İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRON ALTI BOR KARBÜR KATKISININ VE REAKSİYON SİNTERLEMENİN BOR KARBÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sercan AKTOP

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdülkadir Okan ADDEMİR

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRON ALTI BOR KARBÜR KATKISININ VE REAKSİYON SİNTERLEMENİN BOR KARBÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sercan AKTOP
(506071230)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Haziran 2010

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

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ercan AÇMA (İTÜ)

Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başlamam konusunda en büyük desteği veren, yüksek lisans yaptığım esnada fikirleri ve önerileri ile çalışmalarıma katkıda bulunan, maddi ve manevi anlamda her konuda destek olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Abdülkadir Okan ADDEMİR'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez deneylerim esnasında karakterizasyon laboratuarlarını kullanmama izin veren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na teşekkürü borç bilir labaratuarlarda yardımını gördüğüm tüm araştırma görevlisi ve mühendis arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım ve meslektaşlarım Yük. Met. Müh. Ali Cem AKARSU, Yük. Met. Müh. Onur ATEŞER, Met. Müh. Çağlar ÇELİK ve Yük. Met. Müh. Burak BAKAR'a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca karakterizasyon çalışmalarımda bana yardımcı olan Yük. Met. Müh. Önder GÜNEY'e, Yük. Met. Müh. Onur MEYDANOĞLU'na, Yük Met. Müh. Ahmet Umut SÖYLER'e ve Yük. Met. Müh. Hasan GÖKÇE'ye ve çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, verdiği her türlü destekle moralimin bir an bile bozulmasına izin vermeyen Cansu ATEŞER'e teşekkür ederim.

Son olarak beni her zaman destekleyen, hep yanımda olan ve bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan annem Özgül AKTOP'a, babam Rıfkı AKTOP'a, ağabeyim Dt. Sertaç AKTOP'a ve anneannem Ruşen KARAYAMAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2010

Sercan AKTOP

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BİLGİ **3**
2.1 Bor Karbür 3
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi 3
2.1.2 Bor karbür üretimi 5
2.1.3 Bor karbürün özellikleri 6
2.1.4 Bor karbürün kullanım alanları 8
2.1.5 Yüksek enerjili mekanik öğütme sistemi ile mikron altı bor karbür üretimi 8
2.2 Titanyum Diborür 10
2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi 11
2.2.2 Titanyum diborür üretimi 12
2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri 13
2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları 15
2.3 Titanyum Dioksit 16
2.3.1 Titanyum dioksitin kristal yapısı ve stokiometrisi 16
2.3.2 Titanyum dioksit üretimi 17
2.3.3 Titanyum dioksitin özellikleri 18
2.3.4 Titanyum dioksitin kullanım alanları 18
2.4 Karbon 19
2.4.1 Karbon üretimi 20
2.4.2 Karbonun özellikleri 22
2.4.3 Karbonun kullanım alanları 23
2.5 Sinterleme 24
2.5.1 Katı hal sinterlemesi 25
2.5.2 Sıvı faz sinterlemesi 27
2.5.3 Reaksiyon sinterlemesi 30
2.5.4 Basınçsız ve basınç yardımı ile sinterleme 32
2.5.4.1 Sıcak presleme 33
2.5.5 Sinterleme değişkenleri 35
2.6 Bor-Titanyum-Karbon Faz Denge Diyagramı 36
2.7 Bor Karbür-Titanyum Diborür Faz Denge Diyagramı 37
2.8 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar 37
2.8.1 Sonuçlar 42

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 43
3.1 Kullanılan Hammaddeler 43
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar 44
3.3 Deneylerin Yapılışı 50
3.3.1 Toz hazırlama işlemleri 50
3.3.1.1 Bor karbür tozlarının öğütülmesi 50
3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması 51
3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri 52
3.3.2.1 Soğuk şekillendirme 52
3.3.2.2 Sıcak presleme 52
3.4 Karakterizasyon Çalışmaları 52
3.4.1 Toz malzeme karakterizasyonu 52
3.4.2 Sıcak preslenmiş malzemelerin karakterizasyonu 53
3.4.2.1 Kırılma mukavemeti ölçümü 53
3.4.2.2 Sertlik ölçümü 53
3.4.2.3 Yoğunluk ölçümü 53
3.4.2.4 Mikroyapı analizleri 54
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR 55
4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları 55
4.2 Sıcak Preslenmiş Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 59
4.2.1 XRD analizi sonuçları 59
4.2.2 Kırılma mukavemeti sonuçları 60
4.2.3 Sertlik sonuçları 62
4.2.4 Yoğunluk ölçüm sonuçları 63
4.2.5 Mikroyapı analizi ve EDS sonuçları 64
5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 69
KAYNAKLAR 71
EKLER 75
ÖZGEÇMİŞ 77

KISALTMALAR

µm **:** Mikrometre
PEG **:** Polietilengliserin
SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD **:** X-ışını Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor karbürün özellikleri. 7
Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün özellikleri.....14
Çizelge 2.3 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı 15
Çizelge 2.4 : Titanyum dioksitin özellikleri 19
Çizelge 2.5 : Siyah karbon türlerinin özellikleri. 22
Çizelge 2.6 : Siyah karbonun partikül büyüklüğüne göre sınıflandırılması 23
Çizelge 2.7 : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri 35
Çizelge 2.8 : Yamada ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk,kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri.....40
Çizelge 3.1 : Bor karbür tozları için üretici firmadan alınan veriler.....43
Çizelge 3.2 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.....43
Çizelge 3.3 : Titanyum dioksit tozları için üretici firmadan alınan veriler 44
Çizelge 3.4 : Karbon siyahı tozları için üretici firmadan alınan veriler.....44
Çizelge 3.5 : Numune kodları ve eşitlik 2.5'e göre tozların hacimce yüzde oranları 51
Çizelge 3.6 : 8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (1 noktası).....65
Çizelge 3.7 : 8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (2 noktası).....65
Çizelge 3.8 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (1 noktası).. 67
Çizelge 3.9 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (2 noktası). 67
Çizelge 3.10 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (3 noktası). 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yirmiyüzlünün (icosahedron) şematik gösterimi 3
Şekil 2.2 : Bor karbürün yapısı 4
Şekil 2.3 : Bor-Karbon faz diyagramı 5
Şekil 2.4 : Gezegen bilyalı değirmenin şematik gösterimi 9
Şekil 2.5 : Yüksek enerjili mekanik öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları 9
Şekil 2.6 : 12 ile 144 saat arası öğütülmüş B_4C tozlarını partikül boyut dağılımı.....10
Şekil 2.7 : Titanyum-Bor faz diyagramı.....11
Şekil 2.8 : (a) TiB_2 hegzagonal birim hücresi, (b) Hegzagonal tabakalı TiB_2 yapısı 12
Şekil 2.9 : TiO_2'nin iki farklı birim hücresi a) rutil b) anataz c) rutil yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi.....17
Şekil 2.10 : sp^2 ve sp^3 tarzı hibritleşme şekilleri.....20
Şekil 2.11 : Siyah karbon fabrikası proses akım şeması 21
Şekil 2.12 : Siyah karbonun fiziksel yapısı 22
Şekil 2.13 : Siyah karbon ilavesiyle malzeme özelliklerinin değişimi.....24
Şekil 2.14 : Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme 25
Şekil 2.15 : Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması.....26
Şekil 2.16 : Sinterleme zamanı rölatif yoğunluk grafiği 27
Şekil 2.17 : Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram.....29
Şekil 2.18 : Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki değişim 30
Şekil 2.19 : TiB_2 oluşum serbest enerji grafiği. 31
Şekil 2.20 : Bor-titanyum-karbon faz denge diyagramı (1500^oC). 32
Şekil 2.21 : log $P_{co} - 10^4/T$ grafiği.. 32
Şekil 2.22 : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi.....34
Şekil 2.23 : Bor-titanyum-karbon faz denge diyagramı (2300^oC) 36
Şekil 2.24 : Bor karbür-titanyum diborür faz denge diyagramı.....37
Şekil 2.25 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi.....38
Şekil 2.26 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi.....38
Şekil 2.27 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde Eğme Mukavemetinin sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi.....39
Şekil 2.28 : B_4C-TiB_2 kompozitinde çatlağın ilerlemesi.....41
Şekil 2.29 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde TiB_2 miktarının sertlik ve kırılma mukavemeti üzerindeki etikisi 41
Şekil 3.1 : Sartorius tartı cihazı.....44
Şekil 3.2 : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve toplar.....45
Şekil 3.3 : Rigaku XRD cihazı.....45
Şekil 3.4 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı.....45
Şekil 3.5 : Union Process atritör 46

Şekil 3.6 : Elektromag marka etüv..... 46
Şekil 3.7 : Apex marka hidrolik pres 47
Şekil 3.8 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres 47
Şekil 3.9 : Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı..... 48
Şekil 3.10 : Struers marka bakalite alma ve parlatma cihazları..... 48
Şekil 3.11 : Shimadzu marka mikrosertlik cihazı 48
Şekil 3.12 : Precisa hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları 49
Şekil 3.13 : SEM Jeol 6335F Taramalı elektron mikroskobu 49
Şekil 3.14 : Deney Akış Şeması 50
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait x-ışınları analizi 55
Şekil 4.2 : Deneylerde kullanılan TiB_2 tozlarına ait x-ışınları analizi 55
Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan TiO_2 tozlarına ait x-ışınları analizi 56
Şekil 4.4 : Deneylerde kullanılan karbon siyahı tozlarına ait x-ışınları analizi..... 56
Şekil 4.5 : Deneylerde kullanılan B_4C ve 30 dakika öğütülmüş B_4C tozlarına ait x-ışınları analizi. 56
Şekil 4.6 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait partikül boyut dağılımı..... 57
Şekil 4.7 : Deneylerde kullanılan 30 dakika öğütülmüş B_4C tozlarına ait partikül boyut dağılımı 57
Şekil 4.8 : Deneylerde kullanılan TiB_2 tozlarına ait partikül boyut dağılımı..... 58
Şekil 4.9 : Deneylerde kullanılan TiO_2 tozlarına ait partikül boyut dağılımı..... 58
Şekil 4.10 : Deneylerde kullanılan C tozlarına ait partikül boyut dağılımı..... 58
Şekil 4.11 : 8515-½ numunesine ait XRD analizi 59
Şekil 4.12 : R8515-½ numunesine ait XRD analizi..... 60
Şekil 4.13 : Kırılma mukavemeti grafiği..... 61
Şekil 4.14 : Sertlik grafiği 62
Şekil 4.15 : Rölatif yoğunluk grafiği 63
Şekil 4.16 : 8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X)..... 64
Şekil 4.17 : 8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (5000X)..... 65
Şekil 4.18 : R8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X) 66
Şekil 4.19 : R8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (5000X) 66

MİKRON ALTI BOR KARBÜR KATKISININ VE REAKSİYON SİNTERLEMENİN BOR KARBÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde önemli bir mühendislik malzemesi olan bor; hem ülkemizdeki doğal kaynaklarının zenginliğinden, hem de ileri teknoloji ürünlerinin oldukça değerli olmasından dolayı ülkemiz için ayrı bir önem taşımaktadır. Bor karbür ve titanyum diborür mühendislikte kullanımı oldukça yaygın olan önemli iki bor bileşiğidir.

Bor karbürün yüksek sertliği başta olmak üzere yüksek sıcaklıklara dayanımı, yüksek aşınma direnci, yüksek mukavemeti ve düşük yoğunluğu ile endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır. Fakat bor karbürün kırılmaya karşı hassasiyeti ve tamamen yoğun bir malzeme olarak üretimindeki zorluklar bu malzemenin en önemli sorunları olarak gözükmektedir.

Bor karbürün bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için başka bir malzeme ile kompozit bir malzeme üretmek mantıklı bir seçim olacaktır. Titanyum diborür fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından bor karbüre yakın bir malzeme olduğundan kompozit malzeme üretmek için ideal bir malzemedir. Kompozit malzeme üretiminde en çok tercih edilen yollardan biri ise sıcak presleme yöntemidir.

Bu çalışmada, mikron altı partikül boyutlarında bor karbür katkısı ve reaksiyon sinterleme yöntemleri ile bor karbür, titanyum diborür ve bor karbür, titanyum dioksit ve elementel karbonun reaksiyonu ile sıcak preste hacimce % 85 bor karbür - % 15 titanyum diborür oranına sahip kompozitler üretilip; mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin bor karbür – titanyum diborür kompozitlerinin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenecektir.

AN INVESTIGATION ON THE EFFECTS OF SUB MICRON BORON CARBIDE ADDITION AND REACTION SINTERING TO THE BORON CARBIDE-TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES

SUMMARY

At the present time boron is an important enginnering material. Boron has a big importance for our country becaues of its richness in national sources in our country and valuable high technology products. Boron carbide and titanium diboride are the two important compounds of boron that used in enginnering widely.

Especially hardness high melting point, high wear resistance, high strength and low density properties makes boron carbide very important for industry. But brittleness and producing a uniform fully dense material, are the main problem for boron carbide.

To get rid of the disadvantages of boron carbide that written above, producing a composite material with an other material will be logical. Titanium diboride is an ideal material to produce a composite material with boron carbide because of its similar chemical and physical properties with boron carbide. In production of composite materials hot press is one of the common methods.

In this study, % 85 B_4C - %15 TiB_2 ratio by volume composites are produced in hot press with reaction sintering method of boron carbide, titanium dioxide and carbon and with the addition of sub micron particle size boron carbide and titanium diboride; in addition to these, the effects of the addition of sub micron boron carbide and reaction sintering on the mechanical and physical properties of B_4C-TiB_2 composites are examined.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde önemli mühendislik malzemeleri olan bor bileşikleri; hem ülkemizdeki hammadde zenginliğinden hem de ileri teknoloji ürünlerinin oldukça değerli olmasından dolayı ülkemiz için büyük önem taşımaktadır. Bor karbür ve titanyum diborür mühendislikte kullanımı oldukça yaygın olan en önemli bor bileşikleri arasındadır.

Bor karbürün yüksek sertliği (elmas ve kübik bor nitrürden sonra üçüncü, şekillendirilebilen en sert malzeme) başta olmak üzere yüksek ergime sıcaklığı, yüksek aşınma direnci, yüksek mukavemeti ve düşük yoğunluğu onu birçok yapısal uygulama için tercih edilen bir malzeme konumuna getirmektedir. Fakat bor karbürün kırılmaya karşı hassasiyeti, yüksek ergime sıcaklığı ve güçlü kovalent bağları nedeniyle monolitik olarak sinterlenmesindeki zorluklar bu malzemenin dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Mekanik performansı, azalan porozite ile artan bir malzemedir. Ancak basınçsız sinterleme yoluyla yüksek bağıl yoğunluklu saf bor karbür parçalar üretmek oldukça zordur. Teorik yoğunluğa yakın değerlere ulaşmak ancak sıcak presleme ile mümkün olabilmektedir. SiC, Al_2O_3, TiB_2, AlF_3, W_2B_5, karbon ve bor gibi sinterlemeye yardımcı olan katkılar yoğunluğu arttırıcı etki yapmaktadırlar

B_4C esaslı kompozitler mükemmele yakın aşınma direnci ve sertliği sebebiyle kumlama, su jeti vb. nozüllerde, elmasa göre daha ekonomik olduğundan aşındırıcı olarak kaba leplemede, düşük yoğunluğun yüksek sertlik ile muhteşem kombinasyonu ile zırh malzemesi olarak savunma sanayinde ve yüksek sıcaklığa dayanımı göz önüne alındığında ise refrakter malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir [1-3].

Bu çalışmanın amacı, sıcak presleme yöntemi ile mikron altı partikül boyutuna sahip bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin bor karbür-titanyum diborür ikili sistemine etkilerinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, geçmişte yapılan bir çok çalışmadan faydalanılarak hacimce %85 B_4C-%15 TiB_2 sisteminde maksimum mukavemet, sertlik ve yoğunluk değerlerine ulaşıldığının görüldüğü; yine hacimce

%85 B_4C-%15 TiB_2 sistemine reaksiyon sinterlemenin ve mikron altı partikül boyutlarında bor karbür katkısının da mekanik ve fiziksel özellikleri olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda hacimce %85 B_4C-%15 TiB_2 sisteminde çalışılması uygun görülmüştür. Hacim olarak %85 B_4C-%15 TiB_2 oranını sağlayacak biçimde reaksiyon sinterlemenin ve mikron altı partikül boyutlarına öğütülen bor karbür katkısının bu sistem üzerindeki etkileri incelenmiştir [5-8].

2. TEORİK BİLGİ

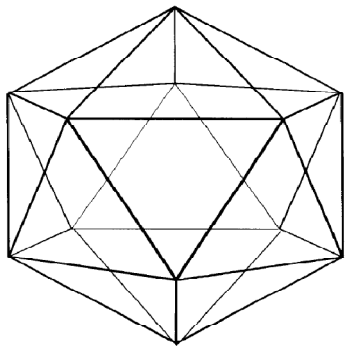
2.1 Bor Karbür

İleri teknoloji seramikleri içerisinde önemli bir yere sahip olan bor karbür; elmas ve kübik bor nitrür'den sonra üçüncü en sert malzeme olup, üretilebilirliği açısından ise en sert malzemedir. Bor karbür ilk olarak 19. yüzyıl sonlarında tanımlanıp üretilmeye başlanmıştır ve uzun yıllar laboratuar çalışması dışına çıkılamamıştır. Bileşimi ve yapısı 1934 yılında denemeler sonucunda belirlenmiştir. 2. Dünya Savaşı'nın sonlarına kadar ilk önemli uygulamalar özellikle nükleer endüstrisinin gelişimiyle birlikte ortaya çıkmıştır [4].

Bor karbür; yüksek ergime sıcaklığı (2450°C), son derece yüksek sertliği (3770 kg/mm^2), düşük yoğunluğu (teorik yoğunluk: 2,52 g/cm^3) ve yüksek nötron absorblama gibi özellikleriyle endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır. Günümüzde bor karbür, $B_{4,3}C$ ile $B_{10,4}C$ arasında kalan homojen bir aralıkla tarif edilmektedir. Ticari bor karbürün kompozisyonu bor:karbon oranı 4:1 olacak şekildedir [1,2,3,9].

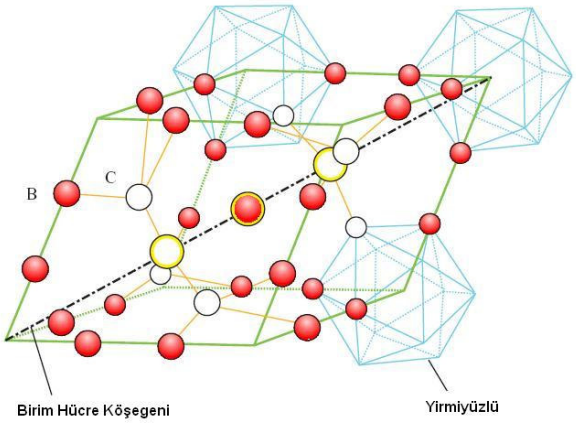
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Bor elementinin temel kristal yapı birimi yirmiyüzlülerdir (icosahedronlar). Yirmiyüzlüler oniki atomdan meydana gelen, yirmi yüzü olan, oniki eş köşesi bulunan, I_{2h} simetrisine sahip kafes yapıdaki polihedronlardır (Şekil 2.1) [9].



Şekil 2.1 : Yirmiyüzlünün (icosahedron) şematik gösterimi [9].

Bor karbür bileşimlerinin yapısal dağılımı köşegenlerden birisine paralel olarak uzayan bir küp seklinde görülür (rombohedron). Rombohedral kristal yapıda olduğu ifade edilen bor karbürün, atomik yapısında her karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmaktadır. 3 karbon atomu bu eksen boyunca yerleşmiştir. Köşelerde ise on ikişer adet bor atomu içeren dodekahedronlar bulunur [10].

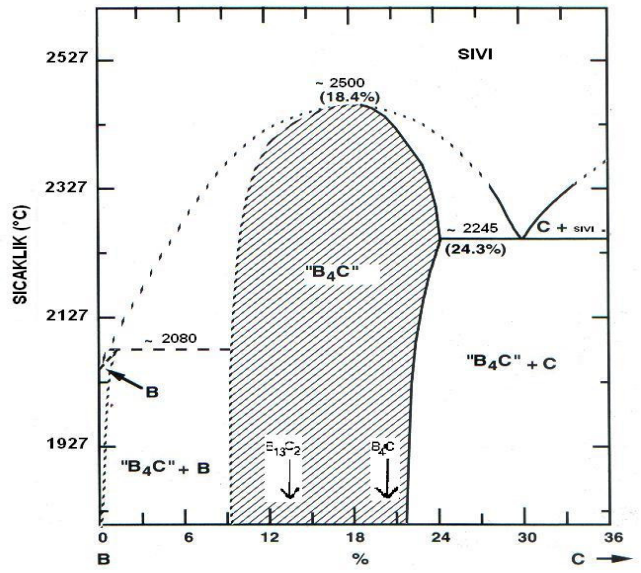


Şekil 2.2 : Bor karbürün yapısı [9].

Borun kristal yapısının hafif bozulmuş hali olarak da bor karbür kristal yapısını açıklamak mümkündür. Bu yapı genellikle $B_{12}C_3$ veya daha basitleştirilmiş olarak B_4C halinde ifade edilir [9-11].

Bor karbür %8,8 ile 20 arasında karbon içeren katı bir çözelti olarak da tanımlanabilir. Bu oranlar yaklaşık olarak $B_{10,4}C$ ile B_4C bileşikleri arasına denk gelmektedir (Şekil 2.3) [9,12].

Bor-karbon faz diyagramına bakıldığında %13,3 karbon ihtiva eden bor karbürün 2375-2400°C arasında karbon ile ötektik yaptığı ve yaklaşık 2490°C'de ergidiği görülmektedir. Bunlara ek olarak artan karbon oranı ile birlikte teorik yoğunluk da artmaktadır. Teorik yoğunluk $B_{10,4}C$ için 2,465 iken B_4C için 2,52 olmaktadır [9,12].



Şekil 2.3 : Bor-Karbon faz diyagramı [9].

2.1.2 Bor karbür üretimi

Bor karbür birçok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Bu yöntemlerden bazılarını karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, termal aerosol yöntemi, CVD ve kendinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak sıralayabiliriz. Bu yöntemlerden endüstride başlıca kullanılanları ise karbotermik redüksiyon ve magnezyotermik redüksiyon yöntemleridir [8].

Karbotermik redüksiyon yönteminde bor karbür, borik asidin ısıl dönüşüm ile bor okside çevrilmesi ve karbon ile reaksiyonu sonucu eşitlik 2.1'de belirtilen reaksiyon ile üretilir.

$$2B_2O_3 + 7C \longrightarrow B_4C + 6CO \qquad \textbf{(2.1)}$$

Yüksek miktarda karbon monoksit ortaya çıkaran endotermik bir reaksiyon sonunda bor karbür meydana gelir. Üretim 1500-2500°C arasında 1812 kJ/mol veya 9,1 kWh/kg enerji harcanarak, elektrik ark fırınlarında veya Acheson fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon için başlangıç karışımı bor oksit ve karbondan ibarettir. Karbon kaynağı olarak ise kok kömürü veya grafit de kullanılabilmektedir [8-10].

Magnezyotermik redüksiyon yönteminde ise bor oksidin karbon ile magnezya ısıl redüksiyonunda 2.2 no'lu eşitlikte görülen ekzotermik reaksiyonu ile bor karbür 1000-1800 °C arasında üretilmektedir [6].

$$2B_2O_{3(s)} + C_{(k)} + 6Mg_{(k)} \longrightarrow B_4C_{(k)} + 6MgO_{(k)} \quad \textbf{(2.2)}$$

Bu üretim yöntemi direk noktasal ateşleme (termit prosesi) ile ya da hidrojen gazı altında karbon tüp fırınlarda gerçekleştirilebilmektedir. MgO tane büyümesini önleyici bir inhibitör gibi davrandığından çok ince bor karbür partikülleri elde etmek mümkündür (0,1-1,5 μm). MgO ve reaksiyona uğramamış magnezyum, sülfürik asit çözeltisi kullanılarak liç işlemine tabi tutulur. Bu liç işlemi sadece MgO'i değil yapıdaki diğer artık metal ve tuzları da yapıdan uzaklaştırır. Bu yöntem, pahalı elementel borun termal patlama reaksiyonuna göre daha ekonomiktir [8-10].

2.1.3 Bor karbürün özellikleri

Yüksek ergime sıcaklığı (2450^{o}C), yüksek sertlik (32 GPa), düşük yoğunluk (2,52 g/cm^3), kimyasal kararlılık ve bu özelliklerinin yanı sıra üstün mekanik özellikleriyle bor karbür, günümüzde ileri teknoloji malzemeleri içinde önemli bir malzeme konumundadır. Yüksek sertlik ve yüksek ergime sıcaklığı gibi özelliklerinin yanında bor karbürün mekanik özellikleri de oldukça önemlidir. Çizelge 2.1'de bor karbürün özellikleri listelenmiştir. Özellikle mukavemet/yoğunluk oranı göz önüne alındığında bor karbür diğer bir çok malzemeye göre daha çekici durmaktadır [3].

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir. Literatüre bakıldığında bor karbür bileşikleri için sertlik değerleri 27,4 GPa ile 34,3 GPa arasında belirtilmektedir. Buna ek olarak bor karbür için genel kabul görmüş Vickers sertliği 32 GPa'dır. Yüksek sertliğinden dolayı bor karbürün aşınma direnci de oldukça yüksektir. Diğer sert malzemelerle karşılaştırıldığında elmas 0,613 ile bağıl skalanın en üstünde yer alırken bor karbür 0,422 ve SiC 0,314 ile aynı skalada yer almaktadır [3,9].

Bilinen bazı bor karbür stokiometrik ara bileşikleri için yoğunluk değerleri $B_{13}C_2$ için 2,488 g/cm^3, $B_{10,5}C$ için 2,465 g/cm^3 ve B_4C için 2,52 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki karbon miktarının artması ile yoğunlukta da bir artışın görülmesi elementel bor atom ağırlığının karbona göre daha küçük olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 2.1 : Bor karbürün özellikleri [9].

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

Yüksek mukavemete sahip olan bor karbürün bu özelliği, kristal yapıdaki atomların kuvvetli kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olmasından ileri gelmektedir. Ölçülen mukavemet değerleri sıcak presleme sıcaklığı ile mikroyapı stokiometrisine bağlıdır. Sinterlenmiş numuneler 150-350 MPa arasında eğme mukavemeti gösterirken, sıcak preslenmiş numunelerde bu değerler 300-500 MPa seviyelerine ulaşmaktadır [3].

Bor karbür kimyasal olarak bilinen en kararlı bileşiklerden birisidir. Asit ve bazlarda kolaylıkla reaksiyona girmez, fakat $HF\text{-}H_2SO_4$ ve $HF\text{-}HNO_3$ karışımlarında çok uzun sürelerde yavaşça çözünüm gösterir. Sıcak ortamda $HNO_3\text{-}H_2SO_4\text{-}HClO_4$ gibi asitlerle oksitlenebilir. Ufak boyutlu bor karbür tozları rutubetli havada veya oksijen ile yavaşça oksitlenebilir ve partikül yüzeyinde zamana bağlı olarak B_2O_3, HBO_3 veya H_3BO_3 filmi oluşur [9,13]. Bor karbür numunelerinde kuru ve yaş hava ile yapılan oksidasyon çalışmaları, oksidasyonun su buharı bulunan ortamlarda 250°C

ve kuru ortamlarda ise 450 °C'de başladığını ortaya koymuştur. Su buharının kullanılması ile yüzeydeki B_2O_3 filminin uzaklaştırılması oksidasyon hızını artırıcı etki yapmaktadır [9]. Su buharı mevcudiyetinde gerçekleştirilen oksidasyon işleminin aktivasyon enerjisi 11 kcal/mol iken kuru hava kullanılması halinde oksitlenme aktivasyon enerjisinin 45 kcal/mol olduğu tespit edilmiştir [9,14,15].

2.1.4 Bor karbürün kullanım alanları

B_4C yüksek sertliği ve buna bağlı olarak mükemmele yakın aşınma direnci sebebiyle kumlama, su jeti vb. nozüllerde, elmasa göre çok daha ekonomik olduğundan aşındırıcı olarak kaba leplemede, düşük yoğunluk ve yüksek mukavemetinin getirdiği avantajla zırh malzemesi olarak savunma sanayinde, nötron absorblama özelliği sayesinde nükleer enerji santrallerinde radyasyondan korunma amaçlı ve yüksek sıcaklığa dayanımı göz önüne alındığında ise refrakter malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir [2,16].

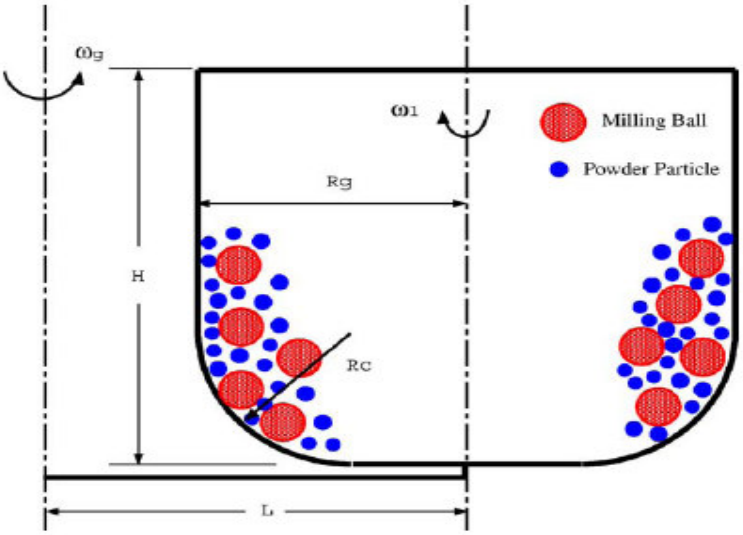
2.1.5 Yüksek enerjili mekanik öğütme sistemi ile mikron altı bor karbür üretimi

Refrakter malzemelerin büyük bir kısmı kontrollü bir atmosferde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sentezlenir. Fakat çoğu zaman ürünün sentezi esnasında reaksiyona girmemiş heterojen bir bölge oluşmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerle üretim yapmak hem maddi hem de zaman açısından büyük sıkıntılar doğurmaktadır. Son zamanlarda pahalı fakat bunun yanında daha hızlı üretim olanağı sağlayan, bilyalar, partiküller ve kabın etkileşimi sayesinde malzemenin öğütülmesi esasına dayanan, yüksek enerjili mekanik öğütme sistemleri sayesinde malzemeler oldukça verimli bir şekilde sentezlenebilmektedir. Şekil 2.4'de gezegen bilyalı değirmenin çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir [49].

Öğütme işlemindeki genel prensip kap ve üzerine oturtulduğu diskin ters yönlerde döndürülerek oluşturulan santrifüj kuvveti ile kap içinde bulunan tozlar, bilya ve kap arasında veya bilyalar arasında darbe kuvvetinin etkisi ile öğütülmesine dayanmaktadır.

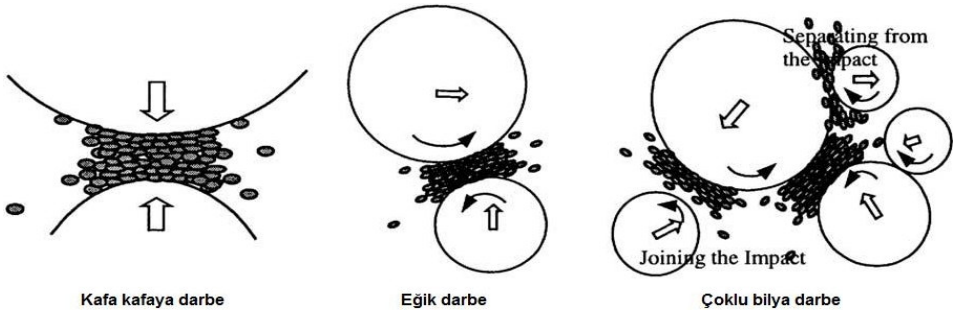
Yüksek enerjili öğütme sistemleri atritörler, SPEX öğütücüler ve gezegen bilyalı değirmenler ile nano malzeme ve çeşitli alaşımların katı hal sentezlenmesini sağlayabilmek için geliştirilmiş mekanik üretim prosesleridir. Yüksek enerjili mekanik öğütme sistemleri ile intermetalik tozlar, nanokristal tozlar, kompozit ve nanokompozit tozlar ile nanomalzemeler üretilebilmektedir. Prosesin dikkat edilmesi

gereken en önemli detaylarından biri öğütme işlemi esnasında öğütme sürelerinin aşılıp öğütülen tozların tekrar kaynaşmasıdır. Sistemin değişkenleri öğütücü topların sayısı, büyüklüğü, şekli; öğütülen tozun özellikleri, top ile tozların ağırlık ve hacim oranı, karıştırıcı kabın şekli, malzemesi ve karıştırıcının karıştırma hızı olarak sıralanabilir.



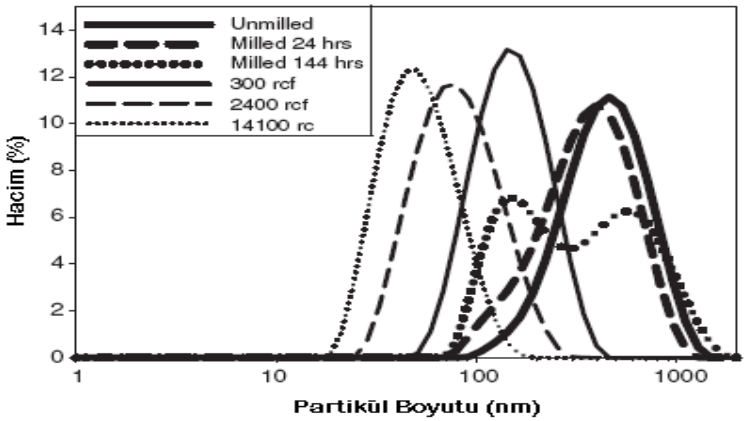
Şekil 2.4 : Gezegen bilyalı değirmenin şematik gösterimi [50].

Bilyalar ile tozların çarpışma ve sürtünme mekanizmaları üç farklı biçimde meydana gelmektedir. Bunları bilyaların tozları dönme hareketi yapmadan çarparak sıkıştırdıkları kafa-kafaya darbe mekanizması, bilyaların hem dönme hareketi yapıp hem de çarparak sıkıştırdıkları eğik darbe mekanizması ve son olarak ikiden fazla bilyanın bir araya gelerek ilk iki mekanizmadaki öğünme olaylarının gerçekleştiği çoklu bilya darbe mekanizması olarak sıralayabiliriz (Şekil 2.5) [51].



Şekil 2.5 : Yüksek enerjili mekanik öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları [51].

Literatürde M.W. Mortensen, P.G. Sorensen, O. Bjorkdahl, M.R. Jensen, H.J.G. Gundersen ve T. Bjørnholm'in 2005 yılında yaptığı "Preparation and Characterization of Boron Carbide Nanoparticles for Use as a Novel Agent in T Cell-Guided Boron Neutron Capture Therapy" isimli çalışmada FRITSCH gezegen modeli öğütücü ile WC bir kap ve 2 cm çaplı 9 adet WC bilya kullanılarak B_4C tozlar 200 rpm ile 12-144 saat arasında öğütülmüştür. Belli aralıklarla işlem örnek almak için durdurulmuştur. Öğütme işlemi argon ve azot ortamında yapılmıştır. Şekil 2.6'da öğütülmüş tozların partikül boyut dağılımı grafiği verilmiştir. Öğütme işlemi sırasında 100nm partikül boyutu seviyesine inilmiştir [52].



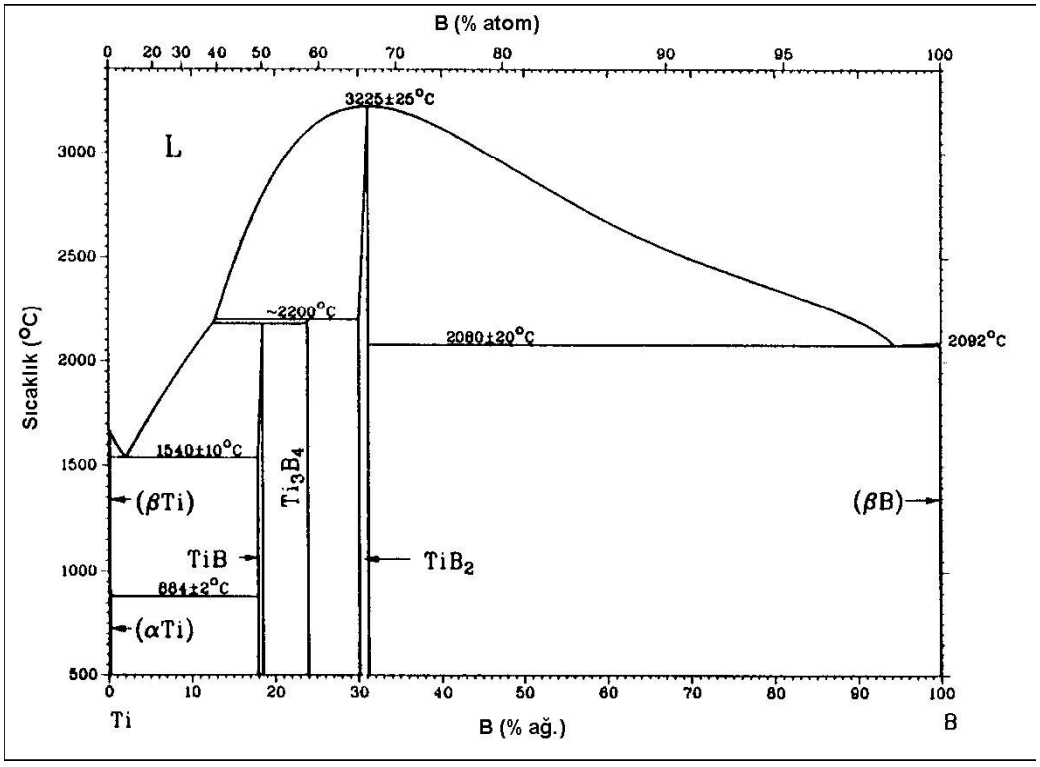
Şekil 2.6 : 12 ile 144 saat arası öğütülmüş B_4C tozlarını partikül boyut dağılımı [52].

Bu çalışmada ise yüksek enerjili mekanik öğütme prensiplerine göre Spex değirmende WC kaplar ve bilyalar kullanılarak mikro altı boyutta B_4C tozu elde edilmiştir. 30 dakika süre ile 10:1 top:toz oranı ile kuru ortamda yapılan öğütme işlemi sonucu elde edilen ortalama B_4C partükül boyutu 0,405 µm'dur. Öğütülmüş tozlar ile detaylı bilgi toz malzemelerin karakterizasyon sonuçları bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2 Titanyum Diborür

İleri teknoloji seramiklerinden olan titanyum diborür (TiB_2); yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine, mukavemete, korozyon direncine ve refrakterlik özelliklerine sahiptir [1]. TiB_2 ilk olarak 20. yüzyılın ilk yarısında titanyum ve borun elektrik ark ocağındaki reaksiyonu sonucu E. Wedekind ve M. Koestlein tarafından bulundu [8].

Yüksek sertliğinden (25-32 GPa) dolayı pek çok sanayi alanında tercih edilmesine rağmen nispeten yüksek yoğunluğu (teorik yoğunluk: 4,52 g/cm^3) ve şekil almadaki zorluğu, işlenebilirliğini zorlaştırdığı için TiB_2'yi tek başına kullanmaktan ziyade kompozit olarak kullanılmaya itmektedir [17]. Tanklarda bulunan hafif zırhlar, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımlar, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemeleri TiB_2 'nin uygulama alanlarından bazılarıdır [1,8]. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak da kullanılmaktadır [18,19].



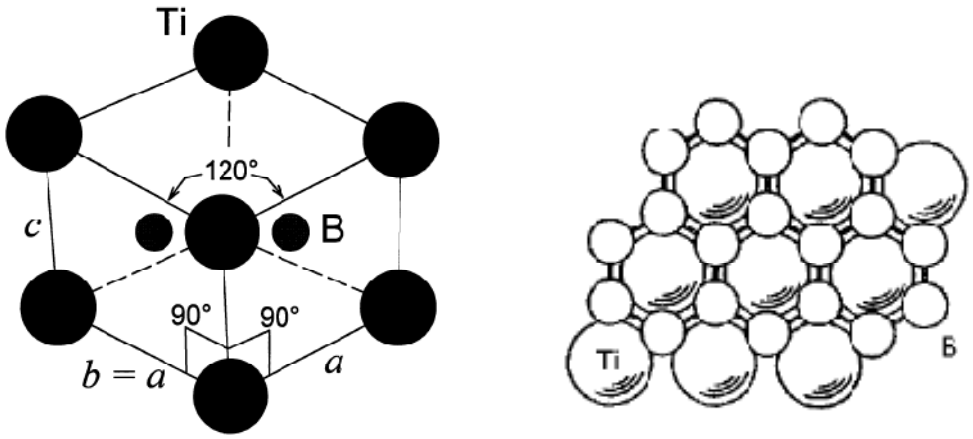
Şekil 2.7 : Titanyum-Bor faz diyagramı [20].

2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Titanyum diborür, periyodik tablonun grup IV metallerinin oluşturduğu borürler sınıfının bir üyesidir [9,21]. Hegzagonal yapıya sahip titanyum diborürde titanyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0) ve iki adet bor atomu yüzeylerde (2d(1/3,2/3,1/2)) yer almaktadır (Şekil 2.8a).

Titanyum diborürün yapısı, hegzagonal yapıda, c-eksenine dik ve birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş bor tabakaları ve bunlarla iç içe geçmiş yine hegzagonal simetride titanyum atom tabakaları ile açıklanmaktadır [9,22]. Her bir titanyum atomunun

içinde yer aldığı düzlemde kendine eş uzaklıkta altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst düzlemde olmak üzere oniki adet kendine eş uzaklıkta bor atomu yer almaktadır (Şekil 2.8b) [9,23].



(a) (b)

Şekil 2.8 : (a) TiB_2 hegzagonal birim hücresi, a=b≠c, α=β=90°, γ=120°
(b) Hegzagonal tabakalı TiB_2 yapısı [9].

TiB_2 yapısında Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağları bulunmaktadır. Bu atomlar arasındaki bağlar kuvvetli kovalent bağlardır ve titanyum diborürün yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertliği bu bağlar ile açıklanmaktadır [9,22].

2.2.2 Titanyum diborür üretimi

Titanyum diborürün literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyonu takiben asitte çözümlendirme, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi ve aerosol prosesi yöntemleridir. Ancak ticari titanyum diborür üretimi karbotermik redüksiyon yöntemiyle; titanyum dioksit, bor karbür ve karbon kullanılarak yapılmaktadır [20].

Ticari titanyum diborür üretimi karbotermik redüksiyon yöntemiyle; TiO_2, B_4C ve C kullanılarak yapılmaktadır. Bazı durumlarda ise B_4C yerine B_2O_3 kullanılmaktadır. TiB_2'nin karbotermik redüksiyon ile üretimi iki farklı kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır [8,9].

$$TiO_2 + 1/2B_4C + 3/2C \longrightarrow TiB_2 + 2CO \quad \textbf{(2.3)}$$

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \longrightarrow TiB_2 + 5CO \quad \textbf{(2.4)}$$

Termodinamik hesaplamalar 1300^{o}C'nin üzerinde her iki reaksiyonun serbest enerji değerlerinin negatif olduğunu, yani reaksiyonların TiB_2 oluşacak yönde ilerleyeceğini göstermektedir. Bu iki reaksiyon arasındaki tek fark başlangıç malzemeleridir. (2.3) no'lu reaksiyonda B_4C, (2.4) no'lu reaksiyonda B_2O_3 başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır [1].

Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer, fakat (2.3) no'lu reaksiyon sonucu oluşan CO miktarı daha azdır ve (2.4) no'lu reaksiyona göre daha az sıcaklık ve enerji gerektirir. Fakat B_4C'nin hammadde olarak pahalı oluşu B_2O_3 kullanılmasını sağlamaktadır. B_2O_3'ün 410^{o}C'de ergimesi ve reaksiyon sırasında sıvı faz olarak bulunması, buharlaşma kayıplarının yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden B_4C'nin ucuz bulunabilmesi durumunda reaksiyon verimini arttırmak için (2.3) no'lu reaksiyon tercih edilebilir [1,8].

Karbotermik redüksiyon yöntemiyle TiB_2 üretimi, yoğun enerji gerektiren bir prosestir. Özellikle hammaddelerin reaksiyona girmesi için ısıtılıp daha sonra da reaksiyonun gerçekleşmesi için büyük miktarda enerji harcanır. Bu yöntemle sinterlenebilir toza kadar olan tüm enerji kademeleri için toplam enerji gereksinimi 33-36 kWh/kg'dır [1]**.**

2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri

Geçiş metallerin diborürleri yüksek sertlik, mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığının yanında yüksek oksidasyon direncide gösterirler. Titanyum diborür de bu özelliklerin yanında çok iyi ıslatabilirliği yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti, Si_3N_4'den daha iyi kırılma tokluğu ve WC'den daha yüksek sertliği gibi malzemeyi çekici kılan özellikler de mevcuttur. Titanyum diborürün fiziksel özelliklerini çizelge 2.2'de verilmiştir [8,9].

Titanyum diborür 2920^{o}C ile oldukça yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özelliğiyle borürler arasındaki en kararlılardan biridir. Birçok uygulamada malzemede aranılan özellik düşük yoğunluklu olmasıdır. Bu açıdan bakıldığında 4,52 g/cm^3 teorik yoğunluğa sahip TiB_2, çelikten düşük (7,75-8,00 g/cm^3) ancak B_4C'den yüksek yoğunluğa sahiptir [9,25,26].

Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün özellikleri [24].

Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Renk		Gri
Teorik Yoğunluk ($kg/m^3.10^{-3}$)		4,52
Ergime Sıcaklığı (^oC)		2920
Termal Genleşme Katsayısı α ($10^{-6}/K$)	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)	300-1300 K	24,0
	1300-2300 K	26,3
Mikrosertlik (1N) (GPa)		25,5
Young Modülü, E (GPa)		541
Elastik Modülü (psi $x10^6$)		62-78
Poisson Oranı, υ		0,09 - 0,11
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		450 ± 70
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, $\sigma_ç$ (MPa)		127
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)		$6,4 \pm 0,4$
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω.m)		9

Bu özelliklerin yanında TiB_2 oldukça yüksek bir sertliğe (25,5 GPa) sahiptir. Ayrıca TiB_2 borürler arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olanıdır. TiB_2'nin bir diğer önemli özelliği aşınma direncidir. Yüksek sıcaklıktaki aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalarda bile kullanılabilmektedir [5,24].

TiB_2 kimyasal olarak yüksek kararlılığa sahip bir malzemedir. Oksidasyona karşı TiB_2'nin direnci 1300-1400^oC'ye kadar çıkmaktadır. Bir çok kimyasal ortama karşı korozyon direnci yüksek bir malzemedir. Çizelge 2.3'te TiB_2'nin bazı ortamlardaki kimyasal davranışları incelenebilir [8].

Çizelge 2.3 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı [8].

Oksidasyon	1100 °C'ye kadar dirençli
HF, HCl	Reaksiyon oluşmaz
Sıcak H_2SO_4	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Fe,Ni,Co	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Cu,Zn,Al	Reaksiyon oluşmaz
Kompleks curuflar	Reaksiyon oluşmaz
H_2O_2, Nitrik asit	Çözünür
Ergimiş alkali, karbonat ve bisülfat bileşikler	Ayrışır

2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları

TiB_2 üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri nedeni ile önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu sebeple TiB_2'nin çok geniş uygulama alanları her geçen gün yaygınlaşmaktadır.

Monolitik TiB_2, Hall-Héroult hücrelerinde alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB_2 ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmanın yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda titanyum diborürün çok iyi ıslatabilme özelliği ayrıca sıvı alüminyum ile reaksiyona girmemesi gibi özellikleri bu malzemenin alüminyum elektrolizinde çok önemli bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Yapılan araştırmalarda bu malzemenin %40 oranlarında enerji tasarrufu sağladığı gözlemlenmiştir [28].

Amerika Birleşik Devletleri silahlı kuvvetlerinin envanterindeki hafif zırhlı araçların bazı parçalarında TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır [20].

TiB_2 ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB_2-AlN-BN kompozitinden yapılan buharlaştırma potalarının hammaddesidir. Bunların dışında TiB_2, metal ve seramik matriks kompozitlerde

dispersan olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi uygulama alanları bulmaktadır [9,20].

2.3 Titanyum Dioksit

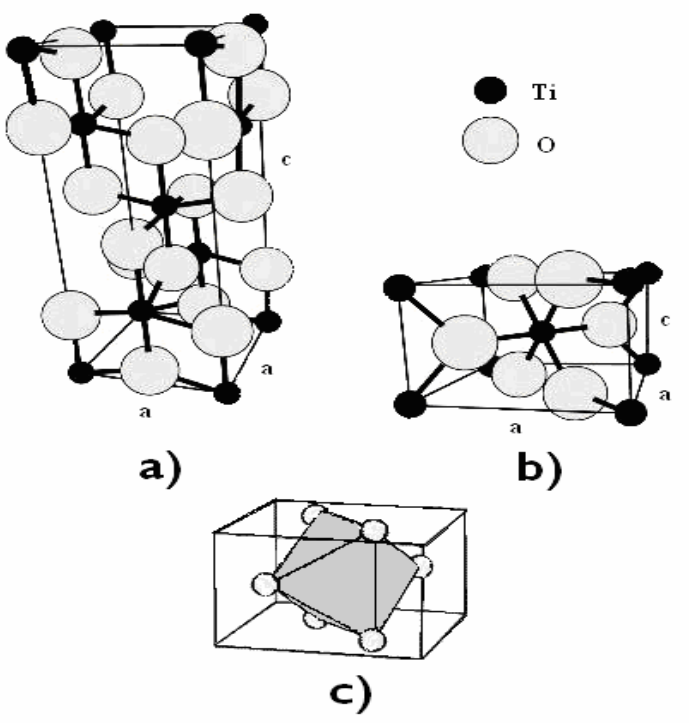
Titan minerali, 1791 yılında W. Gregor tarafından İngiltere'de bulunmuş ve MENAKKANIT adı verilmiştir. 1795'de ise M.H. Klaproth tarafından bulunan minerale TİTAN ismi verilmiştir. Titan düşük yoğunluklu, yüksek çekme dayanımlı ve çok yüksek korozyon dayanıklılığında olması onu üstün özellikler gösteren bir mineral yapmıştır. Ancak eldesi ve kullanımı çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır [29].

Parlak beyaz rengi ile opaklaşma sağlayan TiO_2; cam, porselen, kozmetik, güneş perdeleri, kağıt, ilaç, boya, gıda, plastik, fiber vb gibi alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Uygulama alanlarındaki önemli avantajlarından biri de UV ışığı altında rengini değiştirmeye karşı dirençli olmasıdır. TiO_2 pigment özelliğinin yanısıra fotokataliz, oksijen sensörleri, biyosensörler, implant malzemeler, medikal alanlar ve antimikrobiyal kaplamalarda da geniş bir uygulama alanına sahiptir [30].

2.3.1 Titanyum dioksitin kristal yapısı ve stokiometrisi

TiO_2, kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır. Ayrıca, anataz, rutil ve brukit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brukit ortorombik yapıya sahiptir. Hepsi oktahedral TiO_6 yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir. Örneğin rutilin latis sabitleri a=4,59, c=2,96 iken anatazın latis sabitleri a=3,79 ve c=9,51'dir. Brukitte ise a=5,43, b=9,16 ve c=5,13 olmaktadır.

Rutil yapısı, 2 ile 12 lineer zincirin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu lineer zincirlerin köşelerindeki oksijen atomlarının birleşmesiyle tetragonal yapı oluşmaktadır. Anataz yapısında, köşelerde oksijen atomu yoktur ve 4 kenarı da tetragonaldir. Brukit kristal yapısında ise 3 kenarı oktahedron yapıdadır [31].



Şekil 2.9 : TiO_2'nin iki farklı birim hücresi a) rutil b) anataz c) rutil yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi [32].

2.3.2 Titanyum dioksit üretimi

Gerek primer gerekse plaserlerde genellikle açık işletme madenciliği uygulanır. Denizden kum alımında, kovalı tarama gemisi ya da kum sürükleme makineleri kullanılır. Akarsu plaserlerinde ise yıkama ve eleme tesisleri ile kum ve çakıl ayrılır. Çeşitli biçimde çıkarılan cevher klasik yöntemlerle zenginleştirilir. Yani öğütme, kostik işlemle yüzey kili ve demir oksitin ayrılması, ıslak ve kuru ve/veya elektrostatik ayırma, flotasyon, süzme, yıkama, kurutma gibi işlemler uygulanır. Elde edilen cevher; rutil, ilmenit ve titanlı manyetit minerallerinden birisidir. Bu cevherlerden de TiO_2 pigmenti elde edilir. Bu işlem sülfat yöntemi ve klorit prosesi ile yapılmaktadır.

Sülfat yönteminde ya %45-65 TiO_2 içeren ilmenit ya da %70-72'lik TiO_2 cüruf kullanılmaktadır. Titanyumlu cüruf, genellikle demiri bol ilmenitlerin elektrotermal eritilmesi ile demiri ayrıştırarak elde edilir. Eldeki cevher sülfürik asitle çözülerek titanil sülfat ve demir sülfat açığa çıkarılır. Titan hidroliz ile çökertilir. Yıkanıp filtre edildikten sonra TiO_2 elde etmek için kalsine edilir. Prosesin sonunda demir sülfat atık olarak ortaya çıkar.

Klorit yönteminde ise kullanılan cevherin TiO_2 içeriğinin çok yüksek olması gerekmektedir. Bu da rutil ve sentetik rutildir. Sentetik rutil, yüksek kaliteli ilmenitten redüksiyon yoluyla kimyasal olarak TiO_2 dışındaki maddelerin ayrıştırılması ile elde edilir. Daha sonra bu yüksek tenörlü cevherden 850-950°C'de petrol kokuyla ve klor gazıyla işlenerek titanyum tetraklorür üretilir. Bundan da atmosferik ortamda ya da oksijen ortamında kalsinasyonla TiO_2 elde edilir. Yan ürün olarak da klorik asit ve klor açığa çıkar [33].

2.3.3 Titanyum dioksitin özellikleri

Saf titanyum dioksitin rutil ve anataz olmak üzere iki kristal şekli vardır. Rutil şeklindeki kristal yapısı, plastik uygulamalar için önemlidir. Sadece elmaslar titanyum dioksitten daha fazla kırılma göstergesine (ışığın eğilebilme kabiliyetinin ölçümüne denir) sahiptir. Dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz pigmenttir, sadece magnezyum oksit titanyum dioksitten daha beyaz olmasına rağmen kırılma göstergesi titanyum dioksitten düşüktür. Safir ve yakut kristallerinin yıldız şekilleri, içerdikleri titanyum dioksitten ileri gelir. Yoğunluğu 4,05 g/cm^3 olup (%99,6 TiO_2) alüminyum oksitle karşılaştırıldığında 1850°C ile daha düşük sıcaklıkta ergime göstermektedir, bunun yanı sıra 980 HV sertlik, 350 MPa çekme dayanımına sahip bir malzemedir. Titanyum dioksitin fiziksel özelliklerini çizelge 2.4'te verilmiştir [34].

2.3.4 Titanyum dioksitin kullanım alanları

Titanyum dioksit üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir.

Titanyum dioksit 1850^{o}C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar içinde iyi bir alternatif olabilir [29,32].

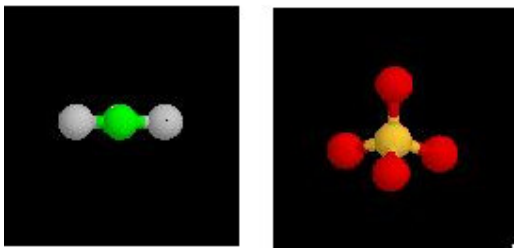
Çizelge 2.4 : Titanyum dioksitin özellikleri [29].

Mol Ağırlığı (g/mol)	79,88
Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	4,05
Çekme Mukavemeti (MPa)	350
Basma Mukavemeti (MPa)	680
Ergime Sıcaklığı (^oC)	1850
Mikrosertlik (HV)	950
Elastik Modülü (GPa)	230
Poisson Oranı, υ	0,27
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)	3,2
Kesme Modülü (GPa)	90
Direnç (25^oC) (ohm.cm)	10^{12}
Termal İletkenlik (25^oC) (WmK^{-1})	11,7
Dielektrik Sabiti (MHz)	85

Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş uluslar zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevresel kirlilik ile karşı karşıyadır. TiO_2 foto katalizör olarak bu sorunların yanı sıra sıvı ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek korozyon direncine ve biouyumluluğa sahip olduğundan biyomalzeme ve implant olarak da kullanılabilmektedir [29].

2.4 Karbon

Karbon periyodik tabloda en dikkat çeken elementlerden birisidir. Karbon atomu $1s^2 2s^2 2p^3$ elektron dizilişine sahip olduğundan dolayı grafit, elmas vb. allotroplar yapmaktadır. Şekil 2.7'de sp^2 tarzı ve sp^3 tarzı hibritleşme şekilleri gösterilmiştir [35].



Şekil 2.10 : sp^2 ve sp^3 tarzı hibritleşme şekilleri [39]

sp^3 tarzı (elmas) hibritleşme durumunda karbon atomunun 4 valans elektronu tetrahedral olarak kuvvetli σ bağları yapmaktadır. sp^2 tarzı (grafit) hibritleşme durumunda ise 4 valans elektronundan üç tanesi kuvvetli σ bağları, diğer valans elektronu ise düzlemler arası zayıf π bağı oluşturmaktadır [35].

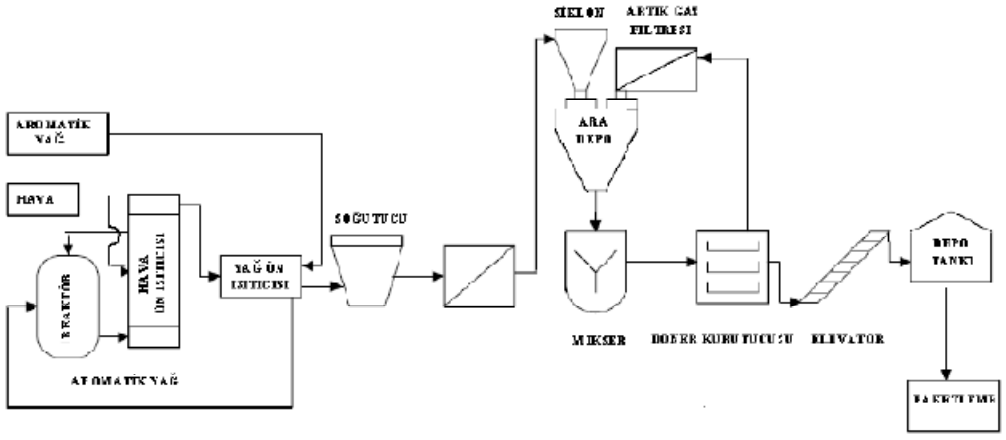
Deneylerimizde kullandığımız siyah karbon veya karbon siyahı, gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma veya termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen ince dağılmış, yapısal olarak grafite benzeyen karbon tanelerine denilmektedir. Halk dilinde "is karası" olarak da bilinmektedir [36]. İs karası, karbonlu katılar veya sıvıların tam olmayan yanmaları suretiyle oluşan "kurum" veya "is"ten ibarettir. Pigment ticaretinde is karası, yerini birçok ülkede üstün renk özelliği ve boyama kalitesi olan siyah karbona bırakmıştır. Hidrokarbonların tam olmayan yakılmaları suretiyle üretilen siyah karbon ve is karası kimyasal bakımdan benzerdir ve %98–99 veya daha fazla karbon içerirler, ancak fiziksel şekilleri bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Siyah karbon genel olarak çok ince taneli, gözenekli olmayan tipteki karbonlu materyalden ibarettir ve tam kontrollü pirolitik bir petrokimyasal proses ile üretilir [37].

Karbon bazlı malzemeler yüksek sertlik, iyi derecede termal iletkenlik, korozyona ve aşınmaya karşı yüksek dayanım gibi mükemmel özelliklere sahip olmalarından dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [35].

2.4.1 Karbon üretimi

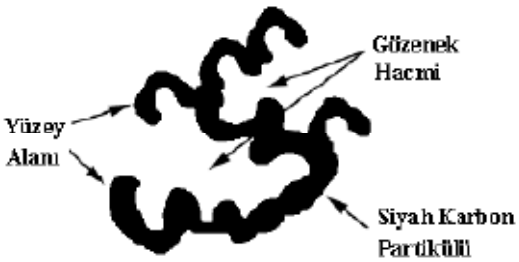
Siyah karbon üretiminde petrol yağları, doğal gaz, sıvılaştırılmış petrol gazları, doğal benzin, fuel-oil veya kalıntı petrol yağları kullanılmaktadır. Üretim, bu hammaddelerin sınırlı miktardaki hava (tam yanması için gerekenin yarısı) ile farklı yöntemler kullanılarak yakılmaları suretiyle yapılmaktadır. Siyah karbon üretimi için, üç tanesi kısmi yanma tipi (kanal prosesi, yağ fırın veya gaz fırın prosesleri) ve biri de parçalanma tipi (termik proses) olmak üzere başlıca dört siyah karbon prosesi

bulunmaktadır [37]. Dünyada siyah karbon üretiminde %85 oranında fırın yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde hammadde olarak aromatik yağ kullanılmakta olup, proseste ana sistemler olarak sırasıyla reaktörler, filtrasyon, peletleme, kurutma, depolama ve paketleme yer alır. Reaktörler (fırınlar), aromatik yağın kısıtlı miktarda hava ile yakılması sonucu siyah karbon üretiminin gerçekleştirildiği prosesin en önemli ekipmanlarıdır. Bu prosese ait akım şeması Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11 : Siyah karbon fabrikası proses akım şeması [38]

Reaktörlerdeki yakma bölümü 1100–1650^{o}C gibi yüksek bir sıcaklık, 0,07–0,2 kg/cm^{2} gibi düşük bir basınç ve mikro saniyelerle ifade edilebilecek kısa bir reaksiyon süresi ile karakterize edilir. Reaktörlerden çıkan siyah karbon ve sıcak yanma gazları ısı değiştiricilerden geçerek filtrasyon sistemine girer. Filtrasyon sisteminde sıcak yanma gazlarından ayrılan siyah karbon çok ince toz halindedir ve prosesin bundan sonraki kısımları ürünü uygun bir şekilde depolama, paketleme ve kullanma işlemlerine yardımcı kısımlardır. Gevşek ve hafif siyah karbon, tozlanma durumunun azaltılması ve taşıma kolaylığı için peletleme adı verilen büyük tanecikler haline getirilir. Peletleme, toz halindeki siyah karbonun peletizör ekipmanında bağlayıcı bir madde olan melas ve su ile yuvarlak taneler (peletler) haline getirmektir [36,37,38]. Yuvarlak tane şekline getirilmiş siyah karbonun mikroskop altındaki görünümü Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12 : Siyah karbonun fiziksel yapısı [38]

Siyah karbon parçacıkları çoğunlukla küresel biçimlidir ve grafitten daha az düzenli bir kristal yapısına sahiptir ve çok ince taneli maddeler arasında, elde edildikleri işleme bağlı olarak tane boyutları en çok çeşitlilik gösteren maddelerdir [38]. Tanecik büyüklüğü ve yapısı, çok hassas bir şekilde, püskürtücü dizaynı, reaksiyon odasının geometrisi, sıcaklık, kalış süresi ve gaz çevrintisinin şiddeti ile ilişkili olarak kontrol edilir [37].

2.4.2 Karbonun özellikleri

Siyah karbonlar, yapılarına göre sert türler (HAF, ISAF) ve yumuşak türler (FEF, GPF) olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Türlere göre genel özellikler çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Siyah karbon türlerinin özellikleri [36].

Tür	Özellik
HAF (High Abrasion Furnace) (Yüksek Aşınma Fırın)	1. Aşınmaya dayanıklı bir fırın siyahı türüdür, 2. Tane yapısı normal ve küçüktür, 3. Bükülme ve deformasyona karşı çok iyi mukavemet vermekle kauçuğun gerilimi ve kopma direncini arttırır, 4. Lastik içerisinde ısı birikmemesine yardımcı olur.
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace) (Orta Seviye Süper Aşınma Fırın)	1. Aşınmaya karşı çok dayanıklıdır, 2. Normal yapılı ve tanecikleri çok küçüktür, 3. Kauçuğun gerilim ve kopma direncini arttırır.
FEF (Fast Extrusion Furnace) (Hızlı Gönderme Fırın)	1. Aşınmaya dayanıklı olup süratli ekstrüzyon sağlar, 2. Yapı bakımından normal ve taneleri orta büyüklüktedir.
GPF (General Purpose Furnace) (Genel Amaçlı Fırın)	1. Genel maksatlar için kullanılan bir türdür, 2. Normal tane büyüklüğüne sahiptir, 3. İşlenmesi kolaydır.

Siyah karbonlar partikül büyüklüklerine ve yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Partikül büyüklüklerine sınıflandırma aynı zamanda aktivite değişimini de karakterize eder. ASTM'nin partikül büyüklüğüne göre siyah karbon sınıflandırması çizelge 2.6'da verilmiştir.

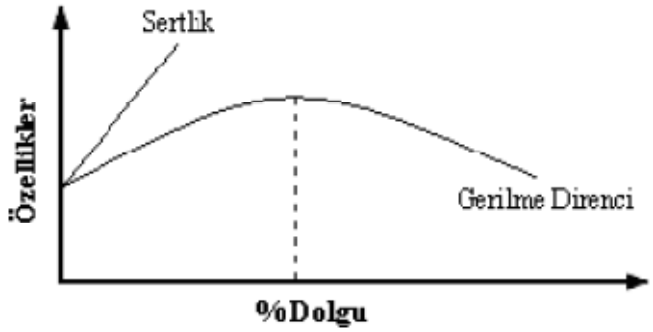
Çizelge 2.6 : Siyah karbonun partikül büyüklüğüne göre sınıflandırılması [38].

Siyah Karbon Tipi	Partikül Büyüklüğü (nμ)	Numaralandırma
SAF	11–19	110
ISAF	20–25	220
HAF	26–30	330
FEF	40–48	550
GPF	49–60	660
SRF	61–100	770

2.4.3 Karbonun kullanım alanları

Siyah karbon, başta araç lastiği olmak üzere, kauçuk eşya, konveyör bandı, taşıyıcı bant, hortum, plastik boru, boya, paspas, oto yedek parça, plastik, topuk ve taban lastiği, mürekkep, daktilo şeridi, toner, siyah kağıt, karbon kağıdı gibi değişik sanayi kollarında hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [36,37,38]. Ayrıca, yarı iletken bir malzeme olan siyah karbon, elektrik ve özellikle elektronik endüstrisinde elektrik kablosu, pil, elektronik malzeme, telefon ve iletken polimer malzeme üretiminde de kullanılmaktadır [38]. Güçlendirici dolgu maddesi olarak kullanıldıkları malzemelerin korozyon ve aşınmaya karşı direncini çok arttırmaktadır. Dünyadaki yıllık toplam üretimi 7×106 tonu geçen siyah karbonun yaklaşık %90 kadarı kauçuk ürünlerinde özellikle taşıt lastiklerinde, ayakkabı kauçuğu, ökçesi ve tabanlarında ve ayrıca mekanikte kullanılan kauçuk eşyalarda aşınmaya karşı dayanıklılık vermek amacıyla kullanılır. Üretimin kalan %10'luk kısmı diğer endüstri dallarında kullanılmaktadır [37]. Modern oto lastiklerinde kullanılan kauçuk maddelerinde ağırlıkça %35 kadar siyah karbon bulunmaktadır [37]. Araç lastiklerinde kullanılan kauçuk miktarı ağırlık olarak yaklaşık %80 olduğundan siyah karbonun en büyük kullanım alanının kauçuk endüstrisi olduğu görülmektedir. Siyah karbonun kauçukla karıştırılmasının nedeni, kullanma ömrünü uzatmak, özellikle eskime ve aşınmaya karşı mukavemet sağlamak, aynı zamanda güneş ışığının bozulmayı arttıran etkisine karşı koruyuculuk sağlamaktır. Siyah karbon, gerçekte bütün kauçukların kopma dayanıklılığında görülebilir bir kayıp

olmaksızın sertliği arttırır. Siyah karbon katılan bileşimlerin sertliğinin artması sebebiyle ilave miktarının belirli bir limiti aşmaması gerekir [38]. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi malzeme sertliği siyah karbon ilavesiyle lineer olarak artmaktadır. Diğer yandan gerilme direnci belirli bir miktardan sonra azalmaktadır.



Şekil 2.13 : Siyah karbon ilavesiyle malzeme özelliklerinin değişimi [38].

2.5 Sinterleme

Sinterleme, preslenmiş malzemelere uygulanan ısıl bir operasyon olarak tanımlanacağı gibi, presleme esnasında şekillendirilen parçaya uygulanan bir işlem olarak da tanımlanabilmektedir [40].

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 sıfıra yaklaşması gerekmektedir [40].

Sinterleme mekanizması, tamamen ısı ve kütle taşınım olayına dayanmaktadır. Kütle taşınımını kolaylaştırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır. Sinterlenmeyi sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde meydana gelen azalmadır. Yüzey enerjisinde azalma meydana geldikçe difüzyon hızı artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan tozlar arasında bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder.

Kingery, Berg ve Ashfay, taneler arasında meydana gelen bu kütle taşınımının, altı bölgede oluştuğunu belirtmektedirler [40]. Bu bölgeler;

1- Yüzey Difüzyonu,

2- Yüzeyden Kafese Difüzyon,

3- Buhar Taşımını,

4- Temas Noktası Difüzyonu,

5- Temas Noktasından Kafese Doğru Difüzyon,

6- Dislokasyon veya diğer iç etkilerin boyun kısmında oluşturacağı değişim olup,

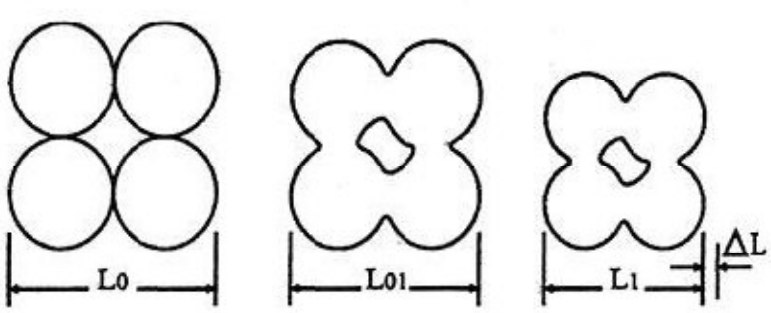
sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun tesiriyle, taneler arasında meydana gelen büzülme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 2.14'de görüldüğü gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir [40].

Bunlar;

a-) Boşluk morfolojisinin değişmesi,

b-) Boşluk boyutlarının değişmesi,

c-) Tane boyutlarının büyümesi (Grain Growth) şeklinde özetlenmiştir [40].



Şekil 2.14 : Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme [41].

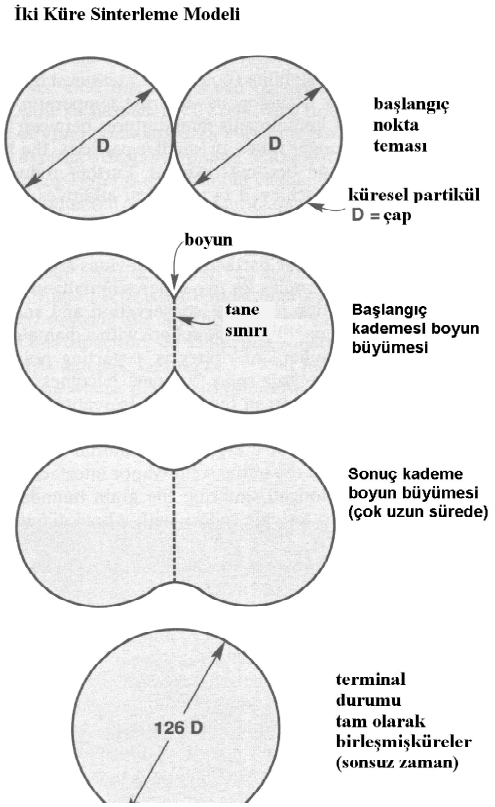
Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişik metotlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme metodları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır [40].

2.5.1 Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesinde boyun bölgesi ve tozun yüzeyi arasındaki serbest enerji ve kimyasal potansiyel farkı sonucu ortaya çıkan enerji, malzemenin yayılmasına neden olur; bu katı faz sinterlemesinin temel prensibidir. Taneciklerin boyun bölgesinde

oluşan düşük buhar basıncı malzemelerin buralara yayılmasına neden olmaktadırlar. İki küre sinterleme modeli neticesinde bu işlem daha net anlaşılabilir.

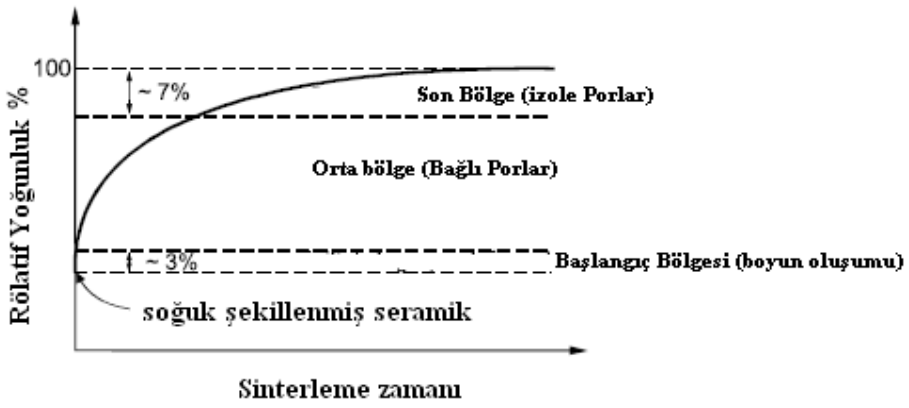
Bu modelde D çapına sahip iki partikülün temasından itibaren boyun vermesi, oluşan bu boyunun uzun bir süre neticesinde büyümesi ve sonsuz bir zaman neticesinde tek bir küre haline geleceği modellenmiştir (Şekil 2.15) [42].



Şekil 2.15 : Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması [42].

Gerçekte her partikülün üzerinde bir sürü temas noktası oluşur Bu temas noktaları arasında kalan porlar önce bağlı porları sonra da izole porları oluştururlar. Sinterleme sıcaklığı ve süresi ne kadar artarsa bu son por boyutları da o kadar azalırlar. Bu durum şekil 2.16'da daha iyi gözlemlenebilir.

Grafikten de görüldüğü gibi ilk kademe de ısıtmayla birlikte boyun oluşumları başlar ancak daha yeterli seviyede kütle akışı yoktur. Bir sonraki kademede por yapısı daha düzelir birbirine bağlı silindirik por yapısı ortaya çıkar. Sinterlemenin son kademesinde ise tane büyümeleriyle birlikte daha az taneli ve daha az boşluklu bir yapıya ulaşılır [42].



Şekil 2.16 : Sinterleme zamanı rölatif yoğunluk grafiği [42].

2.5.2 Sıvı faz sinterlemesi

Bu proseste; karışımdaki fazlardan en az birisi sinterleme sıcaklığında sıvılaştığı için elde edilen malzemenin kullanım sıcaklığı sinterleme sıcaklığının altında olmak zorundadır. Sinterleme sıcaklığına erişince, sıvı faz, tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda kapiler etkisi meydana gelerek tozların kolayca sinterlenmesi sağlanır. Teknik açıdan bakıldığında, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle arttırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö. 4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar dayanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile semente karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920'lerde üretilebilmiş, 1930'larda tungsten ağır alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dişçilik malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi birçok malzeme bu teknik ile üretilmektedir [40].

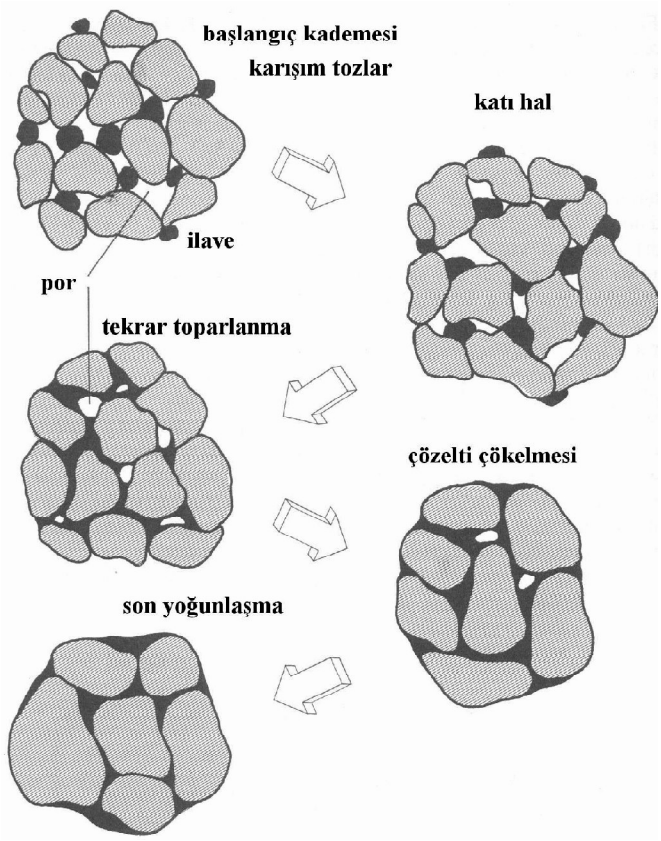
Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğinde bu üç koşulun sağlandığı görülür. Semente karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal

kobalttır. Tungsten karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi bu seçimin başlıca nedenidir [40,43,44]. Prosese ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır.

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı içinde çözünürlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir deyişle, yüzey enerjisinin indirgenmesi yoğunlaşma için itici kuvveti teşkil eder. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaşmanın yüksek sıcaklıklarda oluştuğu durumlarda mikro yapıda kontrolsüz bir kabalaşma meydana gelebilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, Si_3N_4-Y_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, TiC-Ni, ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünürlüklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemlerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir [40,43,44].

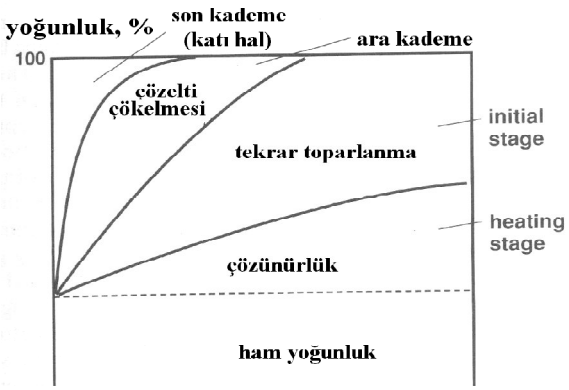
Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjilerinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme esnasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 2.17'deki gibi meydana gelir.

Başlangıçta karışım tozlar sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikro yapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı hal difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur. Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademede meydana gelir: *(i)* sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi, *(ii)* daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökelmesinin geliştiği ara kademe ve *(iii)* yoğunlaşma hızının katı hal sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşmenin meydana geldiği son kademe.



Şekil 2.17 : Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram [40].

Bu kademe anlayışı içinde semente karbürlerde yoğunlaşmanın ilk iki kademede meydana gelmektedir. Bu kademeler değişen sıvı miktarına bağlı olarak Şekil 2.18'de görülmektedir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı hal difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma sırasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinden katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı hal sinterlemesiyle gerçekleşmesi ile ortaya çıkar [40,44,45].



Şekil 2.18 : Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki değişim [40]

Sıvı oluşumu ile beraber, katı partiküller üzerinde meydana gelen kapiler kuvvetlerin etkisiyle yoğunlaşma miktarında ani bir artış olur. Katı sıvı içinde çözüldükçe tanelerde çekme meydana gelir ve hızlı bir biçimde, sıvının porları doldurmasına izin vererek daha yüksek bir yoğunluğa paketlenir. Islatma özelliği iyi olan sıvılar için katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-buhar yüzey enerjisine göre daha düşüktür ve bu da düşük sistem enerjisi anlamına gelir. Tekrar düzenlenme sırasında taneler, kapiler etkiye karşılık olarak viskoz bir özellik gösterir. Porozitenin azalması da bu kompakt viskozitesini arttıran unsurdur. Buna bağlı olarak yoğunlaşma hızında belirgin ve ani bir düşüş meydana gelir. Diğer yandan, gerekli miktarda sıvı oluşması durumunda teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür [40,44,45].

2.5.3 Reaksiyon sinterlemesi

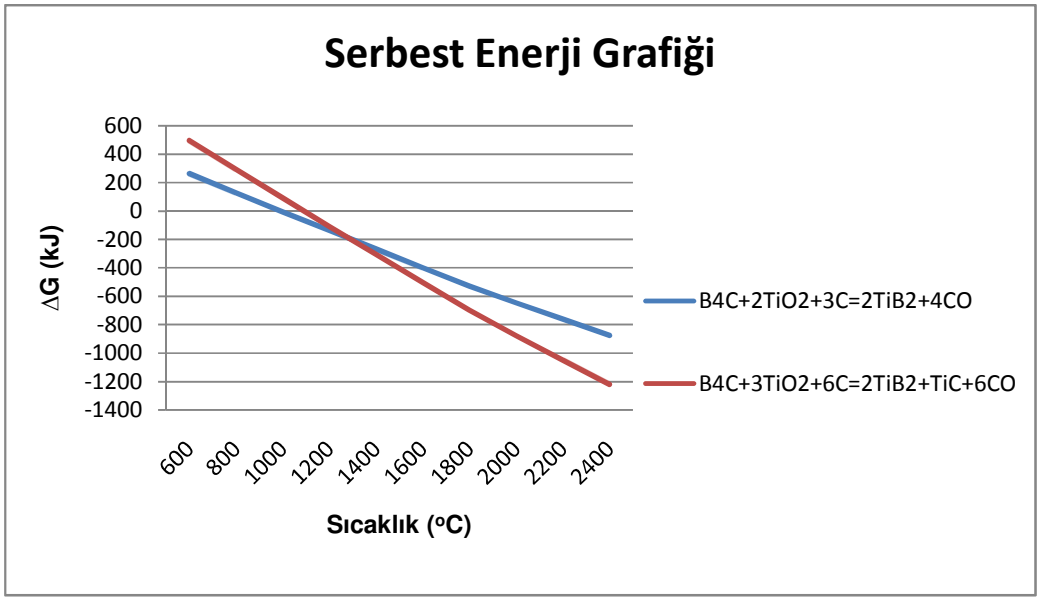
Reaksiyon sinterlemesi birden fazla bileşene sahip bir hammaddenin bileşenlerinin sinterleme prosesi esnasında reaksiyona girerek yoğunlaşmayı ve son bileşime ulaşmayı sağlayan bir tekniktir. Ürün son şekline katı-katı, katı sıvı veya katı-gaz reaksiyonları sonucunda ulaşabilir. Günümüzde uygulanan bazı örnekleri, SiC, Si_3N_4 ve özellikle deneylerimizde bor karbür ile titanyum dioksitin reaksiyon sinterlemesiyle meydana getirdiğimiz B_4C-TiB_2 kompozitler olarak sayabiliriz [42].

Bor karbür ve titanyum dioksit eşitlik 2.5 ve 2.6'da görüldüğü gibi;

$$B_4C+2TiO_2+3C \longrightarrow 2TiB_2+4CO(g) \quad \textbf{(2.5)}$$

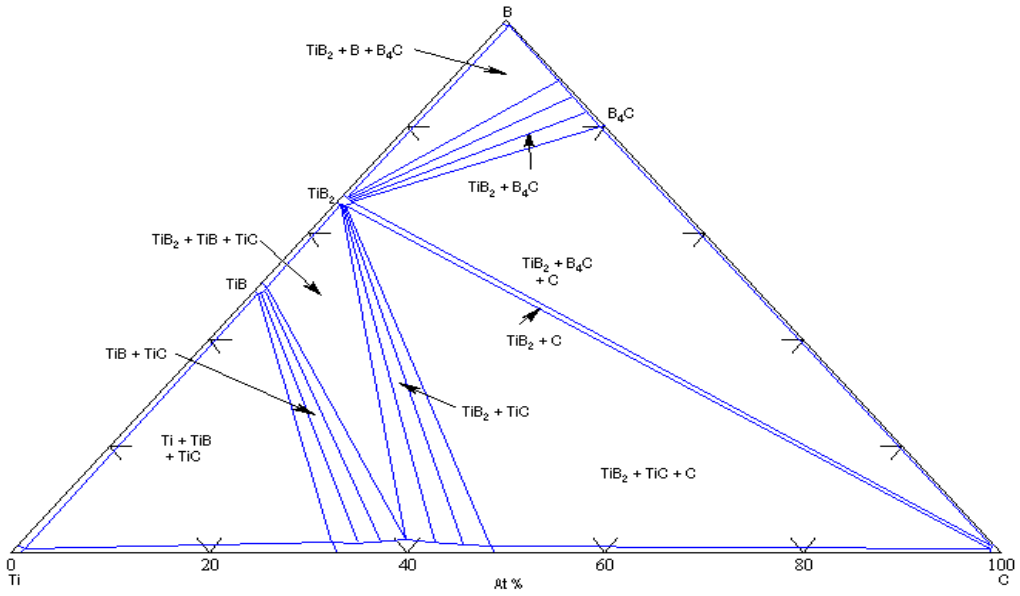
$$B_4C+3TiO_2+6C \longrightarrow 2TiB_2+TiC+6CO(g) \quad \textbf{(2.6)}$$

iki farklı reaksiyon verebilmektedir. 2.5 no'lu reaksiyon sonucu TiB_2 oluşurken, 2.6 no'lu reaksiyon sonucunda ise TiB_2 ve TiC oluşmaktadır. Yapılan çalışmaların amacı doğrultusunda reaksiyon sonucu TiC oluşturulması istenilmediği için iki reaksiyonun serbest enerjileri incelenmiştir. Karşılaştırma sonucu her iki reaksiyonun da serbest enerjilerinin 1000°C üzerinde negatif olduğu fakat 2.6 no'lu reaksiyonun yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça daha negatif ve dolayısıyla daha kararlı olduğu görülmüştür. (Şekil 2.19).



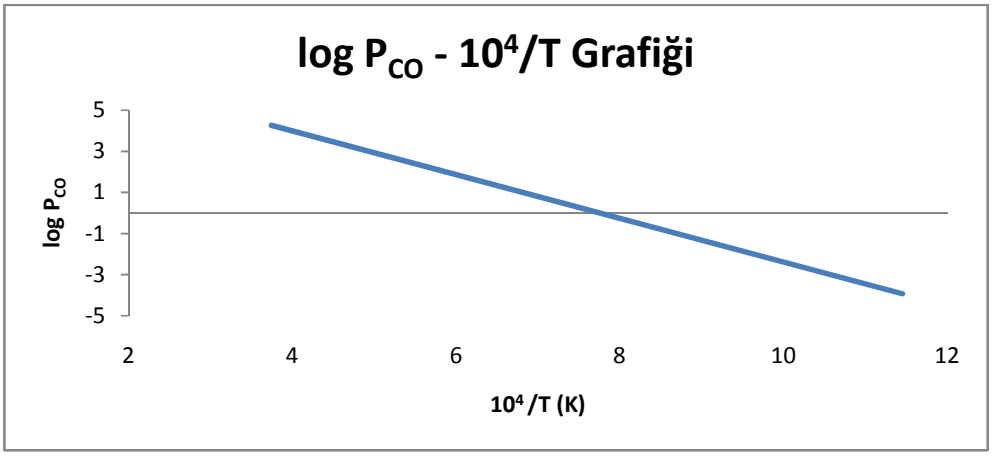
Şekil 2.19 : TiB_2 oluşum serbest enerji grafiği.

Buna karşılık 1500°C'deki bor-titanyum-karbon faz denge diyagramı incelendiğinde deneyler esnasında çalışılan, hacimce %85 B_4C- %15 TiB_2 oranıyla faz denge diyagramında B_4C-TiB_2 çizgisi üzerinde çalışıldığı görülmektedir (Şekil 2.20). Sonuç olarak 2.6 no'lu reaksiyonun serbest enerjisi daha negatif olmasına rağmen deneyler sonucu TiC oluşumu olası gözükmemektedir.



Şekil 2.20 : Bor-titanyum-karbon faz denge diyagramı (1500^{o}C) [47,48].

Ayrıca 2.5 no'lu reaksiyonun karbon momoksit kısmi basıncı ile sıcaklık arasındaki grafiğine bakıldığında artan sıcaklıkla karbon monoksit basıncının da arttığı görülmektedir. Böylece reaksiyonun eşitliğin sağ tarafına kaydığı ve TiB_2 oluşmasının termodinamik olarak mümkün olduğu gözükmektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 : log P_{co} – 10^4/T grafiği.

2.5.4 Basınçsız ve basınç yardımı ile sinterleme

Sinterleme prosesi genelde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir ısıl işlem olarak görülse de bazı zorlu uygulamalarda dışarıdan uygulanan bir yük ile desteklenebilmektedir.

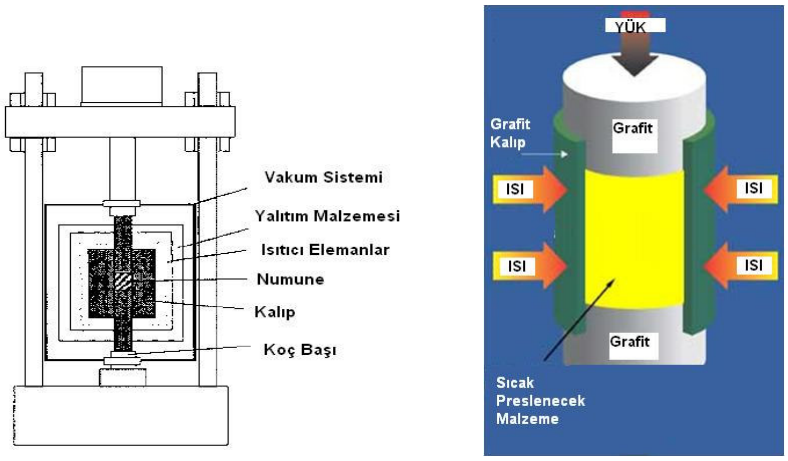
- Basınçsız sinterleme : Isıl işlem sırasında malzeme üzerine yük uygulanmaz.
- Basınç yardımı ile sinterleme : Dışarıdan uygulanan bir yük ile ısıl işlem birlikte yürütülür (Tek yönlü ya da izostatik basınç).

Basınç yardımı ile sinterleme için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, yük uygulama kapasitesine sahip cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tip uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemlerdir [9].

2.5.4.1 Sıcak presleme

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

Bir sıcak pres, kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşmaktadır (Şekil 2.22). Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır.



Şekil 2.22 : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi [46].

Uygulanacak basınç ve sıcaklık tamamen malzemeye ve toz özelliklerine bağlıdır. Sıcak presleme sıcaklığında ve basıncında birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişen sürelerde durmak mümkündür. Ancak malzemeye ve toz özelliklerine bağlı olmak üzere bu süre genellikle 30 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Presleme işlemi ve sinterleme süreci genellikle istenilen yoğunluğa ulaşıldığında sonlandırılmaktadır (Koç başının hareketi ile gözlemlenmektedir). Sıcak presleme sıcaklıkları, sıcak presleme basıncının ve süresinin tersi ile orantılıdır. Sıcak presleme basıncını, presleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak da görmek mümkündür. Presleme basıncı ayrıca kalıp malzemesinin dayanma limiti ile de sınırlıdır.

Sıcaklık, basınç ile kullanılan malzeme ve atmosfer direk olarak kalıp malzemesi ile de etkileşeceğinden sıcak preslemede kalıp malzemesi seçimi ve kalıbın hazırlanması da önemli bir faktördür (Çizelge 2.7).

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

Sıcak presleme işlemi vakum atmosferinde gerçekleştirilebildiği gibi sinterlenecek malzemenin cinsine ve malzemeden istenilen özelliklere göre çeşitli inert atmosferlerde de (oksijen içermeyen, azot, argon, vb.) gerçekleştirilebilmektedir [9].

Çizelge 2.7 : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri [46].

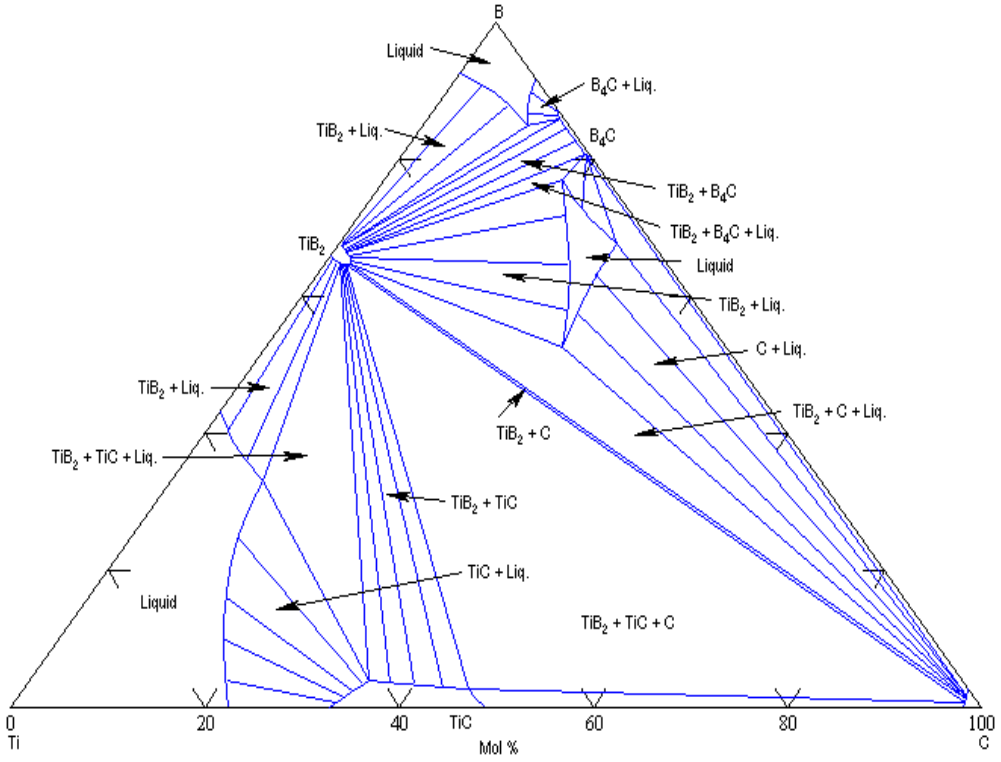
Malzeme	Maks. Sıcaklık (°C)	Maks. Basınç (MPa)	Yorumlar
Nimonik Alaşımlar	1100	Yüksek	Sürünme ve aşınma problemleri
Mo/Mo alaşımları	1100	20	Korunmazsa oksitlenir
W	1500	25	Korunmazsa oksitlenir
Al_2O_3	1400	200	Pahalı, gevrek
BeO	1000	100	Pahalı, gevrek
SiC	1500	275	Pahalı, gevrek
TaC	1700	55	Pahalı, gevrek
WC, TiC	1400	70	Pahalı, gevrek
TiB_2	1200	100	Pahalı, gevrek
Grafit (standart)	2500	40	1200°C'nin üstünde oksitlenir
Grafit (özel)	2500	100	1200°C'nin üstünde oksitlenir

2.5.5 Sinterleme değişkenleri

Toz malzemelerin sinterlenebilirliği ve proses sonucu oluşan mikro yapı değişikliklerini etkileyen değişkenler temel olarak iki ana kategoriye ayrılmışlardır. Bu kategoriler malzemeye bağlı değişkenler ve prosese bağlı değişkenlerdir.

Malzemeye bağlı değişkenler, tozun kimyasal bileşimi, tane boyutu, tane boyutu dağılımı, tane şekli ve tanelerin aglomerasyon derecelerinin yanı sıra tozun faz değişiklikleri de sinterlenebilmesi açısından etkilidir. Bunun yanında prosese bağlı olan ama malzeme özelliği olarak sayılabilecek, hammadde karışımının homojen olarak hazırlanması son derece önemlidir. Proses değişkenleri ise daha çok termodinamik ile ilgili değişkenlerdir. Bunlar sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç ve ısıtma-soğutma hızları olarak sıralanabilirler [9].

2.6 Bor-Titanyum-Karbon Faz Denge Diyagramı

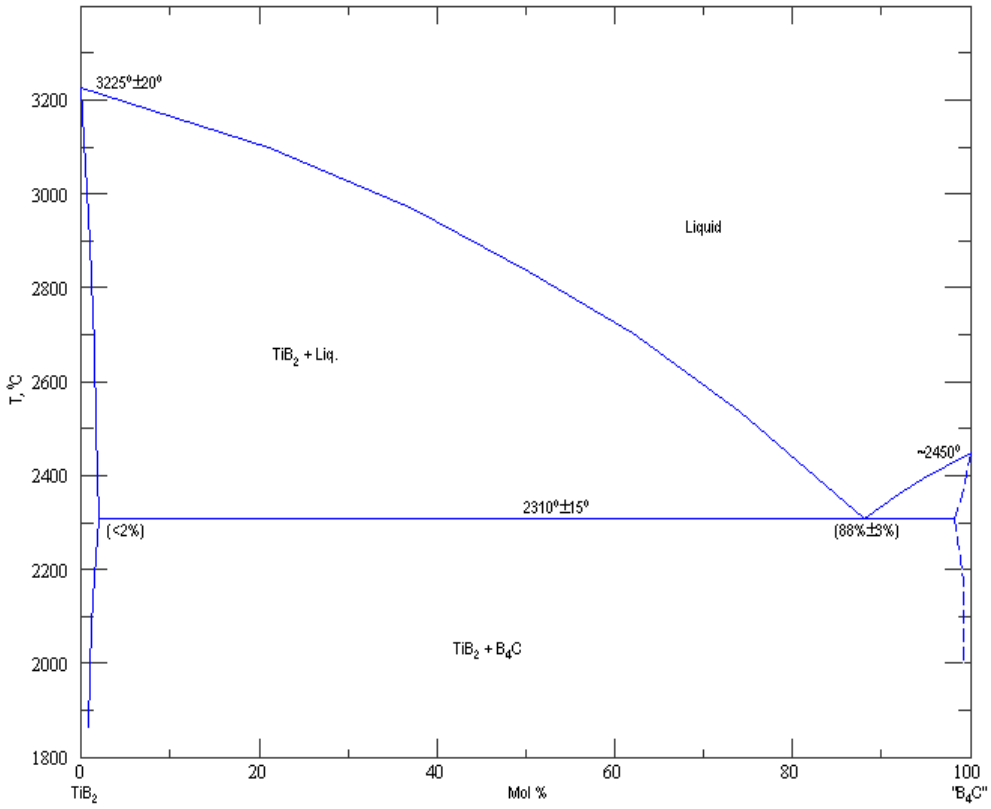


Şekil 2.23 : Bor-titanyum-karbon faz denge diyagramı (2300^{o}C) [47,48].

Bor-titanyum-karbon üçlü faz denge diyagramı (Şekil 2.23) göz önüne alınarak deneylerin 2250^{o}C'de; mol oranları %79 bor, %16 titanyum ve %5 karbon olacak şekilde yapılması planlanmıştır. Başlangıç tozları olan bor karbür, titanyum dioksit ve karbonun bu oranları sağlayacak şekilde karıştırılması planlanmıştır. Bor karbür-titanyum diborür ikili sisteminde çalışılabilmesi için diyagramdan da görülebileceği gibi tozların yukarıdaki mol oranlarında karıştırılması gerekmektedir.

Bor-titanyum-karbon üçlü faz denge diyagramında (Şekil 2.23) 2250^{o}C'de; mol oranları %79 bor, %16 titanyum ve %5 karbon olacak şekilde karıştırılması ile bor karbür, titanyum dioksit ve karbonun reaksiyon sinterlenmesiyle titanyum diborür oluşturulabilmektedir. Yukarıdaki oranları sağlayacak şekilde bor karbür, titanyum dioksit ve karbon tozlarının karıştırılmasıyla, reaksiyon sonucunda mol oranı %80 B_4C-%20 TiB_2 (hacmen %85 B_4C-%15 TiB_2) olacak şekilde sıcak preste sinterleme yapılmalıdır.

2.7 Bor Karbür-Titanyum Diborür Faz Denge Diyagramı



Şekil 2.24 : Bor karbür-titanyum diborür faz denge diyagramı [47,48].

Şekil 2.24'e bakıldığında ise B_4C-TiB_2 ikili faz denge diyagramında görüldüğü gibi 2250°C'de %80 B_4C-%20 TiB_2 mol oranında (hacmen %85 B_4C-%15 TiB_2) çalışıldığında, ötektik sıcaklığının (2310°C) hemen altında ve ötektik noktaya yakın çalışma imkanı bulunabilmektedir.

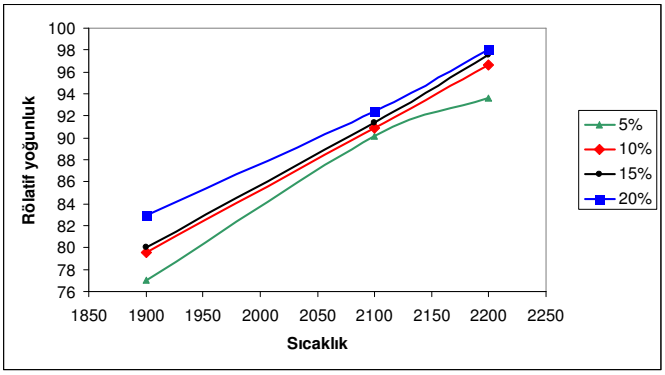
2.8 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Konu ile ilgili yurtiçi ve yurtdışında gerçekleştirilmiş, yayın, doktora veya yüksek lisans tezi olarak çalışmalar bulunmaktadır.

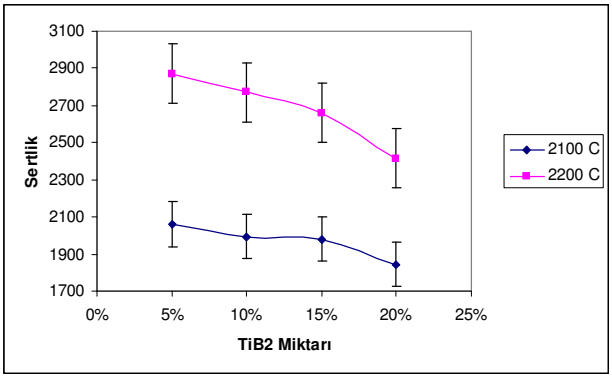
Oytun Alphan Sepin'in İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tamamladığı 2004 tarihli "Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi" başlıklı yüksek lisans tezinde çeşitli oranlarda hazırlanan toz karışımları farklı sıcaklıklarda, farklı sürelerde ve farklı basınçlarda sıcak presleme ile sinterlenerek özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada hacimce %95 B_4C - %5 TiB_2, %90 B_4C - %10

TiB_2, %85 B_4C-%15 TiB_2, %80 B_4C - %20 TiB_2 oranlarındaki dört farklı homojen toz karışımı 1900 °C'de 25 MPa basınç ve 45 dakika süre ile, 2100 °C ve 2200 °C'de ise 100 MPa basınç ve 1 saat süre ile sinterlenerek oniki adet numune elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemleri sonrası yoğunlukları, sertlikleri ve eğme mukavemetleri ölçülmüş; SEM ile görüntüleri alınarak bu görüntüler ile yoğunluk, sertlik ve eğme mukavemeti değerleri yorumlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre 1900 °C'de gerçekleştirilen şartlarda ve 2100 °C ile 2200 °C'de gerçekleştirilen deney şartlarında artan titanyum diborür oranı ile yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 2100 °C'den 2200 °C'ye çıkıldığında da yoğunluk değerlerinin ciddi oranda arttığı görülmüştür (Şekil 2.25).

Sertlik sonuçları incelendiğinde artan sıcaklığın sertliği ciddi oranda arttırdığı ancak artan titanyum diborür miktarının sertliği düşürdüğü görülmüştür. Sertlik ölçümleri sırasında çok düşük yoğunluk değerlerinden dolayı 1900 °C'de ve belirtilen şartlarda elde edilen numunelerden ölçüm alınamadığı belirtilmiştir (Şekil 2.26).

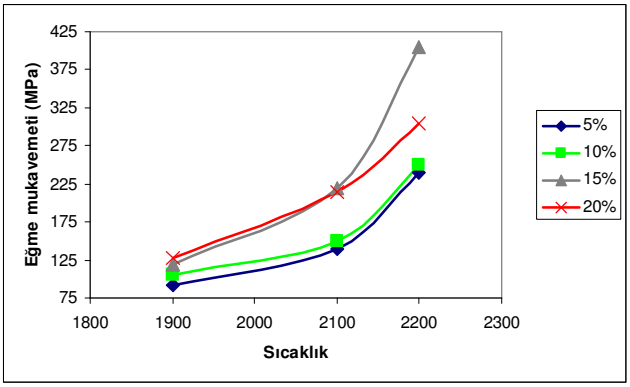


Şekil 2.25 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde rölatif yoğunluğun sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi [8].



Şekil 2.26 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde sertliğin sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi [8].

Eğme mukavemetlerine bakıldığında artan sıcaklık ile mukavemetlerde artış gerçekleşmektedir. Aynı durum artan titanyum diborür miktarı ile de mukavemetin artması şeklinde gerçekleşmektedir ancak bir tek 2200 °C'de %15 TiB_2 içeren bileşimdeki mukavemet değeri %20 TiB_2 içeren bileşimden daha yüksek ölçülmüştür (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde Eğme Mukavemetinin sıcaklık ve %TiB_2 ile değişimi [8].

Numunelerin mikroyapılarına ait SEM fotoğrafları ile yapılan çalışmalarda artan titanyum diborür oranı ile porozitenin azaldığı görülmüştür. Mikroyapı fotoğraflarında titanyum diborürün bor karbür içinde homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde parlak fazın TiB_2 olduğu anlaşılmış ve bor karbür fazı ile bağ yaptığı rahatlıkla görülmüştür. Eğme mukavemeti değerinin en fazla olduğu 2200 °C'deki %15'lik numune en az poroziteye sahip görüntü olarak saptanmıştır [8].

Vladislav Skorokhod'un Queen's University'de tamamladığı 1998 tarihli "Pressureless Sintering and Mechanical Properties of B_4C-TiB_2 Particulate Ceramic Composites" başlıklı doktora tezinde bor karbür, titanyum dioksit ve elementel karbon ile karıştırılarak basınçsız reaksiyon ile sinterlenmiş; sinterlenme sırasında aynı zamanda reaksiyon gerçekleşerek hacimce % 5-10-15-20-25 oranlarında titanyum diborür oluşturulmuş ve elde edilen numuneler daha sonra karakterize edilmiştir. 2065-2130°C sıcaklıkları arasında sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemetleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümlerinde %97,5-99,0 arası sonuçlar ölçülürken yapılan sertlik ölçümlerinde %5 TiB_2 içeren numuneler 1700-2000 Hv arası sonuçlar vermişlerdir. Yapılan ölçümlerde en yüksek sertlik ve kırılma mukavemeti %15 TiB_2 içeren

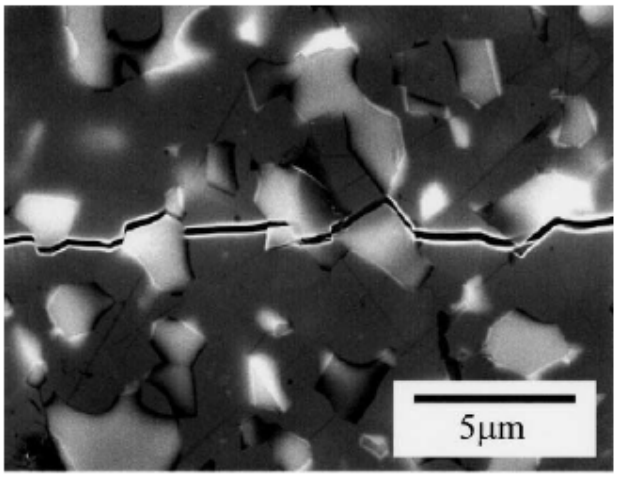
numunelerde gözlenirken bu orana kadar sertlikte ve kırılma mukavemetinde artış olduğu, bu oranın üzerinde ise bu değerlerin düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek kırılma mukavemeti yine 500 MPa, en yüksek sertlik değeri ise 3200 Hv ölçülmüştür [5].

Yamada ve arkadaşlarının 2002 yılına ait "High Strength B_4C-TiB_2 Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing" başlıklı çalışmasında mol. %20 TiB_2 içeren B_4C-TiB_2 kompozitleri nano boyutta TiO_2 ile mikron altı boyutta B_4C'nin karıştırılması ve 2000 °C'de sıcak presleme ile reaksiyon sinterlemesi ile elde edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda maksimum 866 MPa kırılma mukavemeti ve 3,2 $MPa.m^{1/2}$ kırılma tokluğu verileri elde edilmiştir (Çizelge 2.8) [6].

Çizelge 2.8 : Yamada ve arkadaşlarının çalışmasına ait yoğunluk, kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri [6].

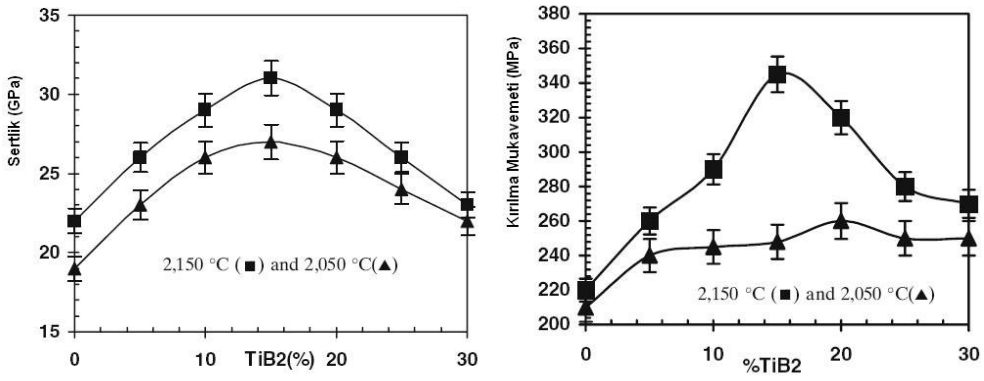
Numune	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif Yoğunluk (%)	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Kırılma Tokluğu ($MPa\ m^{1/2}$)
Monolithic B_4C	2.52	98.1	479	2.60
B_4C–20 mol% TiB_2	2.82	~100	659	2.49
Monolithic B_4C	2.52	~100	582	2.40
B_4C–20 mol% TiB_2	2.82	~100	866	3.20
Monolithic B_4C	2.52	99.7	615	2.61
B_4C–20 mol% TiB_2	2.82	~100	718	2.76
Monolithic B_4C	2.52	~100	480	2.47
B_4C–20 mol% TiB_2	2.82	~100	808	3.02

Yukarıdaki çalışmadaki verilere ek olarak şekil 2.28'e bakıldığında reaksiyon sinterleme sonucu elde edilen numunede çatlağın nasıl ilelediğinin görüntüsü yer almaktadır. Bu görüntüde reaksiyon reaksiyon sonucu B_4C matris içerisinde ortalama 2,5-3 μm boyutlarına sahip TiB_2 tanelerin oluştuğu ve çatlağın bu iri tanelerin etrafından dolaşarak ilerlediği görülmektedir. İri TiB_2 taneleri çatlağın numune içerisinde ilerlemesine engel olarak numunenin mukavemetinin artmasına da etkide bulunmaktadır [6].



Şekil 2.28 : B_4C-TiB_2 kompozitinde çatlağın ilerlemesi[6].

Baharvandi ve arkadaşlarının 2006 yılına ait "Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide – Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites" başlıklı çalışmasında %5'ten 30'a kadar değişik oranlarda TiB_2, B_4C içerisine katılarak 2050°C ve 2150°C sıcaklıklarında basınçsız sinterleme sonucu numuneler elde edilmiş; yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemeti özellikleri incelenmiştir. En yüksek rölatif yoğunluk, %99 ile 2150 °C'de sinterlenen %30 TiB_2 katkılı numunede gözlenmiştir. Sertlik ve kırılma mukavemeti değerleri %15 TiB_2 oranına kadar artış göstermiş; daha yüksek orandaki katkılarda düşmüştür (Şekil 2.29) [7].



Şekil 2.29 : B_4C-TiB_2 kompozitlerinde TiB_2 miktarının sertlik ve kırılma mukavemeti üzerindeki etkisi [7].

2.8.1 Sonuçlar

1. Bor karbür, silisyum karbür ve titanyum diborür gibi kovalent bağlı seramik malzemelerin tek başlarına sinterlenmeleri ve teorik yoğunluğa ulaşılarak şekillendirilmeleri oldukça zordur. Bu nedenle sinterlenme sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için sisteme sıvı veya katı faz sinterlenme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri eklenmeli ve/veya yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılmalıdır.

2. Bor karbüre yapılan TiB_2 katkısı bor karbürün kırılma mukavemeti ve yoğunluğunu arttırıcı etki yaparken sertliğini düşürmektedir.

3. En yüksek sertlik ve mukavemet değerlerine hacmen %15 TiB_2 katkısı veya hacmen %15 TiB_2 oluşacak şekilde yapılan reaksiyon sinterleme ile ulaşılmıştır. Bu sebeple deneyler %85 B_4C - %15 TiB_2 hacim oranında gerçekleştirilmiştir.

4. Mikron altı B_4C katkısı ile tanelerin yüzey alanı arttırılıp sinterlenme kolaylaştırılmış ve bunun sonucu olarak mukavemette artış gözlenmiştir.

5. Bor karbürün sinterlenmesinde artan sıcaklık kırılma mukavemeti, sertlik ve yoğunluk değerlerini arttırıcı etki yapmaktadır.

6. Reaksiyon sinterleme sonucu oluşan iri TiB_2 taneleri numune içerisinde olası çatlakların ilerlemesine engel olarak mukavemeti arttırıcı etki yapmaktadır.

7. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme ile sinterlenen malzemeler basınçsız sinterlenen malzemelerden daha iyi yoğunluk, sertlik ve kırılma mukavemeti değerleri göstermektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Yapılan Yapılan deneysel çalışmalarda Alman H.C. Starck firmasına ait bor karbür, titanyum diborür, başka bir Alman firması olan Merck firmasına ait titanyum dioksit ve İngiliz kökenli ithal karbon siyahı tozları kullanılmıştır. Firmaların bu ürünler için verdiği özellikler çizelge 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Firmalardan alınan bu tozların ve deneysel çalışmalar kapsamında öğütülmüş bor karbür tozlarının ayrıca karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçları ilgili bölümde verilcektir.

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

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

Çizelge 3.2 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

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

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

Mol Ağırlığı	79,87 g/mol
Yoğunluk	4,23 g/cm^3
Ergime Noktası	1855^{o}C
Kaynama Noktası	2900^{o}C
pH	7-8 (100 g/l, H_2O)
Partikül Tane Boyut Dağılımı	
D%90	8,0-9,0 µm
D%50	2,0-3,0 µm
D%10	0,5-2,0 µm

Çizelge 3.4 : Karbon siyahı tozları için üretici firmadan alınan veriler.

C	min. %93,67
S	maks. %0,82
Uçucu Madde	maks. %4,91
Kül	maks. %1,42
Nem	maks. %0,11
Partikül Tane Boyut Dağılımı	
D%90	7,0-9,0 µm
D%50	3,0-5,0 µm
D%10	0,5-1,5 µm

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Bor karbür, titanyum diborür, titanyum dioksit ve karbon tozlarının tartımları 0.001g hassasiyetli Sartorius marka (Şekil 3.1) otomatik terazi ile yapılmıştır.



Şekil 3.1 : Sartorius tartı cihazı

Bor karbür tozlarının öğütülmesi için SPEX marka 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve toplar kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve toplar.

Tozların karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD analizleri için Rigaku marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Rigaku XRD cihazı.

Hammaddelerin tane boyutu analizi için tane boyutu analizleri 0,02 ile 2000 mikron arası ölçüm yapabilme özelliğine sahip Mastersizer tane boyut analizi cihazı kullanılmıştır. (Şekil 3.4). Ayrıca tane boyutu ölçülen hammaddelerin aglomere olmamaları için Bandelin Sonarex ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Mastersizer tane boyut analizi cihazı.

Hammaddelerin istenen bileşimde hazırlanmasında Union Process marka attritör, içi özel bir polimer kaplı kap ve silisyum karbür bilyalar kullanılmıştır.(Şekil 3.5)



Şekil 3.5: Union Process atritör.

Atritörde su ve alkol yardımıyla karıştırılan bileşimler, Elektromag marka etüv içerisinde kurutulmuştur (Şekil 3.6).



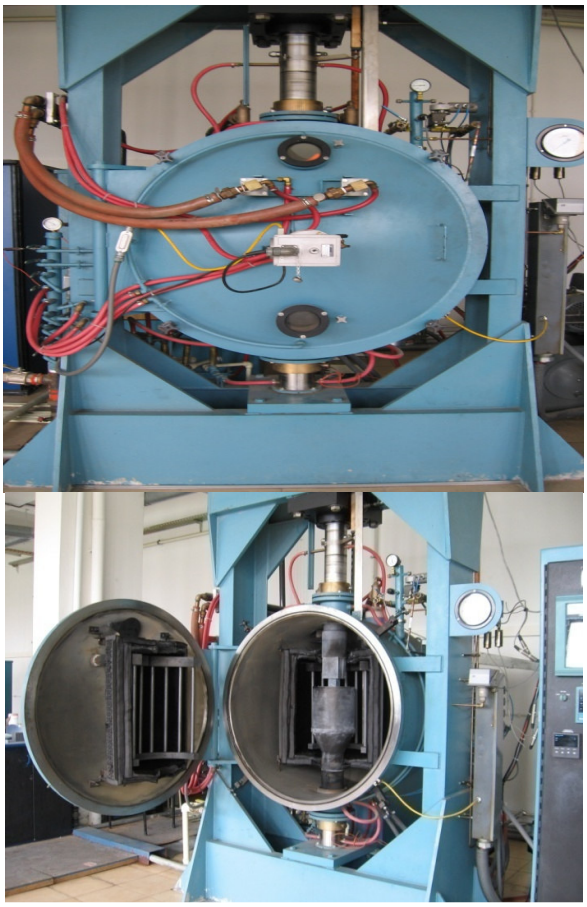
Şekil 3.6 : Elektromag marka etüv

Soğuk şekillendirme için 50mm x 10mm çelik kalıp kullanılmıştır. Şekillendirme Apex marka tek eksenli presle yapılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Apex marka hidrolik pres

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



Şekil 3.8 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres.

Kırılma mukavemetlerinin üç nokta eğme testi ile ölçülmesi için Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı

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



Şekil 3.10 : Struers marka bakalite alma ve parlatma cihazları.

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



Şekil 3.11 : Shimadzu marka mikrosertlik cihazı.

Numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed metoduna uygun olarak Precisa marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları yardımıyla yapılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 : Precisa hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları

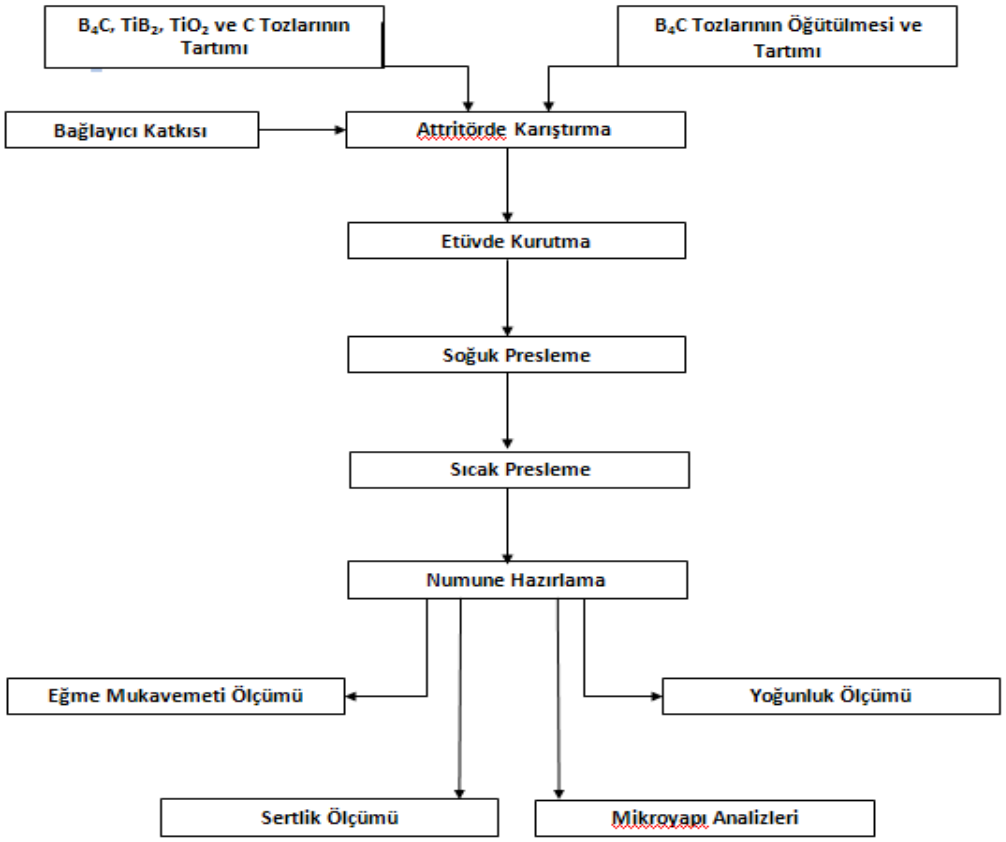
Numunelerin mikroyapı analizleri SEM Jeol 6335F Taramalı Elektron Mikroskobunda yapılmıştır.(Şekil 3.13)



Şekil 3.13 : SEM Jeol 6335F Taramalı elektron mikroskobu.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Çalışmada deneyler şekil 3.14'te gösterilen diyagramın izinde yapılacaktır.



Şekil 3.14: Deney akış şeması.

3.3.1 Toz hazırlama işlemleri

3.3.1.1 Bor karbür tozlarının öğütülmesi

Mikron altı partikül boyutlarına sahip bor karbür katkısının bor karbür – titanyum diborür kompozitleri üzerindeki etkisini incelemek bu çalışmanın başlıca iki amacından birisidir. Bu etkilerin incelenebilmesi için mikron altı partikül boyutlarında bor karbür tozu elde etmek amacıyla öğütme deneyleri yapılmıştır. Ortalama partikül boyutu 3,997 µm olan bor karbür tozları Spex 8000 karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve toplar kullanılarak 30 dakika öğütülmüş ve daha sonra karakterize edilmiştir. 30 dakika süre ile yapılan öğütme işlemlerinde top:toz oranı kütlece 10:1 olacak miktarda WC top kullanılmış ve her deney sonrası olası kirlenmeyi gözlemek amacıyla toplar ve kap hassas terazi ile tartılmıştır. Öğütme

işlemleriyle elde edilen tozlar daha sonra çeşitli karakterizasyon işlemlerinden geçmiştir.

3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması

Kütlece yüzde oranları çizelge 3.5'teki gibi belirlenmiş olan toz malzemeler sıcak presleme sonrası elde edilecek kompozitin hacimce %85 B_4C–%15 TiB_2 oranını sağlayacak miktarlarda hassas terazide tartılmışlardır. Ayrıca kütlece %5 PEG (polietilengliserin) her bir bileşime eklenerek atritörde 30ml etil alkol ile birlikte karıştırılmıştır. Karıştırma işleminde kütlece top:toz oranı 10:1 olacak miktarda SiC toplar ile plastik kaplı kap ve şaft kullanılmıştır. Karıştırma işlemi 1 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve karıştırma sonrası atritör kabı içindeki karışım ile etüv içerisinde 120 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrası toplar ve toz karışımı bir elek vasıtasıyla birbirlerinden ayrılmışlardır. Ayrıca kap ve toplar etil alkol ile yıkanarak üzerlerinde kalan malzeme alkol içerisine alınmış; daha sonra etüv içerisinde kurutularak geri kazanılmıştır. Son olarak elek ile elenerek veya yıkama sonrası elde edilen aglomere olmuş toz karışımı bir agat havan içerisinde dağıtılarak soğuk şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Kullanılan topların karıştırma işlemi esnasında öğünerek toz karışımına karışabileceği göz önüne alınarak toplar her karıştırma öncesi ve sonrası tartılarak gözlenmiştir. Ancak 1 saatlik karıştırma işlemlerinde topların aşınmadığı görülmüştür.

Çizelge 3.5 : Numune kodları ve eşitlik 2.5'e göre tozların hacimce yüzde oranları.

Kodu	%B_4C	%B_4C-M	%TiB_2	%TiO_2	%C
8515	85	-	15	-	-
8515- ½	42,5	42,5	15	-	-
8515-M	-	85	15	-	-
R8515	77	-	-	15	8
R8515- ½	38,5	38,5	-	15	8
R8515-M	-	77	-	15	8

Eşitlik 2.5'e göre çizelge 3.5'deki 8515 ibaresi sıcak presleme sonrası elde edilecek kompozitin hacimce %85B_4C - %15TiB_2 oranında olacağını ifade etmektedir. Ayrıca kodlamada numune kodlarının önünde yer alan "R" reaksiyon sinterleme yapıldığını;

numune kodlarının arkasında yer alan "M" sinterlemede kullanılan bor karbür tozunun tamamen mikron altı partikül boyutlarında olduğunu; yine numune kodlarının arkasında yer alan "½" ibaresi ise sinterlemede kullanılan bor karbür tozunun yarısının mikron altı diğer yarısının ise öğütülmemiş toz olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca tablodaki %B_4C-M ibaresi yüzde öğütülmüş bor karbür anlamına gelmektedir.

3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri

3.3.2.1 Soğuk şekillendirme

Sıcak presleme öncesi ön şekillendirme işlemi tek yönlü soğuk presleme ile 50x10 mm çelik kalıp kullanılarak yapılmıştır. Soğuk preslemede 200 MPa yük 30'ar saniye süre ile uygulanarak toz malzeme sıkıştırılmış ve sıcak pres kalıplarına yerleştirmeye hazır ham mukavemete sahip numuneler elde edilmiştir.

3.3.2.2 Sıcak Presleme

Soğuk şekillendirilmiş, boyu 50 mm, eni 10 mm olan numuneler 50x10 mm boyutlarındaki 4 bölümden oluşan grafit kalıp sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Yerleştirme sırasında numunelerin kalıpla reaksiyonunu ve yapışmalarını engellemek amacıyla kalıbın numunelerle temas yüzeyleri bor nitrür sprey ile kaplanmıştır. Sıcak presleme işlemi 10^{-5} tor vakum altında 2250°C'de 50 MPa yük uygulanarak yapılmıştır. Isıtma, 10°C/dk ile 900°C'ye çıkıldıktan ve yapıdaki bağlayıcı tamamen sistemden ayrıldıktan sonra 25°C ile devam etmiştir. 2250°C'ye ulaşıldığında bu sıcaklıkta 1 saat süre beklenilerek sinterleme tamamlanmıştır. Yük uygulama işlemine 2000°C'de başlanılmış 2250°C'de maksimum yüke ulaşılarak burada 1 saat boyunca maksimum yük olan 50 MPa uygulanmış ve soğumaya geçildiğinde de yük kademeli olarak kaldırılmıştır. Sıcak presleme sonrası fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

3.4.1 Toz malzeme karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan B_4C, öğütülmüş B_4C, TiB_2, TiO_2 ve karbon siyahı tozlarının XRD analizi, partikül boyut ölçümü, partikül yüzey alanı ölçümü yapılmıştır.

3.4.2 Sıcak preslenmiş malzemelerin karakterizasyonu

3.4.2.1 Kırılma mukavemeti ölçümü

Sıcak preslenmiş, her bir seride 4 numune olmak üzere 6 farklı seriden elde edilmiş 24 adet numunenin kırılma mukavemetleri ASTM C1161-02c(2008)e1 standardına göre 3 nokta eğme testi uygulanarak ve elde edilen veriler ile eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

b : numune genişliği (mm)

d : numune kalınlığı (mm)

l : mesnetler arası mesafe (mm)

P : Yük (kg)

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

3.4.2.2 Sertlik ölçümü

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

3.4.2.3 Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed Metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu metoda göre numunelerin kuru, havada ve su içindeki ağırlıkları tartılmış, eşitlik 3.2'de bu bulgular yerlerine konarak yoğunluk hesaplanmıştır.

$$p = p_0 \left(\frac{A_k}{A_k - A_s} \right) \quad \textbf{(3.2)}$$

Eşitlik 3.2'de p_o suyun yoğunluğudur ve eşitlik 3.3'e göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmaktadır. A_k numunenin kuru ağırlığını, Ak_1 numunenin su emmiş havada ağırlığını A_s ise sudaki ağırlığını ifade etmektedir.

P_o=1,0017 – 0,0002315T **(3.3)**

Ölçülen yoğunluk değerinden yola çıkılarak eşitlik 3.4 kullanılarak rölatif yoğunluklar hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{P_{rölatif} = \frac{P_{ölçülen}}{P_{Teorik}} \times 100} \quad \textbf{(3.4)}$$

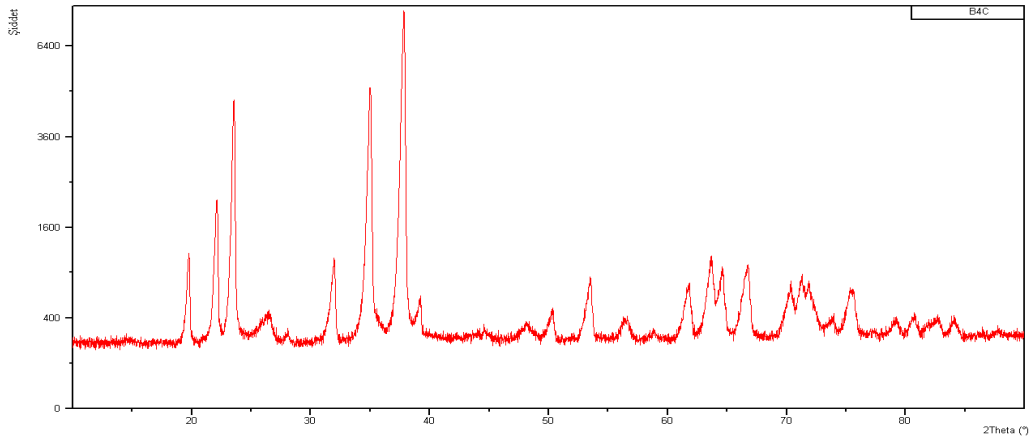
3.4.2.4 Mikroyapı analizleri

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

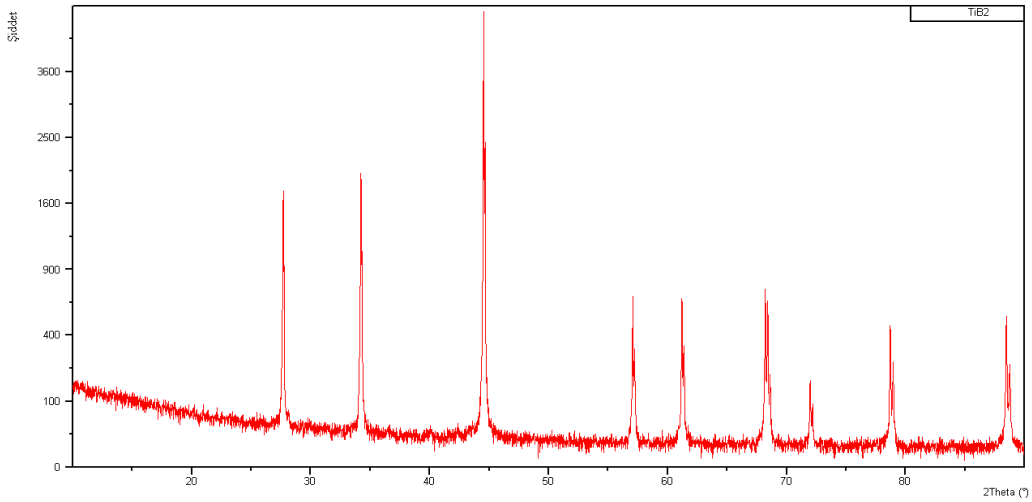
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR

4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

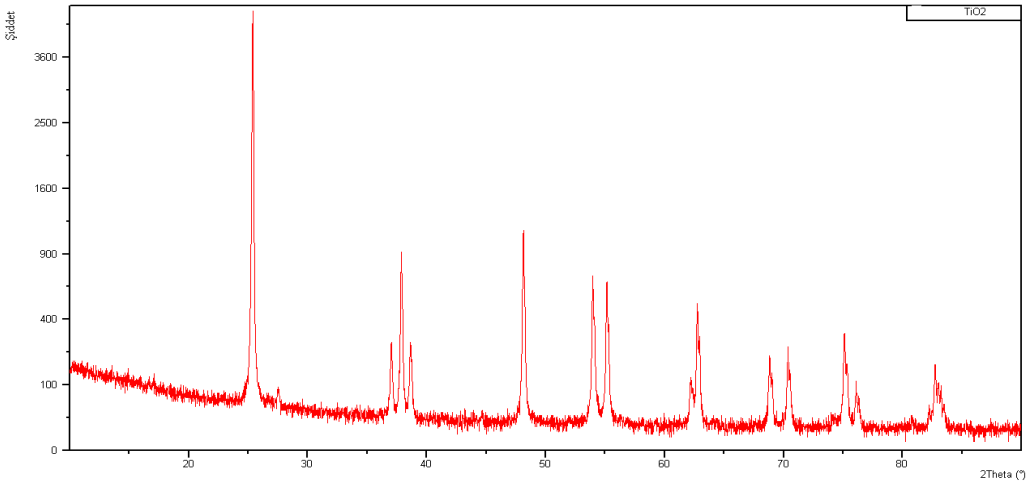
Deneylerde kullanılan B_4C, öğütülmüş B_4C, TiB_2, TiO_2 ve karbon siyahı tozlarına ait x-ışınları ve partikül boyut dağılımı analizleri şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



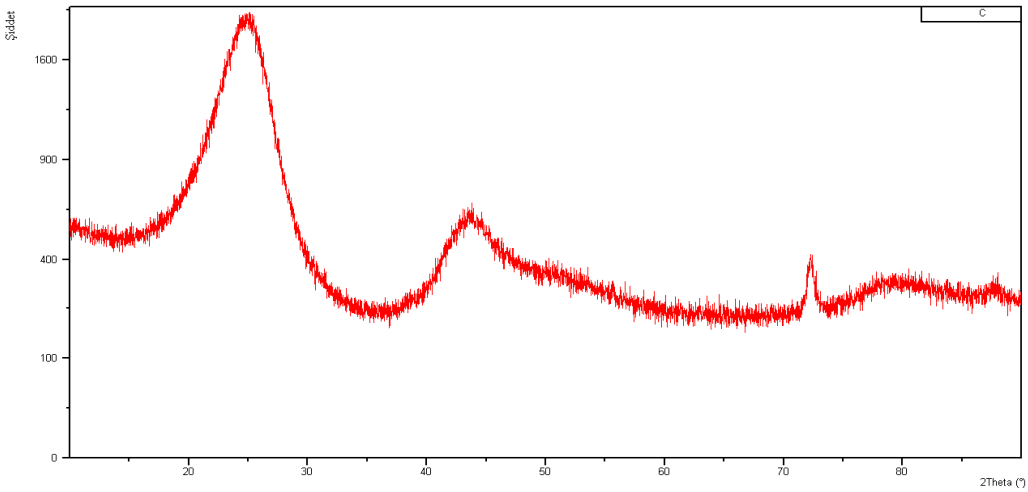
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait x-ışınları analizi.



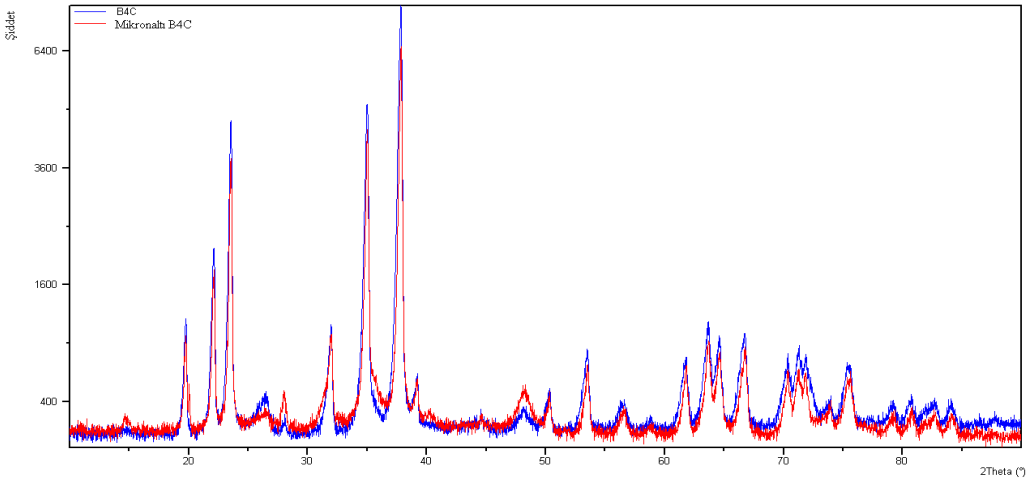
Şekil 4.2 : Deneylerde kullanılan TiB_2 tozlarına ait x-ışınları analizi.



Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan TiO_2 tozlarına ait x-ışınları analizi.

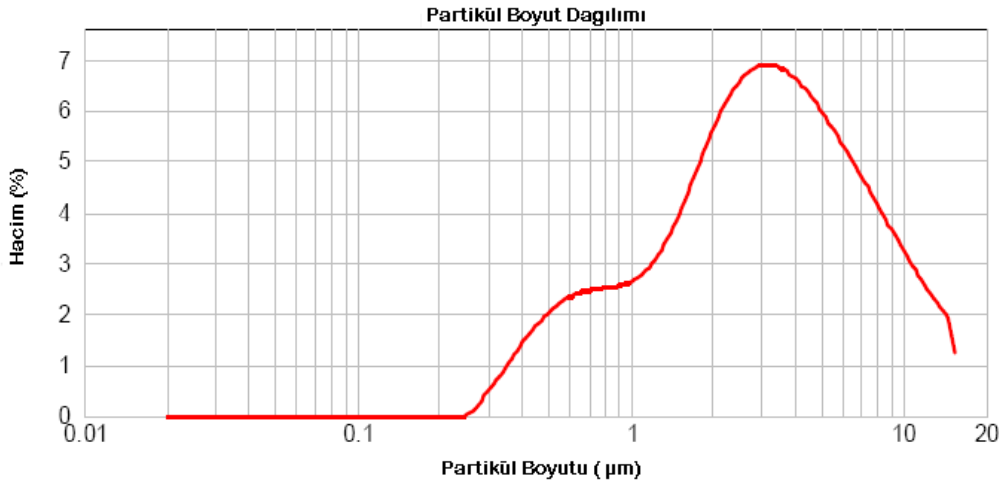


Şekil 4.4 : Deneylerde kullanılan karbon siyahı tozlarına ait x-ışınları analizi.

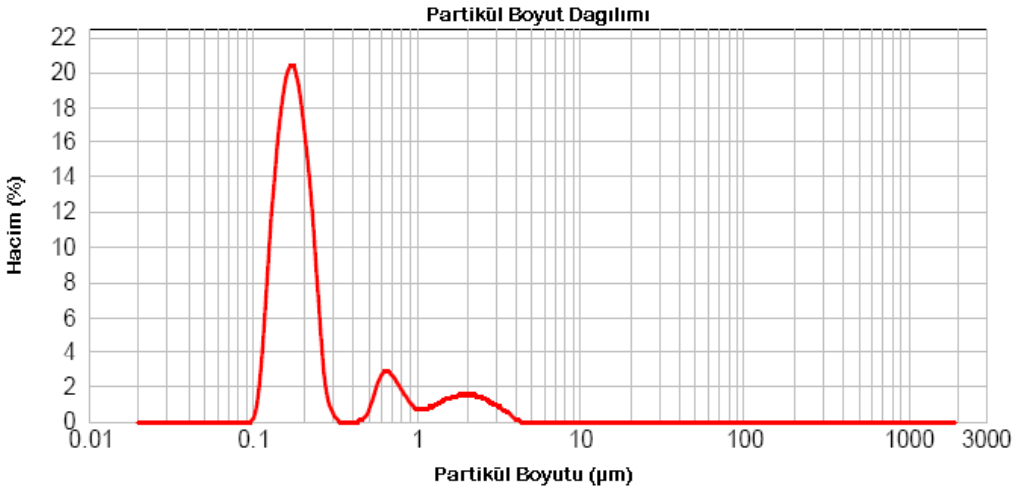


Şekil 4.5 : Deneylerde kullanılan B_4C ve 30 dakika öğütülmüş B_4C tozlarına ait x-ışınları analizi.

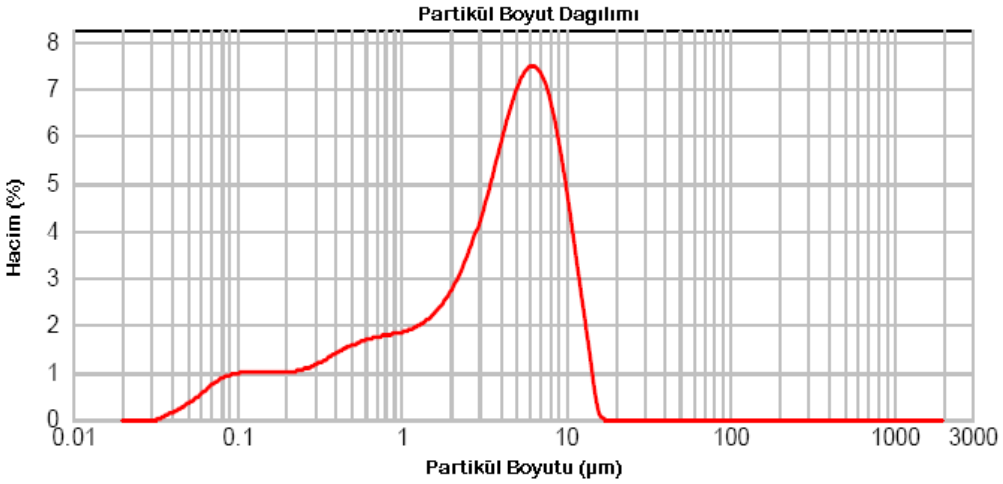
Yapılan x-ışınları analizleri ile deneylerde kullanılan başlangıç malzemelerinde beklenmedik herhangi bir safsızlık bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca öğütülmüş B_4C tozların x-ışınları analizi yapıldığında WC piklerine rastlanmamıştır (Şekil 4.5). Bu sonuç WC öğütücü ortamında yapılan öğütmeler sonucunda kirlenmenin olmadığını göstermektedir.



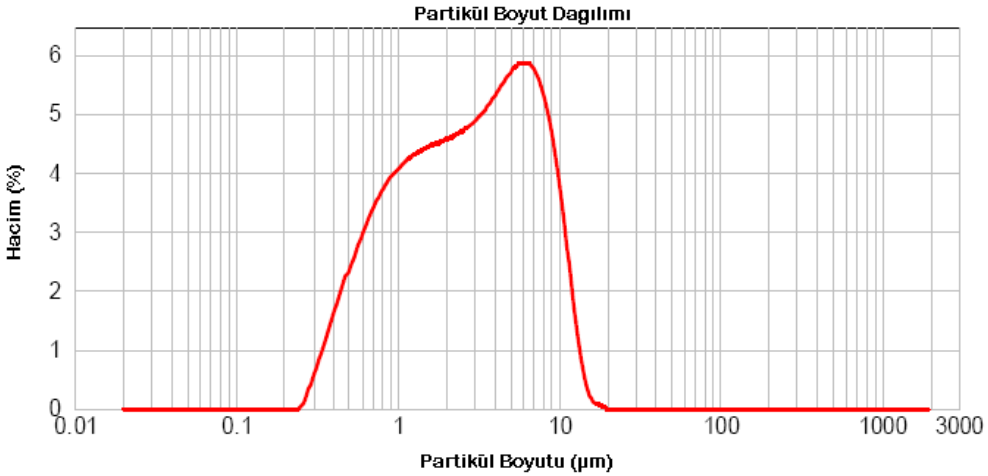
Şekil 4.6 : Deneylerde kullanılan B_4C tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



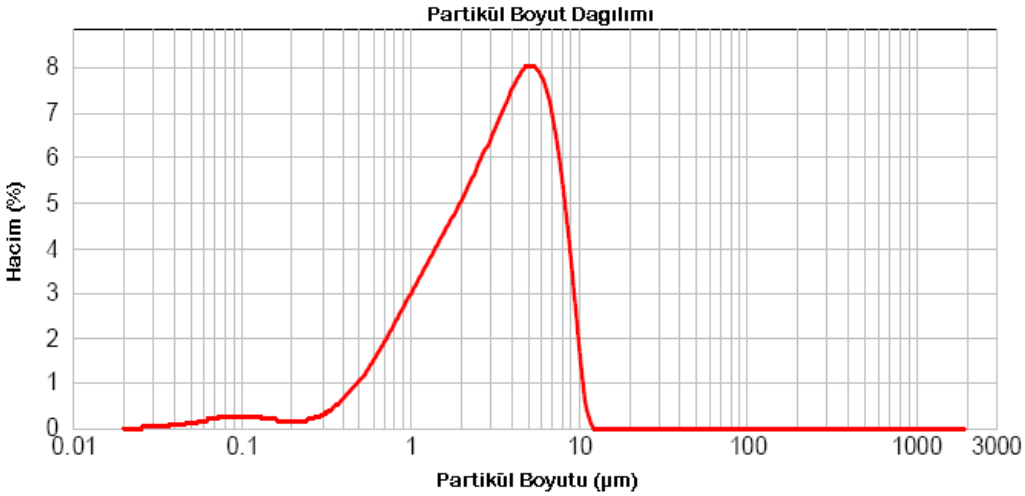
Şekil 4.7 : Deneylerde kullanılan 30 dakika öğütülmüş B_4C tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.8 : Deneylerde kullanılan TiB_2 tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.9 : Deneylerde kullanılan TiO_2 tozlarına ait partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.10 : Deneylerde kullanılan C tozlarına ait partikül boyut dağılımı.

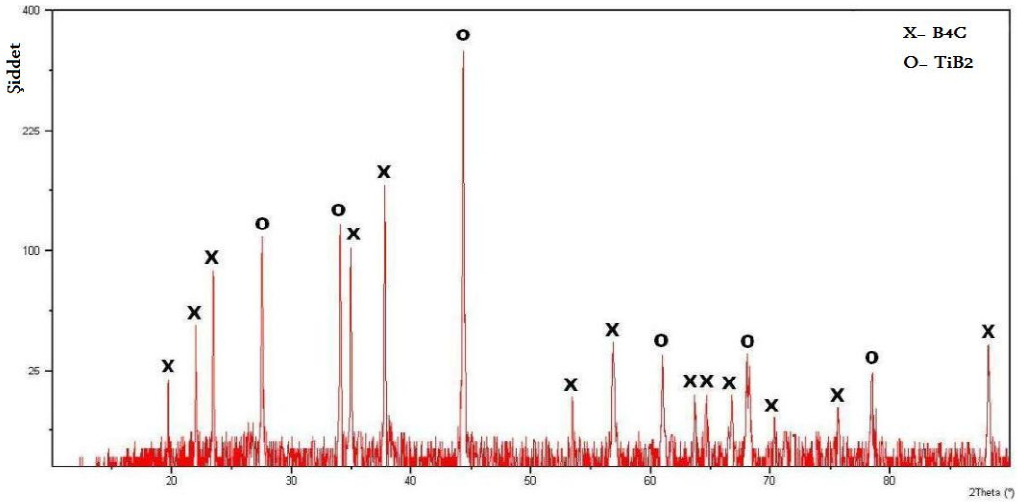
Yapılan partikül boyut dağılımı ölçümleri sonucunda ortalama partikül boyutları B_4C tozları için 3,997 µm, TiB_2 tozları için 4,365 µm ve TiO_2 tozları için 3,822 µm, karbon siyahı için 3,729 µm ve 30 dakika öğütülmüş B_4C tozları için ise 0,405 µm olarak bulunmuştur. B_4C tozlarının öğütülmesi sonrası deneylerde kullanılması amaçlanan mikron altı partikül boyutuna sahip B_4C tozu elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan tozlara yapılan partikül yüzey alanı analizleri sonucunda bor karbür tozlarının partikül yüzey alanı 9,08 m^2/g, öğütülmüş bor karbür tozlarının partikül yüzey alanı 15,52 m^2/g, titanyum diborür tozlarının partikül yüzey alanı 1,33 m^2/g, titanyum dioksit tozlarının partikül yüzey alanı 12,03 m^2/g ve karbon siyahı tozlarının partikül yüzey alanı ise 43,52 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bor karbür tozları için öğütme sonrası partikül yüzey alanındaki değişim incelenmiş ve öğütme sonrası partikül yüzey alanının yaklaşık 1,7 katına çıktığı görülmüştür.

4.2 Sıcak Preslenmiş Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

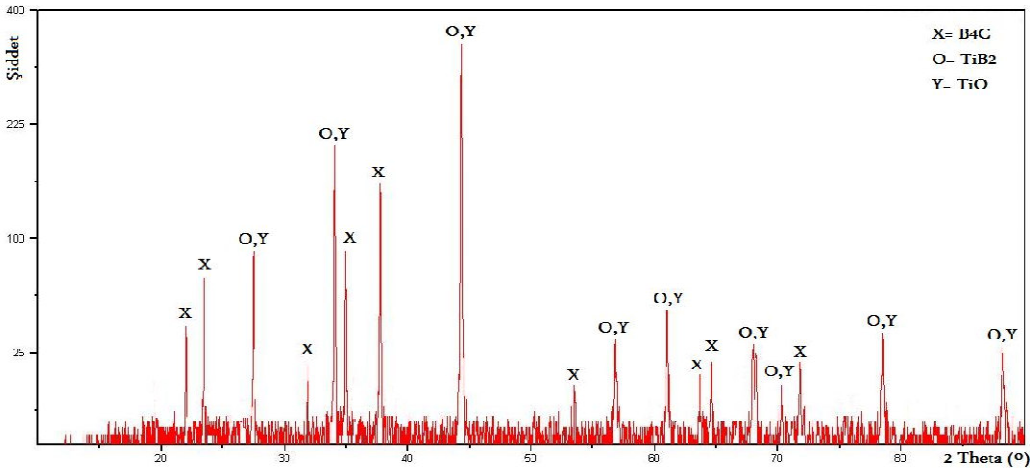
4.2.1 XRD analizi sonuçları

Şekil 4.11 ve 4.12'de 8515-½ ve R8515-½ numunelerinin XRD analiz sonuçları verilmiş ve yorumlanmıştır.



Şekil 4.11 : 8515-½ numunesine ait XRD analizi.

8515-½ numunesinin XRD analizi incelendiğinde beklenildiği gibi B_4C ve TiB_2 piklerinden başka herhangi bir kirliliğe veya reaksiyon sonucu oluşabilecek bir yan ürüne rastlanılmamıştır.



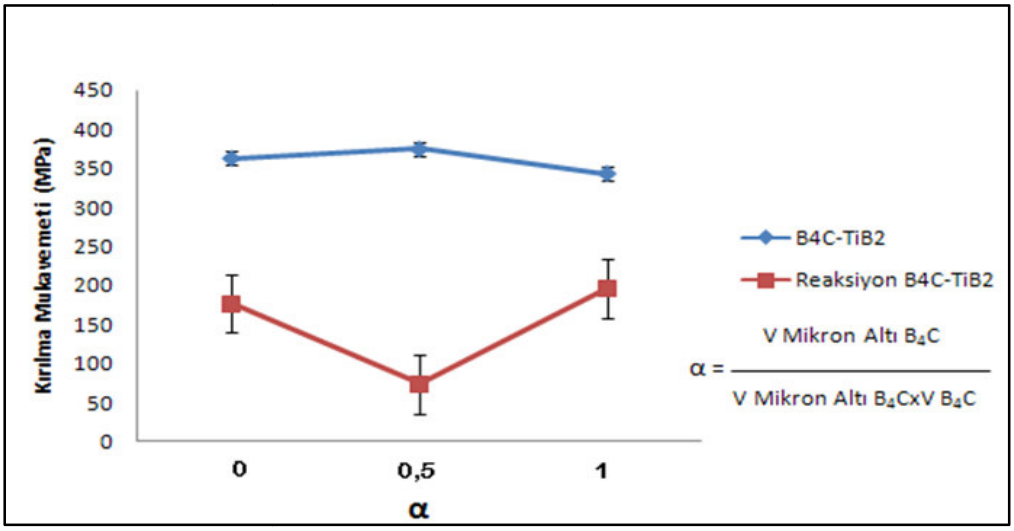
Şekil 4.12 : R8515-½ numunesine ait XRD analizi.

R8515-½ numunesinin XRD analizi incelendiğinde ise B_4C, TiB_2 ve TiO_{1-x} pikleri görülmektedir. Analiz sonucunda TiO_{1-x} ve TiB_2 pikleri birlikte yer aldıkları için B_4C, TiO_2 ve C tozlarının reaksiyon sinterlemesi sonucu, reaksiyonun tamamen gerçekleşmediği ve hacmen %85B_4C-%15TiB_2 oranına sahip kompozit üretme hedefine ulaşılamadığı sonucuna varılmıştır. Bu pikler dışında başka pik oluşmadığı için herhangi bir kirliliğe rastlanılmadığı da görülmektedir.

4.2.2 Kırılma mukavemeti sonuçları

2250 °C'de 1 saat süre ve 50 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan kırılma mukavemeti sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 4.13'de grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafik yardımı ile hacimce sabit %85B_4C-%15TiB_2 oranına yapılan mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.13 incelendiğinde mavi çizgi B_4C tozları ile TiB_2 tozlarından yapılan deneyler sonucu ortaya çıkan numunelerin kırılma mukavemeti değerlerini, kırmızı çizgi ise B_4C, TiO_2 ve C tozları ile yapılan reaksiyon sinterleme deneyleri sonucu ortaya çıkan numunelerin kırılma mukavemeti değerlerini göstermektedir. "α" ise deneylerde kullanılan mikron altı bor karbür tozlarının hacminin, öğütülmemiş bor karbür ve mikron altı bor karbür tozların toplam hacmine oranıdır.



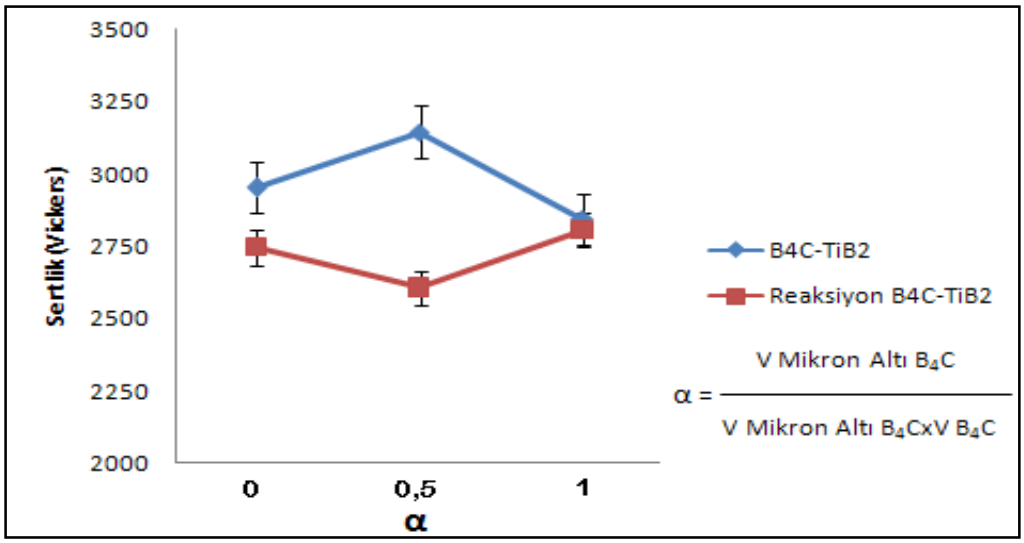
Şekil 4.13 : Kırılma mukavemeti grafiği.

Kırılma mukavemeti değerleri incelendiğinde; normal sinterleme ile üretilen numunelerde mikron altı bor karbür katkısı ile kırılma mukavemeti değerlerinde önce artış, daha sonra ise azalma gözlenmektedir. Matris %50 mikron altı bor karbür, %50 kalın bor karbürden oluşurken kırılma mukavemeti değerlerinde artış gözlenirken, matrisin tamamen mikron altı bor karbürden oluşması durumunda ise kırılma mukavemeti değerlerinde azalma gözlenmektedir. Reaksiyon sinterleme numunelerinin kırılma mukavemeti değerleri incelendiğinde ise; mikron altı bor karbür artışı ile kırılma mukavemeti değerlerinde önce azalma, daha sonra ise artış gözlenmektedir. Ayrıca normal sinterleme ile üretilen numunelerin kırılma mukavemeti değerleri, reaksiyon sinterleme numunelerinin kırılma mukavemeti değerlerine göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. XRD analizi sonuçlarında da bahsedildiği gibi reaksiyon tamamen gerçekleşmediği için reaksiyon sinterleme numunelerinin kırılma mukavemeti değerleri üzerine sağlıklı yorum yapılamamaktadır.

Hesaplanan kırılma mukavemeti değerleri 24 numune için tek tek incelendiğinde en yüksek değer 455,7 MPa ile 8515-½ numunesi için bulunurken; ortalamalar ve standart sapmalar göz önüne alındığında da en yüksek değer 375±51 MPa ile yine aynı seriye ait numunelerden elde edilmiştir.

4.2.3 Sertlik sonuçları

2250°C'de 1 saat süre ve 50 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan sertlik sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte şekil 4.14'te grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafik yardımı ile hacimce sabit %85B_4C-%15TiB_2 oranına yapılan mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.14 : Sertlik grafiği.

Şekil 4.14 incelendiğinde mavi çizgi B_4C tozları ile TiB_2 tozlarından yapılan deneyler sonucu ortaya çıkan numunelerin sertlik değerlerini, kırmızı çizgi ise B_4C, TiO_2 ve C tozları ile yapılan reaksiyon sinterleme deneyleri sonucu ortaya çıkan numunelerin sertlik değerlerini göstermektedir. "α" ise deneylerde kullanılan mikron altı bor karbür tozlarının hacminin, öğütülmemiş bor karbür ve mikron altı bor karbür tozların toplam hacmine oranıdır.

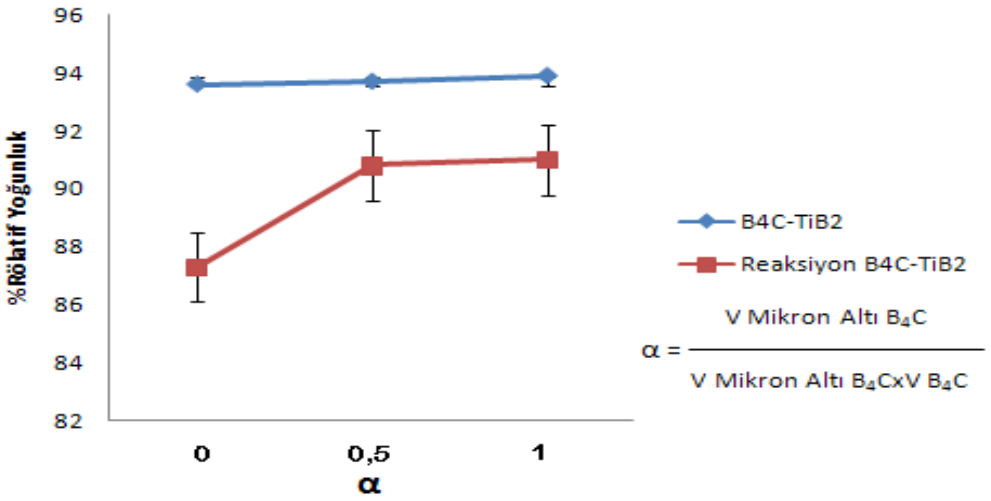
Sertlik değerleri incelendiğinde kırılma mukavemeti değerlerinde de olduğu gibi normal sinterleme ile üretilen numunelerde mikron altı bor karbür katkısı ile sertlik değerlerinde önce artış, daha sonra ise azalma gözlenmektedir. Matris %50 mikron altı bor karbür, %50 kalın bor karbürden oluşurken sertlik değerlerinde artış gözlenirken, matrisin tamamen mikron altı bor karbürden oluşması durumunda ise sertlik değerlerinde azalma gözlenmektedir. Reaksiyon sinterleme numunelerinin sertlik değerleri incelendiğinde ise; mikron altı bor karbür artışı ile sertlik değerlerinde önce azalma, daha sonra ise artış gözlenmektedir. Ayrıca normal sinterleme ile üretilen numunelerin sertlik değerleri, reaksiyon sinterleme

numunelerinin sertlik değerlerine göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. Sertlik değerleri arasındaki bu fark yine reaksiyon sinterleme numunelerinde reaksiyonun tamamlanmaması olarak yorumlanmaktadır.

Hesaplanan sertlik değerleri incelendiğinde, ortalamalar ve standart sapmalar göz önüne alındığında da en yüksek değer 3146±146 HV ile 8515-½ serisine aittir. Bu seri ayrıca 375±51 MPa ile en yüksek kırılma mukavemeti değerlerine sahip olan seridir.

4.2.4 Yoğunluk ölçüm sonuçları

2250°C'de 1 saat süre ve 50 MPa basınç ile sinterlenen numunelerin hesaplanan rölatif yoğunlukları standart sapma değerleri ile birlikte şekil 4.15'te grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafik yardımı ile hacimce sabit %85B_4C-%15TiB_2 oranına yapılan mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.15 : Rölatif yoğunluk grafiği.

Şekil 4.15 incelendiğinde mavi çizgi B_4C tozları ile TiB_2 tozlarından yapılan deneyler sonucu ortaya çıkan numunelerin rölatif yoğunluklarını, kırmızı çizgi ise B_4C, TiO_2 ve C tozları ile yapılan reaksiyon sinterleme deneyleri sonucu ortaya çıkan numunelerin rölatif yoğunluklarını göstermektedir. "α" ise deneylerde kullanılan mikron altı bor karbür tozlarının hacminin, öğütülmemiş bor karbür ve mikron altı bor karbür tozların toplam hacmine oranıdır.

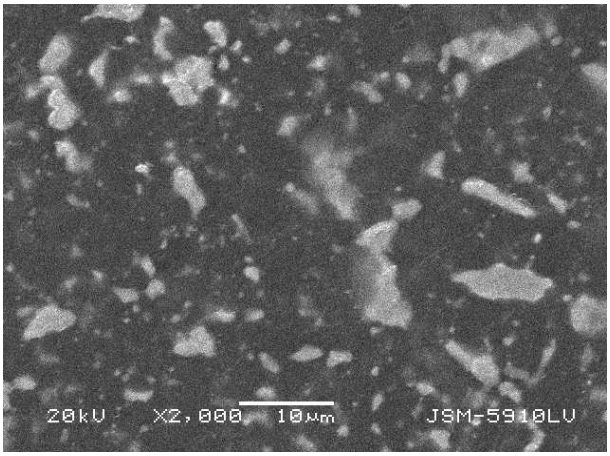
Rölatif yoğunluklar incelendiğinde, hem normal sinterleme ile üretilen numunelerde hem de reaksiyon sinterleme numunelerinde mikron altı bor karbür katkısı ile

yoğunluk değerlerinde artış gözlenmektedir. Buna ek olarak reaksiyon sinterleme numunelerindeki mikron altı bor karbür katkısı ile oluşan rölatif yoğunluktaki artış, normal sinterleme ile üretilen numunelerdeki bor karbür katkısı ile rölatif yoğunluk artışına göre daha fazladır. Ayrıca normal sinterleme ile üretilen numunelerin rölatif yoğunlukları, reaksiyon sinterleme numunelerinin rölatif yoğunluklarına göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. Rölatif değerler arasındaki bu fark yine kırılma mukavemeti ve sertlik değerlerinde de olduğu gibi reaksiyon sinterleme numunelerinde reaksiyonun tamamlanmaması olarak yorumlanmaktadır.

Tüm rölatif yoğunluklar karşılaştırıldığında ise en yüksek rölatif yoğunluk, ortalamalar ve standart sapmalar göz önüne alındığında, %93,9±0,3 ile 8515M kodlu numunelerde, en düşük rölatif yoğunluk ise %87,3±0,5 ile R8515 kodlu numunelerde ölçülmüştür.

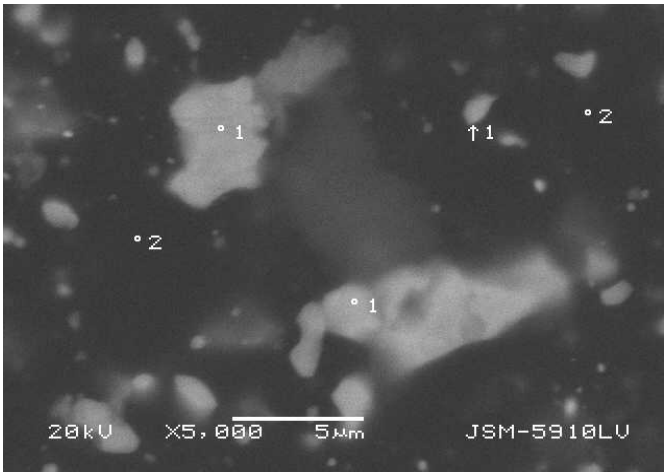
4.2.5 Mikroyapı analizi ve EDS sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu ile çeşitli büyütmelerde alınan görüntüler ve EDS analiz sonuçları şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve çizelge 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10'da verilmiştir.



Şekil 4.16 : 8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X).

Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları sonucunda sertlik ve kırılma mukavemeti değeri açısından en yüksek sonuçların elde edildiği 8515-½ numunesinin SEM görüntüsü alınarak EDS analizi yapılmıştır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de siyah renkte görünen bor karbür matrisi üzerinde ortalama partikül boyutu yaklaşık 4,5 µm olan beyaz renkte görünen TiB_2 taneleri vardır.



Şekil 4.17 : 8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (5000X).

Yapılan EDS analizinin sonuçlarına (Çizelge 3.6 ve 3.7) göre de görüntülerdeki siyah renkli bölgelerin bor karbür, beyaz renkli bölgelerin ise titanyum diborür olduğu kanıtlanmıştır.

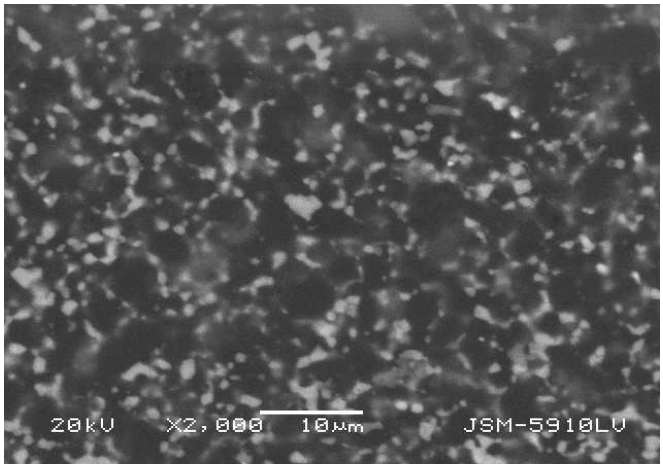
Çizelge 3.6 : 8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (1 noktası).

Element	B	Ti	Total
Miktar	20.50	79.50	100.00
Mean	20.50	79.50	100.00
Std. deviation	0.00	0.00	
Max.	20.50	79.50	
Min.	20.50	79.50	

Çizelge 3.7 : 8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (2 noktası).

Element	B	C	Total
Miktar	68.38	31.62	100.00
Mean	68.38	31.62	100.00
Std. deviation	0.00	0.00	
Max.	68.38	31.62	
Min.	68.38	31.62	

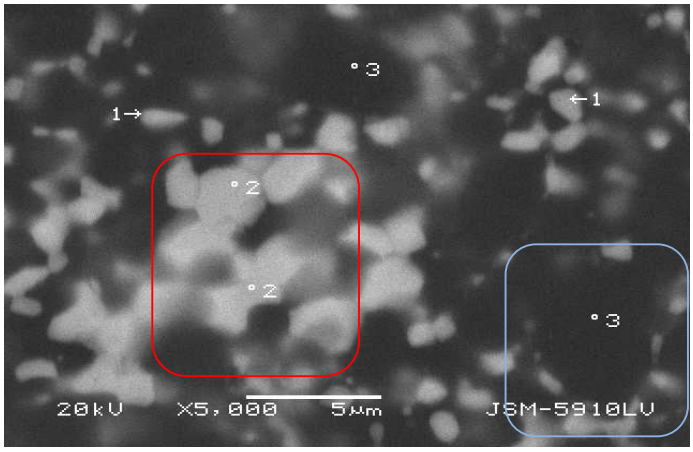
Görüntülerde ortalama partikül boyutu yaklaşık 4 µm olan bor karbür taneleri ile ortalama partikül boyutu yaklaşık 0,4 µm olan öğütülmüş bor karbür tanelerinin sinterlenerek oluşturduğu irili ufaklı matris içine nüfuz eden ortalama partikül boyutu 4,5 µm olan titanyum diborür taneleri sayesinde kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri oldukça yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.18 : R8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (2000X).

Şekil 4.20 ve 4.21'de sertlik ve mukavemet değerleri açısından en kötü sonuçları veren R8515-½ numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde, 3 farklı faz göze çarpmaktadır. Yapılan EDS analizi sonucunda (Çizelge 3.8, 3.9, 3.10) siyah renkli bölgelerin bor karbür, gri renkli bölgelerin titanyum diborür ve beyaz renkli bölgelerin ise titanyum oksit olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bor karbür tane sınırları belli olmakla birlikte, bor karbür tane sınırlarına çökmüş titanyum diborür taneleri de açıkça görülmektedir.

Şekil 4.21'de mavi ile gösterilen bölgede, yaklaşık 4 µm partikül boyutuna sahip bor karbür tanesinin etrafında reaksiyon sonucu mikron titanyum diborür taneleri gözükmektedir. Bu bölgede titanyum dioksit taneleri karbon taneleri ile yaptığı reaksiyonu tamamlamış ve bor karbür tane sınırlarında titanyum diborür taneleri oluşmuştur.



Şekil 4.19 : R8515-½ numunesinin yüzeyinin SEM görüntüsü (5000X).

Şekil 4.21'de kırmızı ile gösterilen bölgede ise, mikron altı partikül boyutuna sahip bor karbür taneleri etrafında titanyum dioksit tanelerinin büyüdüğü gözlenmektedir. Bor karbür taneleri etrafında birikmiş 4 µm partikül boyutuna sahip titanyum dioksit taneleri, bor karbür taneleri etrafında karbon ile reaksiyona başlamış fakat karbonun tükenmesi ile birlikte tam olarak titanyum diborür tanelerine dönüşemeyerek, bor karbür tane sınırlarında birbirleri ile sinterlenmeye başlamış ve tane büyümesi olmuştur. Taneler arasında boyun verme ve tane büyümesi kırmızı bölgede açıkça görülmektedir.

Şekil 4.21'de ortalama partikül boyutu yaklaşık 4 µm olan titanyum oksit tanelerinin karbonla reaksiyona girmeyerek matris içerisinde yer aldığı görülmektedir. Titanyum dioksit tane boyutunun azaltılarak veya karbon oranı arttırılarak titanyum dioksit tanelerinin tümünün reaksiyona girip, deneylerde hedeflenen hacimce %85B_4C-%15TiB_2 oranının sağlanabileceği öngörülmektedir.

Çizelge 3.8 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (1 noktası).

Element	B	Ti	Total
Miktar	41.37	58.63	100.00
Mean	41.37	58.63	100.00
Std. deviation	0.00	0.00	
Max.	41.37	58.63	
Min.	41.37	58.63	

Çizelge 3.9 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (2 noktası).

Element	O	Ti	Total
Miktar	25.93	74.07	100.00
Mean	25.93	74.07	100.00
Std. deviation	0.00	0.00	
Max.	25.93	74.07	
Min.	25.93	74.07	

Çizelge 3.10 : R8515-½ numunesinin EDS kimyasal analizi (3 noktası).

Element	B	C	Total
Miktar	66.28	33.72	100.00
Max.	66.28	33.72	
Min.	66.28	33.72	

SEM görüntüleri, EDS analizi ve XRD analizleri ile birlikte yorumlandığında reaksiyon sinterleme sonrası beklenildiği şekilde,

$$B_4C+2TiO_2+3C \longrightarrow 2TiB_2+4CO(g) \quad \textbf{(2.5)}$$

reaksiyonuna göre titanyum diborür oluşmuştur. Fakat yapılan analizler sonucu numunelerde titanyum oksit tanelerine de rastlanmıştır. Numune bünyesinde titanyum oksit tanelerinin var olup karbon tanelerinin yer almaması ile, karbonun oluşan reaksiyon sırasında tükendiği sonucuna varılmıştır. Reaksiyon tamamen gerçekeleşmediği için hedeflenen hacmen %85B_4C-%15TiB_2 oranı tutturulamamış ve bunun sonucu olarak da istenilen sertlik, rölatif yoğunluk ve kırılma mukavemeti değerlerine ulaşılamıştır.

5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

1. Bu çalışmada B_4C, TiB_2, TiO_2 ve karbon siyahı tozları ile 30 dakika öğütülmüş bor karbür tozları kullanılarak, literatürde en yüksek mukavemet ve rölatif yoğunluk değerlerine ulaşılan hacimce %85B_4C -%15TiB_2 bileşimi oluşacak şekilde reaksiyon sinterleme ve mikron altı bor karbür katkısı ile 6 seriden oluşan toplam 24 adet numune sıcak preste 2250°C'de 1 saat süre ile 50 MPa basınç altında sinterlenmiş ve elde edilen numunelerin kırılma mukavemeti ve yoğunluk değerleri ölçülerek yorumlanmıştır.

2. B_4C tozu SPEX marka öğütücü ile 30 dakika süre ile öğütülerek, B_4C tozunun 3,997µm olan partikül boyutu 0,405µm'ye düşürülürken; 9,08 m^2/g olan partikül yüzey alanı ise 15,52m^2/g 'ye çıkarılmıştır.

3. Elde edilen kırılma mukavemeti ve sertlik sonuçları TiB_2 katkılı B_4C numuneler üzerine daha önce Oytun Alphan Sepin tarafından yapılmış olan çalışmanın sonuçları ile karşılaştırıldığında, rölatif yoğunluk değerleri daha düşük çıkmasına rağmen, mikron altı bor karbür katkısı ile kırılma mukavemeti değerlerinde yaklaşık sonuçlar alınırken sertliği arttırdığı; aynı rölatif yoğunluk değerlerine ulaşıldığında ise daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılabileceği sonucuna varılmıştır.

4. Elde edilen kırılma mukavemeti değerleri, literatürdeki diğer benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında sonuçların daha düşük olması ulaşılabilen maksimum rölatif yoğunluk değerinin ancak %93,9 olması ile açıklanabilmektedir. Literatürde geçen daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşıldığı taktirde kırılma mukavemeti değerlerinin de artacağı açıktır.

5. Mikron altı bor karbür katkısı ile kırılma mukavemeti değerlerinde artış gözlenirken, matrisin tamamen mikron altı bor karbürden oluştuğu durumda ise kırılma mukavemeti değerinde azalma gözlenmiştir. Reaksiyon sinterleme ile yapılan deneylerde ise reaksiyon tamamlanamadığı için kırılma mukavemeti değerleri üzerine sağlıklı yorum yapılamamıştır.

6. Mikron altı bor karbür katkısının artışı ile rölatif yoğunluk değerlerinde de artış gözlenmiştir. Reaksiyon sinterleme numunelerinde bu artış açık bir biçimde görülürken, diğer seride rölatif yoğunluk artışı düşük seviyededir.

7. XRD analizi sonucunda reaksiyon sinterleme ile üretilen numunelerde B_4C, TiB_2 ve TiO_{1-x} piklerine rastlanmıştır. Bu analiz sonucunda reaksiyon sinterlemenin %100 gerçekleşmediği ve XRD analizi sonucunda C piklerine de rastlanmaması sebebi ile reaksiyon sinterlemenin tamamlanması için toz karışımına fazla karbon katılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç 2.6 ve 2.5 no'lu reaksiyonların termodinamik analizleri ile de örtüşmektedir. 1300^0C'a kadar 2.5 nolu reaksiyon serbest enerji yönünden hakim reaksiyondur. Bu çalışmada ön görülen ısıtma rejimi ve stokiyometri; reaksiyon kinetikleri yönünden TiB_2 oluşumunun tamamlanmaması ile sonuçlanmıştır. Yetersiz karbon sebebi ile denge fazları arasında titanyum içeren kısmen redüklenmemiş stokiyometrik olmayan oksitli fazlarda (TiO_{1-x}) görülmektedir. Sürenin artması ile TiO_{1-x} ve TiB_2 taneleri sinterlenerek büyümektedir (Şekil 2.15). Hipotez olarak TiB_2 oluşumu; TiO_2'nin karbonla titanyuma redüklendikten sonra metal üzerinden borür fazının oluştuğu varsayılmıştır Reaksiyon sinterlemenin %100 gerçekleşmesi durumunda literatürde geçen yüksek yoğunluk ve mukavemet değerlerine ulaşılacağı öngörülmektedir.

8. SEM görüntülerinde, reaksiyon sinterleme numunesinde (R8515-½) B_4C taneleri etrafında TiB_2 tanelerinin oluştuğu açık olarak görülmektedir. Aynı görüntüde TiO_2 taneleri de B_4C matris içinde görülürken, görüntüde karbon tanelerine rastlanılmamaktadır. Böylece reaksiyon sinterlemenin gerçekleştiği ama karbonun bütün TiB_2 taneleriyle reaksiyona giremediği sonucuna varılmıştır. Reaksiyona fazla karbon katılarak reaksiyonun tamamen gerçekleşeceği ve hedeflenen bileşime ulaşılabileceği öngörülmektedir.

9. SEM görüntüleri ve EDS analizleri sonucunda normal sinterleme ile üretilen numunlerde B_4C ve TiB_2 dışında herhangi bir faza veya kirliliğe rastlanmazken reaksiyon sinterleme numulerinde XRD analizinde de olduğu gibi B_4C ve TiB_2'nin yanında üçüncü faz olarak titanyum oksit fazına rastlanılmaktadır. Bu durum reaksiyon sinterlemenin, ortamdaki karbon eksiği veya TiB_2 tanelerini iri olmaması sebebiyle tamamen gerçekleşmediği sonucunu çıkarmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Öztürk C.,** 2004: B_4C-TiB_2-WC Seramiklerinin Sıcak Pres Tekniği ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[2] **Turan E.,** 2004: Bor Karbür- Silisyum Karbür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[3] **Karabaş K.,** 2006: Bor Karbür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi.

[4] **Pierson O.H.,** 1996: *Characteristics and Properties of Boron Carbide*, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, **142**.

[5] **Skorokhod V.,** 1998: Pressureless Sintering and Mechanical Properties of B_4C-TiB_2 Particulate Ceramic Composites, Doktora Tezi, s7-12, Queen's University.

[6] **Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.,** 2003: *High Strength B_4C-TiB_2 Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing*, Journal of European Ceramic Society, **23**, s1123-1130.

[7] **Baharvandi H. R., Hadian A. M., Alizadeh A.,** 2006: *Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide – Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites, Applied Composite Materials*, **13**, s191-198.

[8] **Sepin O. A.,** 2004: Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.

[9] **Akarsu C.** 2009: Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[10] **Nuket Ergün,** 2006: Reaktif Sıcak Presleme Yöntemiyle B_4C/SiC Kompozitlerinin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.

[11] **Alexander M. N.,** 1986: Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Structure of Boron Carbides, in Boron Rich Solids, Am. Inst of Physics Conf. Proc., **140**, New York.

[12] **Thevenot F.,** 1990: *Boron Carbide – A Comprehensive Review*, Journal of European Ceramic Society, **6**, 205-225.

[13] **Dieter G.,** 1989: Mechanical Metallurgy, Second Edition, Mc Graw-Hill, Kogakusha Ltd.

[14] **Kosalopava Y. A.,** 1971: Carbides – Properties, Production and Applications, Plenum Press.

[15] **Lifz L. M., Mercuri R. A.,** 1978: Oxidation of Boron Carbide by Air, Water andA ir Water Mixture of Elevated Temperatures, Journal of Electrochemical Society, **8**, s921-925

[16] **Küçük A.,** 1994: Bor Karbür Üretimi ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

[17] **Maraşlıoğlu D.,** 2005: Titanyum Diborür (TiB_2) Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

[18] **Kulpa A., Troczynski T.,** 1995: *Oxidation of Titanium Diboride Powders, Journal of American Ceramic Society*, **79**, s518-520.

[19] **Montgomery L. C.,** 1992: Process for Producing Titanium Diboride and Boron Nitride Powders, U. S. Patent No: 5100845.

[20] **Kurtoğlu K.,** 2007: Tittanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon Yöntemi ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[21] **Schwarzkopf P., Kieffer R.,** 1953: Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides, And Silicides; The Basic Constituents Of Cemented Hard Metals And Their Use As High-Temperature Materials, New York, Macmillan.

[22] **Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H.,** 2000: *Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride*, Journal of Physics: Condensed Matter, **12**, s7205-7222.

[23] **Adams R. M.,** 1964: Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes, Interscience Publishers, New York.

[24] **Weimer A. W.,** 1997: Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, s90-91-94-131-188-236-237, Chapman&Hall, Colorado.

[25] **Mroz C.,** 1995: *Titanium Diboride*, American Ceramic Society Bulletin, **74**, s158-159.

[26] **Yuhua Z., Aiju L., Yansherg Y., Ruixia S., Yingcai L.,** 2004: *Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B_4C Matrix Composites, Materials Research Bulletin,* **39**, s1615-1625.

[27] **Hausner H. H.,** 1960: Modern Materials Vol.2, Academic Press, New York.

[28] **Richerson D. W.,** 1992: Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Second Ed., s444-460.

[29] **Ilgar F.,** 2008: TiO_2 Katkısının Alümina Sinterlenme Davranışına Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

[30] **Bozgeyik K.,** 2006: Titanyum Dioksit Üzerine Bovin Serum Albümin Adsorpsiyonu, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.

[31] **Şahin F.,** 2009: Nano Tio_2 Sentezi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[32] **Bardakçı S.,** 2007: Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO_2 İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

[33] **Göncü N.,** 1983: Dünyada ve Türkiye'de Titanyum Mineralleri Madenciliği, Ekonomisi ve Geleceği, M.T.A. Yayınları, Ankara.

[34] **Şen O.,** 2005: TiO_2 Partikül Takviyeli Alüminyum Matriksli Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi.

[35] **Erbaş İ. S.,** 2009: Karbon Esaslı Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[36] **İzmirlioğlu A.,** 2001: Kauçuk Ürünleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Karbon Siyahı ve Sentetik Kauçuk Alt Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2809-ÖİK:612,43s.

[37] **Özbaş H.,** 2004: Yüksek yoğunluklu Polietilene Karbon Siyahı Karıştırılması İşlemindeki Proses Parametrelerinin Tork Reometresi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[38] **Geçkil T.,** 2008: Siyah Karbonun Bitümlü Sıcak Karışımların Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.

[39]**Url-1 <**http://img.webme.com/pic/g/gizliilimler/kimbag2.jpg>, alındığı tarih 05.04.2010.

[40] **Bakar B.,** 2009: Alümina Katkılı β Silisyum Karbürün Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[41]**Url-2 <**http://www.dynacer.com/silicon_carbide.htm>, alındığı tarih 12.04.2010.

[42] **Ateşer H. A.,** 2009: Amorf Silika Oksit Seramiklerin Sinterlenme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[43] **Upadhyaya, G. S.,** 1998: Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, New Jersey.

[44] **Cura, M.E.,** 2002: Sıcak Preslenmis WC-Co/B4C Kompozitlerinin Mekanik, Manyetik ve Mikroyapısal İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü.

[45] **German, R. M.,** 1996: Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.

[46] **Rahaman M. N.,** 2003: Ceramic Processing and Sintering, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York.

[47] **Rudy E., Progulski J,** 1967: Planseeber, Pulvermet 13-45.

[48] **Kirfel A., Gupta A., Will G.,** 1979: Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 1052-1059.

[49] **Ramos A. S., Taguchi S. P.,** 2006: High-Energy Ball Milling of Powder B-C Mixtures, Materials Science and Engineering A 422, 184-188.

[50] **Feng Y. T., Han K., Owen D.R.J,** 2004: Discrete Element Simulation of The Dynamics of High Energy Planetary Ball Milling Processes, Materials Science and Engineering A 375-377, 815-819.

[51] **Zhang D.L,** 2004: Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling, Progress in Material Science, **49**, 537-560.

[52] **Mortensen M. W., Sorensen P. G., Bjorkdahl O.,** 2006: Preparation and Characterization of Boron Carbide Nanoparticles for Use as a Novel Agent in T Cell-Guided Boron Neutron Capture Therapy, Applied Radiation and Isotopes, **64**, 315-324.

EKLER

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

EK A.1

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

Kodu	Kırılma Muk. (MPa)	Sertlik (Vickers)	% Rölatif Yoğunluk
8515	363±16	2952±149	93,6
8515-½	375±51	3146±146	93,7
8515-M	343±68	2843±182	93,9
R8515	177±24	2745±142	87,3
R8515-½	74±12	2606±181	90,8
R8515-M	197±72	2805±125	91,0

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sercan AKTOP

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit 1984

Akademik: 2003 yılında Kadıköy Anadolu Lisesi'nden mezun olup, aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programında Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Burada öğrenimi sürecinde BOREN-2009-ç-0220 no'lu projede araştırmacı olarak çalıştı.