

**ALÜMİNYUM MATRİSLİ BOR KARBÜR TAKVİYELİ SERMET
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Duygu UZUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2011

ANKARA

Duygu UZUN tarafından hazırlanan ALÜMİNYUM MATRİSLİ BOR KARBÜR TAKVİYELİ SERMET KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Metin GÜRÜ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. H.Canan CABBAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi

Prof.Dr. Metin GÜRÜ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Yusuf ÖZÇATALBAŞ

.....

Metal Eğitimi Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi

Tarih: 21 / 06 / 2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Duygu UZUN

**ALÜMİNYUM MATRİSLİ BOR KARBÜR TAKVİYELİ SERMET
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Duygu UZUN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011**

ÖZET

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir. Ayrıca, birçok kimyasal reaksiyona karşı dayanımının iyi ve yoğunluğunun da düşük olması önemli özelliklerindendir. İçerik bakımından yaklaşık %80 Bor ihtiva eden bor karbür, yüksek ergime noktasına, iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olmasından dolayı nötronların absorbe edilmesinde etkin ve ekonomik kullanıma sahiptir. Bu özellikleri ile kesici alet yapımında, özel uç oluşturmada ve zırh malzemesi yapımında önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Ayrıca, bor karbür kullanılarak en yüksek özgül mukavemete sahip seramiklerden biri elde edilebilmekte ve kompozitin toplam ağırlığı arttırılmaksızın mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, bor ve karbon reaktiflerinden çıkılarak mekanokimyasal yöntemle bor karbür sentezlenmiş ve bu malzemedan stratejik öneme sahip seramik metalik kompozit malzeme üretilerek dayanımı test edilmiştir. Çalışma 2 aşamadan oluşturulmuştur. İlk aşamada, 4 farklı orandaki karbon ve bor elementlerinin inert atmosferde mekanokimyasal reaksiyonla oluşumu gerçekleştirilmiş, elde edilen ürünler 1550°C’de sinterlenerek bor karbür kristallerinin oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen ürüne sırasıyla FT-IR ve XRD analizi yapılarak pik şiddetleri incelenmiş ve kullanılması gereken B/C oranı

belirlenmiştir. 20 ml/min azot-argon gaz akışında yapılan TGA-DTA analizi sonucunda, çalışılan en yüksek sıcaklığa kadar bor karbürün kararlı yapıya sahip olduğu, yüksek sıcaklıkta herhangi bir bozunma olmadığı tespit edilmiştir. İkinci aşamadaki deneylerde, 5 farklı oranda hazırlanmış Al-B₄C kompozitleri bilyalı değirmende üniform hale getirilerek 400 MPa basınçta plaka halinde preslenmiştir. Preslenen kompozitler 600°C’de atmosferik ortamda 1 saat süreyle sinterlendikten sonra sertlik ölçümleri yapılmıştır. Kütlece %50 takviye oranına kadar kompozit sertliğinde artış meydana gelmiş, %50’den fazla takviye katkısının sertliği düşürdüğü gözlenmiştir. Takviye katkısına karar verildikten sonra, sinterleme süresinin ve sinterleme ortamının kompozit sertliği üzerindeki etkisi incelenmiş ve malzeme yoğunluğu hesaplanmıştır. Aynı zamanda SEM ve EDS analizleri yapılarak partiküllerin matris içindeki dağılımları incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum parametrelere sahip numune argon atmosferinde 120 dakika boyunca sinterlenerek hazırlanmış, B/C mol oranı 4/1 olan, kütlece %50 takviye katkılı kompozit numunesi olarak belirlenmiştir. Bu numuneye ait sertlik değeri 418 Hv, yoğunluk değeri 2,48 g/cm³’dir. SEM-EDS analizlerinin uniform dağılım göstermesi ve teorik yoğunluk değerine %95 oranında yaklaşılması yüksek bor rezervinden dolayı uç kimyasalların ticari değere katma değeri olarak ülkemize kazandırılması yönünde önemli katkılar sağlayacaktır.

Bilim Kodu : 912.1.075
Anahtar Kelimeler : Mekanokimyasal reaksiyon, bor karbür, SERMET
Kompozit malzeme
Sayfa Adedi : 110
Tez Yöneticisi : Prof. Dr.Metin GÜRÜ

**PRODUCTION OF Al BASED CERMET COMPOSITE REINFORCED
WITH BORON CARBIDE AND CHARACTERIZATION**

(M. Sc. Thesis)

Duygu UZUN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2011

ABSTRACT

Boron carbide is the most rigid material after diamond and cubic boron nitride. In addition, good resistance against many chemical reactions and also the low density its important features. Boron carbide which content nearly 80% boron having effective to absorb neutrons and has economic use due to high melting point, good chemical and physical stability. With these features there are important areas like making cutting instruments, creating a special tip, and making armor material. . In addition, one of the most high specific strength ceramics have been obtained by using boron carbide and mechanical properties can be developed without enhancing the total weight.

In this study, boron carbide has been synthesized using boron and carbon elements. Ceramic-metallic composite material produced and tested from this material. The study established two phases. At the first stage, carbon and boron elements, which 4 different ratio, are produced inert atmosphere with mechanochemical reaction. Products are sintered at 1550°C for the formation of boron carbide crystals. Products are analysed with FT-IR and XRD respectively for examining the peak intensities. According to these results B/C ratio are determined. Result of TGA-DTA analysis which occurred 20 ml / min nitrogen-argon gas flow, stability of boron carbide at the high temperatures are observed. In addition, there is not observed any degradation at high

temperatures. The second phase of experiments, 5 different rates of Al-B₄C composites prepared by making a uniform ball mill, pressed into the plate 400 MPa pressure. After composites pressed at 600°C for 1 hour at atmospheric environment, their hardness measurements were made. Composite hardness are increased to %50 reinforced composite but hardness started to decrease more than %50 reinforced composite. After the decision of contribution, the effect of sintering time and sintering atmosphere on the composite hardness were examined and density of the material were calculated. At the same time in the distribution of matrix particles were examined by SEM and EDS analysis.

At the end of the study, the sample which was sintered during 120 min in argon atmosphere, B/C mole ratio is 4/1 and %50 reinforced composite are choosen optimum parameters. Its vickers hardness is 418 Hv and density is 2,48 g/cm³. SEM-EDS analysis shows a uniform distribution also approach nearly %95 to theoretical density shows that the study supplies important contribution to our country.

Science Code : 912.1.075

**Key Words : Mechanochemical reaction, boron carbide
SERMET composite material**

Page Number: 110

Adviser : Prof.Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, değerli yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren sevgili hocam Prof.Dr. Metin GÜRÜ'ye,

Laboratuardaki cihazların kullanımını sağlayıp destek ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Araş.Gör.Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a,

Yüksek lisans çalışmam boyunca yanımda olan, çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen başta değerli arkadaşım Özge USTA olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Çalışmam boyunca, manevi desteğiyle beni hiç yalnız bırakmayan değerli kişi Cenk ARSLAN'a,

Beni bugüne kadar yetiştiren ve maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Bor ve Bor Ürünleri.....	4
2.1.1. Bor mineralleri.....	5
2.1.2. Bor ürünlerinin kullanım alanları.....	7
2.2. Bor Karbür Malzemeler ve Uygulamaları	10
2.2.1. Bor karbürün özellikleri.....	11
2.2.2. Bor karbürün kullanım alanları.....	15
2.3. Bor Karbür Üretimi ve Tüketimi	16
2.4. Bor Karbür Üretim Yöntemleri.....	17
2.4.1. Sol-jel tekniği	17
2.4.2. Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile bor karbür üretimi	19
2.4.3. Karbotermik yöntemle bor karbür üretimi.....	20

Sayfa

2.4.4. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile bor karbür üretimi.....	21
2.4.5. Yeniden indirgeme yöntemiyle (co-reduction) bor karbür üretimi...	21
2.4.6. Mekanokimyasal yöntemle bor karbür üretimi	22
2.5. Bor Karbür Tozlarının Sinterlenmesi.....	27
2.5.1. Basınçlı sinterleme	28
2.5.2. Basınçsız sinterleme.....	30
2.6. Kompozit Malzemeler	31
2.6.1. Metal matrisli kompozitler (MMK)	32
2.7. Matris Malzemeleri	33
2.8. Takviye Malzemeleri.....	34
2.8.1. Takviye malzemesi ve matris ara yüzey bağı	35
2.9. Alüminyum Metal Matrisli Bor Karbür Takviyeli Kompozitler	36
2.9.1. Alüminyum metal matrisli-bor karbür takviyeli kompozitlerin üretim yöntemleri	37
2.10. Toz Özellikleri ve Karakterizasyonu.....	38
2.11. Toz Metalurjisi İmalat Safhaları	38
2.11.1. Tozların ve/veya alaşımların karıştırılması.....	38
2.11.2. Tozların preslenmesi.....	40
2.11.3. Sinterleme	43
2.12. Bor Karbürün Zırh Uygulamaları.....	44
2.12.1. Zırh sistemleri.....	45
2.12.2. Bor karbür esaslı seramik zırhlar.....	47
2.13. Karakterizasyon Çalışması	49

Sayfa

2.14. Literatür Araştırması	53
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	58
3.1. B ₄ C Sentezleme Aşaması	58
3.1.1. Kullanılan malzemeler	58
3.1.2. Kullanılan yöntem	59
3.1.3. Üretim aşamaları	59
3.2. Al Matrisli B ₄ C Takviyeli SERMET Kompozit Malzeme Üretimi Aşaması..	65
3.2.1. Kullanılan malzemeler	65
3.2.2. Kullanılan yöntem	67
3.2.3. Üretim aşamaları	67
3.3. Karakterizasyon Teknikleri	71
3.3.1. X- ışını kırınımı (XRD)	71
3.3.2. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR)	71
3.3.3. Termal analizler (TGA-DTA)	72
3.3.4. Yoğunluk ölçüm işlemi.....	73
3.3.5. Sertlik ölçümleri	73
3.3.6. SEM-EDS.....	74
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	75
4.1. B ₄ C Sentezleme Aşaması Sonuç ve Değerlendirilmesi	75
4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi.....	75
4.1.2. X- ışını kırınımı (XRD) sonuçlarının incelenmesi	79
4.1.3. Termal analiz (TGA-DTA) sonuçlarının incelenmesi	81

Sayfa

4.1.4. SEM-EDS sonuçlarının incelenmesi	82
4.2. Al Matrisli B ₄ C Takviyeli SERMET Kompozit Malzeme Üretimi Aşaması Sonuç ve Değerlendirilmesi.....	84
4.2.1. Sertlik sonuçlarının incelenmesi	84
4.2.2. Yoğunluk sonuçlarının incelenmesi	87
4.2.3. SEM-EDS sonuçlarının incelenmesi	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	94
KAYNAKLAR.....	98
EKLER.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya bor rezervi dağılımı (Bin Ton-B ₂ O ₃).....	6
Çizelge 2.2. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	7
Çizelge 2.3. B ₄ C'nin fiziksel ve mekanik özellikleri.....	13
Çizelge 2.4. B ₄ C'nin termodinamik özellikleri	14
Çizelge 2.5. Bor Karbür üreticileri	17
Çizelge 2.6. AMK'lerde başlıca kullanılan takviye malzemeleri.....	36
Çizelge 3.1. Matris malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%)	65
Çizelge 4.1. Farklı reaktant oranlarındaki bor karbür numunelerinin pik boyları ve pik alanları	77
Çizelge 4.2. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumlarının pik boyları ve alanları.....	78
Çizelge 4.3. B/C oranı 4/1 olan B ₄ C numunesinin XRD verileri.....	81
Çizelge 4.4. Artan takviye oranına göre değişen teorik ve gerçek yoğunluk değerleri.....	88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. B-C ikili denge diyagramı	10
Şekil 2.2. Rhombohedral B_4C birim hücre yapısı.....	11
Şekil 2.3. Bor/karbon oranının sertlik üzerine etkisi	12
Şekil 2.4. Bilyalı değirmenlere bir örnek.....	23
Şekil 2.5. Tungsten karbür' den yapılmış SPEX tipi karıştırıcının; öğütme kabı, kapak, conta ve bilyalardan oluşan öğütme hücresi	25
Şekil 2.6. Öğütme mekanizmasında toz-bilya çarpışması	25
Şekil 2.7. a) Sıcak pres, b) Sıcak isostatik pres (DAIDO Steel)	30
Şekil 2.8. Tozların öğütülme prensibi.....	39
Şekil 2.9. Tek etkili preslemenin aşamaları	41
Şekil 2.10. Preslemedeki yoğunluk dağılımı.....	42
Şekil 2.11. Sinterleme sırasında meydana eden olayların şematik gösterimi	43
Şekil 2.12. Katı hal sinterlemesinin aşamaları	44
Şekil 2.13. Delici merminin seramik zırh içerisinde ilerlemesi	48
Şekil 3.1. Sinterleme sıcaklık-zaman grafiği.....	62
Şekil 3.2. Sinterleme işleminin yapıldığı tüp fırının şematik görünümü	62
Şekil 3.3. B_4C sentez aşamasına ilişkin akım şeması	64
Şekil 3.4. Deneysel çalışmada kullanılan Al tozunun partikül-boyut dağılımı.....	66
Şekil 3.5. Deneysel çalışmada kullanılan B_4C tozunun partikül-boyut dağılımı	66
Şekil 3.6. Kompozit sinterleme işleminde sıcaklık-zaman grafiği	69

Şekil	Sayfa
Şekil 3.7. Al matrisli B_4C takviyeli SERMET kompozit malzeme üretimine ilişkin akım şeması.....	70
Şekil 4.1. Reaktant oranı 4/1 olan B_4C 'nin FT-IR spektrumu	75
Şekil 4.2. Bor karbür numunelerinin toplu haldeki FT-IR spektrumları	76
Şekil 4.3. 6 farklı öğütme süresinde elde edilen FT-IR spektrumları.....	77
Şekil 4.4. Öğütme süresi ile pik alanlarında meydana gelen değişim	78
Şekil 4.5. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin XRD grafiği.....	80
Şekil 4.6. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin TGA-DTA analiz grafiği.....	81
Şekil 4.7. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin SEM fotoğrafları.....	82
Şekil 4.8. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin EDS analiz haritası	83
Şekil 4.9. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin EDS analiz sonuçları.....	83
Şekil 4.10. Artan takviye oranına göre değişen sertlik değerleri	84
Şekil 4.11. Sinterleme süresinin artışına bağlı olarak değişen sertlik değerleri.....	86
Şekil 4.12. %50 takviye katkılı kompozit için farklı sinterleme ortamında ölçülen sertlik değerleri.....	87
Şekil 4.13. Takviye oranına göre değişen gerçek yoğunluk değerleri.....	88
Şekil 4.14. %50 takviye katkılı kompozit için değişen sinterleme sürelerinde ölçülen yoğunluk değerleri.....	89
Şekil 4.15. %50 takviye katkılı Al- B_4C kompozitinin SEM fotoğrafları	91
Şekil 4.16. %50 takviye katkılı Al- B_4C kompozitinin EDS analiz haritası	91
Şekil 4.17. %50 takviye katkılı Al- B_4C kompozitinin EDS analiz sonuçları	92
Şekil 4.18. %50 takviye katkılı Al- B_4C kompoziti için 4 farklı sinterleme süresinde 1000 kat büyütme ile alınan SEM fotoğrafları.....	93

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Deneysel çalışmanın birinci basamağında kullanılan malzemeler.....	59
Resim 3.2. İnert atmosferde ölçüm alınan glove box'dan bir görüntü	60
Resim 3.3. Öğütme işleminde kullanılan ekipmanlar.....	61
Resim 3.4. Sinterleme işleminden sonra elde edilen bor karbür numuneleri.....	63
Resim 3.5. Deneysel çalışmanın ikinci basamağında kullanılan alüminyum.....	65
Resim 3.6. Presleme işleminde kullanılan ekipmanlar	68
Resim 3.7. Hazırlanan kompozitlerden bir görünüş	69
Resim 3.8. Deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı.....	71
Resim 3.9. Deneysel çalışmada kullanılan FT-IR cihazı	72
Resim 3.10. Deneysel çalışmada kullanılan TGA-DTA cihazı.....	72
Resim 3.11. Deneysel çalışmada kullanılan Mikrosertlik cihazı.....	74
Resim 3.12. Deneysel çalışmada kullanılan SEM-EDS cihazı	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
min	dakika
mg	miligram
Mpa	megapaskal
N	Newton
ρ	Yoğunluk
%W	Kütlece yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
AMK	Alüminyum Matrisli Kompozit
BTO	Bilya Toz Oranı
DTA	Differential Thermal
EDS	Enerji Dağılımlı Spektroskop
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometer
KBÇ	Kimyasal Buhar Çöktürme
MMK	Metal Matrisli Kompozit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TM	Toz Metalürjisi
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Uzay araçlarının yapıldığı asrımızda, bilim adamları çağın yenilikleri ile birlikte, mevcut malzemelerin özelliklerinden bilimin gelişmesi paralelinde günün şartlarına uyacak şekilde hem ekonomik hem de daha uygun malzemeler üretme yolunu seçmişlerdir. Dolayısıyla hem ekonomik, hem daha mukavemetli, hem de çok hafif malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar yoğunlaştırılmıştır [1].

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında dünya ekonomisine önemli ölçekte pazar payıyla giren ileri teknoloji seramikleri, polimer, metal ve kompozitler olarak yüksek safiyette, yüksek teknik performansa ve ileri bilgi içeriğine sahip, artan entegre işlev ve çeşitliliği olan yüksek katma değerli malzemeler, ileri teknoloji malzemeleri olarak tarif edilebilir [1].

İleri teknolojik malzemelerin üretimi açısından önemli olan bor elementinin yaklaşık %72 'lik rezervi Türkiye'de bulunmaktadır. Halen yaygın olarak kullanılan ve gelecekte de en stratejik malzemelerden biri olmaya aday olan bor elementi ve bileşiklerinin ülkemizin ve dünyanın refahına önemli katkılar sağlayacağı açıktır. Sanayinin en önemli temel taşlarından olan bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerlerini olağanüstü derecede yükseltmektedir [2].

Alumina, silisyum nitrür, silisyum karbür, elmas gibi pek çok sert ileri teknolojik seramik malzemeler içerisinde bor karbür bileşiğinin özel bir yeri vardır. Bor karbür elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir. Bu özelliğinin yanı sıra, birçok kimyasal reaksiyona karşı dayanımı ve düşük yoğunluğu önemli özelliklerindendir. İçerik bakımından yaklaşık % 80 bor ihtiva eden bor karbür yüksek ergime noktası, iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde etkin ve ekonomik kullanıma sahiptir. Bu özellikleri ile bor karbür, kesici alet yapımında özel uç oluşturmada, zırh malzemesi yapımında, kompozit malzeme üretiminde, nükleer reaktörlerde, sondaj makinelerinde önemli kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca, bor karbür kullanıldığında yüksek özgül

mukavemete sahip seramiklerden biri elde edilebilmekte ve kompozitin toplam ağırlığı artırılmaksızın mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir [2].

Son yıllarda teknolojinin hızla ilerlemesiyle havacılık, uzay ve otomotiv endüstrilerinde ve diğer alanlarda kullanılmak üzere hafif aynı zamanda üstün özelliklere sahip yeni malzemelere ihtiyaç hızla artmıştır. Uzay, havacılık ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan malzemeler yüksek sıcaklık, sürtünme ve yüksek gerilimlere maruz kalmaktadır. Bu gibi malzemelere duyulan ihtiyaç kompozit malzeme üretiminin önemini bir defa daha ortaya koymuş ve araştırmacılar farklı teknik ve metot kullanarak bu konuda araştırmalara yön vermişlerdir. Ülkemizde yeni gelişen bu sektörde de dezavantajlar bulmak mümkündür. Göze çarpan en önemli dezavantajlarından biri maliyet olarak gösterilmektedir. Maalesef kompozit üretim maliyetinin yüksek olması ticari olarak kullanım alanlarının daraltmaktadır. Kompozit malzemeler kullanılan matris fazına göre polimer, seramik ve metal matrisli olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadırlar [3].

Uzun zamandır, metal matrisli kompozitlerden matris malzemesi olarak özellikle alüminyum alaşımları geniş olarak, araştırma ve geliştirmede hem de endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Alüminyumun yaygın kullanımı, düşük yoğunluğundan dolayı olmuştur. Dahası diğer düşük yoğunluklu metallerle (Mg, Ti gibi) karşılaştırıldığında daha ucuzdur. Ayrıca, gösterdiği iyi korozyon direnci, düşük elektriksel direnç ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı metal matrislerde odak noktası olmuştur. Bu özelliklere ilaveten hafifliği, sinterlenmiş alüminyum ürünlerinin düşük kompaktlama basıncı ve düşük sinterleme sıcaklığından kaynaklanan enerji tasarrufu, alüminyum matrisli kompozitlerin zırh uygulamalarında tercih edilmesine sebep olmuştur [4].

Her ülke gibi milli savunma sanayimiz de gelişmiş seramik zırhlara ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, hafif ve yüksek balistik performansa sahip zırh malzemelerinin araştırılması, üretilmesi ve bu alandaki teknolojik birikimin artırılması, gelişmiş zırhlar konusunda dışa olan bağımlılığımızı önleyecektir [5].

Bu çalışmanın birinci basamağında elementel bor ve karbondan yola çıkılarak mekanokimyasal yöntemle bor karbür üretilmiştir. İkinci basamağında ise üretilen bor karbür takviye eleman olarak kullanılarak alüminyum matrisli kompozit malzeme üretilmiş, optimum üretim parametreleri belirlenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor ve Bor Ürünleri

Bor, periyodik tabloda III A grubunda yer alan, B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atomik kütlesi 10,81 olan, iki kararlı izotop; B10 (%19,8) ve B11 (%80,2)'den oluşan, ergime noktası 2300°C, kaynama noktası 4002°C olan ve metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor doğada serbest olarak değil diğer elementlerle bileşik halinde bulunur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur [6].

Rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik / hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir [6].

Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir. Bor, bileşik halindeyken metal dışı bileşiklere benzer özellikler gösterirken, saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm, sertlik ve optik özellikler açısından elmasa benzer bir yapıya sahiptir. Kökeni Buraq/Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden gelen Bor'un, 4000 yıllık bir kullanım geçmişine sahip olduğu bazı kaynaklarda ifade edilse de, elementer Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından Bor Oksit'in Potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir [6].

2.1.1. Bor mineralleri

Bor mineralleri değişik oranlarda Bor Oksit (B_2O_3) içeren minerallerdir. Ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunurlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Datolit, Pandemit, Szaybelit (Asharit), Hidroborasit ve Kernit'tir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [6,7-8].

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Ülkemizde bor ürünleri için, "ham (konsantre) bor ürünleri" ve "rafine bor ürünleri" tanımları kullanılmaktadır [6].

Ayrıca bor bileşikleri, kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden iki grupta incelenebilmektedir: 1. Büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar, 2. Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleri [9].

Bu tanımlar ve dünyadaki diğer sınıflandırmalar göz önünde bulundurularak, ortak bir dil oluşturmak maksadıyla, gruplandırmanın; bor mineralleri, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri, özel bor ürünleri ve bor kullanılan sanayi ürünleri başlıkları altında yapılması BOREN1 tarafından önerilmektedir [6].

Bor sadece bizim için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir madendir. Bor mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahip, stratejik bir madendir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, bor da Türkiye için aynı anlama gelmektedir. Bilinen son değerlere göre dünyada, kullanılabilir 41 yıllık petrol, 62 yıllık doğal gaz ve 230 yıllık kömür rezervi kalmıştır. Bu veriler de bize bor minerallerinin önemini bir kez daha hatırlatmaktadır. Türkiye'de bor rezervleri,

Bursa M. Kemal Pasa, Kestelek Köyü; Balıkesir Bigadiç; Kütahya Emet; Eskişehir Kırka'da bulunmaktadır. Toplam tahmini 851 milyon ton olan bu rezerv, dünyadaki toplam bor rezervinin %72,2'sini oluşturmaktadır. Ülkemiz bugün bu rezerv ile dünya ham bor ihtiyacının %95'ini karşılamaktadır. Tek başımıza dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervimiz vardır [10].

Borat cevheri yatakları yeryüzünde belirli bazı bölgelerde yoğunlaşmıştır: Kaliforniya, And Dağları, Türkiye ve Orta Asya'dır. Türkiye'deki toplam bor rezervinin %64,4'ü Kolemanit, %31,8'ini Tinkal ve %3,7'sini Üleksit minerali oluşturmaktadır. Borat cevheri yataklarının dünya üzerindeki ülkelere göre dağılışı oranları ise Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Ülkemiz %72,2'lik pay ile birinci sıradadır. Ülkemizi %8,5'lik pay ile Rusya ve onu da sırası ile A.B.D., Sili, Çin ve Peru takip etmektedir [11].

Çizelge 2.1. Dünya bor rezervi dağılımı (Bin Ton-B₂O₃) [12]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	624 000	227 000	851 000	72,20
Rusya	40 000	60 000	100 000	8,50
A.B.D.	40 000	40 000	80 000	6,80
Şili	8 000	33 000	41 000	3,50
Çin	27 000	9 000	36 000	3,10
Peru	4 000	18 000	22 000	1,90
Bolivya	4 000	15 000	19 000	1,60
Kazakistan	14 000	1 000	15 000	1,30
Toplam(Bin Ton)	369 000	807 000	1 176 000	100,00

Ticari önemi bulunan bor minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları ve bulundukları yerler Çizelge 2.2’de verilmektedir [10].

Çizelge 2.2. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler [6-7,9]

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	% B_2O_3	BULUNDUĞU ÜLKELER
TİNKAL	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36, 5	Türkiye-ABD-Arjantin
KERNİT	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51, 0	Türkiye-ABD-Arjantin
KOLEMANİT	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50, 8	Türkiye-ABD-Meksika
ÜLEKSİT	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43, 0	Türkiye-ABD-Arjantin
PROBERTİT	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49, 6	Türkiye-ABD
SZAYBELİT	$MgBO_2 (OH)$	41, 4	Kazakistan-Çin
PANDERMİT	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49, 8	Türkiye
BORASİT	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
HİD.BORASİT	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50, 5	Türkiye
DATOLİT	$Ca_2B_4Si_2O_{12} \cdot 2H_2O$	26, 7	Kazakistan-Rusya
SASOLİT.	H_3BO_3	56, 3	İtalya
GÖL SULARI	ERİMiŞ TUZLAR		ABD-Şili-Bolivya

2.1.2. Bor ürünlerinin kullanım alanları

Cam

Bor ürünleri, cam sektöründe temel olarak cam yününde (yalıtım tipi cam elyafı), cam elyafında (tekstil takviye-tipi cam elyafı), fiber optikte ve borosilikat camlarda kullanılmaktadır. İzolasyon cam elyafı üretimi amacıyla kompozisyona %4-5 oranında ilave edilen bor oksit (B_2O_3) camın ergime sıcaklığını düşürür, yeniden kristallenmeyi önler ve üretilen elyafların dayanıklılığını artırır.

Seramik

Seramik endüstrisinde bor ürünleri, çoğunlukla seramik sıırı ve porselen emaye yapımında kullanılmaktadır. Emaye ve sır, camsı yapıda olup, kaplama amaçlı alanlarda kullanılmaktadır. Emayeler, genellikle metal kaplamalarında, sır ise seramik ürünleri kaplamasında kullanılmaktadır.

Bor ürünleri, seramik sırların ana kompozisyonunda bağlayıcı özelliğı rolü nedeniyle önem kazanmaktadır. Bor ürünlerinin ilavesi sonucunda, kaplamalarda ergime ve yapışma olayı nispeten daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Boratlar, camın akışkanlığını ve yüzey gerilimini düşürerek, sırların süratle üretilmesini ve iyi bir yüzeyin oluşumunu sağlar.

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat ve amonyum fluoborat gelmektedir.

Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

Borlu Katı Yakıtlar/Hücre Yakıtları

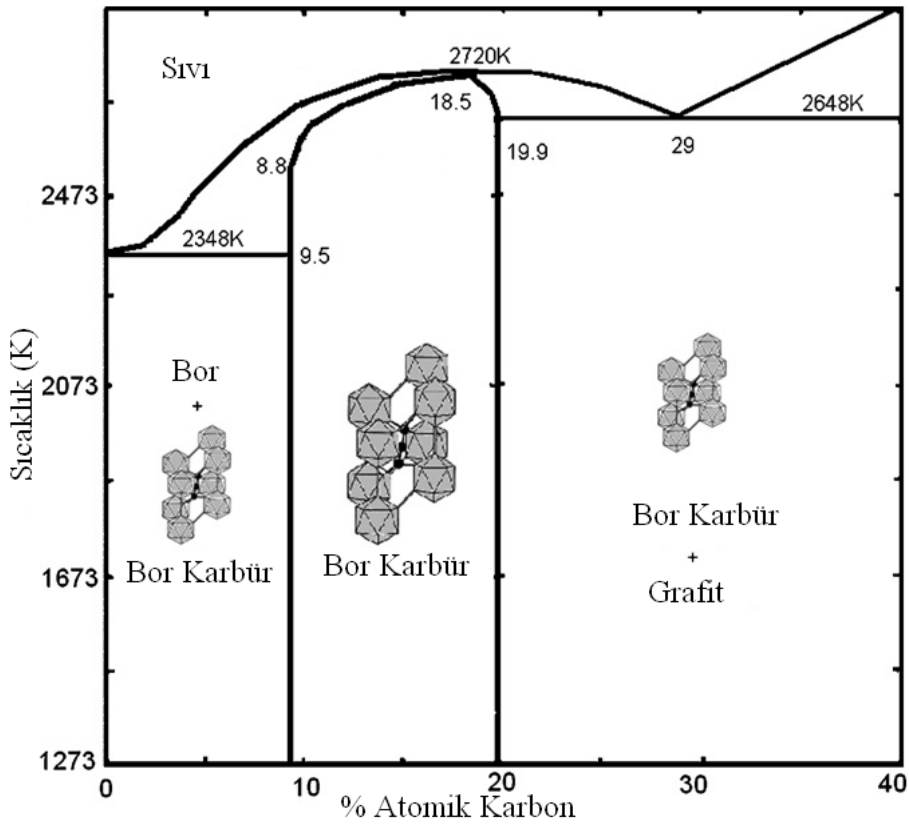
Son günlerde sodyum borohidritin'in kullanıldığı, sodyum borohidrattan enerji üreten hücre yakıtıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sodyum borohidratın kimyasal bağlarında hidrojen mevcut olup, katalist hidrojeni açığa çıkarmakta veya elektrik üretmektedir. Bu üretim de temel prensip ise su ile boraksın reaksiyonudur. Bu reaksiyondan üretilen hidrojen direk içten yanmalı motorlara beslenebilir veya hücre yakıtlarında kullanılabilirler.

Enerji Üretimi ve Isı Depolama

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde doğru akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda, borların piller/aküler de kullanılması ile maliyetler düşürülmüş ve çevre dostu piller/aküler üretilmeye başlanmıştır [12].

2.2. Bor Karbür Malzemeler ve Uygulamaları

Bor karbür, metalik olmayan sert malzemeler grubunun bir üyesidir. Bor karbürün ilk olarak sentezi Joly tarafından 1883 yılında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen B_4C yapısına 1934 yılında ulaşılabilmektedir [13]. Günümüzde ise $B_{4,3}C$ ile $B_{10,4}C$ stokiyometrilere arasında bor karbür üretimi gerçekleştirilmektedir. Ticari bor karbürün bileşimi 4:1 bor:karbon stokiyometrisine yakın yapıda olması istenmektedir. Bor karbür içerisinde karbon atomlarının miktarı % 8,8–20 arasında değişmektedir. Bor-Karbon denge diyagramı Şekil 2.1’de mevcuttur [14].



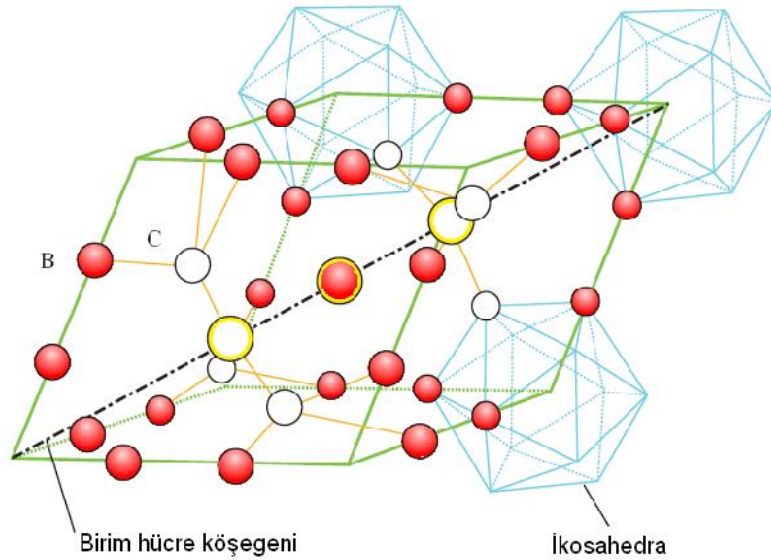
Şekil 2.1. B-C ikili denge diyagramı [15]

2.2.1. Bor karbürün özellikleri

Bor karbürün yapısal özellikleri

Bor karbür genel olarak B_4C ($B_{12}C_3$) bileşimi ile $B_{11}C$ ikozahedrası ve $C - B - C$ interikozahedral zinciri ile ifade edilmekte, fakat tek-faz bor karbür yapısının % 8,8 ($B_{10,5}C$) ile % 20 (B_4C) arasında değişen karbon konsantrasyonuna sahip olduğu bilinmektedir. Konsantrasyondaki bu değişim aralığı, ikozahedradaki ve üçlü atom zincirindeki bor ve karbon atomlarının birbirleri yer değiştirebilmesinden kaynaklanmaktadır [16].

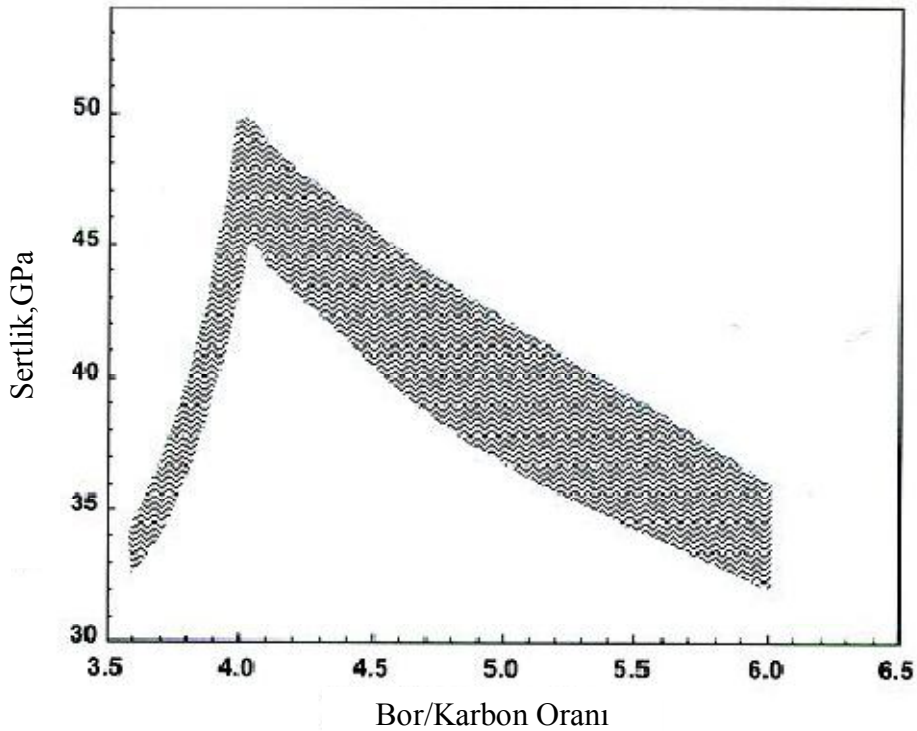
B_4C katısının sahip olduğu, sekiz köşede 12 atomdan oluşan ikozahedral ve bunları birim hücrenin merkezinde bağlayan üç atomlu zincirin oluşturduğu rhombohedral yapı Şekil 2.2’de yer almaktadır [14].



Şekil 2.2. Rhombohedral B_4C birim hücre yapısı [14]

Bor içeriği arttıkça, ikozahedradaki karbon alıkonulmakta ve her zincirdeki karbonlardan biri bor ile yer değiştirmektedir. Mol oranında % 13,3 C içeren bor içeriği zengin yapıda ($B_{13}C_2$), $B_{11}C$ ikozahedrallardan bazıları C-B-B zinciri oluşturarak B_{12} ikozahedrasına dönüşmektedir [14].

Bor karbür bileşiklerinde yüksek verimin sağlanabilmesi için B/C oranının kontrol edilmesi gerekmektedir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi B/C oranının 4 olduğu durumda sertlik en yüksek değerlere ulaşmış, bor içeriği arttıkça sertlikte düşüş gözlenmiştir [17].



Şekil 2.3. Bor/karbon oranının sertlik üzerine etkisi [17]

Bor karbürün fiziksel özellikleri

Elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzeme olan bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. B₄C'nin fiziksel ve mekanik özellikleri [18]

Mol Ağırlığı (g/mol)	55,25	
Renk	Siyah	
Teorik Yoğunluk (kg/m ³ .10 ⁻³)	2,52	
Ergime Sıcaklığı (°C)	2470	
Kristal Yapısı	Rhombohedral	
Latis parametreleri	a (nm)	0,561
	b (nm)	-
	c (nm)	1,212
Termal Genleşme Katsayısı α (10 ⁻⁶ /K)	298–773 K	4,78
	773–1273 K	5,54
	1273–1773 K	6,02
	1773–2273 K	6,53
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	298–773 K	28,0
	773–1273 K	16,0
Mikro sertlik (1N) (GPa)	31,5	
Young Modülü, E (GPa)	427	
Poisson Oranı, ν	0,17–0,21	
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{\text{eğme}}$ (MPa)	340	
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)	1660	
Çekme Mukavemeti, $\sigma_{\text{ç}}$ (MPa)	73	
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	2,9–3,7	
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω .m)	~1000	

Bor karbürün kimyasal özellikleri

Bilinen en kararlı bileşiklerden birisi olan bor karbür, asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyona girmez. HF-H₂SO₄ veya HF-HNO₃ asit karışımlarında çok uzun süre bekletildiğinde çok az çözünme gösterir. Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [19]. Bor karbürün termodinamik özellikleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. B₄C'nin termodinamik özellikleri [18]

ΔH^0_{298} (kJ/mol)		- 62,7	
ΔG^0_{298} (kJ/mol)		- 62,1	
S^0_{298} (J/mol.K)		27,1	
$\Delta H^0_{\text{ergime}}$ (kJ/mol)		104,6	
C_p^*	298–2743 K	A	96,554
		B	21,924
		C	- 44,978
		D	0
	2743–3500 K	A	135,98
		B	0
		C	0
		D	0

* Sabit basınçtaki ısı kapasitesi (C_p) = $A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ (J/mol.K)

Bor karbürün ayırt edici özellikleri

- Bor karbür, metal olmayan en önemli gruba ait olup, en sert malzemedir.
- Elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra en sert üçüncü mühendislik malzemesidir.
- Birçok kimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı çok yüksektir. Sulu ortamdaki asitli minerallere ve alkalilere karşı, organik bileşiklere karşı dayanımı yüksek olan bor karbür (B₄C) yalnızca HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaş da olsa çözünebilmektedir.
- Yoğunluğu düşük ve ısıl dayanımı yüksektir.
- Yüksek sıcaklıkta oldukça kararlıdır.
- Yüksek erime ve oksidasyon sıcaklığı, yüksek sertlik ve ağırlık oranına bağlı olarak kuvvetli dayanıklılık özelliklerine sahiptir.
- Bor karbür ve bor nötron tutuculardır. Bunlar, katı kovalent bağlarından ve düşük difüzyon hareketliliğinden dolayı sinterlenmesi zor olan materyallerdir.

- Yüksek boron içeriğinden, kimyasal kararlılık ve refrakter özelliklerinden dolayı bor karbür nötron tutucu olarak kullanılır. Bor karbürün nötron absorbe etme özelliği esas yakalama tepkimesi olan B^{10} izotop atomunun varlığına bağlıdır.



- Ayrıca seramiklerin en hafiflerinden birisidir. Bu yüzden kompozitin toplam ağırlığını arttırmadan mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabilir.
- İçeriğinde yüksek bor ihtiva etmesi, bor karbürü diğer bor bileşiklerini üretmede önemli bir kaynak kılmaktadır. En ilginç olanlar arasında, bor halojenleri veya borlu metaller bulunmaktadır [1].

2.2.2. Bor karbürün kullanım alanları

Bor karbür önemli özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanım alanına sahiptir. Bu özellikler en başta sert karbür endüstrisinde öğütücü ve parlatıcı abrasif toz olarak kullanılması ile kendini göstermiştir. Ayrıca, hafif ve sert olması nedeni ile zırhlı muharebe araç zırhlarının kuvvetlendirilmesinde, askeri amaçlı helikopter ve uçakların mekanik aksamaları ile personelin korunması amacıyla dönük olarak zırhlandırılmasında yaygın uygulama alanları bulmuştur. Bor karbür'ün diğer bazı kullanım alanları aşağıda gösterilmiştir [6,7-20].

a) Makine ve çalışma aletleri yüzeylerinin işlenmesi: Başta kesim plakaları olmak üzere, kesme ekipman bileyicileri, anaç taşlar, soğuk çekilmiş aletler, akıcı baskı aletleri, demircilik, matkap uçları, kılavuzlar, ok dövme keski, valfler, valf yatakları, piston ringleri, silindir düğmeleri, silindir burçlar, silindirik yüzeyler, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, salmastra kutuları, püskürtmeli pompalar, sertleştirilmiş oturma yüzeyleri, suni malzeme pres kalıpları, tel hadde lokmaları, ekstrüder memeleri, her türlü eğitim alet ve kesicileri, rendeler, frezeler, krank miller ve differansiyeller gibi alanlarda yüzey işlenmesinde kullanılır [6,7-20].

b) Seramikler ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesi: Oksitli olmayan seramikler (Si_3N_4 , SiC), oksitli seramikler (Al_2O_3 , ZrO_2), mineraller, kuvars, tabii ve sentetik taşlar, optik camlar vb. işlenmesinde kullanılır. Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde kullanılır.

c) Ateşe dayanıklı uygulamalar: İçinde bağlayıcı olarak karbon bulunan refrakterlerde karbonun oksitlenmesini önlemek için (antioksidant olarak) kullanılır.

d) Nükleer sanayinde nötron absorblayıcı: Bor karbür termik nötronların absorpsiyonunda ve aynı zamanda nükleer kalkan ve kontrol çubukları ve şut daldırma peletlerinde kullanılır.

e) Diğer uygulamalar: Uzay mekiklerinde dış yüzey koruyucu, yarı iletken parçaları, tekstilde iplik yönlendiriciler, filtreler, bujiler, yüzey polisaj pastaları, transformatörlerde Silisli sac yerine, mühendislik ve seramikli yapı parçaları imalatı hammaddesi, metal matris kompozitlerde kullanılır [6,7-20]

2.3. Bor Karbür Üretimi ve Tüketimi

ABD’de 2002 yılında toz bor karbür tüketimi 200 tonun üzerinde gerçekleşmiştir. Batı Avrupa bor karbür üretim kapasitesi 300 ton/yıl, yıllık tüketim miktarı 80-100 ton civarındadır. ABD ve Avrupa’da en önemli tüketim alanı aşındırıcılardır. Japonya’nın bor karbür tüketiminin 300-350 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir [6].

Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) verilerine göre, Türkiye 1995-2002 yılları arasındaki 8 yıllık dönemde, yaklaşık 15 tonluk Bor Karbür ithalatı yapmış ve karşılığında yaklaşık 520 Bin ABD Doları ödemiştir. Yurt içinde endüstriyel anlamda birincil Bor Karbür üretiminin olmadığı bu dönemde (sadece 1996 ve 2001 yıllarında); aracılık hizmetleri, ara mamül işleme vb. yollarla, yaklaşık 12 581 ABD Doları karşılığı 8100 kg’lık Bor Karbür ihracatı yapılmıştır [20].

Dünyada ve Türkiye’de başlıca Bor Karbür üreticileri Çizelge 2.5’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Bor Karbür üreticileri [11]

Ülke	Firmalar
Almanya	Ceradyne
Almanya	H.C. Stark
Hindistan	Boron Carbide
Güney Kore	KAM Technology
Güney Afrika	Element Six
A.B.D.	Alanax Wear Solutions
A.B.D.	Cercom
A.B.D.	Washington Mills Electro Minerals
A.B.D.	Electro Abrassives
Çin	Mudanjiang Jingangzuan Boron Carbide

2.4. Bor Karbür Üretim Yöntemleri

2.4.1. Sol-jel tekniği

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloit durumunun malzeme üretmede ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır.

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücünde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir. Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır.

Bunlar;

- a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- c) Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak ve
- d) Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır.

Başlangıç malzemelerine bağlı olarak sol-jel tekniği iki temel gruba ayrılmaktadır.

- Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler
- Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler

Kolloidal süspansiyonların jelleşmeleri, sistemdeki suyun uzaklaştırılması ve sistemin aşırı doymuş hale gelmesi ve kolloid tanelerinin birbirlerine değmeleri sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş vardır.

Tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerde jelleşme su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş yoktur. Metal alkoksitler genellikle $M(OR)_n$ şeklinde gösterilirler ve burada M metali, R alkali grubunu ifade eder. Sol-Jel prosesi esnasında oluşan reaksiyonlar basit olarak,



şeklinde meydana gelmektedir [1].

2.4.2. Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile bor karbür üretimi

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (KBÇ) bor karbür üretimi ve üretim esnasında kaplama için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde tepkime sonucu kaplama oluşturacak başlangıç maddeleri reaktöre gönderilir. Tepkime gazları genellikle organometaller ve halojenürlerdir. Serbest radikaller haline geçen elementler kimyasal tepkime oluşturarak ısı farkının oluşturulmasıyla kaplanacak malzeme üstüne yönlendirilerek kaplama oluştururlar. KBÇ yönteminde tepkime başlangıç maddesi olarak genellikle halojenürler, karboniller, organometalik bileşikler, hidrürler, hidrokarbonlar ve karboran gibi bileşikler kullanılır. Hidrojen indirgen olarak kullanılır. Kaplanacak malzeme soğutularak ısı seçicilik sağlanır. KBÇ yönteminin üstünlük ve sınırlamaları aşağıda sıralanmıştır.

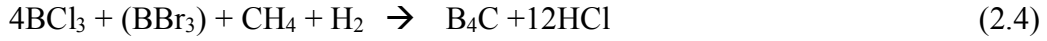
Üstünlükler;

- Kuramsal yoğunluğa yakın malzeme üretimi yapılabilir.
- Tanecikleri bir yere yönlendirilerek çöktürme yapılabilir.
- Pürüzlü yüzeylerde de uygun bir kaplamadır.
- Kimyasal tepkime hızı yüksektir.
- Düzgün yüzey kaplama sağlanır.
- Erime ve sinterleme sıcaklıklarının çok altında kaplama yapılabilir.

Sınırlamalar;

- Korozyon, toksik veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- 300 °C'nin altında tepkime sınırlıdır.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır.

Bor karbürün kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile, farklı tabanlar üzerine, 1000-1800°C sıcaklıklarda, aşağıdaki reaksiyonlara göre, ince film halinde üretilmesi mümkündür [1].



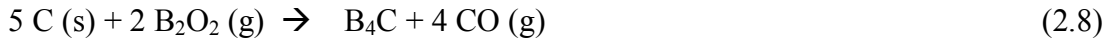
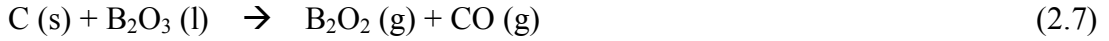
2.4.3. Karbotermik yöntemle bor karbür üretimi

Karbotermik redüksiyon; karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Karbürler karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün karbotermal redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır [21].

Bor karbür sıvı bor oksidin karbotermik redüksiyonu ile üretilebilmektedir. (2.6) nolu reaksiyon teorik olarak 1561 °C üzerinde başlamaktadır, bu da reaksiyon sonucu sadece CO gazı çıkabileceğini ve reaksiyonun ilerleyebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun başlaması için gerekli sıcaklıkta, reaksiyon için gerekli olan ısı 29.900 J/g'dır. Genellikle (2.6) nolu reaksiyon, oluşacak CO'nun B₄C üretimine etki etmeyeceği sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [21].



Karışımın ısıtılması süresince eklenen bor oksitte faz dönüşümleri meydana gelmektedir. 327 °C'de yumuşamaya başlayan bor oksit, 452 °C civarında ergirken, redükleyici koşullarda 1227 °C civarında uçucu B₂O₂ (bor suboksit) oluşur ve 1860 °C'de tamamıyla buharlaşır. Uçucu olan B₂O₂ karbon varlığında gaz-katı reaksiyonuna girerek bor karbür oluşumuna izin verecek bir sentez de gerçekleştirebilmektedir [21].



2.4.4. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile bor karbür üretimi

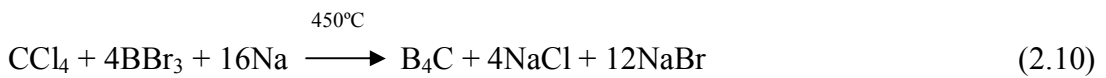
Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, diğer adı yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretmelidir. (2.9) nolu eşitlikte verilen reaksiyonun standart oluşum entalpisi 1135 kJ/mol ve adyabatik sıcaklığı 2467 °C'dir [22].

SHS yönteminin karbotermik yöntemle göre avantajı, 1200°C'nin altındaki sıcaklıklarda da gerçekleşebilir olmasıdır. Bu yöntemde gerçekleşen reaksiyon (2.9)'da bazı zorluklar içermektedir. Bunlar magnezyumla bor oksidin redüksiyonunun çok hızlı ve kontrolsüz ilerlemesi ve reaksiyon ürünlerinin saçılarak verim kaybına yol açması gösterilebilir [23].



2.4.5. Yeniden indirgeme yöntemiyle (co-reduction) bor karbür üretimi

Bu yöntemde giriş maddesi olarak bor bromür (BBr₃) ve karbon tetraklorür (CCl₄), yardımcı indirgeyici olarak sodyum kullanılır ve işlem otoklavda gerçekleştirilir. Sentez işlemi aşağıdaki tepkimeye göre yapılır;



Tepkime genel olarak argon ortamında gerçekleştirilir. Kullanılan giriş maddelerinin kanserojen olması yöntemi sınırlandıran en önemli etkidir.

2.4.6. Mekanokimyasal yöntemle bor karbür üretimi

Mekanokimyasal yöntem, katı durumda yer değiştirmenin mekanik olarak aktif hale gelmesi, homojen dağılımın sağlanması, istenilen boyut dağılımının elde edilmesi için bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu metot ilk olarak oksit dağılımı ile sertleştirilmiş nikel ve demir bazlı malzemelerin ticari olarak üretilmesi için International Nickel Company Paul D. Merica araştırma laboratuvarında 1966'lı yıllarda gaz türbünü uygulamaları için geliştirilmiştir [24].

1981 yılında yttrium-kobalt intermetalik bileşiğinin mekanik öğütme yoluyla düzensiz bir faz oluşumu ve 1983'de de harmanlanmış elementel toz karışımının bilyalarla öğütme yoluyla nikel-niobium sisteminde bu yöntem başarılı bir şekilde uygulanmıştır. 1980'lerin ortalarından itibaren süre gelen birçok incelemeler sonucunda düzensiz alaşımlar, kristalleşmiş aradaki benzer fazlar, kristaller ve süper doymuş katı kristaller içeren yarı kararlı ve kararlı fazların varyasyonlarının sentezi uygulanmıştır [24].

Bu süreç içerisinde geleneksel tekniklerle üretimi zor veya sınırlı olan alaşımlarda ergime ve katılaşma aşamasındaki problemleri ortadan kaldırmak için önemli bir üretim tekniği olmuştur. Basit ama etkin olan bu işlem tekniği metaller, seramikler ve kompozit malzemelerin üretiminde uygulanmaktadır. Mekanokimyasal prosesin önemli nitelikleri aşağıda belirtilmiştir.

- Elde edilen tane boyutunun nanometre boyutunun altında olması mümkündür.
- Homojen boyut dağılımı sağlanarak malzemenin her bölgesi aynı aktiflikte olabilir.
- Amorf (camsı) fazlarının geliştirilerek kimyasalların reaksiyona yatkınlıkları arttırılabilir.

- Öğütme süresine bağlı olarak sinterleme sıcaklığını önemli ölçüde düşürülebilir.
- Oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmesi mümkündür.
- Ekonomiktir ve uygulaması kolay bir yöntemdir.

Mekanokimyasal yöntem işlemi doğru oranda tozların karıştırılmasıyla baslar ve orta şiddetli öğütme ile değirmen içersinde genellikle çelik bilyalar vasıtasıyla öğütülür. Bu karışım arzu edilen kararlı hale ulaşana kadar öğütülmektedir [24].

Mekanokimyasal yöntem işlemi için kullanılan hammaddeler 1 ile 200 μm oranında parçacık boyutuna sahip ticari saf tozlardır. Toz parçacık boyutu öğütücü bilyalar boyutundan daha büyük olmadıkça önemli değildir. Çünkü toz parçacık boyutu öğütme zamanına bağlı olarak azalır ve birkaç dakika öğütmeden sonra birkaç mikron azalır [24].

Mekanokimyasal yöntemde bilyalı değirmenler kullanılmaktadır. Bilyalı değirmenler genel olarak laboratuvar araştırmaları için kullanılan 10 gram toz öğütebilen değirmenlerdir. Şekilde bilyalı değirmenlerin bir örneği gösterilmiştir:



Şekil 2.4. Bilyalı değirmenlere bir örnek

Mekanokimyasal Proses İşlem Parametreleri

Mekanokimyasal yöntemle üretilen malzemelerde elde edilmek istenen optimum özelliklerin sağlanması için bazı işlem parametrelerinin kontrol altında tutulması gerekir. Mekanokimyasal yöntem işlem parametreleri;

- Öğütme Kabı
- Öğütme Hızı
- Öğütme Zamanı
- Kabın Doluluk Oranı
- Öğütme Atmosferidir [24].

Öğütme Kabı

Öğütme kabı olarak kullanılan malzeme seçiminde, öğütücü bilyaların kabın iç çeperlerine çarparak aşındırdığından ve ayrıca iç çeperlerden kopan parçalar tozun kimyasal kompozisyonunu değiştirdiğinden ve kirlettiğinden dolayı dikkat edilmesi gerekir. Eğer öğütme kabının yapımında kullanılan malzeme, toz malzemesinden farklı ise, kabın iç çeperlerinden kopan parçacıklar tozu kirletir. Öğütme kabı yapımında kullanılan malzemeler; sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbür (WC)-kobalt (Co), WC kaplı çelik ve yatak çeliği gibi aşınmaya karşı dayanıklı malzemelerdir. Belirli amaçlar için bakır, titanyum, sinterlenmiş korondum, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya, kısmi kararlaştırılmış zirkonya-yitriya, safir, akik taşı, sert porselen, silisyum nitrit (Si_3N_4) ve bakır (Cu)-berilyum (Be) gibi malzemeler de öğütme kabı yapımında kullanılmaktadır [24].

Öğütme kabının yapımında kullanılan malzeme kadar kabın şekli ve özellikle kabın iç dizaynı da önemlidir. Hem düz kenarlı hem de yuvarlak kenarlı öğütme kapları kullanılmaktadır [24].

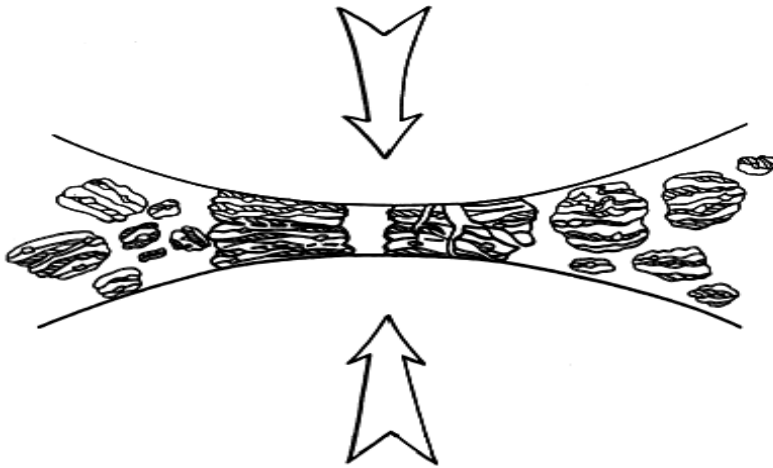
Şekilde Tungsten karbür' den yapılmış SPEX tipi karıştırıcının; öğütme kabı, kapak, conta ve bilyalardan oluşan öğütme hücresi gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Tungsten karbür' den yapılmış SPEX tipi karıştırıcının; öğütme kabı, kapak, conta ve bilyalardan oluşan öğütme hücresi

Spex Tipi Öğütücü

Toz üretmede kullanılan klasik yöntemlerden biridir. Katı- katı reaksiyonlarında 3 boyutlu çalkalama yapan bir sistemdir. İçerisine öğütülecek malzeme ve bilyalar doldurulan bu cihazlarda, tambur döndükçe bilyalar toz malzemeye sürekli olarak çarpar ve malzemeyi daha küçük parçalara ayırarak mikronaltı boyutlara kadar öğütebilir. Öğütme mekanizmasında toz bilya çarpışması şekilde görüldüğü gibidir:



Şekil 2.6. Öğütme mekanizmasında toz-bilya çarpışması

Öğütme Hızı

Yüksek devirli çalışan değirmenlerde toz enerji girişi daha fazla olur. Bu yüzden değirmen dizaynında çalışabileceği maksimum devir sınırı göz önünde bulundurulur. Örneğin, geleneksel bilyalı değirmende dönme hızı artışı bilyaların hareket hızını artırır ve belli bir hızın üzerinde, bilyalar kabın duvarına yapışarak çarpma kuvveti ile aşağı düşmeyecektir. Bu yüzden, maksimum hızda, maksimum çarpma enerjisini üretmek amacıyla bilyaların maksimum yükseklikten aşağı düşmesi için kritik hız değerinin biraz altında olmalıdır [24].

Çok yüksek hızlarda kabın sıcaklığı daha yüksek değere ulaşabilir. Bu, tozlarda homejenizasyon ve/veya alaşımlamayı sağlamak için avantajlı olabilir. Ancak, bazı durumlarda sıcaklık artışı, dönüşüm işlemini hızlandırır ve aşırı doymuş katı çözeltileri veya öğütme sırasında oluşan diğer kararlı fazlar bozulurken ayrıca ortaya çıkan yüksek sıcaklık tozları kirletebilir [24].

Öğütme Süresi

Toz parçacıklarının kırılma ve soğuk kaynak arasında düzenli bir durum elde etmek için gerekli en önemli işlem parametrelerinden birisi de öğütme süresidir. Öğütme süresi öğütme yoğunluğuna, bilya-toz (BTO) oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Eğer öğütme süresi gereğinden daha uzun olursa kirlenme seviyesinin artması ve istenmeyen fazların oluşması gibi beklenmeyen sonuçlar ortaya çıkabilir. Bu yüzden tozun gerekli süre kadar öğütülmesi gerekmektedir [24].

Kabın Doluluk Oranı

Bilyaların ve toz parçacıklarının öğütme kabında serbestçe hareket edebilmesi için yeterince boşluk olması gerekir. Bundan dolayı, kabın toz ve bilyalarla doluluk oranı önemlidir. Eğer bilyalar ve tozların miktarı çok küçükse, o zaman ürün miktarı da çok az olur. Diğer taraftan miktar büyükse, o zaman bilyaların hareketi için yeterince

boşluk olmayacak, bu yüzden çarpışma enerjisi azalacaktır. Bu nedenle kap aşırı doldurulmamalı, kap boşluğunun yaklaşık % 50'si dolu olmalıdır [24].

Öğütme Atmosferi

Öğütme atmosferinin esas etkisi tozun kirlenmesi ile alakalıdır. Bu yüzden, tozlar ya argon (Ar) ya da helyum (He) gibi asal gaz ile dolu kaplarda öğütülür. Yüksek saflıkta Ar tozların oksitlenmesini ve/veya kirlenmesini engellemek için en yaygın kullanılan atmosfer ortamıdır. Oksitlenmenin, azot atmosferinde genellikle engellenebileceği veya minimize edilebileceği yapılan araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Normalde, tozları kaba yüklenmesi ve kaptan boşaltılması atmosfer kontrollü glowbox'larda gerçekleştirilir. Bu glow-box'lar genellikle tekrar tekrar boşaltılır ve Ar gazıyla doldurulur [24].

2.5. Bor Karbür Tozlarının Sinterlenmesi

Sinterleme, yüksek sıcaklıklar kullanılarak, ham kompaktlardaki toz parçacıklarının birleştirilmesi işlemidir. Yani, yüksek sıcaklıkta tozların birbirine kaynayarak yapışması ve böylece bünynenin yoğunluk ve boyutlarında meydana gelen değişimdir. Sinterleme, kullanılan malzemenin ergime sıcaklığının altında yapılır. Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşılarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında tam ve mükemmel metalurjik bağlar oluşur ve reaksiyon süreci tamamlanır [2].

Sinterleme sürecinde meydana gelebilecek değişiklikler ve üzerinde durulması gereken noktalar şunlardır:

- Bünye pekişir ve mukavemet artar,
- Büzülme meydana gelir,
- Porların şekli değişir, küçülür veya tamamen kaybolur,
- Ortalama tane boyutu büyür.

Prosesi etkileyen faktörler:

- Hammaddelerin özellikleri,
- Şekillendirme koşulları,
- Safsızlıklar veya katkı maddeleri,
- Sinterleme süresi,
- Sinterleme sıcaklığı,
- Sinterleme atmosferi

Sıcaklık ve sürenin etkileri ise şöyledir:

- Büzülme hızı geçen süreyle birlikte gittikçe azalır,
- Yoğunluk, limit değerine doğru yaklaşır,
- Sinterleşme hızı sıcaklıkla birlikte artar.

Sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime noktasına göre tespit edilir. Sinterleme işleminden önce mekanokimyasal proses kullanılması sinterleme sıcaklığını önemli ölçüde düşürür. Sinterleme işleminden sonra reaksiyon tamamlanmış ve istenilen malzeme üretilmiş olur.

Yapılan ön çalışmalarda sinterleme işleminin sıcaklığına, atmosferine ve süresine karar verilir. Sinterleme işlemi, basınçlı ya da basınçsız olarak yapılabilir. Basınçlı sinterleme de kendi arasında sıcak presleme ve sıcak isostatik presleme olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır [3].

2.5.1. Basınçlı sinterleme

Sıcak presleme

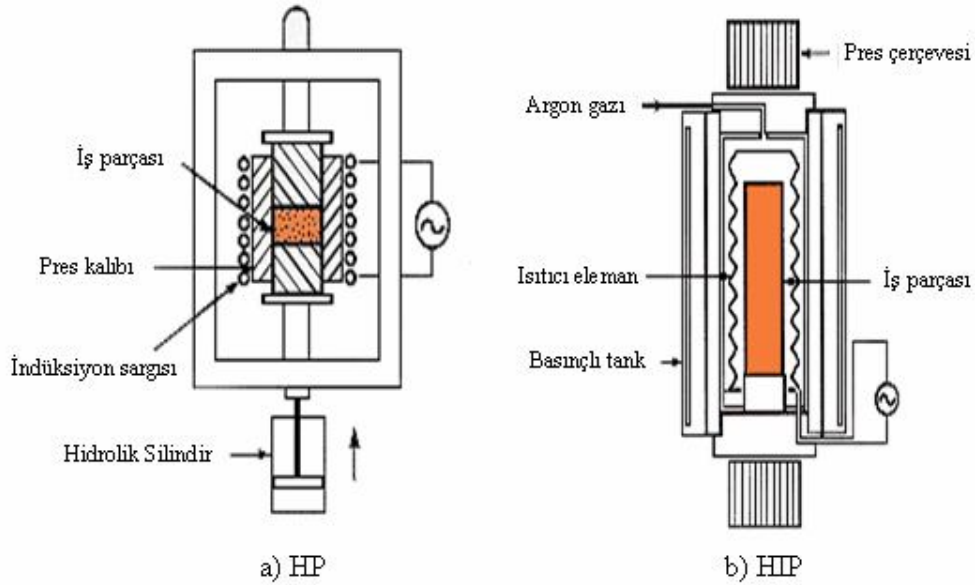
B₄C yüksek sertliğinden ötürü ancak elmas ya da kübik bor nitrür ile işlenebildiğinden, sıcak presleme endüstride sadece basit şekilli parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Vakum ya da inert ortamda yoğun malzemeler üretmek

için tozun ince ($< 2 \mu\text{m}$) ve saf olması, sıcaklığın yüksek (2100°C - 2200°C) olması, basıncın 30-40 MPa mertebelerinde olması ve 15-45 dakika boyunca grafit kalıplarda preslenmesi gerekmektedir. Yoğunluk, gözenek miktarı ve iç yapı sinterleme parametrelerine bağlıdır. Sıcak presleme ile sinterlemede yoğunlaşma birbirini takip eden şu üç mekanizma ile gerçekleşmektedir: (i) tanelerin kendini tekrar düzenlemesi (düşük olan kapalı gözenek miktarı sabit kalmaktadır), (ii) plastik akış ile açık gözeneklerin kapanması ve (iii) sıcak preslemenin sonuna doğru latis difüzyonu ile kapalı gözeneklerin kapanması [5].

Borca zengin bileşiklerin sıcak presleme yöntemiyle sinterlenmesi oldukça güçtür. Grafit kalıptan numuneye doğru yoğun bir karbon yayılımı olmakta ve stokiyometri değişmektedir. Koruma için tantal, molibden, tungsten gibi refrakter metalik folyolar kullanılabilir. Bor nitrür bariyerler kullanılarak, yoğun ve saf bor ya da borca zengin fazlar ($\text{B}_{10.5}\text{C}$ ile B_4C arasında) grafit kalıplarda sıcak presleme yöntemi ile üretilmektedir. Karbonca zengin bor karbür en düşük viskoziteye sahiptir ve borca zengin bor karbüre kıyasla daha kolay sinterlenir [5].

Sıcak izostatik presleme

Bu teknik ile yüksek yoğunluklu malzemeler daha düşük sıcaklıklarda ilaveler kullanılmaksızın üretilmektedir. Bor karbürün fazla bor, karbon ya da azot varlığında, titanyum, zirkonyum veya cam kapsül içinde sıcak izostatik preslenmesi (1200°C - 1750°C , 690-2960 atm.), grafit yayılımını önlemektedir. Kapsül ile bor karbür arasında, ergime noktası kapsül malzemesinin ergime noktasından yüksek olan bileşiklerin oluşmasıyla, kapsül malzemesinin bor karbür ile etkileşimi engellenmektedir [5]. Sıcak pres ve sıcak isostatik presin şematik görünüşleri şekildeki gibidir:



Şekil 2.7. a) Sıcak pres, b) Sıcak isostatik pres (DAIDO Steel) [2]

2.5.2. Basıncsız sinterleme

Sıcak veya sıcak izostatik presleme, pahalı ve seri üretime uygun olmayan, kompleks şekillerin üretilmediği tekniklerdir. Bu yüzden, bor karbürlerin basınçsız sinterlenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bor karbür, kovalent bağa, düşük plastisiteye, tane sınırı kaymasına karşı yüksek dirence sahiptir ve bütün bu etmenler basınçsız sinterleşmeyi güçleştirmektedir [5].

Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler kullanmaksızın yoğun bir malzeme üretebilmek için, B_4C tercihen toz halinde, tane boyutunun mümkün olduğunca küçük ($< 3 \mu m$) ve sinterleme sıcaklığının ($2250^{\circ}-2280^{\circ}C$) bor karbürün ergime sıcaklığına ($2300^{\circ}-2350^{\circ}C$) yakın olması gerekmektedir. Sinterleme sırasında, yeniden kristalleşme $1800^{\circ}C$ 'de başlamakta ve $2000^{\circ}C$ 'nin üzerinde taneler hızla büyümeye başlamaktadır. Sinterleme işleminin öncesinde bilyalı değirmen ile öğütmeye tabii tutulması sinterleme sıcaklığını önemli ölçüde düşürür. Düşük ergime noktalı borürlerin oluşması ticari bor karbürün sinterleşmesini hızlandırır ve safsızlıklar sinterleşme sürecinde buharlaşarak sistemden uzaklaşırlar [5].

2.6. Kompozit Malzemeler

Kompozit terimi en geniş manada ele alındığında; çok kristalli birçok metal ve metal olmayan parçaların bir arada toplanması olarak ifade edilebilir. Bu sebepten dolayı kompozit malzeme terimini daha dar kalıplar içinde ele alırsak; bir malzemenin kompozit sayılabilmesi için ve teknik olarak kompozit malzemeyi alaşımlardan ayırabilmek için kabaca aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir:

- Farklı bileşenlerle beraber kimyasal olarak birbirinden farklı en azından iki malzemenin kombinasyonundan oluşmalıdır.
- Kompozit malzemeyi oluşturan ayrı malzemeler üç boyutlu olarak birleşmelidir.
- Kompozit, kendisini meydana getiren bileşenlerin tek başlarına sahip olamayacakları özellikler göstermelidir.

Kompozitleri meydana getiren bileşen sınıfları seramik, metal, polimer ve cam gibi çok değişik malzemelerden olabilmektedir. Kompozit sistemlerine bağlı olarak değişik sınıftaki malzemelerden en az iki grup malzeme bir araya getirilerek üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilmektedir. Bileşenler kimliklerini ve özelliklerini korur; birlikte bulunmalarına rağmen birbiri içinde tamamen çözünmez ve birbiri arasında bir ara yüzey meydana getirirler [25].

Bu bilgilerin ışığında kompozit malzeme şöyle tanımlanabilmektedir: “Kompozit malzeme, belirli özellikleri elde etmek için makro ölçülerde farklı bileşim ve şekle sahip iki veya daha fazla makro bileşenin bir arada bulunduğu, bileşenlerin özelliklerini devam ettirdikleri için fiziksel olarak belirlendiği malzeme sistemidir” . Kompozit malzemelerin kullanılacağı alanlardaki çevre şartları (sıcaklık, korozyon gibi) mukavemet özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurularak kompozit malzemedeki matris malzemesinin seçimi yapılmaktadır. Matris malzemesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi belirlenmesi ile kompozit malzemeye katkıda bulunacağı faydanın optimum seviyelerde olması sağlanmaktadır [25].

Genel olarak kompozit malzemelerin avantajları, standart-hafif/yüksek mukavemet özellikli malzemelere, daha hafif / daha yüksek mukavemet alternatifi getirmesidir. Buna ilave olarak üretimlerindeki esneklik, iyi korozyon ve aşınma dirençleri, uzun yorulma ömürleri ve düşük ısı iletkenlikleri ile birçok uygulama alanında geleneksel malzemelere oranla üstünlük sağlamaktadırlar. Kompozit malzemelerin geleneksel malzemelere göre üstünlükleri ise; dizayn estetiği, küçük üretim alanı, ürünlerdeki kıymet artışı gibi üstün özelliklerdir.

Kompozit malzemelerin diğer malzemelere oranla daha pahalı olmaları, dezavantajlarından biridir. Bu durumda, bu tip malzemelerin yeni olmaları ve dolayısıyla üretim yöntemlerinin yerleşmemiş ve üretimlerinin yüksek üretim oranlarına erişememiş olmasından kaynaklanmaktadır. Kompozit malzemeler kullanılan matris malzemesine göre üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflar:

1. Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler
2. Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler
3. Metal Matrisli Kompozit Malzemeler (MMK) [3].

2.6.1. Metal matriksli kompozitler (MMK)

Metal matrisli kompozitler (MMK) elastik modüle, yüksek çekme, basma ve kayma mukavemetine sahiptirler. Toz metalurjisi yöntemiyle elde edilen yapının mekanik özellikleri iyidir. Saç levha destekli metal matris kompozitler; ekstrüzyon, dövme, haddeleme gibi alışılmış yapım yöntemleriyle tekrar şekillendirilebildikleri gibi talaşlı yapımlar da mümkündür. Son yıllarda MMK malzemelerinin üretilmesinde ve daha pratik olarak uygulamaya aktarılmasında süresiz olarak takviye edilmiş malzemeler tercih edilmiştir. Bunun sebebi, takviye malzemelerinin kolay üretilebilmeleri ve kolay temin edilebilmeleridir. Süresiz olarak takviye edilmiş MMK'lerin kolay üretilebilir olmalarından dolayı son yıllarda çok değişik alanlarda kullanılmaktadır [3].

Metal matriksli kompozit malzemelere son zamanlarda büyük ilgi duyulmaktadır. Bu büyük ilginin nedenlerinde birisi de, ekonomik ve yüksek kaliteye sahip malzeme üretim yöntemlerinin geliştirilmesidir. Teknolojik uygulamalarda kullanılan malzemelerde, ağırlığın düşük buna karşın mukavemet / yoğunluk oranının yüksek olması istenmektedir. Çünkü bu oran, mühendislik malzemelerin elastik modül, mukavemet, korozyon, oksidasyon, termal kararlılık, sürünme, aşınma ve yorulma uygulamalarında en önemli parametrelerdendir [3].

MMK üretiminin ana nedeni, kullanılan matris alaşımının mukavemet, elastik modülünü arttırmaktır. Matris malzemesi olarak çok farklı alaşımlar kullanılabildiği için, farklı elastik modüle, mukavemete ve termal genleşme katsayısına sahip kompozit malzemeler üretilmektedir. MMK malzemelerin yüksek aşınma dirençleri ve mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilme yetenekleri, aşınma ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımlarını yaygınlaştıran önemli etkenlerden bazılarıdır [26].

2.7. Matris Malzemeleri

Matrisin temel görevi bağlayıcılara yükü transfer etmek ve dağıtmaktır. Yükün transferi matris ve bağlayıcılar arasındaki ara yüzey bağına bağlıdır [25].

Matris ve takviye elemanı arasında fiziksel ve kimyasal uyumluluğun olması, MMK'lerde bulunması gereken en önemli özelliklerin başında gelmektedir. Bu uyumluluğun sağlanması amacıyla, matris malzemeleri genellikle alaşım esaslı metallerden seçilmekte ve böylece takviye fazla matris arasında ıslatabilirliğin artırılması ve güçlü bir ara yüzey bağ kuvvetlerinin oluşturulması hedeflenmektedir [25].

Belirli uygulama alanı için matris seçimi; yoğunluk, çekme dayanımı, yüksek sıcaklık özelliği ve süneklik gibi faktörler yanında üretim metodu ve bunlar arasındaki uyumda bağlıdır. Genelde Al, Ti, Mg, Ni, Pb, Fe, Sn, Zn, Ag, ve Si

matris malzemesi olarak kullanılır. Fakat genelde düşük yoğunluğa sahip Al, Mg, Ti gibi matrislerle en iyi özellikler elde edilir ve en sık kullanılanlardır [25].

2.8. Takviye Malzemeleri

Takviye malzemelerinin temel görevi, kullanılan matrisin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumlu etkiler sağlamaktır. Bu özelliklerden bazıları; dayanım, korozyon direnci, aşınma direnci, yoğunluk, yorulma ömrü, ısı ve ses yalıtımı ile termal iletkenliktir. MMK malzemelerinin üretiminde kullanılan takviye malzemelerinin seçiminde kolay temin edilebilmelerinin yanında kullanıldıkları matris malzemesi ile uygunluk ve sağlayacağı üstün özellikler göz önüne alınmaktadır. Takviye elemanı seçiminde dikkat edilecek özellikler arasında, elastisite modülü, çekme dayanımı, yoğunluk, ergime sıcaklığı, termal kararlılık, şekil ve boyut, maliyet ve matris tarafından ıslatılabilirlik olmalıdır [25].

MMK malzemelerde takviye elemanları, kimyasal içerikleri göz önünde tutulduğunda karburlu, oksitli, nitrürlü olmak üzere üç ana grupta, şekilsel özellikler göz önünde tutulduğunda ise, partikül, whisker, fiber ve metalik tel takviyesi olarak 4 ana grupta toplanmaktadır. Şekilsel farklılığa göre yapılan sınıflandırma içinde partikül takviyeli MMK malzemeler takviye elemanı yönünden en düşük maliyete sahip olup yüksek hacimde takviye ilavesine imkan sağlar. Partikül takviyeli kompozitler özellikle toz metalurjisi ve döküm yöntemleri kullanılarak yapılan kompozit üretiminde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir [25].

Takviye malzemesinin morfolojisi MMK'da önemli bir diğer değişkendir. Üç temel şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar sürekli fiber, whisker ve parçacık takviyelidir. Tipik olarak takviye malzemesinin morfolojisinin seçimi, ihtiyaç duyulan özellik/maliyet birleşimi ile tanımlanır. Genellikle, sürekli fiber takviyeli MMK'ler fiber düzeninin yönünde en yüksek özellikleri sağlar fakat en pahalı takviye malzemesidir [25].

Takviye malzemeleri için rijitlik, mukavemet ve nispeten düşük yoğunluğun çok faydalı bir birleşimini sağlayan tipik seramikler kullanılır. Takviye için önerilen

seramikler SiC, Al₂O₃, B₄C, TiC, TiB₂, grafit ve diğer seramiklerden biridir. Dahası tungsten ve çelik fiberler gibi metalik malzemeler de dikkate alınabilir [25].

2.8.1. Takviye malzemesi ve matris ara yüzey bağı

İki fazın ara yüzey bağı oluşturmaları, genellikle, ara yüzeyin uyumluluğuna, matris-takviye malzemesinin uygun seçimi ve özelliklerine dolayısıyla da ara yüzey dayanımının kompozit malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerinde rolü büyüktür. Takviye malzemesi ve matrisin elastik özellikleri arasındaki büyük farklar bazen ara yüzeyde yeterli derecede kuvvetli bağ oluşmasını engeller. Bu nedenle takviye malzemesi, matris türü ve üretim metodunun optimize edilmesi gerekir. Diğer bir ifadeyle matris üzerine etkiyen kuvvetler ara yüzey aracılığı ile takviye malzemesine iletilir. Takviye malzemelerinin yüksek dayanım ve elastik modüllerinden faydalanabilmek için bunlar matrise kuvvetli olarak bağlanmalıdır. Çünkü kompozitlerin mekanik özelliği; esas itibarıyla takviye elemanı olarak takviyenin yüksek çekme dayanımı, modülü ve kimyasal kararlılığıyla birlikte oluşan ara yüzey bağının kararlılığına bağlıdır [25].

Ara yüzeyin kompozitlerin kırılma tokluğuna da önemli bir etkisi vardır. Zayıf ara yüzeye sahip kompozit malzemeler nispeten düşük dayanım ve elastik modüle sahipken tokluğu yüksektir. Yüksek ara yüzey bağ dayanımına sahip kompozitler ise yüksek dayanım ve rijitliğe sahip olurlar. Ancak bunlar diğerlerine göre daha kırılgandır. Bu etki, çatlak yayılması sırasında matristen takviyelerin kolay çekilmesi ve ara yüzeyin ayrılması ile ilgilidir [25].

Ara yüzey arasında bağ oluşması ve takviye malzemesi-matris arasında uyumluluğu sağlamak en zor parametredir. Kompozitin ilk üretimi sırasında uyumluluk ve matrisin bütün takviye yüzeylerine kolaylıkla yayılması gereklidir. Bu durumda takviye malzemeleri iyi ıslanır ve boşluksuz bir kompozit üretilebilir [25].

2.9. Alüminyum Metal Matrisli Bor Karbür Takviyeli Kompozitler

Uzun zamandır, metal matrisli kompozitlerden olan alüminyum alaşımları geniş olarak, hem araştırma ve geliştirmede hem de endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Bu alüminyum alaşımlarının düşük yoğunluğundan dolayı olmuştur. Dahası diğer düşük yoğunluklu metallerle (Mg, Ti gibi) karşılaştırıldığında daha ucuzdur. Ayrıca, gösterdiği iyi korozyon direnci, düşük elektriksel direnç ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı metal matrislerde odak noktası olmuştur. Bu özelliklere ilaveten hafifliği, sinterlenmiş alüminyum ürünlerinin düşük kompaktlama basıncı ve düşük sinterleme sıcaklığından kaynaklanan enerji tasarrufu, otomotiv endüstrisinde alüminyum matrisli kompozitlerin, bazı demir bazlı parçaların yerine tercih edilmesine sebep olmuştur. Sonuçta alüminyum ve alaşımları, havacılıktan otomotiv sanayisine kadar olmak üzere birçok endüstriyel alanda yüksek kullanıma sahip olduğundan çok iyi bilinmektedir [27].

Al-MMK'da takviye malzemesi olarak SiC , Al₂O₃ ve B₄C en yaygın kullanıma sahiptir. Çok az malzemede bulunan, sıcaklıkla çekme mukavemetinin artması da B₄C'yi diğer takviye malzemelerine göre ön plana çıkarmaktadır [28].

Çizelge 2.6. AMK'lerde başlıca kullanılan takviye malzemeleri [25]

Takviye Malzemesi	Yoğunluk (x 10 ³ kgm ⁻³)	Isıl Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (MPa)	Elastiklik Modülü (GPa)
Al ₂ O ₃	3,98	7,92	2100	221 (1090 °C)	379 (1090 °C)
SiC	3,21	5,4	2750	-	324 (1090 °C)
C	2,18	-1,44		-	690
SiO ₂	2,66	<1,08	1710	-	73
AlN	3,26	4,84	2375	2069 (24 °C)	310 (1090 °C)
B ₄ C	2.52	6.08	2420	2759 (24 °C)	448 (24 °C)

2.9.1. Alüminyum matrisli – bor karbür takviyeli kompozitlerin üretim yöntemleri

İnfiltrasyon yöntemi ile üretimi

İnfiltrasyon yöntemi, B_4C -Al kompozitlerinin üretiminde sık kullanılan bir yöntemdir. Bununla birlikte; Al'nin B_4C üzerindeki düşük ıslatabilirliği nedeniyle endüstride bu işlem çok yüksek sıcaklıklarda ($1200\text{ }^{\circ}C$) uygulanmaktadır. Gözenekli B_4C preformu, Al ile infiltre edilir. Yeterli ıslatmanın ardından başlayan infiltrasyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Yüksek içerikli B_4C kompozitlerinin imalatı için, metalle infiltrasyonda, seramik preformlar $800-900^{\circ}C$ 'de kısmen (bölgesel olarak) sinterlenir [25].

Döküm yöntemi ile üretimi

Döküm yöntemi, diğer MMK'lerde olduğu gibi, Al- B_4C kompozitlerinde de düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilebilir. Ancak Al ile B_4C arasındaki ıslanabilirliğin $1100\text{ }^{\circ}C$ nin altındaki sıcaklıklarda düşük olması, Al- B_4C kompozitlerinin bu sıcaklıklarda döküm yoluyla üretiminin zor olduğu anlamına gelmektedir. B_4C partiküllerinin Al üzerindeki ıslatılabilirliğini artırmak ve sıvı alüminyum ile birleşebilirliğini kolaylaştırmak için, partiküller genellikle ısıtılabilir tabi tutulur veya kaplanırlar [25].

Toz metalurjisi yöntemi ile üretimi

Toz metalurjisi yöntemi, matris alaşımı ve takviye elemanı tozlarının bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmasını, karıştırılan tozların preslenmesini ve sinterlenmesini içerir. Bu yöntem tamamen katı halde gerçekleştiğinden, gerekli sıcaklık diğer yöntemlerden daha düşüktür. Bu yöntemde, kuvvetli ara yüzey reaksiyonlarının oluşmaması ve matris-takviye elemanı arasında istenmeyen reaksiyonların minimize edilmesi yöntemin avantajıdır [25].

2.10. Toz Özellikleri ve Karakterizasyonu

TM ile imal edilen parçaların özelliklerini büyük oranda bu parçaların imalinde kullanılan tozların sahip olduğu özellikler belirlemektedir. Bu nedenle tozların özelliklerinin önemi ve aldıkları rolün anlaşılması önemlidir. Sinterlenmiş parçaların özellikleri; toz boyutu, boyut dağılımı ve yüzey şartları gibi toz özellikleri tarafından etkilenir. Tozların görünür yoğunluğu, yani preslenmemiş ve yerleşmemiş tozların verilen hacminin kütlesi, önemli bir parametredir.

Görünür yoğunluk tozlardaki boşluk derecesi ve toz şeklinin bir fonksiyonudur. Toz şeklinin karmaşılaşması ve gözenekliliğinin artması görünür yoğunluğu düşürür. Görünür yoğunluğun düşmesi ise presleme aşamasında hacim azalmasını artırır ve böylece soğuk kaynak miktarını artırır. Neticede daha yüksek ham mukavemetli parça elde edilmiş olur. Parçanın sinterleme verimi de soğuk kaynak miktarının artmasından dolayı artacaktır. Kalıp içindeki tozların paketlenme verimliliği toz boyut dağılımına geniş ölçüde bağlıdır. Büyük tozlar arasında oluşan boşluklar küçük boyuttaki tozlar ile doldurulabilir. Tozların fiziksel özelliklerinden olan toz şekli, toz boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı tozların, ham yoğunluğuna, sıkıştırılma işlemi sırasında kalıba akış davranışlarına, sıkıştırılabilirliğine ve sinterleme sonrası davranışlarına, örneğin dayanımlarına doğrudan etki etmektedir. Tozların saflığı da çok önemlidir. Müsaade edilebilecek yabancı madde seviyesi büyük oranda maddelerin tamamının yapı ve durumuna bağlıdır. Pek çok metal tozunun ince bir oksit tabakası ile kaplı olması presleme işlemine fazla etkili olmaz. Çünkü tozlar arası sürtünme ile bu tabaka kolayca yırtılır ve açığa çıkan metal yüzeyler hemen soğuk kaynak olurlar [25].

2.11. Toz Metalurjisi İmalat Safhaları

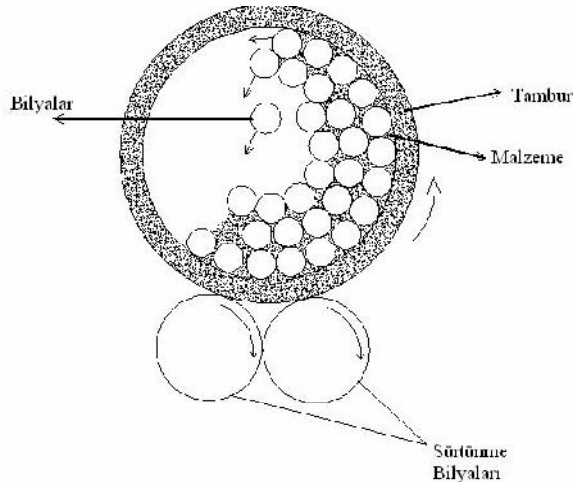
2.11.1. Tozların ve/veya alaşımların karıştırılması

Karıştırma; tek tane boyut dağılımlı toz elde etmek amacı ile yapılır. İşlemin temel sebeplerinden biri, toz içerisindeki nem ve taşıma sırasındaki şartlara bağlı oluşan

segregasyonu ortadan kaldırmaktır. Taşıma sırasında büyük tanelerin yukarıda kalması, presleme ve sinterleme aşamasında problem yaratır. Fazla nem miktarı sonucu oluşabilecek aglomerasyonu önlemek için karışım öncesinde düşük sıcaklıklarda kurutma yapılabilir.

Toz bileşimlerinin birbiri içerisinde homojen dağılım oluşturacak şekilde karıştırılması evresi, TM ile parça üretiminde başlangıç kademesini oluşturmaktadır. Bu safhada, elementel metal tozları ve/veya mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla bazı alaşımsal ilaveler, uygun karıştırıcılarda harmanlanır veya mekanik alaşımlamaya tabi tutulur.

Bunu sağlamak için tozlar hassas bir şekilde tartılır ve karıştırıcıya verilir. Karışımı oluşturan tozların tane boyutları ve şekilleri, katkı maddelerinin miktarı karışım kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Karıştırıcı tipi ve karışımın süresi de karışım kalitesini etkileyen faktörlerdendir. Karıştırıcı olarak bilyalı değirmenler kullanılır. Karışımın süresi, karışımın homojen olarak elde edilebilmesi için önemlidir. Belirli bir zamandan sonra karışım süresi etkili olmamaktadır [25].



Şekil 2.8. Tozların öğütülme prensibi

2.11.2. Tozların preslenmesi

Tozların preslenmesinde ana amaç, ham yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Sıkıştırma, bir yük altında serbest yapıdaki toz partiküllerinin istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir. Değişik sıkıştırma teknikleri olmakla beraber en yaygın sıkıştırma yolu, bir çelik veya sert bir metal kalıp içerirsinde 300-800MPa basınç altında eksenel preslemedir. Presleme sonrası parça kalıptan çıkarılabilecek yeterli mukavemete sahiptir. TM üretim yöntemi ile elde edilen malzemenin dayanımı presleme ve sinterleme sonrası yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir.

Presleme esnasında tozlar, kalıba doldurulma sırasında sadece yerçekiminin etkisi altında serbest, düzensiz ve gelişigüzel köprücükler kurarak yığılırlar. Bu arada toz partikülleri arasında büyük boşluklar vardır. Kalıbın titreştirilmesi sonucu tozlar kalıp içerisinde daha yüksek yoğunluklu olarak düzene girerler. Bu birinci safha “paketlenme safhası” olarak adlandırılır. Bundan sonra kalıbın ve presin hareketleri sonucunda tozlar sıkışmaya başlarlar.

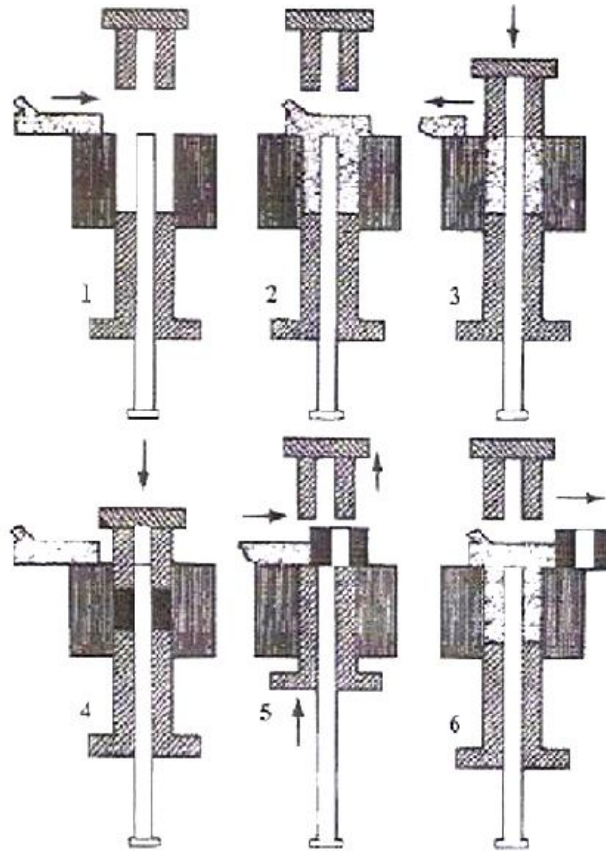
Belirli bir basınçtan sonra toz partikülleri ilk önce elastik daha sonra plastik şekil değişikliğine uğrarlar. Şekil değiştirme kabiliyeti olmayan metal tozları ise kırılırlar. Toz taneciklerinin yüzeylerindeki kayma deformasyonu sonucu meydana gelen bu şekil değişiklikleri toz partiküllerine etki eden simetrik ve asimetrik kuvvetler sonucu oluşur. Bu deformasyonlar sonucu toz partikülleri birbirlerine kenetlenerek kümeler oluştururlar. Bir yandan da oksit tabakaları kırılır. Bu safhaya “elastik ve plastik şekil değiştirme safhası” adı verilir.

Mekanik kenetlenme olayı esnasında şekil değiştirmiş olan toz partiküllerinin birbirlerine değme alanları da artmıştır. Sıkıştırma sonucu partiküller arası adhezyon kuvveti artar ve şekil değiştirme yeteneği kalmayan tozlar soğuk kaynak olur ve sıkıştırma işlemi tamamlanmış olur [25].

Presleme yaygın olarak tek etkili veya çift etkili presleme şeklinde yapılmaktadır. Bu yöntemlerin yanında izostatik presleme ve sıcak presleme yöntemleri de mevcuttur.

Tek etkili presleme

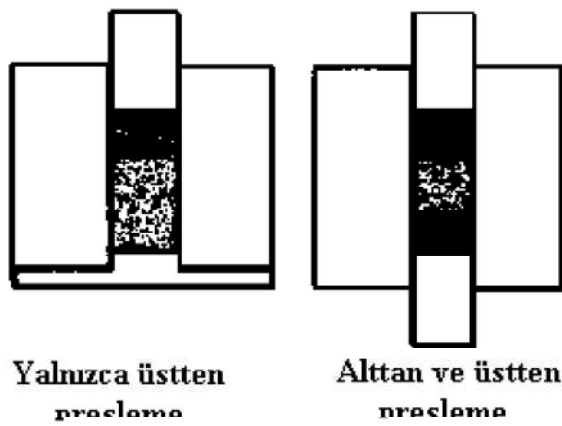
Tek etkili presleme yönteminde üst zımba hareketli ve alt zımba sabittir. Tozlar kalıba doldurulduktan sonra kuvvet, sadece bir yönden uygulanır. Kuvvetin en az iletilebildiği kısım kalıbın ortasında bulunur. Dolayısıyla bu bölgede düşük yoğunluklu koniye benzer toz katmanları oluşur. Maksimum yoğunluk basıncın uygulandığı tarafta, üst zımbanın alt yüzeyi çevresince oluşur. Bu, tek etkili preslemenin dezavantajıdır. Şekil 2.9'da tek etkili preslemenin aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.9. Tek etkili preslemenin aşamaları

Çift etkili presleme

Çift etkili preslemede alt ve üst zımba hareketlidir, kalıp ise sabittir. Bu yöntem yükseklikleri bir hayli fazla ve tek kademeli parçaların sıkıştırılmasında kullanılır. Ayrıca ince parçaların imalatı da bu yöntemle gerçekleştirilebilir. Yöntemin özelliği, parça içinde yoğunluk dağılımının homojene yakın olmasıdır. Tek ve çift etkili preslemede yoğunluk dağılımı şekilde görüldüğü gibidir.



Şekil 2.10. Preslemedeki yoğunluk dağılımı [24]

İzostatik Presleme

Bu sistemde sıkıştırma basıncı bir gaz ya da sıvı yardımıyla parçaya her yönden ve eşit olarak uygulanır. Bütün yönlerde eşit yoğunluk, eşit büzülme ve eşit mukavemet sağlanır.

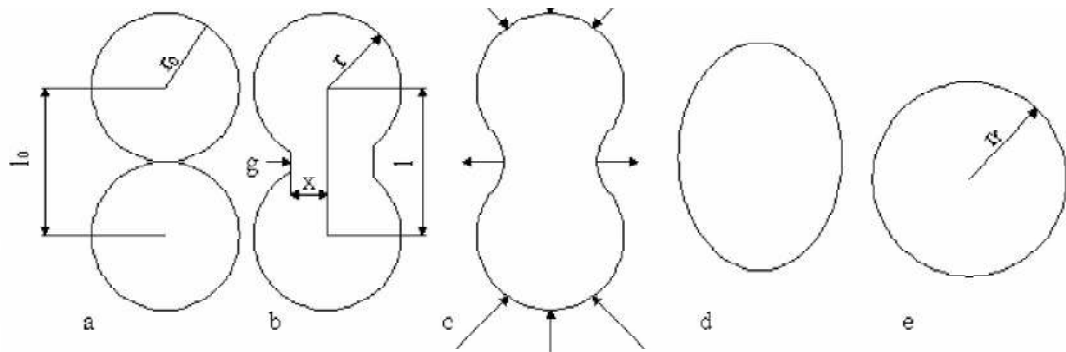
Sıcak Presleme

Bu yöntemde parçanın preslenmesi ve sinterlenmesi birlikte gerçekleştirilir. Bu yöntemle gerek tozlar gerekse daha önce ön şekillendirme yapılmış parçalar preslenebilir [25].

2.11.3. Sinterleme

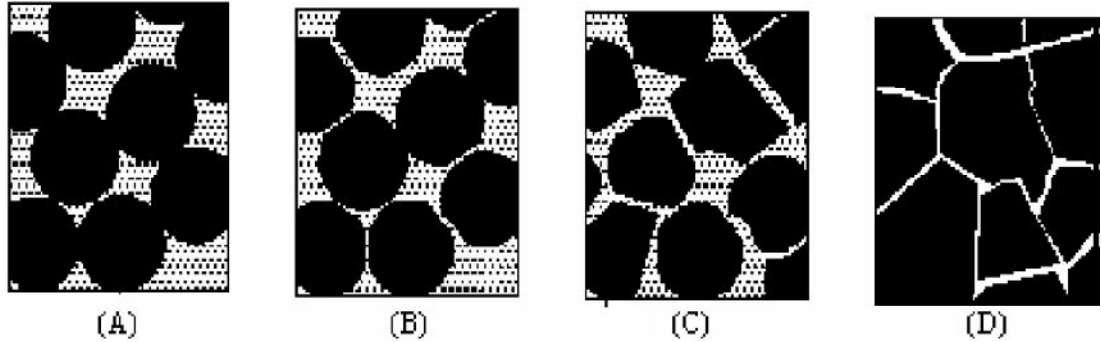
Tüm toz metal ve seramik parçalar, mukavemet kazandırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye tabi tutulurlar. Sinterleme TM'nin en önemli üretim süreçlerinden birisidir ve bir ısıtma işlemidir. Bu işlemde ön şekil verilmiş tozların belli bir sıcaklık ve sürede birbirlerine bağlanması sağlanır.

Sinterleme, gözenekli yapıda şekil kazandırılmış tozların spesifik yüzey alanının küçülmesi, partikül temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıtma olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanabilir. Bu durumun şematik gösterimi aşağıdaki şekilde mevcuttur. Sinterleme ile partikül temas noktaları artmakta ve atomlar ile iyonlar arasında fiziksel bir bağ oluşmaktadır. Bu tür bağ oluşumu, kristal kafes sistemi içerisindeki yüksek dayanımlı atomsal bağlanma ile benzerdir [29].



Şekil 2.11. Sinterleme sırasında meydana gelen olayların şematik gösterimi [29]

Sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının altında seçilirse 'katı faz sinterlemesi' adını alır. Bu sinterleme de yüzeysel taşınım, buharlaşma yoğunlaşması, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır (Şekil 4.6). Hacim taşınımı ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır. Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınım kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar [29].



Şekil 2.12. Katı hal sinterlemesinin aşamaları [29]

A:Yapışma B: Başlangıç safhası C:Ara aşama D:Son aşama

Sinterleme sıcaklığı bileşenlerden en az birinin ergime sıcaklığının üzerine alınırsa ‘sıvı faz sinterlemesi’ adı verilir. Bu sinterlemede asıl amaç çok yüksek yoğunluklar elde etmektir [29].

2.12. Bor Karbürün Zırh Uygulamaları

Bor karbür yüksek sertliği, düşük yoğunluğu ve diğer üstün özellikleri nedeniyle askeri amaçlı olarak havacılık ve personel koruma konularında zırh yapımına en uygun malzemelerden biridir. Bu iki temel amaç dışında tank ve hafif zırhlı araçların korunmasında da oldukça yaygın kullanımı vardır. Yeni nesil bütün helikopterlerde (Super Puma, Black Hawk, Super Cobra, Apache), uçaklarda (C-130, C-17, A400M), yüksek hız ve mobilite gerektiren zırhlı kara araçlarında (Hummer, Zırhlı Personel Taşıyıcı vb.), havadan taşınabilir araçlarda, personel koruyucu balistik yeleklerde, tanklarda (zırh tabakası veya ilave zırh olarak), komuta kontrol merkezlerinde zırh malzemesi olarak bor karbür kullanılabilmektedir.

Dünyada zırh sistemlerine ilişkin çalışmalar büyük bir gizlilik içerisinde yürütülmektedir. Ülkemizin bor madeni açısından doğal zenginliği de göz önünde bulundurulduğunda, bor karbür ve özel bor bileşiklerinin, zırh vb. savunma ihtiyaçlarına yönelik olarak yurt içinde geliştirilmesi ve üretilmesi stratejik önem taşımaktadır.

2.12.1. Zırh sistemleri

İlk çağlardan beri yapılan savaşlarda askeri araçlarda, saldırıların doğrudan etkisinden korunma amaçlanarak çeşitli malzemeler zırh olarak kullanılmıştır. Günümüzde silahlı kuvvetlerin envanterinde yer alan zırhlı araçların zırh korunmasını artırırken, ağırlığı artırmayacak önlemler ile ilgili çalışmalar malzeme ve konfigürasyon üzerinde yıllardır yapılmaktadır. Zırh malzemeleri konusu; fiziksel metalurji, katı-hal fiziği, tekstil bilimi, kimya, delme mekaniği, balistik, yüzey bilimi ve malzeme analizi gibi muhtelif uzmanlıkları içine alacak şekilde büyük oranda disiplinler arası bir sahadır.

Malzeme Bilimi, yapısal zırh ve anti-zırh uygulamalarında silahlı kuvvetlerce ihtiyaç duyulan üst seviye malzemeler için temeli oluşturur. Malzemeler konusundaki askeri araştırmalar, performans ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla; yeni malzemelerin sentezlenmesi, mevcut malzemelerin değiştirilmesi ve mikroyapılar ile kompozit mimarilerinin tasarlanması gibi hayati alanları kapsar. Zırh ve anti-zırh malzemelerinin seçimi silahlı kuvvetlerce gereksinim duyulan performans ve özelliklerin elde edilmesinde çok önemli bir rol oynar. Seramikler, metal matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler gibi gelişmiş malzemeler, balistik koruma sistemlerine uygulanmaları amacıyla yeni işleme teknolojileri ve zırh tasarımlarıyla birleştirilmektedir. 2000’li yılların savunma teknolojilerinde yaygın kullanıma aday zırh malzemelerinde, her türde ileri malzemenin kullanılabileceği söylenebilir. Personel ve zırhlı araç koruması için öngörülen zırh malzemeleri şunlardır :

a) *Metalik*: Sert çelikler, zırh çelikleri, hafif alüminyum alaşımları, hafif titanyum alaşımları.

b) *Seramik ve Cam*: Oksit esaslı alumina, zirkonya, titanya ve kromya; oksitdışı esaslı bor karbür, silikon karbür, borür ve nitrürler; sermet esaslı alumina/alüminyum, silikon karbür/alüminyum; camlar: S-2 zırh camları.

c) *Polimer Kompozit*: Cam takviyeli plastik lamineler, aramid elyaf takviyeli plastikler, kevlar petek sandviç paneller, karbon kompozitler.

Belirli uygulamalar için malzemelerin seçimi karmaşık bir süreçtir. Etki dağılımı, çevresel faktörler, çalışma sıcaklığı vb. görev koşullarının çok iyi tanımlanması ve bilinmesi gereklidir. Zırh uygulamaları için gerekli olan malzemelerin seçimi, değişik türdeki silahlar ve bunlara ait mermi tipleri değerlendirilmesi gerektiğinden karmaşık bir çalışmadır. Zırh plakalarında bulunması gereken genel özellikler; süneklik ve dayanıklılık olarak sayılabilir [2].

Süneklik özelliği, malzemenin biçiminin bozularak yeniden şekil verilebilmesi kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Biçim deformasyonu enerjinin emilmesi, absorbe edilmesi için gereklidir. Zırh plakaları, kolay kırılabilir özellikte olmamalı, darbeye karşı enerji absorbe edebilmelidir. Genellikle metallerin ve metal alaşımların süneklik özelliğine sahip olduğu kabul edilebilir. Burada çelik, alüminyum ve titanyumdan bahsedilebilir. En çok polimerlerde bu özellik mevcuttur. Diğer taraftan sünekliğin karşıtı gevrekliktir .

Tebeşir, kireçtaşı buna bir örnektir. Tebeşiri ellerimizle kolayca kırabiliriz. Öte yandan porselen bir tabağı kırmak için bir alete ihtiyacımız vardır. Tebeşir ve porselenin her ikisi de seramik bazlıdır. Bu nedenle bu malzemelerin mimarileri çok önemli olup mekanik yapılarıyla ilişkilidir [2].

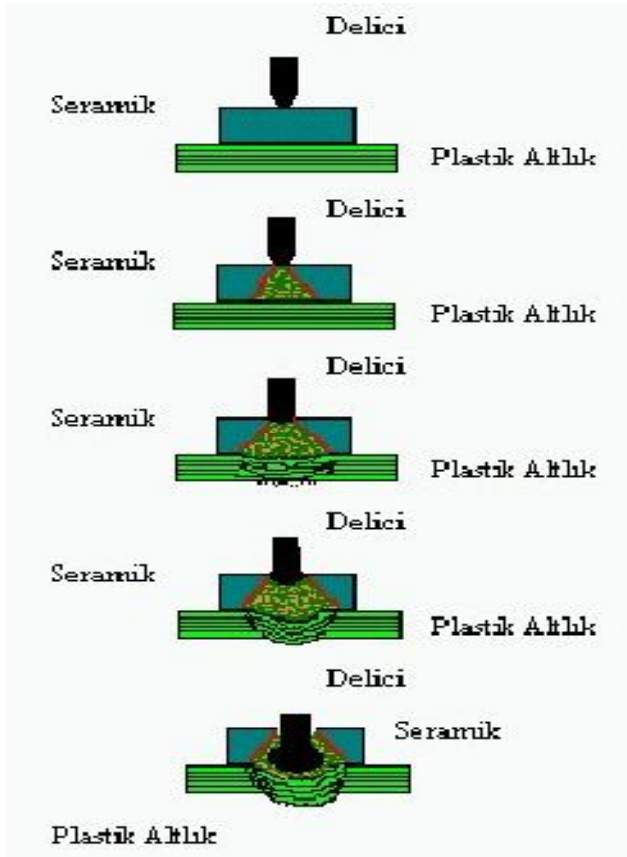
Zırh plakaları için diğer bir malzeme özelliği tokluktur (dayanıklılık). Tokluk enerjinin emilmesi kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Alüminyum ve çelik alaşımları dayanıklıdır. Bununla birlikte bir çekiç darbesiyle alüminyum deforme olurken, çelik fiziki formunu korur. Genellikle tokluk, kuvvetin ve sünekliğin bir kombinasyonudur. Zırh sistemlerinin hafif olması araç veya personelin hareket kabiliyetini artıracaktır. Bu nedenle zırh malzemelerine ilişkin önemli bir fiziksel özellik olarak, yoğunluktan bahsedilebilir [2].

Diğer bir unsur, malzemelerin tedarik edilebilirliğidir. Stratejik malzemelerin yurt dışından ithalinde zorluklarla karşılaşılabilir. Örneğin Türkiye'de Titanyum maden cevheri mevcut değildir. Buna karşılık Bor madeninin Dünyadaki toplam rezervlerinin %70'ten fazlası Türkiye'de bulunmaktadır [2].

2.12.2. Bor karbür esaslı seramik zırhlar

Hafif Zırhlı Araçlar için 1960 yıllarında başlatılan ikili sistemleri oluşturma çalışmaları, ilerleyen zaman içerisinde bu sistemlerde seramik malzemeleri de kullanma noktasına kadar varmıştır. Bu ikili sistemlerde, dışta yüksek sertlikte bir çelik zırh plakası ve altında daha az sert fakat tokluğu yüksek alüminyum alaşımından zırh plakaları yer almaktadır. Burada amaç, kinetik enerjili mühimmatın dıştaki çelik zırhta kırılmasını ve hızının düşürülmesini sağlayıp içteki yüksek tokluktaki alüminyum alaşımından üretilmiş zırhı delmesini önlemektir. Çeliğe göre çok daha yüksek sertliğe sahip seramik malzemeler de bu özellikleri nedeniyle anlatılan zırh sistemleri için cazip görünmektedirler [30].

Seramik zırh malzemesinin çalışma prensibi yüksek hızla gelen çelik veya diğer ağır metal esaslı delici malzemelerin yüksek sertliğinden dolayı bor karbür tarafından durdurulması prensibine dayanır. Bu işlem esnasında delici malzeme enerjisinin büyük bir kısmı seramiğin konikal kırılması ile bor karbür tarafından absorbe edilir ve Şekil 3.3'te şematik olarak gösterildiği gibi delicinin sivri uç kısmı malzeme içerisine nüfuz ettikçe yuvarlaklaşır. Böylece arkadaki plastik destek malzemesi tarafından seramiğin kırılma bile tek parça olarak kalması, ayrıca merminin daha fazla ileri gitmesi önlenmiş olur.



Şekil 2.13. Delici merminin seramik zırh içerisinde ilerlemesi [30]

Zırh sistemlerinde kullanılan seramik zırh plakaları ağırlık bakımından, çelik zırh plakalarına göre çok önemli bir üstünlük sağlamamaktadır. Bu plakaların hafif zırhlı araçlarda kullanımının uygun görüldüğü araç bölümleri, kapak muhafazaları, kapılar ve benzeri parçalardır. Seramik esaslı malzemelerin hafif zırhlı sistemlerin bir parçası olarak kullanılmasındaki temel neden genel olarak yüksek sertlik ve düşük yoğunluk göstermelerinden ileri gelmektedir [30].

Zırh uygulamalarında kullanılan ileri teknoloji seramikleri, karşılanabilir maliyete, araç/personel üzerine getireceği ilave ağırlığa ve tehdide bağlı olarak genelde; sinterlenmiş bor karbür, silisyum karbür, alümina ve volfram karbür malzemelerden oluşmaktadır [30].

Bor Karbür yüksek kütle etkinliği gösteren pahalı bir malzemedir. Kullanımı daha çok yüksek maliyeti kaldırabilen helikopter üretiminde olmaktadır. Yaklaşık benzer özelliklere sahip ve biraz daha düşük maliyetli bir malzeme olan Silisyum Karbür için de benzeri bir uygulamadan bahsedilebilir [30].

Helikopterlerde ve zırhlı yelek yapımında kullanımı genellikle 10 x 10 x 1 cm boyutlarındaki bor karbür levhalarının kevlar veya spektra plastik malzemeleri ile desteklenerek istenen boyutlarda koruma panellerinin yapılması ile gerçekleştirilir. Bu paneller aracın veya personelin korunması gereken kısımlarına gelecek şekilde yerleştirilirler. Bir askeri amaçlı helikopterde korunması gereken önemli yerler helikopterin alt kısımları, motor kabini ve pilot kabininin yan yüzleridir. Plaka şeklinin yanı sıra yine helikopter pilot sandalyeleri de bor karbürden imal edilebilirler [30].

2.13. Karakterizasyon Çalışması

X Işını Kırılımı (XRD)

X- ışınlar difraktometre (XRD) ' sinde faz yapısı incelenir. Bir malzemede bulunan fazları tespit eder. Bir hedef üzerine gönderilen x-ışınlar kısmen difrakte olur, kısmen geçer, kısmende absorbe olur. Hedef maddenin x-ışınlarını absorbe etme yeteneği malzemenin atom numarasına bağlıdır. Ve genellikle atom numarası arttıkça absorpsiyon artar. En önemli farkı analiz sonucunda resim vermemesidir. X-ışınlarını şu analizlerde kullanabilmektedir.

- Spektrometrik veya difraktometrik malzeme analizi
- Röntgen yoluyla malzeme analizi (tahribatsız analiz)
- Tıbbi analizler
- Diğer malzeme analizleri
 - Faz diyagramlarının çıkartılması
 - Birim hücre boyutlarının belirlenmesi

- Tane boyutu ölçümüdür [19].

Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR)

Infrared ısılarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanması nedeniyle titreşim spektroskopisi de denir. Bir molekülün infrared ısını absorplayabilmesi için molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ısının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Isının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir, bu da ısının absorpsiyonu demektir. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır [1].

Termal analizler (TGA-DTA)

Termal analiz, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir [31].

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetre (TGA), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) ile tespit edilir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar

arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi sayılabilir [31].

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla dogrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [31].

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1300-1400°C'ye kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200°C/dakika kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutulur. Azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [31].

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır [31].

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilmektedir [31].

Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde test yapılacak madde ile referans maddenin birlikte ısıtılması sırasında ikisi arasında sıcaklık farkı tespit edilir. Referans olan madde inert adı verilen kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dür. Test edilen maddenin ısı farkı referansa göre ilerde veya geride bulunması ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında bir takım pikler verir. Bu piklerin, ısı dereceleri pik şekil ve alanları test edilen maddenin mineral cinsini bazen miktarını da belirleyebilmektedir. Zaman ve sıcaklığa bağlı DTA çıktısındaki değerlerin diferansiyeli alınarak DTA diyagramı elde edilir. TGA ve DTA cihazları bir arada kullanılırsa buna *Simultane Termal Analiz (STA)* denir. DTA cihazının uygulama alanları;

- Dönüşüm entalpilerinin tayininde,
- Faz dönüşüm sıcaklıkları tayininde,
- Kristalizasyon davranışı tayininde,
- Parçalanma reaksiyonlarında,
- İlavelerin etkilerinin tayininde kullanılır [3].

Sertlik

Sertlik, malzemenin aşınmaya karşı gösterdiği dirençtir. Çeşitli işlemler malzemenin dayanım ve sertliğinde artış sağlar. Sertlik; Brinell, Rockwell yada Vickers sertlik ölçümlerinden biriyle ölçülmektedir [24].

TM’ de mikro ve makro sertlik olmak üzere iki tip ölçüm yapılmaktadır. Mikro sertlik malzemenin her bir parçacığının sertliğidir . Makro sertlik genel olarak malzemenin yüzey sertliğidir. Makro sertlik MPIF standart 43’e göre ölçülmektedir. Bu prosedürde basit olarak;

- Numuneler yeterli kalınlıkta ve paralel konfigürasyonda olmalı
- Çentik açıcı alet için numuneler yeterli genişlikte olmalı

- Numunelerin her bir yüzeyi kumlanmalı ve numune yüzeyinde çapak bulunmamalı
- Numune üzerinden en az beş farklı sertlik testi de yapılmalıdır.

Mikro sertlik ise MPIF standart 51'e göre yapılmaktadır. Mikro sertlik makro sertliğe göre yapılması çok daha zordur ve özel ekipmanlar gerektirir [24].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskop (EDS)

Elektron demeti kullanılır. Elektron demetinin λ' sı ışığın λ' sından çok daha küçük olduğundan ince ayrıntılara girebilmektedir. SEM yüksek voltajda çalışmaktadır. Voltaj arttıkça e^- demetinin şiddeti artar ve böylece daha ayrıntılı inceleme yapılır. SEM ' in en önemli avantajları:

- İncelenen malzemenin yüksek büyütmedeki görüntüsünü verir.
- İncelenen malzemenin analizi yapılmaktadır.
- Görüntüleri 3 boyutlu verir.
- Yüzeyi düzleştirilmemiş numuneler incelenebilir.

EDS, SEM ile uyumlu ve beraber çalışır. Elementel analiz için kullanılmaktadır. Yüzeye gönderilen X ışınları atomların farklı elektron seviyelerinden yola çıkılarak elementlerin belirlenmesi prensibi üzerine çalışan bu cihaz ile numunelerin yüzeyinden bölgesel ve noktasal kantitatif elementel analiz yapılmıştır [19].

2.14. Literatür Araştırması

Deng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor karbürü bor oksidin magnezyum ve karbonla bilyeli değirmen kullanan bir mekanik öğütme prosesinde indirgenmesiyle üretmişlerdir. Bilyalı değirmen içindeki $B_2O_3:C:Mg$ kütleli oranı 10:1:11 dir. Yük bilyeli değirmende 72 saat öğütülmüş ve ürün meydana gelmiştir. Meydana gelen ürün ise safsızlarından arındırılmak amacıyla HCl ile yıkanmıştır. Ürün X-Isını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) Geçirmeli Elektron Mikroskobunda (TEM) ve Elektron Prob Mikro Analizöründe (EPMA) karakterize edilmiştir. Ürün yıkanmadan

önce elde edilen XRD spektrumları ürünün B_4C ve MgO fazlarında olduğunu göstermiştir. Ürün yıkandıktan sonra elde edilen XRD ve EPMA spektrumları ise üründe ağırlıklı olarak B_4C fazının olduğunu göstermiştir. TEM resimleri ise elde edilen ürünün submikron partiküller halinde olduğunu göstermiştir [32].

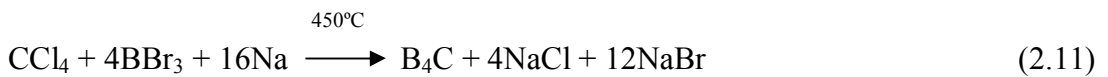
Mohammad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada B_4C ; B_2O_3 , Mg ve C un reaksiyonu ile üretilmiştir. Bu malzemelerin saflıkları sırasıyla %99,5 ; %99 ve %99,9 dur. Reaksiyondaki kütlece yüzdeleri ise B_2O_3 : %39,77 ve Mg :%3,27'dir. Açığa çıkan $MgO+B_4C$ karışımında B_4C 'nin oranı kütlece %20 olarak belirlenmiştir. Karışım bilyalı değirmen ile öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme sırasında oksitlenmeyi engellemek için Ar gazı kullanılmıştır. Öğütülmüş malzeme %10'luk HCl ile muamele edilerek MgO ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Kalan malzeme filtre edilmiş ve fazladan HCl kalmaması için ph 'ı 7 de sabitleyene kadar saf su ile yıkanmıştır. Sonraki aşamada ise ürünler 353 K'de 1 saat boyunca fırında kurutulmuş ve XRD'de analiz edilmiştir. Yapılan tane boyutu analizinde oluşan B_4C 'nin partikül boyutu 10-80 nm arasında bulunmuştur. Diğer yöntemlere göre bu yöntem daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve daha ekonomik hammaddeler kullanılmıştır [33].

Alizadeh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada borik asit, karbon aktif ve petrol koku gibi hammaddeler kullanarak karbotermik indirgeme yöntemiyle bor karbür tozu elde etmişlerdir. Deneyde karbon kaynağı olarak borik asit, indirgeme elemanı olarak da karbon aktif ve petrol koku kullanılmıştır. Bu maddelerle hazırlanan karışım 1 saat boyunca bilyeli değirmende öğütülmüştür. Öğütülen karışım 1000 kPa basınçta soğuk presleme yapılarak 20 mm çapında 5 mm kalınlığında numuneler haline getirilmiştir. Elde edilen numuneler tüp fırınlarda 1400-1550°C de 1-5 saat boyunca ısıtılmış ve son olarak oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Isıtma ve soğutma esnasında ortamdan argon gazı geçirilmiştir. Elde edilen toz ilk önce sıcak sudan daha sonrada sıcak kloridrik asit ve kostik soda ile yıkanarak safsızlıkları uzaklaştırılmıştır.. Yıkanan ürün, Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) ve X-Isını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) karakterize edilmiştir. Bor içeriği ise

Atomik Soğurma Spektroskopisinde (ASS) belirlenmiştir. Serbest karbon içeriğini belirlemek içinde farklı metotlar uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda optimum borik asit karbon aktif oranı 3,3, borik asit-petrol koku oranı ise 3,5 bulunmuştur [34].

Sinha ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bor karbür tozu karbotermal proses ile üretilmiştir. Proseste ham madde olarak borik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Borik asit çözeltisi üzerine sitrik asit çözeltisi dökülerek bir karışım elde edilmiş ve elde edilen karışım fazla sulardan arındırılmak için ısıtılmıştır. Buharlaşıma sırasında karışımın pH'ını 2-3 arasında tutmak için amonyak çözeltisi eklenmiştir. Buharlaşıma sırasında bu pH koşullarında altın yeşili renğinde jel meydana gelmiştir. Oluşan jel vakum ortamında 700 °C de piroliz edilmiş ve bir ön madde oluşturulmuştur. Oluşan ön madde grafit zarflara 20 MPa basınçta basılmış, 1450 °C ye ısıtılmış ve elde edilen ürün X-Isını Difraksiyon spektroskopisiyle (XRD), kimyasal analizle, parçacık boyutu analiziyle karakterize edilmiştir. XRD sonucunda ürün içerisinde B₄C ve karbon olduğu saptanmıştır. Serbest karbonun varlığı karbotermal reaksiyon esnasında bor kaybı olduğunu göstermiştir. Parçacık boyutu analizi sonucunda oluşan ürünün ortalama tanecik büyüklüğünün 2.25 µm olduğu görülmüştür [35].

Shi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, B₄C tozunu co-reduction (yeniden indirgeme) yöntemiyle 450°C'de sentezlemişlerdir. Sentez işleminde giriş maddesi olarak bor bromür (BBr₃) ve karbon tetraklorür (CCl₄), yardımcı indirgeyici olarak sodyum kullanılarak otoklavda gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi aşağıdaki tepkimeye göre yapılmıştır;



Tepkime argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyde metalik Na, BBr₃ ve CCl₄ demir bir tüpe yerleştirilmiş ve 50 ml kapasitesindeki otoklav içine kapatılmıştır. Otoklav 450°C de 8 saat boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen ürün safsızlıklarından ve oluşan tuzdan arındırılmak için saf etanol, doygun hidroklorik asit ve damıtık su ile yıkanmıştır. Vakum ortamında 60°C de kurutulduktan sonra gri

ürün tozu elde edilmiştir. Elde edilen ürünün bileşiminin analizi X-Isını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) ve Raman spektroskopisinde yapılmıştır. XRD analizi sonucunda elde edilen pikler rhombohedral B_4C pikleri ile uyushmaktadır. Ürünün BC atomik oranının analizi X-ray fotoelektron spektroskopisinde (XPS) yapılmış ve B-C oranı 4,09; 1,0 bulunmuştur. Ürünün morfolojisi Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) yapılmış ve elde edilen tozun küresel çubuk şeklinde parçacıklar olduğu görülmüştür. Proses esnasında büyük miktarda ısı ve basınç üretilmiş ve fazla miktarda kullanılan metalik sodyumun B_4C oluşumunda büyük bir etkisi olduğu görülmüştür [36].

Mohanty ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bor oranı zengin bor karbürün mikropiretik proses yoluyla üretimi anlatılmıştır. B_2O_3 -Mg-C oranı (2:6:1), (2:7.8:1.22) ve (2:8:4) oranlarında kullanılarak giriş oranlarının etkisi incelenmiştir. Saf bor oksit, saf magnezyum ve kristal haldeki karbonun homojen halindeki karışımı hazırlanarak bilyalı değirmende 3 saat boyunca öğütülmüştür. Oluşan toz 620 MPa basınçta biriket basılmış ve biriketler reaktöre sokulmadan önce 2 saat boyunca vakum ortamında 80°C'de ısıtılmıştır. Reaksiyon magnezyumun oksidasyonunu önlemek amacıyla argon ortamında yapılmıştır. İşlem argon gazı basıncının tepkimeye etkisini görmek amacıyla 2 farklı argon gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işlemi sonucunda çok fazlı, bor oranı zengin bor karbür elde edilmiştir. Elde edilen ürünün tanımlanması birçok değişik metotla yapılmıştır. Elde edilen bor karbür bileşiminde $B_{12}C_4$ dışında $B_{13}C_2$, $B_{41.11}$, $C_{4.45}$, B_8C , $B_{50}C_2$ ve elementel bor fazları görülmüştür. Oluşan bor karbürün saflığının 99,7% den fazla olduğu görülmüştür. Ürünün B-C oranı yapılan analizler sonucunda 5,04 bulunmuştur [37].

Orhan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Al tozu matris B_4C tozu ise takviye eleman olarak kullanılarak, ağırlıkça farklı oranlara sahip metal matrisli kompozit malzemeler üretilmiştir. Farklı kompozisyonlardaki Al- B_4C kompoziti 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmüş 550 MPa basınçta preslenmiş ve 550°C de sinterlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek sertlik değerine %30 B_4C takviye katkılı kompozitte ulaşılmıştır. Ulaşılan en yüksek sertlik değeri 90 Hv

olarak bulunmuştur. SEM incelemelerinde tüm numunelerde matris içindeki takviye dağılımının homojen olduğu gözlenmiş aynı zamanda bor karbürün matris içindeki oranının fazlalığının kompozitin mikrosertliğini artırdığı belirlenmiştir [38].

Abenojar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Al-B₄C kompoziti toz metalürjisi yoluyla üretilmiş, değişen basınç ve sıcaklık değerlerinin sertlik üzerine etkisi araştırılmıştır. Öncelikle Al-10%B₄C karışımı bilyalı değirmende 12 saat süreyle öğütülmüştür. Bu süre sonunda homojen boyut dağılımına ulaşılmıştır. Öğütülen numune 500, 600 ve 700 MPa basınçta preslenmiş ve sinterleme işleminden önce yoğunluk, sertlik ölçümleri yapılarak optimum basıncın 700 MPa olduğuna karar verilmiştir. Daha sonra kompozit 600, 610, 620, 635 ve 650°C de argon atmosferinde yarım saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra yapılan sertlik ölçümünde en kompozit sertliği 105 Hv olarak belirlenmiş, bu değere sinterleme sıcaklığının 600°C olduğu durumda ulaşılmıştır. Artan sıcaklık değerlerinde Al'nin ergime noktasına yaklaştığından dolayı sertlikte düşme gözlenmiştir [39].

Mohanty ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Al-B₄C kompoziti hazırlanarak, değişen takviye oranının sertlik üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada %99,9 saflıkta 30-45 mikron boyutunda Al ; %99,5 saflıkta B₄C kullanılmıştır. Takviye oranı %0, %6, %10, %15 ve %25 olan 5 farklı kompozit ,bilyalı değirmen yardımıyla 300 dakika öğütme işmeni sonucunda hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler 90 MPa basınç altında preslendikten sonra 873 K de sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 873 K olarak belirlenmesinin sebebi B₄C ve Al'nin 973 K'in üzerinde reaksiyon vererek AlB₂ veya Al₃BC'yi oluşturmasıdır. Yapılan mikrosertlik analizi sonucunda , kompozitte takviye oranı arttıkça sertliğin arttığı gözlenmiştir. Analize göre , sertlik değerleri 50 ve 550 arasında değişmektedir. En yüksek sertlik değerine %25 takviye katkılı kompozitte , %0'lık takviye katkılı kompozite göre 11 kat artış göstererek 550 vickers sertliği olarak rastlanmıştır [40].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada mekanokimyasal yöntemle B_4C (Bor karbür) elde edilmesi , bu malzemedan stratejik öneme sahip seramik metalik kompozit malzeme yapılması ve elde edilen malzemenin karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Yapılan çalışma 2 aşamadan oluşturulmuştur. Birinci aşamada, karbon ve bor elementlerinin inert atmosferde mekanokimyasal reaksiyonla oluşumu gerçekleştirilmiştir. Sinterleme metodu ile bor karbür kristallerinin oluşumu sağlanmıştır. Ürün XRD ve FT-IR cihazları ile analiz edilmiş ve en yüksek bor karbür miktarını veren parametreler belirlenmiştir.

İkinci aşamada, toz alüminyum, bor karbür ile değişik kompozisyonlarda bilyalı değirmende üniform hale getirilerek yüksek basınçta plaka halinde preslenmiştir. Sinterleme sıcaklığı literatürden yararlanılarak tespit edilmiştir. Plakanın sinterleme işlemi ile kompozit malzeme üretilmiş ve malzemenin mekanik özellikleri test edilmiştir.

3.1. B_4C Sentezleme Aşaması

3.1.1. Kullanılan malzemeler

Bor

Deneysel çalışmada atom ağırlığı 10,811 g/mol ,yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$ olan siyah renkli, rombohedral kristal yapıdaki, Alfa Aesar marka ,%98 saflıkta bor kullanılmıştır. Kullanılan bor Resim 3.1’de gösterilmiştir.

Karbon

Deneysel çalışmada Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiş kübik kristal yapılı atom ağırlığı 12,0107 g/mol, yoğunluğu 2,267 g/cm³ olan, siyah renkli, %99 saflıkta karbon kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan karbon Resim 3.1' de gösterilmiştir.



Resim 3.1. Deneysel çalışmanın birinci basamağında kullanılan malzemeler
a. Bor b. Karbon

3.1.2. Kullanılan yöntem

Yapılan deneysel çalışmada, bor karbür üretimi mekanokimyasal yöntemle elementel bor ve karbondan yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal yöntem, katı durumda yer değiştirmenin mekanik olarak aktif hale gelmesi, homojen dağılımın sağlanması, istenilen boyut dağılımının elde edilmesi için bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen bir yöntemdir. Boyut küçültme değirmen içindeki bilyaların çalkalama esnasında reaktör duvarlarına hızlı bir şekilde vurmasıyla gerçekleşmektedir.

3.1.3. Üretim aşamaları

Kontrollü Atmosfer Cihazı (Glove Box) ile Ölçüm Alınması

Farklı stokiometrik oranlarda hazırlanacak olan B₄C numunelerinin üretilmesi için başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan bor ve karbonun ölçümleri glove box ile

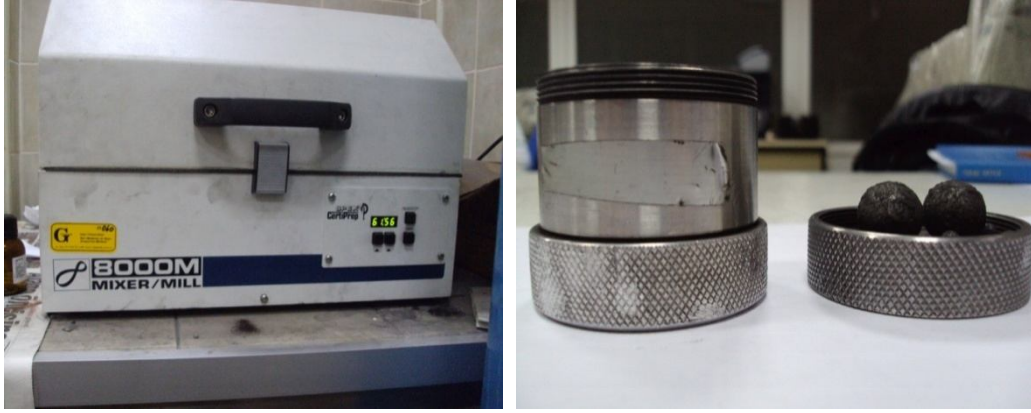
argon atmosferinde alınmıştır. Yüksek saflıkta Ar, tozların oksitlenmesini ve/veya kirlenmesini engellemek için en yaygın kullanılan atmosfer ortamıdır. Oksitlenmenin, argon atmosferinde genellikle engellenebileceği veya minimize edilebileceği yapılan araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Deneysel çalışma sırasında kullanılan glove box resimde görülmektedir.



Resim 3.2. İnert atmosferde ölçüm alınan glove box'dan bir görüntü

Öğütme İşlemi:

Glove box ile argon atmosferinde ölçüm alındıktan sonra malzemeler bilyalı değirmen yardımıyla öğütmeye tabi tutularak ön reaksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bilyalı değirmen ve spex tipi karıştırıcı şekilde görüldüğü gibidir:



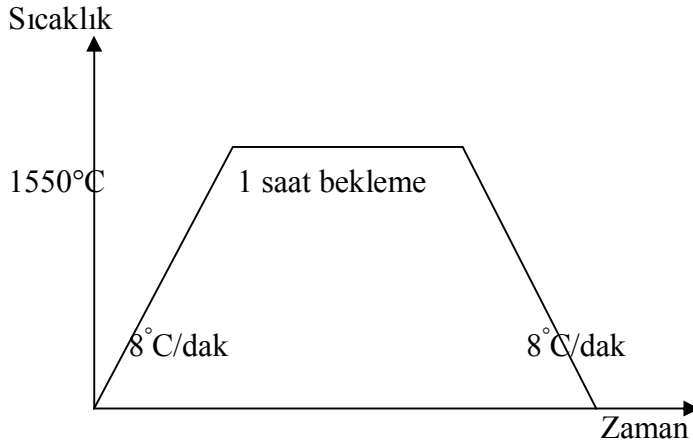
Resim 3.3. Öğütme işleminde kullanılan ekipmanlar

- a. Bilyalı değirmen
- b. Spex tipi öğütücü

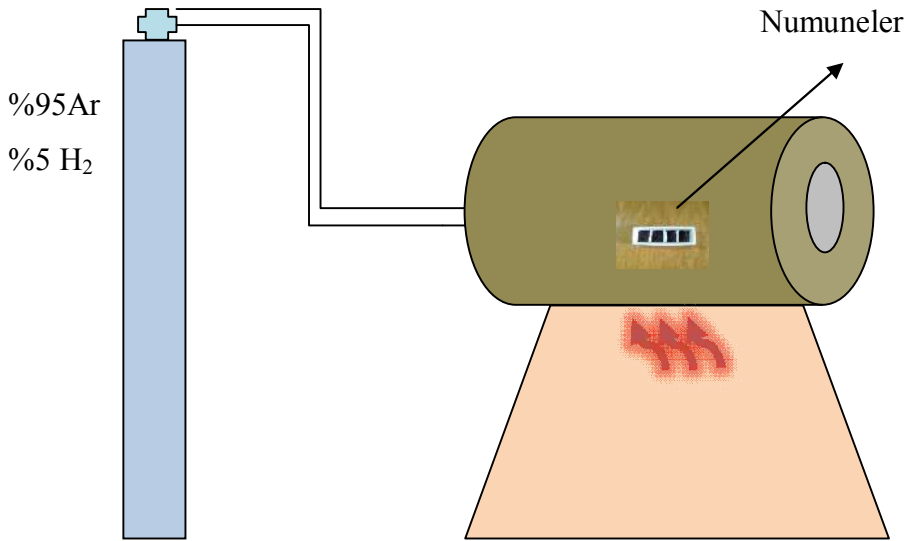
Spex tipi öğütücü 2/3 doluluk oranına dikkat edilerek kullanılmıştır. Öğütme işleminde öncelikle stokiometrik oranın belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. B/C(molce) oranı sırasıyla 4/1, 5/1 ,6/1 ve 7/1 olan numuneler kontrollü atmosfer cihazında hazırlanılarak, bilyalı değirmende 800 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan FT-IR analizi sonucunda teorik oran olan 4/1'lik numunede, literatürü destekler biçimde en şiddetli pik gözlemlendiğinden dolayı çalışmanın devamına mol oranı 4/1 olan B₄C numunesi kullanılarak devam edilmiştir [17]. Kullanılacak olan B/C oranı belirlendikten sonra hazırlanan bor ve karbon karışımı 100, 200, 400, 500, 800 ve 1000 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır.

Sinterleme

Sekil 3.1'de sinterleme sıcaklık-zaman grafiğinde görüldüğü gibi numuneler, 8 °C/dak'lık sıcaklık artışıyla 1550°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra fırın içerisinde yine 8°C/dak'lık sıcaklık düşüşüyle oda sıcaklığına soğutulmuştur. Şekil 3.1'de sinterleme işlemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Sinterleme sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 3.2. Sinterleme işleminin yapıldığı tüp fırının şematik görünümü

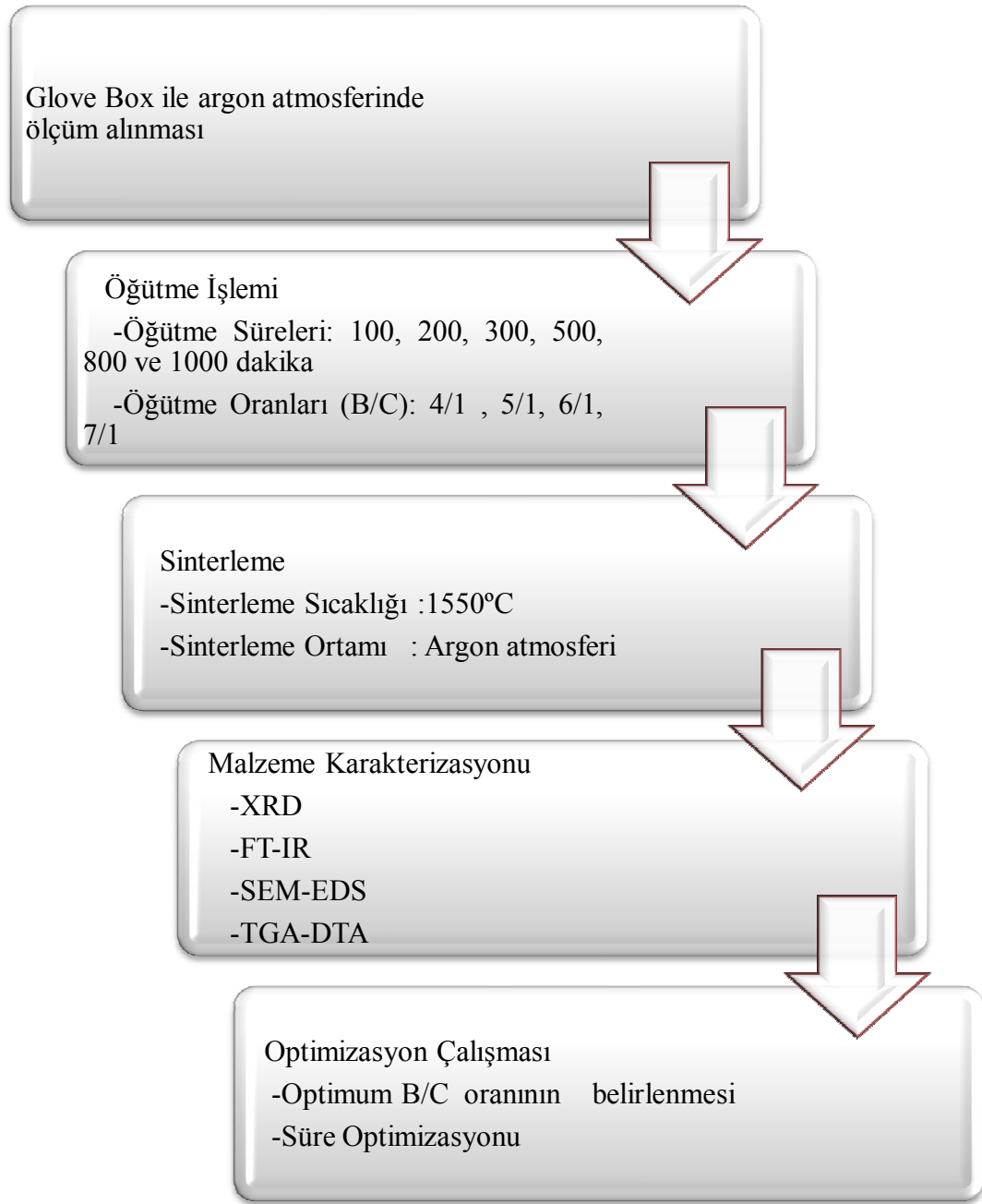
Sinterleme işlemi reaksiyonun tamamlanması sürecidir. Spex tipi öğütücüde başlayan ön reaksiyon süreci tamamlanarak malzeme üretimi gerçekleşmiş olur. Sinterleme sayesinde moleküler arası boşluklar dolar, bünye pekişerek mukavemet artar. Aynı zamanda sinterleme işlemi amorf olan malzemenin kristal hale geçmesini sağlar. Sinterleme işlemi ergime noktasının altında yapılan bir işlemdir. Bor karbürün erime noktası 2470°C olmasına rağmen sinterleme işleminin 1550°C’de yapılmış olması malzemenin sinterlenmeden önce öğütülmüş olmasından kaynaklanmaktadır. Daha

yüksek sıcaklıklara çıkmak enerji açısından uygun değildir. Sinterleme işlemi oksitlenmeyi engellemek amacıyla argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Fırın çalıştırılmadan önce fırının hacmi göz önünde bulundurularak argon gazı akış hızı ayarlanmış ve fırın içindeki oksijenin boşalması sağlanmıştır. Oksitlenmeyi minimum seviyeye indirebilmek için %95 argon, %5 H_2 içeren tüp kullanılmıştır. Sinterle işleminden sonra elde edilen B_4C numuneleri şekilde görüldüğü gibidir:



Resim 3.4. Sinterleme işleminden sonra elde edilen bor karbür numuneleri

Sinterleme işleminden sonra elde edilen numuneler katı ve sert yapıda olduklarından dolayı tekrar bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra FT-IR ve XRD analizleri yapılarak optimum parametreler belirlenmiştir. Birinci basamak çalışmalarına ilişkin akım şeması Şekil 3.3' de mevcuttur.



Şekil 3.3. B₄C sentez aşamasına ilişkin akım şeması

3.2. Al Matrisli B₄C Takviyeli SERMET Kompozit Malzeme Üretimi Aşaması

3.2.1. Kullanılan malzemeler

Alüminyum

Deneysel çalışmanın ikinci basamağında matris malzemesi olarak, Merck'den temin edilmiş , kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de, partikül boyut dağılımı (ortalama 42,25 µm) Şekil 3.4' de verilen ticari saf alüminyum kullanılmıştır.

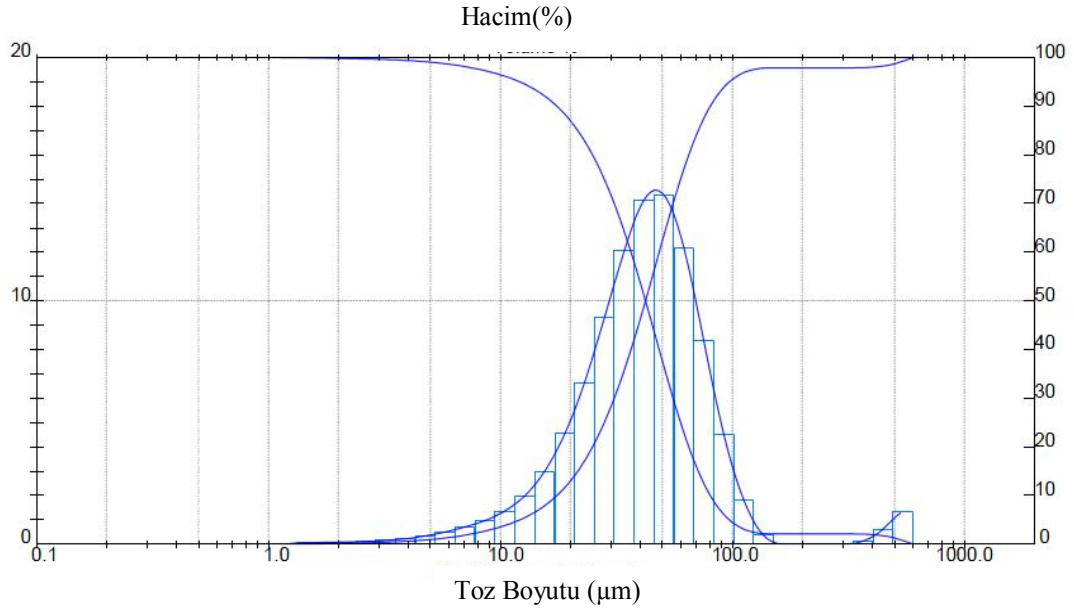
Çizelge 3.1. Matris malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%)

Element	Al	Pb	As	Fe
Ağırlıkça	90	0,03	0,0005	1

Deneysel çalışmada kullanılan ticari alüminyumun resmi aşağıda gösterilmiştir.



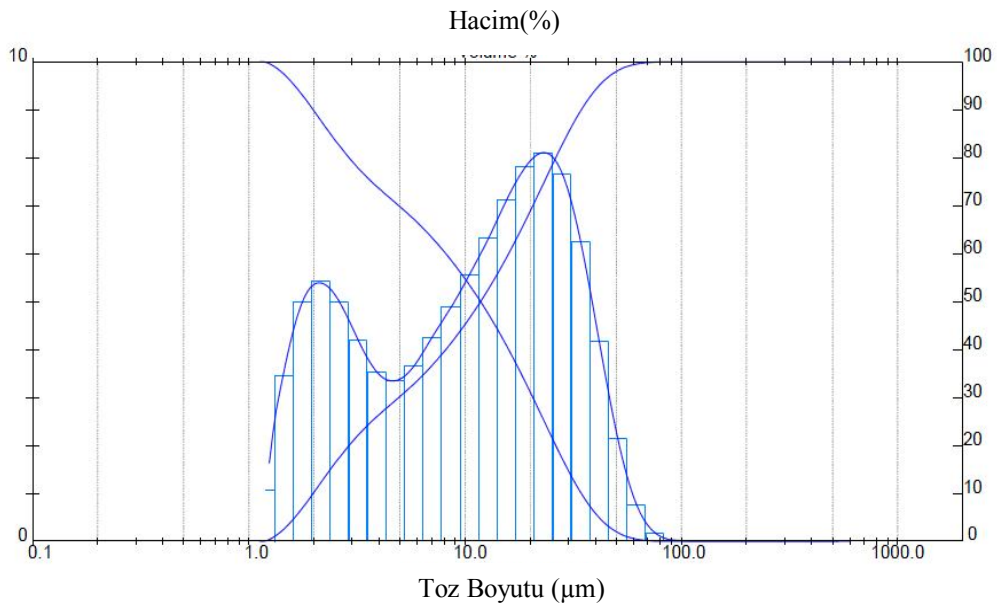
Resim 3.5. Deneysel çalışmanın ikinci basamağında kullanılan alüminyum



Şekil 3.4. Deneysel çalışmada kullanılan Al tozunun partikül-boyut dağılımı

Bor Karbür

Deneysel çalışmanın ikinci basamağında takviye elemanı olarak birinci basamak çalışması sonucunda üretilen ve optimum şartlara sahip olan bor karbür kullanılmıştır. Bor karbürün partikül boyut dağılımı Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmada kullanılan B₄C tozunun partikül-boyut dağılımı

Şekil 3.5'ten de görüldüğü gibi bor karbürün tane boyutu analizinde ikili dağılıma rastlanmıştır. Aslında beklenen, giriş maddeleri olan bor ve karbonun ; üretilen madde olan bor karbürün boyut dağılımına rastlamaktır. Yani üçlü dağılım olmasıdır. Analiz sonucunda üçüncü boyut dağılımının olmamasının sebebi , boyut dağılımının cihazın ölçüm yapabildiği aralığın dışında olmasıdır.

Analize göre, üretilen bor karbürün ortalama tane boyutu 11,78 μm 'dir. Tane boyutunun bu kadar küçük olması mekanik alaşımlama yöntemiyle partiküllerin mikron boyutuna kadar öğütülebildiğini göstermektedir.

3.2.2. Kullanılan yöntem

Deneysel çalışmanın ikinci basamağı olan kompozit üretiminde en sık kullanılan yöntemlerden birisi olan toz metalürjisi yöntemi kullanılmıştır. Toz metalürjisi yöntemi, matris alaşımı ve takviye elemanı tozlarının bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmasını, karıştırılan tozların preslenmesini ve sinterlenmesini içermektedir. Bu yöntemde gerekli olan sıcaklık diğer yöntemlere göre daha düşüktür. Düşük olmasının sebebi de matris elemanı olarak Al kullanılması ve Al'nin erime noktasının diğer metallere göre daha düşük olmasıdır.

3.2.3. Üretim aşamaları

Öğütme İşlemi:

Al-B₄C kompozitindeki takviye fazı kütlece %20, %30, %40 ve %50 ve %60 oranlarında ayarlanarak bilyalı değirmende 200 dakika öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi için Resim 3.3' de gösterilmiş olan spex tipi öğütücü kullanılmıştır. Öğütme işlemi ile boyut küçültmenin yanı sıra matris ve takviye fazların homojen karışımı sağlanmıştır.

B₄C oldukça sert bir malzemedir. Bunun yanında kırılgan yapıya sahiptir. Kırılganlığını azaltmak için malzemenin içine Al eklenmiştir. Al 'nin matris olarak

fazlaca tercih edilmesinin sebebi ucuz olması, hafif olması ve kırılabilirliği azaltarak malzemenin tokluğunu arttırmasıdır.

Tozların Preslenmesi:

Tozların preslenmesinde ana amaç, ham yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Sıkıştırma işlemi yük altında toz partiküllerinin istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilmektedir.

Kütlece farklı oranlarda hazırlanarak öğütülen kompozitlerin pellet haline getirilebilmesi için aşağıda görülen pres ve kalıp kullanılarak 400 MPa basınçta pelletleme işlemi yapılmıştır. Presleme sonrası elde edilen numunede tozların iyi kompaktlanabildiği gözlemlendiği için bağlayıcı kullanımına gerek duyulmamıştır. Deneysel çalışmada kullanılan pres 12 tona kadar çıkabilmekte olup, mevcut kalıbı ile 16 mm çaplı silindirik pelletler hazırlanabilmektedir.



Resim 3.6. Presleme işleminde kullanılan ekipmanlar

a. Presleme cihazı b. Pres kalıbı

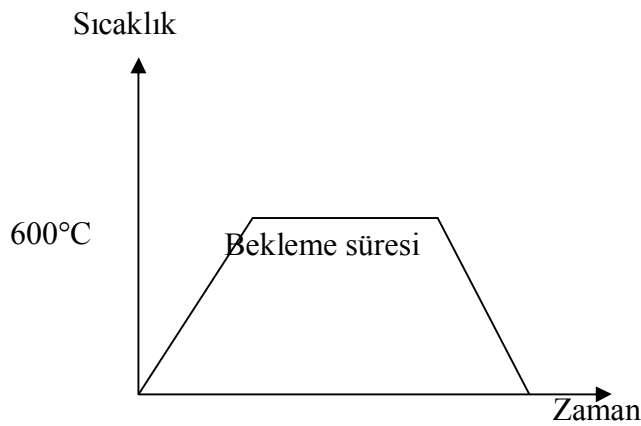
Hazırlanan kompozitlerin preslenmiş hali aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir:



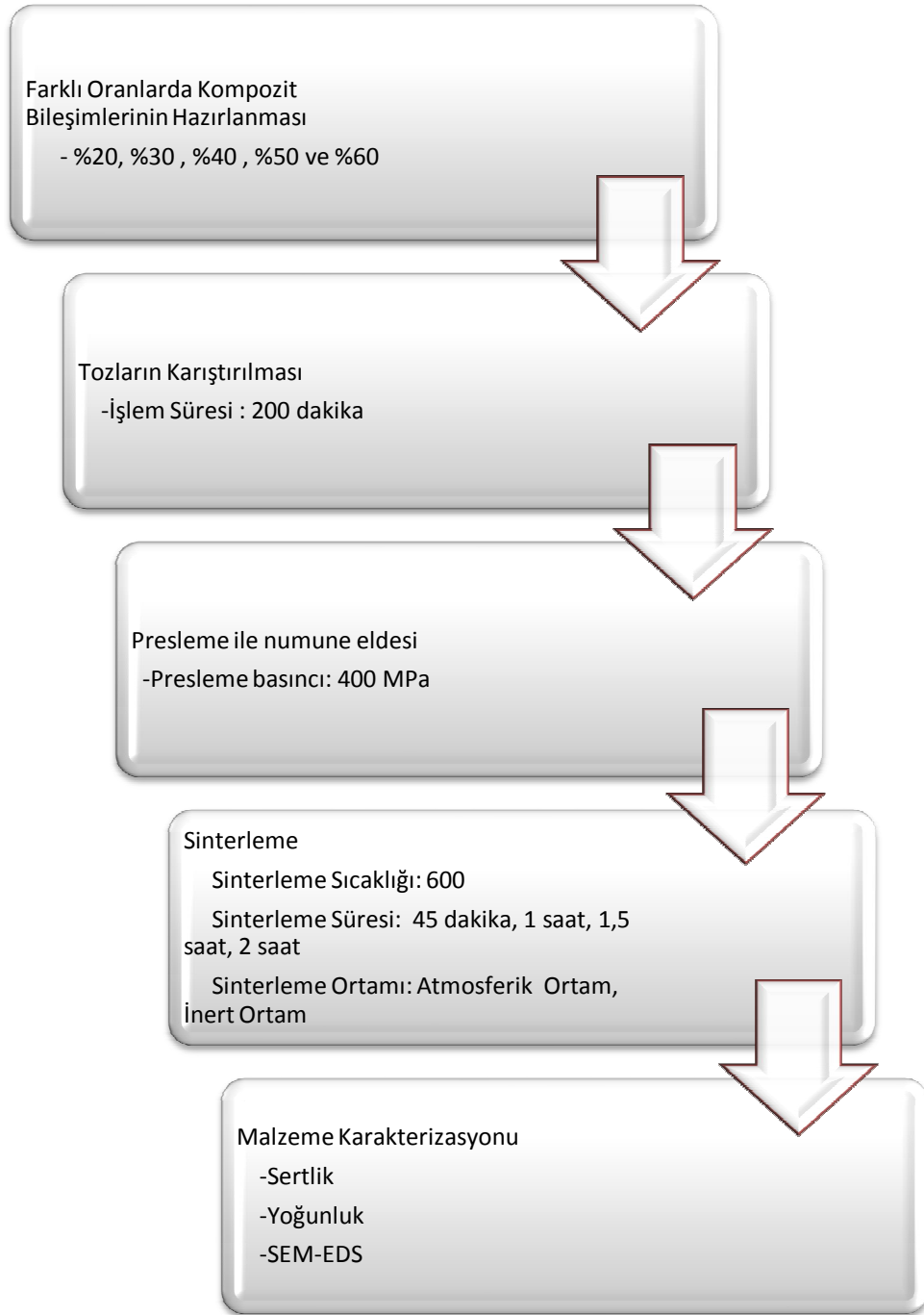
Resim 3.7. Hazırlanan kompozitlerden bir görünüş

Sinterleme

Sinterleme işlemi, kompozit malzemelere mukavemet kazandırmak amacıyla yapılan işlemdir. Yüksek sıcaklıkta tozların birbirine bağlanması sağlanmaktadır. Kompozit numune sinterlenirken matris fazın erime noktası baz alınmaktadır. Yapılan deneysel çalışmada Al'nin erime noktası referans kabul edilerek sinterleme işlemi 600°C 'de hem atmosferik hem de inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresinin kompozit sertliği üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla 600°C de 30, 45 , 60, 90 ve 120 dakika beklendikten sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3.6 'da sinterleme işlemi Şekil 3.7 'de de ikinci basamak çalışmalarına ilişkin akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Kompozit sinterleme işleminde sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 3.7. Al matrisli B₄C takviyeli SERMET kompozit malzeme üretimine ilişkin akım şeması

3.3. Karakterizasyon Teknikleri

3.3.1. X- ışını kırınımı (XRD)

Deneyler sonunda numunelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla RIGAKU marka, D/MAX 2200 model X-Isınları Difraktometresi ile Cu, K α ısınları kullanılarak, 0,05 derece/saniye hızla, $0 < 2\theta < 60$ aralığında XRD grafikleri çekilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı Resim 3.8’ de gösterilmiştir.



Resim 3.8. Deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı

3.3.2. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR)

Deneyler sonucunda FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler KBr pelletler içinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR grafiklerinden numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan FT-IR cihazı Resim 3.9’ da gösterilmiştir.



Resim 3.9. Deneysel çalışmada kullanılan FT-IR cihazı

3.3.3. Termal analizler (TGA-DTA)

Numunelerin TGA-DTA analizleri Seteram setsys 1750 model cihazında, 30 °C'den 1500 °C'ye kadar 20 ml/min azot-argon gaz akışında yapılmıştır. Azot taşıyıcı gaz olarak, argon ise koruyucu gaz olarak kullanılmıştır. Elde edilen termogramlardan malzemelerin sıcaklık karşısındaki davranışları belirlenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan TGA-DTA cihazı Resim 3.10' da gösterilmiştir.



Resim 3.10. Deneysel çalışmada kullanılan TGA-DTA cihazı

3.3.4. Yoğunluk ölçüm işlemi

Soğuk preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin gerçek yoğunluğu, arşimet prensibine göre, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_{\text{gerçek}} = W \div V(\text{cm}^3) \quad (3.1)$$

Burada;

W : Pellet kütlesi (gr)

V : Pellet hacmi (cm^3)

Kütle ölçümleri Shimadzu marka 0,1 mg hassasiyetdeki terazide yapılmıştır. Toz karışımı teorik yoğunluk hesapları ise aşağıdaki formül kullanılarak yapılmıştır. Karışımın teorik yoğunluğu, karışımı oluşturan her bir tozun yoğunluğu ile ağırlıkça yüzdeleri çarpılarak bulunan değerlerin toplamına eşittir.

$$\rho_{\text{karışım}} = [(\%W)_1 \times \rho_1] + [(\%W)_2 \times \rho_2] + \dots + [(\%W)_n \times \rho_n] \quad (3.2)$$

Burada;

$\rho_{\text{karışım}}$: Toz karışımın teorik yoğunluğu,

$(\%W)_n$: Her bir bileşenin karışım içerisindeki ağırlıkça yüzdesi,

ρ_n : Her bir bileşenin yoğunluğudur.

3.3.5. Sertlik ölçümleri

Vickers sertlik ölçümleri Shimadzu marka Mikro Sertlik Cihazı(HMV) kullanılarak 9,8 N yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri 3 set halinde yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan mikrosertlik cihazı Resim 3.11'de gösterilmiştir.



Resim 3.11. Deneysel çalışmada kullanılan Mikrosertlik cihazı

3.3.6. SEM-EDS

Malzemelerin mikroyapı görüntülerinin alınması ve atomların farklı elektron seviyelerinden yola çıkılarak elementlerin tayin edilmesi amacıyla JEOL Marka JSM-6060LV model SEM-EDS cihazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan SEM-EDS cihazı Resim 3.12’de gösterilmiştir.



Resim 3.12. Deneysel çalışmada kullanılan SEM-EDS cihazı

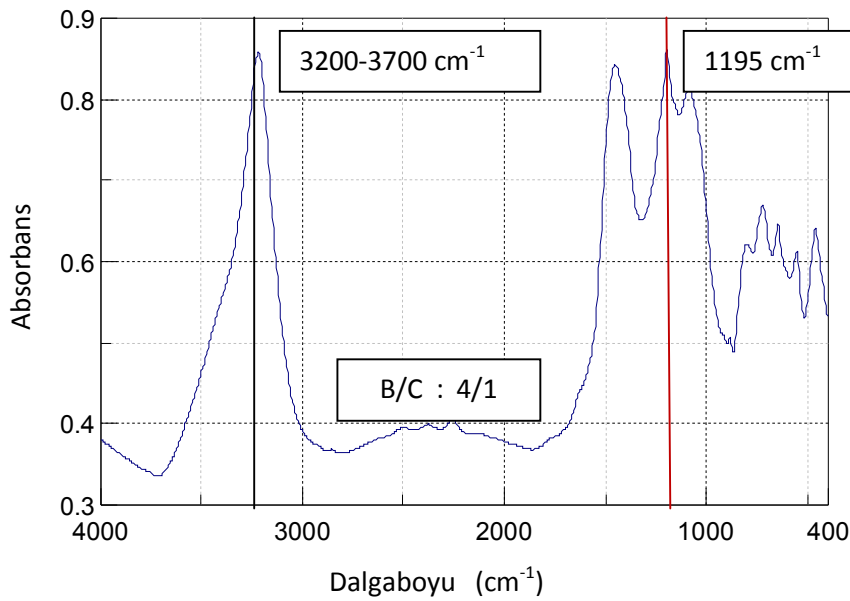
4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. B₄C Sentezleme Aşaması Sonuç ve Değerlendirilmesi

Sentez aşamasında, karbon ve bor elementlerinin inert atmosferde mekanokimyasal reaksiyonla oluşumu gerçekleştirilmiştir. Sinterleme metodu ile bor karbür kristallerinin oluşumu sağlanmıştır. Ürün XRD ve FT-IR cihazları ile analiz edilerek en yüksek bor karbür miktarını veren parametreler belirlenmiş, SEM ve EDS analizleri yapılarak partiküllerin matris içindeki dağılımları incelenmiştir.

4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi

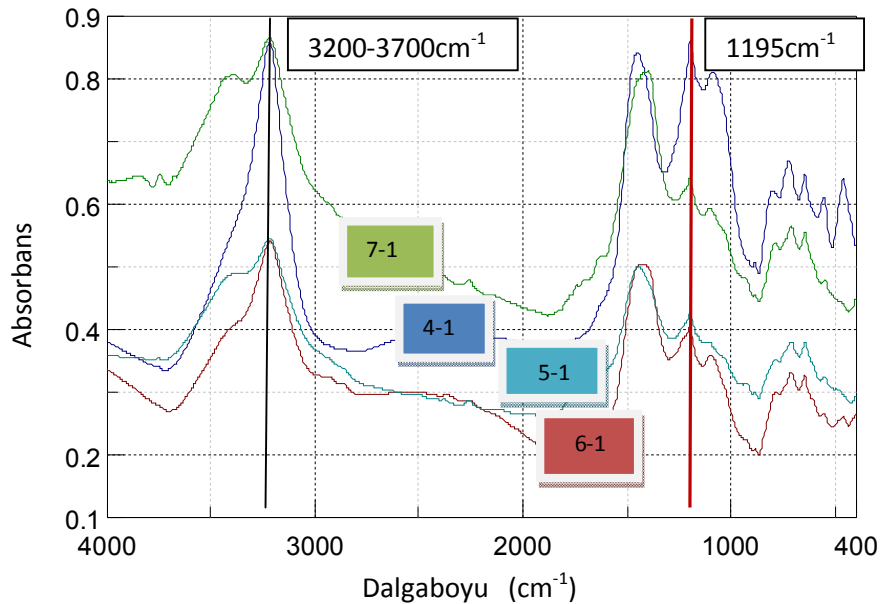
Üretilecek olan B₄C'deki B/C kimyasal oranını belirleyebilmek için öncelikle mol oranı 4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 olan numuneler hazırlanılarak bilyalı değirmende 800 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminden sonra 4 farklı numune 1550°C'de argon atmosferinde 1 saat sinterlenmiş ve FT-IR analizi yapılarak pik şiddetleri incelenmiştir. En kuvvetli pike literatürü destekler biçimde reaktant oranı 4/1 olan numunede rastlanmıştır. Öğütülmüş ve sinterlenmiş, B/C mol oranı 4/1 olan B₄C FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Reaktant oranı 4/1 olan B₄C 'nin FT-IR spektrumu

B₄C ana zincirinin karakteristik absorpsiyonlarının yerleri 3200-3700 cm⁻¹'de O-H titreşimi, 1030 cm⁻¹'de B-O-C bağları, 1450 cm⁻¹'deki band ise B-O gerilme titreşimidir. Ana zincirdeki B₄C pikine ise 1190- 1195 cm⁻¹ bandında rastlamak mümkündür [41]. Yapılan FT-IR spektrum analizinde 1195 cm⁻¹ bandında BCB bağlarının gözlenmesi B₄C üretildiğine işaretir.

B/C mol oranı 5/1 ,6/1 ve 7/1 olan numunelere ait FT-IR spektrumları Ek-1 de mevcuttur. Pik şiddetlerinin daha net görülebilmesi için hazırlanmış B₄C numunelerinin toplu haldeki FT-IR spektrumları aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.2. Bor karbür numunelerinin toplu haldeki FT-IR spektrumları

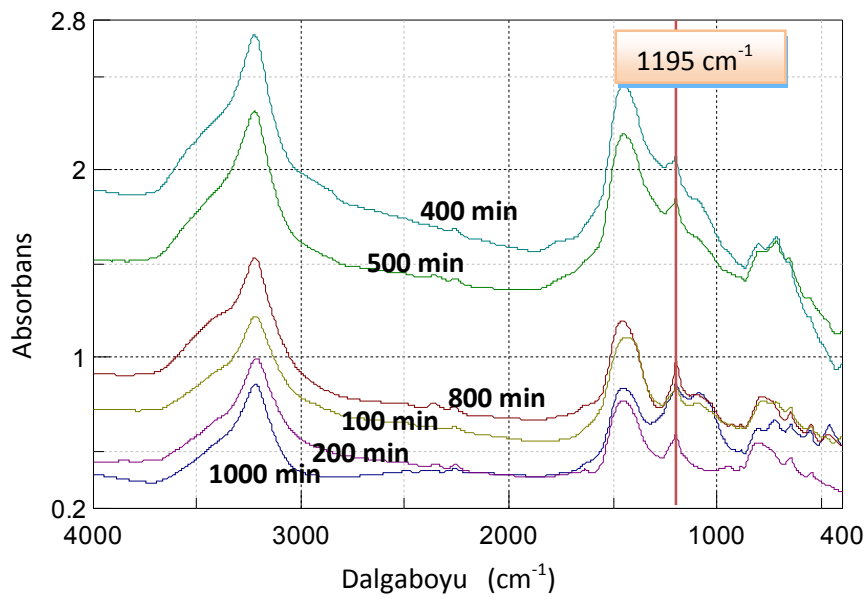
B/C mol oranı 4/1, 5/1 ,6/1 ve 7/1 olan numunelere ait pik boyları ve alanları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı reaktant oranlarındaki bor karbür numunelerinin pik boyları ve pik alanları

B/C mol oranları	Pik Boyları(P_1/P_2) (br)	Pik Alanları (br^2)
4/1	0,119	7,16
5/1	0,055	3,56
6/1	0,046	2,54
7/1	0,044	1,24

Tablodan da görüldüğü gibi en şiddetli pike B/C mol oranı 4/1 olan numunede rastlanmıştır. Bu sebeple süre optimizasyonu çalışmasına bu numune kullanılarak devam edilmiştir.

Kullanılacak olan B/C oranı 4/1 olarak belirlendikten sonra hazırlanan bor ve karbon karışımı 100, 200, 400, 500, 800 ve 1000 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.3’de ; boy ve alanları de Çizelge 4.2’ de mevcuttur.

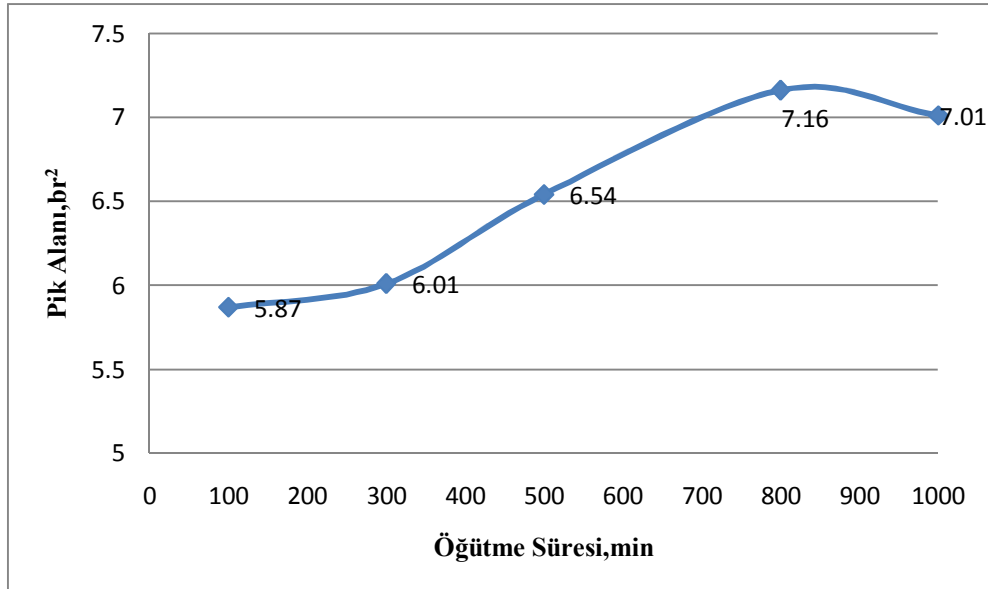


Şekil 4.3. 6 farklı öğütme süresinde elde edilen FT-IR spektrumları

Çizelge 4.2. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumlarının pik boyları ve alanları

B/C mol oranı : 4/1		
Öğütme Süresi(dakika)	Pik Boyları(P_1/P_2)	Pik Alanları
100	0,968	5,87
200	0,763	6,01
400	0,982	6,19
500	0,997	6,77
800	0,119	7,16
1000	0,109	7,01

Süre optimizasyonu çalışması sonucunda tablodan da görüldüğü gibi en şiddetli pike öğütme süresi 800 dakika olduğu zaman rastlanmıştır. 800 dakikaya kadar pik alanlarında artış gözlenirken 800 dakikadan sonra az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. Artış ve azalışları daha net görmek adına çizilen grafik aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.4. Öğütme süresi ile pik alanlarında meydana gelen değişim

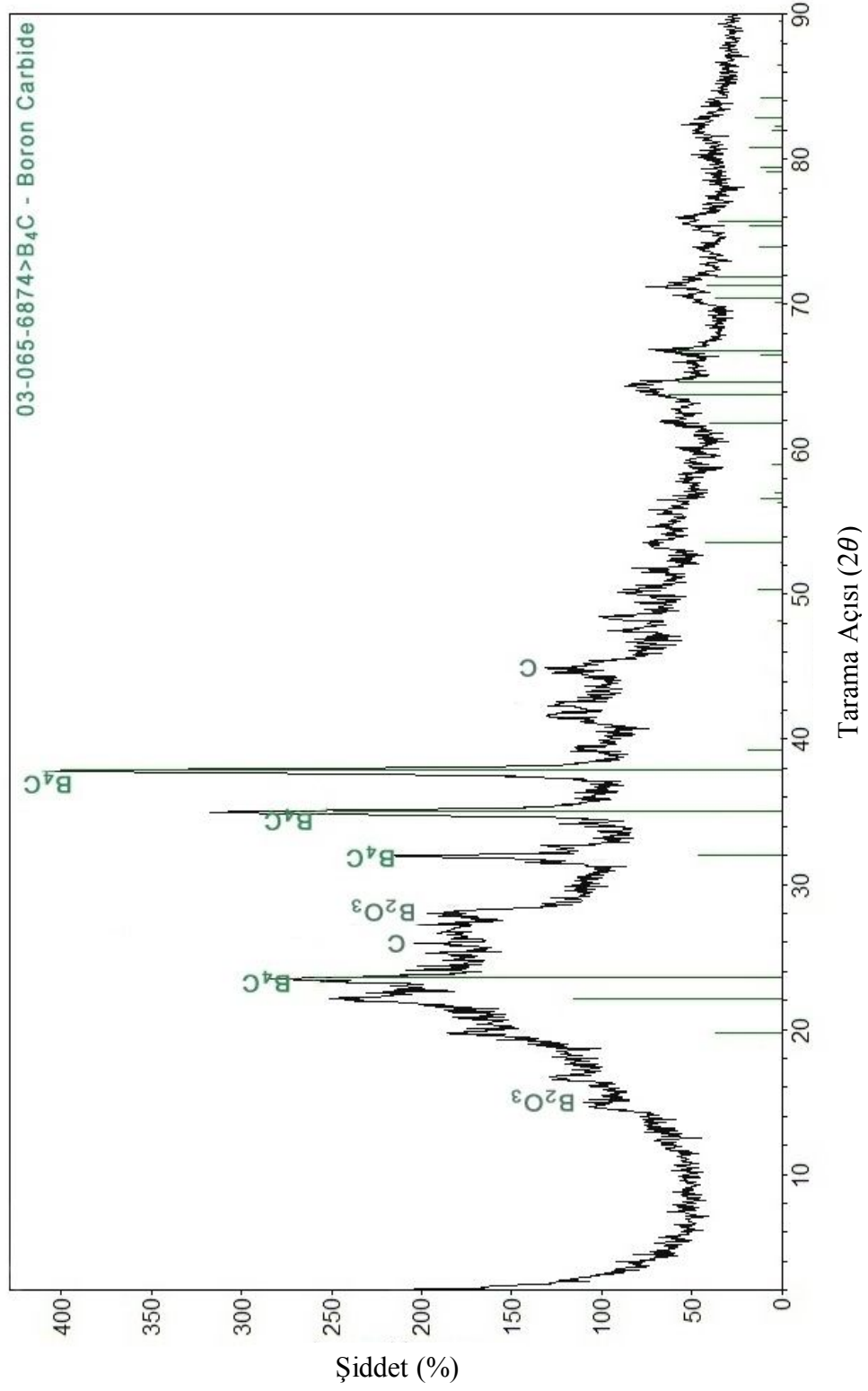
Kompozit üretimi çalışmalarına optimizasyon çalışması yapıldıktan sonra optimum parametrelere sahip B₄C numunesi ile devam edilmiştir.

4.1.2. X- ışını kırınımı (XRD) sonuçlarının incelenmesi

B/C mol oranı 4/1 olan, 800 dakika öğütülerek hazırlanmış B₄C numunesinin XRD grafiği Şekil 4.5’ de verilmiştir. XRD analizi sonucunda farklı teta açılarında meydana gelen piklerin rombohedral yapıdaki B₄C numunesine ait olduğu literatürden elde edilen bilgiler ışığında tespit edilmiştir [1]. XRD analiz sonucunda B₄C numunesinin yanında B₂O₃ ve C numunelerine de rastlanmıştır. Analiz sonucunda reaksiyona girmeyen karbon atık karbon olarak karşımıza çıkmıştır. B₂O₃ oluşumu da borun oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Analiz sonucunda meydana gelen B₂O₃ ve C numunelerine ait pik şiddetleri B₄C numunesine ait pik şiddetlerine göre oldukça düşüktür. Bu durum da üretilen B₄C numunesinin içerisinde B₂O₃ ve C gibi safsızlıklarının olduğunu ve B₄C’nin %100 verimle üretilemediğinin en açık göstergesidir.

Şekil 4.5’de grafik üzerinde gösterilen B₄C numunesine ait d ve 2θ açıları Çizelge 4.3’te ayrıntılı olarak verilmiştir. Farklı reaktant oranındaki numunelerin XRD analizleri ve ayrıntılı verileri Ek-2’ de mevcuttur.

B/C oranı 5/1 olan numunenin XRD analizi sonucunda, elde edilen yapının, B₄C’nin rombohedral yapıdaki en kararlı stokiyometrilere birisi olan B₁₃C₂ yapısına ait olduğu görülmüştür. Stokiyometrik orandaki bor elementinin fazla olmasından dolayı, bor içeriği bakımından zengin olan B₁₃C₂ yapısı oluşmuştur. Elde edilen bilgiler ışığında, B/C stokiyometrik oranının artışı paralel olarak sentezlenen numunelerde, borca zengin stokiyometrilere oluşması beklenmektedir. Aynı şekilde B/C mol oranı 6/1 ve 7/1 olan numuneler için yapılan XRD analizi sonucunda elde edilen piklerin B₁₀C’ye ait olması bu tezi doğrular niteliktedir. (bkz Ek-2)

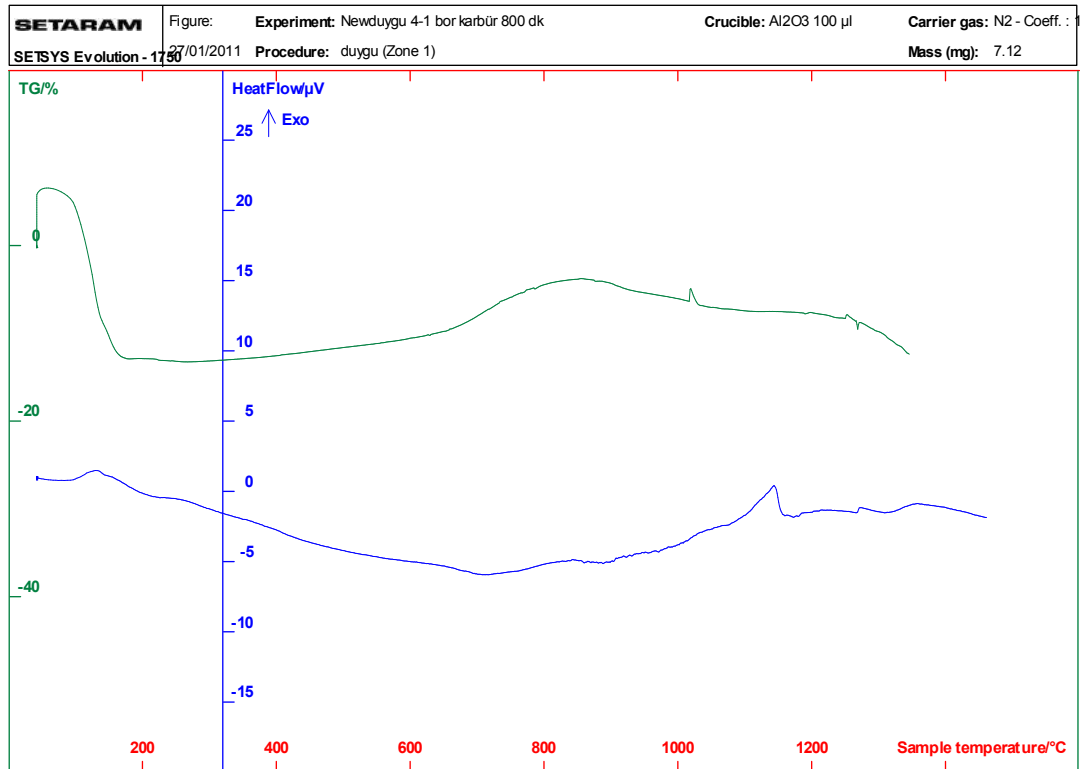


Şeki 4.5. B/C oranı 4/1 olan B₄C numunesinin XRD grafiği

Çizelge 4.3. B/C oranı 4/1 olan B₄C numunesinin XRD verileri

Pik	2 θ	d
1	19,708	4,501
2	22,069	4,024
3	23,508	3,781
4	31,930	2,800
5	34,984	2,562
6	37,803	2,377
7	53,506	1,711

4.1.3. Termal analiz (TGA-DTA) sonuçlarının incelenmesi

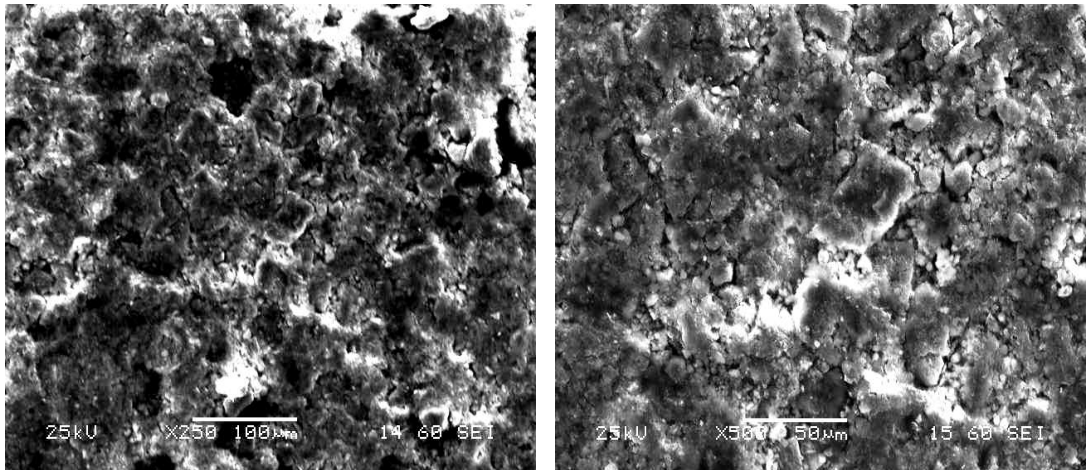


Şekil 4.6. B/C oranı 4/1 olan B₄C numunesinin TGA-DTA analiz grafiği

Yapılan analizde optimum şartlara sahip olan bor karbür numunesinden 7.12 mg kullanılmıştır. Malzeme kütlesinde ilk 200°C de yaklaşık %15'lik bir düşüş gözlenmiştir. Bu kütle kaybının sebebi malzemenin yapısındaki bağıl nemin ısı ile uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Çalışılan en yüksek sıcaklığa kadar bor karbürün kararlı yapıya sahip olduğu, yüksek sıcaklıkta herhangi bir bozunma olmadığı tespit edilmiştir.

4.1.4. SEM-EDS sonuçlarının incelenmesi

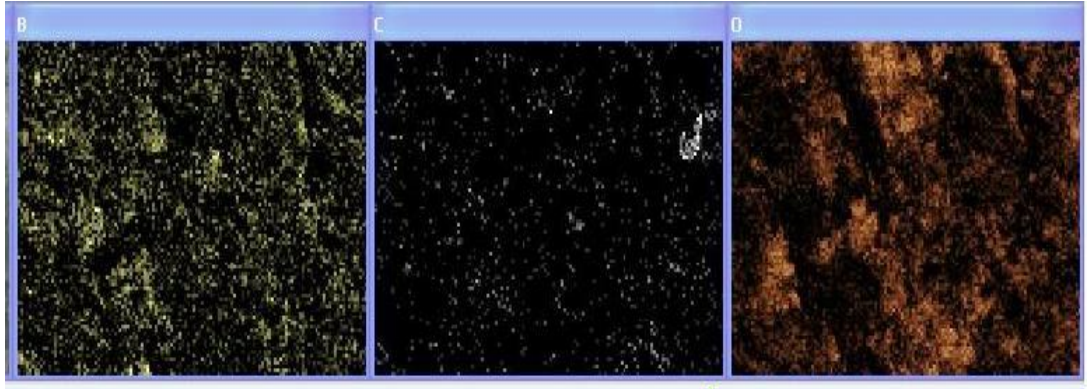
Optimum parametrelere sahip B/C oranı 4/1 olan 1550°C'de sinterlenmiş bor karbür numunesine ait 250 ve 500 kat büyütülerek çekilmiş mikroskop görüntüleri Şekil 4.7'de , EDS sonuçları da Şekil 4.8 ve 4.9'da mevcuttur.



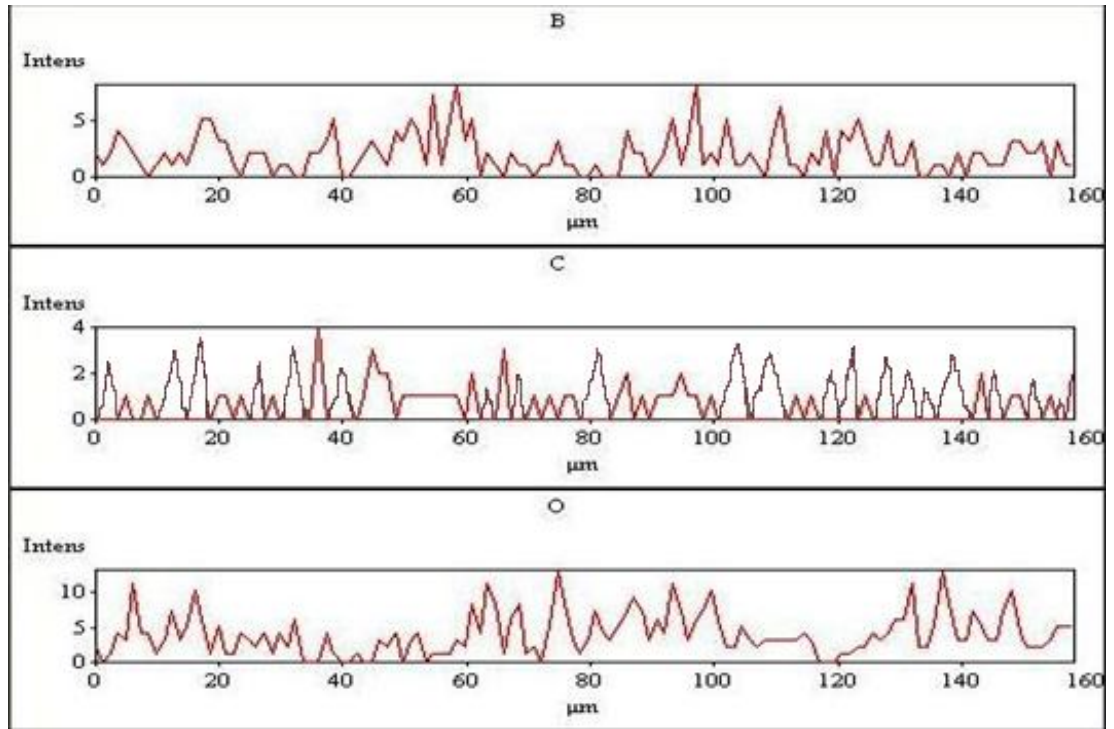
Şekil 4.7. B/C oranı 4/1 olan B₄C numunesinin SEM fotoğrafları

a. 250 büyütme b. 500 büyütme

Şekil 4.7'ye göre yapılan SEM incelemelerinde, bor karbür partiküllerinin uniform dağılım gösterdikleri, tane büyümesi ve topaklanma olmadığı görülmüştür. İstenilen uniform dağılımı sağlandığı için toz karıştırma süresinin (800 dakika) yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.8. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin EDS analiz haritası



Şekil 4.9. B/C oranı 4/1 olan B_4C numunesinin EDS analiz sonuçları

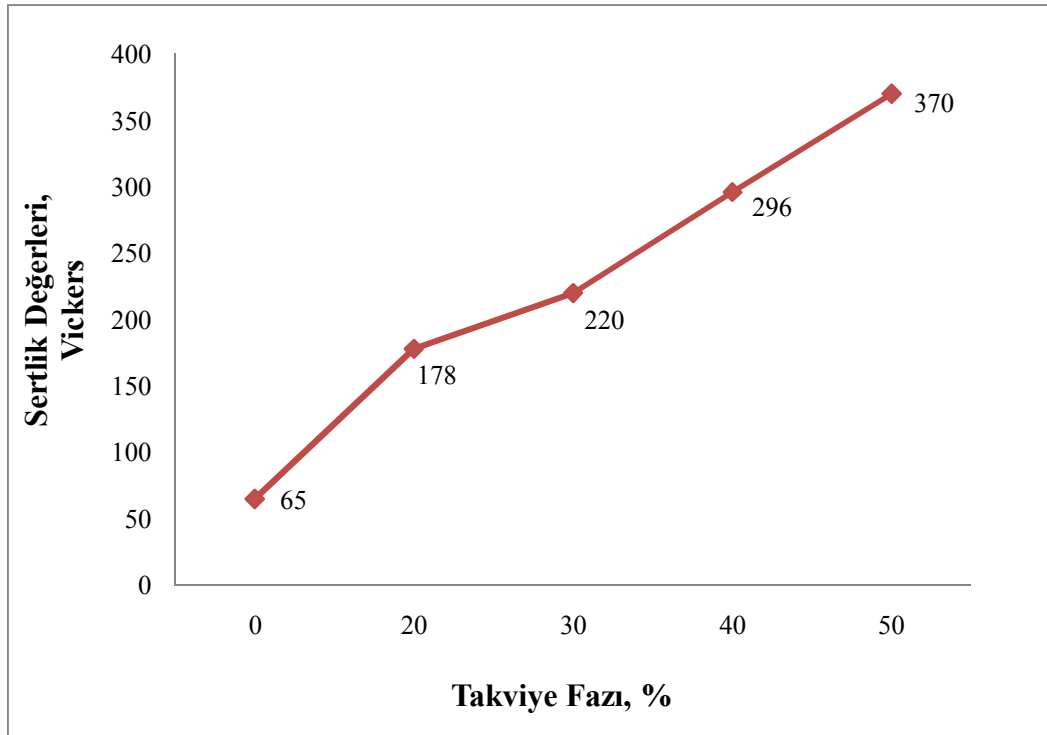
EDS sonuçları incelendiğinde sinterlenmiş bor karbür numunesi içerisinde bor, karbon ve oksijen elementlerinin bulunduğu ve bu elementlerin dağılımının da uniform olduğu gözlenmiştir. Malzeme kolay oksitlenebildiğinden dolayı önemli derecede oksijen kirlenmesine rastlanmıştır.

4.2. Al Matrisli B₄C Takviyeli SERMET Kompozit Malzeme Üretimi Aşaması Sonuç ve Değerlendirilmesi

İkinci aşamada, toz alüminyum, bor karbür ile değişik kompozisyonlarda bilyalı değirmende üniform hale getirilerek yüksek basınçta plaka halinde preslenmiştir. Plakanın sinterleme işlemi ile kompozit malzeme üretilmiş ve malzemenin mekanik özelliklerini test etmek amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.2.1. Sertlik sonuçlarının incelenmesi

İkinci aşamadaki deneylerde, farklı oranlarda hazırlanmış Al-B₄C kompozitleri 600° C’de atmosferik ortamda 1 saat süreyle sinterlendikten sonra sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri 3 set halinde yapılmış ve ortalama değerler kullanılmıştır. Sinterlenen numunelerin sertlik ölçüm sonuçları Şekil 4.10’ da mevcuttur.



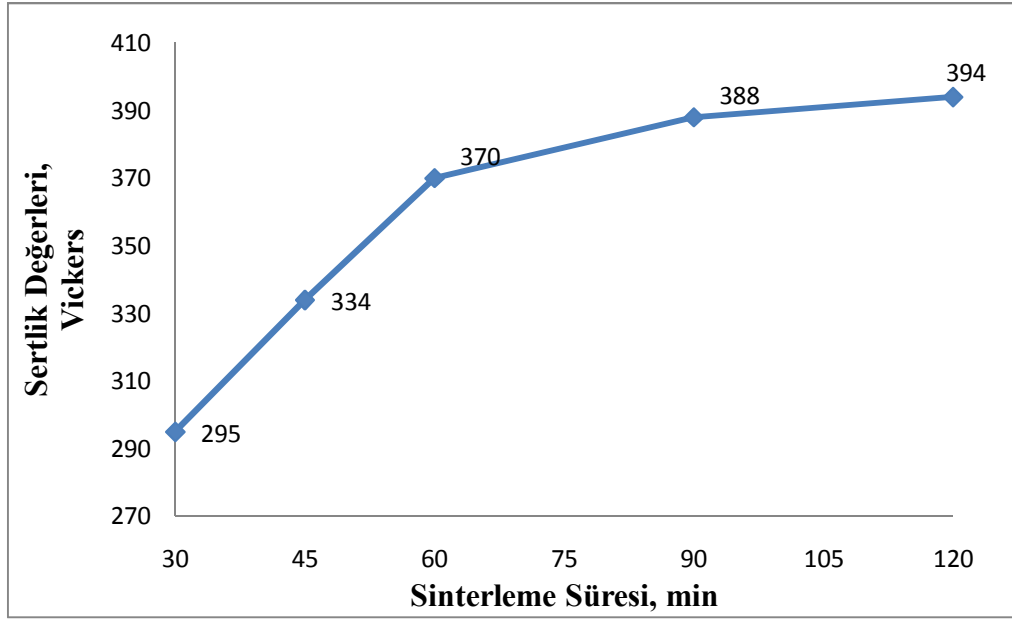
Şekil 4.10. Artan takviye oranına göre değişen sertlik değerleri

Grafik incelendiğinde kütlece takviye fazı arttırdıkça MMK malzemelerin sertliğinin arttığı görülmektedir. Yumuşak bir matrisle çevrili olan seramik parçacıklarının yüksek sertliğinden dolayı, kompozit malzemelerin sertliğinin Al matristen daha yüksek olduğu görülmüştür. Literatürü destekler biçimde takviye katkısı olmadan yani saf Al'nin sertlik değeri 65 Hv olarak ölçülmüştür [40]. Bu sertlik değeri, kütlece %20 takviye katkısıyla 178 Hv, %50 takviye katkısıyla 370 Hv olarak belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda takviye fazı kütlece %50 olan kompozitin sertliğinde saf alüminyuma göre yaklaşık 5 kat artış meydana gelmiştir.

Kütlece %60 takviye katkılı kompozit hazırlanmış fakat kompozitte kırılma meydana geldiğinden dolayı ölçüm alınamamıştır. Bu kompozitin kırılmasının sebebi, kompozit içerisindeki alüminyum miktarının düşük olması ve buna paralel olarak ara faz yapıştırma gücünün azalarak malzemenin kırılma hale gelmesidir.

Sertlik analizi yapılırken sinterlenen pelletlerin altından ve üstünden ayrı ayrı ölçüm alınmıştır. Pelletlerin alt ve üstlerindeki sertliklerin aynı olması yükseklik boyunca alüminyum konsantrasyon dağılımının homojen olduğunu göstermektedir.

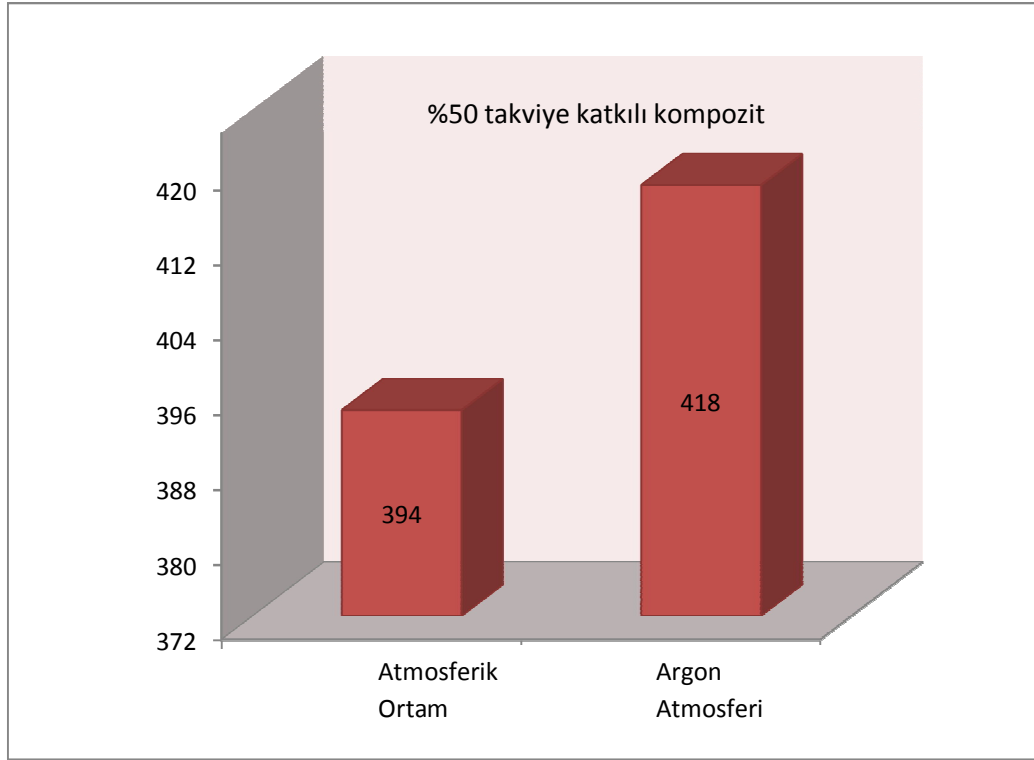
Sinterleme süresinin kompozit sertliği üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla 600°C de 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika beklendikten sonra ölçümler yapılmıştır. Takviye oranı kütlece %50 olan kompozit için farklı sinterleme sürelerinden sonra yapılan analiz sonucunda elde edilen sertlik değerleri Şekil 4.11'de mevcuttur.



Şekil 4.11. Sinterleme süresinin artışına bağlı olarak değişen sertlik değerleri

Grafik incelendiğinde, kütlece %50 takviye katkılı kompozit için sinterleme süresi arttıkça sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir. Kompozitin sinterleme süresi 60 dakikaya yaklaştıkça, sertlikte meydana gelen belirgin artış, sinterleme süresi 60 dakikadan fazla olduğunda aynı belirginlikte gözlenememiştir. 60 dakikalık sinterleme süresi sonunda 370 Hv olan sertlik değeri, 120 dakika sonunda 394 Hv olarak ölçülmüştür. Bu sebeple 120 dakikadan daha uzun sinterleme sürelerinde sertlik ölçümü yapmaya gerek duyulmamıştır.

Son olarak sinterleme ortamının kompozit sertliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunun için kütlece %50 takviye katkılı kompozit 2 saat süreyle hem normal atmosferde hem de argon atmosferinde sinterlenmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Şekil 4.12’de mevcuttur.



Şekil 4.12. %50 takviye katkılı kompozit için farklı sinterleme ortamında ölçülen sertlik değerleri

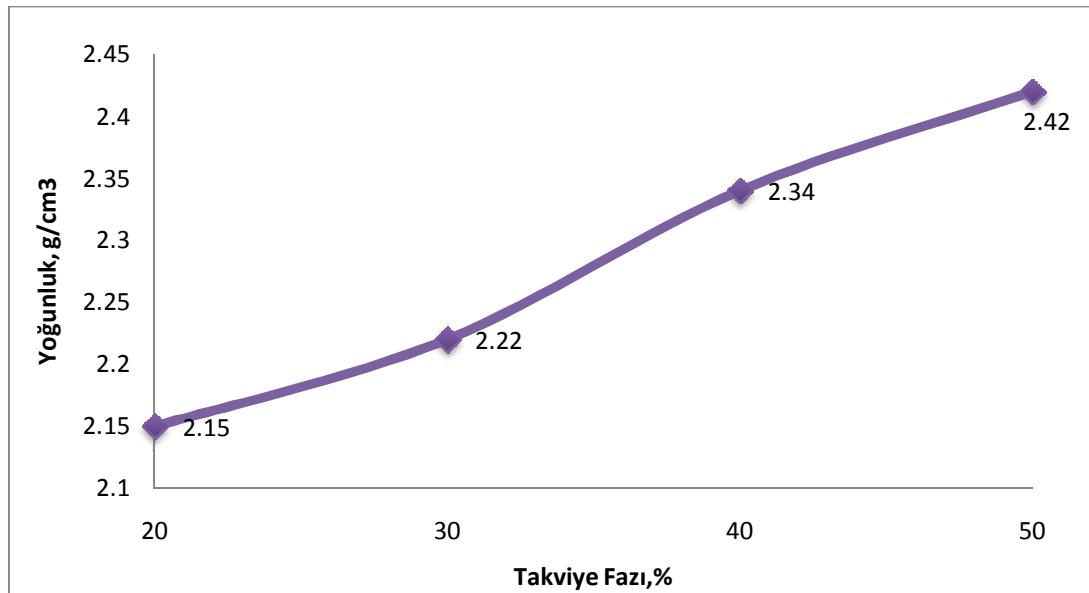
Argon atmosferinde yapılan sinterlemenin, atmosferik ortamda yapılan sinterlemeye oranla daha fazla sertlik artışı sağladığı tespit edilmiştir. Bu durumun sebebinin oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Atmosferik ortamda sinterleme esnasında Al, oksitlenmeden dolayı Al_2O_3 'e dönüşmüş olabilir. Malzeme içerisindeki Al fazının azalması da seramik fazdaki bağlanma kabiliyetini azalttığından dolayı sertlikte düşüş meydana geldiği düşünülmektedir.

4.2.2. Yoğunluk sonuçlarının incelenmesi

Soğuk preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin yoğunluğu, hazırlanan kompozit pelletlerinin kütle ve hacimleri hesaplanarak belirlenmiştir. Gerçek ve teorik yoğunluk değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Gerçek yoğunluğun artan takviye oranına göre grafiksel değişimi Şekil 4.3' te mevcuttur.

Çizelge 4.4. Artan takviye oranına göre değişen teorik ve gerçek yoğunluk değerleri

Takviye Oranı %	Teorik Yoğunluk g/cm ³	Gerçek Yoğunluk g/cm ³	Gerçek Yoğunluk/ Teorik Yoğunluk %
20	2,66	2,15	80,7
30	2,65	2,22	83,9
40	2,62	2,34	89,3
50	2,60	2,42	93,0

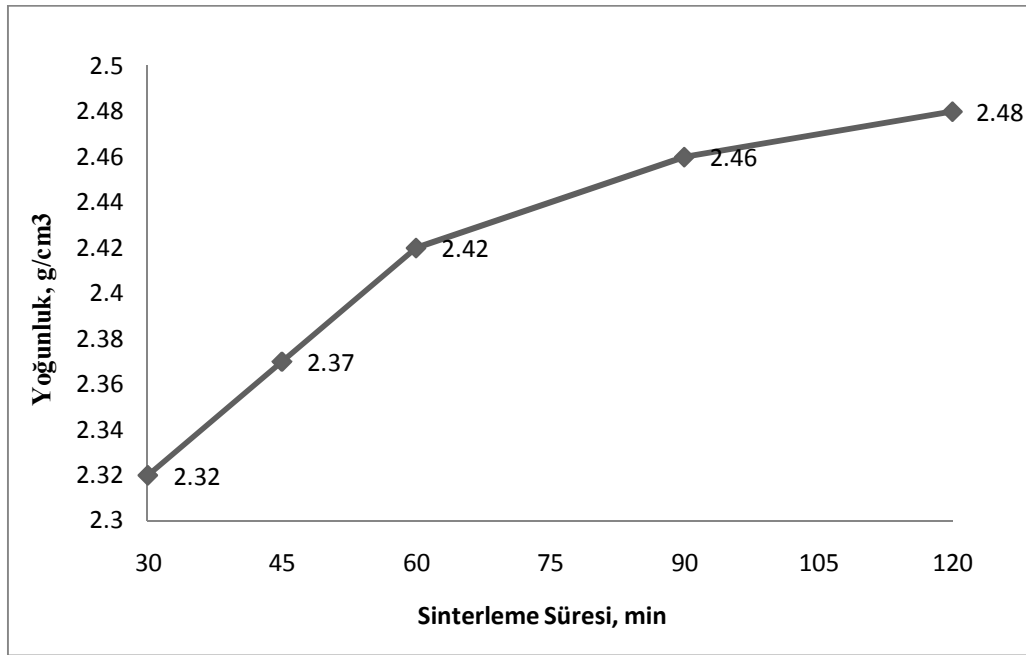


Şekil 4.13. Takviye oranına göre değişen gerçek yoğunluk değerleri

Çizelge ve şekilden de görüldüğü gibi kompozit içerisinde artan takviye oranına paralel olarak gerçek yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Takviye oranı arttıkça gerçek yoğunlukta meydana gelen artışın sebebi, takviye fazı olan bor karbürün matris fazı olan alüminyuma göre daha düşük hacme sahip olmasıdır. Takviye oranı arttıkça toplam hacim değeri düşmüş ve daha yüksek yoğunlukta kompozitler meydana gelmiştir.

Gerçek yoğunluk değerlerinin teorik yoğunluktan daha düşük olması malzemenin içerisinde boşluk kaldığının göstergesidir. Yani gerçek yoğunluk değerleri teorik yoğunluk değerlerine yaklaştıkça malzeme içerisindeki gözeneklilik azalacak ve malzeme daha mukavim hale gelecektir. Gerçek yoğunluk değerinin %93 oranında teorik yoğunluğa yaklaşması bu durumun en iyi kanıtıdır.

Kompozit malzeme üretimi aşamasında kütlece %50 takviye katkılı kompozit için değişen sinterleme sürelerinde ölçülen yoğunluk değerleri Şekil 4.14’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. %50 takviye katkılı kompozit için değişen sinterleme sürelerinde ölçülen yoğunluk değerleri

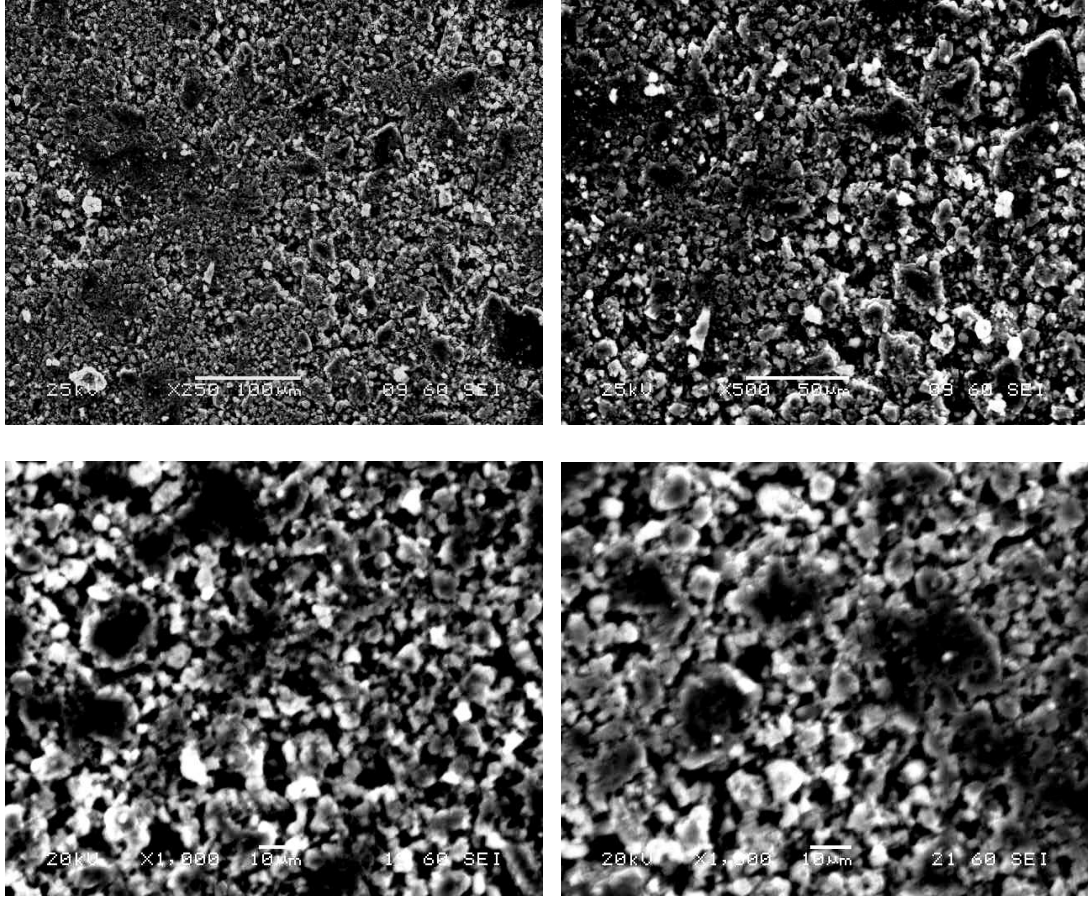
Şekilde sinterleme süresinin artışına paralel olarak yoğunlukta meydana gelen değişim görülmektedir. Sinterleme süresi uzadıkça yoğunlukta meydana gelen artışın sebebi, sinterleme esnasında tozların spesifik yüzey alanının küçülmesi, partikül temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek hacminin küçülmesidir. Sinterleme süresi uzatıldığı zaman, yüksek sıcaklıkta tozlar birbirine daha iyi bağlandığından dolayı, gözeneklilik azalmış ve daha yoğun malzeme elde edilmiştir.

120 dakikalık sinterleme süresi sonunda en yüksek yoğunluk değeri $2,48 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüş bunun sonucunda gerçek yoğunluk değeri teorik yoğunluk değerine %95 oranında yaklaşmıştır. Böylece hem yoğun hem de mukavemetli malzeme elde edilmiştir.

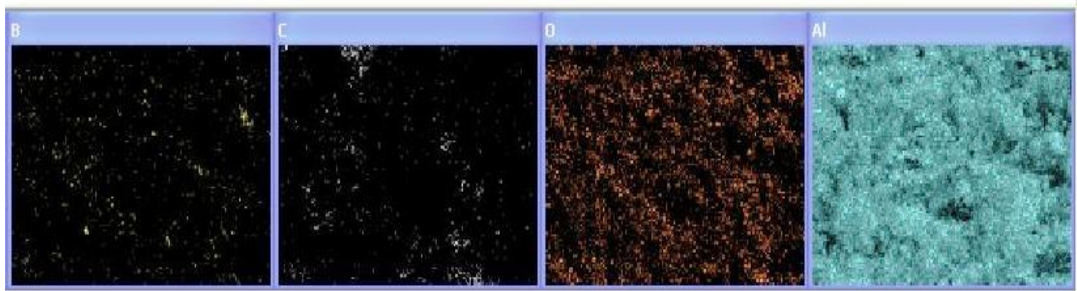
B_4C -Al kompozitinin çelik zırhlara göre çok daha düşük yoğunlukta olması yaklaşık %350 daha hafif malzeme sağlamakta ve bu da üretilen kompozitin zırh olarak kullanılabilmesinde alternatif malzemelere göre daha fazla tercih edilmesini sağlamaktadır.

4.2.3. SEM-EDS sonuçlarının incelenmesi

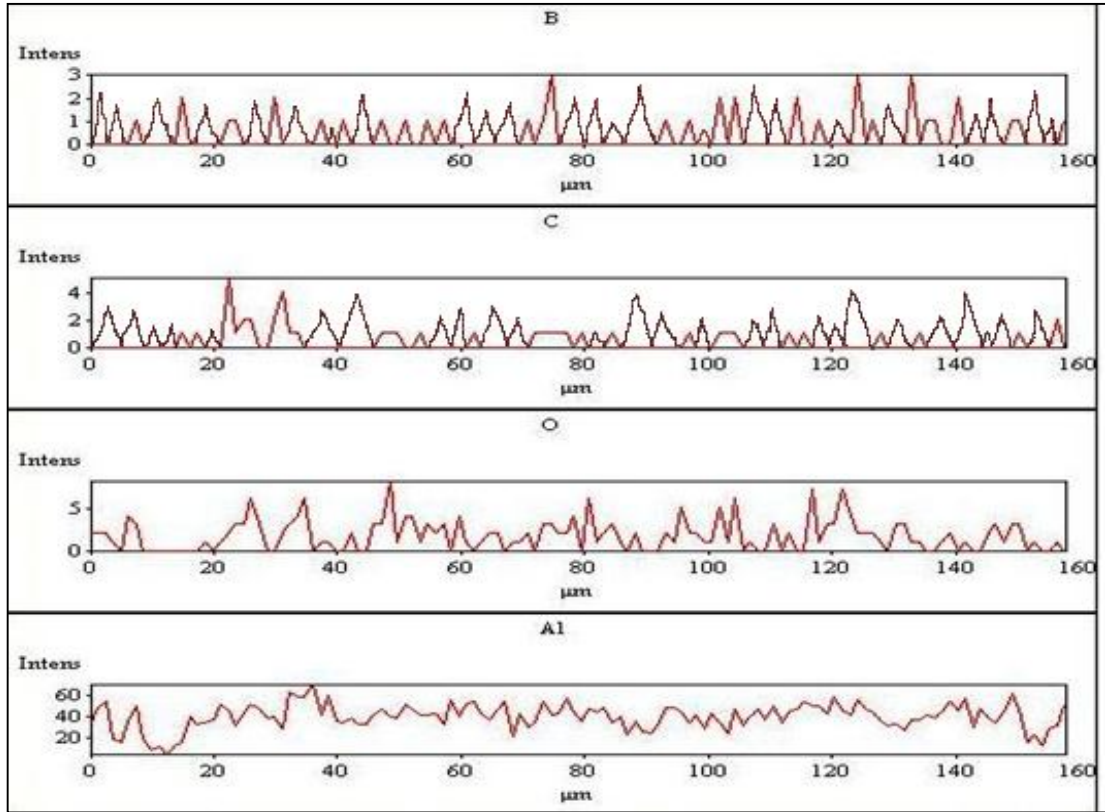
Optimum parametrelere sahip olan kütlece %50 takviye katkılı argon atmosferinde sinterlenmiş Al- B_4C kompozitinin sırasıyla 250 , 500, 1000 ve 2000 kat büyütülerek çekilmiş mikroskop görüntüleri Şekil 4.15'te ,EDS sonuçları Şekil 4.16 ve 4.17' de; farklı oranlarda hazırlanmış kompozitlerin SEM fotoğrafları da Ek-3 de mevcuttur.



Şekil 4.15. %50 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin SEM fotoğrafları
a. 250 büyütme b. 500 büyütme c. 1000 büyütme d. 2000 büyütme



Şekil 4.16. %50 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin EDS analiz haritası

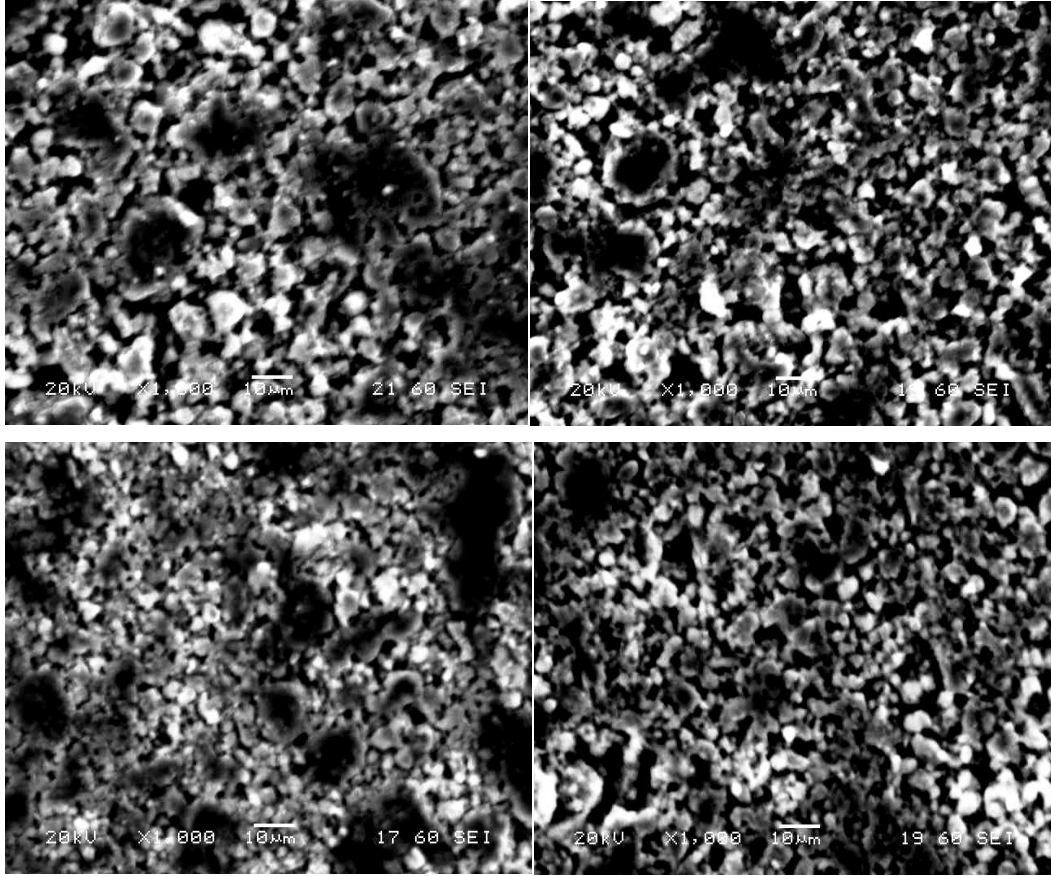


Şekil 4.17. %50 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin EDS analiz sonuçları

Şekil 4.15' e göre yapılan SEM incelemelerinde, ikinci grup deneylerde elde edilen 4 grup numunede de partiküllerin matris içinde uniform dağılım gösterdikleri görülmüştür[42]. İstenilen uniform dağılımı sağlandığı için kompozit üretim aşamasında toz karıştırma süresinin (200 dakika) yeterli olduğuna karar verilmiştir. Bunun yanı sıra, kompozitin homojenliği pelletlerin altından ve üstünden yapılan sertlik ölçümlerinde aynı değerlerin çıkmasını sağlamıştır. Yine Şekil'den görüldüğü gibi matris fazı olan alüminyum bor karbür parçalarının etrafını sararak kırılkan olan takviye fazını mukavemetli hale getirmiştir[43]. Matriste, bor karbürde ve ara yüzeyde herhangi bir çatlığa rastlanmamıştır.

EDS sonuçları incelendiğinde kompozit malzeme içerisinde bor, karbon , oksijen ve alüminyum elementlerinin dağılımının homojen olduğu görülmüştür. Malzeme kolay oksitlenebildiğinden dolayı önemli derecede oksijen kirlenmesine rastlanmıştır.

Kütlece %50 takviye katkılı kompozit için 4 farklı sinterleme sürelerinde alınan mikroskop görüntüleri Şekil 4.18’ de mevcuttur.



Şekil 4.18. %50 takviye katkılı Al-B₄C kompoziti için 4 farklı sinterleme süresinde 1000 büyütme ile alınan SEM fotoğrafları

a. 45 dakika b. 60 dakika c. 90 dakika d. 120 dakika

Şekilde sinterleme süresinin artışına paralel olarak kompozit malzemenin mikroskop görüntülerinde meydana gelen değişim görülmektedir. Şekilde sinterleme süresi uzadıkça tozların spesifik yüzey alanının küçüldüğü, partikül temas noktalarının büyüdüğü gözlenmiştir. Bu da daha yoğun ve daha mukavemetli malzeme elde etmemizi sağlamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada bor ve karbon ön maddelerinden çıkılarak mekanokimyasal yöntemle bor karbür sentezlenmiş ve bu malzemeden stratejik öneme sahip seramik metalik kompozit malzeme üretilerek dayanımı test edilmiştir.

Birinci aşama deneyleri sonucunda stokiometrik oranın belirlenmesi için yapılan FTIR analizi sonucunda en şiddetli pike, B/C mol oranı 4/1, 5/1 ,6/1 ve 7/1 olan numuneler arasında, literatürü destekler biçimde reaktant oranı 4/1 olan B₄C numunesinde rastlanmıştır. Bundan dolayı çalışmanın devamına 4/1'lik B₄C numunesi kullanılarak devam edilmiştir.

Yapılan FT-IR spektrum analizinde 1195 cm⁻¹ bandında CBC bağlarının görülmesi bor karbür ön maddesinin elde edildiğinin göstergesidir.

Malzeme tayini yapmak amacı ile yapılan XRD analizi sonucunda farklı teta açılarında meydana gelen piklerin rombohedral yapıdaki B₄C numunesine ait olduğu literatürden elde edilen bilgiler ışığında tespit edilmiştir.

XRD analiz sonucunda B₄C numunesinin yanında B₂O₃ ve C numunelerine de rastlanmıştır. Bu durum üretilen B₄C numunesinin içerisinde B₂O₃ ve C gibi safsızlıklarının olduğunun ve B₄C'nin %100 verimle üretilemediğinin göstergesidir.

Farklı reaktant oranları için yapılan XRD analizi sonucunda B/C stokiometrik oranının artışına paralel olarak sentezlenen numunelerde, borca zengin B₁₃C₂, B₁₀C gibi yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

Stokiometrik oranda hazırlanan bor ve karbon karışımı 100, 200, 400, 500, 800 ve 1000 dakika bilyalı değirmende öğütülerek yapılan süre optimizasyonu çalışması sonucunda yapılan FT-IR analizine göre en kuvvetli pike öğütme süresi 800 dakika olan B₄C numunesinde rastlanmıştır. 800 dakikaya kadar pik boy ve alanlarında artış gözlenirken , 800 dakikadan sonra düşüş gözlenmiştir.

20 ml/min azot-argon gaz akışında yapılan TGA-DTA analizi sonucunda, bağlı nemin ısı ile uzaklaşmasından dolayı ilk 200°C’de kütle kaybı meydana gelmiş; çalışılan en yüksek sıcaklığa kadar bor karbürün kararlı yapıya sahip olduğu, yüksek sıcaklıkta herhangi bir bozunma olmadığı tespit edilmiştir.

İkinci aşama deneylerinde farklı oranlarda hazırlanmış Al-B₄C kompozitleri 600°C’de atmosferik ortamda 1 saat süreyle sinterlendikten sonra yapılan sertlik ölçümlerinde, takviye fazı arttırdıkça MMK malzemelerin sertliğinin arttığı görülmüş; en yüksek sertlik değerine kütlece %50 takviye katkılı kompozitte 370 Hv olarak rastlanmıştır. Kütlece %60 oranında hazırlanan takviye katkılı kompozitte alüminyum miktarının fazla olması ve ara faz yapışma gücünün azalmasından dolayı kırılma meydana gelmiştir.

Sinterleme süresinin kompozit sertliği üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla kütlece %50 takviye katkılı kompozit için 600°C de farklı sürelerde yapılan sertlik analizi sonucunda , süre arttıkça sinterleme devam ettiğinden ve tanecikler arası boşluklar dolduğundan dolayı sertliğin de arttığı görülmüştür. En yüksek sertlik değerine sinterleme süresi 120 dakika olduğu zaman rastlanmış ve bu değer 394 Hv olarak ölçülmüştür.

Sinterleme ortamının sertlik üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan analiz sonucunda argon atmosferinde yapılan sinterlemenin, atmosferik ortamda yapılan sinterlemeye oranla daha fazla sertlik artışı sağladığı tespit edilmiştir. %50 takviye katkılı kompozit için argon atmosferinde sinterleme esnasında 120 dakika beklenerek yapılan analiz sonucunda sertlik değeri 418 Hv olarak ölçülmüştür.

Farklı oranlarda hazırlanan Al-B₄C kompozitleri için yapılan yoğunluk ölçüm sonuçlarında kompozit içerisinde artan takviye oranına paralel olarak gerçek yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. %50 takviye katkılı kompozit için teorik yoğunluk değeri 2,60 g/cm³ iken , gerçek yoğunluk değeri 2,42 g/ cm³ olarak ölçürerek teorik yoğunluk değerine %93 oranında yaklaşmıştır.

Sinterleme süresinin artışına paralel olarak yoğunlukta meydana gelen değişim incelendiğinde, süre arttıkça tozlar arası temas noktası en fazla olduğundan ve gözeneklilik azaldığından dolayı yoğunluk artışı meydana geldiği tespit edilmiştir. En yüksek yoğunluk değerine kütlece %50 takviye katkılı kompozitte rastlanmış ve bu değer $2,48 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Böylece gerçek yoğunluk değeri teorik yoğunluk değerine %95 oranında yaklaşmıştır.

Farklı oranlarda hazırlanan kompozit malzemeler için yapılan SEM ve EDS incelemeleri sonucunda partiküllerin matris içinde uniform dağılım gösterdikleri görülmüştür. Matriste, bor karbürde ve ara yüzeyde herhangi bir çatlğa , topaklanmaya ya da tane büyümesine rastlanmamıştır. EDS analiz sonucundan yola çıkarak malzemede önemli derecede oksijen kirlenmesi olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum parametrelere sahip numune B/C oranı 4/1 olan, %50 oranında argon atmosferinde 120 dakika boyunca sinterlenerek hazırlanmış sertlik değeri 418 Hv, yoğunluk değeri $2,48 \text{ g/cm}^3$ olan numune olarak tespit edilmiştir. Malzemenin içerisinde B_2O_3 , C gibi safsızlıklara rastlandığından dolayı B_4C üretimi %100 verimle gerçekleştirilememiştir.

Bor karbür üretim ve karakterizasyon aşamasında çeşitli zorluklarla karşılaşmıştır. Bu zorluklar ve öneriler şu şekilde sıralanabilir. Bor karbürün sinterlemesi aşamasında çok yüksek sıcaklıklara (1550°C) çıkılmaktadır. Bu aşamada fırın içerisine malzeme kapalı kaplarda konulmuştur. Fakat oluşan malzeme çok sert olduğundan dolayı bir kısmı seramik kaba yapışmıştır. Bundan dolayı malzeme kaybı meydana gelmiştir. Aynı zamanda malzeme çıkarılırken çok fazla havayla temas ettiğinden dolayı FT-IR ve EDS sonuçlarında ciddi şekilde oksijen kirlenmesine rastlanmıştır. Bu bağlamda yapışmayı önleyici özel materyellerden yapılmış uygun kaplarda çalışmak uygun olabilir. Bu durumun oluşan B_4C miktarı üzerinde olumlu etki yaratacağı düşünülmektedir.

B_4C tozları, laboratuvar şartlarında en fazla 1550°C 'lik fırın olduğundan dolayı bu sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi farklı sıcaklıklarda

yapılıp, değişen sıcaklığın üretilen kompozit malzemenin sertliği üzerindeki etkisi incelenebilir.

Numune 1500°C'ye çıkartılırken fırın rejimi belirlenmelidir. 1500°C sıcaklığa dakikada 8°C ile çıkılmıştır. Bu çıkış hızı düşürölerek sinterleme yapılabilir. Bu sinterleme işleminin sonucunda B₄C oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmediği; eğer gerçekleşiyorsa hangi durumda daha fazla üretim olduğu araştırılabilir.

B₄C-Al kompozit üretim aşamasında 400 MPa basınç altında presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Basınç değeri üzerinde optimizasyon çalışması yapılarak, üretilen kompozit malzemenin sertliği üzerindeki etkisi incelenebilir.

Bor karbür üretimi, aynı yöntem kullanılarak B₂O₃, C ve Mg gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak daha ekonomik şekilde üretilebilir.

KAYNAKLAR

1. Karaçay, E., “Borkarbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1, 20-21, 31-36, 41, 79 (2008).
2. Gençoğlu, S., “Borkarbür Esaslı Seramik Zırh ve Adhesiv Aşınma Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1, 13-17 (2006).
3. Çolak, F., “Kimyasal Metotla Nikel Kaplanmış Tungsten Karbür Tozları Kullanılarak Seramik- Metal Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Afyon, 1, 18-19,27-28,38 (2004).
4. Yılmaz, F., Akbulut, H., “Seramik Partiküllerle Takviye Edilmiş Alüminyum-Bakır Alaşımlarının İncelenmesi”, **TÜBİTAK Makine Malzeme ve İmalat Sistemleri Araştırma Grubu**, 32 (1994).
5. Arslan, G., “Borkarbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 2, 22-24 (2001).
6. Altun, F., “Bor”, **BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü**, Ankara, 7-8, 12, 14, 23, 37-39 (2005).
7. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, “Bor Raporu”, **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi**, Ankara, 134: 11-14, 17-19 (2003).
8. ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, “Tanıtım Broşürü”, **ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü**, 3 (2005).
9. Kalafatoğlu, İ. E., Örs, S. N., “21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 5 (2003).
10. Demir, C., “Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 1-10 (2006).
11. Roskill Information Services Ltd., “The Economics Of Boron”, **Roskill ISBN 086214 516-3, London**, 24 (2006).
12. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü “Bor Ürünleri Hakkında Genel Bilgi”, www.etimaden.gov.tr, (25.01.11).

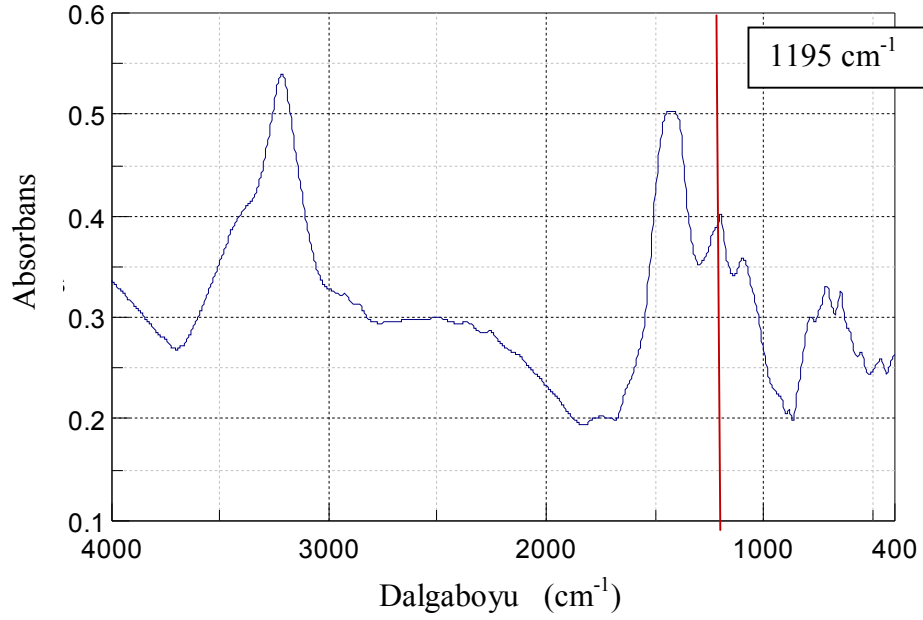
13. Alkan, M., “ Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi” , Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 4 (2008).
14. Cho, N., “Processing of Boron Carbide”, *PhD Thesis, Georgia Institute of technology School of Materials Science and Engineering*, Atlanta, 14 (2006).
15. Mohanty, R.M., Balasubramanian, K., Seshadri, S.K., “Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃-Mg-C based micropyrexic process”, **Journal of Alloys and Compounds**, 441: 85-93 (2007).
16. Welna, D.T., Bender, J.D., Wei, X., Sneddon, L.G. , Allcock, H.R., “Preparation of boron-carbide/carbon nanofibers from a poly(norbornenyldodecaborane) single-source precursor via electrostatic spinning”, **Advanced Materials**, 17: 859-862 (2005).
17. Niihara, K., Nakahira, A., Hirai, T., “The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide”, **Journal of American Ceramic Society**, 67: C13-C14 (1984).
18. Weimer, A.W., “ Selected property data, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing”, **Chapman & Hall**, London, 637-665 (1997).
19. Karabaş, K., “Bor Karbür Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 7,37-38 (2006).
20. ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı, “Bor karbür ön fizibilite etüdü”, **ETİ Holding A.Ş.**, Ankara, 4, 5, 7, 9, 10 (2003).
21. Weimer, A.W., “Thermochemistry and kinetics, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing”, **Chapman & Hall**, London, 79-114 (1997).
22. Puszynski, J.A., “Thermochemistry and kinetics, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing”, **Chapman & Hall**, London, 183-228 (1997).
23. Muta, A., Gejo, T., Shiozawa, M., Production of boron carbide, **United States Patent**, No:3328129 dated (27.06.1967).
24. Dörtbölük, C., “Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Bilim Uzmanlığı Tezi, **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, 4-11,21-22 (2006).

25. Kumdalı, F., “Alüminyum Matrisli B₄C Takviyeli Kompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1-5, 11-23 (2008).
26. Özdemir, T., “Borkarbür Esaslı Seramik Metal Kompozitlerinin Ultrases Dalga Hız Metodu İle Ortalama Tanecik Boyutlarının Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Afyon, 30 (2006).
27. Torralba, J.M., Costa, C.E., Velasco, F., “P/M Aluminum Matrix Composites: An Overview”, **Journal of Materials Processing Technology**, 133: 203-206 (2003).
28. Lillo, T.M. (2005), “Enhancing Ductility of AL6061 + 10 wt.%B₄C Through Equal-Channel Angular Extrusion processing”, **Materials Science & Engineering**, 410-411: 443-446 (2005).
29. Palacı, Y., “Alüminanın Özelliklerine, Şekillendirme Yönteminin, Katkıların ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 12 (2001).
30. Büyükkuşoğlu, M. Ş., “Aluminyum alaşımları ve savunma sanayi uygulamaları”, Uzmanlık Tezi, **SSM**, Ankara, 8-24 (1993).
31. Goodman, S. H., “Hanbook of Thermoset Plastics 2nd ed.”, **Noyes Publications**, New Jersey, 193-268 (1998).
32. Deng, F., Xie H.Y., Wang, L., “Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method”, **Materials Letters**, 60: 1771-1773 (2006).
33. Mohammad, E., Karimzadeh, F., Enayati M., “Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles”, **Advanced Powder Technology**, (2010).
34. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., Ehsani, N., “Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method”, **Journal of the European Ceramic Society**, 24:3227-3234 (2004).
35. Sinha, A., Mahata T., Sharma, B.P., “Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor”, **Journal of Nuclear Materials**, 301:165-169 (2002).
36. Shi, L., Gu, Y., Chen L., Qian, Y., Yang, Z., Ma J., “A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders”, **Solid State Communications**, 128:5-7 (2003).

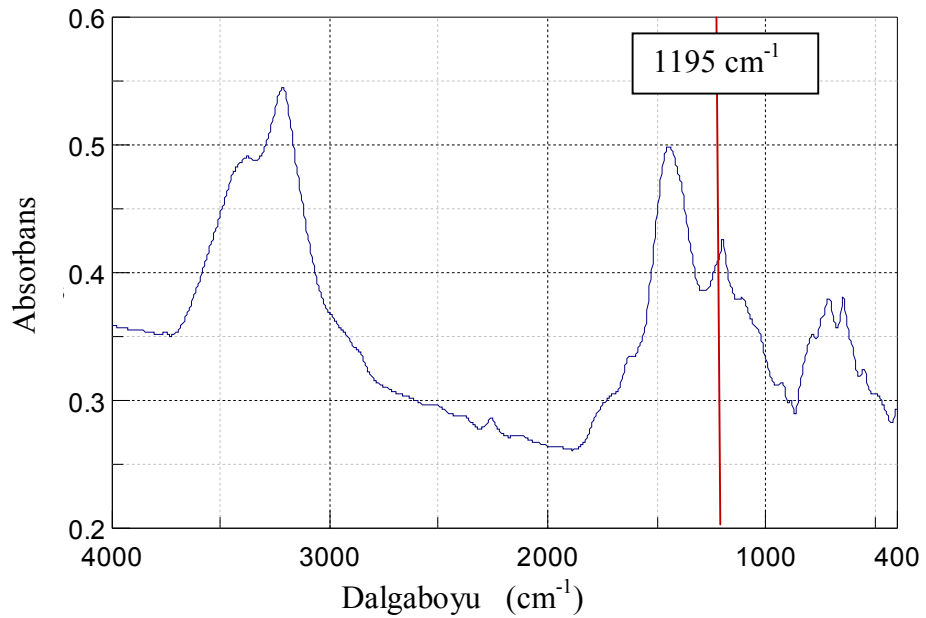
37. Mohanty, R., Balasubramanian, K., Seshadri S., “Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃–Mg–C based micropyretic process”, *Journal of Alloys and Compounds*, 441:85-93 (2007).
38. Orhan, A., Gür, A.K., Çaligülü, U., “Al matrisli B₄C takviyeli kompozitlerin sıcak presleme yöntemiyle üretimi”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4:8-13 (2007).
39. Abenojar, J., Velasco, F., Martinez, M., “Optimization of processing parameters for the Al + 10% B₄C system obtained by mechanical alloying”, *Journal of Materials Processing Technology*, 184: 441–446 (2007).
40. Mohanty, R., Balasubramaniana, K., Seshadrib, S., “Boron carbide-reinforced aluminium 1100 matrix composites: Fabrication and properties”, *Materials Science and Engineering*, 498:42–52 (2008).
41. Mondal, S., Banthia, A., “Low-temperature synthetic route for boron carbide”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25:287–291 (2005).
42. M. Bilen, A. Mergen, M. Gürü, A. Alıcılar, “Infiltration of Al Alloys into MgAl₂O₄ under Different Atmospheres”, *Key Engineering Materials*, June 5th, Vols 264-268, 1795-1798 (2004).
43. Gürü, M., M. Bilen, A.Mergen, “Sentez Al-MgOAl₂O₃ Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu Ve Zırh Malzemesi Olarak Kullanabilirliği”, *T.C. Milli Savunma Bakanlığı Zırh Teknolojileri Sempozyumu*, (2005).

EKLER

Ek-1 Farklı stokiyometrik oranlardaki B₄C numunelerinin FT-IR spektrumları

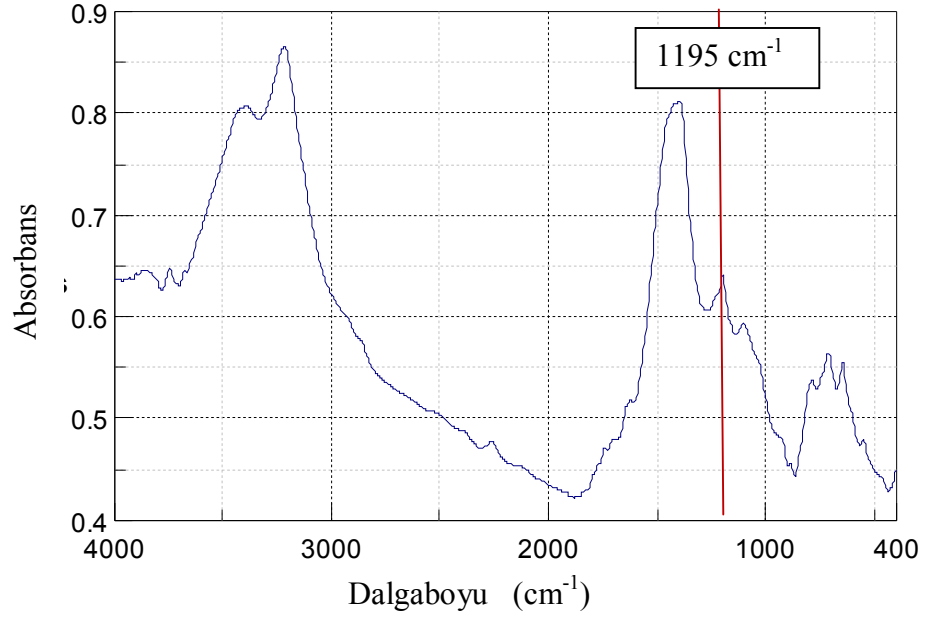


Şekil 1.1. B/C oranı 5/1 olan B₄C numunesinin FT-IR spektrumu



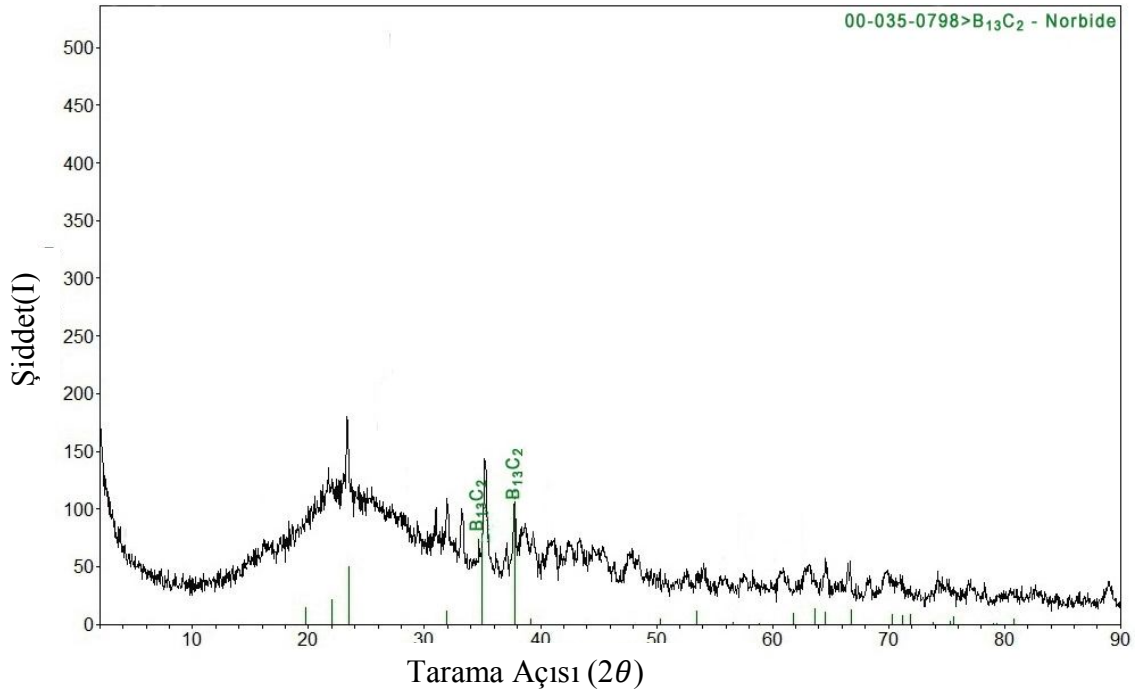
Şekil 1.2. B/C oranı 6/1 olan B₄C numunesinin FT-IR spektrumu

Ek-1(Devam) Farklı stokiyometrik oranlardaki B₄C numunelerinin FT-IR spektrumları



Şekil 1.3. B/C oranı 7/1 olan B₄C numunesinin FT-IR spektrumu

EK-2 Farklı stokiyometrik orandaki B₄C numunelerinin XRD grafikleri ve kütüphane verileri

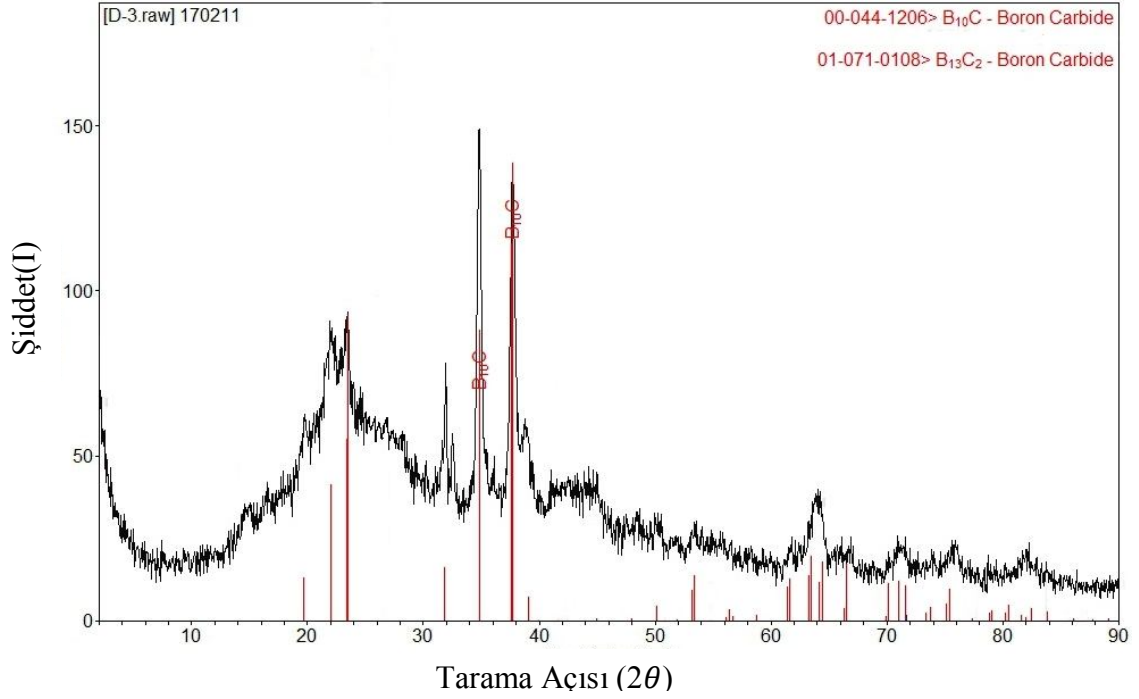


Şekil 2.1. B/C oranı 5/1 olan B₄C numunesinin XRD grafiği

Çizelge 2.1. B/C oranı 5/1 olan B₄C numunesinin XRD verileri

Pik	2 θ	d
1	19,715	4,499
2	22,022	4,033
3	23,499	3,782
4	31,900	2,800
5	34,957	2,563
6	37,819	2,376
7	53,480	1,710

EK-2(Devam) Farklı stokiyometrik orandaki B₄C numunelerinin XRD grafikleri ve kütüphane verileri

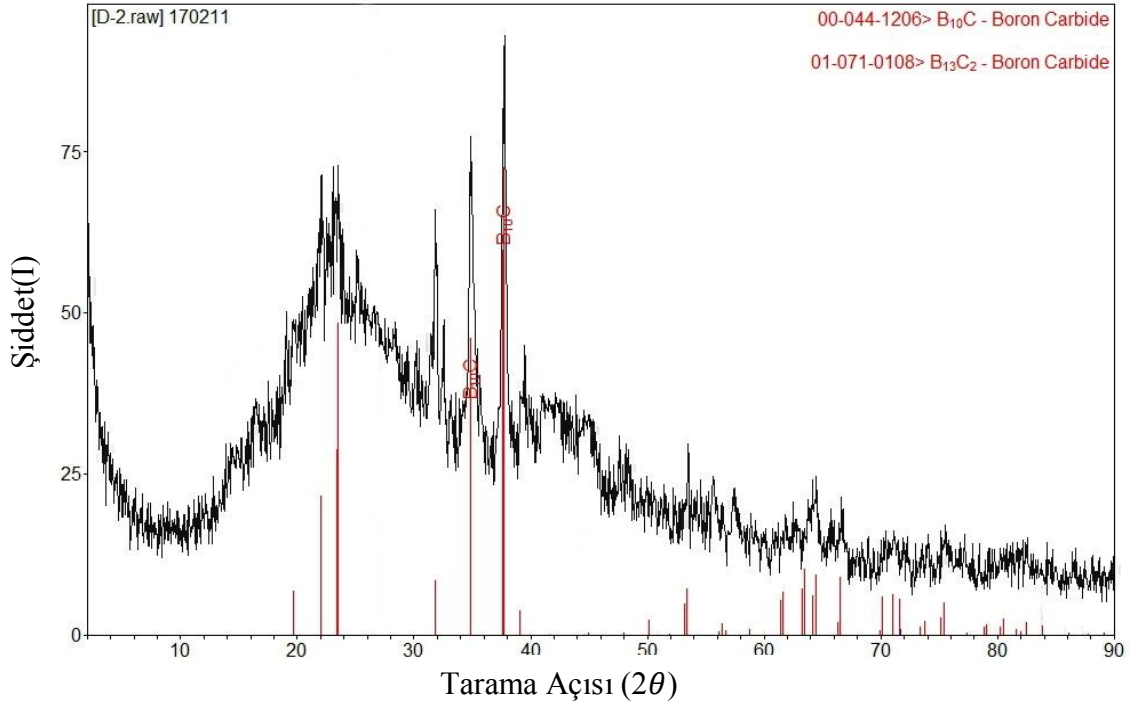


Şekil 2.2. B/C oranı 6/1 olan B₄C numunesinin XRD grafiği

Çizelge 2.2. B/C oranı 6/1 olan B₄C numunesinin XRD verileri

Pik	2 θ	d
1	19,654	4,483
2	22,022	4,033
3	23,448	3,790
4	31,837	2,799
5	34,901	2,562
6	37,694	2,374
7	53,364	1,710

EK-2(Devam) Farklı stokiyometrik orandaki B₄C numunelerinin XRD grafikleri ve kütüphane verileri

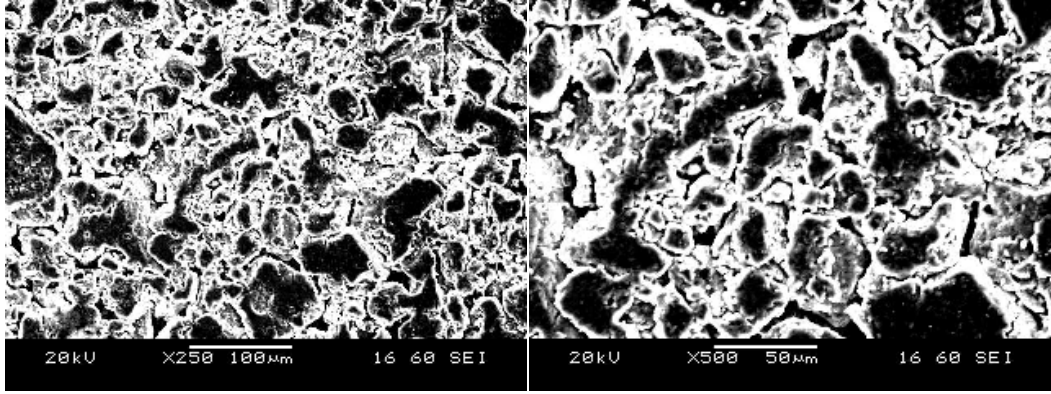


Şekil 2.3. B/C oranı 7/1 olan B₄C numunesinin XRD grafiği

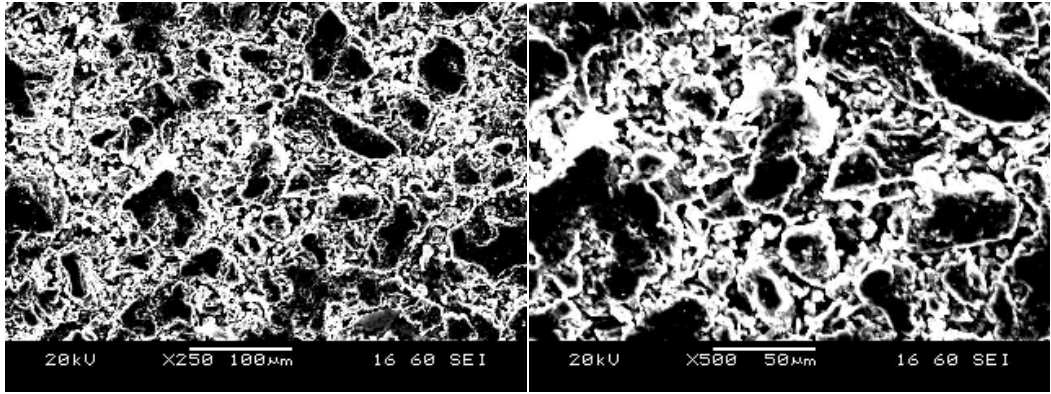
Çizelge 2.3. B/C oranı 7/1 olan B₄C numunesinin XRD verileri

Pik	2 θ	d
1	19,654	4,473
2	22,022	4,031
3	23,448	3,780
4	31,837	2,796
5	34,901	2,561
6	37,694	2,364
7	53,364	1,700

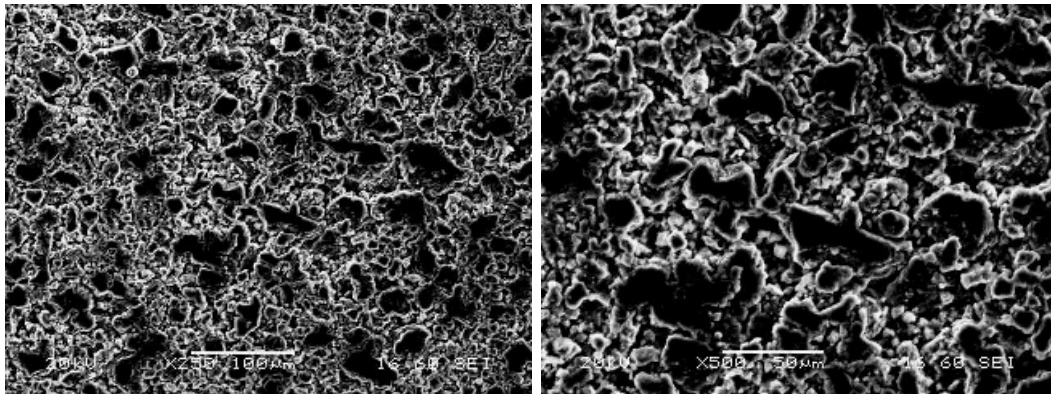
Ek-3 Farklı stokiyometrik oranlardaki Al-B₄C kompozitlerinin SEM fotoğrafları



Şekil 3.1. %20 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin SEM fotoğrafları

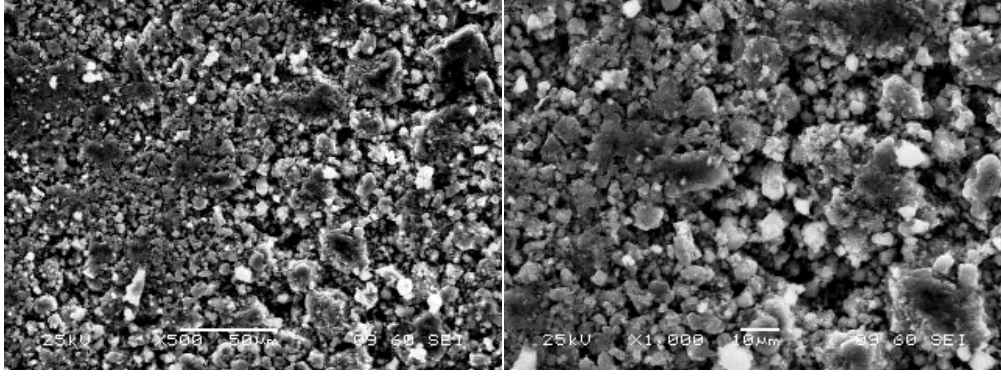


Şekil 3.2. %30 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin SEM fotoğrafları



Şekil 3.3. %40 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin SEM fotoğrafları

Ek-3(Devam) Farklı stokiyometrik oranlardaki Al-B₄C kompozitlerinin SEM fotoğrafları



Şekil 3.4. %50 takviye katkılı Al-B₄C kompozitinin SEM fotoğrafları

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : UZUN, Duygu
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.05.1987 / TRABZON
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 506 218 56 72
e-mail : duyguuzun@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Aldemir Atilla Konuk Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimleri

Yıl	Yer	Görev
2011- ...	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş Müfettiş Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce