

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**%3,5 KARBON NANOTÜP İÇEREN BORKARBÜR YAPISINA
DEĞİŞEN ORANLARDA GRAFEN NANOPLAKA İLAVESİ İLE OLUŞAN
KOMPOZİTLERİN SPS YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem BALCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**%3,5 KARBON NANOTÜP İÇEREN BOKARBÜR YAPISINA
DEĞİŞEN ORANLARDA GRAFEN NANOPLAKA İLAVESİ İLE OLUŞAN
KOMPOZİTLERİN SPS YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Erdem BALCI
(506171409)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506171409 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Erdem BALCI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “%3,5 KARBON NANOTÜP İÇEREN BORKARBÜR YAPISINA DEĞİŞEN ORANLARDA GRAFEN NANOPLAKA İLAVESİ İLE OLUŞAN KOMPOZİTLERİN SPS YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Cengiz KAYA**
Sabancı Üniversitesi

Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 12 Haziran 2019





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda danışmanlık görevimi yürüten, tez çalışması süresince maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, akademik hayatımda örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Çalışmalarım esnasında ihtiyaç duyduğumda her zaman yanımda olan değerli hocam Doç. Dr. İpek Akın Karadayı'ya,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde önemli katkı sağlayan ve hiçbir yardımı esirgemeyen laboratuvar sorumlumuz H. Hüseyin SEZER'e,

Aynı çalışma ortamını paylaştığım ve bana her zaman destek olan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Barış YAVAŞ'a, Araş. Gör. Fatih Kırbıyık'a, Yük. Müh. Burak Çağrı OCAK'a, Yük. Müh. Melis KAPLAN'a, Müh. Mustafa YILDIZ'a, Müh. Halil İbrahim FİLİZ'e, Müh. Ayberk ÇETİNBAĞ'a,

Tez yazımım süresince kendi işlerini bırakıp benim işlerim ile ilgilenen değerli ev arkadaşım Müh. Rıdvan ORMAN'a,

Deneyisel çalışmalarımda yardımcı olan Müh. Semih ATEŞ'e ve Müh. Doğanç TARI'ya,

Son olarak, eğitim hayatım boyunca kendi rahatlarında fedakarlık edip benim iyi bir eğitim almam için her türlü imkanı bana sunan ve desteklerini her zaman bana hissettiren sevgili annem, babam ve abime,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Erdem Balcı
(Araştırma Görevlisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Bor Karbür.....	3
1.2 Bor Karbürün Kristal Yapısı	5
1.3 Bor Karbürün Kimyasal Özellikleri	6
1.4 Bor Karbürün Mekanik Özellikleri	6
1.5 Bor Karbürün Kullanım Alanları	7
1.6 Bor Karbürün Üretim Yöntemleri	8
1.6.1 Bor oksitin karbotermik redüksiyonu	8
1.6.2 Bor oksitin magnezyum ile redüksiyonu	9
1.6.3 Elementlerinden üretim.....	9
2. SİNERLEME	11
2.1 Sinterleme Aşamaları	12
2.2 Sinterleme Mekanizmaları	14
2.3 Katı Hal Sinterlemesi	15
2.4 Sıvı Faz Sinterlemesi.....	17
2.5 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler	18
2.6 Sinterleme Metodları.....	19
2.6.1 Basınç yardımlı sinterleme.....	19
2.6.1.1 Sıcak presleme (HP).....	20
2.6.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	21
2.6.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	22
2.7 B ₄ C'nin Sinterlenmesi.....	29
3. KARBON VE ALLOTROPLARI	33
3.1 Grafen.....	33
3.1.1 Grafen takviyeli kompozitler	35
3.1.2 Bor karbür-grafen kompozitleri	36
3.2 Karbon Nanotüp (CNT)	37

3.2.1 Karbon nanotüp takviyeli kompozitler.....	39
3.2.2 Bor karbür-karbon nanotüp kompozitleri.....	40
3.3 CNT-GNP İlaveli Kompozitler	40
3.3.1 Kırılma tokluğu artırma mekanizmaları.....	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1 Hammadde Karakterizasyonu	43
4.2 Kompozitlerin Şekillendirilmesi	45
4.3 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları	48
4.3.1 Üretilen kompozitlerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi	49
4.3.2 Üretilen kompozitlerin x-ışını difraksiyonu yöntemiyle faz analizleri	49
4.3.3 Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	49
4.3.4 Üretilen kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu.....	50
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	51
5.1 Üretilen Kompozitlerin Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi.....	51
5.2 Numunelerin Faz Analizleri	55
5.3 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu	56
5.4 Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	59
5.4.1 Üretilen kompozitlerin sertlik ölçümü sonuçları.....	59
5.4.2 Üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu ölçüm sonuçları	61
6. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

B₄C	: Bor Karbür
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
CNT	: Karbon Nanotüp
GNP	: Grafen Nanoplaka
HP	: Sıcak Pres
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
Al₂O₃	: Alümina



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluk değeri
W_s	: Numune ağırlığı
W_s	: Numunenin suda asılı ağırlığı
$^{\circ}$	: Derece(Açı)





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bor karbürün genel özellikleri [4].	3
Çizelge 2.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler [11].	13
Çizelge 2.2 : Sinterleme Türleri [4].	15
Çizelge 2.3 : SPS yöntemi ile üretilebilecek malzemeler [11, 22].	23
Çizelge 3.1 : Grafenin genel özellikleri [33].	34
Çizelge 3.2 : Çeşitli malzemelerin mekanik özellikleri [32].	38
Çizelge 4.1 : H.C Starck-Grade HS, AB 134566 kalite B ₄ C tozu.	43
Çizelge 4.2 : CNT tozunun özellikleri.	44
Çizelge 4.3 : GNP tozunun özellikleri.	45
Çizelge 4.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan bileşimler ve numune kodları.	45
Çizelge 4.5 : Üretilen numunelere ait sinterleme parametreleri.	48
Çizelge 5.1 : Üretilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri.	52
Çizelge 5.2 : Üretilen numunelerin sertlik değerleri.	59
Çizelge 5.3 : Üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri.	61



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Bor-karbon ikili denge diyagramı [4].	4
Şekil 1.2 : B/C oranının sertliğe etkisi [4].	4
Şekil 1.3 : Bor karbürün kristal yapısının şematik gösterimi [6].	6
Şekil 1.4 : Bor karbürün kullanım alanları. a) refrakter malzemesi, b) zırh malzemesi, c) nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, d) kesme cihazındaki nozüller [10].	8
Şekil 2.1 : Bronz partikülleri arasında boyun oluşumun SEM görüntüsü [12].	11
Şekil 2.2 : Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişimler [11].	13
Şekil 2.3 : Çok kristalli malzemelerdeki sinterleme mekanizmaları [4].	14
Şekil 2.4 : İki küre modeli [11].	16
Şekil 2.5 : Sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri [11].	17
Şekil 2.6 : Sıvı faz sinterlemedeki yoğunlaşma aşamaları [11].	18
Şekil 2.7 : Çözelti-tekrar çökelme işlemi ve tane yerleşimi [11].	18
Şekil 2.8 : Sinterleme metodları [4].	19
Şekil 2.9 : Sıcak pres sisteminin şematik görüntüsü [4].	20
Şekil 2.10 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü [4].	22
Şekil 2.11 : SPS sisteminin şematik görüntüsü [26].	24
Şekil 2.12 : Toz partikülleri arasından darbeli doğru akımın ilerleyişi [11].	25
Şekil 2.13 : Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri [11].	26
Şekil 2.14 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [11].	27
Şekil 3.1 : Tek tabakalı grafen yapısı [33].	34
Şekil 3.2 : Grafen üretim yöntemlerinin şematik görüntüsü [35].	35
Şekil 3.3 : Grafenin yuvarlanıp CNT eldesinin şematik görüntüsü [48].	37
Şekil 3.4 : a) Tek duvarlı (SWCNT), b) çok duvarlı (MWCNT) CNT yapıları [49].	37
Şekil 4.1 : B ₄ C tozunun partikül boyut sonuçları.	44
Şekil 4.2 : Kullanılan tozların mikroyapı görüntüleri.	44
Şekil 4.3 : Spark Plazma Sinterleme Sistemi.	45
Şekil 4.4 : Hielscher UP 200 HT Ultrasonik el homojenizatörü.	46
Şekil 4.5 : a) Üretimde kullanılan grafit kalıp, punç ve kağıt, b) Kalıp içi, c) Kalıbın battaniye ile sarılmış hali.	47
Şekil 4.6 : Kalıbın SPS sistemi içerisindeki görüntüsü.	48
Şekil 4.7 : Palmqvist tipi çatlak.	50
Şekil 4.8 : JEOL JSM 7000F model alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.	50
Şekil 5.1 : BO, BCNT ve BGNT3 kompozitlerine ait çekilme eğrileri.	52
Şekil 5.2 : Üretilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri.	53
Şekil 5.3 : B ₄ C başlangıç tozunun ve üretilen kompozitlerin XRD analizleri.	55
Şekil 5.4 : a) B ₀ , b) BCNT, c) BGNT05, d) BGNT1, e) BGNT2, f) BGNT2 numularına ait kırık yüzey görüntüleri.	57
Şekil 5.5 : a)BCNT, b),c),d),e)BGNT2 numunelerine ait kırık yüzey görüntüleri.	58
Şekil 5.6 : Numunelere ait Vickers mikrosertlik değerleri.	60

Şekil 5.7 : Üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri	61
Şekil 5.8 : BGNT2 numunesine ait parlak yüzey görüntüleri.	63
Şekil 5.9 : BGNT2 numunesine ait farklı bir bölgenin parlak yüzey görüntüsü.	64



**%3,5 KARBON NANOTÜP İÇEREN BORKARBÜR YAPISINA
DEĞİŞEN ORANLARDA GRAFEN NANOPLAKA İLAVESİ İLE OLUŞAN
KOMPOZİTLERİN SPS YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Seramik malzemeler yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılık, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, düşük elektrik ve ısı iletkenliği ve metallere göre daha hafif olmaları gibi özellikleri nedeniyle günümüzdeki önemli malzeme gruplarından birini oluşturmaktadırlar. Bu seramik malzemelerden birisi de bor karbürdür (B_4C).

Bor karbür, metalik olmayan sert malzemeler grubu içerisinde yer alan, elmas ve kübik bor nitridin ardından bilinen en sert üçüncü malzeme olma özelliği taşıyan ileri teknoloji seramik bir malzemedir. Bor karbür düşük yoğunluk ($2,52 \text{ g/cm}^3$), yüksek sertlik (31,5 GPa), yüksek aşınma direnci, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek nötron absorpsiyon kesiti gibi üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca, bor karbür yüksek mukavemet/yoğunluk oranına sahip olup kimyasal açıdan en kararlı bileşiklerden biridir. Bor karbür sahip olduğu bu üstün özellikleri nedeniyle kendisine geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Balistik zırh uygulamaları, nükleer reaktörlerdeki kontrol çubuğu, aşındırıcı cihazların nozülleri gibi alanlarda B_4C sıklıkla kullanılmaktadır.

B_4C gibi seramik malzemelerin sahip oldukları yüksek ergime sıcaklıkları nedeniyle döküm yöntemiyle şekillendirilmeleri imkansızdır. Bu tür malzemeler genellikle sinterleme yöntemi ile şekillendirilir. B_4C ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genellikle sinterleme yöntemi olarak sıcak pres (HP) veya sıcak izostatik pres (HIP) yöntemleri tercih edilmiştir. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen sinterleme yöntemlerine göre daha yeni bir teknik olan spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretimler gerçekleştirilmiştir. SPS yöntemi toz partiküllerinin tek eksenli basınç ve akımın aynı anda malzemeye uygulanması ile sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi prensibine dayanır. Sistem düşük voltaj ve yüksek darbeli doğru akım ile çalışır. SPS yöntemi diğer sinterleme tekniklerine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede teorik yoğunluğa yakın malzeme üretimine olanak sağlaması nedeniyle ön plana çıkan bir yöntemdir. B_4C gibi malzemelerin sahip oldukları kuvvetli kovalent bağları nedeniyle geleneksel sinterleme yöntemleri ile düşük sıcaklıkta yüksek yoğunlukta üretilmesi oldukça zordur. SPS yöntemi bu açıdan seramik malzemelerin sinterlenmesinde oldukça önemli bir yöntemdir. Deneysel çalışmalar kapsamındaki üretimler İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc. model spark plazma sinterleme (SPS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında monolitik B_4C , B_4C -CNT ve B_4C -CNT-GNP kompozitleri üretilmiştir. Aynı çalışma grubu tarafından daha önce yapılan B_4C -CNT kompozitlerinin SPS ile üretimi ile ilgili çalışmadaki ideal bileşim olan hacimce %3,5 CNT ilavesi sabit tutulup, yapıya değişen oranlarda (hac. %0,5-3) GNP ilavesi yapılarak CNT ve GNP'nin aynı anda ilavesinin B_4C 'nin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üretimler monolitik B_4C numunesi için 1650°C , diğer numuneler için

ise 1600°C sinterleme sıcaklığında, 100°C/dk ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süresi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretimler sonrasında numunelerin karakterizasyonunu yapmak amacıyla yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiş, Vickers sertliği ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür. Numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonu da tamamlanmıştır.

Yapılan yoğunluk ölçümlerinde GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin yoğunluk değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri %97,9 değeri ile B₄C-CNT(hac. %3,5)-GNP(hac. %0,5) numunesinde elde edilmiştir. Yapılan sertlik ölçümlerinde yoğunluk ölçümleri ile benzer şekilde GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin sertlik değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. En yüksek sertlik değeri 32,3 ± 0,3 GPa olarak %0,5 GNP ilaveli numunede elde edilmiştir. Numunelerin kırılma tokluğu ölçümlerinde %2 GNP ilavesine kadar artan GNP ilavesi ile kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmiş olup, daha yüksek GNP ilavelerinde ise kırılma tokluğu değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. En yüksek kırılma tokluğu değeri ise hacimce %2 GNP içeren numunede 6,20 ± 0,16 MPa·m^{1/2} olarak elde edilmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde CNT ve GNP'lerin çatlakları köprüleyerek ve onların yönlerini değiştirerek çatlak enerjilerini azalttığı ve bu sayede de kırılma tokluğu değerlerinde artışa neden oldukları belirlenmiştir.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE - 3,5%
CARBON NANOTUBE COMPOSITES WITH ADDITIONAL VARIANT
AMOUNTS OF GRAPHENE NANOPATELET PREPARED BY SPS**

SUMMARY

Ceramic materials have many advanced properties such as high melting temperature, high temperature resistance, chemical stability, high hardness, high strength and high wear resistance. Besides, they are also cost effective materials. Because of these properties, they are one of the important material groups. One of these ceramic materials is boron carbide (B_4C).

Boron carbide is an advanced ceramic material which is the third hardest known material after diamond and cubic boron nitride in the group of non-metallic hard materials. Boron carbide has superior properties such as low density ($2,52 \text{ g/cm}^3$), high hardness (31,5 GPa), high wear resistance, high melting temperature, high neutron absorption cross section. Furthermore, boron carbide has a high strength/density ratio and is one of the most chemically stable compounds. Boron carbide has a wide range of use due to its superior properties. B_4C is widely used in ballistic armor applications, nuclear industry as a control bar in nuclear reactors, nozzles of abrasive devices.

Graphene, which can be defined as carbon monolayer; has low density and high strength, high electrical and thermal conductivity properties; thus, it has become a frequently used as an additive material. Besides, Graphene is a highly effective additive to increase the fracture toughness of ceramic materials with the help of various toughening mechanisms. Similar to graphene, carbon nanotubes which can be defined as rounded and rolled form of graphene, are characterized by low density and high strength, electrical and thermal conductivity. When they are added to ceramic materials, they improve the sintering behavior and fracture toughness of these materials.

Ceramic materials such as B_4C are difficult to produce by casting because of their high melting temperatures. For this reason, these materials are usually produced by sintering method. Sintering is a heat treatment that enables the bonding of the fine powder particles in contact with each other by atomic scale mass transport at temperature above half the absolute melting temperature ($<2/3T_{\text{erg}}$). When the studies in the literature related to B_4C are examined, hot press (HP) or hot isostatic press (HIP) methods are generally preferred as sintering method. In this study, spark plasma sintering (SPS) method has been used. The SPS method is a new technique according to the above mentioned sintering methods. SPS method is based on the principle of performing sintering with the application of uniaxial pressure and current to the powder particles at the same time. The system operates with low voltage and high pulsed direct current. SPS method comes to the forefront because it allows production of materials close to the theoretical density at a lower temperature and in less time than other sintering techniques. Due to the strong covalent bonds of materials such as B_4C , it is very difficult to produce these materials at low temperature with high density by conventional sintering methods. In this respect, SPS method is a very important

method for sintering ceramic materials. For the production of samples, SPS 7.40 MK VII with 20.000 A capacity, SPS Syntex Inc. model spark plasma sintering (SPS) in ITU Metallurgical and Materials Engineering department is used.

In experimental studies, monolithic B₄C, B₄C-CNT and B₄C-CNT-GNP composites were produced. The addition of 3,5% CNT by volume to the structure, which is the ideal composition in the study of the production of B₄C-CNT composites previously produced by SPS by the same study group, was made constant. With the addition of GNP with varying proportions (0,5-3% by volume), The effect of simultaneous addition of CNT and GNP on the properties of B₄C is investigated. The production was carried out with sintering temperatures of 1650°C for monolithic structure and 1600°C for the other structures. 100°C/min heating rate, 40 MPa pressure and 5 minutes waiting time are the other sintering parameters. After the production, density measurements were performed, Vickers hardness and fracture toughness values were measured in order to characterize the samples. Phase and microstructure characterization of the samples was also completed.

Density measurements of the samples is achieved by using Archimedes method. After measurement, all values are converted into relative density using theoretical densities of B₄C, CNT and GNP. In the density measurements, it was determined that the addition of GNP had no significant effect on the density values of B₄C-CNT composites. The highest density value was obtained in B₄C-CNT (vol. 3.5%) -GNP (vol. 0.5%) sample with 97.9%. Addition of low GNP, it is considered that density increase due to lubricating effect of GNP which cause easy packaging of particles and facilitate the sintering. With the increasing of GNP content, gathering of GNPs at the grain boundaries and their folding and overlapping movements cause porosity in the structure. Thus, small decrease in density values is observed.

Phase analysis of the starting powders and sintered samples was performed using a X-ray diffractometer. Measurements were performed at 5-85° with 2°/min scanning rate by using CuK α radiation. In XRD analysis, all the characteristic peaks of B₄C were identified. At 26,2°, a graphitic peak was also determined. This peak belongs to CNT and GNP phases.

The microstructure characterization of the samples was carried out with scanning electron microscopy. The fracture surface of the sintering samples, it is observed that CNT and GNPs are homogenously distributed to the structure. Besides, CNT and GNP phases are arranged together around the grain boundary. The GNP and CNT phases move along the grain boundary and surround the grains. The overlapping and folding movements made by the GNP created a gap in the structure, leading to a decrease in density. It is thought that movements such as the pull-out of the GNP contribute to the increase of the fracture toughness of the structure. The polished surface of sintering samples it is seen that reinforcing phase cause deflecting and stopping the crack.

The Vickers hardness values of the samples were measured under 9.8 N load. Load applied with 12 s. Similar with density measurements, GNP had no significant effect on the hardness values of B₄C-CNT composites. The highest hardness value was 32,3 GPa in sample which contain 0.5% GNP.

Fracture toughness measurements of the samples was done by a microhardnes tester under 9,8 N load. The cracks generated by the indentation technique at boron carbide produced by SPS have been reported to be Palmqvist type cracks. Thus, fracture toughness values of the samples were measured by Palmqvist equation. In the fracture toughness measurements of the samples, an increase in fracture toughness values was

observed with the addition of GNP up to 2%. No significant change in fracture toughness values was observed in higher GNP additions. The highest fracture toughness value was obtained as $6,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ in the sample containing 2% GNP. In the microstructure investigations, it was determined that CNT and GNPs cause an increase in fracture toughness values by reducing the crack energy by bridging the cracks and changing their directions.





1. GİRİŞ

Seramik malzemeler yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılık, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek oksidasyon direnci, düşük elektrik ve ısı iletkenliği, metallere göre daha hafif olmaları ve hammadde olarak bol miktarda bulunmaları gibi özellikleri nedeniyle günümüzdeki önemli malzeme gruplarından birini oluşturmaktadırlar. Tüm bu iyi özelliklerinin yanında gevrek yapıda olmaları seramikler için önemli bir dezavantajdır. Seramik malzemeler geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikler olarak iki sınıfta incelenebilir [1].

İleri teknoloji seramikler kimyasal bileşimlerine göre oksitler, karbürler, nitrürler olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada karbürler içerisindeki malzemelerden biri de bor karbürdür [1].

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzemedir. B_4C , düşük yoğunluk ($2,52 \text{ g/cm}^3$), yüksek sertlik (31,5 GPa) ve yüksek aşınma direnci gibi özellikleriyle ön planda olan bir malzemedir. Bu özellikleri sayesinde balistik, nükleer ve havacılık gibi alanlarda kendine geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Tüm bu iyi özelliklerinin yanında düşük sinterlenebilirlik ve düşük kırılma tokluğu gibi özellikleri B_4C 'nin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bor karbürün özelliklerini geliştirmek amacıyla yapısına çeşitli katkıları yapılmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, çeşitli borürlerin (TiB_2 vb.), karbürlerin (SiC vb.), oksitlerin (Al_2O_3 vb.) ve çeşitli elementlerin (Al, B, Ti vb.) B_4C 'ye sinterleme katkısı olarak ilave edildiği birçok çalışma mevcuttur. Son dönemde de bu katkı malzemelerine karbon nanomalzemeler olarak tanımlanan karbon nanotüp (CNT) ve grafen nanoplaka (GNP) malzemeleri de eklenmiştir. Yapılan bu ilavelerle ilgili yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde, bu katkıların B_4C 'nin sinterleme davranışını geliştirdiği ve çeşitli mekanizmalar yardımıyla kırılma tokluğunda artış sağladığı belirlenmiştir [8],[29].

Bor karbürün üretim yöntemleri incelendiğinde sinterleme bu yöntemler içerisinde kendisine geniş bir yer bulmaktadır. Literatürdeki B_4C 'nin sinterlenmesi ile ilgili

alışmalar incelendiğinde genellikle basınçsız ve basınçlı sinterleme ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Basınçlı sinterleme yöntemlerinde ise sıcak pres (HP) ve spark plazma sinterleme (SPS) teknikleri ön plana çıkmaktadır. Sıcak pres yöntemi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, bu yöntem ile üretilen B₄C'lerin 29-35 GPa sertlik, 2,8-2,9 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir [8]. Spark plazma sinterleme yöntemi, düşük sinterleme sıcaklığı ve daha kısa bekleme sürelerinde teorik yoğunluğa yakın malzeme üretimine olanak sağlayan yeni bir yöntemdir. Bu çalışmadaki deneysel çalışmalar kapsamındaki üretimler spark plazma sinterleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, Göller ve ekibinin daha önce yapmış olduğu CNT ilavesinin B₄C'nin özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen optimum sonuçlardan hareketle, değişen oranlarda GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin özelliklerine olan etkisini incelemektir. CNT ve GNP katkıları, ilave edildikleri yapıların sinterlenme davranışlarını geliştirirler ve çeşitli mekanizmalarla kırılma tokluğunda artışa neden olurlar. Literatürdeki alışmalar incelendiğinde, B₄C-CNT kompozitine değişen oranlarda GNP ilavesinin yapılması bu çalışmanın özgün yanını oluşturmaktadır.

Deneysel alışmalar kapsamında monolitik B₄C, B₄C-CNT ve B₄C-CNT-GNP kompozitlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Göller ve ekibinin daha önce yapmış oldukları çalışmada B₄C'ye CNT ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Bu alışmada % 3,5 CNT ilavesi ile optimum kırılma tokluğu ve sertlik değerleri elde edilmiştir [29]. Mevcut çalışmada, daha önce optimum sonuçların elde edildiği B₄C matrisine hacimce %3,5 oranında CNT ilavesine ek olarak yapıya hacimce % 0-3 oranlarında GNP ilavesi yapılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, GNP ilavesi ile birlikte B₄C-CNT kompozitlerinin relatif yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri % 97,9 değeri ile hacimce % 0,5 GNP ilavesi olan yapıda elde edilmiştir. Monolitik numunede relatif yoğunluk değeri %96, % 3,5 CNT ilaveli yapıda % 97,2, %1,2,3 GNP ilaveli yapılarda ise sırasıyla % 97,8, % 96,9 ve % 96,5 olarak elde edilmiştir. Numunelerin kırılma tokluğu ölçümlerinde %2 GNP ilavesine kadar olan ilavelerde kırılma tokluğunda artış olurken, artan GNP ilavesi ile birlikte önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. En yüksek kırılma tokluğu değeri 6,2 MPa·m^{1/2} ile % 2 GNP içeren yapıda elde edilmiştir.

Monolitik yapının kırılma tokluğu değeri $5,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve % 3,5 CNT ilaveli yapının kırılma tokluğu değeri ise $5,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur.

1.1 Bor Karbür

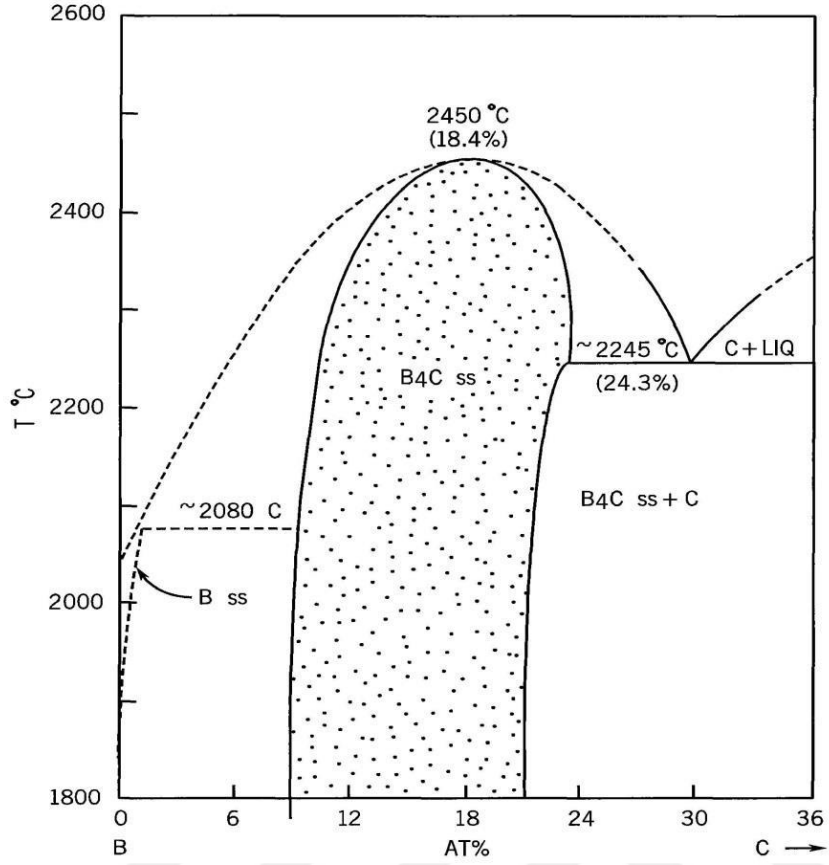
Bor karbür, metalik olmayan sert malzemeler grubu içerisinde yer alan, elmas ve kübik bor nitrürün ardından bilinen en sert üçüncü malzeme olma özelliği taşıyan ileri teknoloji seramik bir malzemedir. Bor karbür bileşiği ilk olarak 1858 yılında keşfedilmiştir. Daha sonrasında ise 1883 yılında Jolly ve 1894 yılında Moisan sırasıyla B_3C ve B_6C bileşiklerini tanımlamışlardır. B_4C stokiometrik bileşimi ise 1934 yılında bulunmuştur [2].

Bor karbür düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek nötron absorpsiyon kesiti gibi üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca, bor karbür yüksek mukavemet/yoğunluk oranına sahip olup kimyasal açıdan en kararlı bileşiklerden biridir [3]. Bor karbürün genel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 : Bor karbürün genel özellikleri [4].

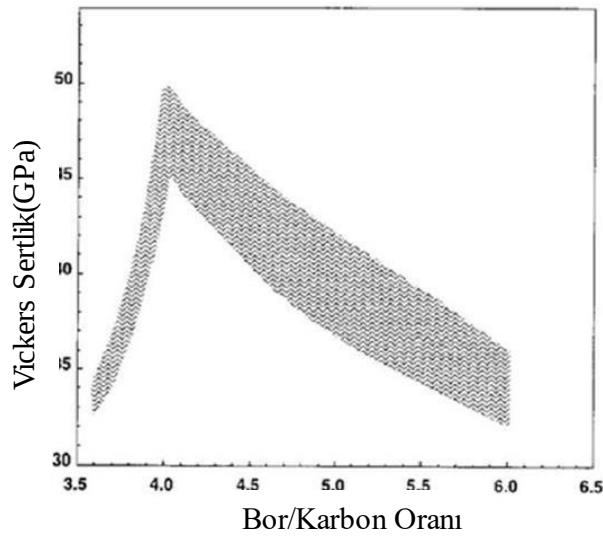
Özellik	Değer
Yoğunluk(g/cm^3)	2,52
Ergime Sıcaklığı($^{\circ}\text{C}$)	2445
Kristal Yapı	Rombohedral
Sertlik(Knopp 100g)($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	2900-3580
Vickers Mikrosertlik(GPa)	31,5
Kırılma Tokluğu($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2,9-3,2
Elastisite Modülü(GPa)	400-450
Kayma Modülü(GPa)	186,5
Eğme Mukavemeti(MPa)(25°C ’de)	345
Çekme Mukavemeti(MPa)	155
Elektriksel İletkenlik(25°C ’de)(S)	140

Bor ve karbon arasındaki faz diyagramı incelendiğinde B_4C ’nin ağırlıkça % 9-20 aralığında karbon içeren bir katı eriyik bölgesinde kararlı olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde bor/karbon oranı 3,8 ile 10,4 arasında değişmektedir. Teknik bor karbür için bu oran 3,9-4,3 arasında iken tipik bor/karbon oranı ise 4,0-4,1’dir [4]. Şekil 1.1’de bor-karbon ikili denge diyagramı görülmektedir.



Şekil 1.1 : Bor-karbon ikili denge diyagramı [4].

Değişen C oranı bor karbürün mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 1.2'deki bor karbürün sertliği ve B/C oranı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik incelendiğinde malzemenin sertlik değerinin B/C oranı 4 iken maksimum olduğu görülmektedir [4].



Şekil 1.2 : B/C oranının sertliğe etkisi [4].

Bor karbürün yoğunluğu içerdiği karbon miktarına göre değişiklik göstermektedir. B_4C stokiyometrik bileşiminin yoğunluğu $2,52 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Aşağıdaki eşitlikte değişen karbon miktarıyla birlikte bor karbürün yoğunluğundaki değişim verilmektedir [4].

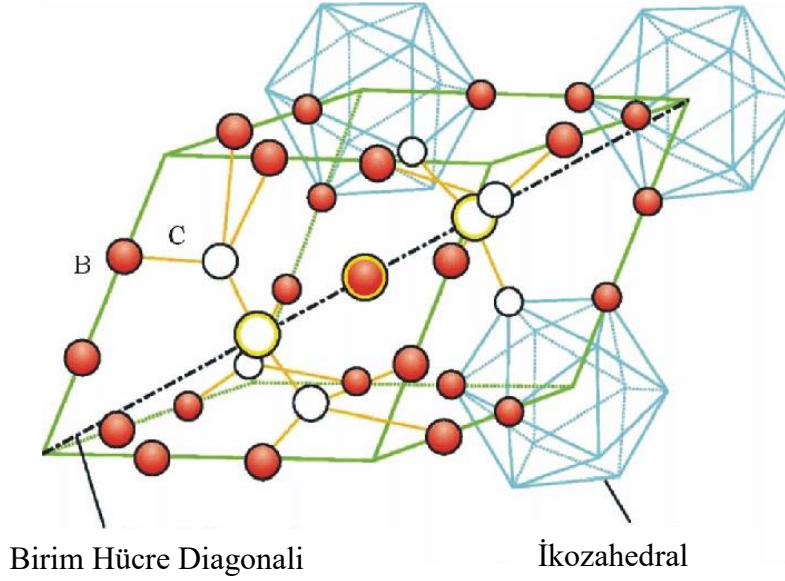
$$\rho(\text{g/cm}^3) = 2,42 + 0,0048(\%C) \quad (1.1)$$

1.2 Bor Karbürün Kristal Yapısı

Bor karbürün kristal yapısı için en çok kabul gören kristal yapı, birim hücrenin köşelerinin 12 atomlu ikozahedralar tarafından işgal edildiği rombohedral yapıdır. Rombohedral yapının en uzun köşegeni (C-B-C) lineer zinciri şeklinde birbirine bağlanmış üç atom içerir. Her bir zincirin son elemanı da kovalent bağlarla 3 farklı ikozahedranın bir atomuna bağlanmış durumdadır. Genellikle ikozahedralar 11 bor atomu ve 1 karbon atomundan oluşur. Bu ikozahedral yapılar bor atomunun valans elektronundaki eksiği tamamlamak adına ihtiyacı olan 3 adet kovalent bağ sağlamak için oluşmaktadır. İkozahedrallerdeki atomların altısı polar konumlarda diğer altısı ise ekvatorial konumlarda bulunur. Polar konumlardaki atomlar diğer ikozahedralara iki kovalent bağla birim hücrenin köşelerinden doğrudan bağlanırken, ekvatorial konumlardaki atomlar ise diğer ikozahedralara 3 adet kovalent bağ ile doğrudan ya da zincir yapısı ile bağlıdırlar. İkozahedraların çoğu $B_{11}C$ yapısında olup C atomları polar konumlarda bulunmaktadır. Karbon içeriğine göre B_{12} veya $B_{10}C_2$ yapısında ikozahedralar da mevcuttur [5].

Yapının köşegeninde bulunan zincir yapısı (C-B-B), (B-B-B) gibi değişik atom kombinasyonu ile oluşmuş olabilir. Bu zincirler yapıdaki karbon içeriğine göre karbon atomunun bor atomu ile yer değiştirmesi sebebiyle değişiklik göstermektedir. %20 C içeren B_4C stokiyometrisinde $B_{11}C$ ikozahedrası ve C-B-C zinciri bulunmaktadır [5]. Şekil 1.3'te bor karbürün kristal yapısı görülmektedir.

Bileşimin borca zenginleşmesi sonucunda, bor atomlarının difüzyonu ile birlikte $B_{11}C$ ikozahedrasındaki C yerini korurken, C-B-C zincirindeki bir karbon atomu bor atomu ile yer değiştirir. Böylece $B_{11}C$ ikozahedra ve C-B-B zincir yapısına sahip $B_{13}C_2$ stokiyometrisi oluşur. Bu faz yüksek sıcaklık fazıdır [5].



Şekil 1.3 : Bor karbürün kristal yapısının şematik gösterimi [6].

1.3 Bor Karbürün Kimyasal Özellikleri

Bor karbür kimyasal açıdan en kararlı bileşiklerden biridir[3]. Bor karbürün standart oluşum entalpisi 9,3-17,1 kcal/mol arasındadır. Bor karbür asit ve bazlarla genellikle reaksiyon vermez. HF-H₂SO₄ ve HF-HNO₃ karşılımlarında çok uzun sürelerde yavaşça çözünüm gösterir. Sıcak ortamlarda HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ gibi asitlerle oksitlenebilir. Oksitlenme sonucunda bor karbür partiküllerinin yüzeylerinde B₂O₃, HBO₃ veya H₃BO₃ filmi oluşur. 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bor karbürün demir, titanyum, zirkonyum, nikel, alüminyum ve silisyum gibi metallerle reaksiyona girmesi sonucunda çeşitli borür ve karbürlerin elde edilmesi mümkündür. Çoğu nitrür ve karbürler ergimeden direk buharlaşarak bozunmaya maruz kalırken bor karbür 2450°C'de ergiyerek sıvı faz oluşturur [7]. Bor karbür 200-300°C'deki su buharına karşı dayanıklıdır [6].

1.4 Bor Karbürün Mekanik Özellikleri

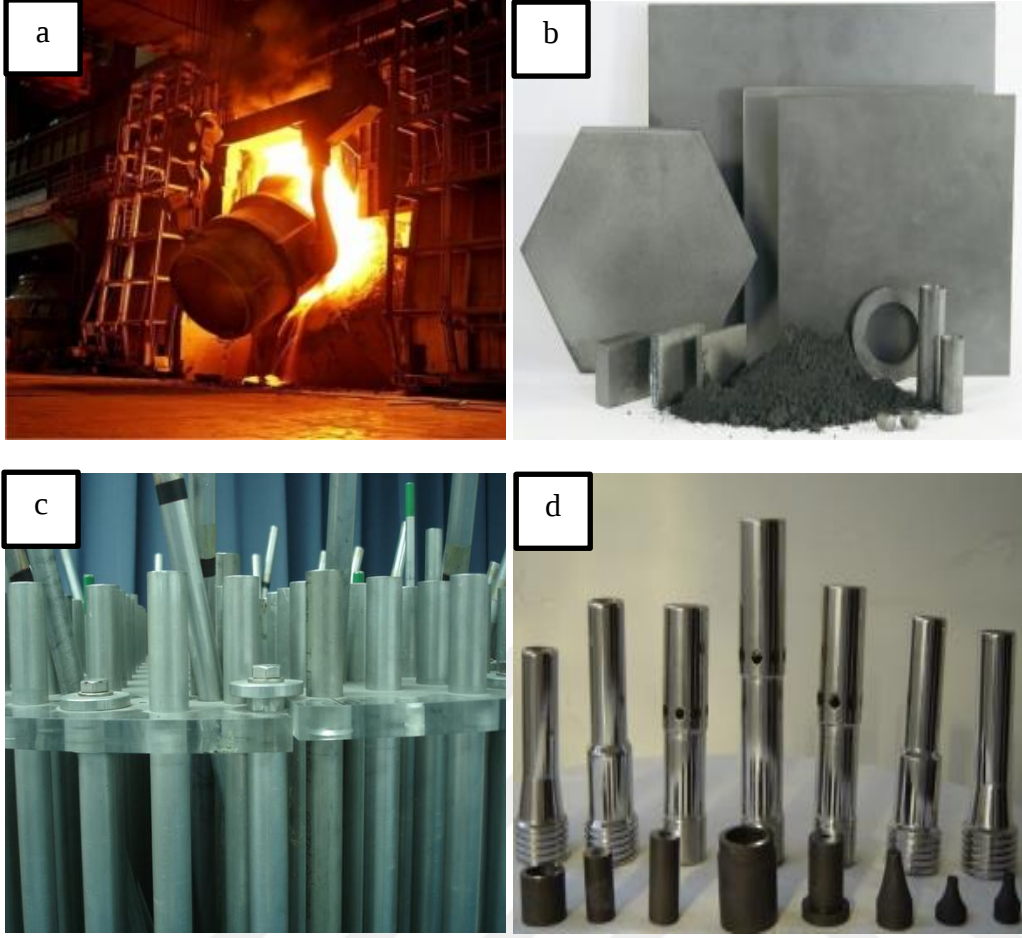
Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzemedir[2]. Bor karbürün sertliği yaklaşık olarak 31 GPa'dır. Diğer sert malzemeler ile kıyaslama yapılmak istenirse elmasın sertliği 70-120 GPa arasında, nitrürlenmiş çeliğin sertliği ise yaklaşık 21 GPa olarak verilmektedir[4]. Bor ve karbon arasındaki kuvvetli kovalent bağdan dolayı bor karbürün sertliği yüksektir. 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elmas ve kübik bor nitrürden daha yüksek sertliğe sahiptir [8].

Bor karbür yüksek aşınma direncine sahip bir malzemedir. Bilinen en sert malzemeler ile kıyaslandığında elmas 0,613 ile relatif skalada en yüksek değere sahipken B_4C 0,422, SiC ise 0,314 değerine sahiptir. Azot gazı ortamında mukavemet değeri $1500^{\circ}C$ 'ye kadar oda sıcaklığındaki değerini koruyabilir. Spesifik mukavemet olarak adlandırılan mukavemet/yoğunluk oranına bakıldığında bor karbür ideal bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır [7].

Tüm bu iyi mekanik özelliklerinin haricinde kırılma tokluğunun düşük olması ($2,9-3,2 MPa \cdot m^{1/2}$) bor karbürün kullanımı açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır [4].

1.5 Bor Karbürün Kullanım Alanları

Bor karbür yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde uygulamada kendisine geniş kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek sertlik, mukavemet ve düşük yoğunluğu sayesinde balistik zırh uygulamalarında tercih edilmektedir. Bor karbür esaslı zırh sistemleri geleneksel sistemlere oranla çok daha hafif olduğundan tank ve helikopter gibi sistemlerin hareket ve manevra kabiliyetini arttırmaktadır. Yüksek nötron absorpsiyon kesiti sayesinde nükleer reaktörlerdeki kontrol çubuğu olarak kullanılabilir. Bor karbürün nötron absorblama yeteneği yapısındaki bor izotopundan kaynaklandığından dolayı bu amaçla kullanılacak bor karbürün yüksek oranda bor içermesi gerekmektedir [7]. Yüksek sertlik, aşınma direnci ve elmasa göre ucuz olmasından dolayı aşındırıcı cihazların nozüllerinde bor karbür kullanımı mevcuttur [8]. Özellikle yapısında karbon bulunan magnezya-karbon refrakterlerinde karbonun oksitlenmesini engellemek amacıyla antioksidan olarak kullanılmaktadır [7]. Yüksek orandaki bor içeriği nedeniyle diğer bor bileşiklerinin üretimi gibi alanlarda bor karbür sıklıkla kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek Seebeck katsayısı sayesinde mükemmel bir termoelektrik malzemesidir [5]. Bor karbür yüksek sıcaklık yarı iletkeni olan bir malzemedir ve termokapılarda elektrod olarak kullanılmaktadır [9]. Elektrod malzemesi olarak kullanılacak metallerle kıyaslandığında metallerin hızlıca özelliklerini kaybettikleri ortamlarda bor karbür yapısını korumaktadır [8]. Bor karbür uzay mekiklerinde dış yüzey koruyucu olarak da kullanılmaktadır [6]. Şekil 1.4'te bor karbürün çeşitli kullanım alanları ile ilgili örnekler verilmektedir.



Şekil 1.4 : Bor karbürün kullanım alanları. a) refrakter malzemesi, b) zırh malzemesi, c) nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, d) kesme cihazındaki nozüller [10].

1.6 Bor Karbürün Üretim Yöntemleri

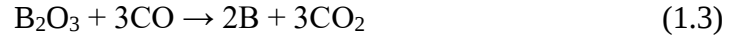
Bor karbür üretim yöntemlerini karbotermik redüksiyon, magnezyotermik redüksiyon, elementlerinden sentezleme, gaz faz reaksiyonları ve polimer başlangıç malzemelerinden üretim olarak sınıflandırmak mümkündür. Bahsedilen yöntemlerden ilk üçü en sık karşılaşılan yöntemler olduğundan aşağıda bu yöntemler detaylı olarak anlatılmaktadır [5]. Diğer iki yöntem ise daha çok bor karbürün kaplama amacıyla kullanıldığı uygulamalarda kullanıldığından açıklanmamıştır [8].

1.6.1 Bor oksitin karbotermik redüksiyonu

Yöntemde B_2O_3 ve C karşımı elektrik ark fırının içerisinde yerleştirilir. Fırın içerisinde aşağıda verilen reaksiyon sonucunda B_4C elde edilir.



Proses oldukça endotermik($\Delta H=1812$ kJ/mol) olup iki aşamada gerçekleşmektedir.



Reaksiyonlar sonucunda elde edilen bor karbür hedef tane boyutuna getirmek amacıyla öğütülür. Öğütmeden kaynaklanacak kirliliği gidermek amacıyla da asit liçi uygulanır [2].

1.6.2 Bor oksitin magnezyum ile redüksiyonu

Yöntemde aşağıda verilen reaksiyon sonucunda bor karbür üretimi gerçekleştirilir.



Reaksiyon oldukça ekzotermik ($\Delta H=-1812$ kJ/mol) olup bor karbür üretimi iki aşamada gerçekleşir[5].



İşlem sonucunda reaksiyona girmeden kalan Mg ve diğer magnezyum ürünleri ile borürler (MgB_2 gibi) gibi reaksiyon ürünlerini gidermek amacıyla son ürün H_2SO_4 ya da HCl ve sonrasında da sıcak su ile yıkanır [2].

1.6.3 Elementlerinden üretim

Elementlerinden bor karbür sentezi elementel borun pahalı olması nedeniyle ekonomik bir yöntem değildir. Bu nedenle sadece zenginleştirilmiş B^{10} 'un hammadde olarak kullanıldığı veya çok saf B_4C üretilmesi gibi özel uygulamalarda tercih edilen bir yöntemdir. Yüksek safiyette bor karbür üretiminde bor kaybı olma ihtimali nedeniyle karbotermik redüksiyon gibi yöntemler ekonomik olmamaktadır [5].

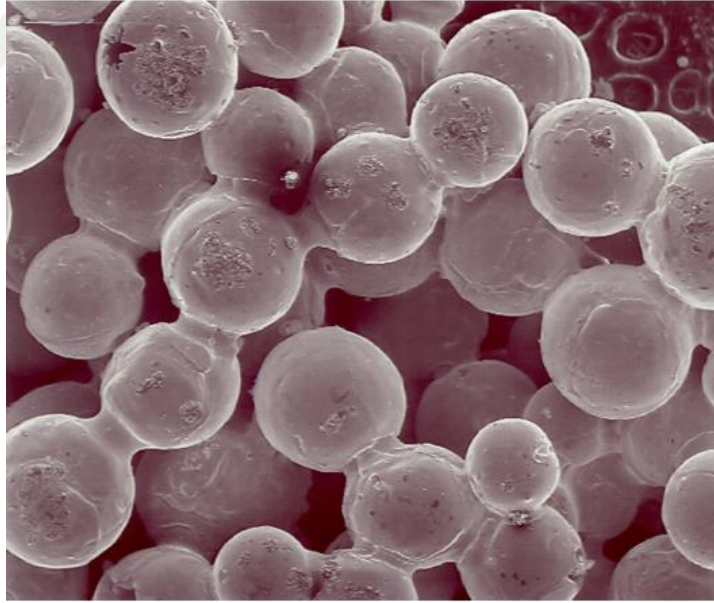
Elementlerinden bor karbür sentezlenmesi işleminde, bor ve karbon tozları homojen bir şekilde karıştırılıp daha sonra pelet haline getirilirler. Sonrasında vakum veya inert atmosferde $1500^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda işlem gerçekleştirilir. İşlem sonrasında ince bor karbür tozları elde etmek amacıyla öğütme işlemi gerçekleştirilir. Yüksek

safiyette bor karbür elde etmek amacıyla hammadde olarak ergimiş tuz elektrolizi ile üretilmiş yüksek safiyetteki bor tozları sıklıkla kullanılmaktadır [8].



2. SİNERLEME

Sinterleme, birbiriyle temas halindeki ince boyutlu ve serbest haldeki toz partiküllerinin mutlak ergime sıcaklıklarının yarısının üzerindeki sıcaklıklarda ($<2/3T_{erg}$) atomik ölçekte oluşan kütle taşınım olayları aracılığıyla bağlanmasını sağlayan bir ısıtma işlemidir. Bu işlem esnasında partiküllerin yüzey alanı küçülür, artan temas noktaları ile birlikte gözenek hacminde azalma olur. Bağlanmayı sağlayan atom hareketleri genellikle katı halde gerçekleşirken bazı durumlarda sıvı faz oluşumu ile de bağlanma gerçekleşebilir. Bağlanma ile birlikte malzemede boyutsal çekilme de gerçekleşir [11]. Mikroyapısal olarak değerlendirildiğinde ise bağlanma temas halindeki parçacıklar arasında boyun oluşumu şeklinde kendini gösterir. Bahsedilen boyun oluşumu Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Bronz partikülleri arasında boyun oluşumun SEM görüntüsü [12].

Sinterleme için itici güç serbest enerji değişimi ve yüzey enerjilerinin azaltılmasıdır [11]. Sinterleme esnasında parçacıkların yüzey alanlarının azalması ile birlikte yüzey enerjiler de düşer [13]. Düşen bu yüzey enerjisi toz üretimi esnasında oluşturulan yüzey enerjisidir. Sinterleme işleminde katı gaz ara yüzeyinin eliminasyonu sonucu bahsedilen yüzey enerjisinde azalma olur [4].

Sinterleme yöntemi günümüzde kendisine geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Yüksek kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek aşınma direnci ve temel elektronik özelliklere sahip malzemelerin üretiminde sinterleme yöntemi oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir. Diş implantları, roket başlıkları, uçak kanadı ağırlıkları, ultrasonik dönüştürücüler, turbo değiştiriciler, yarı iletken malzemeler sinterleme yöntemi kullanılarak üretilen malzemelere örnek olarak verilebilir [13].

2.1 Sinterleme Aşamaları

Sinterleme aşamaları temelde toz partiküllerinin mukavemetli, yoğun bir yapıya dönüşmesi işleminde gerçekleşen geometrik ilerleme olarak değerlendirilebilir. İlk aşamada birbiri ile temas halindeki taneler arasında boyun oluşumu gerçekleşir. Oluşan boyunların boyutu, farklı boyunların birbirinden bağımsız olarak büyümesine olanak sağlayacak derecede küçüktür. Boyun çapının tane çapına oranı yaklaşık olarak 0,3'tür [13]. Bu aşamada ayrıca birbiri ile temas eden taneler arasında tane sınırı oluşmaya başlar [14]. Temas noktaları daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğundan bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay gerçekleşir [11]. Sinterlemenin ilk aşamasında yoğunlaşma çok küçük düzeydedir [13].

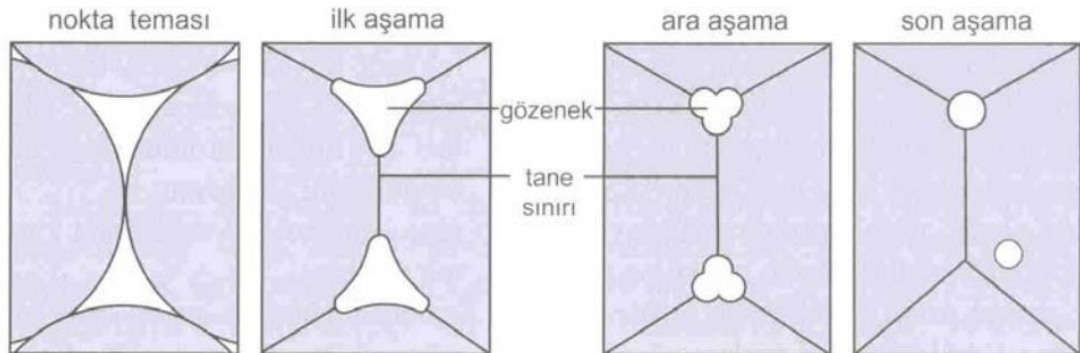
Sinterlemenin ikinci aşaması ara aşama olarak kabul edilir. Bu aşama, aynı anda gerçekleşen gözenek küreselleşmesi, yoğunlaşma ve tane büyümesi ile karakterize edilir [13]. Ara aşamada ilk aşamada oluşumu gerçekleşen boyunların boyutlarında artış olur. Poroziteler azalır ve partiküller birbirlerine daha da yaklaşır. Azalan porozite ile birlikte malzemedeki çekilme miktarı da artar. Sinterleme işlemindeki en yüksek çekilme genellikle bu aşamada görülür [11]. Bu aşamada malzemenin teorik yoğunluğunun %90-95'ine ulaşmak mümkündür [15].

Sinterlemenin son aşamasında porların kapanması ve tane büyümesi olayları gerçekleşir. Porların kapanması tane sınırının difüzyonu ile sağlanmaktadır. Burada önemli olan nokta kontrollü tane büyümesinin gerçekleşmesidir. Tane sınırları çok hızlı hareket ederse porlar ile tane sınırı bağlantısı kopmakta ve taneler arasında izole olmuş porlar kalmaktadır. Tane büyümesinin devam etmesi halinde porlar tane sınırından uzaklaşacağı için por eliminasyonu imkansız bir hal alacak ve sinterleme işleminin sonunda yapıda gözenekler kalacaktır [11]. Çizelge 2.1'de sinterleme aşamaları ve bu aşamada yapıda meydana gelen değişimler verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler [11].

Sinterleme Aşamaları	Fiziksel Değişimler
1. Aşama(Başlangıç Aşaması)	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi Partiküller arası boyun oluşumu
2. Aşama(Ara Aşama)	Boyun bölgesinin gelişimi Tane büyümesi Yüksek oranda çekilme Devamlı Porların Oluşumu
3. Aşama(Son Aşama)	Tane büyümesinin devam etmesi Devamsız porların oluşumu Tane sınırı porlarının eliminasyonu

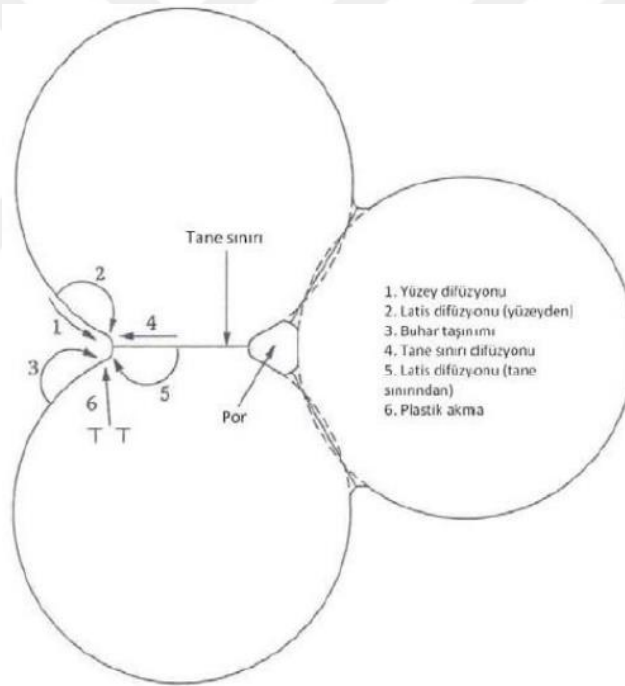
Sinterleme esnasında gözenek hacminde azalma olur ve gözenekler daha düzgün bir yapı haline gelir. Gözeneklerin küreselleşmesi ile birlikte gözeneklerin yerini tane sınırları alır. İyi bir sinterleme için, gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gerekir. Yukarıda da bahsedildiği üzere tane sınırının hızlı hareket etmesi gözeneklerin tane sınırı ile bağının kopmasına neden olabilir [11]. Bazı durumlarda tane sınırı hareketini yavaşlatmak amacıyla yapıya çeşitli ilavelerin katkılandırılması mümkündür. Bu katkılar tane sınırına göre daha düşük difüzyon katsayısına sahiptirler ve bu sayede tane sınırının daha yavaş hareket etmesini sağlayarak porların tane sınırı ile bağlı kalmasını sağlamaktadırlar. Bu katkılara MgO , Al_2O_3 ve Y_2O_3 yapıları örnek verilebilir [16]. Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişiklerin şematik gösterimi Şekil 2.2’de gösterilmiştir [11].



Şekil 2.2 : Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişimler [11].

2.2 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme işleminde kütle taşınımı farklı yöntemlerin kullanıldığı birçok farklı mekanizma ile gerçekleşir. Sıcaklık, basınç atmosfer, süre gibi üretim koşulları ve saflık, tane boyut dağılımı, tane şekli, yüzey alanı gibi kullanılan hammaddenin özellikleri şeklinde ifade edilebilecek faktörler sinterleme işleminin hangi yöntem ve mekanizma ile gerçekleşeceğini belirler. Çok kristalli malzemelerde yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine latis difüzyonu, buhar taşınımı, tane sınırı difüzyonu, latis difüzyonu ve plastik akma olmak üzere temelde altı farklı mekanizma sinterlemede etkin olmaktadır. Bu mekanizmaların tamamında partiküller arası boyun oluşumu ve partiküllerin bağlanması görülmektedir. Bu bağlanma ile birlikte yapının mukavemetinde artış olmaktadır. Şekil 2.3'te yukarıda bahsedilen bu altı mekanizma şematik olarak gösterilmiştir [4].



Şekil 2.3 : Çok kristalli malzemelerdeki sinterleme mekanizmaları [4].

1, 2, 3 ile gösterilen yüzey difüzyonu, latis difüzyonu (yüzeyden) ve buhar taşınımı mekanizmalarında parçacık yüzeyinde başlayan ve biten kütle akışı nedeniyle çekme veya yoğunlaşma olmadan boyun büyümesi gerçekleşir [13]. 4 ve 5 numaralı tane sınırı difüzyonu ve tane sınırından porlara gerçekleşen latis difüzyonu mekanizmaları ise tane sınırlarında gerçekleşir ve yoğunlaşma ile sonuçlanır. 6 numara ile gösterilen ve dislokasyon hareketi ile gerçekleşen plastik akma olarak bilinen sinterleme

mekanizmasında boyun oluşumu ve yoğunlaşma gerçekleşir. Ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde etkilidir [4]. Tane sınırı içermeyen cam ve diğer amorf malzemelerde ise boyun büyümesi ve yoğunlaşma partiküllerin deformasyonunu içeren viskoz akış aracılığıyla gerçekleşir [17].

Sinterlemenin başlangıcında tane büyümesi yüzey difüzyonu ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça tane sınırı difüzyonu yüzey difüzyonundan daha etkin hale gelir ve tane büyümesine katkıda bulunur. Bu nedenle sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi gerçekleşir [11].

Sinterlemeyi kütle taşınımı esnasındaki fazların fiziksel haline göre katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi, reaktif sıvı sinterlemesi ve gaz faz sinterlemesi olarak 4'e ayırmak mümkündür. Çizelge 2.2'de bahsedilen sinterleme türlerine ait malzeme taşınım mekanizmaları ve sinterleme için itici güçler verilmiştir [4].

Çizelge 2.2 : Sinterleme Türleri [4].

Sinterleme Türü	Malzeme Taşınım Mekanizması	Sinterleme İçin İtici Güç
Katı hal sinterlemesi	Difüzyon	Serbest enerji ve/veya kimyasal potansiyeldeki değişim
Sıvı faz sinterlemesi	Viskoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı sinterlemesi	Viskoz akış, çözelti-çökelme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Gaz faz sinterlemesi	Buharlaşma-yoğunlaşma	Buhar basıncı farklılığı

2.3 Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterleme işlemini ergime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda sıkıştırılmış olan toz partiküllerinin ısı yardımıyla aktif hale getirilmesi olarak tanımlamak mümkündür. İşlem yayınma (difüzyon) ile malzeme taşınımını içerir [15]. Sinterlemedeki itici güç yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Rastgele atom hareketleri sırasında atomlar mikroyapıdaki boşlukları doldurur. Yüzey enerjisinin azalması; toz partiküllerinin temas noktalarının büyümesi nedeniyle spesifik yüzey alanının küçülmesine, porozite (gözenek) hacminin azalması ve/veya gözeneklerin küreselleşmesine, toz partiküllerin yapısındaki üretim esnasında oluşabilecek atom boşlukları ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının giderilmesine neden olur [4].

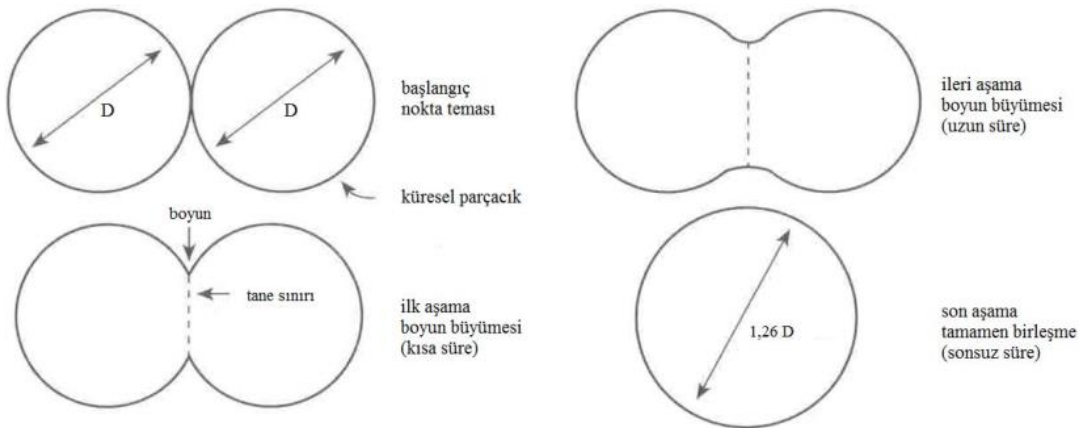
Temas halindeki iki partikül için itici güç Laplace Eşitliği ile açıklanabilir. Laplace eşitliği kavisli yüzey ile ilgili gerilmeyi (σ) verir;

$$\sigma = \gamma / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (2.1)$$

Eşitlikteki γ yüzey serbest enerjisi, R_1 tanenin temel yarıçapı, R_2 ise boyun bölgesinin temel yarıçapıdır. Sinterlemede iç bükey yüzeyler basma gerilmesine, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesine maruz kalır. $R_1 > R_2$ olduğu için büyük eğrilik yarıçapına sahip bölgeden küçük eğrilik yarıçapına sahip bölgeye malzeme taşınımı gerçekleşir [11].

Sinterleme işleminde taneler arasında oluşan boyun bölgesinde de bir gerilme gradyanı mevcuttur. Tane boyutundan çok daha küçük olan bir boyunda dış bükey bölgeden iç bükey bölgeye doğru kütle taşınımı için bir itici güç oluşmasına neden olan gerilme gradyanı oluşur. Bu nedenle küçük boyutlu parçacıklar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Benzer şekilde küçük parçacıklarda boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atom gerekir. Atomların katedeceği mesafe daha kısadır ve gerilme daha büyük olur. Bu sebeple de küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı sinterlenir [11].

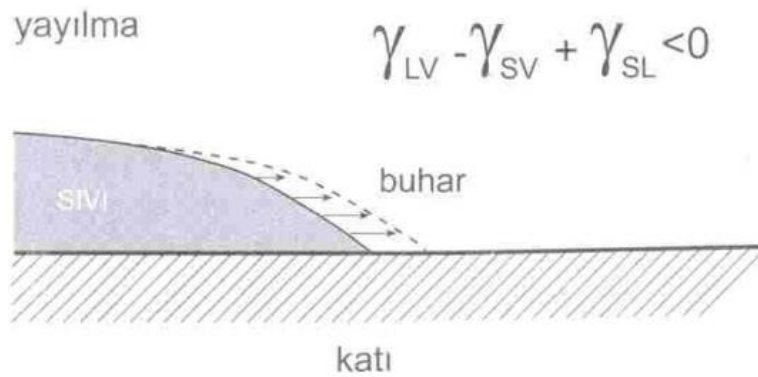
Sinterleme aşamaları kısmında da bahsedildiği gibi birbiri ile temas halindeki iki küresel parçacık arasında sinterleme işlemi ilerledikçe birbiri ile temas noktaları artar ve bu noktalar birleşir. Her temas noktasında bir tane sınırı büyür ve katı-buhar ara yüzeyinin yerini alır. Uzun sinterleme süreleri sonucunda iki parçacık tamamen birleşir ve başlangıç çapının 1,26 katı çapa sahip olan yeni bir küresel parçacık oluşur [11]. Yukarıda bahsedilen iki küre modelinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmektedir.



Şekil 2.4 : İki küre modeli [11].

2.4 Sıvı Faz Sinterlemesi

Sinterleme sıcaklığında fazlardan birinin sıvı halde bulunduğu sinterleme yöntemi sıvı faz sinterleme olarak adlandırılır. Sinterleme sırasında sıvı faz oluşumu genellikle yoğunlaşma hızını artırır [13]. Katı hal sinterlemesi ile kıyaslandığında sıvı fazın varlığı katı parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve malzeme taşınımını geliştirdiği için sinterleme hızının artmasına yardımcı olur. Sıvı faz katı parçacıkları ıslatır ve onların yüzeylerini kaplar. Böylece partiküller bir sıvı köprüsü ile ayrılmış olur. Partiküller arası sürtünme de minimuma iner ve böylece partiküller kapiler basınç altında daha rahat şekilde düzenlenirler. Katı hal sinterlemesinde tane sınırı difüzyonu çok önemli bir difüzyon mekanizmasıdır ve tane sınırı difüzyon katsayısı D_{gb} ile tane sınırı kalınlığının δ_{gb} bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Sıvı faz sinterlemesinde ise tane sınırı difüzyonuna karşılık gelen parametre çözünen atomların sıvı içerisindeki difüzyon katsayısı D_L ve sıvı köprünün kalınlığı olan δ_L 'nin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. δ_L terimi çoğu durumda δ_{gb} teriminden çok daha büyük olduğundan sıvı içerisindeki difüzyon katı içindeki difüzyondan çok daha hızlı olur. Bu nedenle sıvı faz malzeme katıya göre çok daha etkili malzeme taşınımı sağlar [17]. Şekil 2.5'te sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri şematik olarak açıklanmıştır.



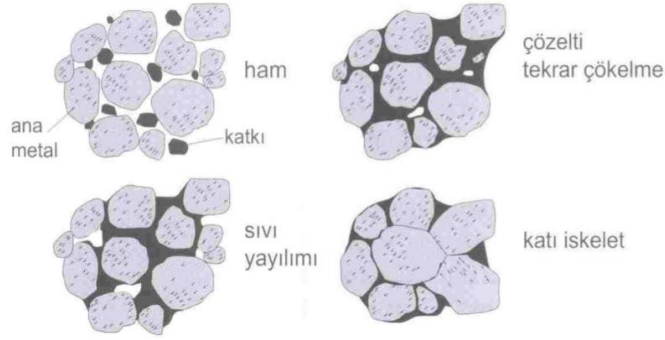
Şekil 2.5 : Sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri [11].

Sıvı faz sinterleme yönteminde en önemli parametre ıslatmadır. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere sıvı fazın katı taneleri üzerinde yayılması gerekir. Islatan bir sıvı, küçük temas açısına(θ) sahiptir. Temas açısı da yüzey enerjilerinin dengesi ile ifade edilir;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (2.2)$$

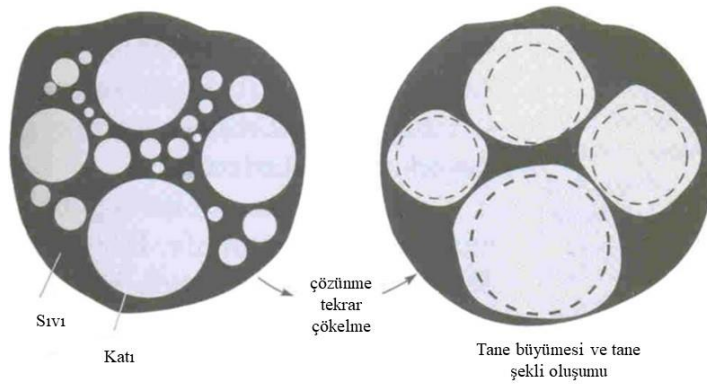
Eşitlikteki γ_{SV} katı-buhar ara yüzey enerjisi, γ_{SL} katı-sıvı ara yüzey enerjisi ve γ_{LV} ise sıvı-buhar ara yüzey enerjisidir.

Şekil 2.6’da sıvı faz sinterlemesi esnasındaki yoğunlaşma aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Sıvı faz sinterlemedeki yoğunlaşma aşamaları [11].

Isıtma esnasında başlangıçta taneler katı hal sinterlemesi ile birbirlerine bağlanırlar. İlk sıvının oluşumu ile birlikte taneler yeniden düzenlenir ve yapının yoğunluğunda hızlı bir artış olur. Oluşan bu sıvı katı partikülleri ıslatarak mevcut katı bağlarını çözer ve partiküllerin yeniden düzenlenmesini sağlar. Sonraki aşama olan çözelti-tekrar çökme işleminde sıvı katı atomların taşıyıcısı olur. Daha küçük taneler sıvı içerisinde çözünür, sıvı içinde yayınır ve sonrasında büyük tanelerin üzerine çöker. Katı tane çözünürlüğü ile tane boyutu ters orantılıdır. Bu nedenle, sıvı faz içerisinde önce küçük taneler çözünür. Zamanla tane sayısı azalır ve tane boyutu artar. Şekil 2.7’de çözelti-tekrar çökme işlemi ve tane şekli yerleşimi gösterilmektedir [11].



Şekil 2.7 : Çözelti-tekrar çökme işlemi ve tane yerleşimi [11].

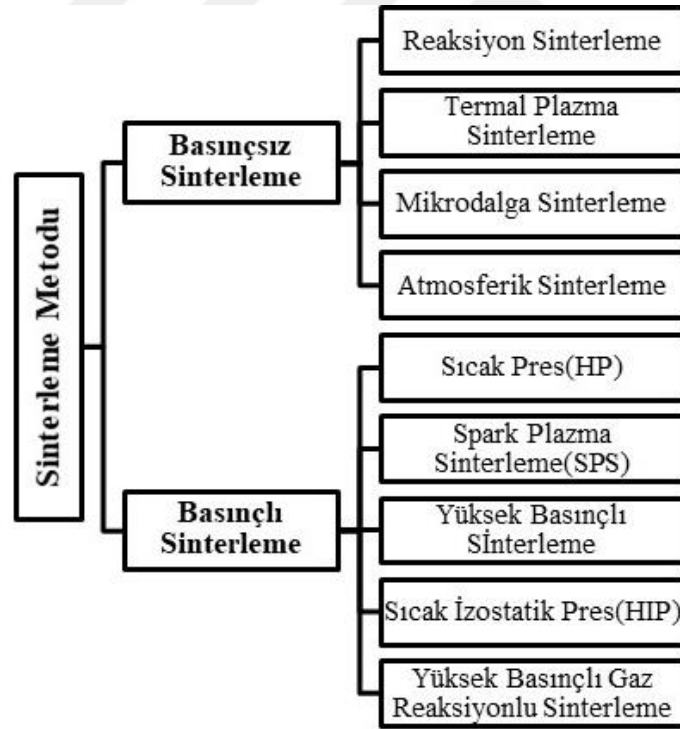
2.5 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler

Sinterlemeyi etkileyen faktörleri malzeme değişkenleri ve proses değişkenleri olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Malzeme ile ilgili değişkenler olarak tozun kimyasal bileşimi, toz boyutu, toz şekli, toz boyut dağılımı gibi parametreler

verilebilir. Bu değişkenler yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerinde etkilidirler. İki farklı toz içeren sistemlerde tozların homojen şekilde karıştırılması da önemli bir parametredir. Proses ile ilgili değişkenlere ise sıcaklık, süre, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızı gibi parametreler örnek gösterilebilir [18]. Sinterleme sıcaklığı ve süresi difüzyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir. Sinterleme için en önemli mekanizma olarak değerlendirilebilecek olan difüzyon mekanizmasının artması ile malzeme taşınımı ve yoğunlaşma artar. Sıcaklığın ve sürenin artması difüzyonun da artmasına neden olacaktır. Isıtma hızının artması ise difüzyon için yeterli zamanın sağlanmasını engelleyeceğinden malzemenin yoğunlaşmasını etkileyecektir [4].

2.6 Sinterleme Metodları

Sinterleme metodlarını basınçlı ve basınçsız yöntemler olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür. Şekil 2.8’de basınçlı ve basınçsız sinterleme metodları verilmektedir.



Şekil 2.8 : Sinterleme metodları [4].

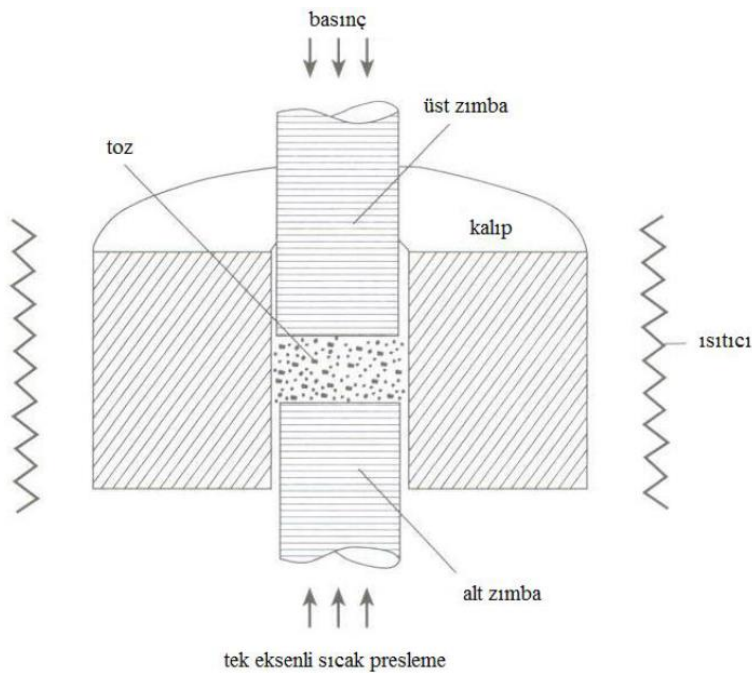
2.6.1 Basınç yardımlı sinterleme

Sinterleme esnasında basınç uygulanması ile birlikte partiküller arasındaki temas basıncı artar ve sinterleme için itici güç oluşturulur [11].

2.6.1.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme bir kalıp içerisinde malzemeye tek eksenli basınç uygulanması prensibine dayanır [13]. Kalıp malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Grafit kalıplar indüksiyon ile ısıtmaya elverişlidirler. Grafit kalıpların dezavantajı ise malzemede kirlenmeye neden olabilmeleridir. Grafit dışında kullanılan kalıp malzemeleri ise molibden alaşımları gibi refrakter metaller ile alümina ve silisyum karbür gibi seramiklerdir. Bu malzemelerin kullanılması durumunda kalıbın ve parçanın ısıtılması amacıyla dış ısıtıcılar kullanılır [11]. Sıcak presleme yönteminde parçanın kirlenmesini azaltmak için üretimler genellikle vakum ortamında yapılır [4].

Sıcak presleme işleminde ilk yoğunlaşma parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki artış ile olur. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğüne, daha fazla yoğunlaşma için tane sınırı ve hacim difüzyonu miktarları önemli hale gelir. Sıcaklık önemli bir faktördür ve tane boyutunun küçük olması yoğunlaşmayı hızlandırır. Sıcak presleme yönteminde işlem süresi saatler ile ölçülür. Uzun sinterleme süresi tane boyutunun büyümesine neden olabilmektedir. Yöntem ile karmaşık şekilli malzeme üretilmemesi bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Uygulanabilecek maksimum sıcaklık ve basınç sırasıyla 2200°C ve 50 MPa'dır. Bu değerler kalıp malzemesine bağlı olarak değişmektedir [11].



Şekil 2.9 : Sıcak pres sisteminin şematik görüntüsü [4].

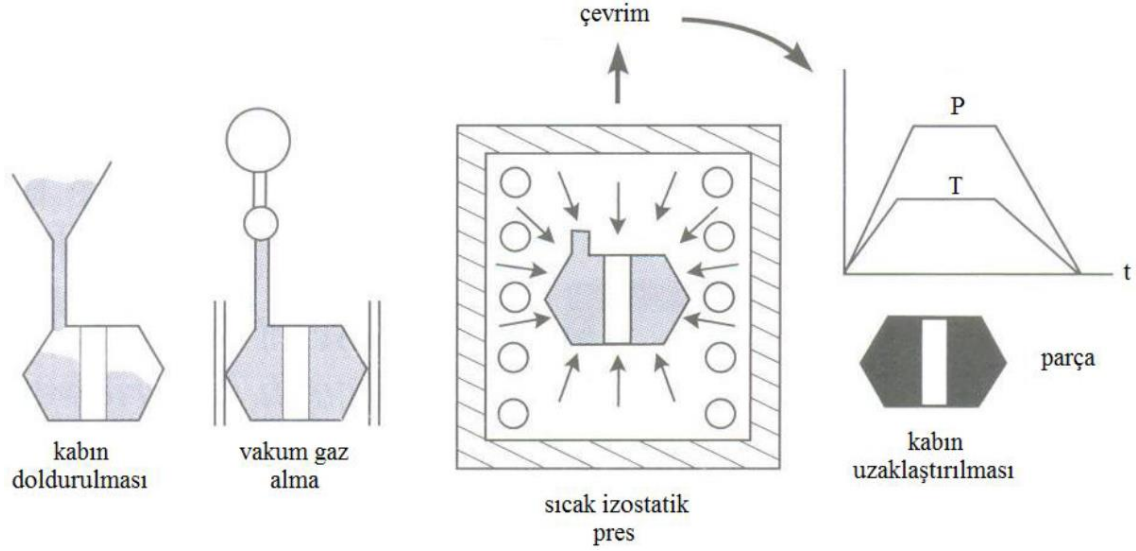
Şekil 2.9’da sıcak pres yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. Sistemde üst zımba dışarıdan hidrolik sistemler ile yüklüdür. Alt zımba ise sabit veya hareketli olabilir [13].

2.6.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak İzostatik Presleme (HIP), hidrostatik basıncın gaz aracılığıyla, cam veya çeşitli metallere yapılmış kapalı kap içerisinde bulunan tozlara uygulandığı bir sinterleme yöntemidir. Uygulanan basınç (150-200 MPa) sıcak presleme (HP) yönteminde uygulanan basıncın (20-50 MPa) çok daha üzerindedir. Daha yüksek basınç uygulanması nedeniyle HIP yönteminde metalik tozların plastik deformasyonu daha etkin bir hale gelmektedir [17]. HIP yönteminde teorik yoğunlukta malzeme üretilmesi durumunda bile malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek kalıntıların malzeme içerisinde kalma ihtimali mevcuttur. Bu duruma ek olarak üretilen malzemenin yüzeyi sıkıştırma ortamından dolayı kirlendiği için, HIP sonrası bu kirlilikleri gidermek amacıyla kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma gibi işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu durumda yöntemin maliyetini arttırmaktadır [11].

HIP yönteminde kullanılan kalıplar sinterleme sıcaklığında deforme olabilen herhangi bir malzemeden üretilir. Maksimum sıcaklığa bağlı olarak genellikle cam, çelik, paslanmaz çelik, titanyum ve tantalum kullanılır. Sinterleme işlemi öncesi yapıdaki kirlilikleri uzaklaştırmak için toz ile doldurulan kalıp ısıtılıp vakuma alınarak bu kirliliklerin giderilmesi sağlanır. Gazın giderilmesi sonrasında kalıp vakuma alınarak mühürlenir. Gaz giderme işleminin yetersiz olması durumunda sinterleme esnasında gaz dolu gözenekler yeniden oluşur ve malzemenin yoğunluğunu etkilerler [13].

Yoğunlaşma işlemi içten ısıtılmış basınçlı haznelere meydana gelir. Kabin sızdırmaz özellikte olması gerekmektedir. Basınçlandırma odasına verilen gaz miktarı ve sonrasındaki ısıtma işlemi ile kontrol edilir. Yüksek basınçlı gazın oluşturduğu yoğunlaşma aracılığıyla ısı ve basınç malzeme üzerine uygulanır. Gaz olarak genellikle argon veya azot kullanılır. Bazı durumlarda yüksek sıcaklıklarda stokiometrinin ayarlanması amacıyla üretilen malzeme ile etkileşime girebilecek aktif ortam gazları kullanılır. Bu durum genellikle düşük stabiliteleri olan oksit ve nitrür sistemlerinin sinterlenmesinde etkilidir [13]. HIP işleminin yukarıda anlatılan aşamalarının şematik görüntüsü Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü [4].

HIP yönteminde 2200°C sıcaklık ve 200 MPa basınç değerleri ile çalışmak mümkündür. Bazı durumlarda özel ünitelerin kullanılması ile birlikte 3000°C sıcaklığa çıkmak mümkündür. Sinterleme tamamlandıktan sonra parça çıkarılır ve kalıptan ayrılır [13].

2.6.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

SPS yöntemi toz partiküllerine tek eksenli basınç ve akımın aynı anda uygulanması ile sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi prensibine dayanır [19]. Sistem düşük voltaj ve yüksek darbeleri doğru akım ile çalışır [20]. Toz partiküllerinin kısa sürede, düşük sıcaklıkta, küçük tane boyutlu ve yüksek yoğunluğa sahip olacak şekilde sinterlenmesi sinterleme çalışmalarının en önemli hedeflerinden biri olmuştur. Bu hedefe ulaşmak amacıyla değişik sinterleme teknikleri ve çeşitli sinterleme katkıları kullanılmıştır. Son yıllarda bu yapılanlara ek olarak toz partiküllerinin sinterlenmesinde akımın kullanılması da çalışmalarda kendisine önemli bir yer bulmuştur. Sinterleme işleminde akımın kullanılması ile ilgili ilk olarak 1906 yılında Bloxam tarafından alınan bir patent mevcuttur [21]. Elektrik enerjisinin sinterleme işleminde kullanılması ile ilgili 1930'ların sonunda Amerika'da çalışmalar başlamıştır. 1960'lı yıllarda Amerika'daki prosese benzer şekilde darbeleri akımın sinterlemede kullanılması ile ilgili çalışmalar Japonya'da da yapılmış ve "Spark Sinterleme" adıyla patent de alınmıştır. Ancak o zamanki mevcut teknolojinin yetersizliği, çözülemeyen problemler ve sınırlı uygulama alanı nedeniyle yöntem kendine geniş bir kullanım alanı bulamamıştır [22]. 1980'lere gelindiğinde ilk etapta düşük basınç ve düşük darbeleri doğru akım uygulayabilen

Plazma Etkin Sinterleme sistemi bulunmuştur. 1989 yılında ise düşük ve yüksek basınç uygulayabilen, darbeli doğru akım geçirebilen Spak Plazma Sinterleme (SPS) sistemi geliştirilmiştir [11]. Yöntem, plasma activated sintering (PAS), titreşim(puls) elektrik akım sinterlemesi (PECS), elektrik akım aktivasyonlu sinterleme (ECAS) ve alan destekli sinterleme teknikleri (FAST) olarak da bilinmektedir[4]. Sistemin bu kadar farklı isimlendirmeye sahip olması sinterleme mekanizması ile ilgili farklı düşüncelerin bulunmasından kaynaklanmaktadır [23].

SPS yöntemi basıncın uygulanması açısından sıcak pres yöntemine benzerlik gösterir. Her iki yöntemde de basınç tek eksenli olarak uygulanır. Yöntemler arasındaki fark sisteme sağlanan ısıda kendini gösterir. Sıcak pres yönteminde ısı, numune ve kalıbın etrafında onlara temas etmeyecek şekilde bulunan bir dirençten yayınma şeklinde transfer olur. SPS yönteminde ise birkaç volt ve cihazın kapasitesine bağlı olarak birkaç binler mertebesinde amperden oluşan akımın grafit kalıp ve numune üzerine doğrudan uygulanmasıyla ısı tranferi sağlanır. Böylece kalıp doğrudan direnç gibi davranır [11].

Yöntemde akımın kullanılması Joule Isınması olarak adlandırılan mekanizma aracılığıyla tozların ısıtılmasını sağlar. Bu mekanizma SPS yöntemini geleneksel sinterleme yöntemlerinden ayıran temel mekanizmadır [19]. Joule ısınmasına ek olarak akımın kullanılması difüzyon ile malzeme taşınımına doğrudan katkı sağlayarak yoğunlaşmayı geliştirmektedir [24]. SPS yöntemi diğer sinterleme tekniklerine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede teorik yoğunluğa yakın malzeme üretimine olanak sağlaması nedeniyle ön plana çıkan bir yöntemdir. Yöntem ayrıca malzemelerin homojen şekilde ısıtılmasına da olanak sağlar [25]. Yöntem, geleneksel yöntemlerle sinterlenmesi oldukça zor olan fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, fiber takviyeli kompozitler ve metal matrisli kompozitlerin üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir [22]. Çizelge 2.3'te SPS yöntemi ile üretilebilecek malzemeler görülmektedir.

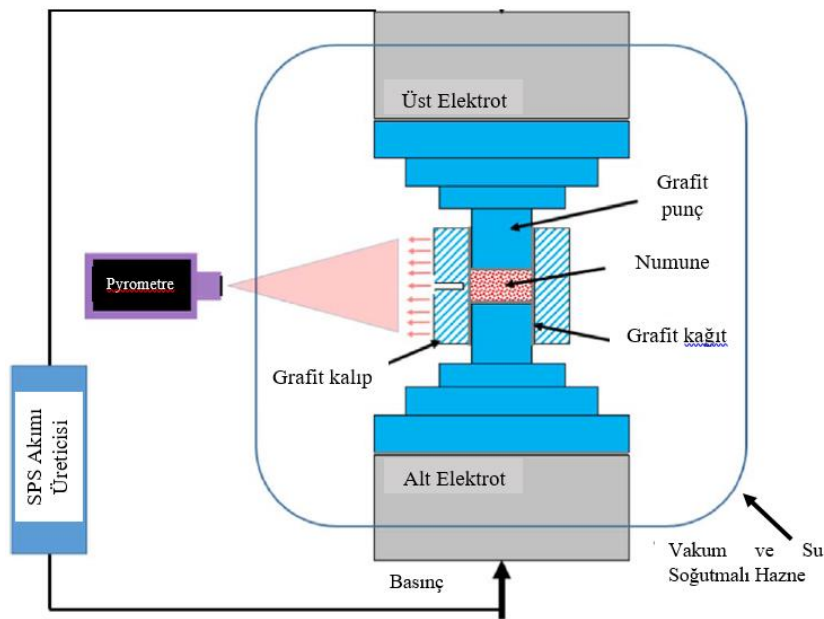
Çizelge 2.3 : SPS yöntemi ile üretilebilecek malzemeler [11, 22].

Metal	Seramik	Polimer	Kompozit	Diğer
- Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni vb.	-Oksit ve oksit olmayan seramikler B ₄ C, SiC, TaC, Al ₂ O ₃ , TiB ₂ vb.	-Poliimid reçine -Fenolik reçine -Naylon -PE	-Fiber ve partikül esaslı kompozitler -FGM -UHTM	-Sermetler Si ₃ N ₄ +Ni vb. -İntermetalik bileşikler MoSi ₂ , NiAl vb.

SPS sisteminin en önemli avantajlarından birisi de çok yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına ulaşabilmesidir. Sistem ile 2000°C/dk ısıtma hızlarına ulaşılabilir [21]. Sistemde gaz akışı destekli soğutma yapılması halinde 400°C/dk ile soğutma yapmak mümkündür [20]. Bu özellik sayesinde faz dönüşümü için gerekli zamanın oluşması engellenerek yarı kararlı seramik fazların üretilmesi mümkün hale gelmektedir. Benzer şekilde hızlı ısıtma ve kısa sinterleme süresi nedeniyle tane büyümesi de engellendiğinden nano malzemelerinden üretimi de mümkün hale gelmektedir [23].

Şekil 2.11’de SPS sisteminin şematik görüntüsü verilmiştir. Sistem, tek eksenli basınç uygulama ünitesi, alt ve üst elektrotlar, yüksek sıcaklıklara(>2000°C) çıkılması nedeniyle pistonları ve elektrotları soğutmak amacıyla soğutma suyu ünitesi, vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, yer değiştirme miktarı belirleme ünitesi ve kontrol paneli gibi kısımlardan oluşmaktadır [11].

Sistemde sıcaklık ölçümleri genellikle pyrometre cihazı ile yapılır. Pyrometreler ya üst pistonun üzerinden ya da kalıbın dışından ölçümleri gerçekleştirir. Pistonun üstünde bulunması durumunda yukarıdan numuneye kadar bulunan parçaların tümünün (piston, punç vb.) merkezine bir delik açılır. Kalıp dışından ölçüm yapılması durumunda ise kalıbın merkezine kalıp kesitinin ortasına kadar girecek şekilde bir delik açılır ve ölçümler o delikten yapılır [23].



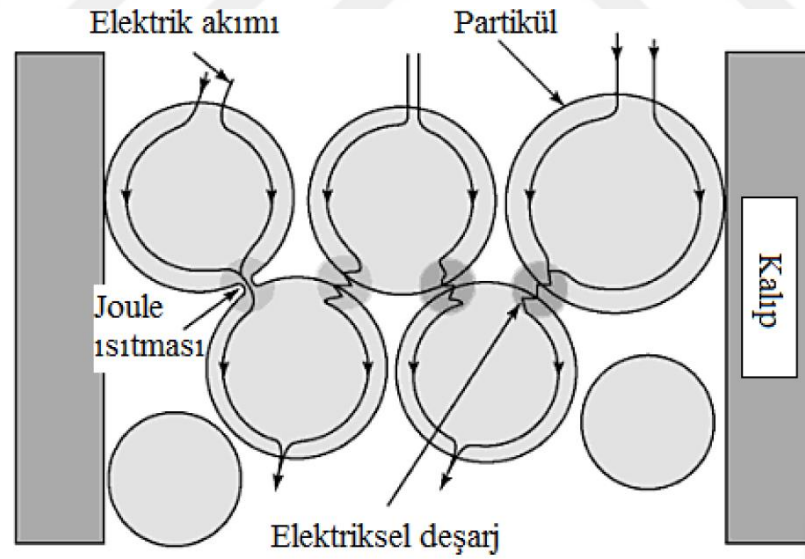
Şekil 2.11 : SPS sisteminin şematik görüntüsü [26].

Darbeli Doğru Akımın Etkisi

Sinterleme işleminde akımın kullanılması malzeme taşınımına olumlu etki yapmaktadır. Akım, elektrogöç, nokta hatası oluşumu ve hata mobilitesinin artırılması gibi etkilerle kütle taşınımına katkı sağlar [21].

SPS yönteminde akımın kullanılması ile mikron boyutta başlangıç tozları kullanılarak nano boyutta malzeme üretimi gerçekleştirmek mümkündür. Yöntemde kullanılan darbeli doğru akım termo-mekanik yorulmayı teşvik ederek mikron boyuttaki tanelerin nano boyuttaki tanelere parçalanmasını sağlar [21].

SPS yönteminde kullanılan açık-kapalı darbeli doğru akım yöntemi spark plazma, spark darbe basıncı, joule ısınması ve elektrik alan difüzyonu etkisi oluşturur. Yöntemde toz partiküllerinin yüzeyleri geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha kolay saflaştırılır ve aktif hale gelir. Benzer şekilde mikro ve makro boyutta malzeme taşınımı daha fazla olur. Böylece, yüksek kalitede sinter ürünlerini geleneksel yöntemlere göre daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta üretmek mümkün hale gelmektedir. Şekil 2.12’de bahsedilen darbeli akımın kalıp içerisindeki tozlar üzerinden nasıl ilerlediği görülmektedir [22].

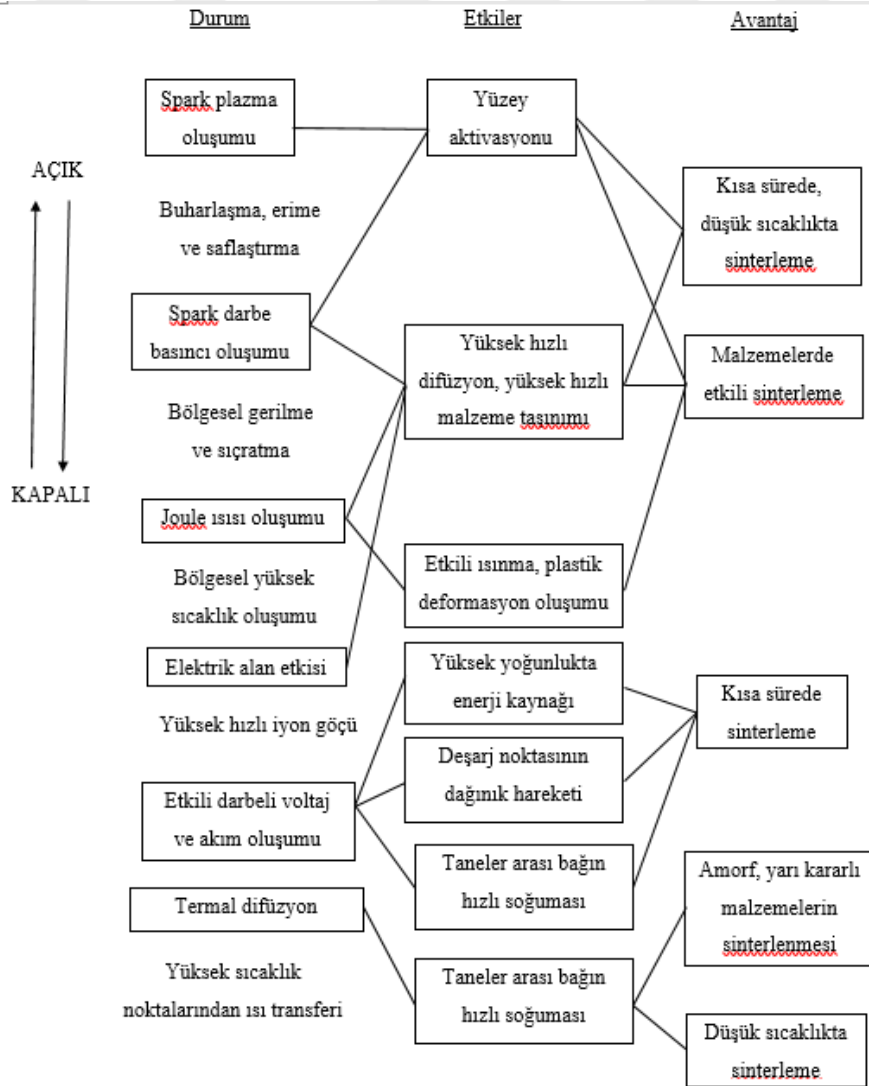


Şekil 2.12 : Toz partikülleri arasından darbeli doğru akımın ilerleyişi [11].

Geleneksek elektrikli sıcak pres yöntemlerinde doğru akım veya alternatif akım kullanılır. Bu yöntemde sinterlemeyi sağlayan temel faktörler güç kaynağı (I^2R) tarafından oluşturulan joule ısınması ve uygulanan basınç nedeniyle oluşan plastik deformasyondur. SPS yönteminde ise malzemeye açık-kapalı darbeli voltaj ve akım

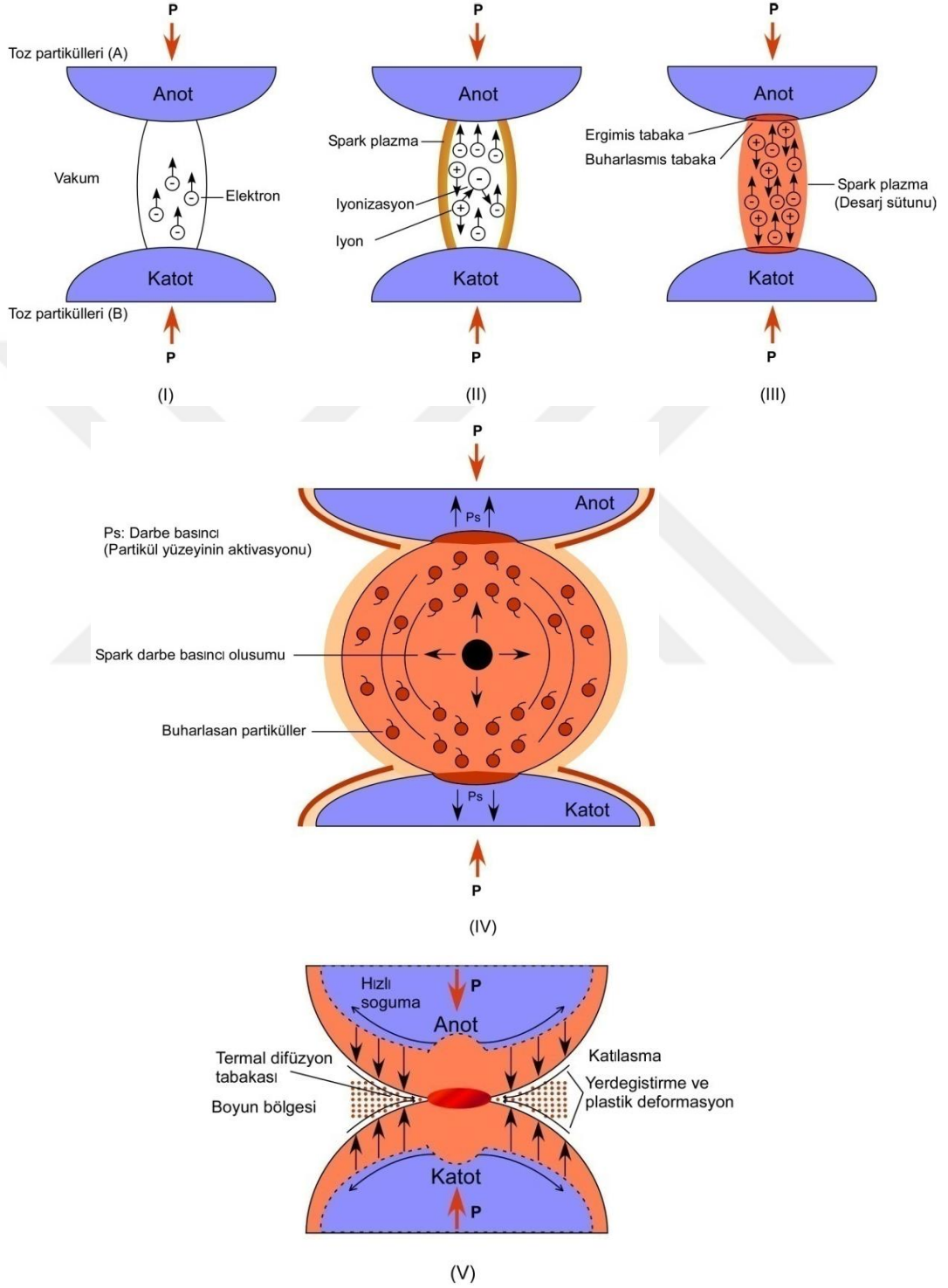
uygulanır. Akımın darbeli olarak uygulanmasıyla birlikte sıcak pres yöntemi için yukarıda bahsedilen faktörlere ek olarak sinterleme esnasında partiküller arasında etkili birdeşarj oluşur. Spark plazma ve spark darbe basıncı tarafından oluşturulan yüksek sıcaklık püskürtme etkisi sayesinde partikül yüzeyindeki adsorbe olmuş gazlar ve empüriteler elimine edilir. Ayrıca elektrik alan, iyonların yüksek hızda göç etmesini sağlayarak yüksek hızlı difüzyonu sağlar [22]. Darbeli voltajın uygulanması ile birlikte malzemede gerçekleşen olaylar şekil 2.13'te gösterilmiştir.

Partiküllerin temas noktalarında ya da boşlukta sparkdeşarj oluştuğunda, bölgesel olarak on bin dereceye kadar ulaşabilen yüksek sıcaklıklara ulaşılır. Yüksek sıcaklık ile birlikte partikül yüzeylerinde ergime ve buharlaşma, partikül temas noktalarında ise boyun oluşumu gerçekleşir.



Şekil 2.13 : Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri [11].

Şekil 2.14'te SPS yöntemindeki boyun oluşumunun mekanizması gösterilmiştir [22]. Temas noktalarında oluşan bu spark bir partikülden diğerine geçer ve diğer partikülü de ısıtır. Ayrıca bu spark hareketi plazmada oluşturur ve oluşan bu plazma partikül yüzeylerini temizler ve sinterlemeyi kolaylaştırır [23].



Şekil 2.14 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [11].

Şekil 2.14'te görülen boyun oluşum mekanizmalarında 1 nolu durumda açık-kapalı akım ile oluşturulan spark deşarjının başlangıç aşaması görülmektedir. 2 nolu durumda spark plazma oluşumu, 3 nolu durumda partikül yüzeylerinde gerçekleşen erime ve buharlaşma olayları, 4 nolu durumda spark darbe basıncının oluşumu ve 5 nolu durumda da spark plazma ile boyun oluşumu görülmektedir [11].

Basıncın Etkisi

Sinterlemede uygulanan basınç, partiküllerin birbiri ile daha iyi temas etmesini ve bu temasların da miktarının ve morfolojisini değişmesini sağlar. Bu sayede tane sınırı difüzyonu, latis difüzyonu gibi hali hazırda mevcut olan yoğunlaşma mekanizmalarını geliştirmenin yanı sıra plastik deformasyon ve tane sınırı kayması gibi yeni mekanizmaları da aktif hale getirerek yoğunlaşmaya önemli katkı sağlar. Basıncın, yoğunlaşma yerine kabalaşmaya neden olan yüzey difüzyonu ve buharlaşma/yoğunlaşma gibi mekanizmalara ise katkısı yoktur [20].

Isıtma Hızının Etkisi

Isıtma hızı sıcak pres yöntemi ile SPS yöntemi arasındaki en önemli farklardan birisidir. SPS yöntemi ile 2000°C/dk ısıtma hızlarında üretim yapmak mümkündür. Yüksek ısıtma hızı sayesinde tozların düşük sıcaklıktaki bekleme süresi azaltılır. Böylece düşük sıcaklıktaki aktif bir mekanizma olan ve yoğunlaşma yerine kabalaşma sağlayan yüzey difüzyonunun elimine edilmesi mümkün hale gelmektedir. Ayrıca ısıtma hızının artması bazı malzemelerde termal gradyanda sağlayacağından sinterleme için ekstra bir itici güç yaratır [21].

Isıtma hızı ile ilgili yukarıda verilen bilgiler teorik bilgilerdir. Uygulamada bu etkiler her malzeme için geçerli olmayabilir. Isıtma hızının artması bazı durumlarda daha yüksek yoğunluk eldesini sağlarken (ZnO ve HA) [20], genellikle difüzyon için yeterli zaman bırakmadığından yoğunlukta düşmeye neden olmaktadır [21]. Literatürdeki ısıtma hızının sinterlemeye etkisi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde yoğunluk için bahsedilen malzemeye bağlı olma durumu, tane boyutu için daha kesin ifadeler içermektedir. Isıtma hızının artması ile yüksek sıcaklıklardaki bekleme süresi azalacağından tane büyümesinde en önemli mekanizmalardan olan tane sınırı difüzyonu sınırlandırılır ve böylece tanelerin kabalaşması da engellenmiş olur [20].

2.7 B₄C'nin Sinterlenmesi

B₄C'nin sinterleme ile üretiminde literatürdeki çalışmalarda basınçsız ve basınçlı sinterleme ile üretimle ilgili çalışmalar mevcuttur.

Basınçsız sinterleme yöntemi kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemde yüksek yoğunluklu yapıların elde edilmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Bu durumda tane büyümesine sebep olacağından mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle basınçsız sinterleme tekniğinde düşük sıcaklıkta yoğun yapıların elde edilmesi amacıyla genellikle çeşitli sinterleme katkıları kullanılır. Literatüre bakıldığında basınçsız sinterleme yöntemi ile gerçekleştirilen üretimlerde, genellikle, B₄C'nin sertlik değerlerinin 18-24 GPa, eğme mukavemeti değerlerinin ise 120-200 MPa değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu değerler teorik değerlerden daha düşüktür. %90'ın üzerinde relatif yoğunluğa sahip yoğun yapıların eldesi için 2300°C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında üretimlerin gerçekleştirilmesi gerektiği görülmektedir [8].

B₄C'nin basınç yardımı ile sinterlenmesinde ise genellikle sıcak pres (HP) ve spark plazma sinterleme (SPS) yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir [8].

Sıcak presleme genellikle endüstride kullanılacak ürünlerin sinterlenmesi amacıyla kullanılır. Üretimler vakum veya inert gaz atmosferinde yapılabilir. Sinterleme katkısı kullanmadan yoğun yapıların elde edilmesi için; 1-10 µm toz boyutu, 2100-2200°C sinterleme sıcaklığı, 25-40 MPa basınç, 15-20 dakika bekleme süresi ve vakum ya da argon atmosferinde üretim gibi parametreler biraraya getirilmelidir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde sıcak presleme yöntemi ile üretilen B₄C'lerin 29-35 GPa sertlik, 2,8-2,9 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu ve 350 MPa eğme mukavemeti değerlerine sahip olduğu görülmüştür [8].

Zhang ve arkadaşları değişen basıncın sıcak presleme ile üretilen B₄C'nin yoğunlaşmasına ve mekanik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Üretimler 1900°C'de gerçekleştirilmiştir. Yüksek basıncın (özellikle >75 MPa) B₄C'nin sinterlenmesine önemli katkı sağladığı belirlenmiştir. 100 MPa basınçta yapılan üretimlerde 30 dakika bekleme süresinin yeterli olduğu gözlenmiştir. Daha uzun bekleme sürelerinde ise mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği belirtilmiştir. Tamamen yoğun yapı elde edildiğinde, tane boyutunun sertlik ve kırılma tokluğunu önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Tamamen yoğun olmayan yapılarda ise

mekanik özellikler üzerine relatif yoğunluk değerinin etkisinin tane boyutunun etkisinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. 100 MPa basınç ve 30 dakika bekleme süresinde yapılan üretimde %99,73 relatif yoğunluk, 37,85 GPa sertlik ve 3,94 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir [27].

Zhang ve ekibinin yapmış olduğu diğer bir çalışmada B₄C'nin sinterlenmesi, sıcak presleme yöntemi ile 100 MPa basınç altında, 1800°C sıcaklıkta ve sinterleme katkısı ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan tozlar yüksek enerjili bilyalı öğütücüde öğütülmüşlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, %99,5 relatif yoğunluk, 41,3 GPa sertlik, 564 MPa eğme mukavemeti ve 4,41 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde edildiği görülmüştür. Yüksek basınç uygulanması ve tozların öğütülmesi ile elde edilen çok ince tane boyutunun yoğunlaşmaya önemli katkı sağladığı ve 1800°C gibi nispeten düşük sinterleme sıcaklıklarında bile yoğun yapıların elde edildiği belirlenmiştir. Tamamen yoğun yapı elde edilmesi ve çok ince tane boyutu ile üretimlerin gerçekleştirilmesi ile çok yüksek sertlik değerlerinin elde edilebildiği belirtilmiştir [28].

Spark plazma sinterleme yöntemi ise diğer yöntemlere göre nispeten daha yeni bir yöntemdir. Bu yöntem, düşük sinterleme sıcaklığı ve daha kısa bekleme süreleri ile teorik yoğunluğa yakın malzeme üretimine olanak vermesi sebebi ile günümüzde önemli bir yöntem olarak ön plana çıkmıştır. Yukarıda bahsedilen avantajlarından dolayı bu yöntem ile B₄C'nin sinterlenmesi ile ilgili de literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır [8].

Göller ve çalışma grubunun yapmış oldukları çalışmada, spark plazma sinterleme yöntemi ile B₄C üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimler iki farklı toz boyutu kullanılarak ve değişen ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda daha küçük tane boyutlu toz kullanımında ve daha düşük ısıtma hızlarında yapılan üretimlerde daha yüksek relatif yoğunluk ve sertlik değerleri elde edildiği belirlenmiştir. 75°C/dak ısıtma hızı ile yapılan üretimlerde %99,64 rölatif yoğunluk değeri ve 30,67 GPa sertlik değeri elde edilmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değeri ise 5,20 MPa·m^{1/2} değeri ile 225°C/dak ısıtma hızı ile yapılan üretimlerde elde edilmiştir. Bu duruma gerekçe olarak da artan ısıtma hızı ile yapıda kalan porozitelerin çatlak ilerlemesini zorlaştırarak kırılma tokluğunu arttırması gösterilmiştir [29].

Ghosh ve ekibi, spark plazma sinterleme yöntemi ile B_4C 'yi sinterlemişlerdir. Üretimler sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda $1750^{\circ}C$ sinterleme sıcaklığında, 2 ve 5 dakika bekleme sürelerinde yapılan üretimlerde sırasıyla %96 ve %99 relatif yoğunluk değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmelerde, geleneksel yöntemlere kıyasla, spark plazma sinterleme yöntemi ile daha kısa bekleme süreleri ve daha düşük sıcaklıklarda B_4C 'nin teorik yoğunluğa yakın bir relatif yoğunluk ile üretilebileceği ifade edilmiştir [30].

Kim ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada, spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak B_4C 'nin sinterlenmesi gerçekleştirilmiştir. Üretimler 40 MPa basınç altında, 100K/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında $1300^{\circ}C$ 'de 1 saat beklenilmiş, daha sonra ise sıcaklık $1800-2000^{\circ}C$ sıcaklıklarına çıkartılmış ve bu sıcaklıklarda 5 dakika beklenilerek üretimler tamamlanmıştır. İşlem esnasında $1300^{\circ}C$ 'de 1 saat beklenilmesine gerekçe olarak B_4C 'nin yüzeyinde bulunan oksit tabakasının yapıdan uzaklaştırılmak istenmesi gösterilmiştir. Bu oksit tabakası tane kabalaşmasına sebep olduğundan sinterleme işlemini olumsuz etkilemektedir. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda $1300^{\circ}C$ 'de bekleme işleminin yapıldığı üretimlerde yapılmayanlara göre kırılma tokluğu değerlerinde %30'luk bir artış gözlenmiştir. Bu duruma gerekçe olarak oksit tabakasının uzaklaşması sonucunda elde edilen homojen ve küçük tane boyutlu mikroyapı gösterilmiştir [31].

B_4C ; düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, kimyasal olarak inert olması gibi özellikleri sayesinde geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Tüm bu iyi özelliklerinin yanında düşük sinterlenebilirlik ve düşük kırılma tokluğu gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanları sınırlanmaktadır. B_4C 'nin özelliklerini geliştirmek amacıyla yapısına çeşitli katkıları yapılmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, çeşitli borürlerin (TiB_2 vb.), karbürlerin (SiC vb.), oksitlerin (Al_2O_3 vb.) ve çeşitli elementlerin (Al, B, Ti vb.) B_4C 'ye sinterleme katkısı olarak ilave edildiği birçok çalışma mevcuttur. Son dönemde de bu katkı malzemelerine karbon nanomalzemeler olarak tanımlanan karbon nanotüp (CNT) ve grafen nanoplaka (GNP) malzemeleri de eklenmiştir [8,29].



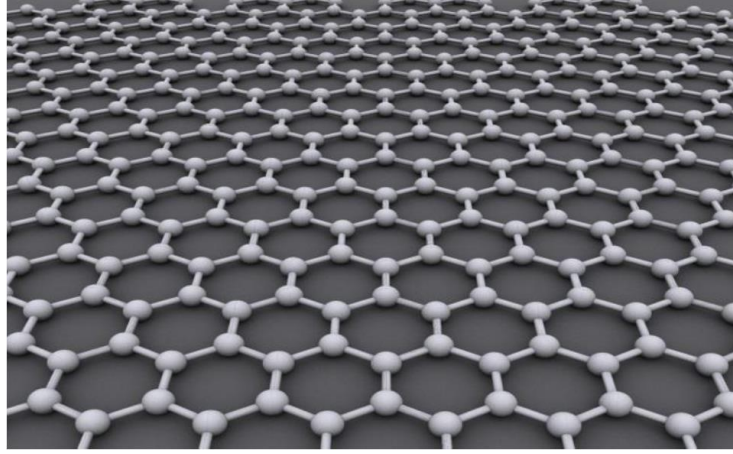
3. KARBON VE ALLOTROPLARI

Karbon dünyada en çok bulunan 6. element (0.5 ppm) olan ve canlılığın devamı için vazgeçilmez olan bir elementtir. Karbonun doğada çeşitli allotropları bulunmaktadır. Bu allotroplardan en önemlileri elmas ve grafitir. Elmas, kübik ve hekzagonal yapıya sahip olabilir. Kübik yapısında her bir karbon atomu dört adet karbon atomu ile bağlı olup sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır [32]. Sp^3 yapısında en kararlı açı 109° olup 3 boyutlu bir kafes oluşur [23]. Karbonun doğadaki bir diğer allotropu ise normal sıcaklık ve basınç koşullarında en kararlı karbon formu olan grafitir. Grafit, hekzagonal yapı içerisinde atomların tabakalar halinde dizilmesiyle oluşur. Bu düzlemlerdeki atomlar birbiri ile kovalent bağ ile bağlıyken, düzlemler birbirleriyle zayıf van der Waals bağları ile bağlıdırlar. Bu zayıf bağlar sayesinde düzlemler birbirlerinin üzerinde kayabilir ve bu nedenle grafit mükemmel bir yağlayıcı etkiye sahiptir [32]. Grafit yapısında bir karbon atomu 3 adet karbon atomu ile bağlı olup sp^2 hibritleşmesi yapar. Bu hibritleşmede oluşabilecek en yüksek açı 120° olup düzlemsel bir oryantasyon oluşur [23]. Grafit ve elmas aynı malzemenin allotropları olmasına rağmen birbirlerinden oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Elmas doğada bulunan en sert malzeme iken grafit yumuşaktır. Bu nedenle elmas aşındırıcı olarak kullanılırken grafit yağlayıcı olarak kullanılır. Elmas saydamken grafit opaktır. Elmas izotropik özelliklere sahipken grafitin özellikleri anizotropiktir [32].

Grafitin doğada kendi halinde nadiren bulunan ama sentezlenebilen birçok çeşidi mevcuttur. Bunlardan en önemlileri grafen ve karbon nanotüptür [23].

3.1 Grafen

Grafen, grafitin tek tabaka kalınlığındaki hali olarak tanımlanabilir. Şekil 3.1’de tek tabakalı grafenin moleküler olarak modellenmiş hali görülmektedir [33]. Grafen sahip olduğu sp^2 hibritleşmesine sahip bal peteği yapısı, düşük yoğunluk, yüksek termal, elektrik ve mekanik özellikleri nedeniyle çok önemli bir malzeme olarak ön plana çıkmaktadır.



Şekil 3.1 : Tek tabakalı grafen yapısı [33].

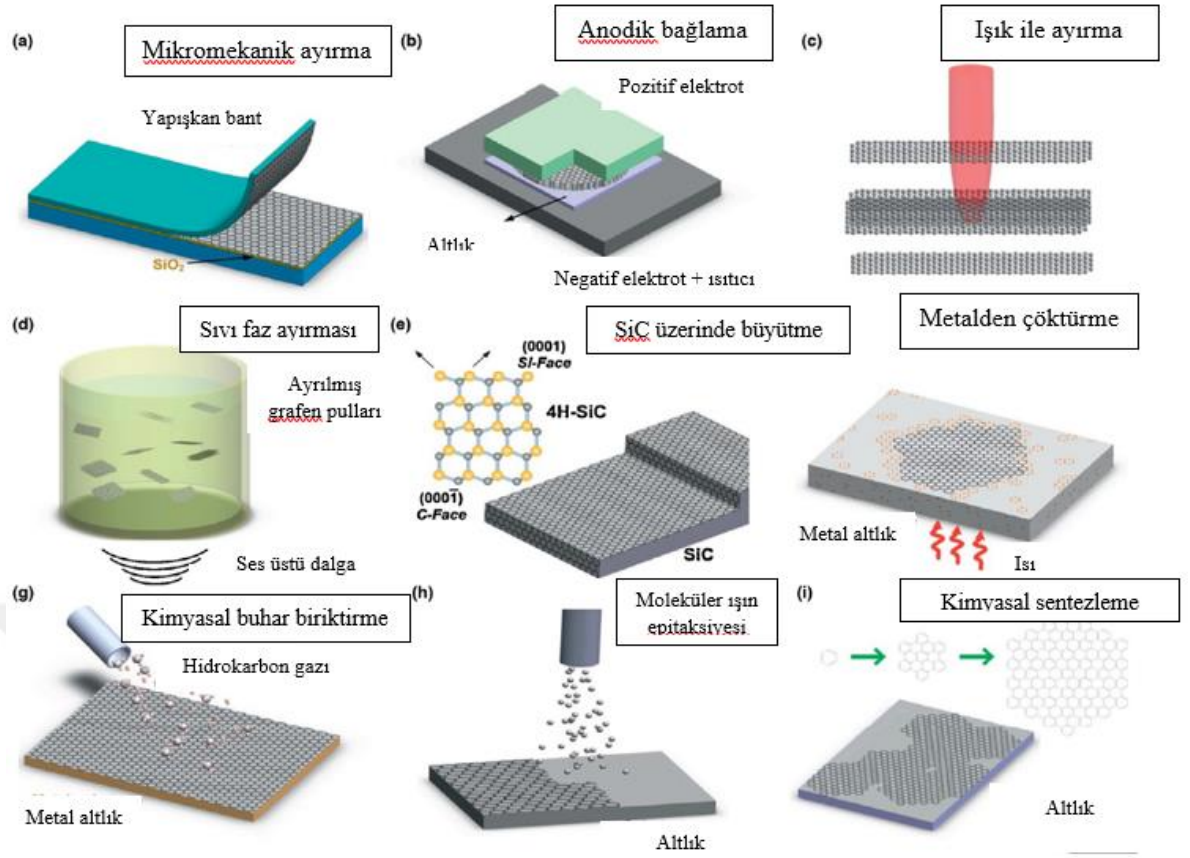
Malzeme şu ana kadar üretilebilen en güçlü malzemedir. Aynı zamanda en çok esneyebilen ve en yüksek termal iletkenliğe sahip malzeme olma gibi özelliklere sahiptir [33]. Çizelge 3.1’de grafenin genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Grafenin genel özellikleri [33].

Özellik	Değer
Öz Direnç	$10^{-6} \Omega\text{-cm}$
Termal İletkenlik	$5,3 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Elastisite Modülü	0,5-1 TPa
Çekme Mukavemeti	130 GPa

Grafen 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından bulunmuştur [33]. Bahsedilen bilim adamları grafenin üretimi için oldukça basit denilebilecek bir yöntem kullanmışlardır. Yöntem, bir parça grafitin üzerine bir bant yapıştırıp sonrasında da bu bantı çekme prensibine dayanmaktadır. Bu sayede tek bir grafit tabakasını elde etmişlerdir. Yöntem “scotch tape” adıyla da bilinmektedir. Bu yöntemde grafenin tek tabaka halinde bant üzerinde elde edilmesinin sebebi bant ile grafit tabakası arasındaki bağlanmanın, grafit tabakaları arasındaki van der Waals bağlarından daha kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır [34].

Grafen üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; mikromekanik ayırma (micromechanical cleavage), anodik bağlama, ışık ile ayırma(photoexfoliation), sıvı faz ayırması (liquid phase exfoliation), SiC üzerinde büyütme, metalden çöktürme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), moleküler ışın epitaksiyesi ve kimyasal sentezlemedir [35]. Şekil 3.2’de bu üretim yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Grafen üretim yöntemlerinin şematik görüntüsü [35].

Grafen sahip olduğu özellikleri sayesinde kendisine geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu alanlara transistörler, membranlar, süperkapasitörler, Li iyon pilleri, güneş pilleri gibi uygulamalar örnek gösterilebilir [36].

3.1.1 Grafen takviyeli kompozitler

Grafen sahip olduğu yüksek elastisite modülü (1 TPa) ve çekme mukavemeti (130 GPa), mükemmel termal ve kimyasal kararlılığı nedeniyle kompozit üretiminde ön plana çıkan bir takviye fazıdır [37]. Grafen; polimer, metal ve seramik malzemelerde tane büyümesini önleme, elektrik iletkenliğini, termal iletkenliği, kırılma tokluğunu artırma ve tribolojik özellikleri geliştirme gibi olumlu etkiler yapmaktadır [38].

Göller ve ekibi yapmış oldukları çalışmada ZrC-TiC kompozitlerine değişen oranlarda grafen nano plaka (GNP) ilavesi yaparak mekanik özelliklerini geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Üretimler spark plazma sinterleme (SPS) cihazında 1700°C sıcaklık, 40 MPa basınç ve 5 dakika bekleme süresi parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında hacimce %3 GNP ilavesi ile $5.17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Bu değer monolitik numune için $3.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

'dir. GNP'nin çatlağın yönünün değiştirilmesi gibi çeşitli kırılma tokluğu arttırıcı mekanizmalar yardımıyla kırılma tokluğunda artış sağladığı belirlenmiştir [39].

Wang ve ekibi yaptıkları çalışmada GNS (grafen nanolevha) ilavesinin Al_2O_3 'ün mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Üretimler spark plazma sinterleme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında ağırlıkça %2 GNS ilavesi ile kırılma tokluğu değeri monolitik yapıya göre %53'lük bir artışla $5,21 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer monolitik numune için $3,40 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak bulunmuştur [40].

Literatürdeki diğer çalışmalar incelendiğinde GNP'nin TaC [41], ZrB_2 [42], SiC [43], Si_3N_4 [44] gibi çeşitli seramiklere ilavesi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Yapılan değerlendirmelerde grafenin malzemelerin sinterleme davranışını geliştirdiği, tane büyümesini engellediği, daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmesini sağladığı ve çeşitli mekanizmalarla kırılma tokluğunun artmasına katkı sağladığı belirlenmiştir.

3.1.2 Bor karbür-grafen kompozitleri

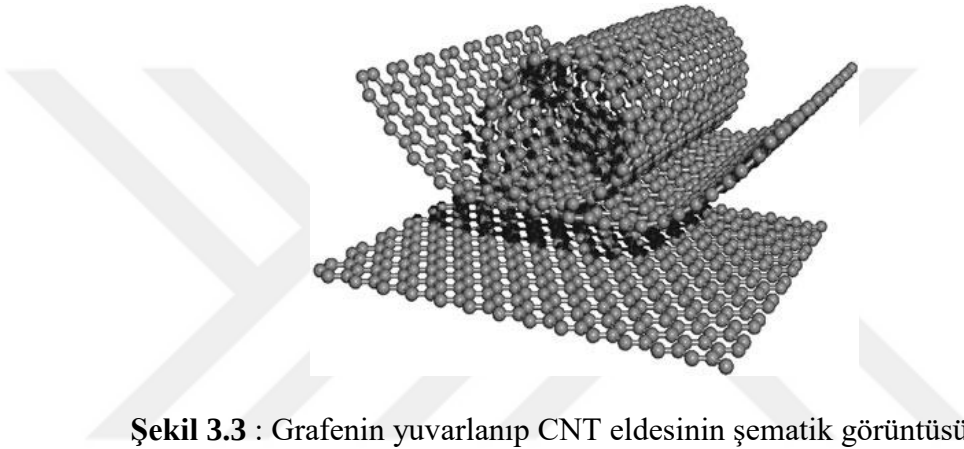
Literatürdeki B_4C 'ye grafen ilavesi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde;

Alexander ve çalışma grubu GNP ilavesinin sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş B_4C 'nin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Üretimler $1950^\circ C$ sıcaklık, 35 MPa basınç ve 2 saat bekleme süresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapıya hacimce %2-5-10 oranlarında GNP ilavesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde %10 GNP ilavesi sonucunda $5,41 MPa \cdot m^{1/2}$ ile en yüksek kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Monolitik yapının kırılma tokluğu ise $2,76 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak bulunmuştur. %2 GNP ilavesi ile ideal kırılma tokluğu ($\approx 5 MPa \cdot m^{1/2}$) ve sertlik (36,4 GPa) değerlerine ulaşılmıştır ve bu bileşimin balistik uygulamalar için uygun olduğu belirlenmiştir [45].

Tan ve ekibi yüksek tokluğa ve elektrik iletkenliğine sahip B_4C -GNP kompozitlerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Üretimler $1800^\circ C$ sıcaklık, 80 MPa basınç ve 3 dakika bekleme süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapıya ilave olarak %4'e kadar GNP ilavesi yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda monolitik yapıda $2,32 MPa \cdot m^{1/2}$ olan kırılma tokluğu değeri %4 GNP ilavesi ile $5,26 MPa \cdot m^{1/2}$ değerine ulaşmıştır. GNP ilavesi ile elektrik iletkenliğinin monolitik yapıya göre ciddi oranda arttığı belirlenmiştir [46].

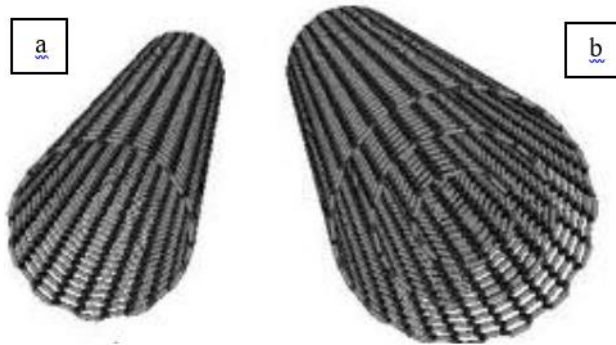
3.2 Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüp (CNT), grafenin yuvarlanıp tüp şekline getirilmiş hali olarak tanımlanabilir. CNT, 1991 yılında Iijima tarafından bulunmuştur. Iijima bu malzemeyi “21. yüzyıl için bir malzeme” olarak tanıtmıştır [32]. CNT yapıları, çok yüksek uzunluk/çap oranına (10^3 - 10^4) sahip olduklarından 1 boyutlu yapılar olarak da değerlendirilirler [47]. CNT’yi elde etmek amacıyla grafeni rulo yaparken birden fazla yol mevcuttur. Bu yollar; “zigzag”, “chiral” ve “armchair” olarak isimlendirilmişlerdir [32]. Grafenin rulo yapılarak karbon nanotüp eldesinin şematik görüntüsü Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3 : Grafenin yuvarlanıp CNT eldesinin şematik görüntüsü [48].

CNT’ler tek duvarlı (SWCNT), iki duvarlı (DWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) olabilirler [32]. SWCNT yapısı bir adet grafen tabakasının tüp haline getirilmesi ile, DWCNT yapısı bir grafen tabakasının diğer bir grafen tabakasının içerisinde tüp haline getirilmesi ile ve MWCNT yapısı da ikiden fazla grafen tabakasının tüp haline getirilmesi ile oluşturulabilir. MWCNT yapısında 10’larca grafen tabakasının bulunması mümkündür [23]. SWCNT ve MWCNT yapıları Şekil 3.4’te görülmektedir.



Şekil 3.4 : a) Tek duvarlı (SWCNT), b) çok duvarlı (MWCNT) CNT yapıları [49].

MWCNT yapısındaki tabakalar arasındaki mesafe 0.034 nm'dir ve her bir tabaka birbirine zayıf van der Waals bağları ile bağlanmıştır [32]. Tabakalar arasında zayıf bağlar, CNT'nin mekanik özelliklerinde düşüşe neden olmaz. Bu durumun nedeni, üretim esnasında CNT'nin yapısında oluşan hatalı bölgelerdir. Bu hatalı bölgeler tabakalar arasında sürtünmeye neden olarak CNT'nin mekanik özelliklerinde iyileşmeye neden olurlar [23].

Çizelge 3.2'de çeşitli malzemelerin mekanik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3.2 : Çeşitli malzemelerin mekanik özellikleri [32].

Malzeme	Yoğunluk (g/cm³)	Elastisite Modülü(GPa)	Çekme Mukavemeti(GPa)	Kopma Uzaması(%)
SWCNT	1,33	1054	150	12
MWCNT	2,6	1200	150	12
Karbon Fiber M60JB	1,93	588	3,82	0,7
“S Tipi” Cam Fiber	2,48	86	4,58	5,4
Kevlar 49	1,44	112	3	2,4
Alüminyum 2219-T87	2,83	73	0,46	10
Çelik 17-7 PH RH950	7,65	204	1,38	6
Epoksi	1,25	3,5	0,005	4

Karbon nanotüpün özelliklerini elmas ve grafitin özelliklerinin bir karışımı olarak değerlendirmek mümkündür. CNT elmas gibi güçlü ve yüksek termal iletkenliğe sahipken, grafit gibi hafif ve esnektir. CNT sahip olduğu elektriksel, termal ve mekanik özellikleri sayesinde birçok potansiyel kullanım alanına sahiptir. CNT; kompozit, elektronik, bilgisayar, hidrojen depolama ve sensörler gibi pek çok alanda kullanılabilmektedir. CNT takviyeli kompozitlerin sahip oldukları harika spesifik mukavemetleri (mukavemet/yoğunluk) ile şu ana kadar üretilen en önemli malzemeler arasında yer aldıkları belirtilmektedir [32]

CNT, sahip olduğu 1 TPa'nın üzerinde elastisite modülü ve 150 GPa çekme mukavemeti ile çelikten çok daha yüksek mukavemetli iken 3-5 kat daha hafiftir [32].

CNT çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir. Bu yöntemlerden en önemlileri arc deşarj, lazer ile uzaklaştırma (laser ablation) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleridir [23].

Ark deşarj yönteminde yüksek sıcaklıkta (3000-4000°C) yüksek doğru akım kullanılarak iki grafit elektrod arasında deşarj oluşturulur. Bu yöntem ile düşük hatalı bölgeler içeren yapılar üretmek mümkündür. Yöntemde katalist kullanılmaması halinde tek duvarlı CNT elde edilirken, çeşitli geçiş metallerinin (Ni-Co,Co-Y,Ni-Y) katalist olarak kullanılması ve ortam koşullarının düzenlenmesi ile çift duvarlı ya da çok duvarlı CNT eldesi de mümkündür [23].

Lazer uzaklaştırma tekniği bir diğer yüksek sıcaklık (1200°C) yöntemi olup nikel veya kobalt katalist partikülleri içeren grafit bir hedefe lazerin odaklanması prensibine dayanır. Bu yöntemle yüksek saflıkta tek duvarlı CNT üretilmektedir. Yöntemde lazerin enerjisinin değiştirilmesi ile CNT'nin çapının değiştirilmesi mümkündür [23].

CNT üretiminde en çok kullanılan yöntem CVD yöntemidir. Yöntem, katalist depolanmış bir altık üzerinde hidrokarbonların katalitik reaksiyonunun gerçekleşmesi prensibine dayanır. Reaksiyon sonucunda yüzeyden H₂ gazı çıkışı olur. Hidrokarbon iyonları termal olarak ya da plazma iyonizasyonu ile elde edilebilir. Sonraki aşamada karbon katalist partiküller üzerinde depolanır. Katalistler üzerinde gerçekleşen büyümeler CNT olarak tanımlanır. CNT'nin uzunluğu ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır [23]. Yöntem 600°C ve üzeri sıcaklıklarda uygulanır. Diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden daha düşük üretim maliyetlerine sahiptir [32].

3.2.1 Karbon nanotüp takviyeli kompozitler

Karbon Nanotüp (CNT) düşük yoğunluğu ve mükemmel mukavemeti nedeniyle metal, seramik ve polimer gibi çeşitli malzeme gruplarında katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. CNT kullanıldığı bu kompozit malzemelerin kırılma tokluğunu sıyrılma (pull-out), köprüleme ve çatlağın yönünün değiştirilmesi gibi mekanizmalarla arttırmaktadır [29].

Zhan ve ekibi yaptıkları çalışmada CNT ilavesinin Al₂O₃'ün yapısına etkilerini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda %10 SWCNT ilavesi ile monolitik numunede 3.3 MPa·m^{1/2} olan kırılma tokluğu değeri 9.7 MPa·m^{1/2} değerine yükselmiştir [50].

Göller ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada ZrC-TiC kompozitlerine değişik oranlarda CNT ilavesi yapılmıştır. Üretimler spark plazma sinterleme cihazında gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında CNT ilavesi ile kırılma

tokluğu değerlerinde %43'lük bir artış elde edildiği belirlenmiştir. Hacimce %20 TiC içeren yapıda $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olan kırılma tokluğu değeri %0.5 CNT içeren yapıda $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine çıkmıştır [51].

3.2.2 Bor karbür-karbon nanotüp kompozitleri

Literatürdeki B_4C 'ye CNT ilavesi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde;

Göller ve ekibi yapmış oldukları çalışmada artan CNT ilavesinin B_4C 'nin sinterlenme davranışı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Üretimler spark plazma sinterleme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üretimler, $1590\text{-}1700^\circ\text{C}$ sinterleme sıcaklığı, 40 MPa basınç, 5 dakika bekleme süresi ve $75\text{-}150\text{-}225^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızlarında yapılmıştır. Yapıya B_4C 'ye ilave olarak ağırlıkça %0,5-3 oranlarında CNT ilavesi yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda %3 CNT ilavesi ile $5,94 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Bu değer monolitik yapı ile kıyaslandığında kırılma tokluğunda %15'lik bir artış olduğu belirlenmiştir. Artan CNT ilavesi ile sertlik değerlerinde de artış olduğu belirlenmiştir. %3 CNT ilavesi ile sertlik değeri $32,8 \text{ GPa}$ olarak elde edilmiştir. Monolitik yapıda ise en yüksek sertlik değeri $30,67 \text{ GPa}$ olarak elde edilmiştir [29].

Şahin ve ekibinin yaptığı çalışmada CNT ilavesinin SPS ile üretilmiş B_4C 'nin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üretimler $1620\text{-}1725^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 40 MPa basınçta ve 5 dakika bekleme süresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapıya ilave olarak %2 oranında CNT katılmıştır. CNT ilavesi ile B_4C 'nin kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. CNT ilavesi ile $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu ve $36,3 \text{ GPa}$ sertlik değerleri elde edilmiştir. Bu değerler monolitik numune için sırasıyla $3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve 34 GPa 'dır [52].

3.3 CNT-GNP İlaveli Kompozitler

CNT ve GNP ilaveleri ile monolitik yapılara göre elde edilen üstün özellikler, araştırmacıları bu malzemeleri daha yüksek oranda ilave etmeye yönlendirmiştir. Yüksek oranda yapılan ilavelerde karşılaşılan aglomerasyon problemleri bu artışı engellemiştir. Bu sorunu çözmek amacıyla CNT ve GNP'yi aynı anda yapıya ilave etme fikri ortaya atılmıştır. Böylece iki maddeden de az miktarda yapıya katılacağından bu malzemelerde ortaya çıkan aglomerasyon problemi ortadan kalkmış olacaktır. Aynı zamanda da toplamda yüksek oranda ilave yapılması sağlandığından

daha üstün özellikler elde edilebileceği değerlendirilmektedir. CNT ve GNP ilavesinin aynı anda yapıldığı çalışmalarda ilave maddesine CNT ve GNP isimlerinin birleştirilmesinden hareketle GNT ismi konulmuştur. Literatür çalışmaları incelendiğinde GNT ilaveli yapılara ilk etapta polimer esaslı kompozitlerde rastlanmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen olumlu sonuçlar ile GNT'yi seramik esaslı malzemelere ilave etme fikri ortaya çıkmıştır [53]. Literatürde seramiklere yapılan GNT ilavesi ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Yazdani ve ekibi sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş Al_2O_3 'ün mekanik özelliklerine ve mikroyapısına GNT ilavesinin etkisini incelemiştir. Üretimler 1650°C sıcaklık, 40 MPa basınç ve 1 saat bekleme süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapıya ağırlıkça %0-2 GNP ve %0-2 CNT ilavesi yapılmıştır. %0,5 GNP-%1 CNT ilaveli bileşimde kırılma tokluğu değeri $5,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Monolitik yapı için bu değer $3,50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir. Yapıya yapılan GNT ilavesi ile birlikte monolitik yapıya göre kırılma tokluğunda %63'lük bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Aynı kompozitte monolitik yapıya göre eğme mukavemetinde %12'lik ve sertlik değerinde ise %6'lık bir artış sağlanmıştır. GNP ve CNT'lerin farklı mekanizmalarla kırılma tokluğu artışına katkı sağladığı belirlenmiştir [53].

Göller ve ekibi yaptıkları çalışmada GNT ilavesinin ZrC-TiC kompozitlerinin mekanik özelliklerine ve mikroyapısına olan etkisini incelemiştir. Üretimler spark plazma sinterleme cihazında, 1700°C sıcaklık, 40 MPa basınç ve 5 dakika bekleme süresi parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı grup bir önceki çalışmalarında ZrC-TiC kompozitlerine GNP ilavesi yapmışlar ve en iyi sonuçları %3 GNP ilavesi ile elde etmişlerdir [39]. Mevcut çalışmada %3 GNP ilaveli yapıya hacimce %0-4 oranlarında CNT ilavesi yapmışlardır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda GNT ilavesi ile kompozitlerin sertliklerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri sonucunda ise %3,5 GNT içeren yapıda elde edilen $4,10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değeri ile kırılma tokluğunda ZrC-TiC kompozitlerine göre %60'lık bir artış elde edilmiştir. ZrC-TiC kompozitinin kırılma tokluğu değeri $2,45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Bir önceki çalışmada %3 GNP ilaveli yapıdaki kırılma tokluğu değeri de $3,14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur [54].

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında B_4C 'ye CNT ve GNP'nin aynı anda ilave edildiği bir çalışmanın ise bulunmadığı görülmüştür.

3.3.1 Kırılma tokluğu arttırma mekanizmaları

Kırılma tokluğu, malzemenin çatlak ilerlemesine gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Seramik malzemeler genellikle düşük kırılma tokluğu değerlerine sahiptir. Bu nedenle kullanım alanları sınırlanmaktadır. Seramik malzemelerin kırılma tokluklarını geliştirmek için yapılarına çeşitli katkı malzemeleri ilave edilmektedir. Katkı malzemeleri ilerleyen çatlağın yönünü değiştirme, çatlağı köprüleme veya çatlağı tamamen durdurma gibi mekanizmalarla çatlak enerjisini sönümleyerek malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinde artış sağladıkları değerlendirilmektedir [29], [39], [57].

Bor karbür de düşük kırılma tokluğu değerine sahip seramik bir malzemedir. Kırılma tokluğunu arttırmak için yapısına çeşitli ilaveler yapılmaktadır. Son dönemde CNT ve GNP katkı malzemelerinin B_4C 'ye ilavesiyle ilgili çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır. Göller ve ekibinin yaptığı çalışmada CNT ilavesinin B_4C 'ye etkisi incelenmiştir. CNT ilavesinin çatlakları yönlendirmesi ve köprülemesi sonucunda, monolitik yapıda $5,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olan kırılma tokluğu değeri % 3,5 CNT ilaveli yapıda $5,94 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine yükselmiştir [29]. Literatürdeki bir diğer çalışmada Alexander ve ekibi GNP ilavesinin B_4C 'nin özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan değerlendirmelerde, GNP ilavesinin çatlakların yönlenmesine ve köprülenmesine sebep olarak monolitik yapıda $2,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olan kırılma tokluğu değeri %10 GNP ilaveli yapıda $5,41 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine yükseldiği belirtilmiştir [45].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammadde Karakterizasyonu

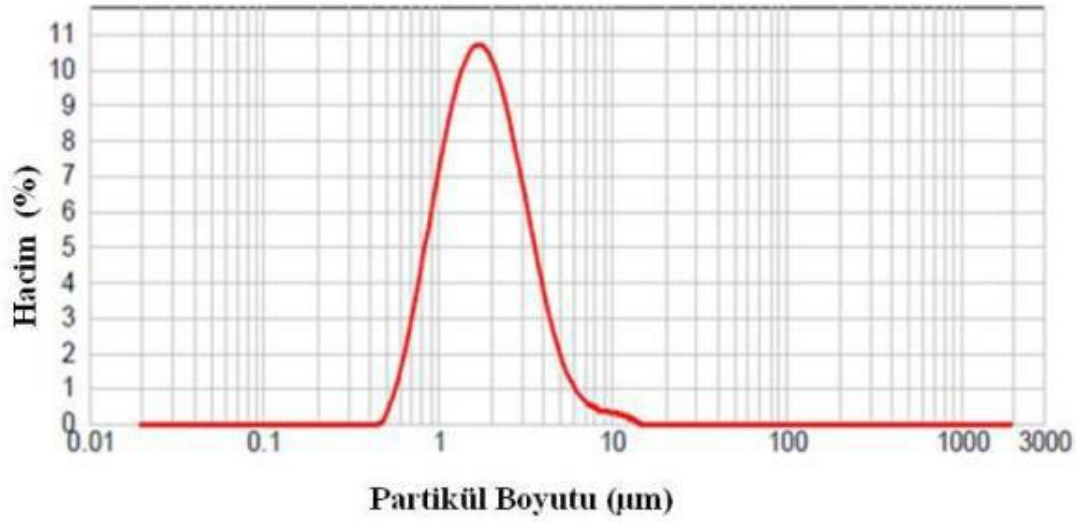
Deneysel çalışmalar kapsamında B₄C, CNT ve GNP tozları kullanılmıştır. B₄C tozu olarak H.C Starck-Grade HS, AB 134566 kalite toz kullanılmıştır. Tozun özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : H.C Starck-Grade HS, AB 134566 kalite B₄C tozu.

Özellik	Değer
B:C Oranı	3,7-3,8
C	%22,2
N	%0,2
O	%1,2
Fe	%0,04
Si	%0,14
Al	%0,02
Diğer	%0,4
Spesifik Yüzey Alanı	15-20 m ² /g
Ham Yoğunluk	1,6 g/cm ³
Boyut Dağılımı	
D%90	2,0-4,0 µm
D%50	0,6-1,2 µm
D%10	0,1-1,3 µm

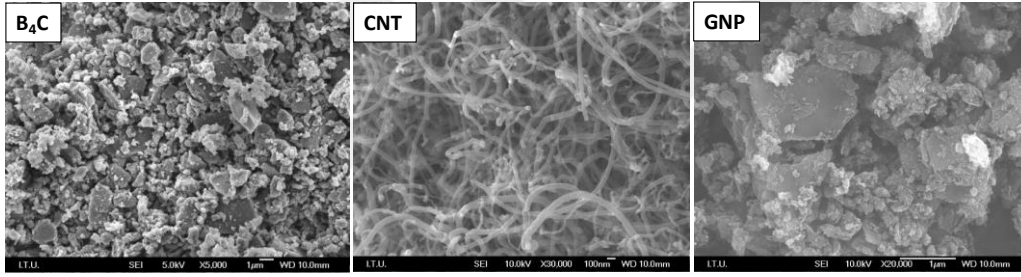
B₄C başlangıç tozuna üretimlerden önce bazı karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. İlk etapta tozun partikül boyut ve boyut dağılımı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde Malvern™ Mastersizer Partikül Boyut Analiz Cihazı kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda tozların d₅₀ değeri 1,78 µm olarak belirlenmiştir. Partikül boyut dağılım sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tozların yüzey alanı ölçümleri ise BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 350°C de-gasing sıcaklığı ve 30 dakika de-gasing süresinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tozların yüzey alanı 13,6 m²/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1 : B₄C tozunun partikül boyut sonuçları.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tozların mikroyapı karakterizasyon işlemleri de gerçekleştirilmiştir. Tozların morfolojileri Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2 : Kullanılan tozların mikroyapı görüntüleri

Deneyisel çalışmalar kapsamında CNT tozu olarak L.MWNTs-1020 kalite çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) tozu kullanılmıştır. Kullanılan MWCNT tozunun özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : CNT tozunun özellikleri.

Özellik	Değer
Çap	10-20 nm
Uzunluk	5-15 µm
Safılık	≥ 95%
Yüzey Alanı	40-300 m ² /g
Amorf Karbon	< 3%

Deneyisel çalışmalar kapsamında GNP tozu olarak Nanografi markasının NG01GNP0108 kodlu tozu kullanılmıştır. Kullanılan GNP tozunun özellikleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : GNP tozunun özellikleri.

Özellik	Değer
Saflık	>99,9 %
Yüzey Alanı	530 m ² /g
Kalınlık	3 nm
Uzunluk	1,5 µm

Deneysel çalışmalarda kullanılacak bileşime göre her bir tozun miktarı hesaplanıp tartılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bileşimler ve üretilen numunelerin kodları Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan bileşimler ve numune kodları.

Numune Kodu	B ₄ C(%hac.)	CNT(%hac.)	GNP(%hac.)
B0	100	-	-
BCNT	96,5	3,5	-
BGNT05	96	3,5	0,5
BGNT1	95,5	3,5	1
BGNT2	94,5	3,5	2
BGNT3	93,5	3,5	3

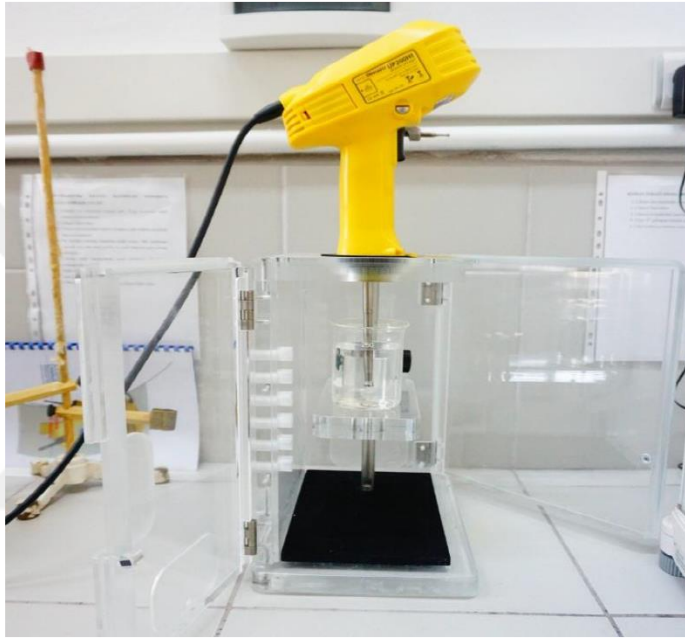
4.2 Kompozitlerin Şekillendirilmesi

Deneysel çalışmalar kapsamındaki üretimler İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc. model spark plazma sinterleme (SPS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz Şekil 4.3’te görülmektedir.



Şekil 4.3 : Spark Plazma Sinterleme Sistemi.

Deneyisel alışmalar kapsamında 50 mm çapında ve 4 mm kalınlığında numuneler üretilmiştir. Deneyisel çalışmalarda kullanılacak toz karışımlarının homojen olmasını sağlamak ve CNT ve GNP tozlarının aglomere olmasını engellemek amacıyla toz karışımları Hielscher UP 200 HT marka ultrasonik el homojenizatörü yardımıyla karıştırılmıştır. Bu amaçla CNT ve GNP tozları iki ayrı beherde ayrı ayrı 3'er dakika karıştırılmıştır. Sonrasında 2 ayrı beherdeki CNT ve GNP tozları B₄C bulunan ayrı bir behere alınıp B₄C-CNT-GNP toz karışımı 5 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırma amacıyla kullanılan ultrasonik karıştırma cihazı şekil 4.4'te görülmektedir.



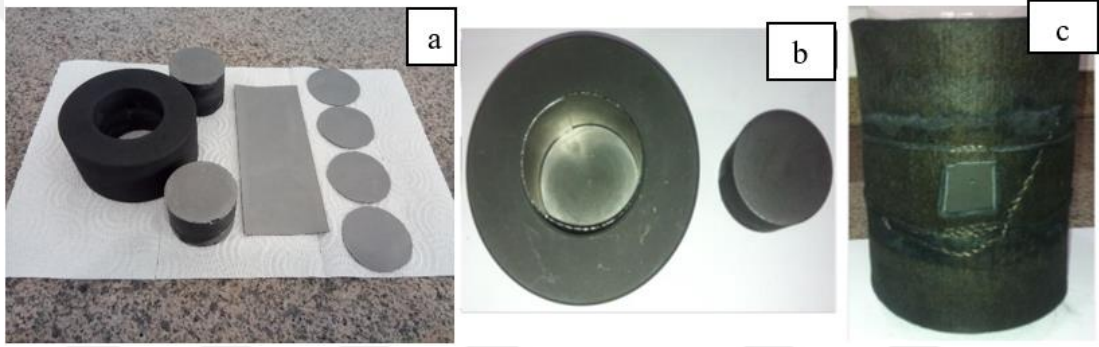
şekil 4.4 : Hielscher UP 200 HT Ultrasonik el homojenizatörü.

Karıştırma işlemi sonucunda işlemde kullanılan etanol tozların aglomere olmasını engelleyerek uzaklaştırmak amacıyla toz karışımı manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Sonrasında ise tozun tamamen kurumasını sağlamak amacıyla toz karışımı etüve konulmuştur. Etüvden alınan tozlar, aglomereleri dağıtmak amacıyla kalıp hazırlanmadan agat havanda dvlmştir. Sonrasında tozlar kalıba yerleştirilip SPS sistemi yardımıyla üretimler gerçekleştirilmiştir.

Yöntemde üretimler istenilen malzeme boyutuna ve şekline uygun grafit kalıplar içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak grafit kalıbın i yüzeyi hem kalıp ile tozun temas etmesini önleyerek kalıbı korumak hem de numune ile kalıp arasındaki ısıl gradyanı azaltmak amacıyla grafit kğit ile sarılmıştır. Sonrasında punç adı verilen grafit yapı kalıbın içerisine yerleştirmiştir. Alt punun yerleştirilmesinden sonra

yukarıda bahsedilen sebeplerle benzer şekilde punç yüzeyine iki adet grafit kâğıt yerleştirilmiştir. Daha sonra üretilecek malzemenin tozu kalıp içerisine boşaltılmıştır. Toz düzleştirildikten sonra üst punç yerleştirilmeden önce toz üzerine de iki adet grafit kâğıt konulmuştur. Sonrasında da üst punç yerleştirilip kalıp hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Yukarıda bahsedilen kalıp hazırlama aşamaları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

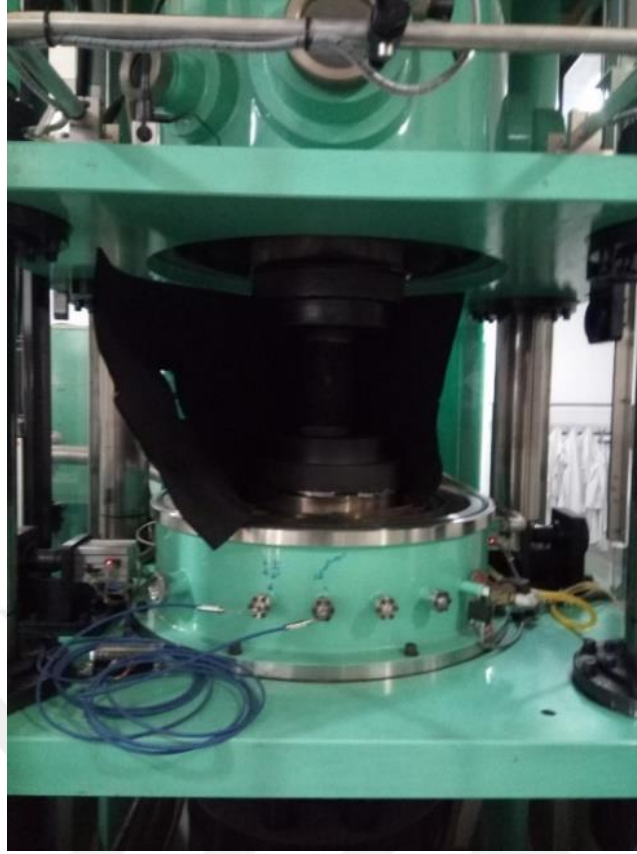
Sinterleme işleminin genel üretim aşamalarından biri olarak kalıp cihaza yerleştirilmeden önce el presi ile 10 MPa'lık bir basınç uygulanıp ön şekillendirme sağlanmıştır. Kalıp cihaz içerisine konulmadan önce ısı kaybını önlemek amacıyla grafit battaniye ile sarılmıştır.



Şekil 4.5 : a) Üretimde kullanılan grafit kalıp, punç ve kâğıt, b) Kalıp içi, c) Kalıbın battaniye ile sarılmış hali.

Benzer şekilde en son aşamada daha büyük bir battaniye de kalıp yerleştirildikten sonra kalıbın etrafına sarılmıştır. Alt ve üst punçlar ile pistonlar arasına basıncın daha homojen iletmek amacıyla daha büyük grafit yapılar yerleştirilmiştir. Bu yapılar ile piston arasına da elektrik iletimini homojen bir şekilde sağlanması amacıyla grafit kâğıt yerleştirilmiştir. Kalıbın cihazı yerleştirildikten sonraki görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir.

Daha sonra sistem vakuma alınıp üretimler gerçekleştirilmiştir. İşlem esnasında sıcaklık ölçümleri dışarıdan pyrometre ile kalıp merkezine açılan bir delik aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Üretim esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, akım, voltaj, sıcaklık, vakum değeri ve basınç gibi parametreler bir program aracılığıyla kontrol edilmiştir. Ekrandan sürekli şekilde kontrol edilen çekilme eğrileri aracılığıyla, çekilmenin tamamlandığı sıcaklık sinterleme sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.6 : Kalıbın SPS sistemi içerisindeki görüntüsü.

Deneyisel çalışmalar kapsamında monolitik B_4C , B_4C -CNT ve B_4C -CNT-GNP kompozitlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelere ait sinterleme parametreleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Üretilen numunelere ait sinterleme parametreleri.

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sinterleme Süresi (dk)
B0	1650		
BCNT			
BGNT05			
BGNT1	1600	100	5
BGNT2			
BGNT3			

4.3 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında yoğunluk ölçümleri, faz analizleri, mikroyapı incelemesi ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Üretilen kompozitlerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi

Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri eşitlikte verilen Arşimet Prensibi'nden hareketle hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikteki ρ değeri numunenin yoğunluğunu (g/cm^3), ρ_{su} değeri suyun yoğunluk değerini (g/cm^3), W_s değeri numunenin ağırlığını (g), W_{sa} değeri ise numunenin suda asılı haldeki ağırlığını (g) ifade etmektedir. Hesaplanan yoğunluk değerleri, numunenin teorik yoğunluğuna bölünerek üretilen numunenin relatif yoğunluk değerleri bulunmuştur.

4.3.2 Üretilen kompozitlerin x-ışını difraksiyonu yöntemiyle faz analizleri

Başlangıç tozlarının ve sinterlenen numunelerin faz analizleri, Rigaku Miniflex X-ışını difraktometresi cihazı ile $2\theta : 5-85^\circ$ arasında, $2^\circ/dk$ tarama hızında ve $CuK\alpha$ radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

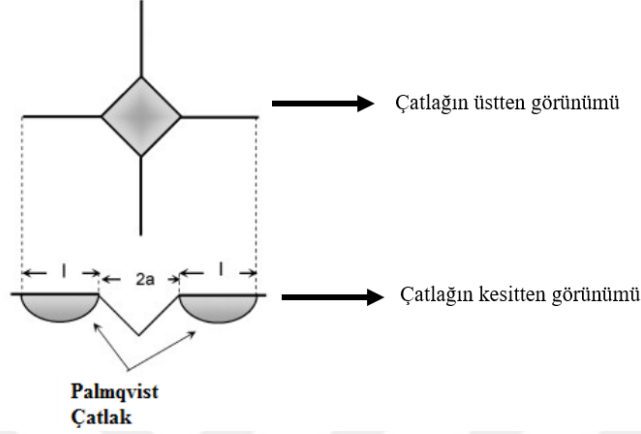
4.3.3 Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Üretilen numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin karakterizasyonu için ilk önce numuneler kesilip bakalite alınmıştır. Sonrasında sırasıyla 9, 3 ve 1 μm 'lik elmas pastalar ile yüzey parlatma işlemine tabi tutulan numunelerin Leica VH-MOT marka Vickers mikrosertlik cihazı ile 9,8 N yük altında sertlik değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yük 12 s süre ile uygulanmıştır. Her bir numune için 10 adet ölçüm alınıp, numunelerin ortalama sertlik değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Numunelerin kırılma tokluğu ölçümleri indentasyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hayun ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada SPS ile üretilen bor karbürlerde indentasyon tekniği ile oluşturulan çatlakların Palmqvist tipi çatlak olduğu belirtilmiştir [55]. Bu nedenle kırılma tokluğu ölçümleri aşağıda verilen eşitlik 4.2 uyarınca Palmqvist yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Her bir numune için 10 adet ölçüm alınıp, numunelerin ortalama kırılma tokluğu değeri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.7'de Palmqvist tipi çatlakın şematik görüntüsü görülmektedir.

$$K_{Ic} = 0,0264*(Hv*a)*(E/Hv)^{0,4}*(l^{-0,5}) \quad (4.2)$$

Bu eşitlikteki Hv değeri numunenin Vickers sertlik değerini, E değeri numunenin elastisite modülünü, a değeri köşegen uzunluğunun yarısını, l değeri ise Palmqvist tipi çatlak uzunluğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.7 : Palmqvist tipi çatlak.

4.3.4 Üretilen kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu, CNT ve GNP'lerin yapıdaki dağılımları ve çatlaklar ile olan etkileşimlerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de mikroyapı karakterizasyonlarının gerçekleştirildiği SEM cihazı görülmektedir.



Şekil 4.8 : JEOL JSM 7000F model alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.

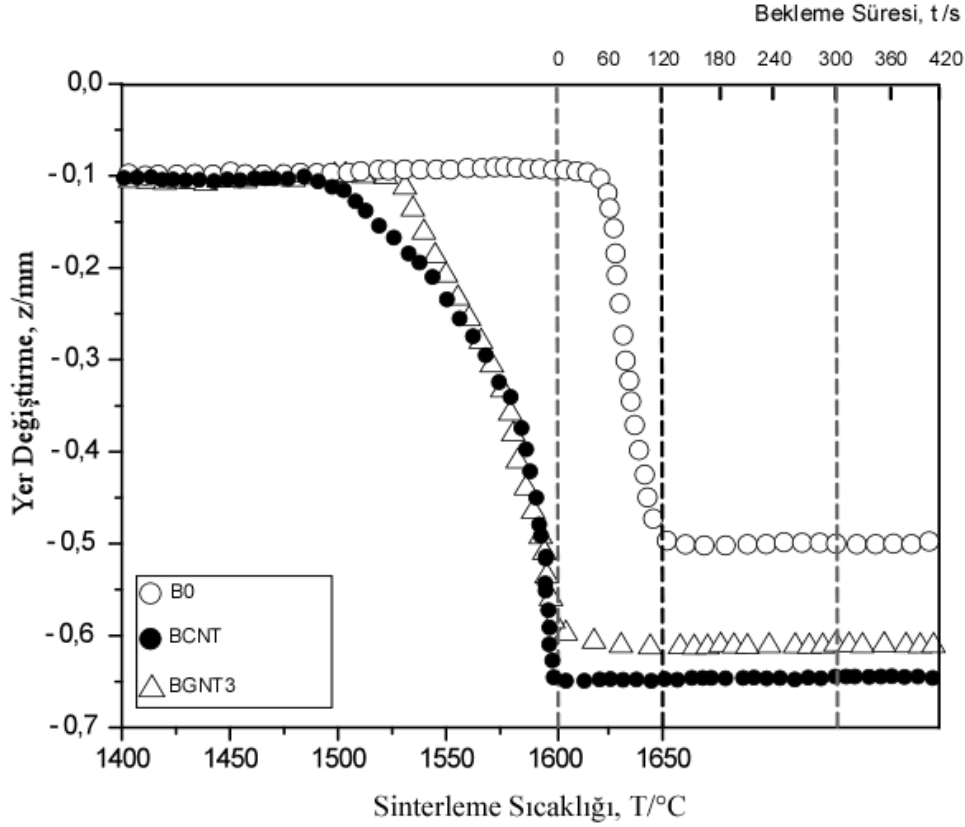
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Üretilen Kompozitlerin Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

Üretilen kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında ilk önce kompozitlerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Bu amaçla monolitik B_4C , %3,5 CNT içeren BCNT ve %3 GNP ilavesi bulunan BGNT2 kompozitlerinin çekilme eğrileri çizilmiştir. SPS yöntemi ile gerçekleştirilen üretimlerde çekilmelerin tamamlandığı sıcaklıklar sinterleme sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Numunelerin çekilme eğrileri incelendiğinde monolitik numune için çekilmenin başladığı sıcaklığın $1615^{\circ}C$ olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerin hacimce %3,5 CNT içeren yapıda $1500^{\circ}C$, %3,5 CNT ve %2 GNP içeren yapıda ise $1530^{\circ}C$ olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı olarak kabul edilen çekilmenin tamamlandığı sıcaklıklar ise monolitik numune için $1650^{\circ}C$, CNT ve GNP ilaveli yapılarda ise $1600^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. Numunelerin sinterlenme davranışları incelendiğinde monolitik numunede $1650^{\circ}C$ olan sinterleme sıcaklığının CNT ilavesi ile birlikte $1600^{\circ}C$ 'ye düştüğü belirlenmiştir. GNP ilaveli yapılarda ise bu sıcaklıkta bir değişme olmadığı belirlenmiştir. GNP ilavesinin B_4C -CNT kompozitlerinin sinterlenme davranışına etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Göller ve ekibi yaptıkları çalışmada ZrC-TiC kompozitlerine GNP ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları değerlendirmede GNP'nin yağlayıcı etkisi dolayısıyla sinterlemenin ilk aşamasında etkili olduğunu belirtmişlerdir. GNP'nin matrise göre daha yüksek elektrik ve termal iletkenliğe sahip olması nedeniyle ısı ve akımın daha homojen dağılmasını sağlayarak yoğunlaşmaya katkı sağladığını belirtmişlerdir [39]. Literatürdeki CNT ilavesi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde CNT ilavesinin B_4C 'nin yüzeyinde bulunan oksit tabakasını uzaklaştırdığından yüzeydeki difüzyonu arttırdığı ve yoğunlaşmaya katkı sağladığı belirtilmektedir. Yüzeydeki oksit tabakalarının buharlaşma-yoğunlaşma mekanizmaları aracılığıyla yoğunlaşmayı engelleyerek kabalaşmaya neden oldukları belirtilmektedir [29]. Numunelerin çekilme miktarları ile

elde edilen relatif yoğunluk değerleri arasında da bir uyum olduğu görülmüştür. Çekilme miktarındaki artış ile birlikte numunelerin yoğunluk değerleri de artmaktadır. Üretilen kompozitlere ait çekilme eğrileri Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1 : BO, BCNT ve BGNT3 kompozitlerine ait çekilme eğrileri

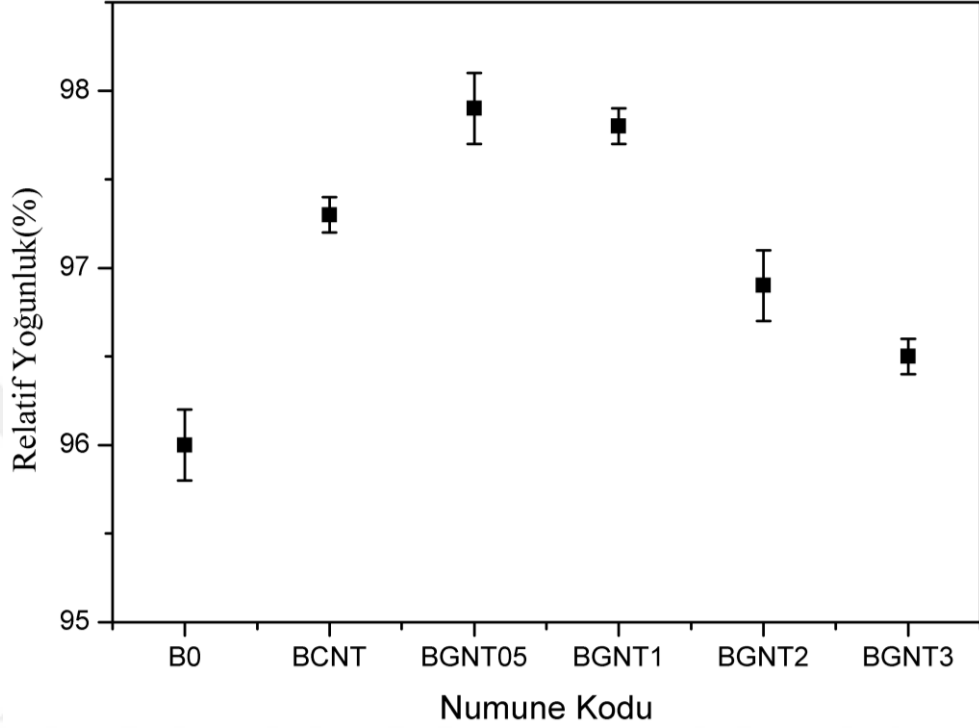
Çizelge 5.1’de ve Şekil 5.2’de üretilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Üretilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri.

Numune	B ₄ C(%hac.)	CNT(%hac.)	GNP(%hac.)	Relatif Yoğunluk(%)
B0	100	-	-	96,0 ± 0,2
BCNT	96,5	3,5	-	97,2 ± 0,1
BGNT05	96	3,5	0,5	97,9 ± 0,2
BGNT1	95,5	3,5	1	97,8 ± 0,1
BGNT2	94,5	3,5	2	96,9 ± 0,2
BGNT3	93,5	3,5	3	96,5 ± 0,1

Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde monolitik numune için elde edilen relatif yoğunluk değeri %96, hacimce %3,5 CNT ilaveli yapının relatif yoğunluk değeri ise %97,2 olarak belirlenmiştir. GNP ilavesinin yoğunluk değerine etkisi incelendiğinde, artan GNP ilavesi ile birlikte yoğunluk değerlerinde önemli bir

değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Hacimce %3,5 CNT ve %0,5 GNP içeren numunede %97,9 ile en yüksek relatif yoğunluk değeri elde edilmiştir. GNP ilavesinin %1'e çıkması ile yoğunluk değeri %97,8, %2 ve %3'e çıkmasıyla da sırasıyla %96,9 ve %96,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2 : Üretilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri

Mevcut çalışmadaki monolitik numunenin yoğunluk değerleri literatürdeki geleneksel yöntemlerle sinterlenen B₄C numuneleri ile kıyaslandığında literatürde basınçsız sinterleme yönteminde 2300°C, sıcak pres yönteminde ise 1800-2200°C sıcaklık, 100 MPa basınç ve 15-30 dakika bekleme süresi parametrelerinde elde edilebilen yoğun yapılar, SPS yöntemi ile 1600°C sıcaklık, 40 MPa basınç ve 5 dakika bekleme süresi parametrelerinde elde edilmiştir. Bölüm 2.7'de detaylı olarak açıklanan çalışmada Zhang ve ekibi sıcak pres yöntemi ile 1900°C sıcaklık, 100 MPa basınç ve 30 dakika bekleme sürelerinde yapılan üretimlerde % 99,73 relatif yoğunluk değeri elde etmişlerdir [27]. Mevcut çalışmada elde edilen sonuçların, Bölüm 2.6.1.3'de anlatılan SPS yönteminin düşük sıcaklık ve kısa sürede teorik yoğunluğa yakın malzeme üretimine olanak sağlaması nedeniyle geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olması durumunu desteklediği düşünülmektedir. SPS sisteminin bu etkiyi sinterleme sırasında oluşan Joule Isınması etkisi sayesinde yaptığı düşünülmektedir.

Literatürde GNP ilaveli kompozitlerle ilgili çalışmalar incelendiğinde, Göller ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada ZrC-TiC kompozitlerine hacimce %0-9 miktarlarında GNP ilavesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında %3 GNP ilaveli yapıya kadar relatif yoğunluk değerlerinde artış gözlenirken daha yüksek ilaveli yapılarda yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. ZrC-TiC kompoziti için % 96,12 olarak hesaplanan relatif yoğunluk değeri % 3 GNP ilaveli yapıda % 99,49 olarak hesaplanmıştır. % 9 GNP ilaveli yapıda ise bu değer % 98,02'ye düşmüştür. Bu durumun sebebinin grafenlerin tane sınırlarında yaptıkları katlanma ve bükülme hareketlerinden dolayı oluşturdıkları boşluklar olduğunu belirtmişlerdir [39].

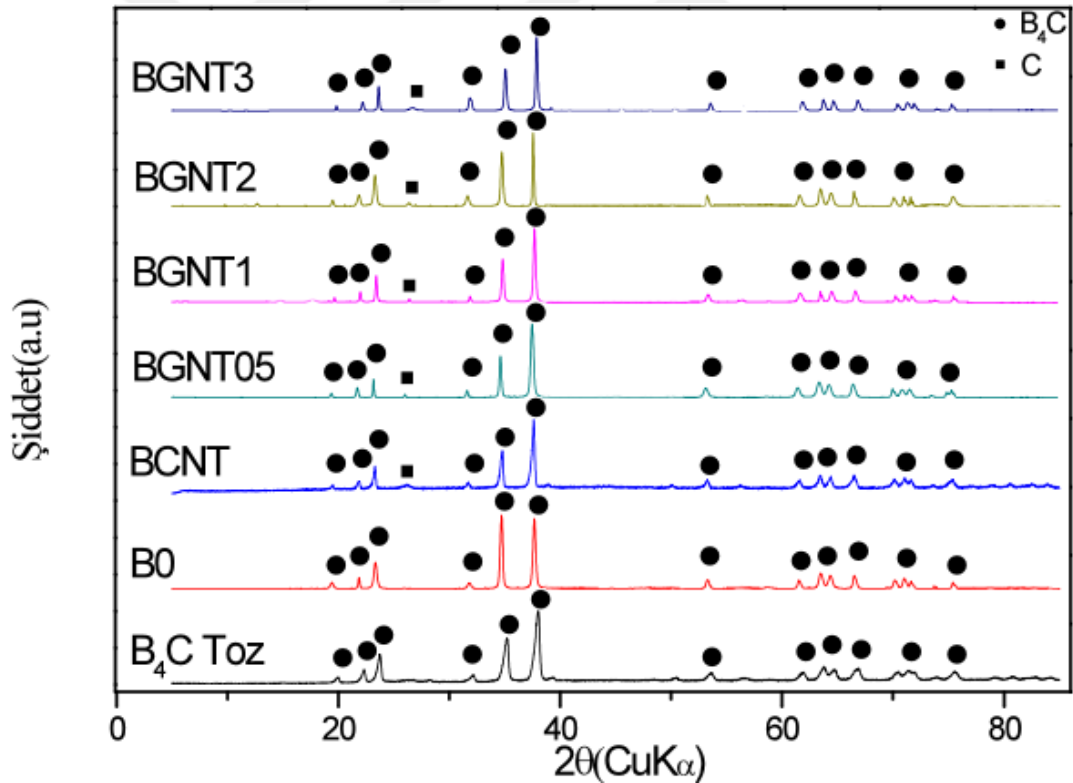
Literatürde CNT ve GNP ilavesinin aynı yapıldığı çalışmalar incelendiğinde, Yazdani ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada, Al_2O_3 matrisine değişen oranlarda CNT ve GNP ilavesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında düşük orandaki CNT ve GNP ilavesinde >99'un üzerinde relatif yoğunluk değerleri elde edildiği belirlenmiştir. Bu duruma gerekçe olarak da CNT ve GNP'nin yağlayıcı etkilerinden dolayı sinterleme katkısı olarak davranıp Al_2O_3 partiküllerinin daha iyi paketlenmesini sağlamaları gösterilmiştir. GNP ilavesinin ağırlıkça %0,5'in ve CNT ilavesinin ağırlıkça %1'in üzerine çıkmasıyla ise yoğunluk değerlerinde düşüş yaşandığı belirlenmiştir. Bu duruma gerekçe olarak da CNT ve GNP'lerin yapıya homojen olarak dağıtılamamasından kaynaklandığı belirtilmiştir [53].

Alexander ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada, sıcak pres ile üretilen B_4C 'ye grafen ilavesinin etkisi incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında hacimce %2 GNP ilavesine kadar grafen ilavesi ile yoğunluk değerlerinde artış gözlenirken, artan GNP ilavesi ile yoğunluk değerlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Monolitik yapıda % 97,2 olarak bulunan relatif yoğunluk değeri % 2 GNP ilaveli yapıda % 99,1 değerine çıkmıştır. % 10 GNP ilaveli yapıda ise relatif yoğunluk değeri % 97,6'ya düşmüştür. Yoğunluk artışının sebebi olarak grafenin yağlayıcı etkisi ve sinterleme katkısı olarak davranması gösterilmiştir. Artan GNP ilavesi ile yoğunluktaki düşüşe gerekçe olarak GNP'lerin oluşturdıkları birbirlerine bağlı ağ (interconnected network) nedeniyle difüzyona engel olmaları, aglomere olmaları ve termal genleşme farkı nedeniyle soğuma esnasında matrise göre daha fazla çekildiklerinden matris ile aralarındaki bağın bir yönde kopması nedeniyle oluşan ara yüzey boşlukları olarak değerlendirilmiştir [45].

Yapılan çalışmada elde edilen yoğunluk değerleri incelendiğinde, monolitik yapıda %96 ve CNT ilaveli yapıda %97,2 olan relatif yoğunluk değerinde, GNP ilavesi ile birlikte önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Artan GNP ilavesi ile yoğunluktaki görülen az miktardaki düşüşün nedeninin ise GNP'lerin tane sınırlarında toplanması ve burada yaptıkları katlanma ve üst üste binme gibi hareketlerle yapıda oluşturdukları boşluklar olarak değerlendirilmektedir. Bu durumu açıklayacak örnekler Bölüm 5.3'te bulunan mikroyapı karakterizasyonu kısmında Şekil 5.5 b,c,e görüntülerinde görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında mevcut çalışmadaki sonuçların literatürdekiler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

5.2 Numunelerin Faz Analizleri

Üretilen numunelerin ve B₄C tozunun XRD analiz sonuçları Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 : B₄C başlangıç tozunun ve üretilen kompozitlerin XRD analizleri.

Başlangıç tozu ve sinterlenmiş monolitik B₄C'nin XRD diyagramı incelendiğinde yapıda sadece B₄C'ye ait piklere rastlanmıştır. Hacimce %3,5 CNT ilavesi ile birlikte diyagramda $2\theta = 26,2^\circ$ 'de grafit piki görülmeye başlanmıştır. Artan grafen ilavesinde ise diyagramda önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır. Literatür incelendiğinde saf

grafitin $2\theta = 26,6^\circ$ 'deki karakteristik pikinin, çok duvarlı CNT'lerin XRD diyagramında $2\theta = 26,2^\circ$ 'ye kaydığı belirlenmiştir [11]. Literatürde grafen destekli kompozitlerle ilgili çalışmalar incelendiğinde ise bazı çalışmalarda grafenin sahip olduğu plaka tipi yapısı nedeniyle (002) düzlemini baskın hale getirdiği ve bu sayede diyagramda tespit edilebileceği belirlenmiştir [53]. Literatürdeki bir başka çalışmada ise grafenin düşük kristal boyutu nedeniyle pikinin geniş ve şiddetinin düşük olduğu belirtilmiştir ve belli oranın altındaki grafen ilavesinin XRD analizinde tespit edilemeyebileceği belirlenmiştir. Aynı çalışmada grafenin yapıya homojen şekilde dağılması durumunda da pik şiddetinin düşük olacağı belirtilmiştir [45].

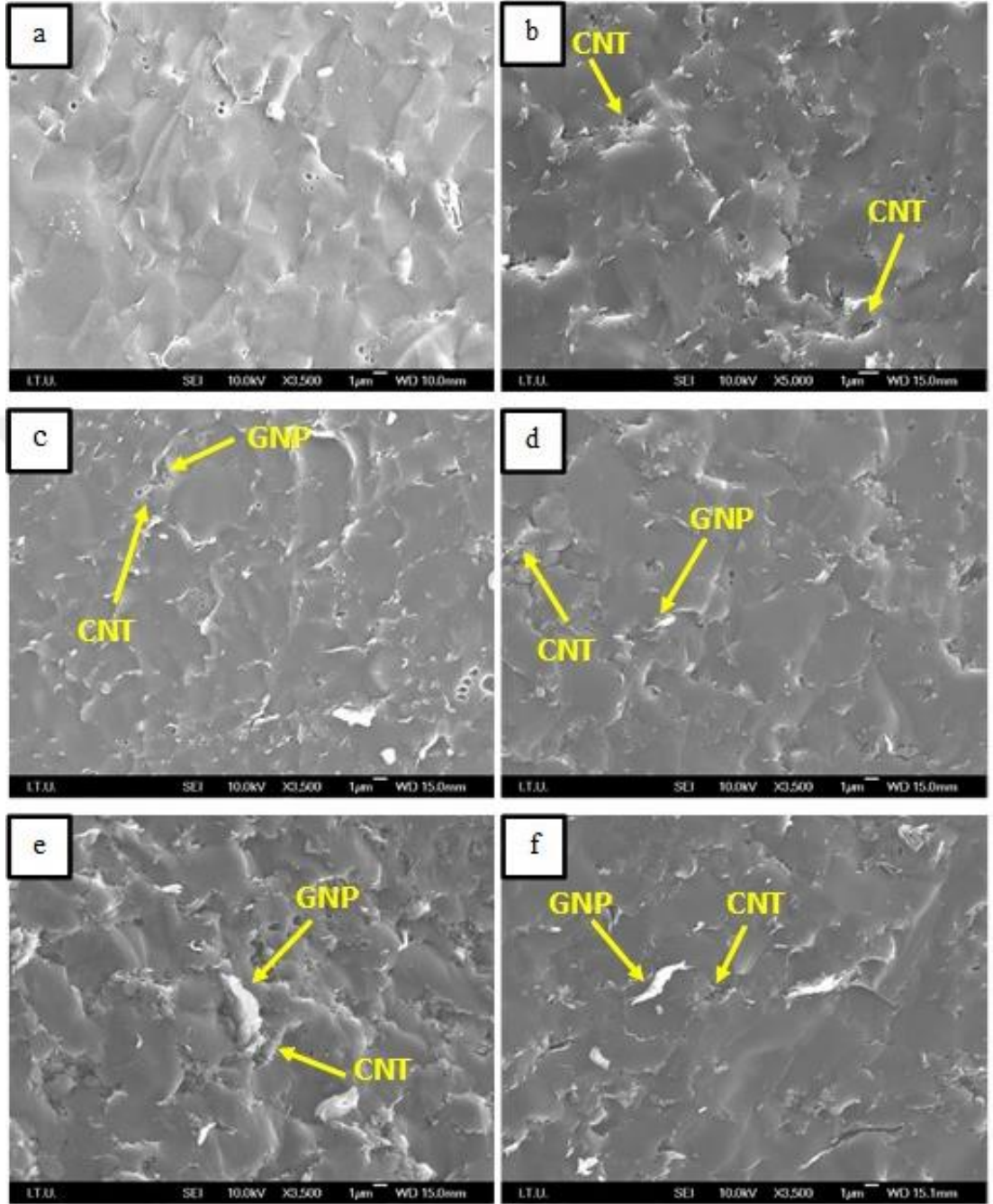
5.3 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Deneyssel çalışmalar kapsamında üretilen numunelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 5.4'te görülmektedir. Şekil 5.4 a'daki görüntüde monolitik B0 numunesi, 5.4 b'deki görüntüde hacimce %3,5 CNT ilaveli BCNT numunesi, 5.4 c'deki görüntüde % 0,5 GNP ilavesi içeren BGNT05 numunesi, 5.4 d'deki görüntüde % 1 GNP ilavesi içeren BGNT1 numunesi, 5.4 e'deki görüntüde % 2 GNP ilavesi içeren BGNT2 numunesi ve 5.4 f'deki görüntüde ise % 3 GNP ilavesi bulunan BGNT3 numunesine ait görüntüler gösterilmiştir..

Şekillerdeki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, genel olarak tüm sinterlenmiş numunelerde benzer mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir. CNT ve GNP katkılarının bir arada bulunduğu numunelerde örnek olması açısından şekiller üzerinde CNT ve GNP katkılarının bulunduğu bölgelerden birer adet gösterilmiştir. Yapılan detaylı mikroyapı incelemelerinde ise, CNT ve GNP katkısının bulunduğu kompozitlerde, ilave edilen GNP'lerin yapıda bulunan CNT'ler ile birlikte yapıya homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Benzer şekilde iki yapı da tane sınırı etrafında bir arada bulunmaktadır. Bu durumda çalışmanın temel amaçlarından olan iki yapının birlikte hibrit bir etki oluşturmalarını desteklediği düşünülmektedir. GNP ve CNT'ler tane sınırı boyunca hareket edip taneleri sarmışlardır.

Şekil 5.5'teki görüntülerde Şekil 5.4'te genel görüntüsü verilen numunelerden BCNT ve BGNT2 numunelerine ait kırık yüzeylerin daha yüksek büyütmedeki görüntüleri mevcuttur. Üretilen GNP ilaveli kompozitlerin tümünde benzer hareketler görüldüğünden Şekil 5.5 b,c,d,e görüntülerinde en yüksek kırılma tokluğu değerinin

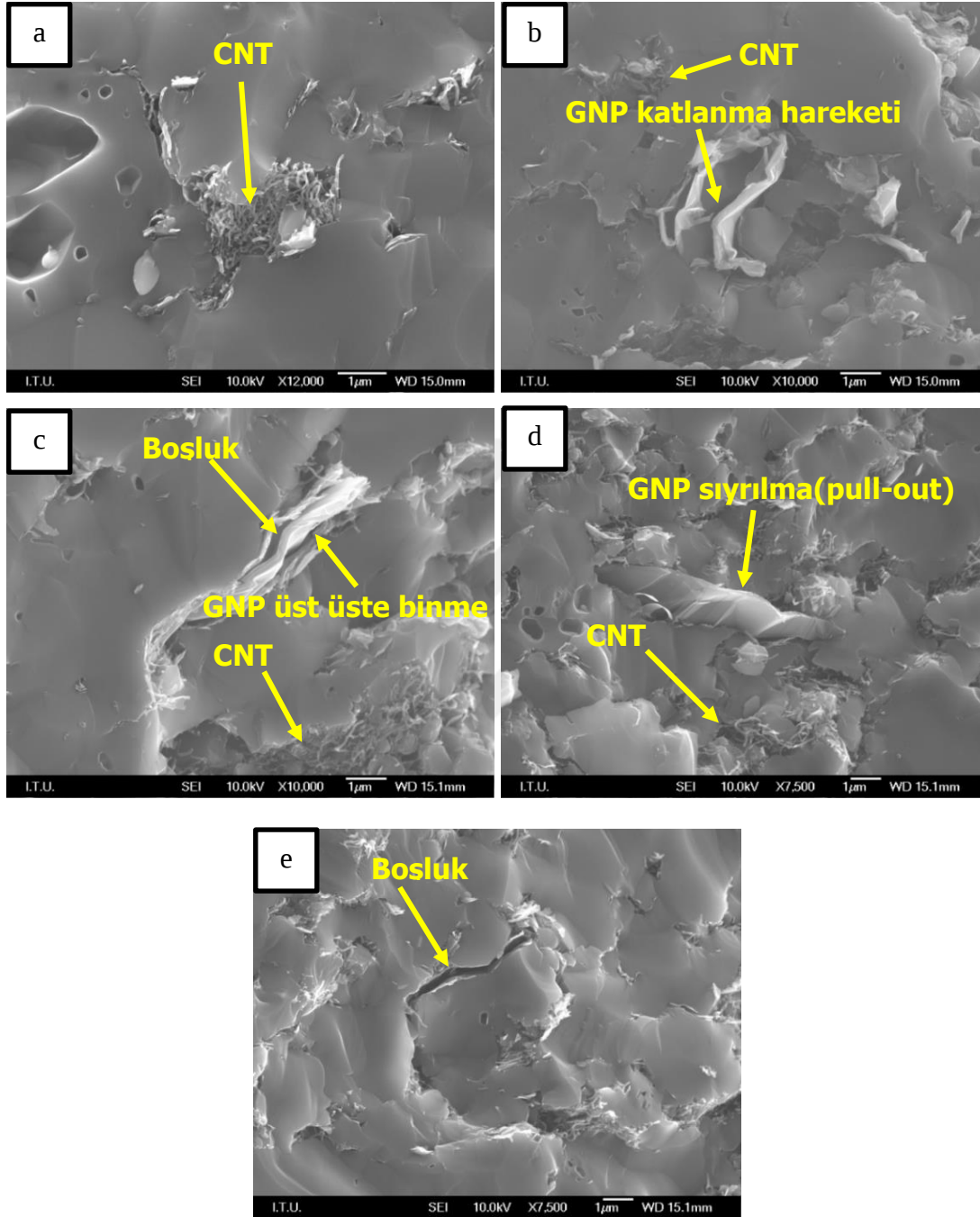
elde edildiği %2 GNP ilavesinin bulunduğu BGNT2 numunesine ait görüntüler gösterilmiştir.



Şekil 5.4 : a) B0, b) BCNT, c) BGNT05, d) BGNT1, e) BGNT2, f) BGNT2 numulerine ait kırık yüzey görüntüleri.

Şekil 5.5'teki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, ilk görüntüde %3,5 CNT içeren yapıya ait mikroyapıda tane sınırında kuş yuvasını andıran lifli yapıdaki CNT'ler görülmektedir. %3,5 CNT ve %2 GNP içeren numuneye ait diğer görüntülerde ise

yapıda bulunan CNT'lere ek olarak yapıya ilave edilen GNP'lerde görülmeye başlanmıştır.



Şekil 5.5 : a)BCNT, b),c),d),e)BGNT2 numunelerine ait kırık yüzey görüntüleri.

Şekil 5.5 d’de görülen GNP’nin yapmış olduğu sıyrılma hareketinin ilerleyen çatlağın enerjisini sönümleyerek malzemenin kırılma tokluğunun artmasına katkı sağladığı düşünülmektedir. Bölüm 5.4.2’de detaylı incelenecek olan ve Şekil 5.7’de görülen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde, BGNT2 numunesinin sahip olduğu en yüksek kırılma tokluğu değeri ile yukarıda bahsedilen mikroyapı görüntüsü

arasında uyum olduğu görülmektedir. Şekil 5.5 b,c,e’de görülen GNP’nin yapmış olduğu üst üste binme ve katlanma hareketlerinin yapıda boşluk oluşturduğu ve bu durumun da artan GNP ilavesi ile birlikte relatif yoğunluk değerlerinde görülen az miktardaki düşmenin nedeni olduğu düşünülmektedir. Bölüm 5.1’de detaylı olarak incelenen Şekil 5.2’deki numunelere ait relatif yoğunluk değerlerine bakıldığında üretilen kompozitlerin yoğunluk değerlerinin yukarıda bahsedilen mikroyapı görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinde de görüldüğü gibi CNT ve GNP’lerin tane sınırlarında genellikle bir arada bulundukları ve taneleri sardıkları görülmektedir. Bu yapıların bir arada bulunması, çalışmanın amaçlarından biri olan CNT ve GNP’nin hibrit etki ile malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmesini destekler nitelikte olduğu düşünülmektedir.

5.4 Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Üretilen numunelerin mekanik özelliklerini karakterize etmek amacıyla sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

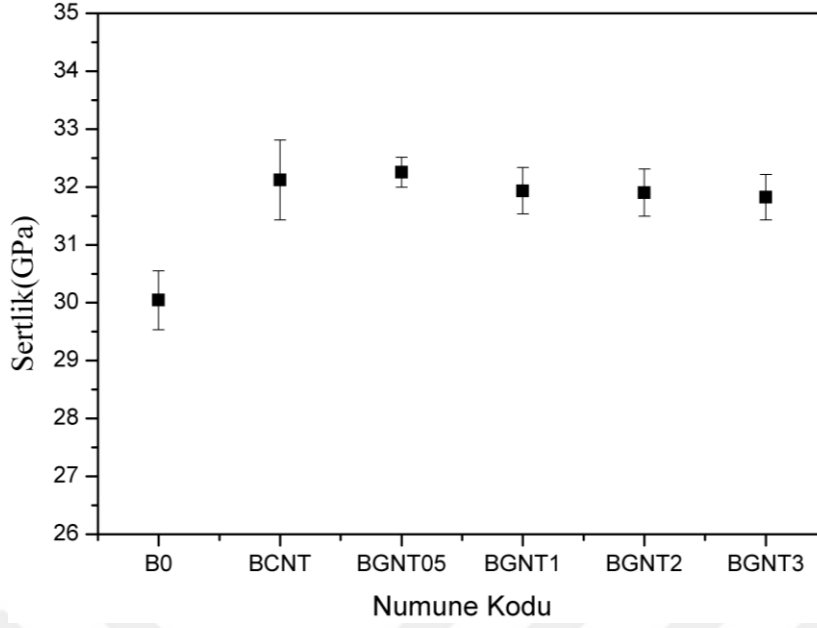
5.4.1 Üretilen kompozitlerin sertlik ölçümü sonuçları

Üretilen numunelere ait sertlik değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Üretilen numunelerin sertlik değerleri.

Numune	B ₄ C(%hac.)	CNT(%hac.)	GNP(%hac.)	Sertlik(GPa)
B0	100	-	-	30,0 ± 0,5
BCNT	96,5	3,5	-	32,1 ± 0,7
BGNT05	96	3,5	0,5	32,3 ± 0,3
BGNT1	95,5	3,5	1	31,9 ± 0,4
BGNT2	94,5	3,5	2	31,9 ± 0,4
BGNT3	93,5	3,5	3	31,8 ± 0,4

Numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde, CNT ilavesi ile birlikte sertlik değerinde monolitik numuneye göre bir artış yaşandığı belirlenmiştir. Artan GNP miktarı ile sertlik değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. En yüksek sertlik değerinin 32,3 GPa olarak hacimce %3,5 CNT ve %0,5 GNP içeren numunede elde edildiği belirlenmiştir. %1 GNP ilaveli yapıda sertlik değeri 31,9 GPa, %2 GNP ilaveli yapıda 31,9 GPa ve %3 GNP ilaveli yapıda ise 31,8 GPa olarak ölçülmüştür. Numunelere ait sertlik değerleri Şekil 5.6’da görülmektedir.



Şekil 5.6 : Numunelere ait Vickers mikrosertlik değerleri

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Kovalcikova ve ekibi yapmış oldukları çalışmada grafen ilavesinin B_4C 'nin mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında ağırlıkça %4,5 grafen ilavesine kadar grafen ilavesinde sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Daha yüksek grafen ilavelerinde ise sertlik değerlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. % 4 GPL ilaveli yapıda 27,9 GPa olarak bulunan sertlik değeri % 4,5 ilaveli yapıda 30,4 GPa değerine yükselmiştir. % 10 GPL ilaveli yapıda ise sertlik değeri 19,6 GPa olarak bulunmuştur. Bu duruma gerekçe olarak artan grafen ilavesi ile yapıda oluşan boşluklar gösterilmiştir. Bu boşluklar nedeniyle yapının yoğunluğunun da düştüğü ve sertlik değerleri ile yoğunluk değerleri arasında bir uyum olduğu belirtilmiştir [56].

Akın ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada TiB_2 -SiC-GNP kompozitlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hacimce %1 GNP ilavesine kadar GNP ilavesi ile sertlik değerlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek GNP ilavelerinde ise sertlik değerlerinde düşme olduğu belirtilmiştir. TiB_2 -SiC kompozitinde 19,6 GPa olarak elde edilen sertlik değeri, %1 GNP ilaveli yapıda 20,6 GPa olarak bulunmuştur. %10 GNP ilavesi ile birlikte sertlik değeri 17,0 GPa'ya düşmüştür. GNP ilavesi ile sertliğin artmasına gerekçe olarak GNP'lerin daha düşük tane boyutlu yapı eldesini sağladığından sertlikte artışa neden olması gösterilmiştir. Artan GNP ilavesi ile sertlikteki düşüşe gerekçe olarak ise GNP'lerin homojen

dağılmaması, üst üste binmeleri ve aglomere olmaları nedeniyle pekiştirici özelliklerini yeterince yerine getirememeleri gösterilmiştir [57].

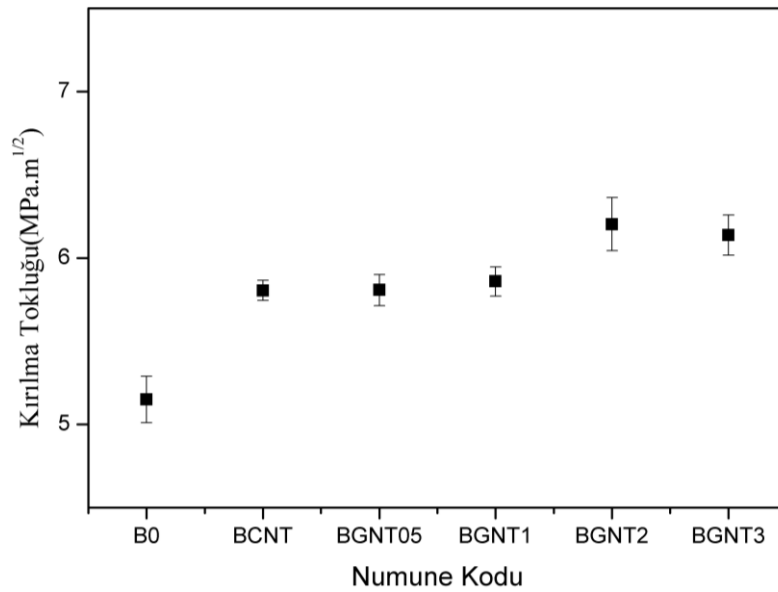
Mevcut çalışmadaki sertlik ölçümleri değerlendirildiğinde CNT ilavesi ile birlikte sertlik değerlerinde bir artış olduğu, GNP ilavesi ile birlikte ise sertlik değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür ve GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin sertlik değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. CNT ilavesi ile birlikte sertlikte görülen artışın literatürde yapılan yorumlara benzer şekilde CNT ilavesi ile birlikte yoğunlukta görülen artıştan ve CNT ilavesinin daha düşük tane boyutuna sahip kompozitlerin eldesine imkan sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.4.2 Üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu ölçüm sonuçları

Numunelerin kırılma tokluğu ölçümleri sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.3'te ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri.

Numune	B ₄ C(%hac.)	CNT(%hac.)	GNP(%hac.)	Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})
B0	100	-	-	5,15 ± 0,14
BCNT	96,5	3,5	-	5,80 ± 0,06
BGNT05	96	3,5	0,5	5,81 ± 0,09
BGNT1	95,5	3,5	1	5,86 ± 0,09
BGNT2	94,5	3,5	2	6,20 ± 0,16
BGNT3	93,5	3,5	3	6,14 ± 0,12



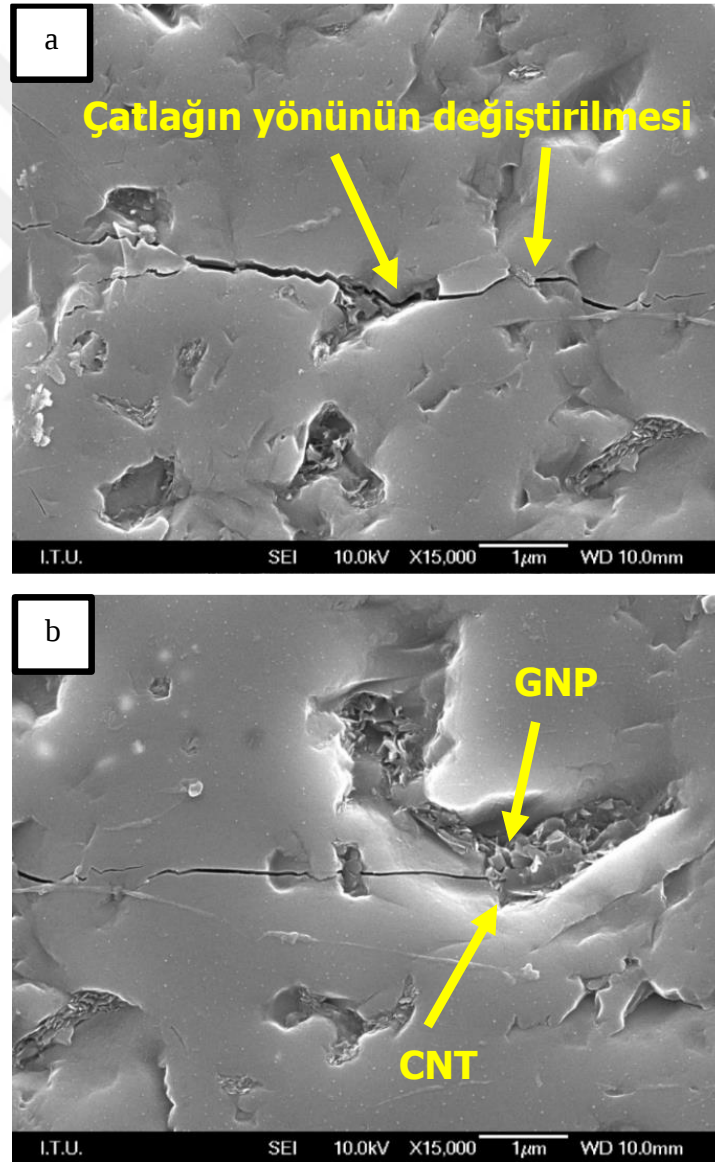
Şekil 5.7 : Üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri

Numunelerin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde monolitik B₄C numunesine ait kırılma tokluğu değerinin 5,15 MPa·m^{1/2} olduğu görülmüştür. Hacimce %3,5 CNT içeren numune için bu değer 5,80 MPa·m^{1/2}, hacimce %0,5,1,2,3 GNP içeren yapılarda ise sırasıyla 5,81, 5,86, 6,20 ve 6,14 MPa·m^{1/2} olarak elde edilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Tan ve ekibi yapmış oldukları çalışmada GNP ilavesinin B₄C'nin özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda hacimce %2'ye kadar ki GNP ilavelerinde kırılma tokluğunda artış gözlenirken daha yüksek GNP ilavelerinde kırılma tokluğunda azalma gözlenmiştir. Monolitik yapıda 4,28 MPa·m^{1/2} olarak elde edilen kırılma tokluğu değeri % 2 GNP ilaveli yapıda 5,10 MPa·m^{1/2}'ye yükselmiştir. % 5 GNP ilaveli yapıda ise bu değer 4,29 MPa·m^{1/2} olarak bulunmuştur. Artan kırılma tokluğunun sebebi olarak GNP'lerin çatlakları yönlendirmesi ve GNP'lerin yapıdan sıyrılması(pull-out) mekanizmaları gösterilmiştir. Daha yüksek GNP ilavelerinin kırılma tokluğunu düşürmesine gerekçe olarak ise GNP'lerin oluşturdukları birbirine bağlı ağ yapısı(interconnected network) nedeniyle oluşturdukları büyük boşluklar gösterilmiştir [58].

Yazdani ve ekibi yapmış oldukları çalışmada, Al₂O₃'e değişen oranlarda CNT ve GNP ilavelerinin etkilerini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, %0,5 GNP-%1 CNT ilaveli bileşimde kırılma tokluğu değeri 5,7 MPa·m^{1/2} olarak bulunmuştur. Monolitik yapı için bu değer 3,50 MPa·m^{1/2}'dir. Yapıya yapılan GNP ilavesi ile birlikte monolitik yapıya göre kırılma tokluğunda %63'lük bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Belirli oranın üzerinde GNP ilavesinin kırılma tokluğu ve diğer mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etki yapmaya başladığı belirlenmiştir. Bu duruma gerekçe olarak ise GNP'lerin aglomere olmaları gösterilmiştir. Yapılan değerlendirmelerde düşük orandaki CNT ve GNP içeriğinde CNT'lerin GNP'lerin yüzeyine yerleşerek onların aglomere olmalarını engellediğini ve bu sayede homojen bir dağılım elde edilerek mekanik özelliklerde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. GNP'lerin daha çok sıyrılma(pull-out) mekanizması ile ve tane sınırını sararak tane büyümesini engelleyerek mekanik özelliklere katkı sağladığı belirlenmiştir. CNT'lerin ise daha çok çatlakların köprülenmesinde etkili oldukları belirlenmiştir. Bu duruma gerekçe olarak ise CNT'lerin GNP'lere göre daha fazla esnemesi nedeniyle daha etkili köprüleme yapıları gösterilmiştir [53].

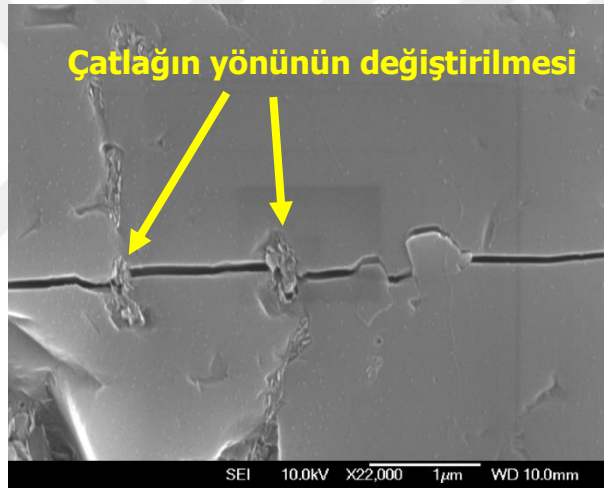
Göller ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada ZrC-TiC kompozitlerine GNP ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda hacimce %3 GNP ilavesine kadar yapılan ilavelerde kırılma tokluğunda önemli bir artış gözlenirken , %3'ten daha yüksek GNP ilavesinin olduğu yapılarda kırılma tokluğunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. ZrC-TiC kompozitinde 3,76 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak elde edilen kırılma tokluğu değeri, % 3 GNP ilaveli yapıda 5,17 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. % 9 GNP ilaveli yapıda ise kırılma tokluğu 5,12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Kırılma tokluğunun artmasında GNP'lerin çatlak ilerlemesini engellemesinin ve çatlağın yönünü değiştirmesinin çatlağın enerjisini azaltmasının etkili olduğunu belirtmişlerdir [39].



Şekil 5.8 : BGNT2 numunesine ait parlak yüzey görüntüleri.

GNP ilavesi ile birlikte kırılma tokluğunda görülen artışın nedenlerini incelemek amacıyla en yüksek kırılma tokluğu değerinin ($6,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) elde edildiği BGNT2 kompozitine ait parlak yüzey görüntüleri incelenmiştir. Şekil 5.8’de BGNT2 numunesine ait parlak yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde CNT ve GNP katkılarının tane ve çatlak ile etkileşimleri görülmektedir. Şekil 5.8 a’da GNP fazı tarafından ilerleyen çatlağın yönünün değiştirilmesi, Şekil 5.8 b’de ise CNT ve GNP katkılarının bir arada bulunduğu bölgede ilerleyen çatlağın köprülenmesi ve çatlak enerjisinin sönmülmesiyle birlikte çatlağın durdurulması görülmektedir. Bu mikroyapı görüntüleri ile hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 5.9’da BGNT2 numunesine ait farklı bir bölgedeki çatlağın tane ve katkı malzemeleri ile etkileşimi görülmektedir.



Şekil 5.9 : BGNT2 numunesine ait farklı bir bölgenin parlak yüzey görüntüsü.

Bu görüntüde de yukarıdaki görüntülere benzer şekilde katkı fazı ile karşılaşan çatlağın yönünün değiştirilmesi sonucu enerjisinin azaltılması ile birlikte kırılma tokluğunun artışına katkı sağlandığı düşünülmektedir.

Mevcut çalışmadaki kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde, hacimce %2 GNP ilavesine kadarki GNP ilavesi ile kırılma tokluğunun arttığı, artan GNP ilavesinde ise kırılma tokluğunda önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değeri %2 GNP ilaveli yapıda $6,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Monolitik yapı için bu değer $5,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunurken, % 3,5 CNT ilaveli yapıda ise $5,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur.. Kırılma tokluğunun artmasının GNP’lerin çatlakları

köprölemesinden, yönlerini değiştirmesinden ve çatlağın ilerleyişini durdurmalarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Yukarıda bahsedilen kırılma tokluğu mekanizmaları Şekil 5.8 b ve d’de görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Mevcut çalışmada, Bölüm 3.3.1’de detaylı olarak anlatılan kırılma tokluğunu arttırıcı mekanizmalara benzer mekanizmalarla kırılma tokluğunda artış sağlandığı düşünülmektedir.





6. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında monolitik B₄C, B₄C-CNT ve B₄C-CNT-GNP kompozitlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Monolitik yapıya ilave olarak hacimce %3,5 CNT ve hacimce %0-3 oranlarında GNP ilavesi gerçekleştirilmiştir. Üretimler SPS sistemi kullanılarak 40 MPa basınç altında ve 5 dakika bekleme süresi parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığı monolitik yapı için 1650°C, CNT ve GNP katkılı yapılarda ise 1600°C olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında 50 mm çapında ve 4 mm kalınlığında numuneler üretilmiştir.

- 1) Numunelerin yoğunluk ölçümleri sonucunda en yüksek relatif yoğunluk değeri hacimce %3,5 CNT ve %0,5 GNP içeren numunede %97,9 olarak elde edilmiştir. GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin yoğunluk değerlerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.
- 2) Numunelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ilave edilen GNP'lerin yapıda bulunan CNT'ler ile birlikte yapıya homojen şekilde dağıldıkları ve tane sınırı boyunca hareket edip taneleri sardıkları belirlenmiştir. GNP'nin yapmış olduğu üst üste binme ve katlanma hareketleri yapıda boşluk oluşturmuş ve bu durumda artan GNP ilavesi ile birlikte yoğunluk değerlerinde görülen az miktardaki düşüşün nedeni olduğu düşünülmektedir. GNP'nin sıyrılması (pull-out) gibi hareketlerin ise yapının kırılma tokluğunun artmasına katkı sağladığı düşünülmektedir.
- 3) Numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik değerinin 32,3 GPa olarak hacimce %3,5 CNT ve %0,5 GNP içeren numunede elde edildiği belirlenmiştir. GNP ilavesinin B₄C-CNT kompozitlerinin sertlik değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
- 4) Numunelerin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde hacimce %2 GNP ilavesine kadar artan GNP ilavesi ile kırılma tokluğunun arttığı belirlenmiştir ve en yüksek kırılma tokluğu değeri %2 GNP ilaveli yapıda 6,20 MPa·m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Daha yüksek GNP ilavesinde ise kırılma tokluğunda önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. Kırılma

tokluğunun artmasının GNP ve CNT'lerin çatlakları köprülemeleri, yönlerini değiştirmeleri ve çatlağın ilerleyişini durdurmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Karaçay, E.** (2008). *Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [2] **Thevenot, F.** (1991). A Review on Boron Carbide, *Key Eng. Mater.*, 56–57, 59–88.
- [3] **Göller, G.** (1992). *Bor Karbür Oluşum Koşullarının Belirlenmesi ve Toz Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Yavas, B.** (2014). *Monolitik ve Takviyeli Bor Karbür Seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme(SPS) Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5] **Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K. & Murthy, T. S. R. C.** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Review*, 55(1), 4-40.
- [6] **Alp, E.** (2011). *Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7] **Karabaş, K.** (2006). *Bor Karbür Üretimi*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] **Apak, B.** (2018). *Production and Characterization of Spark Plasma Sintered Boron Carbide Ceramic Composites Suitable for Ballistic Use*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9] **Kuzenkova, M. A., Kislyi, P. S., Grabchuk, B. L. & Bodnaruk, N. I.** (1979). The structure and properties of sintered boron carbide, *Journal of Less-Common Metals*, 67(1), 217–223.
- [10] Boron Carbide. *L. R. Material*. [Erişildi: 15-Mart-2019]. <https://www.refractory-material.com/product/boron-carbide-b4c/>.
- [11] **Akın, İ.** (2010). *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme(SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12] **German, R. M.** (2014). *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier.
- [13] **German, R. M.** (2014). *Sinterleme Teorisi ve Uygulamaları*(Gülsoy Ö. H.,Çev.). İstanbul: Nobel Akademik Yayıncılık.
- [14] **Kurt, A. O.** (2004). *Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme*, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi.
- [15] **Çalışkan, F. & Demir, A.** *Sinterleme Mekanizmaları*, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi.
- [16] **Şahin, F. Ç.** (2016). *Fundamentals of Ceramic Materials*, Ders Notu, İstanbul.

- [17] **Rahaman, M. N.** (2007). *Sintering of Ceramics*. CRC Press.
- [18] **Kang, S. L.** (2004). *Sintering : Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier.
- [19] **Castro, Ricardo H. R. & Benthem K.** (2013). *Sintering : Mechanisms of Convection Nanodensification and Field Assisted Processes*, Springer.
- [20] **Guillon, O., Julian, J. G., Dargatz, B., Kessel, T., Schierner, G., Rathel, J. & Hermann, M.** (2014). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments, *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830–849.
- [21] **Munir, Z. A., Quach, D. V. & Ohyanagi, M.** (2011). Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process, *Journal of American Ceramic Society*, 94(1), 1–19.
- [22] **Tokita, M.** Mechanism of Spark Plasma Sintering. [Erişildi: 26-Feb-2019].<https://tr.scribd.com/document/22305332/Mechanism-of-Spark-Plasma-Sintering>.
- [23] **Milsom, B.** (2013). *The Effect of CNTs on the Sintering Behaviour and Properties of Structural Ceramic Composites*. (Doktora Tezi). University of London.
- [24] **Olevsky, E. & Froyen, L.** (2006). Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scripta Materialia*, 55(12), 1175–1178.
- [25] **Song, S. X., Wang, Z. & Shi, G. P.** (2013). Heating mechanism of spark plasma sintering, *Ceramics International*, 39(2), 1393–1396.
- [26] **Moskovskikh, D. O., Paramonov, K. A., Nepapushev, A. A., Shkodich, N. F. & Mukasyan, A. S.** (2017). Bulk boron carbide nanostructured ceramics by reactive spark plasma sintering, *Ceramics International*, 43(11), 8190–8194.
- [27] **Zhang, X., Gao, H., Zhang, Z., Wen, R., Wang, G., Mu, J., Che, H. & Zhang, X.** (2017). Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing, *Ceramics International*, 43(8), 6345–6352.
- [28] **Rehman, S. S., Ji, W., Khan, S. A., Asif, M., Fu, Z., Wang, W., Wang, H., Zhang, J. & Wang, Y.** (2014). Microstructure and mechanical properties of B₄C based ceramics with Fe₃Al as sintering aid by spark plasma sintering, *Journal of European Ceramic Society*, 34(10), 2169–2175.
- [29] **Yavas, B., Sahin, F., Yucel, O. & Goller, G.** (2015). Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B₄C ceramics, *Ceramics International*, 41(7), 8936–8944.
- [30] **Ghosh, D., Subhash, G., Sudarshan, T. S., Radhakrishnan, R. & Gao, X. L.** (2007). Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide, *Journal of American Ceramic Society*, 90(6), 1850–1857.

- [31] **Kim, K. H., Chae, J. H., Park, J. S., Ahn, J. P. & S. K. B.** (2009). Sintering behaviour and mechanical properties of B4C ceramics fabricated by spark plasma sintering, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(6), 716–720.
- [32] **Loos M.** (2015). *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. CNR Polymer Science and Technology.
- [33] **Kumar, H. G. P. & Xavior, M. A.** (2014). Graphene Reinforced Metal Matrix Composite (GRMMC): A Review, *Procedia Engineering*, 97, 1033–1040.
- [34] **Shackelford, J. F.** (2018). *Mühendisler İçin Malzeme Bilimine Giriş* (Baydoğan, M., Özkal, B., Solak, N. & Kazmanlı, K., Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- [35] **Zhong, Y. L., Tian, Z., Simon, G. P. & Li, D.** (2015). Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Materials Today*, 18(2), 73–78.
- [36] **Warner, J. H., Schäffel, F., Bachmatiuk, A. & Rummeli, M. H.** (2013). *Graphene Fundamentals and Emergent Applications*. Elsevier.
- [37] **Zhu, H., Xu, Z., Xie, D. & Fang, Y.** (2018). *Graphene Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Academic Press.
- [38] **Tapasztó, O., Tapasztó, L., Lemmel, H., Puchy, V., Dusza, J., Balazsi, C. & Balazsi, K.** (2016). High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 42(1), 1002–1006.
- [39] **Ocak, B. C., Yavas, B., Akin, İ., Sahin, F. & Goller, G.** (2018). Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties, *Ceramics International*, 44(2), 2336–2344.
- [40] **Wang, K., Wang, Y., Fan, Z., Yan, J. & Wei, T.** (2011). Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering, *Materials Research Bulletin*, 46(2), 315–318.
- [41] **Nieto, A., Lahiri, D. & Agarwal, A.** (2013). Graphene NanoPlatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A*, 582, 338–346.
- [42] **Yadhukulakrishnan, G. B., Karumuri, S., Rahman, A., Singh, R. P., Kalkan, A. K. & Harimkar, S. P.** (2013). Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites, *Ceramics International*, 39(6), 6637–6646.
- [43] **Bódis, E., Cora, I., Balazsi, C., Nemeth, P., Karoly, Z., Klebert, S., Fazekas, P., Keszler, A. M. & Szepvölgyi, J.** (2017). Spark plasma sintering of graphene reinforced silicon carbide ceramics, *Ceramics International*, 43(12), 9005–9011.
- [44] **Tapasztó, O., Puchy, V., Horvath, Z. E., Fogarassy, Z., Bodis, E., Karoly, Z., Balazsi, K., Dusza, J. & Tapasztó, L.** (2019). The effect of graphene nanoplatelet thickness on the fracture toughness of Si3N4 composites, *Ceramics International*, 45 (6), 6858–6862.

- [45] **Alexander, R., Murthy, T. S. R. Ch., Ravikanth, K. V., Prakash, J., Mahata, T., Bakshi, S. R., Krishnan, M. & Dasgupta, K.** (2018). Effect of graphene nano-platelet reinforcement on the mechanical properties of hot pressed boron carbide based composite, *Ceramics International*, 44(8), 9830–9838.
- [46] **Tan, Y., Zhang, H. & Peng, S.** (2016). Electrically conductive graphene nanoplatelet/boron carbide composites with high hardness and toughness, *Scripta Materialia*, 114, 98–102.
- [47] **Bergman, C. P. & Andrade, M. J.** (2011). *Nanostructured Materials for Engineering Applications*. Springer.
- [48] “What are Carbon Nanotubes.”. [Accessed: 12 Mart 2019]. https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php.
- [49] **Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y. & Joo S. W.** (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 393.
- [50] **Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Wan, J. & Mukherjee, A. K.** (2003). Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nature Materials*, 2(1), 38–42.
- [51] **Acicbe, B.** (2015). *ZrC-TiC Kompozitinin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [52] **Apak, B. & Sahin, F. C.** (2015). C-CNT produced by Spark Plasma Sintering, *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 1029–1031.
- [53] **Yazdani, B., Xia, Y., Ahmad, I. & Zhu, Y.** (2015). Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites, *Journal of European Ceramic Society*, 35(1), 179–186.
- [54] **Filiz, H. İ., Yörük, H. & Arıoğlu, B.** (2018). *Grafen Nanoplaka ve Karbon Nanotüp (GNT) Takviyeli ZrC-TiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Lisans Bitirme Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [55] **Hayun, S., Paris, V., Dariel, M. P., Frage, N. & Zaretzky, E.** (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering, *Journal of European Ceramic Society*, 29(16), 3395–3400.
- [56] **Kovalčíková, A., Sedlák, R., Rutkowski, P. & Dusza, J.** (2016). Mechanical properties of boron carbide+graphene platelet composites, *Ceramics International*, 42(1), 2094–2098.
- [57] **Akın, İ. & Kaya, O.** (2017). Microstructures and properties of silicon carbide- and graphene nanoplatelet-reinforced titanium diboride composites, *Journal of Alloys Compounds*, 729, 949–959.

- [58] **Tan, Y., Luo, H., Zhang, H. & Peng, S.** (2016). Graphene nanoplatelet reinforced boron carbide composites with high electrical and thermal conductivity, *Journal of European Ceramic Society*, 36(11), 2679–2687.





ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Erdem Balcı
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.12.1994-Gebze
E-posta : balcier@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Araştırma Görevlisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisli, 2018-halen.