

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE B₄C/SiC
KOMPOZİTİ ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
H. Didem GENÇKAN**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE B₄C/SiC
KOMPOZİTİ ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
H. Didem GENÇKAN
(506071407)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz ŞAHİN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteğini esirgemeyerek fikir ve önerileri ile çalışmalarına katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Filiz Şahin ÇINAR'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez deneylerimin yapılması sırasında, yönetimindeki laboratuvarları kullanmama izin veren Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılışı sırasında bana vermiş oldukları destek için Arş. Gör. Murat ALKAN'a, İpek AKIN'a ve teknisyen Hasan DİNÇER'e teşekkürü bir borç bilirim.

İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi'nde benim gibi yüksek lisans ve doktora eğitimini gerçekleştiren, çalışmalarımnda katkıları bulunan sevgili meslektaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2009

H. Didem GENÇKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	5
2.1 Bor Karbür (B_4C)	5
2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı.....	5
2.1.2 B_4C 'nin kimyasal özellikleri.....	6
2.1.3 Bor karbürün üretimi	6
2.1.3.1 Karbotermik redüksiyon yöntemi.....	7
2.1.3.2 Magnezyumtermik redüksiyon yöntemi.....	7
2.1.4 Bor karbürün şekillendirilmesi.....	8
2.1.5 Bor karbürün kullanım alanları	9
2.2 Silisyum Karbür (SiC).....	10
2.2.1 Silisyum karbürün kristal yapısı	11
2.2.2 Silisyum karbürün üretim prosesi	11
2.2.3 Silisyum karbürün kullanım alanları.....	12
2.3 Kompozit Malzemeler.....	13
2.4 Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitler.....	15
2.4.1 Bor karbür-silisyum karbür kompozitlerin özellikleri	15
2.4.2 Bor karbür-Silisyum karbür kompozitlerin kullanım alanları.....	15
2.4.3 Bor karbür-Silisyum karbür kompozitlerin üretim teknolojileri.....	16
2.5 Sinterleme.....	18
2.5.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler.....	19
2.5.2 Sinterleme mekanizmaları.....	21
2.5.2.1 Katı faz sinterleme.....	21
2.5.2.2 Sıvı faz sinterleme.....	22
2.6 Basınç Yardımlı Sinterleme	23
2.6.1 Sıcak presleme (HP).....	24
2.6.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	25
2.6.3 Soğuk izostatik presleme (CPI).....	25
2.6.4 Spark plazma sinterleme (SPS).....	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1 Kullanılan Hammaddeler	31
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	32
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	34

4. DENEY SONUÇLARI.....	37
4.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İncelemeleri	37
4.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve SiC Miktarı ile Değişimi İncelemeleri.....	41
4.3 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığı ve SiC İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkisi	43
4.4 Eğme Mukavemeti İncelemeleri.....	46
4.5 Mikroyapı İncelemeleri	47
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	51
5.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İrdelenmeleri.....	51
5.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve SiC Miktarı ile Değişim Sonuçlarının İrdelenmesi.....	51
5.3 Sertliğin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığı ve SiC İçeriği ile Değişim Sonuçlarının İrdelenmesi.....	52
5.4 Eğme Mukavemeti Değerlerinin İrdelenmesi	53
5.5 Mikroyapı İncelemelerinin İrdelenmesi	54
6. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR.....	63

KISALTMALAR

BSE	:Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü
CPI	:Soğuk İzostatik Presleme
EDS	:Enerji Dağılım Spektrometresi
HIP	:Sıcak İzostatik Press
HP	:Sıcak Pres
SEI	:İkincil Elektron Görüntüsü
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS	:Spark Plazma Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor Karbürün genel özellikleri [10].	5
Çizelge 2.2 : Silisyum karbürün tipik özellikleri [10].	10
Çizelge 2.3 : Reaksiyon bağlı SiC ve Reaksiyon bağlı B ₄ C özellikleri [36].	18
Çizelge 3.1 : Reaktif Spark Plazma Sinterleme deneylerinde kullanılan HP ve HS Kalite Bor karbür tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri [37]	31
Çizelge 3.2 : Reaktif Spark Plazma Sinterlemede kullanılan Karbon karasının fiziksel ve kimyasal özellikleri.	31
Çizelge 3.3 : Spark Plazma Sinterleme deneylerinde kullanılan HS Kalite B ₄ C başlangıç toz karışımlarının miktarları.	35
Çizelge 4.1 : Farklı SiC içeriklerinde, farklı sıcaklık ve sürelerde spark plazma sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değerleri (%).	42
Çizelge 4.2 : Sertliğin reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin SiC içeriği ile değişimi (GPa).	44
Çizelge 4.3 : Kırılma Tokluğunun reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin SiC içeriği ile değişimi (MPa m ^{1/2}).	45
Çizelge 4.4 : Eğme Mukavemeti değerlerinin reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin % SiC içeriği ile değişimi (MPa).	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Bor karbürün yapısı	6
Şekil 2.2 :	2000°C’de Hot Preslenmiş B ₄ C	9
Şekil 2.3 :	Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: Hegzagonal) yapıları	11
Şekil 2.4 :	"Acheson" prosesinde kullanılan fırının genel görünümü	12
Şekil 2.5 :	Kompozit Çeşitleri	15
Şekil 2.6 :	Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme	19
Şekil 2.7 :	Katı Hal Sinterlemesi Aşamaları Şematik Görünüm	22
Şekil 2.8 :	Sıvı Faz Sinterlemesi Aşamaları Şematik Görünüm	23
Şekil 2.9 :	Sıcak Pres Şematik Görünümü	24
Şekil 2.10 :	a. 1994 -2004 Yılları Arasında SPS Hakkında Yayınlanan Makale Sayısı Yıllara Göre Dağılımı Grafiği, b. 2004 Yılına Kadar Yayınlanan Makale Sayısının Ülkeler Bazında Dağılımı Grafiği	27
Şekil 2.11 :	SPS Cihazı Şematik Görünümü	28
Şekil 2.12 :	Boyun Verme Mekanizması	29
Şekil 3.1 :	Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazî	32
Şekil 3.2 :	WTC Binder marka Etüv	32
Şekil 3.3 :	Dr. Sinter 7.40 MK-V Marka SPS Cihazı	33
Şekil 3.4 :	AND marka 1653 model Yoğunluk Ölçüm Cihazı	33
Şekil 3.5 :	Struers marka Duramin A300 model Sertlik Ölçüm Cihazı	34
Şekil 3.6 :	Shimadzu Autograph Eğme Cihazı.....	34
Şekil 3.7 :	Deneylerin Yapılışının Şematik Gösterilişi	35
Şekil 4.1 :	HS Kalite B ₄ C içeren başlangıç toz karışımlarının X ışınları analizleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlar. (●: B ₄ C,▲:SiO ₂) ...	37
Şekil 4.2 :	HP Kalite B ₄ C içeren başlangıç toz karışımlarının X ışınları analizleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlar. (●: B ₄ C,▲:SiO ₂)...	38
Şekil 4.3 :	1700 °C’da 40MPa basınçta, vakum atmosferinde 5dk. sinterlenmiş HS Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B ₄ C, ◆:SiC ■:C,▲:SiO ₂)	38
Şekil 4.4 :	1750 °C’da 40MPa basınçta, vakum atmosferinde 5dk sinterlenmiş HS Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B ₄ C, ◆:SiC,■:C,▲:SiO ₂)	39
Şekil 4.5 :	1670 °C’da 40MPa basınçta, vakum batmosferinde 15dk sinterlenmiş HP kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlardan hareketle.(●: B ₄ C, :SiC,■:C).....	40
Şekil 4.6 :	1670 °C’da 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde % 20 SiC içeren ve 15dk ve 20 dk. sinterlenmiş HP Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B ₄ C, ▲:SiC,■:C).....	40

Şekil 4.7 :	1670 °C’da 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde % 15 SiC içeren ve 15dk ve 20 dk. sinterlenmiş HP Kalite numunelerin difraksiyon paternleri. (●: B ₄ C, ▲:SiC,■:C)	41
Şekil 4.8 :	40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin nispi yoğunluklarının SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.	43
Şekil 4.9 :	40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin sertlik değerlerinin SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.	45
Şekil 4.10 :	40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemet değerlerinin SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.	47
Şekil 4.11 :	1750°C’da 40 MPa basınçta, HS kalite tozların 5 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen % 5,10,15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.	48
Şekil 4.12 :	1700 °C’da 40MPa basınçta, HS kalite tozların 5 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen % 5,10,15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.	49
Şekil 4.13 :	1670°C’da 40MPa basınçta, HP kalite tozların 15 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen %5,10,15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.	50
Şekil 4.14 :	1670 °C’de 40MPa basınç ve vakum atmosferinde 20dk. Sinterlenmiş (HP Kalite) SPS Numunelerinin 2000X Büyütmedeki Kırık Yüzey Bileşim ve 10000X İkincil elektron Görüntüleri	50

REAKTİF SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE B₄C/SiC KOMPOZİTİ ELDESİ

ÖZET

Bor karbür seramikleri yüksek sertlik, aşınma direnci, kimyasal dayanım ve düşük yoğunluk özelliklerine sahiptirler. Kovalent bağlı olmaları nedeni ile bu özelliklerini yüksek sinterleme sıcaklığı ve yüksek basınçta gösterirler. Kırılma toklukları ve mukavemetlerinin düşük olmasından dolayı borkarbüre farklı bileşimler ilave ederek düşük sinterleme sıcaklığı ve düşük basınçta aynı özelliklere sahip B₄C kompozitleri üretmek mümkündür.

Bu çalışmada B₄C-SiO₂-C toz karışımından Reaktif Spark Plazma Sinterleme yöntemi kullanılarak farklı bileşimlerde SiC (hacimce % 5-10-15-20 SiC) içeren, B₄C/SiC kompoziti elde edilmiştir. B₄C- SiO₂ -C tozları bilyalı değirmende, alkol ortamında SiC tozları kullanılarak, 5 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın içinde bulunan alkol 80°C sıcaklıkta etüvden uzaklaştırılmıştır. Kurutulan tozlar 150µ altına elendikten sonra, 50 mm çapında grafit kalıplara yerleştirilerek, reaktif spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Reaktif Spark plazma sinterleme 1700 °C–1750 °C’de 5 dk. sinterleme süresi 1670 °C’de ise 15 ve 20 dk. sinterleme süreleri ile 40 MPa’da vakum ortamında Dr. Sinter SPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafit kalıplardan çıkarılan her bir numune kumlandıktan sonra, elmas disk yardımıyla hassas kesicide uygun boyutlarda kesilmiş ve elmas parlatıcılarla parlatılmıştır. Numunelerin yoğunluğu Archimed prensibi kullanılarak AND GR 200 yoğunluk cihazında ölçülmüştür. Hazırlanan değişik bileşimdeki bu numunelerin sertlikleri ve kırılma toklukları Duramin A300 Struers marka mikro sertlik cihazında 1 kg yük kullanılarak ölçülmüştür. Eğme mukavemetleri Shimadzu eğme cihazında ölçülmüştür.

X ışınları analizi ile faz oluşumları incelenmiş, numunedeki yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve mikroyapısındaki değişiklikler araştırılmıştır. Reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin mikroyapıları SEM tekniği ile incelenmiştir.

PRODUCTION OF B₄C/SiC COMPOSITES BY REACTIVE SPARK PLASMA SINTERING METHOD

SUMMARY

B₄C ceramics have characteristical properties such as high hardness, high wear resistance, low density and high chemical resistance. Due to covalent bonding of B₄C ceramics, they show these properties at high sintering temperature and high pressure. Because of the low strenght and low fracture toughness it is possible to produce some B₄C composites which have similar properties as B₄C by adding some other components at lower sintering temperature and pressure.

In this study, B₄C/SiC composites containing different amounts of SiC (% 5-10-15-20) have been produced by Reactive Spark Plasma Sintering of B₄C, SiO₂ and C powder mixture. B₄C, SiO₂ and C powder mixtures were prepared in mixer by milling with SiC balls in ethanol for 5 hours. Then, powder mixture has been dried in an oven at 80°C and ethanol has been removed. After dried powder screened under 150 µm, it was put in to the graphite molds with 50mm inner diameter and started to Reactive Spark Plasma Sintering. Sintering process was carried out at 1700 °C-1750 °C for 5 min. and 1670 °C for 15 -20 min. and under 40 MPa pressure in a vacuum by using Dr. Sinter SPS. After sintering process, Samples were sandblasted and cut by diamond wheel and were polished by diamond polishing solution. Samples densities were determined by Archimed's technique. Hardness and Fracture toughness measurements were performed on micro Vickers Struers Duramin A-300, by applying 1kg load. Flextural strength of samples were measured by Shimadzu Autograph Device.

The phase formation in the samples which have (% 5-10-15-20 SiC), was measured by an X-ray diffractometer. The variation in density, hardness, fracture toughness, flextural strength and microstructure of samples were investigated. Microstructures of spark plasma sintered samples have been examined by SEM technique.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde yeni malzemelere olan gereksinim gittikçe artmaktadır. Bu gereksinime dayanım/ağırlık oranı yüksek olan yapı malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel malzemelerde ısıtım işlem yapılarak malzemenin bazı dayanım değeri artırılmaktadır. Fakat aşınma dayanımı, darbe dayanımı, kırılma tokluğu, hafiflik gibi özellikler aynı anda sağlanamamaktadır. Ayrıca dayanım yanında kullanılacağı alana göre yorulma, sürünme, darbe, korozyon, aşınma dayanımı ile ısıtım iletkenlik ve ısıtım genişleme diğeri aranan özelliklerdir. Kuşkusuz tüm bu özelliklerin aynı malzemede aynı zamanda bulunması mümkün değildir. Bunun için birbirlerinin zayıf yönlerini giderek istenilen özellikleri elde etmek amacıyla bir araya getirilen birden fazla malzemenin mikroyapıda birleşmesi ile kompozit malzemeler elde edilmiştir [1].

Bu yeni sınıf malzemeler farklı özelliklere sahip bileşimlerin bir araya gelmesiyle birlikte, tek başına kullanılan elementlerden daha fazla üstün özellikleri sağlayarak radikal bir değişime sebep olmuşlardır. Sahip oldukları üstün özellikler teknolojik gelişmeler için onları vazgeçilmez malzemeler yapmıştır [1].

1858 yılında keşfedilen Bor karbür, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe, iyi mekanik özelliklere, düşük yoğunluğa, yüksek nötron absorblama özelliğine sahiptir. Ayrıca, kimyasal maddelere karşı direnci oldukça yüksektir. Bor karbür, elmas ve kübik bornitrürden sonra bilinen üçüncü en sert malzemedir [1].

Ekonomik olarak elmastan daha ucuz olmasından dolayı bor karbür aşındırıcı ve parlaticı olarak ve yüksek sıcaklıklarda halojenlere karşı reaktivitesinden dolayı birçok oksit olmayan bor kimyasalının üretiminde kullanılmaktadır. Bu ürünler, özellikle BCl_3 ve BBr_3 , tüm oksit olmayan bor kimyasallarının sentezinin temelini oluşturmaktadır. Bor karbürün ince toz halinde kullanıldığı bir başka uygulama alanı ise silisyum karbürün sinterlenmesinde sinterlemeye yardımcı olarak kullanılmasıdır [1].

Genel olarak teorik yoğunluğa yakın bor karbür malzemeleri sıcak presleme, sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle ve de en son teknolojilerden olan spark plazma sinterleme yöntemleri ile elde edilir. Bu işlem vakum veya argon atmosferi altında, grafit kalıplar kullanılarak sıcak presleme yöntemi ile 1900–2200 °C sıcaklıkları arasında, Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile ise yaklaşık 1700 °C’ de uygulanmaktadır [1].

Ticari bor karbür üretimi su ceketli elektrik ark fırınlarında borik oksidin karbotermal redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bir diğer yöntem ise borik oksidin karbon varlığında magnezyotermal redüksiyonu yoluyla bor karbür üretimidir [1].

Bor karbürün başlıca kullanım alanları arasında püskürtme nozülleri, tel çekme işleminde kullanılan kalıp malzemeleri, nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı malzemeler sayılabilir. Ayrıca düşük yoğunluk, yüksek elastik modül ve sertlik gibi birtakım üstün özelliklerinden dolayı zırh malzemesi yapımında kullanılan ve bor karbür esaslı seramik-metal kompozitleri araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir [2].

Bunların yanı sıra Bor karbürün olumsuz özellikleride söz konusudur. B-C atomlarının yüksek kovalent bağa sahip olması sertliğinin çok yüksek fakat tek başına sinterlenme kabiliyetinin daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Sinterleme davranışını olumsuz etkileyen bir diğer parametre ise düşük difüzyon katsayısıdır. Ayrıca kırılma tokluğunun düşük olması nedeni ile mekanik özellikleri çok yüksek değildir. Sinterleme sırasında belirli oranlarda farklı malzemelerin ilavesine gerek duyulmaktadır. Böylece bor karbürün olumsuz tarafları giderilirken, diğer yandan ilave edilen katkı malzemesinin de yapıya kattığı olumsuz özellikleri ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle katkı malzemeleri çok az oranlarda yapıya ilave edilmektedir. Bu sebeplerden dolayı, bor karbürün sinterleme davranışını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için ikinci faz olarak farklı miktarlarda C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂ gibi katkı maddeleri ilave edilmektedir [3-4].

Silisyum karbür ise 1891 yıllarında Acheson tarafından keşfedilmiştir. Düşük termal iletkenliğe, düşük termal genleşme katsayısına, yüksek termal şok dayanımına, düşük yoğunluğa, yüksek sertliğe, yüksek kırılma tokluğuna, yüksek elastisite modülüne, mükemmel kimyasal direnç, yüksek korozyon direncine, yarı iletken ve elmadan daha büyük reaktif indeks değerine sahip bir malzemedir [5].

Silisyum karbür aşındırıcı bir toz olarak, aşındırıcı takım malzemelerinde ve parlatma işlemlerinde kullanılmaktadır. Silisyum karbür elmas ve bor karbürden daha düşük sertliğe sahip olmakla beraber, çok geniş bir biçimde metal dışı malzemelerin öğütülmesinde, sert malzemelerin son işleme kademelerinde ve seramik parçalarda üretim maliyetinin önemli olduğu zamanlarda dolgu olarak kullanılır [6].

Silisyum karbür; parlatma, işleme, öğütme işlemlerinde; seramik kaplamalarda, aşınma bileşenlerinde; ısıtma elemanlarında; kaplanmış aşındırıcılarda; seramik pompalarda; seramik ve metal matrix kompozitlerde; seramik conta ve halkalarda ve hafıza disklerinde kullanılmaktadır [7].

Bor karbür ve silisyum karbür kompozitlerin üretimi 1960'lı yıllarda başlamıştır. Genel olarak bor karbür silisyum kompozitler 2000 °C civarındaki sıcaklıklarda sıcak preslenerek nötron emici plakalarda, hafif zırhlı yapımında ve aşındırıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Bor karbür-silisyum karbür-silisyum kompozitleri hafif personel zırhı ya da havacılıkta zırh malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca üretilen zırh malzemeleri düşük kalibreli, düşük hızdaki silahlara karşı koruyucu olurlar. Kompozit bünyeler zırh malzemesi olarak hazırlanmadıkları zaman ekstrüzyon kalıplarında, kum püskürtme nozüllerinde, kağıt yapımında kullanılan makinaların emme kutusu kapaklarında ve şamandıra toplarında kullanılmaktadır [8].

Son zamanlarda gelişen teknoloji olan Spark Plazma Sinterleme yöntemleri ile daha düşük sıcaklıklarda (1700–1800 °C'de) , kısa sürelerde (5-10 dk.) ve teorik yoğunluğa daha yakın yoğunluklar elde etmek mümkündür [9].

Bu çalışmada amaç, B_4C 'e SiO_2 ve C tozları eklenerek Reaktif Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile B_4C/SiC kompoziti elde edilerek, oluşan kompozitin çeşitli fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesidir. Farklı sıcaklıklarda ve vakum atmosferlerinde Spark Plazma Sinterleme tekniği ile sinterlenmiş numunelerin yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti gibi mekanik özellikleri ölçülmüş ve mikro yapı karakterizasyonunda SEM, bileşim değişimleri ise X-ışınları teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür (B₄C)

Bor karbür, kovalent yapılı, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip olan, düşük yoğunluklu ve kimyasallara karşı korozyon direnci yüksek bir malzemedir [10].

Bor karbür, seramik malzemelerin içinde kübik bor nitrür ve elmasa oranla üçüncü en sert malzemedir. Bu malzemenin bazı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Çizelge 2.1: Bor Karbürün genel özellikleri [10].

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	g/cm ³	2.52
Sertlik (100 g. Knopp)	Kgf/mm ²	2900-3580
Vickers Mikrosertlik	GPa	31,5
Kristal Yapı		Rombohedral
Kırılma Tokluğu	MPa. m ^{-1/2}	2,9-3,7
Ergime Sıcaklığı	°C	2450
Isıl Genleşme	°C'	5 X 10 ⁻⁶
Elektrik iletkenliği (25°C’de)	S	140
Elastisite Modülü	(GPa)	450-470
Kayma Modülü	GPa	186,5
Çekme Mukavemeti	MPa	155
Basma Dayanımı	MPa	2855

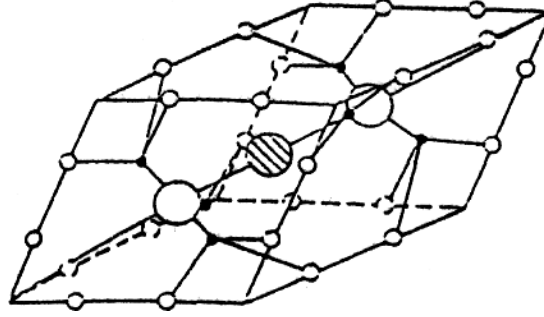
Bor Karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. B₄C stokiyometrisinin yoğunluğu 2.52 g/cm³ tür. Karbon ihtivasına bağlı olarak değişen yoğunluğu veren formül:

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 2.42 + 0,0048 (\%C) \text{’dir [10].}$$

2.1.1 Bor karbürün kristal yapısı

Rombohedral kristal yapıda olduğu ifade edilen bor karbür’ün, atomik yapısında her karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmaktadır. Joll (1883) ve Moissan, saf halde bor karbürü sentezlemişler ve B₃C ve B₆C gibideğişik kompozisyonlarda tanımlamışlardır [10]. 1934 yıllarında ise B₄C’nin stokiyometrik formülü bulunmuştur.

Bor karbür bileşimlerinin yapısal dağılımı köşegenlerden birisine paralel olarak uzayan bir küp şeklinde görülür (rombohedron). 3 karbon atomu bu eksen boyunca yerleşmiştir. Köşelerde ise on ikişer adet bor atomu içeren dodekahedronlar bulunur (Şekil 2.1) [11].



Şekil 2.1 : Bor karbürün yapısı [7]

Bu yapı $B_{12}C_3$ veya basitleştirilmiş haliyle B_4C şeklinde tarif edilir. Diyagonalin iki tarafında bulunan 2 tip karbon bölgesi vardır ve bunlara A-B-A denir. Her A karbon atomu 1 adet yakın karbon komşuya, diğer taraftan B karbon atomu 2 eş yerleşmiş karbon komşulara sahiptir [8].

B_4C 'de bor konsantrasyonu % 78,25'den % 85,4 bor'a kadar değişir. En sık kullanılan ticari bor karbür ikinci faz olarak grafit içerir ve bu durum mukavemeti sınırlar. Bir başka mukavemeti sınırlayıcı durum ise bor karbür içinde bulunan ince, uzun ve geniş formdaki lamel grafitir ve bu da yüksek dayanım matrikslerde düzensizliklere ve sonuç olarak gevrek yapılı seramiklere yol açar [11].

2.1.2 B_4C 'nin kimyasal özellikleri

Bilinen en kararlı bileşiklerden olan bor karbür, asit ve bazlar ile kolaylıkla reaksiyona girmez. $HF-H_2SO_4$ veya $HF-HNO_3$ asit karışımlarında çok uzun süre bekletildiğinde çok az çözünme gösterirler. Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [12].

2.1.3 Bor karbürün üretimi

Ticari bor karbürün üretiminin esası borik oksit ve karbon karışımının bir elektrik ark ocağında ergitilip reaksiyona sokulması ile gerçekleşmektedir. Fırın içerisinde elektrik arkı grafit elektrotlar arasında elde edilir ve bu ark borik oksidin ergimesi ve karbonla reaksiyona girmesini sağlayacak yeterli termal enerjiyi sağlamaktadır.

Oluşum reaksiyonu büyük hacimlerdeki karbonmonoksidin serbest kalması ile birlikte oluşmaktadır. Bor karbürün uygun bir şekilde erimemesi katı bor karbürle temas halinde bulunan sıvı kısmının katı haldekiyle aynı bileşime sahip olmadığını gösterir. Ark ocağında bulunan ergiyik sıvı, katı ve sıvı faz dengeye ulaşmadan katılaştırılır. Ergiyik halde kalan malzeme en son sıvı katılaşana kadar karbonca artarak zenginleşir ve bileşiminde ötektik olarak bor karbür ve grafit karışımı bulunur. Her ne kadar pratikte bor karbür özenle hazırlansa da, tüm ark ocağı ürünleri belli bir miktar serbest grafit ihtiva ederler [13].

2.1.3.1 Karbotermik redüksiyon yöntemi

Karbotermik Redüksiyon; karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Karbürler karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Bütün karbotermal redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır [13].

Bor karbür, bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3), boraks ($NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$), ve borasit ($Mg_2Cl_2B_{16}O_{30}$), gibi çeşitli bor-oksijen bileşiklerinin karbon indirgenmesi reaksiyonu ile genellikle elektrik ark fırınlarında üretilir. Bor karbür üretiminde, "2.1" no'lu eşitlikte belirtilen borik asit ve karbon bileşimi, sistem içerisine beslenir, fırın içindeki grafit çubuklara ark uygulanır. Sıcaklık yaklaşık $2763^\circ C$ 'dir. Reaksiyon:



Yüksek miktarda karbon monoksit reaksiyonu veren endotermik bir reaksiyon sonunda B_4C meydana gelir. Açığa çıkan karbon monoksit gazı, sistemden ventilasyon ile uzaklaştırılır.

2.1.3.2 Magnezyumtermik redüksiyon yöntemi

Bor oksidin karbon ile magnezya ısı redüksiyonunda "2.2" no'lu eşitlikte görülen egzotermik reaksiyon ile B_4C 'yi neticede verir. Sıcaklık yaklaşık $1200^\circ C$ 'dir.



MgO ve reaksiyona uğramamış magnezyum'un HCl ve H₂SO₄ kullanımı ile bünnyeden uzaklaştırılması, bu sistemin gereği ve aynı zamanda da bir problemidir. Bu metot ile elde edilen B₄C ardı ardına kırılıp öğütölerek asit ile muamele edilir ve metalik kalıntılar giderilir. Elde edilen toz gruplanarak sınıflandırılır [13].

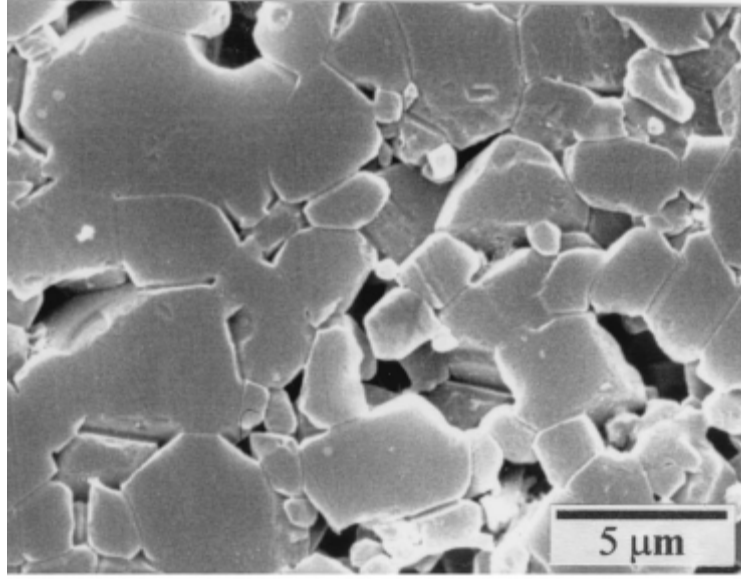
2.1.4 Bor karbürün şekillendirilmesi

Bor karbür ve silisyum karbür gibi kovalent seramik malzemelerin tam olarak yoğunlaştırılması ve saf tek fazlı şekle getirilerek şekillendirilmesi oldukça zordur [13]. Fakat bor karbüre sinterlemesini kolaylaştırmak için bazı ilave malzemeler katıldığı takdirde, yoğunlaşma sıcaklığı düşer, oksidasyon ve termal şok dayanımı artar ve tane büyümesi engellenir. Böylece mekanik özellikler iyileşir. Fakat ilave ekler safsızlığa neden olduğundan bu tür bor karbürler nükleer kullanımlar için uygun değildir. Bunun yanında bor karbürün sinterlenmesi için kullanılan Al, Si, Ti ve Fe gibi katkılar tane sınırlarında bulunarak sert seramiğın özelliklerini düşürmektedir. Oksit olmayan SiC, TiC, TiB₂ gibi seramikler B₄C nin sinterlenmesinde etkili yerleri olduğu bilinmektedir. Fakat tam yoğunluk sağlanması için, ikinci fazın büyük oranlarda eklenmesi ya da daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılması gerekmektedir. Ayrıca, çok az miktarlarda eklenen oksitlerin (Al₂O₃, SiO₂) oksit olmayan seramiklerin sinterlenmesinde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir [14].

Laboratuar ölçekli bor karbür yüksek yoğunluklara, aşırı derecede ince öğütölmüş bor karbür tozuna karbon ilavesi ile sinterlenmesiyle ulaşabilmiştir. Daha önceden de belirtildiği gibi karbon fazlası, ideal özelliklerin altında bir kompozite yol açar [13].

Günümüzde tüm ticari bor karbür parçaları sıcak presleme veya az da olsa sıcak izostatik presleme ardından yapılan sinterlemeyle üretilmektedir. 10 µm 'dan ince tozun tipik sıcak preslenme koşulları 2100 °C'da, 35 MPa basınç altında, 30 dakika süreyle gerçekleşir [13].

1 µm'dan ince, % 1-3 C içeren tozun tipik sinterleme ve sıcak izostatik preslenmesi 2200-2250 °C arası 30 dakika süreyle düşük basınçta (10 Pa) preslenmesi, ardından 2000 °C'de sıcak izostatik preslenmesi ve 200 MPa basınç altında argon gazıyla 120 dakika süreyle sinterlenmesiyle elde edilir [13].



Şekil 2.2 : 2000°C’de Hot Preslenmiş B₄C [14]

Sıcak presleme üretilecek boyutların ve şekillerin kompleksliğini sınırlamaktadır. Sıcak preslemeyle basit silindirler, bloklar, düz plakalar, eksenel simetrik nozüller ve benzer basit şekiller elde edilir [13].

Sıcak pres ve Sıcak İzostatik Presleme dışında kullanılan son teknoloji ürünü olan Spark Plazma Sinterleme tekniği, B₄C’nin kovalent bağlı ve düşük difüzyon katsayısına sahip olmasına rağmen, yaklaşık 1800 °C’lerde, 5-10 dk. içinde homojen bir şekilde sinterlenmesine sebebiyet vermektedir. Bor karbürün Spark Plazma Sinterlemesi için verilen değerler 1µ civarı ve % 1-3 C içeren B₄C tozları için geçerlidir. Bor karbürün Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile üretimi hakkındaki çalışmalar devam etmektedir [10].

2.1.5 Bor karbürün kullanım alanları

Bor karbür (B₄C), mükemmel aşınma direnci ve sertliği nedeni ile çeşitli kumlama nozullarda, elmasa göre daha ekonomik olduğundan aşındırıcı olarak kaba leplemede, düşük yoğunluğu avantajıyla; savunma sanayinde zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kesim plakaları olmak üzere, anaç taşlar, her türlü matriksler, soğuk çekilmiş aletler, akıcı baskı aletleri, demircilik, matkap uçları, kılavuzluk, ok dövme keski, valfler, valf yatakları, piston ringleri, silindir düğmeler, silindir burçlar, silindirik yüzeyler, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, salmastra kutuları, püskürtmeli pompalar, sertleştirilmiş oturma yüzeyleri, suni malzeme pres

kalıpları, her türlü eğitim alet ve kesiciler, rendeler, frezeler, krank miller ve differansiyaller gibi alanlarda yüzey işlenmesinde kullanılır [15].

2.2 Silisyum Karbür (SiC)

Silisyum karbür, kısaca "SiC" olarak da ifade edilmektedir. Doğada bileşik olarak bulunmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona, oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Silisyum karbür genel özellik olarak; 3,2 g/cm³ özgül ağırlığa, 27,4 GPa sertliğe, 40,1 molekül ağırlığına, 5x10⁻⁶/°C ısı genleşme katsayısına, 126 W/m°K ısı iletkenliğe ve kullanılabilir bir elektriksel dirence sahiptir [13]. Bu malzeme; çok sert, aşındırıcı bir malzeme olup, yüksek sürünme mukavemetine sahiptir. İndirgen atmosferde, erozyon ve kimyasal etkileşimlerine, karşı mükemmel bir direnç gösterir [13,16].

Silisyum karbür refrakter uygulamalarındaki özellikleriyle iyi bilinmektedir. Mükemmel bir termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Çizelge 2.2'de silisyum karbürün genel özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.2 : Silisyum karbürün tipik özellikleri [10].

Özellikler	Değerler
Yoğunluk, g/cm ³	3,1-3,22
Silisyum karbür içeriği, %	97,80
Karbon içeriği, %	0,20-0,80
Renk	Siyah
Eğme mukavemeti, Mpa: Oda sıcaklığında	400-410
Sertlik, kg/mm ² , Vickers	3100
Elastisite Modülü, 25°C'de (MPa)	480
Kırılma Tokluğu, MPa m ^{-1/2}	4,6

Silisyum karbür bu özellikler sonucunda muazzam bir termal şok dayanımı sergiler. Termal iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta ticari silisyum karbür elde etmek zordur; çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar veya reaksiyon bağlamada kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller.

Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan birisidir. Mukavemetinin sınırlanması kristalit aglomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış tanelere ve porozite gibi farklı hatalara bağlıdır.

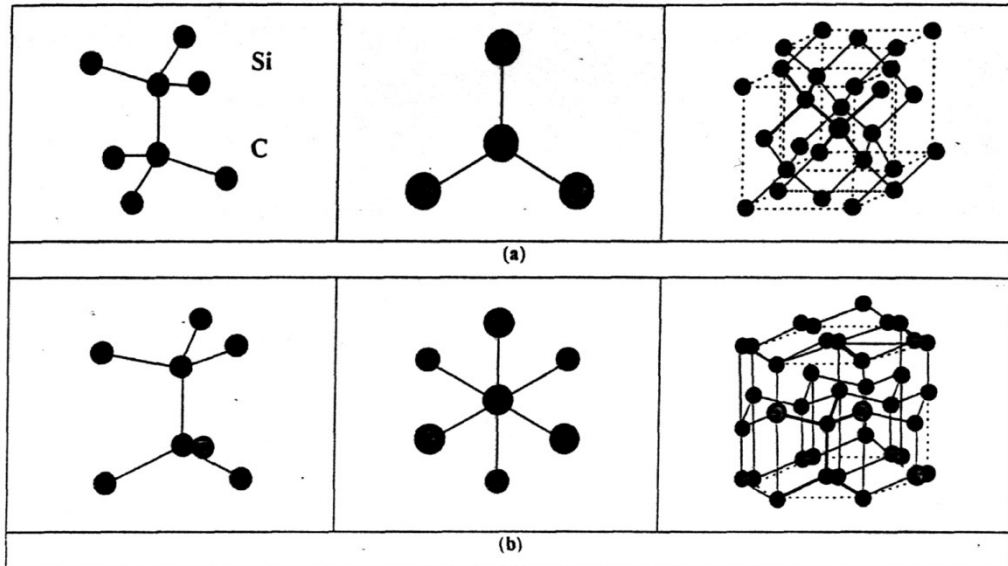
Silisyum karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Bor karbür kadar sert değildir ancak silisyum karbür kabuksal bir bileşim sergileyerek malzeme sıyırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Silisyum karbürün sertliği kristalografik yönlere, varolan safsızlıklara ve parlatılmış yüzeyler gibi farklı durumlara bağlı olarak değişir. Ölçüm ortamı dahi sertliği etkileyebilir [13].

2.2.1 Silisyum karbürün kristal yapısı

Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür, Şekil 2.3’de görülen iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların biri; 1400-1800 °C’ da oluşan "β" formundaki kübik yapı, diğeri ise; 2000 °C’ da oluşan "α" formundaki Hegzagonal kristal yapıdır [5].

"β" kristal yapısında olan silisyum karbür, sinterleme esnasında 2000 °C’a yakın sıcaklıklarda, kübik yapıdan, "α" formundaki Hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir [5].

Silisyum karbürün en yaygın kullanılabildiği ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni; "3C" kübik yapı β-SiC dır. 4H, 6H, 15R gibi diğer tipleri ise; α - SiC kristal yapıdadırlar [5].

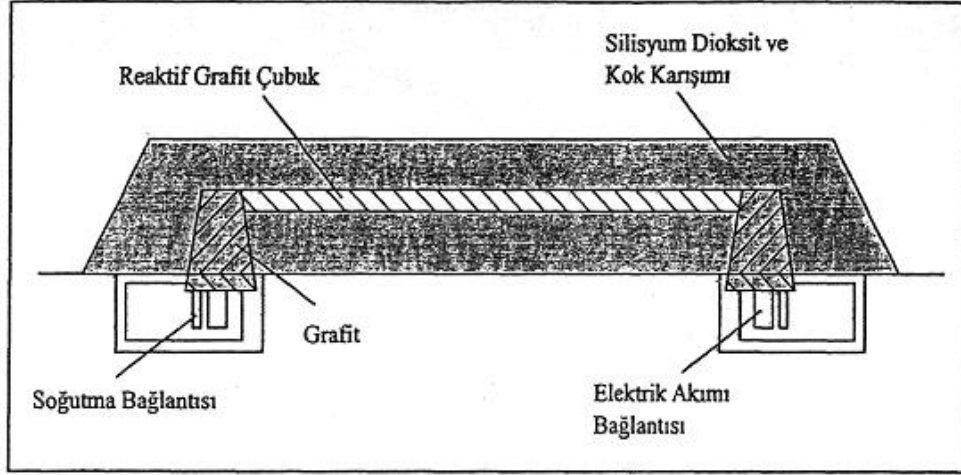


Şekil 2.3 : Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: Hegzagonal) yapıları [17].

2.2.2 Silisyum karbürün üretim prosesi

Silisyum karbür'ün üretimi en yaygın, "Acheson Prosesi" olarak isimlendirilen proses ile gerçekleştirilmektedir. 19. yüzyılın sonunda geliştirilen bu proses, silisyum

karbür üretim tarihinin en eski olanıdır ve adını tasarımcısı olan Acheson'dan almıştır. Bu proseste: silika, karbon ve genel tuz karışımı (% 50 Silika + % 40 Kok + %7 Silis tozu + % 3 Genel Tuz), Şekil 2.3'de görülen elektrikli fırının merkezindeki grafit çekirdeğin etrafına yerleştirilen bu karışım 2400 °C'a kadar ısıtılır ve kademeli olarak soğutulur [13].



Şekil 2.4 : "Acheson" prosesinde kullanılan fırının genel görünümü [13].

Malzemenin miktarı ve fırın büyüklüğü gibi unsurlara bağlı olarak 2 ile 20 gün süren "2.3" no'lu eşitlikteki silika ile karbonun reaksiyonun neticesinde, silisyum karbür elde edilir. Yüksek saflıkta silika tozu, düşük sülfür içerikli petrol koku ve 23,8 MJ / kg.lık enerji bu prosesin ana bileşenidir ve 0,45 kg silisyum karbür eldesi için; 2,3 - 3,2 kg. silisyum gerektirir.



Silisyum karbür'ün saflık oranı, elde edilen malzemenin rengini etkilemektedir. Saflık; % 98,5'un altında olursa, renk; siyah, % 99'a çıkarsa, renk; koyu yeşil ve % 99,8 'ün üzerinde ise, renk; açık yeşil olarak gözlenmektedir. En yüksek saflıktaki silisyum karbür, çekirdeğe (elektroda) en yakın mesafede bulunur. Dış tabakada oluşan malzeme ise; öğütülüp elenerek çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere gruplandırılır, çözümlendirme prosesi ile saflaştırılır [13].

2.2.3 Silisyum karbürün kullanım alanları

Silisyum karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan çok yerlerde kullanılmakla birlikte, genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, abrazif ve sinter amaçlı olmak üzere, üç ana grupta sınıflandırılmaktadırlar [5].

Yüksek saflıktaki (yeşil renk) silisyum karbür, mühendislik seramiklerde sinter amaçlı kullanılırken, saflığın % 97,5 veya daha düşük olması durumunda, söz konusu malzeme abrazif ve refrakter amaçlı olarak kullanılırlar. Saflığın % 90'ın altına düşmesi durumunda ise, metalurjik uygulamalarda kullanılırlar [5].

Yüksek performans seramiklerinde, en çok kullanılan reaksiyon sinterlenmiş ve sinterlenmiş silisyum karbürdür. Bu tür ticari uygulamalarda sertlik, kimyasal saflık ve aşınma dirençli karakteristiklerinden dolayı kullanılır.

Bu uygulamalardan birçoğu, kimyasal işlem endüstrisi için kaplamalar ve valfler, kum boruları için memeler, hidrosiklonlar, lens kalıpları, roket memeleri, sprey kurutma için aşınma plakalarıdır.

Aşınma, erozyon dirençli silisyum karbür uygulamaları ise havacılık endüstrisinde pompa, taşıma, yağ, yakıt deposu, pompa malzemeleri ve kalıplarda kullanılır. Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde de yüksek sıcaklık roket meme bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır.

Ayrıca seramik motorlarda ve turboşarj kısımlarda silisyum karbür uygulamaları deneme aşamasındadır. Türbin motorlarında uygulamaları artmaktadır. Silisyum karbür bilgisayar ciplerinde de kullanılır.

Yüksek termal iletkenliklerinden dolayı uzay teknolojisinde lazer aynaları olarak kullanılmakta ve savunma sanayinde çalışmalar yapılmaktadır. Silisyum karbürün balistik etki dayanımı düşük olmasına rağmen, seramik zırh malzemesi olarak da uygulamaları mevcuttur [5,13].

2.3 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Üç boyutlu nitelikteki bu bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerin daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir. Uygulamada kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır [18]. Bu özelliklerin başlıcaları,

- Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğme, çarpma dayanımı,
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Korozyon direnci,
- Kırılma Tokluğu,
- Yüksek sıcaklık dayanımı,
- Isı iletkenliği veya ısı direnci,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç,
- Rijitlik, ağırlık, görünüm.

Kompozitler çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler,

Avantajları:

- a- Ağırlık azalması (yüksek dayanım (veya sıklık)/ağırlık oranı),
- b- Çok farklı yükleme koşulları (fiber-fiber),
- c- Uzun ömür (yüksek korozyon direnci),
- d- Düşük üretim maliyetleri,
- e- Arttırılmış (veya azaltılmış) termal veya elektrik iletkenlikleridir.

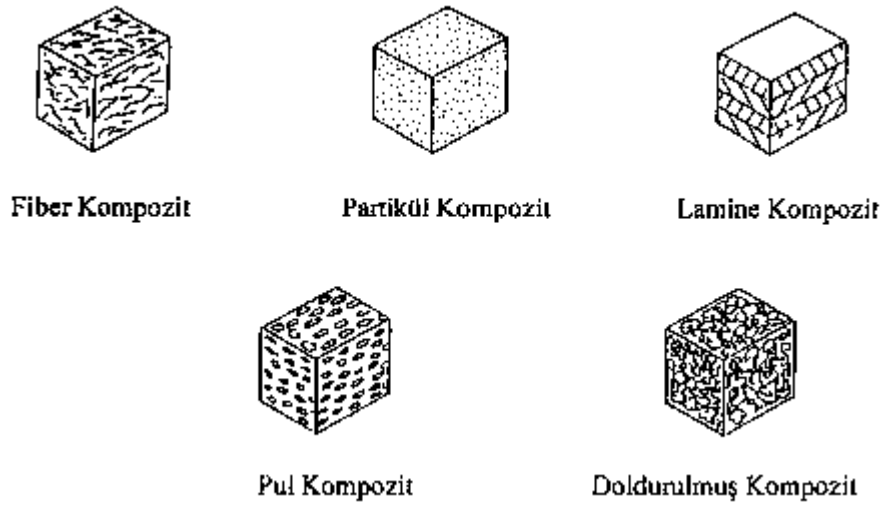
Dezavantajları ise;

- a- Yüksek hammadde ve işleme maliyeti,
- b- Değişken özelliklerde olası zayıflıklar,
- c- Düşük tokluk,
- d- Geri dönüşümünün olmaması,
- e- Birleştirmede görülen zorluklar,
- f- Analiz, yapımındaki zorluklardır.

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi bazı literatürlerde kompozitler 5 grupta sınıflandırılmaktadır [19] :

- 1- Fiber kompozitler
- 2- Pul kompozitler
- 3- Partikül kompozitler
- 4- Doldurulmuş kompozitler

5- Lamine kompozitler



Şekil 2.5 : Kompozit Çeşitleri [19]

2.4 Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitler

2.4.1 Bor karbür-silisyum karbür kompozitlerin özellikleri

Silisyum karbürün özellikle mükemmel termal şok dayanımı, oksidasyon dayanımı, yüksek kırılma tokluğunun; bor karbürün sertlik, aşınma dayanımı ve düşük yoğunluk gibi özelliklerinin birleşmesiyle silisyum karbür ve bor karbür tozları farklı oranlarda karıştırılarak arzulanan özelliklerde değişik amaçlar için kullanılmaktadır [15,20]. Bor karbür bu tip uygulamalar için uygun bir malzemedir ancak gevrek olması, düşük ısı dayanımı, yüksek sıcaklıklarda mukavemet azalması ve düşük termal şok dayanımı bor karbürün negatif yönleridir [3,4]. Bor karbürün kompozitteki varlığı elde edilen ürünün özelliklerini etkilemektedir. Kompozitteki bor karbür miktarının artması sinterlenmiş üründe yoğunluğun düşmesine, oksidasyon dayanımının azalmasına ancak daha hafif ve kırılma tokluğu daha yüksek bir kompozit oluşmasına yol açar. Ayrıca bu tür kompozitler yüksek ısı dayanımı ve çarpmaya karşı mukavemet sergilemektedir [13].

2.4.2 Bor karbür-Silisyum karbür kompozitlerin kullanım alanları

Bu tür kompozitler bazı tip memelerde, türbin motorlarında, ısı ileten tüplerde, savunma sanayinde zırh yapımında ve potalarda olduğu gibi farklı uygulamalarda kullanılabilmektedir [2].

2.4.3 Bor karbür-Silisyum karbür kompozitlerin üretim teknolojileri

Bor kabür silisyum karbür kompozitlerin üretimi 1962 yıllarında başlamıştır. İlk çalışmalarda % 10-90 arası değışen bor karbür-silisyum karbür tozları grafit kalıplarda 48,2 MPa basınç altında 2100 °C’de sıcak preslenmiştir [20]. Benzer bir çalışmada ise % 20-50 arası bor karbür içeren bor karbür-silisyum karbür plakaları 5µm silisyum karbür ve 2 µm bor karbür tozlarının grafit kalıplarda 34,5 MPa basınç altında 2200 °C’de sıcak preslenmesiyle elde edilmiştir [20].

Basınçlı sinterleme tekniğıyle üretilen kompozitlerde karmaşık şekilli parçaların üretimi kısıtlıdır. Sadece küçük ve basit şekilli parçalar bu yöntemle üretilebilir. Ayrıca bu işlem çok yüksek enerji kullanımı ve kalıplama malzemesi gerektirmektedir. Kompozit malzemeler çok sert olduğundan elmas takımlarla yüzey işlemine tabi tutulması gerekmektedir ve bu da pahalı ve zaman alıcı bir yöntemdir . Yapılan çalışmalar sonucu pahalı sıcak presleme işlemlerinden basınçsız sinterleme proseslerine geçiş olmuştur [20].

Bor karbürün düşük oksidasyon dayanımı oksitleyici atmosferlerde 600 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılamamasına yol açar [21]. Silisyum karbürün ilavesi, bor karbür seramiklerinin oksidasyon dayanımını geliştirmektedir. Talmy ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada gelişmiş oksidasyon dayanımı ve tokluğuna sahip bir bor karbür - silisyum karbür kompoziti elde etmeye, ayrıca yeni bir üretim metodu geliştirmeye çalışmışlardır [21,22]. Bu çalışmada silisyum karbür kaplanmış bor karbürün ve ardından silisyum karbür tanelerinin, silisyum karbür kaplanmış bor karbüre eşit olarak dağılımı gerçekleştirilmiştir. Bu kompozitin üretimi ise silisyum karbür tozunun karbonla reaksiyonu ile oluşur. Kullanılan silisyum borür SiB₄, SiB₆ veya her ikisinin karışımından; karbon tozu ise tercihen karbon karası veya grafit tozu karışımlarından oluşmaktadır.

Reaksiyonlar aşağıda verildiğı gibi oluşur:



Birinci denklemin sonucunda %64 bor karbür ve %36 silisyum karbür içeren (porozitesiz), ikinci denklemin sonucunda ise %73 bor karbür ve %27 silisyum karbür içeren (porozitesiz) bor karbür silisyum karbür kompoziti oluşur. Üretimin ilk

aşamasında silisyum borür ve karbon karışımının inert ortamda ısıtılması tercihen 1600-1850 °C arası, daha çok 1750-1825 °C’de ve en çok da 1800 °C’de yapılır. 1800 °C’de bir saatlik işlemde sonra reaksiyon tamamlanır. Daha düşük sıcaklıklarda yapılan işlemlerde ise reaksiyon süresi uzamaktadır. Reaksiyonlar 0-10 MPa basınç altında uygulanır. Basıncsız üretilen bor karbür-silisyum karbür kompoziti ise % 25 poroziteye sahiptir. Bu kompozit yapı ise uygun bir metalin veya seramik malzemenin infiltrasyonu için seramik ön yapı olarak kullanılabilir [21,22].

Üretimin ikinci aşamasında ise birinci aşamada oluşan bor karbür silisyum karbür kompoziti yoğunlaştırmak için sıcak presleme işlemi 1900-2300 °C arasında inert atmosferde yapılır. Presleme sıcaklıkları 2000-2200 °C arası iyi, 2050-2150 °C arası çok iyi sonuç verir. Tam yoğunlaşmış kompozit ise 2100 °C de 20 MPa basınç altında 30 dakika süreyle presleme sonucu elde edilir [21,23].

B₄C-SiC kompozit malzemeleri çok sert olmalarından dolayı zırh malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Bu malzemelerin kırılmalıkları azaltılarak balistik özellikleri önemli ölçüde artırılabilir. N. Orlovskaya ve arkadaşları B₄C - % 30 SiC tozlarının karışımından oluşan kompozitler arasına B₄C tozlarını yerleştirerek tabakalı bir yapı oluşturmuşlardır. Tabakalı bu kompozit B₄C-SiC tabakasında yüksek basma kalıntı gerilmesi ve B₄C tabakasında ise yüksek germe kalıntı gerilmesi içerecek şekilde dizayn edilmiştir. Kalıntı gerilmeler tabakaların kompozisyonu ve kalınlıklarıyla kontrol edilmektedir. Bu lamine kompozitler tozların karıştırılıp öğütülmesini, haddelenip sıcak preslenmesini içermektedir. Bu çeşit kuvvetli arayüzeyli B₄C-SiC lamineleri yüksek kırılma tokluğu ve yüksek koruma kapasitesi sağlar [24].

Borkarbür zırh seramikleri üzerine yapılan bir diğer yeni çalışma da B₄C- C preformlarına silisyum infiltrasyonu ile elde edilen reaksiyon bağlı B₄C seramiklerinin eldesidir. Preformlar seramik tozların bir reçine bağlayıcı ile karıştırılması ve kalıba dökülmesiyle elde edilmiştir. Daha sonra karışım, bekletilmiş, kalıp dışına alınmış ve 600°C’de inert atmosferde bağlayıcısı pirolize edilmiştir. İnfiltrasyon işlemi vakum altında ergimiş silisyumun karbon bağlı preforma emdirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç preformlar hacimce % 75 B₄C ve % 4 C içerirken, infiltrasyon sonucu numune % 75 B₄C , % 9 SiC (reaksiyonla oluşmuş) ve % 16 Si içermektedir. Bu tür numuneler reaksiyon bağlı

B₄C olarak adlandırılır. Bu numunenin reaksiyon bağı SiC (% 84 SiC % 16 Si) ile çeşitli özelliklerinin kıyaslaması Çizelge 2.3'te verilmiştir [25].

Çizelge 2.3 : Reaksiyon bağı SiC ve Reaksiyon bağı B₄C özellikleri [36].

Özellikler	Reaksiyon bağı SiC	Reaksiyon bağı B ₄ C
Yoğunluk (kg/m ³)	3060	2570
Young Modülü (GPa)	384	382
Eğme Mukavemeti (MPa)	284	278
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{-1/2})	3,9	5,0

2.5 Sinterleme

Seramik malzemeler genellikle kristal yapıda olan toz şeklindeki maddelerin karıştırılıp preslenmesi veya başka bir yöntemle şekillendirilmesi ve yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle üretilir. Başlangıçta gözenekli yapı içeren malzeme yüksek sıcaklığa ısıtıldığında bünyede çeşitli değişiklikler olur. Bunlar, gözeneklerin şekil ve boyutlarında olan değişiklikler, tane büyümesi, yeni fazların oluşumu ve polimorfik olaylardır [26].

Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve ısıнын tesiriyle, cismin bünyesinde mevcut olan boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenen malzemenin üstün özelliklere sahip olabilmesi için, bünyesinde bulunan boşluğun, olabildiğince az olması gerekmektedir [25]. Sinterleme mekanizması, tamamen ısı ve kütle taşınım olayına dayanmaktadır. Kütle taşınımını kolaylaştırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır.

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

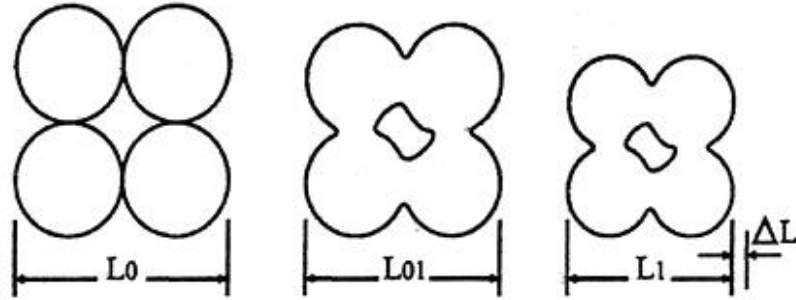
Sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun tesiriyle, taneler arasında meydana gelen büzülme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir [27].

Bunlar;

a-) Boşluk morfolojisinin değişmesi,

b-) Boşluk boyutlarının değişmesi,

c-) Tane boyutlarının büyümesi (Grain Growth) şeklinde özetlenmiştir [27,28].



Şekil 2.6 : Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme [27].

2.5.1 Sinterlemeyi etkileyen faktörler

Toz karakteristikleri: Başlangıç toz özellikleri (toz boyutu, boyut dağılımı, tane şekli, tane aglomerasyonu, aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenlik), yoğunlaşma ve mikroyapısal gelişim üzerinde önemli etkilere sahiptir. İdeal bir toz, küçük tane boyutlu aglomerasyonsuz, eş tane şekilli, dar tane boyut dağılımı ve yüksek safiyet veya kontrollü katkı içeriğine sahip olması gerekmektedir [26].

a) Toz boyutu; Toz boyutu, her bir taşınım mekanizmasında boyun büyümesinde etkili bir parametredir. Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Düşük tane boyutlarında ara yüzey difüzyon mekanizmaları çok etkilidir çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüzey alanı nedeniyle birim hacim başına yüksek ara yüzey içeriğine sahiptirler. Bu ise sinterleme için yüksek itici güç sağlar. Bu faktörler ise sinterlemeyi hızlandırmaktadır.

Katı hal sinterlemede, toz boyutunu azaltarak sinterleme sıcaklığını düşürmek ve çok küçük tozlarla (mikron altı) düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür. İnce başlangıç tozları ile yüksek sinter yoğunluklarına ulaşmak veya sinterleme sıcaklığını ve süresini düşürmek mümkündür. Ancak ince tozların sinterlenmesindeki başarı, aglomerasyonların (kümeleşmenin) ve agregaların (kümelerin) giderilmesine bağlıdır. Toz parçacık içindeki tane boyutuda önemlidir. Çok kristalli tanecikler çok sayıda tane sınırı içerirler ve bunlar da kütle akışına yardım eder ve sonuçta hızlı bir sinterleme verir [26].

b) Toz boyut dağılımı; Toz karakteristiği ile ilgili diğer önemli bir etken ise toz boyut dağılımıdır. Geniş toz boyut dağılım aralığı, sinterlemenin son adımı

önemli bir etkiye sahiptir ve bu kademede tane boyut dağılımı başlangıç tozlarındaki partikül boyut dağılımı ile benzer davranış gösterir. Sinterlemenin son adımında, dar bir tane boyut dağılımı yüksek sinter yoğunlukları için gereklidir. Dar tane boyut dağılımları yüksek homojenlik verir bu ise sinterleme esnasında yoğunluğu artırır. İlave olarak, homojen (üniform) tane boyut dağılımı, tozların paketlenmesini de homojen yapar ve sinterleme işleminden sonraki büzülme oranını azaltır [26].

c) Toz şekli; Küresel olmayan tozlar, birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir, bu ise sinterlemeyi hızlandırır. Ancak küresel olmayan şekilli tanecikler düşük ham yoğunluğa sahiptir. İstenilen yoğunluğa ulaşmak için tozlar eş tane şekilli olmalıdır.

d) Aglomerasyon; Yığınlar (agglomerate), küçük kütlelerdeki taneciklerin yüzey kuvvetleri ve/veya katı köprülerle birbirlerine bağlanmasıdır. Topaklaşma (aggregate) ise kaba bileşenlerin kuvvetlice bağlanması ve/veya reaksiyona girerek küme oluşturmuş taneciklere verilen isimdir. Aglomerasyon ve agregalar arasındaki boşluklar toz bileşenleri arasındaki boşluklardan daha büyüktür ve büyük boşluklar daha uzun sinterleme süreleri gerektirir. Ayrıca aglomerasyonların ve agregaların yoğunlaşması onların büzölmelerine yol açar ve bu da onlar arasındaki boşlukların daha da büyümesine neden olur. Ayrıca, yüksek aglomerasyona sahip tozların şekillendirilmesi esnasında da büyük poroziteler oluşur bu ise düşük sinter yoğunluğuna neden olur [26].

Katkı maddeleri: Katkı madde ilavesinin birçok amacı vardır. Toz işlem esnasında yoğunlaşmayı artırmak için katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. Genel olarak katkı maddelerinin yoğunlaşma üzerine ve diğer amaçlı etkileri aşağıda sıralanmıştır.

- Sıvı faz oluşturmak,
- İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini önlemek,
- Tane sınırlarını ayırmak,
- Malzemenin katı çözeltilisindeki katışığın difüzyon katsayısını etkilemek. Eğer tane büyümesinin por hapsedilmesi ile önendiği düşünülürse katkı maddeleri de difüzyon katsayısını değiştirerek tane büyümesini önleyebilir.
- Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey enerji oranını değiştirir.

Katkı maddelerinin sinterleme esnasında tane büyümesinin (kabalaşması) üzerine önemli etkisi vardır. Katkı maddeleri ilavesiyle tane büyümesi önlenmekte ve yoğunlaşma için ideal toz karakteristikleri korunmaktadır. Örneğin, partikül boyutu azaldıkça tane kabalaşma hızı da artmaktadır. Bu nedenle çok küçük taneler için tane büyümesini engellemek amacıyla katkı maddeleri ilavesi gerekmektedir. Büyük taneli metal tozlarında tane kabalaşması olmadığından tane küçültücü katkı ilavesi gerekmemektedir. Katkı madde ilavesinin bir diğer amacı ise sinterlemeyi aktifleştirmektir [26].

Sinterleme atmosferi: Sinterleme atmosferinin yoğunlaşma ve mikroyapı üzerine etkisi gaz çözünürlüğü, katkı ve toz ile reaksiyon ile ilgilidir.

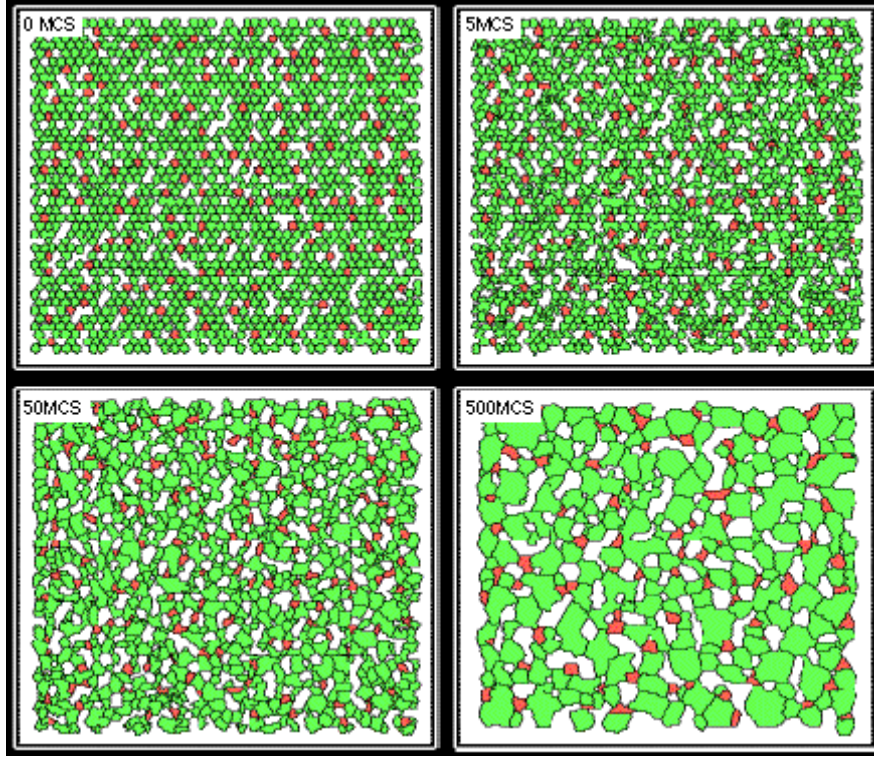
Sinterleme atmosferinin ilk etkisi seramiklerde veya metallerde gaz çözünürlüğü ile ilgilidir. Örneğin, Al_2O_3 sinterlenmesinde O_2 veya H_2 kullanıldığında teorik yoğunluğa ulaşılırken N_2 , He ve Ar gazları kullanıldığında yoğunluk düşük kalmaktadır çünkü bu gazlar Al_2O_3 içerisinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Eğer gazlar malzeme içinde çözünemezlerse kapalı porlar ile hapsolür ve yoğunlaşmayı engeller. Sinterleme atmosferi katkı maddeleri ile seçici olarak reaksiyona girebilir bu ise yoğunlaşma işlemi için çok önem taşımaktadır [26].

2.5.2 Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağılı olarak değişik metodlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır [27,26].

2.5.2.1 Katı faz sinterleme

Katı hal sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Malzemelerin taşınımını kolaylaştırmak için işlem yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır. Sinterleme işlemi süresince içyapıda sıvı faz oluşmaz ve bütün olaylar (difüzyon, yoğunluk artışı vb.) katı halde meydana gelir [29].

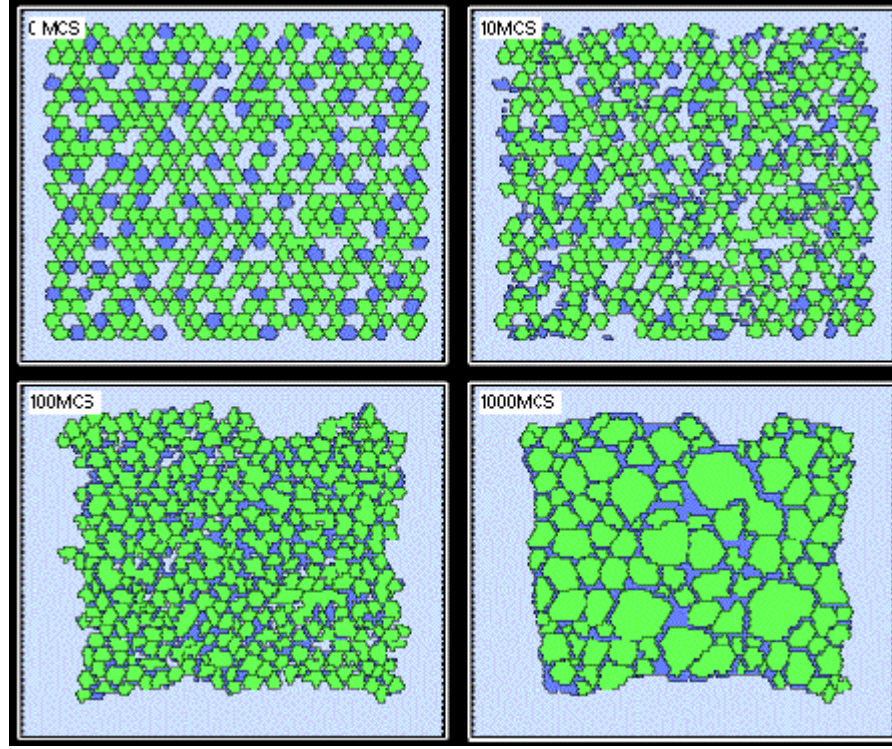


Şekil 2.7 : Katı Hal Sinterlemesi Aşamaları Şematik Görünüm [29]

2.5.2.2 Sıvı faz sinterleme

Bu proseste, sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum, özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülmektedir. Sıvı faz katı haldeki taneleri ıslatmakta ve taneler arasındaki ince kanallarda yüksek basınç meydana gelmektedir. Küçük tane boyutlarında, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleşme kolaylaşmaktadır. Sıvı faz sinterleşmesi silikat sistemlerin çoğunda görülmektedir.

Sıvı-faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşumu ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlemesinde sıvı fazın miktarı % 20'yi geçmez. Sıvı-faz sinterlemesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna karşın; sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıkta kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla, refrakter özellik aranmayan örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir [30].



Şekil 2.8 : Sıvı Faz Sinterlemesi Aşamaları Şematik Görünüm [30]

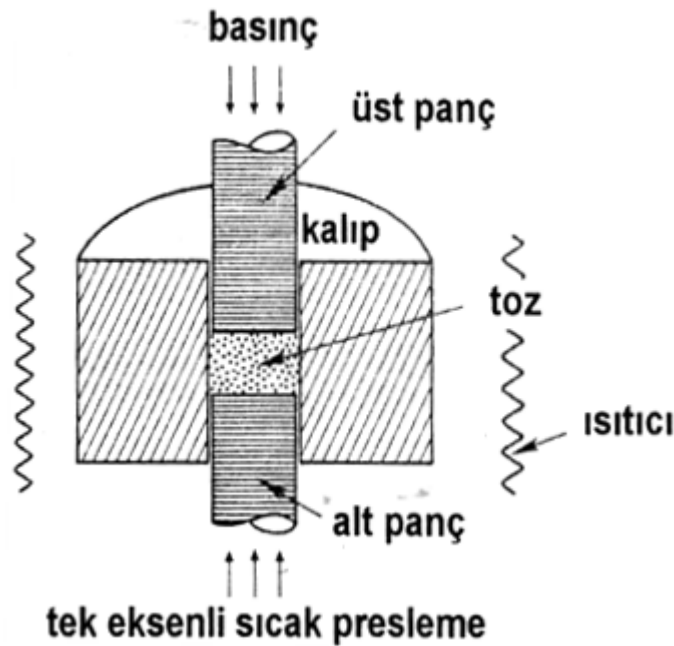
2.6 Basınç Yardımlı Sinterleme

Basınç yardımlı sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlemesinde kullanılan bir yöntemdir. Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı, düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur [31].

Basınç yardımı ile sinterleme 3 farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Bunlar, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleridir. Sıcak izostatik presleme ve sıcak presleme yöntemleri aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

2.6.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde aksel basınç ve fırın dirençlerinin yarattığı ısı ile birlikte sinterleme yapılabilen bir prosestir. Kuvvet genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanılır. Aksel bir kuvvet uygulanmasına rağmen kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir kuvvet dağılımı gözlenir. Sıcak presleme yavaş bir prosestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Sinterleme esnasında vakum altında çalışmanın getirdiği avantajlar ise porozitenin ortadan kalkması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Sıcak preslemede toplam deformasyon miktarı, kalıp kenarlarının deformasyonu sınırlamaları nedeniyle sıcak ekstrüzyon ve sıcak dövme göre daha az olmasına rağmen genellikle yüksek yoğunluklu parçaların üretimi mümkündür. En önemli problem uygun kalıp malzemesinin seçimidir. Kalıbın, presleme sıcaklığında plastik deformasyon göstermeden uygulanan basınca dayanması, sıcak tozla reaksiyona girmemesi gerekir. En çok kullanılan kalıp malzemesi grafittir. Berilyum, sement karbürler, nikel ve kobalt esaslı süperalaşımlar sıcak preslemenin kullanıldığı malzemelerdendir [29].



Şekil 2.9 : Sıcak Pres Şematik Görünümü [29]

B₄C'e ZrO₂ ilavesine benzer şekilde reaktif sıcak presleme tekniği ile TiO₂ ilavesiyle yapıda TiB₂ oluşturarak B₄C'ün sertlik ve tokluğunu da arttırmak mümkündür. V. Skorokhod ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yapısında hacimce %15 TiB₂

oluşturacak şekilde TiO_2 ve C'ü B_4C 'ye ilave etmiş, bu toz karışımını 2000 °C, 20 MPa'da argon atmosferinde 1 saat süreyle preslemişlerdir. Bu numunelerde yaklaşık teorik yoğunluğa ulaşılmış olup (yoğunluk $\geq\%$ 99) elde edilen eğme mukavemetleri 621 MPa ve kırılma tokluğu değerleri $6.1 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ civarındadır [36,37].

2.6.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Seramik ürünlerdeki yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla üç eksenel eşeksenel olarak uygulanarak tozların içersinde bulunduğu kap, içten ısıtmalı bir hazne ile ısıtılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Soğuk izostatik preslemeden farkı, basınç kamarasının bir fırın sistemi ile ısıtılmasıdır. Basınç argon veya helyum gazı ile sağlanır. Soğuk izostatik preslemede kullanılan plastik veya torbalar yerine metalik veya cam kalıplar kullanılır. Sıcak izostatik presleme koşulunda cam, viskoz akma göstererek toz ile birlikte homojen olarak deforme olur. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Sıcak izostatik presleme ilk defa refrakter metal tozlarının, seramiklerin ve sermetlerin (seramik-metal kompoziti) kompaktlanmasında kullanılmıştır. Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 - ZrO_2 gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır [29, 32].

2.6.3 Soğuk izostatik presleme (CPI)

Soğuk izostatik presleme basıncın sürekli ve her yönden eşit olarak uygulandığı bir sıkıştırma yöntemidir. Bu yöntemde toz malzemeler kalıp olarak hizmet eden esnek bir elastik kap içerisine yerleştirilir. Kalıp basınç kabının içindeki bir sıvı ortamına daldırılır ve böylece sıvıya uygulanan yüksek basınç sıvı yardımıyla sıkıştırılacak tozlara iletilerek, tozlar üzerinde bir hidrostatik basınç oluşturulur. Daha sonra kalıp basınç kabından çıkarılarak her bir parçanın kalıptan boşaltılması sağlanır. Sıvı ortam olarak su , yağ veya gaz kullanılabilir [29].

2.6.4 Spark plazma sinterleme(SPS)

SPS yöntemi, 90 yıllarda diğer basınçlı sinterleme yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Japonya başta olmak üzere birçok ülkede SPS hakkındaki araştırmalar artan hızla devam etmektedir. Şekil 2.10'da 1994-2004 yılları arasındaki SPS hakkında yapılan araştırma sayısı ve bu araştırmaların ülkeler bazında dağılımı verilmektedir [33].

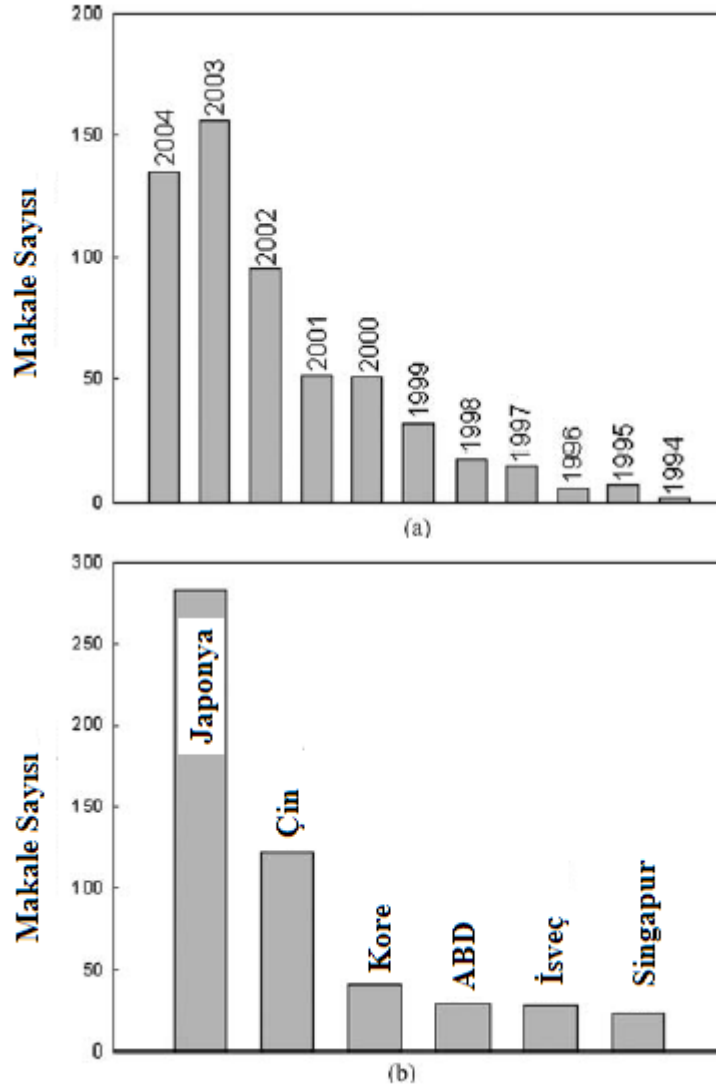
SPS tekniğinin temel çalışma prensibi yüksek akım yoğunluğundaki doğru elektrik akımının grafit kalıp sistemi ve kompakt hale gelmesi istenen tozun içinden geçirilmesidir. Bu sayede diğer bilinen sinterleme yöntemlerinin tersine SPS tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS sisteminde sisteme bağlı harici bir ısıtıcı yoktur, bunun yerine elektrik akımını oluşturan ve kalıp sistemine gönderen bir elektrik akım jeneratörü vardır. Bu sayede 600 °C/dakika gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabilir ve dolayısıyla sinterleme süresi dakikalar içerisinde tamamlanabilir [34].

Spark plazma sinterleme işlemi diğer sinterleme tekniklerine avantajları; genel olarak kolaylık, düşük maliyet ve yüksek hızda sinterleme olarak sıralanabilir. Geniş aralıkta çeşitli malzemeler sinterlenebilir. Örneğin, metaller, seramikler, polimerler, kompozitler ve termoelektrik semikondaktörler. Sıcak pres yöntemine göre % 20 - % 30 enerji tasarrufu sağlamaktadır. SPS prosesi yeni malzemelerin geliştirilmesinde önemli avantajlar sağlamıştır.

SPS prosesi önemli olarak 4 alanda getirdiği yeniliklerle öne çıkmıştır.

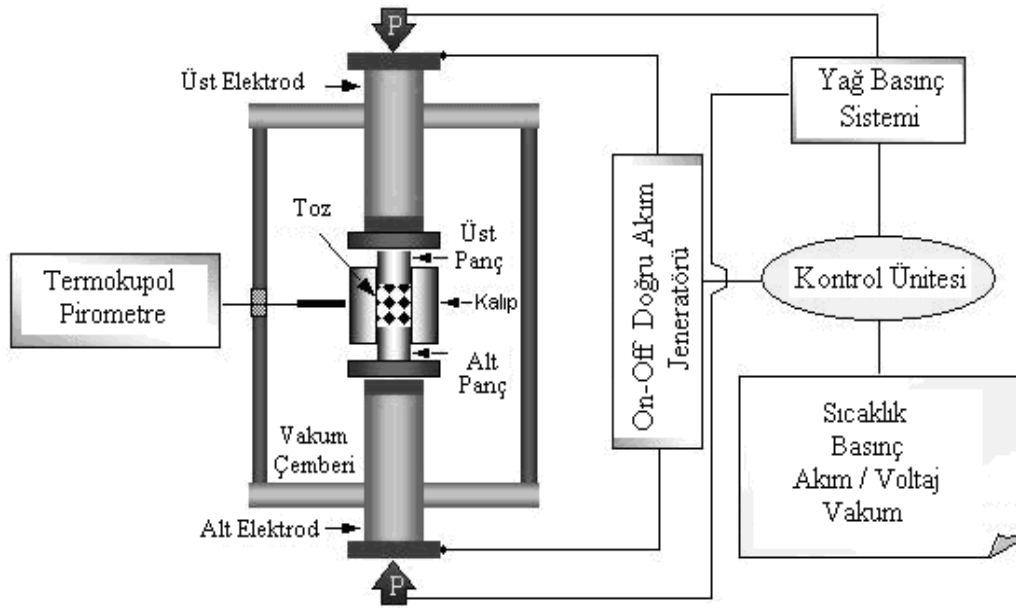
- Hızlı sıcaklık artışı, tane boyutu kontrolü, kontrollü sıcaklık gradyenti.
- Katı-katı, birbirine benzeyen ve benzemeyen malzemelerin sinterlenebilmesi. Titanyum alüminyum, fiber takviyeli seramikler, süper iletken metalik fiber takviyeli malzemeler, manyetik malzemeler, sert alaşımlar SPS prosesi ile üretilmiştir.
- Yüzey işlem tekniklerinde ve yüzey sertleştirme işlemlerinde, intermetalik malzemeler ve birbirine benzer olmayan metal ve cam gibi malzemelerin sinterlenmesi.

Polimerlerin katılaşmasından tek kristallerin geliştirilmesi, ötektik katıların sentezi ve diğer prosesler. Örneğin ince mikro yapıdaki nanometrik seviyedeki Al-Si tozlarının sinterlenebilmesi. % 100' lere yaklaşan tabi yoğunluk elde edilebilmesi.



Şekil 2.10 : a. 1994 -2004 Yılları Arasında SPS Hakkında Yayınlanan Makale Sayısı Yıllara Göre Dağılımı Grafiği,
b. 2004 Yılına Kadar Yayınlanan Makale Sayısının Ülkeler Bazında Dağılımı Grafiği

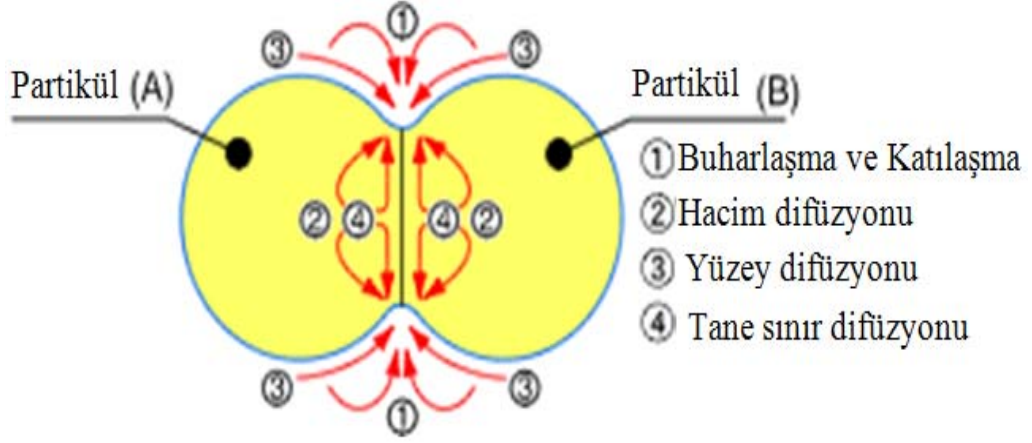
SPS sisteminde, dik ve tek eksenli basınçlama makinası, su soğutma sistemi vakum bölgesi, atmosfer kontrolü, doğru akım jeneratörü, SPS kontrol kısmı bulunmaktadır. Tozlar kalıp ile üst ve alt punchlar arasında tutulur. Basınç ve spark oluşumu sonucu sıcaklık çok kısa sürede 1000-2500 °C lere ulaşır ve yüksek kalitede sinterlenmiş numune oluşur.



Şekil 2.11 : SPS Cihazı Şematik Görünümü [36]

SPS’ te DC akımın kullanılmasıyla sinterleme esnasında partiküller üzerinde yüzey aktifliği ve temiz bir yüzey elde etme etkisi bulunmaktadır. Yüksek yoğunluklar, düzgün mikroyapı, düzgün tane sınırları ve düşük yüzey empüriteleri elde edilebilmektedir. Kullanım kolaylığı, sinterleme hızı ve enerjisinin tam olarak kontrolü sağlayan güvenilir bir yöntem olması geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan tozların üretilmesinde endüstriyel anlamda çekici bir yöntemdir. Karbür ve nitrürler gibi kovalent bağlanma karakteristiklerine sahip malzemelerde yüksek yoğunluk eldesi zor olduğundan SPS tekniği, bu malzemelerin sinterleme sıcaklığını düşürmekte, yoğunluk artışı ve mikroyapı kontrolü ile mekanik özelliklerini geliştirmektedir [35].

SPS prosesinin temeli elektriksel kıvılcım (Spark) boşaltılması olgusuna dayanır. Yüksek enerji sonucunda kıvılcım darbesi belirli sıcaklıkta kıvılcım plazması yaratır. Sıcak pres ve sıcak izostatik prese göre, SPS yüksek enerji darbelerini bir yerde toplayarak tanelerarası bağlanmada önemli gelişmeler göstermiştir. Geleneksel sinterleme yöntemlerine göre 200 °C ile 500 °C arasında daha düşük sıcaklıklarda sinterlemeye olanak sağlar. Buharlaşıma, ergime ve sinterleme sıcaklık artış süresi de dahil 5 ile 20 dakika arasında tamamlanır [35].



Şekil 2.12 : Boyun Verme Mekanizması [36]

Boyun verme mekanizmasında ise kıvılcım, tanelerarası boşlukta bulunarak buharlaşma ve tane yüzeyindeki ergimeyi gerçekleştirir. Boyun, tanelerin temas alanlarının etrafında oluşur. Plastik deformasyon ilerlemesiyle birlikte bu boyunlar gelişir ve yoğunlukta % 99' lara kadar ulaşılır [36].

Reaktif Spark Plazma Sinterleme, toz malzemelerin sinterlenmesi sırasında bir reaksiyonun meydana geldiği ve bu reaksiyon ürününün, sinterlenmiş ürünün tamamını ya da bir kısmını oluşturduğu sinterleme şeklidir. Sinterlenmemiş tozlar sıcaklık artışıyla reaksiyona girmekte ve uygulanan basınçla parça içindeki boşluklar elimine edilmeye çalışılmaktadır. B_4C-SiO_2-C sisteminde, sıcaklık artışıyla SiO_2 , C ve B_4C tarafından redüklenmekte ve yapı sıcaklık artışıyla B_4C-SiC kompozitine dönüşmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Bor karbür, Silisyum dioksit ve Karbon karası tozları karıştırılarak 1700 °C–1750 °C’de 5 dk. sinterleme süresi ve 1670 °C’de 15 ve 20 dk’lık sinterleme sürelerinde vakum atmosferinde Reaktif Spark Plazma sinterleme ile Bor karbür-Silisyum karbür kompoziti eldesi gerçekleştirilmiştir.

Reaktif Spark Plazma sinterleme deneylerinde kullanılan bor karbür tozları (HS ve HP Grade) Alman H.C Starck firmasından, silisyum dioksit tozu Alfa Easear firmasından, karbon karası ise İspanyol Elftex firmasından temin edilmiştir. Bu tozların özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Reaktif Spark Plazma Sinterleme deneylerinde kullanılan HP ve HS Kalite Bor karbür tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri [37]

	HP Kalite B ₄ C	HS Kalite B ₄ C
B: C Oranı	3,85	3,8
C	% 21,8	%22,2
N	% 0,7	%0,2
O	% 1	%1,2
Fe	% 0,05	%0,04
Si	% 0,15	%0,14
Al	% 0,05	%0,02
Diğer	% 0,5	%0,4
Spesifik Yüzey Alanı	6 - 9 m ² /g	15
Ham yoğunluk	1,5 – 1,7 g/cm ³	1,6
Boyut dağılımı:		
% 90	6,5 µm	2,8µ
% 50	2,5 µm	1,1µ
% 10	0,4 µm	0,3µ

Çizelge 3.2 : Reaktif Spark Plazma Sinterlemede kullanılan Karbon karasının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	% C	BET (m ² /g)	A.K. (% Ağ.)
Elftex 125	> 98	27	< 0.1

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmaların başlangıcında toz karışımları 6mm'lik SiC bilyeler kullanılarak WAB marka Turbula karıştırıcıda polietilen kaplarda, etanol ilavesi ile hazırlanmıştır. Bor karbür, silisyum dioksit ve karbon karası tozlarının ağırlık ölçümleri, Şekil 3.1'de gösterilen Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazi ile yapılmıştır. Şarj karışımları Turbolo tipli karıştırıcı yardımı ile polietilen şişeler içinde, SiC bilyeler kullanılarak hazırlanmıştır. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, Şekil 3.2'deki WTC Binder marka etüvde 80 °C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 µm elek açıklığına sahip elekler kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazi



Şekil 3.2 : WTC Binder Marka Etüv

Hazırlanan toz karışımları Şekil 3.3'deki SPS cihazında (Dr. Sinter marka 7.40MK-V model) belirlenen sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri vakum altında gerçekleştirilmiştir. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN olup bu yük malzemeye hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır. Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak

değişmekte olup, bu çalışmada kullanılacak olan tozlar için 40 MPa'dır. Kullanılacak kalıp sisteminin en dışında grafit gömlek, içerisinde grafit kalıp, en içinde ise numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyen grafit kağıt bulunmaktadır. Kullanılan kalıpların çapı 50 mm'dir.



Şekil 3.3 : Dr. Sinter 7.40 MK-V Marka SPS Cihazı

Sinterleme işleminden sonra elde edilen numunelerin kesim işlemi Lamplan M.M. 220 marka cihazda elmas kesiciler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Numune yoğunlukları Şekil 3.4'de verilen AND marka 1653 model Yoğunluk Ölçüm Cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4 : AND Marka 1653 Model Yoğunluk Ölçüm Cihazı

Sertlik ölçümleri Şekil 3.5'de gösterilen Struers marka sertlik ölçme cihazda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 : Struers Marka Duramin A300 Model Sertlik Ölçüm Cihazı

Numunelerin eğme mukavemetleri ise Şekil 3.6’da gösterilen Shimadzu Autograph cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

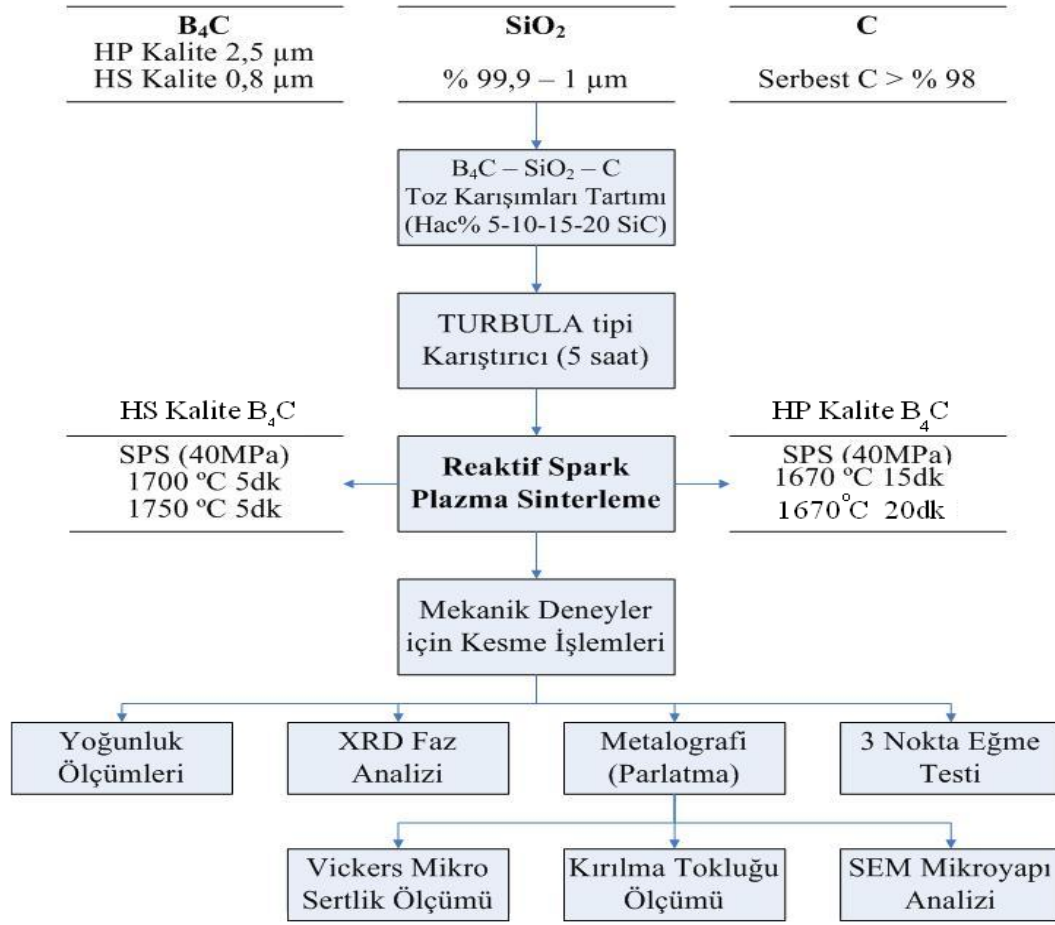


Şekil 3.6 : Shimadzu Autograph Eğme Cihazı

3.3 Deneylerin Yapılışı

Bor karbür silisyum dioksit ve karbon karası tozlarının karışımından kompozit malzeme üretimi Şekil 3.7’de verilen akış şeması takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların ilk kısmında farklı bileşimler için (%5, %10, %15, %20 SiC) farklı sıcaklıklarda Reaktif Spark Plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenerek elde edilen disk B₄C/SiC kompozitinin fiziksel, mekanik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Sinterlemede HS Kalite B₄C tozları 1700 °C ve 1750 °C için 5’er dk, HP Kalite B₄C tozları ise 1670 °C için 15 dk. ve 20 dk. sinterleme süresi ile vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında tutularak sıcaklığın ve sinterleme sürelerinin etkisi gözlemlenmiştir. Reaktif spark plazma sinterleme işlemi sonrası nihai ürün olarak elde edilmek istenilen boyutlar 5 cm çapında, 0,5 cm kalınlığında plakalar olduğundan kullanılan toz malzeme miktarı HS kalite ve HP kalite için Çizelge 3.3 ve 3.4’de detaylarıyla verildiği gibi, karışımın teorik yoğunluğu baz alınarak

belirtilen hacime göre hesaplanmıştır. Şekil 3.7’de deneylerin yapılış akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.7 : Deneylerin Yapılışının Şematik Gösterilişi

Akabinde numuneler yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve mikroyapı çalışmalarıyla karakterize edilmiştir.

Çizelge 3.3 : Spark Plazma Sinterleme deneylerinde kullanılan HS Kalite B₄C başlangıç toz karışımlarının miktarları.

Karışım Oranları (%Hac.)	Hedeflenen ürünlerdeki %SiC	B ₄ C (g)	SiO ₂ (g)	C (g)	Toplam (g)
1. SERİ	%5	23,49	2,34	0,936	26,766
2. SERİ	%10	22,25	4,71	1,884	28,844
3. SERİ	%15	21,03	7,06	2,826	30,916
4. SERİ	%20	19,78	9,42	3,768	32,968

Çizelge 3.4: Spark Plazma Sinterleme deneylerinde kullanılan HP Kalite B₄C başlangıç toz karışımlarının miktarları.

Karışım Oranları, (% Hac.)	Hedeflenen ürünlerdeki %SiC	B ₄ C (g)	SiO ₂ (g)	C (g)	Toplam (g)
1. SERİ	%5	23,49	2,34	1,404	27,234
2. SERİ	%10	22,25	4,71	2,826	29,786
3. SERİ	%15	21,03	7,06	4,239	32,329
4. SERİ	%20	19,78	9,42	5,652	34,852

Bütün deneylerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numuneler tamamen soğuduktan sonra mekanik deneyler için kesme işlemine geçilmiştir. Kesme işlemleri elmas disk ile Lamplan M.M. 220 marka kesicide gerçekleştirilmiştir.

Numuneler daha sonra sertlik ölçümleri Struers marka sertlik ölçüm cihazında (500 gr/f) yük uygulanarak sertlik değerleri ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümleri AND marka yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibi kullanılarak otomatik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerlerden sonra 3.1 formülüne göre numunelerin nispi yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$d_T = d_1 / d_2 \times 100 \quad (3.1)$$

d_1 = numunenin ölçümler sonunda ortaya çıkan yoğunlukların ortalaması

d_2 = numunenin toz karışım oranları baz alınarak teorik yoğunluğu

d_T = elde edilen nihai yoğunluk

Farklı sıcaklıklardaki ve farklı bileşimlerdeki numunelerin yoğunlukları hesaplandıktan sonra, numunelerin kırık yüzeyleri kullanılarak joel 7100 marka elektron mikroskopunda ikincil elektron mikroskobu (SEI) bileşim görüntüleri alınmıştır. Aynı numuneler kullanılarak X'Pert PRO Panalytical difraktometresinde X-ışınları analizleri yapılmıştır.

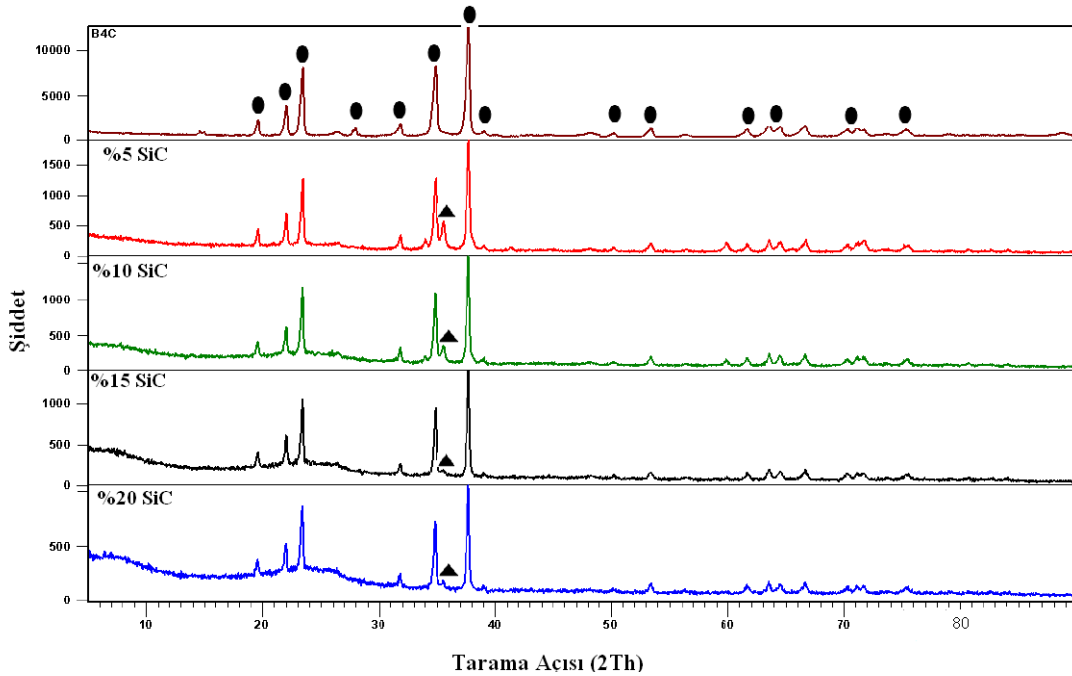
Numunelerin sertlik ölçümleri Struers Duramin A-300 model sertlik cihazında 1 kg. yük kullanılarak sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin 3 nokta eğme mukavemetleri ise Shimadzu Autograph Eğme Cihazı'nda ölçülmüştür.

4. DENEY SONUÇLARI

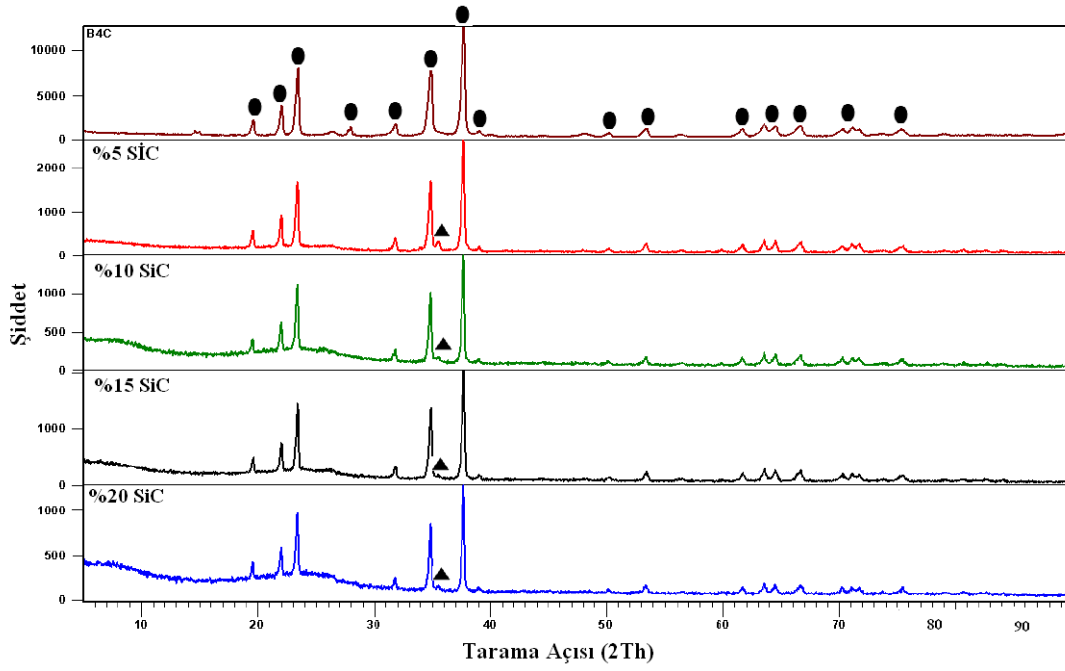
4.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İncelemeleri

Farklı silisyum karbür içeriklerini oluşturacak şekilde hazırlanmış bor karbür, silisyum dioksit ve karbon karışımlarının 1700 °C ve 1750 °C’de 5’er dk. ve 1670 °C’de 15 ve 20’şer dk. ile 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde reaktif spark plazma sinterlenme ile elde edilen numunelerin faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir. HP ve HS Kalite B₄C içeren başlangıç tozlarına ait X-ışınları analizleri Şekil 4.1 ve 4.2’ de verilmiştir.

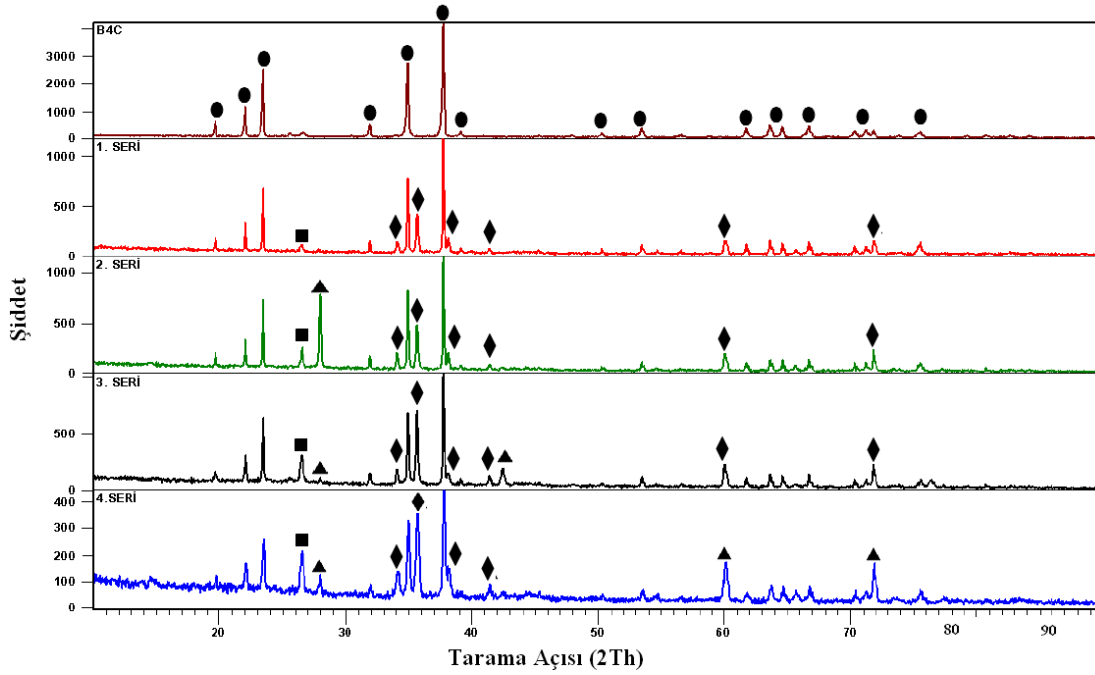
Şekil 4.3’de ve 4.4’de % 0, % 5, % 10, % 15, % 20 SiC içerecek şekilde hazırlanmış numunelerin 1700 °C’da ve 1750 °C’de, 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları difraktogramları verilmiştir.



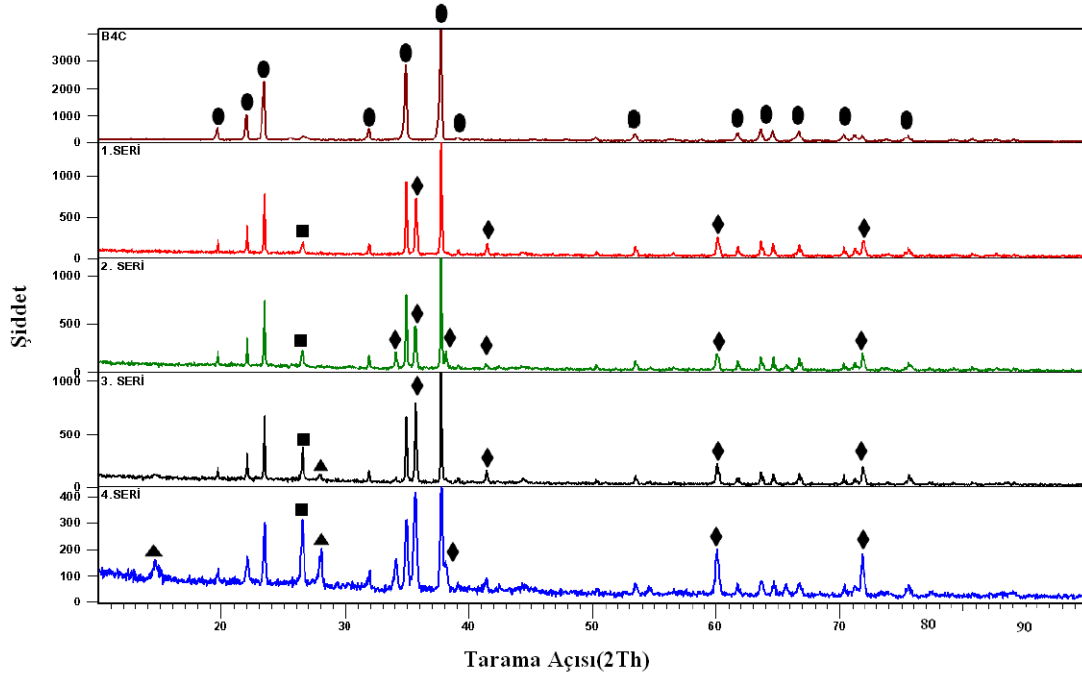
Şekil 4.1 : HS Kalite B₄C içeren başlangıç toz karışımlarının X ışınları analizleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlar. (●: B₄C, ▲: SiO₂)



Şekil 4.2 : HP Kalite B_4C içeren başlangıç toz karışımlarının X ışınları analizleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlar. (●: B_4C , ▲: SiO_2)



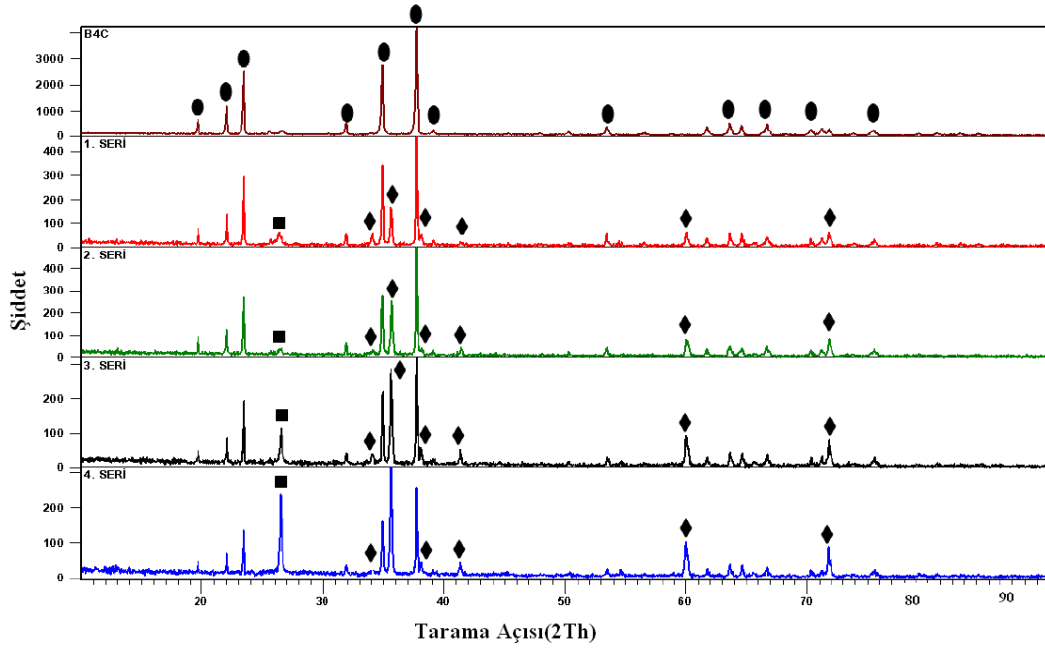
Şekil 4.3 : 1700 °C’da 40MPa basınçta, vakum atmosferinde 5dk. sinterlenmiş HS Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B_4C , ◆: SiC ■: C, ▲: SiO_2)



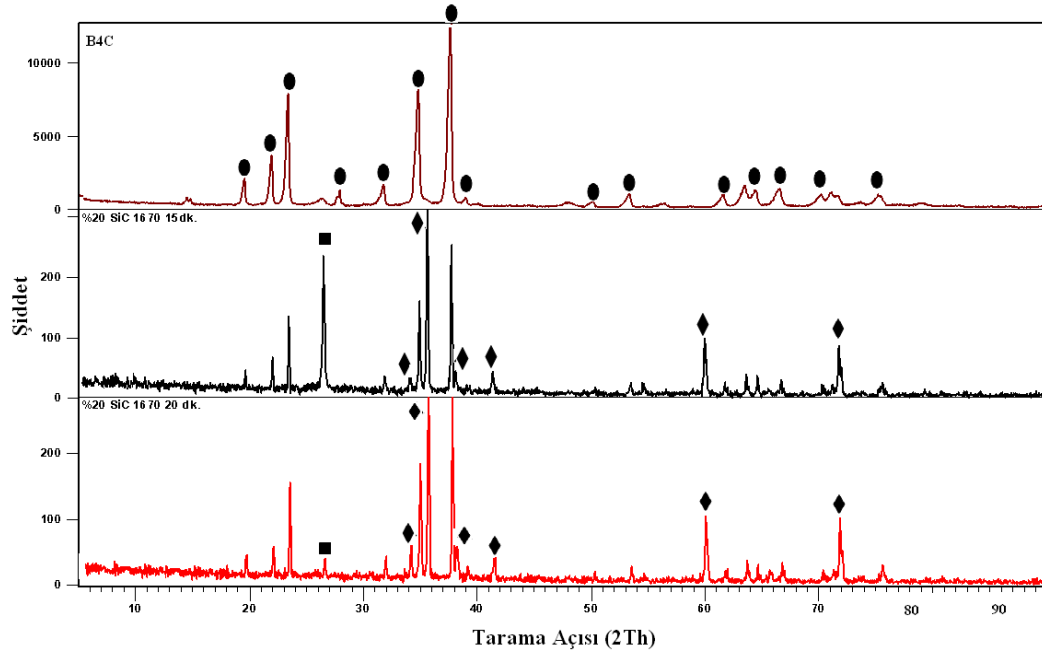
Şekil 4.4 : 1750 °C’da 40MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk sinterlenmiş HS Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B₄C, ◆:SiC,■:C,▲:SiO₂)

Her iki sinterleme koşulunda da yapıya ilave edilen SiO₂ ve karbon miktarı arttıkça, difraksiyon paternlerinde SiC’ü temsil eden pikin şiddeti artmaktadır. Yapılarda B₄C ve SiC dışında az miktarda redüklenmeyen SiO₂ ve karbon fazına rastlanmıştır.

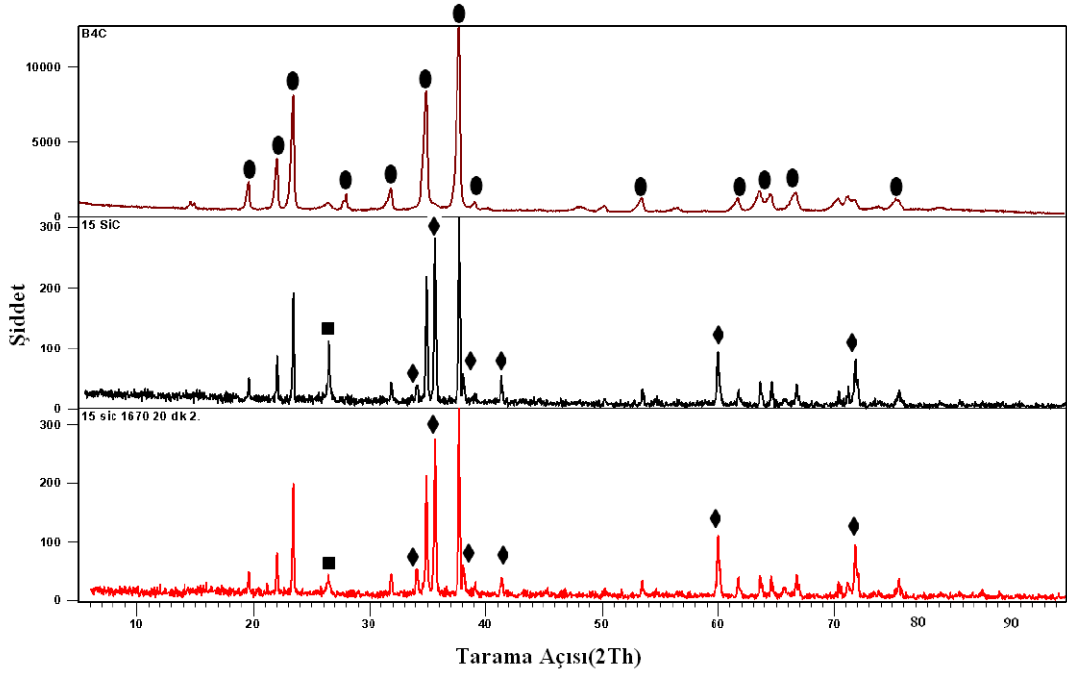
Şekil 4.5’de % 0, % 5, % 10, % 15, % 20 SiC içerecek şekilde hazırlanmış numunelerin 1670 °C’de, 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde 15 dk. reaktif spark plazma sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin X-ışınları difraktogramları verilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7’de ise 1670 °C ’de HP kalite B₄C tozlarından elde edilen % 15 ve % 20 SiC içeren numunelerin 15 ve 20 dk. sinterleme süresi ile elde edilen x ışınları difraktogramları bulunmaktadır.



Şekil 4.5 : 1670 °C’da 40MPa basınçta, vakum batmosferinde 15 dk sinterlenmiş HP kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (a) % 0 SiC, (b) % 5 SiC, (c) % 10 SiC (d) % 15 SiC, (e) % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış tozlardan hareketle.(●: B₄C, ▲:SiC,■:C)



Şekil 4.6 : 1670 °C’da 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde % 20 SiC içeren ve 15 dk ve 20 dk. sinterlenmiş HP Kalite numunelerin difraksiyon paternleri; (●: B₄C, ▲:SiC,■:C)



Şekil 4.7 : 1670 °C’da 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde % 15 SiC içeren ve 15 dk ve 20 dk. sinterlenmiş HP Kalite numunelerin difraksiyon paternleri. (●: B₄C, ▲:SiC,■:C)

4.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve SiC Miktarı ile Değişimi İncelemeleri

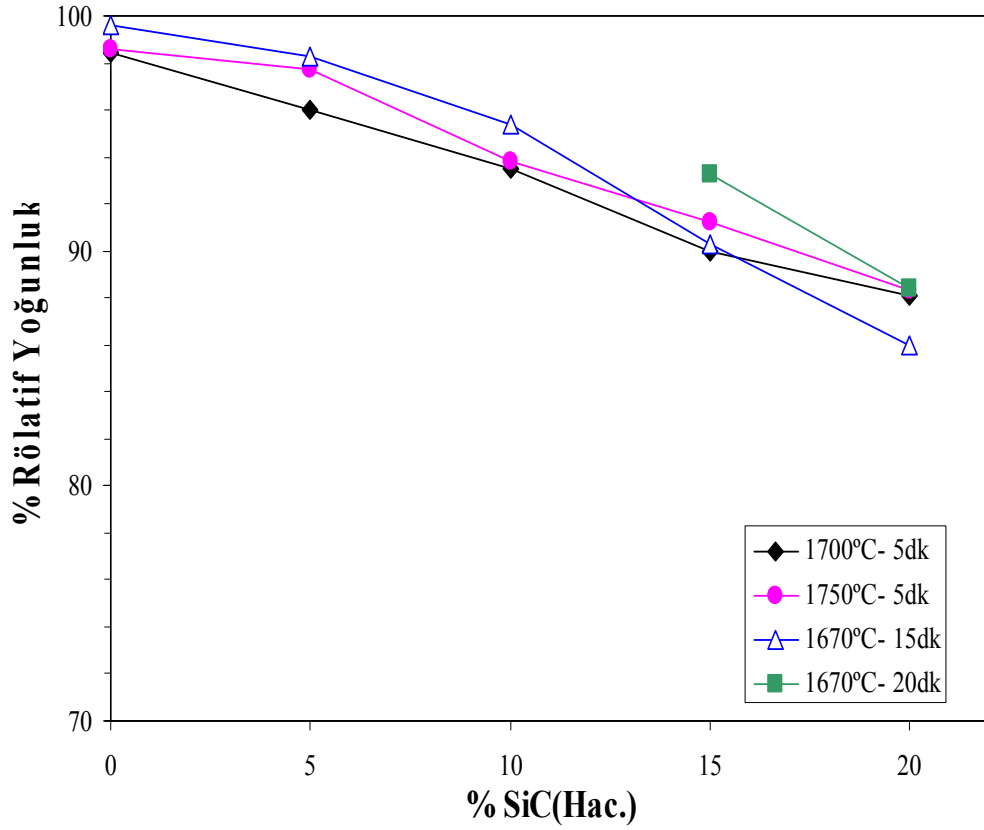
Reaktif Spark Plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuş numunelerin yoğunluk değerleri, Şekil 3.4’de gösterilen AND GR 200 Hassas yoğunluk cihazında Archimed metodu ile ölçülmüştür. 1700 °C–1750 °C’de 5 dk HS Kalite B₄C tozu içeren karışım ve 1670 °C’de 15–20 dk. sinterleme süresi ile HP Kalite B₄C tozu içeren karışımın 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde yapılmış olan sinterleme işlemleri sonucu elde edilmiş yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.8’de her bir bileşim için, nispi yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile değişimini gösteren grafik görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Farklı SiC içeriklerinde, farklı sıcaklık ve sürelerde spark plazma sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değerleri (%)

	1700 °C 5dk	1750 °C 5dk	1670 °C 15dk	1670 °C 20dk
	HS Kalite	HS Kalite	HP Kalite	HP Kalite
	Teorik Yoğ.(g/cm ³)	Ölçülen Yoğ.(g/cm ³)	Ölçülen Yoğ. (g/cm ³)	Ölçülen Yoğ. (g/cm ³)
% 100 B ₄ C	2,52	2,48	2,49	2,51
B ₄ C-%5 SiC	2,55	2,45	2,49	2,51
B ₄ C-%10 SiC	2,58	2,41	2,42	2,47
B ₄ C-%15 SiC	2,62	2,36	2,39	2,37
B ₄ C-%20 SiC	2,65	2,34	2,34	2,35
	Teorik Yoğ. (g/cm ³)	Rölatif Yoğ. (%)	Rölatif Yoğ. (%)	Rölatif Yoğ. (%)
% 100 B ₄ C	2,52	98,5	98,6	99,6
B ₄ C-% 5 SiC	2,55	96,0	97,7	98,3
B ₄ C-% 10 SiC	2,58	93,5	93,8	95,4
B ₄ C-% 15 SiC	2,62	90,0	91,2	90,3
B ₄ C-% 20 SiC	2,65	88,1	88,3	88,6

1700 °C’da vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme sonucu SiC içermeyen numunenin nispi yoğunluğu % 98,5 mertebesinde iken, yapıda % 5 SiC oluşması durumunda nispi yoğunluk % 96’lara düşerken, % 10’un üzerinde SiC oluşması durumunda % 93,5 ’ten % 90’lara ve % 20 SiC içeriğinde ise % 88,1 mertebesine kadar düşmüştür.

1750 °C’da 5 dk sinterleme süresi ile 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde HS Kalite B₄C tozlarına gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde, %0 SiC durumunda nispi yoğunluk % 98,6 bulunmuştur. Yapıda SiC’ün artışı ile nispi yoğunluk değerlerinde azalma gözlenmiş olup, %5SiC iken % 97,7 , % 10 SiC iken % 93,8 , % 15 SiC iken % 91,2 , %20 SiC iken ise % 88,3 nispi yoğunluk değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 4.8 : 40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin nispi yoğunluklarının SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.

1670 °C’de 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde 15 dk. sinterlenen HP Kalite B₄C tozlarının rölafif yoğunluk değerleri ise yine yapıdaki SiC miktarının oluşumunun artmasıyla azalmış, % 5 SiC içeriğinde rölafif yoğunluk değeri % 98,3 iken % 20 SiC içeriğinde bu değer % 88,6’a kadar düşmüştür. 1670 °C’de 20 dk sinterleme süresi ile vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında sinterlenen %15 ve % 20 SiC içeren numunlerin rölafif yoğunlukları ise aynı şekilde artan SiC miktarına bağlı olarak düşüş göstermiş bu değerler % 15 SiC içeren numunede % 93,3, % 20 SiC içeren de ise % 88,6 olarak bulunmuştur.

4.3 Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığı ve SiC İçeriğinin Sertliğe ve Kırılma Tokluğuna Etkisi

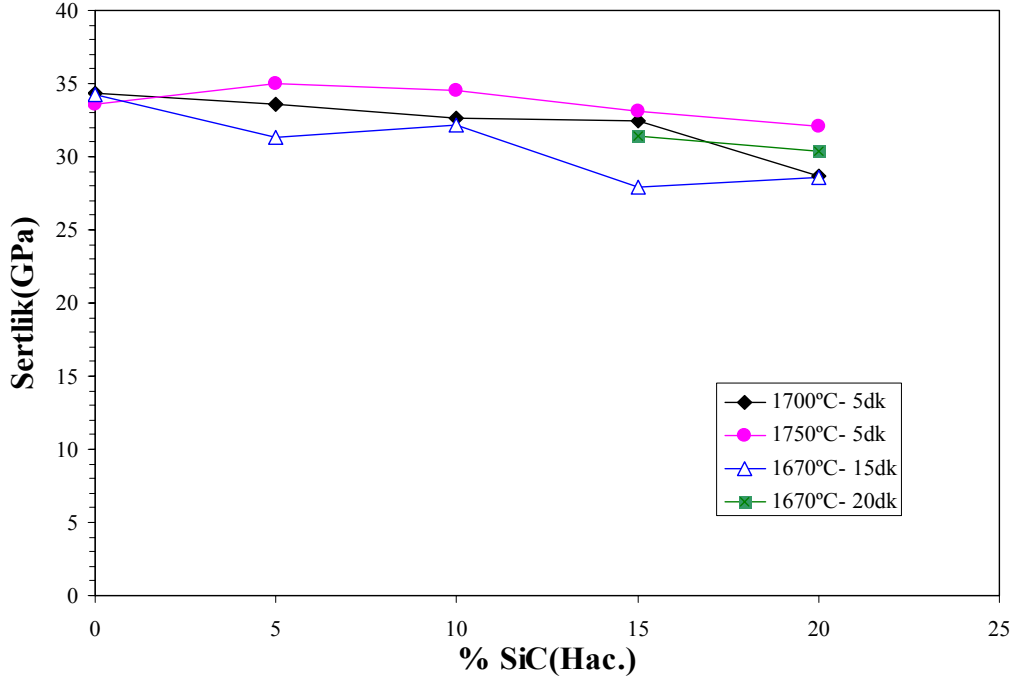
Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri, Şekil 3.5’de gösterilmiş olan Struers Duramin A300 marka sertlik ölçüm cihazında 1 kg’lık yük kullanılarak

yapılmıştır. Sırasıyla 1700 °C–1750 °C sıcaklıklarda vakumda, 40 MPa basınçta, 5dk. süre ile ve 1670 °C’de 15 ve 20 dk sinterleme süreleri gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucunda elde edilmiş olan mikro sertlik değerleri GPa cinsinden verilmiştir. Farklı sinterleme sıcaklığı ve yapıda oluşan SiC miktarına bağlı olarak, sertlik değişim grafiği ise Şekil 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Sertliğin reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin SiC içeriği ile değişimi(GPa).

Sertlik Değerleri(GPa)	%100 B ₄ C	% 5 SiC	%10 SiC	%15 SiC	%20SiC
1700 °C 5 dk	34,3 ± 1,3	33,6 ± 1,7	32,6 ± 2,1	32,5 ± 2,5	28,7 ± 4,8
1750 °C 5 dk	33,6 ± 1,3	35 ± 1,7	34,5 ± 1,7	33,1 ± 2,7	32,1 ± 1,7
1670 °C 15 dk	34,2 ± 1,2	31,3 ± 1,5	32,2 ± 2,1	27,9 ± 1,9	28,6 ± 1,6
1670 °C 20 dk	-	-	-	31,43 ± 2,6	30,4 ± 2,1

1700 °C ve 1750 °C vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme işlemi sonucu numunenin % SiC içeriği arttıkça sertlik değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 1700 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucu artan % SiC miktarına bağlı olarak sertlik 34,3 GPa’dan 28,7 GPa değerine düşmüş dolayısıyla yüksek oranlarda SiC ilavesinin malzemenin sertliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir. 1750 °C’de 5 dk. sinterleme süresi ile gerçekleştirilen deneylerde ise sertlik değerlerinin yapıda oluşan SiC miktarı arttıkça, 35 GPa’dan 32 GPa’a kadar düşüş göstermiştir. 1670 °C 15 dk. reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin sertlik değerleri ise % 5 SiC içeren numunede 31,3 GPa’dan % 20 SiC için bu değer 28,6 GPa’a düşmüştür. Aynı şekilde 1670 °C’de %15 ve % 20 SiC için ölçülen sertlik değerleri de sırasıyla 31,43 GPa ve 30,4 GPa bulunmuştur. En yüksek sertlik değerlerine 1750 °C’de % 10 SiC içeren, vakum atmosferinde 40 MPa basınçta, 5 dk. süre ile reaktif spark plazma sinterleme işlemiyle ulaşılmış olup, bu değer 35 GPa’dır.



Şekil 4.9 : 40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin sertlik değerlerinin SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.

Kırılma tokluğu değerlerine bakıldığında, monolitik bor karbürün kırılma tokluğu $2,7\text{MPa.m}^{-1/2}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3'te farklı sıcaklık ve sinterleme süreleri için değişik % SiC içeriklerine göre bulunan kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Kırılma Tokluğunun reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin SiC içeriği ile değişimi ($\text{MPa.m}^{-1/2}$).

$K_{IC}(\text{MPa.m}^{-1/2})$	B ₄ C- %5 SiC	B ₄ C-%10 SiC	B ₄ C-%15SiC	B ₄ C-%20 SiC
1700 °C 5 dk	3,4	4,2	3,7	-
1750 °C 5dk	3,2	3,1	3,8	-
1670 °C 15 dk	3,77	2,84	-	-
1670 °C 15 dk	-	-	3,44	-

İlave edilen % SiC içeriğiyle beraber tüm B₄C/SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri % 100 B₄C içeren numunenin kırılma tokluğuna göre daha yüksek bulunmuştur. En yüksek kırılma tokluğu değeri 1700 °C'de %10 SiC içeren numunede 5 dk. sinterleme sonucu $4,2\text{MPa.m}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

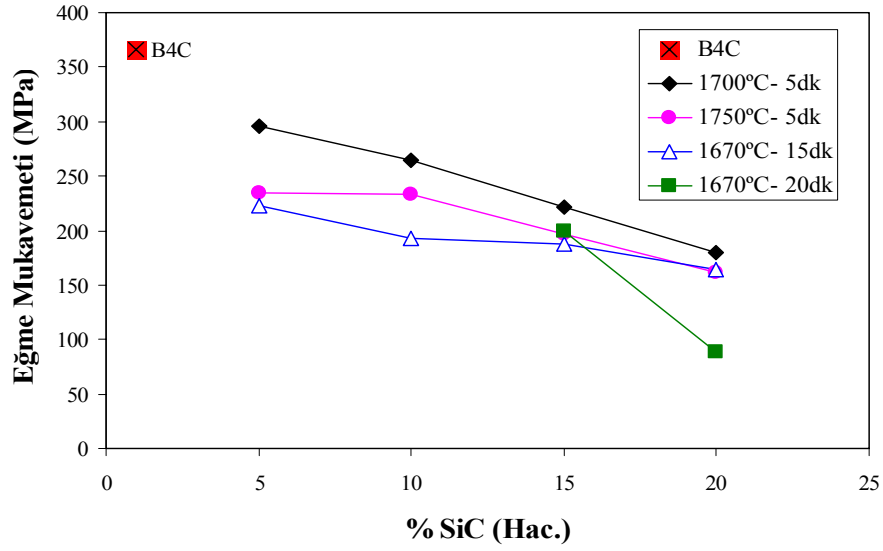
4.4 Eğme Mukavemeti İncelemeleri

Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemetleri Şekil 3.6'da gösterilen Shimadzu Autograph Eğme Cihazı'nda yapılmıştır. 1700 °C, 1750 °C ve 1670 °C'de yapılan spark plazma sinterleme işlemleri sonucu elde edilen numunelerin eğme mukavemet değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Eğme Mukavemeti değerlerinin reaktif spark plazma sinterleme sıcaklığı ve kompozitin % SiC içeriği ile değişimi (MPa).

Eğme Mukavemeti (MPa)	%5 SiC	%10 SiC	%15 SiC	%20 SiC
1700 °C 5 dk	296	264	221	180
1750 °C 5 dk	235	233	197	161
1670 °C 15 dk	223	193	188	164
1670 °C 20 dk	-	-	200	89

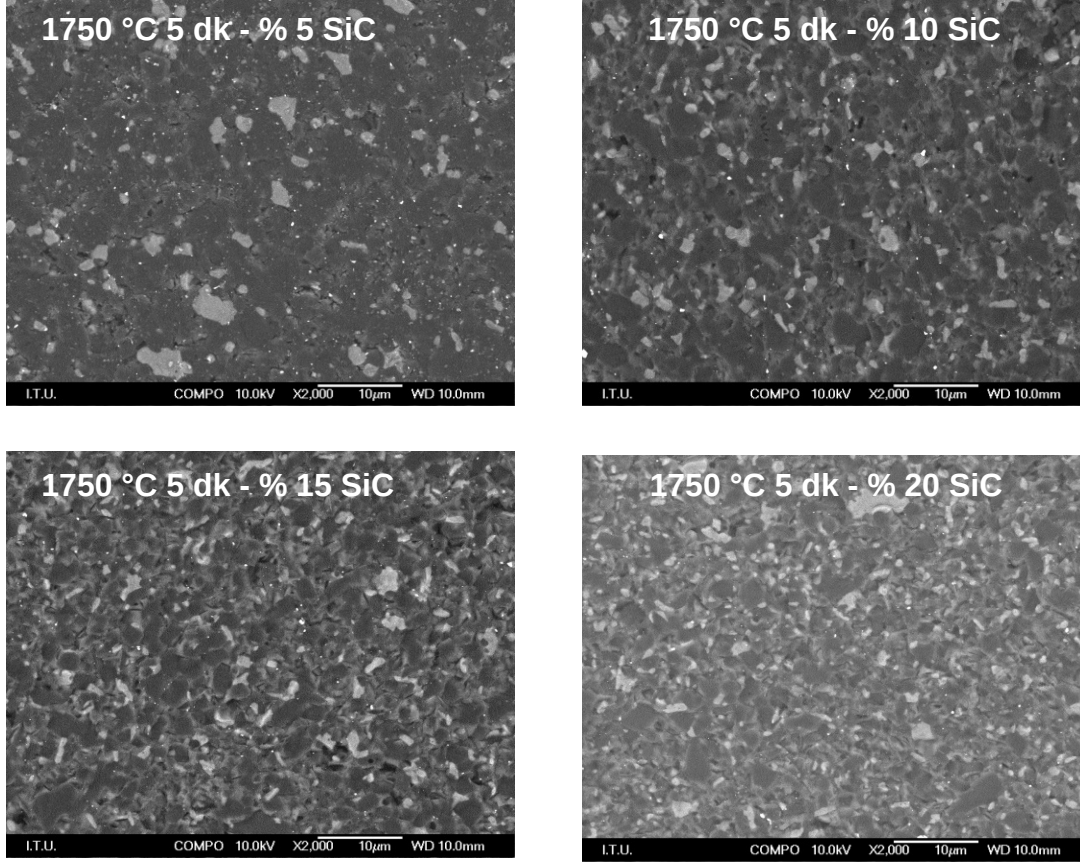
İlavesiz B₄C'ün eğme mukavemeti 366 MPa olarak bulunmuştur. 1700 °C'de 5 dk 40 Mpa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenmiş numunenin eğme mukavemeti % 5 SiC içeren numune için 296 MPa'dan artan SiC oranıyla 180 MPa'a kadar düşüş göstermiştir. Aynı şekilde 1750 °C'de elde edilen numunelerin eğme mukavemetleri ise % 5 SiC içeriğinden % 20 SiC'e gidildikçe 235 MPa'dan 161 MPa'a kadar inmiştir. 1670 °C 15 dk ve 20 dk. sinterleme süresi sonucunda da eğme mukavemetlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 4.10 % SiC oaranı ve farklı sinterleme sıcaklıkları ile değişen eğme mukavemeti değerlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir.



Şekil 4.10 : 40 MPa basınçta vakum atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemet değerlerinin SiC miktarı ve sıcaklık ile değişimi.

4.5 Mikroyapı İncelemeleri

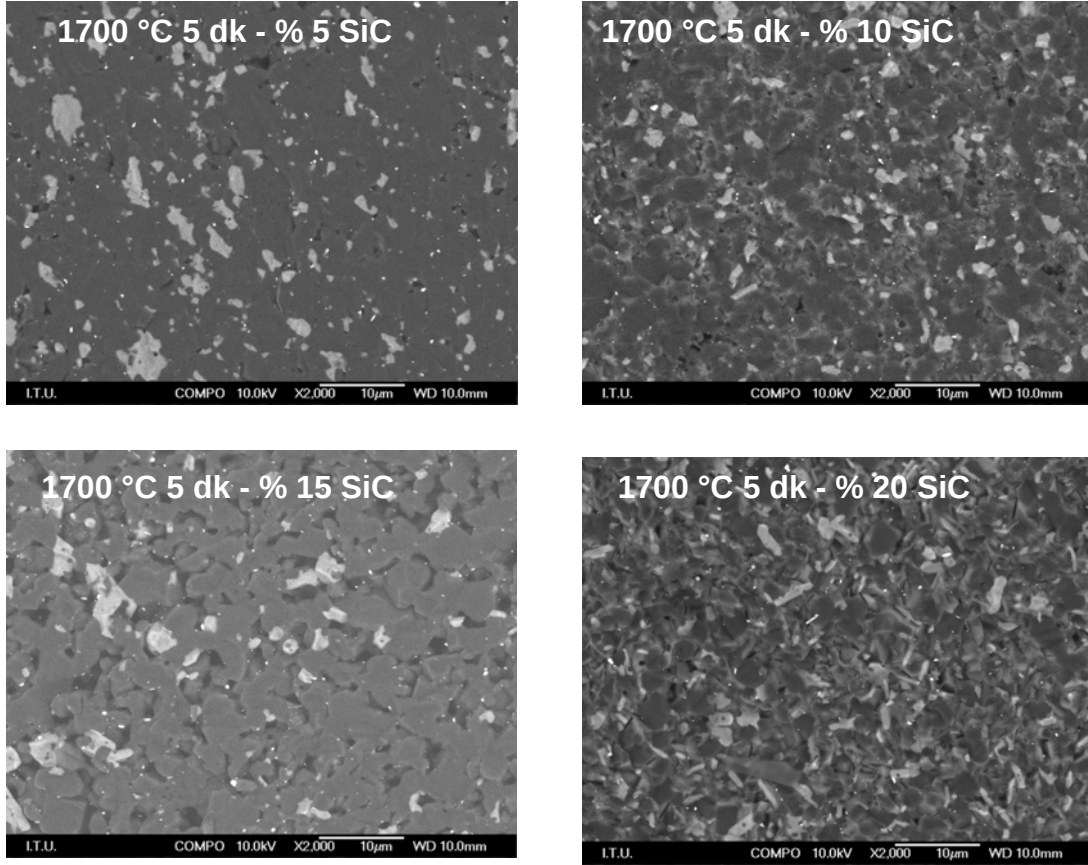
1750 °C, 40 MPa, vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde en yüksek yoğunluk değerleri elde edildiğinden, bu şartlarda farklı SiC içeriklerine sahip numunelerin mikro yapıları elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiş ve 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri (BSE), Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.12’de ise 1700 °C’de farklı SiC içeriklerine sahip tozlar için gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucu elde edilen numunelerin 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 4.11 : 1750 °C’da 40 MPa basınçta, HS kalite tozların 5 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen % 5, 10, 15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.

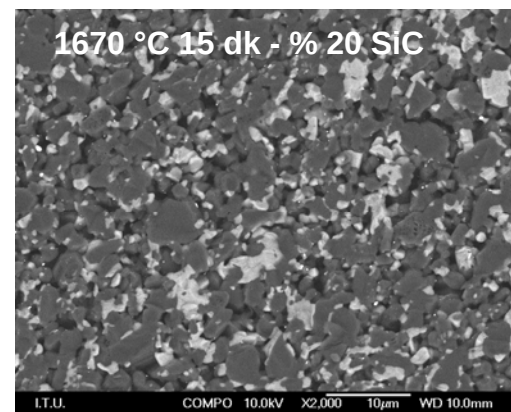
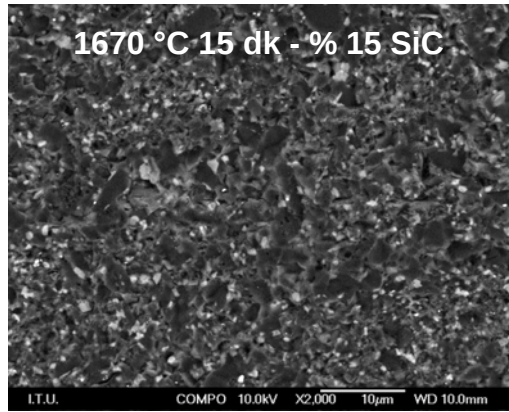
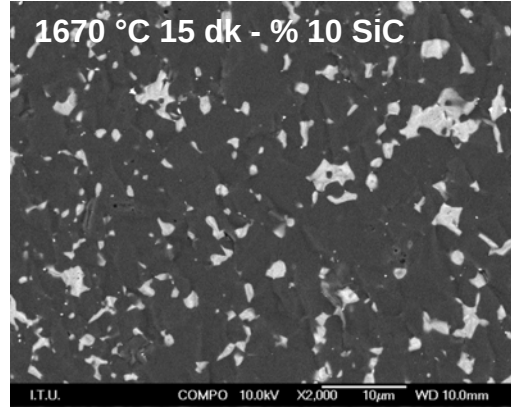
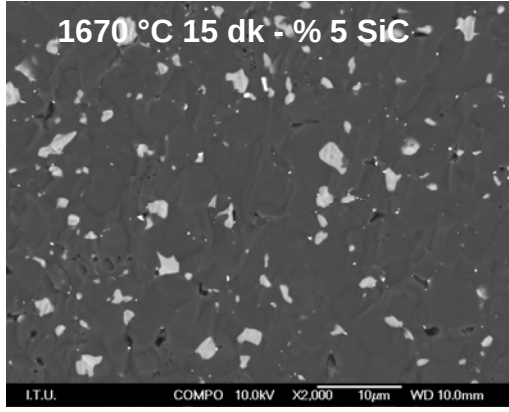
Yapılan EDS analizi ile kırık yüzey görüntülerinde beyaz olarak gözlenen yapının SiC olduğu, koyu renk olan diğer fazın ise B_4C ’den oluştuğu saptanmıştır. Reaktif Spark plazma sinterleme işleminde şarja ilave edilen SiO_2 ve C miktarı arttıkça, Şekil 4.6’de görüldüğü gibi sinterlenmiş yapıdaki SiC miktarı artmaktadır.

1700 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucu elde edilen numunelerin Şekil 4.12’deki mikroyapılarına bakıldığında, ilave edilen SiO_2 ve karbon oranı arttıkça daha az SiC oluştuğu görülmektedir. Bu stokiometrik orandan daha az karbon ilavesi sonucu, SiO_2 ’nin tamamının SiC’e dönüşmemiş olması şeklinde açıklanabilir. Yapılan EDS analizleri sonucu yapıda görülen gri bölgeler SiO_2 fazını, siyah bölgeler B_4C ’i ve beyaz bölge ise SiC’ü temsil etmektedir.

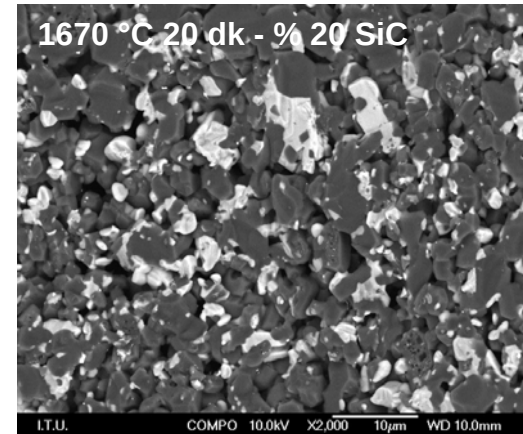
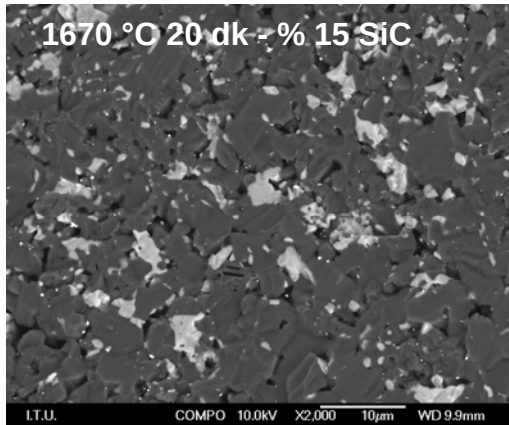


Şekil 4.12 : 1700 °C’da 40MPa basınçta, HS kalite tozların 5 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen % 5,10,15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.

1670 °C’de HP kalite tozlar kullanılarak gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucu elde edilen numunelerin Şekil 4.13’deki mikroyapılarına bakıldığında, ilave edilen SiO₂ ve karbon oranı arttıkça SiC fazının miktarda artmaktadır. Yapılan EDS analizleri sonucu yapıda görülen siyah bölgeler B₄C’i ve beyaz bölge ise SiC’ü temsil etmektedir. Şekil 4.14’te sinterleme süresinin yetersiz kalmasından dolayı % 15 ve % 20 SiC’ün 20’şer dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin 2000X büyütmedeki Kırık Yüzey Bileşim görüntüsü verilmiştir. Artan sinterleme süresi sayesinde SiO₂ ve C tozlarının daha fazla reaksiyona girmesinden dolayı SiC miktarı arttığı görülmektedir.



Şekil 4.13 : 1670 °C’da 40MPa basınçta, HP kalite tozların 15 dk. süre ile Reaktif Spark plazma sinterlenmesi ile elde edilen %5, 10, 15 ve 20 SiC içeren numunelerin 2000 X büyütmedeki kırık yüzey bileşim görüntüleri.



Şekil 4.14 : 1670 °C’de 40MPa basınç ve vakum atmosferinde 20 dk. Sinterlenmiş (HP Kalite) SPS Numunelerinin 2000X Büyütmedeki Kırık Yüzey Bileşim Görüntüleri

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Reaktif Spark Plazma Sinterlenmiş Numunelerin Bileşim Değişimi İrdemeleri

5.1% 5, % 10, % 15 ve % 20 SiC oluşturacak şekilde hazırlanmış B₄C, SiO₂ ve C toz karışımlarının 1700 °C ve 1750 °C’de 5’er dakika, 1670 °C’de 15 ve 20’şer dk 40 MPa basınçta, vakum atmosferinde sinterlenmesi ile her üç sıcaklık değerinde yapıya ilave edilen SiO₂ ve C miktarı arttıkça oluşan SiC fazının miktarının arttığı X-ışınları difraktometresiyle izlenmiştir. Fakat 1700 °C ve 1750 °C’de Reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerin bileşiminde yapıda B₄C ve SiC’den farklı olarak, SiO₂ ve Karbon fazlarına rastlanmıştır. Bu durum, sinterleme süresinin SiO₂’nin tamamının C ile reaksiyona girmesi için yeterli olmadığından kaynaklanmaktadır. 1670 °C’de 20 dk. sinterlenmiş numunelere bakıldığında yapıda çok az miktarda C kaldığı görülmektedir. Daha uzun süreler sinterleme işlemine devam edilerek yapıda olan tüm karbon ve SiO₂’nin SiC’e dönüşmesi sağlanabilir.

5.2 Nispi Yoğunluğun Sıcaklık ve SiC Miktarı ile Değişim Sonuçlarının İrdelenmesi

Şekil 4.1’de gösterilen nispi yoğunluk değerleri, numunelerin Archimed yöntemiyle belirlenen yoğunluklarının, teorik yoğunluk değerlerine bölünmesiyle elde edilmiştir. 1700 °C’de vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme işlemi sonucu SiC içermeyen B₄C numunesinin nispi yoğunluğu % 98,45 mertebesinde iken, 1750 °C’deki yoğunluğu ise % 98,6’a yükselmiştir. Bu durumda nispi yoğunluk değerleri sıcaklık arttıkça kütle taşınımı arttığından, 1750 °C’da 1700 °C’a nazaran daha yüksek yoğunluklu numuneler elde edilmiştir. 1700 °C’de SiC miktarının % 5’ten % 20’e değiştiği durumda, deneylerde ilave edilen karbon miktarının teorik ihtiyacın altında olması, sinterleme süresinin yetersiz gelmesi ve yapıda reaksiyona girmeden kalan SiO₂ ve C’un bulunması nedeniyle rölatif yoğunluk değerlerinde azalma görülmüştür. 1700 °C’de % 5 SiC içeren numunenin yoğunluğu % 96’larda iken, % 10 SiC içerdiğinde % 93,5, % 15 SiC miktarı için %

90 ve % 20 SiC için % 88,1 değerlerine düşmüştür. Aynı şekilde 1750 °C için de sinterleme süresinin azlığı nedeniyle % 5 SiC'den % 20 SiC'e gidildikçe yoğunluğun % 97,7'den % 88,3'lere kadar düştüğü görülmektedir. 1670 °C'de 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde 15 dk. sinterlenen HP Kalite B₄C tozlarının rölatif yoğunluk değerleri ise yine yapıdaki SiC miktarının artmasıyla yapıda dönüşmeden kalan SiO₂ ve C'un yarattığı poroziteden ve daha fazla gaz çıkışından ötürü azalmış, % 5 SiC içeriğinde rölatif yoğunluk değeri % 98,3 iken %20 SiC içeriğinde bu değer % 88,6'a kadar düşmüştür. 1670 °C'de 20 dk sinterleme süresi ile vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında sinterlenen % 15 ve % 20 SiC içeren numunelerin rölatif yoğunlukları ise aynı şekilde artan SiC miktarına bağlı olarak düşüş göstermiş bu değerler % 15 SiC içeren numunede % 93,3, % 20 SiC içeren de ise % 88,6 olarak bulunmuştur. Sinterleme süresinin artmasına rağmen yapıda diğer sıcaklıklara göre daha az miktarda reaksiyona girmeden kalan SiO₂ ve C tozları rölatif yoğunluğun düşmesine sebep olmuştur.

5.3 Sertliğin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Sıcaklığı ve SiC İçeriği ile Değişim Sonuçlarının İrdelenmesi

Reaktif spark plazma sinterleme ile vakum atmosferinde sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri, Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi olup, en yüksek sertlik değerlerine vakum atmosferinde 1750 °C'da, % 5 SiC içeren numunede, 40 MPa basınçta, 5 dakikalık reaktif spark plazma sinterleme işlemiyle ulaşılmış olup bu değer 35 GPa'dır. Şekil 4.9'dan da anlaşılabacağı üzere üç sıcaklık değeri için bor karbürü nazaran daha düşük sertlik değerine sahip olan SiC fazının oluşumunun artması ve poroz yapıdan kaynaklanan sertlik düşüşleri söz konusudur. Benzer şekilde 1700 °C'da vakumda 40 MPa basınçta gerçekleştirilen deneylerde elde edilen numunelerin sertlik değerleri, 1750 °C'de vakum altında sinterlenenlere nazaran daha düşüktür. Sertlik değerlerindeki bu düşüşün nedeni, düşük sinterleme sıcaklığının sebep olduğu daha poroz yapıların oluşmasıdır. Her iki sinterleme sıcaklığında yapısında % 20 SiC içeren numunelerin sertlik değerleri diğer % SiC oranlarına göre çok daha düşüktür. Bu değerler, sırasıyla 1700 °C, 1750 °C için 28,7 GPa 32,1 GPa'dır. Bu değişim, sinterleme süresinin yetersiz kalmasından dolayı reaksiyona giremeyen SiO₂ ve C'un varlığı ve sertliği B₄C'ye göre daha düşük olan SiC fazının artan oranlarda oluşumundan kaynaklanmaktadır. 1670 °C'de 15 ve 20 dk sinterlenmiş numunelerin

sertlik değerlerine bakıldığında artan SiC miktarı ile sertlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak B₄C'den daha düşük sertliğe sahip olan SiC miktarının oluşumunun artması olarak açıklanabilir. Ve hala yapıda dönüşmeden kalan SiO₂ ve C'un sebep olduğu porozite nedeniyle de sertlik değerlerinde düşüş söz konusudur.

Kırılma Tokluğu değerlerine bakıldığında monolitik B₄C numunesinin kırılma tokluğu 2,7 MPa.m^{-1/2} olarak ölçülmüştür. 1700 °C'de 5 dk sinterlenmiş ve % 5 SiC içeren numunede K_{ic}=3,4 MPa.m^{-1/2}'e kadar yükselmiş olup, %SiC miktarı % 10'a çıktığında bu değer K_{ic}=4,2 MPa.m^{-1/2}'e kadar yükselmiştir. Yapıda % 15 SiC oluşumu ile 1700 °C'de K_{ic}=3,7 MPa.m^{-1/2}'e düşmüştür. % 20 SiC içeren numune ise sinterleme sırasında parçalandığı ve de tam parlatılamadığından dolayı kırılma tokluğu ölçülememiştir. 1750 °C'de kırılma tokluğu değerleri % 5 SiC için 3,2 MPa.m^{-1/2} ile % 10 SiC için 3,1 MPa.m^{-1/2} olarak bulunmuştur. 1750 °C'de elde hedeflenen % 15 SiC ve % 20 SiC'de elde edilen kırılma tokluğu değerleri sırasıyla, 3,8 MPa.m^{-1/2} , 5,0 MPa.m^{-1/2} olarak ölçülmüştür.

1670 °C'de ise elde edilen kırılma tokluğu değerleri % 5 SiC için 3,77 MPa.m^{-1/2} , % 10 SiC için ise 2,86 MPa.m^{-1/2} olarak bulunmuştur.

Kırılma tokluğu değerlerindeki bu artışlar, B₄C ve SiC arasındaki termal genleşme katsayısı farkından kaynaklanan gerilmeler sonucu çatlak ilerlemesinin engellendiği ve dolayısıyla kırılma tokluğunun ilave edilen SiC miktarı ile arttığı söylenebilir. En yüksek kırılma tokluğu değeri 1700 °C'de 5 dk. sinterleme süresince % 10 SiC oluşumu sağlandığı numunede, 4,2 MPa.m^{-1/2} olarak bulunmuştur.

5.4 Eğme Mukavemeti Değerlerinin İrdelenmesi

Reaktif SPS yöntemiyle 1700 °C'de 5 dk. sinterlenmiş B₄C/SiO₂/C tozlarının eğme mukavemeti değerleri üründe %5'ten %20'ye artan SiC miktarı ile 296 MPa'dan 221 Mpa'a kadar düşüş göstermiştir. 1750 °C 5 dk. sinterlenmiş numunelerde eğme değerleri 1700 °C'deki değerlere göre daha düşük olup artan SiC miktarı ile 235 MPa'dan 161 Mpa değerine düşmüştür. Aynı şekilde 1670 °C'de 15 dk. sinterlenmiş numunelerde ise bu değerler 223 MPa'dan 164 MPa değerlerine kadar, 1670 °C'de 20 dk.sinterlenmiş numunelerde ise eğme mukavemeti değeri % 15 SiC için 200 MPa'dan, %20 SiC için 89 MPa'a düşmüştür. Eğme değerlerindeki bu düşüş, yapıda

reaksiyona girmeyen SiO_2 ve C'dan dolayı porozitenin yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Eğme mukavemeti değeri en yüksek, 1700 °C'de HS Kalite tozlardan hareketle 5 dk. sinterlenen %5 SiC içeren numunede 299 MPa olarak bulunmuştur. .HP Kalite tozlardan hareketle 1670 °C'de 15 ve 20 dk. 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerde de yapıda porozitenin varlığı çekilen SEM görüntülerinden saptanmıştır. 1670 °C'de 15 dk sinterlenmiş yapının % SiC oranı arttıkça eğme mukavemeti değerleri % 5 SiC'den % 20 SiC'e kadar sırasıyla, 223 MPa, 193 MPa, 188 MPa ve 89 MPa'a kadar düşmüştür. 1670 °C'de 20 dk reaktif spark plazma sinterlenmiş numunelerde ise %15 SiC içeren numunede eğme mukavemeti 200 MPa, %20 SiC içeren numunede ise 89 MPa bulunmuştur.

5.5 Mikroyapı İncelemelerinin İrdelenmesi

1750 °C'de, 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme deneylerinde elde edilen farklı SiC miktarlarına sahip numunelerin Şekil 4.3'de gösterilen kırık yüzey bileşim görüntüleri (BSE) incelendiğinde, şarja ilave edilen SiO_2 ve C miktarı arttıkça, sinterlenmiş yapıdaki SiC (beyaz renkli) miktarının arttığı görülmektedir. Aynı numunelerin kırık yüzeyi yüksek büyütme oranlarında incelendiğinde, SiC taneciklerinin B_4C taneleri arasında oluşmaya başladığı, büyüklüklerinin ise mikron altı seviyelerinde olduğu saptanmaktadır. Yapıda bulunan beyaz bölgeler SiC fazını, siyah bölgeler B_4C fazını, gri bölge ise reaksiyona girmeyen SiO_2 fazını teşkil ettiği EDS analizleri sonucu gözlemlenmiştir. 1750 °C'de gerçekleştirilen sinterleme deneylerinde elde edilen daha yüksek yoğunluklu yapıların, 1700 °C'de elde edilenlere kıyasla daha yoğun olduğu SEM görüntülerinden saptanmıştır.

1700 °C'de %10 SiC içeren numunede SiO_2 oranı x-ışınları difraktogramlarından da anlaşılacağı üzere, SEM görüntülerinde de yapıdaki gri bölgenin (SiO_2) fazla olduğu görülmektedir. Bu da yeterli sinterleme süresi beklenilmediği için SiO_2 'nin yeteri kadar C ile reaksiyona girmediğini ve yapıda SiO_2 olarak kaldığını göstermektedir. Şekil 4.12'e bakıldığında, 1700 °C'de % 5 SiC'den % 15 SiC içeriğine gidildikçe daha gözenekli bir yapı ile karşılaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak bu sıcaklıkta tam bir sinterleme gerçekleşmediği ve sinterleme süresinin bu numuneler için yeterli gelmediği düşünülmektedir.

1670 °C’de 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 15 dk. boyunca sinterlenmiş numunlerin SEM görüntülerine bakıldığında 2000 X’de artan SiO₂ ve C ilavesi ile oluşan SiC fazının arttığı görülmektedir. Sinterleme süresinin 5 dk. dan 15 dk’ya çıkarılması SiO₂ ve C’un reaksiyona girip SiC oluşturmaları için yeterli bir süre olmuştur. Fakat reaksiyon sonucu çıkan CO gazının artması ve yine yapıda az miktarda redüklenmeden kalan SiO₂ ve C’dan dolayı yapıda porozite söz konusudur.

6. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, hacimce %0, %5, %10, %15 ve %20 SiC içeren B₄C/SiC kompozitlerinin B₄C, SiO₂ ve C tozlarından hareketle Reaktif Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile 1700 °C ve 1750 °C’da HS Kalite B₄C tozlardan hareketle 5’er dk süre ile ve 1670 °C’de HP Kalite B₄C tozlardan hareketle 15 ve 20’şer dk. süre ile vakum atmosferinde, 40 MPa basınç altında eldesi gerçekleştirilmiştir.
2. Elde edilen malzemelerin X-ışınları analizi, yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti değerleri belirlenmiştir.
3. B₄C, SiO₂ ve C, hacimce % 0, %5, % 10, % 15 ve % 20 SiC oluşturacak şekilde, turbulo tipli karıştırıcıda, etanol içersinde SiC bilyalar yardımıyla, 5 saat süreyle karıştırılmıştır. Tozlar 12 saat süreyle 80 °C’de etüvde kurutulduktan sonra, 150 µm’lik elekten elenerek SiC bilyalardan ayrılmış ve granüle edilmiştir.
4. Tozlar granüle edildikten sonra, reaktif sinterleme işlemi sonrası nihai ürün olarak elde edilmek istenilen boyutlar 5cm çapında, 0,5cm kalınlığında diskler olduğundan kullanılan toz malzeme miktarı, karışımın teorik yoğunluğu baz alınarak belirtilen hacime göre hesaplanarak tartılmıştır.
5. Elde edilen farklı bileşimdeki her bir toz, Dr. Sinter marka SPS cihazında 1700°C ve 1750 °C’de, 5 dk ve 1670 °C’de 15 ve 20 dk. süre ile vakum atmosferinde, 40 MPa basınç altında sinterlenmiştir.
6. 1700 °C, 1750 °C ve 1670 °C’de vakumda reaktif spark plazma sinterleme yöntemiyle elde edilen, hacimce % 0, % 5, % 10, % 15 ve % 20 SiC içeren B₄C-SiC kompozit numuneleri elmas disk yardımıyla hassas kesme cihazında kesildikten sonra yoğunlukları Archimed tekniği ile ölçülmüştür.
7. % 5, % 10, % 15 ve % 20 SiC içeren toz karışımlarına çekilen X-ışını analizlerinde yapıda B₄C, SiO₂ ve karbon fazlarının bulunduğu saptanmıştır. 3 farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş numunelere bakıldığında, yapıda hala SiO₂ ve karbonun bulunmasının nedeni, SiO₂ ve C’un tamamının reaksiyonu için gerekli olan sinterleme süresinin yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır.

1700 °C’de %5 SiC miktarından % 20 SiC içeriğine doğru gidildikçe X-ışını analizlerinden de görüleceği gibi SiC miktarının arttığı saptanmıştır. Fakat burada da reaksiyona girmeyen karbon miktarının artmasıyla yapıda dönüşmeyen SiO₂ fazının da bulunması söz konusudur. Özellikle % 10 SiC içeren numunenin x-ışınları analizinde çok fazla miktarda SiO₂’nin kaldığı görülmektedir. Bu içerikte oluşan SiC miktarının düşük olması, SiO₂’nin yapıda daha fazla kalmış olduğunun bir göstergesidir. 1750 °C’de yapılan sinterleme deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin X-ışınları sonucunda ise artan % SiC miktarına bağlı olarak oluşan SiC ve ilave edilen karbon miktarında artış gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık değeri içinde % 20 SiC içeren numune yapısında redüklenmemiş SiO₂’nin bulunduğu x ışınları analizinde tespit edilmiştir. 1670 °C’de 15 ve 20 dk. uzatılan sinterleme süresi sonucu yapıdaki C ve SiO₂ ‘nin miktarının görülür biçimde azaldığı ve SiC miktarının arttığı saptanmıştır.

8. 1670 °C, 1700 °C ve 1750 °C’lerde 40 MPa basınç altında, vakum atmosferinde reaktif spark plazma sinterlenerek elde edilen B₄C-SiC kompozitlerinin 3 sıcaklık içinde rölatif yoğunluk değerlerine bakıldığında % SiC oluşum miktarı arttıkça rölatif yoğunluk değerleri azalmaktadır. Sinterleme süresinin yetmemesinden dolayı reaksiyona giremeyen SiO₂ ve C fazlarının varlığı nedeniyle nispi yoğunluk değeri her üç sinterleme sıcaklığı için düşmüştür. 1700 °C’de HS Kalite B₄C tozlarından hareketle vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterleme işleminde, kompozitin nispi yoğunluğu yapıda oluşan % SiC miktarının artmasıyla %96 ile % 88,1 arasında değişmiştir. Yapıda artan miktarda SiC oluşumu ile yoğunluğun artması beklenirken, 1700 °C için % 98,45’den % 88,1’lere, 1750 °C için % 97,7’den % 88,3’lere ve 1670 °C 15 dk sinterlenen numuneler için ise % 98,3’den % 88,6 kadar düşmüştür. Farklı SiC miktarlarındaki her bir bileşim ve üç farklı sıcaklık içinde SiC miktarı arttıkça nispi yoğunluğun yapıdaki sinterleme süresinin eksikliğinden dolayı redüklenemeyen SiO₂ ve C’un varlığından dolayı düştüğü gözlemlenmiştir. 1750 °C’deki rölatif yoğunluk değerleri 1700 °C’ye nispeten daha yüksektir fakat 1670 °C’deki 15 ve 20 dk sinterlenmiş numunelere göre daha düşük olduğu görülmüştür.

1670 °C 15 dk. ve 1670 °C 20 dk. için reaksiyon oluşumu için verilen sinterleme süresinin artması, 1700 °C ve 1750 °C’deki rölatif yoğunluk değerlerine göre daha

yüksek olmasına sebep olmuştur. En yüksek yoğunluk değerine 1670 °C’de 15 dk. sinterlenmiş % 5 SiC içeren numunede elde edilip değer % 98.3 olarak bulunmuştur.

9. 1700 °C’de 5 dk, 1750 °C’de 5 dk ve 1670 °C’de 15 ve 20 dk. Reaktif Spark plazma sinterlenmiş numunelerinin sertlik ölçüm sonuçlarına bakıldığında sinterlenmiş üründe hedeflenen % SiC miktarı arttıkça sertlikte düşüş meydana gelmiştir. 1700 °C’de 5 dk. sinterleme sonucu hedeflenen % SiC oranı arttıkça sertlik değeri 33,6 GPa’dan 28,7 GPa değerine düşüş göstermiştir. 1750°C’de 5 dk. reaktif spark plazma sinterleme sonucu sertlik değerleri 35 GPa’dan 32 GPa’a inmiştir. 1750 °C’deki sertlik değerleri 1700 °C’deki değerlerine nazaran rölatif yoğunluğun artması sebebiyle kısmen artmıştır. 1670 °C’de yapılan sertlik ölçümleri sonucu sertliğin artan % SiC miktarı ile ters orantılı olarak 31,3 GPa’dan 28,6 GPa’a düştüğü görülmüştür. Sertliklerdeki bu azalma, yapıda B₄C’e göre daha düşük sertliğe sahip olan SiC miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca sinterleme süresinin yetersiz olmasından dolayı yapıda redüklenmeden kalan SiO₂ ve C fazının yapıda porozite yaratmasından dolayıda sertlik değerlerinde düşüş söz konusudur. En yüksek sertlik değeri 1750 °C’de 5dk. sinterleme işleminin gerçekleştiği rölatif yoğunluğun yüksek, SiC miktarının % 5 olduğu şartlarda elde edilmiştir.

10. 1700 °C’de 5 dk. süre ile Reaktif Spark Plazma sinterlenmiş numunelerin kırılma tokluğu değerlerine bakıldığında monolitik B₄C numunesinin kırılma tokluğu 2,7 MPa.m^{-1/2} olarak ölçülmüştür. 1700 °C’de 5 dk sinterlenmiş ve % 5 SiC içeren numunede K_{ic}=3,4 MPa.m^{-1/2},e kadar yükselmiş olup, % SiC miktarı % 10’a çıktığında bu değer K_{ic}=4,2 MPa.m^{-1/2},e kadar yükselmiştir. Yapıda % 15 SiC oluşumu ile 1700 °C’de K_{ic}=3,7 MPa.m^{-1/2},e düşmüştür. % 20 SiC içeren numune ise sinterleme sırasında parçalandığı ve de tam parlatılamadığından dolayı kırılma tokluğu ölçülememiştir. 1750 °C’de kırılma tokluğu değerleri % 5 SiC için 3,2 MPa.m^{-1/2} ile %10 SiC için 3,1 MPa.m^{-1/2} olarak bulunmuştur. 1750 °C’de elde edilen % 15 SiC kırılma tokluğu değerleri 3,8 MPa.m^{-1/2} olarak ölçülmüştür. 1670 °C’de ise elde edilen kırılma tokluğu değerleri % 5 SiC için 3,77 MPa.m^{-1/2}, % 10 SiC için ise 2,86 MPa.m^{-1/2} olarak bulunmuştur. 1670 °C’deki 15 dk sinterleme süresi sonucunda %15 ve % 20 SiC eldesi için hedeflenen numunelerin sinterlenmesi zamanının kısıtlı olması nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Aynı şekilde 1670 °C’de de 20 dk süre ile %5 ve %10 SiC oluşturacak şekilde hazırlanan tozlarında sinterleme zamanının kısıtlı olması nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Kırılma tokluğu

değerlerindeki bu artış B_4C ve SiC arasındaki termal genleşme katsayısı farkından kaynaklanan gerilmeler sonucu çatlak ilerlemesinin engellendiği ve dolayısıyla kırılma tokluğunun ilave edilen SiC miktarı ile arttığı söylenebilir. En yüksek kırılma tokluğu değeri $1700\text{ }^{\circ}C$ 'de 5 dk. sinterleme süresince % 10 SiC oluşumu sağlandığı numunede, $4,2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ olarak bulunmuştur. $1700\text{ }^{\circ}C$ 'de % 20 SiC eldesi için 5 dk ve $1670\text{ }^{\circ}C$ 'de % 20 SiC eldesi için 15 dk ve 20dk sinterlenmiş numunelerde artan SiC miktarı ile parlatma işlemlerinde meydana gelen zorluktan dolayı çatlak izleri SEM ve EPMA'da denenmesine rağmen görülemediğinden kırılma tokluğu değerleri ölçülememiştir.

11. İlavesiz B_4C ' ün eğme mukavemeti 366 MPa olarak bulunmuştur. $1700\text{ }^{\circ}C$ 'de 5 dk 40 Mpa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenmiş numunenin eğme mukavemeti % 5 SiC içeren numune için 296 MPa'dan artan SiC oranıyla 180 MPa'a kadar düşüş göstermiştir. Aynı şekilde $1750\text{ }^{\circ}C$ 'de elde edilen numunelerin eğme mukavemetleri ise % 5 SiC içeriğinden % 20 SiC'e gidildikçe 235 MPa'dan 161 MPa'a kadar inmiştir. $1670\text{ }^{\circ}C$ 15 dk ve 20 dk. sinterleme süresi sonucunda da eğme mukavemetlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Eğme mukavemetlerindeki bu düşüşün sebebi yapıda sinterleme süresinin yetersizliğinden redüklenmeden kalan SiO_2 ve C'un porozite yaratmasından kaynaklanmaktadır.

12. $1750\text{ }^{\circ}C$ 'de, 40MPa basınçta gerçekleştirilen spark plazma sinterleme deneyleri sonucunda elde edilen kompozitlerin kırık yüzey bileşim görüntülerine bakılmıştır. Bu sıcaklık için yapıda beyaz renkte SiC, siyah renkte B_4C , gri renkte SiO_2 yapıları görülmüştür. Yapıya ilave edilen SiO_2 ve karbon miktarının artmasıyla oluşan SiC fazının arttığı SEM görüntülerinden görülmektedir. Bunun yanında yine % SiC miktarının artmasıyla yapıdaki gri bölge olarak adlandırılan ve redüklenmeden kalan SiO_2 'yi ifade eden faz miktarı artmaktadır. Aynı durum $1700\text{ }^{\circ}C$ 'de sinterlenen numuneler içinde geçerli olduğundan burada da yapıda aynı fazlar ile karşılaşmıştır. Bu fazlar; B_4C , SiC, SiO_2 ve karbondur.

Yapılan mikroyapı incelemelerinde her 3 sıcaklıkta reaktif spark plazma sinterleme ile yapıda oluşan SiC'ün homojen dağıldığı, başlangıç hammaddesinde artan SiO_2 ve C oranıyla mikroyapıda açık renk görülen SiC miktarının arttığı görülmüştür. $1700\text{ }^{\circ}C$ ve $1750\text{ }^{\circ}C$ 'de 5 dk.süre ile HS Kalite tozların 40 MPa basınçta vakum atmosferinde gerçekleştirilen reaktif spark plazma sinterlemesi ile redüklenmeden kalan SiO_2 ve C oranıyla yapıda daha fazla porozite oluştuğu gözlenmiştir. HP Kalite

tozlardan hareketle 1670 °C’de 15 ve 20 dk. 40 MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerde de yapıda porozitenin varlığı çekilen SEM görüntülerinden saptanmış olup bu numunelerde de beyaz alanların SiC, siyah alanların ise B₄C’tir.

KAYNAKLAR

- [1] **Spohn, M.**, 1994. Boron Carbide, *Minerals Review*, **6**, 113-115.
- [2] Url-1<http://www.ceradyne.com/Uploads/Ceradyne_ARMOR_Brochure.pdf>, alındığı tarih 10.02.2009
- [3] **Çınar, F., Ergun, N., Yucel, O.**, 2007. Preparation of B₄C-SiC composites by Reactive Hot Pressing, The Minerals, Metals&Materials Society.
- [4] **Skorokhod.V., Kristic, V. D.**, 2000 : Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Particulate sintered composites. II. Fracture and Mechanical Properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*.**39**, 9-10.
- [5] Url-2 <http://www.dynacer.com/silicon_carbide>, alındığı tarih 10.02.2009
- [6] Url-3 <<http://www.ukabrasives.com/B4Cinfo>>, alındığı tarih 10.02.2009
- [7] Url-4 <<http://www.exolon.com/carbolon>> alındığı tarih 10.02.2009
- [8] **Taylor, K. M., Palicka, R. J.**, 1974. Dense Carbide Composites Bodies And Method Of Making Same, US Patent, No: 3796564.
- [9] Url-5<http://www.scm-sps.com/e_html/whatsps_e_html/whatsps_e.htm>, alındığı tarih 17.02.2009
- [10] **Thevenot, F.**, 1990. Boron Carbide-A Comprehensive Review. *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 205-225.
- [11] **Cho, N.**, 2006. Processing of Boron Carbide, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- [12] **Karabaş, K.**, 2006. Bor Karbür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [13] **Weimer, A.W.**, 1997. Thermochemistry and kinetics, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, pp.79-114, Chapman & Hall.
- [14] **Kim, H., Koh, Y., Kim, H.E.**, 2000. Densification and Mechanical Properties of B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Aid. *Journal of American Ceramic Society*. **11**, 2863-2865.
- [15] **Yeşilkaya, B., İbişoğlu, G.**, 2003. Bor karbür Ön Fizibilite Etüdü, Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [16] Url-6<<http://www.reade.com/Products/Carbides/siliconcarbide.html>>, alındığı tarih 17.02.2009
- [17] Url-7<<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=15>>, alındığı tarih 17.02.2009

- [18] Url-8<http://rapidshare.com/files/75543298/_A305_kompozit_malzemeler.pdf>, alındığı tarih 3.03.2009
- [19] Url-9<http://www.teknolojikarastirmalar.com/e_egitim/yapi_malzemesi>, alındığı tarih 3.03.2009
- [20] **Vassen, R; Stover, D.**, 1999. Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide, , *Journal of American Ceramics Society*, **82**, 2585- 2593
- [21] **Prochazka, S., Coblenz, W. S.**, 1976. Silicon carbide-boron carbide sintered body, US Patent, No:4081284.
- [22] **Lipp, A., Reinmuth, K., Von Struensee, D.**, 1984. Ceramic bonded neutron absorber plates of boron carbide and free carbon, US Patent, No:4684480.
- [23] **Watchman, J.B.**, 1989. *Structural Ceramics (Treatise on Materials Science and Technology)*, Academic Pr., London, UK.
- [24] **Orlovskaya, N., Adams, J., Sankar, J., Yarmolenko, S., Lugovy, M., Subbotin, V., Rachenko, O., Chheda, M., Shih, J.**, 2003. ‘Desing and Manufacturing B₄C-SiC Layered Ceramics For Armor Application’ *Ceramic Armor and Armor Systems Ceramic Transactions*, **151**, 60-80.
- [25] **Orlovskaya, N. et.al** 2003. Design and Manufacturing B₄C-SiC Layered Ceramics for armour applications, *105th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Nashville, Tennessee, USA, April 27-30, 89-97.
- [26] Url-10<<http://web.sakarya.edu.tr/~toplano/Seramik-2.pdf> alındığı tarih 3.03.2009
- [27] **Kingery, W. D., Bowen, N. K., and Uhlmann, D. R.**, 1976. Introduction to Ceramics, A Willem Inter Science Publication, New York.
- [28] **Richerson, D. W.**, 1992. Modern Ceramic Engineering, Published by Marcel Dekker Inc., ISBN 0-8247 8634-3, New York.
- [29] **Haglund, S., Argen, J.**, 1998. Solid State sintering of cemented carbides; an experimental study, *Zeitschrift fur metallkunde*, **89**, 316-322 .
- [30] **Exner, H. E.**, 1979. Principles of single phase sintering, *Rev. Powder Met. Phys. Ceram.*, **1**, 7-251.
- [31] **German, R. M.**, 1996: Sintering Theory and practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [32] **Upadhyaya, G.S.**, 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials, preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [33] **Munir Z.A., Anselmi U., Tamburini M.**, 2006. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, **41**, 763-777.
- [34] **Orru R., Licheri R., Locci, Cincotti A., Cao.**, 2009. Consolidation/synthesis of materials by electriect current activated/asisted sintering, *Materials Science and Engineering* ,**63**, 127-287.

- [35] Sciti D., Nygren M., 2008. Spark plasma sintering of ultra refractory compounds, , *Journal of Materials Science*, **43**, 6414-6421.
- [36] Url-11 <<http://www.hcstarck.com>>, alındığı tarih 20.03.2009

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: H. Didem GENÇKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Tekirdağ / 26.01.1984

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği

