleştirilmesi ile hızlı ve kontrollü yoğunlaşma için kullanılır [38]. Yoğunlaşma oranının geliştirilmesi aynı zaman geleneksel sinterlemeye göre sıcak preslemede daha düşük sıcaklıklarda sinterleme ve daha kısa sinterleme süresinin uygulanabileceği anlamına gelir [36].

Sıcak preslemede, sıcaklık ve basınç, kalıp içindeki toz yada şekillendirilmiş numuneye uygulanır. Kullanılan fırına bağlı olarak, 10-75 MPa arası basınç uygulanırken, işlem sıcaklığı 2000^oC'den daha yüksek olabilir. Grafit, diğerlerine nazaran pahalı olmayan, kolayca şekillendirilen ve yüksek sıcaklıklarda sürünme dayanımı çok iyi olan malzeme olduğu için en yaygın bilinen kalıp malzemesidir. Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.12 gösterildiği gibidir [36].

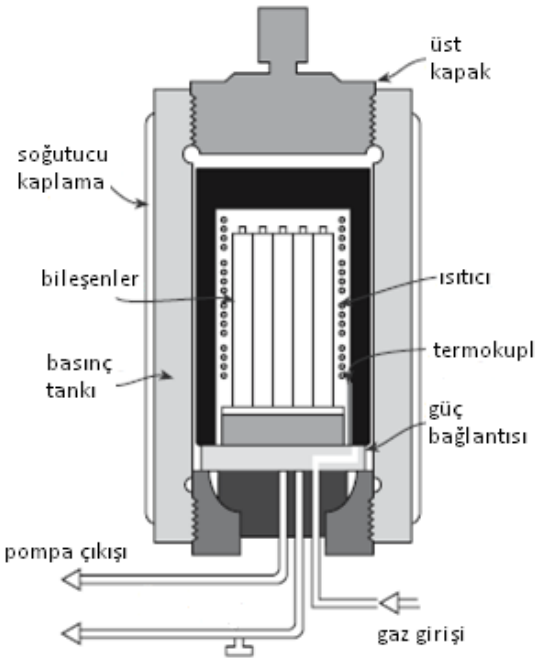


Şekil 2.12 : Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi [36].

2.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

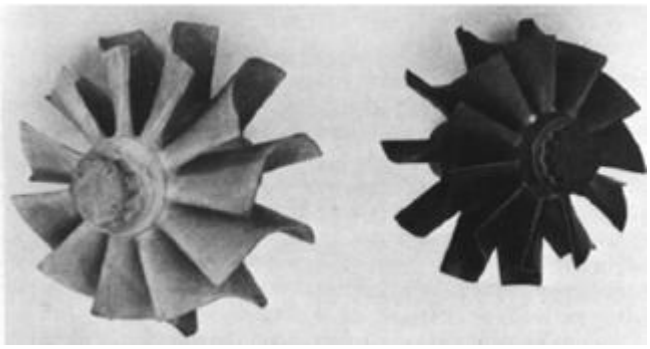
Son yıllarda, sıcak izostatik presleme en hızlı yaygınlaşan ticari basınç destekli sinterleme tekniğidir [38]. Sıcak izostatik presleme yöntemi 1950'lerde Battelle Institute (USA) tarafından icat edilmtir [39].

Sıcak izostatik presleme metotu, tozun deforme olabilen bir kabın içine doldurulması, vakumlama ve kabın kapatılması ve sonrasında sistem içerisine konarak istenilen sıcaklık ve basıncın uygulanması basamaklarını içerir [38].



Şekil 2.13 : Sıcak izostatik presleme örneği ile bir basınç kabı [36].

Sıcak izostatik presleme örneği Şekil 2.13'te gösterildiği gibidir. Alternatif olarak, sıcak izostatik presleme kalıbı kullanılmadan sinterleme yapmak için, numune geleneksel sinterleme ile ön yoğunlaştırma işlemine tabi tutulup, porların kapanması işlemi gerçekleştirilebilir. Basıncı sağlayacak gaz bir kompresör ile sisteme verilerek istenilen gaz basıncına ulaşılır (birkaç bin psi) ve numune sinterleme sıcaklığına ısıtılır. Gaz basıncının arttığı süreç sonunda gaz basıncı istenilen değere yükselir ve kalıp numunenin etrafına doğru çöker, böylece malzemeye eşeksenli basınç uygulanmış olur [36].



Şekil 2.14 : HIP ile üretilmiş turboşarj pervaneleri [36].

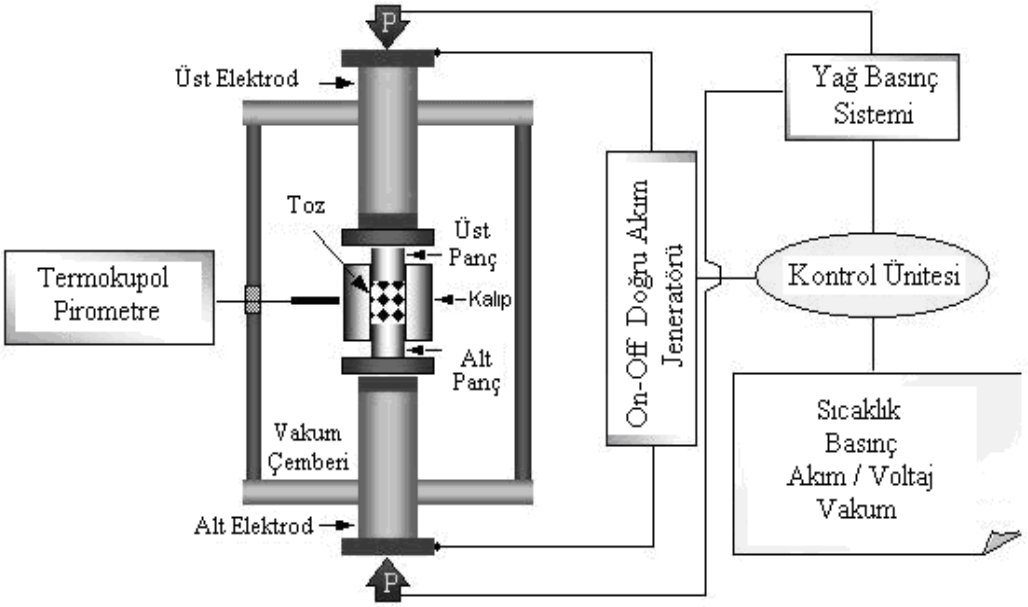
Şekil 2.14'te gösterilen, turboşarj pervaneleri gibi oldukça karmaşık şekildeki ürünler sıcak izostatik presleme üretilebilirken, sıcak presleme ile üretimi mümkün değildir [38].

2.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

Sentezleme ve proses tekniği olan spark plasma sinterleme (SPS) , daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde, elektrik enerjisinin aralıklarla toz partiküllere verilmesi ve etkin bi şekilde yüksek sıcaklıkta anlık spark plazmaların oluşturulması ile sinterlemenin gerçekleştirilmesini sağlar. Tozun kendi kendine ısınmasını kullanarak, hızlı bir sinterleme yöntemi olarak bilinen metot, kendi kendine gelişen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mikrodalga sinterleme yöntemlerine benzer. Spark plazma sinterleme sistemi, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi geleneksel yöntemlere nazaran, operasyonun kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü ve sinterleme hızı, hızla tekrarlanabilirlik, iş güvenliği ve güvenilebilirliği gibi birçok avantaj sunar [40].

Spark plazma sistemi ile yapılan çalışmalar 1994 yılından 2004 yılına kadar hızlı bir artış göstermiştir ve bu konuda en fazla çalışmaya sahip ülkeler sırası ile Japonya,

Çin ve Kore'dir [41]. Spark plazma prosesi, basıncın ve akımın eşzamanlı etkisi altında tozların sinterlenmesini içerir. Tozlar bir kalıbın (genel olarak grafit kalıp) içine konur ve akımın (genellikle aralıklı doğru akım) kalıp ve toz üzerinden geçmesi esnasında basınç uygulanırken, tozun ısınması sağlanır [41]. SPS sisteminin şematik gösterime Şekil 2.15'teki gibidir.



Şekil 2.15 : Spark plazma sisteminin şematik gösterimi [41].

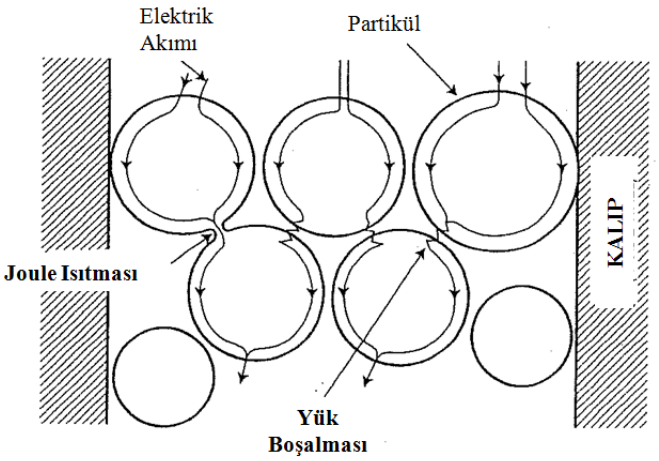
Sinterleme süresince, sıcaklık, basınç, akım ve voltaj zamanın fonksiyonu olarak, malzemenin sinterlenmesi ile ilgili kayıtları görüntülenebilir. Kayıtlar, yoğunlaşmanın başlaması ve bitişi hakkında çok değerli geri bildirim sağlar. Tozun yerleştirilmesinden, numunenin kalıptan çıkarılmasına kadar olan proses 30 dakikadan daha önce tamamlanabilir. Proses boyunca sıcaklık kalıpa odaklanmış bir optik pirometre ile görüntülenebilir ve kontrol edilebilir.

Tozlar bir basınç altında sinterlenirken, aynı sıcaklıkta daha yüksek yoğunlaşma elde edilir. Basıncın özel rolünün yanı sıra mekanik bir rolüde söz konusudur. Basınç mekanik olarak partikül düzenlenmesinde ve topakların ortadan kalkmasında, özellikle nanometrik tozlar söz konusu iken doğrudan etkiye sahiptir [41]. Konvansiyonel sıcak presleme ile SPS arasındaki temel farklardan birisiide ısıtma hızıdır. SPS'de ısıtma hızı, 1000°C/dakika'ya kadar çıkabilir [41].

SPS prosesi, sinterleme grafit kalıbının ve sıkıştırılmış toz malzemenin aralıklı spark oluşturan akım ile doğrudan ısıtılması sayesinde çok yüksek termal iletkenlik özelliği gösterir. Homojen ısıtma, yüzey saflaşması ve spark dağılımı ile oluşan aktivasyon sayesinde homojen, yüksek kaliteli sinterlenmiş numuneler üretilebilir [42].

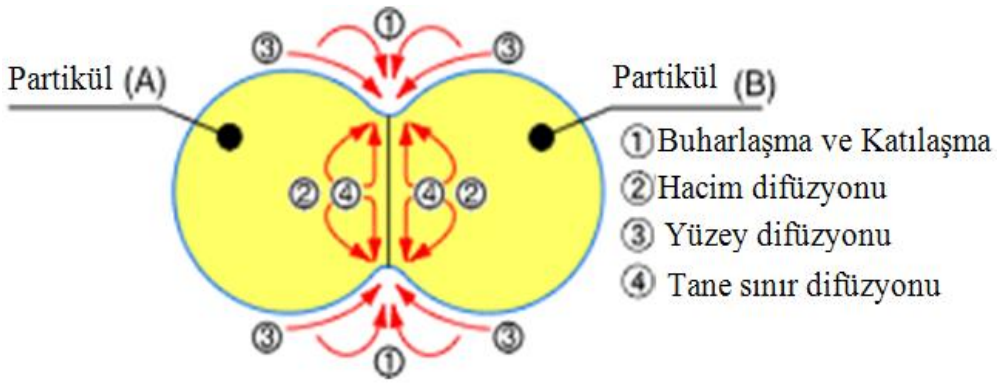
Yukarıda da belirtildiği gibi, geleneksel sıcak presleme ve SPS arasındaki temel farklılık ısıtma hızından kaynaklanır. Genel olarak, sıcak presleme sırasında numune ve kalıp kapalı bir fırın tarafından radyasyon ile ısıtılırken, SPS methodunda bunun aksine numune ve genellikle grafit kalıp (numunenin iletken olması durumunda), aralarından geçirilen akım ile oluşan Joule ısıtması ile ısıtılır. Buna rağmen ısı sağlamanın yanı sıra, akımın (genel olarak DC) başka bir görevi daha vardır, oda plazma oluşturmaktır. Plazmanın partiküllerin yüzeyinde temizleyici etki oluşturarak sinterlemeyi arttırıcı rol oynadığı düşünülmektedir [41]. SPS uygulamasının önemli yönlerinden biride söylendiği üzere, aralıklı akım uygulaması ve aralıklı akım uygulaması ile plazma oluşturarak sinterleme davranışı etkilemesidir [41].

Doğru akımın aralıklı uygulanması sayesinde, spark plazma, spark darbe basıncı, joule ısıtması, elektrik alan difüzyon etkisi oluşturulmaktadır. Aralıklı akımın toz partiküller üzerinden geçişi Şekil 2.16'da görüldüğü gibidir. SPS prosesinde toz partikül yüzeyleri kolaylıkla saflaşır ve geleneksel elektrik sinterleme proseslerine göre daha kolay aktive olarak hem mikro hem makro düzeyde daha fazla malzeme transferi gerçekleşir. Böylece geleneksel proseslere göre daha kısa süre ve sıcaklıkta yüksek kaliteli sinterlenmiş ürün elde edilir [42].



Şekil 2.16 : Aralıklı akımın toz partiküllerinin üzerinden akışı [42].

Partiküller arasındaki temas noktaları yada boşluklarda spark boşalması oluştuğu zaman binlerce derecelik yüksek sıcaklık bölgeleri kısa sürede oluşur. Bu durum SPS prosesinde toz partiküllerinin yüzeylerinde buharlaşma ve erimeye yol açıp, partiküllerin temas noktalarında boyun oluşmasına sebep olur.



Şekil 2.17 : Spark plazma sisteminde boyun oluşum mekanizması [42].

Şekil 2.16 ve Şekil 2.17'de SPS'de oluşan tipik bir aralıklı doğru akım akış yolu ve boyun oluşumu sırasında görülen buharlaşma, katılaşma, hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu ve tane boyutu difüzyonu ile gerekleşen genel malzeme taşınım mekanizmasını göstermektedir [42].

SPS pek çok seramik ve özellikle kompozit uygulamalarının sinterlenmesi sırasında kayda değer oranda mikroyapı kontrolü sağlayan hızlı ve efektif bir yöntemdir. SPS'in geniş bir aralığa sahip proses parametreleri ve kısa sinterleme süresi, onu sinterleme döngüsünün kısa sürede optimize etmek için ideal bir araç kılmaktadır. Tane boyutunu küçültmenin yanı sıra, sistemde faz dönüşümünün kısıtlanması veya uçucu türlerin kontrol altında tutulabilmeside bir diğer avantajıdır. Spark plazma sinterleme ve benzeri sinterleme döngüleri ile elde edilen mikroyapılar kendi içinde tutarlı olup, ilave sinterleme mekanizmalarını olumsuz yönde etkilemez [42].

2.4 Katkı Malzemeleri ve Sinterleme Üzerindeki Etkileri

Katkı madde ilavesinin birçok amacı vardır. Toz işlem esnasında yoğunlaşmayı artırmak için katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. Genel olarak katkı maddelerinin yoğunlaşma üzerine ve diğer amaçlı etkileri aşağıda sıralanmıştır.

i. Sıvı faz oluşturmak.

ii. İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini önlemek.

iii. Tane sınırlarını ayırmak.

iv. Malzemenin katı çözeltisindeki katışığın difüzyon katsayısını etkilemek. Eğer tane büyümesinin por hapsedilmesi ile önlendiği düşünülürse katkı maddeleri de difüzyon katsayısını değiştirerek tane büyümesini önleyebilir.

v. Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey enerji oranını değiştirir.

Katkı maddelerinin sinterleme esnasında tane büyümesinin (kabalaşması) üzerine önemli etkisi vardır. Katkı maddeleri ilavesiyle tane büyümesi önlenmekte ve yoğunlaşma için ideal toz karakteristikleri korunmaktadır. Örneğin, partikül boyutu azaldıkça tane kabalaşma hızı da artmaktadır. Tane büyümesini engellemek ve çok küçük taneler elde etmek amacıyla katkı maddeleri ilavesi gerekmektedir. Büyük taneli metal tozlarında tane kabalaşması olmadığından tane küçültücü katkı ilavesi gerekmemektedir. Katkı madde ilavesinin bir diğer amacı ise sinterlemeyi aktifleştirmektir.

Sinterleme katkılarının en güzel örneği, birkaç ppm magnezyum oksit katkısının aluminanın sinterlenmesi üzerindeki süper etkisidir. Katkı malzemeleri sinterlenmiş malzemenin mikroyapısının kontrolünü sağlar ve iki sınıfta incelenebilirler.

İlk grup, bazik bir malzeme ile reaksiyon vererek sıvı faz oluşturanlar, örneğin ergime gerçekleşecek sinterleme sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta bir ötetiktik olması. Böylece katı faz sinterlemesinden sıvı faz sinterlemesine geçilmiş olur. Si_3N_4 seramikleri, nitritleri sarmış SiO_2 tabakasını çevreleyip, reaksiyona girecek sinterleme katkılarının seçildiği en güzel örnektir. Böylece MgO, SiO_2 ile reaksiyona girerek 1550°C de sıvı fazda bulunan $MgSiO_3$ oluştururlar. Bu sıvı faz tane sınırlarını ve üçlü temas noktalarını ve oluşan cepleri ıslatır.

İkinci sınıf sıvı faz oluşumuna neden olmayan ve katı fazda sinterlemeye imkan veren katkı malzemeleridir. Bu durum, aluminanın birkaç ppm MgO ile doplanmasıdır çünkü MgO-Al_2O sisteminde sıvı oluşumu en düşük 1700°C'de gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık sinterleme sıcaklığını aşmaktadır [43].

2.4.1 Karbon

Bor karbür özellikle sinterlenmesi zor bir malzemedir ve poroziteler ancak sıcak presleme ile tamamen uzaklaştırılabilir. B_4C'ün sinterlenmesinde, SiC'ün sinterlenmesinde olduğu gibi, C bir katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [39].

Yoğunluk bakımından, bor karbürün basınçsız sinterlemesi için en iyi katkı malzemesi karbondur [44].

Az miktarda karbonun mikron altı bor karbür tozuna ilavesi ve inert atmosferde 2150°C'ye kadar ısıtılması ile bor karbürün basınçsız sinterlemeyle, küçük tane boyutunda %95 teorik yoğunluktan daha yüksek yoğunlukta üretilebileceği bulunmuştur. Özellikle karbon, yüzeylerarası malzeme taşınımını engelleyici özellik gösterir, böylece tane sınırları ve/veya latis difüyonu ile gerçekleşem yoğunlaşma düşük sıcaklıklarda mümkün olur [45].

2.4.2 Metalik katkı malzemeleri

Dopantların(Mg, Al, B, Fe, Co, Ni, Cu, vb.) ilavesi sinterleme sıcaklığını 1750–1900°C derecelere düşürür ve tane büyümesini engeller [46].

Basınçsız sinterleme ile en az miktarda Al ilavesiyle bor karbür sinterlenmiştir. B_4C ve Al reaksiyona girerek Al_3BC ve AlB_2 oluşturur. Aluminyum ilavesi yoğunluğu ve tane boyutunu arttırırken, çeşitli sıcaklıklarda poröziteyi düşürmüştür [47].

Yoğun bor karbür yapılarının basınçsız sinterleme ile 2050–2150°C'de Al katkısı ile elde edilebilir. Al ilavesi çekilme, yoğunlaşma ve tane büyümesini hızlandırır poröziteyi düşürür. Ağırlıkça %4' e kadar Al ilavesi ile basıçsız sinterlenmiş bor karbürün eğme dayanımı, sertlik, kırılma tokluğu artarken daha fazla Al ilavesinin genellikle tane büyümesi ile birlikte mekanik dayanımı düşürdüğü görülmüştür. Diğer taraftan %1-3 ağırlıkça Al ilvesi elastisite modülünde de bir artış göstermiştir [48].

Argon atmosferinde gaz Al ve Si katkısı ile bor karbür 2226°C'de basınçsız olarak %97,4 teorik yoğunluk ile sinterlenmiştir. Aynı grafit potada ve SiC den elde edilen Al ve Si gazları ile bor karbürün reaksiyonu sonucunda sinterleme esnasında SiC, Al_4C_3 and Al_4SiC_4 oluşmuştur. İkincil fazlar düzenli olmayan cepler şeklinde gözlemlenmiştir. Yapının yoğunlaşması literatürde verilmiş sıvı oluşum sıcaklığında başlamıştır [49].

Aynı zamanda, %5,5 metalik Fe katkısı ile spark plasma sinterleme sistemiyle 2000^oC'de sinterlenmiş B_4C numunelerinde FeB oluşumu sağlanarak, normalde %96 teorik yoğunluk elde edilebilirken, yüksek yoğunlukta B_4C üretiminin mümkün olduğu anlaşılmıştır [50].

2.4.3 Oksit katkı malzemeleri

TiO_2 katkısı 1500°C'de B_4C reaksiyon verir ve TiB_2 ve alt stokiometrik oranda B_4C içeren iki fazlı bir kompozit oluşturur. Oluşan ürün tek fazlı bor karbüre göre daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilmektedir. %40 TiO_2 içeren karışım 2190°C'de 1 saat sinterlenerek %95 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Reaksiyon ve sinterleme prosesi ile hacim düşüşü ilişkilendirilmiştir ve bor karbürünkinden daha fazladır. Kontrol edilmiş porozite içeren iki fazlı yapıdan ergimiş Al geçirilmiştir. Ergimiş metal ve alt stokiometrili B_4C arasındak reaksiyonlar şiddetlidir ve çatlaklara neden olur. 2 saat 2000°C karbürize atmosferde ısıl işlem sonrası alt stokiometrili B_4C, normal stokiyometrisine dönüşmüştür. İşlem sonucunda oluşan kompozitmetal seramik oranına göre 700-300 MPa eğme dayanımı, 500-2500 Vickers sertliğe sahiptir [51].

B_4C+TiO_2 sisteminin termodinamik analizlerine ve deneysel doğrulamalara göre titanyum dioksit karbon ile redüklenmiş ve karbür fazına geçmiştir. Son ürün alt stokiometride B_4C ve proses sırasında gerçekleşmiş TiB_2'dir. Bor karbüre eklenebilecek maksimum TiO_2 miktarı, serbest bor oluşturmadan, ağırlıkça %32-54 arasındadır ve yüksek sıcaklıkta oluşan CO ve CO_2 miktarına bağlıdır. Deneysel olarak, 1800-2200^oC arasında vakumda ya da argon atmosferinde sinterlenen, başlangıçta %40 ağırlıkça TiO_2 içeren karışımda serbest bor ortaya çıkmamaktadır.

TiO_2 ilavesi bor karbürün snterlenmesini kolaylaştırmaktadır. Böylece $17m^2/g$ yüzey alanına sahip ağırlıkça %40 TiO_2 ilavesi ile 1 saat 2160^oC' de sinterleme %95 teorik yoğunluğu ulaşılmasını sağlamaktadır. Çalışmada elde edilen yoğunluk değeri aynı miktarda yapılan Ti ilavesine nazaran daha yüksektir. Yüksek yoğunluk mekanik özellilerideetkilemektedir ve 420 MPa eğme dayanımı elde edilmiştir [52].

Az miktarda Al_2O_3 katkısı ile sıcak presleme tekniği ile sinterlenmiş bor karbürde Al_2O_3 yardımı malzeme taşınımı veya tane sınırlarında, iki malzeme arası reaksiyon sonucu oluşan bileşikler sayesinde sinterleme sonucu oluşan malzemenin teorik yoğunluğu yükselmiştir. Yoğunluktaki gelişme mekanik özellikleride etkilemiştir ve sertlik, elastisite modülü, eğme dayanımı ve kırılma dayanımı artmıştır. Fakat hacimce %5 daha yüksek konsantrasyonlarda kırılma tokluğu hariç diğer mekanik özellikler azalmıştır. Bu, B_4C ve Al_2O_3 arasındaki termal genleşme uyumsuzluğundan ötürü tane sınırlarındaki Al_2O_3 prtiküllerinin etrafında oluşan kalıntı gerilmeleriyle ilişkilidir [22].

Reaksiyon sinterlemesinin oluşması için oksit şeklinde olan katyonlarının kütlesel kayba sebep olan buharlaşmayı engelleyecek kadar yüksek sıcaklıkta ergime noktasına sahip refrakter borürler oluşturmasıdır. Çalışmada seçilen katyonlar, borür yapıcı, geçiş metalleri yada lantanit gruplarına aittir. Çeşitli katyon iyon oranında ve farklı oksidasyon kademelerine sahip bazı oksitler düşünülmüştür. Bilinen katyon/oksit anyonu oranlarında, farklı metal/borür oranlarında farklı borürler veren sistemler seçilmiştir. Sinterleme sırasında oksitlerin B_4C+MeO bileşiminin sinterleme üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışılan oksitler TiO_2, ZrO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Y_2O_3 ve La_2O_3'i içermektedir. Y_2O_3 ve La_2O_3 gibi lantanit oksitlerin, geçiş metallerinin oksitlerine göre sinterlemeyi kolaylaştırma konusunda daha etkili olduğu görülmüştür. Argon atmosferi altında geçiş metallerinin oksitleri ve lantanit oksitleri B_4C ile 1100-1900°C arasındaki sinterlemeleri esnasında B_4C/MeB kompozitlerini oluşturmuştur. Bu kompozitler, sinterlenmesi konusunda monolitik B_4C'e göre daha iyi sinterlenebilinirlik göstermişlerdir. Sinterlenebilirlik başlangıçta karışımdaki metal oksit miktarına göre artmaktadır. Sinterlemedeki değişimler oksitlere göre farklılıklar göstermektedir. Y_2O_3 ve La_2O_3 gibi lantanit oksitler geçiş metallerine oranla daha az katkı malzemesi ile istenilen yoğunluk değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Monolitik bor karbür 2180°C'de sinterlendiğinde %83 teorik yoğunluğa ulaşırken, kompozitlerde teorik yoğunluk değerleri %95–98,5 seviyelerindedir. Bor karbür ve oksitlerin basınçsız sinterlenmesi yüksek yoğunlukta malzemelerin eldesi için düşük maliyetli bir yöntem olabilir. B_4C/Y_2O_3 sisteminde %8 den fazla oksit kullanılmamak üzere %98,5 yoğunluklara ulaşılabilir. Bunun gibi kompozitlerin saf bor karbürünkine nazaran düşüktür. Kompozitlerin sertlik ve dayanım değerleri sıcak preslenmiş bor karbürün değerleri seviyesindedir [53].

Bor karbürün basınçsız sinterlemesinde ZrO_2 katkısının faydalı olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça %5 ZrO_2 ilavesiyle 2275^oC'de 1 saat sinterlenmiş numunelerde %93–96 yoğunluğa sahipken, saf bor karbürde %86.63 yoğunluk elde edilmiştir. Saf bor karbürde sertlik 27 GPa iken ZrO_2 ilavesi ile 30–31.5 GPa olarak ölçülmüştür.XRD analizinde sinterlenmiş numunede ZrB_2 gözlemlenmiştir.Parlatılmış numunelerin optik mikroskop incelemelerinde ikinci bir faz tespit edilmiştir. ZrO_2'in fraktografi numunelerinde karışık kırılma modu sergilenmiştir. EPMA ile yapılan doğrusal ve nokta analizlerinde ikincil fazda zirkonyum varlığını göstermiştir.400-1000^oC

sıcaklığı arasında yapılan testlerde termal iletkenlik değerlerinin ZrO_2 ilavesi ile artış gösterdiği görülmüştür [54].

Diğer bir çalışmada, 2050-2150^oC'de 1 saat argon atmosferinde mikroprosess kontrollü grafit dirençli fırınla sinterlenen yeşil numunelerde, zirkonyum oksit ilavesinin sinterleme ve mekanik özellikler üzerinde oldukça iyi bir etkisinin olduğu, bor karbürün özelliklerini iyileştirmek amaçlı kullanılabilecek optimum ZrO_2 miktarının %15 olduğu ve daha büyük değerlerde numunenin sertliğini düşürdüğü, son olaraksa kırılma tokluğu ve eğme dayanımının ZrO_2 ilavesi ile %30 a kadar arttığı sonucuna varılmıştır [53].

B_4C–YTZP karışımının 2000°C'ye kadar ısıtılması ile B_4C–ZrB_2 kompozitleri oluşur. Bu kompozitler, monotilik B_4C'e göre 2060°–2160°C sıcaklıklarında daha iyi sinterlenebilirler. Yoğunlaşmadaki gelişme, başlangıç malzemesindeki YTZP miktarıyla doğru orantılıdır. 2160°C'de ağırlıkça %15 YTZP katkısı ile sinterlenen bor karbürün teorik yoğunluğu %91 iken (saf bor karbürün teroik yoğunluğu:%83), %30 YTZP içeren numunede yoğunluk %97,5 elde edilmiştir. B_4C–YTZP kompozitlerinin davranışı B_4C–TiO_2 kompozitlerine benzemektedir. En yoğun B_4C–ZrB_2 kompozitleri 30-33 GPa Vickers sertlik değeri sergilemektedir [55].

2.4.4 Oksit olmayan katkı malzemeleri

B_4C-CrB_2 seramik kompozitleri sıcak preslemede bor karbür ve molce %0,25 CrB_2 partikülleri içeren toz karışımlarıyla üretilmiştir. Sıcak preslenmiş numuneler, ince taneli bor karbür matriste çökelmiş birkaç mikronluk CrB_2 şeklinde bir mikroyapı sergilemektedir. Kırılma tokluğu CrB_2 miktarıyla doğru orantılı olarak artmıştır. En yüksek eğme dayanımı ve kırılma tokluğu molce %20 CrB_2 (hacimce %13) içeren numunede gözlemlenmiştir ve değerler 630 MPa ve 3.5 $MPam^{1/2}$'dir. Kalıntı gerilimler CrB_2 partiküllerinin etrafında termal genleşme uyuşmazlığından kaynaklanmaktadır. Kalıntı gerilimlerin mikro çatlaklara sebep olduğu ve ilerleyen çatlakların yön değiştirmesine, dolayısıyla kırılma tokluğunun artmasına sebep olur [56].

TiB_2 ilavesi son yoğunluk, sertlik ve aşınma katsayısı için iyi sonuçlar verir. Aslında, bor karbür seramiklerinde aşınma dayanımını düşürmeden, sertlikteki en iyi gelişme ağırlıkça 4% TiB_2 ilavesi ile elde edilmiştir [44].

TiB_2 ilavesinin tane büyümesi, sinterlenebilme ve yoğunluk geliştirme konusunda bor karbürde çok etkilidir. Eğme dayanımı ve sertlikte aynı şekilde etkilere sahiptir. Pozitif etkiler, belli bir miktardaki TiB_2 ilavesine kadar artmakta, sonra azalmaktadır. Kırılma tokluğu bütün $B_4C–TiB_2$ seramiklerinde %30'a kadar TiB_2 ilavesi ile artmaktadır [57].

Ağırlıkça %4 SiC ve B içeren numunelerde saf bor karbüre göre daha porlu bir yapı gözlemlenmiştir [44].

Başka bir çalışmada, B_4C/(W, Ti)C seramik kompozitleri farklı miktarlarda (W, Ti)C katı çözeltiler kullanılarak sıcak preslenme tekniğiyle üretilmiştir ve mekanik özelliklerdeki ve mikroyapıdaki etkileri incelenmiştir. Sinterleme süresince kimyasal reaksiyonlar meydana gelmiştir ve yüksek yoğunlukta, bor karbüre nazaran daha iyi mekanik özelliklerde $B_4C/TiB_2/W_2B_5$ kompoziti oluşmuştur. (W, Ti)C miktarının artmasıyla yoğunluk değerlerinde de artış görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı monolitik bor karbürde 2150^oC'de iken B_4C/(W,Ti)C kompozitleri için 1850^oC'ye düşmüştür. Kırılma tokluğu ve eğme dayanımı (W,Ti)C miktarının ağırlıkça %50'ye kadar artması ile artarken, sertlik değerleri düşmektedir [58]. Bor karbüre W_2B_5 ilavesi ile termoelektrik özellikleri geliştirilmiştir [59].

2.4.5 Farklı katkı malzemelerinin kombinasyonları

Sıcak presleme ile B_4C matrisli seramikler üretilmiştir. TiO_2 ve Al ilavesi ile yoğunluk ve mekanik özelliklerde çeşitli gelişmeler olmuştur. Sinterleme esnasında TiB_2 oluşmuştur ve Al sinterleme esnasında dönüşüme uğramıştır. Üretilen bor karbür matrisli seramiklerin yoğunlukları B_2O_3'ün bertaraf edilmesi ve sinterleme esnasındaki arayüz reaksiyonları ile arttırılmıştır. Ağırlıkça %8 TiO_2 ilavesi mükemmel mekanik özellikler elde edilmesini sağlamıştır ve 28,2 GPa sertlik, 540MPa eğme dayanımı ve 5,1 $Mpam^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir [60].

Ağırlıkça %20 α-Si_3N_4, %10 (Al_2O_3 + Y_2O_3), %60 B_4C içeren numuneler bir miktar TiC ve SiC ilavesi ile üretilmiştir. Elde edilen en yüksek sertlik değeri, eğme

dayanımı ve kırılma dayanımı sırası ile HRA 88,6, 540 MPa and 5,6 $MPam^{1/2}$' dir. Kırık yüzeylerin SEM görüntülerine , TEM görüntülerine ve mekanik özelliklere göre, malzemeyi toklaştıran sebepler, ince tane yapısı, lamine haldeki yapı ve ağ şeklinde çökelmiş yapılardır [61].

Benzer bir çalışmada B_4C'e Si_3N_4, SiC ve TiC ilavesi ile sıcak presleme yöntemiyle 1800–1880^oC, 30 MPa, vakum koşullarında Al_2O_3 ve Y_2O_3 ilavesiyle %93 teorik yoğunlukta reaktif olarak sinterlenmiştir.1880^oC'de sinterlenen numuneler monolitik bor karbüre göre sırasıyla %29 ve %80 daha yüksek olan 540 Mpa eğme mukavemeti, 5,6 $MPam^{1/2}$ kırılma tokluğu özellikleri göstermektedir. Sinterleme esnasında B_4C, Si_3N_4 ve TiC arasında oluşan reaksiyonlar sonucu SiC, TiB_2 ve BN oluşur. Açığa çıkan yüksek sıcaklığın sebebi reaksiyonlar ve yeni fazların oluşumudur. Sandviç yapıdaki SiC ve çubuk şekilli TiB_2 mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklık, ince taneler ve sıcı faz sinterlemesi sayesinde %95.6 yoğunluğa sahip bir kompozit sinterlenmiştir [62].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada bor karbür, saf olarak ve silisyum dioksit , aluminyum oksit , yitriyum oksit ve aluminyum oksit-yitriyum oksit katkıları ile karıştırılarak 1700°C - 1800°C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda 5 dakika sinterleme süresi 50 MPa basınç ve vakum atmosferinde spark plazma sinterleme ile bor karbür ve oksit katkılı bor karbür numunelerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan bor karbür tozları (HS ve HP Grade), yitriyum oksit (C kalite, 0,9 μm, 10-16 m^2/g) Alman H.C Starck firmasından, ve aluminyum oksit (100 nm, %99.99) Inframamat Advanced Materials silisyum dioksit tozu (1 μm) Alfa Easear firmasından temin edilmiştir. Kullanılan B_4C tozlarının özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan B_4C tozlarının özellikleri.

	HP Kalite B_4C	HS Kalite B_4C
B: C Oranı	3,85	3,8
C	% 21,8	%22,2
N	% 0,7	%0,2
O	% 1	%1,2
Fe	% 0,05	%0,04
Si	% 0,15	%0,14
Al	% 0,05	%0,02
Diğer	% 0,5	%0,4
Spesifik Yüzey Alanı	6 - 9 m^2/g	15
Ham yoğunluk	1,5 – 1,7 g/cm^3	1,6
Boyut dağılımı:		
% 90	6,5 μm	2,8μ
% 50	2,5 μm	1,1μ
% 10	0,4 μm	0,3μ

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmaların başlangıcında toz karışımlarından silisyum dioksit katkılı olanlar 6 mm çapındaki SiC , aluminyum oksit, yitriyum oksit ve yitriyum oksit-aluminyum oksit karışımları 10 mm çapındaki alumina bilyeler kullanılarak bilyalı değirmende polietilen kaplarda, etanol ilavesi ile hazırlanmıştır. Bor karbür, silisyum dioksit, yitriyum oksit ve aluminyum oksit tozlarının ağırlık ölçümleri, Şekil 3.1'de gösterilen Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazi ile yapılmıştır. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, Şekil 3.2'deki WTC Binder marka etüvde 100°C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur.



Şekil 3.1 : Mettler Toledo PG503-S model hassas terazi



Şekil 3.2 : WTC Binder etüv

Hazırlanan toz karışımları Şekil 3.3'deki SPS cihazında (Dr. Sinter 7.40MK-VII model) belirlenen sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri vakum altında gerçekleştirilmiştir. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN olup bu yük malzemeye hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır.

Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmekte olup, çalışmada kullanılacak olan tozlar için 50 MPa'dır. Kullanılacak kalıp sisteminin en dışında grafit gömlek, içerisinde grafit kalıp, en içinde ise numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyen grafit kağıt bulunmaktadır. Kullanılan kalıpların çapı 50 mm'dir.



Şekil 3.3 : Dr. Sinter 7.40 MK-VII SPS cihazı

Sinterleme işleminden sonra elde edilen numunelerin kesim işlemi Presi marka cihazda elmas kesiciler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Numune yoğunlukları Şekil 3.4'de verilen AND marka 1653 model Yoğunluk Ölçüm Cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4 : AND 1653 Model yoğunluk ölçüm cihazı

Sertlik ölçümleri Şekil 3.5'de gösterilen Struers marka sertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 : Struers Duramin A300 model sertlik ölçüm cihazı



Şekil 3.6 : Bilgisayara bağlı sertlik ölçüm sistemi

3.3 Deneylerin Yapılışı

Bor karbür ve aluminyum oksit, yitriyum oksit , silisyum dioksit gibi oksit malzemelerin kombinasyonlarının karışımından kompozit malzeme üretimi Şekil 3.8' de verilen akış şeması takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların ilk kısmında iki farklı kalitedeki, HP ve HS, saf bor karbürün herbiri için 3'er adet numune üretilmiştir. Tüm numuneler 50 MPa basınç ve 5 dakika sinterleme süresi ile 25 g toz kullanılarak üretilmiştir. Üretilen numune, çapı 50 mm kalınlığı 5mm olmak üzere Şekil 3.7'de görüldüğü gibidir.

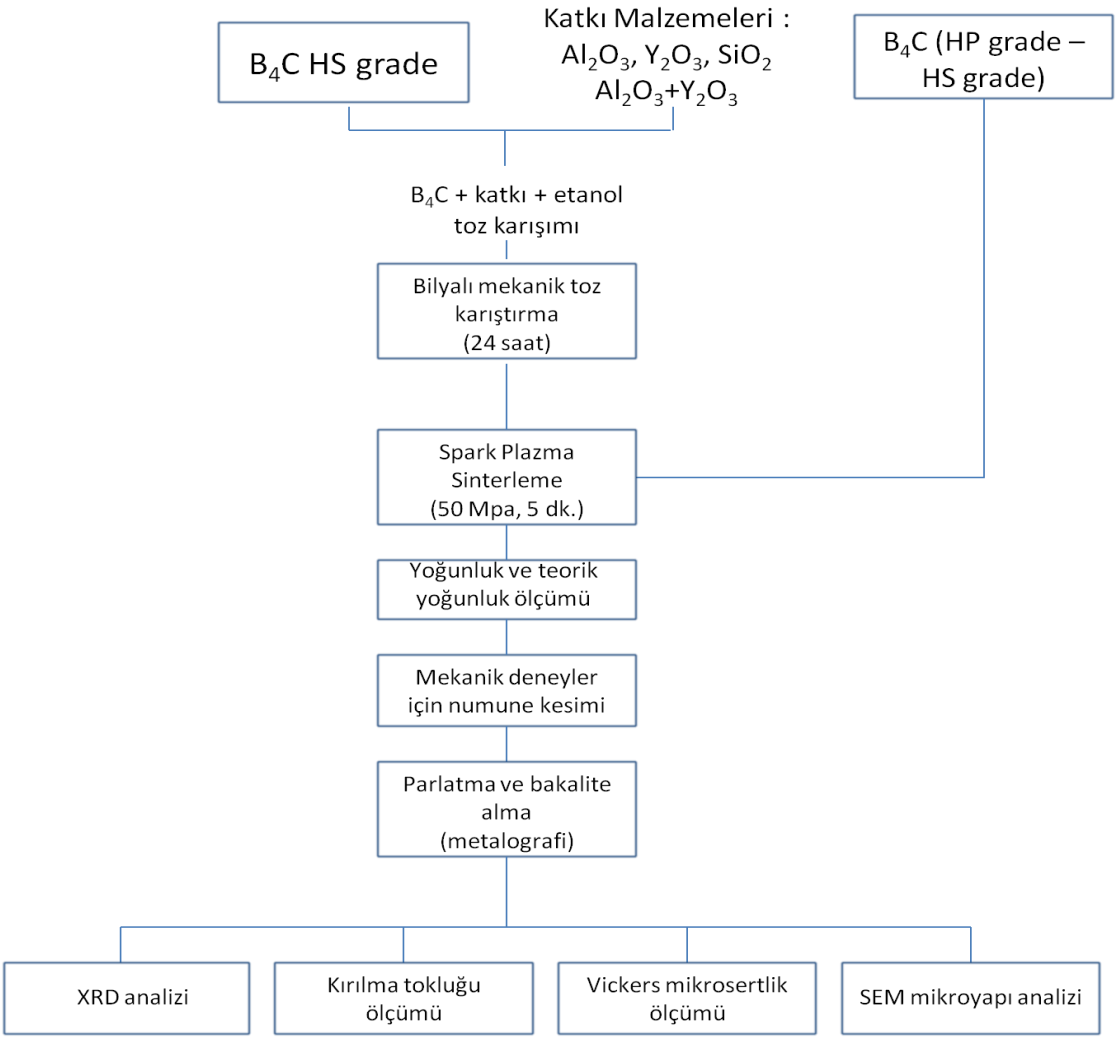


Şekil 3.7 : SPS ile sinterlenmiş B_4C numunesi

HP kalite bor karbür 1800^oC' de, HS kalite tozlar ise 1770 ºC'de sinterlenmiştir. Farklı katkılar ile yapılan , %5 Al_2O_3, % 5 SiO_2, %5 Y_2O_3 ve %5Al_2O_3+ %5Y_2O_3 ile HS kalite bor karbür karışımları farklı sıcaklıklarda Spark Plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenerek her karışım için elde edilen 3 adet disk numunelerin fiziksel, mekanik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. HS bor karbürün katkı miktarları, sinterleme için hazırlanan toz miktarları Çizelge 3.2'de verildiği gibidir. %5 Al_2O_3 içeren numuneler 1750 ºC, % 5 SiO_2 ve %5Al_2O_3+%5Y_2O_3 içeren numuneler 1700 ºC, %5Y_2O_3 içeren numuneler 1740 ºC'de sinterlenmiştir ve katkı malzemelerinin etkileri incelenmiştir. Spark plazma sinterleme işlemi sonrası nihai ürün olarak 5 cm çapında, 0,5 cm kalınlığında plakalar elde edilmiştir. Şekil 3.8'de deneylerin yapımı ile ilgili akış şeması görülmektedir.

Çizelge 3.2 : SPS deneylerinde kullanılan başlangıç toz karışımlarının miktarları.

Ana Malzeme	Katkı Malzemesi	Karışım Oranları (%Ağırlık)	Toplam (g)
B_4C-HP	-	-	25
B_4C-HS	-	-	25
B_4C-HS	Al_2O_3	5%	25
B_4C-HS	Y_2O_3	5%	25
B_4C-HS	SiO_2	5%	25
B_4C-HS	Al_2O_3+Y_2O_3	%5+%5	25



Şekil 3.8 : Deneylerin Yapılışının Şematik Gösterilişi

Akabinde numuneler yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve mikroyapı çalışmalarıyla karakterize edilmiştir.

Bütün deneylerde spark plazma ile sinterlenmiş numuneler tamamen soğuduktan sonra mekanik deneyler için kesme işlemine geçilmiştir. Kesme işlemleri elmas disk ile Presi marka kesicide gerçekleşmiştir.

Yoğunluk ölçümleri AND marka yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibi kullanılarak, aşağıdaki 3.1, 3.2, 3.3 numaralı formüller doğrultusunda cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

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

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

$$R = V_f / V_b \quad \textbf{(3.3)}$$

F_{net} : efektif yer çekimi

m_b : numune kütlesi

g : yerçekimine bağlı hızlanma

B : sıvıdaki kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

Elde edilen yoğunluk değerlerinden sonra 3.4 formülüne göre numunelerin teorik yoğunlukları hesaplanmıştır.

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

d_1= numunenin ölçümler sonunda ortaya çıkan yoğunlukların ortalamasını,

d_2= numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanan teorik yoğunluğu,

d_T= elde edilen nihai yoğunluk değerini ifade eder.

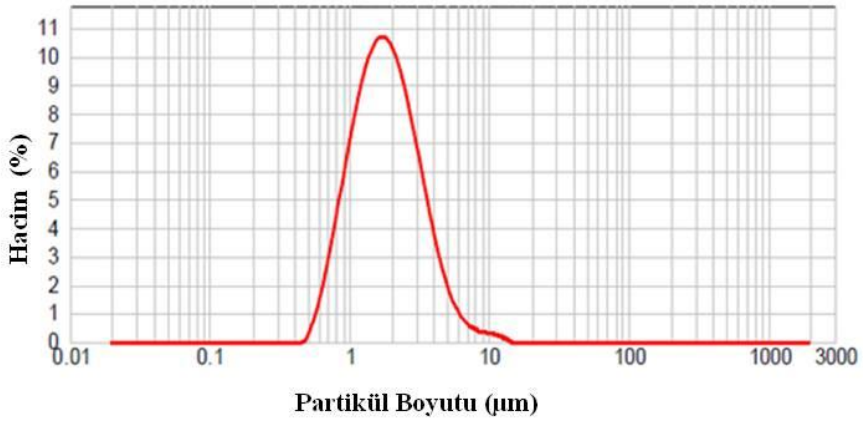
Farklı sıcaklıklardaki ve farklı bileşimlerdeki numunelerin yoğunlukları hesaplandıktan sonra, numunlerin kırık yüzeyleri kullanılarak Joel 7100 marka elektron mikroskobunda ikincil elektron mikroskobu (SEI) bileşim görüntüleri veya geri saçılmış elektron görüntüleri (BSE) alınmıştır. Aynı numunler kullanılarak X'Pert PRO Panalytical difraktometresinde X-ışınları analizleri yapılmıştır.

Numunelerin sertlik ölçümleri Struers Duramin A–300 model sertlik cihazında 1 kg yük kullanılarak sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

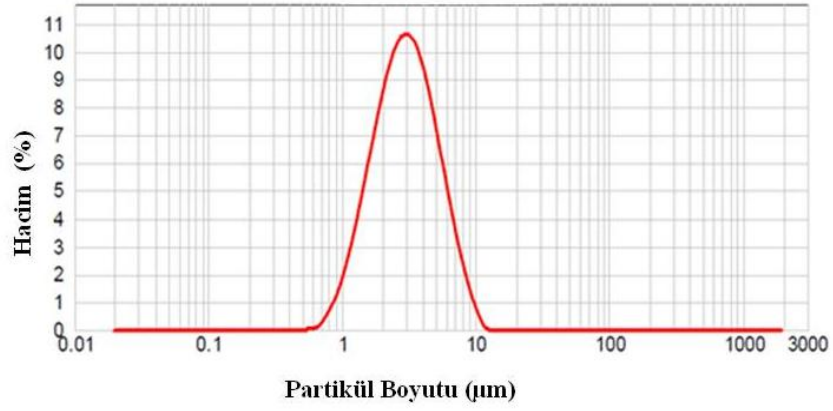
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

4.1 Deneyde Kullanılacak Tozlarının Karakterizasyonu

Deneylere başlanmadan önce çalışılan B_4C tozlarının karakterizasyonu amaçlı, tane boyutu, yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Tane boyutu ölçümleri HP ve HS kalite tozlar için Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibidir. HP kalite toz için ortalama tane boyutu 2,95 µm olarak analiz edilirken, HS kalite için 1.78 µm olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan HS kalite B_4C'ün HP kaliteye göre daha küçük tane boyutuna sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.1 : HS kalite B_4C'ün tane boyutu analiz sonucu



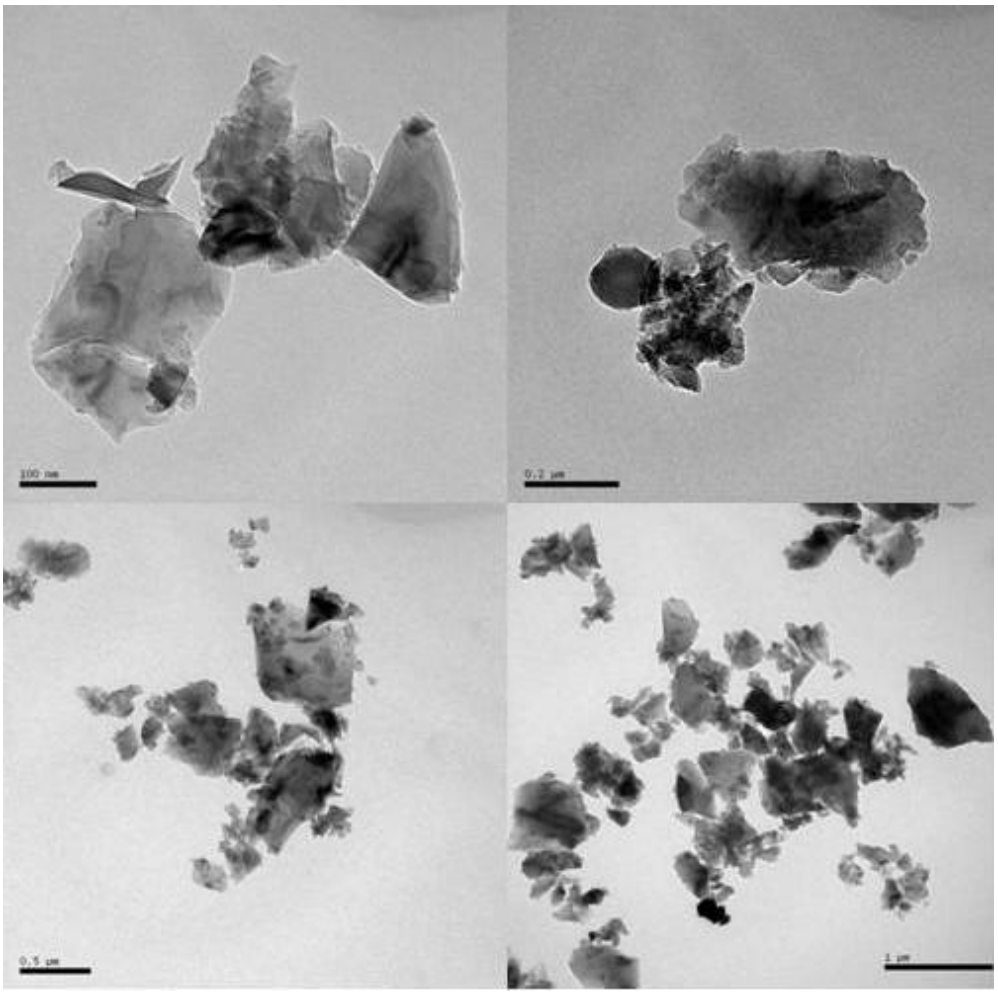
Şekil 4.2 : HP kalite B_4C'ün tane boyutu analiz sonucu

Yüzey alanı ölçümleri BET analizi ile yapılmıştır ve Çizelge 4.1'deki değerler elde edilmiştir. Tane boyutu değerlerine paralel olarak, küçük tane boyutundaki HS kalite B_4C' ün HS kaliteye göre daha geniş yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

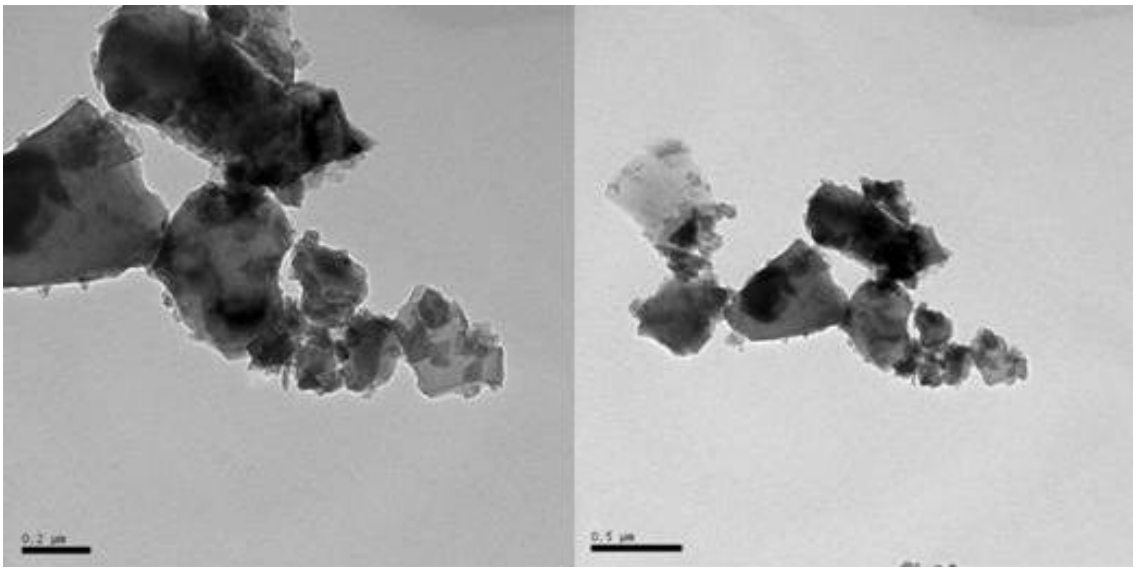
Çizelge 4.1 : BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri.

Malzeme	Yüzey Alanı (m^2/g)
HS kalite B_4C	13,6
HP kalite B_4C	8,34

B_4C tozlarının karakterizasyonunda, geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri alınmıştır. HP ve HS kalite bor karbür tozlarının TEM görüntüleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de görüldüğü gibidir. Görüntüler tane boyutu hakkındaki farkı doğrulamıştır. Bazı B_4C tozlarında rastlanan ve sinterlemeyi kolaylaştırdığı söylenen ikizlenmelere rastlanmamıştır [41].

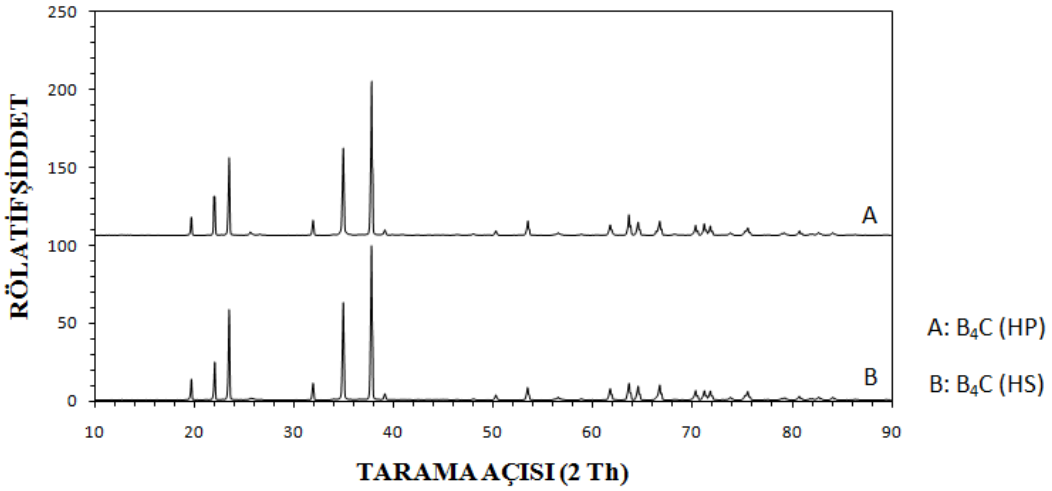


Şekil 4.3 : HS kalite Bor Karbür Tozunun TEM görüntüsü.



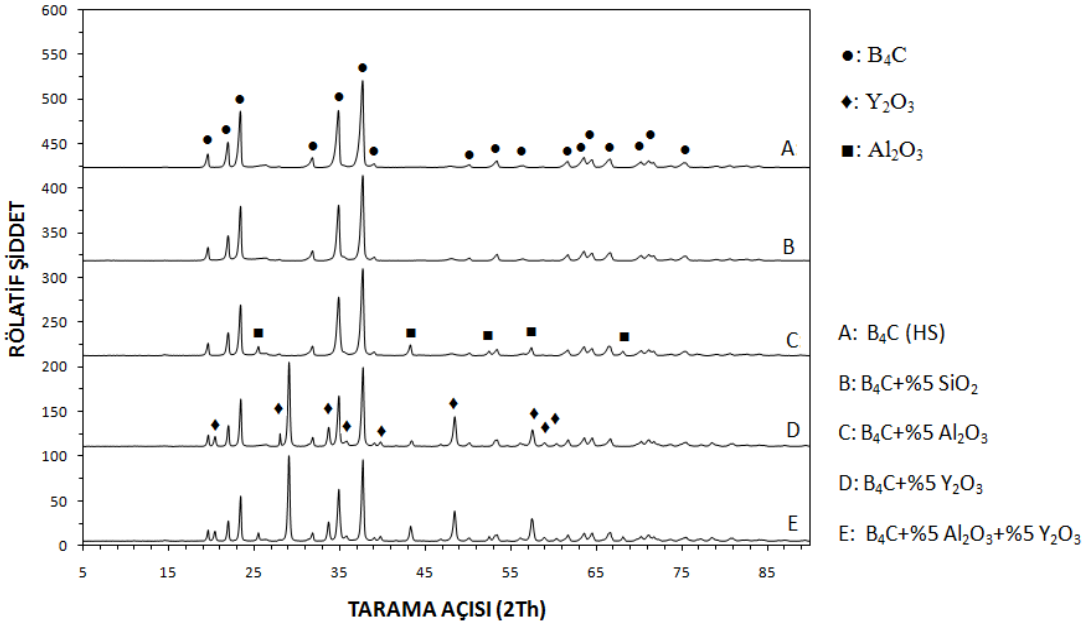
Şekil 4.4 : HS kalite Bor Karbür Tozunun TEM görüntüsü.

Yapılan X ışınları difraksiyonu analizi sonucunda HP ve HS kalite tozlarda, Şekil 4.5'te görüldüğü üzere, B_4C dışında bir faza rastlanmamıştır ve tozun yüksek safiyette olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 4.5 : HS ve HP kalite B_4C tozlarının X-ışınları Analizi

Tozların karakterizasyonunda son olarak, sinterlenmek üzere farklı oksit malzemelerle (Y_2O_3, Al_2O_3, SiO_2) karıştırılmış tozların X-ışınları analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Al_2O_3, Y_2O_3 içeren tozlarda Şekil 4.6'da görüldüğü gibi çeşitli bileşiklere ait pikler görülmüştür ancak SiO_2 içeren tozda SiO_2' e ait pikler görülmemiştir. Sebep kullanılan SiO_2 tozunun amorf olmasıdır.



Şekil 4.6 : HS kalite B_4C ve çeşitli katkılandırılmış tozların X-ışınları analizi

4.2 Çeşitli Parametrelerin Sinterleme ve Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Çalışmada sıcaklığın , başlangıç toz çeşidinin, katkı malzemelerinin ve ısıl işlemin, sinterleme ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar irdelenerek, neden sonuç ilişkileri kurulmuştur.

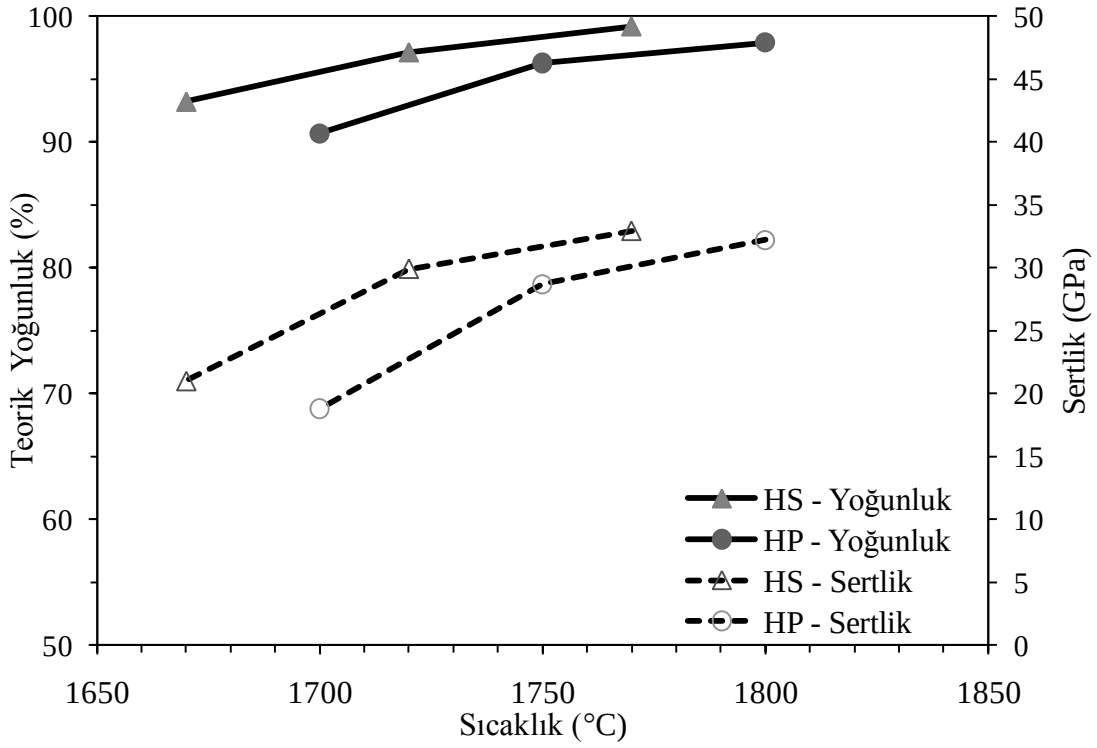
4.2.1 Bor karbürün spark plasma sinterlenmesinde sıcaklığın sinterleme üzerindeki etkisinin irdelenmesi

HP ve HS kalite B_4C tozları optimum sinterleme sıcaklığı ve bunun 50 ^oC ile 100 ^oC altındaki sıcaklıklarda SPS tekniği ile 50 MPa basınç altında 5 dk sinterlenmiştir. Yoğunluk sertlik değerleri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları ve toz cinsi Çizelge 4.2'de, sinterleme sonucu oluşan numunelerin teorik yoğunlukları ve sertlik değerleri Şekil 4.7'de görüldüğü gibidir. Sinterleme sıcaklığı düştükçe malzemenin yoğunluğunda ve sertliğinde de düşme görülmüştür.

Çizelge 4.2 : HP ve HS kalite B_4C tozlarının sinterlendiği sıcaklıklar

Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)
1-a	B_4C (HP)	1800
1-B	B_4C (HP)	1750
1-C	B_4C (HP)	1700
2-a	B_4C (HS)	1770
2-B	B_4C (HS)	1720
2-C	B_4C (HS)	1670

1770°C'da vakum atmosferinde gerçekleştirilen spark plazma sinterleme sonucu HS kalite B_4C tozu kullanılarak elde edilen numunenin nispi yoğunluğu % 99,2 mertebesinde iken, 1720^oC 'de bu değer %97,1'e ve 1670 ^oC'de %93,2' ye düşmüştür. Benzer şekilde HP tozu ile 1800^oC'de aynı koşullarda yapılan sinterleme sonucu oluşan numunede nispi yoğunluk % 97,9 civarındayken, 1750^oC'de yoğunluk değeri % 96,3'e, 1700 ^oC' de % 90,7'e gerilemiştir.



Şekil 4.7 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş HP ve HS kalite bor karbür numunelerinin sertlik ve yoğunluk değişimleri

Numunelerin sertlik değerlerine bakıldığında HP kalite için 1800 ^oC'de sinterlenmiş numunedeki 32,2 GPa olan sertlik değeri 1750 ^oC'de üretilen numune için 28,7 GPa'a, 1720 ^oC'de sinterlenmiş numunede 18,8 GPa' a gerilemiştir. HS kalite için

1770 ^{o}C'de 32,9 GPa olan sertlik değeri, 1720 ^{o}C'de üretilen numune için 29,9 GPa'a, 1670 ^{o}C'de elde edilen numune için 21 GPa'a düşmüştür.

Sinterleme, difüzyon ile gerçekleşir ve difüzyon sıcaklık arttıkça artar, dolayısıyla daha yoğun numuneler elde edilmesini sağlanır. Difüzyon atom ve boşlukların; yüzey, tane sınırı boyunca veya malzeme hacimine doğru hareketini kapsar. B_4C' ün sinterlenmesinde olduğu gibi, katı hal sinterleme hacim difüzyonu ile malzeme taşınımını içerir. Tane sınırlarındaki veya latis dislokasyonlarının hacim difüzyonu çekilme ile sonuçlanır. Katı hal sinterlemedeki itici güç, birbirine temas eden partiküllerle, bu partiküllerin serbest yüzeyleri arasındaki kimyasal potansiyel veya serbest enerji farkıdır. Nispi yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile artışı, yüksek sıcaklıklarda kütle taşınımının daha hızlı ve daha fazla miktarda olmasından kaynaklanmaktadır. Sinterlemenin tamamlanması belli bir sıcaklıkta, belli bir süre bekleme ile gerçekleşmektedir. Sinterlenmenin tamamlanması, çekilmenin tamamlanması ile anlaşılabilir. HP ve HS kalite tozlar için sırasıyla 1800°C ve 1770°C' de çekilmelerin tamamlandığı deneyler esnasında tespit edilmiştir. Dolayısıyla çekilmenin durduğu sıcaklıklarda en yoğun numuneler elde edilmiştir.

Daha düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise, çekilmenin duracağı sıcaklığa ulaşılmadığı için numunelerin yoğunlukları düşüktür. 50°C ve 100°C daha düşük sıcaklıklarda, sinterlenme tamamlanmadığı için, yoğunluk düşük kalmıştır. Dolayısıyla, numuneler fazla por içermektedirler ve sertlik değerleri sinterleme sıcaklığının düşmesi ile düşmektedir.

Benzer olarak, HP D5/1 tipi SPS sistemi ile 1800-2200^{o}C arasında 32–51 MPa yük ile yapılan 20 mm çapında HS kalite B_4C ile üretilen numunelerin sinterlenmesinde, artan sıcaklık ile yoğunluğun arttığı ve %99 üzeri 2,51-2,52 g/cm^3 yoğunluk değerleri elde edilmiştir [63]. Kyoung Hun Kim ve arkadaşları da, 1950^{o}C üzerinde SPS ile sinterledikleri 15 mm çap ve and 4 mm kalınlıkta numunelerde, HS kalite B_4C tozu kullanarak %99 üzeri yoğunlukları elde etmişlerdir [65]. Farklı çalışmalarda farklı sinterleme sıcaklıklarının görülmesinin sebebi, sıcaklıkların pirometrelerle farklı yerlerden ölçülmesi ve numune boyutlarının farklı olmasıdır.

4.2.2 Bor sarbürün spark plazma sinterlenmesinde başlangıç toz cinsinin sinterleme üzerine etkilerinin irdelenmesi

Yapılan deneyler sonucunda HP kalite B_4C numunelerinin optimum sinterleme sıcaklığının, HS kalite B_4C tozuna göre 30^oC daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere daha küçük tane boyutuna sahip HS kalite B_4C tozu ile elde edilmiş numunelerde yoğunluk %99'un üzerinde teorik yoğunluk değerleri verirken, HP kalite B_4C tozu %97-98,5 arası yoğunluk değerleri vermiştir.

Çizelge 4.3 : Sinterlenmiş HP ve HS kalite B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri

Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)
1-a	B_4C (HP)	1800	2,47	97,9
1-b	B_4C (HP)	1800	2,51	98,5
1-c	B_4C (HP)	1800	2,45	97,22
2-a	B_4C (HS)	1770	2,5	99,21
2-b	B_4C (HS)	1770	2,5	99,15
2-c	B_4C (HS)	1770	2,52	99,86

Sinterleme karmaşık fiziksel ve kimyasal bir üretim yöntemidir. Çekilme, yoğunlaşma ve tane büyümesi olmak üzere üç başlık altında incelenir. Başlangıç tozu, üç aşamadan önce son ürünün çeşitli özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Küçük parçacıklarda boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atom gerekir. Atomların hareket mesafesi daha kısadır ve gerilme daha büyüktür. Doğal bir sonuç olarak, küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı sinterlenir. Başlangıç tozunun küçük partikül boyuna sahip olması, daha fazla boyun verme olayının gerçekleşmesine, bu sayede daha düşük sıcaklıklarda sinterleme yapılmasına olanak sağlamaktadır. Deneysel çalışmalarda da, HS kalite için 1,78 µm olan tane boyutu, HP kalite toz için 2,95 µm analiz edilirken ve HS kalite B_4C ile yapılan numunelerin sinterlenmesi daha düşük sıcaklıklarda yapılmıştır. Aynı zamanda, numunelerdeki porların boyutlarıda daha küçük olduğu için, daha yoğun numuneler elde edilmiştir.

SPS sisteminin yanında, daha küçük tane boyutunda malzeme üretimi içinde çalışmalar yapılmıştır. Dipanker ve arkadaşları SPS sisteminde mikron altı (800 nm) bor karbür tozlarını %99.2 teorik yoğunlukta sinterlemiştir [64].

Diğer bir çalışmada, HS kalite B_4C (1,78 μm) ve 6μm boyutunda iki farklı toz %8 Y_2O_3 ile sinterlenmiştir ve sinterleme sonucunda daha küçük tane boyutuna sahip HS kalite B_4C toz karışımından sinterlenmiş numunenin teorik yoğunluğu %97,5 hesaplanırken diğer tozu içeren karışımın sinterlenmesi sonucu %87 teorik yoğunluk elde edilmiştir [53].

4.2.3 Sinterleme öncesi 1300°C'de 30 dakika beklemenin sinterleme üzerindeki etkisinin irdelenmesi

Bor karbür tozunun 1770°C'de 50MPa basınç altında 5 dakika vakum atmosferinde sinterlenmesi öncesinde 1300°C'de 30 dakika bekletilmesi ile 2-d numaralı numune elde edilmiştir. Isılı işlem görmüş 2-d numunesi ile ısıl işlem görmemiş 2-d numaralı numunenin yoğunluk değerleri, Çizelge 4.4'te görüldüğü gibidir. 2-a ile 2-d numaralı numuneler, kırılma tokluğu hariç benzer değerler göstermiştir.

Çizelge 4.4 : Sinterleme esnasında 1300°C'de 1 saat bekletilen B_4C ve normal sinterlenmiş B_4C'ün yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Numune	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)	Sertlik (Gpa)	Kırılma Tokluğu ($MPam^{1/2}$)
2-a	2,5	99,2	32,9 ±1,75	4,2 ± 0,9
2-d	2,5	99,05	32,8 ±0,7	2,6 ± 0,2

Kyoung Hun Kim ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada sinterlenmeden önce 1300°C'de 1 saat bekletilen numunenin daha yüksek yoğunluk değerleri verdiği ve bunun B_2O_3'ün sinterleme öncesi SPS sisteminde oluşan spark plazma ile uçurulması ve sinterlemenin başlangıç sıcaklığını düşürmesi sayesinde olduğu iddia edilmiştir. 1950°C'de sinterlenen HS kalite B_4C'ün içindeki B_2O_3'ün giderilerek %99 teorik yoğunluktaki numuneler elde edilmiştir. B_2O_3 ün giderilmesi ile B_4C-B_4C direkt temasının sağlandığı ve böylece düşük sıcaklıkta latis ve/veya tane sınırı difüzyonunu hızlandırarak daha kolay sinterlendiği anlatılmıştır [65].

Isıl işlem ile başlangıç B_4C tozunda, gerek havadaki nemden dolayı, gerek gelen hammadde olabilecek, fakat XRD ile tespit edilememiş B_2O_3'in 1300°C'de alt oksitlerini oluşturarak uçmasını sağlamak amaçlanmıştır. B_2O_3'ün sinterleme esnasında engel teşkil ettiğinden dolayı, sinterleme öncesi uçurulmasının son üründe daha yüksek yoğunluk ve daha iyi mekanik özellikler elde edilmesi amaçlamıştır, fakat tozumuzda B_2O_3 bulunmayışı sebebi ile yapılan ısıl işlem sonucu kırılma

tokluğu hariç benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kırılma tokluğundaki düşüşün bekleme esnasında tane büyümesi olduğu düşünülmektedir.

4.2.4 Bor karbürün spark plasma sinterlenmesinde katkı malzemelerinin yoğunluk ve bileşim üzerine etkisinin irdelenmesi

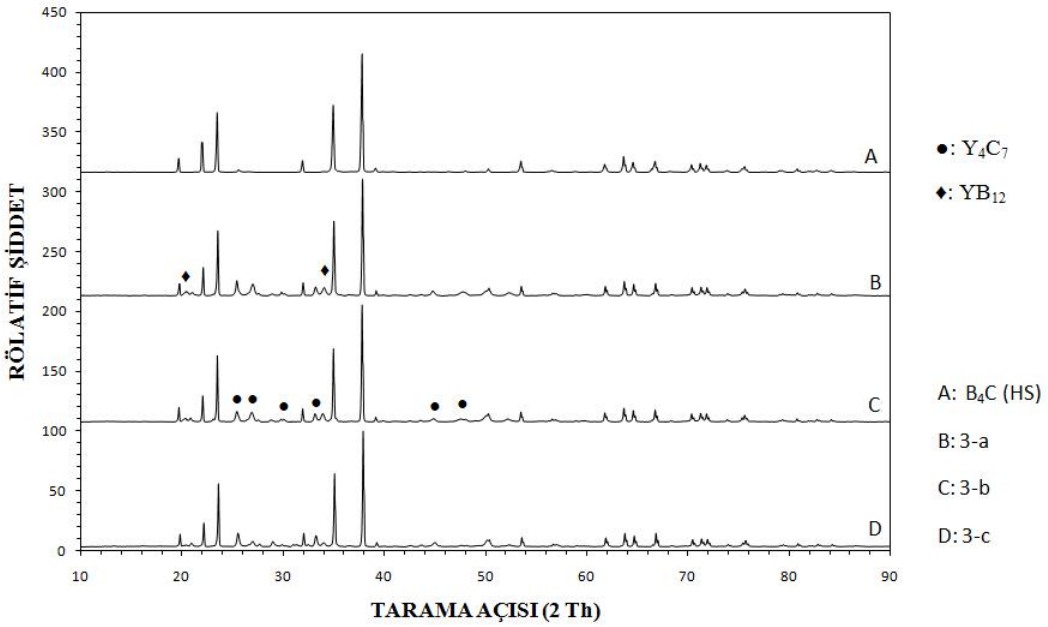
Ytriyum oksit katkısı ile 1740 ^{o}C'de elde edilen üç adet numunenin yoğunluk değerleri Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere 2,57 g/cm^3 olarak saptanmıştır. Numunelerin teorik yoğunlukları da %99,5 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 : Sinterlenmiş Y_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri

Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^{o}C)	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)
3-a	B_4C+%5 Y_2O_3	1740	2,57	99,46
3-b	B_4C+%5 Y_2O_3	1740	2,57	99,57
3-c	B_4C+%5 Y_2O_3	1740	2,57	99,5

%5 Y_2O_3 içerecek şekilde hazırlanmış HS kalite bor karbür, karışımı 1740 ºC'de 5 dk. ve 50 MPa basınçta, vakum atmosferinde spark plazma sinterlenme ile elde edilen numunelerin faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.8'de görünmektedir. Sinterleme esnasında B_4C ve Y_2O_3' in reaksiyona girerek Y_4C_7 ve YB_{12} bileşiklerini oluşturduğu anlaşılmıştır. Analiz sonucunda hiç Y_2O_3 görülmemiş olması, tüm Y_2O_3' ün reaksiyonlar sonucu harcandığını göstermektedir.

Adrian Goldstein ve arkadaşları, çalışmalarında, Y_2O_3' ün B_4C' ün sinterlenmesi üzerindeki etkisini basınçsız sinterleme sisteminde incelenmiştir. Borür yapıcı amacıyla katkılandırılmıştır. Borüre dönüşümün gerçekleştiği katı hal reaksiyonlarının 1100°C ile 1900°C arasında tamamlandığından bahsedilmiştir. Ayrıca, çalışmada Y_2O_3 katkısı ile Y-B ve Y-B-C yapılarınında gözlemlenebileceği belirtilmiştir [53].



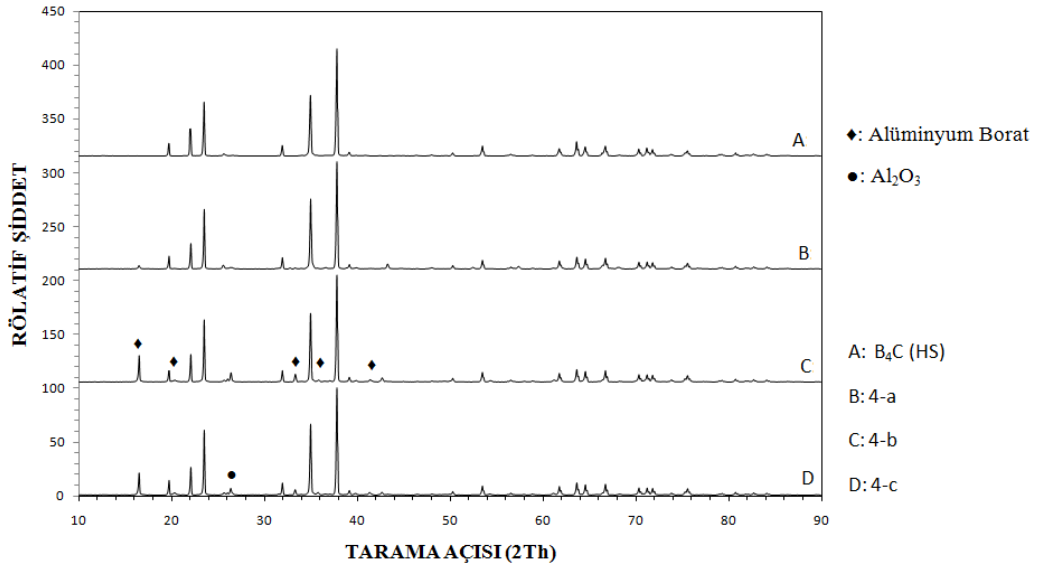
Şekil 4.8 : 1740 °C'de 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. sinterlenmiş ağırlıkça %5 Y_2O_3 içeren HS Kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri

Alüminyum oksit katkısı ile 1750 ^oC'de üretilen üç adet numunenin yoğunluk değerleri Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere 2,52-2,53 g/cm^3 olarak saptanmıştır. Numunelerin teorik yoğunlukları da 4-a numunesi için %98,6 elde edilirken, 4-b ve 4-c numuneleri için %98,3 civarında hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 : Sinterlenmiş Al_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri

Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)
4-a	B_4C+%5 Al_2O_3	1750	2,53	98,66
4-b	B_4C+%5 Al_2O_3	1750	2,52	98,33
4-c	B_4C+%5 Al_2O_3	1750	2,53	98,38

Hae-Won Kim ve arkadaşları, Al_2O_3-B_4C toz karışımının 2000°C' de sıcak presleme yöntemiyle üretiminin incelediği bir çalışmada, %5 altındaki Al_2O_3 katkılamalarında, sinterleme sonrası serbest alumina kalmadığı ve katı hal reaksiyonları ile 2150°C'de $AlB_{12}C_2$ oluştuğu, aynı zamanda yoğunluğun arttığını ifade etmiştir [22]. Oysaki yaptığımız çalışmada, Al_2O_3'ün %5'lik katkısının malzemenin yoğunluğunu düşürdüğü fakat bunun yanında, sinterleme sıcaklığını 50^oC düşürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.9 : 1750 ºC'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dakika sinterlenmiş ağırlıkça %5 Al_2O_3 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri

%5 Al_2O_3 içerecek şekilde hazırlanmış HS kalite bor karbür karışımı 1750 ºC'de 5 dk. ve 50 MPa basınçta, vakum atmosferinde spark plazma sinterlenme ile elde edilen numunelerin faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir.Sonuçlar Şekil 4.9'da görülmektedir. Sinterleme esnasında B_4C ve Al_2O_3'ün reaksiyona girerek farklı yapılardaki alüminyum boratlar oluşmuştur. 4-b ve 4-c numaralı numunelerde hem Al_2O_3 hem alüminyum boratlar gözlemlenirken, az miktarda Al_2O_3 kaldığı görülürken, 4-a numaralı numunede diğer iki numuneye nazaran daha az miktarda alüminyum borat oluştuğu anlaşılmıştır.

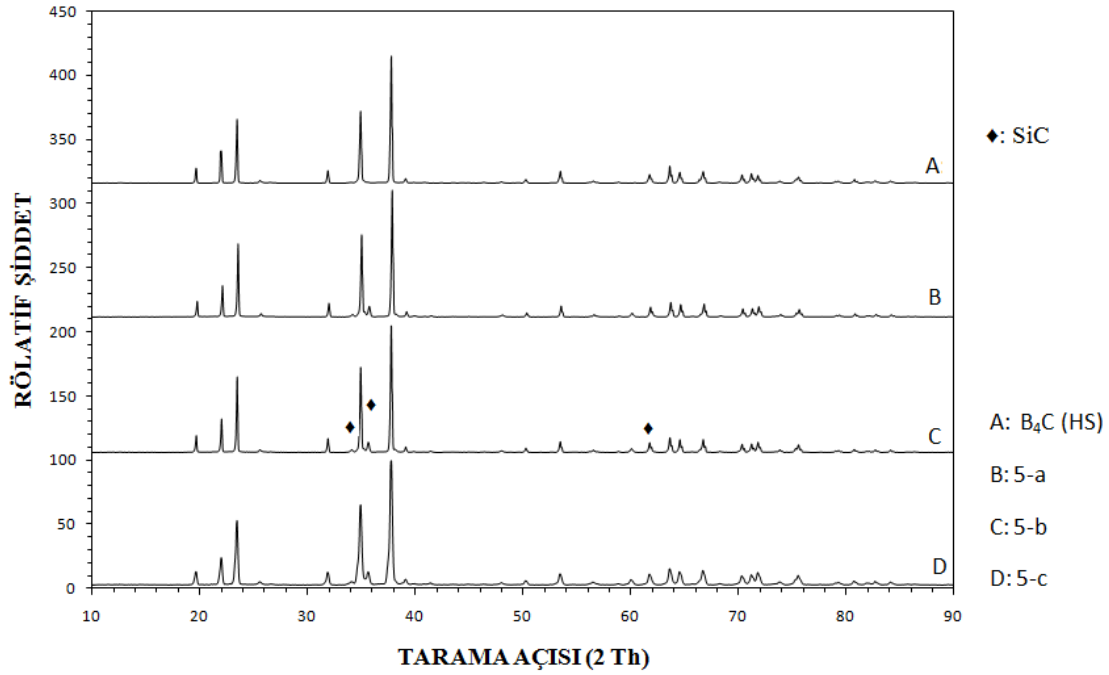
Yaptığımız SPS ile sinterleme çalışmasında alüminyum borat oluştuğu XRD çekimleri ile anlaşılmışken, sıcak presleme ile yapılan çalışmalarda $AlB_{12}C_2$ oluştuğu anlaşılmıştır [22].

Çizelge 4.7 : Sinterlenmiş SiO_2 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri

Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)
5-a	B_4C+%5 SiO_2	1700	2,45	97,18
5-b	B_4C+%5 SiO_2	1700	2,46	97,6
5-c	B_4C+%5 SiO_2	1700	2,47	97,71

Silisyum dioksit katkısı ile 1700 ^oC' de üretilen üç adet numunenin yoğunluk değerleri Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere 2,45-2,48 g/cm^3 aralığında ölçülmüştür.

Numunelerin teorik yoğunlukları da sırasıyla %97,18, %97,60 ve %97,71 olarak hesaplanmıştır.



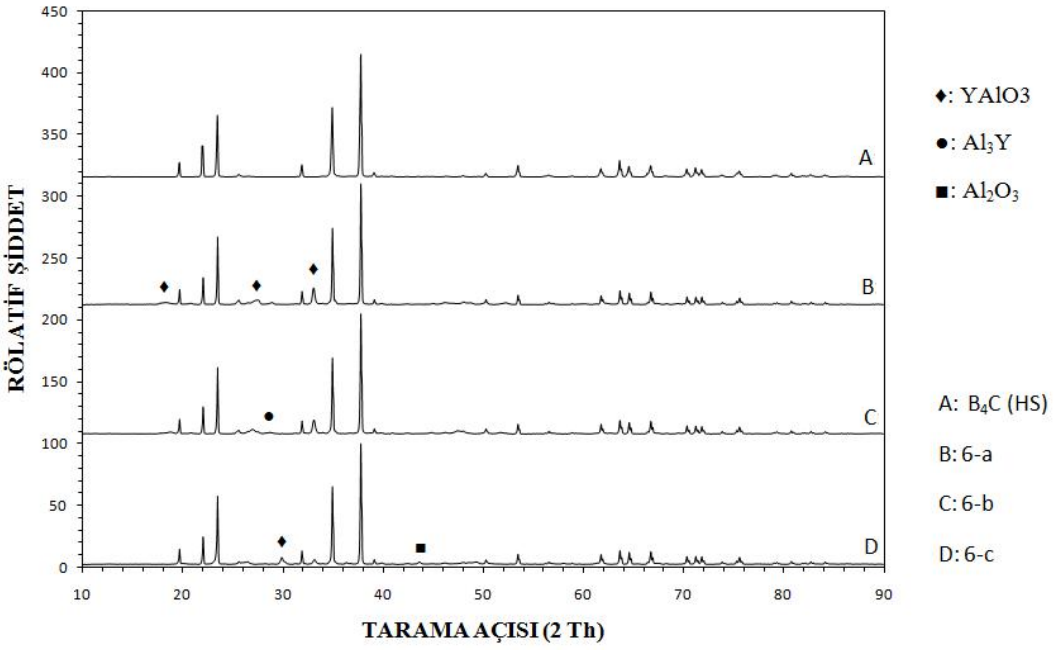
Şekil 4.10 : 1700 ℃'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dakika sinterlenmiş ağırlıkça %5 SiO_2 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri

%5 SiO_2 içeren 1700 ºC'de 5 dk. ve 50 MPa basınçta, vakum atmosferinde spark plazma sinterlenme ile sinterlenmiş numunelerin faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir. Görünen pikler ve bu piklere karşılık gelen fazlar Şekil 4.10'daki gibidir. Sinterleme esnasında B_4C ve SiO_2'in reaksiyona girerek SiC oluşturduğu görülmüştür. Analiz sonucunda hiç SiO_2 görülmemiş olması, tüm SiO_2' in reaksiyonlar sonucu harcandığını ve SiC' e dönüştüğünü ispatlamaktadır.

Herbirinden %5 olmak üzere Al_2O_3 ve Y_2O_3 katkısı ile 1700 ^oC' de üretilen üç adet numunenin yoğunluk değerleri Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere 2,57-2,58 g/cm^3 civarında hesaplanmıştır. Numunelerin teorik yoğunlukları da sırasıyla %97,59, %97,90 ve %98,07 olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.8 : Sinterlenmiş Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numunelerinin yoğunluk değerleri

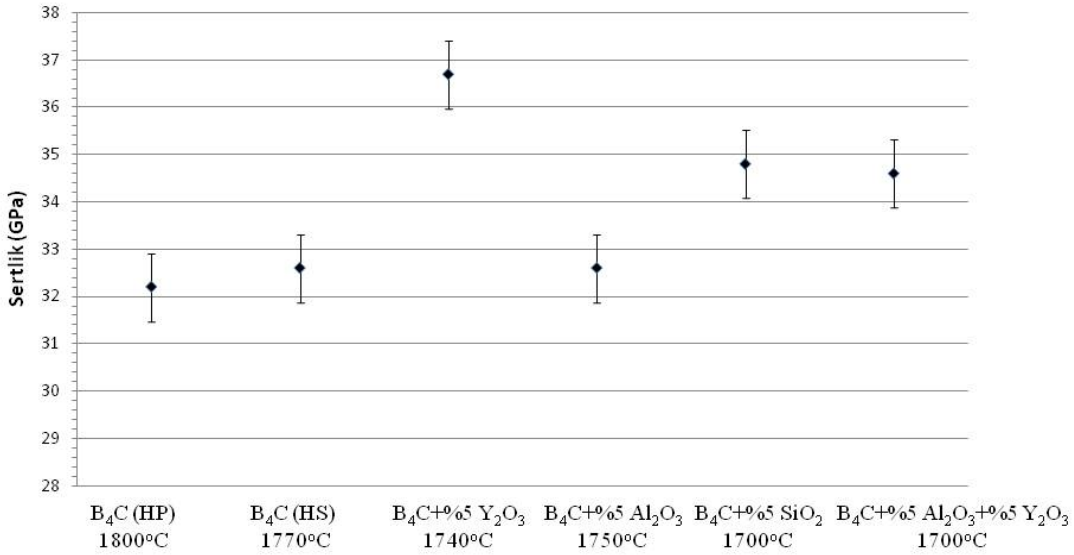
Numune No	Toz	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (%)
6-a	B_4C+%5 Al_2O_3+%5 Y_2O_3	1700	2,58	98,07
6-b	B_4C+%5 Al_2O_3+%5 Y_2O_3	1700	2,58	97,9
6-c	B_4C+%5 Al_2O_3+%5 Y_2O_3	1700	2,57	97,59



Şekil 4.11 : 1740 °C'da 50MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dakika sinterlenmiş ağırlıkça %5 Y_2O_3 + %5 Al_2O_3 içeren HS kalite B_4C numunelerin difraksiyon paternleri

%5 Al_2O_3 ve %5 Y_2O_3 içerecek şekilde hazırlanmış HS kalite bor karbür karışımı 1700 ºC'de 5 dk. ve 50 MPa basınçta, vakum atmosferinde spark plazma sinterlenme sinterlenmiş ve faz dönüşümleri Şekil 4.11'de görüldüğü üzere X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir. Sinterleme süresince Y_2O_3 ve Al_2O_3' in reaksiyona girerek , $YAlO_3$ ve Al_3Y oluşturduğu anlaşılmıştır. Reaksiyonlar ile 6-b ve 6-c numaralı numunelerdeki Al_2O_3 tamamen tüketilirken, 6-a numaralı numunede bir miktar serbest Al_2O_3 kaldığı ve piklerin daha küçük oluşundan dolayı daha az miktarda $YAlO_3$ oluştuğu sonucuna varılmıştır.

4.2.5 Katkı malzemelerinin sertlik, kırılma tokluğu ve eğme dayanımı üzerindeki etkilerinin irdelenmesi

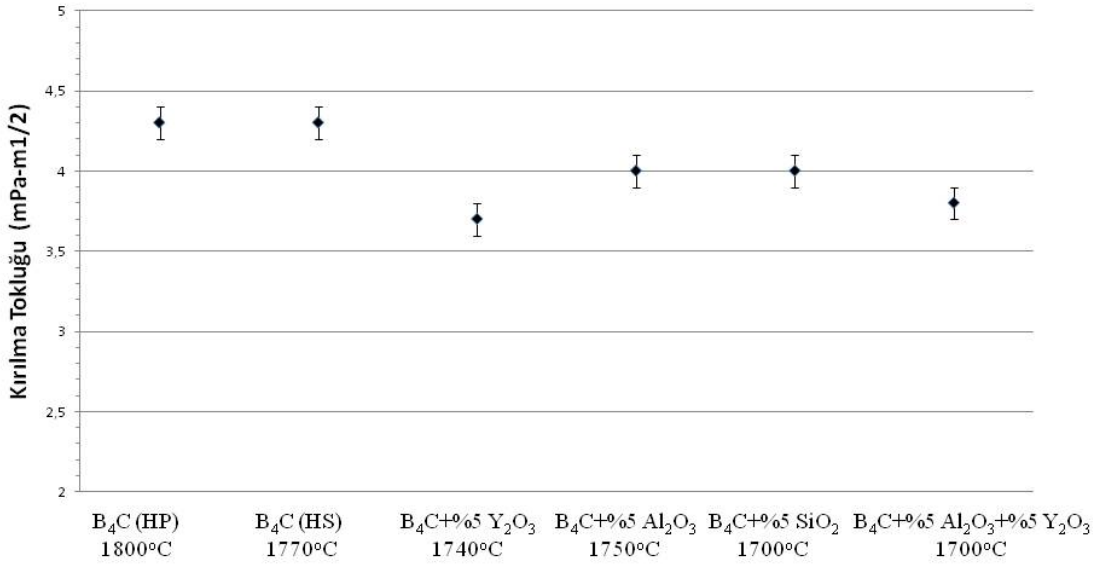


Şekil 4.12 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş katkılı ve katkısız numunelerin sertlik değerleri karşılaştırması

HP ve HS kalite tozlardaki partikül boyutu farklı sebebiyle, tozların sinterlenmesi sonrasında, HS kalite B_4C tozu ile üretilen numunelerde yoğunluk yüksek olduğu gibi, sinterlenmiş numunelerin tane boyutlarıda küçüktür. Dolayısıyla malzeme daha mukavimdir ve daha yüksek sertlik değerleri verdiği Şekil 4.12'de görülmektedir.

Şekil 4.12'den anlaşıldığı gibi, katkılı numunelerde en yüksek sertliği 36,7 GPa ile Y_2O_3 katkılı numuneler verirken, onu 34,8 GPa ile SiO_2 katkılılar takip etmektedir. Al_2O_3 ve Y_2O_3'ü bir arada içeren numuneler 34,6 GPa sertlik değerinde iken, Al_2O_3 katkılı numunelerde sertlik 32,6 GPa olarak, katkısız HS kalite B_4C ile benzer bir değer elde edilmiştir.

Al_2O_3 ün B_4C'e ilavesi üzerine sıcak presleme tekniği ile yapılan çalışmada %2,5'a kadar Al_2O_3 ilavesinin sertlik değerlerini arttırdığı, daha yüksek katkılarda ise düşürdüğü gözlemlenmiştir. Sertlik değerinin 24 GPa'dan 34 GPa'a yükseldiği ispatlanmıştır. Sertlikteki artışlar porozitenin %1'e kadar düşmesiyle açıklanmıştır [22].



Şekil 4.13 : Farklı tozlar ve farklı katkı malzemeleri ile kırılma tokluğundaki değişimler

Şekil 4.13'te görüldüğü üzere, en yüksek kırılma tokluğuna sahip numunenin HS ve HP kalite tozlar ile üretilen numuneler olduğu görülmektedir. Yapılan katkıların kırılma tokluklarını düşürdüğü anlaşılmıştır. En düşük kırılma tokluğu 36 GPa ile en yüksek sertliğe sahip olan Y_2O_3 katkılı numunede 3,7±0,3 $MPam^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Y_2O_3'ü 3,8±0,3 $MPam^{1/2}$ ile Al_2O_3+Y_2O_3 katkısı izlerken, katkılılarda en yüksek kırılma tokluğu değerlerini 4±02 $MPam^{1/2}$ ve 4±0,3 $MPam^{1/2}$ değerleri ile sırasıyla Al_2O_3 ve SiO_2 katkılı numunelerde elde edilmiştir.

Seramiklerin yüksek elastisite modülüne sahip olmamaları ve aynı zamanda plastik deformasyon göstermemeleri nedeniyle, yüklemelerle ve keskin partiküller ile yüzeye etki yapılması durumunda bölgesel olarak gerilme yoğunlaşması meydana gelmektedir. Genellikle sertliği yüksek olan numunelerde kırılma tokluğunun daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Bunun nedeni sert numunelerde tane sınırlarındaki enerji daha yüksek oluşudur ve bundan dolayı çok hızlı bir şekilde çatlak / mikro çatlak oluşumuna neden olurlar. Benzer şekilde küçük tane boyutlu numunelerde kırılma tokluğu daha yüksek olurken, büyük tanelerde daha düşüktür, çünkü tane boyutu arttıkça, çatlağa karşı koyacak enerji düşük olduğu için, çatlak daha fazla ilerlemektedir.

Literatürde bulunan, SPS ile üretilen B_4C numunelerinin sinterleme davranışları ve mekanik özellikleri isimli çalışmada, B_4C seramiklerinin 1300°C'de 1 saat bekletilerek B_2O_3 giderilmiş 1850-2000°C aralığında üretilmiş numunelerinde 4,7

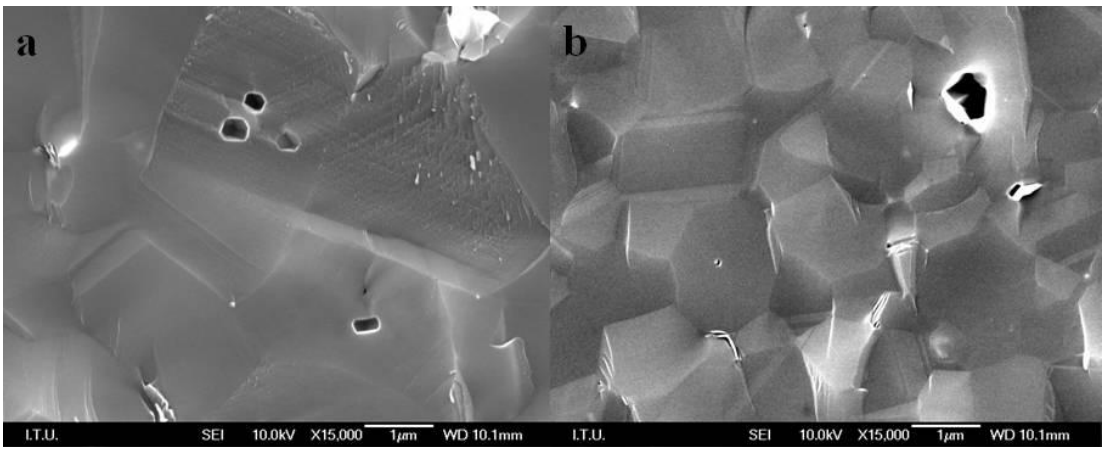
$MPam^{1/2}$ ile 5,1 $MPam^{1/2}$ arası değerler hesaplanırken, ısıl işlem uygulanmamış numunelerde aynı sıcaklık aralığında 3,4-3,6 $MPam^{1/2}$ arasında değerler elde edilmiştir [65].

S. Hayun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, kırılma tokluğu değerleri Palmqvist çatlak sistemleri denklemleri ile 3.9–4.9 $MPam^{1/2}$ aralığında ölçülmüştür [66].

Çalışmamızda elde edilen katkısız malzemelerdeki 4,3±0,7 $MPam^{1/2}$ civarındaki değerler literatürdeki değerlerin ortalamasında kalmıştır.

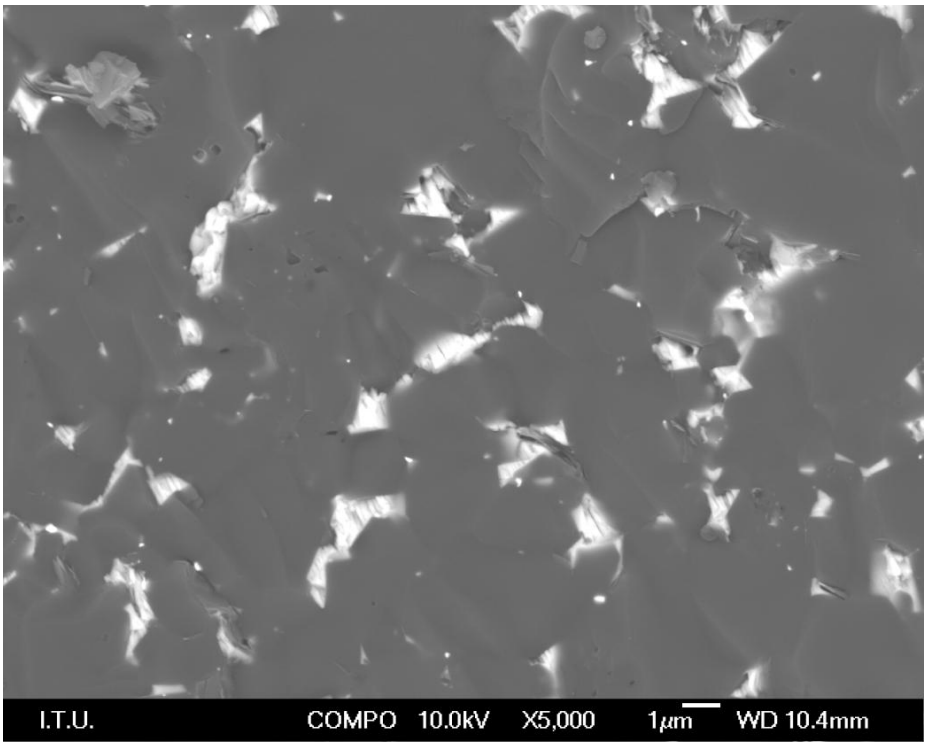
Diğer bir çalışmada ise, sıcak presleme ile 2000°C'de 1 saat Al_2O_3 ilavesiyle üretilen B_4C'ün kırılma tokluğunu arttırdığı, %5 katkı ile kırılma tokluğu değeri 3,7-3,8 $MPam^{1/2}$ değerlerinde hesaplanırken, %10 katkı ilavesi ile 4 $MPam^{1/2}$ civarlarında değerler elde edilmiştir [22]. Çalışmamızda Al_2O_3 katkısının sonucu elde edilen veriler literatürdeki çalışma ile paralellik göstermektedir.

4.3 Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri



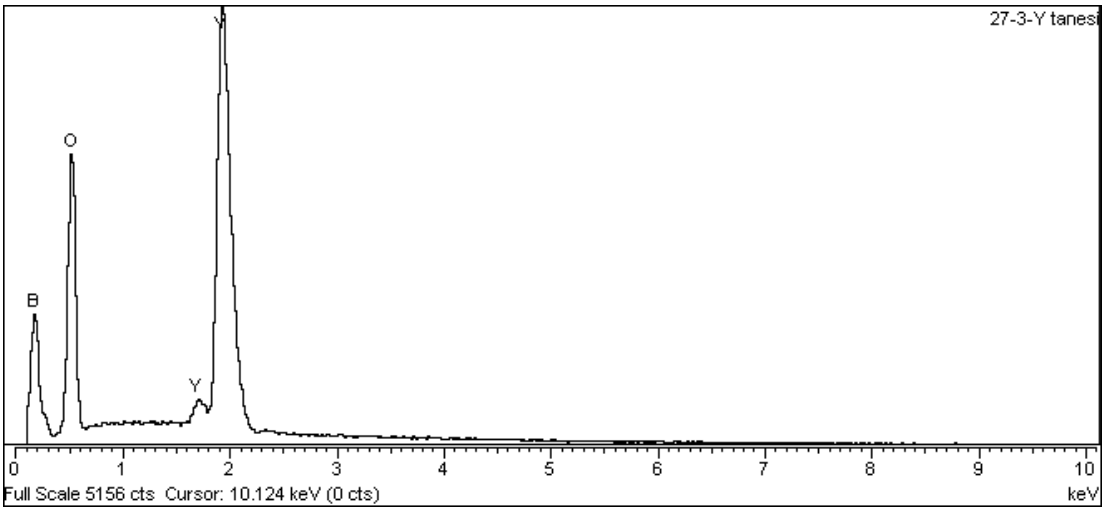
Şekil 4.14 : B_4C numunelerinin SEM görütüleri, a-HP kalite sinterlenmiş B_4C, b-HS kalite sinterlenmiş B_4C

HP kalite ve HS kalite B_4C tozlarıyla 1800°C ve 1770°C' de sinterlenen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.14'de görüldüğü gibidir. Buradan HS'deki 1-2 μm daha küçük tane boyutu gözlemlenirken, HP kalite toz ile üretilen numunede 2-3 μm tane boyutu gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrası tane boyutları arasındaki fark ve başlangıç tozları arasındaki fark paralel özellik göstermektedir. HP ve HS kalite tozlarla üretilen numunelerde porların eşit büyütlükte ve dağılımda olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.15 : 3-b numaralı Y_2O_3 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü

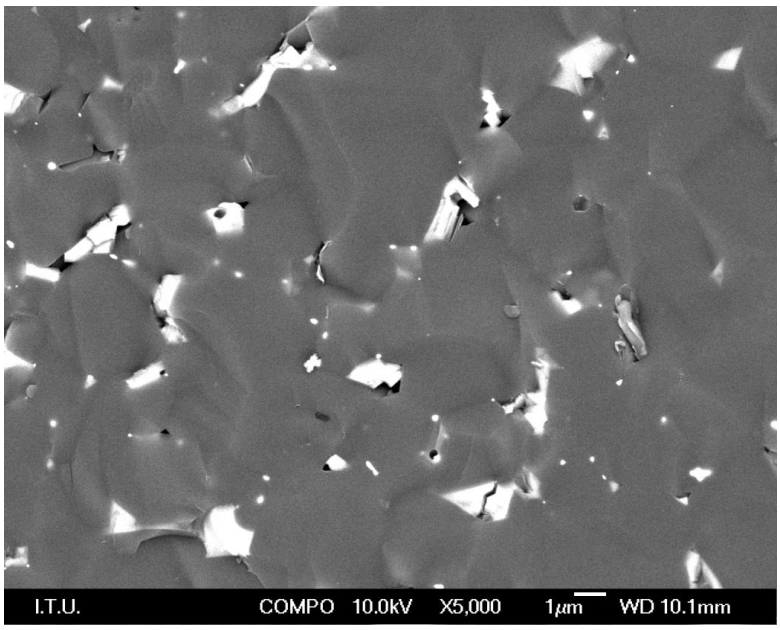
Yoğunluk bakımından katkısız malzemelerle aynı veya daha yüksek değerleri veren Y_2O_3 katkılı B_4C numunesinin SEM görüntüsü şekil 4.15'te görüldüğü gibidir. Porların %1'den daha az olduğu yapıdaki beyaz bölümlerin YB_{12} ve Y_4C_7 içerdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.16 : 3-b numaralı Y_2O_3 katkılı B_4C numunesinin beyaz bölgesinde alınan EDS analizi

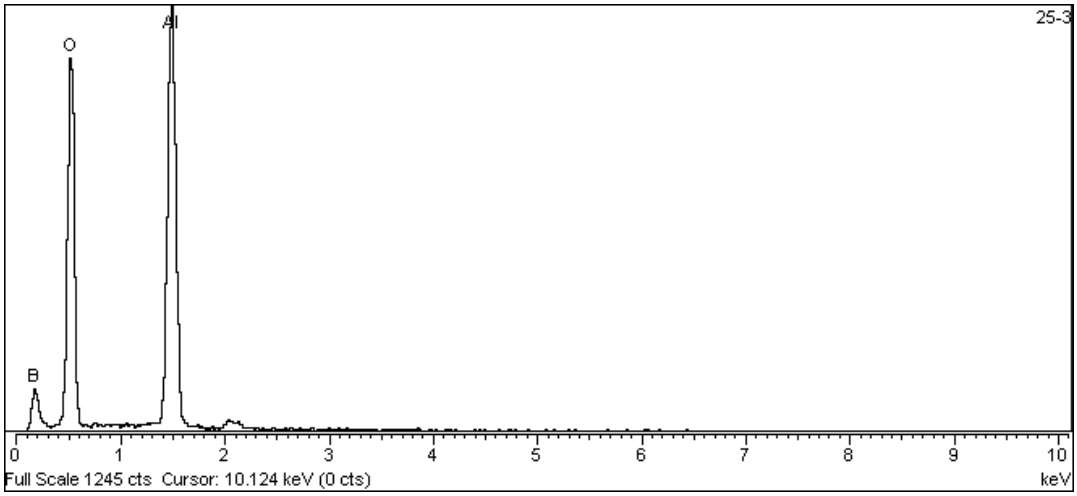
Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, EDS analizinde beyaz bölgelerde Y, O ve B elementlerinin olduğu görülmüştür. XRD analizlerinden anlaşıldığı üzere YB_{12}

varlığı anlaşılmaktadır. EDS analizlerinde oksijen varlığının görülmesi, YB_{12} oluşurken B_2O_3 oluştuğu düşündürmektedir.

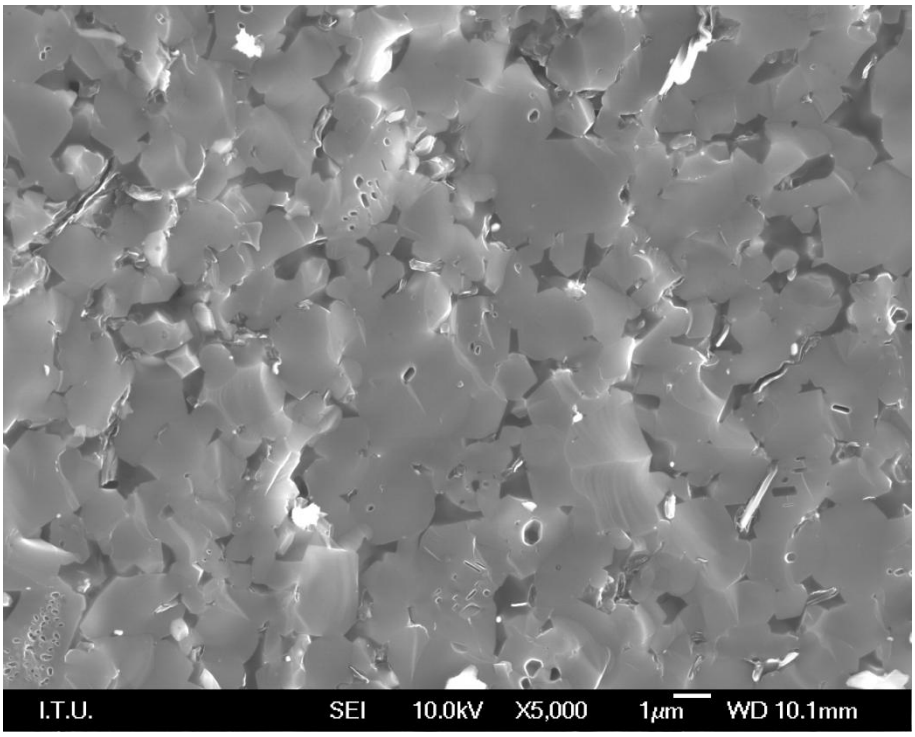


Şekil 4.17 : 4-a numaralı Al_2O_3 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü

HS kalite bor karbür'e %5 Al_2O_3 ilavesi ile sinterlenmiş numunelerin Şekil 4.17'deki kırık yüzey SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman, tane boyutu hakkında yorum yapmak pek olası gözükmemektedir.Porların homojen fakat aluminyum boratlarca yoğun bölgelerde olduğu söylenebilir. Görünen beyaz fazlar Şekil 4,18'de görüldüğü gibi, EDS analizi sonucunda sadece Al, B ve O içeren XRD' gözlemlenen aluminyum boratların olduğu anlaşılabilir.

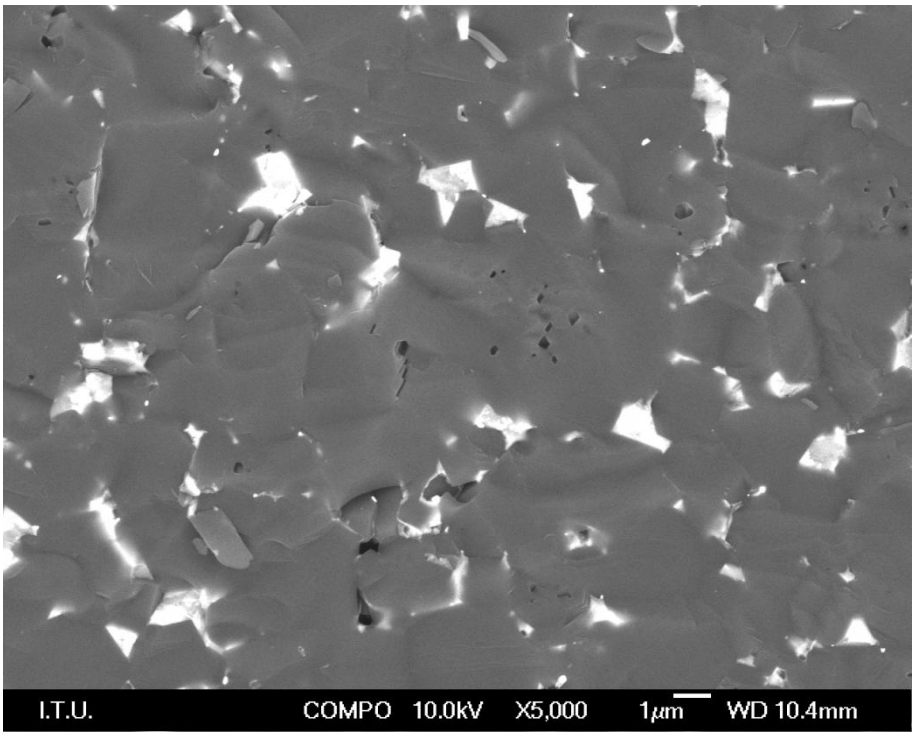


Şekil 4.18 : 4-a numaralı Al_2O_3 katkılı B_4C numunenin EDS sonucu



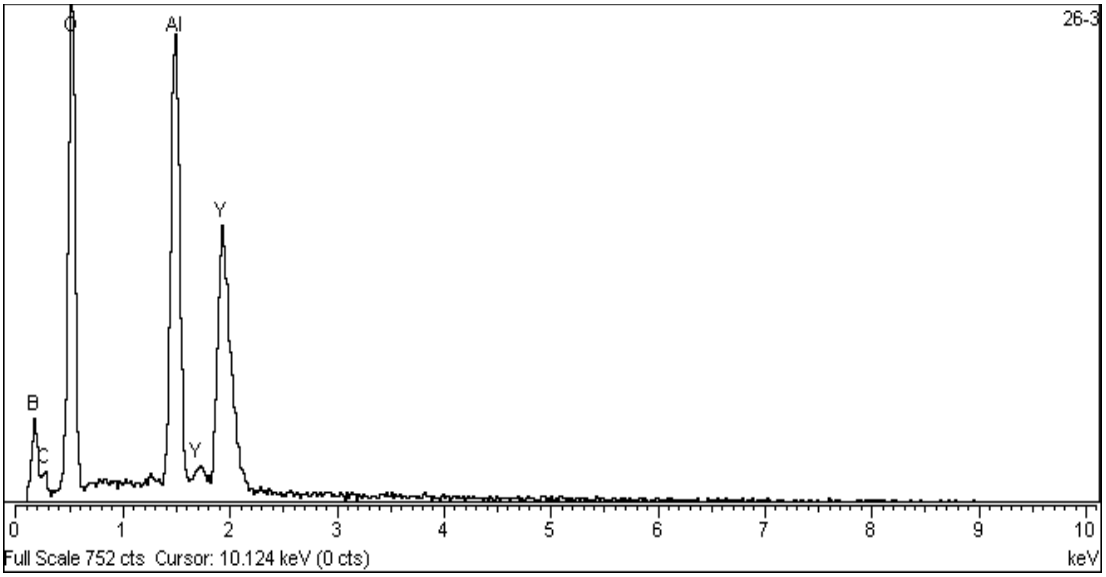
Şekil 4.19 : 5-c numaralı SiO_2 katkılı B_4C numunenin SEM görütüsü

SiO_2 katkılı numunelerin SEM görüntülerinde, Şekil 4.19'da, açık gri gözüken bölgelerin B_4C olduğu, ve koyu renkte gözüken bölgelerin ise B, Si ve O içeren, tahmini olarak borosilikat camı olduğu düşünülen fazlardır. Şekil 4.19'daki beyaz görünen fazlar ise SiC fazlarıdır.

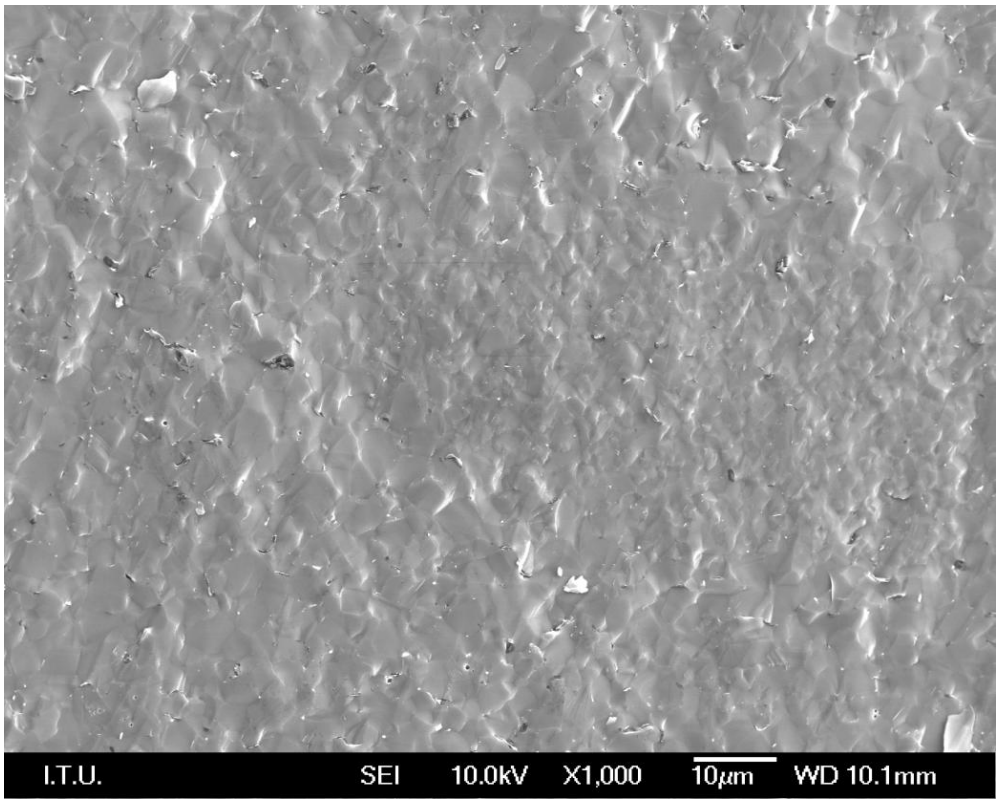


Şekil 4.20 : 6-a numaralı Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numuneleninSEM görütüsü

Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numunelerin Şekil 4.20'deki SEM görüntüsünde, siyah bölgeler bor karbürü temsil ederken beyaz bölgelerin $YAlO_3$ olduğu XRD analizlerinde görülmüştür. $YAlO_3$'ün oluştuğu beyaz bölümler üzerinden alınan EDS analizi ile Şekil 4.21' deki analiz sonucundan anlaşılabilir.



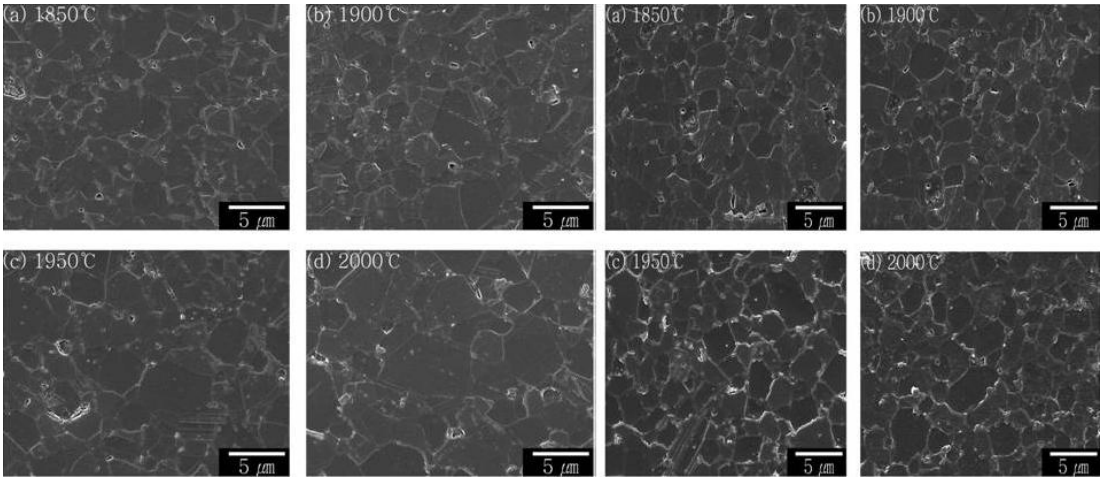
Şekil 4.21 : 6-a numaralı Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı B_4C numunenin EDS sonucu



Şekil 4.22 : 1300^{o}C'de 30 dakika bekletilmiş B_4C numunesinin SEM görütüsü

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere ısıl işlem yapılmış numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü Şekil 4.14'te Sem görüntüleri görülen, HS ve HP kalite B_4C tozu ile katkısız üretilmiş numunelere benzerlik göstermektedir. Aradaki tek fark tane boyutlarının daha büyük oluşudur.

J. W. McCauley ve arkadaşları, iki ticari sıcak preslenmiş B_4C numunelerinden elde ettikleri numunelerin ilkinde yoğunluğu %98,5 tane boyutu 5,87µm iken, %99,5 teorik yoğunluktaki B_4C numunesinde 16,08 µm tane boyutu tespit etmiştir. Tane boyutu değerleride STEM analizi ile teyit etmişlerdir [27].



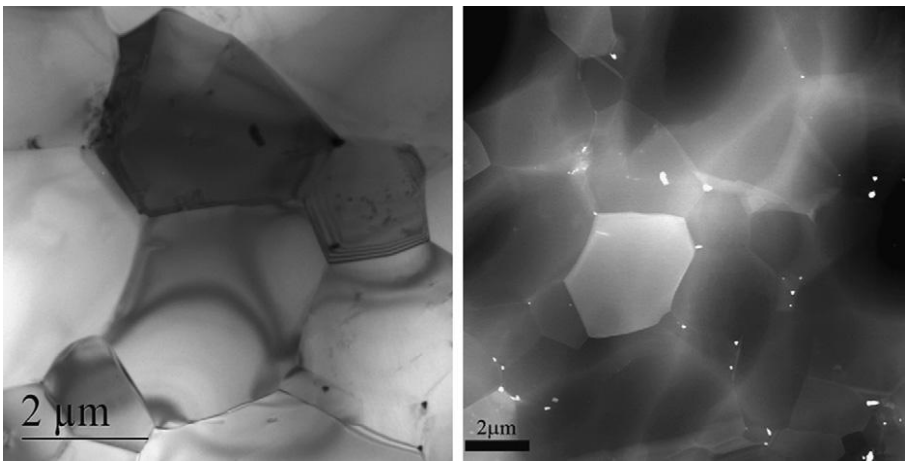
Şekil 4.23 : Isıl işlemsiz ve ısıl işlemli üretilmiş B_4C numunelerinin mikroyapıları

Spark plazma sinterleme sistemi ile yoğun ve iyi mekanik özelliklere sahip olması için B_2O_3'ün giderilmesi amacıyla bir çalışma yapmış, sinterleme öncesi 1300^oC'de 1 saat bekletilen tozun sinterlemesi yapılmış ve numuneler incelenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 4.23'te görüldüğü gibidir. Sıcaklığın artıştı ile tane büyümesi görülebildiği gibi, B_2O_3 giderilen numunelerde tanelerin daha az büyüdüğü anlatılmıştır [65].

S. Hayun ve arkadaşları, SPS ile üretilmiş B_4C numunelerinin statik ve dinamiş mekanik özellikleri isimli çalışmalarında, 32 MPa basınç ve 1900-2200^oC arasında SPS ile üretilmiş numunlerde porozitenin %1' den fazla olduğu ve tane boyutunun 4.05±1.62 olduğu ifade edilmiştir [66].

S. Hayun ve arkadaşları bor kabürün mikroyapısını incelemek amaçlı yaptıkları bir başka çalışmalarında, numunenin tane sınırlarını incelemek için TEM görüntüsüde elde edilmiştir, tane boyutu doğrulanmış ve görüntüler Şekil 4.24'te görüldüğü gibidir. Yapılan araştırma sonucunda, bor karbürün herhangi bir katkı malzemesine

gerek olmadan bor karbür tozlarının kendiliğinden bağlanabileceği ve ince tane boyutu sağlanacağı ifade edilmiştir [63].



Şekil 4.24 : Spark Plazma Sistemi ile sinterlenmiş numunenin TEM ve STEM görüntüleri [63]

Çalışmamızda literatürde görünen, gerek sıcak presleme gerek spark plazma ile sinterlenmiş, tane boyutundan daha küçük tane boyutuna sahip numuneler üretilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada HP ve HS kalite B4C tozlarının, çeşitli oksit sinterleme katkılarının ilavesinde, 50 MPa basınçta, 5 dakika süreyle, vakum altında Spark Plazma Sinterlemesi gerçekleştirilmiş, numuneler yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu değerleri ölçülerek ve XRD, SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

HP ve HS kalite tozlarda gerçekleştirilen TEM çalışmalarında, söz konusu tozlarda sinterlemeyi kolaylaştıracak herhangi bir yapısal hata saptanmamıştır.

Küçük tane boyutuna sahip HS kalite tozlarla üretilen B4C numunelerinin daha yüksek yoğunluk (>%99) ve mekanik özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır.

Sinterleme öncesi ısıl işlem uygulanan numunelerde sertlik ve yoğunluk değerleri değişmezken kırılma tokluğunda tane büyümesi nedeniyle düşüş gözlenmiştir.

1800^{o}C'de HP kalite B_4C ile üretilen numunelerde %97,9 rölatif yoğunluğa ulaşılırken, HS kalite B_4C ile 1770^{o}C'de üretilen numunelerde %99,4 değerine ulaşılmıştır ve 1700^{o}C'de sinterlenen numunede %90,7 rölatif yoğunlukları elde edilmiştir. HS kalite B_4C ile 1670^{o}C'de sinterlenen numunede %93,2 rölatif yoğunluk değeri hesaplanmıştır. Sıcaklığın artışı ile rölatif yoğunluğun arttığı görülmüştür. Isıl işlem görmüş tozların 1770^{o}C'de sinterlenmesiyle %99,1 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır.

Al_2O_3 katkılı numunelerde sinterleme sonrası çeşitli aluminyum borat bileşiklerine rastlanırken, Y_2O_3 katkılı numunelerde Y_4C_7 ve YB_{12} bileşiklerine rastlanmıştır. SiO_2 katkılı numunelerde SiO_2'in SiC'e dönüştüğü gözlemlenmiştir. Al_2O_3, Y_2O_3'ü bir arada içeren numunelerin tümünde ise $YAlO_3$, Al_3Y gibi bileşikler elde edilmiştir. XRD'de görülen fazlar, SEM görüntüleri alınırken yapılan EDS analizleri ile teyit edilmiştir.

Katkılı numunelerin yoğunluk değerleri incelendiği zaman, en yüksek rölatif yoğunluk değerleri (%99,5) Y_2O_3 katkılı numunelerde gözlemlenmiştir. Yitriyum oksiti, Al_2O_3 katkılı numuneler (%98,5) izlemektedir.1740^{o}C' de sinterlenen, SiO_2 ve Al_2O_3+Y_2O_3 katkı numunelerde %97-98 arası rölatif yoğunluk değerleri sağlamıştır.

Katkı malzemelerinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü fakat Y_2O_3 hariç diğer tüm katkıların yoğunlukta düşüşe sebep olduğu saptanmıştır.

SEM incelemeleri ile porsuz yapı teyit edilmiştir.Ancak SiO_2 katkılı numunelerde yapıda SiC dönüşümü dışında , reaksiyona girmemiş SiO_2'nin kalıp kalmadığının anlaşılması için ilave TEM çalışmalarına ihtiyaç vardır.

Katkısız B_4C numunelerinde elde edilen sertlik değerleri HS ve HP kalite tozlar için 32,2±2 Gpa ve 32,6±1,55 GPa olarak elde edilmiştir. HS kalite tozlar ile sinterlenen katkılı numunelerde, sırasıyla katkılı numunelerde en yüksek sertliği Y_2O_3 katkılı numuneler (36,7±1 GPa) verirken, bu numuneyi sırasıyla SiO_2 (34,8±0,9 GPa), Al_2O_3+Y_2O_3 (34,6±0,6 GPa), Al_2O_3 (32,6±1 GPa) katkılı numuneler takip etmektedir. Katkı ilavesinin sertlik değerlerini arttırdığı görülmüştür.

Katkısız B_4C numunelerinde elde edilen kırılma tokluğu değerleri HS ve HP kalite tozlar için 4,3±0,7 $MPam^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Katkılı numunelerde ise en yüksek kırılma tokluğu değerlerini 4±02 $MPam^{1/2}$ ve 4±0,3 MPa $m^{1/2}$ değerleri ile sırasıyla Al_2O_3 ve SiO_2 ilaveli numunelerde elde edilmiştir. En düşük kırılma tokluğu, en yüksek sertliğe sahip (36 GPa) Y_2O_3 katkılı numunede 3,7±0,3 Mpa $m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Al_2O_3+Y_2O_3 katkılı numunelerde 3,8±0,3 $MPam^{1/2}$ değeri elde edilmiştir. Yapılan katkıların kırılma tokluklarını düşürdüğü anlaşılmıştır.

HS kalite katkısız tozlardan sintrelem sonucu üretilen numunelerde ortalama tane boyutu 1-2 µm olarak ölçülürken, HP kaliteden üretilen numunelerde ise 3-4 µm olduğu saptanmıştır.

Çalışma esnasında farklı kalıplarla yapılan deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Kalıp cinsi ve kalınlığındaki küçük değişimin sinterleme özelliklerini etkilediği görülmüştür.

En yoğun ve sert numune Y_2O_3 katkısı ile elde edilmiştir ve bu malzeme zırh kullanımına önerilebilir.

KAYNAKLAR

[1] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası,** 2003. Bor Raporu.

[2] **Karabaş, K.,** 2006. Bor karbür üretimi, *yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

[3] **Spohn, M.,** 1994. Boron Carbide, *Minerals Review*, **6**, 113-115.

[4] **Url-1** <http://www.ceradyne.com>, alındığı tarih 10.02.2009

[5] **Çınar, F., Ergun, N. ve Yucel, O.,** 2007. Preparation of B_4C-SiC composites by Reactive Hot Pressing, İstanbul.

[6] **Skorokhod, V. ve Kristic, V. D.,** 2000. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C-TiB_2 particulate sintered composites. II. Fracture and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 9-10.

[7] **Schwetz K. A.,** 1999. Boron carbide, boron nitride, and metal boride, Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Editions*, Wiley-VCH Verlag GmpH.Weinheim, Germany.

[8] **Thevenot, F.,** 1990. Boron carbide-A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 205-225.

[9] **Weimer, A.W.,** 1997. Thermochemistry and kinetics, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, Chapman & Hall, London, England.

[10] **Beauvy,J.,** 1983. System B-C solid state phase equilibria, *J.Less-comman Metals*, **90 (2)**, 169-75.

[11] **Niihara,K., Nakahira, A. ve Hirai, T.,** 1984. The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide. *J.Am.Cerm.Soc.*,**67(1)**,C13-14. Reprinted by permission of the American Ceramic Society, Westerville,OH.

[12] **Schwetz, K. A. ve Lipp, A.,** 1985. Boron carbide, boron nitride, and metal borides, in Ullmann s Encyclopedia Of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A4, VCH, Germany.

[13] **Aselage,T.L. ve Tissot,R.G.,**1992. Lattice constants of boron carbide. *J.Am. Ceramic Soc.*, **75 (8)**, 2207-2212.

[14] **G. Ferrari, G.,** 1988. The `Hows' and `Whys' of armour penetration, *MILTECH*, 81-96.

[15] **Taylor, K. M. ve Palicka, R. J.**, 1974. Dense carbide composites bodies and method of making same, US Patent, No: 3796564.

[16] **Cho, N.,** 2006. Processing of boron carbide. *PhD thesis*, Georgia Istitute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.

[17] **Karabaş, K.,** 2006. Bor karbür üretimi, *yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

[18] **Wentorf, R. H., Jr.,** 1991. Refractory boron compounds, Kirk Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, USA.

[19] **Thomson, R.,** 1970. The chemistry of metal borides and related compounds, in progress in boron chemistry (R. J. Brotherton and H. Steinberg, eds.), Pergamon Press Ltd., New York, USA.

[20] **Makarenko, G. N.,** 1977. Borides of the IVb group, in boron and refractory borides (V. L. Matkovich, ed.), Springer-Verlag, Berlin.

[21] **Göller, G.,** 1992. Bor karbür oluşum koşullarının belirlenmesi ve toz karakterizasyonu, *yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[22] **Kim, H., Koh, Y. ve Kim, H.E.,** 2000. Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid. *Journal of American Ceramic Society*. **11**, 2863-2865.

[23] **H. Lee, R.F. Speyer ve W.S. Hackenberger,** 2002. *J. Am. Ceram. Soc.,* **85**, 2131.

[24] **H. Lee ve R.F. Speyer,** 2003. *J. Am. Ceram. Soc.,* **86**, 1468.

[25] **Roy, T.K., Subramanian ve Suri, C. A. K.,** 2005. Pressureless sintering of boron carbide, *Ceramics International*, **32**, 227–233.

[26] **Upadhyaya, G.S.,** 2000. Sintered metallic and ceramic materials, preparation, properties and applications, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.

[27] **Chen, M. W., McCauley, J. W., LaSalvia, J. C. ve Hemker, K. J.,** 2005. Microstructural characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.,* **88**, 1935–1942.

[28] **Addemir, O.,** Bor ürünlerinin teknolojileri ve Türkiye'nin durumu. *Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi, İTÜ.*

[29] **Bower. J. G.,** 1969. Elemental boron, preparation, properties and applications, in *progress in boron chemistry, (R.* Brotherton and H. Steinberg, eds.), Pergamon Press, Oxford, UK.

[30] **Schwetz, K. A., ve Lipp, A.,** 1985. Boron carbide, boron nitride, and metal borides, Ullmann's Encyclopedia of lndustrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A4, VCH, Germany.

[31] **Kang, S. J. L.,** 2005. Sintering, densification grain growth and microstructure, Butterworth-Heinemann Elsevier, England.

[32] **Somunkıran, İ. ve Özel, S.,** 2006. Fe esaslı toz alaşımında sinterleme Sıcaklığının aşınma direncine etkisi, *11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu*, 153-157.

[33] **Lame, O., Bellet, D., Michiel, M. D. ve Bouvard, D.,** 2004. Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography, *Acta Materialia*, **52(4)**, 977-984.

[34] **Url-2** http://www.turktoz.gazi.edu.tr alındığı tarih: 15.08.2008.

[35] **Orlovskaya, N. ve diğ.,** 2003. Design and manufacturing B_4C-SiC layered ceramics for armour applications, *105th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Nashville,Tennessee, USA, April 27-30, 89-97.

[36] **Rahaman, M. N.,** 2003. Ceramic processing and sintering, G, Marcel Dekker Inc.,USA.

[37] **Barsoum, M. W.,** 2003. Fundementals of ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.

[38] **Upadhyaya, G. S.,** 2000. Sintered metallic and ceramic materials, preparation, properties and applications, John Wiley and Sons, Inc., New York.

[39] **Boch, P. ve Niepce J. C.,** 2007. Ceramic materials processes, Properties and Applicat*ions*, ISTE Ltd, USA.

[40] **M. Tokita,** Mechanisim of spark plasma sintering. Sumitomo Coal Mining Company, Japan.

[41] **Tamburini, U. A. ve Munir, Z. A.,** 2005. Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modeling studies, 2005. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88 (6)**, 1382–1387.

[42] **Dobedoe, R.S., West, G.D. ve Lewis, M.H.,** 2003. Spark plasma sintering of materials, *Europen Ceramic Society*, **1**, 19-24.

[43] **Rice, R., W.,** 2003. Ceramic fabrication technology , Marcel Dekker INC., Basel, New York, USA.

[44] **Zorzi, J.E., Perottoni, C.A. ve Jornada, J.A.H.,** 2005. Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives , *Materials Letter*, **59**, 2932-2935.

[45] **Schwetz, K.A. ve Grellner, W., 1981.** The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide **,** *Journal of the Less Common Metals*, **82**, 37-47.

[46] **Swain, M.V.,** 1993. Structure and properties of ceramics, Materials Science and Technology, Vol.11, VCH Publishers Inc., NY, USA, , pp. 175–258.

[47] **Mashhadi ,M., Taheri-Nassaj, E., Sglavo ,V. M., Sarpoolaky ,H. ve Ehsani, N.,** 2009. Effect of Al addition on pressureless sintering of B_4C, *Ceramics International*, **35**, 831–837.

[48] **Mehri Mashhadi, Ehsan Taheri-Nassaj ve Vincenzo M. Sglavo,** 2006. Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*, **32**, 227–233.

[49] **Miyazaki, H., Zhoua, Y., Hyuga, H., Yoshizawa, Y. ve Kumazawa, T.,** 2009. Microstructure of boron carbide pressureless sintered in an Ar atmosphere containing gaseous metal species, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 999-1005.

[50] **Frage, N., Hayun, S., Kalabukhov, S. ve Dariel, M. P.,** 2007. Refractory and ceramic materials, the effect of Fe addition on the densification of B_4C powder by spark plasma sintering, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **46**, 11-12.

[51] **Levin, L., Frage, N. ve Dariel, M.P.,** 2000. A novel approach for the preparation of B_4C-based cermets, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **18**, 131-135.

[52] **Levin, L., Frage, N. ve Dariel, M.P.,** 1999. The Effect of Ti and TiO_2 Additions on the Pressureless Sintering of B_4C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30A**, 1999-3201.

[53] **Goldstein, A.,Yeshurun, Y. ve Goldenberg, A.,** 2007. B_4C/Metal Boride Composites Derived from B_4C/Metal Oxide Mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 695-700.

[54] **Subramanian, C., Roy, T.K., Murthy, T.S.R.Ch., Sengupta ,P., Kale , G.B., Krishnaiah , M.V. ve Suri, A.K.,** 2008. Effect of zirconia addition on pressureless sintering of boron carbide, *Ceramics International*, **34**, 1543–1549.

[55] **Goldstein, A.,Yeshurun, Y. ve Goldenberg, A.,** 2001. Boron carbide–zirconium boride in situ composites by the reactive pressureless sintering of boron carbide–zirconia mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84(3)** , 642–44.

[56] **Yamadaa, S., Hiraob, K., Yamauchib, Y. ve Kanzakib,S.,** 2003. B_4C-CrB_2 composites with improved mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 561–565.

[57] **Baharvandi ,H. R., Hadian ,A. M. ve Alizadeh, A.,** 2006. Processing and mechanical properties of boron carbide–titanium diboride ceramic matrix composites. *Appl. Compos. Mater.* , **13**, 191–198.

[58] **Jianxin Deng, Jun Zhou, Yihua Feng ve Zeliang Ding,** 2002. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C/(W, Ti)C ceramic Composites, *Ceramics International*, **28**, 425–430.

[59] **Cai, K. ve Nan, C.,** 2000. The Influence of W_2B_5 addition on microstructure and thermoelectric properties of B_4C ceramic, *Ceramics International*, **26**, 523-527.

[60] **Sun, J., Liu, C. ve Duan, C.,** 2009. Effect of Al and TiO_2 on sinterability and mechanical properties of boron carbide, *Materials Science and Engineering*, **A509**, 89–93.

[61] **Li, A., Zhen, Y., Yin, Q., Ma, L. ve Yin, Y.,** 2006. Microstructure and properties of (SiC, TiB_2)/B_4C composites by reaction hot pressing, *Ceramics International*, **32**, 849–856.

[62] **Yuhua,Z., Aiju, L., Yansheng, Y., Ruixia, S. ve Yingcai, L.,** 2004. Reactive and dense sintering of reinforced-toughened B_4C matrix composites, *Materials Research Bulletin*, **39**, 1615–1625.

[63] **Hayun, S., Kalabukhov, S., Ezersky, V., Dariel, M.P. ve Frage, N.,** 2009. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International* , **36**, 451-457.

[64] **Dipankar, G., Ghatu, S., Tirumalai, S. S., Ramachandran, R. ve Xin-Lin, G.,** 2007. Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1850–1857.

[65] **Kim, K. H., Chae, J. H., Park, J. S., Ahn, J. S. ve Shim, K. B.,** 2009. Sintering behavior and mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by spark plasma sintering, *Journal of Ceramic Processing Research*, **10(6)**, 716-720.

[66] **Hayun, S., Paris, V., Dariel, M.P., Frage, N. ve Zaretzky, E.,** 2009. Static and dynamic properties of B_4C, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 3395–3400.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Yusuf ÇELİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Beyoğlu, İstanbul 15.05.1985

Adres: 4.Etap 1.Kısım Lale Sok. No:21 Başakşehir/İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yayın Listesi: