İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZrC-TiC KOMPOZİTİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan Burak ACİCBE

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZrC-TiC KOMPOZİTİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan Burak ACİCBE
521101019

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101019 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Ramazan Burak ACİCBE**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ZRC-TiC KOMPOZİTİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Diğer Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU** .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, yapmış olduğum çalışmalarda bana yol gösteren ve her türlü desteği veren değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım her sorunla yakından ilgilenen, vermiş olduğu tavsiyelerle önümü aydınlatan Yrd. Doç. Dr. İpek Akın'a teşekkürü borç bilirim.

Yardımlarını ve desteklerini eksik etmeyen Prof. Dr. Filiz Şahin ÇINAR ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim gerçekleştirilmesinde her türlü yardımı gösteren ve tecrübelerini paylaşan Hüseyin SEZER, Talat Tamer ALPAK ve Hasan DİNÇER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda hiçbir yardımdan kaçınmayan, fikir ve önerileri ile destek olan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Mustafa Güven GÖK, Mehmet Mümtaz DOKUR, Sümbüle SAĞDIÇ, Fatih DENİZALP, Betül Zeynep BİLGİÇ, Özden ORMANCI, Barış YAVAŞ ve Nilüfer METİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sırasında her zaman desteği ile yanımda olan Gamze Tuğçe TURAN'a teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez çalışmam sırasında her zaman desteklerini gösteren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2012

Ramazan Burak Acicbe
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 2
1.2 Literatür Araştırması 3
1.2.1 Kompozit malzemeler 3
1.2.2 Seramik matrisli kompozitler 3
1.2.3 Zirkonyum karbür 4
1.2.3.1 Genel özellikler 4
1.2.3.2 Zirkonyum karbür esaslı kompozitler 6
1.2.4 Titanyum karbür 7
1.2.5 Karbon nanotüp 8
1.2.6 Sinterleme 10
1.2.7 Basınç sinterleme 13
1.2.8 Spark plazma sinterleme 15
1.2.8.1 Genel özellikler ve mekanizma 15
1.2.8.2 Sinterleme özelliklerini etkileyen faktörler 18
1.2.9 Faz ayrışmaları 19
1.2.10 Spinodal ayrışma 19
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **23**
2.1 Toz Hazırlama ve Üretim Prosesi 23
2.2 Karakterizasyon Çalışmaları 25
2.2.1 Mekanik özellikler 25
2.2.1.1 Yoğunluk ölçümleri 25
2.2.1.2 Sertlik ölçümleri 26
2.2.1.3 Kırılma tokluğu ölçümleri 26
2.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu 27
2.2.2.1 Faz analizleri 27
2.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri 27
2.2.2.3 Auger elektron spektrometresi analizleri 28

3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER 29
3.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu 29
3.1.1 Mikroyapı karakterizasyonu 29
3.1.1.1 Faz analizleri 29
3.1.1.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri 30
3.2 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyonu 31
3.2.1 Yoğunlaşma davranışları 31
3.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu 35
3.2.2.1 Faz analizleri 35
3.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri 39
3.2.2.3 Auger elektron spektrometresi analizleri 44
3.2.3 Mekanik özellikler 45
3.2.3.1 Yoğunluk ölçümleri 45
3.2.3.2 Sertlik ölçümleri 47
3.2.3.3 Kırılma tokluğu ölçümleri 49
4. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR 53
5. KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 59

KISALTMALAR

ZrC : Zirkonyum Karbür
SPS : Spark Plazma Sinterleme
TiC : Titanyum Karbür
XRD : X Işınları Difraktometresi
CNT : Karbon Nanotüp
EDS : Elektron Dağılım Spektroskopisi
SiC : Silisyum Karbür
HIP : Sıcak İzostatik Pres
CIP : Soğuk İzostatik Pres
HP : Sıcak Pres
NaCl : Sodyum Klorür
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
UO_2 : Uranyum Dioksit
$MoSi_2$: Molibden Disilisit
HSP : Hekzagonal Sıkı Paket
HMK : Hacim Merkezli Kübik
YMK : Yüzey Merkezli Kübik
SWNT : Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWNT : Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
Al_2O_3 : Alümina
GPS : Gaz Basınç Sinterleme
DC : Doğru Akım
AC : Alternatif Akım
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Refrakter karbürlerin temel özellikleri. 1
Çizelge 1.2 : Zirkonyum karbürün özellikleri. 6
Çizelge 1.3 : Titanyum karbürün özellikleri. 8
Çizelge 1.4 : Karbon nanotüplerin ve çeliğin mekanik özellikleri. 9
Çizelge 2.1 : 40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süreleriyle üretilen kompozitlerin bileşimleri ve sinterleme sıcaklıkları. 25

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Zirkonyum karbürün kristal yapısı 5
Şekil 1.2 : (a) Fulleren, (b) tek duvarlı CNT, (c) çok duvarlı CNT. 9
Şekil 1.3 : Sinterleme genel üretim mekanizması. 10
Şekil 1.4 : Temas halindeki küresel partiküllerin birleşmesi 11
Şekil 1.5 : Sinterleme aşamaları. 12
Şekil 1.6: (a) Sıvı faz, (b) katı hal sinterlemesi. 13
Şekil 1.7 : Sıcak pres mekanizması. 14
Şekil 1.8 : Sıcak izostatik pres mekanizması. 14
Şekil 1.9 : Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilebilen malzeme grupları. 15
Şekil 1.10 : SPS sisteminin şematik görünümü. 16
Şekil 1.11: Partiküller arası darbeli akım akışı. 17
Şekil 1.12 : Çekirdekleşme-büyüme ve spinodal ayrışma. 19
Şekil 1.13 : NiSiB alaşımında gerçekleşen spinodal ayrışma mikroyapısı. 20
Şekil 1.14 : ZrC-TiC sisteminde spinodal ve binodal bölgeler. 21
Şekil 2.1 : Üretim akım şeması. 24
Şekil 2.2: Üretimlerin gerçekleştiği Dr. Sinter SPS cihazı. 24
Şekil 2.3 : Vickers yöntemiyle ucun batırılması ve oluşan izin görünümü. 26
Şekil 2.4 : Uygulanan yük sonrası oluşan çatlaklar ve ölçümleri. 27
Şekil 3.1 : Başlangıç tozları XRD diyagramları. 29
Şekil 3.2 : 90ZrC-10TiC toz karışımını (a) öğütmeden önceki, (b) öğütmeden sonraki toz boyutlarının SEM görüntüleri. 30
Şekil 3.3 : 80ZrC-20TiC toz karışımının (a) öğütmeden önceki, (b) öğütmeden sonraki toz boyutlarının SEM görüntüleri. 30
Şekil 3.4 : 40 MPa basınç altında, 5dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri. 31
Şekil 3.5 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme hızı - sıcaklık grafikleri. 32
Şekil 3.6 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri. 33
Şekil 3.7 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika bekleme süresiyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yer değiştirme hızı – sıcaklık grafikleri 35
Şekil 3.8 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC ikili kompozitlerinin XRD diyagramları. 36
Şekil 3.9 : Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin piklerin tespiti için piklerin oluştuğu 2θ = 30-45º, 50-60º, 64-72º aralıklarında ayrı ayrı yapılan XRD ölçümleri. 37
Şekil 3.10 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin pikleri tespit edilmiş XRD diyagramı. 38
Şekil 3.11 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin XRD diyagramı. 39

Şekil 3.12 : 40 MPa basınç altında 1850ºC'de 5 dakika sinterlenen ZrC numunesinin kırık yüzey mikroyapı görünümü. 40
Şekil 3.13 : 40 MPa basınç altında 1800ºC'de 5 dakika sinterlenen ve hacimce %10 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri. 40
Şekil 3.14 : 40 MPa basınç altında 1790ºC'de 5 dakika sinterlene ve hacimce %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitini (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri. 41
Şekil 3.15 : 40 MPa basınç altında, 1780ºC'de 5 dakika sinterlenen ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin kırık yüzey görüntüsü. 42
Şekil 3.16 : 40 MPa basınç altında, 1750ºC'de 5 dakika sinterlenen ağırlıkça %1CNT ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri. 43
Şekil 3.17 : Auger elektron spektrometresinde (a) seçilen bölgelerin geri saçılan elektron görüntüleri, (b) seçilen bölgelerin ikincil elektron görüntüleri, (c) seçilen bölgelerin elementel nokta analizi sonuçları. 44
Şekil 3.18 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri. 45
Şekil 3.19 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika bekleme süresiyle sinterlenen ve hacimce %20TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yoğunluk değerleri. 46
Şekil 3.20 : 40 MPa basınç altında, 1750-1850ºC aralıklarında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin sertlik değerleri. 47
Şekil 3.21 : 40 MPa basınç altında, 1750-1780ºC aralıklarında, 5 dakika sinterlenen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin sertlik değerleri. 48
Şekil 3.22 : 40 MPa basınç altında, 1780-1850ºC aralıklarında 5 dakika sinterlenen ZrC-TiC ikili kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri. 49
Şekil 3.23 : 40 MPa basınç altında 1790ºC'de 5 dakika sinterlenen %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin (a) çatlak izi (b) çatlak ilerleyişi mikroyapı görüntüleri. 50
Şekil 3.24: 40 MPa basınç altında, 1750-1780ºC aralıklarında 5 dakika sinterlenen hacimce %20 TiC ve farklı miktarlarda CNT içeren ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri. 51
Şekil 3.25 : 40 MPa basınç altında 1750ºC'de 5 dakika sinterlenen hacimce %20 TiC ve ağırlıkça %1 CNT içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin (a) çatlak izi (b) çatlak ilerleyişinin mikroyapı görüntüleri. 52

ZrC-TiC KOMPOZİTİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Zirkonyum karbür (ZrC); yüksek mukavemet ve sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek kimyasal dayanım, katı halde yapısının kolay bozunmaması, yüksek ısıl ve elektrik iletkenliği, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi birçok üstün özelliğe sahiptir. Bu özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamaları, aşınmaya dayanıklı parçalar, kesme takımları gibi geniş uygulama alanlarında kullanılan ve giderek ilgi çeken bir malzemedir. Bu özelliklerinin yanında gevrek yapısının neden olduğu düşük kırılma tokluğu ve sinterleme için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ZrC'nin tek başına kullanımını sınırlayan başlıca dezavantajlarıdır.

ZrC gibi bir geçiş metal karbürü olan titanyum karbür (TiC), ZrC'ye kıyasla daha üstün mekanik özelliklere sahiptir. Titanyum karbür daha yüksek kırılma tokluğu değeri ve daha iyi sinterlenebilme davranışı göstermektedir.

Karbon nanotüpler, düşük yoğunlukları ile çok üstün mekanik, ısıl, elektriksel özelliklere sahiptir ve bu nedenle kompozit malzemeler için ilgi çeken bir takviye malzemesidir.

Spark plazma sinterleme bir basınçlı sinterleme yöntemidir. Bu yöntemde numune grafit panç, kalıp ve toz içersinden geçen darbeli doğru akım ile ısıtılmaktadır. Bu yöntem ile yüksek ısıtma hızları, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kısa sinterleme sürelerinde sinterleme gerçekleştirilebilir. Ayrıca hızlı ısıtma hızı tane büyümesini engellemektedir.

Bu çalışmada, ZrC'nin sinterleme ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla ZrC-TiC kompozitleri ve ZrC-TiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerlerini yükseltmek amacıyla ZrC-TiC-CNT kompozitleri spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle üretilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 40 MPa basınç altında 1750-1850ºC aralıklarında 5 dakika süreyle sinterleme yapılmıştır.

Üretim aşamasında başlangıç malzemeleri olan hacimce %5-20 arası TiC içeren toz karışımları silisyum karbür (SiC) bilyalarla 24 saat öğütülmüş, daha sonra etüvde kurutulmuştur. 50 mm çapında grafit kalıp toz karışımı ile doldurulmuş ve 40 MPa basınç altında, farklı sıcaklıklarda 5 dakika süreyle üretimler gerçekleştirilmiştir.

TiC ilavesi ile kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerinde olumlu bir etki görülmemiştir. Bu sebeple kompozitlere CNT ilavesiyle kırılma tokluğu değerlerinin arttırılması düşünülmüş, bu doğrultuda en yüksek kırılma tokluğu değerine sahip hacimce %20 TiC içeren kompozit CNT ilavesi için seçilmiştir. Ağırlıkça %0,25-1 karbon nanotüp etanol içinde prob kullanılarak 45 dakika süreyle hacimce %20 TiC içeren kompozitte dağıtılmıştır. CNT'lerin yapıda dağıtılmasından sonra aynı işlemler ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin üretimi için de gerçekleştirilmiştir. Üretim proseslerinin ardından karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.

Karakterizasyon aşamasında başlangıç malzemelerinin mikroyapı ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen kompozitlerin sinterleme davranışları incelenmiş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş, yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Başlangıç tozları olan ZrC ve TiC için faz analizleri XRD ile 2θ = 10-80°C'de gerçekleştirilmiştir. Fazların JCPDS numaraları belirlenmiş ve ZrC veTiC'nin karakteristik piklerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan toz karışımlarının öğütmeden önce ve sonra mikryapı analizleri yapılmıştır. %10 TiC içeren toz karışımında öğütme ile partikül boyutunun 4,3 μm'den 4 μm'ye düştüğü belirlenmiştir. %20 TiC içeren kompozitte ise partikül boyutu 4,2 μm'den 3,8 μm'ye düşmüştür.

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle gerçekleştirilen üretimlerde TiC'nin sinterleme özelliklerine olumlu etkileri gözlenmiştir. TiC ilavesi ile çekilme başlangıç sıcaklığı düşmüş, yer değiştirme hızı artmıştır. TiC yapısında bulunan kovalent bağların ZrC kadar güçlü olmamasının buna neden olduğu düşünülmektedir.

ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin yoğunlaşma davranışları incelendiğinde, CNT ilavesinin çekilme başlangıç sıcaklıklarına belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Diğer yandan CNT ilavesi ile yer değiştirme hızı artmıştır. CNT ilavesinin çekilme başlangıç sıcaklıklarını değiştirememesinin CNT'lerin aglomere olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

SPS ile üretilen ZrC-TiC kompozitlerinde TiC ilavesi ikili kompozitin relatif yoğunluğu arttırmış, en yüksek yoğunluk değeri hacimce %10 TiC içeren kompozitte %99 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçların ZrC-TiC kompozitlerinin yoğunlaşma daranışları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

CNT ilavesi ile ZrC-TiC kompozitlerinin relatif yoğunlukları bir miktar düşmüştür. CNT içermeyen hacimce ZrC-TiC kompozitinde relatif yoğunluk değeri %98,7 olarak ölçülürken, ağırlıkça %1 CNT ilavesi ile bu değer %98,2'ye düşmüştür.

XRD ile gerçekleştirilen faz analizlerinde ZrC ve TiC'nin karakteristik pikleri birbirine çok yakın olduğundan kompozitlerin piklerin oluştuğu aralıklarda ayrı ayrı faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucu karakteristik pikler tespit edilmiş ve herhangi bir ara ürün oluşmadığı belirlenmiştir.

Mikroyapı analizlerinde tanelerin dağılımının homojen olduğu görülmüştür. Koyu gri fazların TiC, açık gri fazların ZrC olduğu belirlenmiştir. Kırık yüzey görüntülerinde yoğunluk sonuçları ile uyumlu olarak yoğun bir yapı gözlenmiştir. Parlatılmış yüzey görüntülerinde ZrC ve TiC dışında 3. Bir faza rastlanmıştır. Auger elektron spektrometresi mikroyapı analizleri ile bu bölgelerin karbonca zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu yapının spinodal ayrışmanın tipik bir görünümü olduğu belirlenmiştir.

Karbon nanotüp ilavesi ile mikroyapıda spinodal bölgeler azalmış ve farklı yapıda olmayan karbonlu bölgeler oluşmuştur. Yoğunluk sonuçlarına uygun olarak yoğun ve sıkı bir yapı gözlenmiştir.

TiC miktarı arttıkça kompozitlerin sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. TiC ilavesiz numunede sertlik 17,6 GPa ölçülürken, %20 TiC içeren kompozitte bu değer 22 GPa'dır. Bu davranışın mikroyapı analizlerinde belirlenen spinodal ayrışma

sebebi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü spinodal ayrışma mekanizması mekanik özellikleri arttırmaktadır.

Relatif yoğunluk sonuçları ile uyumlu olarak CNT ilavesi ile kompozitin sertlik değerleri bir miktar düşmüştür. CNT içeremeyen hacimce %20 TiC içeren kompozitin sertlik değeri 22 GPa olurken, ağırlıkça %1 CNT ilavesi ile sertlik değeri 20 GPa olarak ölçülmüştür.

Anstis eşitliği kullanılarak hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinde hacimce %10 TiC içeren kompozite kadar düşme gözlenmiş daha sonra kırılma toklukları bir miktar yükselse de önemli bir gelişme kaydedilmemiştir. Bu davranışın spinodal ayrışma mekanizmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spinodal ayrışma yapıyı gevrekleştirerek kırılma tokluğu değerlerinde düşüşe yol açar. ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin üretilmesinin en önemli nedeni düşük kırılma tokluğu değerleridir.

%20 TiC içeren ZrC-TiC ikili kompozitine çok duvarlı CNT ilavesi ile kırılma tokluğu değerleri yaklaşık %43 yükselmiş ve 3,5 $MPa \cdot m^{1/2}$'den 5 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye yükselmiştir. Bütün ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri 4 $MPa \cdot m^{1/2}$'den fazladır.

Kırılma tokluğu mekanizmalarını belirlemek amacıyla kompozitlerin çatlak izi ve ilerleyişi mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. İlerleyen çatlağın ZrC-TiC kompozitinde karbonca zengin bölgelere rastladığında genellikle bu bölgeleri geçerek ilerlediği gözlenmiştir. ZrC-TiC kompozitinde karbonca zengin bölgelerin çatlak ilerleyişini yavaşlatamadığı belirlenmiştir. Ancak ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitleri incelendiğinde karbon nanotüp bölgelerinin çatlakların yönlerini büyük ölçüde değiştirerek yavaşlattığı gözlenmiştir. Bu davranışın yüksek kırılma tokluğu değerleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak değişik oranlarda TiC içeren yoğun ZrC-TiC kompozitleri 40 MPa basınç altında 1750-1850°C sıcaklıklarda 5 dakika sinterlenerek üretilmiştir. TiC ilavesi ile çekilme başlangıç sıcaklıkları düşmüş yer değiştirme hızı artmıştır. TiC miktarının artması ile relatif yoğunluk ve sertlik değerleri yükselmiştir. Ancak TiC ilavesi ile kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmemiştir. Bu problemi aşmak amacıyla kırılma tokluğu en yüksek olan ZrC-TiC kompozitine değişik oranlarda CNT ilavesi gerçekleştirilmiştir. CNT ilavesi ile ZrC-TiC kompozitinin çekilme başlangıç sıcaklıklarında belirgin bir değişim belirlenmemiş, ancak yer değiştirme hızı artmıştır. CNT ilavesiyle relatif yoğunluk ve sertlik değerleri bir miktar düşmüştür. Ancak CNT ilavesi kırılma tokluğu değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZrC-TiC COMPOSİTES BY SPARK PLASMA SINTERING TECHNIQUE

SUMMARY

Zirconium carbide (ZrC) is one of the hardest compound and has high strength, which makes it a potentially good material for use in cutting tools. In addition that ZrC is candidate material for ultrahigh temperature applications on account of its high melting point, solid state stability, good thermomechanical and thermochemical properties. However this potential hindered by two major drawbacks; low fracture toughness caused from brittle structure and high temperature required for its sintering because of covalent bonding.

Titanium carbide (TiC) is a transition metal carbide like ZrC, but comparing mechanical properties, TiC has higher values especially fracture toughness. In addition that TiC sinterability is better than ZrC.

Carbon nanotube (CNT) is attractive reinforcements of the composite material because of excellent mechanical, thermal, electrical properties with low density.

Spark plasma sintering is a pressure - assisted sintering method. In this tecnique, sample is heated by a pulsed direct current which passes through graphite punch, die and powder. It provides fast heating rate, low sintering temperature and sintering process complete in few minutes. The fast heating rate inhibits grain growth.

In this study ZrC-TiC composites produced for enhance mechanical properties and sinterability of ZrC and ZrC-TiC-CNT composites produced for increase fracture toughness of ZrC-TiC composites by spark plasma sintering under 40 MPa pressure, in a range of 1750-1850°C and 5 minutes holding time.

In the processing stage ZrC and ZrC-5% to 20% TiC content by volume powder mixture was prepared as starting material, ball milled in 24 hours and dried. A graphite die with 50 mm inner diameter was filled with mixture followed by sintering at different temperatures for 5 minutes under 40 MPa pressure. CNT added on 20% TiC content by volume ZrC-TiC composite by using probe for ZrC-TiC-CNT composites.

It was determined that the addition of TiC was unable to increase the fracture toughness of composites. Therefore it was considered that the addition of CNT would increase the fracture toughness. Because of highest fracture toughness of ZrC-TiC composites, 80%ZrC-20%TiC by volume composite was selected for different amount of CNT addition. 0.25 to1% CNT by mass was prepared and to distrubute on ZrC-TiC composite using probe within ethanol for 45 minutes. After distrubution the same production procedure was carried out for ZrC-TiC-CNT composites. After sintering process characterization was performed.

On characterization, the phase and microstructure analysis of starting material was performed. The densification behaviour, phase analysis, microstructural analysis,

density measurement, hardness and fracture toughness measurement were carried out.

ZrC and TiC powder as starting material. The phase analysis of each powder was performed with X-ray diffraction device with the range of 2θ = 10-80°C. The JCPDS number of phases was determined. It was observed that identical peaks of ZrC and TiC are very close eachother.

The microstructural analysis of powder mixture was carried on before and after ball milling. It was determined that the grain size of 10%TiC content powder mixture decreased from 4.3 to 4 μm. The grain size of 20%TiC content powder mixture decreased from 4.2 to 3.8 μm.

The denisification behaviour of ZrC-TiC composites showed that the additon of TiC decreased the begining of shrinkage temperature and increased the displacement rate. The covalent bonding in TiC not as strong as in ZrC. This would be the main reason for TiC posseses better sinterability.

The densification behaviour of ZrC-TiC-CNT composites showed that the addition of CNT was not significantly effect the begining of shrinkage temperature. On the other hand the addition of CNT increased the displacement rate. The aglomeration of CNT would be the most important reason for CNT was not significantly effect on densification behaviour.

In relative density results, the addition of TiC successfully increased relative density from 95.5 up to 99.0 in 10% TiC composite. All ZrC-TiC composites has relative density about %99 level. These behaviour in accordance with the densification behaviour of TiC.

However the addition of CNT slightly decreased relative density. The relative density of composite decreased from 98.7% to 98.2%.

On phase analysis, it was determined that the identical peaks of ZrC and TiC are very close to eachother. To determine the peaks clearly, XRD was performed on each peak of the scales separetly. After this operation the peaks were identified and no chemical reaction was detected.

The microstructural analysis showed that the distribution of grains was homogeneous for ZrC-TiC composites. The dark grey phases are TiC and light grey phases are ZrC The fracture surface morphology indicated a dense microstructure in accordance with the density results. The polished surface indicated that the black zones occured in ZrC-TiC composites. Auger electron spectometer analysis showed that the content of black zones was carbon. The microstructure analysis showed a typical spinodal decomposition in ZrC-TiC.

The addition of CNT was changed the structure of C-rich zones from spherical to twiggy. No other phases was detected on fracture surface. In accordance with denstiy results, a dense microstructure was observed. The spinodal decomposition disappear with the addition of CNT.

The hardness results determined by microvickers hardness tester with the load of 9.8 N. The addition of TiC significantly increased the hardness from 17.6 GPa up to 22 GPa. This behaviour might cause from the spinodal decomposition. Because it is well known that spinodal decomposition increases mechanical properties.

In accordance with density results addition of CNT decrease the hardness of ZrC-TiC composite in accordance with relative density results. The hardness of composites decreased from 22 to 20 GPa.

The fracture toughness results which was calculated according to Anstis equation showed that the addition of TiC was decreased fracture toughness until 10% percent then slightly increased but not as high as expected before. It could have been caused by the well-known spinodal decomposition. It's the most important criteria to produce ZrC-TiC-CNT composites.

The addition of CNT on %20 TiC content by volume ZrC-TiC composite, succesfully increased the fracture toughness from 3.5 up to 5 $MPa \cdot m^{1/2}$ in 0.5% CNT by mass composite. The fracture toughness of all ZrC-TiC-CNT composites above $4MPa \cdot m^{1/2}$.

In order to determine the toughening mechanisms, interaction between propagating crack and microstructure was analysed. When the propagating crack met on C-rich zones on ZrC-TiC composite, the crack most frequently crossed through. The C-rich zones was unable to deflect the crack. But when analyse the ZrC-TiC-CNT composite , the crack was remarkably deflect when met on CNT and this behaviour consistent with high fracture toughness results.

As a conclusion with different TiC contents, dense ZrC-TiC composites were produce. The addition of TiC decreased beggining of shrinkage temperature and displacement rate. TiC content increased relative density and hardness. However the addition of TiC was not successfully increased the fracture toughness of composites because of the spinodal decomposition. To overcome this problem CNT added on 20% TiC content composite.

The addition of CNT was not significantly effect the sintering behaviour of ZrC-TiC composite. In addition that CNT slightly decreased relative density of composite. However the addition of CNT was remerkably increased the fracture toughness of ZrC-TiC composite.

1. GİRİŞ

Grup IV – VI metal karbürleri çok yüksek ergime noktalarına sahip olmalarından ötürü '*refrakter karbürler*' olarak adlandırılırlar. Refrakter karbürler, yüksek sıcaklıkta kararlı olmalarının yanında oldukça yüksek sertlik değerine sahiptirler. Bu sebepten kesme takımlarında ve aşınmaya dirençli parçalarda endüstriyel uygulamaları vardır. Sertlik değerlerini çok yüksek sıcaklıklara kadar korurlar. Kimyasal reaktiviteleri düşüktür ve oda sıcaklıklarında sadece yoğun asitlerden etkilenirler. Ayrıca iyi termal şok dayanımına ve yüksek termal iletkenlikliğe sahiptirler. Elastisite modulleri yüksektir ve bu alanda silisyum karbüre (SiC) rakip olmaktadırlar. Bazı refrakter karbürlerin temel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir [1,2].

Çizelge 1.1 : Refrakter karbürlerin temel özellikleri [2].

Refrakter Karbür	Ergime Sıcaklığı (ºC)	Kristal Yapı	Young Modül (GPa)	Mikrosertlik (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)
TiC	3067	B1	410-510	28-35	4,91
ZrC	3420	B1	350-440	25,5	6,59
HfC	3928	B1	350-510	26,1	12,67
VC	2830	B1	63	27,2	5,65
NbC	3600	B1	49-74	19,65	7,79
TaC	3950	B1	53-78	16,7	14,5
CrC_2	1810	B1	56	10-18	6,68
WC	2870	Hekzagonal	97	15,5-24,5	15,8
Mo_2C	2520	Ortorombik	33	22	9,06

Zirkonyum karbür, yüksek ergime sıcaklığı (3420ºC), yüksek sertlik (25,5 GPa), kimyasal olarak inert oluşu ve iyi aşınma özellikleri sayesinde supersonik uçaklarda ve roket nozüllerinde aday malzeme olarak ön plana çıkmaktadır. Yüksek mukavemet (350-410 GPa) ve sertlik özellikleri kesme takımları için ideal bir malzeme olan ZrC, ayrıca nükleer endüstrisinde difüzyon bariyeri olarak da kullanılmaktadır. Ancak gevrek yapısının neden olduğu düşük kırılma tokluğu (2,8 $MPa \cdot m^{1/2}$) ve üretim proseslerinin zorluğu ZrC'nin tek başına kullanımını sınırlandırmaktadır. [3,4].

Daha önce yapılan çalışmalarda ZrC-TiC ikili kompozitleri üretilmemiştir. Her ikisi de grup IV metal karbürleri olan ZrC ve TiC birbirlerine alternatif malzeme olarak düşünülmüştür.

Bu çalışmada ZrC-TiC kompozitleri spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sinterleme davranışlarını ve mekanik özelliklerdeki değişimi tespit etmek için hacimce %5 - %20 arasında değişen oranlarda TiC ilavesi yapılmıştır. Kompozitlerin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri hesaplanmış, sinterleme davranışları, mikroyapıları ve faz değişimleri incelenmiştir. TiC'nin bu özelliklere kırılma tokluğu dışında olumlu etkileri tespit edilmiştir. Özellikle ZrC-TiC kompozitinin kırılma tokluğunu yükseltmek amacıyla en yüksek kırılma tokluğuna sahip hacimce %20 TiC içeren kompozite karbon nanotüp ilavesi yapılmıştır. Üretilen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin ZrC-TiC ikili kompozitlerine oranla çok daha yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı spark plazma sinterleme yöntemiyle yoğun ZrC-TiC ve ZrC-TiC-CNT kompozitleri üretmektir. Bu amaç doğrultusunda hacimce %5 ile %20 arasında değişen oranlarda TiC içeren ZrC-TiC kompozitleri üretilerek, ZrC'nin sinterleme davranışlarını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek hedeflenmiştir. Bunun yanısıra kırılma tokluğu düşük olduğu tespit edilen ikili kompozitlerden hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitine ağırlıkça %0,25-1 oranlarında değişen CNT ilavesi gerçekleştirilerek kırılma tokluğu değerlerinin yükseltilmesi hedeflenmiştir.

Geçmişte yapılan çalışmalarda ZrC-TiC kompoziti üretilmemiş olup daha çok birbirlerine alternatif malzemeler olarak kıyaslanmışlardır.

TiC ilavesiyle çekilme başlangıç sıcaklıkları düşmüş ve yer değiştirme hızı artmıştır. En yüksek relatif yoğunluk değeri %99 ile %10 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinde elde edilmiştir. Hacimce %20 TiC içeren kompozitte sertlik değeri 22 GPa olarak ölçülürken bu değer TiC içermeyen numunede 17,6 GPa'dır. En yüksek kırılma tokluğu değeri 3,5 $MPa \cdot m^{1/2}$ ile %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinde görülmüştür.

CNT içeren kompozitlerde çekilme başlama sıcaklıkları fazla değişim göstermemiş ancak yer değiştirme hızı CNT miktarı ile artmıştır. Yoğunluk ve sertlik değerleri

CNT ilavesiyle bir miktar düşmüştür. CNT içermeyen hacimce %20 TiC içeren kompozitin sertlik değeri 22 GPa, relatif yoğunluğu %98,7 olarak hesaplanmışken, ağırlıkça %1 CNT ilavesi ile sertlik değeri 20 GPa, yoğunluk ise %98,2'ye düşmüştür. Kırılma tokluğu değerleri CNT ilavesi ile yaklaşık %43 artarak 3,5 $MPa \cdot m^{1/2}$'den 5 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye çıkmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Kompozit malzemeler

Temel olarak birbiri içinde çözünmeyen ve birbirinden farklı şekil veya malzeme bileşimine sahip iki veya daha fazla makro bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan sisteme *'kompozit malzeme'* denir. Kompozit malzemeler bileşenlerinin şekline gore fiber, partikül, levha, tabaka ve dolgu takviyeli kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Matris malzemesine göre kompozit malzemeler; metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler polimer matrisli kompozitler ve karbon kompozitler olarak ayrılmaktadır. Kompozitler genel olarak malzemelerin rijitlik, mekanik özellikler, termal özelikler, elektriksel özellikler, ağırlık, aşınma-yorulma-korozyon dayanımları, maliyet ve estetik görünüm gibi özelliklerini geliştirme amacıyla üretilirler [5].

1.2.2 Seramik matrisli kompozitler

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, yüksek basma gerilmesi, yüksek elastisite modül ve düşük yoğunluk gibi birçok üstün özelliğe sahip malzeme grubudur. Seramik malzemelerin kullanımını sınırlayan en büyük dezavantaj, gevrek yapıları ve bunun sonucu olarak düşük kırılma tokluğu değerine sahip olmalarıdır. Plastik deformasyona uğramadan, çok küçük yapısal hatalar nedeniyle ani kırılmalar gösterebilirler. Bu etkenler sebebiyle 1980'lerden itibaren seramik matris kompozitler giderek ilgi çeken bir malzeme grubu haline gelmiştir. Seramiklerin dezavantajlarını takviye bir malzeme ile gidererek özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için ideal malzemeler üretilmektedir. Seramik matrisli kompozitler genel olarak, türbinler, yüksek sıcaklığa dayanıklı yapılar, zırh, boru hatları, egzost nozülleri, roket rampaları, sıcak gaz filtreleri, fren diskleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [5-7].

Seramik matrisli kompozitlerin temel olarak üretim yöntemleri; basınç yardımlı yoğunlaştırma, kimyasal buhar infiltrasyonu, sıvı infiltrasyon, polimer infiltrasyon ve piroliz ve sol-jel yöntemleridir [6].

Basınç yardımıyla yoğunlaştırma, sıcak izostatik pres (HIP), soğuk izostatik pres (CIP), sıcak pres (HP) gibi sıcaklık ile basıncın birlikte uygulandığı sinterleme yöntemlerinin genel adıdır. İlk başarılı seramik kompozit üretimlerinden bazıları sıcak pres yöntemiyle cam-cam seramikler için gerçekleştirilmiştir [6].

Kimyasal buhar infiltrasyonu, fiber yapıların ve matrisin buhar fazında dekompozisyonu ile gerçekleştirilir. Özellikle monolitik seramik matrisli kompozit üretiminde kullanılmaktadır [5,7].

Sıvı infiltrasyon, takviye elemanları arasına sıvı matrisin emdirilmesi prensibine dayanır. Tek bir basamakta yoğunluğu yüksek ve hata bulunmayan kompozitler elde edilebilir [5,6].

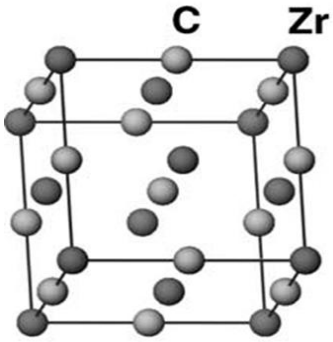
Polimer infiltrasyon ve piroliz yöntemi, seramik malzemeye dönüşecek olan ön seramik polimerin, çözelti ya da eriyik içinde sıvı polimer ile doldurulması ile pirolizin gerçekleşmesi temeline dayanmaktadır. Üretilmek istenen seramik matris kompozite göre uygun atom içeren polimerler seçilir [5,7].

Sol-jel prosesi, kimyasal çözelti içersinde seramik oksitler üretmek için yıllardır kullanılmakta olan yöntemdir. Genellikle metal tuz yada alkoksit çözelti kullanılmaktadır [5,6].

1.2.3 Zirkonyum karbür

1.2.3.1 Genel özellikler

Grup IV refrakter karbürlerinden olan ZrC, NaCl (B1) latis yapısına sahiptir. Karbürler arayer atomu olarak yerleşmiştir [2]. Bu yapı Şekil 1.1'de görülmektedir. Zirkonyum karbür, karbotermal indirgeme, zirkonyum ve zirkonyum hidrat ile direkt reaksiyon, yanma sentezi, buhar fazı, katı hal yer değiştirme gibi yöntemler ile üretilebilmektedir [8,9].



Şekil 1.1 : Zirkonyum karbürün kristal yapısı [10].

Zirkonyum karbür, üstün özellikleri sebebiyle birçok alanda kullanılmakta ve kullanım alanları her geçen gün daha da genişlemektedir. Zirkonyum karbür;

- Sertlik, aşınma direnci, elektriksel ve termal iletkenlikteki üstün özellikleri sebebiyle, kesme takımları, zımpara diski ve aşındırıcı yapı bileşeni olarak,
- CVD yöntemiyle üretilen UO_2 kaplamalı ZrC, yüzeyinin difüzyon bariyeri gibi davranması sayesinde gaz soğutmalı yüksek sıcaklık reaktörlerinde,
- Kimyasal inertliği, yüksek ergime noktası, düşük buharlaşma gibi özellikeri ile yine yüksek sıcaklık uygulamalarında süpersonik uçaklar için burun kısmı ve kanadın uç kısmının keskin bölgelerinde ve roket nozülü uygulamalarında,
- Yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mukavemet, düşük iş fonksiyonu sebebiyle elektron yayıcı olarak malzeme olarak mikroelektrik devrelerde kullanılması düşünülmektedir (Bu alanda kullanılan Si ve Mo'e göre daha iyi özellikler göstermektedir).
- Yüksek ergime noktası, iyi termal şok direnci ve katı halde faz dönüşümü olmaması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaya adaydır. 2200-3000^{o}C aralıklarında çalışan bileşenler, roket motorunda yanmanın temiz olmasını sağlar [4,11,12].

Zirkonyum karbürün bu üstün özelliklerine rağmen diğer IV. grup karbürü olan titanyum karbüre göre endüstriyel uygulamaları sınırlıdır. Gevrek yapısı nedeniyle kırılma tokluğu, diğer refrakter karbürlere göre düşüktür. Güçlü kovalent bağlar nedeniyle sinterleme için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır ve ticari uygulamalar için üretim yöntemleri sınırlıdır. Zirkonyum karbürün bazı özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir [2,3].

Çizelge 1.2 : Zirkonyum karbürün özellikleri [2].

Kristal Yapı	FCC (B1, NaCl)
Latis Parametresi (nm)	0,4698
Molekül Ağırlığı (g/mol)	104,91
Yoğunluk (g/cm^3)	6,59
Ergime Noktası (ºC)	3420
Termal İletkenlik ($W/m \cdot ºC$)	20,5
Elektriksel Direnç ($\mu\Omega \cdot cm$)	45±10
Sertlik (GPa)	25,5
Elastisite Modülü (GPa)	350-440
Kırılma Tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)	2,8

1.2.3.2 Zirkonyum karbür esaslı kompozitler

Zirkonyum karbürün birçok üstün özelliğine rağmen düşük kırılma tokluğu, sinterlemede yaşanan zorluklar gibi bazı dezavantajları tek kullanımını kısıtlamaktadır. Bu dezavantajları bir takviye malzemesi ile giderebilmek mümkündür. Bu amaçla ZrC esaslı kompozitler geliştirilmektedir.

Ma ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ZrC matrise silisyum karbür (SiC) ve C_g (grafit) ilavesi ile sıcak presleme yöntemiyle kompozitler üretilmiştir. Grafit miktarı sabit tutularak (hacimce %5) , farklı oranlarda SiC ilavesinin mekanik özelliklere ve mikroyapıya etkisi incelenmiştir. Hacimce %85ZrC-%5C_g-%10SiC, %75ZrC-%5C_g-%20SiC ve %65ZrC-%5C_g-%30SiC olan kompozitler üretilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri hacimce %20 SiC içeren kompozit için %97 olarak ölçülmüştür. %10 SiC içeren kompozit %94,6, %30 SiC içeren kompozit ise %93,7 relatif yoğunluk değerine sahiptir. Hacimce %20 SiC içeren kompozit 18 GPa ile en yüksek sertlik değerine sahiptir. Kırılma tokluğu değerleri hacimce %10 SiC içeren kompozitte 4, %20 SiC içeren kompozit için 4,3, %30 SiC içeren kompozit için 4,2 $MPa \cdot m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür [13].

Sciti ve arkadaşları spark plazma sinterleme yöntemiyle ZrC matrise çeşitli miktarlarda (hacimce %1-%3-%9) molibden disilisit ($MoSi_2$) ilave etmişlerdir. Çalışmada 100MPa basınç altında ve 3 dakika bekleme süresi ile üretilen

kompozitlerde $MoSi_2$'nin sinterleme davranışına ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Relatif yoğunluk değerleri hacimce %3 $MoSi_2$ içeren kompozit ile %98'den %99,7'ye çıkmıştır. En yüksek sertlik değeri hacimce %9 içeren kompozitte 20 GPa olarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu değerleri $MoSi_2$ ilavesi ile artmış, hacimce %9 $MoSi_2$ içeren kompozitte 3,3 $MPa \cdot m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır [14].

1.2.4 Titanyum karbür

Titanyum karbür, IV. Grup elementi olan titanyuma arayer atomu olarak karbon yerleşmesiyle oluşmaktadır. Titanyum düşük sıcaklıkta (<882°C) hekzagonal sıkı paket (HSP), yüksek sıcaklıkta hacim merkezli kubik (HMK) kristal yapısına sahiptir. Titanyum yapısının içerisine C girdiği zaman yapı yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya dönüşmektedir. TiC, ZrC gibi YMK latis yapısına sahiptir [2,15].

Titanyum karbür oldukça yüksek sertlik, yüksek mukavemet ve rijitlik ve çok iyi aşınma direncine sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıdadır. TiC bu özellikleri nedeniyle endüstride ikincil karbon olarak tungsten karbür kesme aşınma takımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kaplamalarda ve aşınma uygulamalarında tercih edilmektedir. Kaplama olarak başlıca kesme ve freze aletlerinde, bilya ve rulmanlarda, ekstrüzyon ve sprey tabancası uçlarında, kimya endüstrisinde pompa şaftlarında, ekleme parçalarında ve besleme vidalarındaki kaplamalarda, uzay araçlarında sıvı yağlayıcı olarak, yoğurma ve döküm kalıplarında, yüksek voltaj pilleri plakalarında, füzyon reaktör uygulamalarında kullanılmaktadır.

ZrC ve TiC IV. grup metal karbürleridir ve temel olarak yapıları ve özellikleri birbirine benzemektedir. ZrC (3420°C), TiC'ye göre (3067°C) daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. ZrC genel olarak sertliği yüksek olarak kabul edilmesine rağmen (25,5 GPa), TiC'nin sertliği ZrC'den daha yüksektir (28-35 GPa). ZrC'nin en önemli dezavantajlarından biri olan düşük kırılma tokluğu (2,8 $MPa \cdot m^{1/2}$), TiC 3,8 $MPa \cdot m^{1/2}$ kırılma tokluğu değerine sahiptir. TiC'nin üretim yöntemleri ZrC'ye göre çok gelişmiştir. Sinterleme özellikleri bakımından da TiC ZrC'ye göre daha üstün özelliktedir. TiC'nin başlıca özellikleri Çizelge 1.3'de verilmektedir [2].

Çizelge 1.3 : Titanyum karbürün özellikleri [1,2].

Kristal Yapı	FCC (B1, NaCl)
Latis Parametresi (nm)	0,4328
Molekül Ağırlığı (g/mol)	59,91
Yoğunluk (g/cm^3)	4,91
Ergime Sıcaklığı (ºC)	3067
Termal İletkenlik ($W/m \cdot ºC$)	21
Elektriksel Direnç ($\mu\Omega \cdot cm$)	50±10
Sertlik (GPa)	28-35
Elastisite Modülü (GPa)	410-510
Kırılma Tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)	3,8

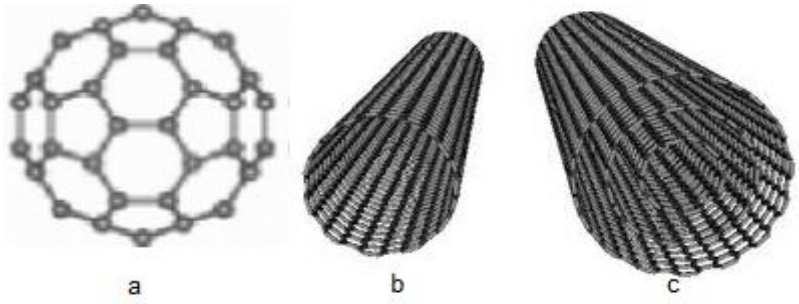
Daha önce yapılan çalışmalarda TiC takviye malzemesi olarak başarılı sonuçlar vermiştir. Song ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tungsten matrise çeşitli oranlarda TiC takviyesi ile sıcak pres yöntemiyle kompozitler üretilmiştir. Kompozitlerin TiC etkisiyle mekanik ve mikroyapı özelliklerinde meydana gelen gelişmeler gözlemlenmiştir. Sinterleme sırasında TiC'lerin W tanelerinin etrafını sararak tane büyümesini önlediği gözlemlenmiştir [16].

Diğer bir çalışmada Zhang ve arkadaşları Ti_3SiC_2 matrise spark plazma sinterleme yöntemiyle TiC ilave etmişlerdir. Üretilen kompozitlerin sertlik, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerine TiC oranının etkisini araştırmışlardır [17].

1.2.5 Karbon nanotüp

1985 yılında Rice Üniversitesinden bir grup karbon atomlarını izole etmeyi başararak fulleren yapısını keşfetmişlerdir. Fulleren, futbol topu şeklinde 60 karbon atomundan oluşan yapılarıdır. 1991 yılında Sumio Iijima fullerenlerin ark buharlaşması sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi araştırırken karbon nanotüpleri ilk olarak keşfeden bilim adamı olmuştur. Grafen düzlemlerin rulo şeklinde kıvrılmış hali olarak görünürler. Karbon nanotüpler, geniş yüzey alanı, çok düşük yoğunlukla birlikte çok iyi mekanik elektriksel ve termal özellikler sayesinde oldukça ilgi çeken bir malzeme haline gelmiştir. CNT bu özellikleri ile polimer, metal, seramik matrisli kompozitler için ağırlığı fazla arttırmadan, mekanik, elektriksel ve termal özellikleri

geliştirmek amacıyla takviye malzemesi olarak öne çıkmaktadır. İki tip karbon nanotüp vardır. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT), tek grafen silindirden oluşan çapı 0,4-3nm arasında değişen karbon nanotüp çeşididir. Uzunlukları mikrometreden milimetreye kadar olabilir. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT), 2'den 50'ye kadar eşeksenli silindirden oluşmaktadır. Çapları 4-30 nm arasında değişmektedir. Şekil 1.2'de fulleren, tek duvarlı ve çok duvarlı CNT'nin yapısı verilmiştir [18-20].



Şekil 1.2 : (a) Fulleren, (b) tek duvarlı CNT, (c) çok duvarlı CNT [19].

Karbon nanotüplerin 3 temel üretim yöntemi vardır: Ark buharlaştırma, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme. Karbon nanotüplerin üretim yöntemlerine göre özelliklere değişim göstermektedir. Ayrıca yapılarındaki değişikliğe bağlı olarak metalik ya da yarı iletken özellik gösterebilmekte ve elastik/plastik deformasyonları ile elektronik özellikleri değişmektedir. Karbon nanotüplerin ortalama mekanik özellikleri Çizelge 1.4'de verilmiştir [18,20].

Çizelge 1.4 : Karbon nanotüplerin ve çeliğin mekanik özellikleri [19].

	Elastisite Modül (GPa)	Çekme Gerilmesi (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)
MWNT	1200	150	2,6
SWNT	1054	75	1,3
SWNT demeti	563	>150	1,3
Grafit (Düzlem)	350	2,5	2,6
Çelik	208	0,4	7,8

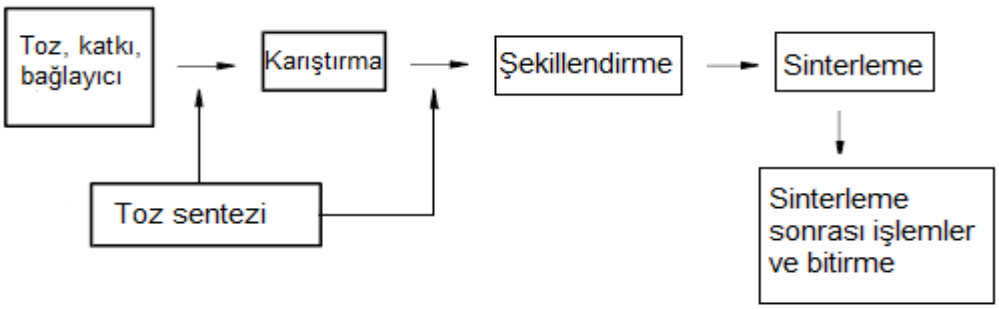
Karbon nanotüpler, bu çok üstün özellikleri nedeniyle giderek kullanım alanı genişleyen malzemelerdir. Nano aygıt ve sensörlerde, manyetik alan yayma cihazları, tranzistörler, kurşun geçirmeyen, leke ve bakteri tutmayan kumaşlar, hidrojen depoloma ve yakıt sensörleri, süperkapasitörler gibi uygulama alanları mevcuttur [20,21].

Karbon nanotüplerin seramik bazlı malzemelere etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle tek duvarlı karbon nanotüpler oksit ve nitrürler ile kullanılmaktayken, çok duvarlı karbon nanotüpler oksit ve karbürlerde kullanılmaktadır. Diğer takviye ve katkı malzemelerine göre çok düşük yoğunlukta olmaları ve çok üstün özellikler göstermeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Ancak karbon nanotüplerin çok kolay aglomere olması, uniform bir dağılımı zorlaştırmakta ve ilave edilebilecek CNT miktarını sınırlandırmaktadır. Seramik matrisli CNT takviyeli kompozitler ile yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve yüksek tokluğa sahip malzemelere üretilmiştir. Herhangi bir deformasyon esnasında, karbon nanotüpler, elastik davranışları ile enerjiyi absorblamaları sonucu oluşabilecek çatlakları sönümleme yeteneğine sahiptirler. Bu davranışlarıyla seramik malzemelerin gevrek yapısını değiştirerek kırılma tokluklarını önemli ölçüde geliştirmişlerdir [18,22].

Zhan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Al_2O_3 matrise spark plazma sinterleme yöntemiyle çeşitli miktarlarda SWNT katılmış ve mekanik özelliklerdeki değişimler gözlemlenmiştir. 1150ºC'de 3 dakika bekleme süreleri ile gerçekleştirilen üretimde hacimce %10 SWNT ilavesi ile kırılma tokluğu neredeyse 3 katına çıkmıştır. Aynı koşullarda üretilen Al_2O_3'ün kırılma tokluğu 3,3 $MPa \cdot m^{1/2}$ iken bu değer hacimce %10 SWNT ile 9,7 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye çıkmıştır [23].

1.2.6 Sinterleme

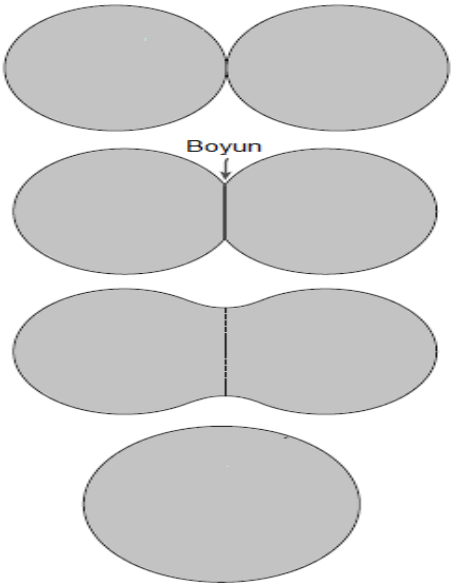
Sinterleme, termal enerji kullanarak metal veya seramik tozlarından malzeme üretme tekniğidir. Son yıllarda malzemelerin geliştirilmesinde, malzeme üretimi ve sentezi çok önemli olmaya başladığından, sinterlemenin malzeme üretim teknolojisindeki önemi her geçen gün artmaktadır [24].



Şekil 1.3 : Sinterleme genel üretim mekanizması [24].

Sinterleme, eski çağlardan beri çömlek yapımından başlayarak kullanılmış, ancak 1940'lardan itibaren bilimsel olarak araştırmalara başlanmıştır. Bu tarihten itibaren sinterlemede çok önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Sinterlemenin en önemli ve faydalı yönlerinden biri, toz ve bulk malzemeler dahil çok geniş malzeme grubuna uygulanabilmesidir. Şekil 1.3'de sinterlemenin genel üretim mekanizması görülmektedir [24].

Diğer üretim tekniklerinin tersine, proses adımlarının çeşidi üretilecek olan malzeme düşünülerek seçilebilmektedir. Örnek olarak, şekillendirme adımı için, izostatik pres, slip döküm ya da enjeksiyon kalıplama yöntemi üretilecek olan malzemenin özellikleri göz önünde bulundurularak seçilir. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak sadece sinterleme koşulları değil, sinterleme özellikleri de değişebilir [24].

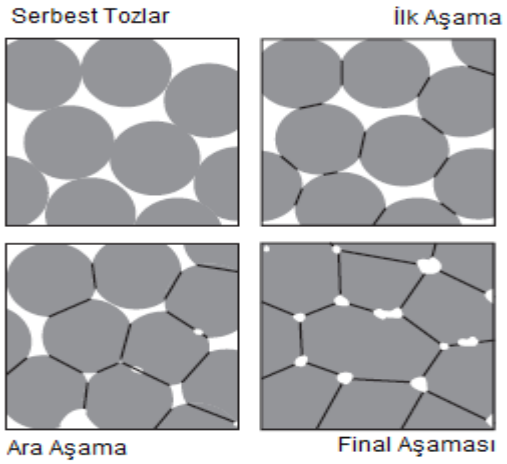


Şekil 1.4 : Temas halindeki küresel partiküllerin birleşmesi [26].

Seramik tozlar, şekillendirme esnasında sıkışarak malzemedeki porozite miktarını bir miktar azaltır. Şekillendirme ile uygulanan basınç sayesinde tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme işlemine bağlı olarak %25-60 mertebesinde porozite içerir. Mukavemet, saydamlık, ısıl iletkenlik gibi özellikler için yapıda mevcut porozitenin giderilmesi gerekir. Sinterleme esnasında difüzyon hızlandığından, karşılıklı atom difüzyonu sonucu birbiri ile temas halinde olan tozlar aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece, porozite miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada

gözeneklerin şekilleri de küresel hale gelir. İdeal bir sinterleme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir yapı haline gelir. Şekil 1.4'de sinterleme esnasında partiküllerin hareketi gözükmektedir [25].

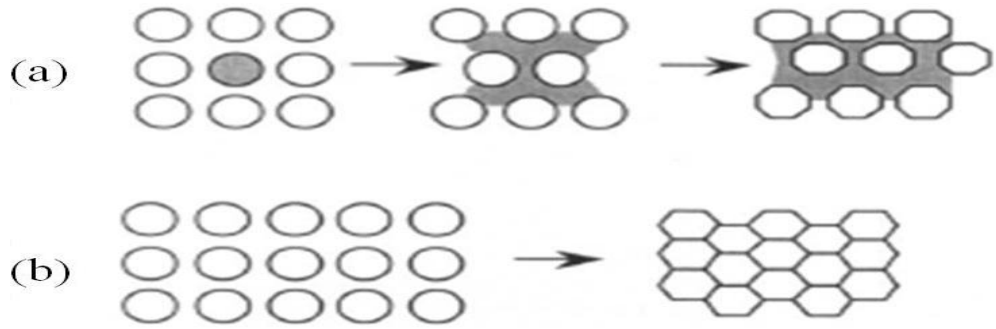
Sinterleme temel olarak üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada partikül yüzeyi düzleşerek porların etrafını sarar. Bu aşamada, tane sınırları ve açık porlar mevcuttur. Boyun oluşumu ve büyümesi gerçekleşerek porozite %12'den düşük değerlere ulaşır. Ara aşamada tane sınırları kesişmeye başlayarak, porlarda çekilme gerçekleşir. Porozite büyük oranda düşer. Son aşamada porlar çekilebilecekleri maksimum orana kadar çekilir ya da tamamen kaybolur. Sadece tane sınırlarına yerleşmiş kapalı porlar bulunabilir. Yoğunluk %92'nin üzerine çıkar. Şekil 1.5'de sinterleme aşamaları gözükmektedir [27].



Şekil 1.5 : Sinterleme aşamaları [28].

Sinterlemeyi etkileyen faktörler temel olarak malzeme ve proses değişkenleri olmak üzere iki grupta incelenebilir. Malzeme değişkenleri; tozun kimyasal bileşimi, partikül boyutu, partikül şekli, partikül boyut dağılımı, partikülün aglomerasyon derecesi gibi etkenlerdir. Bu değişkenler tozun sıkıştırılabilirliğini ve sinterlenebilirliğini etkiler. Özellikle iki bileşimden daha fazla toz içeren kompakt yapılarda, toz karışımının homojen olması en önemli etkendir. Homojenliği arttırmak için sadece mekanik öğütme değil, ayrıca sol-jel ve birlikte çöktürme gibi kimyasal yöntemler de araştırılmış ve değerlendirilmiştir. Sinterlemedeki diğer değişkenler genellikle sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızı gibi termodinamik değişkenlerdir [24].

Sinterleme prosesi temelde ikiye ayrılır: Katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi. Katı hal sinterlemesinde kompakt toz sinterleme sıcaklığında tamamen katı durumda yoğunlaşırken, sıvı faz sinterlemesinde sinterleme sıvı durumda gerçekleşir. Şekil 1.6'da sıvı ve katı faz sinterleme mekanizmaları gözükmektedir [24].



Şekil 1.6: (a) Sıvı faz, (b) katı hal sinterlemesi [29].

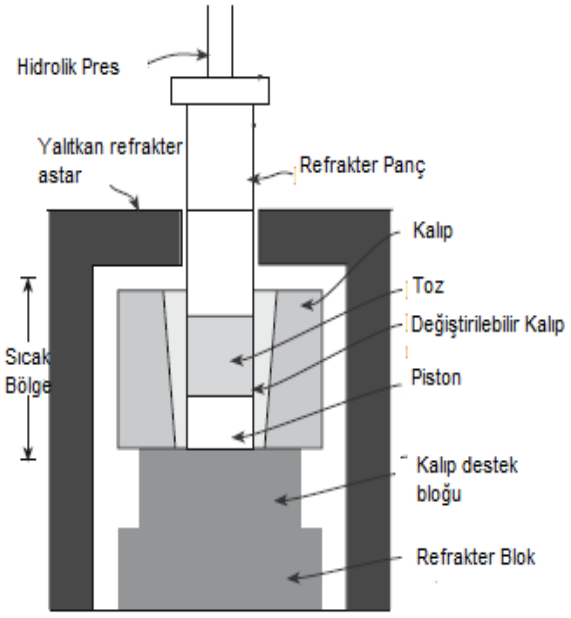
Sinterleme yöntemleri iki farklı grupta kategorize edilebilir. Sıcak izostatik pres, sıcak pres, spark plazma sinterleme gibi basınç yardımıyla gerçekleştirilen prosesler olduğu gibi, reaksiyon sinterleme, atmosferik sinterleme ve mikrodalga sinterleme gibi dışarıdan bir basınç uygulanmadan gerçekleştirilen yöntemler de mevcuttur [24].

1.2.7 Basınç sinterleme

Kompakt toza dışarıdan bir basıncın uygulanması yoğunlaşmanın itici gücünü direkt olarak arttırmakta, aynı zamanda yoğunlaşma kinetiğinin de artmasına neden olmaktadır. Diğer yandan tane büyümesinin dışarıdan uygulanan basınçla doğrudan bir bağlantısı yoktur. Bu sebepten dışarıdan uygulanan basıncın etkisi, tane büyümesinin yoğunluk oranıyla ilişkili olduğu sistemlerde daha yüksektir. Yoğunlaşma oranı dışarıdan uygulanan basınç ile yükselmekte ve sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi düşerken, tane büyümesi daha iyi kontrol altına alınabilmektedir. Özellikle sinterleme süreleri uzun olan ve bu sebepten porların kararlı hale gelerek yok edilmesi zorlaştığı durumlarda basınç yardımıyla sinterleme etkili bir çözüm olabilmektedir [24].

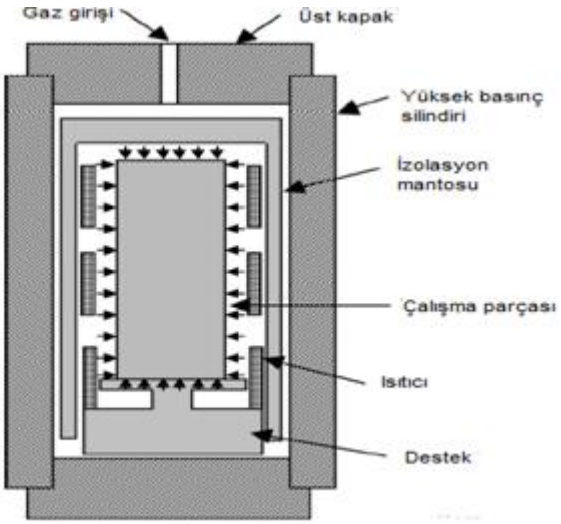
Tek eksenli ve izostatik olmak üzere iki farklı basınç uygulaması mevcuttur. Sıcak pres (HP) tek yönlü basınç uygulanarak gerçekleştirilen bir sinterleme çeşididir. Basınç 20-50 MPa arasında değişir ve genellikle grafit kalıp kullanılmaktadır. Sıcaklık 2200ºC'ye kadar yükselebilir. Genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem

tarafından basınç uygulanmaktadır. Sıcak pres yavaş bir prosestir. Seçilen kalıp çok önemlidir. Kalıbın uygulanan basınca plastik deformasyon göstermeden dayanması ve tozla reaksiyona girmemesi gerekir. Sıcak presin şematik gösterimi Şekil 1.7'de verilmiştir [24].



Şekil 1.7 : Sıcak pres mekanizması [26].

Sıcak izostatik pres (HIP) bir konteyner içinde, inert gaz kullanılarak ve sıcak presten daha yüksek basınçlarda uygulanır. Uygulanan basınç yaklaşık 300 MPa seviyelerindedir.



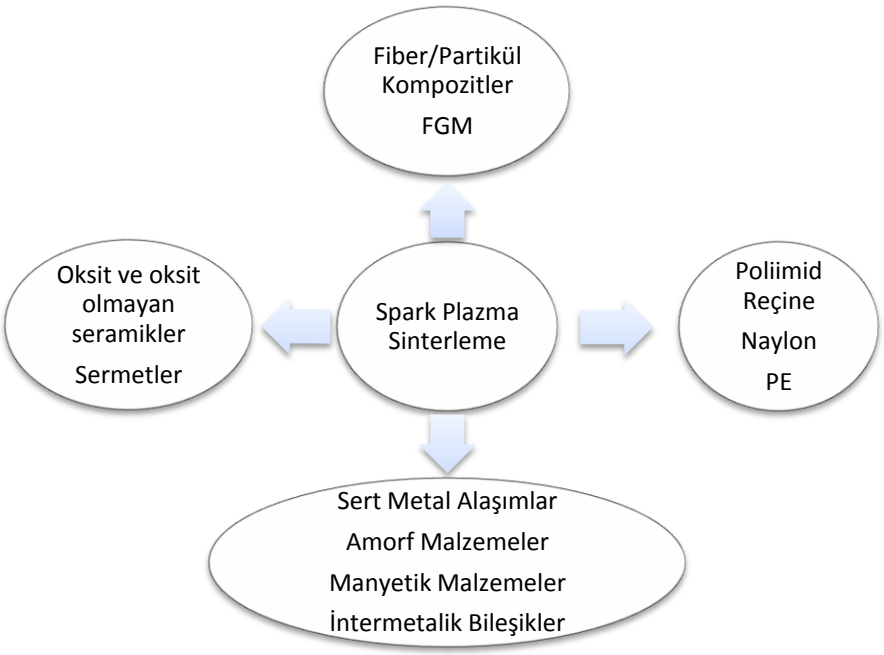
Şekil 1.8 : Sıcak izostatik pres mekanizması [30].

Sıcak izostatik sinterlemenin bir çeşidi olan gaz basınç sinterleme (GPS) 10 MPa daha az basınçlarda uygulanmaktadır. GPS ile malzemeler yüksek buhar basıncı ile sinterlenmektedir. Si_3N_4 bu yöntemle sinterlenebilen malzemelerden biridir. GPS'de porların izolasyonundan önce düşük basınçlı sinterleme ve porların izolasyonundan sonra yüksek basınçlı sinterleme olmak üzere iki aşamalı sinterleme gerçekleştirilmektedir. Sıcak izostatik pres sinterleme prosesinin yanı sıra, tam yoğunlaşmaya ulaşmak ya da sinterlemedeki hataları gidermek için kullanılmaktadır. Şekil 1.8'de sıcak izostatik presin görünümü verilmiştir [30].

1.2.8 Spark plazma sinterleme

1.2.8.1 Genel özellikler ve mekanizma

Spark plazma sinterleme yöntemi 90'lı yıllardan itibaren sıcak pres yönteminin geliştirilerek darbeli doğru akım uygulanmasıyla keşfedilmiştir. Spark plazma sinterleme, toz partiküllerini elektrik enerjisi ile yükleyerek düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde tozların bağlanmasını sağlar [24,31].

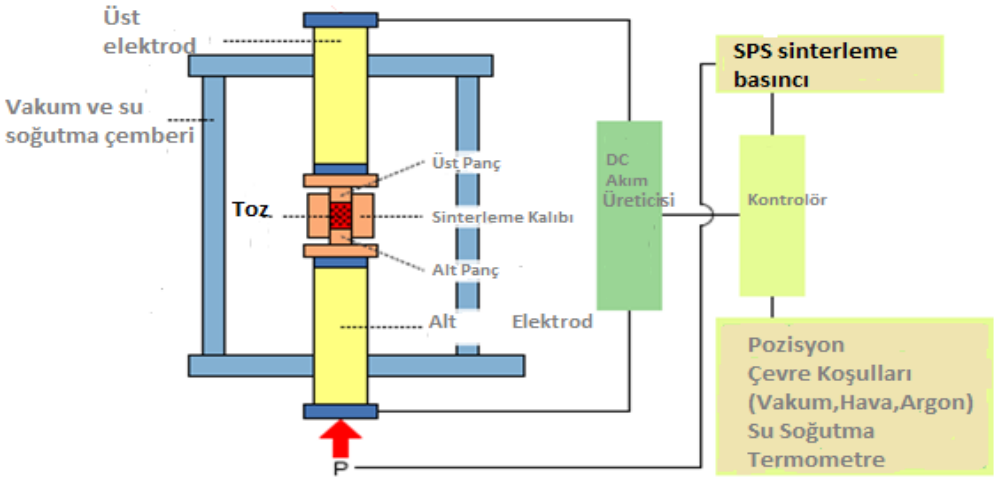


Şekil 1.9 : Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilebilen malzeme grupları [31].

Uygulanan yüksek sıcaklık ile anlık olarak spark plazma yaratılır. Spark plazma sinterleme, kendiliğinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi ve mikrodalga sinterlemeye benzer olarak, tozun içeriden ve kendiliğinden ısınmasını sağlamakta ve hızlı sinterleme yöntemi olarak kabul edilmektedir. SPS sisteminin sıcak pres ve

sıcak izostatik pres gibi geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Proses kolaylığı, enerji ve sinterleme sıcaklığının tam kontrolü, yüksek verimlilik, güvenilirlik ve güvenlik bunlardan bazılarıdır. SPS prosesi ile intermetalik bileşimler, fiber takviyeli seramikler, metal matrisli kompozitler, nano boyutlu malzemeler gibi geleneksel yöntemlerle sinterlenmesi zor olan malzeme grupları sinterlenebilmektedir. Şekil 1.9'da spark plazma yöntemi ile üretilebilen malzeme grupları gözükmektedir [24,31].

Spark plazma sinterleme bir katı hal prosesidir ve bütün olaylar katı fazda gerçekleşir. Yüksek ısıtma hızları (600ºC/dk) uygulanabilir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa sinterleme sürelerinde üretim gerçekleşir. Sinterleme kısa sürede gerçekleştiğinden tane büyümesi engellenir. Yüksek darbeli doğru akım ile grafit kalıp ve toz doğrudan ısıtıldığından, çok yüksek termal iletkenlik elde edilir. Spark noktalarının oluşumu ile, uniform ısıtma ve yüzey temizliği sağlanır. Bu sebepten kolaylıkla yüksek kalitede, homojen bir malzeme elde edilir. SPS sisteminin temel görünümü Şekil 1.10'da verilmiştir [31].

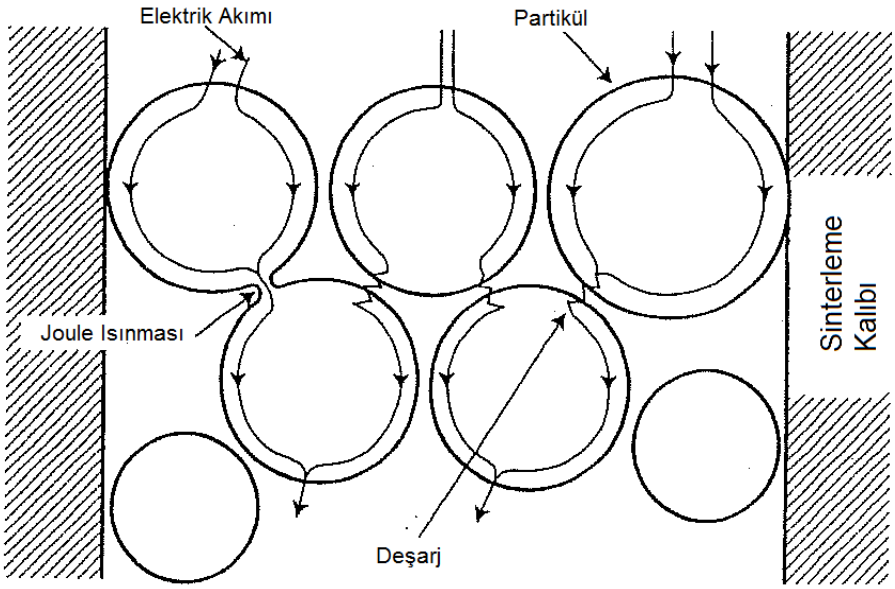


Şekil 1.10 : SPS sisteminin şematik görünümü [31].

Açık-kapalı darbeli doğru akım kullanılması, spark plazma, spark etki basıncı, joule ısınması, elektrik alan difüzyon etkisini yaratmaktadır. SPS prosesinde toz partiküllerin yüzeyleri geleneksel yöntemlere göre daha kolay temizlenmekte ve aktif hale gelmektedir ve malzeme transferi makro ve mikro seviyelerde kolaylaşmaktadır. Bu sebepten geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa

sinterleme sürelerinde yüksek yoğunlukta sinterlenmiş malzeme elde edilmektedir [31].

Geleneksel elektrikli sıcak pres proseslerinde doğru akım (DC) ya da alternatif akım (AC) kullanılmaktadır. Bu proseslerde sinterlemeyi gerçekleştiren ana etken, güç kaynağı tarafından üretilen joule ısınması ve basıncın uygulanmasıyla gerçekleşen plastik deformasyondur. SPS sisteminde ise toz partiküllerine özel bir akım jenaratörü ile açık-kapalı darbeli doğru akım ve voltaj uygulanmaktadır. Bunlara ilaveten sinterlemenin başlangıç aşamasında toz partikülleri arasında etkili bir deşarj gerçekleşmektedir. Spark plazmalar tarafından yüksek sıcaklıkta püskürtme olayı gerçekleşir ve spark etki basıncı adsorblanan gazları ve toz partikül yüzeyinde bulunan impüriteleri elemine eder. Elektrik alan, yüksek hızda iyon göçü neticesinde yüksek hızda difüzyona neden olur. Şekil 1.11'de sinterleme sırasında meydana gelen akım akışı incelenmektedir [31].



Şekil 1.11: Partiküller arası darbeli akım akışı [31].

Malzeme partikülleri temas noktalarında ya da boşluklarda spark deşarjlar oluştuğunda, anlık yüksek sıcaklık bölgeleri meydana gelir. Bu olay toz partikülleri yüzeyinde buharlaşma ve ergimeye neden olur ve partiküller arasındaki alanda boyun oluşumu gerçekleşir [31].

1.2.8.2 Sinterleme özelliklerini etkileyen faktörler

Sinterlenecek tozlar genellikle grafit bir kalıp içerisine yerleştirilir. Tozlara basınç uygulanırken, sıcaklık kalıp ve malzeme içerisinden geçen doğru akımdan etkilenir. Bu sebepten ısıtma hızı, uygulanan basınç ve akım sinterlemeyi etkilemektedir [32].

Tozlar bir basınç altında sinterlendiğinde aynı sıcaklıkta daha yüksek yoğunlaşmaya ulaşırlar. Basıncın hem mekanik hem de içsel etkisi vardır. Mekanik etkide basınç, özellikle nano boyutlu tozlar için direkt olarak partiküllerin yeniden düzenlenmesinde ve aglomerasyonların dağılımında etkilidir. İçsel etkide basınç, sinterleme için itici güç olmuştur. Bu etki eşitlik 1.1'de verilmiştir:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B\left(g\frac{\gamma}{x} + P\right) \qquad \textbf{(1.1)}$$

Eşitlikte ρ kısmi yoğunluk, B difüzyon katsayısı ve sıcaklık sabiti, g geometrik sabit, γ yüzey enerjisi, x boyut parametresi, t zaman ve P uygulanan basınçtır. Eşitlikte ilk kısım içsel gücü, ikinci kısım ise uygulanan basıncın katkısını göstermektedir. Basıncın sinterleme üzerine önemi 2 terimin büyüklüğüne bağlıdır. Tane boyutu büyüdükçe basıncın etkisi artar. Yüzey enerjisi tane boyutu ile bağlantılıdır.

$$P = g(\gamma/x) \qquad \textbf{(1.2)}$$

Eşitlik 1.2 basıncın sinterleme üzerindeki etkili olabilmesi için gereken kritik tane boyutunun denklemini verir. [32].

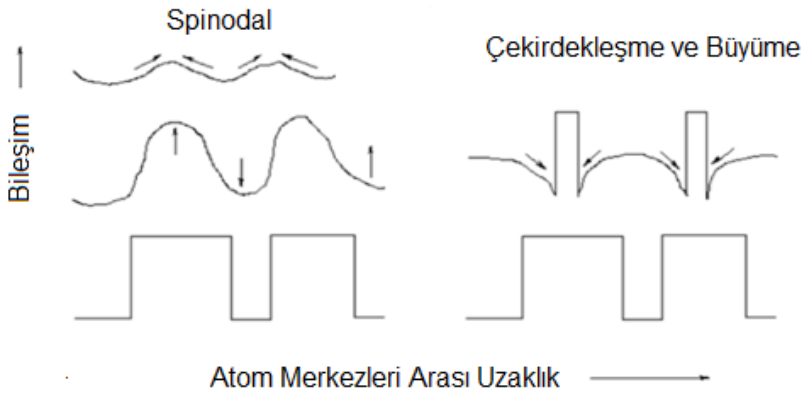
Önceki bölümlerde belirtildiği gibi spark plazma sinterlemenin sıcak presten en büyük farkı uygulanabilen yüksek ısıtma hızlarıdır. HP'de numune kapalı fırında radyasyon ile ısıtılırken SPS'de akımın geçmesi sonucu joule ısınması ile ısınır. Akımın bunun dışında bir rolü de plazma yaratmasıdır. Plazma oluşumu ile partikül yüzeyleri temizlenmekte ve sinterleme özelliklerinde gelişme meydana gelmektedir. Bunun yanısıra akım, darbe ve kütle taşınımı üzerine de etki göstermektedir [32].

1.2.9 Faz ayrışmaları

Birden fazla bileşenin olduğu faz diyagramlarında yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir faz iki ya da üç ayrı faza ayrışabilir. Faz diyagramlarında bu ayrışmanın gerçekleştiği bileşim ve sıcaklık aralığına karışabilirlik aralığı denir. Karışabilirlik aralığında çekirdeklenme ve büyüme ile spinodal ayrışma olmak üzere iki ayrı faz ayrılması gerçekleşmektedir. Bu iki faz ayrılmasını birbirinden ayırt etmek gerek teorik gerekse pratik önem taşımaktadır [33].

1.2.10 Spinodal ayrışma

Karışabilirlik aralığında çekirdekleşme ve büyüme ile spinodal ayrışma olmak üzere iki tür faz ayrılması gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme ve büyümede, kararlı fazın ilk embriyoları çekirdeklenen matristen tamamen farklı kompozisyonlarda bulunmaktadır. Bu embriyolar çözünen atomların difüzyonu ile dengeye ulaşıncaya kadar büyür. Bu proseste yeni ve ana faz arasındaki Gibbs enerji farkı itici güç olmakta ve arayüzey enerjisi yavaşlatıcı kuvvet olarak çekirdeklenmeye karşı bariyer görevi görmektedir. Bu nedenle yeni faz çekirdekleri, tane sınırı ya da inklüzyon gibi, bu yavaşlatıcı kuvvetin azaldığı bölgelere yerleşebilmektedir. Ayrıca yeni faz embriyoları kararlı olabilmeleri için kritik genişliği geçmek zorundadırlar [33]. Çekirdeklenme ve büyüme olayının aksine, spinodal ayrışmada faz ayrışması bütün mikroyapı boyunca uniform olarak gerçekleşmekte ve herhangi bir termodinamik bariyer ve ikinci çekirdeklenmesi oluşmamaktadır. Şekil 1.12'de spinodal ayrışma ve çekirdeklenme ve büyüme mekanizması gösterilmektedir [33].



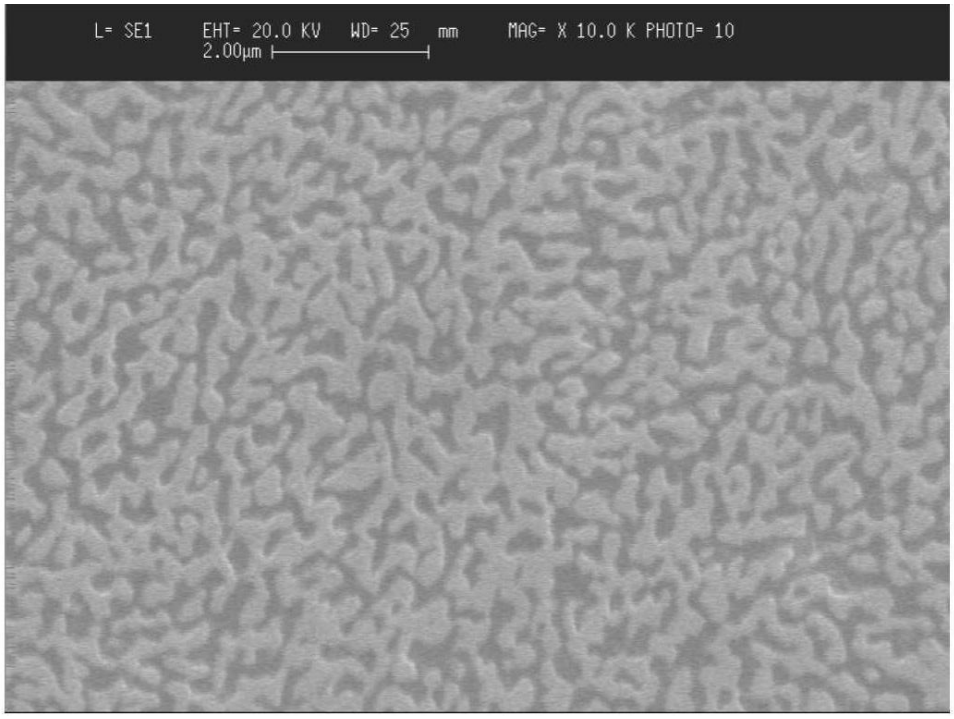
Şekil 1.12 : Çekirdekleşme-büyüme ve spinodal ayrışma [34].

Spinodal ayrışma malzemenin özelliklerini hem negatif ve hem pozitif yönde büyük ölçüde etkilemektedir. Mikroyapı gevrekleşirken, sertlik önemli derecede

artmaktadır. Elektrik iletkenliği ve korozyon direnci düşerken aşınma direnci artmaktadır [33,35].

Griffith teorisi ($\sigma = (2\gamma E/\pi a)^{1/2}$) malzemenin kırılmadan dayanabileceği maksimum gerilmenin çatlak boyutu ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Mikroyapının gevrekleşmesi sonucu yapıda oluşan çatlaklar spinodal ayrışma ile oluşan bölgelerden herhangi bir yavaşlamaya uğramaksızın geçmektedir. Bu nedenle çatlak boylarının büyük olması malzemenin dayanabileceği maksimum gerilmeyi ve kırılma tokluğunu düşürmektedir [36].

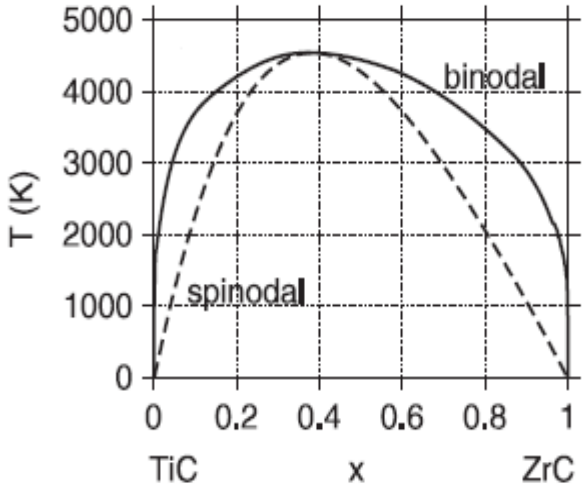
Katı çözeltide faz ayrışması farklı bileşimlerde homojen çözeltinin farklı bölgelere ayrılmasıyla oluşur. Bu olay o bileşimin faz diyagramında karışabilirlik aralığında olmasıyla gerçekleşir. Karışabilirlik aralığında gerçekleşen faz ayrışması çeşidine göre değişen iki ayrı bölge vardır. Spinodal çizginin dışında çekirdeklenme ve büyüme gerçekleşirken spinodal eğri altında spinodal ayrışma gerçekleşir. Spinodal çizgi, Gibbs serbest enerjisinin bileşimine göre 2. türevinin alınmasıyla belirlenir. Şekil 1.13'de NiSiB alaşımında görülen spinodal ayrışmanın mikroyapısı gözükmektedir [37].



Şekil 1.13 : NiSiB alaşımında gerçekleşen spinodal ayrışma mikroyapısı [38].

Spinodal ayrışmanın rastlandığı en belirgin yapılar ferrit yapılar ve semente karbürlerdir. Fe-Cr ve ZrC-TiC, spinodal ayrışmanın gerçekleştiği sistemlerdir [37].

Ivashchenko ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ZrC-ZrN ve ZrC-TiC sistemlerinde gerçekleşen mekanizmalar incelenmiştir. Yapılan çalışma ile ZrC-TiC sisteminde spinodal-binodal geçiş hesaplanmış ve Şekil 1.14'de gösterilen sıcaklık ve bileşime göre spinodal bölgeyi gösteren diyagram verilmiştir [39].



Şekil 1.14 : ZrC-TiC sisteminde spinodal ve binodal bölgeler [39].

Diyagramda ZrC-TiC sisteminde molar orana bağlı olarak spinodal bölgenin oluştuğu sıcaklık aralığı görülmektedir. Görüldüğü gibi TiC-ZrC sisteminde spinodal bölge 0,4 (ağırlıkça %54) molar oranında ZrC bileşiminde 4000K sıcaklığına kadar çıkmaktadır. Kompozitlerin üretildiği 0,7-0,9 molar oranlarda spinodal ayrışma 2000K'ye kadar görülmektedir.

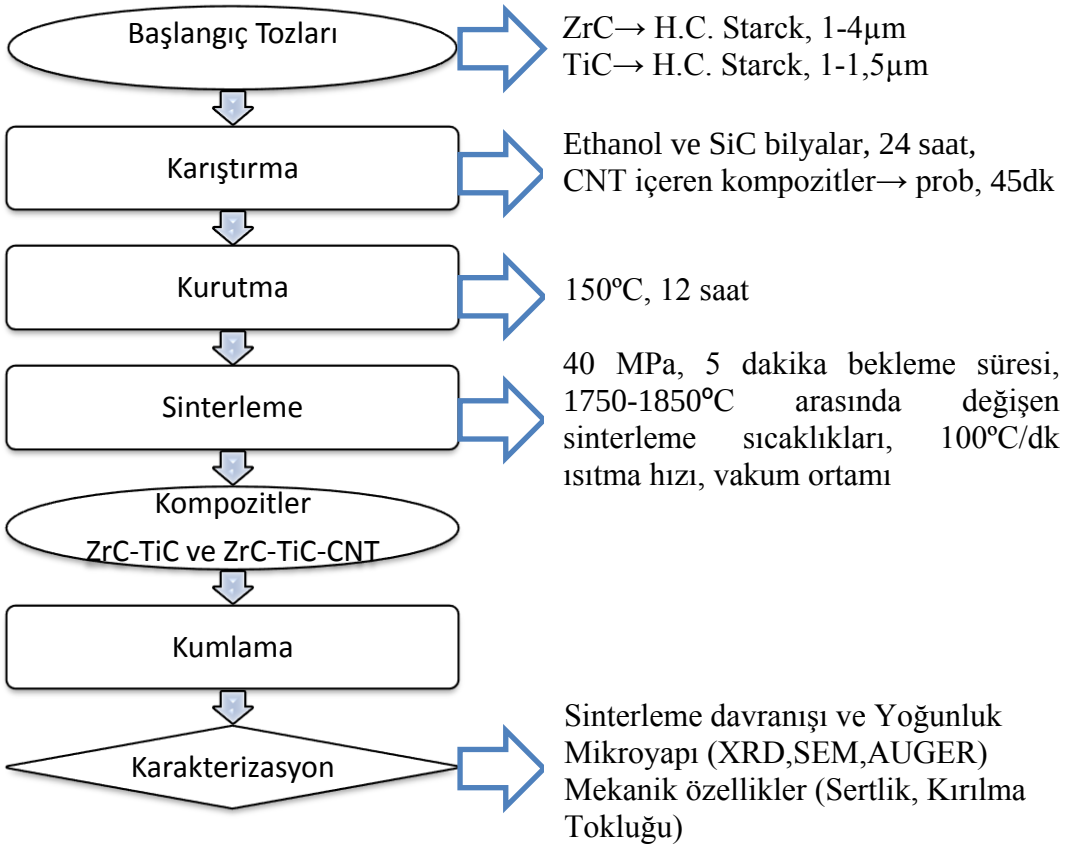
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Toz Hazırlama ve Üretim Prosesi

ZrC-TiC ikili kompozitleri, %98 saflıkta ZrC (H.C. Starck-Grade B, AB134580) ve %99 saflıkta TiC (H.C. Starck-Grade HV120, AB143470) kimyasalları kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilmek istenen bileşen oranlarına göre gerekli hesaplamalar yapılarak toz miktarları belirlenmiştir. Hazırlanan toz karışımlarının homojen olmasını sağlamak ve tane boyutlarını küçültmek amacıyla polietilen kaba konularak etanol ilavesi ile SiC bilyalarla 24 saat öğütülmüştür. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra kullanılan etanolün karışımdan uçurulması için kurutma işlemi 12 saat süre ile 150^0C'de gerçekleştirilmiştir. Etüvden çıkarılan tozlarda topaklaşma oluşmaması için agat havanda öğütülmüştür. ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitleri için çok duvarlı CNT, hazırlanan hacimce %20 TiC içeren toz karışımına prob kullanılarak dağıtılmıştır. Hazırlanan ikili ve üçlü toz karışımları 50 mm çapında grafit kalıplara yerleştirilerek üretim gerçekleştirilir. Üretim spark plazma sinterleme yöntemiyle 40 MPa basınç altında, 5 dakika bekleme süresinde ve 100ºC/dk ısıtma hızıyla üretim gerçekleşmiştir. İkili ve üçlü kompozitlerin bileşim oranlarına göre sinterleme sıcaklıkları değişmiştir (1750ºC - 1850ºC). Üretim süresince akım manuel olarak arttırılmıştır. ZrC'nin oksijene olan afinitesinin yüksek olması nedeniyle üretimler vakum ortamında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen ikili ve üçlü kompozitlerin yüzeylerinde olabilecek kalıntıları gidermek amacıyla kumlama işlemi gerçekleşmiştir. Uygun boyutlarda parçalar kesilerek karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

Karakterizasyon aşamasında yoğunluk ölçümleri, faz analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Auger elektron spektrometresi ile mikroyapı incelemeleri, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerini gerçekleştirilmiştir. Üretim akım şeması Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1 : Üretim akım şeması.

Sinterleme sıcaklıkları bileşime göre değişmektedir. Sinterleme, grafit kalıplar kullanılarak Şekil 2.2'de verilen Dr. Sinter 7.40 MK-VII cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2: Üretimlerin gerçekleştiği Dr. Sinter SPS cihazı.

Spark plazma sinterleme ile 9 ayrı kompozitin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kompozitlerin bileşimleri ve sinterleme sıcaklıkları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : 40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süreleriyle üretilen kompozitlerin bileşimleri ve sinterleme sıcaklıkları.

ZrC content (%hacim)	TiC miktarı (%hacim)	CNT miktarı (%ağırlık)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)
100	0	0	1850
95	5	0	1850
90	10	0	1800
85	15	0	1790
80	20	0	1780
80	20	0,25	1770
80	20	0,5	1775
80	20	0,75	1775
80	20	1	1750

2.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları iki etapta gerçekleşmiştir. Kompozitlerin üretiminden önce toz haldeki karışımın X ışınları difraktometresi (XRD) ile faz analizleri ve SEM ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin mikroyapı özellikleri faz, SEM ve auger elektron spektroskopisi analizleri ile, mekanik özellikleri ise yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.1 Mekanik özellikler

2.2.1.1 Yoğunluk ölçümleri

40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süreleriyle üretilen kompozitlerin yoğunluk ölçümleri, Arşimet prensibinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümleri Precisa XB 220A cihazı yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Eşitlik 2.1'de Arşimet prensibinin formülü verilmiştir.

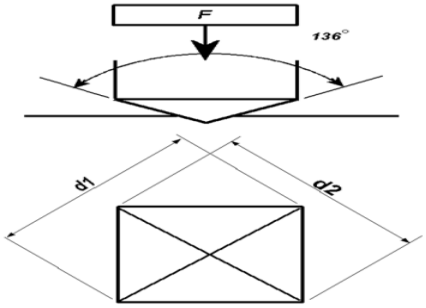
$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad \textbf{(2.1)}$$

Eşitlikte ρ yoğunluğu, ρ_{su} suyun yoğunlunu, W_s sinterleme sonrası numune ağırlığını, W_{sa} sinterleme sonrası numunenin su içindeki ağırlığını vermektedir.

Hesaplanan yoğunluk değerleri karışımlar kuralı ile hesaplanan kompozitin teorik yoğunluğuna oranlanarak kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

2.2.1.2 Sertlik ölçümleri

Üretilen kompozitlerin sertlik ölçümleri için Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemi seçilmiştir. Leica VMHT MOT cihazı ile yapılan ölçümlerde indentasyon tekniği kullanılmıştır. 9,8 N yük, 12 saniye süre ile elmas uç numuneye batırılmıştır. Uygulanan kuvvet sonrası malzemede oluşan deformasyon ile iz oluşmuştur.



Şekil 2.3 : Vickers yöntemiyle ucun batırılması ve oluşan izin görünümü.

Oluşan izin köşegenleri ölçülerek eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmaktadır.

$$H_V = [2.F.\text{Sin}\,(136°/2)] / d^2 \qquad \textbf{(2.2)}$$

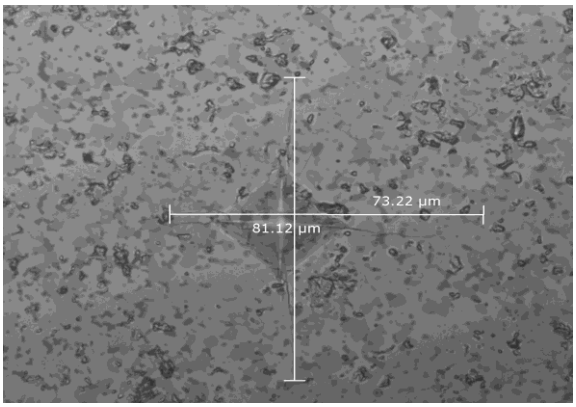
$$H_V = 1{,}854.\,(F/d^2) \qquad \textbf{(2.3)}$$

Formülde verilen Hv, Vickers cinsinden sertlik değeri, ortalama köşegen çapı, F ise uygulanan yükü belirtir.

Her bir numuneden 20 ölçüm alınmış, ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

2.2.1.3 Kırılma tokluğu ölçümleri

40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süreleriyle üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu ölçümleri Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri ile aynı yöntemde yapılan ölçümlerde uygulanan yük 19,6 N'dir. Yük 12 saniye uygulanmaktadır. Sertlik ölçümlerine göre daha fazla yük uygulanmasının sebebi numunede çatlaklar oluşturmak ve bu yolla kırılma tokluğu değerlerini hesaplamaktır.



Şekil 2.4 : Uygulanan yük sonrası oluşan çatlaklar ve ölçümleri.

Kırılma toklukları Anstis yaklaşımı kullanılarak ile eşitlik 2.4'e göre hesaplanmaktadır.

$$K_{IC} = k * (E/H)^{0,5} * (P/c^{1,5}) \quad \textbf{(2.4)}$$

Eşitlikte K_{IC} malzemenin kırılma tokluğunu, k geometrik sabiti (0,016±0,004), E kompozitin elastik modülünü, H Vickers sertlik değerini, c ise ortalama çatlak boyunun yarısını vermektedir.

Kırılma tokluğu sonuçları için her bir numuneden 15'er adet ölçüm alınmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır.

2.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu

2.2.2.1 Faz analizleri

Üretimden önce başlangıç tozlarının ve üretilen kompozitlerin faz analizleri Rigaku Miniflex X ışınları spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 2θ = 10-80º arasında 2º/dk tarama hızıyla analizler yapılmıştır. Başlangıç tozları olan ZrC ve TiC'nin karakteristik piklerinin birbirine çok yakın olması sebebiyle üretilen kompozitlerde fazları daha kolay tespit etmek için piklerin oluştuğu aralıklarda ayrı ayrı ölçümler de gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri

Mikroyapı analizleri iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile üretimden önce toz karışımının ve üretimden sonra kompozitlerin mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş ve gerekli noktalarda elektron dağılım spektroskopisi (EDS) ile elementel analizler yapılmıştır. Üretimden önceki

toz karışımlarının öğütme öncesi ve sonrası mikroyapı analizlerinde tane boyutlarındaki küçülme ve büyüme gözlenmiştir. Üretilen kompozitlerde bakalite alınmış ve parlatılmış yüzeyler, kompozitin bir noktasından kırılarak alınan parçalar ile kırık yüzeyler, çatlak izi görüntüleri ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler JEOL JSM 7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu cihazında gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.3 Auger elektron spektrometresi analizleri

Yapıda oluşan aynı bileşimin kontrast farkı gösteren bölgelerini incelemek amacıyla JEOL JAMP 9500F Auger elektron spektrometresi ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey temizleme sonrası tane içi ve tane sınırı karakterize edilmiştir. Farklı kontrastlara sahip bölgelerin bileşimleri alınarak nedenleri araştırılmıştır.

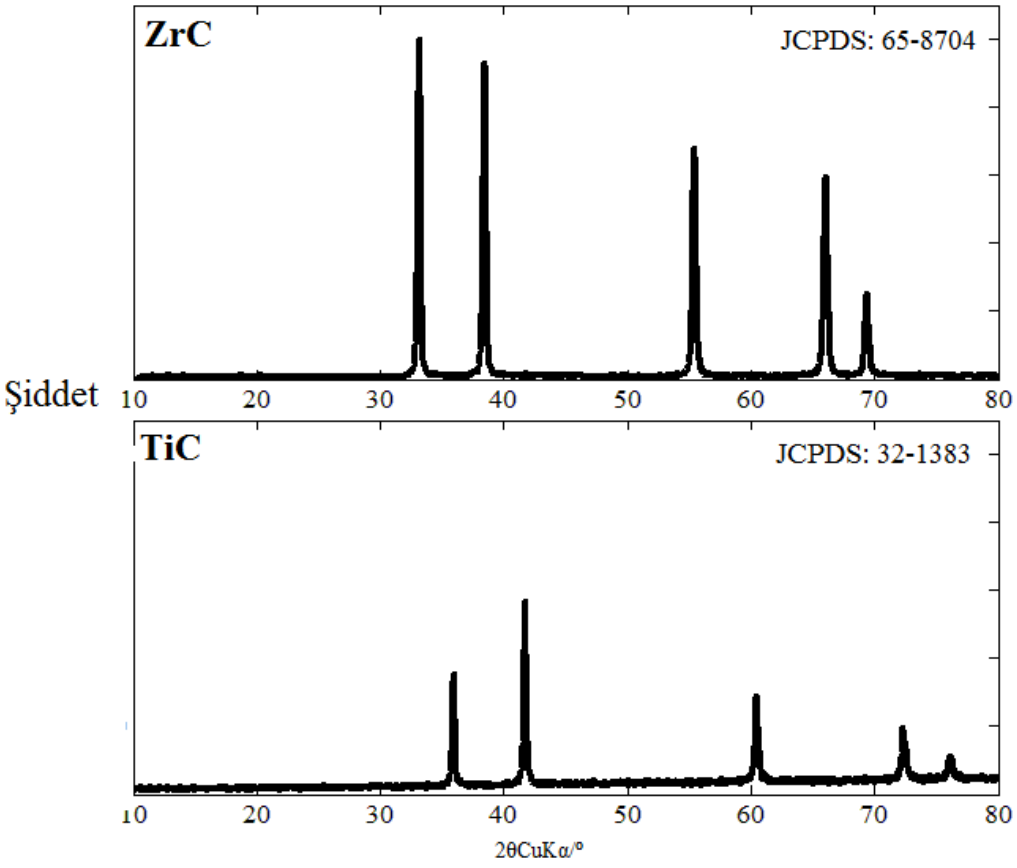
3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

3.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

3.1.1 Mikroyapı karakterizasyonu

3.1.1.1 Faz analizleri

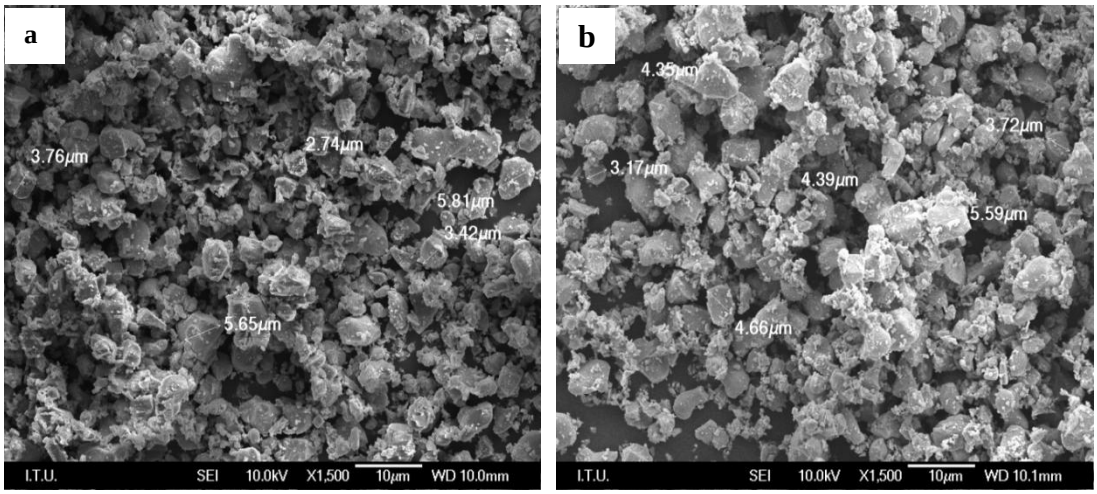
Başlangıç tozları olan H.C. Starck firmasından alınmış ZrC ve TiC'in XRD ile faz analizleri yapılarak karakteristik pikler tespit edilmiş ve kart numaraları belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Başlangıç tozları XRD diyagramları.

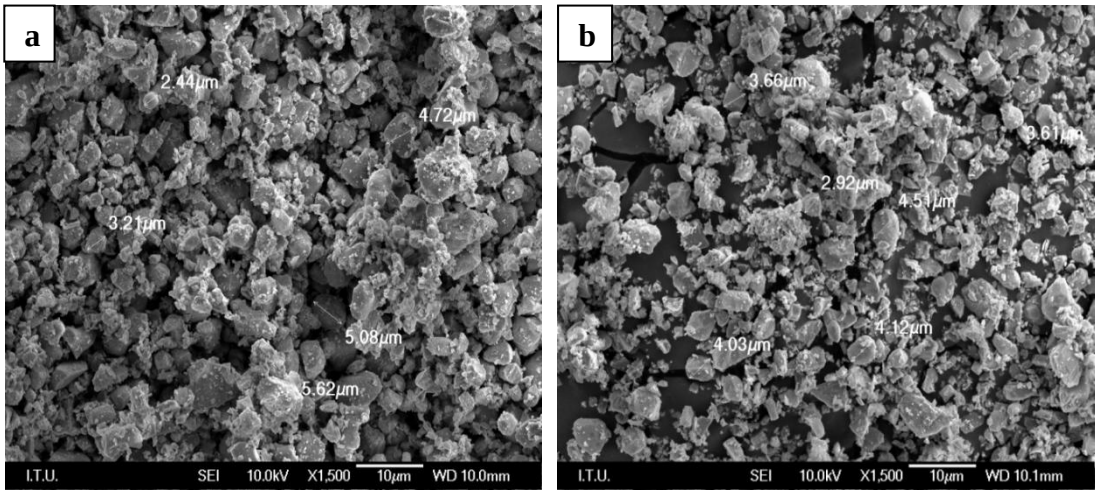
3.1.1.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri

Üretilecek kompozitlere göre hazırlanan toz karışımlarının öğütmeden önce ve öğütmeden sonra mikroyapı analizleri yapılarak partikül boyutlarındaki değişim gözlenmiştir. Şekil 3.2'de hacimce %10 TiC içeren ZrC-TiC toz karışımının öğütme öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.2 : 90ZrC-10TiC toz karışımını (a) öğütmeden önceki, (b) öğütmeden sonraki toz boyutlarının SEM görüntüleri.

Hacimce %10 ve %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitlerine ait toz karışımının öğütme öncesi öğütme sonrası partikül boyutu karşılaştırılmış ve öğütme ile partükül boyutlarının bir miktar düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 3.3'de hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC toz karışımının öğütme ile tane boyutunda meydana gelen küçülme ve homojen olmayan tane boyutu dağılımları gösterilmektedir.

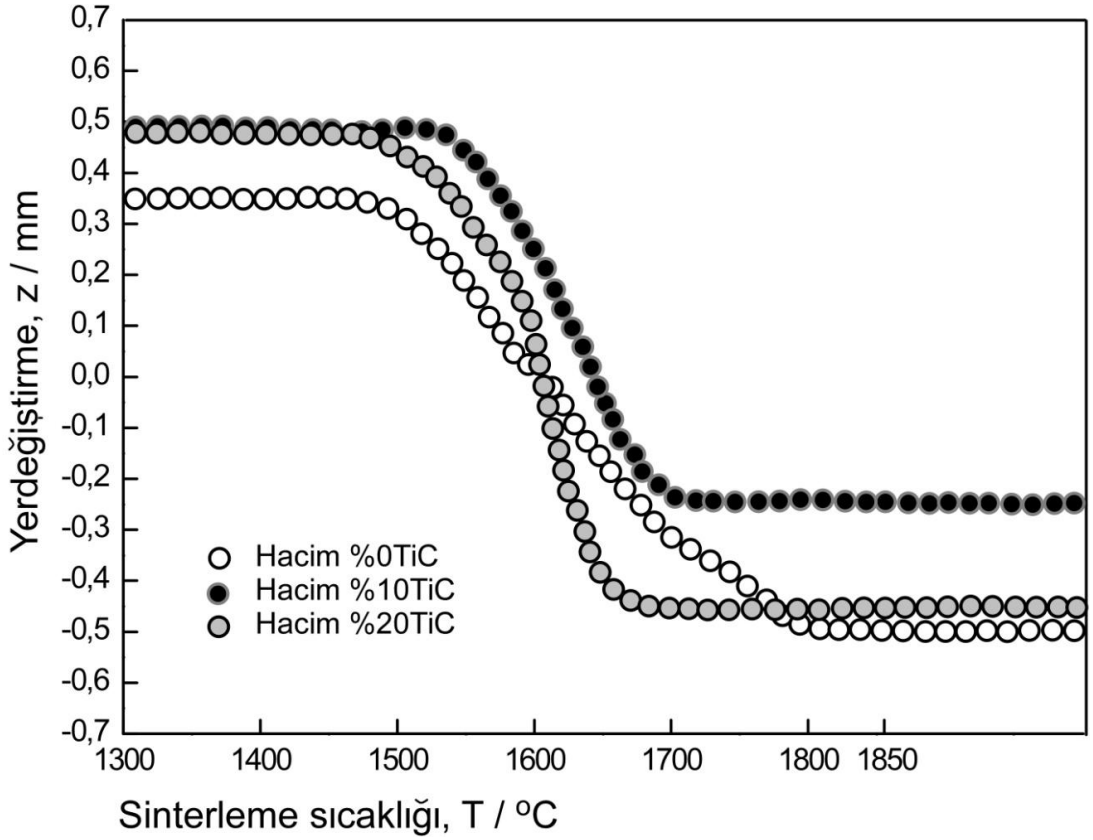


Şekil 3.3 : 80ZrC-20TiC toz karışımının (a) öğütmeden önceki, (b) öğütmeden sonraki toz boyutlarının SEM görüntüleri.

3.2 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Yoğunlaşma davranışları

40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme sürelerinde üretilen kompozitler için yoğunlaşma davranışları sinterleme esnasında grafit kalıplarda meydana gelen yer değiştirme miktarı ile tespit edilmiştir. Grafit kalıplarda meydana gelen yer değiştirme aynı zamanda toz numunenin yer değiştirmesini göstermekte olup, numunenin kompakt hale geldiği sıcaklığı tespit ederek yoğunlaşma davranışı hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.4'de ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme-sıcaklık grafikleri verilmiştir.



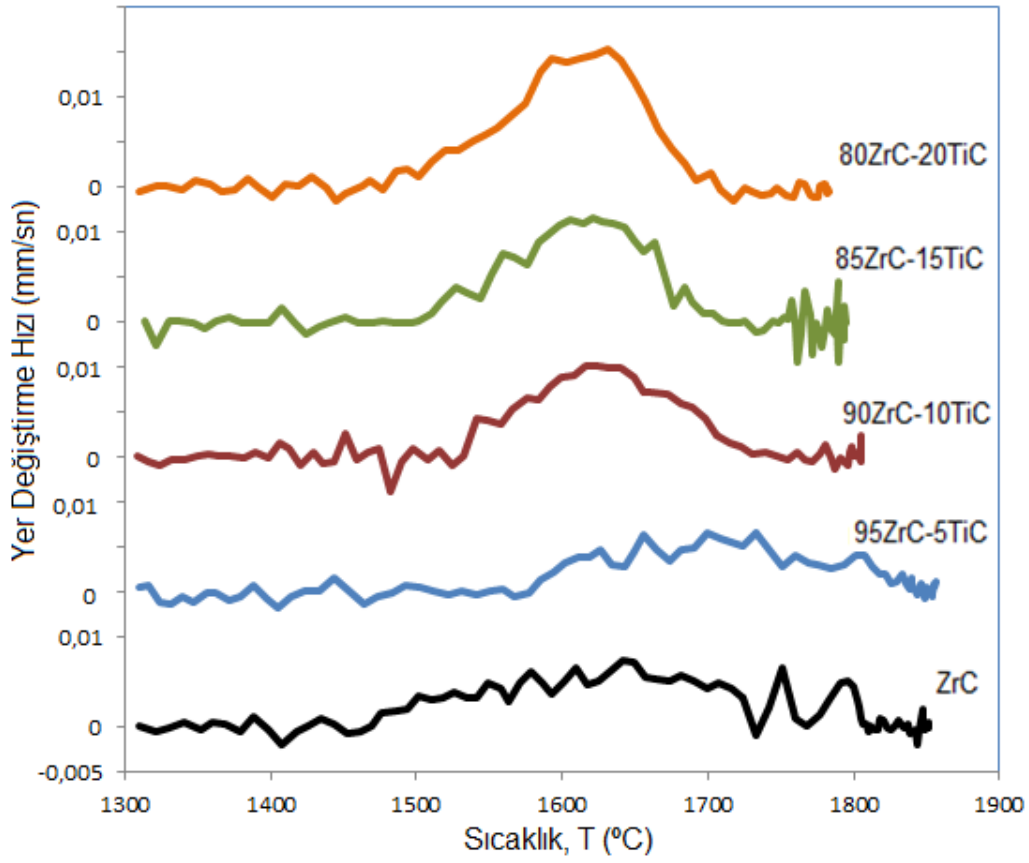
Şekil 3.4 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri.

ZrC-TiC kompozitlerinin yoğunlaşma davranışları incelendiğinde TiC içermeyen ZrC numunesinin çekilmeye 1475ºC'de başlayıp 1850ºC'de çekilmenin sona erdiği tespit edilmiştir. Hacimce %5 TiC içeren ZrC-TiC kompozitte çekilme 1580ºC'de başlayıp 1850ºC'de, %10 TiC içeren kompozitte 1550ºC başlayıp 1800ºC'de, %15 TiC içeren kompozitte 1520ºC'de başlayıp 1790ºC'de, %20 TiC içeren kompozitte

ise 1515°C'de başlayıp 1780°C'de sona ermiştir. TiC ilavesi ile çekilmenin başladığı sıcaklıklar ve sinterleme sıcaklıklarının (çekilmenin sona erdiği sıcaklıklar) düştüğü görülmektedir.

Sinterleme prosesi TiC içermeyen ZrC numunesinde 375°C'de tamamlanırken %5 TiC ilavesi ile bu aralık 270°C'ye düşmüştür. Hacimce %10 TiC içeren kompozitte proses aralığı 250°C, %15 TiC içeren kompozitte 270°C, %20 TiC içeren kompozitte 265°C olmuştur. Bu değerler ışığında sinterleme prosesi tamamlanma aralığı hacimce %10 TiC içeren kompozite kadar düşmüş daha sonra az bir miktar artmıştır.

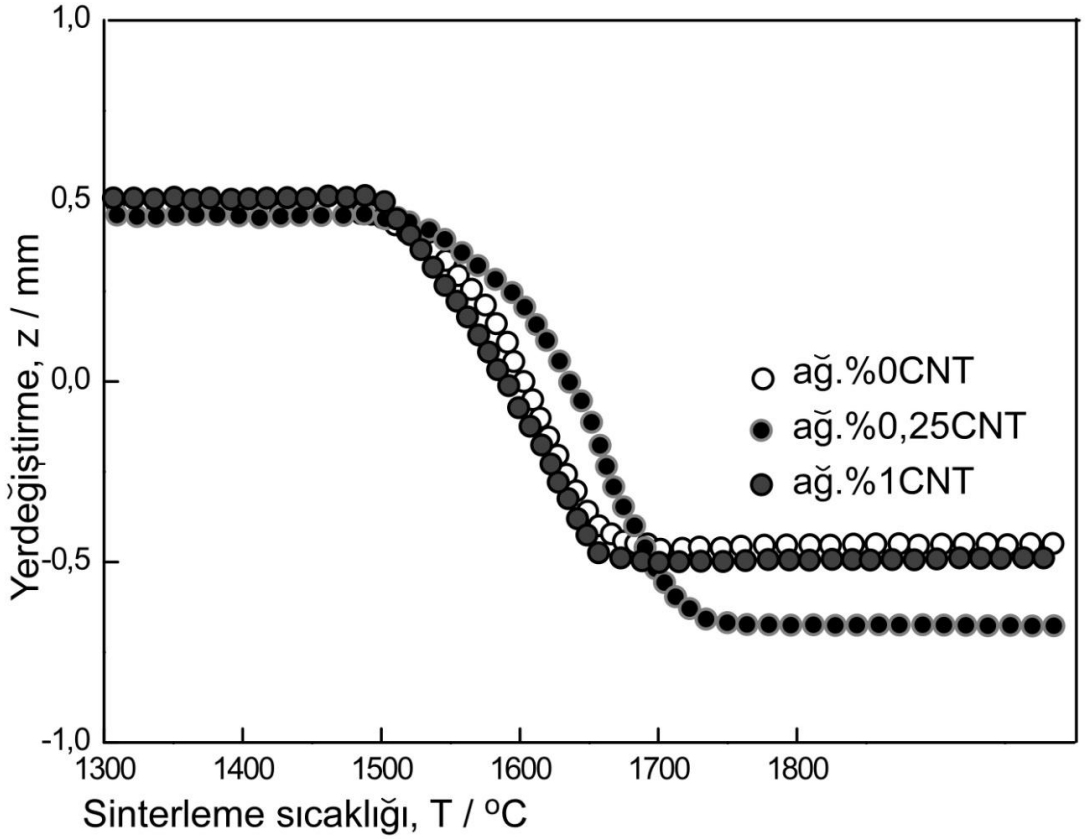
Ergime noktası daha yüksek olan ZrC'nin (3420°C) yapısında TiC'ye göre daha güçlü kovalent bağlar bulunmaktadır. Bu nedenle ZrC'nin sinterlenebilmesi TiC'ye göre daha zordur. Her ne kadar TiC ilavesiz ZrC numunesinde çekilmenin başladığı sıcaklık daha düşük görünse de çekilme diğer numunelere göre daha geç sona ermiştir. ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme hızı – sıcaklık grafikleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme hızı - sıcaklık grafikleri.

ZrC-TiC kompozitlerinin yer değiştirme hızı – sıcaklık grafikleri incelendiğinde en düşük yer değiştirme hızı hacimce %5 TiC içeren ve TiC içermeyen kompozitte olduğu gözlenmiştir. Bu numunelerde yer değiştirme hızı yaklaşık ortalama 0,007 mm/sn seviyelerindedir. %10 TiC içeren kompozitte yer değiştirme hızı yaklaşık ortalama 0,009 mm/sn olarak tespit edilirken, bu değer %15 TiC içeren kompozit için 0,012 mm/sn, %20 TiC içeren kompozit için 0,016 olarak belirlenmiştir. TiC miktarı arttıkça yer değiştirme hızının arttığı görülmektedir. Şekil 3.5'de ZrC-TiC kompozitlerinin çekilme hızı-sıcaklık grafikleri verilmiştir.

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verilen grafiklerden, TiC ilavesi ile çekilmenin başladığı ve çekilmenin sona erdiği sıcaklıkların düştüğü ve bunun yanı sıra yer değiştirme hızının arttığı gözlemlenmiştir. Diğer bir ifadeyle, TiC ilavesi sinterleme prosesini kolaylaştırmıştır. ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri.

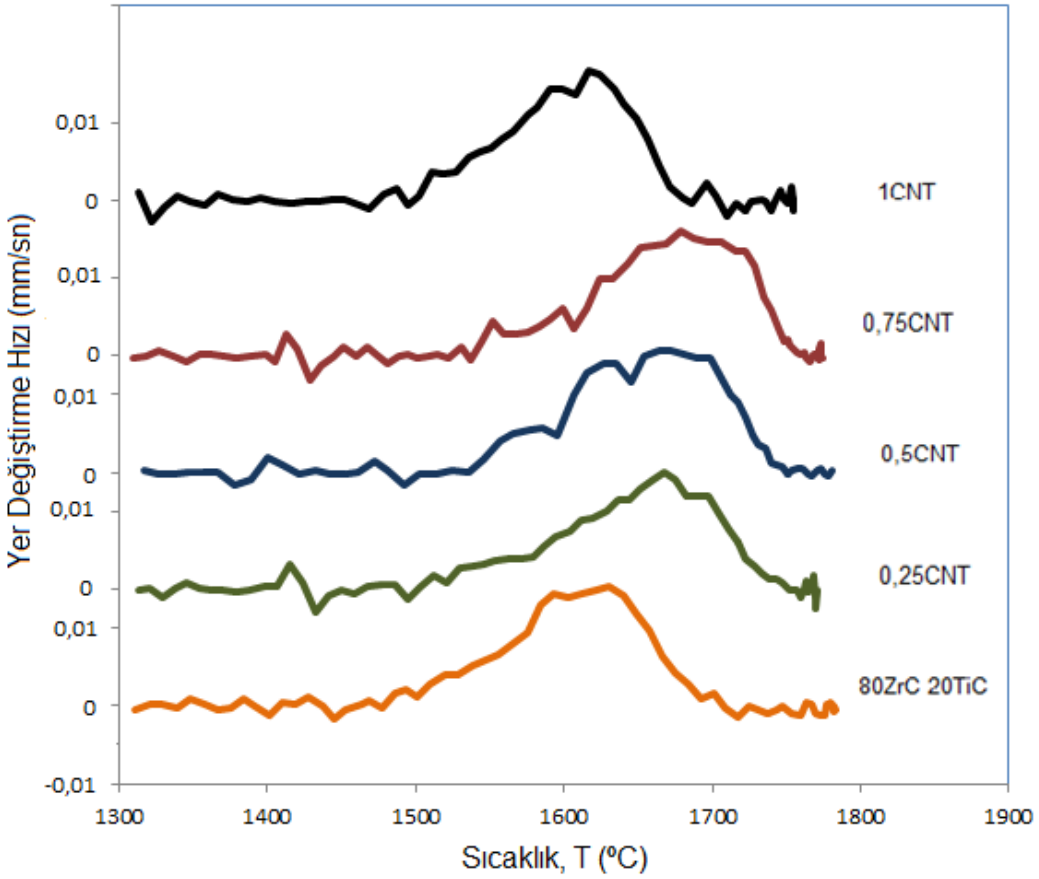
ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin yer değiştirme – sıcaklık grafikleri incelendiğinde CNT ilavesi ile kompozitlerin çekilmeye başlama sıcaklıklarında büyük bir değişim

gözlenmemiştir. Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompoziti 1515°C'de çekilmeye başlamaktadır. Çekilmeye başlama sıcaklıkları ağırlıkça %0,25 CNT ilavesi ile 1525°C, %0,5 ve %0,75 CNT ilavesi ile 1535°C'ye yükselmiştir. Ancak ağırlıkça %1 CNT ilavesi ile çekilme başlama sıcaklığı 1500°C'ye düşmüştür. Çekilmenin sona erdiği sıcaklıklar, ağırlıkça %1 CNT içeren kompozit hariç fazla bir değişim göstermemiş ve 1770°C-1780°C aralıklarında gerçekleşmiştir. Sinterleme sıcaklıkları ağırlıkça %0,25 CNT içeren kompozitte 1770°C, %0,5 ve 0,75 içeren kompozitlerde 1775°C'dir. Ağırlıkça %1 CNT ilavesi sinterleme sıcaklığını 1750°C'ye düşürmüştür. Şekil 3.6'da çok duvarlı CNT ilavesinin sinterleme davranışları üzerine etkisini incelenebilmesi için ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yer değiştirme-sıcaklık grafikleri verilmiştir.

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada spark plazma sinterleme ile üretilen çok duvarlı CNT takviyeli $BaTiO_3$ kompozitinin sinterleme davranışları incelenmiştir. $BaTiO_3$'e CNT ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. CNT içermeyen $BaTiO_3$ numunesi 950°C'de sinterlenmiştir. Ağırlıkça %0,5 CNT takviyesi ile 900°C sinterleme gerçekleşirken, %1 CNT takviyesi ile $BaTiO_3$ sinterleme sıcaklığı 950°C'den 800°C'ye düşmüştür [40].

CNT'lerin yapıya uniform olarak dağıtılamaması, CNT takviyeli kompozitlerde önemli bir problemdir. Bu nedenle yapıda oluşan aglomerasyonun CNT ilavesinin kompozitlerin sinterleme sıcaklıklığına olumlu bir etki göstermesini engellediği düşünülmektedir.

ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin yer değiştirme hızı incelendiğinde ağırlıkça %0,25 CNT ilavesi ile hacimce %20 TiC içeren kompozitin yer değiştirme hızı ortalama 0,016 mm/sn'den 0,017 mm/sn'ye çıkarken, ağırlıkça %0,5 CNT içeren kompozitte yaklaşık 0,019 mm/sn olarak belirlenmiştir. Yer değiştirme hızı, ağırlıkça %0,75 ve %1 CNT içeren kompozitler için yaklaşık 0,018 mm/sn olarak tespit edilmiştir. En düşük yer değiştirme hızı CNT ilavesiz kompozitte gözlenmiştir. Çekilmeye başlama ve sinterleme sıcaklıklarının aksine CNT ilavesi ile yer değiştirme hızı bir miktar artarak sinterleme prosesi kolaylaşmıştır. ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin sinterleme hızı – sıcaklık grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir.

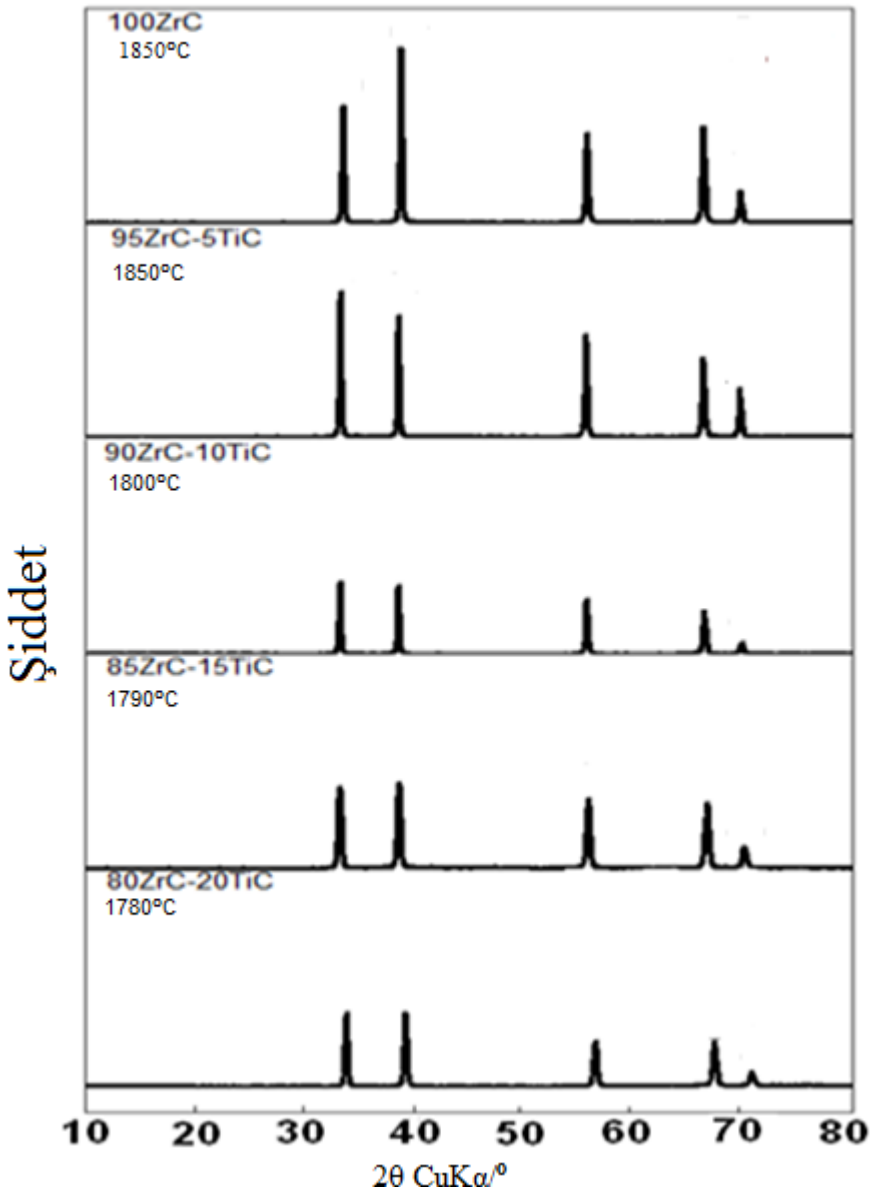


Şekil 3.7 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika bekleme süresiyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yer değiştirme hızı – sıcaklık grafikleri

3.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu

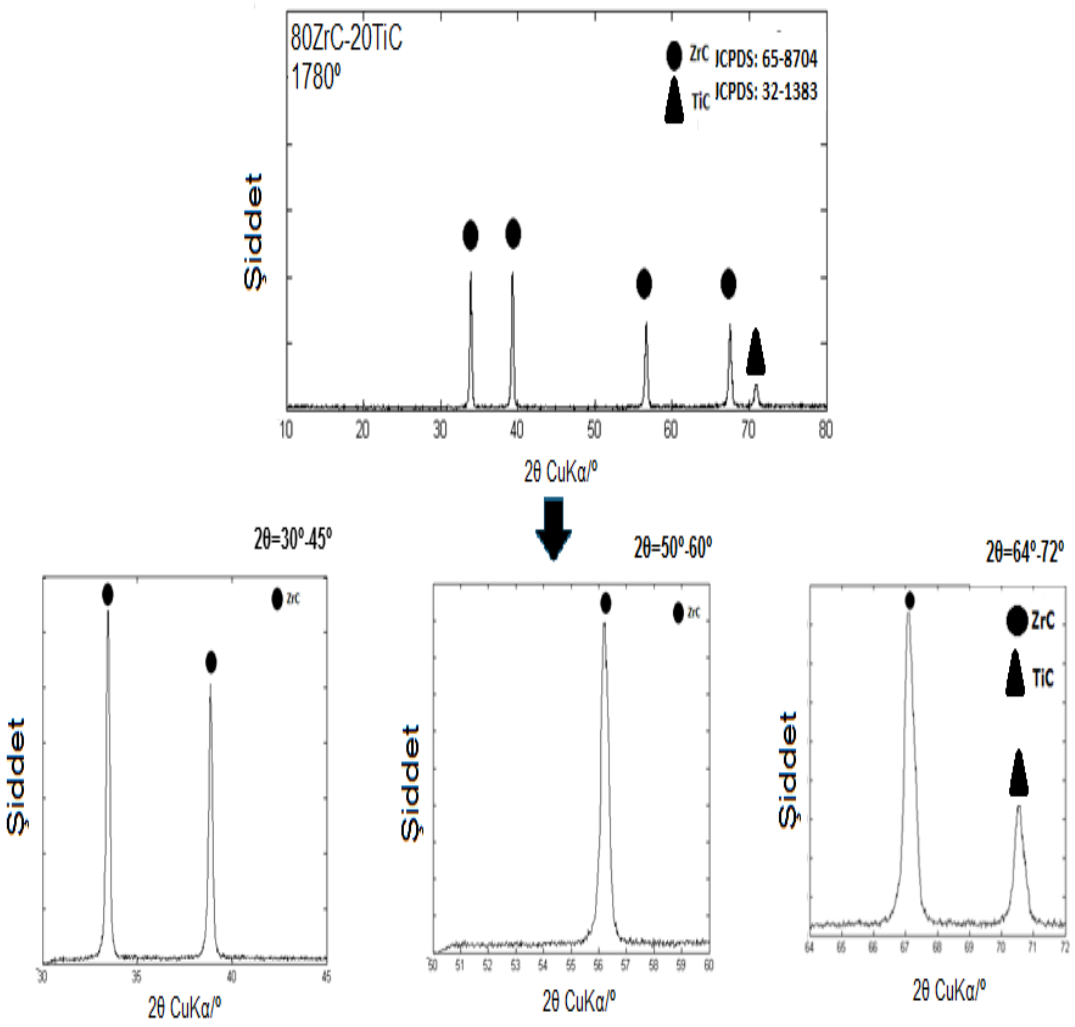
3.2.2.1 Faz analizleri

Üretilen kompozitlerinin faz analizleri X ışınları difraktometresinde Cu-Kα radyasyonunu kullanılarak $2\theta=10^0$ ile 80^0 arasında, 2°/dk tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Üretimden önce gerçekleştirilen faz analizlerinde başlangıç tozları olan ZrC ve TiC'nin karakteristik piklerinin birbiri ile yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple kompozitlerin faz analizlerinde de pikler birbiriyle çakışmaktadır. Bu sorunu aşmak için her bir pikin oluştuğu aralıkta detaylı analizler yapılarak ayırım sağlanması amaçlanmıştır. Şekil 3.8'de ZrC-TiC kompozitlerinin XRD diyagramları verilmiştir.



Şekil 3.8 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC ikili kompozitlerinin XRD diyagramları.

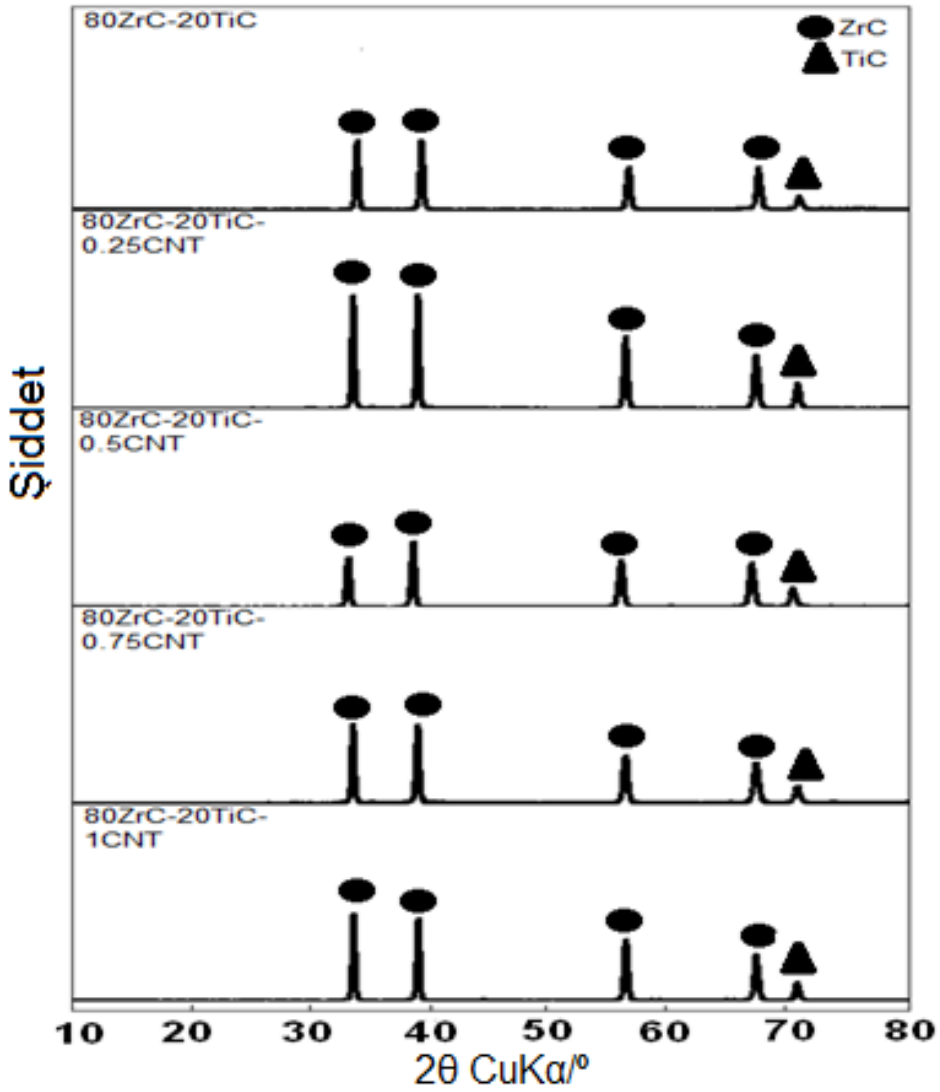
Verilen XRD diyagramları incelendiğinde ZrC ve TiC'nin karakteristik piklerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle oluşan piklerin tayini zorlaşmıştır. ZrC karakteristik pikleri 2θ = 33, 38, 55, 66, 69°C'de oluşurken, TiC karakteristik pikleri 2θ = 35, 41, 60, 72, 76°C'de oluşmuştur. Bu nedenle piklerin yer aldığı aralıklara ayrı ayrı XRD analizleri yapılması düşünülmüş, 2θ = 30-40°, 50-60° ve 65-75° aralıklarında tek tek XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu işlemin her numuneye uygulanarak piklerin analizinin kolaylaşması düşünülmüştür. Şekil 3.9'da hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompoziti için ayrı ayrı yapılan bu ölçümler gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin piklerin tespiti için piklerin oluştuğu 2θ = 30-45º, 50-60º, 64-72º aralıklarında ayrı ayrı yapılan XRD ölçümleri.

Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin XRD analizleri sonucunda 2θ = 30-45º, 50-60º, 64-72º aralıklarına piklerin tam noktalarını daha net belirlemek amacıyla ayrı ayrı analizler yapılmıştır. Yapılan bu işlem sonucunda tespit edilen pikler Şekil 3.12'de verilmiştir. 2θ = 30-45º aralığında yapılan analizde piklerin 2θ = 33º ve 36º'de, 2θ = 50-60º aralığında yapılan analizde 2θ = 56º'de pik oluştuğu tespit edilmiştir. Bu piklerin 65-8704 kart numaralı ZrC fazının pikleri ile çakıştığı gözlenmiştir. 2θ = 64-72º aralığında yapılan analizde 2θ = 67º ve 70º'de piklerin oluştuğu belirlenmiştir. Bu piklerden 2θ = 67º'de oluşan pik 65-8704 kart numaralı ZrC fazının piki ile, 2θ = 70º'de oluşan pik 32-1383 kart numaralı TiC fazının piki ile çakıştığı tespit edilmiştir. Bu şekilde numunede ZrC ve TiC fazlarının oluşumu belirlenmiş, bu işlemler üretilen diğer ikili ve üçlü kompozitlere de uygulanmıştır.

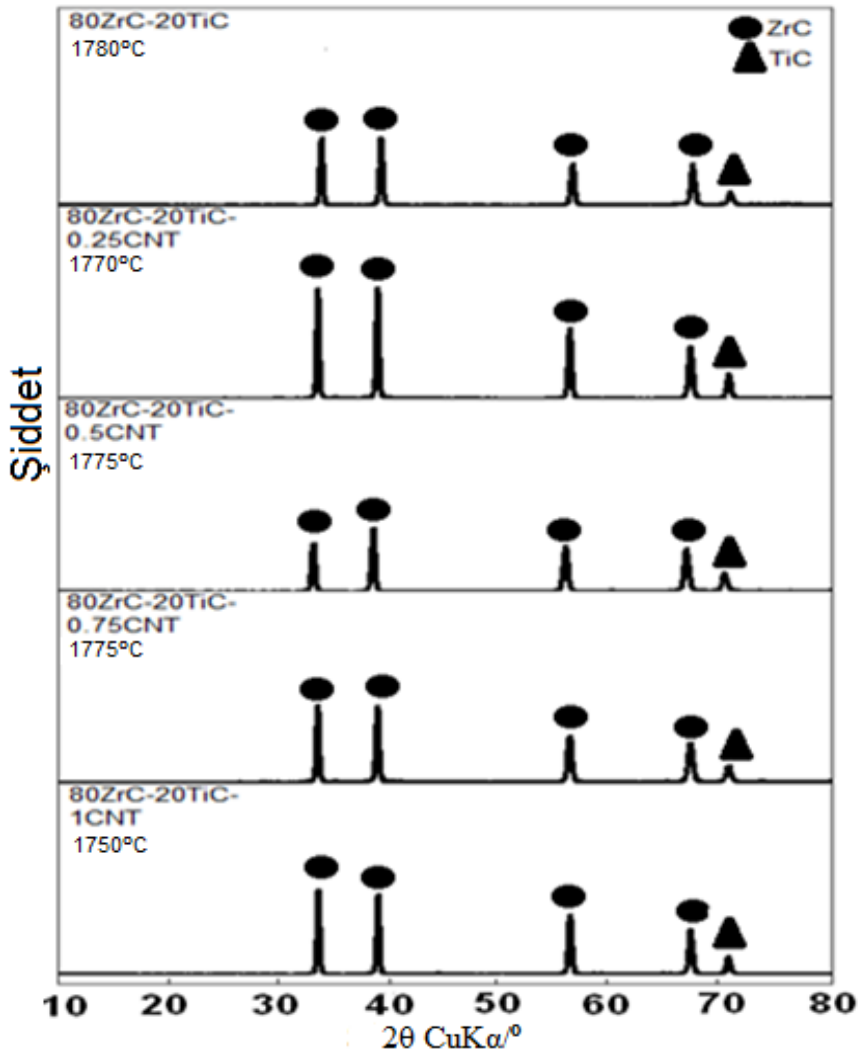
Yapılan bu işlemler sonucu ZrC-TiC ikili kompozitinin fazları Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin pikleri tespit edilmiş XRD diyagramı.

ZrC-TiC ikili kompozitlerine ait XRD diyagramları incelendiğinde ZrC ve TiC pikleri tespit edilmiştir. Üretilen kompozitlerde ZrC ve TiC dışında herhangi bir faza ya da ara ürüne rastlanmamıştır.

Şekil 3.11'de ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin XRD diyagramı verilmiştir. ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin XRD diyagramları incelendiğinde herhangi bir ara ürüne rastlanmamış ve ZrC ve TiC'nin karakteristik pikleri tespit edilmiştir.



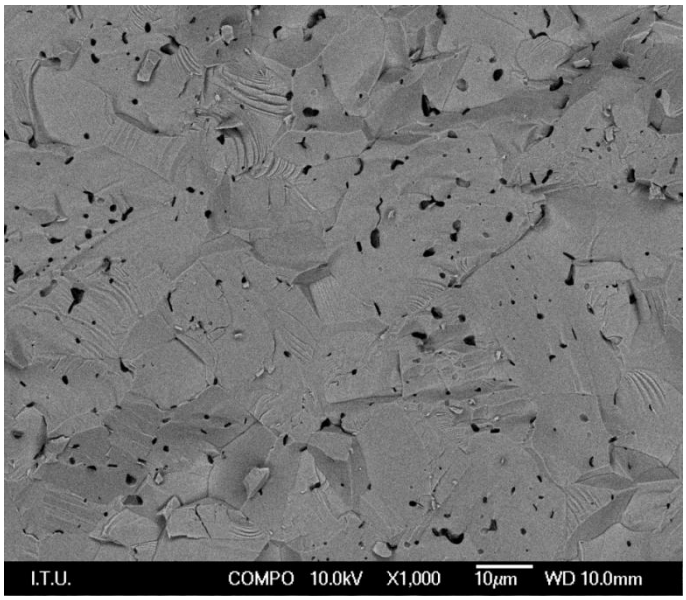
Şekil 3.11 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin XRD diyagramı.

3.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri

40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süreleriyle 1750°C-1850°C sıcaklıkları arasında üretilen kompozitlerin mikroyapı analizleri alan emisyonlu SEM ve Auger elektron spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey analizleri yapılmıştır.

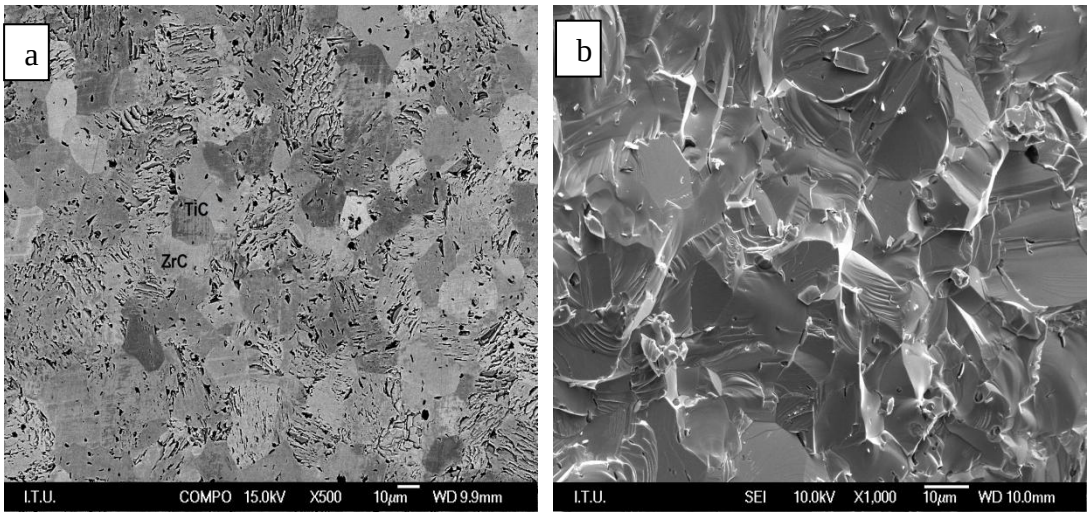
Spark plazma sinterleme ile 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle ve 1850°C'de sinterlenen ZrC numunesinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 3.12'te verilmiştir. ZrC numunesine ait kırık yüzey görüntülerini incelendiğinde, kırık yüzeylerde herhangi farklı bir faza rastlanmadığı gözlenmiştir. ZrC numunesinin tane boyutlarının 10-13 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Kırılmaların tane sınırları ve

tane içlerinden gerçekleştiği gözlenmiştir. Ölçülen yoğunluk değeri (%95,5) ile uyumlu olarak yapıda boşluk oluşumu belirlenmiştir.



Şekil 3.12 : 40 MPa basınç altında 1850ºC'de 5 dakika sinterlenen ZrC numunesinin kırık yüzey mikroyapı görünümü.

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 40 MPa basınç altında 1800ºC'de 5 dakika süreyle sinterlenen hacimce %10 TiC içeren kompozitin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 3.13'te verilmektedir.



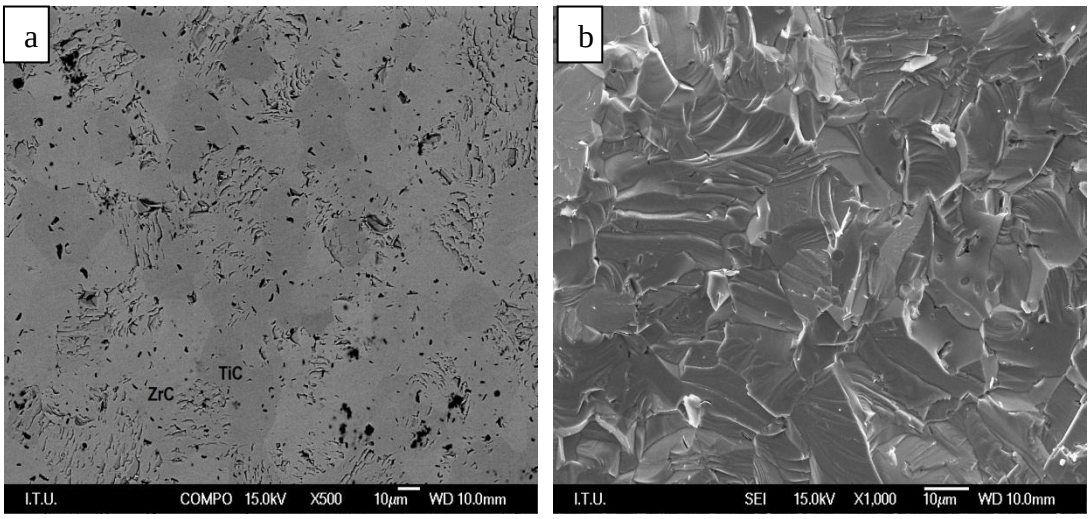
Şekil 3.13 : 40 MPa basınç altında 1800ºC'de 5 dakika sinterlenen ve hacimce %10 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

%10 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin mikroyapı görüntülerinde TiC ilavesi ile tane boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Mikroyapıda koyu gri ve açık gri olmak üzere

iki ayrı faz olduğu belirlenmiştir. Yapılan EDS analizlerinde koyu gri fazın TiC açık gri fazın ZrC olduğu belirlenmiştir. Parlatılmış yüzey kompozisyon görüntülerinde ZrC ve TiC fazlarının yanı sıra üçüncü bir yapının da oluştuğu gözlenmiştir. Yapıda oluşan siyah renkte bölgelerin EDS analizlerinde karbonca zengin bölgeler olduğu tespit edilmiştir. Bu ayrışan karbonca zengin fazlar mikroyapının sadece belirli bölgelerinde değil yapının genelinde gözükmektedir. Yapı üzerinde homojen dağılan bu bölgeler ZrC-TiC sisteminde de görülebilen spinodal ayrışmaya dayandırılabilir [33].

%10 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin kırık yüzey mikroyapı analizlerinde numunede gevrek kırılmaların gerçekleştiği gözlenmiştir. ZrC bölgelerinde kırılmaların gerçekleştiği klivaj düzlemler kırık yüzey görüntülerinde tespit edilmiştir. Elde edilen yoğunluk değerleri (%99) ile uyumlu olarak mikroyapı görüntülerinde herhangi bir boşluk gözlenmemiştir.

Spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında 1790°C'de 5 dakika bekleme sürelerinde üretilen %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitine ait SEM parlatılmış yüzey ve kırık yüzey görüntüleri Şekil 3.14'de verilmiştir.



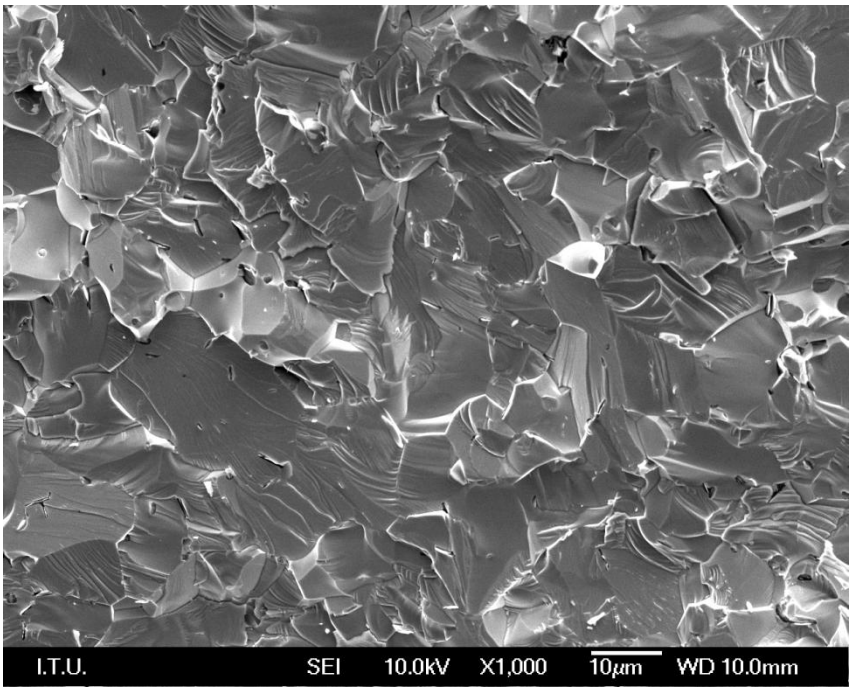
Şekil 3.14 : 40 MPa basınç altında 1790°C'de 5 dakika sinterlene ve hacimce %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitini (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

%15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin parlatılmış yüzey ikincil elektron görüntülerinde daha önce rastladığımız spinodal ayrışma sebebiyle oluştuğu düşünülen farklı yapı gözlenmiştir. Tanelerin dağılımı homojendir. Koyu gri fazların

TiC, açık gri fazların ZrC, siyah bölgelerin ayrışan karbonlar olduğu EDS analizleri ile tespit edilmiştir.

Kırık yüzey analizlerinde yapıda gevrek kırılmaların gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen yoğunluk değerlerine uygun olarak (%98,9) yoğun ve boşluksuz bir yapı gözükmektedir.

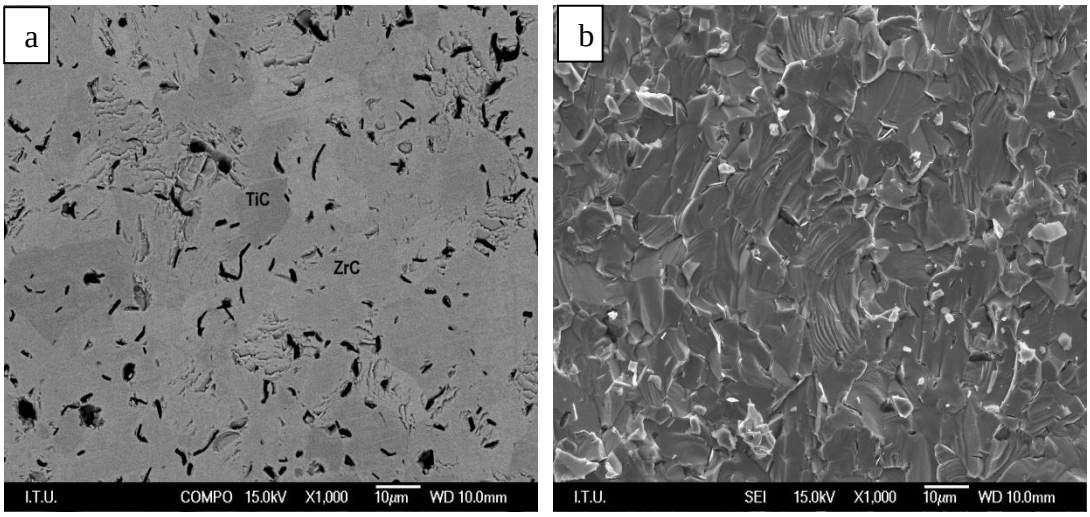
%20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitine ait SEM kırık yüzey fotoğrafları Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15 : 40 MPa basınç altında, 1780ºC'de 5 dakika sinterlenen ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin kırık yüzey görüntüsü.

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 40 MPa basınç altında, 1780ºC'de 5 dakika bekleme süreleriyle üretilen %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin kırık yüzey görüntülerinde diğer bileşimlerde de rastlanan karbonca zengin bölgeler gözlenmiştir. ZrC ve TiC fazlarından spinodal faz ayrışması gerçekleşerek yapıda homojen olarak karbon fazları oluştuğu düşünülmektedir. Mikroyapıda gevrek kırılmalar tespit edilmiştir. Mikroyapıda bir boşluk gözlemlenmemiş, yoğun ve sıkı bir yapı gözlenmiştir.

40 MPa basınç altında 1750ºC'de 5 dakika bekleme süresiyle üretilen ağırlıkça %1 CNT ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin parlatılmış ve kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16 : 40 MPa basınç altında, 1750°C'de 5 dakika sinterlenen ağırlıkça %1CNT ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin (a) parlatılmış yüzey, (b) kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

Ağırlıkça %1 karbon nanotüp ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin geri saçılan elektron görüntülerinde karbon nanotüplerin yapısından kaynaklanan karbonca zengin bölgelerin iğnesel şekilde oluştuğu gözlemlenmiştir. Karbon nanotüplerin belirli bölgelerde aglomere olduğu belirlenmiştir. Diğer bileşimlerde rastladığımız spinodal ayrışmalardan kaynaklandığı düşünülen bölgelerin azaldığı, karbon bölgelerinin her bölgede homojen olmadığı tespit edilmiştir. Açık ve koyu gri bölgelere yapılan EDS analizlerinde, koyu gri fazların TiC, açık gri fazların ZrC olduğu tespit edilmiştir.

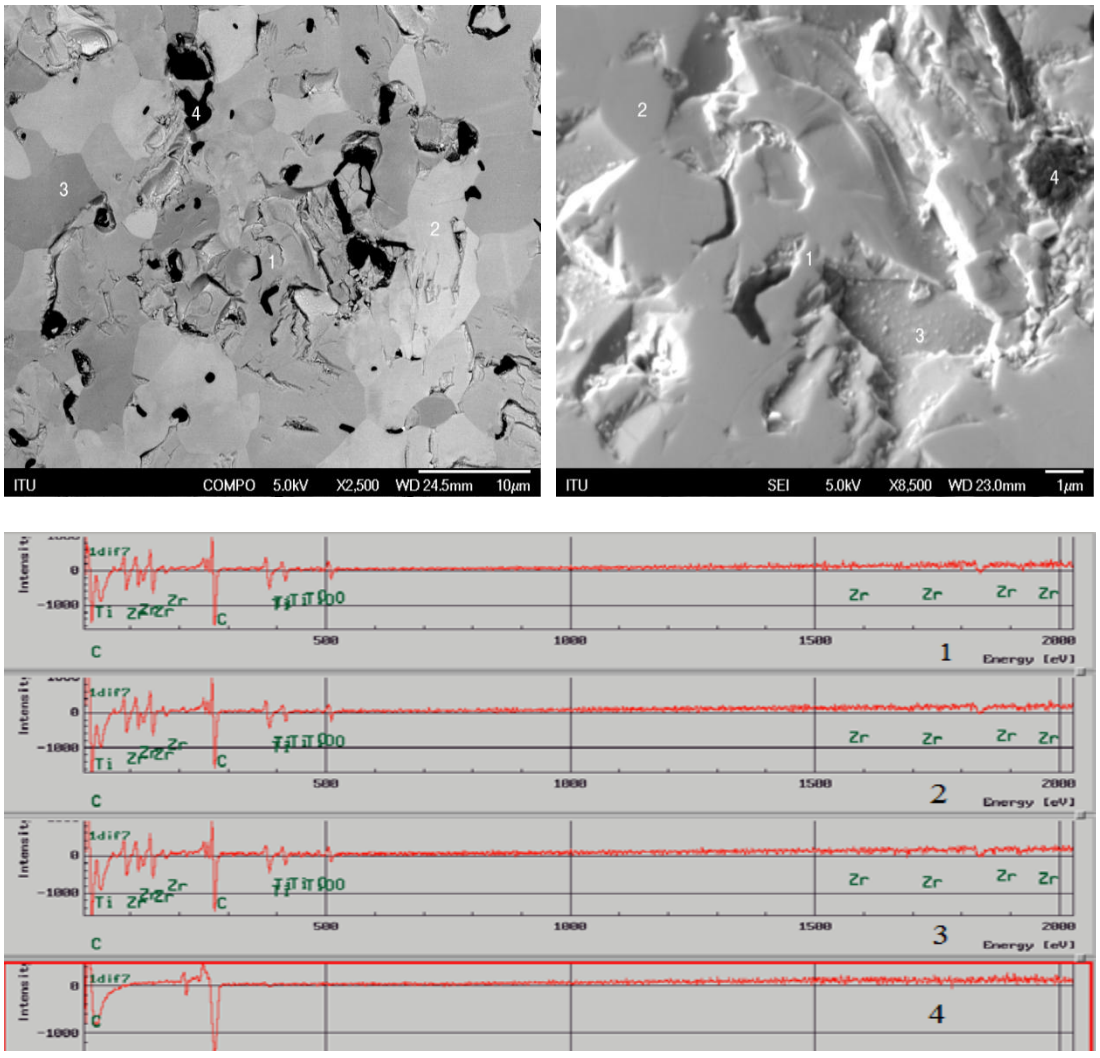
Gevrek kırılmaların gözlendiği kırık yüzey mikroyapı analizlerinde, yoğunluk değerleri (%98,2) ile uyumlu olarak yoğun bir yapı gözlenmiştir.

Ivashchenko ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 0,75-0,95 ZrC molar oranlarında (hacimce %80-95 ZrC) 1000-2500K arasında spinodal bölge görülmektedir. Bu çalışmayla uyumlu olarak sinterleme sıcaklıkları göze alındığında hacimce %15 ve %20 TiC içeren kompozitler spinodal bölgede bulunurken, hacimce %5 ve %10 TiC içeren kompozitler Spinodal - Binodal geçiş bölgesinde bulunmaktadır. Sinterlenen kompozitlerde bu çalışmayla uyumlu olarak spinodal yapıların oluştuğu düşünülmektedir [39].

3.2.2.3 Auger elektron spektrometresi analizleri

Üretilen numunelerin mikroyapı analizlerinde (Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16) aynı bileşimin kontrast farkı gösteren bölgelerini tespit etmek amacıyla yüzey temizleme sonrası tane içi ve tane sınırı Auger elektron spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Farklı yapıda tespit edilen bölgelerin kompozisyonları alınarak nedenleri araştırılmıştır.

Şekil 3.17'de hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin auger elektron spektrometresi ile elde edilen görüntüleri ve analiz sonuçları verilmiştir. Belirlenen noktalarda yapılan analizler sonucunda açık ve gri renkte olan fazların farklılıkları belirlenmiştir.



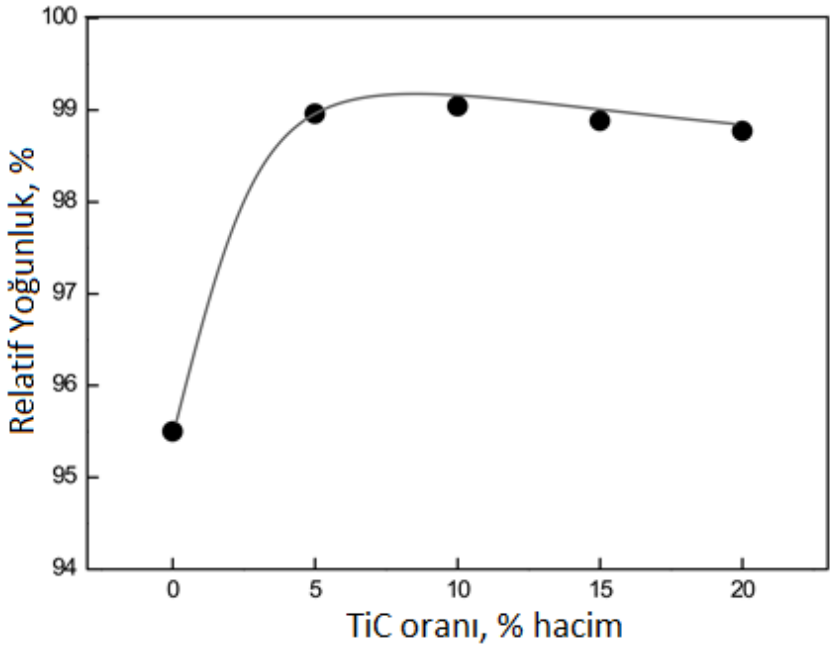
Şekil 3.17 : Auger elektron spektrometresinde (a) seçilen bölgelerin geri saçılan elektron görüntüleri, (b) seçilen bölgelerin ikincil elektron görüntüleri, (c) seçilen bölgelerin elementel nokta analizi sonuçları.

ZrC'nin oksijene afinitesi çok yüksektir. Üretim sırasında vakum ortamında çalışılmasına rağmen %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinde oksijen bulunduğu Auger elektron spektrometresi analizlerinde Şekil 3.17 – (c)'de gösterilmektedir. 10-50 eV ve 390-420eV'de çeşitli değerlerde Ti, 100-150 eV'de Zr, 17-180 eV'de C, 510 eV'de oksijen elementine ait Auger spekturumları bulunmaktadır. Açık ve koyu gri renkli fazların oluşma nedenleri oksijen oranları olduğu tespit edilmiştir. Spinodal ile ayrışan C'lar siyah bölgelerde tespit edilmiştir.

3.2.3 Mekanik özellikler

3.2.3.1 Yoğunluk ölçümleri

40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süreleriyle gerçekleştirilen üretimler sonucu kompozitlerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan yoğunluk değerleri numunenin teorik yoğunluğu ile oranlarak relatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.18'de ZrC-TiC kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri verilmiştir.

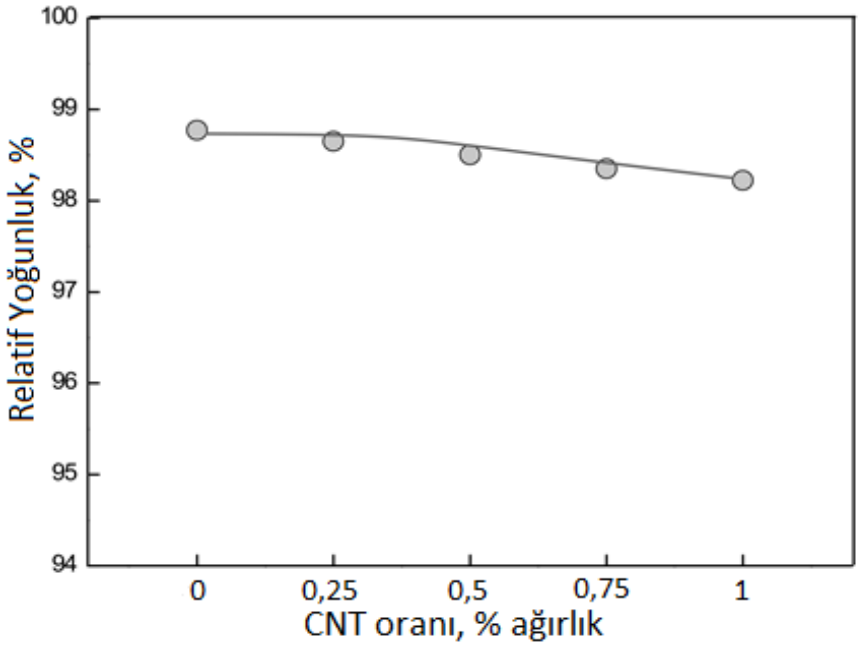


Şekil 3.18 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri.

Yoğunlaşma davranışları ile uyumlu olarak sinterleme sıcaklığı en yüksek ve yer değiştirme hızı en düşük olan ZrC numunesinin relatif yoğunluk değerleri kompozitlere kıyasla daha düşük çıkmıştır.

ZrC-TiC kompozitlerinin yoğunluk değerleri Ma ve arkadaşları tarafından sıcak pres yöntemiyle üretilen ZrC-C_g-SiC kompozitleri ile karşılaştırıldıklarında ZrC-TiC kompozitlerinin çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ma ve arkadaşları tarafından üretilen %10 SiC içeren ZrC-C_g-SiC kompozitinin relatif yoğunluğu %e94,6 olarak hesaplanmışken %20 SiC içeren kompozitte %97, %30 SiC içeren kompozitte %93,7 relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir [13].

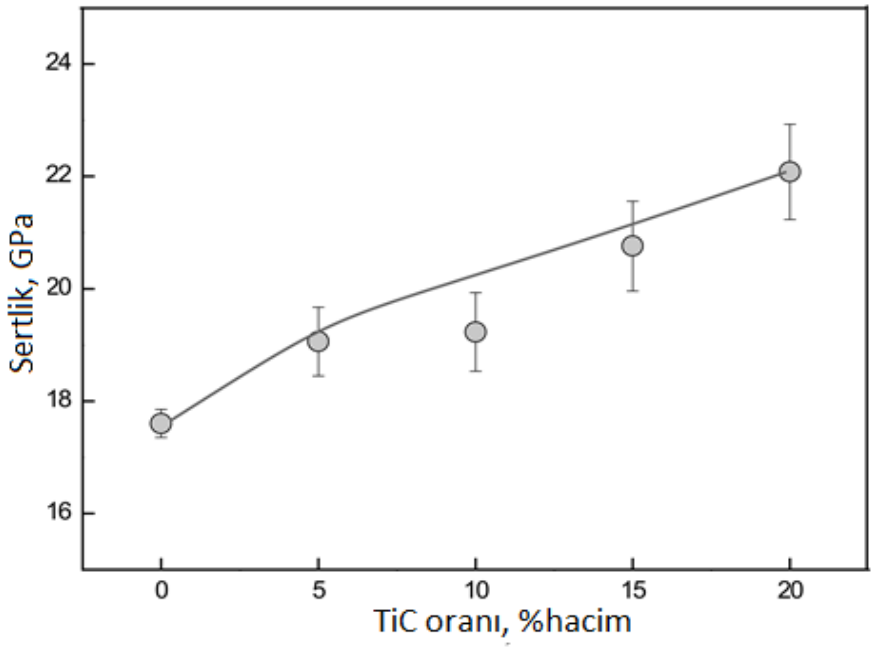
Hacimce %20TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde artan CNT miktarıyla birlikte relatif yoğunluk değerlerinin az bir miktar (%0,61) düştüğü tespit edilmiştir. CNT içermeyen hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin relatif yoğunluğu yaklaşık %98,8 olarak hesaplanmıştır. Bu oran ağırlıkça %0,25 CNT ilavesiyle 98,65, %0,5 CNT ilavesi ile %98,5'e düşmüştür. Ağırlıkça %0,75 CNT içeren kompozitte %98,35, %1 CNT içeren kompozitte yaklaşık %98,2 relatif yoğunluk değerleri belirlenmiştir. CNT'lerin yapıda uniform dağılmasında yaşanan zorluklar yoğunlaşma davranışlarını etkilemiştir. Bunun sonucu olarak CNT ilavesinin yoğunluk değerlerini olumlu etkilemesini engellediği düşünülmektedir. %20TiC içeren ZrC-TiC kompozitine çeşitli miktarlarda CNT takviyesiyle elde edilen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika bekleme süresiyle sinterlenen ve hacimce %20TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin yoğunluk değerleri.

3.2.3.2 Sertlik ölçümleri

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 40MPa basınç altında 1750-1850ºC aralıklarında 5 dakika bekleme süresiyle üretimleri gerçekleştirilen kompozitlerin Vickers mikrosertlik yöntemiyle sertlikleri tespit edilmiştir. İndentasyon tekniği ile yapılan ölçümler 9,8N yük altında 12 saniye etki uygulanarak gerçekleşmiştir. ZrC-TiC kompozitlerinin sertlik sonuçları Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20 : 40 MPa basınç altında, 1750-1850ºC aralıklarında 5 dakika süreyle sinterlenen ZrC-TiC kompozitlerinin sertlik değerleri.

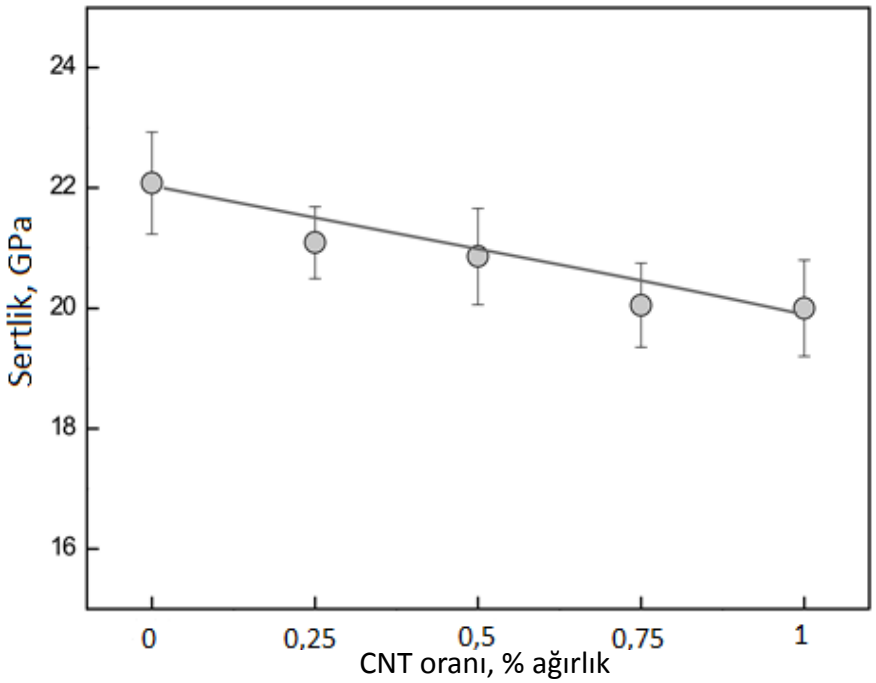
Üretilen ZrC-TiC kompozitlerinde TiC miktarı artışıyla sertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. TiC içermeyen ZrC numunesinin sertlik değeri 17,6 GPa ölçülürken, %5 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinde bu değer 19 GPa'ya %10 TiC içeren kompozitte ise 19,2 GPa'ya yükselmiştir. %15 TiC içeren ZrC-TiC kompoziti 20,7 GPa, %20 TiC kompoziti 22 GPa sertlik değerine sahiptir. TiC ilavesi ile sertlik değerleri %25 artmıştır. TiC'in teorik sertlik değerinin (28-35 GPa) ZrC'den yüksek olması sebebiyle TiC miktarı arttıkça sertlik değeri artmıştır. Mikroyapı analizlerinde gerçekleştiği düşünülen spinodal ayrışmanın kendine has özelliği yapının mekanik özelliklerini arttırmaktadır. Bu nedenle sertlik artışının bir diğer sebebi de spinodal ayrışmaya dayandırılabilir.

Sciti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada spark plazma sinterleme ile üretilen %98 relatif yoğunluğa sahip ZrC'nin sertlik değeri 17,9 GPa hesaplanmıştır. %1

$MoSi_2$ ilavesi ile bu değer 18,8 GPa'ya çıkmış, %3 $MoSi_2$ ilavesi ile 18,4 GPa olarak hesaplanmıştır. En yüksek sertlik değeri hacimce %9 $MoSi_2$ içeren kompozitte ile 20GPa olarak hesaplanmıştır [14].

Ma ve arkadaşları tarafından sıcak pres ile yapılan çalışmada ise %10 ve %30 SiC içeren ZrC-Cg-SiC kompozitlerinin sertlik değerleri 16 GPa olarak ölçülürken, en yüksek sertlik değerleri hacimce %20 SiC içeren kompozitte 18 GPa olarak hesaplanmıştır [13].

Bu çalışmada üretilen kompozitlerin Ma ve Sciti'nin yaptıkları çalışmalarla karşılaştırıldığında daha yüksek sertlik değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. TiC ilavesinin ZrC'nin sertlik değerlerini $MoSi_2$ ve SiC'den daha fazla arttırdığı belirlenmiştir [13,14]. Hacimce %20 TiC ve farklı oranlarda CNT içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin sertlik değerleri Şekil 3.21'de verilmiştir.



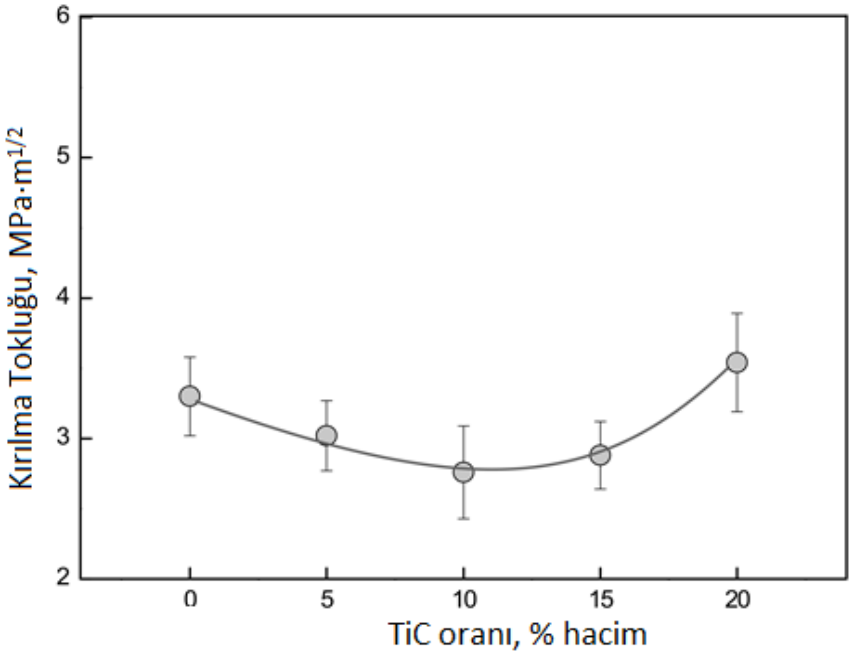
Şekil 3.21 : 40 MPa basınç altında, 1750-1780°C aralıklarında, 5 dakika sinterlenen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin sertlik değerleri.

ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik değeri CNT içermeyen kompozitte 22 GPa olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %0,25 CNT içeren ZrC-TiC-CNT kompozitinin sertlik değeri 21,1 GPa olarak belirlenmiştir. Bu değer ağırlıkça %0,5 CNT içeren kompozitte 20,9 GPa, olarak heesaplanırken, %0,75 ve %1 CNT içeren kompozitlerde yaklaşık 20 GPa olarak belirlenmiştir. Yapıda CNT miktarı arttıkça sertlik değerleri bir miktar düşmüş ancak

sertlik değerlerini TiC ve CNT ilavesi olmayan numune ile karşılaştırdığımızda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. CNT ilavesinin yoğunlukları düşürmesi (%98,8-98,2), sertlik değerlerini de etkilemiş ve CNT ilavesi ile sertlik değerlerinde yaklaşık %9,1'lik bir düşme yaşanmıştır. Karbon nanotüplerin homojen dağılmasında yaşanan güçlükler nedeniyle oluşan aglomerasyonun buna neden olduğu düşünülmektedir.

3.2.3.3 Kırılma tokluğu ölçümleri

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 40 MPa basınç, 1780-1850ºC aralıklarında 5 dakika bekleme sürelerinde üretilen ZrC-TiC kompozitlerinin kırılma toklukları indentasyon yöntemiyle 19,6 N yük altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.22'de ZrC-TiC ikili kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

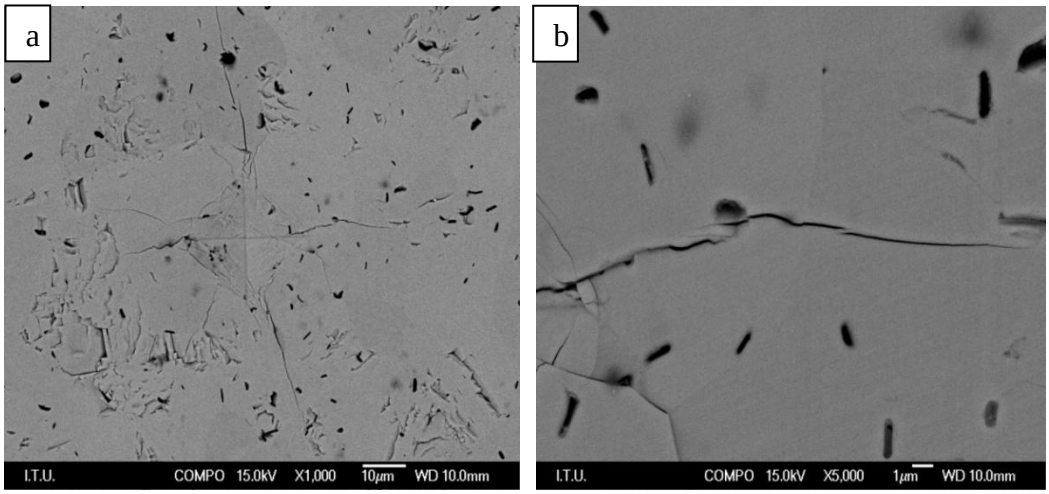


Şekil 3.22 : 40 MPa basınç altında, 1780-1850ºC aralıklarında 5 dakika sinterlenen ZrC-TiC ikili kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri.

Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde TiC ilavesinin kırılma toklukları üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmadıkları belirlenmiştir. Spark plazma sinterleme tekniği ile üretilen TiC içermeyen ZrC numunesinin kırılma tokluğu 3,3 MPa·$m^{1/2}$ olarak ölçülürken bu değer hacimce %5 ve %10TiC içeren kompozitlerde TiC miktarı arttıkça azalmıştır. Kırılma tokluğu hacimce %5 TiC içeren kompozitte 3 MPa·$m^{1/2}$, hacimce %10 TiC içeren kompozitte 2,7 MPa·$m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Bu değerden itibaren kırılma tokluğu değerleri bir miktar artmış, %15 TiC içeren kompozitte 2,9

$MPa \cdot m^{1/2}$, %20 TiC içeren kompozitte 3,5 $MPa \cdot m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak TiC içermeyen ZrC numunesine göre çok büyük bir gelişme gözlenmemiştir.

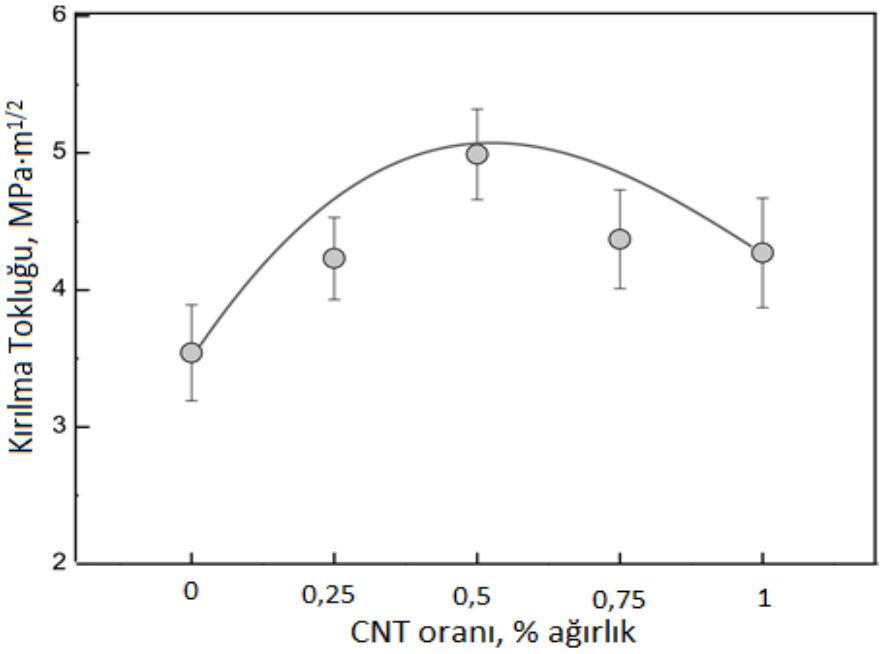
TiC, ZrC'e göre teorik olarak daha yüksek kırılma tokluğuna (3,8 $MPa \cdot m^{1/2}$)sahip olmasına rağmen üretilen kompozitlerde TiC artışı ile kırılma tokluklarında artış belirlenmemiştir. Bu durumun mikroyapı analizlerinde tespit edilen spinodal ayrışmaya dayandırılmaktadır. Spinodal ayrışma yapının gevrekleşmesini sağlayarak kırılma tokluklarını düşürebilmektedir [34,36]. Şekil 3.23'te %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin çatlak izi ve çatlak ilerlemesi görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.23 : 40 MPa basınç altında 1790ºC'de 5 dakika sinterlenen %15 TiC içeren ZrC-TiC kompozitinin (a) çatlak izi (b) çatlak ilerleyişi mikroyapı görüntüleri.

ZrC-TiC kompozitlerinin kırılma mekanizmalarını incelemek için yapılan analizlerde çatlak izi görüntülerinde, oluşan çatlakların herhangi bir engele takılmadan uzun bir süre ilerleyebildiği gözlemlenmiştir. Karbonca zengin bölgeler çatlak ilerlemesinin yönünü bir miktar değiştirmiştir. Ancak genel olarak karbonca zengin bölgelerin çatlakların enerjisini sönümleyerek yavaşlatma görevinde yeterince başarılı olamadıkları gözlenmiştir. Bu davranış kompozitlerin düşük kırılma tokluğu değerleriyle uyumludur.

ZrC-TiC ikili kompozitlerinde belirlenen bu düşük kırılma tokluğu değerlerini arttırmak için yapıya çok duvarlı CNT ilavesi düşünülmüştür. Bu nedenle ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin üretilmiştir. Spark plazma sinterleme tekniğiyle 40MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme sürelerinde 1750-1780ºC aralıklarında üretilen ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24: 40 MPa basınç altında, 1750-1780ºC aralıklarında 5 dakika sinterlenen hacimce %20 TiC ve farklı miktarlarda CNT içeren ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri.

Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde CNT ilavesinin kompozitlerin kırılma tokluğunu %43 gibi önemli bir oranda arttırdığı tespit edilmiştir. CNT içermeyen kompozitte en yüksek kırılma tokluğu hacimce %20 TiC içeren kompozitinde 3,5 MPa·$m^{1/2}$ ile elde edilmiştir. Bu değer ağırlıkça %0,25 CNT içeren kompozitte 4,23 MPa·$m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %0,5 CNT ilavesiyle en yüksek kırılma tokluğu değerine ulaşılmış ve kırılma tokluğu 5 MPa·$m^{1/2}$'ye kadar çıkmıştır. Bu değerden sonra kırılma tokluğu bir miktar düşmüş ve ağırlıkça %0,75 CNT içeren kompozitte 4,4 MPa·$m^{1/2}$, %1CNT içeren kompozitte 4,3 MPa·$m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

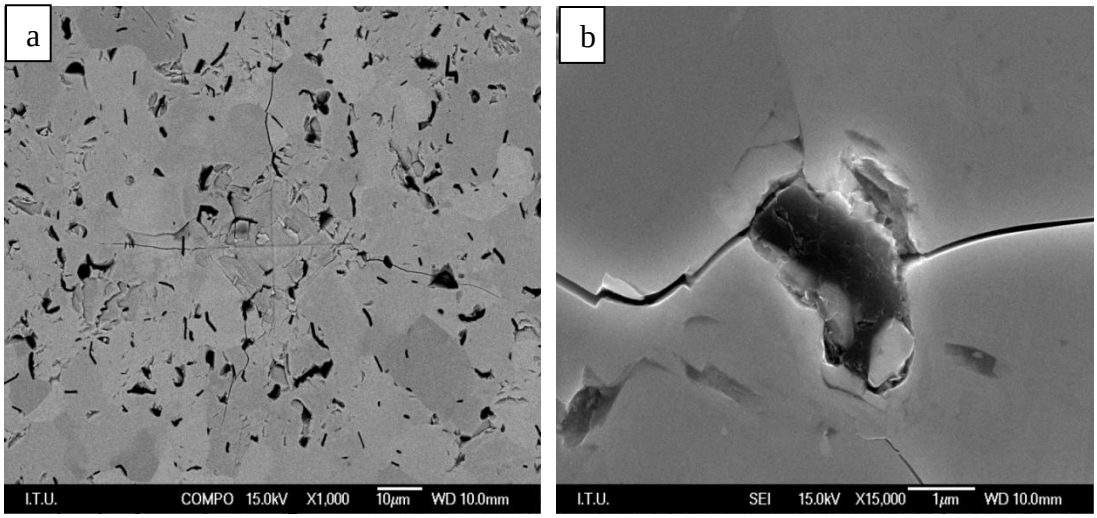
Mikroyapı analizlerinden CNT ilavesi ile spinodal ayrışmadan oluştuğu düşünülen farklı faz bölgelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun bir sonucu olarak spinodal ayrışma yapısının bozulmasıyla kırılma tokluklarının arttığı ve bu nedenle CNT ilavesinin kırılma tokluklarına olumlu olarak yansıdığı düşünülmektedir. CNT üretiminde yaşanan aglomerasyon sorunundan dolayı ağırlıkça %0,5 CNT içeren kompozitten sonra kırılma tokluklarının bir miktar düştüğü düşünülmektedir.

Sciti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada en yüksek kırılma tokluğu hacimce %9 $MoSi_2$ içeren kompozitte 3,3 MPa·$m^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Ma ve arkadaşları

tarafından yapılan çalışmada ise bu değer %5 C_g ve %20 SiC içeren kompozitte 4,3 MPa·$m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır [13-14].

Bu çalışmalar ışığında deneysel çalışmalar ile üretilen ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin , Sciti ve Ma tarafından yapılan çalışmalarda $MoSi_2$ ve SiC ilaveli kompozitlere göre daha yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin kırılma mekanizmalarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen analizlerde ağırlıkça %1 CNT ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin çatlak izi çatlak ilerlemesi görüntülerinde karbon nanotüp ilavesiyle oluşan yapıların çatlakların yönünü büyük oranda değiştirdiği ve çatlakların bir süre sonra durduğu gözlemlenmiştir. Karbon nanotüplü bölgelerin çatlakların enerjilerini başarıyla sönümlediği tespit edilmiştir. Bu davranış ile kırılma tokluğu değerleri 3,5 MPa·$m^{1/2}$'den ağırlıkça %0,25 CNT ilavesi ile 4,2 %0,5 CNT ilavesi ile 5, %0,75 CNT ilavesi ile 4,4, %1 CNT ilavesi ile 4,3 MPa·$m^{1/2}$'ye çıkmıştır. Ağırlıkça %1CNT takviyeli ve hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT kompozitinin çatlak izi ve çatlak ilerleyişi mikroyapı görüntüleri Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25 : 40 MPa basınç altında 1750ºC'de 5 dakika sinterlenen hacimce %20 TiC ve ağırlıkça %1 CNT içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitinin (a) çatlak izi (b) çatlak ilerleyişinin mikroyapı görüntüleri.

4. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Spark plazma sinterleme yöntemiyle farklı sıcaklıklarda, 40MPa basınç altında 1750-1850°C sıcaklık aralıklarında ve 5 dakika bekleme süreleri ile sinterlenen TiC içermeyen, hacimce %5-10-15-20 oranlarında TiC içeren ZrC-TiC ikili kompozitleri ve hacimce %20TiC, ağırlıkça %0,25-0,5-0,75,1 çok duvarlı CNT içeren kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin sinterleme davranışları, yoğunluk ölçümleri, faz analizleri, mikroyapı analizleri, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan şu sonuçlara varılmıştır:

- Üretilen kompozitlerin sinterleme davranışları incelendiğinde ZrC-TiC kompozitleri için TiC ilavesiyle çekilmenin başladığı sıcaklık ve sinterleme sıcaklığı düşmüş, yer değiştirme hızı artmıştır. TiC ilavesi ZrC-TiC kompozitlerinde sinterlemeyi kolaylaştırmıştır.
- ZrC-TiC-CNT kompozitlerinde ağırlıkça %0,25-0,5-0,75 CNT içeren kompozitlerin çekilmeye başlama sıcaklıklarının bir miktar arttığı, %1CNT içeren kompozitte ise çekilmeye başlama sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklıkları ağırlıkça %1CNT içeren kompozit hariç birbirine yakın değerlerde (1770-1780°C) gerçekleşmiştir. CNT'nin yapıya dağılımında karşılaşılan aglomerasyon sorunun CNT'nin sinterleme özelliklerine olumlu etki yapmasını önlediği düşünülmektedir. Yer değiştirme hızı – sıcaklık grafikleri incelendiğinde en yüksek yer değiştirme hızının ağırlıkça %0,5 CNT içeren kompozitte gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- ZrC-TiC kompozitlerinin relatif yoğunluklarının sinterleme davranışları ile uyumlu olarak TiC ilavesi ile arttığı tespit edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri %99 ile hacimce %10 TiC içeren kompozitte elde edilmiştir.
- ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluklarında CNT ilavesi ile önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

- Üretilen ZrC-TiC ikili kompozitlerin mikroyapı görüntülerinde spinodal ayrışma mekanizması gözlendiği düşünülmektedir. Hacimce %20 TiC içeren ZrC-TiC-CNT üçlü kompozitlerinde CNT ilavesiyle spinodal ayrışmanın olduğu düşünülen yapının kaybolduğu tespit edilmiştir.
- ZrC-TiC kompozitlerinin sertlik değerlerinin TiC miktarı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. TiC ilavesiz kompozitte sertlik 17,6 GPa iken, %20 TiC içeren kompozitte sertlik 22,08 GPa'ya çıkmıştır.
- ZrC-TiC-CNT kompozitlerinin sertlik değerleri incelendiğinde artan CNT miktarı ile sertlik değerlerinin bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir. %1 CNT ilavesi ile sertlik değerleri 22,08 GPa'dan 20 GPa'ya düşmüştür.
- ZrC-TiC kompozitlerinde kırılma toklukları hacimce %5 ve %10 TiC içeren kompozitlerde düşmüş, daha sonra bir miktar yükselse de genel olarak fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kırılma tokluklarının bu düşük değerlere sahip olmasının nedeni mikroyapılarda görülen spinodal ayrışma olduğu düşünülmektedir.
- ZrC-TiC-CNT kompozitleri ile kırılma toklukları başarı ile yükseltilmiştir. Ağırlıkça %0,5 CNT ilavesi ile kırılma tokluğu 4,99 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye çıkmıştır.
- Kompozitlerin çatlak ilerleme mikroyapı görüntülerinde kırılma toklukları sonuçlarıyla uyumlu olarak, ZrC-TiC kompozitinde karbonca zengin bölgelerin çatlakları sönümleyemediği ancak ZrC-TiC-CNT kompozitinde CNT'li bölgelerin çatlakları büyük ölçüde sönümlediği gözlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

[1] S.T Oyama (1996). Chemistry of transition metal carbides, Blackie Academic & Professional, Glasgow.

[2] Pierson H.O (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides, Noyes Publications, New Jersey.

[3] Zhao D., Hu H., Zhang C., Zhang Y., Wang J. (2010). A simple way to prepare precursors for zirconium carbide, J Mater Sci 45, pp.6401-6405.

[4] Das B.P., Panneerselvam M. and Rao K.J. (2003). A novel microwave route for the preparation of ZrC–SiC composites, Journal of Solid State Chemistry 173, pp. 196-202.

[5] Akbulut H. (2007). Kompozit malzemeler , Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[6] ASM Handbook (2001). Volume 21: Composites, ASM International, USA.

[7] Somiya S., Aldinger F., Claussen N., Spriggs R.M., Uchino K., Kaumoto K., Kaneno M. (2003). Handbook Advanced of Ceramic Volume 2: Processing and their Applications, Elsevier Acedemic Press, San Diego.

[8] Jain A (2004). Synthesis and processing of nanocrystalline Zirconium Carbide formed by carbothermal reduction, Master Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

[9] Kustutar S. (2008). Yanma sentezi ile zirkondan nitrür ve karbür tozu üretiminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[10] David R. (1998). Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), CRC Press, Boca Raton.

[11] http 1: www.azom.com/article.aspx?ArticleID=261.

[12] Xiang J.Y., Liu S.C., Hu W.T., Zhang Y., Chen C.K., Wang P., He J.L., Yu D.L., Xu B., Lu Y.F., Tian Y.J., Liu Z.Y. (2011). Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: A simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides, Journal of the European Ceramic Society 31 pp. 1491-1496.

[13] Ma B., Zhang X., Han J., Han W. (2009). Fabrication of hot pressed ZrC-Based Composites, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, pp 223-1153.

[14] Sciti D., Guicciardi S.,Nygren M. (2008). Spark Plasma Sintering and mechanical behaviour of ZrC-Based composites, Scripta materialia 59, pp. 638-641.

[15] Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Zhukov V.P. (1994). Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides, Cambridge University Press, New York.

[16] Song G.M., Wang Y.J., Zhou Y. (2003). Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications, International Journey of Refractory Metals & Hard Materials 21, pp. 1-12.

[17] Zhang J., Wang L., Jiang W., Chen L. (2008). Effect of TiC content on microstructure and properties of Ti_3SiC_2-TiC composites in-sutu fabricated by Spark plasma sintering, Material Science and Engineering A 487, pp.137-143.

[18] Tjon S.C. (2009). Carbon Nanotube Reinforced Composites, Wiley VCH, Weinheim.

[19] Meyyappan M. (2005). Carbon Nanotubes: Science and Applications, CRC Press, Danvers.

[20] Akbulut H. (2006). Nano malzemeler, Ders notları, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[21] Tepe A. (2007). Nanoteknolojide nano ölçekteki yapıların yerel olmayan elastisite çerçevesinde incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Universitesi, İstanbul.

[22] Samal S.S., Bal S. (2008). Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites-A Rewiev, Journal of Minerals &Materials Characterization &Engineering, Vol. 7, No.4, pp 355-370.

[23] Zhan, G.D., Kuntz J.D., Wan, J., Mukherjee, A.K. (2003). Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, Nature Materials 2, pp. 38-42.

[24] Kang S.J.L. (2005). Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier, Oxford.

[25] German, R.M. (1996). Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Canada.

[26] Carter C.B., Norton M.G. (2007). Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer, New York.

[27] Ring T.A. (1996). Fundementals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, San Diego.

[28] Fang Z.Z. (2010). Sintering of Advanced Materials, Woodhead Publishing, Philadelphia.

[29] Barsoum, M.W. (2003). Fundementals of ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol.

[30] Suvacı E. (2008). Sintering Analysis, Ders notları, Anadolu Universitesi, Eskişehir.

[31] Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering, Sumitomo Coal Mining Factory, Kanagawa.

[32] Munir Z.A., Tamburini U.A., Ohyagani M. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, J.Mater Sci. 41, pp.763-777.

[33] Baghsheikhi S. (2009). Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system, Master's degree project, Royal Institute of Technology, Stockholm.

[34] Zang L. (2011). Spinodal decomposition: Part 1: General description and partical implications, Ders notları, The University of Utah, Utah.

[35] Razumovskiy V.I, Korzhavyi P.A, Ruban A.V. (2011). Ab-initio calculations of kinetic properties in ZrC-TiC carbides, Solid state phenomena vol. 172-174, pp. 990-995.

[36] Zeytin S. (2008). Kırılma mekaniği, Ders notları, Sakarya Üniversitesi, Sakarya

[37] Grönhagen K.A. (2009). Phase field modeling of surface-energy driven process, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.

[38] http 2 : http://www.phy.cuhk.edu.hk/centrallaboratory/s360/gallery/NiSiB.JPG.

[39] Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Shevchenko V.I. (2009). First-principles study of elastic and stability properties of ZrC-ZrN and ZrC-TiC alloys, Journal of Physics: Condensed Matter 21 395503, pp. 8.

[40] Huang Q., Gao L., Liu Y., Sun J. (2005). Sintering and thermal properties of multiwalled carbon nanotube-$BaTiO_3$ composites, Journal of Materials Chemistry, 10.1039

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ramazan Burak Acicbe

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul - 25.05.1986

Adres: Batı Mah. Ankara Cad. No: 64/B Pendik/İstanbul

E-Posta: burakacicbe@hotmail.com

Lisans: Sakarya Üniversitesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (19.09.2005-10.06.2010)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Acicbe R.B.**, Akin I., Sahin F., Yucel O., Goller G. 2012: Effect of TiC Addition on Sintering Behaviour of ZrC. *2012 The Minerals, Metals & Materials Society Annual Meeting & Exhibitions* - Randall M. German Honorary Symposium on Sintering and Powder-Based Materials, March 11-15 Orlando, FL, ABD.