

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR VE TİTANYUM TOZLARINDAN HAREKETLE SPARK
PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE BOR KARBÜR ESASLI KOMPOZİT
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ufuk ŞAHİN

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Seramik Mühendisliği Programı**

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR VE TİTANYUM TOZLARINDAN HAREKETLE SPARK
PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE BOR KARBÜR ESASLI KOMPOZİT
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ufuk ŞAHİN
(506121305)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121305 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ufuk ŞAHİN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**B₄C-Ti TOZLARINDAN HAREKETLE SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ ile B₄C ESASLI KOMPOZİT ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp Yücel**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün Kuşkonmaz
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2015**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

ÖNSÖZ

Öğrenim hayatım boyunca ilgi, sevgi ve desteğini esirgemeyen annem Emine ŞAHİN'e, babam Selahattin ŞAHİN'e, abim Ümit ŞAHİN'e, Sevgisini, arkadaşlığını ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen sevgili Ela Çağlar'a, Tez çalışmam boyunca benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle çalışmalarımda beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Çalışmalarım sırasında yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Yoğun çalışma tempolarına rağmen spark plazma sinterleme deneylerimi gerçekleştirmemde büyük emekleri olan Araştırma Görevlileri Burcu APAK ve Meral CENGİZ'e, analizler ve cihazlar konusunda yardımcı olan Özden ORMANCI, Can Burak Danışman, Mustafa Güven GÖK, Barış YAVAŞ ve Hüseyin SEZER'e, Sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2014

UFUK ŞAHİN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Bor Karbür.....	3
2.1.1 Bor karbür ve kristal yapısı	5
2.1.2 Bor karbürün kimyasal özellikleri	6
2.1.3 Bor karbürün üretimi	6
2.2 Titanyum Diborür.....	7
2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi	8
2.2.2 Titanyum diborürün üretimi.....	8
2.2.2.1 Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile titanyum diborür üretimi ..	9
2.2.2.2 TiO ₂ ve B ₂ O ₃ 'ün karbotermik redüksiyonu ile TiB ₂ üretimi	9
2.2.2.3 Metolotermik redüksiyon ile TiB ₂ üretimi	9
TiO ₂ ve B ₂ O ₃ 'ün alüminatermik redüksiyonu ile TiB ₂ üretimi	9
TiO ₂ ve B ₂ O ₃ 'ün magnezyotermik redüksiyonu ile TiB ₂ üretimi.....	10
2.2.2.4 Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB ₂ üretimi.....	10
2.2.2.5 PVD yöntemi.....	10
2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri	11
2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları	13
2.3 Kompozit Malzemeler	14
2.4 Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitleri.....	15
2.4.1 Titanyum diborür ilavesinin bor karbürün özelliklerine etkisi	17
2.5 Sinterleme.....	18
2.5.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler	20
2.5.2 Sinterleme yöntemleri	21
2.5.2.1 Katı faz sinterleme	22
2.5.2.2 Sıvı hal sinterlemesi	22
2.5.2.3 Basınç yardımı ile sinterleme.....	22
Sıcak presleme	23
Sıcak izostatik presleme	24
Spark plazma sinterleme (SPS)	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1 Kullanılan Hammaddeler	31
3.2 Kullanılan Cihazlar	31
3.3 Deneylerin Yapılışı	36

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	41
4.1 Numunelerin Faz Analizi	42
4.2 Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk İncelemeleri.....	44
4.3 Mikroyapı İncelemeleri	46
4.4 TiB ₂ İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkileri	52
4.4 Numunelerin Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi.....	54
4.5 Ti İlavesinin Sinterleme Davranışları Üzerine Etkisi.....	55
5. GENEL SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR

SPS	: Spark Plazma Sinterleme
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor karbürün genel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün özellikleri.	11
Çizelge 2.3 : Bazı geçiş metallerinin ve onların borürlerinin ergime sıcaklıkları	12
Çizelge 2.4 : Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması ...	12
Çizelge 2.5 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı.....	13
Çizelge 3.1 : (a) B ₄ C tozunun özellikleri (b) Titanyum tozunun özellikleri	31
Çizelge 3.2 : Başlangıç toz karışımlarının oran ve miktarları	36
Çizelge 4.1 : 1500-1675 °C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş %5 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri	45
Çizelge 4.2 : 1650-1700°C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde, 40 ve 60 MPa basınçları altında sinterlenmiş % 10 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri	45
Çizelge 4.3 : 1650-1675°C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde, 40 ve 60 MPa basınçları altında sinterlenmiş % 15 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : B – C ikili denge diyagramı.	4
Şekil 2.2 : B/C oranının bor karbür seramiklerinde sertliğe etkisi.	4
Şekil 2.3 : Bor karbürün yapısı.	5
Şekil 2.4 : Titanyum – Bor Faz Denge Diyagramı	7
Şekil 2.5 a) TiB ₂ hegzagonal birim hücresi, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\alpha=\beta=\gamma=120^\circ$ b) Hegzagonal tabakalı TiB ₂ yapısı	8
Şekil 2.6 : Kompozit çeşitleri	15
Şekil 2.7 : Hacimce %15 TiB ₂ içeren kompozitlerde tane sınırlarında büyük ve düzensiz şekilli TiB ₂ partikülleri.	17
Şekil 2.8 : Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü.	19
Şekil 2.9 : a) Alumina seramiğinin yüzeyi (porsuz) b) SiO ₂ 'nin sinterlenmesiyle oluşmuş katı malzemeler ve boşluklar.	20
Şekil 2.10 : a) Sıvı faz ve b) Katı faz sinterlemesi.	21
Şekil 2.11 : Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi.	23
Şekil 2.12 : SPS ünitesinin şematik gösterimi.	26
Şekil 2.13 : Sinterleme esnasında darbeli akımın izlediği yol.	28
Şekil 2.14 : Mekanik basınç altındaki bir sitemde malzeme akış yönleri ve porların kapanması.	28
Şekil 2.15: Plazmayla malzeme transferinin şematik gösterimi.	30
Şekil 3.1 : Spektral Incucell marka etüv.	32
Şekil 3.2 : Precisa XB 620M marka hassas terazi.	32
Şekil 3.3 : Dr. Sinter 7.40 MK-VII Sps cihazı.	33
Şekil 3.4 : AND GR-200 marka yoğunluk ölçüm cihazı.	33
Şekil 3.5 : Struers Labotom-5 marka kesim cihazı.	34
Şekil 3.6 : Rigaku Miniflex marka XRD cihazı.	34
Şekil 3.7 : Struers Tegamin-25 marka parlatma cihazı.	35
Şekil 3.8 : Leica VMHT MOT marka sertlik ölçüm cihazı.	35
Şekil 3.9 : CSM-Tribometer marka aşınma cihazı.	36
Şekil 3.10 : Sinterlenmiş bor karbür-titanyum numunesi.	37
Şekil 3.11: Deney akış şeması.	38
Şekil 4.1: %85 B ₄ C- %15 Ti bileşiminde gerçekleşen reaksiyonun sıcaklığa bağlı simulasyon sonucu.	41
Şekil 4.2 : %5, %10 ve %15 Ti içeren başlangıç tozlarının x-ışını grafikleri.....	42
Şekil 4.3 : 1650°C'de, 40MPa basınç altında, vakum atmosferinde, farklı miktarda Ti katkılarıyla sinterlenen numunelerinin X-ışınları analizi sonuçları.	43
Şekil 4.4: %5, %10 ve %15 Ti içeren, 1675°C'de, vakum atmosferinde, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin x-ışını analizleri.	43
Şekil 4.5: Argon atmosferinde, 1675°C'de ve 40 MPa basınç altında sinterlenen numunelerin x-ışını analizleri..	44

Şekil 4.6: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %5 Ti numunesinin 85X, 300X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.7: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %5 Ti numunesinin EDS analizi.	47
Şekil 4.8: Vakum atmosferinde 1650°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %10 Ti numunesinin 85X, 300X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.. . . .	48
Şekil 4.9: Vakum atmosferinde 1650°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %10 Ti numunesinin EDS analizi.	48
Şekil 4.10: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %15 Ti numunesinin 85X, 350X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.. . . .	49
Şekil 4.11: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %15 Ti numunesinin 1 ve 2 numaralı bölgelerinden alınan EDS analizi.....	49
Şekil 4.12: Argon atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %10 Ti numunesinin 300X,1500X ve 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.13: Şekil 4.12’deki 1 ve 2 numaralı bölgelerden alınmış EDS analizi..	51
Şekil 4.14: Argon atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B ₄ C- %15 Ti numunesinin 300X,1500X ve 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri..	51
Şekil 4.15: Şekil 4.14’deki 2 numaralı bölgeden alınmış EDS analizi..	52
Şekil 4.16: Argon atmosferinde 1675oC’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre sertlik değerlerindeki değişim.	52
Şekil 4.17: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre sertlik değerlerindeki değişim.	53
Şekil 4.18: Argon atmosferinde, 1675°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre kırılma tokluğundaki değişim.	53
Şekil 4.19: %15 Ti içeren, vakum atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri.	54
Şekil 4.20: %15 Ti içeren, argon atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri.	54
Şekil 4.21 Argon atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin çekilme grafikleri a) %5 Ti içeren numune b) %10 Ti içeren numune c) %15 Ti içeren numune.	55
Şekil 4.22: Vakum atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin çekilme grafikleri a) %5 Ti içeren numune b) %10 Ti içeren numune c) %15 Ti içeren numune.	56

BOR KARBÜR VE TİTANYUM TOZLARINDAN HAREKETLE SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE BOR KARBÜR ESASLI KOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yapılan çalışmada, bor karbür tozuna titanyum ilavesi yapılarak, spark plazma sinterleme yöntemiyle bor karbür-titanyum kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

B₄C, yüksek sertliği, aşınma direnci, kimyasal dayanımı, düşük yoğunluğu ve yüksek nötron absorblama kesit alanı ile üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri sayesinde savunma sanayi başta olmak üzere metalurjiden nükleer endüstriye kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bor karbürün tek başına üretilmesi kovalent yapısı sebebiyle sahip olduğu düşük sinterlenme özelliği yüzünden zordur. Sinterleme katkı maddeleri ilavesiyle bor karbürün bu zayıf özelliği iyileştirilmektedir. Titanyum katkısının bor karbürün sinterlenebilirliğini ve kırılma tokluğunu artırması beklenmektedir.

Deneysel çalışmalarda toz halindeki B₄C yapısına farklı miktarlarda titanyum tozu ilave edilmiş, hazırlanan karışım 1500-1700°C arasında değişen sıcaklıklarda, Argon ve vakum atmosferlerinde, 40 ve 60 MPa basınçlar altında 100°C/dk ısıtma hızıyla spark plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, sürtünme katsayısı ölçümleri yapıp, oluşan fazlar ve mikroyapılar X-ışınları analizi ve taramalı electron mikroskobu kullanarak incelenmiştir.

%5, %10 ve %15 Ti içeren numunelere yapılan X-ışını analizlerinde sadece B₄C ve TiB₂ fazlarının varlığı görülmektedir. Bu sonuçlar B₄C ve Ti tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu TiB₂ haricinde bir faz oluşmadığı ve Ti metalinin tamamen harcandığı göstermektedir. Yapıya ilave edilen Ti miktarı arttıkça B₄C'ye ait piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. Spark plazma sinterleme tekniği ile B₄C-Ti kompozitlerinin eldesinde ulaşılabilen en yüksek relatif yoğunluk % 97 olarak ölçülmüş olup, hacimce %15 Ti katkısı ile 1675°C'de 40 MPa basınç ve vakum atmosferi altında 5 dakika süreyle sinterleme sonucu üretilmiştir. B₄C-hacimce %10 Ti numunelerinde en yüksek relatif değeri vakum atmosferinde 1650°C'de 5 dk sinterleme süresinde elde edilen numunede %95,8 olarak, %5 Ti içeren numunelerde ise 1675°C'de üretilen numunede %95 olarak ölçülmüştür. Numunelerin sertlik değerleri ise artan Ti miktarı ile azalırken, en yüksek sertlik değeri Argon atmosferinde 1675°C'de 40 MPa basınç altında sinterlenen %5 Ti içeren numunede 35,7 olarak ölçülmüştür. Hacimce %10 ve %15 Ti içeren numunelerde sertlik değerleri sırasıyla 34,2 ve 30,9 GPa olarak ölçülmüştür.

Argon atmsferinde, 1675°C’de, 40 MPa basınç altında %5, %10 ve %15 Ti katkılarıyla sinterlenen numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntülerinde, koyu renkli bölgelerin B₄C, beyaz renkli bölgelerin ise TiB₂ olduğu EDS analizlerinde belirlenmiştir. TiB₂ partiküllerinin aglomere olup sinter öbekleri oluşturdukları ve bu yapıların sıklıkla boyun verme aşamasına gelip kaynaştıkları görülmektedir. TiB₂ tanelerindeki lamelli yapının EDS analizlerine göre grafit olduğu belirlenmiştir. Numunelerin yüzey özelliklerini incelemek üzere yapılan disk üzeri top deneylerinde, %15 Ti içeren, vakum atmosferinde 1675°C’de, 40MPa basınç altında, 5 dk sinterleme sürelerinde sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.376 μ olarak belirlenmiştir. %15 Ti içeren, argon atmosferinde 1675°C’de, 40MPa basınç altında, 5 dk sinterleme sürelerinde sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.345 μ ’dir.

PRODUCTION OF BORON CARBIDE BASED COMPOSITES WITH BORON CARBIDE AND TITANIUM POWDERS BY SPARK PLAZMA SINTERING

SUMMARY

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

SPS process is basically a modification of hot pressing and the fundamental difference is that high electric current passes directly through the pressing mould and powder compact, whereas a powder compact in a die-punch assembly is heated by external heating source in hot. Typically, the die-punch assembly in hot pressing is heated by external heating with the heating coils being placed around the inner wall of the vacuum chamber. On the contrary, the sample and die in the SPS process are heated by Joule's heating with the current passing partly through die and rest through the powder compact, depending on temperature and thermophysical properties of the powder compact. As far as the characteristics of the starting powders are concerned, conducting powders are heated by Joule effect and by heat transfer from the die-punch, while the nonconductive powders are heated only through the heat transfer from the die-punch. The SPS process utilizes pulsed high DC along with uniaxial pressure to enhance consolidation of powders. During the process, the combination of a low-voltage, highintensity pulsed DC and uniaxial pressure are simultaneously applied, which in turn offers the possibilities of using rapid heating rates and very short holding times to obtain highly dense samples.

In this study, the samples containing with 5, 10 and 15 vol. % Ti were produced from the reaction between boron carbide and titanium with 100°C/min heating rates by spark plasma sintering method. The density, hardness, and fracture toughness of the samples were measured. The phases and microstructures of the composites were observed by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) analysis.

Boron carbide-Titanium composites were made by in situ reaction of B₄C (Grade HP, H.C. Starck, Germany) and Ti (Alfa Aesar, Germany) powders. The starting powders were mixed by ball milling for 24 h with SiC milling balls in an ethanol medium. The solvent was removed in an evaporator at 100°C for 24 h. The dried and granulated powder mixtures were loaded to a graphite die with a 50 mm inner

diameter. A graphite sheet was inserted into the small gap between the punches and mould. The graphite mould was covered with carbon heat insulators.

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

The samples that containing %5,%10 and %15 Ti were spark plasma sintered at between 1500-1700°C in vacuum and argon atmosphere, 40 MPa and 60 MPa pressure, 100°C/dk heating rates and 5 min sintering time.

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

The surfaces of the specimens were polished carefully for further mechanical and microstructural characterizations. The bulk densities of the specimens were determined by the Archimedes' method, using distilled water as a wetting agent. The crystalline phases of the sintered specimens were identified by X-ray diffractometry (XRD, PANalytical X-Pert Pro) in a 2θ range of 10-85° with Cu K α radiation. The hardness and fracture toughness were obtained from indentation measurements using a Vickers diamond indenter (Struers, Duramin A300) at a load of 1 kg. The microstructures of the specimens were observed by scanning electron microscopy (SEM, Model JSM 7000F, JEOL).

X-ray analysis of the sample produced at 1500°C under vacuum atmosphere showed that only B₄C and TiB₂ phase existences. This shows us that Ti is completely reacted with boron carbide and no metal left in sintered body.

The maximum relative density obtained with spark plasma sintering method for production of B₄C-Ti composites was measured %97 for %15 vol. Ti samples at sintering parameters vacuum atmosphere, 40 MPa pressure, 1675°C sintering temperature, 5 min sintering time, 100°C/dk heating rate. The maximum relative density for B₄C-10 %vol. Ti samples was measured %95,8 sintered at sintering parameters 1650°C sintering temperature, vacuum atmosphere, 40 MPa pressure, 5 min sintering time, 100°C/dk heating rate. The maximum relative density for B₄C-5 %vol. Ti samples was measured %95 sintered at sintering parameters 1675°C sintering temperature, vacuum atmosphere, 40 MPa pressure, 5 min sintering time, 100°C/dk heating rate. Addition of Ti and higher sintering temperatures effect densification positively due to higher diffusion rates.

The highest hardness values were measured at 35,7 GPa of %5 Ti containing specimen. The hardness values of %10 and %15 vol. Ti samples were 34,2 and 30,9 GPa. The hardness values were decreased with increasing Ti amount.

Characterization of the samples was carried out with SEM imaging analysis. The EDS analysis shows that white colour areas at micrograph were TiB₂ and dark areas

were B_4C . SEM analysis showed that TiB_2 particulates are agglomerated and joined each other at neck area. According to the EDS analysis the lamellar area in the TiB_2 particulates are graphite.

The highest fracture toughness value were measured at $5,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ of the 15 vol. % Ti containing B_4C specimen. The fracture toughness of %10 vol. Ti and %5 vol. Ti samples were 4,4 and $3,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$. The fracture toughness values were increased with increasing Ti.

Friction coefficient of sample that containing 15 vol. % Ti, sintered in vacuum atmosphere, 1675°C , 40MPa was 0.376μ . 15 vol. % Ti containing specimen, sintered in argon atmosphere, 1675°C , 40MPa was 0.345μ .

1. GİRİŞ

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72'lik pay ile ilk sıradadır. Dünyadaki en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri (Türkiye) ile Rio Tinto (ABD)' dur. Bu iki kuruluş dünya bor üretiminin % 70'ini gerçekleştirmektedir [1].

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

B₄C esaslı kompozitler mükemmel yakın aşınma direnci ve sertliği sebebiyle kumlama, su jeti vb. nozüllerde, elmasa göre daha ekonomik olduğundan aşındırıcı olarak, düşük yoğunluğun yüksek sertlik ile muhteşem kombinasyonu ile zırh malzemesi olarak savunma sanayinde ve yüksek sıcaklığa dayanımı göz önüne alındığında ise refrakter malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir [3].

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

miktarlarda C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ gibi katkı maddeleri ilave edilmektedir [4].

Titanyum diborür kovalent bağı bir bileşik olup ileri teknoloji seramikleri grubuna ait bir malzemedir. Yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle savunma sanayi, alüminyum elektrolizi ve pek çok metalurjik uygulamada kullanım alanı bulunmaktadır. Bor karbürün %96 gibi düşük nispi sinterleme yoğunluklarına oranla bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin yoğunluğu daha yüksek seviyelerde olup, sinterleme sonucunda bor karbürün üstün özelliklerinin kaybolmadan korunduğu bilinmektedir. Titanyum diborürün katkısı bor karbürün düşük sinterlenme özelliğinin yanı sıra, düşük kırılma tokluğu ve eğme mukavemetini de arttırmaktadır. Titanyum diborür, bor karbür tozuna direkt olarak eklenebileceği gibi, uygun başlangıç malzemeleri kullanılarak sinterleme sırasında titanyum diborür fazı oluşturularak da üretilmektedir [5].

Bu çalışmada, bor karbür ve titanyum karışımlarından hareketle spark plazma sinterleme yöntemiyle, yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip B₄C-Ti kompozitlerinin üretilme şartları incelenmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıkları, süreleri ve sinterleme atmosferinin üretilen kompozitlerin faz dönüşümü, yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve mikroyapılarına etkisi irdelenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

Bor karbür bileşiği 1858 yılında keşfedilmiştir. Ardından 1883'te Joly ve 1894'te Moissan tarafından hazırlanmış ve sırasıyla B_3C ve B_6C olarak isimlendirilmiştir [6]. B_4C kompozisyonu ise 1934 yılında Ridgway tarafından bulunmuştur [7]. Bor karbür, alumina, silisyum karbür ve elmas gibi önemli, metal olmayan sert malzemeler grubundadır [8]. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzemedir [8]. Yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle yüksek sıcaklık termoelektrik enerji konvertörlerinde, düşük yoğunlukla kombine olmuş yüksek mekanik dayanımı yüzünden zırh malzemelerinde, yüksek nötron kesit alanı nedeniyle nükleer çalışmalarda kalkan ve reaktör kontrol çubuğu olarak kullanılır [6]. Bor karbürün Özellikleri Çizelge 2.1'de görüldüğü gibidir.

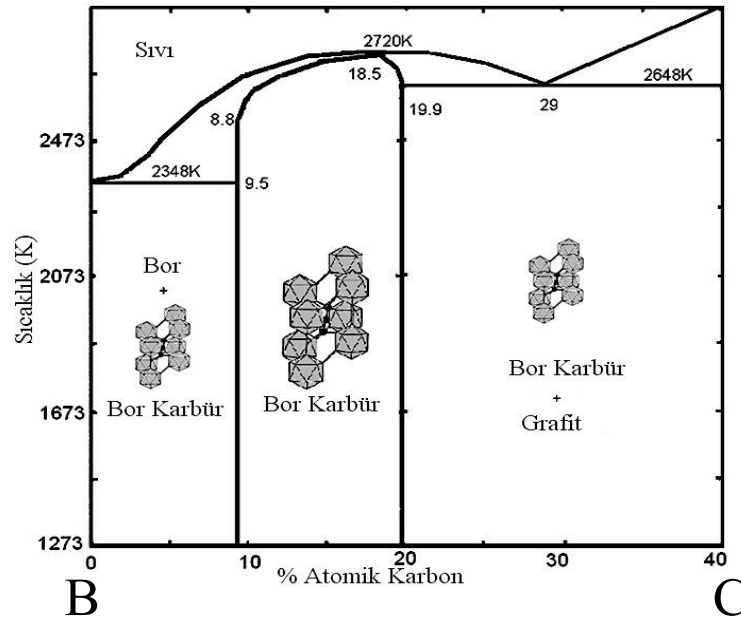
Çizelge 2.1: Bor karbürün genel özellikleri [6].

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

Bor karbür düşük plastisitesi ve difüzyon katsayısı, tane sınırı kaymasına yüksek direnci ve düşük termodinamik yüzey enerjisi sebebiyle düşük sinterleme özelliğine sahiptir. Bu nedenle bor karbür üretimi sırasında difüzyonu arttıracak katkı maddesi ilavesi ve basınç uygulaması gerekmektedir [9].

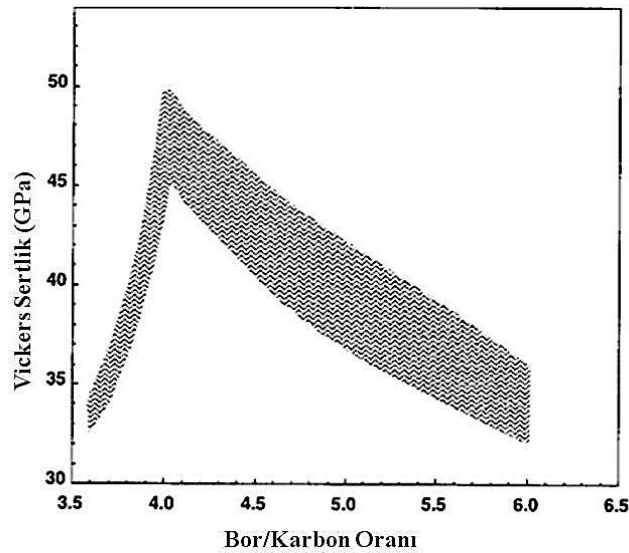
Günümüzde bor karbür üretimi $B_{4,3}C$ ile $B_{10,4}C$ stokiyometrilere arasında gerçekleşmektedir. Ticari bor karbürün bileşimi 4:1 bor:karbon stokiyometrisine

yakın yapıda olması istenmektedir. Bor karbür içerisinde karbon atomlarının miktarı % 8,8–20 arasında değişmektedir (Şekil 2.1) [10].



Şekil 2.1 : B – C ikili denge diyagramı [11].

Şekil 2.2’de gösterildiği üzere B/C oranını kontrol etmek bor karbür seramiklerinden maksimum faydayı elde etmek için önemlidir. Sertlik, B/C stokiometrik oranı 4 iken maksimumdur. Malzemenin performansı düşünülürken, proses tasarımında başlangıç tozlarının B/C oranına bakılmalıdır [12].



Şekil 2.2 : B/C oranının bor karbür seramiklerinde sertliğe etkisi [12].

2.1.1 Bor karbür ve kristal yapısı

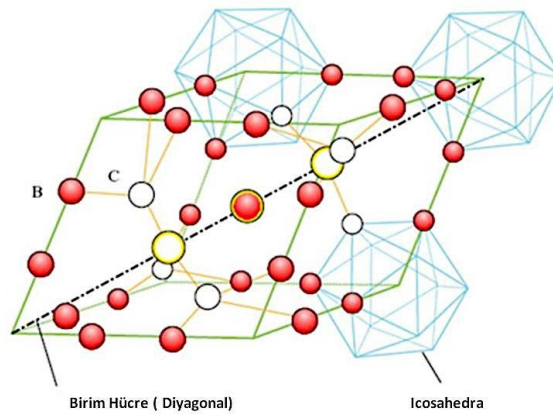
Bor elementinin temel kristal yapı birimi yirmiyüzlülüdür (icosahedronlar). Yirmi yüzlüler on iki atomdan meydana gelen, yirmi yüzlü olan, on iki eş köşesi bulunan I_{2h} simetrisine sahip kafes yapıdaki polihedronlardır [13].

Bor karbür bileşimlerinin yapısal dağılımı köşegenlerden birisine paralel olarak uzayan bir küp şeklinde görülür (rombohedron). Rombohedral kristal yapıda olduğu ifade edilen bor karbürün, atomik yapısında her karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmaktadır. Üç karbon atomu bu eksen boyunca yerleşmiştir. Köşelerde ise on ikişer adet bor atomu içeren dodekahedronlar bulunur (Şekil 2.3) [14].

Borun kristal yapısının hafif bozulmuş hali olarak da bor karbür kristal yapısını açıklamak mümkündür. Bu yapı genellikle $B_{12}C_3$ veya daha basitleştirilmiş olarak B_4C halinde ifade edilir [13].

Bor karbür %8,8 ile 20 arasında karbon içeren katı bir çözelti olarak da tanımlanabilir. Bu oranlar yaklaşık olarak $B_{10,4}C$ ile B_4C bileşikleri arasına denk gelmektedir (Şekil 2.1) [13].

Bor-karbon faz diyagramına bakıldığında %13,3 karbon ihtiva eden bor karbürün 2375-2400°C arasında karbon ile ötektik yaptığı ve yaklaşık 2490°C'de ergidiği görülmektedir. Bunlara ek olarak, karbon oranı ile birlikte teorik yoğunluk da artmaktadır. Teorik yoğunluk $B_{10,4}C$ için 2.465 iken B_4C için 2,52 olmaktadır [13].



Şekil 2.3 : Bor karbürün yapısı [14].

2.1.2 Bor karbürün kimyasal özellikleri

Bor karbür yalnızca HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaşta olsa çözünbilmekte, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü borokarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyona girmezler [15].

Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [2].

2.1.3 Bor karbürün üretimi

Bor karbür birçok farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemlerden bazılarını karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, termal aerosol yöntemi, CVD ve kendinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak sıralayabiliriz. Bu yöntemlerden endüstride başlıca kullanılanları ise karbotermik redüksiyon ve magnezyotermik redüksiyon yöntemleridir [16].

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



Yüksek miktarda karbon monoksit ortaya çıkaran endotermik bir reaksiyon sonunda bor karbür meydana gelir. Üretim 1500-2500°C arasında 1812 kJ/mol veya 9,1 kWh/kg enerji harcanarak, elektrik ark fırınlarında veya Acheson fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon için başlangıç karışımı bor oksit ve karbondan ibarettir. Karbon kaynağı olarak ise kok kömürü veya grafit de kullanılabilir [16].

Magnezyotermik redüksiyon yönteminde ise bor oksidin karbon ile magnezya ısıl redüksiyonunda 2.2 no'lu eşitlikte görülen ekzotermik reaksiyonu ile bor karbür 1000-1800 °C arasında üretilmektedir [17].



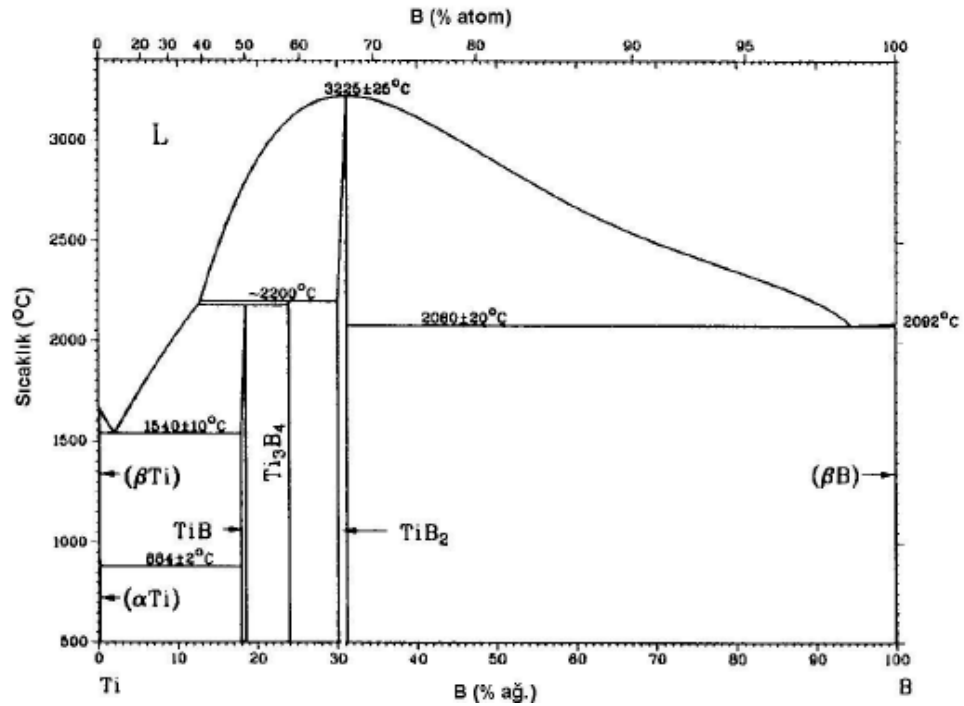
Bu üretim yöntemi direk noktasal ateşleme (termit prosesi) ile ya da hidrojen gazı altında karbon tüp fırınlarda gerçekleştirilebilmektedir. MgO tane büyümesini önleyici bir inhibitör gibi davrandığından çok ince bor karbür partikülleri elde etmek mümkündür (0,1-1,5 µm). MgO ve reaksiyona uğramamış magnezyum, sülfürik asit

çözeltisi kullanılarak liç işlemine tabi tutulur. Bu liç işlemi sadece MgO'i değil yapıdaki diğer artık metal ve tuzları da yapıdan uzaklaştırır. Bu yöntem, pahalı elementel borun termal patlama reaksiyonuna göre daha ekonomiktir [16].

2.2 Titanyum Diborür

Titanyum diborür (TiB_2), kovalent bağlı bir geçiş metali borürü olup, TiB sistemine ait ağırlıkça %31,1 bor içeren bir borürdür. Ti-B sistemindeki (Şekil 2.4) en kararlı bileşiktir. Ti-B TiB_2 dışında TiB ve Ti_3B_4 gibi iki adet titanyum borür daha mevcuttur[18-19].

Titanyum diborür bileşiği, kimyasal, elektriksel, termal ve mekanik özellikleri ile dikkat çekmektedir [20]. Yüksek sertlik ve elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve yüksek aşınma dayanımı en temel özellikleridir [21].



Şekil 2.4 : Titanyum – Bor Faz Denge Diyagramı [22].

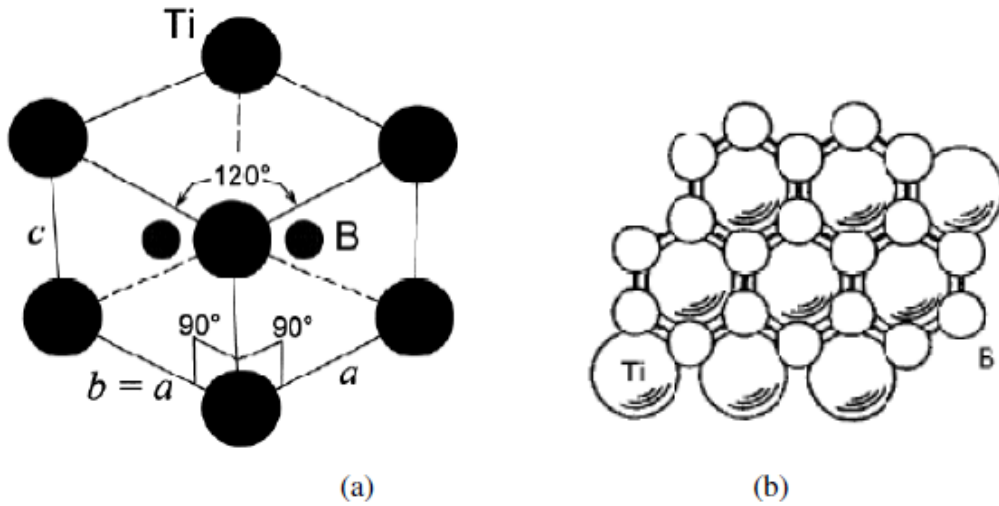
Ayrıca titanyum diborür, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallere karşı kimyasal olarak inert bir malzemedir [23-24]. Bütün bu üstün özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır [25-26]. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip

olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [13,27,28].

2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Hegzagonal yapıya sahip titanyum diborürde titanyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0) ve iki adet bor atomu yüzeylerde ($2d(1/3,2/3,1/2)$) yer almaktadır (Şekil 2.4a).

Titanyum diborürün yapısı, c-eksenine dik ve birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş bor tabakaları ve bunlarla iç içe geçmiş yine hegzagonal simetride titanyum atom tabakaları ile şeklindedir [13,29]. Her bir titanyum atomunun içinde yer aldığı düzlemde kendine eş uzaklıkta altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst düzlemde olmak üzere on iki adet kendine eş uzaklıkta bor atomu yer almaktadır (Şekil 2.5b) [30,31].



Şekil 2.5 : (a) TiB₂ hegzagonal birim hücresi, $a=b=c$, $a=b=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ (b) Hegzagonal tabakalı TiB₂ yapısı [13].

2.2.2 Titanyum diborürün üretimi

Titanyum diborürü dört farklı yöntem ile üretmek mümkündür [32].

1. Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu

2. Oksitlerin redüksiyonu

- Karbon (karbotermik redüksiyon yöntemi) ve bor karbür ile
- Metal (metalotermik redüksiyon yöntemi) ve bor karbür ile
- Alüminyum ile (alüminotermik redüksiyon yöntemi)

- Magnezyum ile (magnezyotermik redüksiyon yöntemi)

3. Ergimiş tuz elektrolizi

4. PVD Yöntemi

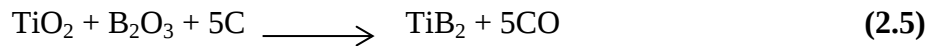
2.2.2.1 Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile titanyum diborür üretimi

Titanyum ve elementel bor arası reaksiyon ile titanyum diborür üretimi, üretim yöntemleri arasında en direk olanıdır (Eşitlik 2.3). Bu yöntemle TiB₂ üretimi toz formda ve yüksek saflıkta ürün elde edilmesine olanak tanıdığı gibi kompozisyon kontrolü de mümkündür [33]. Bu yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Ti ve B tozları oksijen ile çok reaktiftirler. Bu yüzden yüzeylerinde oksit tabakaları oluşabilir. Ayrıca güçlü ekzotermik reaksiyonlar sonucu tehlikelere sebep olabilirler. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle TiB₂ üretimi için elementel Ti ve B kullanımı yerine oksitleri tercih edilmektedir [34]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 539kJ'dür [35].



2.2.2.2 TiO₂ ve B₂O₃'in karbotermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

TiB₂'nin karbotermik redüksiyon ile üretimi iki farklı kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır [36].

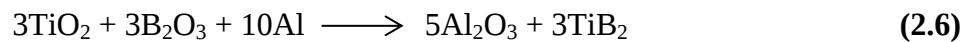


Bu iki reaksiyon birbirlerine çok benzemekle beraber aralarındaki fark başlangıç malzemeleri ve reaksiyon sonucu oluşan CO miktarıdır. Genellikle eşitlik 2.4, TiB₂ üretiminde daha çok tercih edilen reaksiyondur [36].

2.2.2.3 Metalotermik redüksiyon ile TiB₂ üretimi

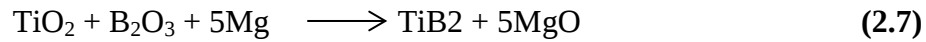
2.2.2.3.1 TiO₂ ve B₂O₃'in alüminatermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

Alüminatermik redüksiyon ile üretim, titanyum diborür üretim yöntemlerinin en klasiklerinden biridir [34]. Bu yöntemle TiB₂ üretimi eşitlik 2.6'daki reaksiyon ile gerçekleşmektedir [24].



2.2.2.3.2 TiO₂ ve B₂O₃'in magnezyotermik redüksiyonu ile TiB₂ üretimi

TiB₂ üretiminde magnezyum da alüminyum gibi redükleyici olarak kullanılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan magnezyum oksit HCl ile liç edilerek sistemden uzaklaştırılabilir ve bu sayede yüksek saflıkta TiB₂ üretmek mümkün olduğundan magnezyum, alüminyuma göre tercih edilmektedir [11]. Magnezyotermik redüksiyon ile TiB₂ üretimi eşitlik 2.7'deki reaksiyon ile gerçekleşmektedir [37,38].



2.2.2.4 Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB₂ üretimi

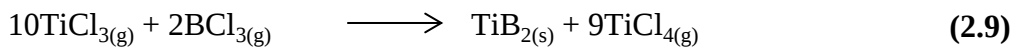
TiB₂, ZrB₂, TaB₂, YbB₆, SrB₆ gibi çeşitli borür bileşiklerinin ergimiş tuz elektrolizi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkündür [39,40]. TiB₂, NaCl-KCl-TiCl₃-KBF₄, LiF-KF-B₂O₃-TiO₂ ve KCl-KF-K₂TiF₆-KBF₄ gibi elektrolit çözeltileri kullanılarak üretilmektedir [39].

2.2.2.5 PVD yöntemi

PVD çeşitli refrakter malzemeleri ergime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda kaplama olarak kullanmaya izin veren bir yöntemdir. Bu teknik ile süreye bağlı olmak üzere kalınlığı bir mikronla birkaç milimetre arasında değişen kaplamalar yapmak mümkündür [41]. Titanyum diborür 1000-1300°C arasında, 1 atm basınçta titanyum tetraklorür ve bor tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu ile üretilmektedir (Eşitlik 2.8).



Bu reaksiyon güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hızla tane büyümesi olduğundan bu yöntemle küçük tane boyutlu TiB₂ üretimi imkansızdır [41]. Bu sorunun çözümü için alternatif olarak eşitlik 2.9'daki reaksiyon kullanılmaktadır [42].



Bu yöntem ile mikron altı TiB₂ üretimi mümkündür.

2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri

Geçiş metallerin diborürleri yüksek sertlik, mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığının yanında yüksek oksidasyon direncide gösterirler. Titanyum diborür bu özelliklerin yanında çok iyi ıslatabilirliği, yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti, Si_3N_4 'den daha iyi kırılma tokluğu ve WC'den daha yüksek sertliği gibi malzemeyi çekici kılan özellikler de mevcuttur. Titanyum diborürün fiziksel özelliklerini çizelge 2.2'da verilmiştir [16].

Çizelge 2.2 : Titanyum diborürün özellikleri [41].

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

Titanyum diborür periyodik tablodaki IV., VI. ve VII. gruplarda yer alan metallerin borürleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özelliği ile TiB_2 borürler arasındaki en kararlılardan biridir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 : Bazı geçiş metallerinin ve onların borürlerinin ergime sıcaklıkları[44].

Geçiş Metali	Metalin Ergime Sıcaklığı (°C)	Borürün Ergime Sıcaklığı (°C)
Zr	1850	3050
Ti	1700	2920
V	1735	2400
Mo	2620	2100
Cr	1850	1900

Birçok uygulamada malzemede aranılan özellik düşük yoğunluklu olmasıdır. Bu açıdan bakıldığında $4,52 \text{ g/cm}^3$ teorik yoğunluga sahip TiB_2 , çelikten düşük ($7,75\text{-}8,00 \text{ g/cm}^3$) ancak B_4C 'den yüksek yoğunluga sahiptir [45,46].

TiB_2 ayrıca yüksek sertliğe sahiptir. Geçiş-metal borürleri arasında en yüksek sertlik TiB_2 'dedir. Genellikle borürlerin elektrik iletkenliği karbürlerden iyidir. TiB_2 borürler arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olmaktadır. Bunun yanında termal iletkenliği de oldukça iyidir (Çizelge 2.4) [34].

Çizelge 2.4 : Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması[34].

Borür Bileşimi	Mikrosertlik (kg/mm^2)
TiB_2	3400
HfB_2	2900
TaB_2	2500
ZrB_2	2200
NbB_2	2200
VB_2	2070
CrB_2	1800
Mo	1200
Paslanmaz Çelik	720
Elmas	6020

TiB_2 'nin kimyasal kararlılığı yüksektir. HCl içerisinde çözünürlüğü çok azdır. Bunun yanında H_2SO_4 ve HNO_3 içerisinde çözünmektedir [44]. Ancak TiB_2 ergimiş demir dışı malzemeler (Cu, Zn ve Al) ile reaksiyona girmemektedir. Bu özelliği sayesinde birçok uygulama için çok önemli bir malzemedir (Çizelge 2.5) [47-48].

Çizelge 2.5 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı [43].

Oksidasyon	1100 °C'ye kadar dirençli
HF, HCl	Reaksiyon oluşmaz
Sıcak H ₂ SO ₄	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Fe, Ni, Co	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Cu, Zn, Al	Reaksiyon oluşmaz
Kompleks curuflar	Reaksiyon oluşmaz
H ₂ O ₂ , Nitrik asit	Çözünür
Ergimiş alkali, karbonat ve bisülfat bileşikler	Ayrışır

TiB₂'nin elastik modülü 510-575 GPa arasında yer almaktadır [47]. TiB₂'nin bir diğer önemli özelliği aşınma direncidir. Yüksek sıcaklıktaki aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalarda bile kullanılabilir.

2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları

Üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı ile çok değerli bir mühendislik malzemesi olan titanyum diborürün çok geniş uygulama alanları mevcuttur.

Monolitik TiB₂, Hall-Héroult hücrelerinde alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB₂ ergimis alüminyum ve kriyolite karşı inert olmanın yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalürjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda titanyum diborürün çok iyi ıslatabilme özelliği ayrıca sıvı alüminyum ile reaksiyona girmemesi gibi özellikleri bu malzemenin %40 oranlarında enerji tasarrufu ile alüminyum elektrolizinde çok önemli bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır [48].

TiB₂ ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB₂-AlN-BN kompozitinden yapılan buharlaştırma potalarının hammaddesidir. Bunların dışında TiB₂, metal ve seramik matriks kompozitlerde dispersan olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi uygulama alanları bulmaktadır [49].

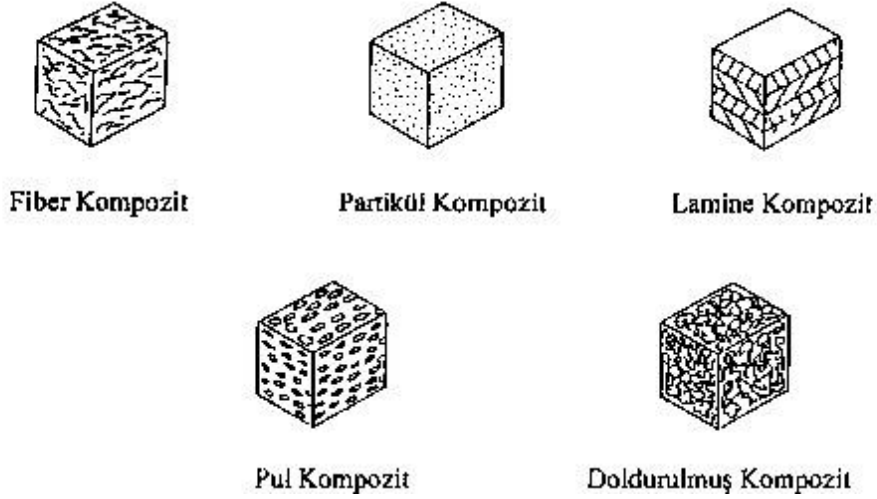
2.3 Kompozit Malzemeler

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

1. Elementel veya basit seviye: bu seviyede tek moleküllerin ve kristal kümelerin ve tüm malzemelerin iki veya daha fazla atomdan oluşmaları kompozit olarak adlandırılabilir. Bunlar bileşimleri, alaşımları, polimerleri ve seramikleri içermektedir.
2. Mikroyapısal seviye: bu seviyedeki kristaller, fazlar ve bileşimlerde kompozit tanımlaması iki ya da daha fazla kristallerin molekül yapılarının veya fazlarının birleşmesiyle oluşmuş bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamayla birçok malzeme geleneksel bir biçimde monolitik ya da homojen olarak kompozit adıyla tanımlanır.
3. Makroyapısal seviye: Bu seviyede oluşmuş malzeme sistemlerinden bahsedilir, bunlar matriksler, partiküller ve fiberlerdir.

Sonuç olarak kompozit malzeme iki ya da daha fazla makro bileşenin farklı şekil ve oranlarda karıştırılmasından oluşan bir malzeme sistemidir ve literatürde beş grupta sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.6) [50].

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



Şekil 2.6 : Kompozit çeşitleri [63].

Kompozit malzemeler çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler.

Avantajları;

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

Dezavantajları;

- Yüksek hammadde ve işleme maliyeti
- Değişken özelliklerde olası zayıflıklar
- Düşük tokluk
- Geri dönüşümünün olmaması
- Birleştirmede görülen zorluklardır [51].

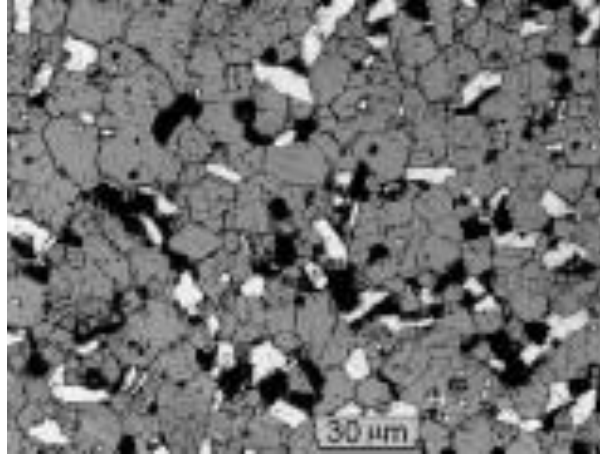
2.4 Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitleri

Karbürler sahip oldukları kovalent bağlar nedeniyle sinterlemede bazı zorluklar göstermektedirler. Yoğunlaşma işlemi ergime sıcaklığının %80-%90'ı civarında gerçekleştirilir. 2450°C ergime sıcaklığına sahip olan bor karbür için bu sıcaklık aralığı 1950°C -2250°C'dir. Sinterleme davranışı partiküllerin tane boyutu ve yüzey alanı ile alakalıdır. Bir malzemenin birim yüzey alanı ne kadar büyükse sinterleme

davranışı da o kadar iyidir. Ortalama partikül boyutu 3 mikron olan tozların 2250°C’de sinterlenmesi neticesinde %20 sinterleme çekilmesi meydana gelirken, ortalama partikül boyutu 10 mikron olan tozlar aynı sıcaklıkta %5 civarında sinterleme çekilmesi göstermektedir. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi sırasında sinterlenme hızı 1650-1800°C sıcaklık aralığında az olup, 2000-2120°C sıcaklık aralığında hız artar. 2300-2350°C sıcaklık aralığında ise kısmi ergimeler görülmeye başlandığından sinterleme işlemi çok dar bir aralıkta gerçekleştirilir [50].

Titanyum diborür de yüksek ergime sıcaklığı yüzünden yüksek sıcaklıklarda sinterlenmelidir. Ayrıca bu malzemenin hem iyonik hem de kovalent bağ yapısında olması ve yüzeyinde oksijence zengin çok ince bir katmana sahip olması sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Titanyum diborürün sinterleme sonrasındaki teorik yoğunluğu maksimum %95 seviyesinde ölçülmüştür. Sıcak presleme ile 2100°C sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinde ise %99 civarında bir yoğunluk değeri elde etmek mümkün olmuştur B₄C-TiB₂ kompozitleri ise B₄C’nin özellikle yüksek sertliği ve bunun yanında mukavemet özelliklerinin iyi olması, TiB₂’nin ise yüksek eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunun yanı sıra diğer iyi fiziksel özellikleri nedeniyle çalışılan bir sistemdir [50].

Yapılan çalışmalarda TiB₂ katkısı miktarının bor karbürün yoğunluk, mikroyapı ve mekanik özelliklerini etkilediği gözlemlenmiştir. Skorokhod ve arkadaşlarının basınçsız reaktif sinterleme yöntemiyle yapmış oldukları çalışmada TiB₂ miktarı arttıkça kompozit yoğunluğu hacimce %15 TiB₂ değerine kadar artmış, daha sonra ise sabit kalmıştır [9]. Karakterizasyon çalışmalarında ise, bor karbür ortalama tane boyutunun, TiB₂ miktarının artmasıyla düştüğü tespit edilmiştir. Bu da TiB₂ katkısının bor karbürün tane büyümesini engellediğini göstermektedir. Bor karbür tane sınırı titanyum diborürün tane büyümesinde temel rol oynamaktadır. Tane sınırıyla temas halinde olan TiB₂ partikülleri büyürken (Şekil 2.7), bor karbür tanesi içinde hapsolmuş partiküller ilk boyutlarıyla kalmaktadırlar. Hızlı büyüyen bor karbür taneleri tane sınırına ulaşamayan küçük partikülleri yakalar ve bu yüzden TiB₂ partikülleri yakalandıkları andaki boyutlarıyla kalırlar. Tane sınırında kalan partiküller ise daha hızlı büyümektedirler. TiB₂ miktarı arttıkça, TiB₂ ortalama partikül boyutu azalmaktadır [9].



Şekil 2.7 : Hacimce %15 TiB_2 içeren kompozitlerde tane sınırlarında büyük ve düzensiz şekilli TiB_2 partikülleri [9].

2.4.1 Titanyum diborür ilavesinin bor karbürün özelliklerine etkisi

Skorokhod ve arkadaşlarının ‘Pressureless sintering of B_4C - TiB_2 ceramic composites’ isimli çalışmalarında basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilen saf bor karbürün rölatif yoğunluğu %90’nın altında kalırken, aynı yöntemle üretilen bor karbür-titanyum diborür kompozitlerinin yoğunluğu %94-97 arasında değişmiştir. Yine aynı çalışmada TiB_2 katkısı miktarının sinterleme için gereken aktivasyon enerjisini ve sinterleme sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir [5].

Skorokhod ve arkadaşları üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için ‘Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB_2 phase’ isimli bir devam çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada TiB_2 katkısının bor karbürün zayıf kırılma tokluğunu geliştirdiği tespit edilmiştir. Kırılma tokluğunda meydana gelen artışa B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayıları arasındaki farkın sebep olmaktadır. TiB_2 ($8.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), B_4C ($5.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$)’den daha yüksek termal genleşme katsayına sahip olduğu için sinterleme sonrasındaki soğutma işleminde B_4C matrisi ve TiB_2 partikülleri arasında termal uyumsuzluk gerilimi meydana gelmektedir [5].

Termal uyumsuzluk gerilimi, termal genleşme katsayıları farkı ve sıcaklık değişimiyle orantılı olarak artmaktadır. Termal uyumsuzluk gerilimi, kırılma tokluğu artışını iki ana mekanizma ile etkilemektedir. Birinci mekanizma çatlak ilerlemesinin engellenmesi, ikincisi ise partikül-matris ara yüzeyinde kendiliğinden oluşan çevresel

mikroçatlakların oluşmasıdır. Mikroçatlakların kırılma tokluğuna pozitif etki sağlaması için TiB_2 partikülleri boyutunun L_c ve L_{min} değerleri arasında olması gerekir. L_c kendiliğinden oluşan mikroçatlaklar için kritik partikül boyutu, L_{min} ise mikroçatlak oluşumu için gereken minimum partikül boyutudur [5].

2.5 Sinterleme

Sinterleme, termal enerji yardımıyla toz yığınlarının birleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Sinterleme tekniği, insanlığın tarih öncesi çağlarda çanak çömlek üretimi için kullandığı bir yöntemdir. Günümüzde sinterleme kompakt seramik ürünler üretimi ve toz metalurjisi parçaları üretimi için yaygın olarak kullanılır [52].

Sinterleme, şekillendirilerek elde edilmiş parçaların yüksek sıcaklıklarda pişirilerek mukavemet ve yüksek yoğunluk kazandırılması işlemidir. Sinterleme aşaması toz metalurjisi üretim süreçlerinde en fazla enerjinin kullanıldığı işlem basamağıdır. Tozların sinter öncesi yaş yoğunlukları sinterleme süresine etki eder. Örneğin sinterleme öncesi şekillendirme ile yüksek yoğunluk verilmiş parçalar daha kısa sürede teorik yoğunluğa erişirler. Sinterleme öncesi yüksek yaş yoğunluğu elde etmek, her zaman ham dayanım ve maliyet açısından pratik ve ekonomik olmayabilir. Çoğu durumda sinterleme endüstriyel toz metalurjisi yönteminin son basamağını oluşturur [53,54].

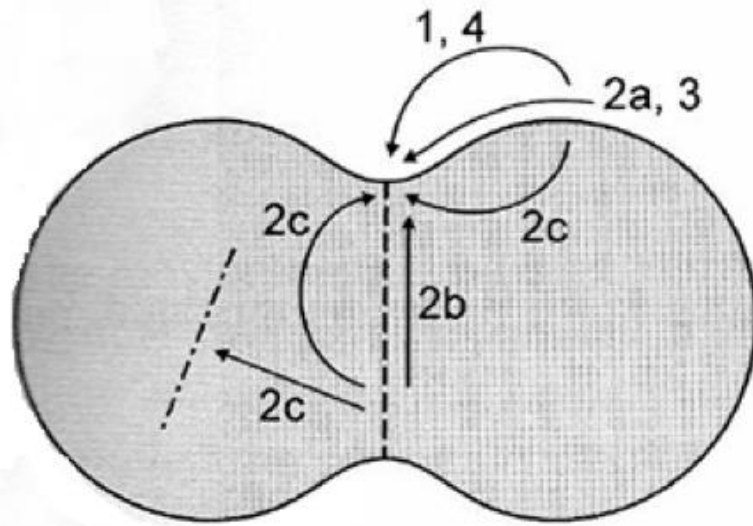
Sinterleme, şekillendirilmiş parçaların mukavemet kazandığı bir ısıtma işlemidir [55]. Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve ısı etkisiyle, cismin bünyesinde mevcut olan boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenen malzemenin üstün özelliklere sahip olabilmesi için, bünyesinde bulunan boşluğun, olabildiğince az olması gerekmektedir [56]. Isı ve kütle taşınım olayı, sinterlemenin temelini oluşturur. Kütle taşınımını hızlandırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir.

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

- i. Partikül yüzeylerinin kavislenmesi,
- ii. Dışardan uygulanan basınç ve

iii. Kimyasal reaksiyondur [57].

Sinterlemede itici güç yüzeydeki birleşik parçacıklarının serbest enerjisinin düşürülmesidir. Enerjideki düşüş, gövdenin yoğunlaşmasını sağlayan atom difüzyonu (tanelerin içinden porlara malzeme taşınımı) ya da mikroyapının irileşmesi ile tamamlanır. Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü Şekil 2.8’de temas halindeki iki küresel partikül için gösterilmiştir. Sinterleme sırasında yüksek yoğunluklara ulaşabilmek bakımından, önemli problemlerden biri tane büyümesinin yoğunlaşmanın itici gücünü düşürmesidir. Bu etkileşim bazen sinterlemenin yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki bir yarış olduğu şeklinde vurgulanır. Yoğunlaşmayı sağlayacak difüzyonun baskın olduğu sistem yüksek yoğunlukta bir numunenin üretimini destekleyecektir (Şekil 2.9 (a)). Eğer tane büyümesi baskın olursa yüksek poroziteli bir yapının üretimi desteklenmiş olacaktır (Şekil 2.9 (b)) [57].



Şekil 2.8 : Yoğunlaşma ve tane büyümesi için difüzyonun yönü [58].

Şekil 2.9’deki taşınım mekanizmaları:

1. Buharlaşma ve yoğunlaşma

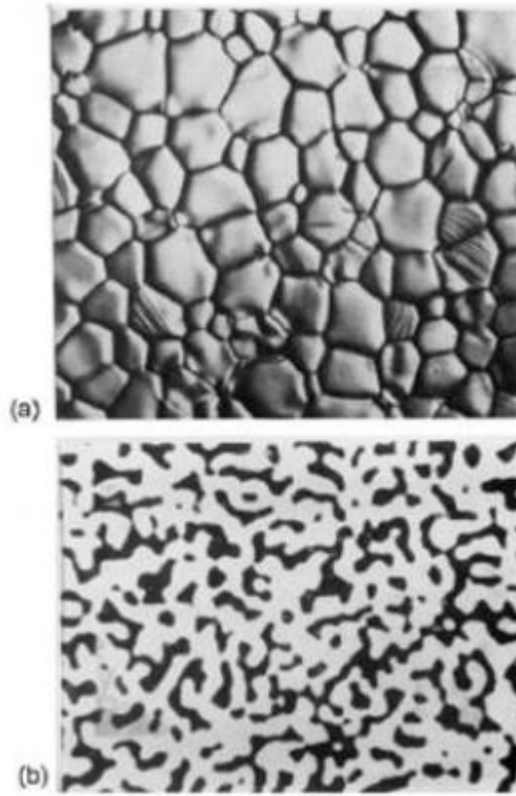
2. Yüzey difüzyonu (a)

Tane sınırı difüzyonu (b)

Latis difüzyonu (c)

3. Akma, stresin yüksek olduğu yerden az olduğu yere doğru viskoz akışı
4. Çözünme ve çökelme

Kaynak malzemesi yüzey olan ve varış noktası boyun bölgesi olan hiçbir mekanizma yoğunlaşma sağlayamaz çünkü bu mekanizmalar partikül merkezlerini yakınlaştırmazlar. Yoğunlaşma olması için malzeme kaynağı tane sınırı ya da toz partikülleri arasındaki bölge; varış noktası boyun bölgesi veya porlar olmalıdır. Bu nedenle 1, 2a, 2c, 3, 4 mekanizmalarında yoğunlaşma görülmez [58]. Bu mekanizmalar etkin olduğunda, sinterleme için gereken itici güçlerden biri olan boyun bölgesi eğriliği azalır ve yoğunlaşma hızı düşer.



Şekil 2.9 : a) Alumina seramiğinin yüzeyi (porsuz) b) SiO_2 'nin sinterlenmesiyle oluşmuş katı malzemeler ve boşluklar [57].

2.5.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler

Sinterlenme ve tozun sinterlenmiş mikroyapısını etkileyen en önemli değişkenler malzeme faktörü ve proses değişkenleri olmak üzere iki ayrı grupta sınıflandırılabilir. Malzemeye bağlı olan değişkenler tozun kimyasal içeriği, tozun boyutu, tane şekli, toz boyut dağılımı, toz aglomerasyon derecesidir. Bu değişkenler tozun şekillendirilebilmesini ve sinterlenebilmesini etkiler. Bilhassa ikiden daha

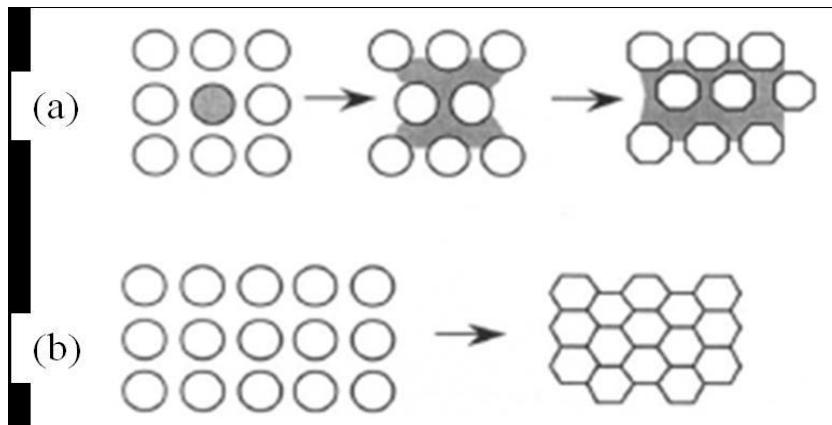
fazla toz içeren şekillendirilmiş yapılarda, toz karışımının homojenitesi en önemli etkindir. Homojenliği arttırmak için mekanik karıştırmanın yanında, sol-gel ve bir arada çöktürme gibi kimyasal yöntemler kullanılabilmektedir. Sinterlemeyi içeren diğer değişkenler ise genellikle termodinamik etkenler olmak üzere, sıcaklık, süre, atmosfer, basınç ve soğutma hızıdır. Geçmişteki sinterleme çalışmalarının çoğunda sinterleme sıcaklığı ve süresinin sinterlenme kabiliyeti üzerine etkileri incelenmiştir. Fakat, asıl olarak sinterleme atmosferi ve basıncın etkisinin daha karışık ve önemli olduğu görülmüştür [52].

Sıcaklık, partikül boyutu, basınç, yoğunlaşma ve tane büyümesi sırasındaki gaz atmosferi gibi temel malzeme ve proses parametreleri incelenmiştir. Proseslerin hızı, yüksek sıcaklık ve ince partikül boyutu ile iyileştirilebilir. Yoğunlaşma da dışarıdan uygulanacak basınç ile daha arttırılabilir. Son zamanlarda dikkat çeken konulardan biri ise mikroyapıdaki safsızlıkların etkisidir. Safsızlıklar yüksek yoğunluklara ulaşma kabiliyetini azaltabilir ve ürünün son mikroyapısını kontrol edebilir [59].

2.5.2 Sinterleme yöntemleri

Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişik metodlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme yöntemleri, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır [59].

Sinterleme sıvı fazın varlığında veya olmadığı durumlarda gerçekleşebilir. Eğer bileşim ve sinterleme sıcaklığı sıvı faz oluşturan bir proses seçilmiş ise (Şekil 2.10 (a)), yani sıvı faz var iken gerçekleşiyor ise, sıvı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Sıvı fazın olmadığı sinterleme prosesi katı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir (Şekil 2.10 (b)) [60].



Şekil 2.10 : a) Sıvı faz ve b) Katı faz sinterlemesi [60].

2.5.2.1 Katı faz sinterleme

Sinterleme mekanizmaları tamamen malzemenin taşınımına dayanmaktadır. Başlıca atomların yüzeysel ve kütsel olarak yayınması ile viskoz akışı kapsar. Katı faz sinterleme malzeme taşınımının yayınma yoluyla gerçekleştiği bir yöntem olup, malzeme taşınımını kolaylaştırmak için yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu prosesin itici gücü; taneler arasında oluşan boyun bölgeleri ile tanelerin yüzeyi arasındaki serbest enerji farklarıdır [61].

Tüm sistemlerdeki itici gücün aynı olmasına rağmen sinterleme davranışlarında gözlenen farklılıkların malzemede meydana gelen değişik transfer mekanizmalarına yüzeysel transfer ve kütsel transfere bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Katı hal sinterlenmesinde bu iki transferde katı malzemenin temasından kaynaklanır. Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Sinterleme gerçekleştiği sürece yapıda sıvı faz oluşmaz ve difüzyon kütle taşınımı ve yoğunlaşma tamamen katı fazda meydana gelir [61]

2.5.2.2 Sıvı hal sinterlenmesi

Katı faz sinterlemedeki yaygın problem, tane büyümesinin yoğunlaşma prosesini bastırması ve sonucunda yüksek yoğunluklarda malzeme elde etmekteki zorluktur. Yüksek yoğunluktaki numune elde etmekteki zorluk genellikle kovalent bağlı seramiklerde (örneğin; Si_3N_4 ve SiC) gözlemlenir. Bu çözüm yolu, herhangi bir katkı malzemesi kullanılarak, tane sınırlarında, sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşumunu sağlamaktır. Bu yöntem sıvı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Sıvı faz kendi başına boşlukları doldurmak için yetersizdir fakat malzemenin taşınımı için bir difüzyon yolu oluşturur. Sıvı faz sinterleme için klasik örnek Si_3N_4 içine ağırlıkça %5–10 MgO katkılanmasıdır. Sıvı fazın varlığı sinterleme prosesini daha karmaşık hale getirir ama endüstride sıvı faz sinterlemesinin geniş yer edinmiş olması ile faydası bilimseldir [57].

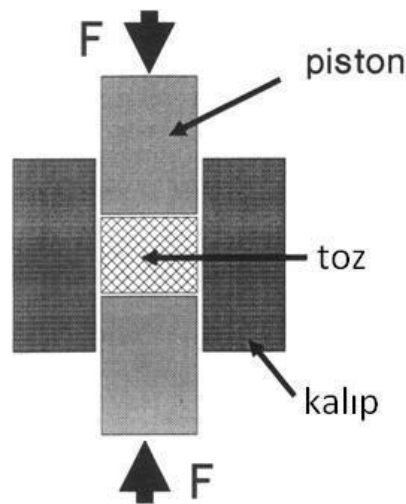
2.5.2.3 Basınç yardımı ile sinterleme

Basınç yardımlı sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulamasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme

yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı, düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Basınç yardımı ile sinterleme üç farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlar sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleridir [62].

2.5.2.3.1 Sıcak presleme

Sıcak presleme basınçla artan kompakt yoğunlaşmasının göstergesidir. Şekil 2.11’de gösterildiği gibi tek eksenli basınç kullanılarak kalıp içinde gerçekleştirilir. Grafit kalıplar indüksiyon ısıtmasına olanak sağlar, ancak malzemeyi kirletebilir. Molibdenyum alaşımları gibi refrakter metaller, alümina ve silisyum karbür gibi seramikler kalıp malzemesi olarak kullanılabilir. Bu durumlarda ise, kalıp ve numuneyi ısıtması için gerekli harici ısıtıcılar kullanılır. Sıcak presleme süresince ilk yoğunlaşma partikül temas bölgelerinde plastik akış ile gerçekleşir. Sıcaklık kritik faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmayı kolaylaştırır [62].



Şekil 2.11: Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi [63].

Uygulanacak maksimum sıcaklık kalıp malzemesine bağlıdır ve 2200°C'ye kadar yükselebilir. Uygulanan maksimum basınç ise 100 MPa'dır. Kompakt kirlenmesini azaltmak amacıyla genellikle vakum atmosferi tercih edilir. Sonuç olarak sıcak presleme ekipmanı pahalıdır, ancak yüksek sertlikte ve toklukta malzeme üretmek için yaygın bir kullanıma sahiptir [62].

2.5.2.3.2 Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme yönteminde, sıcak preslemeden farklı olarak basınç numuneye eş zamanlı olarak tüm yönlerden uygulanır. Böylelikle daha az partikül-partikül kayması gerçekleşir. Bunun bir sonucu, partiküller üzerindeki yüzey filmleri tam yoğunluk sağlandığında bile önceki gibi kalabilir. Ancak kompakt yüzeyi basınç iletimi için kullanılan zarflama malzemesinden kirlenebilir. Bu yüzden bu kirlilikler sıcak izostatik presleme işlemi sonrası kimyasal ayrıştırma ya da aşındırma ile yok edilmelidir. Bunlar ekstra maliyet anlamına gelir ve bu yöntemin net şekil teknolojisinde kullanımını azaltır. 2200°C'ye varan sıcaklık ve 200 MPa'a varan basınç uygulaması bu yöntemde mümkündür [62].

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

Amaç malzemenin kendini taşıyacak bir mukavemete eriştikten sonra HIP'lenmesidir. Doğrudan tozların beslendiği diğer yöntemde ise metal ya da cam zarflama malzemeleri kullanılır. Zarflama malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında malzemenin basıncı iletecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Proses esnasında zarflama malzemesi, sinterlenecek tozlarla doldurulur. Vakuma alınan sistem gaz giderme işlemine tabi tutularak buharlaşan ürünler uzaklaştırılır. Vakum ve gaz boşaltım sistemlerinden sonraki adım sistemin vakum ile sızdırmaz hale getirilmesidir. Ortamda gaz kalmaması çok önemlidir, çünkü ortamda kalacak istenmeyen gazlar sinterlenen malzemede porozite anlamına gelir. Bu yöntem Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 - ZrO_2 gibi kesici takım uçlarının; nikel titanyum alaşımları gibi

havacılık malzemelerinin alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajları sistemin maliyetinin çok yüksek oluşu ve de oldukça zahmetli bir yöntem olmasıdır [64].

2.5.2.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

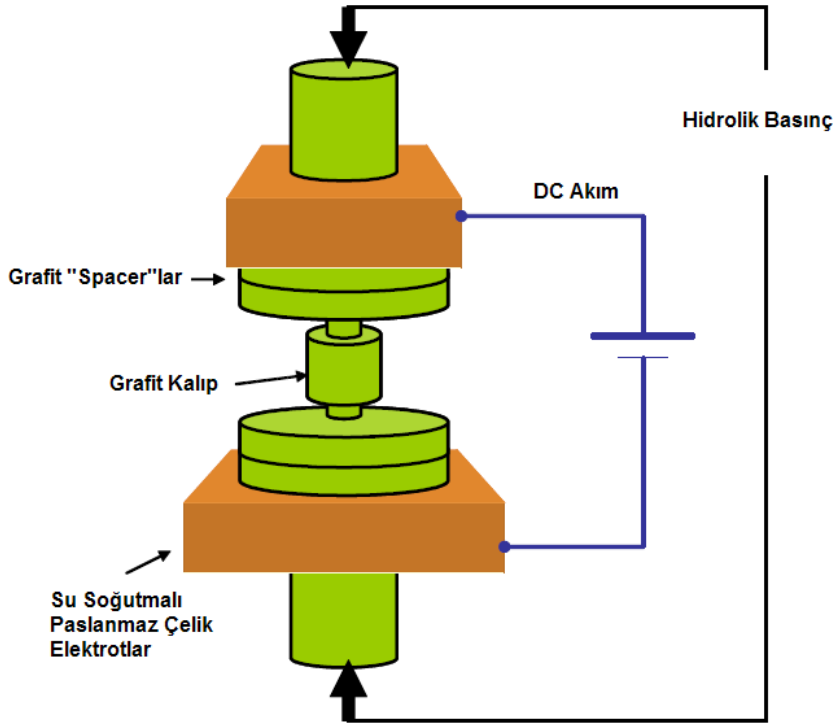
Spark plazma sinterleme (SPS) yeni bir sinterleme ve sentezleme prosesidir. Proses, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve atmosferik sinterleme sistemlerine göre yüksek sinterleme hızı, düşük sinterleme sıcaklığı, sinterleme sırasında tane büyümesinin engellenmesi gibi çok önemli avantajlara sahiptir [65].

Elektriksel enerjileme yöntemi ile malzeme prosesi üzerine çalışmalar 1930’lu yılların sonunda Amerika’da başlamıştır. Spark sinterleme olarak bilinen ve sinterleme esnasında darbeli akım yönteminin uygulanması esasına dayanan çalışmalar ise Japonya’da gerçekleştirilmiş ve 1960’lı yıllarda patent alınmıştır. Ancak o zamanki uygulamaların yetersiz olması, endüstriyel üretimdeki eksiklikler ve yüksek maliyet nedeniyle çalışmalar çok fazla geliştirilememiştir. 1986 yılında düşük basınç ve düşük darbeli doğru akım kullanımına uygun olan plazma etkin sinterleme (Plasma Activated Sintering) sistemi ortaya çıkarılmıştır. 1989 yılında ise düşük ve yüksek basınç uygulanarak malzeme üretimine olanak sağlayan, yüksek darbeli doğru akım geçirebilen spark plazma sinterleme (SPS) sistemi geliştirilmiştir. Söz konusu sistem ile ilgili fonksiyonellik, tekrarlanabilirlik ve performans iyileştirme çalışmaları halen devam etmektedir [65].

SPS yönteminde kısa darbelerle tozların içinden elektrik enerjisi geçirilerek taneler arasında bir plazma ve hızlı difüzyon bölgesi oluşturulmasıyla, düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede bağlanma ve sinterleme mümkün hale gelir. SPS’de tozlar, direnç görevi gören grafit kalıptan ve kendi iç direnciyle ısıtılarak çok kısa srelerde sinterleme yapılır. Yüksek hızlarda ısıtılan malzemelerde minimum tane büyümesi ve mikroyapı değişimi gerçekleşir. Konvansiyonel yöntemlerde ısınma konveksiyon veya radyasyonla yayılan ısıyla gerçekleşirken SPS yönteminde elektrik akımı direk malzemeye yöneltilerek hem verimli hem de hızlı ve eşit dağılmış ısıtma sağlanır. SPS, kolay işletim, sinterleme enerjisinin hassas kontrolü, yüksek sinterleme hızı ve tekrarlanabilirlik özelliğiyle konvansiyonel yöntemler olan sıcak pres ve sıcak izostatik pres ve atmosferik fırınlarda sinterlemeye göre büyük avantajlar sağlar. SPS

yöntemi intermetaliklerin, kompozit seramiklerin, seramiklerin, metal matrisli kompozitlerin ve çok kristalli malzemelerin üretiminde daha çok kullanım bulmaktadır [66].

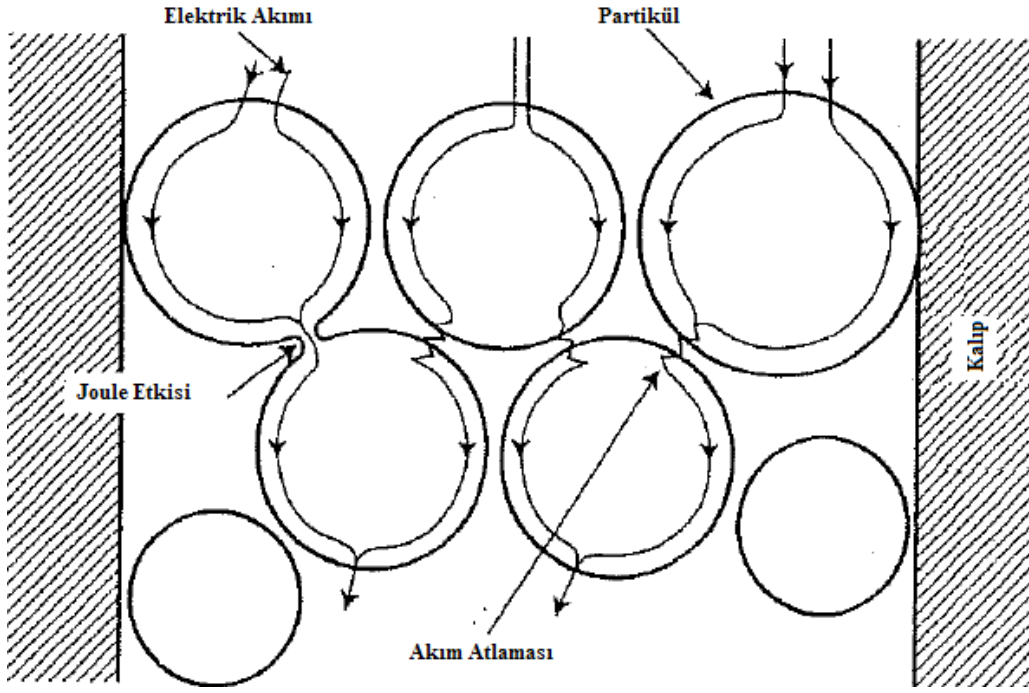
Kalıp ve tozlar direk ısıya maruz kaldığı için SPS yöntemi yüksek bir termal verimliliğe sahiptir. Homojen ısıtma ve aktivasyonu ve yüzey temizlemesiyle beraber, segregasyonsuz kompaktlar sinterlenebilir. Sistem, dikey ekseninde basınç uygulayan mekanizma, kalıp, punchlar, vakum odası, atmosferi kontrol cihazı, darbeli doğru akım jeneratörü, soğutma üniteleri, çekilme, sıcaklık, basınç ölçüm aletleri ve çeşitli güvenlik ekipmanlarından oluşur (Şekil 2.12). SPS yönteminde yüksek sıcaklıklarda 100 MPa civarında basınca dayanabilen grafit punchlar ve kalıplar kullanılır. Kalıplar direnç görevi görüp ısınmaya da katkıda bulunur. Ayrıca kalıplar redükleyici bir ortam sağlar. İletken tozlarda ısıtma malzeme içinden ve kalıplardan gerçekleşirken, iletken olmayan tozlarda sadece direnç dolayısıyla ısınan kalıplardan sağlanır. Sinterleme sırasında sıcaklık sürekli olarak kalıba ufak bir delikten sokulan termoçift veya vakum odasının dışındaki bir optik pirometreyle ölçülür. Numunenin çekilmesi, punchların lineer yer değişimini ölçen bir aletle sürekli takip edilir. Parçanın ne kadar sinterlendiği çekilme miktarı takip edilerek anlaşılır. Parça tamamen sinterlendiğinde çekilme hızı sıfırlanır [66].



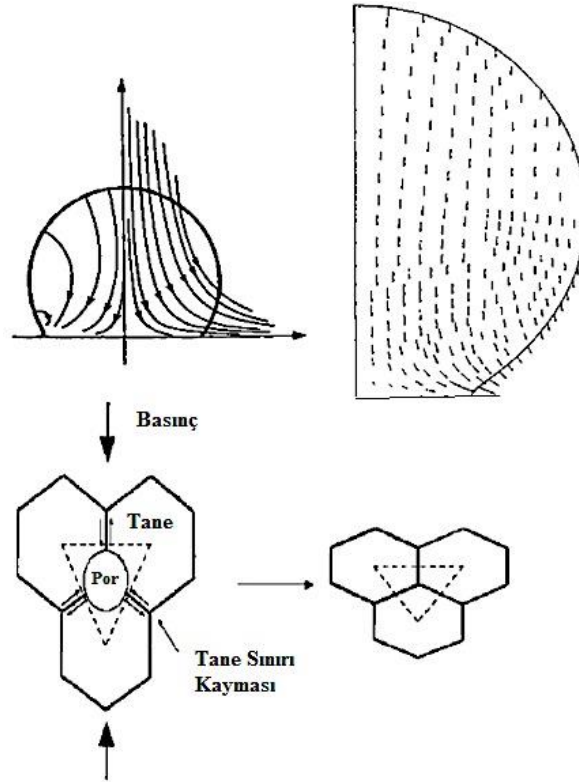
Şekil 2.12: SPS ünitesinin şematik gösterimi [66].

Atımlı doğru akım uygulanmasıyla sinterleme esnasında, mekanik basınç, Joule ısıtma etkisi, elektrik alanda hızlandırılmış difüzyon ve oluşan plazma ile plazma basıncı etkileri gibi yoğunluk arttıran ve difüzyonu hızlandıran mekanizmalar oluşur. Bu mekanizmalar sayesinde SPS yönteminde, tozların yüzeyleri daha kolay temizlenir ve aktive olur. Kinetik ve fiziksel yüzey aktivasyonu ve fiziksel etkiler yardımıyla partikül yüzeylerinin temizlenmesi, makro ve mikro seviyede malzeme transferini hızlandırır ve düşük sinterleme sıcaklıklarında ve sürelerinde yüksek kaliteli ürünler elde edilebilir. Sinterleme işlemi darbeli doğru akımla aktivasyon ve ısınma/yoğunlaşma aşaması olmak üzere iki aşamadan oluşur [66].

Aktivasyon aşamasında, ilk olarak kalıba basınç uygulanır. Basınç uygulanmadan önce tozlar boşluklu bir yapıdadır ve aralarında sürekli bir temas olmadığı için malzeme iletken olsa da tozlar iletkenlik göstermez. Uygulanan mekanik basınç partikülleri fiziksel olarak bir birine yaklaştırır ve temas etmelerini sağlar. İlk boyun verme bu aşamada gerçekleşir (Şekil 2.13). Uygulanan mekanik basınç tozların temas noktalarında yoğunlaştığı için etkisi büyür ve taneler boyun verir. Boyun yüzeyleri arttıkça mekanik basıncın boyun vermeye etkisi azalır ve bu etki sönümlenerek geri plana düşer (Şekil 2.14). Temas sağlandıktan sonra elektrik akımı uygulanır ve akım tozlarda homojen bir şekilde dağılarak kontak noktalarından geçer. Elektrik akımı uygulandığında, kontak noktalarının yüzey alanı, toz gövdesinin kesit alanına göre daha dar olduğu için oluşan voltaj farkından dolayı Joule etkisiyle ısınma sağlanır. Bu etki iletken malzemelerde görülür. Kontak noktalarında kırılmış oksit tabakası kalıntıları kontak noktasını reel olarak iyice daraltıp bloke eder ve Joule etkisini artırır. Ayrıca kontak noktası civarındaki ark atlamaları anot katot etkisiyle malzeme taşınmasını da sağlar. Atımlı elektrik akımının uygulaması, Joule etkisi ve oluşan arkla beraber malzeme hem içerden hem grafit kalıptan ısınır. Fakat bu etki %100 yoğunluğa ulaşmak için tek başına yeterli değildir. Bu yüzden ek bir itici güç kaynağına ihtiyaç vardır. Elektrik akımının aktivasyon ve yoğunlaştırma etkisi mekanik basınçla desteklenerek çok yüksek yoğunluklara ulaşılır. Ayrıca sıcaklık arttıkça malzemenin akma mukavemeti düşer ve malzeme plastik olarak akarak sinterlenmeyi hızlandırır. Sinterleme sonunda deformasyona uğramış tane sınırları mevcuttur [66].



Şekil 2.13 : Sinterleme esnasında darbeli akımın izlediği yol [66].



Şekil 2.14 : Mekanik basınç altındaki bir sistemde malzeme akış yönleri ve porların kapanması [66].

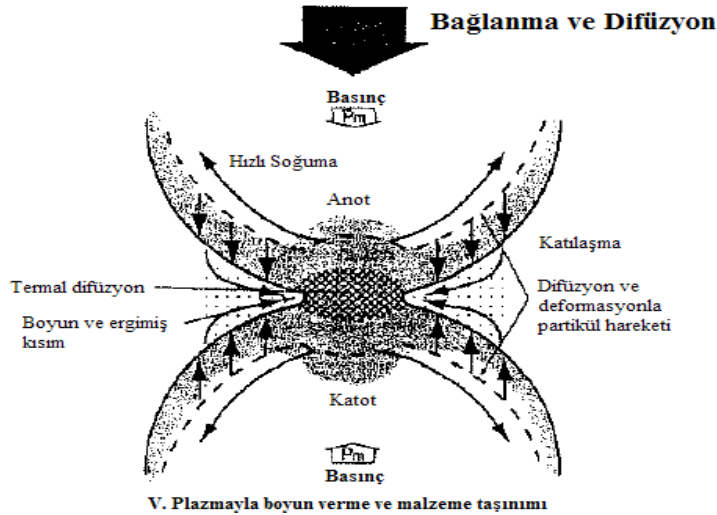
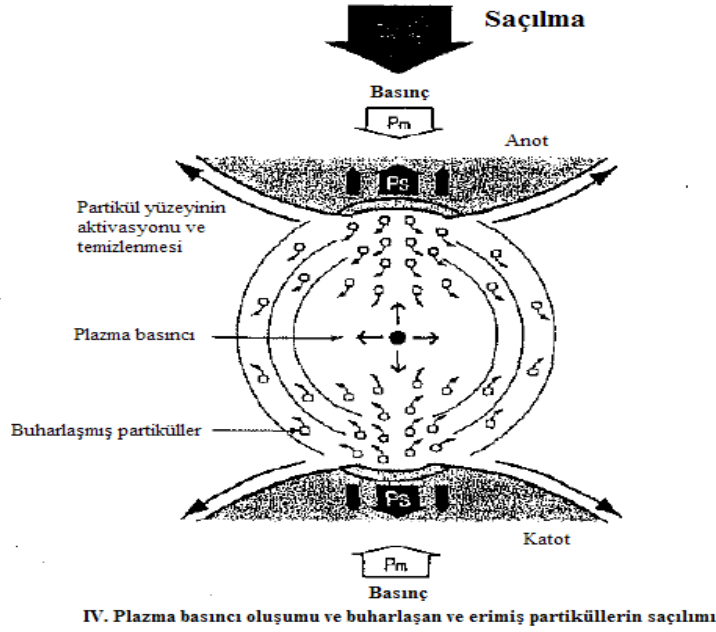
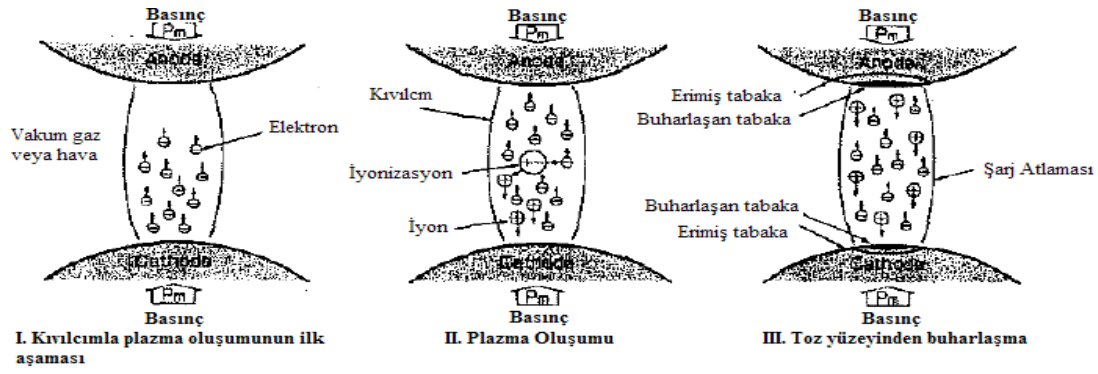
SPS uygulamalarında hızlandırılmış yoğunluk artışıyla beraber çok düşük tane büyümesi görülürken, metalurjik olarak taneler bir birine çok iyi bağlanır. Bu özellik oksitlerin ve empürütelerin kırılarak yüzeyden uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Genel

olarak toz yüzeyindeki oksit tabakası kompaktlamada zorluklara ve düşük mekanik özelliklere yol açmaktadır. Malzemenin asli mekanik özelliklerini sergilemesi için çok iyi metalurjik bağlanma gereklidir. Yüksek sıcaklıklarda, vakum ortamında ve indirgeyici atmosferlerde sinterleme yapmak oksitlerin dekompoze olmasını ve iyi bağlanma sağlar. Oksitleri kararlı olan malzemelerdeyse tozlar arası temas ya oksitlerin mekanik olarak kırılmasıyla ya da yüzeyin fiziksel olarak aktivasyonu ile kurulur. SPS yönteminde görülen üstün bağlanma özellikleri oksitlerin, dirençle ısınma, termal ve elektriksel kırılmayla ark atlaması ve akım boşalmasına kadar birçok mekanizmayla kırılmasına bağlıdır [66].

Isınma/yoğunlaşma aşamasında, plazma ve plazma basıncıyla yüksek sıcaklık saçılma etkisi devreye girerek kalan son gaz boşlukları kapanır. Elektrik alan yüksek hızda iyon hareketiyle hızlı difüzyon sağlar. Kıvılcım atlaması anlık olarak binlerce derecede sıcaklık oluşur. Bu bölge etrafındaki partiküllerin yüzeyinden malzeme buharlaşarak boyun bölgesi etrafında malzeme taşınımı başlar (Şekil 2.15) [66].

Elektrik akısı elektron taşıyarak malzemeyi iyonlaştırdığından teorik olarak plazma olduğu düşünülmektedir. SPS yönteminde malzeme taşıma plazma oluşumuna bağlı buharlaşma/katılaşma mekanizmasıyla konvansiyonel mekanizmalar olan hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Taneler arası boyun oluştuktan sonra buharlaşmayla taşınan malzemeler hızla boyun etrafında katılaşır. Bu olgu sadece bir boyun etrafında değil bir tozun yüzeyi üzerindeki yüzlerce boyun verme bölgesinde gerçekleşir ve malzeme hızla yoğunlaşır. Bu kadar önemli bir taşınma mekanizması olmasına rağmen plazma ile taşınma mekanizması hala tartışılan ve kanıtlanmamış bir fenomendir [66].

Son kademe, ilk kademe olan boyun verme ve ara kademe olan difüzyon ve plazma ile madde taşınımı ile kıyaslandığında da yavaş bir süreçtir. Bu kademede yoğunlaşmaya engel olan eş zamanlı kabalaşma olayları gerçekleşir. Neredeyse küresel porlar tane sınırlarında toplanır. Bu porların şekli dihedral açının etkisiyle değişir. Tane sınırlarının ortadan kalkmasıyla mevcut porların küresel şekil alması beklenir. Beklenen por geometrisi porun konumuna bağlıdır [66].



Şekil 2.15: Plazmayla malzeme transferinin şematik gösterimi [66].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Kullanılan hammaddeler HP kalite H.C. Starck marka bor karbür tozu ve Alfa Aesar marka 325 mesh titanyum tozudur. B₄C ve titanyum tozlarının özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : a) B₄C tozunun özellikleri b) Titanyum tozunun özellikleri.

HP Kalite B ₄ C		Ti 99.8%	
B: C Oranı	3,85	Al	0.0022
C	% 21,8	B	< 0.0005
N	% 0,7	Bi	< 0.02
O	% 1	Ca	0.0007
Fe	% 0,05	Cl	< 0.01
Si	% 0,15	Co	< 0.01
Al	% 0,05	Cr	0.006
Diğer	% 0,5	Nb	< 0.01
Spesifik Yüzey Alanı	6 - 9 m ² /g	Ni	0.011
Ham yoğunluk	1,5 - 1,7 g/cm ³	Pd	< 0.005
Boyut dağılımı:		Si	0.0059
% 90	6,5 µm	Sn	< 0.01
% 50	2,5 µm	Ta	< 0.005
a % 10	0,4 µm	b V	< 0.005

3.2 Kullanılan Cihazlar

Toz karışımları hazırlanırken polietilen kaplar içine SiC bilyalar konmuş, etanol ilavesi ile bilyalı değirmende 24 saat boyunca karıştırılan tozlar değirmenden alındıktan sonra karışımdaki etanolü uçurmak için 24 saat boyunca Şekil 3.1’deki Spektral incucell marka etüvde bekletilmiştir. Bor karbür ve titanyum tozlarının ağırlık ölçümleri Şekil 3.2’deki Precisa XB 620M marka hassas terazide yapılmıştır.



Şekil 3.1: Spektral Incucell marka etüv.



Şekil 3.2: Precisa XB 620M marka hassas terazi.

Kurutulan tozlar 150 μm aralığındaki elek kullanılarak granülide edilmiştir. Toz karışımları Şekil 3.3’ deki Dr. Sinter 7.40 MK-VII marka SPS cihazında belirlenen sıcaklıklarda basılmıştır. Sinterleme işlemleri vakum ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN olup bu yük malzemeye hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır.



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

Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmekte olup, çalışmada kullanılacak olan tozlar için 40 MPa'dır. Kullanılacak kalıp sisteminin en dışında grafit gömlek, içerisinde grafit kalıp, en içinde ise numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyen grafit kağıt bulunmaktadır. Kullanılan kalıpların çapı 50 mm'dir .

Sinterleme işleminden sonra elde edilen numunelerin kesim işlemi Şekil 3.5'te verilen Struers Labotom-5 marka kesim cihazında elmas kesiciler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Numune yoğunlukları Şekil 3.4'te verilen AND GR-200 marka yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4: AND GR-200 marka yoğunluk ölçüm cihazı.



Şekil 3.5: Struers Labotom-5 marka kesim cihazı.

Numunelerin X ışını analizleri Şekil 3.6’da gösterilen Rigaku Miniflex marka XRD cihazında yapılmıştır. Yüzey parlatma işlemleri Şekil 3.7’de verilen Struers Tegramin-25 marka parlatma cihazında yapılmıştır.

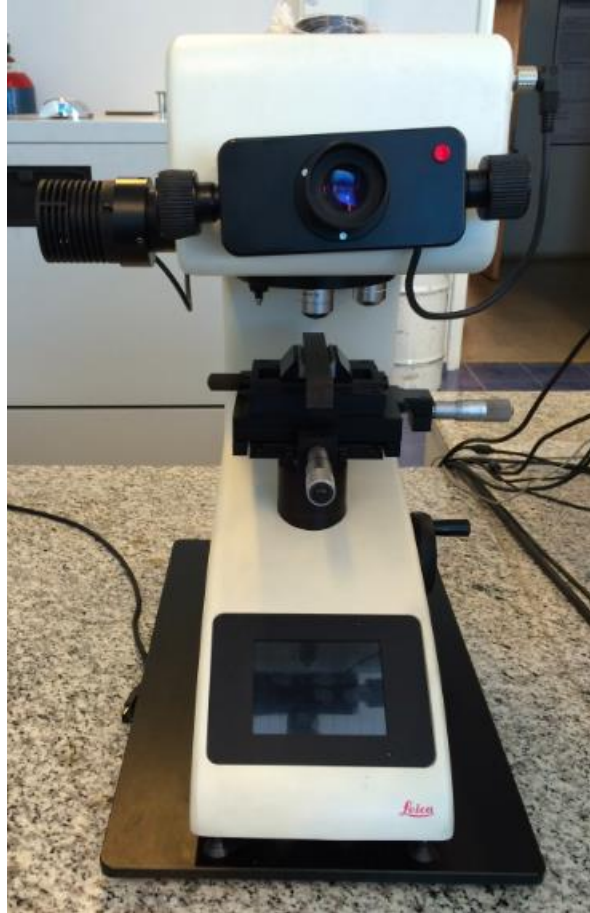


Şekil 3.6: Rigaku Miniflex marka XRD cihazı.



Şekil 3.7: Struers Tegramin-25 marka parlatma cihazı.

Sertlik ölçümleri Şekil 3.8’de gösterilen Leica VMHT MOT marka sertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Leica VMHT MOT marka sertlik ölçüm cihazı.

Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi amacıyla “Ball on disc” deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Şekil 3.9’da gösterilen CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.9 : CSM-Tribometer marka aşınma cihazı.

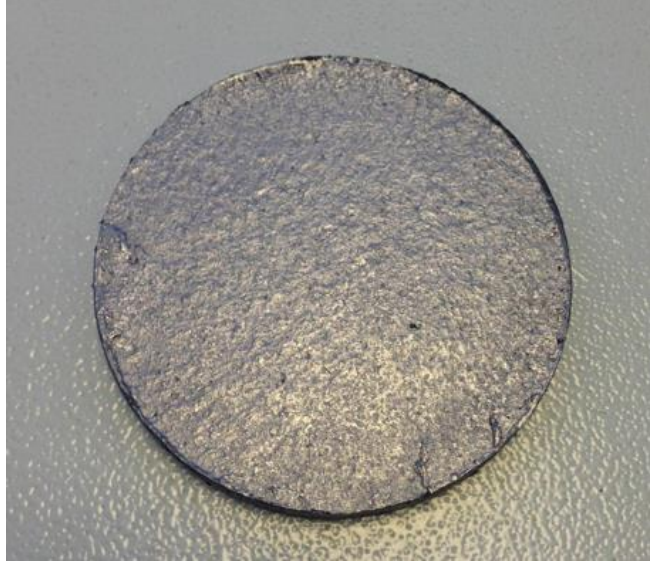
3.3 Deneylerin Yapılışı

Bor karbür ve titanyum karışımı tozlar hacimce %5, %10 ve %15 titanyum içerecek şekilde tartılarak 5 cm çaplı 5mm kalınlığında numuneler oluşturulmak üzere hazırlanmıştır (Şekil 3.10). Bor karbür ve titanyumun toz ağırlıkları Çizelge 3.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 3.2: Başlangıç toz karışımlarının oran ve miktarları.

Ti Oranı	Ti Miktarı (g)	B ₄ C Miktarı (g)
%5	2,2	23,5
%10	4,42	22,26
%15	6,63	21,01

Numuneler 1650°C-1675°C’lerde vakum ortamında ve argon atmosferinde 5 dk süreyle Spark Plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin fiziksel, kimyasal ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Deneydeki proses akışı Şekil 3.11’da verilen akış şemasındaki gibidir.



Şekil 3.10: Sinterlenmiş bor karbür-titanyum numunesi.

Numuneler yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, SEM, XRD ve aşınma analizleriyle karakterize edilmiştir.

Sinterlenen numuneler karakterizasyon için elmas disk ile kesilmiştir. Yoğunluk ölçümleri AND GR-200 marka cihaz kullanılarak Archimed prensibi ile otomatik olarak hesaplanmıştır.

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

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

$$R = V_f / V_b \quad (3.3)$$

F_{net} : efektif yer çekimi

m_b : numune kütlesi

g : yerçekimine bağlı hızlanma

B : sıvıdaki kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

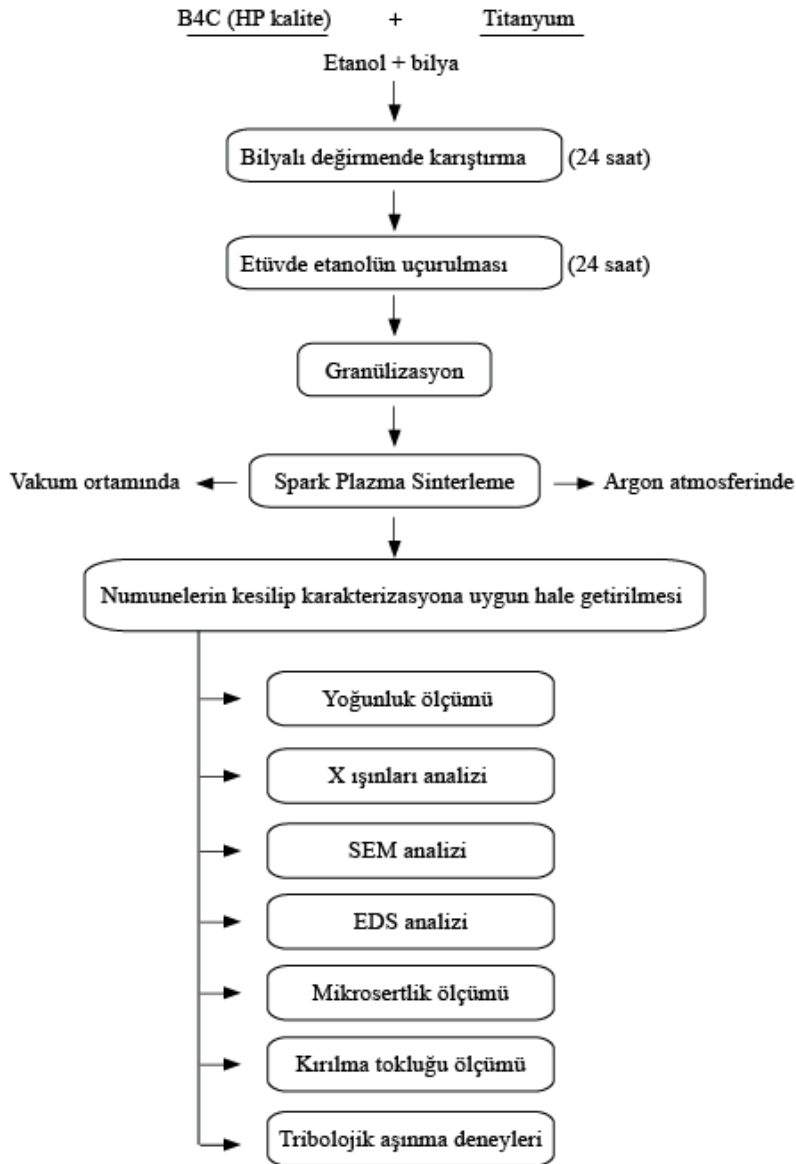
Elde edilen yoğunluk değerlerinden sonra 3.4 formülüne göre numunelerin teorik yoğunlukları hesaplanmıştır.

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

d_1 = numunenin ölçümler sonunda ortaya çıkan yoğunlukların ortalamasını,

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

d_T = elde edilen nihai yoğunluk değerini ifade eder.



Şekil 3.11: Deney akış şeması.

Yoğunluk değerleri alındıktan sonra numunelerin yüzeyleri Struers Tegramin-25 marka parlaticıda parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin fazları Rigaku Miniflex marka XRD cihazı kullanılarak belirlenmiş, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunelerin kırık yüzeylerinde mikroyapı analizi yapılmıştır. Daha

sonra numuneler Leica mikrosertlik cihazında vickers sertlik değeri 1 kg yük uygulanarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu ölçümlerinde elde edilen çatlak boyları 3.5'teki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$K_C=0,0264*(H_v*a)*(E/H_v)^{0,4}*(l^{-0,5}) \quad (3.5)$$

K_C : Kırılma tokluğu ($MNm^{-3/2}$)

E: Young modülü (GPa)

H_v : Sertlik (N/mm^2)

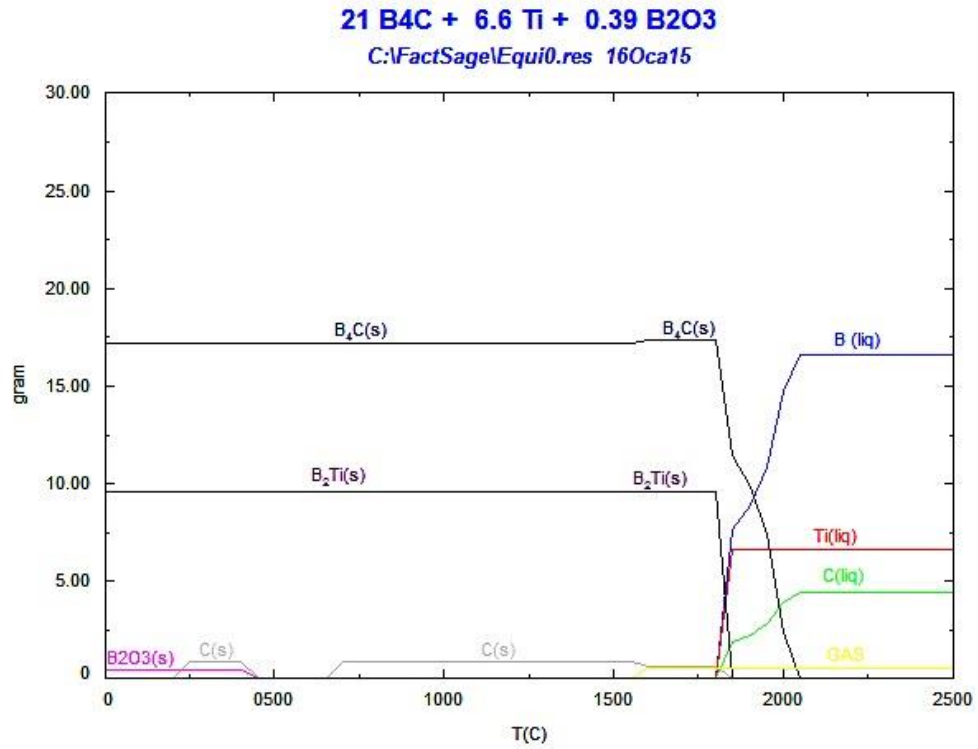
l: Palmqvist çatlak uzunluğunu

a: Köşegen uzunluğunun yarısı

Numuneler son olarak tribolojik aşınma deneyleri yapılmak üzere CSM-Tribometer marka aşınma cihazında alumina toprak yardımıyla, 5 N yük altında, aşınma mesafesi 200 m, aşınma hızı ise 4 cm/s olacak şekilde sürtünme katsayısı analizleri yapılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

B₄C ve Ti karışımından hareketle gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde ilave edilen Ti oranına göre, sıcaklığa bağlı olarak hangi fazların termodinamik olarak mümkün olabileceği Fact Sage 6 termo kimyasal programı ile simüle edilmiş ve %15 Ti içeren yapıda oluşması beklenen bileşimler için Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilde görülebileceği gibi B₄C oda sıcaklığından itibaren Ti ile reaksiyona girip TiB₂ oluşturmaktadır. Oluşan TiB₂ fazı kimyasal kararlılığını 1800°C sıcaklığına kadar korumaktadır. 1800°C’den itibaren B₄C ve TiB₂ sıvı hale geçip bozunmaktadır. Sonuçlar bizim çalışma sıcaklıklarımızda elde ettiğimiz sonuçlarla uyumludur.

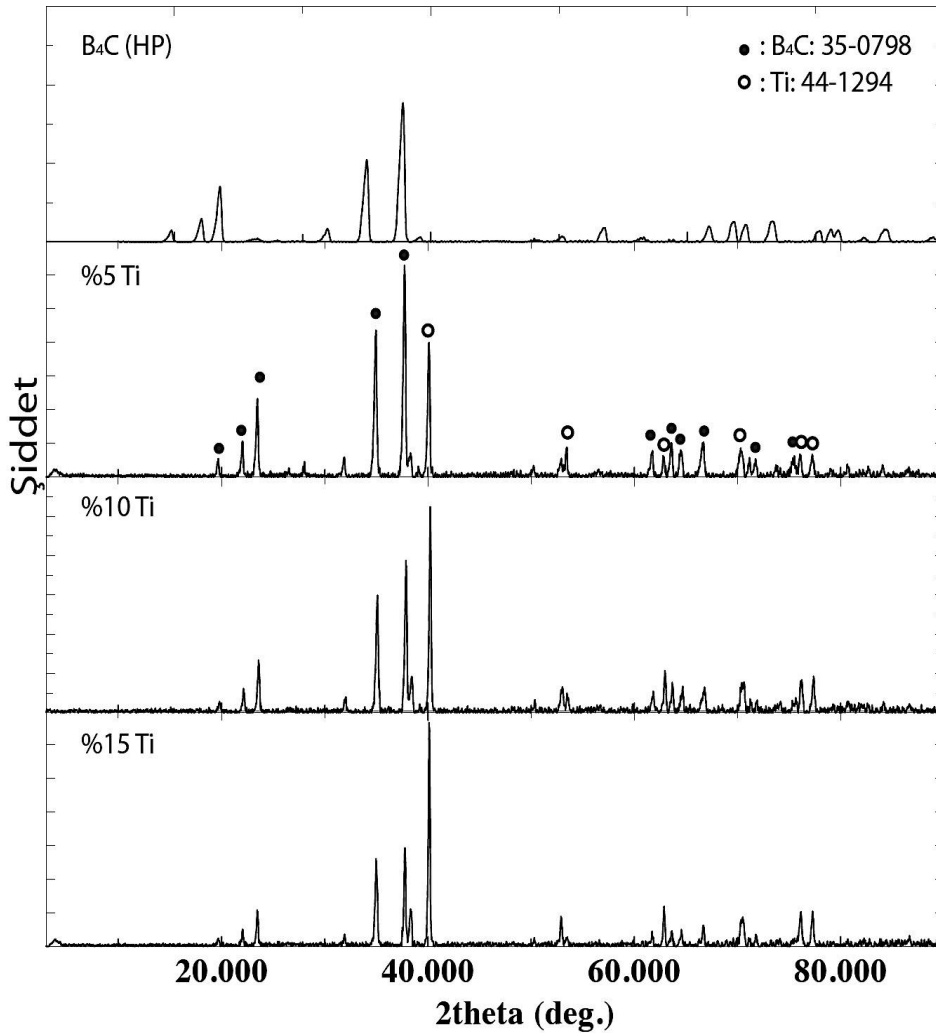


Şekil 4.1 : %85 B₄C- %15 Ti bileşiminde gerçekleşen reaksiyonun sıcaklığa bağlı simülasyon sonucu..

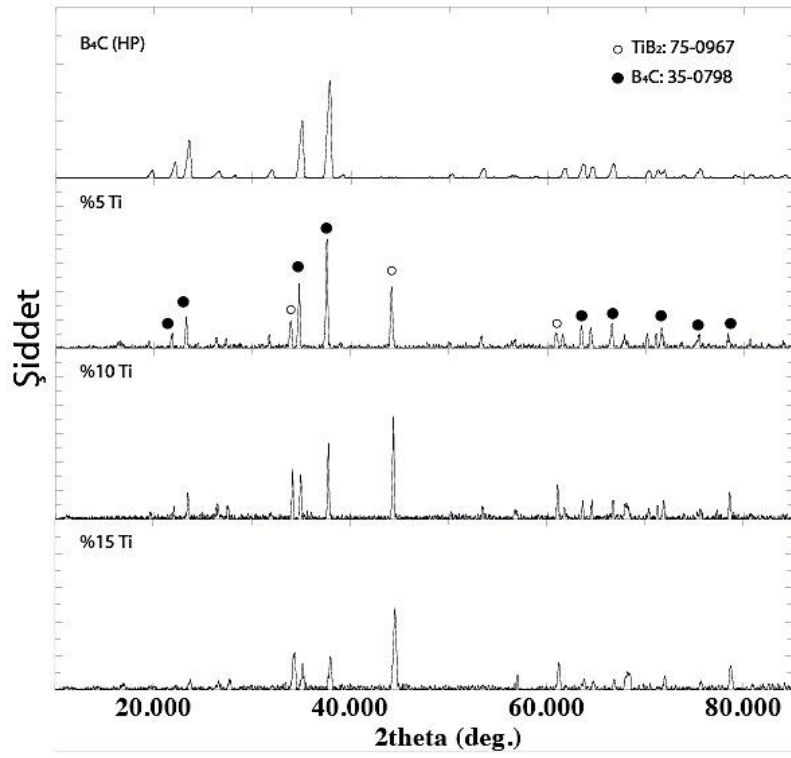
4.1 Numunelerin Faz Analizi

Spark plazma sinterleme deneyleri hacimce %5, %10 ve %15 Ti içeren B₄C numuneleri için vakum ve argon atmosferinde, 1650, 1675 ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında gerçekleşmiştir ve yapılarda oluşan faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle incelenmiştir. Deneylerde kullanılan %5, %10 ve %15 Ti içeren başlangıç tozlarına ait X-ışını analizleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

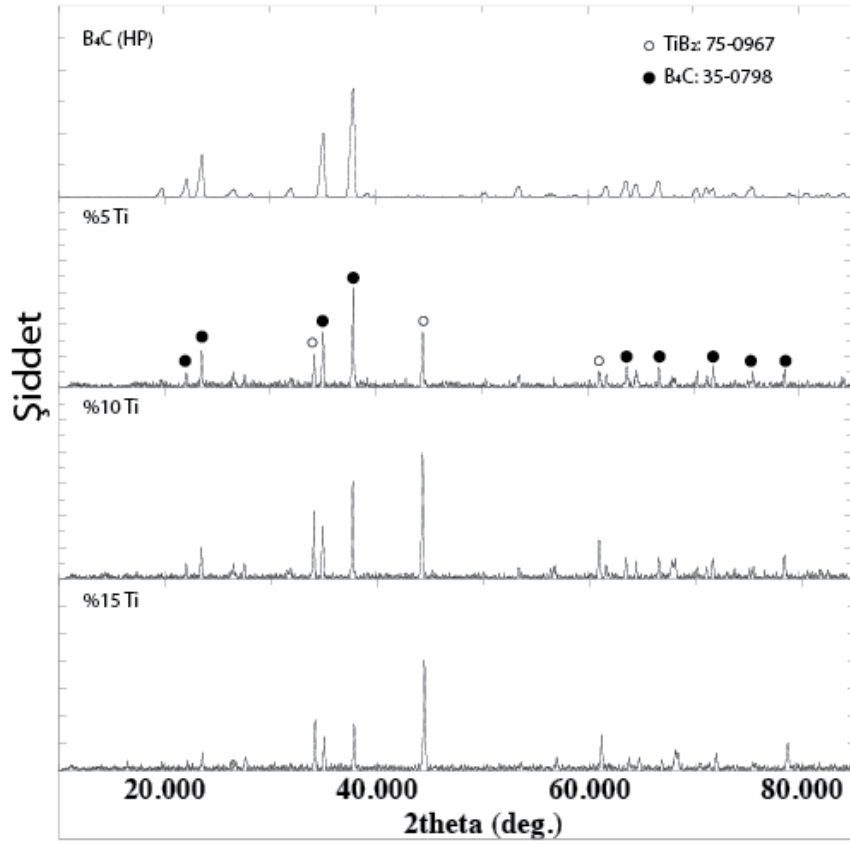
Şekil 4.3 ve 4.4'te %5, %10 ve %15 Ti katkılarıyla, vakum atmosferinde sırasıyla 1650 ve 1675°C'de sinterlenen numunelerin X-ışını analizleri verilmiştir. Şekil 4.5'te ise Argon atmosferinde 1675°C'de sinterlenen %5, %10 ve %15 Ti katkılı numunelerin X-ışını analizleri verilmiştir.



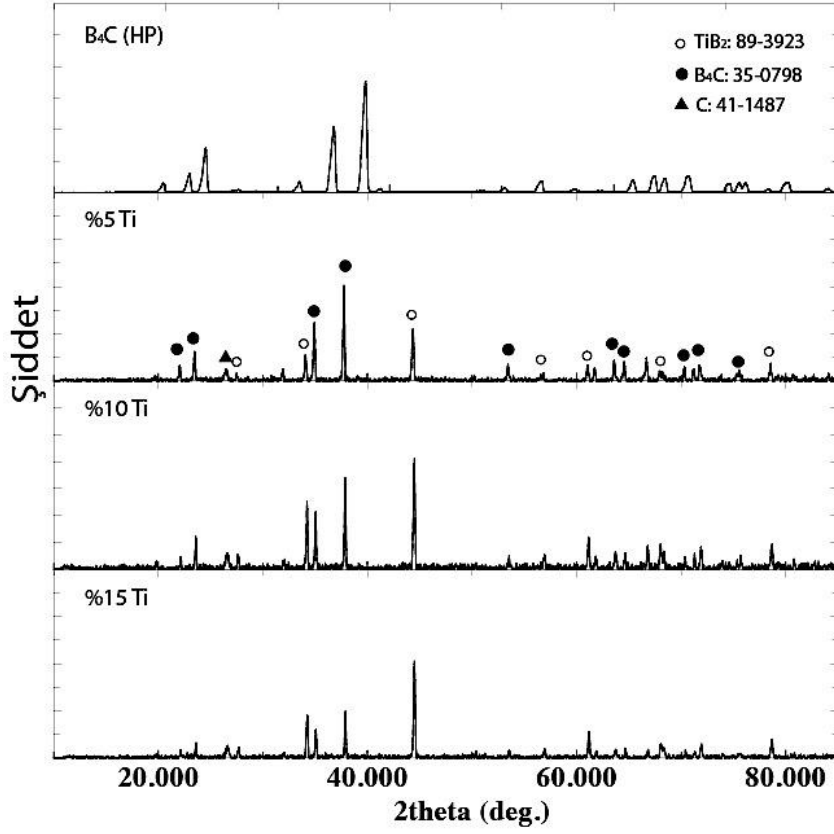
Şekil 4.2 : %5, %10 ve %15 Ti içeren başlangıç tozlarının x-ışını grafikleri.



Şekil 4.3 : 1650°C’de, 40MPa basınç altında, vakum atmosferinde, farklı miktarda Ti katkılarıyla sinterlenen numunelerinin X-ışınları analizi sonuçları.



Şekil 4.4 : %5, %10 ve %15 Ti içeren, 1675°C’de, vakum atmosferinde, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin x-ışını analizleri.



Şekil 4.5 : Argon atmosferinde, 1675°C’de ve 40 MPa basınç altında sinterlenen numunelerin x-ışını analizleri.

Numunelerin X-ışınları analizinde B_4C , TiB_2 ve C fazlarının varlığı görülmektedir. Bu sonuçlar B_4C ve Ti tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu TiB_2 haricinde bir faz oluşmadığı ve Ti metalinin tamamen harcandığı göstermektedir. Yapıya ilave edilen Ti miktarı arttıkça B_4C ’ye ait piklerin şiddetinde azalma görülür.

4.2 Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk İncelemeleri

Spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş numunelerin yoğunluk değerleri AND GR-200 marka hassas yoğunluk ölçme cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüştür. Hacimce %5 Ti katkılı numuneler farklı sıcaklıklarda, 40 MPa basınç altında sinterlenmiştir. Bu numunelerin relatif yoğunlukları Çizelge 4.1’de verilmiştir. B_4C - %5 Ti’ nin teorik yoğunluğu 2.61 g/cm^3 ’tür.

Çizelge 4.1: 1500-1675 °C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde 40 MPa basınç altında sinterlenmiş %5 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk
1500	5	2,38	91
1500	7	2,37	90,8
1650	5	2,43	93,1
1675	5	2,48	95
1675*	5	2,48	95

* Bu numune argon atmosferinde sinterlenmiştir.

% 5 Ti içeren numunelerin yoğunluğu artan sinterleme sıcaklığı ile artmıştır. Sinterleme süresinin yoğunluğa etkisini görebilmek için 1500°C’de 7 dk sürede bir numune daha sinterlenmiştir. Bu deneyde artan sinterleme süresiyle birlikte yoğunlukta bir artış gözlemlenmemiştir. Ar atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numunenin yoğunluğunda, aynı sıcaklıkta vakum ortamında sinterlenen numuneye göre bir artış görülmemiştir. Artan sıcaklıkla birlikte relatif yoğunlukta bir artış gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması porozitelerin kapanmasında etkili olmuştur.

Çizelge 4.2 : 1650-1700°C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde, 40 ve 60 MPa basınçları altında sinterlenmiş % 10 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk
1650	40	2,62	95,8
1650	60	2,58	94,4
1675	40	2,61	95,5
1675*	40	2,56	93,6
1700	40	2,6	95,1

* Bu numune argon atmosferinde sinterlenmiştir.

Hacimce %10 Ti içeren numuneler arasında en yüksek relatif yoğunluğa 1650°C’de 40 MPa basınç altında sinterlenen numunede ulaşılmış olup %95,8 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 : 1650-1675°C sıcaklıkları arasında, vakum ve argon atmosferinde, 40 ve 60 MPa basınçları altında sinterlenmiş % 15 Ti içeren numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk
1650	40	2,64	93,1
1650	60	2,71	95,6
1675	40	2,75	97,0
1675*	40	2,71	95,6

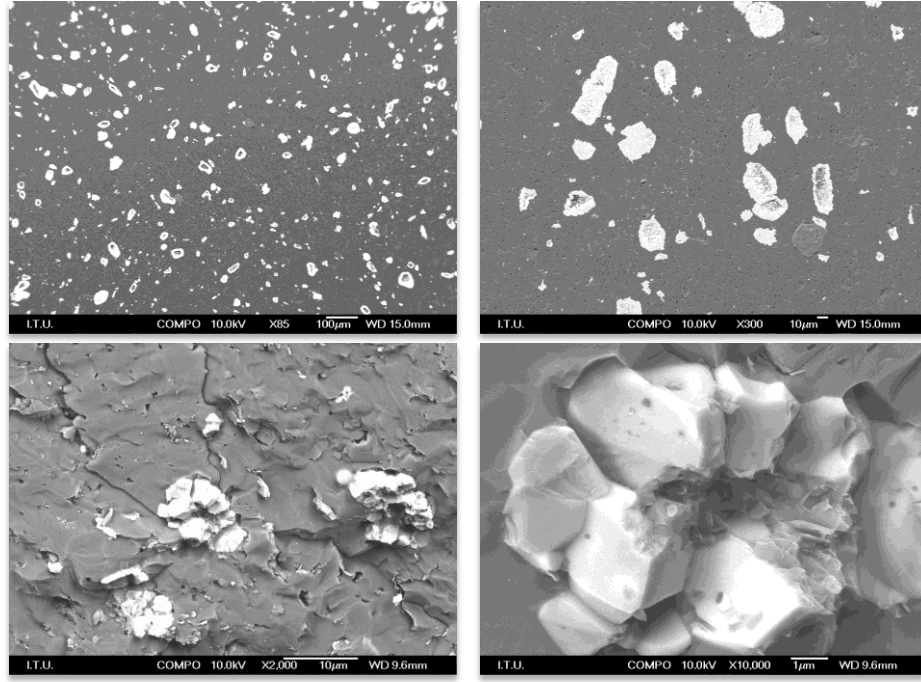
* Bu numune argon atmosferinde sinterlenmiştir.

Hacimce %15 Ti içeren numuneler arasında en yüksek relatif yoğunluğa 1675°C’de 40 MPa basınç altında sinterlenen numunede ulaşılmış olup %97,0 olarak hesaplanmıştır. Sinterleme sıcaklığının ve basıncın artırılması ile yoğunluklarda artış görülmektedir. Ayrıca genel olarak Ti miktarındaki artışın yoğunluklara olumlu etki ettiğini söyleyebiliriz.

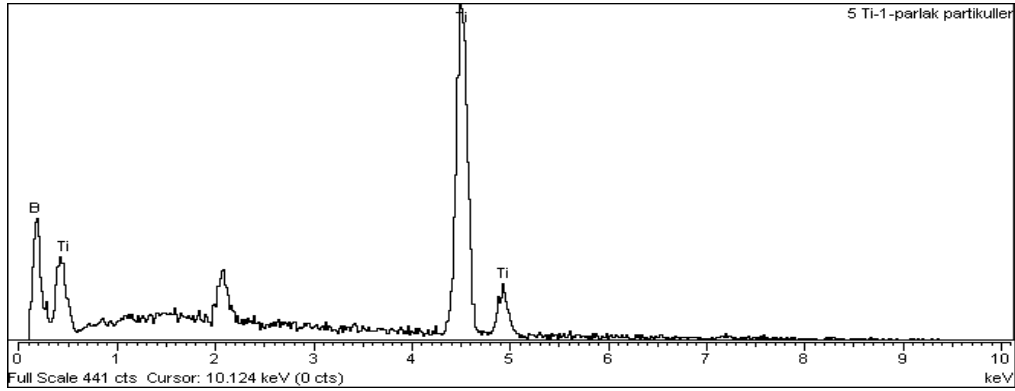
4.3 Mikroyapı İncelemeleri

Vakum ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilen spark plazma sinterleme deneylerinde elde edilen numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiş ve farklı büyütmelerde numunelerin kırık ve parlatılmış yüzeylerinden görüntü alınmıştır.

Vakum atmosferinde 1675’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş ve %95 relatif yoğunluğa sahip B₄C-%5 Ti kompozitinin 85X, 300X, 2000X ve 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Görüntüleme sırasında yapılan Şekil 4.7’de verilen EDS analizi beyaz renkli alanların TiB₂, koyu renkli alanların ise B₄C olduğunu göstermiştir. TiB₂ partikülleri etrafında oluşmuş poroziteler görülmektedir. TiB₂ partikülleri yapıda homojen dağılmayıp aglomere olmuşlardır.

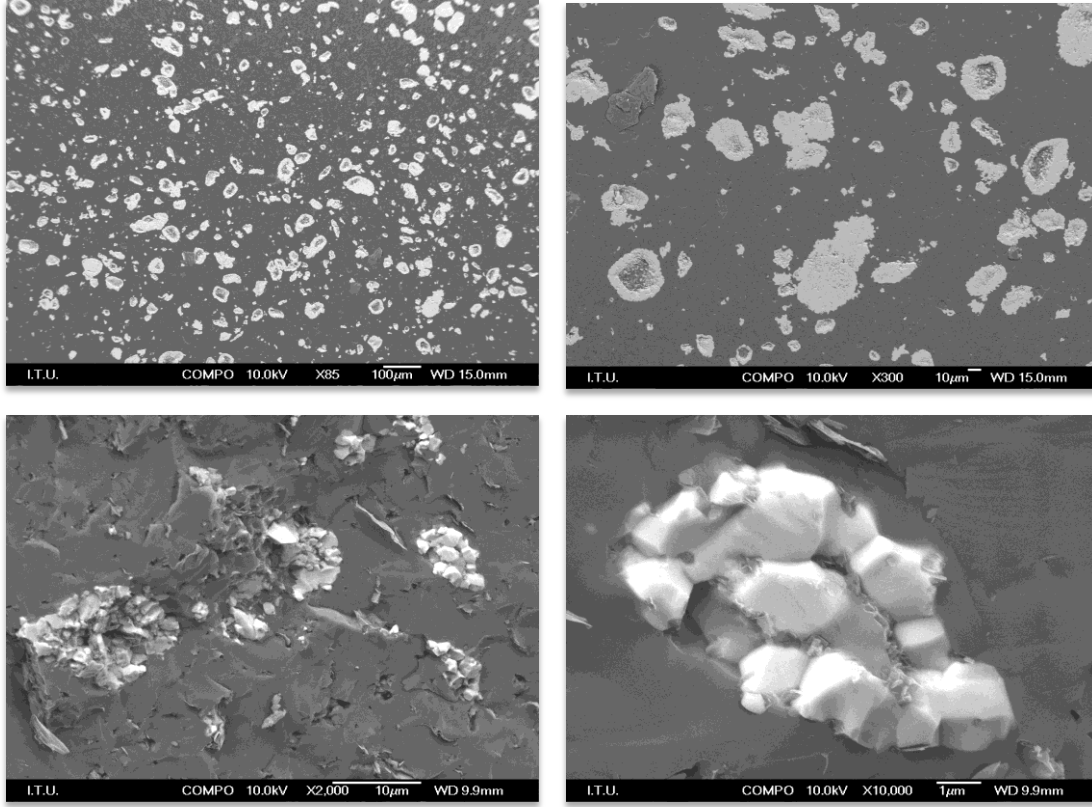


Şekil 4.6: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %5 Ti numunesinin 85X, 300X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.

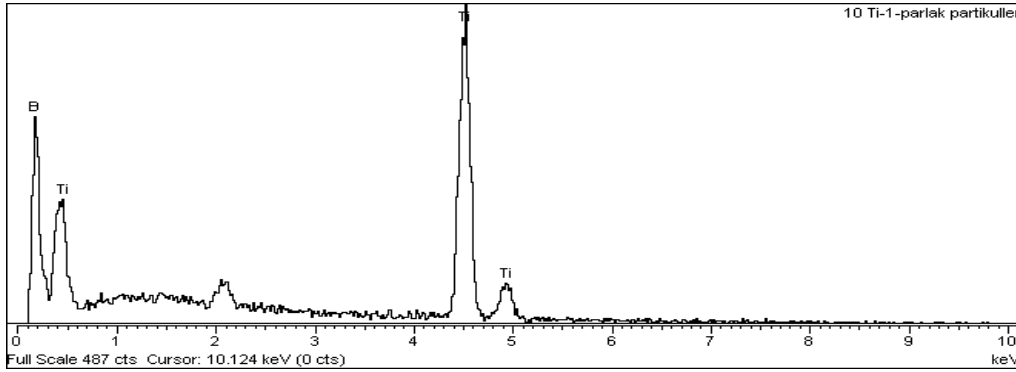


Şekil 4.7: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %5 Ti numunesinin EDS analizi.

Şekil 4.8’de vakum atmosferinde, 1650°C’de, 40 MPa basınç altında 5 dk boyunca sinterlenen %10 Ti katkılı numunenin 85X, 300X, 2000X ve 10000X büyütmede çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüleme sırasında yapılan Şekil 4.9’da verilen EDS analizi beyaz renkli alanların TiB₂, koyu renkli alanların ise B₄C olduğunu göstermiştir. TiB₂ partikülleri etrafında oluşmuş poroziteler görülmektedir. TiB₂ partikülleri yapıda homojen dağılmayıp aglomere olmuşlardır.

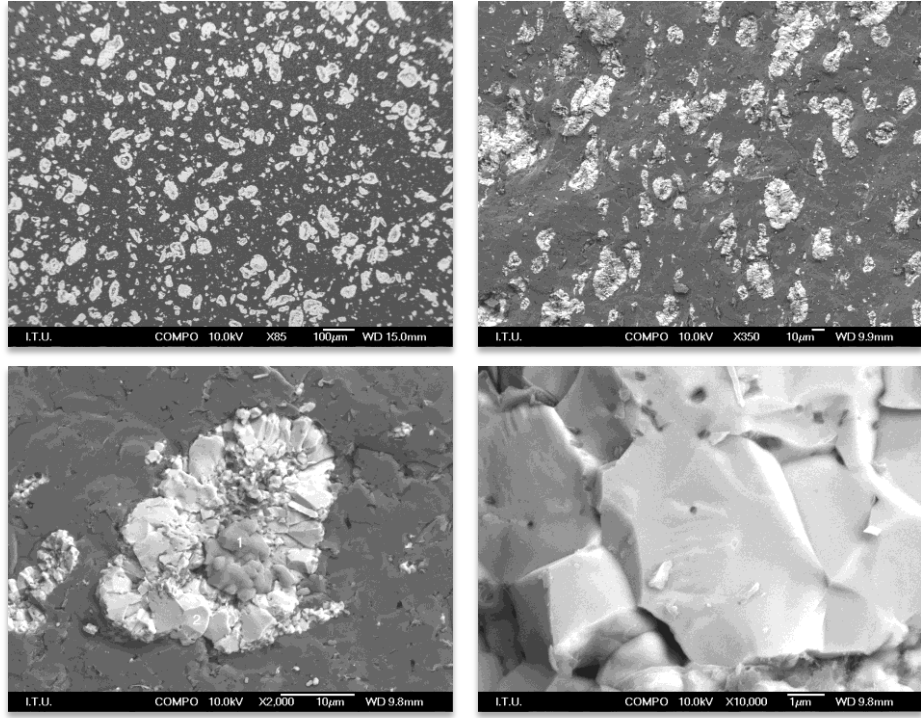


Şekil 4.8: Vakum atmosferinde 1650°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %10 Ti numunesinin 85X, 300X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.

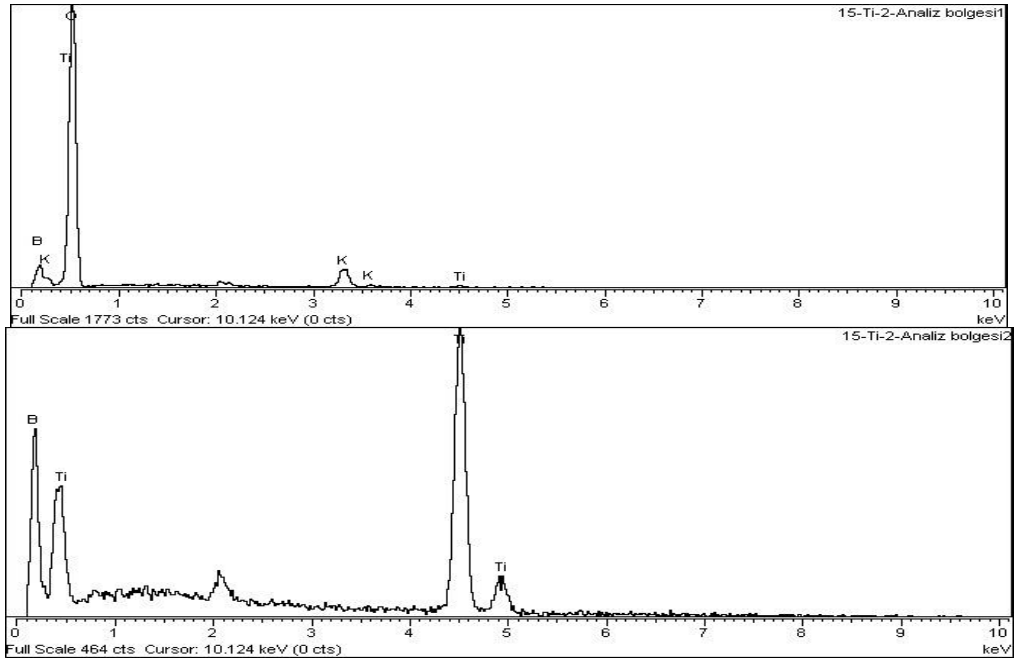


Şekil 4.9 : Vakum atmosferinde 1650°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %10 Ti numunesinin EDS analizi.

Şekil 4.10’da vakum atmosferinde, 1675°C’de, 40 MPa basınç altında 5 dk boyunca sinterlenen %15 Ti katkılı numunenin 85X, 350X, 2000X ve 10000X büyütmede çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüleme sırasında yapılan Şekil 4.11’de verilen EDS analizi 1 numaralı bölgenin Ti ve O’ce zengin olduğunu göstermektedir.

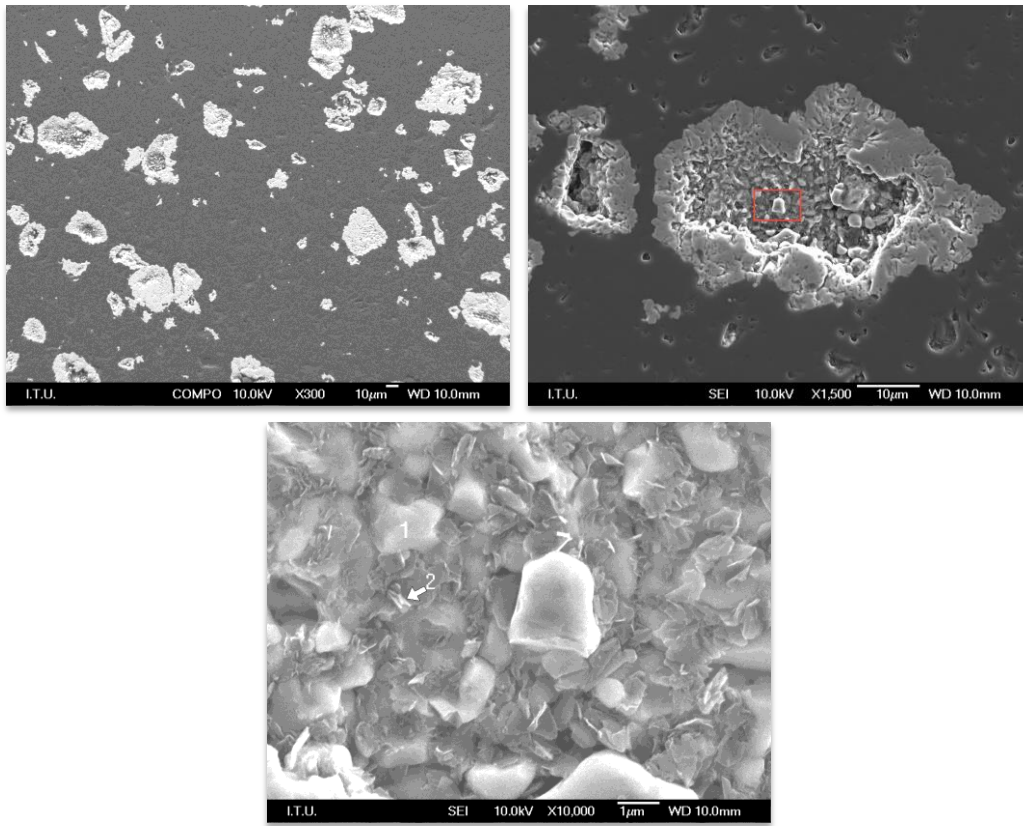


Şekil 4.10: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %15 Ti numunesinin 85X, 350X, 2000X, 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.

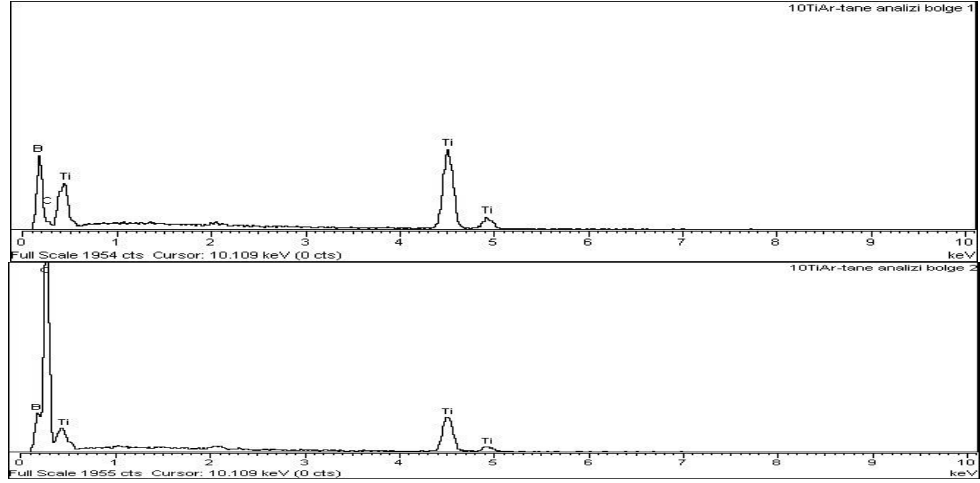


Şekil 4.11: Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %15 Ti numunesinin 1 ve 2 numaralı bölgelerinden alınan EDS analizi.

Argon atmosferinde 1675°C’de 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde spark plazma sinterlenmiş, %93,6 relatif yoğunluğa sahip B₄C-hac. %10 Ti kompozitinin 300X,1500X ve 10000X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü Şekil 4.12’de gösterilmiştir. TiB₂ partiküllerinin aglomere olup sinter öbekleri oluşturdukları ve bu yapıların sıklıkla boyun verme aşamasına gelip kaynaştıkları görülmektedir. TiB₂ yapısındaki lamelli yapının Şekil 4.13’deki EDS analizlerinde yüksek oranda çıkan C dolayısıyla göre grafit olduğu belirlenmiştir. Bu grafit yapısının kompozitin yüzey özelliklerine olumlu bir katkısı olduğu düşünüldüğünden aşındırma deneyleri yapılmıştır.

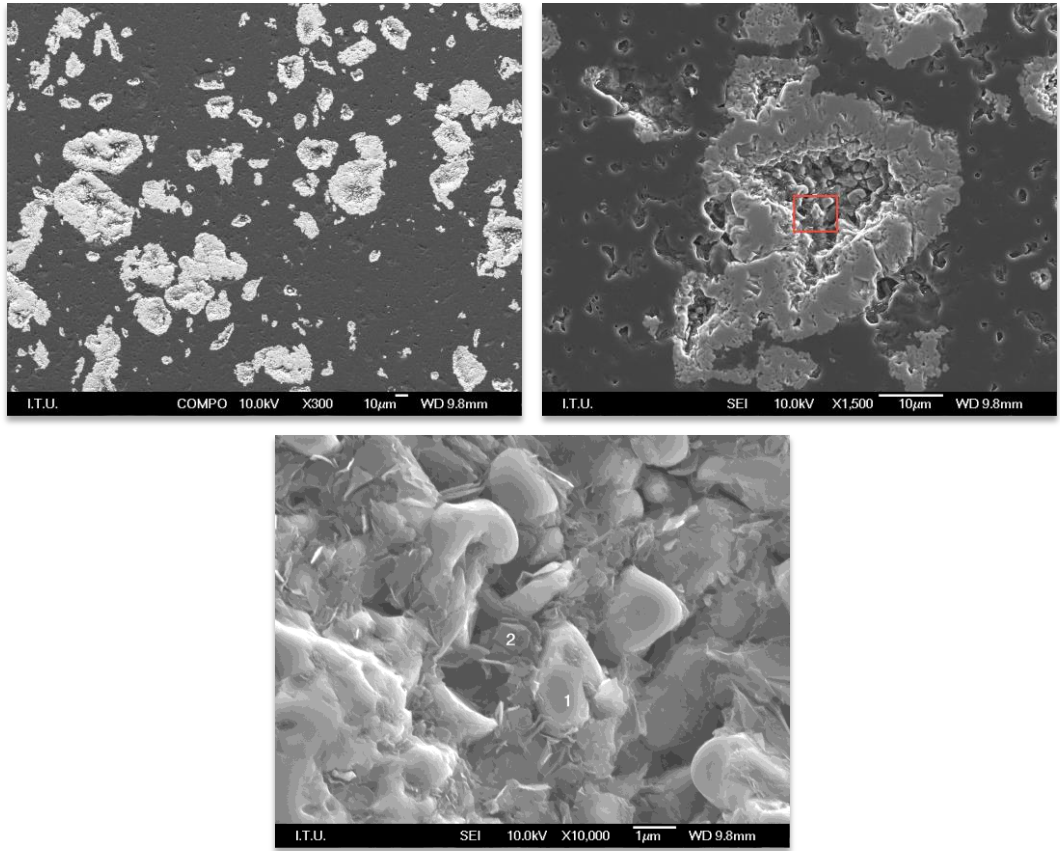


Şekil 4.12: Argon atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %10 Ti numunesinin 300X,1500X ve 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.

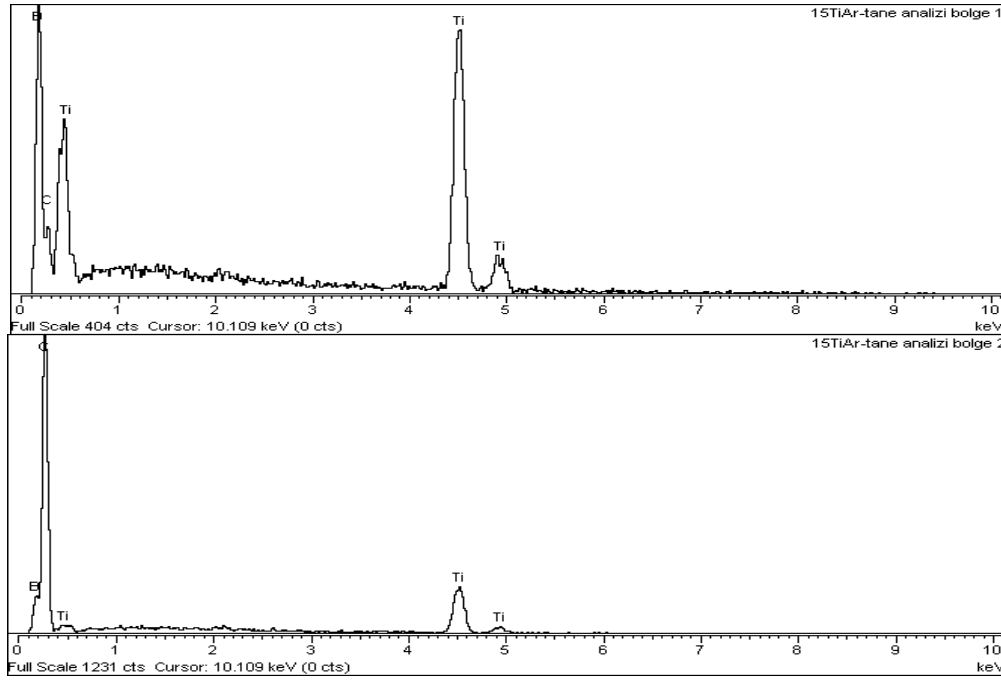


Şekil 4.13: Şekil 4.12'deki 1 ve 2 numaralı bölgelerden alınmış EDS analizi.

Argon atmosferinde 1675°C'de 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde spark plazma sinterlenmiş, %95,6 relatif yoğunluğa sahip B₄C-hac. %15 Ti kompozitinin 300X, 1500X ve 10000X büyütmedeki yüzey görüntüleri Şekil 4.14'de gösterilmiştir. TiB₂ sinter öbeğindeki lamelli yapının Şekil 4.15'deki EDS analizlerine göre grafit olduğu belirlenmiştir.



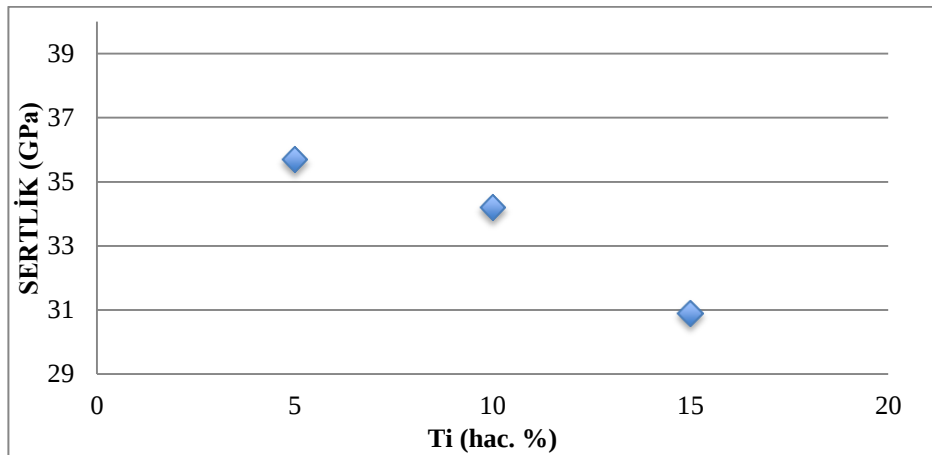
Şekil 4.14: Argon atmosferinde 1675°C'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş B₄C- %15 Ti numunesinin 300X,1500X ve 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri.



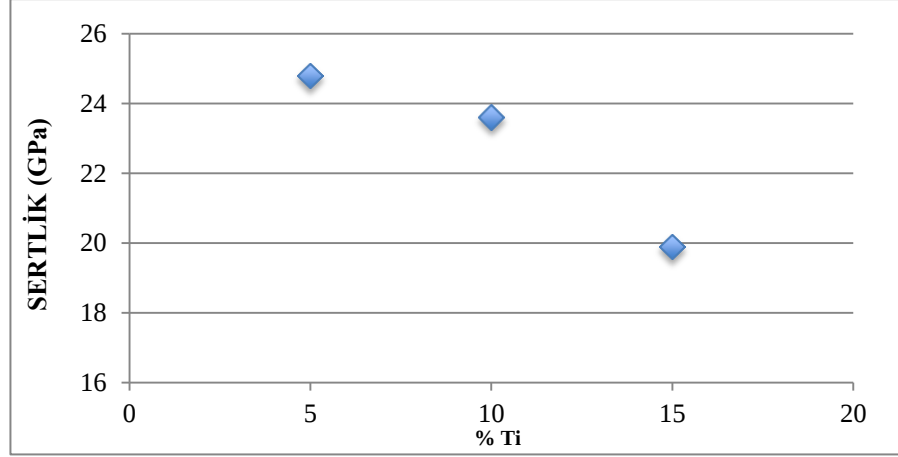
Şekil 4.15: Şekil 4.14’deki 2 numaralı bölgeden alınmış EDS analizi.

4.4 TiB₂ İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkileri

Spark plazma sinterleme yöntemi ile argon atmosferinde 40 MPa basınç altında üretilmiş numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Leica VMHT MOT marka sertlik ölçüm cihazında 1 kg yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Argon atmosferinde 1675°C sinterleme sıcaklığı, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme sürelerinde üretilen bor karbür kompozitlerinin Ti miktarına bağlı sertlik değişimleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Vakum atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numunelerin sonuçları ise Şekil 4.17’de verilmiştir.



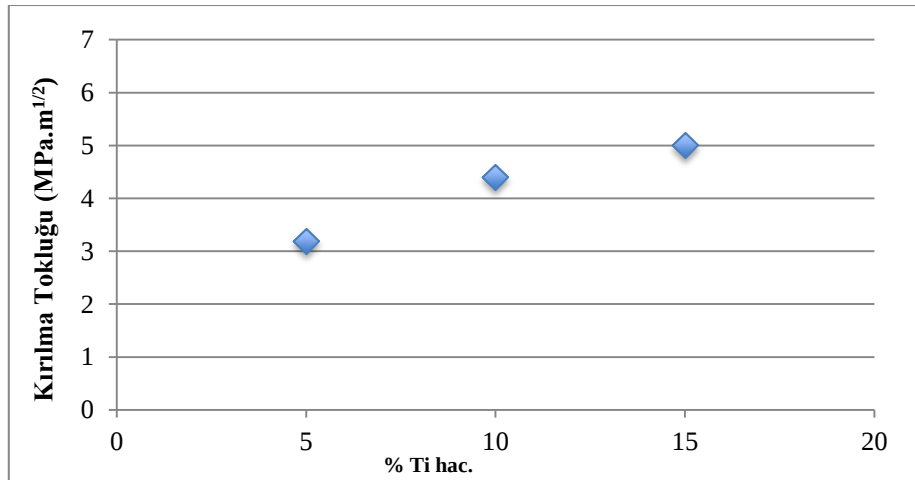
Şekil 4.16 : Argon atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre sertlik değerlerindeki değişim.



Şekil 4.17 : Vakum atmosferinde 1675°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre sertlik değerlerindeki değişim.

Üretilen numunelerde TiB₂ miktarının artmasıyla sertlik sonuçlarında azalma görülmektedir. En yüksek sertlik değeri hacimce %5 Ti katkısı yapılan numunede 35,7 GPa olarak ölçülmektedir. Hacimce %10 ve % 15 Ti içeren numunelerde sertlik değerleri sırasıyla 34,2 ve 30,9 GPa olarak ölçülmüştür.

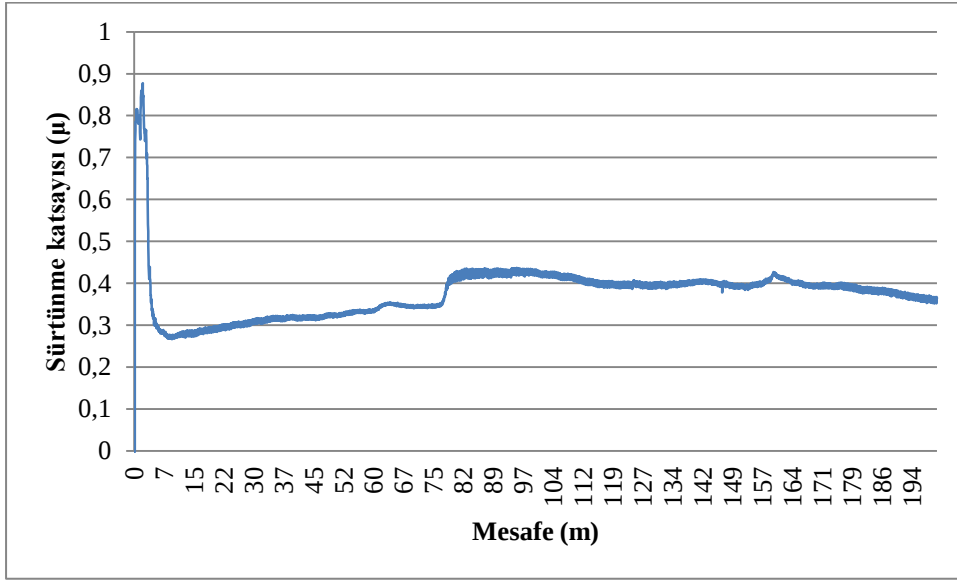
Kırılma tokluğu değerleri indentasyon metoduyla ölçülen sertlik değerlerine paralel olarak çatlak boyuna göre hesaplanmıştır. Yapılan kırılma tokluğu ölçümlerinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 5 MPa.m^{1/2} değeri ile B₄C-hac. %15 Ti numunesinde ulaşılmıştır. Hac. %5 ve hac. %10 Ti içerikli bor karbür kompozitleri ise sırasıyla 3,2 ve 4,4 MPa.m^{1/2} sertlik değerlerine sahiptir. Farklı sinterleme sıcaklığı, süresi ve yapıda oluşan Ti miktarına bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir.



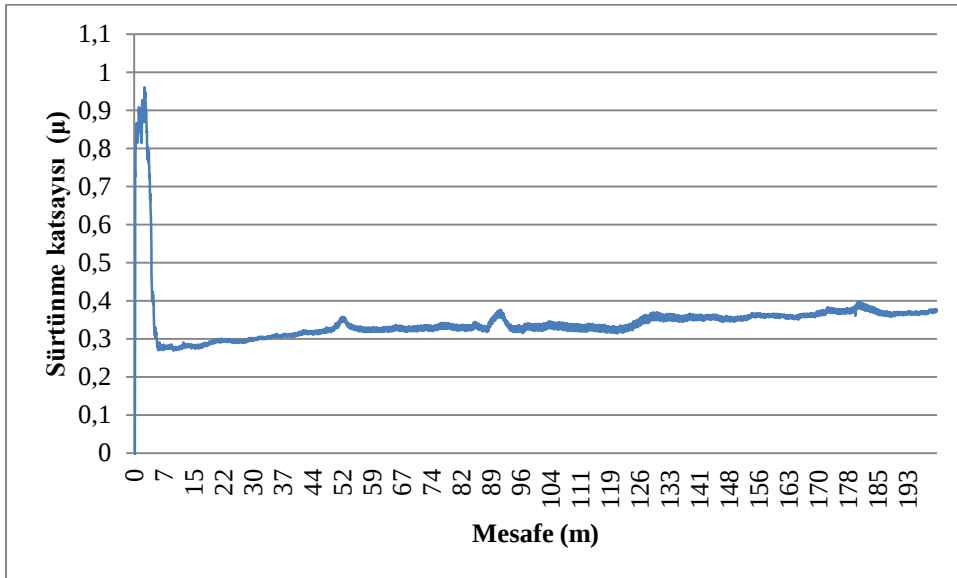
Şekil 4.18 : Argon atmosferinde, 1675°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin Ti içeriğine göre kırılma tokluğundaki değişim.

4.5 Numunelerin Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilen numunelerin tribolojik davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen disk üzeri top deneyleri sonucunda numunelerdeki mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir. Disk üzeri top deneyleri alumina topraklarla 22°C ve %55 bağıl nemde 5 N yük altında yapılmıştır. Toplam aşınma mesafesi 200 m, aşınma hızı ise 4 cm/s olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.19 : %15 Ti içeren, vakum atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri.

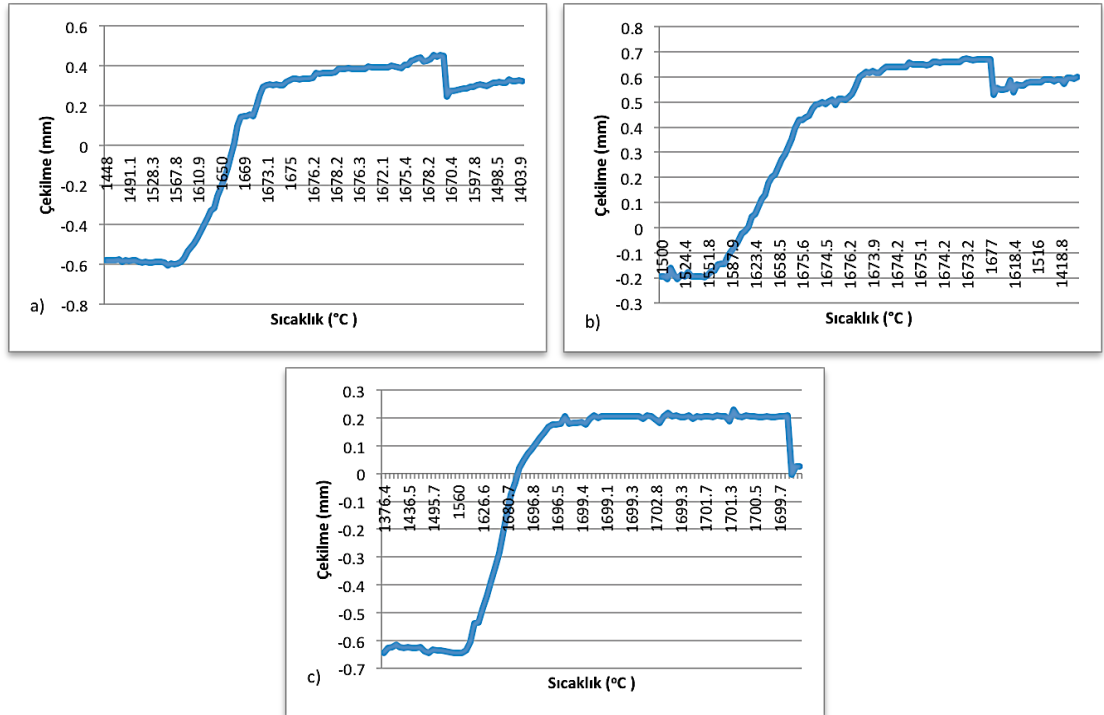


Şekil 4.20 : %15 Ti içeren, argon atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri.

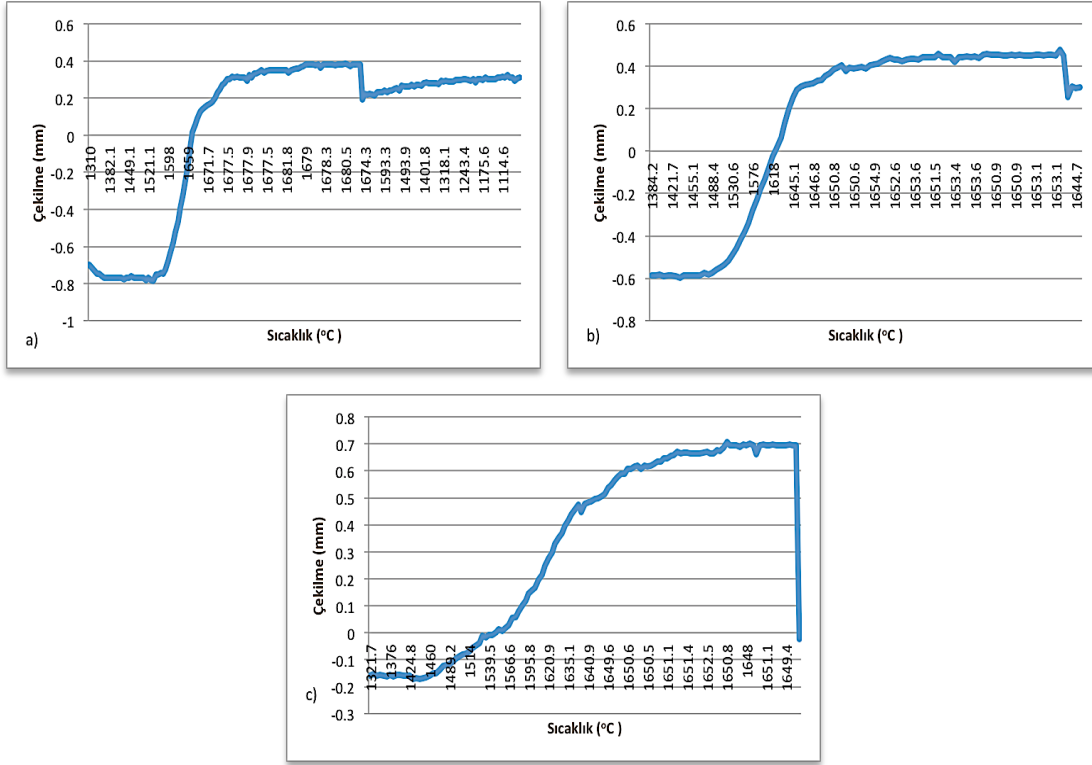
Şekil 4.19’da mesafeye bağlı sürtünme katsayısı verilen, vakum atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.376 μ , Şekil 4.20’de argon atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı ise 0.345 μ ’dir. Argon atmosferinde sinterlenen numunenin sürtünme katsayısının daha düşük olması mikroyapıdaki grafit yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.6 Ti İlavesinin Sinterleme Davranışları Üzerine Etkisi

Argon atmosferinde, 40 MPa basınç altında 1675°C’de sinterlenen %5, %10, %15 Ti içeren numunelerine ait çekilme eğrileri Şekil 4.21’de verilmektedir. Çekilmeye başlama sıcaklıkları %5 Ti içeren numune için 1567°C’dir. %10 ve %15 Ti içeren numuneler için çekilmeye başlama sıcaklıklarında 1°C’lik düşüşler yaşanmıştır. Vakum atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numuneler için çekilmeye başlama sıcaklıkları Şekil 4.22’de verilmiştir. Çekilmeye başlama sıcaklıkları %5 Ti içeren numune 1541°C’de, %10 Ti içeren numune için 1488°C’de, %15 Ti içeren numune için ise 1442°C’dir.



Şekil 4.21 : Argon atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin çekilme grafikleri a) %5 Ti içeren numune b) %10 Ti içeren numune c) %15 Ti içeren numune.



Şekil 4.22 : Vakum atmosferinde, 1675°C’de sinterlenen numunelerin çekilme grafikleri a) %5 Ti içeren numune b) %10 Ti içeren numune c) %15 Ti içeren numune.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada hacimce %5, %10 ve %15 Ti içeren B_4C -Ti kompozitlerinin spark plazma sinterleme yöntemiyle $1500^{\circ}C$ - $1700^{\circ}C$ arasında değişen sinterleme sıcaklıkları ile 40 MPa ve 60 MPa basınç altında, vakum ve argon atmosferlerinde spark plazma sinterleme deneyleri yapılmıştır.
2. Hacimce %5, %10 ve %15 Ti içeren tozlar; bilyalı değirmende, etanol içerisinde, SiC bilyalar yardımıyla 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırılan başlangıç tozları $100^{\circ}C$ sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutulmalarının ardından 150 μm açıklığa sahip elek yardımıyla granülizasyon işlemine tabi tutulmuştur.
3. Hazırlanan toz karışımlarının X-ışınları analizi yapılmış ve karışım sırasında herhangi bir yeni faz oluşmadığı görülmüştür.
4. Tozlar granüle edildikten sonra, reaktif sinterleme işlemi sonrası nihai ürün olarak elde edilmek istenen boyutlar 50 mm çap ve 5 mm kalınlığında diskler olduğundan kullanılan toz malzeme miktarı karışımın teorik yoğunluğu baz alınarak belirtilen hacime göre hesaplanarak tartılmış ve sinterleme için hazırlanmıştır.
5. Spark plazma sinterleme deneyleri, hacimce %5, %10 ve %15 Ti içeren bor karbür numuneleri için $1500^{\circ}C$ - $1700^{\circ}C$ arasında değişen sinterleme sıcaklıkları ile 40 MPa ve 60 MPa basınç altında, vakum ve argon atmosferlerinde spark plazma sinterleme deneyleri yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerleri incelenerek, X-ışınları analizi ve SEM görüntülemesi ile karakterize edilmeleri amaçlanmıştır.
6. Spark plazma sinterleme yöntemiyle elde edilen numuneler elmas disk yardımıyla hassas kesme cihazında kesildikten sonra yoğunlukları Archimed tekniği ile ölçülmüş, elde edilen değerlerin teorik yoğunluklara bölünmesiyle rölatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Numune yüzeyleri karakterizasyon çalışmaları ve mekanik deneyler için parlatılmıştır.
7. Vakum atmosferinde 1500 - $1700^{\circ}C$ arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen hacimce %5 Ti içeren B_4C -Ti kompozit

numunelerinin X-ışınları analizi sonucu, B_4C ve Ti tozları arasındaki kimyasal reaksiyonlar neticesinde TiB_2 haricinde bir faz oluşmadığı ve Ti metalinin tamamen harcandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca yapıya ilave edilen Ti miktarı arttıkça B_4C 'ye ait piklerin şiddetinde azalma görülmektedir.

8. Numunelerin rölatif yoğunlukları incelendiğinde; vakum ve argon atmosferinde 40 MPa basınç altında yapılan spark plazma sinterleme sonucu üretilen B_4C -hacimce %5 Ti numunelerinde en yüksek relatif değer $1675^{\circ}C$ 'de 5 dk sinterleme süresinde hem vakum hem de argon atmosferinde elde edilen numunelerde %95 olarak ölçülmüştür. Sıcaklık artışının numunelerin porozitelerinin kapanmasına genel olarak olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir. B_4C -hacimce %10 Ti numunelerinde en yüksek relatif değeri vakum atmosferinde $1650^{\circ}C$ 'de 5 dk sinterleme süresinde elde edilen numunede %95,8 olarak ölçülmüştür. B_4C -hacimce %15 Ti numunelerinde ise en yüksek relatif yoğunluk değerine vakum atmosferinde $1675^{\circ}C$ 'de 5 dk sinterleme süresinde elde edilen numunede %97 ile ulaşılmıştır.

9. Argon atmosferinde, $1675^{\circ}C$ 'de, 40 MPa basınç altında %5, %10 ve %15 Ti katkılarıyla sinterlenen numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntülerinde, koyu renkli bölgelerin B_4C , beyaz renkli bölgelerin ise TiB_2 olduğu EDS analizlerinde belirlenmiştir. TiB_2 partiküllerinin aglomere olup sinter öbekleri oluşturdukları ve bu yapıların sıklıkla boyun verme aşamasına gelip kaynaştıkları görülmektedir. TiB_2 tanelerindeki lamelli yapının EDS analizlerine göre grafit olduğu belirlenmiştir.

10. Vakum atmosferinde yapılan deneylerde elde edilen numunelerin ortalama sertlik değerleri 24 GPa civarındadır. Argon atmosferinde ise en yüksek sertlik değeri hacimce %5 Ti içeren numunede 35,7 GPa olarak ölçülmüştür. Hacimce %10 ve %15 Ti içeren numunelerde sertlik değerleri sırasıyla 34,2 ve 30,9 GPa olarak ölçülmüştür.

11. Numunelerin kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, kırılma tokluğunun Ti miktarının artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değerine $5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile hac. %15 Ti içeren bor karbür numunesinde ulaşılmıştır. Hacimce %5 ve %10 Ti içeriğine sahip bor karbür kompozitlerinde ise sırasıyla 3,2 ve 4,4 $\text{MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Kırılma tokluğundaki artış, B_4C ve TiB_2 arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığı

sebebiyle mikroçatlak oluşumunun çatlak ilerleyişini durdurması sayesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

12. Numunelerin sürtünme katsayıları incelendiğinde, %15 Ti içeren, vakum atmosferinde 1675°C’de, 40MPa basınç altında, 5 dk sinterleme sürelerinde sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.376 μ olarak belirlenmiştir. %15 Ti içeren, argon atmosferinde 1675°C’de, 40MPa basınç altında, 5 dk sinterleme sürelerinde sinterlenen numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.345 μ ’dir. Argon atmosferinde sinterlenen numunenin sürtünme katsayısının daha düşük olması mikroyapıdaki grafit yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

13. Argon atmosferinde, 40 MPa basınç altında 1675°C’de sinterlenen %5, %10, %15 Ti içeren numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıkları incelendiğinde %5 Ti içeren numune için çekilmeye başlama sıcaklığı 1567°C’dir. %10 ve %15 Ti içeren numuneler için çekilmeye başlama sıcaklıklarında 1°C’lik düşüşler yaşanmıştır. Vakum atmosferinde 1675°C’de sinterlenen numuneler için çekilmeye başlama sıcaklıkları %5 Ti içeren numune için 1541°C, %10 Ti içeren numune için 1488°C, %15 Ti içeren numune için ise 1442°C’dir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bor Karbür Ön Fizibilite Raporu**, ETİ HOLDİNG A.Ş. Genel Müdürlüğü, ANKARA, Mayıs 2003
- [2] **Karabaş, K.**, (2006). Bor karbür üretimi, yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [3] **Aktop, Sercan**, (2010), Mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin bor karbür-titanyum diborür kompozitlerine etkilerinin incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [4] **Çınar, F., Ergun, N. ve Yucel, O.**, (2007). Preparation of B₄C-SiC composites by Reactive Hot Pressing, İstanbul.
- [5] **Üstünova, A. B.** (2012). Bor Karbür Titanyum Diborür Kompozitlerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [6] **Thevenot, F.**, (1990). Boron carbide-A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 205-225.
- [7] **Conde O., Silvestre A. J. and Oliveira J. C.** Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films.
- [8] **Schwetz K. A.**, (1999). Boron carbide, boron nitride, and metal boride, Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Editions, Wiley-VCH Verlag GmpH.Weinheim, Germany.
- [9] **Skorokhod, V., Vlajic M. D. and Krstic V. D.** (1998). Pressureless sintering of B₄C-TiB₂ ceramic composites. *Materials Science Forum*, 282–283, 219–224.
- [10] **Cho, N.**, (2006). Processing of Boron Carbide, *PhD Thesis*, Georgia Institute of technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- [11] **Mohanty, R.M., Balasubramanian, K. and Seshadri, S.K.**, (2007). Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃-Mg-C based micropyrretic process, *Journal of Alloys and Compounds*, **441**, 85-93.
- [12] **Weimer, A.W.**, (1997). Thermochemistry and kinetics, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, Chapman & Hall, London, England.
- [13] **Akarsu C.** (2009): Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü

- [14] **Nuket Ergün**, (2006): Reaktif Sıcak Presleme Yöntemiyle B₄C/SiC Kompozitlerinin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [15] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, (2003). Bor Raporu.
- [16] **Sepin O. A.**, (2004): Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [17] **Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.**, (2003): *High Strength B₄C-TiB₂ Composites Fabricated by Reaction Hot Pressing*, Journal of European Ceramic Society, **23**, s1123-1130.
- [18] **Kurtluoğlu K.**, (2007). Titanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [19] **Habashi, F.**, (1997), Boron, in Handbook of extractive metallurgy, Vol. 4 pp. 1985-2028, Wiley-VCH.
- [20] **Rao J., Cruz R., Lawson K. J., Nicholls J. R.**, (2004). Carbon and Titanium Diboride Multilayer Coatings, Diamond and Related Materials, **13**, s2221-2225
- [21] **Anal A., Bandyopadhyay T. K., Karabi D.**, (2006). Synthesis and Characterization of TiB₂ Reinforced Iron Based Composites, Journal
- [22] **Ebin B.**, (2007). Hexagonal Boron Nitride, Hard Metal Compounds Lecture, İ.T.Ü. İstanbul.
- [23] **Tjong S. C., Tam K. F.**, (2006). Mechanical and Thermal Expansion Behaviour of HIPped Aluminum – TiB₂ Composites, Material Chemistry and Physics, **97**, s91-97.
- [24] **Zavitsanos P. D., Morris J. R.**, (1983). Synthesis of Titanium Diboride by a Self – Propagating Reaction, Ceramic Engineering and Science Proceeding, **4**, s624-633.
- [25] **J Saito T., Fukuda T., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S.**, (1997). Synthesis of Ultrafine Titanium Diboride Particles by Rapid Carbothermal Reduction in Particulate Transport Reactor, Journal of Materials Science, **32**, s3933-3938.
- [26] **Koh Y., Lee S., Kim H.**, (2001). Oxidation Behaviour of Titanium Boride at Elevated Temperatures, Journal of American Ceramic Society, **84**, s239-241.
- [27] **Kulpa A., Troczynski T.**, (1995). Oxidation of Titanium Diboride Powders, Journal of American Ceramic Society, **79**, s518-520.
- [28] **Montgomery L. C.**, (1992). Process for Producing Titanium Diboride and Boron Nitride Powders, U. S. Patent No: 5100845.
- [29] **Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H.**, (2000). Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride, Journal of Physics: Condensed Matter, **12**, s7205-7222
- [30] **Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K. Wada T. ve Nishikawa H.**, (1999). Boron Nitride as a Lubricant Additive, Wear, **232**, 199- 206.

- [31] **Jansen M.**, (2002). Hexagonal Boron Nitride, High Performance Non-Oxide Ceramics II p.4-38
- [32] **Schwarzkopf P., Kieffer R.**, (1953). Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides, And Silicides; The Basic Constituents Of Cemented Hard Metals And Their Use As High-Temperature Materials, New York, Macmillan.
- [33] **Campbell I. E.**, (1967). High-Temperature Materials and Technology, Wiley, New York.
- [34] **Hausner H. H.**, (1960). Modern Materials Vol.2, Academic Press, New York.
- [35] **Holt J. B., Kingman D. D., Bianchini G. M.**, (1985). Kinetics of Combustion Synthesis of TiB₂ Materials Science and Engineering, 71, s321-327.
- [36] **Kim J. J., McMurtry C. H.**, (1985). TiB₂ Powder Production for Engineered Ceramics, Ceramic Engineering and Science Proceeding, 6, s1313.
- [37] **Logan K. V.**, (1989). Process for Making Highly Reactive Sub-micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5160716.
- [38] **Logan K.V.**, (1994). Material Made From Highly Reactive Sub-Micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5275781.
- [39] **Kaptay G., Kuznetsov S. A.**, (1999). Electrochemical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts, Plasma and Ions, 2, s45-56.
- [40] **Schlain D., McCawley F., Wyche C.**, (1969). Electrodeposition of Titanium Diboride Coatings, Journal of Electrochemical Society, 116, s1227-1228.
- [41] **Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonser B. W.**, (1949). The Vapor – Phase Deposition of Refractory Materials, Journal of Electrochemical Society, 96, s318-333.
- [42] **Brynstad J., Bamberger C. E., Heatherly D. E., Land J. F.**, (1985). Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders, High Temperature Science, 19, s41.
- [43] **Weimer A. W.**, (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, s90-91-94-131-188-236-237, Chapman&Hall, Colorado.
- [44] **Adams R. M.**, (1964). Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes, Interscience Publishers, New York.
- [45] **Mroz C.**, (1995). Titanium Diboride, American Ceramic Society Bulletin, 74, s158-159.
- [46] **Yuhua Z., Aiju L., Yansherg Y., Ruixia S., Yingcai L.**, (2004). Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B₄C Matrix Composites, Materials Research Bulletin 39, s1615-1625.
- [47] **Schwartz M.**, (2002). Encyclopedia of Materials, Parts, and Finishes, CRC Press, New York.

- [48] **Jiang Z., Rhine W. E.,** (1993). Preparation of Titanium Diboride from the Borothermic Reduction of TiO_2 , $TiO_x(OH)_y$, or $Ti(O-n-Bu)_4$ – Derived Polymers, *Journal of European Ceramic Society*, 12, s403-411.
- [49] **Richerson D. W.,** (1992). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*, Second Ed., s444-460.
- [50] **Şahin F.Ç. ve Yeşilçubuk A.** (2007). B_4C - ZrB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile B_4C - TiB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ve sıcak presleme ile eldesi, BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342.
- [51] **GENÇKAN D.H.,** (2009). Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile B_4C - SiC Kompoziti Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [52] **Kang, S. J. L.,** (2005). *Sintering, densification grain growth and microstructure*, Butterworth-Heinemann Elsevier, England.
- [53] **Somunkıran, İ. ve Özel, S.,** (2006). Fe esaslı toz alaçımında sinterleme Sıcaklığının aşınma direncine etkisi, *11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu*, 153-157.
- [54] **Lame, O., Bellet, D., Michiel, M. D. ve Bouvard, D.,** (2004). Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography, *Acta Materialia*, 52(4), 977-984.
- [55] **Url-2** <http://www.turktoz.gazi.edu.tr> alındığı tarih: 15.08.2008.
- [56] **Orlovskaya, N. ve diğ.,** (2003). Design and manufacturing B_4C - SiC layered ceramics for armour applications, *105th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Nashville,Tennessee, USA, April 27-30, 89-97.
- [57] **Rahaman, M. N.,** 2003. *Ceramic processing and sintering*, G, Marcel Dekker Inc.,USA.
- [58] **Şahin, F. Ç.** (2014). *Ceramic Metarials*, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ders notları.
- [59] **Çelik, Y.,** (2010). Bor karbür'ün spark plazma yöntemiyle sinterlenmesi, çeşitli sinterleme katkılarının sinterleme ve malzeme özelliklerine etkisi.
- [60] **Barsoum, M. W.,** (2003). *Fundamentals of ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.
- [61] **Haglund S. and Argen, J.,** (1998). Solid State Sintering of Cemented Carbides An Experimental Study, *Zeitschrift fur metallkunde*, 89, 5, 316-322.
- [62] **German, R. M.,** (1996). *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [63] **Besson J., Valin E., Lointier P. and Boncoeur M.,** (1992). Densification of Titanium Diboride by Hot Isostatic Pressing and Production of Near-Net-Shape Components.
- [64] **Upadhyaya, G.S.** (2000). *Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- [65] **Akın, İ.**, (2010). ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu.
- [66] **Coşkun, M.K.** (2011). Biomalzeme Amaçla Ti-6Al-4V Alaşım Tozlarının SPS ile Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ufuk Şahin

Doğum Yeri ve Tarihi: Fatih 13.06.1988

E-Posta: ufuksahistanbul@gmail.com

Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi