İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KARBÜR TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNİN REAKTİF SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı Burcu ÜSTÜNOVA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KARBÜR TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNİN REAKTİF SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı Burcu ÜSTÜNOVA
(521101001)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aslı Burcu ÜSTÜNOVA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"BOR KARBÜR TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNİN REAKTİF SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **07 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle çalışmalarımda beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e,
Çalışmalarım sırasında yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki hocalarım Doç. Dr. Bora DERİN, Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ ve Dr. Tolga TAVŞANOĞLU'na,
Yoğun çalışma tempolarına rağmen spark plazma sinterleme deneylerimi gerçekleştirmemde büyük emekleri olan tekniker Hasan DİNÇER ve Araştırma Görevlisi Ahmet TURAN'a, analizler ve cihazlar konusunda yardımcı olan Araştırma Görevlileri Murat ALKAN, Burcu APAK, Fizik Mühendisi Okan AĞIRSEVEN ve tüm arkadaşlarıma,
Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince dostluklarını paylaştığım ve aynı çalışma ortamında bulunmaktan mutluluk duyduğum Metalurji ve Malzeme Mühendisleri arkadaşlarım Ceren BEGÜM ve İdil BİLEN'e,
Son olarak öğrenim hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi sevgili annem Necla ÜSTÜNOVA, babam Zihni ÜSTÜNOVA ve ağabeyim Ümit ÜSTÜNOVA'ya,
Sonsuz teşekkürleri borç bilirim.

Haziran 2012

Aslı Burcu ÜSTÜNOVA
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ…… v
İÇİNDEKİLER……..... vii
KISALTMALAR…… ix
ÇİZELGE LİSTESİ……... xi
ŞEKİL LİSTESİ…… xiii
ÖZET……...xvii
SUMMARY…… xix
1.GİRİŞ VE AMAÇ…… 1
2.TEORİK İNCELEMELER…… 3
2.1 Bor Karbür…….. 3
2.1.1 Bor karbür kristal yapısı…….. 4
2.1.2 Bor karbür kimyasal özellikleri……... 5
2.1.3 Bor karbürün üretimi……... 6
2.1.4 Bor karbüre sinterleme katkı maddesi ilavesi……. 7
2.2 Titanyum Diborür……... 8
2.2.1 Titanyum diborür kristal yapısı……... 9
2.2.2 Titanyum diborürün üretimi…… 10
2.3 Kompozit Malzemeler…… 11
2.4 Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitleri……13
2.4.1 Titanyum diborür ilavesinin bor karbürün özelliklerine etkisi……15
2.4.2 Bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin üretimi…… 16
2.4.3 Bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin reaktif olarak sinterlenmesi ile ilgili literatür taraması…….. 17
2.5 Sinterleme……...19
2.5.1 Katı hal sinterlenmesi……..21
2.5.2 Sıvı hal sinterlenmesi…….. 22
2.5.3 Basınç yardımı ile sinterleme……..23
2.5.3.1 Sıcak presleme…… 23
2.5.3.2 Sıcak izostatik presleme……... 24
2.5.3.3 Spark plazma sinterleme…….. 25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR…… 29
3.1 Kullanılan Hammaddeler……29
3.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler…… 29
3.3 Deneylerin Uygulanışı…… 30
4. DENEYSEL SONUÇLAR…… 35
4.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İncelemeleri..... 35
4.2 Rölatif Yoğunluğun Sinterleme Sıcaklığı, Süresi ve TiB_2 Miktarı ile Değişimine Ait İncelemeler..... 38
4.3 Reaktif Spark Plazma Sinterlenme Sırasındaki Vakum Basıncı ve Çekilme Değişimleri.....41

4.4 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığının, Süresinin ve TiB_2 İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkileri..... 44
4.5 Eğme Mukavemeti İncelemeleri…….45
4.6 Mikroyapı İncelemeleri…….. 47
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ……. 53
5.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İrdelemeleri.....53
5.2 Rölatif Yoğunluğun Sinterleme Sıcaklığı, Süresi ve TiB_2 Miktarı ile Değişimine Ait İrdelemeler..... 53
5.3 Reaktif Spark Plazma Sinterlenme Sırasındaki Çekilme ve Vakum Basıncı Değişimi İrdelemeleri..... 54
5.4 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığının, Süresinin ve TiB_2 İçeriğinin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi..... 55
5.5 Eğme Mukavemeti Sonuçlarının İrdelenmesi..... 55
5.6 Mikroyapı Görüntülerinin İrdelenmesi..... 56
6. GENEL SONUÇLAR…… 59
KAYNAKLAR……63
EKLER……65
ÖZGEÇMİŞ……69

KISALTMALAR

SPS	**:** Spark Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)
DC	**:** Doğru Akım (Direct Current)
PECS	**:** Darbeli Elektrik Akımla Sinterleme (Pulse Electric Current Sintering)
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	**:** X-ışınları Difraksiyonu Analizi (X-rays Diffraction Analyse)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri……..... 4
Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri……..... 9
Çizelge 3.1 : Kullanılan başlangıç tozlarının ortalama partikül boyutu ve yüzey alanı özellikleri……..... 29
Çizelge 3.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç toz miktarları……..... 31
Çizelge 4.1 : Vakum atmosferinde, 1500^{o}C-1700^{o}C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin rölatif yoğunluk değerleri..... 38
Çizelge 4.2 : Vakum atmosferinde, 1650^{o}C ve 1675^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri..... 39
Çizelge 4.3 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri..... 40
Çizelge 4.4 : Vakum ve argon atmosferlerinde hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren numunelerin reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sırasındaki çekilmeye başlama sıcaklık aralıkları..... 41
Çizelge 4.5 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri..... 46
Çizelge A.1 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerden elde edilen sertlik değerleri..... 67
Çizelge A.2 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerden elde edilen kırılma tokluğu değerleri..... 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor-Karbon ikili faz diyagramı.....3
Şekil 2.2 : Bor karbür kristal yapısı ……... ..5
Şekil 2.3 : Bor karbür tozu (Ortalama tane büyüklüğü <5 μm; spesifik yüzey alanı ~ 10 m^2/g)..... ..6
Şekil 2.4 : Magnezyotermal bor karbür tozu (ortalama tane büyüklüğü <5 μm; spesifik yüzey alanı ~ 11 m^2/g)..... ..7
Şekil 2.5 : Titanyum diborür kristal yapısı……..... ..9
Şekil 2.6 : Kompozit çeşitleri.....12
Şekil 2.7 : Hacimce %15 TiB_2 içeren kompozitlerde tane sınırlarında büyük ve düzensiz şekilli TiB_2 partikülleri.....14
Şekil 2.8 : Hacimce %25 TiB_2 içeren kompozitlerde B_4C tanesi içinde küçük eş eksenli TiB_2 partikülleri..... 14
Şekil 2.9 : Sinterleme sırasında taneler arasında meydana gelen çekilme.....21
Şekil 2.10 : Sıvı faz sinterleme faz yüzey enerjileri gösterimi……..... 22
Şekil 2.11 : Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi……..…..... 24
Şekil 2.12 : Spark plazma sinterleme uygulamasının şematik gösterimi..……..... 26
Şekil 2.13 : Spark plazma sinterleme mekanizması…….....27
Şekil 3.1 : Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde gaz giderme işlemi sırasındaki sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi..... 31
Şekil 3.2 : Deneysel çalışmalar akış şeması.....33
Şekil 4.1 : Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan HS kalite B_4C tozu ve hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 oluşturacak şekilde hazırlanmış B_4C, TiO_2 ve karbon başlangıç tozlarına ait X-ışınları analizi sonuçları……35
Şekil 4.2 : Hac. %5 TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış başlangıç karışımlarının vakum atmosferinde, 1500-1700^oC aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları analizi sonuçları……... 36
Şekil 4.3 : Argon atmosferinde farklı sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içereren B_4C numunelerin X-ışınları analizi sonuçları..... 37
Şekil 4.4 : Argon atmosferinde 1700^oC'de 60 MPa basınç altında 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %10 TiB_2 numunesinin çekilme ve çekilme hızının sıcaklıkla değişimi..... 42
Şekil 4.5 : Vakum atmosferinde 1650^oC'de, 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak üretilen B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin reaktif SPS sırasındaki vakum basıncı ve çekilme değişimleri..... 43

Şekil 4.6 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin sertlik değerlerinin TiB_2 içeriğine göre değişimi..... 44
Şekil 4.7 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin TiB_2 içeriğine göre değişimi..... 45
Şekil 4.8 : Argon atmosferinde farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde, 60 MPa basınç altında reaktif SPS'lenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C kompozitlerinin TiB_2 miktarı artışıyla kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri arasında gözlenen ilişki..... 47
Şekil 4.9 : Vakum atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 48
Şekil 4.10 : Vakum atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 48
Şekil 4.11 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 49
Şekil 4.12 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 49
Şekil 4.13 : Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 50
Şekil 4.14 : Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü. 50
Şekil 4.15 : Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 51
Şekil 4.16 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 51
Şekil 4.17 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 52
Şekil 4.18 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü..... 52
Şekil A.1 : Vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş hac. %5 TiB_2 içeren numunelerin rölatif yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi..... 65
Şekil A.2 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimleri..... 66

Şekil A.3: Argon atmosferinde 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak, farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde reaktif SPS'lenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimleri..... 66
Şekil A.4: Argon atmosferinde 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak, farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde reaktif SPS'lenmiş numunelerin eğme mukavemetlerinin TiB_2 içeriği ile değişimi..... 67

BOR KARBÜR TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNİN REAKTİF SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bor karbür düşük yoğunluğu, yüksek elastik modülü, yüksek ergime sıcaklığı ve kimyasal kararlılığı, yüksek nötron absorblama kesit alanı, yüksek sertlik ve aşınma dayanımı gibi benzersiz fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde yapısal malzeme olarak kullanımda ilk sırada tercih edilen malzemelerden biridir. Ancak bor karbürün tek başına üretilmesi düşük sinterlenme özelliği sebebiyle zordur. Sinterleme katkı maddesi ilavesiyle bor karbürün bu zayıf özelliği iyileştirilmektedir. Titanyum diborür, bor karbürün düşük sinterlenme özelliğinin yanı sıra, kırılma tokluğunu ve eğme mukavemetini de arttıran güçlü bir katkı maddesidir.

Bor karbür-titanyum diborür kompozitleri; titanyum diborürün bor karbüre direkt olarak eklenmesiyle üretilebileceği gibi, reaktif sinterleme yöntemiyle de üretilmektedir. Reaktif üretim; bor karbür, titanyum dioksit ve elementel karbonun sinterleme sırasında reaksiyona girip titanyum diborür fazını oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Eklenen titanyum diborür katkısının miktarı, sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterleme sırasında uygulanan basınç ve sinterleme atmosferi, oluşacak kompozitin yoğunluğunu ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

Bu çalışmada bor karbüre hacimce % 5, 10 ve 15 oranlarında titanyum diborür oluşturacak şekilde titanyum dioksit ve karbon siyahı eklenerek, başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonların hangi sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği belirlenmiş, yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip kompozitlerin hangi sinterleme parametrelerinde elde edildiği gözlemlenmiştir. Reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sırasında 1500-1700^{o}C arasında değişen sinterleme sıcaklıkları, 60 MPa basınç, 9 dk ve 14 dk sinterleme süreleri, yaklaşık 125^{o}C/dk ısıtma hızıyla ve gaz giderme işlemi yapılarak vakum ve argon atmosferlerinde numuneler üretilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti ölçümleri yapılıp, oluşan fazlar ve mikroyapılar X-ışınları analizi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda; TiB_2 kompozisyon miktarı, sinterleme sıcaklığı, süresi ve atmosferinin kompozitlerin yoğunluk değişimlerinde etkisi olduğu belirlenmiş, yüksek yoğunluklu kompozitler argon atmosferinde, 1650^{o}C ve 1700^{o}C sıcaklıklarında, gaz giderme işlemi yapılarak elde edilmiştir. Vakum atmosferinde 1500^{o}C sinterleme sıcaklığında gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenen numunenin karakterizasyon analizlerinde sadece B_4C ve TiB_2 fazları tespit edilmiş, bu da 1500^{o}C'nin başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli bir sıcaklık olduğunu göstermiştir.

Reaktif spark plazma sinterleme tekniği ile B_4C-TiB_2 kompozitleri eldesinde ulaşılabilen en yüksek rölatif yoğunluk %99,6 olarak ölçülmüş olup, hacimce %10 ve 15 TiB_2 katkılı numunelerde, argon atmosferinde, 60 MPa basınç altında, 4 dk gaz giderme ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak üretilmiştir. Hac. %10 TiB_2 içeren numune için bu yoğunluk değeri 1700^oC'de, hac. %15 TiB_2 içeren numune için ise 1650^oC sinterleme sıcaklığında elde edilmiştir.

Elde edilen en yüksek sertlik değeri hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür kompozitinde 35,2 GPa olarak ölçülmüş, TiB_2 miktarı arttıkça kompozitlerin sertlik değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerlerine hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür numunesinde sırasıyla 6,1 $MPa.m^{1/2}$ ve 462 MPa ile ulaşılmıştır.

SEM görüntülemesi ile karakterize edilmiş numunelerde mikronaltı boyuta sahip TiB_2 partiküllerinin yapıya homojen dağıldığı görülmüştür. Ayrıca TiB_2 partiküllerinin çatlak ilerleyişini durdurarak yapıyı daha mukavim kıldığı da gözlemlenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES BY REACTIVE SPARK PLAZMA SINTERING

SUMMARY

Boron carbide has unique physical and mechanical properties with its low density, high elastic modulus, high melting temperature and chemical stability, high neutron absorption cross section, high hardness and wear resistance. Due to these unique properties, boron carbide has been preferred as structural material in many applications. However, production of boron carbide is hard because of its low sinterability. Therefore, it needs sintering additives during production. Titanium diboride is a strong additive material increasing flexural strength and fracture toughness of boron carbide besides the sinterability. The amount of titanium diboride additive, sintering temperature, time and atmosphere, applying pressure affect density and mechanical properties of the boron carbide composites.

Boron carbide-titanium diboride composites have been produced by reactive sintering methods. Titanium diboride particulate phase in boron carbide matrix has been produced with the in-situ chemical reaction between boron carbide and stoichiometric quantities of titanium dioxide and elemental carbon powders. In this study, the samples containing with 5, 10 and 15 vol. % TiB_2 were produced from the reaction between boron carbide, titanium dioxide and elemental carbon powders with degassing step and 125^{o}C/min heating rates by reactive spark plasma sintering method. The density, hardness, flexural strength and fracture toughness of the samples were measured. The phases and microstructures of the composites were observed by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) analysis.

Boron carbide-Titanium diboride composites were made by in situ reaction of B_4C (Grade HS, H.C. Starck, Germany), TiO_2 (Merck, Germany) and carbon black powders. The starting powders were weighed in quantities corresponding to a composition with a desired TiB_2 content of 5, 10 and 15 vol. %. They were mixed by ball milling for 24 h with YZS milling balls in an ethanol medium. The solvent was removed in an evaporator at 100°C for 24 h. The dried and granulated powder mixtures were loaded to a graphite die with a 50 mm inner diameter. A graphite sheet was inserted into the small gap between the punches and mould. The graphite mould was covered with carbon heat insulators.

Samples were sintered using a spark plasma sintering apparatus (SPS-7.40MK-VII, SPS Syntex Inc.). A pressure of 8 MPa was applied at room temperature in order to ensure the proper electric contact between powder and the graphite die, and the pressure was kept steady during heating. The heating process used 12:2 DC pulse sequence, implying that the current was ON for 12 pulses (3,3 ms each) and OFF for two equivalent time intervals.

Spark plasma sintering experiments were conducted in two groups to investigate effect of sintering atmosphere to the properties of produced samples. Samples containing 5 vol. % TiB_2 were spark plasma sintered in vacuum atmosphere sintering temperatures between 1500-1700^oC, 9 and 14 minutes sintering times with degassing step. The degassing step implies that the samples were waited for 4 min to allow degassing of volatile species at sintering temperature, then the pressure was applied within 1 min, and the samples were sintered under the pressure for 4 min. In the second groups experiments included the samples containing 5, 10 and 15 vol. % TiB_2 were reactive spark plasma sintered in argon atmosphere at 1650^oC and 1700^oC, 60 MPa pressure, 9 and 14 minutes sintering times with degassing step.

The temperature of the spark plasma sintering process was measured with an optical pyrometer that was focused on the surface of the die. The current was controlled manually. The linear shrinkage of the specimens during the spark plasma sintering process was continuously monitored by displacement of the punch rods. The effect of the thermal expansion of the graphite punch rods with increasing specimen temperature was negligible. The sintered specimens were in the form of discs that were 50 mm in diameter and 5 mm thick, which were sand blasted in order to remove the graphite sheet.

The surfaces of the specimens were polished carefully for further mechanical and microstructural characterizations. The bulk densities of the specimens were determined by the Archimedes' method, using distilled water as a wetting agent. The crystalline phases of the sintered specimens were identified by X-ray diffractometry (XRD, PANalytical X-Pert Pro) in a 2θ range of 10-90^o with Cu Kα radiation. The hardness and fracture toughness were obtained from indentation measurements using a Vickers diamond indenter (Struers, Duramin A300) at a load of 1 kg. The microstructures of the specimens were observed by scanning electron microscopy (SEM, Model JSM 7000F, JEOL).

The results obtained with this study showed that TiB_2 amount, sintering temperature, time and atmosphere had significant effects on the relative densities of the composites. Maximum relative densities were obtained at argon atmosphere, 1650^oC and 1700^oC sintering temperatures with degassing step. 1500^oC was an adequate temperature for the chemical reactions between the initial powders, because X-ray analysis of the sample produced at 1500^oC under vacuum atmosphere showed that only B_4C and TiB_2 phase existences.

The maximum relative density obtained with reactive spark plasma sintering method for production of B_4C-TiB_2 composites was measured %99,6 at sintering parameters argon atmosphere, 60 MPa pressure, 4 min degassing and 10 min dwelling times for boron carbide samples containing 10 and 15 vol. % TiB_2. That relative density value was obtained at 1700^oC sintering temperature for B_4C-10 vol. % TiB_2 composite and at 1650^oC for B_4C-15 vol. % TiB_2 composite. These results showed that TiB_2 amount decreases sintering temperature for production B_4C-TiB_2 composites.

Hardness, fracture toughness and flexural strength values of reactive spark plasma sintered B_4C-TiB_2 composites were measured. The hardness values of the specimens decreased with increasing TiB_2 amount. B_4C-5 vol. % TiB_2 sample had the maximum hardness value with 35,2 GPa. The highest fracture toughness and flexural strength values were measured at 6,1 MPa.$m^{1/2}$ and 462 MPa of the 15 vol. % TiB_2 containing B_4C specimen.

Characterization of the samples was carried out with SEM imaging analysis. SEM analysis showed that the TiB_2 particles were dispersed in the B_4C matrix homogeneously and the submicrometer sized TiB_2 particles were obtained. It was found out that the TiB_2 particles were responsible for deflecting and preventing crack propagations, thus making the structure tougher and more strengthened.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz dünya bor reservlerinin %60'ına sahiptir. Bor minerallerinden üretilen çok sayıda bor türevi ve bileşiği bulunmakta olup, katma değerleri çok yüksektir. İleri teknoloji seramiklerinin içerisinde bor esaslı seramiklerin stratejik payı büyüktür. Bor nitrür, bor karbür, titanyum diborür gibi malzemeler endüstride teknik uygulamaları olan ileri teknolojik malzemelerden bazılarıdır [1]. Bor bakımından zengin katılar etkileyici geometrik ve elektronik yapıya sahiptir. Bor karbür, bu zengin malzemeler arasında en kolay sentezlenebilen ve en yüksek sertliğe sahip olandır. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde birçok alanda yapısal malzeme olarak kullanılmasına rağmen, bor karbürün mikroskobik atomik yapısı hala tamamen anlaşılabilmiş değildir [2].

Bor karbürün zayıf sinterlenme özelliği, düşük kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti yapısal uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Yüksek yoğunluklara sahip saf bor karbür basınçsız sinterlemeyle, 2280 °C ve üzeri sıcaklıklarda üretilmiştir. Düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunluklu bor karbür eldesi için katkı maddesi ilavesi ve sinterleme sırasında basınç uygulaması gerekmektedir [3].

Titanyum diborür kovalent bağlı bir bileşik olup ileri teknoloji seramikleri grubuna ait bir malzemedir. Yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle savunma sanayi, alüminyum elektrolizi ve pek çok metalurjik uygulamada kullanım alanı bulunmaktadır [4]. Bor karbürün %96 gibi düşük nispi sinterleme yoğunluklarına oranla bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin yoğunluğu daha yüksek seviyelerde olup, sinterleme sonucunda bor karbürün üstün özelliklerinin kaybolmadan korunduğu bilinmektedir [1]. Titanyum diborürün katkısı bor karbürün düşük sinterlenme özelliğinin yanı sıra, düşük kırılma tokluğu ve eğme mukavemetini de arttırmaktadır. Titanyum diborür, bor karbür tozuna direkt olarak eklenebileceği gibi, uygun başlangıç malzemeleri kullanılarak sinterleme sırasında titanyum diborür fazı oluşturularak da üretilmektedir. Bu yöntem reaktif üretim olarak adlandırılır ve geleneksel yönteme göre avantajlara sahip olduğu tespit edilmiştir [3].

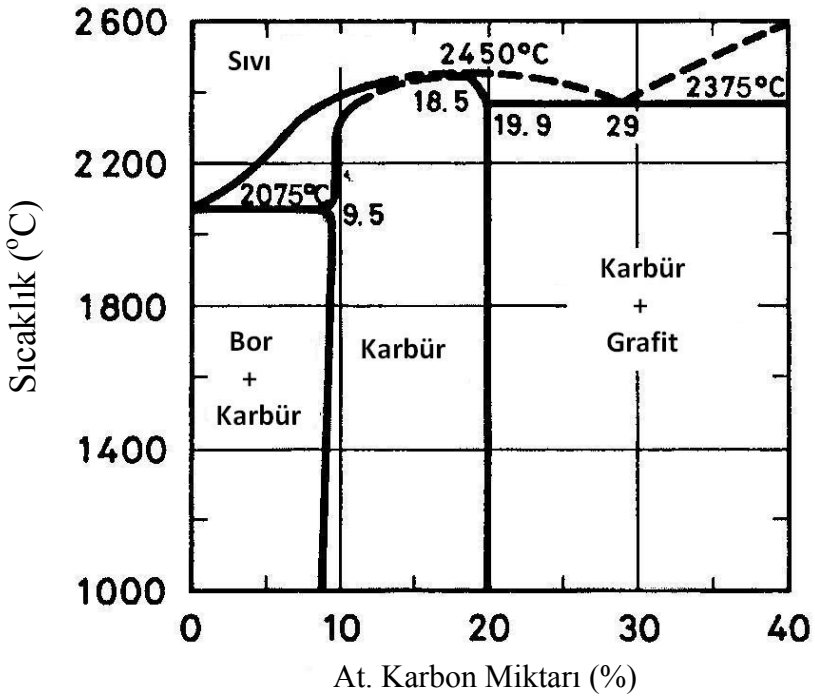
Bu çalışmada, bor karbür, titanyum dioksit ve karbon karışımlarından hareketle reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle, yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip B_4C-TiB_2 kompozitlerinin üretilebilme şartları incelenmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıkları, süreleri ve sinterleme atmosferinin üretilen kompozitlerin faz dönüşümü, yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti özelliklerine ve mikroyapılarına etkisi irdelenmiştir.

2.TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

Silisyum karbür, silisyum nitrür, elmas, alümina ya da kübik bor nitrür gibi metalik olmayan sert malzemeler grubunda özel bir yere sahip olan bor karbür; elmas ve kübik bor nitrürden (cBN) sonra en sert malzeme olarak bilinmektedir. Bor karbür bileşiği 1858 yılında keşfedilmiştir. Ardından 1883'te Joly ve 1894'te Moissan tarafından hazırlanmış ve sırasıyla B_3C ve B_6C olarak isimlendirilmiştir [5]. B_4C kompozisyonu ise 1934 yılında Ridgway tarafından bulunmuştur [6].

Kararlı bir bileşik olan bor karbür; atomik karbon miktarı % 8-20 arasında değişen geniş bir stokiyometrik aralığa sahiptir (Şekil 2.1). Bu da geniş bir kompozisyon aralığı ve kimyasal formül anlamına gelmektedir. Teknik bor karbür olarak bilinen B_4C kompozisyonu ise üretim metotları sırasında en yüksek kararlılığı göstermektedir. Teknik bor karbür kompozisyonu B/C oranı 3,9-4,3 arasında değişmektedir, ancak literatürde genel olarak B_4C olarak gösterilmektedir [7].



Şekil 2.1: Bor-Karbon ikili faz diyagramı [7].

Bor karbür ileri teknoloji endüstrisinde tercih edilen önemli malzemelerden biridir. Düşük yoğunluğu sayesinde zırh malzemelerinde, yüksek sertlik ve aşınma dayanımı sayesinde kum püskürtme işlemlerinde nozül olarak, yüksek erime sıcaklığı sayesinde yüksek sıcaklık termoelektrik enerji konvertörlerinde, yüksek nötron absorblama kesit alanı sayesinde ise nükleer çalışmalarda kalkan ve reaktör kontrol çubuğu olarak kullanımı mevcuttur [5]. Bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1: Bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri [5].

Özellik	Değer
Kimyasal Formül	B_4C
Bor içeriği (%)	~78,26
Molekül Ağırlığı (g)	~55,26
Kristal Yapısı	Rombohedral
Renk	Siyah
Yoğunluk (g/cm^3)	2,52
Ergime sıcaklığı (°C)	2450
Elastik Modülü (GPa)	427
Vickers Sertlik (GPa)	31,5
Eğme Mukavemeti (MPa)	340
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)	2,9-3,2
Termal genleşme katsayısı (K^{-1})	$5,7*10^{-6}$
Elektriksel İletkenlik (25^oC) (S)	140

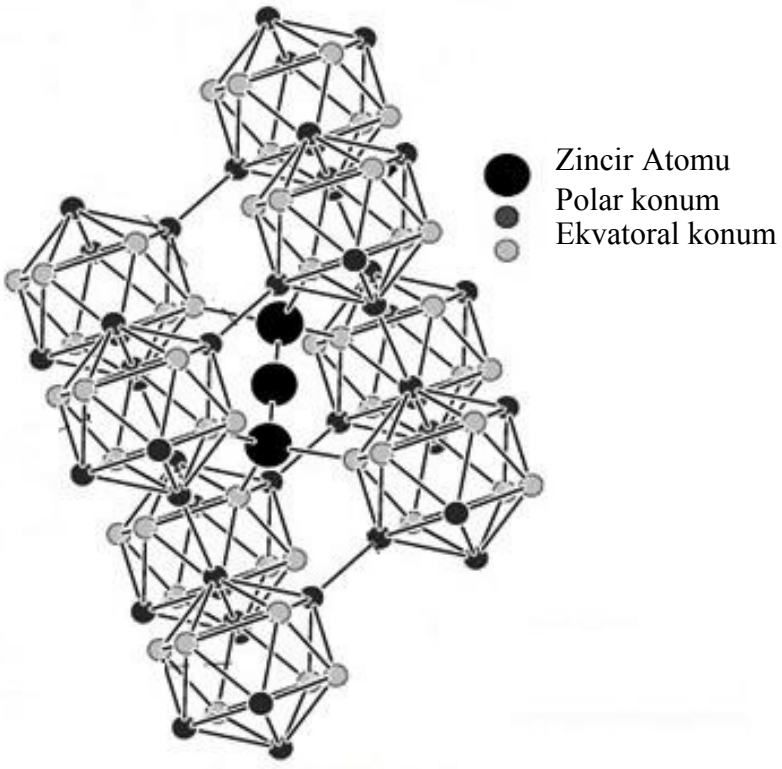
Bor karbür düşük plastisitesi ve difüzyon katsayısı, tane sınırı kaymasına yüksek direnci ve düşük termodinamik yüzey enerjisi sebebiyle düşük sinterleme özelliğine sahiptir. Bu sebeple bor karbür üretimi sırasında difüzyonu arttıracak katkı maddesi ilavesi ve basınç uygulaması gerekmektedir [3].

2.1.1 Bor karbür kristal yapısı

Bor içeriği bakımından zengin katıların süper sert olmalarının en büyük nedenlerinden biri sahip oldukları kristal yapılarıdır. Kristal yapının ortak yapı taşı $B_{12-x}C_x$ ikosahedronudur. Bor karbür kristali oluşurken, öncelikle B_{12} ikosahedronları oluşur ve daha sonra lineer bir karbon zinciriyle birbirlerine bağlanarak kristal yapıyı oluştururlar. (Bir B_{12} ikosahedronu ve CCC zincir bağı) [8].

B_4C kompozisyonu için en fazla kabul gören kristal yapı modeli rombohedraldir. Bir periyodik birim hücre, bir ikosahedron ve bir zincir olmak üzere on beş atom içerir. İkosahedronların üçgensel yüzündeki üst ve altta bulunan altı atom polar konumdadır ve direkt olarak kovalent bağlarla komşu ikosahedronlara bağlanmışlardır. İkosahedronun ekvatoral konumundaki her bir altı atom ise zincirin sonunda bulunan

bir atoma kovalent bağla bağlanmaktadır [2]. Bor ve karbon atomları ve konumları Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Polar konumda olan gri atomlar komşu ikosahedralara bağlanmıştır. Altıgen yapıdaki beyaz atomlar ekvatoral konumdadır. Zincirdeki siyah atomlar ise ekvatoral konumdaki beyaz atomlara bağlanmıştır [9].



Şekil 2.2 : Bor karbür kristal yapısı [9].

Deneysel anlamda B_{12} ikosahedronlarının $B_{11}C$ ve $B_{10}C_2$ formlarında oluşabilecekleri ve dolayısıyla lineer zincirin de CBC, BBC gibi değişik şekillerde oluşabileceği tespit edilmiştir. Başka bir deyişle, bor karbür çoklu bir kristal yapıya sahiptir. Bunun ötesinde, Bor (^{11}B) ve Karbon (^{12}C) atomlarının saçılma uzunlukları ve X-ışını yapı faktörleri birbirine çok yakın olduğundan, kristal yapı deneysel anlamda tam olarak aydınlatılamamıştır [8].

2.1.2 Bor karbür kimyasal özellikleri

B_4C en kararlı bileşiklerden biri olarak bilinir. Oluşum standart entalpisi düşüktür. Nemli hava, oksijen ve su içeren ortamlarda zaman geçtikçe yavaşça okside olur ve yüzeyde B_2O_3, HBO_3 ya da H_3BO_3 gibi tabakalar oluşur. Oksijen ortamında sıcak presleme işlemi uygulanan numuneler oksitlenmeye 600°C'de başlar ve soğutma işleminden sonra kırılan saydam B_2O_3 ince filmi oluşur. 1200°C ve üzerinde, oksitlenme prosesi oksit tabakasına doğru reaktiflerin difüzyonuyla engellenir. Bor

karbür soğuk kimyasal reaktifler tarafından atağa uğramaz ancak, HNO_3, H_2SO_4, $HC1O_4$ gibi sıcak oksitleme asitleri ve erimiş tuzlar ile oksitlenir.

Klor 600°C'de, brom ise 800°C'de bor karbüre etki eder. Bor karbür yüksek sıcaklıklarda metal oksitlerle reaksiyona girerek karbon monoksit ve metal borür ürünlerini oluşturur [5].

2.1.3 Bor karbürün üretimi

- **Bor anhidrürün karbon ile redüksiyonu**

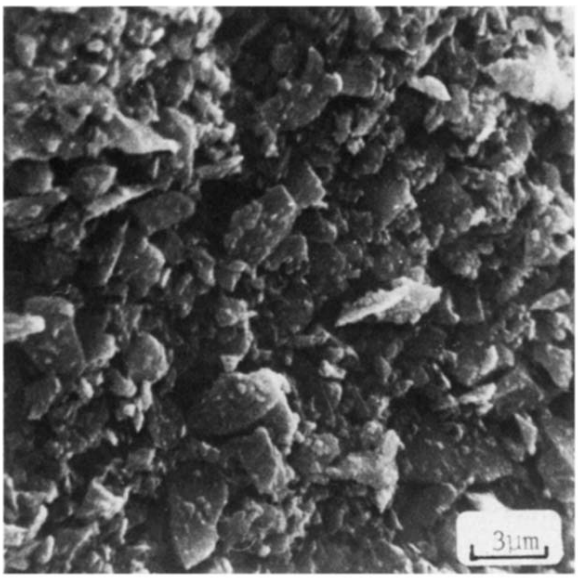
$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO \quad \textbf{(2.1)}$$

Proses endotermiktir (ΔH=1812 kJ/mol). Reaksiyon 2.2 ve 2.3'te gösterildiği gibi iki basamaktan oluşur.

$$B_2O_3 + 3CO \rightarrow 2B + 3CO_2 \quad \textbf{(2.2)}$$

$$4B + C \rightarrow B_4C \quad \textbf{(2.3)}$$

B_2O_3 ve C karışımı elektrik ark fırınına yerleştirilir. Merkez bölge 2200°C-2500°C sıcaklığına ulaşır ve $B_{4.3}C$ kompozisyonuna yakın bir karbür kompozisyonu oluşur. Daha sonra erimiş karbür kırılır ve son kullanım için gereken tane boyutuna öğütülür. Öğütme sırasında oluşan kirlilik liç yardımıyla ayrıştırılır. Şekil 2.3'de ortalama tane büyüklüğü 5 mikrometreden küçük bor karbür tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir [5].

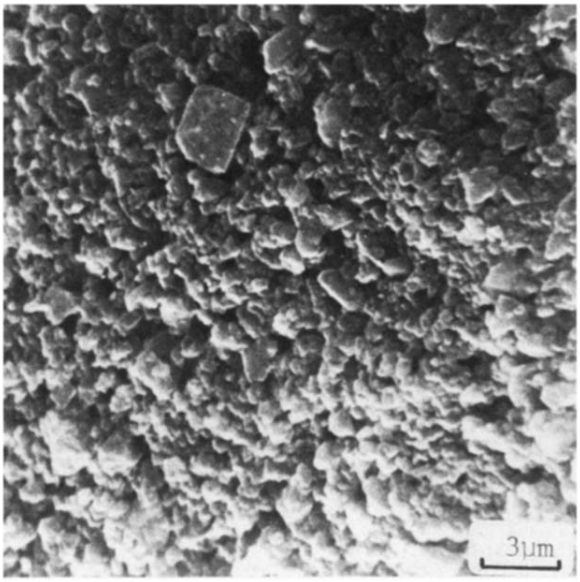


Şekil 2.3 : Bor karbür tozu (Ortalama tane büyüklüğü <5 μm; spesifik yüzey alanı ~ 10 m^2/g) [5].

- **Karbon siyahı varlığında bor anhidrürün magnezyum ile redüksiyonu**

$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO \quad \textbf{(2.4)}$$

Fırın 1000°C -1200°C'de ya da direkt olarak tutuşma noktası ile başladıktan sonra kullanılabilir. Reaksiyon kuvvetle ekzotermiktir. Magnezyum oksiti, borürler (MgB_2 vb.) ve reaksiyona girmemiş Mg metalini sistemden uzaklaştırmak için son ürün H_2SO_4 ya da HCl ile ve daha sonra da sıcak su ile yıkanır. İnce tane boyutlu (0,1-5 μm) sitokiyometrik karbür direkt olarak elde edilir. Bu toz vakum atmosferinde ısıl işlem gördükten sonra (1600°C, 10^{-2} mbar, 2 saat), serbest karbon, azot ve magnezyum sistemden tamamen uzaklaşır. Elde edilen toz atritör yardımıyla öğütülür [5]. Şekil 2.4 bu yöntemle üretilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 mikrometreden küçük bor karbür tozunu göstermektedir.



Şekil 2.4 : Magnezyotermal bor karbür tozu (ortalama tane büyüklüğü <5 μm; spesifik yüzey alanı ~ 11 m^2/g) [5].

2.1.4 Bor karbüre sinterleme katkı maddesi ilavesi

Saf bor karbürü %80 teorik yoğunluğun üstüne sinterlemek çok zor olduğundan, çeşitli ikincil fazlar sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkılar olarak ilave edilmiştir. Yine de birçok sinterleme katkısına rağmen çoğunlukla tamamen yoğunlaştırılmış B_4C eldesi için, sıcak presleme işleminin 2200°C gibi aşırı yüksek sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. B_4C sinterlemesinde ilk önemli gelişme sıcak preslemeden önce yapıya az miktarda karbon ilave edildiğinde gözlenmiştir [1]. Basınçsız sinterleme yöntemiyle 2150°C'de %96,4 rölatif yoğunluklu bor karbür elde edilmiştir. Bu

malzemenin tam yoğunlaşması sıcak izostatik presleme yöntemiyle sağlanmıştır. Eğme mukavemeti bu şekilde 475MPa'dan 579MPa'a yükselmiş, ancak kırılma tokluğu 2,8 MPa.$m^{1/2}$'den 2,4 MPa.$m^{1/2}$'e düşmüştür [10].

Al, Fe, Ti, B, TiB_2 ve SiC gibi katkılar da sinterleme davranışını ve mekanik özellikleri farklı oranda iyileştirmek üzere kullanılmıştır. Düşük ergime sıcaklığına sahip metalik fazların ilavesi, genellikle sert seramiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerini düşürdüğünden tercih edilmemektedir. Ayrıca B_4C'nin sinterleme özelliklerini geliştirmek üzere SiC, TiC, WC ve BN gibi oksit olmayan seramiklerin ilavesi de sınırlıdır [1]. Al ve Al içerikli bileşiklerle yapılan çalışmalarda basınçsız sinterleme yöntemiyle ağırlıkça %1 Al eklenerek 2200°C'de %95 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Hacimce % 2,5 Al_2O_3 ilavesi sıcak presleme yöntemiyle 2000°C'de 550 MPa eğme mukavemeti elde edilmesini sağlamıştır [10].

Titanyum diborür katkısıyla yapılan çalışmalarda ise, içerisinde dağılmış titanyum diborür içeren bor karbür kompozitlerinin sinterlenme özelliğinin yanı sıra, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunda da artış meydana getirdiği gözlemlenmiştir [10]. Bor karbür-titanyum diborür kompozitleri bor karbürün özellikle yüksek sertliği ve bunun yanında mukavemet özelliklerinin iyi olması, titanyum diborürün ise yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemetinin yanı sıra diğer fiziksel özelliklerinin de yüksek olması nedeniyle çalışılan bir sistemdir. B_4C ve TiB_2 ile yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmaların çoğunda bu tip kompozitleri üretirken hammadde olarak TiB_2 yerine TiO_2 kullanılmış, sinterleme sırasında B_4C, TiO_2 ve karbon arasında kimyasal reaksiyon oluşturularak nihai üründe B_4C ve TiB_2 fazı elde edilmiştir [1].

2.2 Titanyum Diborür

Titanyum diborür, Titanyum-Bor sistemi içinde kararlı intermetalik bir bileşiktir. E. Wekekind ve M. Koestlein, ilk olarak 20. asrın ilk yarısında Ti ve B'un elektrik ark ocağındaki reaksiyonu sonucu titanyum diborür parçacıklarını bulmuşlardır. Daha sonra 1950'li yıllarda I.E. Campbell TiB ve TiB_2'yi hidrojen atmosferinde $TiCl_4$ ve BCl_3 karışımında meydana getirmiştir [1].

Yüksek ergime noktası, yüksek sertliği, yüksek elastik modülü, yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksitlenme dayanımı ve mukavemeti, yüksek ısı dayanımı ve elektrik iletkenliği gibi güçlü özelliklere sahiptir. TiB_2'nin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

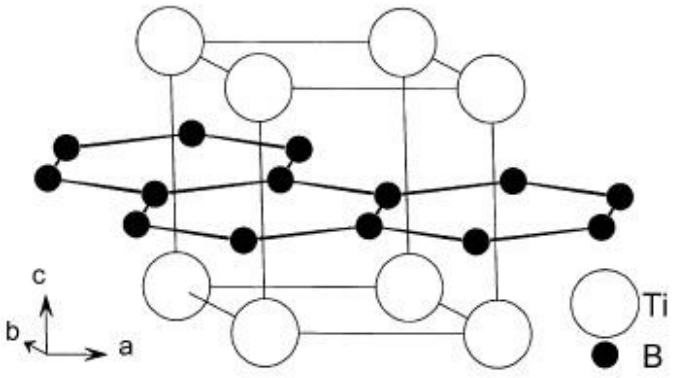
Çizelge 2.2: Titanyum diborürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.

Özellik	Değer
Kimyasal Formül	TiB_2
Molekül Ağırlığı (g)	~69.49
Kristal Yapısı	Altıgen
Yoğunluk (g/cm^3)	4.52
Ergime sıcaklığı (°C)	2970
Elastik Modülü (GPa)	541
Vickers Sertlik (GPa)	25.5
Eğme Mukavemeti (MPa)	450
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)	6.4
Termal genleşme katsayısı (K^{-1})	$8.7*10^{-6}$
Elektrik direnci (Ωm)	$13*10^{-8}$

TiB_2 üstün özellikleri sayesinde askeri uygulamalarda, elektronik uygulamalarında, kesici takım kompozitleri, aşınma direnci yüksek parçalar, metal ergitme potaları ve elektrot malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [11]. Titanyum diborür, alüminyum endüstrisinde de ilgi gören bir malzemedir. Sebebi, iyi elektriksel özelliğinin yanı sıra erimiş alüminyumda düşük çözünürlüğe ve daha kolay ıslatabilirlik özelliğine sahip olmasıdır. TiB_2'nin yüksek sertlik ve elastik modülü sahip olduğu kristal yapı ve atomik bağlar sayesindedir [13].

2.2.1 Titanyum diborür kristal yapısı

Titanyum diborür AB_2 tip altıgen kristal yapıya sahiptir (Şekil 2.5). Küçük siyah atomlar bor atomlarını, büyük beyaz atomlar ise titanyum atomlarını temsil etmektedir. Her bir titanyum atomu 12 eş uzakta bor atomuyla çevrelenmiştir. Her bir bor atomu ise 3 tane kısa uzaklıkta bor atomu ve 6 tane daha uzak titanyum atomuna sahiptir [12].



Şekil 2.5 : Titanyum diborür kristal yapısı [13].

2.2.2 Titanyum diborürün üretimi

- **Karbotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi**

Karbotermik redüksiyon oksit formunda olmayan karbür, borür ve nitrürlerin üretiminde kullanılan ve farklı metodlarla uygulanabilen bir üretim yöntemidir. Karbürlerin üretimi için yüksek sıcaklıkta karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon yeterlidir. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementer bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün durumlarda karbotermik redüksiyon çok enerji gerektiren endotermik reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. Yan ürün olarak CO gazı açığa çıkar. Karbotermik redüksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür [17].

$$TiO_2 + ½\ B_4C + 3/2\ C = TiB_2 + 2CO \quad \textbf{(2.5)}$$

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C = TiB_2 + 5CO \quad \textbf{(2.6)}$$

(2.5) ve (2.6) no'lu reaksiyonlar arasındaki tek fark başlangıç malzemeleridir. Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer ancak (2.6) no'lu reaksiyon sonucunda (2.5) no'lu reaksiyona göre daha fazla CO açığa çıkar. Ayrıca (2.5) no'lu reaksiyon (2.6)'ye göre daha düşük sıcaklıkta ve daha az enerji harcayarak gerçekleşir. (2.6) no'lu reaksiyonun hammaddesi olan B_2O_3 düşük sıcaklıkta eriyerek buharlaşmaya başladığı için, (2.5) no'lu reaksiyon endüstriye uygulamalarda tercih edilen yöntemdir [18].

- **Aerosol prosesi ile TiB_2 tozu üretimi**

Aerosol prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar vasıtası ile toz üretimininin gerçekleştirildiği proseslerdir. Aerosol prosesleri, hammaddenin gaz veya parçacık (katı veya sıvı) olmasına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu prosesler, tek aşamalı üretime yönelik, fazla reaksiyon kademesi içermeyen ve katı hammaddelerden yola çıkılarak gerçekleştirilen üretim yöntemlerine göre daha kısa süreler gerektirir. Aerosol prosesleri yüksek saflıkta ürünlerin yüksek verimlerle üretilebilmesini sağlayabilen yöntemlerdir.

Lamprey, Culbertson ve Ripley, $TiCl_4$ ve BCl_3 gazlarını sodyum buharı ile redükleyerek TiB_2 üretmişlerdir. TiB_2 sentezi çelikten yapılmış tüp şeklinde yatay bir reaktörde gerçekleştirilmistir. Reksiyon gazları yatay reaktörün bir ucuna iç içe geçmiş vaziyette yerleştirilmiş ve üç nozül aracılığı ile ortama verilmiştir. $TiCl_4$ ve

BCl_3 gazları en içteki nozülden, Ar gazı ortadaki nozülden ve sodyum buharı da en dıştaki nozülden olacak şekilde reaktöre beslenmiştir. Ar gazı kullanılmasının amacı; $TiCl_4$, BCl_3 ve sodyum gazlarının nozülün hemen önünde reaksiyona girmesi ile oluşacak tozun nozül ağzını tıkamasını önlemektir. Sisteme beslenen gazlar ön ısıtmaya tabi tutularak ürünün reaksiyon zonunda çok kısa süre içerisinde oluşumu sağlanmıştır. Oluşan mikron altı tozların büyümesini önlemek amacıyla, reaksiyon zonunun ilerisinde kalan bölge 1200^oC'nin altındaki sıcaklıklarda tutulmuştur. 900^oC sıcaklıkta, ortalama 0,1 μm tane boyutuna sahip homojen TiB_2 tozu elde edilmiştir. Reaksiyon ürünü olan parçacıklar, yan ürünler ve reaksiyona girmeyen malzemeler toplanmıştır. Toz ürün, bu karışımın aseton-su içerisinde liç edilmesi ile elde edilmiştir. Liç işlemi sonucunda elde edilen toz 13,7 m^2/g yüzey alanına sahiptir ve siyah renktedir. X ışınları analizi sonucunda tozun yapısında sadece TiB_2 fazının bulunduğu tespit edilmiştir.

Svanstrom (1974) aynı prosesi sodyum buharı yerine hidrojen gazı ile gerçekleştirerek TiB2 üretilebildiğini göstermiştir. Svanstrom çekirdeklendirici olarak $MoCl_5$ kullanmış, reaktörün duvarlarında oluşan çekirdeklenmeden dolayı oluşan malzeme kaybını azaltmıştır [19].

2.3 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler yüksek dayanıma ve yüksek sıkışabilir tanelere sahip bir malzemenin diğer bir malzeme ile birleşmesidir. Yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik gibi yüksek performans karakterine sahip malzemeler gelişmiş kompozit başka bir deyişle modern yapısal kompozit malzemelerin özellikleridir. Bu kompozitler iki veya daha çok malzemenin bir bağlayıcı yardımı ile birleşmesiyle oluşur. Mühendislik malzemelerinin geçerli bir tanımlamayla açıklanması üç şekilde olur. Bunlar;

1. Elementel veya basit seviye: bu seviyede tek moleküllerin ve kristal kümelerin ve tüm malzemelerin iki veya daha fazla atomdan oluşmaları kompozit olarak adlandırılabilir. Bunlar bileşimleri, alaşımları, polimerleri ve seramikleri içermektedir.

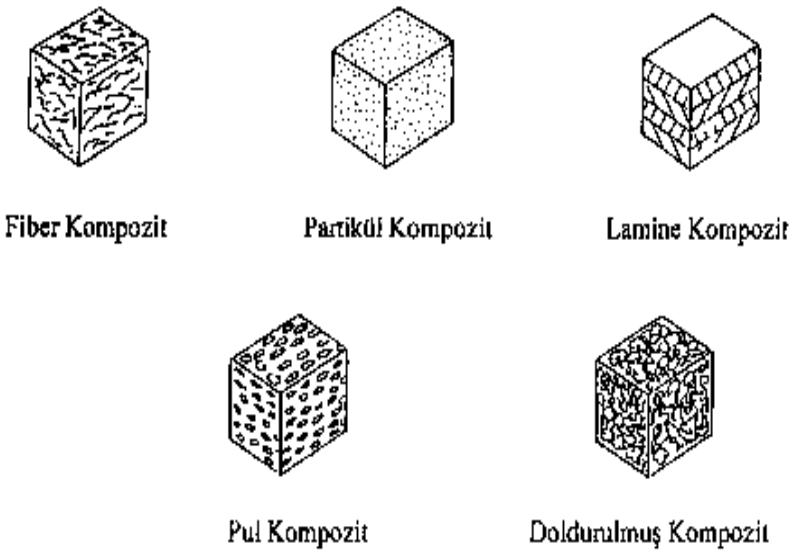
2. Mikroyapısal seviye: bu seviyedeki kristaller, fazlar ve bileşimlerde kompozit tanımlaması iki ya da daha fazla kristallerin molekül yapılarının veya fazlarının birleşmesiyle oluşmuş bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamayla

birçok malzeme geleneksel bir biçimde monolitik ya da homojen olarak kompozit adıyla tanımlanır.

3. Makroyapısal seviye: Bu seviyede oluşmuş malzeme sistemlerinden bahsedilir, bunlar matriksler, partiküller ve fiberlerdir.

Sonuç olarak kompozit malzeme iki ya da daha fazla makro bileşenin farklı şekil ve oranlarda karıştırılmasından oluşan bir malzeme sistemidir ve literatürde beş grupta sınıflandırılmaktadır [1].

1. Fiber kompozitler
2. Pul kompozitler
3. Partikül kompozitler
4. Doldurulmuş kompozitler
5. Lamine kompozitler



Şekil 2.6 : Kompozit çeşitleri [1].

Kompozit malzemeler çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler.

Avantajları;

- Yüksek dayanım/ağırlık oranı
- Çok farklı yükleme koşulları
- Yüksek korozyon direnci
- Düşük üretim maliyetleri
- Arttırılmış veya azaltılmış termal ya da elektrik iletkenlikleridir.

Dezavantajları;

- Yüksek hammadde ve işleme maliyeti
- Değişken özelliklerde olası zayıflıklar
- Düşük tokluk
- Geri dönüşümünün olmaması
- Birleştirmede görülen zorluklardır [20].

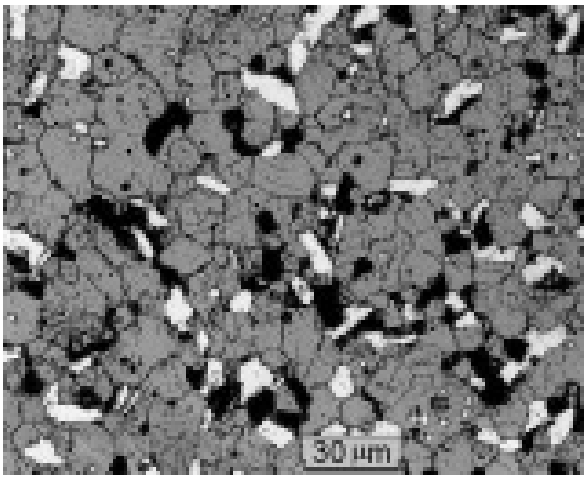
2.4 Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitleri

Karbürler sahip oldukları kovalent bağlar nedeniyle sinterlemede bazı zorluklar göstermektedirler. Yoğunlaşma işlemi ergime sıcaklığının %80-%90'ı civarında gerçekleştirilir. 2450^{o}C ergime sıcaklığına sahip olan bor karbür için bu sıcaklık aralığı 1950^{o}C -2250^{o}C'dir. Sinterleme davranışı partiküllerin tane boyutu ve yüzey alanı ile alakalıdır. Bir malzemenin birim yüzey alanı ne kadar büyükse sinterleme davranışı da o kadar iyidir. Ortalama partikül boyutu 3 mikron olan tozların 2250^{o}C'de sinterlenmesi neticesinde %20 sinterleme çekilmesi meydana gelirken, ortalama partikül boyutu 10 mikron olan tozlar aynı sıcaklıkta %5 civarında sinterleme çekilmesi göstermektedir. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi sırasında sinterlenme hızı 1650-1800^{o}C sıcaklık aralığında az olup, 2000-2120^{o}C sıcaklık aralığında hız artar. 2300-2350^{o}C sıcaklık aralığında ise kısmi ergimeler görülmeye başlandığından sinterleme işlemi çok dar bir aralıkta gerçekleştirilir [1].

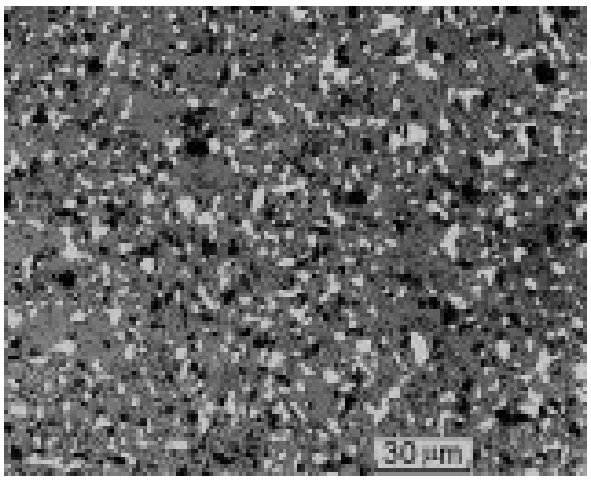
Titanyum diborür de yüksek ergime sıcaklığı yüzünden yüksek sıcaklıklarda sinterlenmelidir. Ayrıca bu malzemenin hem iyonik hem de kovalent bağ yapısında olması ve yüzeyinde oksijence zengin çok ince bir katmana sahip olması sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Titanyum diborürün sinterleme sonrasındaki teorik yoğunluğu maksimum %95 seviyesinde ölçülmüştür. Sıcak presleme ile 2100^{o}C sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinde ise %99 civarında bir yoğunluk değeri elde etmek mümkün olmuştur B_4C-TiB_2 kompozitleri ise B_4C'nin özellikle yüksek sertliği ve bunun yanında mukavemet özelliklerinin iyi olması, TiB_2'nin ise yüksek eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunun yanı sıra diğer iyi fiziksel özellikleri nedeniyle çalışılan bir sistemdir [1].

Yapılan çalışmalarda TiB_2 katkısı miktarının bor karbürün yoğunluk, mikroyapı ve mekanik özelliklerini etkilediği gözlemlenmiştir. Skorokhod ve arkadaşlarının

basınçsız reaktif sinterleme yöntemiyle yapmış oldukları çalışmada TiB_2 miktarı arttıkça kompozit yoğunluğu hacimce %15 TiB_2 değerine kadar artmış, daha sonra ise sabit kalmıştır [3]. Karakterizasyon çalışmalarında ise, bor karbür ortalama tane boyutunun, TiB_2 miktarının artmasıyla düştüğü tespit edilmiştir. Bu da TiB_2 katkısının bor karbürün tane büyümesini engellediğini göstermektedir. Bor karbür tane sınırı titanyum diborürün tane büyümesinde temel rol oynamaktadır. Tane sınırıyla temas halinde olan TiB_2 partikülleri büyürken (Şekil 2.7), bor karbür tanesi içinde hapsolmuş partiküller ilk boyutlarıyla kalmaktadırlar (Şekil 2.8). Hızlı büyüyen bor karbür taneleri tane sınırına ulaşamayan küçük partikülleri yakalar ve bu yüzden TiB_2 partikülleri yakalandıkları andaki boyutlarıyla kalırlar. Tane sınırında kalan partiküller ise daha hızlı büyümektedirler. TiB_2 miktarı arttıkça, TiB_2 ortalama partikül boyutu azalmaktadır [3].



Şekil 2.7 : Hacimce %15 TiB_2 içeren kompozitlerde tane sınırlarında büyük ve düzensiz şekilli TiB_2 partikülleri [3].



Şekil 2.8 : Hacimce %25 TiB_2 içeren kompozitlerde B_4C tanesi içinde küçük eş eksenli TiB_2 partikülleri [3].

2.4.1 Titanyum diborür ilavesinin bor karbürün özelliklerine etkisi

Skorokhod ve arkadaşlarının 'Pressureless sintering of B_4C-TiB_2 ceramic composites' isimli çalışmalarında basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilen saf bor karbürün rölatif yoğunluğu %90'nın altında kalırken, aynı yöntemle üretilen bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin yoğunluğu %94-97 arasında değişmiştir. Yine aynı çalışmada TiB_2 katkısı miktarının sinterleme için gereken aktivasyon enerjisini ve sinterleme sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir [3].

Skorokhod ve arkadaşları ürettilen kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için 'Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB_2 phase' isimli bir devam çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada TiB_2 katkısının bor karbürün zayıf kırılma tokluğunu geliştirdiği tespit edilmiştir. Kırılma tokluğunda meydana gelen artışa B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayıları arasındaki farkın sebep olmaktadır. TiB_2 ($8.7*10^{-6}$ K^{-1}), B_4C ($5.7*10^{-6}$ K^{-1})'den daha yüksek termal genleşme katsayına sahip olduğu için sinterleme sonrasındaki soğutma işleminde B_4C matrisi ve TiB_2 partikülleri arasında termal uyumsuzluk gerilimi meydana gelmektedir [14]. Bu gerilim Denklem 2.7'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$P = \frac{\Delta T \Delta \alpha}{\frac{(1+\nu_m)}{2E_m} + \frac{(1-\nu_p)}{E_p}} \qquad \textbf{(2.7)}$$

P: Termal uyumsuzluk gerilimi

ΔT: Sıcaklık Değişimi

Δα: Termal Genleşme Katsayıları farkı

Vm, Vp: Matris ve partikülün Poisson oranı

Em, Ep: Matris ve partikülün elastik modülü

Termal uyumsuzluk gerilimi, termal genleşme katsayıları farkı ve sıcaklık değişimiyle orantılı olarak artmaktadır. Termal uyumsuzluk gerilimi, kırılma tokluğu artışını iki ana mekanizma ile etkilemektedir. Birinci mekanizma çatlak ilerlemesinin engellenmesi, ikincisi ise partikül-matris ara yüzeyinde kendiliğinden oluşan çevresel mikroçatlakların oluşmasıdır. Mikroçatlakların kırılma tokluğuna pozitif etki sağlaması için TiB_2 partikülleri boyutunun Denklem 2.8 ve 2.9 ile hesaplanan Lc ve Lmin değerleri arasında olması gerekir [14].

$$Lc = \frac{2(K1c)^2}{\pi^2} \quad \textbf{(2.8)}$$

$$L\min = 0.4Lc \quad \textbf{(2.9)}$$

L_c kendiliğinden oluşan mikroçatlaklar için kritik partikül boyutu, L_{min} ise mikroçatlak oluşumu için gereken minimum partikül boyutudur. Ayrıca yapılan çalışmada kompozitlerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri arasında orantısallık tespit edilmiştir. Bu orantısallık ise Denklem 2.10'teki Griffit bağıntısıyla açıklanmaktadır [14].

$$\sigma = \frac{K1c}{\sqrt{2c}} \quad \textbf{(2.10)}$$

σ_f: eğme mukavemeti

K_{1c}: kırılma tokluğu

c: çatlak boyutu

2.4.2 Bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin üretimi

Titanyum diborür katkılı bor karbür üretimi, geleneksel yöntem olarak adlandırılan ve TiB_2 tozunun direkt olarak B_4C tozuna eklenerek sinterlenmesiyle üretilebildiği gibi B_4C, TiO_2 ve C ya da B, Ti ve C tozlarının sinterleme sırasında reaksiyona girip TiB_2 fazı oluşturmasıyla da üretilebilmektedir. Bu yöntem reaktif üretim olarak isimlendirilir ve reaktif üretim geleneksel yönteme göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Daha düşük sinterleme sıcaklıkları gerektirmesi,
- Reaktif yöntemle üretilmiş kompozitlerin daha homojen dağılmış TiB_2 partikülleri içermesi ve
- TiO_2 tozunun TiB_2 tozuna göre daha ucuz olmasıdır.

B_4C, TiO_2 ve karbon başlangıç tozları ile üretimde reaksiyonlar şu şekilde gerçekleşmektedir. İlk olarak B_4C, TiO_2 ile reaksiyona girip TiB_2'ü ve ara bileşik olan bor oksiti (B_2O_3) oluşturur (2.11). Ardından bor oksit karbonla reaksiyona girip B_4C oluşturur. Bu reaksiyon sırasında açığa karbon monoksit (CO) gazı açığa çıkar (2.12).

$$2.5B_4C + 3\ TiO_2 \rightarrow 3TiB_2 + 2B_2O_3 + 2.5C \quad \textbf{(2.11)}$$

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO \quad \textbf{(2.12)}$$

$$B_4C + 2TiO_2 + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO \quad \textbf{(2.13)}$$

2.11 ve 2.12 numaralı reaksiyonların birleşimi 2.13 numaralı reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyonlar sonucu B_4C matrisi içinde uniform dağılmış, yoğunlaşmayı arttıran ve B_4C tane büyümesini engelleyen TiB_2 partikülleri oluşmaktadır [15].

Skorokhod ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada reaktif olarak üretilen TiB_2 ve direkt olarak eklenen TiB_2'nin kompozit yoğunluğuna olan etkileri incelenmiştir. 2100^oC'de 60 dakika bekletilen reaktif üretilmiş kompozitlerin rölatif yoğunluğu %99'a ulaşırken, geleneksel yöntemle üretilen kompozitlerin yoğunluğu %93,9'da kalmıştır [3].

2.4.3 Bor karbür-Titanyum diborür kompozitlerinin reaktif olarak sinterlenmesi ile ilgili literatür taraması

V. Skorokhod ve V. D. Krstic'in 'Pressureless sintering of B_4C-TiB_2 ceramic composites' isimli çalışmalarında hacimce % 5, 10, 15, 20 ve 25 TiB_2 içeren B_4C/TiB_2 kompozitleri basınçsız sinterleme yöntemiyle reaktif olarak üretilmiş ve TiB_2 miktarının kompozitlerin sinterleme prosesi, mikroyapı ve mekanik özelliklerine olan etkisi irdelenmiştir. Sinterleme deneyleri numunelerin çekilmesi için gereken başlangıç sıcaklığının 1800^oC olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen B_4C- hac.%15 TiB_2 numunelerinin X-ışınları analizi sonuçlarında sadece TiB_2 ve B_4C fazlarına rastlanmıştır. Yapılan deneylerde sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin rölatif yoğunluğunda da artış meydana geldiği görülmüştür. 2150^oC'de katkısız üretilen bor karbür numunesinin rölatif yoğunluğu %90'nın altında kalırken, TiB_2 katkılı numunelerin rölatif yoğunlukları %94-97 arasında değişmiştir. TiB_2 miktarının üretilen kompozitlerin birçok özelliğini etkilediği gözlemlenmiştir. TiB_2 miktarı arttıkça, sinterleme sıcaklığı düşerken, B_4C ortalama tane boyutunun ise TiB_2 miktarıyla düştüğü görülmüştür. V. Skorokhod ve V. D. Krstic'in üretiiklri kompozitlerin mekanik özelliklerini inceledikleri devam çalışmalarında hacimce % 15 TiB_2 içeren kompozitlerde maksimum mekanik özellikler elde edilmiş, bu numunenin eğme mukavemeti 500 MPa, kırılma tokluğu ise 4,6 $MPa.m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır [14]. V. Skorokhod ve arkadaşları reaktif sıcak presleme yöntemiyle

yaptıkları çalışmada hacimce %15 TiB_2 içeren kompozitlerle çalışmalar yapmışlardır. Elde edilen numunenin kırılma tokluğu 6,1 $MPa.m^{1/2}$ ve eğme mukavemeti 621 MPa olarak ölçülmüştür [16].

Suzuya Yamada ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları 'High strength B_4C–TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing' isimli çalışmalarında bor karbür toz karakteristiğinin üretilen kompozitin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisini incelemek için hac. %15 TiB_2 içeren kompozitler dört farklı B_4C tozu kullanılarak reaktif sıcak presleme yöntemiyle üretilmişlerdir. En büyük TiB_2 ortalama partikül boyutuna sahip kompozitin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetinde en yüksek değerler elde edilmiştir. (sırasıyla 3.2 $MPa.m^{1/2}$ ve 866 MPa) [10].

S.G. Huang ve arkadaşlarının 'In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C–TiB_2 composites by pulsed electric current sintering' isimli 2011 yılında yayınlanan çalışmalarında ise hacimce %15 ve 30 TiB_2 içeren B_4C/TiB_2 kompozitleri reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle gaz giderme işlemi uygulanarak ve gaz giderme işlemi uygulanmadan üretilmiştir. Gaz giderme işlemi reaksiyonlar sonucu oluşan uçucu gazların giderilmesini sağlamak amacıyla sinterleme sıcaklığında 4 dk bekletildikten sonra 60 MPa basınç uygulanmasıyla gerçekleştirilmişti. Gaz giderme işlemi yapılarak 2000^oC'de, 9 dk sinterleme süresinde üretilen numunelerde tam yoğunluk elde edilirken, gaz giderme işlemsiz yapılan deneyler sonucu elde edilen numunenin rölatif yoğunluğu %85 olarak ölçülmüştür. Gaz giderme işlemi yapılarak üretilen hac. %15 TiB_2 içeren tam yoğunluklu numunenin eğme mukavemeti 724 MPa ve kırılma tokluğu 2,5 $MPa.m^{1/2}$ iken, hac. %30 TiB_2 içeren numunenin sırasıyla 865 MPa ve 3,0 $MPa.m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür [15].

Filiz Çınar Şahin ve Alper Yeşilçubuk'un 2007 yılında yaptıkları çalışmada B_4C-TiB_2 kompozitleri öncelikle doğrudan B_4C yapısına hazır TiB_2 tozunun ilave edilerek sıcak preslenmesiyle ve B_4C-TiO_2-C karışımından reaktif sıcak sıcak preslenmesiyle üretilmiştir. Sıcak preslemeyle B_4C-TiB_2 kompozitleri eldesinde ulaşılabilen en yüksek rölatif yoğunluk değeri %98 olup, 2200^oC, 100 MPa ve 1 saatlik deney şartlarında %15 TiB_2 katkısıyla elde edilmiştir. Aynı numunenin eğme mukavemeti 400 MPa ve elastik modülü 348 MPa olarak ölçülmüştür. Reaktif sıcak presleme yöntemiyle üretilen kompozitlerde ise %99'un üzerinde nispi yoğunluk 2000^oC ve 30 MPa'da 1 saat süreyle elde edilmiştir. Reaktif yöntemle elde edilen numunelerde 32

GPa'ın üzerinde sertlik değerlerine ve 455 MPa eğme mukavemeti değerlerine ulaşılmıştır [1].

2.5 Sinterleme

Sinterleme toz malzemelerin ergime sıcaklıklarının yarısının üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve böylece difüzyon mekanizmalarıyla kütle transferi imkanının sağlandığı, toz taneciklerinin birleşerek kompaklaştığı yüksek sıcaklık işlemidir. Sinterleme olayı yüksek sıcaklığın yönlendirdiği bir atomsal hareket sonucu olur. Prosese hakim olan olay genellikle difüzyondur [21].

Sinterleme süreçlerinde kullanılan sıcaklıklar genellikle sinterlenecek olan parçada katı-hal atom yayınması ve ergime sıcaklığının altında seçilirse de özellikle çok sistemli alaşımlarda sıvı-faz sinterlemesi olarak bilinen bir sıvı fazın varlığında gerçekleşebilir. Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşılarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında tam ve mükemmel bağlar oluşur ve bu suretle iç yapıdaki gözeneklilik sıfıra yaklaşır. Hacim başına düşen yüzey enerjisi toz parçacık çapının tersi ile doğru orantılı olduğundan, küçük toz parçacıkları büyüklere nazaran daha çabuk sinterlenir. Sinterleme hızına etki eden parçacık boyutunun yanı sıra başka faktörler de vardır. Metalik tozlarda kristal tane sınırlarının keskin ya da yayvan oluşu da sinterlemeyi etkiler [21].

Sinterleme ile ortaya çıkan partiküller arası bağlar yüzey alanında azalma meydana getirir. Azalan yüzey alanı da yüzey enerjisinin düşmesine neden olur. Bağ oluşumu, atomik seviyede meydana gelen mutelif mekanizmalar ile meydana gelir. Bir çok metal ve seramik için bağ oluşumu katı hal difüzyonu ile gerçekleşir. Buna alternatif olarak, sıvı faz sinterlemesinde partiküllerin ısıl işlem esnasında eriyerek katı-sıvı karışımı oluşturması söz konusudur. Oluşan sıvı faz bağlanmayı sağlar, kapiler kuvvetlerin oluşumuna katkıda bulunur ve kütle taşınım hızını katı hal sinterlemesine göre daha fazla artırır. Bu iki tip sinterlemenin dışındaki tekniklerde partikül deformasyonunu ve bağlanmayı eş zamanlı gerçekleştirmek ve artırmak için basınç uygulanır. Sıcak izostatik pres ve sıcak pres ile sinterleme bu tür uygulamalarda önde gelen iki tekniktir. Basınç destekli sinterleme akma ve difüzyonun aynı anda meydana gelmesine olanak sağlar [21].

Yeni teknikler ile ekzotermik reaksiyonların oluşacağı koşullarda sinterleme yapılarak karışım tozlar arasında meydana gelecek reaksiyonlar ile sinterleme esnasında yeni bileşimler oluşturulabilmektedir [21].

Seramik bir bünyede sinterleme sırasında sıcaklığın etkisi ile taneler bibirlerine yapışması ve bunun sonucunda yoğunlaşma meydana gelmesi söz konusudur. Yüzey alanındaki azalma ve dolayısıyla yüzey serbest enerjisindeki düşüş, yoğunlaşma ile sonuçlanan serbest enerji değişimini yaratır. Bu aynı zamanda yeni fakat daha düşük enerjili katı-katı arayüzeyinin oluşumu ile birlikte meydana gelir. Mikroyapısal olarak, malzeme transferi, kavisli bir yüzeyin iki tarafındaki basınç ve enerji farklılığından kaynaklanır. Tane boyutu dolayısı ile kavis çapı küçüldükçe, bu etkiler daha da kuvvetlenir. Bu da seramik teknolojisinin niye ince tane kullanımına dayandığını açıklayan bir olgudur. Sinterleme ile yoğunluktaki artışın sağlanması değişik şekillerde sağlanabilir [22].

Sinterlenmeyi sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde meydana gelen azalmadır. Yüzey enerjisinde azalma meydana geldikçe difüzyon hızı artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan tozlar arasında bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder.

Kingery, Berg ve Ashfay, taneler arasında meydana gelen bu kütle taşınımının, altı bölgede oluştuğunu belirtmektedirler [23].

1- Yüzey difüzyonu,

2- Yüzeyden kafese difüzyon,

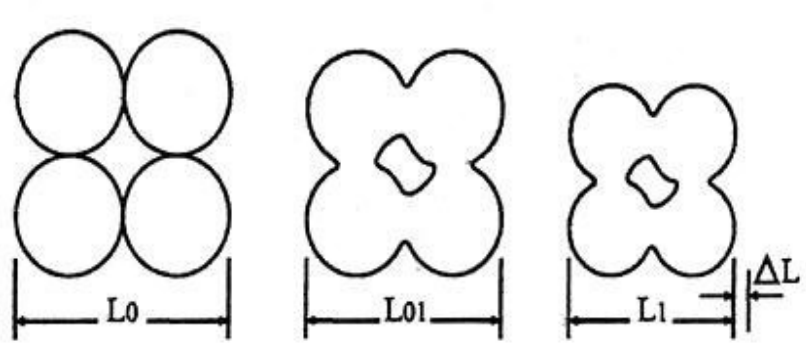
3- Buhar taşımını,

4- Temas noktası difüzyonu,

5- Temas noktasından kafese doğru difüzyon,

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

olup, sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun tesiriyle, taneler arasında meydana gelen çekilme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir [23].



Şekil 2.9 : Sinterleme sırasında taneler arasında meydana gelen çekilme [23].

Yüksek sıcaklıklarda, daha fazla miktarda atom, komşularından ayrılıp hareket etmek için gereken enerji miktarından daha fazla ya da eşit enerjiye sahip olurlar. Bir atomun hareket etmesini sağlayan minimum enerji aktivasyon enerjisidir. Yüksek bir sıcaklıkta hareket etmek için yeterli enerjiye sahip olan atom popülasyonu Denklem 2.14'teki Arrhenius sıcaklık ilişkisi ile istatistiksel olarak açıklanır [24].

$$\frac{N}{N_o} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2.14}$$

2.5.1 Katı hal sinterlenmesi

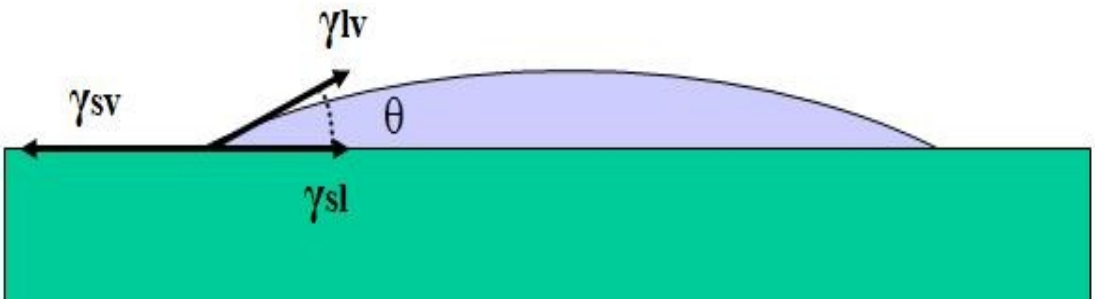
Sinterleme mekanizmaları tamamen malzemenin taşınımına dayanmaktadır. Başlıca atomların yüzeysel ve kütlesel olarak yayınması ile viskoz akışı kapsar. Katı faz sinterlemesi malzeme taşınımının yayınma yoluyla gerçekleştiği bir yöntem olup, malzeme taşınımını kolaylaştırmak için yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu prosesin itici gücü; taneler arasında oluşan boyun bölgeleri ile tanelerin yüzeyi arasındaki serbest enerji farklarıdır [22].

Tüm sistemlerdeki itici gücün aynı olmasına rağmen sinterleme davranışlarında gözlenen farklılıkların malzemede meydana gelen değişik transfer mekanizmalarına yüzeysel transfer ve kütlesel transfere bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Katı hal sinterlenmesinde bu iki transferde katı malzemenin temasından kaynaklanır. Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Sinterleme gerçekleştiği sürece yapıda sıvı faz oluşmaz ve difüzyon kütle taşınımı ve yoğunlaşma tamamen katı fazda meydana gelir [22].

2.5.2 Sıvı hal sinterlenmesi

Sıvı hal sinterlemesi metodu genellikle kompakt seramik partiküllerden yoğunluğu yüksek seramik ürünler üretiminde kullanılır. Teknik açıdan önemli alümina altlıklar, SiC ark kabloları, silikon nitrat yapı parçaları, çinko oksit varistörler, BaTiO3 kapasitörler, Pb-La-Zr-Ti (PLZT) piezoelektrik parçaların ve kompozitlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajları gelişmiş sinterleme yapısı ve kontrol edilebilen özelliklerdir. Buna karşın bu yöntem ile üretilen malzemeler, şekil distorsiyonuna karşı hassastırlar ve sıvı fazdan kaynaklanan ilave komplikasyonlar nedeniyle kontrolü zordur. Bu yöntemin gerçekleşmesi için sinterleme sıcaklığında bir sıvı fazın bulunması, sıvının katı fazı iyice ıslatabilmesi yani küçük temas açısı ve katı fazın sıvı faz içerisinde bir miktar çözünebilmesi gerekmektedir [25].

Sinterleme sırasında sıvı faz oluştuğu zaman sinterleme daha hızlı gerçekleşir. Temel olarak, sıvı faz yüksek difüzyon hızıyla bir araya gelen taneleri bağlayan lehim görevi görür. Sıvı faz sinterleme için gerekli faktör ıslatmadır. Sıvı, Şekil 2.10'da görüldüğü gibi katı tanelere yayılmalıdır.



Şekil 2.10: Sıvı faz sinterleme faz yüzey enerjileri gösterimi.

Katı, sıvı ve gaz yüzey enerjileri arasındaki ilişki Denklem 2.15'da gösterildiği gibidir.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} * \cos\theta \qquad \textbf{(2.15)}$$

γ_{sv}: katı-gaz yüzey enerjisi

γ_{sl}: katı-sıvı yüzey enerjisi

γ_{lv}: sıvı-gaz yüzey enerjisi

Islatıcı sıvı küçük bir temas açısına sahiptir. Islatıcı sıvı film yoğunlaşmaya yardımcı olan bir yüzey gerilimi sağlar. Çoğunlukla, ıslatma katı sıvının içinde çözünebilir

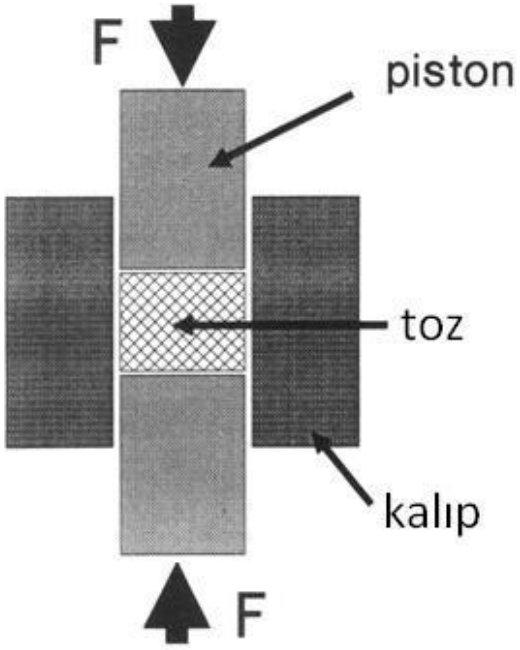
hale geldiğinde meydana gelir. Ek olarak bu çözünme katının sıvıya doğru difüzyonunu da sağlar. Bu yüzden difüzyon hızları katı faz sinterlemeye göre oldukça yüksektir. TiC-Ni, WC-Co ve Cu-Ni gibi sistemler sıvı faz sinterleme özelliğini gösterirler [24].

2.5.3 Basınç yardımı ile sinterleme

Basınç yardımlı sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulamasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı, düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Basınç yardımı ile sinterleme üç farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlar sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleridir [26].

2.5.3.1 Sıcak presleme

Sıcak presleme basınçla artan kompakt yoğunlaşmasının göstergesidir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi tek eksenli basınç kullanılarak kalıp içinde gerçekleştirilir. Grafit kalıplar indüksiyon ısıtmasına olanak sağlar, ancak malzemeyi kirletebilir. Molibdenyum alaşımları gibi refrakter metaller ve alümina ya da silisyum karbür gibi seramikler kalıp malzemesi olarak kullanılabilir. Bu durumlarda ise, kalıp ve numuneyi ısıtması için gerekli harici ısıtıcılar kullanılır. Sıcak presleme süresince ilk yoğunlaşma partikül temas bölgelerinde plastik akış ile gerçekleşir. Sıcaklık kritik faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmayı kolaylaştırır [24].



Şekil 2.11: Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi [27].

Uygulanacak maksimum sıcaklık kalıp malzemeye bağlıdır ve 2200^{o}C'ye kadar yükselebilir. Uygulanan maksimum basınç ise 50 MPa'dır. Kompakt kirlenmesini azaltmak amacıyla genellikle vakum atmosferi tercih edilir. Sonuç olarak sıcak presleme ekipmanı pahalıdır, ancak yüksek sertlikte ve toklukta malzeme üretmek için yaygın bir kullanıma sahiptir [24].

2.5.3.2 Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme yönteminde, sıcak preslemeden farklı olarak basınç numuneye eş zamanlı olarak tüm yönlerden uygulanır. Böylelikle daha az partikül-partikül kayması gerçekleşir. Bunun bir sonucu, partiküller üzerindeki yüzey filmleri tam yoğunluk sağlandığında bile önceki gibi kalabilir. Ayrıca kompakt yüzeyi konteynır yüzünden kirlenebilir, bu yüzden bu kirlilikler sıcak izostatik presleme işlemi sonrası kimyasal ayrıştırma ya da aşındırma ile yok edilmelidir. Bunlar ekstra maliyet anlamına gelir ve bu yöntemin net şekil teknolojisinde kullanımını azaltır. 2200^{o}C'ye varan sıcaklık ve 200 MPa'a varan basınç uygulaması bu yöntemde mümkündür [24].

Basınç, basınç odasına yollanan gazın miktarı ile belirlenir. Kontrol parametreleri zaman, sıcaklık ve basınçtır. Sinterlenmek istenen malzeme sisteme toz olarak ve ön sinterlenerek olmak üzere iki türlü beslenebilir. Kapalı por yapısına ön sinterlenmiş malzemelerin sonradan sıcak izostatik preslenmeleri sinter-hip olarak da bilinir.

Amaç malzemenin kendini taşıyacak bir mukavemete eriştikten sonra HIP'lenmesidir. Doğrudan tozların beslendiği diğer yöntemde ise metal ya da cam kalıplar kullanılır. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Proses esnasında kalıp, sinterlenecek ile doldurulur. Vakuma alınan sistem gaz giderme işlemine tabi tutularak buharlaşan ürünler uzaklaştırılır. Vakum ve gaz boşaltım sistemlerinden sonraki adım sistemin vakum ile sızdırmaz hale getirilmesidir. Ortamda gaz kalmaması çok önemlidir, çünkü ortamda kalacak istenmeyen gazlar sinterlenen malzemede porozite anlamına gelir. Tozların içerisinde bulunduğu kap, içten ısıtmalı bir haznenin içerisindedir. Bu yöntem Al_2O_3, ZrO_2, Si_2N_3 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3-ZrO_2 gibi kesici takım uçlarının; nikel titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajları sistemin maliyetinin çok yüksek oluşu ve de oldukça zahmetli bir yöntem olmasıdır [21].

2.5.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

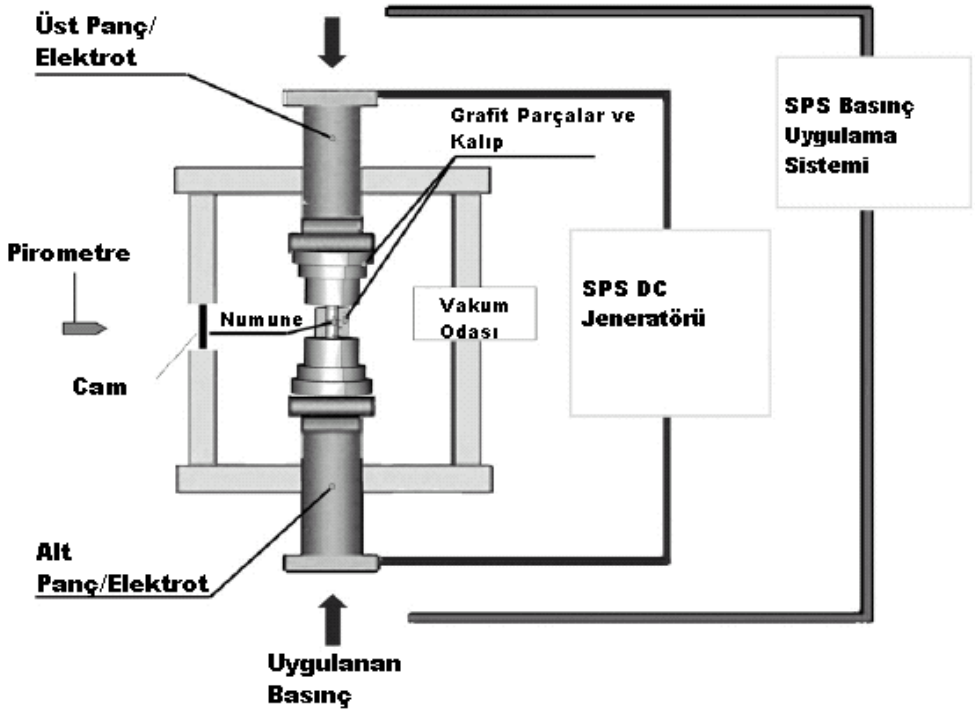
Spark plazma sinterleme sistemi, sıcak presleme sistemine benzer şekilde malzemelerin yüksek sıcaklıkta eksenel (dikey) yük uygulanarak kompaktlaştırılması, sinterlenmesi, yağunlaştırılması ya da birleştirilmesi amacıyla kullanılan bir sistemdir. Ancak, spark plazma sinterleme sisteminde numunenin ısıtılması, sıcak pres sisteminden farklı olarak, kalıp sistemini dışardan çevreleyen resistantlar yardımıyla, dış kısımda dirençlerde oluşan ısının içeriye doğru taşınması yerine, enerjinin numuneye alt ve üst kısımdan temas eden grafit yük uygulayıcılar tarafından doğrudan uygulandığı bir sistemdir [28].

Spark plazma sinterleme yönteminde toz kompaktlardan geçen yüksek elektrik akımı sayesinde dakikada yaklaşık 500°C'e varabilen ısıtma hızlarına ulaşılır. Bu da diğer sinterleme yöntemlerine göre çok daha düşük sinterleme sürelerinde sinterlemenin bitmesini sağlar. SPS yöntemiyle metalik, seramik ve kompozit malzemelerin yanı sıra polimerlerin ve termoelektrik yarı iletken parçaların sinterlenmesi mümkündür. SPS esnasında yüksek hızda toz yoğunlaşması sağlamak için darbeli doğru elektrik akımı ve tek eksenli basınç birlikte uygulanır [24].

Diğer yöntemlere göre avantajları;

- Düşük sinterleme süreleri (5-20dk.)
- Partikül yüzeylerindeki yüksek sıcaklıktan dolayı daha temiz partikül yüzeyleri
- Yüksek ısıtma ve soğutma hızları (~500°C/dk.)
- Düşük tane büyümesi
- Kolay uygulanması [30].

Spark plazma sinterleme yönteminde toz numuneler Şekil 2.12'de gösterildiği gibi grafit kalıp içine yerleştirilir. Spark plazma sinterleme prosesi, DC akımının çok kısa sürelerle açılıp kapanma enerjisinin kullanıldığı, basınç yardımlı, kesikli (pulsed) akım sinterleme prosesidir. Toz malzemeye, DC puls voltaj ve akımın açılıp kapanmasının tekrarlı uygulanmasıyla, numunede ark oluşum noktaları ve bölgesel yüksek sıcaklıklı ısınma noktaları oluşur [28].



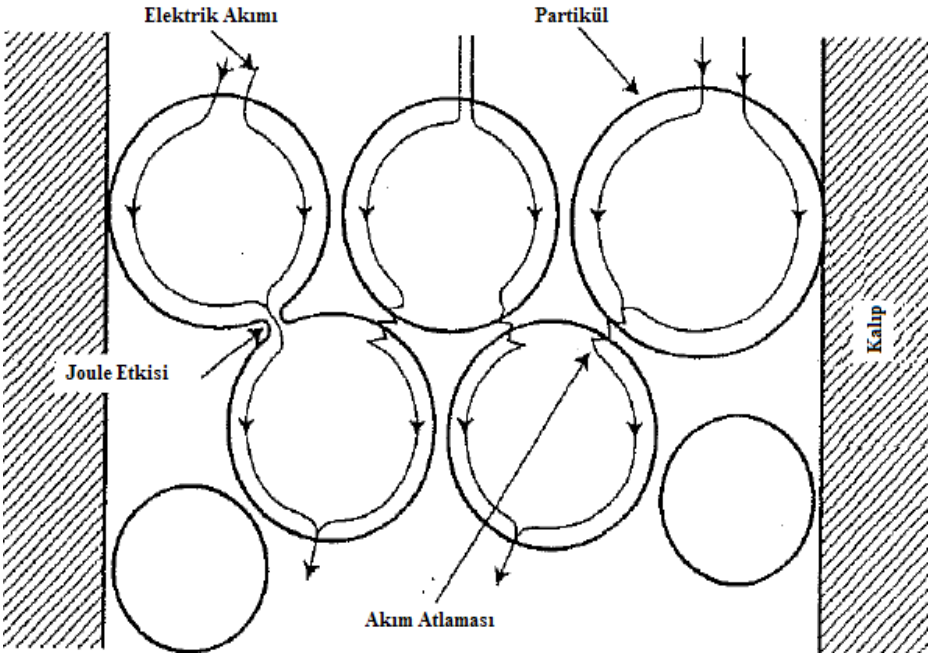
Şekil 2.12 : Spark plazma sinterleme uygulamasının şematik gösterimi [29].

Yüksek enerjili, düşük voltaj spark kesikli akımı, taneler arasında sıcaklığın 2000^{o}C'nin üzerinde yükseldiği, ısıl ve elektrolitik difüzyonun optimum hal aldığı difüzyonun optimum hal aldığı anlık noktasal plazmalar oluşturur. Böylece sadece yüzey bölgesi çok yüksek sıcaklığa yükselmiş olan taneler arasında boyun oluşumu ve taşınım mekanizmaları birkaç dakika gibi kısa sürelerde tamamlanarak ve basınç

yardımlı plastikleşmenin de katkısıyla sıcak presleme ve sıcak izostatik preslemeye nazaran çok daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde malzemelerin yüksek yoğunluklara sinterlenmesi sağlanır [28].

- **Spark plazma sinterleme mekanizması**

Spark plazma sinterleme mekanizması üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama plazma ısıtmasıdır. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi toz partiküllerinden geçen darbeli elektriksel akım partiküller arası boşluklarda spark plazma üretilmesine ve partikül yüzeylerinin anlık ısınmasına sebep olur. Bu yüksek sıcaklıklar partikül yüzeyinde bulunan impüritelerin buharlaşmasını ve daha temiz partikül yüzeyinin oluşmasını sağlar. Temizlenen partikül yüzey tabakaları erir ve diğer partiküllerle birleşerek boyun oluşturur. İkinci aşama Joule ısıtmasıdır. Akım, oluşan boyundan bir partikülden diğerine akar. Joule ısısı elektriksel akım tarafından üretilir ve atom/moleküllerin difüzyonunu artırır. Son aşama ise plastik deformasyondur. Tek eksenli kuvvet altında deformasyona uğrar ve sonuç olarak %99 ve üzeri yoğunluğa sahip malzeme üretilir [30].



Şekil 2.13: Spark plazma sinterleme mekanizması [26].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada B_4C-TiB_2 kompozitlerinin reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilmesinde başlangıç hammaddesi olarak bor karbür, titanyum dioksit ve karbon siyahı tozları kullanılmıştır. Kullanılan HS kalite bor karbür tozu Alman H.C.Starck firmasından temin edilmiştir ve tozun Bor/Karbon oranı 3,7-3,8'tir. Alman Merck firmasından temin edilen titanyum dioksit tozu ve İspanyol Elftex firmasından temin edilen karbon siyahı tozlarının ortalama partikül boyutu ve yüzey alanı özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan başlangıç tozlarının ortalama partikül boyutu ve yüzey alanı özellikleri.

Toz Çeşidi	Ortalama partikül boyutu(μm)	Spesifik yüzey alanı (m^2/g)
B_4C	0,8	15,0-20,0
TiO_2	1,7	4,8
Karbon siyahı	17,4	2,37

3.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler

B_4C-TiB_2 kompozitlerinin üretimi için yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan tozların tartımları 0,001 g hassasiyetli Mettler Toledo marka PG502-S model terazi ile yapılmıştır. Deneyler için gerekli miktarlarda tartılan bor karbür, titanyum dioksit ve karbon siyahı tozları homojen bir karışım elde etmek amacıyla 5 mm çapa sahip YZS bilyeler kullanılarak 24 saat boyunca etanol ortamında bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi sonunda etanol uzaklaştırması 100^oC'de 48 saat boyunca WTC Binder marka etüvde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrasında tozlar 500 μm açıklığa sahip elek kullanılarak granüle edilmiştir.

Kurutulan ve granüle edilen toz karışımları 50 mm çapında, 5 mm kalınlığında dairesel şekilli grafit kalıplara yerleştirilmiştir. Panç ve grafit kalıp arasındaki boşluğa numunenin kalıp duvarına yapışmasını önlemek amacıyla grafit kâğıt yerleştirilmiş ve grafit kalıp, grafit gömlek ile kaplanmıştır.

Kalıplara yerleştirilen numuneler Dr. Sinter 7.40MK-VII model spark plazma sinterleme cihazında yaklaşık 125^{o}C/dk ısıtma hızıyla, vakum ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Cihazın maksimum yük uygulama kapasitesi 1000 kN olup bu yük malzemeye hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır. Sinterleme deneyi başlangıcında kalıp/panç/numune sistemi ve elektrotlar arasındaki teması korumak amacıyla minimum 8 MPa basınçla deneylere başlanmış, 60 MPa'lık basınç, numuneler sinterleme sıcaklığında reaksiyonlar sonucu oluşan gazların numuneden giderilmesi beklendikten sonra uygulanmıştır. Deneyler sırasında 12:2 darbeli (ON-OFF) doğru akım ısıtma prosesi uygulanmıştır.

Sinterleme işleminden sonra elde edilen numunelerin üzerindeki grafit kâğıt tabakasını ortadan kaldırmak için kumlama işlemi yapılmıştır. Kumlanan numunelerin kesimi Buehler Met2000 marka kesme cihazında elmas diskle yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yoğunlukları AND marka 1653 model yoğunluk ölçme cihazında Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Eğme mukavemetleri ise Shimadzu Autograph cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kesilen numunelerin kesme yüzeylerine metalografik işlemler uygulandıktan sonra sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Struers Duramin A300 marka ölçüm cihazında yapılmıştır. X'Pert PRO Panalytical X ışınları analizi cihazı kullanılarak kompozitlerin sahip olduğu fazlar belirlenmiş, JEOL JSM 7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunelerin kırık yüzeylerinde mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

3.3 Deneylerin Uygulanışı

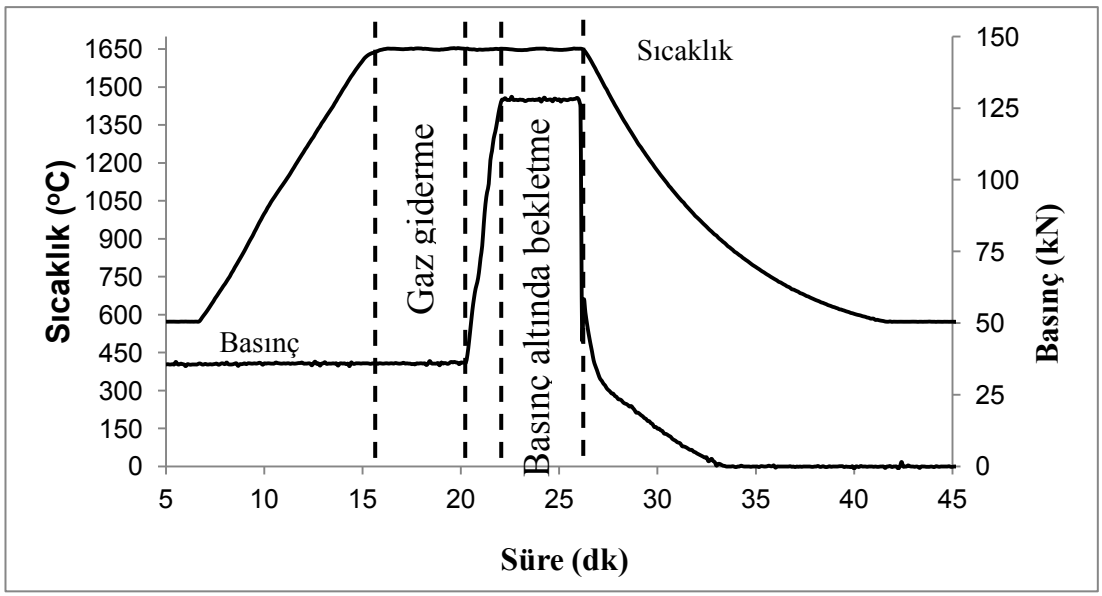
Bor karbür, titanyum dioksit ve karbon siyahı başlangıç tozları hacimce % 5, 10 ve 15 TiB_2 içerecek şekilde 0,001 g hassasiyetli terazi ile tartılmıştır. Gerekli B_4C, TiO_2 ve karbon tozlarının miktarları Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Tartılan tozlar homojen bir karışım elde etmek amacıyla, 5 mm çapa sahip YZS bilyeler kullanılarak 24 saat boyunca etanol ortamında bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi sonunda etanol uzaklaştırması 100^{o}C'de 48 saat boyunca

etüvde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrasında tozlar 500 μm açıklığa sahip elek kullanılarak granüle edilmiştir.

Çizelge 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç toz miktarları.

Hac. % TiB_2	B_4C tozu (g)	TiO_2 tozu (g)	C tozu (g)	Toplam ağırlık (g)
5	22,74	2,37	0,53	25,64
10	20,99	4,44	1,00	26,43
15	19,45	6,26	1,41	27,12

Hac. %5 TiB_2 içeren numuneler için deneyler vakum atmosferinde faz dönüşüm sıcaklıklarını ve kompozit yoğunlaşmasına sinterleme sıcaklığının etkisini belirlemek için 1500°C-1700°C arasında değişen sıcaklıklarda, 40 ve 60 MPa basınç altında, hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren numuneler için ise argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında gaz giderme işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında uygulanan ısıtma hızı 125°C/dk'dır. B_4C, TiO_2 ve karbon arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan uçucu gazların numuneden giderilmesini sağlamak amacıyla sinterleme sıcaklığında 4 dk beklendikten sonra basınç yaklaşık 1 dk içerisinde uygulanmıştır. Daha sonra numuneler basınç altında 4 dk daha bekletilmişlerdir. Gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin deneyler sırasında sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde gaz giderme işlemi sırasındaki sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi.

Spark plazma sinterleme sırasında sıcaklık, kalıp yüzeyine fokuslanmış optik pirometre ile ölçülmüş ve akım manuel olarak kontrol edilmiştir. Spark plazma sinterleme süresince numunelerin lineer çekilmesi, pançın yer değiştirmesiyle takip edilmiştir. Artan numune sıcaklığının sebep olduğu grafit panç termal genleşmesi ihmal edilmiştir. Çapı 50 mm ve kalınlığı 5 mm olan dairesel şekilli sinterlenmiş numuneler, üzerlerindeki grafit kâğıdın giderilmesi için kumlama işlemine tabi tutulmuştur.

Kumlanan numunelerin kesimi elmas uçlu kesici diskle yapılmıştır. Elmas disk ile kesilen numunelerden uygun boyutta parçalar alınarak bakalite alınmıştır. Kesim yüzeylerine sırasıyla Piano, Allegro, Largo ve Dac çuhalarında parlatma işlemi yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yoğunlukları Archimed prensibi ile 3.1, 3.2 ve 3.3 numaralı formüller doğrultusunda otomatik olarak ölçülmüştür.

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

$$B = \rho \ : \ _f \times \ \textbf{(3.2)}$$

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

F_{net} :efektif yer çekimi,

m_b: numune kütlesi,

g: yerçekimine bağlı hızlanma

B: sıvının kaldırma kuvveti,

ρ: sıvı yoğunluğu,

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R: su üstünde kalan kısmın oranı,

V_b: numune hacmi

Numunelerin rölatif yoğunlukları ise 3.4'teki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

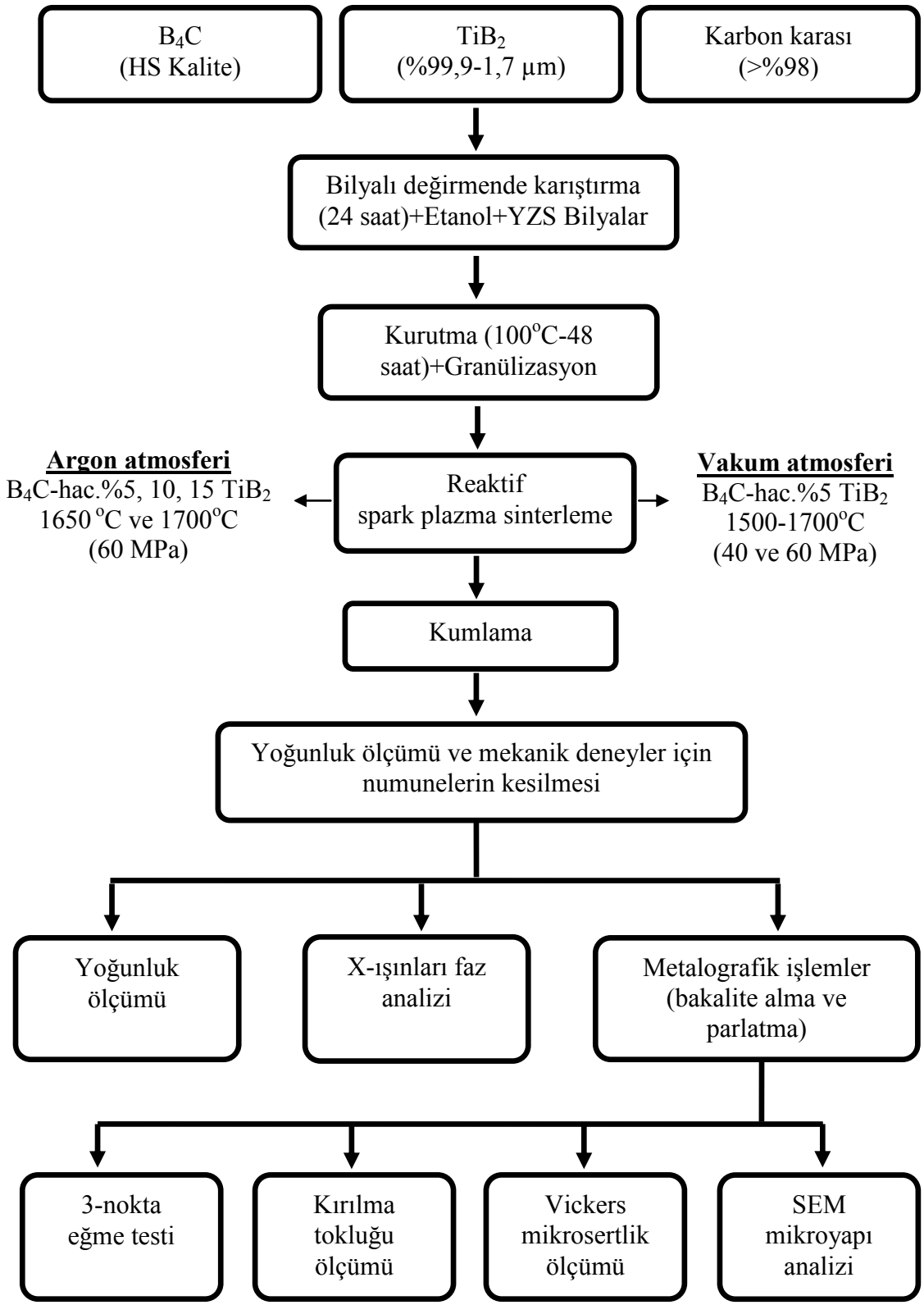
$$d_R = d_1 / d_2 \times \ 00 \textbf{(3.4)}$$

d_1:ölçüm sonrası bulunan yoğunluk

d_2: hesaplanmış teorik yoğunluk

d_r: rölatif yoğunluk

Bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin üretiminde uygulanan deneysel çalışmalarda Şekil 3.2'deki işlem sırası izlenmiştir.



Şekil 3.2: Deneysel çalışmalar akış şeması.

Sinterlenmiş numunelerin fazları X-ışınları analizi cihazı kullanılarak belirlenmiş, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunelerin kırık yüzeylerinde mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Nihai parlatmaya ulaşan numunelerin mikrosertlik cihazında Vickers sertlik değerleri 1 kg yük uygulanarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu ölçümünde her bir sertlik değerine karşı oluşan ortalama çatlak boyları da ölçülmüştür. Elde edilen ortalama çatlak boyları değerleri 3.5'teki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$K_c = 0.016\left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2}\left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \qquad \textbf{(3.5)}$$

K_c: Kırılma tokluğu ($MNm^{-3/2}$)

E: Young modülü (GPa)

H_v: Sertlik (N/mm^2)

P: Uygulanan yük (N)

c: Ortalama çatlak boyu (mm)

Eğme mukavemeti ölçümü için ASTM E 399-90 standardına göre kesilen numune yüzeyleri parlatılmış ve parlatılan numunelere Shimadzu Autograph cihazı kullanılarak 3-nokta eğme testi uygulanmıştır. Numune boyutları ve uygulanan kuvvet değerlerinin 3.6 numaralı eşitlikte yerine konulması ile eğme mukavemeti değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma_{\cdot} = \frac{3.F.l}{2.b.d^2} \qquad \textbf{(3.6)}$$

F= Uygulanan yük

l: Mesnetler arası mesafe

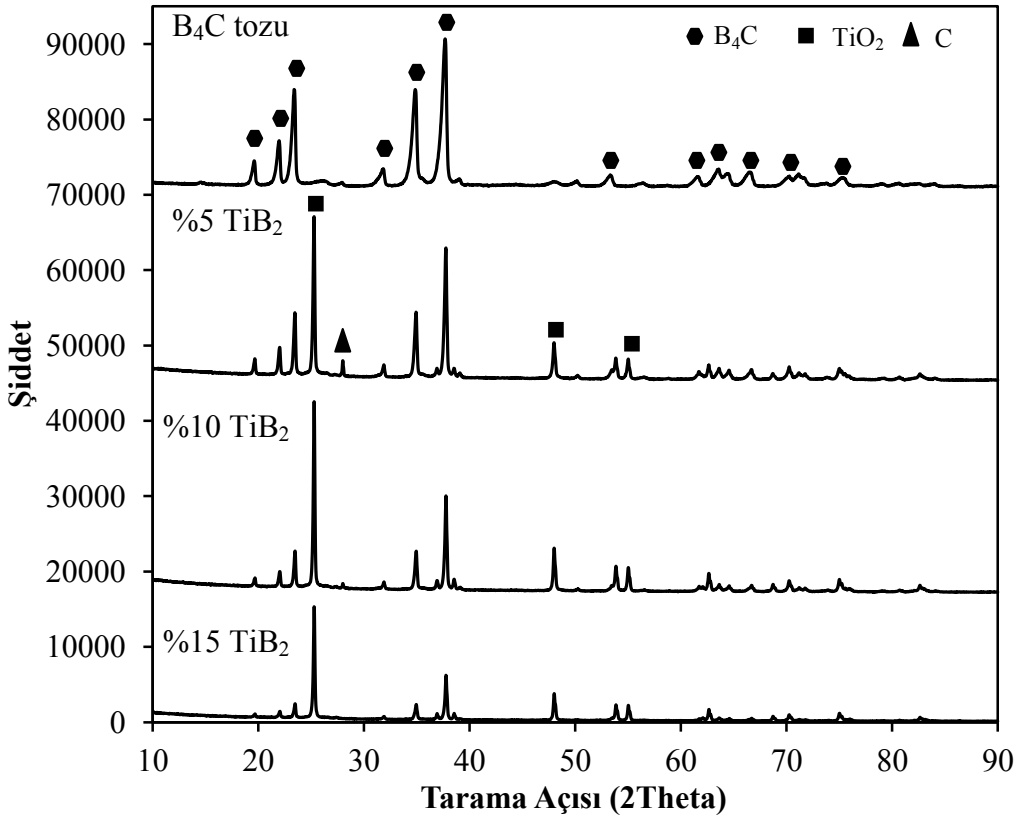
b: Numunenin genişliği

d: numunenin yüksekliği

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İncelemeleri

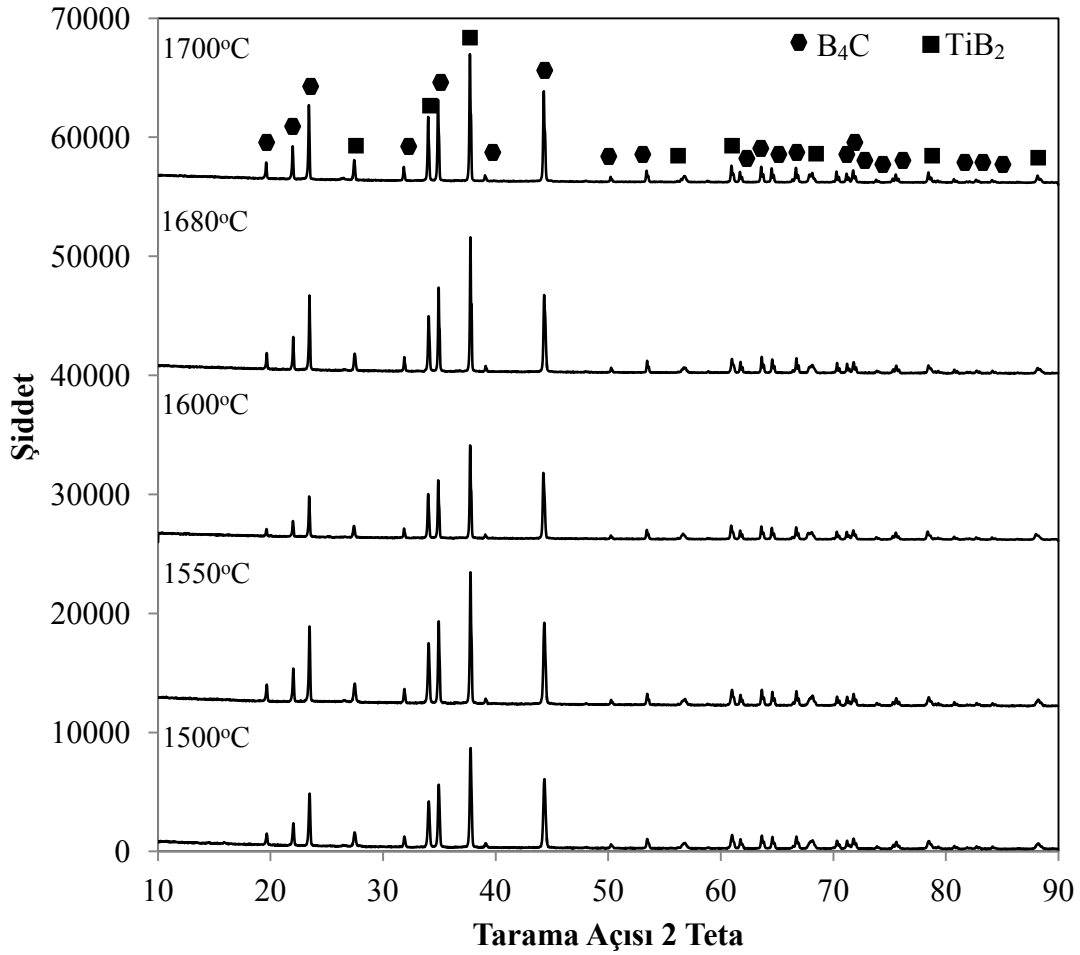
Reaktif spark plazma sinterleme deneyleri hac. %5 TiB_2 içeren B_4C numuneleri için vakum atmosferinde 1500-1700^oC arasında değişen sinterleme sıcaklıklarda 40 ve 60 MPa basınç altında; hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C numuneleri için ise; argon atmosferinde 1650^oC ve 1700^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında gerçekleştirilmiş ve yapılarda oluşan faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle incelenmiştir. Deneylerde kullanılan HS kalite bor karbür tozu ve hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 oluşturacak şekilde hazırlanmış bor karbür, titanyum dioksit ve karbon başlangıç tozlarına ait X-ışınları analizleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan HS kalite bor karbür tozu ve hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 oluşturacak şekilde hazırlanmış B_4C, TiO_2 ve karbon başlangıç tozlarına ait X-ışınları analizi sonuçları.

Şekil 4.1'de verilen toz karışımlarının X-ışınları analizinde karışımlardaki TiO_2'nin hacimce miktarı arttıkça B_4C fazının pik şiddetinde azalma olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2'de hac. %5 TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış bor karbür, titanyum dioksit ve karbon başlangıç toz karışımlarının vakum atmosferinde, 1500-1700°C aralığındaki farklı sinterleme sıcaklıklarında, 40 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları analizleri verilmiştir.

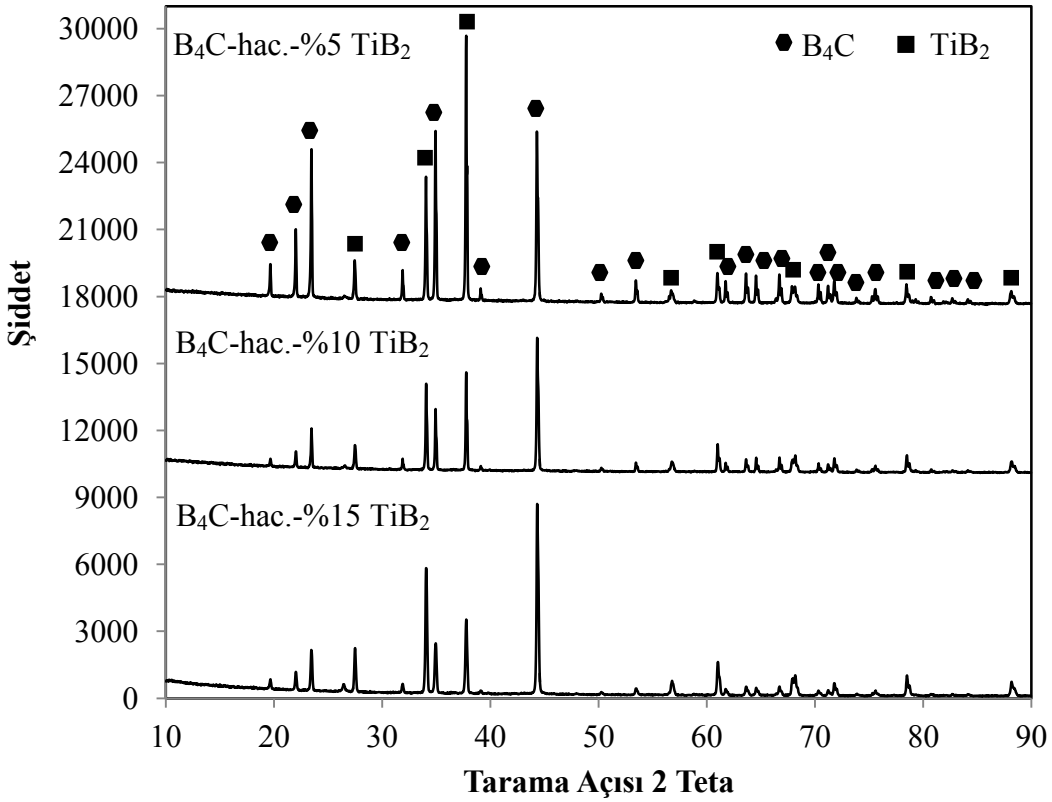


Şekil 4.2 : Hac. %5 TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış başlangıç karışımlarının vakum atmosferinde, 1500-1700°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları analizi sonuçları.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi vakum atmosferinde 1500-1700°C arasındaki farklı sinterleme sıcaklıklarda yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinden elde edilen hac. %5 TiB_2 içeren numunelerde B_4C ve TiB_2 dışında başka faz

bulunmamaktadır. Ayrıca 1500°C'nin başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli bir sıcaklık olduğu görülmektedir.

Şekil 4.3'te ise; argon atmosferinde hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış toz karışımlarının 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.3 : Argon atmosferinde farklı sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içereren B_4C numunelerin X-ışınları analizi sonuçları.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında reaktif spark plazma sinterlenen numunelerin X-ışınları analizlerinde sadece B_4C ve TiB_2 fazlarının varlığı görülmektedir. Bu da B_4C, TiO_2 ve C tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu redüklenmemiş faz olmadığını göstermektedir. Yapıya ilave edilen hacimce TiB_2 miktarı arttıkça, difraksiyon paternlerinde B_4C'ye ait pik şiddetinde azalma görülmektedir.

4.2 Rölatif Yoğunluğun Sinterleme Sıcaklığı, Süresi ve TiB_2 Miktarı ile Değişimine Ait İncelemeler

Reaktif spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş numunelerin yoğunluk değerleri AND marka 1653 model hassas yoğunluk ölçme cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüştür. Hac. %5 TiB_2 içerecek şekilde hazırlanmış başlangıç toz karışımlarının vakum atmosferinde, 1500-1700^oC aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin rölatif yoğunlukları Çizelge 4.1'de verilmiştir. B_4C- hac. %5 TiB_2 kompozitinin teorik yoğunluğu 2,62 g/cm^3'tür.

Çizelge 4.1 : Vakum atmosferinde, 1500-1700^oC aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin rölatif yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (˚C)	Gaz giderme süresi (dk)	Basınç altında bekletme süresi (dk)	Ölçülen yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif yoğunluk (%)
1500	4	5	2,46	93,9
1550	4	5	2,41	92,0
1600	4	5	2,50	95,5
1600	8	5	2,47	94,2
1680	4	5	2,46	94,0
1700	4	5	2,57	98,4*

*Numune ortasında ergime gerçekleşti, yoğunluk ölçümü numune kenarlarından yapıldı.

Hac. %5 TiB_2 içeren numunelerle 40 MPa basınç altında yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde, %95,5 ile en yüksek rölatif yoğunluk değeri 1600^oC'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanarak üretilmiş numunede elde edilmiştir. Aynı reaktif spark plazma sinterleme koşullarında gaz giderme süresi 8 dk olarak üretilen numunenin rölatif yoğunluğu %94,2 olarak ölçülmüştür. Bu veriler gaz giderme süresini uzatmanın rölatif yoğunluğa olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir. 1700^oC'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak üretilen numunenin ortasında ergime gerçekleşmiş, numunenin kenarlarından alınan parçaların rölatif yoğunluğu %98,4 olarak ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda, vakum atmosferinde farklı

sinterleme farklı sinterleme sıcaklıklarında, 40 MPa basınç altında reaktif spark plazma sinterlenen numunelerin fazla miktarda porozite içerdikleri görülmektedir.

Vakum atmosferinde daha yüksek yoğunluğa sahip kompozit üretimi için; hac. %5 TiB_2 içeren toz karışımları 60 MPa basınç altında, 1650^oC ve 1675^oC sinterleme sıcaklıklarında 4 dk gaz giderme, 5 ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiştir. Elde edilen numunelere ait yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Vakum atmosferinde, 1650^oC ve 1675^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (˚C)	**Gaz giderme süresi (dk)**	**Basınç altında bekletme süresi (dk)**	**Ölçülen yoğunluk (g/cm^3)**	**Rölatif yoğunluk (%)**
1650	4	5	2,53	96,6
1650	4	10	2,53	96,6
1675	4	5	2,47	94,4*

*Numune ortasında ergime gerçekleşti, yoğunluk ölçümü numune kenarlarından yapıldı.

Vakum atmosferinde 60 MPa basınç altında 1650^oC'de 4 dk gaz giderme, 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş numune ile aynı sinterleme şartlarında basınç altında bekletme süresi 10 dk'ya çıkartılarak üretilen numunenin rölatif yoğunlukları %96,6 olarak ölçülmüştür. 1675^oC'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak üretilmiş numunenin ortasında ergime gerçekleşmiş, numunenin kenarlarından alınan parçaların rölatif yoğunluğu %94,4 olarak ölçülmüştür.

Argon atmosferinde 1650^oC ve 1700^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 4 dk gaz giderme, 5 ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren bor karbür numunelerinin yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Argon atmosferinde 1650^oC sinterleme sıcaklığında reaktif spark plazma sinterlenmiş hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür numuneleri %98,5 ve %97,0 ile vakum atmosferinde aynı sinterleme şartlarında üretilen numunelerden daha yüksek rölatif yoğunluğa sahiptirler.

Çizelge 4.3 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin yoğunluk ve rölatif yoğunluk değerleri.

Hac.% TiB_2 miktarı	Teorik yoğunluk (g/cm^3)	Sıcaklık (°C)	Gaz giderme süresi(dk)	Basınç altında bekletme süresi(dk)	Ölçülen yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif yoğunluk (%)
5	2,62	1650	4	5	2,58	98,5
		1650	4	10	2,56	97,0
10	2,72	1650	4	5	2,54	93,4
		1650	4	10	2,56	94,0
		1700	4	5	2,62	96,0
		1700	4	10	2,71	99,6
15	2,82	1650	4	5	2,64	93,6
		1650	4	10	2,81	99,6
		1700	4	5	2,80	99,3*
		1700	4	10	2,78	98,6*

*Numune ortasında ergime gerçekleşti, yoğunluk ölçümü numune kenarlarından yapıldı.

Sinterleme sıcaklığının arttırılması ve basınç altında bekletme süresinin uzatılması numunelerin porozitelerinin kapanmasında genel olarak olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir. B_4C-hac. %10 TiB_2 numunelerinin 1650°C'de 5 ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %93,4 ve %94,0 olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığının 1700°C'ye çıkarılıp, 5 dk ve 10 dk basınç altında bekletilerek yapılan reaktif sinterleme sonucunda ise rölatif yoğunluklar artış gözlemlenmiştir. Hacimce TiB_2 miktarının %15'e çıkarılmasıyla 1650°C'de 5 dk ve 10 dk basınç altında bekletilerek reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %93,6 ve %99,6 olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 1700°C'ye çıkarılıp, 5 ve 10 dk basınç altında bekletilerek yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin orta kısımlarında ergime gerçekleşmiş, kenar kısımlardan alınan parçaların rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %99,3 ve %98,6 olarak hesaplanmıştır. 1700°C'de hac. %15 TiB_2 içeren numunelerde kısmi ergimenin gerçekleşmesi, TiB_2 miktarının sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü göstermektedir.

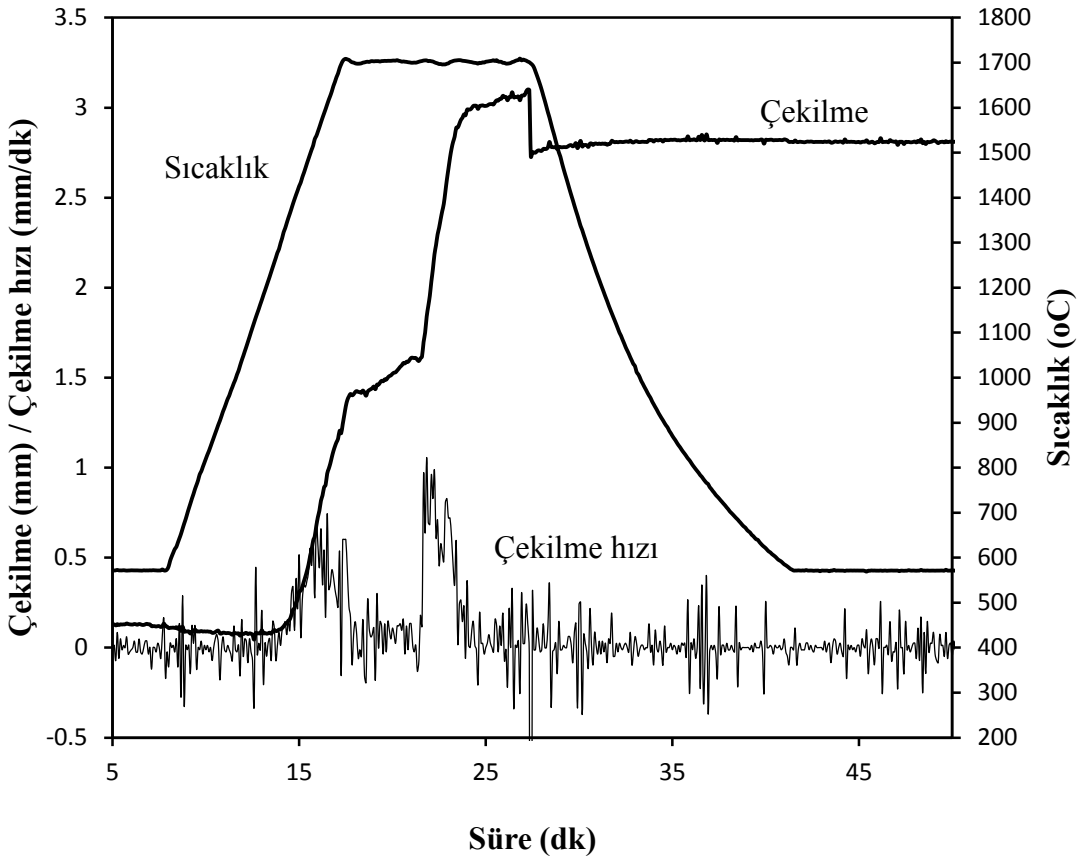
4.3 Reaktif Spark Plazma Sinterlenme Sırasındaki Çekilme ve Vakum Basıncı Değişimleri

Hac. %5, 10 ve 15 oranlarında TiB_2 içeren numunelerle yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek ve yüksek yoğunluklu numune elde etmek için farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan reaktif spark plazma sinterleme çalışmalarında hacimce yüzde TiB_2 miktarının değişmesiyle numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıklarında farklılık tespit edilmiş ve her bir bileşim için yapılan deneylerde çekilmeye başlama sıcaklık aralıkları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi TiB_2 miktarının artması numunelerin çekilmesi için gereken başlangıç sıcaklığını düşürmektedir.

Çizelge 4.4 : Vakum ve argon atmosferlerinde hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren numunelerin reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sırasındaki çekilmeye başlama sıcaklık aralıkları.

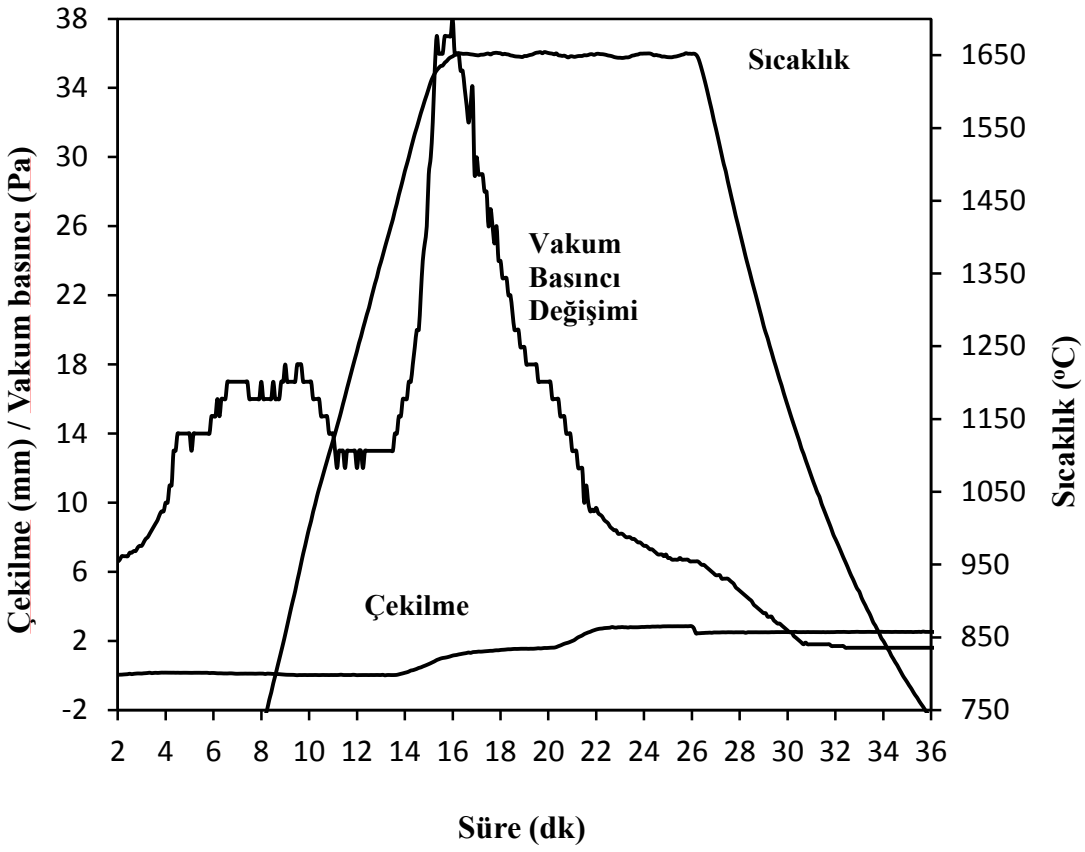
Hac.% TiB_2 miktarı	**Çekilme sıcaklığı aralığı (^oC)**
5	1400-1500
10	1300-1400
15	1000-1150

Vakum ve argon atmosferlerinde yapılan tüm reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde numunelerde çekilme, basıncın uygulanmaya başlamasıyla hızlı bir artış göstermiştir. Argon atmosferinde 1700^{o}C'de 60 MPa basınç altında 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş B_4C-hac. %10 TiB_2 numunesinin sinterleme sırasındaki çekilme ve çekilme hızının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Çekilme yaklaşık olarak 1350^{o}C'de başlamış ve 1700^{o}C'ye kadar artış göstermiştir. Sinterleme sıcaklığında reaksiyonlar sonucu oluşan uçucu gazların giderilmesi amacıyla yapılan 4 dakikalık gaz giderme işlemi süresinde çekilmenin hızında yavaşlama olmuştur. Gaz giderme işleminden sonra basıncın uygulanmaya başlamasıyla çekilmede tekrar hızlı bir artış gözlemlenmiş, basınç altında bekletme devam ettikçe çekilme hızı yavaşlamış ve daha sonraki sürelerde sabit kalmıştır.



Şekil 4.4 : Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %10 TiB_2 numunesinin çekilme ve çekilme hızının sıcaklıkla değişimi.

Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde, aynı sinterleme şartlarında vakum atmosferinde üretilen numunelerin rölatif yoğunlukları, argon atmosferinde üretilen numunelere göre daha düşük değerlere sahiptir. Vakum atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak üretilmiş hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür numunesinin rölatif yoğunluğu %96,6 olarak ölçülürken, aynı şartlarda argon atmosferinde üretilen numunenin rölatif yoğunluğu %98,6 olarak ölçülmüştür. Vakum atmosferinde daha düşük yoğunluklar elde edilmesinin sebebi başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan ara bileşik bor oksitin gaz fazına geçip sistemi terk etmesi olarak düşünülmektedir. Vakum atmosferinde reaktif spark plazma sinterlenmiş %96,6 rölatif yoğunluğa sahip numunenin sinterlenme sırasındaki vakum basıncı ve çekilme değişimleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

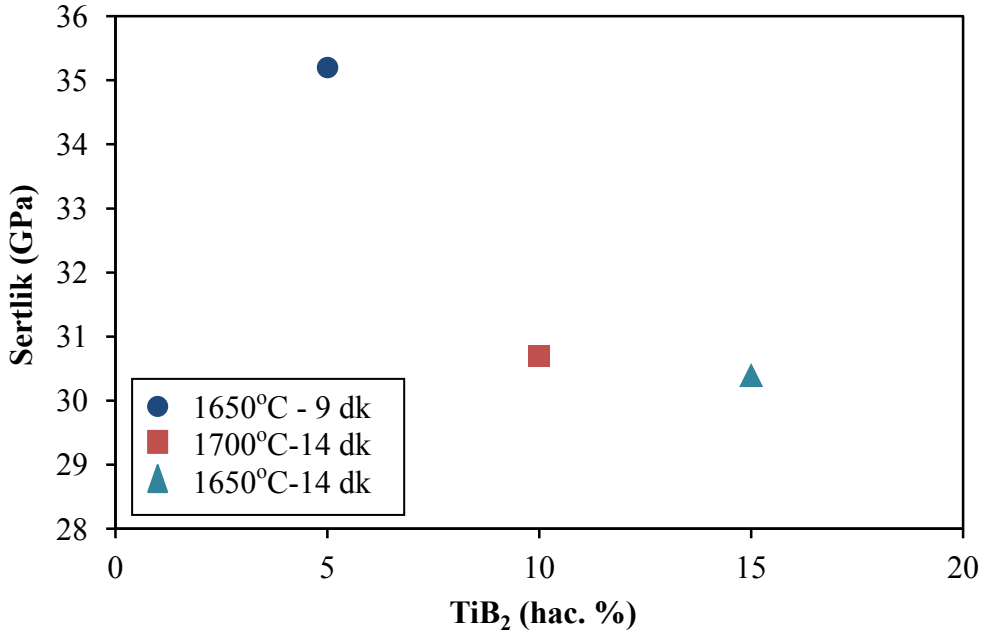


Şekil 4.5 : Vakum atmosferinde 1650°C'de, 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak üretilen B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin reaktif SPS sırasındaki vakum basıncı ve çekilme değişimleri.

Reaktif spark plazma sinterleme deneyi sırasında yaklaşık 1000-1250°C ve 4-11 dakikaları arasında vakum basıncında, numunede çekilme başlamadan artış ve sonrasında azalma gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında vakum basıncındaki değişimin sebebi; B_4C ve TiO_2'nin reaksiyonu sonucu oluşan ara bileşik B_2O_3'in gaz fazına geçip sistemden ayrılması olarak düşünülmektedir. Yaklaşık 1400°C'de 14. dakikada çekilmede artış meydana gelmesiyle birlikte vakum basıncında artış tekrar başlamış, sinterleme sıcaklığı olan 1650°C'de 4 dk gaz giderme süresinin sonunda ise vakum basıncı minimum olmuştur. Vakum basıncındaki bu yüksek değişime B_2O_3 ve C'un reaksiyonu sonucu oluşan CO gaz çıkışı sebep olmaktadır. 4 dk bekleme süresinde sabit kalan çekilmede ise, basınç uygulamasıyla 21. dakikada tekrar artış gözlemlenmiş, 4 dakikalık basınç altında bekletme süresinde 23. dakikadan sonra sabit kalmıştır.

4.4 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığının, Süresinin ve TiB_2 İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkileri

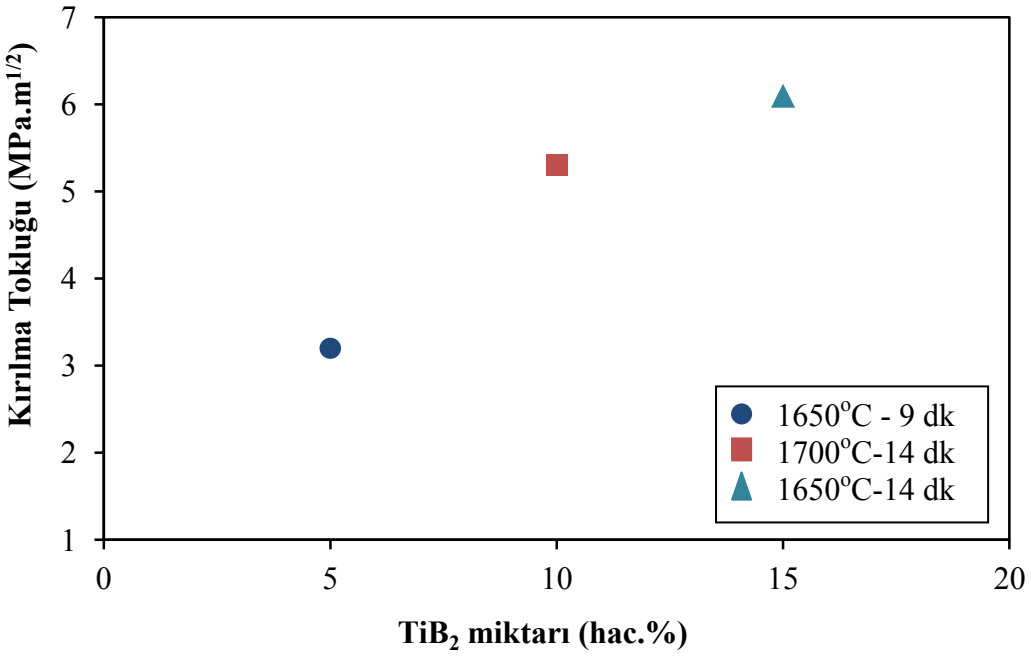
Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile argon atmosferinde 60 MPa basınç altında gaz giderme işlemi yapılarak üretilmiş numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Struers Duramin A300 marka sertlik ölçüm cihazında 1 kg yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Vakum atmosferinde yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sonucu yüksek yoğunluklu kompozit elde edilememesi nedeniyle bu numunelerin mekanik özellikleri incelenememiştir. Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak üretilen bor karbür kompozitlerinin TiB_2 miktarına bağlı sertlik değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin sertlik değerlerinin TiB_2 içeriğine göre değişimi.

Reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilmiş B_4C-TiB_2 numunelerinde, sertliğin TiB_2 miktarının artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. En yüksek sertlik değeri hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür kompozitinde 35,2 GPa olarak ölçülmüştür. Hac. %10 ve hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür kompozitleri ise sırasıyla 30,7 ve 30,4 GPa sertlik değerlerine sahiptir.

Kırılma tokluğu değerleri indentasyon metoduyla ölçülen sertlik değerlerine paralel olarak çatlak boyuna göre hesaplanmıştır. Yapılan kırılma tokluğu ölçümlerinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 6,1 MPa.m$^{1/2}$ değeri ile B_4C-hac. %15 TiB_2 numunesinde ulaşılmıştır. Hac. %5 ve hac. %10 TiB_2 içerikli bor karbür kompozitleri ise sırasıyla 3,2 ve 5,3 MPa.m$^{1/2}$ sertlik değerlerine sahiptir. Farklı sinterleme sıcaklığı, süresi ve yapıda oluşan TiB_2 miktarına bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin TiB_2 içeriğine göre değişimi.

V. Skorokhod ve V. D. Krstic reaktif basınçsız sinterleme yöntemiyle hac. % 15 TiB_2 içeren kompozitte maksimum mekanik özellikler elde ettikleri kompozitte 4,6 MPa.m$^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri elde etmişlerdir [14]. V. Skorokhod ve arkadaşlarının reaktif sıcak presleme yöntemiyle yaptıkları çalışmada ise hac. %15 TiB_2 içeren numunenin kırılma tokluğu 6,1 MPa.m$^{1/2}$ olarak ölçülmüştür [16].

4.5 Eğme Mukavemeti İncelemeleri

Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile 60 MPa basınç altında argon atmosferinde gaz giderme işlemi yapılarak üretilmiş numuneler 3 nokta eğme

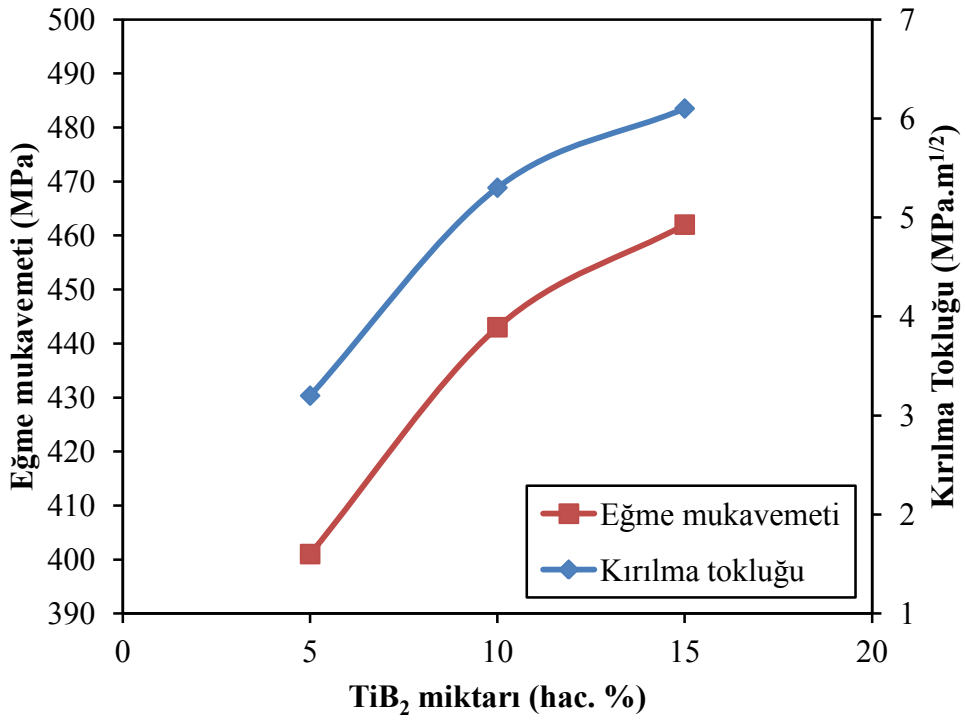
mukavemeti ölçümü için ASTM E 399-90 standardına göre kesilmiş, deneyler Shimadzu Autograph eğme mukavemeti cihazında yapılmıştır. Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak elde edilen hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren bor karbür numunelerinin eğme mukavemeti ölçüm değerleri Çizelge 4.5'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri.

Hac.%TiB_2 miktarı	**Sıcaklık (^{o}C)**	**Sinterleme süresi (dk)**	**Rölatif yoğunluk (%)**	**Eğme mukavemeti (MPa)**
5	1650	9	98,5	401
10	1700	14	99,6	443
15	1650	14	99,6	462

Çizelge 4.5'te de görüldüğü gibi eğme mukavemeti TiB_2 miktarıyla artış göstermektedir. Elde edilen en yüksek eğme mukavemeti değeri 462 MPa ile hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür kompozitinde elde edilmiştir. Yine V. Skorokhod ve arkadaşlarının reaktif basınçsız sinterleme yöntemiyle ürettikleri hac. % 15 TiB_2 içeren B4C numunesinde 500 MPa ile en yüksek eğme mukavemeti değeri elde edilmiştir [14]. V. Skorokhod ve arkadaşları reaktif sıcak presleme yöntemiyle yaptıkları çalışmada ise hac. %15 TiB_2 içeren numunenin eğme mukavemeti 621 MPa olarak ölçülmüştür [16].

Elde edilen numunelerin kırılma tokluklarının artmasıyla eğme mukavemetlerinde de artış gözlemlenmiş, aralarındaki ilişki Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Skorokhod ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kompozitlerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri arasında orantısallık tespit edilmiş, bu orantısallık Griffit bağıntısıyla açıklanmıştır [14]. Reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilen B_4C-TiB_2 kompozitlerinde de kırılma tokluğu ile eğme mukavemetinin arasındaki orantısallık Griffit bağıntısı ile açıklanmaktadır.

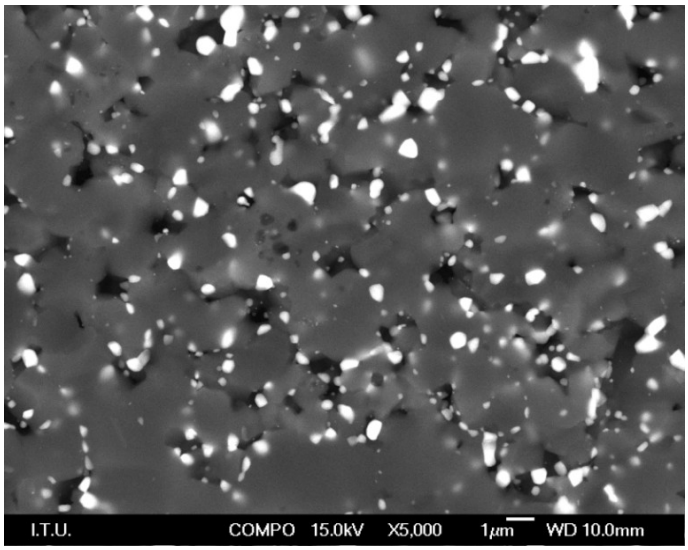


Şekil 4.8 : Argon atmosferinde farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde, 60 MPa basınç altında reaktif SPS'lenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C kompozitlerinin TiB_2 miktarı artışıyla kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri arasında gözlenen ilişki.

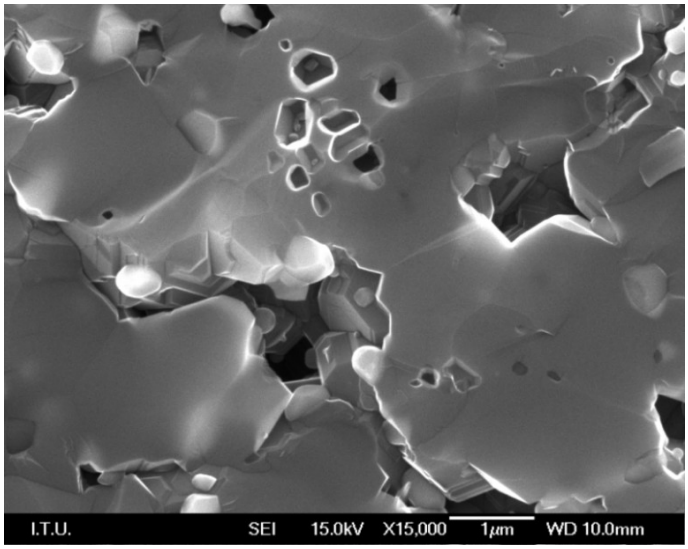
4.6 Mikroyapı İncelemeleri

Vakum ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde elde edilen numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiş ve 500X, 5000X ve 15000X büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden görüntü alınmıştır.

Vakum atmosferinde 1650°C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif spark plazma sinterlenmiş ve % 96,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %5 TiB_2 kompozitinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Görüntüleme sırasında yapılan EDS analizi beyaz renkli alanların TiB_2, koyu renkli alanların ise B_4C olduğunu göstermiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi vakum atmosferinde %96,6 ile en yüksek rölatif yoğunluğa sahip numunede TiB_2 partikülleri etrafında oluşmuş poroziteler görülmektedir. TiB_2 partikülleri yapıda homojen dağılmış ve 1 µm'den küçük tane boyutuna sahiptirler. Şekil 4.10'daki aynı numuneye ait 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüsünde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz çıkışının sebep olduğu poroziteler görülmektedir.

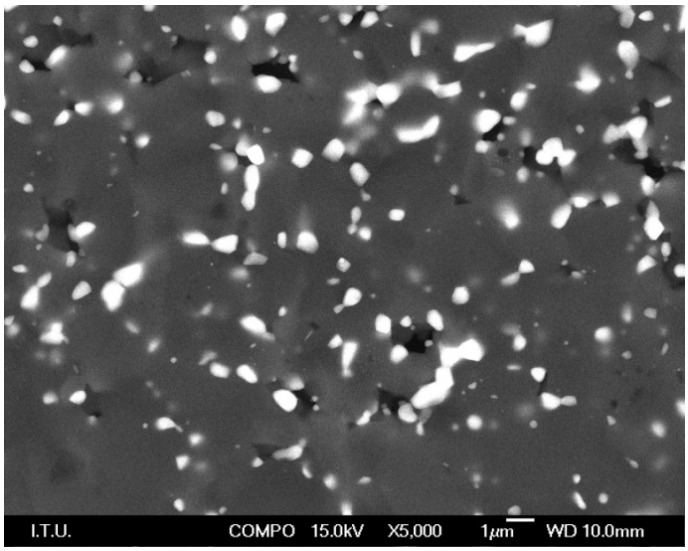


Şekil 4.9 : Vakum atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

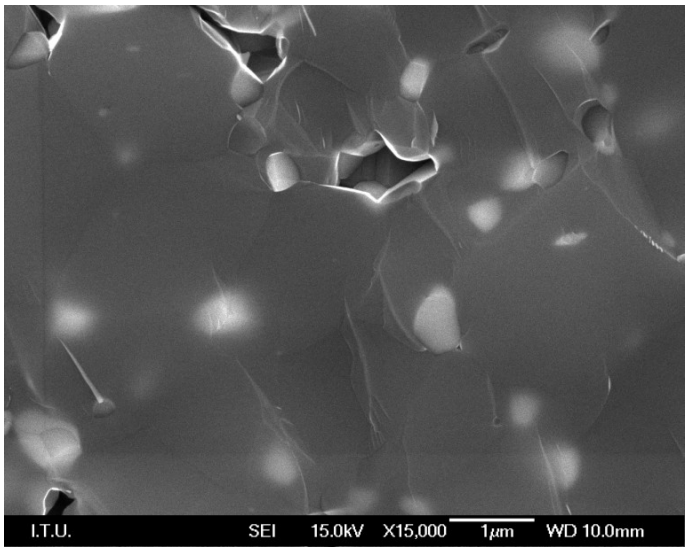


Şekil 4.10 : Vakum atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif spark plazma sinterlenmiş %98,5 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %5 TiB_2 kompozitinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Aynı numuneye ait 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.12'de verilmiştir.

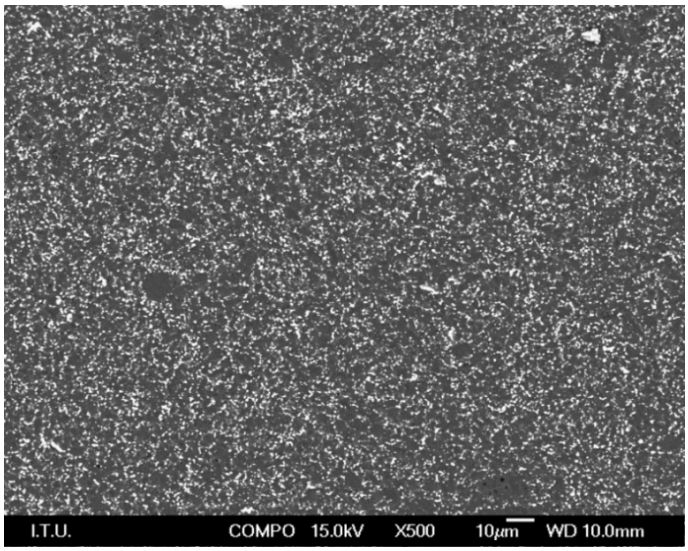


Şekil 4.11 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.



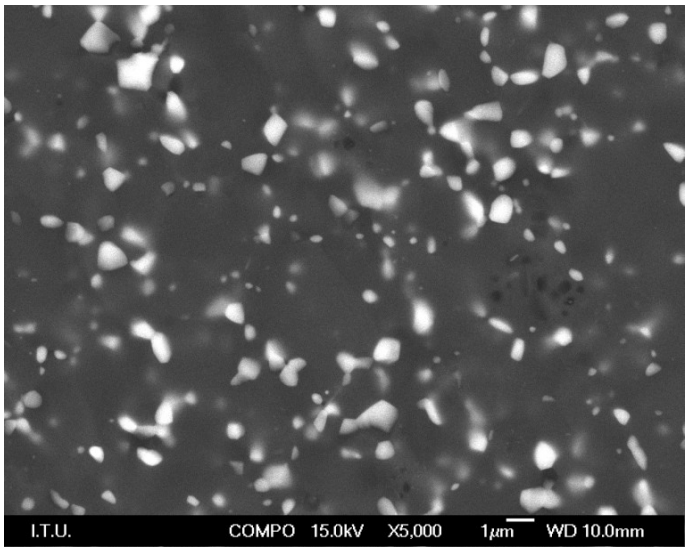
Şekil 4.12 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif spark plazma sinterlenmiş, %99,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %10 TiB_2 kompozitinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

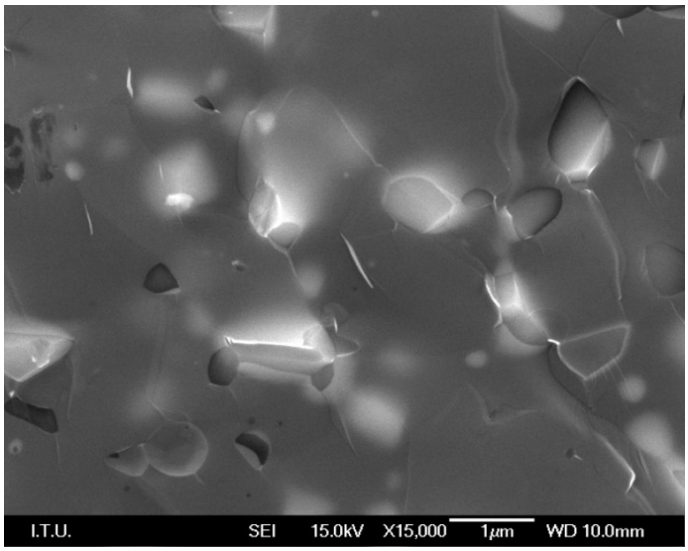


Şekil 4.13 : Argon atmosferinde 1700°C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

Aynı numuneye ait 5000X ve 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi yaklaşık 1 μm büyüklüğe sahip TiB_2 partikülleri yapıda homojen olarak dağılmıştır.

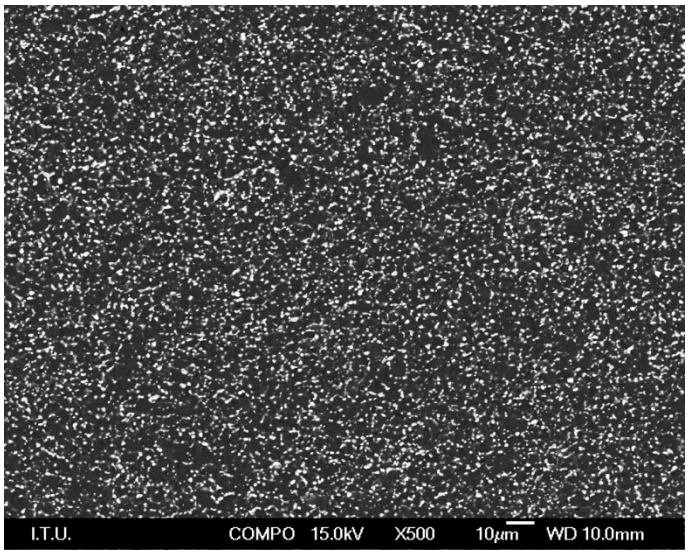


Şekil 4.14 : Argon atmosferinde 1700°C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.



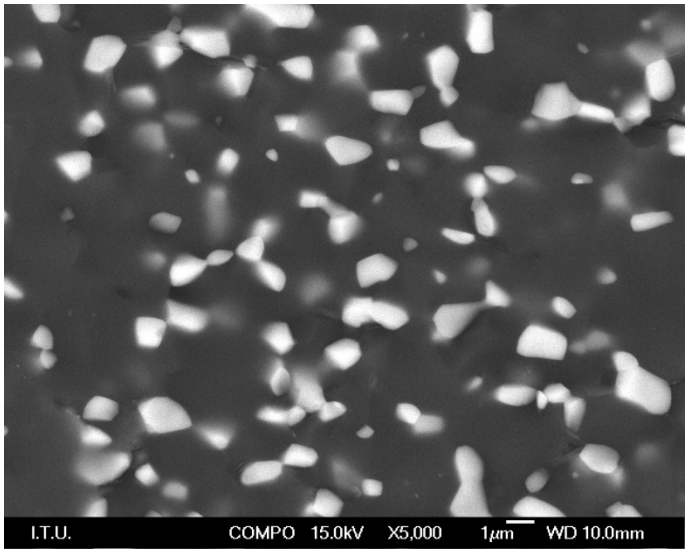
Şekil 4.15 : Argon atmosferinde 1700^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%10 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif spark plazma sinterlenmiş, % 99,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %15 TiB_2 kompozitinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

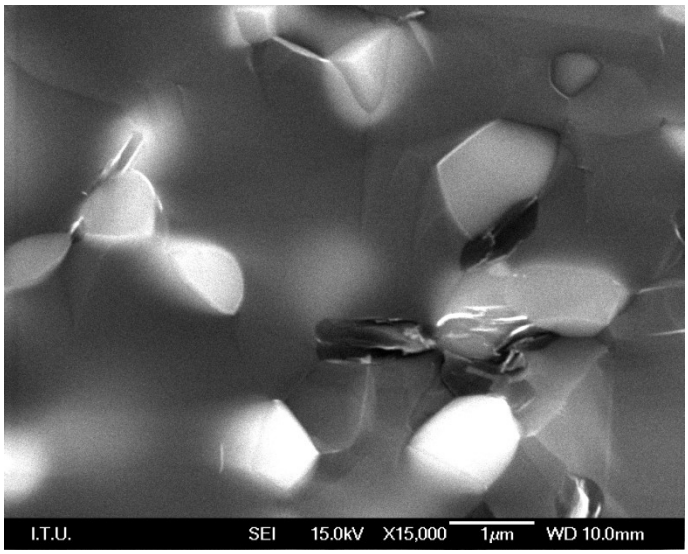


Şekil 4.16 : Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

Aynı numuneye ait 5000X ve 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'te verilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi TiB_2 partikül boyutları 1 μm'den büyük tane boyutuna sahip TiB_2 partikülleri bulunmakta ve partiküller yapıda homojen olarak dağılmıştır.



Şekil 4.17 : Argon atmosferinde 1650°C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.



Şekil 4.18 : Argon atmosferinde 1650°C'de, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde reaktif SPS'lenmiş B_4C-hac.%15 TiB_2 numunesinin 15000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Faz Değişimi İrdelemeleri

Reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde kullanılan HS kalite bor karbür tozunun ve sinterleme sonucunda hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 oluşturacak şekilde hazırlanmış B_4C, TiO_2 ve karbon karası tozlarının karışımlarının X-ışınları analizlerinde B_4C miktarı azaldıkça, TiO_2 pikinin şiddetinin arttığı görülmüştür.

Vakum atmosferinde 1500-1700^oC arasındaki farklı sinterleme sıcaklıklarında, 40 MPa basınç altında gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin X-ışınları analizlerinde; B_4C, TiO_2 ve C arasındaki kimyasal reaksiyonlarının bu sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği, herhangi başka bir faz oluşmadığı ve reaksiyonların gerçekleşmesi için 1500^oC'nin yeterli bir sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Argon atmosferinde 1650^oC ve 1700^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenmiş hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C kompozitlerinde de redüklenmeyen faz bulunmadığı belirlenmiştir. Yapıya ilave edilen hacimce % TiB_2 miktarı artıkça difraksiyon paternlerinde B_4C'ye ait pik şiddetinde azalma görülmüştür.

5.2 Rölatif Yoğunluğun Sinterleme Sıcaklığı, Süresi ve TiB_2 Miktarı ile Değişimine Ait İrdelemeler

Reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunlukları, numunelerin Archimed prensibine göre belirlenen yoğunlukların, teorik yoğunluk değerlerine bölünmesiyle elde edilmiştir. Vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında yapılan reaktif spark plazma sinterleme sonucu üretilen B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinde en yüksek rölatif değeri 1600^oC'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanan numunede %95,5 olarak ölçülmüştür. Yapılan deneyler gaz giderme süresini uzatmanın rölatif yoğunluğa olumsuz etkisi olduğunu göstermiştir. 1700^oC'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak

sinterlenen numunenin ortasında ergime gerçekleşmiş, numunenin kenarlarından alınan parçaların rölatif yoğunluğu %98,4 olarak ölçülmüştür. Vakum atmosferinde 60 MPa basınç altında 1650^{o}C'de 5 dk basınç altında bekletme işlemi yapılarak sinterlenmiş numunede %96,6 rölatif yoğunluk elde edilmiş, aynı şartlarda basınç altında bekletme süresi 10 dk'ya çıkartılarak sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğunda değişim olmamıştır.

Argon atmosferinde 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür numunesi %98,5 ile vakum atmosferinde aynı sinterleme şartlarında üretilen numuneden daha yüksek rölatif yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Argon atmosferinde B_4C-hac. %10 TiB_2 numunelerinde 1700^{o}C'de 10 dk basınç altında bekletme işlemi ile B_4C-hac. %15 TiB_2 numunelerinde ise 1650^{o}C'de 10 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanarak %99,6 ile en yüksek rölatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Yapılan deneyler sinterleme sıcaklığının arttırılması ve basınç altında bekletme süresinin uzatılmasının numunelerin porozitelerinin kapanmasına genel olarak olumlu etki ettiğini göstermiştir.

5.3 Reaktif Spark Plazma Sinterlenme Sırasındaki Çekilme ve Vakum Basıncı Değişimi İrdelemeleri

Argon atmosferinde farklı hacim oranlarında TiB_2 içeren numunelerle yapılmış reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde yüksek yoğunluk eldesi için farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan reaktif spark plazma sinterleme çalışmalarında TiB_2 miktarının numunelerin çekilmesi için gereken başlangıç sıcaklığını azalttığı tespit edilmiştir.

Vakum atmosferinde yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde numunelerin sinterleme sırasındaki vakum basıncı değişimlerinde 1000-1250^{o}C sıcaklıkları arasında vakum basıncı değişimi gerçekleşmiştir. Bu değişimin başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan ara bileşik bor oksitin gaz fazına geçip vakumla sistemi terk etmesi olarak düşünülmektedir. Argon atmosferinde daha yüksek yoğunluklu kompozit üretilmesinin bor oksitin bu sıcaklık aralıklarında sistemde kalmasıdır.

5.4 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığının, Süresinin ve TiB_2 İçeriğinin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Üzerine Etkilerinin İrdelenmesi

Reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sonucu elde edilen numunelerde en yüksek sertlik değerine argon atmosferinde hac. %5 TiB_2 içeren, 1650^oC sinterleme sıcaklığında 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanarak üretilen numunede 35,2 GPa olarak ölçülmüştür. TiB_2 katkısının B_4C matrisinin tane büyümesini engellemesi ve reaktif spark plazma sinterleme yönteminin kontrollü tane büyümesine olanak vermesinin de yüksek sertlik değerleri elde edilmesinde katkısı olduğu düşünülmektedir. Yapıdaki TiB_2 miktarının artmasıyla sertliğin azaldığı görülmüş, en düşük sertlik değeri hac. %15 TiB_2 içeren numunede 30,4 GPa olarak ölçülmüştür.

Reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin kırılma toklukları indentasyon metoduyla ölçülen sertlik değerlerine paralel olarak çatlak boyuna göre hesaplanmıştır. B_4C-TiB_2 numunelerinde en yüksek kırılma tokluğu değeri hac. %15 TiB_2 içeren numunede 6,1 $MPa.m^{1/2}$ olarak ölçülmüş olup toklukta artışın temel sebebi Skorokhod ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada açıklanmıştır. Kırılma tokluğunda meydana gelen artışa B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayıları arasındaki fark sebep olmaktadır. TiB_2 ($8,7*10^{-6}$ K^{-1}), B_4C ($5,7*10^{-6}$ K^{-1})'den daha yüksek termal genleşme katsayına sahip olduğu için sinterleme sonrasındaki soğutma işleminde B_4C matrisi ve TiB_2 partikülleri arasında termal uyumsuzluk gerilimi meydana gelmektedir [14]. Termal uyumsuzluk gerilimi kırılma tokluğu artışını iki ana mekanizma ile etkilemektedir. Birinci mekanizma çatlak ilerlemesinin engellenmesi, ikincisi ise partikül-matris ara yüzeyinde kendiliğinden oluşan çevresel mikroçatlakların oluşmasıdır. Mikroçatlakların kırılma tokluğuna pozitif etki sağlaması için TiB_2 partikül boyutunun kritik değerler arasında olması gerekmektedir. Elde edilen numunelerin kırılma tokluklarının TiB_2 miktarıyla artması, içerdikleri TiB_2 partikül boyutunun kritik değeri aşmadığını göstermektedir.

5.5 Eğme Mukavemeti Sonuçlarının İrdelenmesi

Reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sonucu elde edilen numunelerde en yüksek eğme mukavemeti değerine argon atmosferinde 462 MPa ile hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür numunesinde 1650^oC sinterleme sıcaklığında, 60 MPa basınç altında, 4 dk gaz giderme ve 10 dk basınç altında bekletme koşullarında ulaşılmıştır.

Eğme mukavemeti değerleri hac. %5 ve %10 TiB_2 içeriğine sahip bor karbür kompozitlerinde ise sırasıyla 401 ve 443 MPa değerleri elde edilmiştir. Skorokhod ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kompozitlerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri arasında orantısallık tespit edilmiş, bu orantısallık Griffit bağıntısıyla açıklanmıştır [14]. Reaktif SPS yöntemiyle üretilen B_4C-TiB_2 kompozitlerinde de eğme mukavemetinin kırılma tokluğu ile artışı aralarındaki Griffit bağıntısıyla açıklanan ilişkiyi göstermektedir.

5.6 Mikroyapı Görüntülerinin İrdelenmesi

Vakum atmosferinde 1650^oC sinterleme sıcaklığında, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş %96,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. % 5 TiB_2 kompozitinin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.10'da gösterilmiş, yapıda fazla miktarda porozitenin bulunduğu görülmektedir. Görüntüleme sırasında yapılan EDS analizi beyaz renkli alanların TiB_2, koyu renkli alanların ise B_4C olduğunu göstermiştir. Şekil 4.11'deki 15000X büyütmeli kırık yüzey analizinde ise kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz çıkışının sebep olduğu poroziteler görülmektedir.

Argon atmosferinde 1650^oC sinterleme sıcaklığında, 60 MPa basınç altında, 9 dk sinterleme süresinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş % 98,5 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %5 TiB_2 kompozitinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekil 4.12'de de görüldüğü gibi yapıda B_4C ve TiB_2 dışında herhangi bir yeni faz oluşmamış, TiB_2 partikülleri B_4C matrisine homojen olarak dağılmıştır.

Argon atmosferinde 1700^oC sinterleme sıcaklığında, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş, % 99,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %10 TiB_2 kompozitinin 500X büyütmede kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Aynı numuneye ait 5000X ve 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi yaklaşık 1 mikron büyüklüğünde TiB_2 partikülleri yapıda homojen olarak dağılmıştır ve yapıda porozite görülmemektedir.

Argon atmosferinde 1650^oC sinterleme sıcaklığında, 60 MPa basınç altında, 14 dk sinterleme süresinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenmiş, % 99,6 rölatif yoğunluğa sahip B_4C-hac. %15 TiB_2 kompozitinin 500X büyütmede

kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Aynı numuneye ait 5000X ve 15000X büyütmedeki kırık yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi yaklaşık 1 μm büyüklüğünde TiB_2 partikülleri yapıda homojen olarak dağılmıştır ve yapıda porozite görülmemektedir.

GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada hac. % 5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C-TiB_2 kompozitlerinin B_4C, TiO_2 ve C tozlarından hareketle reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile gaz giderme işlemi uygulanarak, 1500^oC-1700^oC arasında değişen sinterleme sıcaklıkları ve 60 MPa basınç altında, vakum ve argon atmosferlerinde reaktif spark plazma sinterleme deneyleri yapılmıştır.

2. B_4C, TiO_2 ve karbon karası tozları miktarları, hac. % 5, 10 ve 15 TiB_2 şekilde hesaplanmış; bilyalı değirmende, etanol içerisinde, YZS bilyeler yardımıyla 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırılan başlangıç tozları etüvde 100^oC sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutulmalarının ardından 500 μm açıklığa sahip elek yardımıyla granülizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3. Hazırlanan toz karışımlarının X-ışınları analizi yapılmış ve karışım sırasında herhangi bir yeni faz oluşmadığı görülmüştür.

4. Tozlar granüle edildikten sonra, reaktif sinterleme işlemi sonrası nihai ürün olarak elde edilmek istenen boyutlar 50 mm çap ve 5 mm kalınlığında diskler olduğundan kullanılan toz malzeme miktarı karışımın teorik yoğunluğu baz alınarak belirtilen hacime göre hesaplanarak tartılmış ve sinterleme için hazırlanmıştır.

5. Reaktif spark plazma sinterleme deneyleri, hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren bor karbür numuneleri için 1650^oC ve 1700^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Vakum atmosferinde yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde ise; hac. % 5 TiB_2 içeren numuneler 1500-1700^oC arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında, 40 ve 60 MPa basınç altında gaz giderme işlemi uygulanarak üretilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerleri incelenerek, X-ışınları analizi ve SEM görüntülemesi ile karakterize edilmeleri amaçlanmıştır.

6. Reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle elde edilen numuneler elmas disk yardımıyla hassas kesme cihazında kesildikten sonra yoğunlukları Archimed tekniği

ile ölçülmüş, elde edilen değerlerin teorik yoğunluklara bölünmesiyle rölatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Numune yüzeyleri karakterizasyon çalışmaları ve mekanik deneyler için parlatılmıştır.

7. Vakum atmosferinde 1500-1700^{o}C arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 40 MPa basınç altında gaz giderme işlemi uygulanarak reaktif spark plazma sinterlenen B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinin X-ışınları analizi sonucunda çekilmenin gerçekleşmeye başladığı 1500^{o}C'de yapıda sadece B_4C ve TiB_2 fazlarına rastlanmıştır. Bu sonuç; 1500^{o}C'nin başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli bir sıcaklık olduğu göstermektedir. Argon atmosferinde 1650^{o}C ve 1700^{o}C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif spark plazma sinterlenen hac. %5, 10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C numunelerinin X-ışınları analizinde de yapıda redüklenmeyen fazın bulunmadığı görülmüştür.

8. Numunelerin rölatif yoğunlukları incelendiğinde; vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında yapılan reaktif spark plazma sinterleme sonucu üretilen B_4C-hac. %5 TiB_2 numunelerinde en yüksek rölatif değeri 1600^{o}C'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanan numunede %95,5 olarak ölçülmüştür. Vakum atmosferinde daha yüksek yoğunluklu kompozit üretimi için, basınç 60 MPa çıkarılmış en yüksek yoğunluğa 1650^{o}C'de 4 dk gaz giderme ve 5 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanarak üretilen numunede %96,6 değeri ile ulaşılmıştır. Argon atmosferinde yapılan reaktif SPS deneylerinde ise; 1650^{o}C'de, 60 MPa basınç altında hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür numunesi %98,5 ile vakum atmosferinde aynı sinterleme şartlarında üretilen numuneden daha yüksek rölatif yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Argon atmosferinde hac. %10 ve 15 TiB_2 içeren B_4C numuneleriyle yapılan çalışmalarda sinterleme sıcaklığının arttırılması ve basınç altında bekletme süresinin uzatılmasının numunelerin porozitelerinin kapanmasına genel olarak olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir. B_4C-hac. %10 TiB_2 numunelerinde en yüksek rölatif değeri 1700^{o}C'de 4 dk gaz giderme ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanan numunede %99,6 olarak ölçülmüştür. B_4C-hac. %15 TiB_2 numunelerinde ise en yüksek rölatif değerine 1650^{o}C'de 4 dk gaz giderme ve 10 dk basınç altında bekletme işlemi uygulanarak %99,6 ile ulaşılmıştır.

9. Argon atmosferinde farklı TiB_2 miktarı içeren numunelerle yapılan reaktif spark plazma sinterleme sırasındaki numunelerdeki çekilme değişimleri incelendiğinde,

TiB_2 miktarının artmasıyla numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıklarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Vakum atmosferinde yapılan reaktif SPS deneylerinde argon atmosferiyle aynı sinterleme şartlarında üretilen numunelerden daha düşük yoğunluklu numuneler üretilmesinin sebebi ise; başlangıç tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan ara bileşik bor oksitin gaz fazına geçip vakumla sistemi terk etmesi olarak düşünülmektedir.

10. Vakum atmosferinde yapılan reaktif spark plazma sinterleme deneyleri sonucu yüksek yoğunluklu kompozit elde edilememesi nedeniyle bu numunelerin mekanik özellikleri incelenememiştir. Argon atmosferinde reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilmiş B_4C-TiB_2 numunelerinde, sertliğin TiB_2 miktarının artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. En yüksek sertlik değeri hac. %5 TiB_2 içeren bor karbür kompozitinde 35,2 GPa olarak ölçülmüştür. Hac. %10 ve hac. %15 TiB_2 içeriğine sahip bor karbür kompozitleri ise sırasıyla 30,7 ve 30,4 GPa sertlik değerlerine sahiptir.

11. Numunelerin kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, kırılma tokluğunun TiB_2 miktarının artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değerine 6,1 $MPa.m^{1/2}$ değeri ile hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür numunesinde ulaşılmıştır. Hac. %5 ve hac. %10 TiB_2 içeriğine sahip bor karbür kompozitlerinde ise sırasıyla 3,2 ve 5,3 $MPa.m^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Kırılma tokluğundaki artış, B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığı sebebiyle mikroçatlak oluşumunun çatlak ilerleyişini durdurması sayesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. TiB_2 tane boyutunun da kırılma tokluğunda önemli etkiye sahip olduğu düşünüldüğünde hac. %15 TiB_2 içeren numunedeki TiB_2 tane boyutunun kritik değeri aşmadığı görülmektedir.

12. 3-nokta eğme testi ölçümleri sonucunda, eğme mukavemeti değerlerinin kırılma tokluğunda olduğu gibi numunelerdeki TiB_2 miktarının artmasıyla artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek eğme mukavemeti değerine 462 MPa ile hac. %15 TiB_2 içeren bor karbür numunesinde ulaşılmıştır. Hac. %5 ve hac. %10 TiB_2 içeriğine sahip bor karbür kompozitlerinde ise sırasıyla 401 ve 443 MPa değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar B_4C-TiB_2 kompozitlerinde kırılma tokluğu ile eğme mukavemeti arasındaki Griffit bağıntısıyla açıklanan ilişkiyi göstermektedir.

13. Numunelerin kırık yüzeylerine yapılan SEM mikroyapı incelemelerinde, reaktif spark plazma sinterlenerek üretilmiş B_4C-TiB_2 kompozitlerinde mikron altı boyutlarda TiB_2 partikülleri görülmüştür. TiB_2 partikülleri tüm sıcaklıklarda yapıya homojen olarak dağılmış ve tane boyutları TiB_2 miktarının artmasıyla sinterleme ve aglomerasyon sebebiyle büyümüştür. Görüntülerde beyaz renkte görülen TiB_2 partikül boyutları B_4C-hac. %5 TiB_2 numunesinde 0,5 μm seviyelerindeyken, hac. %10 ve 15 TiB_2 içeren kompozitlerde 1 μm ve üzeri boyutlara ulaşmışlardır.

KAYNAKLAR

[1] **Şahin F.Ç. ve Yeşilçubuk A**. (2007). B_4C-ZrB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile B_4C-TiB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ve sıcak presleme ile eldesi, *BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342.*

[2] **Mauri F., Vast N. and Pickard C. J.** (2001). Atomic Structure of Icosahedral B_4C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra.

[3] **Skorokhod, V., Vlajic M. D. and Krstic V. D.** (1998). Pressureless sintering of B_4C-TiB_2 ceramic composites. *Materials Science Forum, 282–283, 219–224.*

[4] **Şahin F.Ç. ve Uygun B.** (2010). Bor Karbür-Titanyum Diborür Seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[5] **Thevenot F.** (1990). Boron carbide- a comprehensize review.

[6] **Conde O., Silvestre A. J. and Oliveira J. C.** Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films.

[7] **Sezer A.O., Brand J.I.** (2001). Chemical vapor deposition of boron carbide, Materials Science and Engineering.

[8] **Aydın S., Şimşek M.** İlk-Prensipler Yaklaşımı ile BCB-zincirli Süper Sert Bor Karbür Kristalinin İncelenmesi, *Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Teknikokullar, ANKARA.*

[9] **Lazzari R., Vast N., Besson J.M., Baroni S. and Corso A. D.** (2008). Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B_4C boron carbide.

[10] **Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.,** (2003). High strength B_4C–TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing, *Journal of the European Ceramic Society 23, 1123–1130.*

[11] **Shahbahrami B., Golestani F., Sedghi F. A.** (2010). The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder.

[12] **Will. G,** (2004). Electron deformation density in titanium diboride chemical bonding in TiB2, *Journal of Solid State Chemistry 177 628–631.*

[13] **Bikramjit Basu, Kantesh Balani.**, Advanced Structural Ceramics, John Wiley & Sons

[14] **Skorokhod V., Vlajic M. D. and Krstic V. D.,** (2000). 'Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB_2 phase' *Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol. 39, Nos. 9-10.*

[15] **Huang S.G., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J.**, (2011). In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C-TiB_2 composites by pulsed electric current sintering, *Journal of the European Ceramic Society 31, 637–644.*

[16] **Skorokhod V. and Krstic V. D.** High strength-high toughness B_4C-TiB_2 composites.

[17] **Welmer, A.W.,** (1997). Thermochemistry and Kinetics in Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Prosessing.

[18] **Kim, J. J. And McMurtry, C. H., (**1985). TiB_2 Powder Production for Enginering Ceramics , *Ceramic Engineering Science Proceedings, 6, 1313-1320.*

[19] **KURTOĞLU K., (**2007) Titanyum diborürün karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretimi.

[20] **GENÇKAN D.H.,** (2009). Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile B4C-SiC Kompoziti Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[21] **Upadhyaya, G.S.** (2000). Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[22] **Haglund S. and Argen, J.,** (1998). Solid State Sintering of Cemented Carbides An Experimental Study, *Zeitschrift fur metallkunde, 89, 5, 316-322.*

[23] **Kingery, W. D., Bowen, N. K., and Uhlmann, D. R., (**1976). Introdııction to Ceramics, A Willem Inter Science Publication. New York.

[24] **German R. M.** Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing.

[25] **Exner, H. E.,** (1979). Principles of single phase sintering, *Rev. Powder Met. Phys. Ceram., 1, 7-251.*

[26] **German, R. M.,** (1996). Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.

[27] **Besson J., Valin E., Lointier P. and Boncoeur M.,** Densification of Titanium Diboride by Hot Isostatic Pressing and Production of Near-Net-Shape Components.

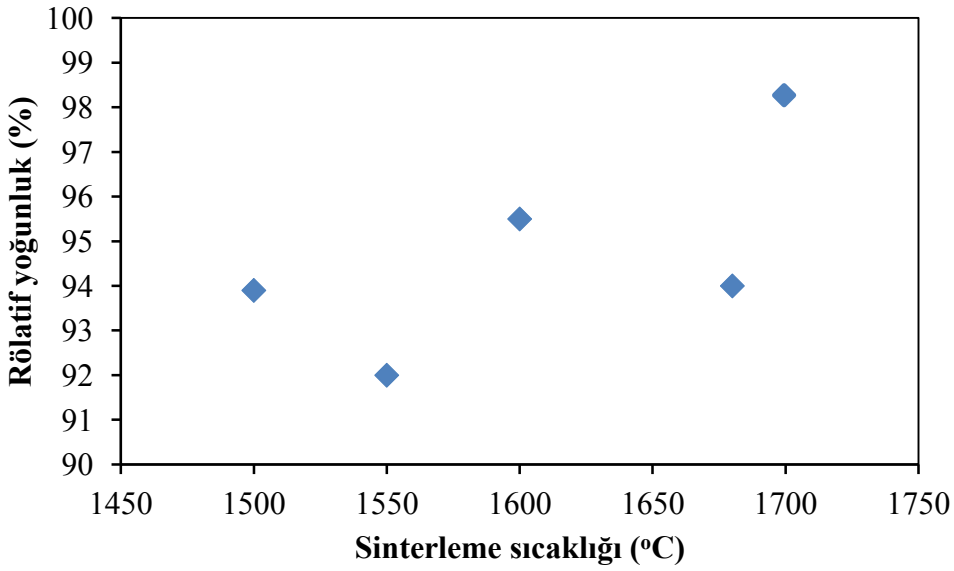
[28] **Tokita M.,** (2007). Introduction of an Emerging Compaction Technology-Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Systems, MPIF/APMI International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, May 13-16, Denver, Colorado.

[29] **Maizza, G., Grasso, S., Sakka, Y., Noda, T., Ohashi, O.,** (2007). Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultra fine WC powder.

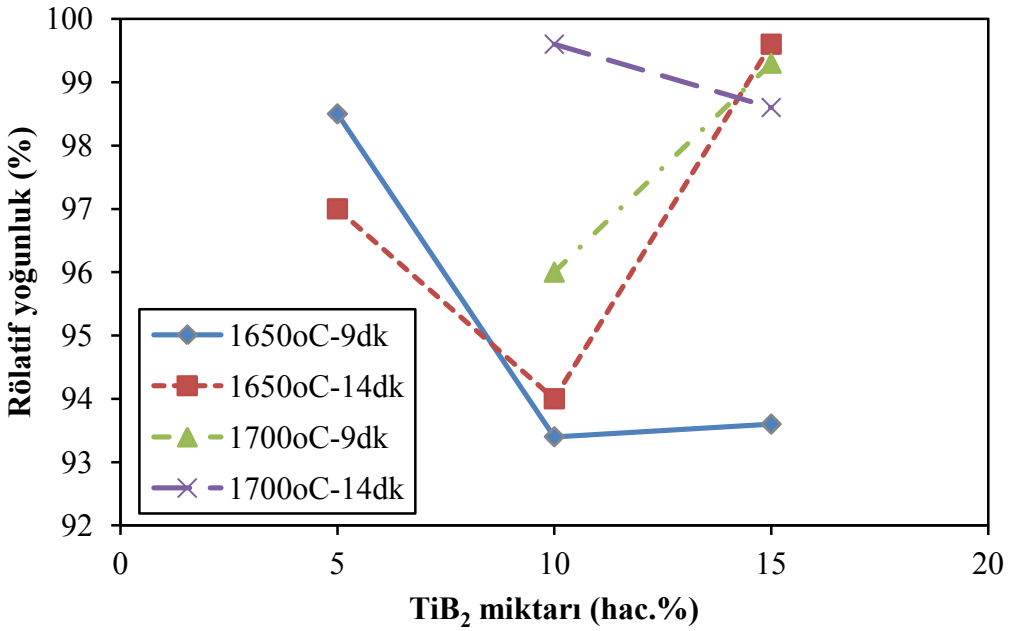
[30] Url 1<http://www.substech.com> alındığı tarih: 22.10.2011.

EKLER

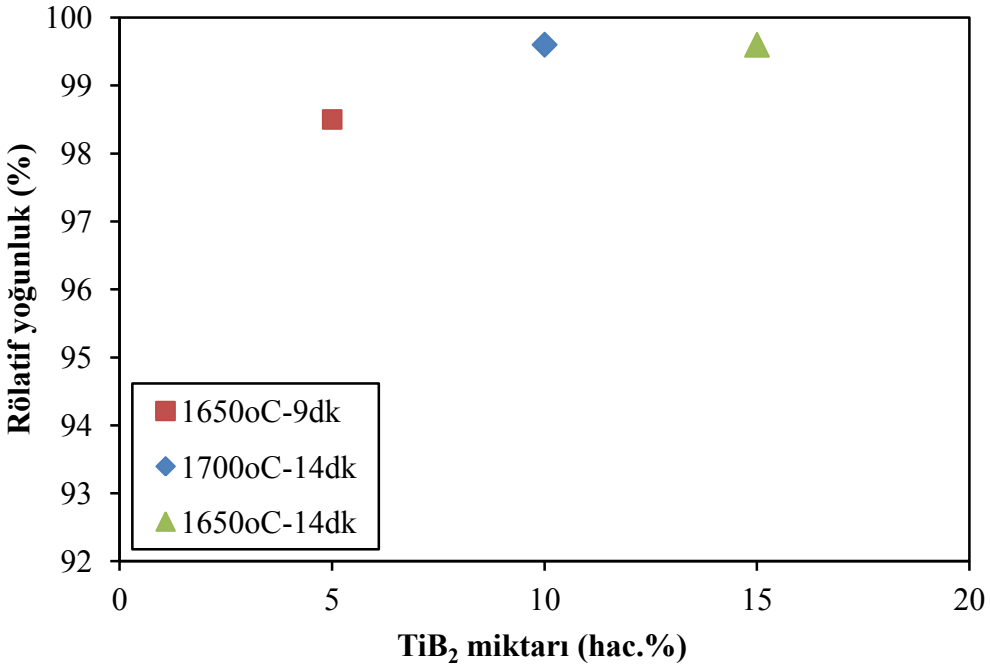
EK A: Şekiller ve Çizelgeler



Şekil A.1 : Vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş hac. %5 TiB_2 içeren numunelerin rölatif yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi.



Şekil A.2 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimleri.



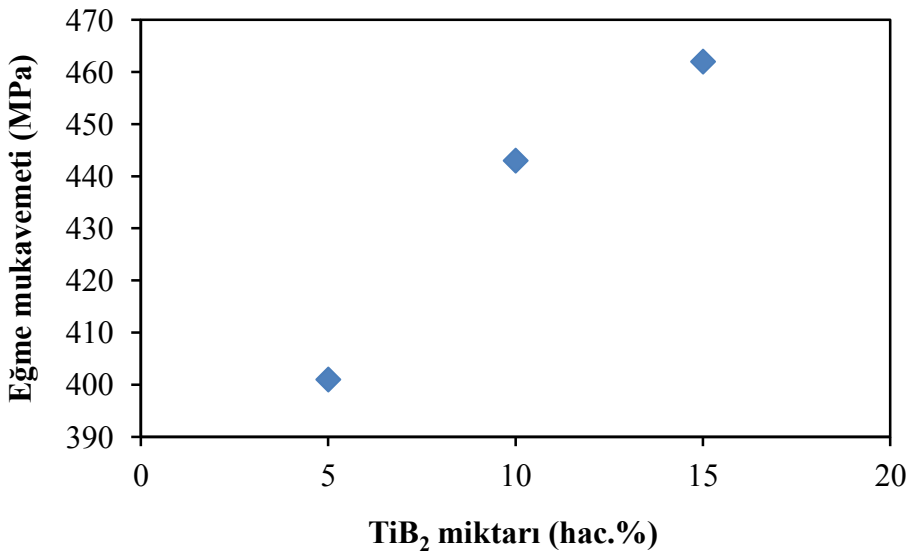
Şekil A.3 : Argon atmosferinde 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak, farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde reaktif SPS'lenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimleri.

Çizelge A.1 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerden elde edilen sertlik değerleri.

Hac.% TiB_2 miktarı	Sıcaklık (°C)	Sinterleme süresi (dk)	Rölatif yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)
5	1650	9	98,5	35,2 ± 2,9
10	1700	14	99,6	30,7 ± 2,8
15	1650	14	99,6	30,6 ± 1,2

Çizelge A.2 : Argon atmosferinde 1650°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 60 MPa basınç altında, 9 ve 14 dk sinterleme sürelerinde, gaz giderme işlemi yapılarak reaktif SPS'lenmiş numunelerden elde edilen kırılma tokluğu değerleri.

Hac.% TiB_2 miktarı	Sıcaklık (°C)	Sinterleme süresi(dk)	Rölatif yoğunluk (%)	Kırılma tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
5	1650	9	98,5	3,2
10	1700	14	99,6	5,3
15	1650	14	99,6	6,1



Şekil A.4 : Argon atmosferinde 60 MPa basınç altında, gaz giderme işlemi yapılarak, farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde reaktif SPS'lenmiş numunelerin eğme mukavemetlerinin TiB_2 içeriği ile değişimi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Aslı Burcu ÜSTÜNOVA

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 25.11.1986

Adres: Bağlarbaşı Caddesi No: 68/2 Gaziosmanpaşa/İstanbul

E-Posta: aburcuustunova@hotmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği