

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM KARBÜR VE GRAFEN NANO PLAKA (GNP) TAKVİYELİ
TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öznur KAYA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Haziran 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM KARBÜR VE GRAFEN NANO PLAKA (GNP) TAKVİYELİ
TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Öznur KAYA
(506141420)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI

Haziran 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141420 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi, Öznur KAYA ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SİLİSYUM KARBÜR VE GRAFEN NANO PLAKA (GNP) TAKVİYELİ TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Haziran 2016**
Savunma Tarihi : **9 Haziran 2016**





Aileme ve Arkadaşlarıma,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her türlü desteği sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmemi sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim laboratuvar altyapı, cihaz ve olanaklarından faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Gültekin Göller'e,

Üretim ve numune hazırlama aşamalarındaki destekleri için Prof. Dr. Filiz Şahin'e ve Prof. Dr. Onuralp Yücel'e,

Termal iletkenlik testleri için Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a,

Ramam analizleri için Prof. Dr. Mustafa Ürgen ve Yüksek Müh.Serdar Özbay'a,

Başta numunelerin üretimi olmak üzere bana her türlü katkıda bulunan Arş. Gör. Barış Yavaş'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen laboratuvar sorumlumuz Tek. Hasan Hüseyin Sezer'e,

Çalışma arkadaşlarım Müh.Dilan Altan'a, Müh.Demet Balkaya Aydoğmuş'a, Müh.Burak Çağrı Ocak'a, Yüksek Müh.Can Burak Danışman'a, Araş.Gör.Fatih Kırbıyık'a ve Yrd.Doç.Dr. Mustafa Güven Gök'e,

Bu çalışmayı, 215M617 numaralı proje ile 3001-Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK),

Bugüne kadar benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayıp attığım her adımda yanımda olan annem, babam, abim ve ablama,

Teşekkür ve saygılarımla...

Mayıs 2016

Öznur KAYA
(Malzeme Bilimi ve Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ULTRA YÜKSEK SICAKLIK SERAMİKLERİ.....	3
3. TİTANYUM DİBORÜR.....	13
3.1 Faz Diyagramı, Kristal ve Bağ Yapısı	14
3.2 Titanyum Diborür Üretimi	15
3.3 Titanyum Diborürün Kullanım Alanları.....	16
3.4 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Özellikleri	17
4. SİNERLEME	21
4.1 Sinterleme Aşamaları	21
4.2 Sinterleme Mekanizmaları	22
4.2.1 Katı hal sinterlemesi.....	25
4.2.2 Sıvı faz sinterlemesi	25
4.3 Basınç Yardımlı Sinterleme Yöntemleri	27
4.3.1 Tek eksenli sıcak presleme (HP).....	27
4.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	27
4.3.3 Spark plazma sinterleme	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Üretimi	34
5.2 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Karakterizasyonu	36
5.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi	36
5.2.2 TiB ₂ esaslı kompozitlerin faz analizleri	37
5.2.3 TiB ₂ esaslı kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu	37
5.2.4 TiB ₂ esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	37
5.2.5 TiB ₂ esaslı kompozitlerin oksidasyon davranışlarının karakterizasyonu ..	38
5.2.6 TiB ₂ esaslı kompozitlerin ısı iletkenlik değerlerinin belirlenmesi.....	38
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	41
6.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi	41
6.2 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Faz Analizleri.....	42
6.3 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu	44
6.4 GNP İçeren Kompozitlerin Raman Analizleri.....	49
6.5 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu.....	50

6.5.1 SiC ve GNP ilavesinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi.....	50
6.5.2 SiC ve GNP ilavesinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi	51
6.6 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Oksidasyon Davranışlarının Karakterizasyonu.....	55
6.7 TiB ₂ Esaslı Kompozitlerin Isıl Özelliklerinin Karakterizasyonu.....	65
7. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75



KISALTMALAR

UHTC: Ultra yüksek sıcaklık seramikleri

DS : Dekompozisyon sıcaklığı

YMK : Yüzey merkezli kübik

SPS : Spark plazma sinterleme

HIP : Sıcak izostatik pres

HP : Tek eksenli sıcak presleme





SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$: Derece
ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluk değeri
W_s	: Numune ağırlığı
W_{sa}	: Numunenin suda asılı ağırlığı





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin ergime sıcaklığı, yoğunluk, vickers mikrosertlik ve termal iletkenlik değerleri, kristal yapıları.....	3
Çizelge 3.1 : TiB_2 ve TiB_2-SiC kompozitlerine ait çalışmalar ve elde edilen özellikler.	18
Çizelge 4.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler.....	21
Çizelge 4.2 : Sinterleme mekanizmaları.....	23
Çizelge 5.1 : Numunelere ait bileşimler ve sinterleme parametreleri.	35
Çizelge 6.1 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin relatif yoğunluk değerleri.	41



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Burun ucu ve hücum kenarı parçalarının şematik gösterimi (b) Hücum kenarının bölgelere göre maruz kaldığı sıcaklık dağılımı.	6
Şekil 2.2 : SHARP B1'e ait burun ucu ve burun bölgesi.	6
Şekil 2.3 : SCIROCCO Plasma Wind Tunnel'da test edilen Nose 2'ye ait burun bölgesinin şematik gösterimi.	7
Şekil 2.4 : Düşük ve yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelerde ısı transferinin şematik gösterimi.	8
Şekil 3.1 : Titanyum-Bor ikili faz diyagramı.	15
Şekil 3.2 : (a) TiB_2 hegzagonal birim hücresinin şematik gösterimi (b) Ti ve B atomlarının dizilimi.	22
Şekil 4.1 : Gözenek yapısı değişiminin şematik gösterimi.	23
Şekil 4.2 : Toz sinterleme proseslerinin sınıflandırılması.	14
Şekil 4.3 : Çok kristalli malzemelerin sinterleme mekanizmaları.	24
Şekil 4.4 : Sıvı faz sinterlemede ısıtma ve yüzey enerjileri.	26
Şekil 4.5 : Sıvı faz sinterlemesinin kavramsal aşamaları.	26
Şekil 4.6 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi.	27
Şekil 4.7 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi.	28
Şekil 4.8 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi.	30
Şekil 4.9 : Partiküller arasında darbeli akım akışı.	31
Şekil 4.10 : Spark plazma sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları.	32
Şekil 5.1 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi.	33
Şekil 5.2 : (a) Kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) chamber içi kalıp görüntüleri.	34
Şekil 5.3 : Üretim akım şeması.	36
Şekil 5.4 : JEOL JSM 700F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.	37
Şekil 5.5 : Isıl iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı.	39
Şekil 6.1 : $1700^{\circ}C$ 'de sinterlenen monolitik TiB_2 , $TiB_2-20SiC$ ile $1800^{\circ}C$ 'de sinterlenen $TiB_2-19SiC-1GNP$, $TiB_2-10SiC-10GNP$ numunelerine ait çekilme eğrileri.	42
Şekil 6.2 : $1700^{\circ}C$ 'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2-SiC kompozitlerine ait XRD diyagramları.	43
Şekil 6.3: $1800^{\circ}C$ 'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen monolitik $TiB_2-SiC-GNP$ kompozitlerine ait XRD diyagramları.	44
Şekil 6.4 : $1700^{\circ}C$ 'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelere ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) monolitik TiB_2 , (b) $TiB_2-10SiC$, (c) $TiB_2-15SiC$, (d) $TiB_2-20SiC$	45
Şekil 6.5 : $1800^{\circ}C$ de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen $TiB_2-SiC-GNP$ kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) %0.5GNP, (b) %1GNP, (c) %3GNP, (d) %5GNP, (e) %7GNP, (f) %10GNP.	46

- Şekil 6.6** : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen ve öğütülmüş GNP içeren TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a,b) %0.5GNP, (c,d) %1GNP, (e,f) %3GNP, (g,h) %5GNP. **48**
- Şekil 6.7** : TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerinin raman analiz sonuçları. **49**
- Şekil 6.8** : 1700°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri. **51**
- Şekil 6.9** : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri. **51**
- Şekil 6.10** : 1700°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri. **52**
- Şekil 6.11** : 1800°C'de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-Grafen kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri. **53**
- Şekil 6.12**: 1700°C'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak görüntüleri (c,d) 80T20S. **54**
- Şekil 6.13**: 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak görüntüleri (a) 80T19.5S0.5G, (b) 80T15S5G. **55**
- Şekil 6.14** : TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerinin 1000°C'de normalize ağırlık değişimi. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
- Şekil 6.15** : TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerinin 1100°C'de normalize ağırlık değişimi. **58**
- Şekil 6.16** : TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerinin 1200°C'de (90) normalize ağırlık değişimi. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
- Şekil 6.17** : TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerinin 1200°C'de (270) normalize ağırlık değişimi. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
- Şekil 6.18** : 1300°C'de 90, 180 ve 270 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait normalize ağırlık değişimi değerleri. **60**
- Şekil 6.19** : 1200, 1300 ve 1400°C'de 180 dk oksitlenen üçlü kompozitlerin normalize ağırlık değişim değerleri **60**
- Şekil 6.20** : 1300°C'de 180 dk oksitlenen 50 mm çaplı hacimce % 20 SiC içeren kompozitin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, C, O, Si, Ti ve B kompozisyon haritalamaları. **61**
- Şekil 6.21** : 1300°C'de 180 dk oksitlenen 50 mm çaplı hacimce % 1 grafen içeren kompozitin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, C, O, Si, Ti ve B kompozisyon haritalamaları. **62**
- Şekil 6.22** : 1200°C'de 180 dk oksitlenen 50 mm çaplı hacimce % 1 grafen içeren kompozitin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, C, O, Si, Ti ve B kompozisyon haritalamaları. **63**
- Şekil 6.23** : 1300°C'de 180 dk oksitlenen 50 mm çaplı hacimce % 7 grafen içeren kompozitin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, C, O, Si, Ti ve B kompozisyon haritalamaları. **64**
- Şekil 6.24** : 1700°C'de 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen TiB₂-SiC kompozitlerine ait ısı iletkenlik değerleri **65**
- Şekil 6.25** : 1800°C'de 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait ısı iletkenlik değerleri **66**

SİLİSYUM KARBÜR VE GRAFEN NANO PLAKA (GNP) TAKVİYELİ TİTANYUM DİBORÜR SERAMİKLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ultra yüksek sıcaklık seramikleri (UHTC) ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerinde olan, yüksek sıcaklık koşullarında özelliklerini kaybetmeden kullanılabilen ve oksitli olmayan seramiklerdir. Yüksek sertlik, yüksek ısıl iletkenlik ve iyi ısıl şok dayanımı ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin sahip olduğu temel özelliklerdir. Bu gruptaki seramiklerin kullanım alanlarını atmosfere giriş araçları ve hipersonik sistemlerde burun ucu ve hücum kenarı uygulamaları, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalar, fırınlarda korozyona dirençli malzemeler, çeşitli metal üretimlerinde katot malzemesi, nozül ve zırh malzemesi ve hipersonik sistemlerde koruyucu kaplama olarak özetlemek mümkündür.

Tez konusunu da oluşturan havacılık ve uzay uygulamalarında ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin kullanımının araştırılmasına yönelik çalışmalar 1960'lı yıllarda ManLabs-Air Force Materials Research Laboratory'de (AFML) başlamıştır. 1990'lı yılların başında basınçlı sinterleme yöntemlerindeki gelişmelere bağlı olarak, intermetalik borürlerin hipersonik ve atmosfere giriş sistemlerinin hücum kenarlarında ve burun ucunda kullanımları araştırılmıştır. Bu uygulamalar için üzerinde en çok çalışılan borür sistemleri hafniyum diborür (HfB_2) ve zirkonyum diborür (ZrB_2)'dür. Bu sistemlere yönelik pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Bunların yanı sıra titanyum diborür (TiB_2) ve niyobyum diborür (NbB_2) gibi metalik borür sistemleri de yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, iyi kimyasal kararlılık, düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir ve şimdiye kadar adı geçen uygulamalarda kullanımları araştırılmamıştır.

Borürlerin sahip olduğu üstün özelliklerine rağmen, düşük kırılma tokluğu değerleri ve zayıf oksidasyon dirençleri nedeniyle tek başlarına kullanımları sınırlıdır. Bu durum pek çok uygulamada borürlerin kompozit yapılar halinde kullanılmalarını gerektirmektedir. Kırılma tokluğunu ve oksidasyon direncini arttırmak için borür

yapıları ile uyumlu olan silisyum karbür (SiC) ve ilave toklaştırma mekanizmaları sağlamaları sebebiyle son yıllarda giderek önem kazanan karbon nanotüp (CNT) ve grafen nano partikül (GNP) gibi nano boyutlu karbon formları tercih edilen malzemelerdir.

Güçlü kovalent bağlanma ve yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle yoğun yapı elde edilebilmesi için yüksek sıcaklıklara ve uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulması borür esaslı malzemelerin üretimini zorlaştırmaktadır. Yoğunlaşma problemi, spark plazma sinterleme (SPS) gibi gelişmiş sinterleme tekniklerinin kullanılması ile iyileştirilebilir. SPS tekniğinin, sıcak pres, sıcak izostatik pres ve basınçsız sinterleme sistemlerine göre düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa sinterleme süresi gibi önemli avantajları vardır. Sistemin sahip olduğu bu özellikler, yüksek ergime sıcaklığına sahip karbür, borür ve nitrürlerin, tane büyümesi oluşmadan dakikalar ile ifade edilen sürelerde, yüksek yoğunluklarda üretimine olanak sağlamaktadır.

DeneySEL çalışmalar kapsamında monolitik TiB_2 , TiB_2-SiC ve $TiB_2-SiC-GNP$ kompozitleri spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretilmiştir. TiB_2 esaslı numuneler 50 mm çapında ve 4 mm kalınlığında olacak şekilde sinterlenmiştir. Monolitik TiB_2 ve TiB_2-SiC ikili kompozitleri $1700^\circ C$ 'de, $TiB_2-SiC-GNP$ üçlü kompozitleri ise $1800^\circ C$ 'de 5 dk süreyle, 40 MPa basınç altında üretilmiştir. Karakterizasyon faaliyetleri kapsamında, üretilen numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmış ve densifikasyon davranışları incelenmiştir. Faz analizleri ve mikroyapı karakterizasyonları yapılan numunelerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi, oksidasyon davranışlarının incelenmesi ve termal iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. SiC ve GNP ilavelerinin oluşturduğu toklaşma mekanizmaları incelenmiştir. DeneySEL çalışmalar kapsamında TiB_2 esaslı kompozitlerin oksidasyon davranışları incelenmiş ve termal iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Sinterlenen numunelerin yoğunluklarının $\%97-99.9$ arasında olduğu belirlenmiştir. Artan GNP miktarı ile yoğunluk değerinde artış gözlenlenmiş ancak hacimce $\%7$ 'den fazla eklenen GNP yoğunluk değerini düşürmüştür. Elde edilen en yüksek sertlik (~ 28 GPa) ve kırılma tokluğu ($\sim 6,5$ MPa $\cdot m^{1/2}$) değerlerinin $1800^\circ C$ 'de sinterlenen ve hacimce $\%5$ GNP ile $\% 15$ SiC içeren $TiB_2-SiC-GNP$ kompozitine ait olduğu belirlenmiştir. 1000 , 1100 , 1200 , 1300 ve $1400^\circ C$ 'de farklı sürelerde uygulanan oksidasyon çalışmaları sonucunda, $1700^\circ C$ 'de sinterlenen TiB_2-SiC ikili ve $1800^\circ C$ de sinterlenen $TiB_2-SiC-GNP$ üçlü kompozitlerinin oksidasyon davranışlarının, monolitik TiB_2 seramiklerine oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir. SiC ilavesi sonucu oluşan koruyucu oksit

tabakaları oksidasyon direncini arttırıcı etki yapmaktadır. Ayrıca GNP'lerin matris tanelerini sarması ile oksijenin matriste ilerlemesi engellenebilir ve bu durum da oksidasyon direncinin iyileştirici etki gösterebilir. En yüksek termal iletkenlik değerleri TiB_2 ile elde edilmiştir, artan SiC miktarı ile birlikte termal iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Grafen çok yüksek termal iletkenlik değerine ($25^{\circ}C$ 'de $5000 W/mK$) sahip olmasına rağmen termal iletkenlik değerlerinde GNP ilavesi ile azalma görülmüştür. Arayüzeyde boşluk oluşumu, GNP içeren kompozitlerin termal iletkenlik değerlerinin beklenenden çok daha düşük değerlere sahip olmasına neden olmuştur.





PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SILICON CARBIDE AND GRAPHENE NANOPATELETS (GNP) REINFORCED TITANIUM DIBORIDE CERAMICS PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Ultra-high temperature ceramics (UHTC) are non-oxide ceramics. They are characterized by having a melting temperature greater than 3000°C and an ability to withstand in extreme environments at high temperatures. They have high hardness, high thermal conductivity, and good thermal shock resistance. The potential applications for UHTCs include materials in re-entry vehicles and hypersonic systems as nose caps and leading edges, high temperature resistant materials, corrosion resistant materials for furnaces, cathode materials for several metal processing, nozzle and armor materials and protective coating materials for hypersonic systems.

ManLabs-Air Force Materials Research Laboratory (AFML) began working on the ultra-high temperature ceramics in aviation and aerospace applications in 1960s. In the early 1990s, with the development in pressure-assisted sintering techniques, researches were conducted about the utilization of intermetallic borides on leading edge and nose cap parts of hypersonic systems and atmospheric reentry vehicles. The focus has been on hafnium diboride (HfB_2) and zirconium diboride (ZrB_2). Several studies for these systems have been reported in the literature. In addition to HfB_2 and ZrB_2 , other borides such as titanium diboride (TiB_2) and niobium diboride (NbB_2) have similar properties such as high melting temperature, high hardness, good chemical inertness, and low density, and their utilization in the above-mentioned applications was not investigated so far.

Although the superior properties possessed by the borides, due to their low fracture toughness values and poor oxidation resistance, it is limited to use them alone. This requires borides used in the form of composite structures for many applications. Silicon carbide (SiC) is the most widely used and coherent additive for boride systems to improve fracture toughness and oxidation resistance of borides. Besides, because of providing additional toughening mechanisms, increasingly important

nano scale carbon forms such as carbon nanotubes (CNTs) and graphene nanoparticles (GNP) are also preferred materials in recent years.

Fully dense boride-based materials have been hardly obtained and required high sintering temperature and time because of strong covalent bonding and high melting temperature. Densification problem of borides can be overcome by using advanced sintering techniques i.e., spark plasma sintering (SPS). SPS technique has some important advantages such as low sintering temperature, short sintering time compared to hot press, hot isostatic press and pressureless sintering systems. These properties make it possible to produce high-density carbides, borides and nitrides having high melting temperatures in several minutes without grain growth.

Under the experimental studies, monolithic TiB_2 , TiB_2 -GNP binary and TiB_2 -SiC-GNP ternary composites in different compositions were produced and then characterization was carried out in terms of density measurement, densification behavior, Vickers microhardness, fracture toughness, toughening mechanisms, flexural strength, thermal (thermal conductivity measurement) properties, oxidation behavior, phase analysis and microstructural investigations. Samples of 4 mm in height, 50 mm in diameter were sintered by SPS. Composites were produced in vacuum at 1700 and 1800 °C for 300 s under 40 MPa.

Relative density measurements were determined by using Archimedes principle. The density of the sintered sample was determined to be between 97-99.9%. Increased density values were observed with increasing amounts of graphene, however the volume of more than 7% added graphene nano-plate reduced the density value. The highest values of Vickers hardness and fracture toughness (~28 GPa and 6,5 $MPa \cdot m^{1/2}$) are achieved with the TiB_2 -SiC-GNP composite having 15 vol% SiC and 5 vol% GNP. 1000, 1100, 1200, 1300 and 1400 °C in different times, oxidation studies were performed. Oxidation behaviors of TiB_2 -SiC binary composite which sintered at 1700 °C and TiB_2 -SiC-GNP triple composite which sintered at 1800 °C were determined to be better than the monolithic ceramic TiB_2 . The protective oxide layer formed by the addition of SiC that occurs as a result of an increasing effect on the oxidation resistance. In addition to the matrix can be prevented the progression of oxygen and oxidation resistance by wrapping graphene nano-plate matrix grains. It can show the healing effects of this situation. The highest thermal conductivity values were obtained from TiB_2 , reduction in thermal conductivity values with

increasing amount of SiC was observed. Even though graphene has very high thermal conductivity value (25 ° C at 5000 W / mK), a decrease in thermal conductivity values were observed with the addition of graphene nano-plate. Because of interfacial gap formation, the thermal conductivity value of composites comprising GNP is caused to have a much lower than expected.



1. GİRİŞ

Ultra yüksek sıcaklık seramikleri (UHTC), ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerinde olan, yüksek sıcaklıkta özelliklerini kaybetmeden kullanılabilen ve oksitli olmayan seramikler olarak tanımlanabilir. Geçiş metali borürleri (HfB₂, ZrB₂, TiB₂, TaB₂, vb.), karbürleri (HfC, ZrC, TiC, TaC, vb.) ve nitrürleri (HfN, ZrN, vb.) bu grupta yer alan seramiklerdir [1,2].

Yüksek sertlik, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, iyi ısı şok dayanımı ve kimyasal kararlılık, ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin sahip oldukları temel özelliklerdir. Bu gruptaki seramiklerin en dikkat çekici kullanım alanlarını atmosfere dönüş araçları (re-entry) ve hipersonik sistemlerde burun ucu ve hücum kenarı uygulamaları, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalar, fırınlarda korozyona dirençli malzemeler, çeşitli metal üretimlerinde katot malzemesi, nozül ve zırh malzemesi ve hipersonik sistemlerde koruyucu kaplamalar olarak özetlemek mümkündür [3-5].

Havacılık ve uzay uygulamalarında ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin kullanımının araştırılmasına yönelik çalışmalar 1960'lı yıllarda ManLabs-Air Force Materials Research Laboratory'de (AFML) başlamıştır. 1990'lı yılların başında basınçlı sinterleme yöntemi ile üretilmiş geçiş metali borürlerinin atmosfere dönüş sistemlerinde kullanımları araştırılmıştır. Söz konusu uygulamalar için üzerinde en çok çalışılan borür sistemleri hafniyum diborür (HfB₂) ve zirkonyum diborür (ZrB₂)'dür. Bu sistemlere yönelik pekçok çalışma literatürde bulunmaktadır [1,2].

Bu iki borür (HfB₂ ve ZrB₂) sistemi dışında, titanyum diborür (TiB₂) de yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, iyi kimyasal kararlılık, düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Ancak, sahip olduğu üstün özelliklerine rağmen, düşük kırılma tokluğu değeri ve zayıf oksidasyon direnci nedeniyle, TiB₂'nin yukarıda adı geçen uygulamalarda kullanımına yönelik herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu durum havacılık ve uzay uygulamaları başta olmak üzere pek çok uygulama için TiB₂ gibi borürlerin kompozit yapılar halinde kullanılmasını gerektirmektedir. Özellikle kırılma tokluğu değerlerini ve oksidasyon direncini arttırmak için borür yapıları ile

uyumlu olan silisyum karbür (SiC) ve ilave toklaştırma mekanizmaları sağlamaları sebebiyle son yıllarda giderek önem kazanan grafen nano plakalar (GNP) tercih edilen ikincil fazlardır. Son yıllarda, seramik ve seramik matrisli kompozitlerin sinterleme davranışlarını ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla grafenin katkı maddesi olarak kullanıldığı çeşitli araştırmalar yapılmıştır [3,4]. Yapılan çalışmalarda grafenin, seramiklerin ve seramik matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği belirlenmiştir. Takviye olarak kullanılan grafen, seramik yapılar da çatlaklar arası köprüleme ve çatlağın yönünü saptırma gibi mekanizmalar ile kırılma tokluğunu artırıcı etki gösteririr [5-8].

Güçlü bağ yapıları ve yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle teorik yoğunluğa yakın yapılar elde edilebilmesi için yüksek sıcaklıklara ve uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulması borür esaslı malzemelerin üretimini zorlaştırmaktadır. Yoğun yapı elde edilmesindeki problemler, spark plazma sinterleme (SPS) gibi gelişmiş sinterleme tekniklerinin kullanılması ile aşılabılır. SPS tekniğinin sıcak pres (HP), sıcak izostatik pres (HIP) ve basınçsız sinterleme sistemlerine göre düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa sinterleme süresi gibi önemli avantajları vardır. Sistemin sahip olduğu bu özellikler, yüksek ergime sıcaklığına sahip karbür, borür ve nitrürlerin, tane büyümesi oluşmadan, dakikalar ile ifade edilen sürelerde, yüksek yoğunluklarda üretimine olanak sağlamaktadır.

Deneysel çalışmalar kapsamında silisyum karbür (SiC) ve grafen nano plaka (GNP) ilaveleri ile başta kırılma tokluğu olmak üzere mekanik özellikleri artırılmış koruyucu oksit tabakalarının oluşumu ile oksidasyon direnci iyileştirilmiş TiB₂ esaslı kompozitlerin üretilmesi hedeflenmiştir.

Monolitik TiB₂, hacimce %10, 15 ve 20 oranlarında α -SiC içeren ikili TiB₂-SiC kompozitleri ve hacimce x = %0.5, 1, 3, 5, 7, 10 GNP içeren TiB₂-(20-x)SiC-xGNP üçlü kompozitleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. TiB₂ yapısına ilave edilen fazların, TiB₂ seramiklerinin sinterleme davranışları, faz yapısı, mikroyapı, mekanik özellikleri ve oksidasyon direnci üzerine etkileri incelenmiştir.

2. ULTRA YÜKSEK SICAKLIK SERAMİKLERİ

Ultra yüksek sıcaklık seramiklerini (UHTC) ergime sıcaklığı 3000°C ve üzerinde olan, yüksek sıcaklık koşullarında özelliklerini kaybetmeden kullanılabilen ve oksitli olmayan seramikler olarak tanımlamak mümkündür [9-11]. Yüksek sertlik, yüksek ısıl iletkenlik ve iyi ısıl şok dayanımı ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin sahip olduğu temel özelliklerdir. Bu grupta yer alan bazı borür, karbür ve nitrürlerin ergime sıcaklıkları, yoğunluk, Vickers mikrosertlik ve termal iletkenlik değerleri ile kristal yapıları Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin ergime sıcaklığı, yoğunluk, Vickers mikrosertlik ve termal iletkenlik değerleri, kristal yapıları [11-13].

Bileşim	Ergime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Vickers mikrosertlik (GPa)	Termal iletkenlik (W/m·K, 20°C’de)	Kristal yapı
HfB ₂	3380	11,20	29,0	60,0	Hegzagonal
ZrB ₂	3245	6,10	22,5	24,3	Hegzagonal
TiB ₂	3225	4,52	22,0-33,0	24,3	Hegzagonal
NbB ₂	3040	6,97	20,9	16,7	Hegzagonal
TaB ₂	3040	12,54	25,6	10,9	Hegzagonal
HfC	3900	12,76	26,1	20,0	YMK
ZrC	3400	6,59	25,5	20,5	YMK
TiC	3100	4,94	28-35	21,0	Kübik
NbC	3500	7,79	19,7	14,2	Kübik
TaC	3800	14,50	16,7	22,1	Kübik
SiC	2545-2730 (DS*, 1 atm)	3,22	24,5-28,2	α -SiC: 41,0 β -SiC: 43-145	Hegzagonal Kübik
HfN	3385	13,90	16,3	22,0	YMK
ZrN	2980	7,29	15,0	20,5	YMK
TiN	2950	5,40	18-21	19,2	YMK

(DS*: Dekompozisyon sıcaklığı, YMK: Yüzey merkezli kübik)

Karbürlerin ergime sıcaklıkları daha güçlü kovalent bağ yapıları nedeniyle genellikle borürlere oranla daha yüksektir. Ancak, borürlerin bağ yapısındaki özel elektronik

dizilim nedeniyle, termal ve elektriksel iletkenlik değerleri karbürlere ve nitrürlere oranla daha yüksektir (TiB_2 için elektriksel direnç $\sim 13 \times 10^{-8} \Omega.m$).

Çizelge 2.1'de özellikleri verilen seramik malzemelerin kullanım ve uygulama alanlarından bazılarını aşağıdaki Şekilde özetlemek mümkündür [9-14].

- Uak, uzay aracı ve hipersonik sistemlerde burun ucu, hücum kenarı,
- Yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren malzemeler,
- Fırınlarda korozyona dirençli malzemeler,
- Çeşitli metal üretimlerinde (rneğin alüminyum) katot malzemesi,
- Nozül ve zırh malzemesi,
- Uak, uzay aracı ve hipersonik sistemlerde koruyucu kaplama olarak (rneğin karbon-karbon kompozitleri oksidasyondan koruma amaçlı)

Ultra yüksek sıcaklık seramikleri yukarıda verilen uygulamaların bazılarında tek başlarına (monolitik) kullanılabilir. Ancak yüksek sıcaklığa maruz kaldıkları ve sıcaklık ile birlikte değişen ortam koşulları sonucunda fiziksel, mekanik ve mikroyapısal deęiŐimlere uğrama ihtimallerinin olduğu durumlarda kompozit yapılar halinde kullanımları daha uygun ve yaygındır [15,16].

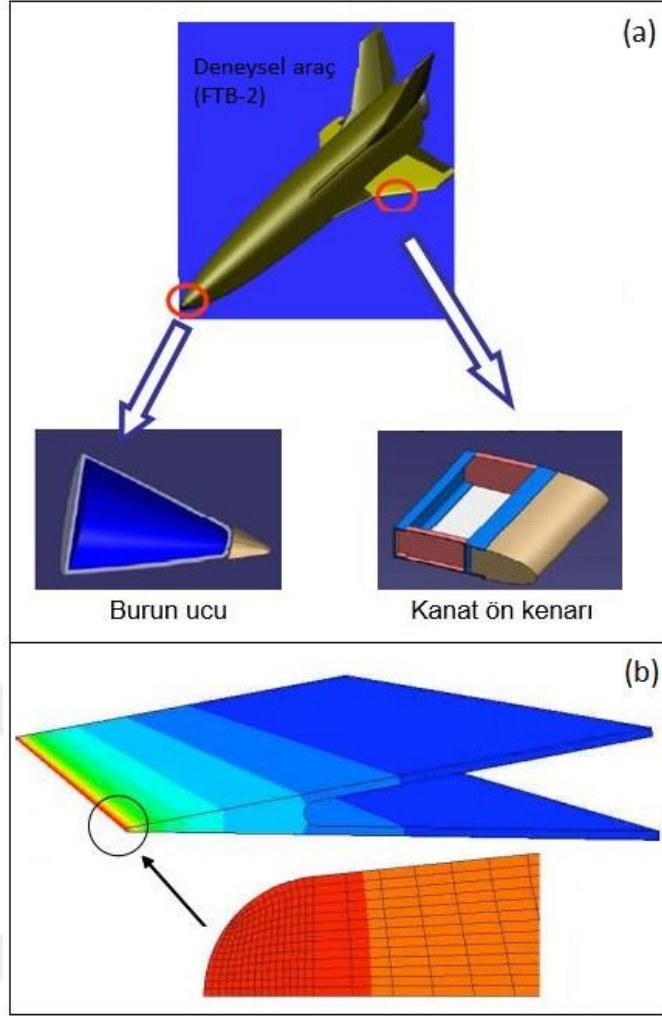
Borürlerin tek başlarına kullanımını engelleyen temel özellikleri düşük kırılma tokluğu değerleri, zor sinterlenebilme özellikleri ve düşük oksidasyon dirençleridir [1]. Bu zellikler, borür yapıları ile uyumlu olan silisyum karbür (SiC), karbon nanotüp (CNT) ve grafen nano plaka (GNP) gibi nano boyutlu karbon formlarının ilavesi ile iyileştirilebilir. Literatürde bu amaçla gerçekleştirilmiş çalıŐmalara ait örnekler bu bölümün sonunda özetlenmiştir.

Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin en önemli uygulama alanlarından biri olan havacılık ve uzay uygulamalarında borürlerin ve borür esaslı kompozitlerin araştırılmasına yönelik çalışmalar son yıllarda tüm dünyada büyük önem kazanmıŐtır. 1997 yılında NASA, Air Force ve Sandia National Laboratory ile ortak bir çalışma gerçekleŐtirmiŐ ve HfB_2-SiC kompozitini SHARP-B1 (Sharp Hypersonic Aero-thermodynamic Research Probes) isimli deneysel uçuŐta burun ucu (3,5 mm yarıçapa sahip) malzemesi olarak kullanmıŐtır. 2009 yılında tamamlanan, Avrupa Uzay Araştırma ve Teknoloji Merkezi'nin 12 kuruluŐ ile birlikte yürüttüğü ve bir Avrupa Birliği Projesi olan ATLLAS (Aerodynamic and Thermal Load Interactions with Lightweight Advanced Materials for High Speed Flight) 8,5 milyon Euro bütçeli bir projededir ve bu projede ONERA (Fransız Havacılık Laboratuvarı), sıcak

pres yöntemi ile SiC ve TaSi₂ içeren ZrB₂ esaslı kompozitlerin üretimini gerçekleştirmiştir

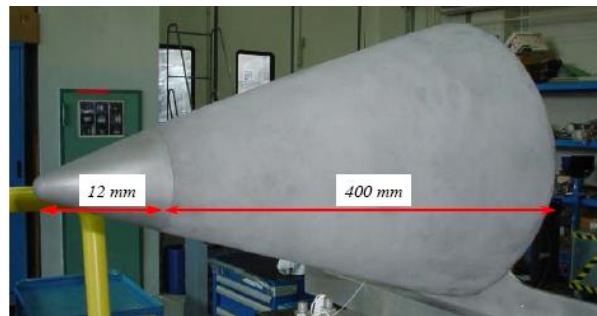
Burun ucu ve hücum kenarı uygulamaları için üzerinde en çok çalışılan borür sistemleri HfB₂ ve ZrB₂'dir. Bu sistemlere yönelik pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Bu sistemlerin yanı sıra TiB₂, TaB₂, NbB₂ gibi metalik borür sistemleri de yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, iyi kimyasal kararlılık, düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Ancak genel olarak borürlerin sahip olduğu bu üstün özelliklerine rağmen, düşük kırılma tokluğu değerleri ve zayıf oksidasyon dirençleri nedeniyle tek başlarına kullanımları sınırlıdır. Bu durum, borürlerin neden tek başlarına değil de kompozit yapılar halinde kullanıldıklarını açıklamaktadır. Diğer önemli bir parametre ise borürlerin yüksek teorik yoğunluklarda üretimleri ile ilgilidir. Güçlü kovalent bağlanma nedeniyle borürlerin üretiminde yüksek sıcaklıklara ve uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum basınçlı sinterleme tekniklerini kullanmayı zorunlu hale getirmektedir. Hedeflenen yüksek yoğunluk değerlerini elde etmek amacıyla sıcak presleme yöntemi tercih edilen bir tekniktir. Ancak sıcak presleme, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ve uzun süren bir prosestir. Bu nedenle, zaman, enerji ve maliyet açısından daha etkili yöntemler üzerine çalışmalar yapılması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminde uygulanan darbeli doğru akım ile toz partikülleri arasında bölgesel yüksek sıcaklık bölgeleri oluşmakta, kısa sürelerde (~25 dk) ve düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Şekil 2.1(a)'da deneysel bir araçta şematik olarak burun bölgesi ve hücum kenarı gösterilmektedir. Şekil 2.1(b) ise hücum kenarının farklı bölgelerinin maruz kaldığı sıcaklık dağılımlarını göstermektedir. Şekilde ifade edildiği gibi en yüksek sıcaklık değerine maruz kalan kısım kanadın keskin köşesidir. Bu bölgenin uçuş esnasında maruz kaldığı ısı akısı sonucu sıcaklık değeri 2000°C'nin üzerinde olur [17,18].

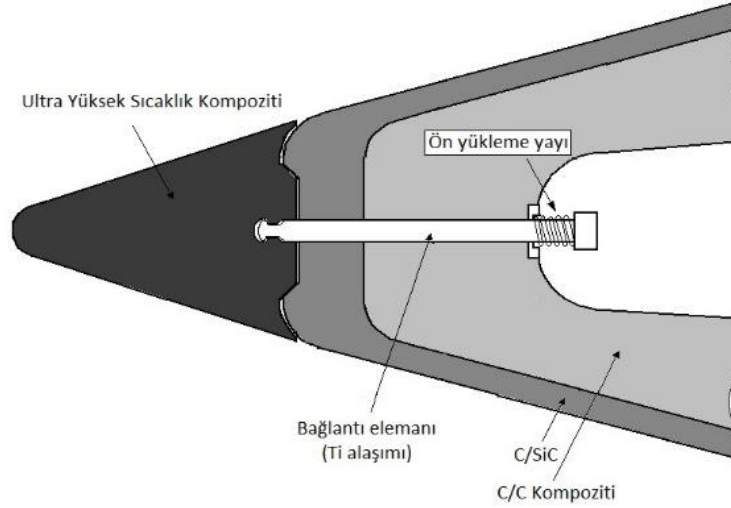


Şekil 2.1 : (a) Burun ucu ve hücum kenarı parçalarının şematik gösterimi, (b) hücum kenarının bölgelere göre maruz kaldığı sıcaklık dağılımı [17,18].

Şekil 2.2 ise 1997 yılında balistik uçuş testlerinin de yapıldığı NASA Ames yönetiminde gerçekleştirilen bir proje ile üretilmiş SHARP B1'e ait burun bölgesinin boyutlarını göstermektedir. 12 mm uzunluğunda, konik şekilli burun ucu, 400 mm uzunluğundaki parçaya monte edilmiştir [17].



Şekil 2.2 : SHARP B1'e ait burun ucu ve burun bölgesi [17].



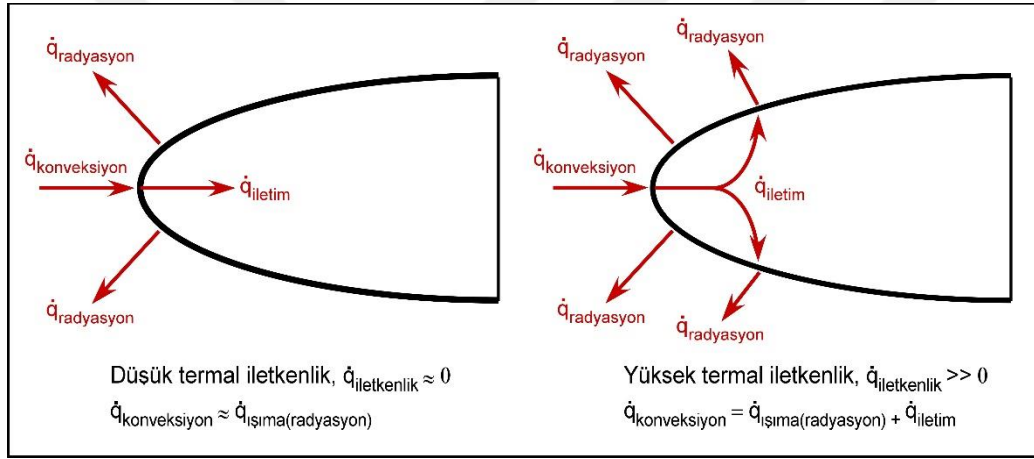
Şekil 2.3 : SCIROCCO Plasma Wind Tunnel'da test edilen Nose 2'ye ait burun bölgesinin şematik gösterimi [19].

Ultra yüksek sıcaklık kompoziti burun ucu, kesik koni şeklindeki parçaya yerleştirilmektedir. Şekil 2.3'te, SCIROCCO Plazma Rüzgar Tüneli'nde (Plasma Wind Tunnel) test edilen Nose_2 isimli deneysel çalışmaya ait burun bölgesinin şematik gösterimi verilmiştir. Burun ucu sıcak pres yöntemi ile üretilmiş ZrB_2-SiC kompozitidir. Burun ucunu oluşturan kompozit parça, burnun kubbe (dome) bölgesine Ti-alaşımı bağlantı elemanı ile sabitlenmiştir. Kompozit yapıya bağlantı elemanının yerleştirilmesi için elektro erozyon ile işleme (electron discharge machining) tekniği kullanılmıştır. Borürlerin sahip olduğu elektriksel iletkenlik bu yöntem ile işlemeye olanak sağlamaktadır [13-19].

Ultra yüksek sıcaklık kompozitleri kullanılarak geliştirilen burun ucu parçaları, burun bölgesine çeşitli mekanik işlemler ile yerleştirildiğinden, bu mekanik işlemlere dayanıklılık, malzemenin yüksek kırılma tokluğu ve elektriksel iletkenlik değerine sahip olması ile artmaktadır. Borürlere yapılan kırılma tokluğunu arttırıcı ilavelerin (SiC, GNP, CNT gibi) bu işlemlerin de hatasız olarak gerçekleşmesine katkı sağlama potansiyeli vardır.

Hipersonik ve atmosfere giriş sistemlerinin burun ucu ve hücum kenarlarında kullanılan ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin ve/veya kompozitlerinin, ısıyı sistemden etkili bir şekilde uzaklaştırmaları gerekmektedir. Keskin köşeli parçalarda üç boyutlu ısı transferi etkin rol oynamaktadır. Burun ucu ve/veya hücum kenarlarında termal iletkenliği düşük veya termal olarak yalıtkan bir malzeme kullanıldığında, bu malzemeler enerjiyi, enerjinin sisteme girdiği şekilde uzaklaşana kadar absorbe edeceklerdir. Ancak termal iletkenliği yüksek bir malzeme

kullanıldığında, ısı enerjisi malzeme boyunca iletilecek ve sıcaklığı daha düşük yüzeylere doğru yeniden yayacaklardır (reradiate). Her iki durum için ısı transferinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmektedir. Yüksek termal iletkenliğe sahip metalik borürlerin burun ucu ve hücum kenarlarında kullanılması ile ısı enerjisinin bu bölgelerden kanat, gövde kısımlarına etkili ve kontrollü bir şekilde uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Böylece gelişmiş ve iyileştirilmiş araç ve uçuş performansı elde edilmektedir. Grafen nano plakalar (GNP) yüksek ısıl iletkenlik ($5,3 \times 10^3$ W/mK) değerine sahiptir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kapsamında GNP ilavesi ile oluşturulmuş ikili ve üçlü kompozitler ile TiB_2 'nin termal iletkenlik değerlerinin artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca yüksek termal iletkenlik, sinterleme esnasında homojen ısınmanın sağlanmasına da katkıda bulunmaktadır [13].



Şekil 2.4 : Düşük ve yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelerde ısı transferinin şematik gösterimi [18].

GNP'nin çeşitli toklaştırma mekanizmaları ile kırılma tokluğunu arttırdığı da bilinmektedir. Grafen ile güçlendirilmiş ZrB_2 'nin daha iyi yoğunlaşma davranışı gösterdiği ve daha yüksek kırılma tokluğu değerine sahip olduğu belirlenmiştir [20]. SiC ilavesi ile kırılma tokluğunun artırılmasının yanı sıra borürlerin oksidasyon dayanımlarının da iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Borür sistemlerinin oksidasyon dirençleri kıyaslandığında en iyi özelliklerin HfB_2 'ye ait olduğu bilinmektedir. HfB_2 'yi ZrB_2 ve TiB_2 takip etmektedir. Genel olarak borürlerin oksidasyon dayanımlarını $HfB_2 > ZrB_2 > TiB_2 > TaB_2 > NbB_2$ olarak sıralamak mümkündür. Çalışma şartlarında maruz kaldıkları sıcaklık değerleri nedeniyle borürlerin tek başlarına kullanımları yeterli yapısal özelliklerin sağlanması açısından uygun değildir. Bu nedenle Nb, V, C, disilisit ($MoSi_2$, $TiSi_2$) ve SiC ilaveleri ile oksidasyon

dirençlerinin arttırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir [14-21]. Ancak yapılan bu ikincil faz ilavelerinin metalik borürlerin bazı özelliklerini olumsuz yönde etkilediği de rapor edilmiştir. Örneğin bazı metalik esaslı ilavelerin borürlerin yüksek sıcaklık dayanım özelliklerini ve korozyon dirençlerini düşürdüğü belirlenmiştir [21,22].

TiB₂'nin oksidasyon mekanizması sıcaklığa, oksijen kısmi basıncına, oksidasyona maruz kaldığı süreye, porozite miktarına ve sinterleme ilavelerine/ikincil fazlara bağlıdır [23-24]. Borür yapısına yapılan ilaveler ile çeşitli oksit tabakaları oluşumu sağlanarak ve oksidasyon hızı düşürülerek oksidasyon direnci arttırılabilir. Örneğin MoSi₂ ilave edildiğinde MoO₃ tabakası, SiC ilavesi yapıldığında ise SiO₂ tabakası oluşarak oksidasyon direnci iyileştirilebilir. Borür yapısına ilave edilen SiC ile oluşturulan kompozitlerin, monolitik borürlere oranla daha iyi oksidasyon dayanımı gösterdikleri çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur [13,20-22,24]. Ancak TiB₂-SiC kompozitlerinin oksidasyon mekanizmaları ve davranışları özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça karmaşıktır. Borür yapısına katılan SiC, 1000-1800°C arasında oluşan ve B₂O₃ tabakasına göre daha kararlı olan silika içerikli tabakanın oluşumu ile borürlerin oksidasyon direncini arttırır [15,25,26].

SiC içeren borür kompozitlerinin oksidasyon mekanizmaları, borür ve SiC bileşenlerinin oksidasyon davranışlarına bağlıdır. SiC'nin oksidasyon davranışı pasif ve aktif oksidasyon olarak sınıflandırılmaktadır. Silisyum karbürün aktif oksidasyonu genellikle düşük oksijen kısmi basınçlarında ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir ve aktif oksidasyonda genellikle numunede ağırlık kaybı gözlenir [27,28].

SiC'nin borürlerin oksidasyon özelliklerine yaptığı olumlu katkının yanında diğer bir avantajı ise sinterleme esnasında borür tanelerinin büyümesini sınırlayarak densifikasyonu kolaylaştırmasıdır [8].

Deneysel çalışmalar kapsamında yapılan diğer bir ikincil faz ilavesi grafen nano plakalardır (GNP). Literatürde, grafen ilavesinin ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin özellikleri üzerine etkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardaki matris malzemeleri zirkonyum diborür (ZrB₂), tantalyum karbür (TaC), ZrB₂-SiC ikili kompozitidir. Harimkar ve çalışma grubu [29] ZrB₂ yapısına 2, 4 ve 6 (%hacim) grafen nano plakaları (GNP) ilave etmiş ve spark plazma sinterleme yöntemi ile üretmiştir. 1900°C'de 70 MPa basınç altında, 15 dk bekleme süresi

uygulanarak argon atmosferde sinterlenen monolitik ZrB_2 'nin relatif yoğunluk değeri GNP ilavesi ile artmış, %6 GNP içeren numunede %97 relatif yoğunluk değerine ulaşıldığı belirtilmiştir. Monolitik ZrB_2 ile kıyaslandığında, %6 GNP ilavesinin Vickers mikrosertlikte %16'lık bir azalmaya (ZrB_2 -%6GNP için ~14 GPa), kırılma tokluğunda ise %83'lük bir artışa (ZrB_2 -%6GNP için ~2,8 MPa·m^{1/2}) neden olduğu belirtilmiştir. Kırılma tokluğundaki artış, tane sınırlarında aglomere olmuş grafen nano plakaların çatlağın yönünü saptırması (*deflection*) mekanizması ile açıklanmıştır. Nieto ve çalışma grubu [30] ergime sıcaklığı 3880°C, yoğunluğu 14,65 g/cm³ olan ve 400°C gibi düşük bir sıcaklıkta oksitlenen TaC yapısına 1, 3 ve 5 (%hacim) grafen nano plakaları (GNP) ilave etmiş ve SPS tekniği kullanarak, 1850°C'de, 80-100 MPa basınç altında üretmişlerdir. Çalışmanın temel amacı GNP ilavesinin TaC'nin oksidasyon davranışına etkisinin incelenmesi olduğundan GNP-TaC kompozitleri 60 sn süresince yüksek sıcaklık plazma etkisine (plazma gücü: 32 kW, dinamik oksidasyon testi) maruz bırakılmıştır. Ayrıca aynı çalışmada, numunelere oda sıcaklığı ile 1000°C arasında, çok hızlı ısıtma (> 250°C/dk) ile termogravimetrik analiz (TGA) uygulanmış ve ağırlık değişimleri belirlenmiştir. Dinamik oksidasyon testi sonrasında monolitik TaC (relatif yoğunluk: %94) ve %5 GNP içeren kompozitte (relatif yoğunluk: %99) ayrılma, kırılma gibi yapısal bir problem gözlenmediği, Ta₂O₅ esaslı oksit tabaka ile kaplandığı belirtilmiştir. 2500°C sıcaklığa maruz kalan en dış tabaka kalınlığının monolitik TaC'de 210 µm, GNP içeren kompozitlerde ise ortalama 100 µm olduğu rapor edilmiştir. Monolitik TaC'de oksidasyon testleri sonrası yüzeyde yarı oluşumunun belirlendiği, bu yarıkların etrafında kısmi ergime gözleendiği ve yarıkların iç kısımlarının daha fazla oksidasyona maruz kaldığı açıklanmıştır. GNP içeren kompozitlerde ise oksidasyon sonrası yüzeyde yarı oluşumu gözlenmediği dolayısıyla alt tabakalarda önlenemeyen bir oksidasyon davranışının beklenmediği belirtilmiştir. Aynı çalışmada oksidasyon davranışları ile numunelerin ısıl iletkenlik özelliklerinin bağlantılı olduğu da açıklanmıştır. GNP'nin yüksek ısıl iletkenlik değeri nedeniyle, GNP içeren kompozitlerde ısı transferinin daha iyi bir hale geldiğini söylemek mümkündür. Bir diğer çalışmada, Asl ve çalışma grubu [31] sıcak pres yöntemi ile hacimce %25 SiC ve ağırlıkça %5 GNP içeren ZrB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitini üretmişlerdir. GNP ilavesi ile ZrB_2 -SiC ikili kompozitinin relatif yoğunluk değerinin %94'ten %99'a, Vickers mikrosertlik değerinin 13,5 GPa'dan 16 GPa'a, kırılma tokluğu değerinin ise 4,3'ten 6,5 MPa·m^{1/2}'ye yükseldiği belirtilmiştir.

Verilen bilgiler ışığında, havacılık ve uzay sektöründe kullanılan ultra yüksek sıcaklık seramikleri içinde matris malzemesi olarak borürlerin kullanılmasının oldukça yaygın olduğunu söylemek mümkündür. Borür kullanımının tercih edilme sebeplerini aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür;

- Karbürlere ve nitrürlere oranla daha iyi oksidasyon direncine sahip olmaları
- Karbürlere ve nitrürlere oranla daha yüksek termal iletkenliğe sahip olmaları
- Karbürlere ve nitrürlere oranla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaları (elektro erozyon ile işlemeye olanak sağlanması açısından önemli)





3. TİTANYUM DİBORÜR

Titanyum diborür (TiB_2), yüksek ergime sıcaklığı ($3225^{\circ}C$), yüksek sertlik ($\sim 30GPa$), yüksek dayanım ($E=560GPa$), düşük teorik yoğunluk ($\sim 4,5g/cm^3$), yüksek ısıl ve elektriksel iletkenlik özelliklerine sahiptir [11,22]. TiB_2 ilk olarak 20.yüzyılın ilk yarısında titanyum ve borun elektrik ark ocagındaki reaksiyonu sonucu E. Wedekind ve M. Koestlein tarafından bulunulmuştur [32].

Yüksek sertlik ve sıcaklık dayanımından dolayı pek çok alanda tercih edilmesine rağmen düşük kırılma tokluğu değeri işlenebilirliği zorlaştırdığı için TiB_2 'nin kompozit olarak kullanılması tercih edilmektedir [33]. Tanklarda bulunan hafif zırhlar, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımlar, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemeler TiB_2 'nin uygulama alanlarından bazılarıdır [32]. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak da kullanılmaktadır [34].

TiB_2 'nin yapısını oluşturan güçlü kovalent bağlanma nedeniyle sahip olduğu düşük self-difüzyon katsayısı, yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek buhar basıncı tüm geçiş metali borürlerinde olduğu gibi TiB_2 'nin de teorik yoğunluğa yakın değerlerde üretimini zorlaştırmaktadır. Literatürde TiB_2 esaslı kompozitlere ait çalışmalar incelendiğinde yoğunlaşma probleminin yapılan sinterleme ilaveleri ile basınç yardımlı ve gelişmiş sinterleme tekniklerinin kullanılması ile iyileştirildiği belirlenmiştir.

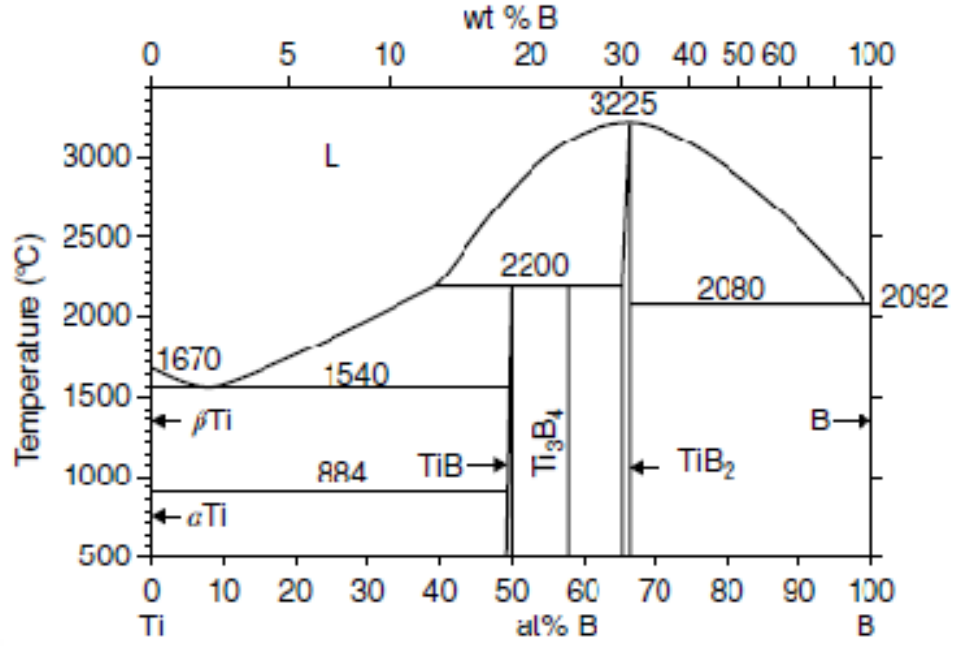
Geçiş metali borürlerinin tümünde gözlenen diğer bir durum ise toz sentezlenmesi esnasında borür partikülleri üzerindeki oksit tabakası oluşumudur. Oluşan oksit yüzey difüzyonunu artırır ve tane büyümesini teşvik eder. Yüksek yoğunluklu son ürün elde edilebilmesi için başlangıç tozundaki oksijen miktarı %0.51'in (%ağ) altında olmalıdır. Zayıf oksidasyon direnci Si ya da $MoSi_2$ gibi silika yapıcı katkı malzemeleri eklenerek geliştirilebilir. Bu katkı malzemeleri borosilikat camları oluşumunu sağlayarak yüksek sıcaklıklarda kararlı ve daha etkili bir difüzyon bariyerinin oluşmasını sağlar. Borürlerin oksidasyon direncini artırmak için

kullanılan en yaygın katkı malzemelerinden biri SiC'dir. TiB₂'ye ilave edilen SiC, 1200°C'ye kadar kütle artışı monolitik TiB₂ ile kıyaslandığında büyük ölçüde azalır [22].

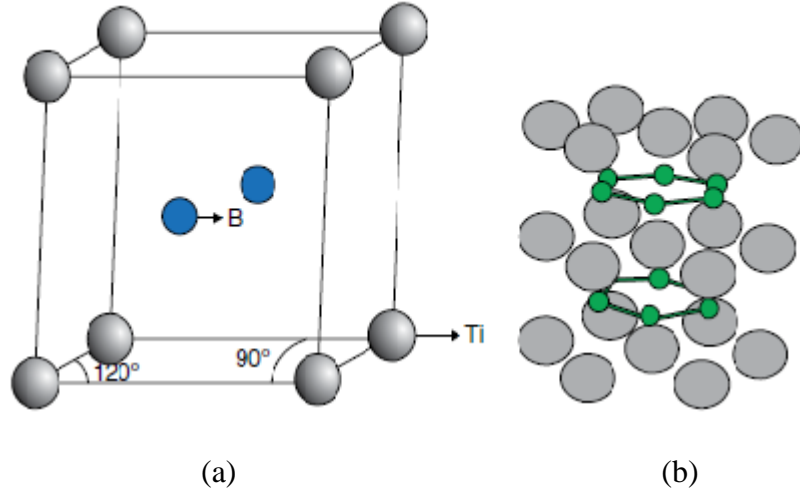
3.1 Faz Diyagramı, Kristal ve Bağ Yapısı

Ti-B ikili faz diyagramı Şekil 3.1'de verilmektedir. Faz diyagramında üç adet intermetalik bileşik bulunmaktadır. Bu bileşikler, ortorombik yapıdaki TiB, ortorombik yapıdaki Ti₃B₄ ve hekzagonal yapıdaki TiB₂'dir. TiB ve Ti₃B₄ sırasıyla 2180 ve 2200°C'de dekompoze olurken, TiB₂ fazı 3225°C'de ergir. TiB₂ diğer metalik borürlerde (ZrB₂, HfB₂, TaB₂) olduğu gibi hekzagonal sıkı paket kristal yapısına sahiptir. Uzay grubu P6/mmm ve latis parametreleri a=b=3,029Å, c=3,229'dur. TiB₂'ye ait A1B₂ tür kristal yapı Şekil 3.2'de verilmektedir. B atomları iki-boyutlu (2D) grafit benzeri halkaları oluşturur. Hekzagonal sıkı paket kristal yapısında istiflenme ABABAB şeklinde olduğundan, A tabakasını Ti metalleri oluşturur (Şekil 3.2(b)). Bor atomları, Ti tabakaları arasında arayer pozisyonlarında yer alır ve hekzagonal ağ yapısı ile güçlü kovalent bağ oluşturur. Birim hücrede Ti atomları (0,0,0), B atomları ise (1/3,2/3,1/2) ve (2/3,1/3,1/2) pozisyonlarında yer alır.

Titanyum diborürün yapısı, hekzagonal yapıda, c-eksenine dik ve birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş bor tabakaları ve bunlarla iç içe geçmiş yine hekzagonal simetride titanyum atom tabakaları ile açıklanmaktadır [34]. Her bir titanyum atomunun içinde yer aldığı düzlemde kendine eş uzaklıkta altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst düzlemde olmak üzere on iki adet kendine eş uzaklıkta bor atomu yer almaktadır (Şekil 3.2(b)) [34].



Şekil 3.1 : Titanyum-bor ikili faz diyagramı [35].



Şekil 3.2 : (a) TiB_2 hegzagonal birim hücresinin şematik gösterimi, (b) Ti ve B atomlarının dizilimi [36,37]

Bağ yapıları ve Ti-B sistemindeki bağ türlerinin kombinasyonu, TiB_2 'nin pekçok özelliğini açıklamaktadır. B ve Ti-B arasındaki güçlü kovalent bağlanma, intermetalik bileşik olan TiB_2 'nin yüksek ergime sıcaklığına, oda sıcaklığında yüksek sertlik değerine, elastisite modülüne ve kimyasal dayanıma sahip olmasını sağlar.

3.2 Titanyum Diborür Üretimi

Titanyum diborürün literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyonu takiben asitte çözümlendirme, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi ve aerosol prosesi yöntemleridir. Ancak ticari titanyum diborür üretimi karbotermik redüksiyon yöntemiyle, titanyum dioksit, bor karbür ve karbon kullanılarak yapılmaktadır [33]. Bazı durumlarda ise B₄C yerine B₂O₃ kullanılmaktadır. TiB₂'nin karbotermik redüksiyon ile üretimi iki farklı kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır [22].



Termodinamik hesaplamalar 1300°C'nin üzerinde her iki reaksiyonun serbest enerji değerlerinin negatif olduğunu, yani reaksiyonların TiB₂ oluşacak yönde ilerleyeceğini göstermektedir. Bu iki reaksiyon arasındaki tek fark başlangıç malzemeleridir [32].

Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer, fakat (3.1) no'lu reaksiyon sonucu oluşan CO miktarı daha azdır ve (3.2) no'lu reaksiyona göre daha az sıcaklık ve enerji gerektirir. B₄C'nin hammadde olarak pahalı oluşu B₂O₃'ün tercih edilmesine neden olmaktadır. B₂O₃'ün 410°C'de ergimesi ve reaksiyon sırasında sıvı faz olarak bulunması, buharlaşma kayıplarının yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden B₄C'nin ucuz bulunabilmesi durumunda reaksiyon verimini arttırmak için (3.1) no'lu reaksiyon tercih edilebilir [22].

Karbotermik redüksiyon yöntemiyle TiB₂ üretimi, yoğun enerji gerektiren bir prostedir. Özellikle hammaddelerin reaksiyona girmesi için ısıtılıp daha sonra da reaksiyonun gerçekleşmesi için büyük miktarda enerji harcanır. Bu yöntemle sinterlenebilir toza kadar olan tüm enerji kademeleri için toplam enerji gereksinimi yaklaşık 33-36 Wh/kg'dır [22].

3.3 Titanyum Diborürün Kullanım Alanları

TiB₂ üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime sıcaklığı ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri nedeni ile önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu sebeple TiB₂'nin çok geniş uygulama alanları mevcuttur. Monolitik TiB₂, Hall-Héroult hücrelerinde

alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB_2 ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu durum, TiB_2 'nin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda TiB_2 'nin çok iyi ıslatabilme özelliği, sıvı alüminyum ile reaksiyona girmemesi gibi özellikleri bu malzemenin alüminyum elektrolizinde çok önemli bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır ve bu malzemenin %40 oranlarında enerji tasarrufu sağladığı gözlemlenmiştir [41].

Amerika Birleşik Devletleri silahlı kuvvetlerinin hafif zırhlı araçlarının bazı parçalarında TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır [42]. TiB_2 ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB_2 -AlN-BN kompozitinden yapılan buharlaştırma potalarının hammaddesidir. Bunların dışında TiB_2 , metal ve seramik matrisli kompozitlerde ikincil faz olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi uygulama alanları bulmaktadır [32].

3.4 TiB_2 Esaslı Kompozitlerinin Üretimi ve Özellikleri

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin makroskobik düzeyde bileşimi şeklinde tanımlanabilir. Farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla malzemenin, aralarında fark edilebilir bir ara yüzey bulunan ve bu malzemelerin makroskobik kombinasyonu sonucu, orijinal malzemelerde elde edilemeyen yeni bir özelliği elde etmek için kompozit malzemeler üretilir. Kompozit malzemelerin mühendislik uygulamalarında seçilmesinin en önemli nedeni diğer malzemelere göre daha üstün olan mukavemet, yüksek sıcaklık performansı, korozyon direnci, sertlik ve iletkenlikten oluşan özelliklerin bulunmasıdır [15].

Yapılarını oluşturan malzemeler ve yapı bileşenlerinin şekline göre kompozit malzemeleri iki şekilde sınıflandırmak mümkündür. Matris malzemesinin türüne göre ve yapı bileşenlerinin şekline göre sınıflandırılabilir [46].

TiB_2 -SiC-GNP kompozitleri seramik matrisli kompozitlerdir. Silisyum karbürün ve grafenin matris olan TiB_2 içerisinde dağıtılması ile elde edilirler.

Silisyum karbür (SiC) en çok kullanılan yapısal seramiklerden bir tanesidir. Genellikle SiC, TiB_2 seramik matrise eklendiğinde sinterleme işlemi sırasında tane büyümesini yavaşlatıcı etki gösterir, TiB_2 'nin oksidasyon direncini ve mekanik

özelliklerini iyileştirir. Ancak TiB_2 -SiC kompozitleri geleneksel işlemlerle üretildiğinde iyi mekanik özellikler elde etmede zorluk yaşanabilir [45].

Literatürde monolitik TiB_2 ve SiC katkılı TiB_2 esaslı kompozitlerin üretimine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : TiB_2 ve TiB_2 -SiC kompozitlerine ait çalışmalar ve elde edilen değerler.

Bileşim	Sinterleme Türü	Sinterleme Şartları	Relatif Yoğunluk (%)	Vickers Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)	Referans
TiB_2	Basıncısız sinterleme	1800-2275°C 60 dk	99	-	5,0	[35]
TiB_2	Sıcak Pres	1700°C/30MPa/60dk	96	-	5,7	[36]
TiB_2	Sıcak Pres	1850°C/20MPa/120dk	95	14	3,1	[37]
TiB_2	SPS	1400°C/30MPa/10dk	97,6	18	5,8	[38]
TiB_2 -30SiC (%hacim)	Sıcak Pres	1850°C/20MPa/120dk	~100	11	5,8	[37]
TiB_2 -15SiC (%ağ)	Sıcak Pres	1700°C/32MPa/30dk	~98	19,8	5,6	[39]
TiB_2 -20SiC (%ağ)	Sıcak Pres	1700°C/32MPa/30dk	98	19,4	6,9	[40]
TiB_2	SPS	1800°C/50MPa/5dk	97,6	29,6	5,2	[41]

Guolong Zhao ve ekibi, gerçekleştirdikleri çalışmada TiB_2 seramiğine ağırlıkça değişen oranlarda SiC ilave ederek sıcak presleme yöntemi ile kompozitler üretmişler ve SiC miktarı arttıkça kırılma tokluğu değerinin de artış gösterdiğini belirlemişlerdir [39].

Andy Nieto ve çalışma grubu, grafen nano plaka (GNP) ilavesinin tantalum karbürün (TaC) oksidasyon davranışlarına etkisini inceledikleri çalışmada, GNP’nin oksit tabakasının kalınlığını %60 oranında azalttığı sonucunu bulmuşlardır [43].

Grafen sahip olduğu mükemmel mekanik dayanım, elastisite ve eşsiz işlevsel özellikleri sayesinde takviye malzemesi olarak uygun bir şekilde yapıda dağıtıldığında, matris malzemeleri daha sert, daha güçlü, daha tok, termal ve elektriksel olarak daha iletken bir hale dönüşebilir [47]. Mehdi Shahedi Asl ve çalışma grubu monolitik ZrB_2 seramiğine hacimce %25 SiC ilave edip ZrB_2 -SiC (ZS) ikili ve ZrB_2 -SiC ikili kompozitine ağırlıkça %5 grafen ilave edip ZrB_2 -SiC-Grafen (ZSG) üçlü kompozitini tek eksenli sıcak presleme yöntemi ile 1800°C’de 20 MPa

basınç altında üretip, numuneleri karakterize etmişlerdir. En yüksek kırılma tokluğuna ($6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ZSG kompoziti sahiptir. Grafen nano plakalarının kompozitin yoğunlaşmasına yardımcı olduğu ve arayüz reaksiyonları sayesinde safsızlıkların ortadan kalktığı bulunmuştur. Ayrıca grafenin çatlak köprüleme, çatlak sapması gibi toklaştırma mekanizmaları oluşturup kırılma tokluğunu arttırdığı belirtilmiştir [48].

Jia Lin ve ekibi TiB_2 seramiğine katkı malzemeleri olarak SiC ve karbon nano tüp (CNT) ilave ederek SPS yöntemiyle TiB_2 -SiC-CNT üçlü kompozitini üretmişlerdir. Kırılma tokluğu değerini $10.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplamışlardır. Bu değer monolitik TiB_2 seramiğinin kırılma tokluğu değerinden çok daha yüksektir [49].





4. SİNERLEME

Ergime sıcaklığının 2/3'ünün altındaki sıcaklıklarda birbirine temas eden parçacıkların bağlanmasına ve böylece taneler arasındaki porların azaltılması işlemine sinterleme adı verilir. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle, bazı durumlarda da sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile meydana gelir [29].

Seramik tozlarının sinterlenmesi sırasında başlangıç partikülleri arasındaki porlar kapanarak birbirine yakın olan taneler arasında güçlü bir bağlanma meydana gelir. Malzemede boyutça çekilme gözlenir [50].

4.1 Sinterleme Aşamaları

Sinterleme genellikle partiküllerin birleşmesi ve porozitenin yok olması gibi fiziksel değişimlerin sırasıyla gerçekleşmesi ile olur. Sinterleme aşamaları ve önemli fiziksel değişimler Çizelge 4.1'de verilmiştir [50]. Başlangıç aşamasında, birbirine yakın taneler arasındaki temas noktaları artar ve böylece boyun oluşumu sağlanır. Yüzey enerjisi temas noktalarında daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay meydana gelmektedir [50,51].

Çizelge 4.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler [15].

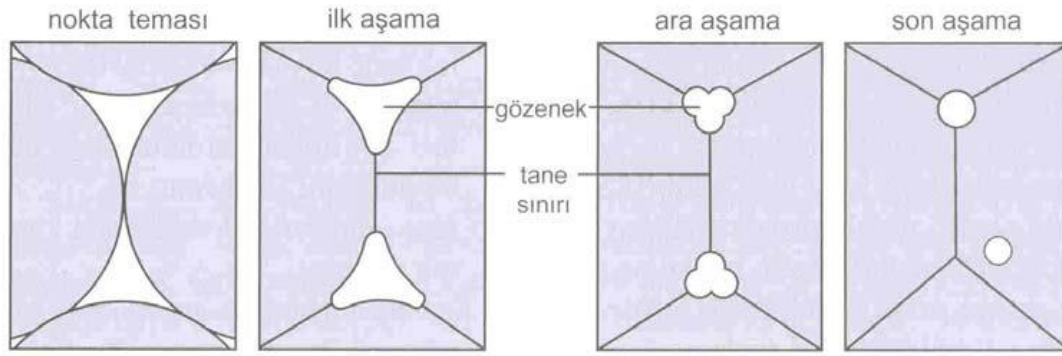
Sinterleme Aşamaları	Fiziksel Değişimler
1.Aşama (Başlangıç Aşaması)	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve partiküller arası boyun oluşumu
2.Aşama (Ara Aşama)	Boyun bölgesinin gelişimi, tane büyümesi, yüksek oranda çekilme ve devamlı porların oluşumu
3.Aşama (Son Aşama)	Tane büyümesinin devam etmesi, devamsız porların oluşumu, tane sınırı porlarının eliminasyonu

Sinterlemenin ikinci aşaması ara aşama olarak bilinmektedir. Daha önce partiküller arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelir, porozite miktarı azalır ve partiküller birbirlerine daha da yaklaşır. Malzemede azalan

porozite miktarı ile doğru orantılı olarak çekilme artar. Sinterleme esnasında genellikle en çok çekilme görülen aşama ara aşamadır [50,51].

Son aşamada, partiküller arasında kalan porlar, tane sınırlarındaki difüzyon ile kapanmaktadır. Tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi porların kapanmasına yardım etmektedir. Tane büyümesi çok hızlı gerçekleşirse tane sınırları daha çabuk hareket etmekte ve taneler arasında izole olmuş porlar kalmaktadır. Tane büyümesinin devam etmesi durumunda, porların giderilmesi, porlar tane sınırlarından uzaklaşacağı için imkânsız olacaktır [50,51].

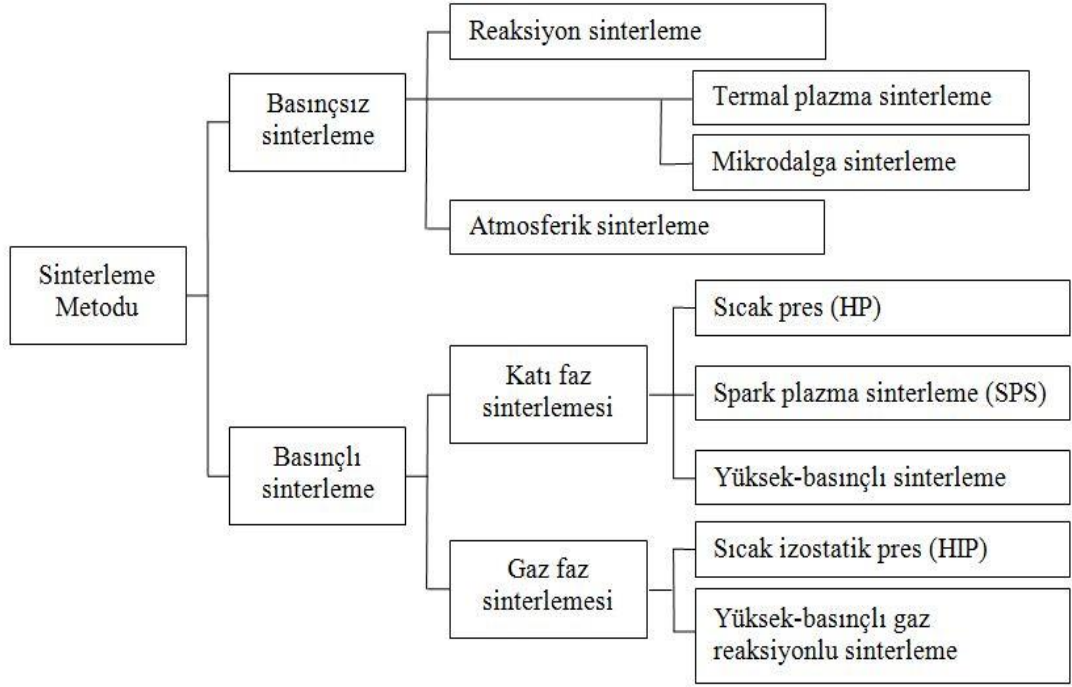
İyi bir sinterleme için gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gereklidir. Sinterleme sırasında gözenek hacmi azalır ve gözenekler düzgünleşir. Gözenek küreselleşmesi olurken gözeneklerin yerini tane sınırları alır. Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişikliklerin kavramsal gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Gözenek yapısı değişiminin şematik gösterimi [15].

4.2 Sinterleme Mekanizmaları

Farklı yöntemler (Şekil 4.2) kullanılarak birçok farklı mekanizma ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmektedir (Çizelge 4.2). Tek başına veya birbiri ile birlikte her mekanizma yoğun yapı oluşumunu sağlayabilir [50].



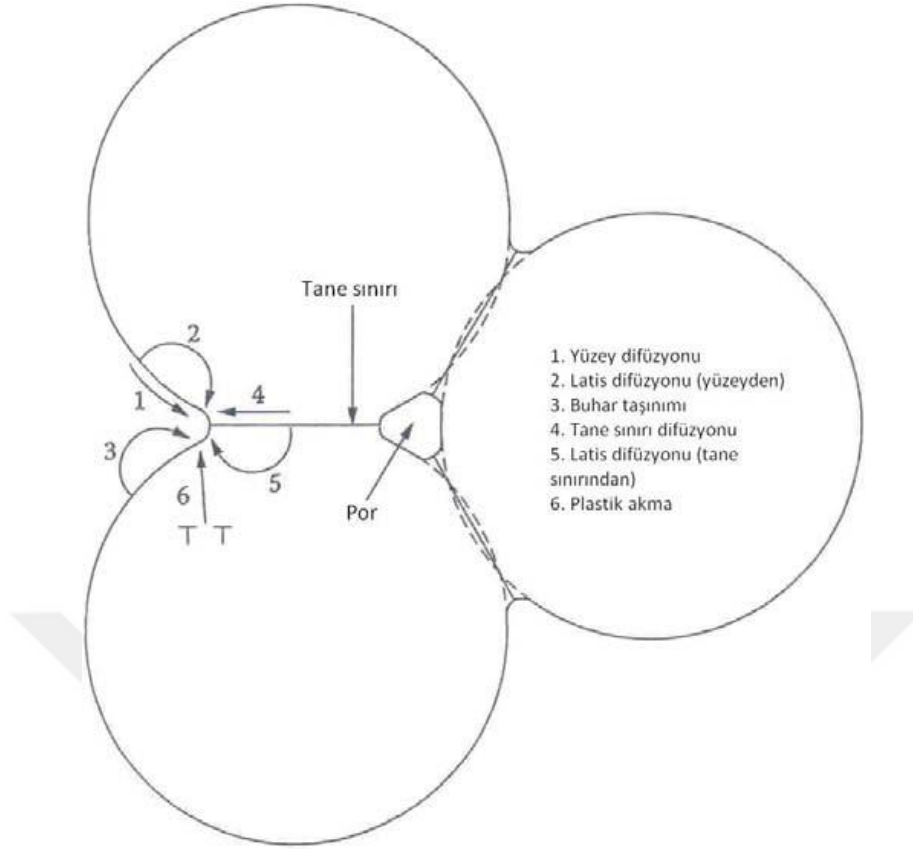
Şekil 4.2 : Toz sinterleme proseslerinin sınıflandırılması [15].

Seramik malzemelerin veya kompozitlerin üretim süreçleri esnasında mikroyapının kontrol edilmesi istenen özelliklerin elde edilmesinde önem taşımaktadır. Seramik üretimi karmaşıktır, üretim koşulları ve kullanılan hammadde özelliklerinden etkilenmektedir [52].

Çizelge 4.2 : Sinterleme mekanizmaları [15].

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

Seramiklerin sinterlenmesinde temelde üç itici güç vardır. Bunlar partiküller ile ilgili özellikler (şekil, boyut, yüzey serbest enerjisi), dışarıdan uygulanan basınç ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır [52]. Çok kristalli malzemelerin sinterlenmesi altı farklı mekanizma ile kontrol edilmektedir. Bu mekanizmalar birbirine temas eden üç tane için şematik olarak Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Çok kristalli malzemelerin sinterlenme mekanizmaları [15].

Mekanizmaların hepsinde partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması görülmektedir. Sinterleme sırasında ön şekillendirilmiş tozun mukavemeti böylelikle artmaktadır. 1, 2 ve 3 ile gösterilen yüzey difüzyonunda, yoğunlaşma olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Tane sınırı difüzyonu ve tane sınırından porlara gerçekleşen latis difüzyonu (4 ve 5), çok kristalli seramiklerin sinterlenmesinde en önemli yoğunlaşma mekanizmalarıdır. Dislokasyon hareketi ile gerçekleşen plastik akma (6) boyun oluşumu ve yoğunlaşma ile sonuçlanır ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde etkindir. 1, 2 ve 3 ile gösterilen yoğunlaşmanın gerçekleşmediği mekanizmalar sinterleme esnasında ihmal edilemezler. Bu mekanizmalar etkin olduğunda, sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır ve yoğunlaşma hızı düşer [52].

4.2.1 Katı hal sinterlemesi

Sinterleme işlemi süresince iç yapıda sıvı faz oluşmaz ve bütün olaylar (difüzyon, yoğunluk artışı vb.) katı halde meydana gelir. Sinterlemenin itici gücü yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Rastgele atom hareketleri sırasında, atomlar mikroyapıdaki boşlukları doldurur. Kavisli yüzeylerin atom yerleşmeleri üzerine etkisini göstermenin bir yolu gerilmeyi incelemektir. Laplace eşitliği (Eşitlik 4.2.1) kavisli yüzey ile ilgili gerilmeyi (σ) verir [29].

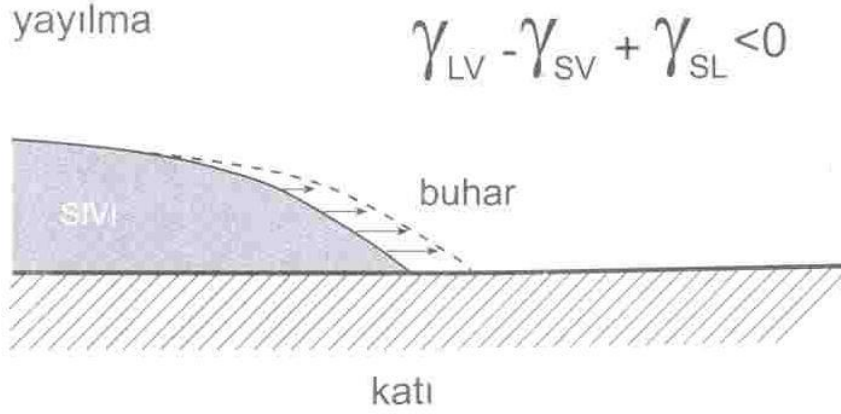
$$\sigma = \gamma / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (4.1)$$

Bu denklemde γ yüzey serbest enerjisi, R_1 tanenin ve R_2 boyun bölgesinin temel yarıçaplarıdır. Düz bir yüzeyde gerilme yoktur. Sinterleme esnasında iç bükey yüzeyler basma gerilmesi altında, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesi altındadır. $R_1 > R_2$ olduğundan, büyük eğrilik yarıçapına sahip bölgeden küçük eğrilik yarıçapına sahip bölgeye doğru malzeme taşınımı söz konusudur [15].

Sinterleme esnasında oluşan boyun bölgesinde de bir gerilme gradyanı vardır. Küçük bir boyunda gradyan büyük olabilir. Parçacık boyutundan çok küçük olan boyunda dış bükey bölgeden iç bükey bölgeye kütle taşınımı için itici güç oluşturan gerilme gradyanı oluşur. Bunun sonucu olarak, küçük parçacıklar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Küçük parçacıklarda boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atom gerekir. Atomların hareket mesafesi daha kısadır ve gerilme daha büyüktür. Bunun doğal sonucu olarak küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı sinterlenir [15].

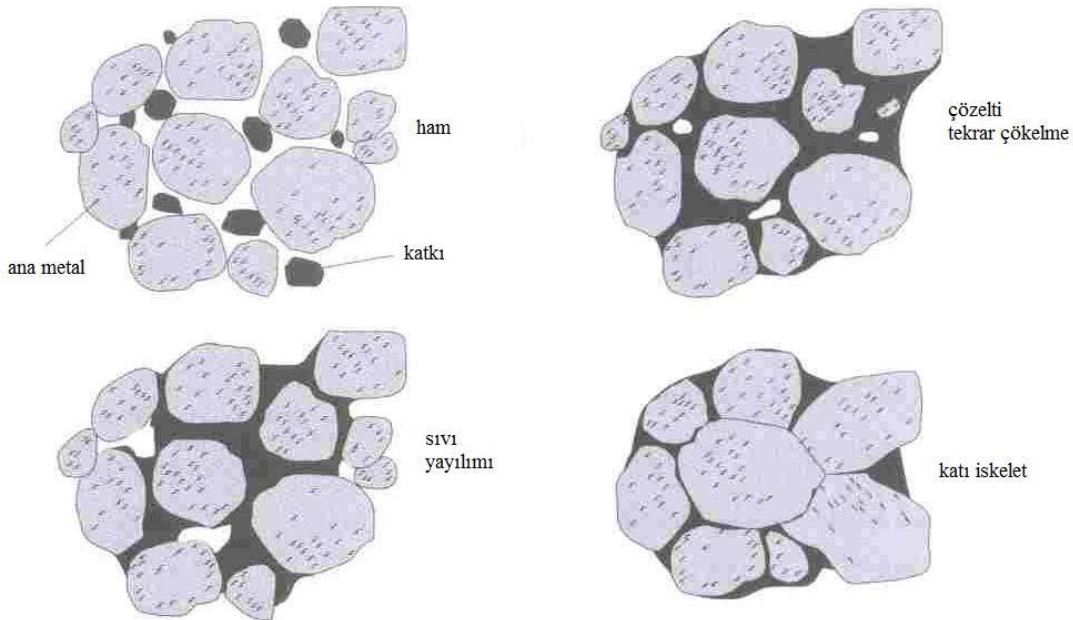
4.2.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz oluşumu sinterleme hızını büyük oranda arttırır. Taneleri birbirine bağlayan ve içinde hızlı yayılımın olduğu bölgeyi sıvı faz oluşturur. Bu durumda sinterleme için temel gereksinim ıslatmadır. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi sıvı faz katı tanelerin üzerinde yayılmalıdır. Islatan bir sıvı, küçük temas açısına (θ) sahiptir. Temas açısı yüzey enerjilerinin dengesi ile tanımlanır.



Şekil 4.4 : Sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri [15].

Sıvı faz sinterlenmesi esnasında meydana gelen yoğunlaşma aşamaları Şekil 4.5’de verilmektedir. Başlangıçta, ısıtma esnasında taneler katı hal sinterlemesi ile birbirine bağlanır. İlk sıvı oluştuğunda tanelerin yeniden düzenlenmesi ile hızlı bir yoğunluk artışı meydana gelir. Oluşan sıvı, katıyı ıslatarak oluşmuş olan katı bağlarını çözer ve yeniden düzenlenmeyi sağlar. Bundan sonra, çözelti-tekrar çökme işleminde, sıvı katı atomların taşıyıcısı olur. Bu aşamada, daha küçük taneler sıvı içinde çözünür, sıvı içinden yayılır ve daha sonra büyük tanelerin üzerine çöker [29].



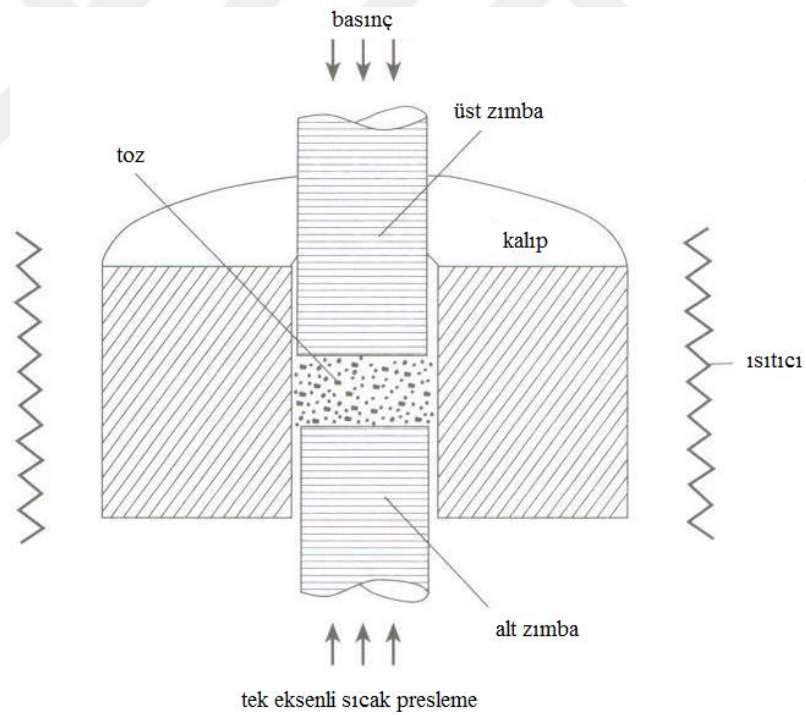
Şekil 4.5 : Sıvı faz sinterlemesinin kavramsal aşamaları [15].

4.3 Basınç Yardımlı Sinterleme Yöntemleri

Sinterleme esnasında uygulanan basınç, partiküller arasındaki temas basıncını artırır ve sinterleme için itici güç oluşturur. Sinterleme esnasında basınç uygulanan teknikler hakkında bilgi bu bölümde verilmektedir.

4.3.1 Tek eksenli sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, tek eksenli sıkıştırma uygulanarak bir kalıp içinde gerçekleştirilir. İlk yoğunlaşma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki plastik akış ile olur. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğünde, daha fazla yoğunlaşma tane sınırı ve hacim difüzyonuna bağlıdır. Sıcaklık kritik bir faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmaya yardımcı olur. Büyük ısı kütlelerinden dolayı döngü zamanı saatler ile ölçülür. En yüksek sıcaklık kullanılan kalıp malzemesine bağlıdır ve 2200°C kadar olabilir. Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmiştir [29].

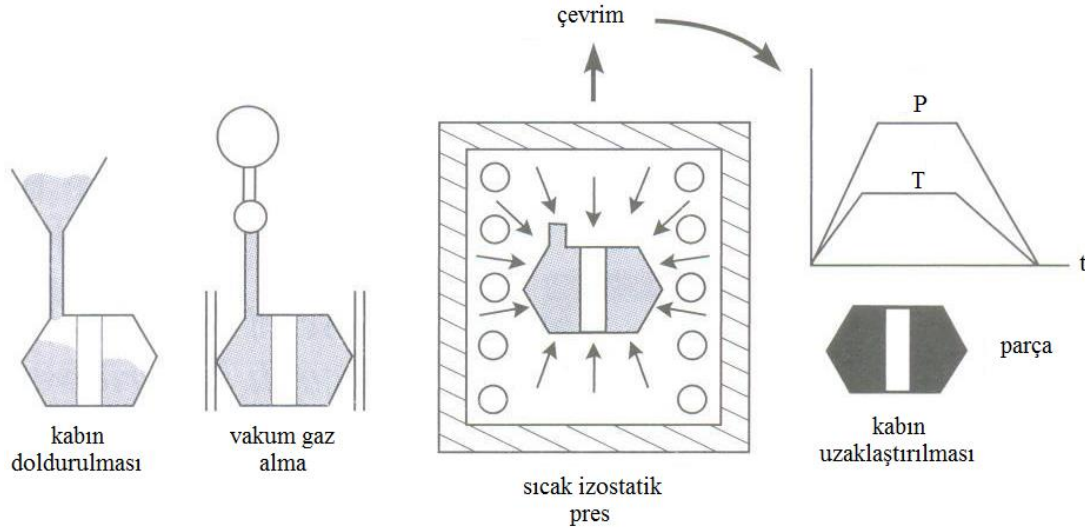


Şekil 4.6 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi [15].

4.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik presleme tekniğinde tozun sıkıştırılması basınçlı bir hazne içinde meydana gelir. Yüksek basınçlı gaz (argon veya azot) basıncı ve sıcaklığı numuneye iletmek için kullanılır. Bu teknikte 2200°C sıcaklık ve 200-300 MPa basınç uygulamak mümkündür [15].

Sıcak izostatik presleme basıncı bütün yönlerden aynı anda uygular. Sıkıştırılan parçanın yüzeyi sıkıştırma ortamından kirlendiği için, sıcak izostatik presleme sonrası bu kirliliklerin kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma ile giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem sıcak izostatik preslemenin maliyetini artırır.



Şekil 4.7 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi [15].

4.3.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

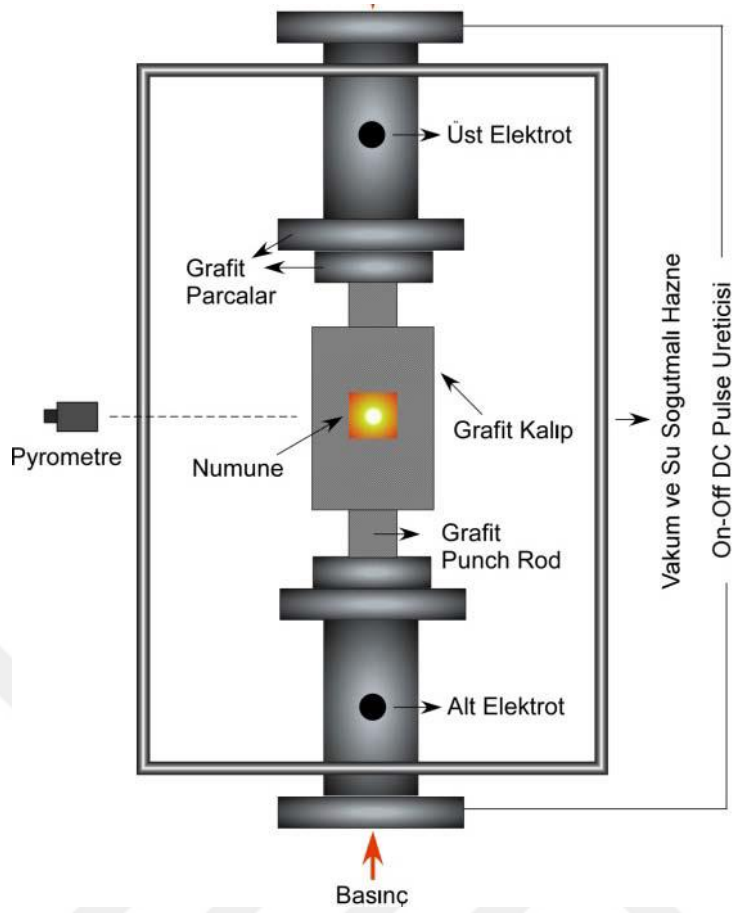
İlk olarak 1960'larda elektrik akımı destekli sinterleme metodu araştırılmış ve metal tozların sıkıştırılmasında kullanılmış, fakat düşük sinterleme verimi ve yüksek ekipman maliyeti nedeniyle geniş kullanım alanı bulamamıştır. 1980'lerin ortasından 1990'ların başına kadar bu fikir geliştirilmiş, yeni sinterleme cihazı ile "Plasma Activated Sintering" (PAS) ve "Spark Plasma Sintering" (SPS) adını almıştır. Elektrik akımı destekli sinterleme metodunun genel yaklaşımı, numunelerin doğru akım ile ısıtılmasıdır. Bu akım; proses koşullarındaki küçük değişikliklerle birlikte literatürde darbeli (puls) elektrik akım sinterlemesi (PECS), elektrik akım aktivasyonlu sinterleme (ECAS) ve alan destekli sinterleme teknikleri (FAST) olarak adlandırılmaktadır [52].

Geleneksel sinterleme tekniklerine göre spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi nispeten yeni bir tekniktir. SPS metodu ile metallerin, seramiklerin, kompozitlerin, camların, biyomalzemelerin ve polimerlerin sinterlenmesi, metallerin birleştirilmesi mümkündür [60]. Karakteristik olarak bu teknoloji daha hızlı ısıtma hızı, daha düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterlenmesi güç olan tozların yoğunlaştırılması, sinterlemeye yardımcı katkıların elimine edilmesi, başlangıç toz karakteristiklerine

daha az hassasiyet ve sinterlenmemiş numunelerin üstün özelliklere sahip olması nedeniyle diğer geleneksel sinterleme yöntemlerine göre teknolojik olarak avantajlar sağlar. Düşük sıcaklıklar ve kısa sinterleme süreleri, nanometrik veya yarı kararlı tozların tane büyümesi önlenerek ve yarı kararlılıkları korunarak teorik yoğunluğa yakın sinterlenebilmelerine olanak sağlar. Kısa süreli sinterleme sayesinde başlangıç malzemelerindeki istenmeyen faz dönüşümleri veya reaksiyonları engellenir. SPS, eşit dağılımlı homojen tam yoğun malzemeler veya kontrollü poroziteye sahip malzemelerin son şeklinde üretilebilmesini sağlar [54].

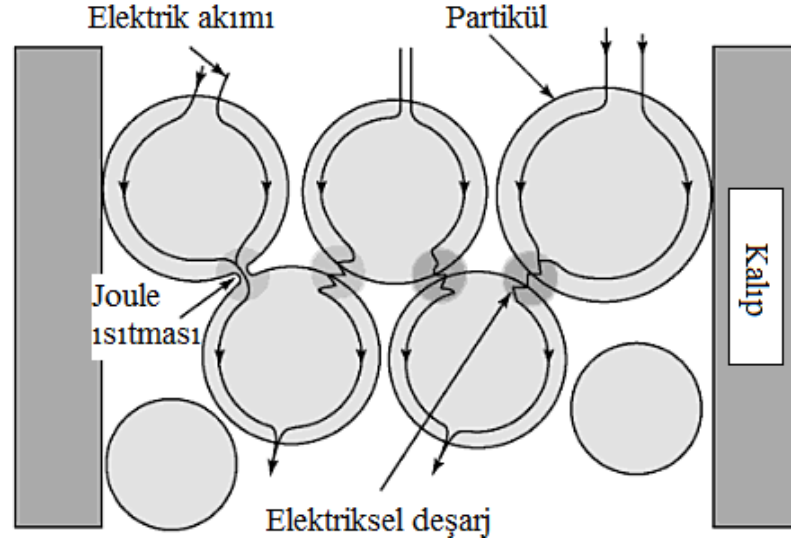
SPS sistemi, uygulanan basıncın tek eksenli olması nedeniyle sıcak prese büyük benzerlik gösterirken, sisteme sağlanan ısı açısından farklıdır. Sıcak preste ısı, numune ve kalıbın etrafını çevreleyen ancak temas etmeyen bir dirençten yayınma yolu ile transfer olurken, SPS sisteminde birkaç volt ve cihazın kapasitesine bağlı olarak birkaç binler mertebesinde amperden oluşan akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanır ve kalıp doğrudan ısıtma direnci gibi davranır. Numune üzerine gönderilen akım, hızlı bir yoğunlaşmaya sebep olan, toz taneleri arasında kısa devreler, arklar, kıvılcımlar ve oluşumu konusunda çeşitli fikir ayrılıklarının olduğu plazmaları oluşturur [15].

SPS sistemi (Şekil 4.6) temelde tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı üst ve alt elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi, pozisyon veya yerdeğiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesi ve çeşitli güvenlik tertibatları ile kontrol panelinden oluşmaktadır [15].



Şekil 4.8 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [15].

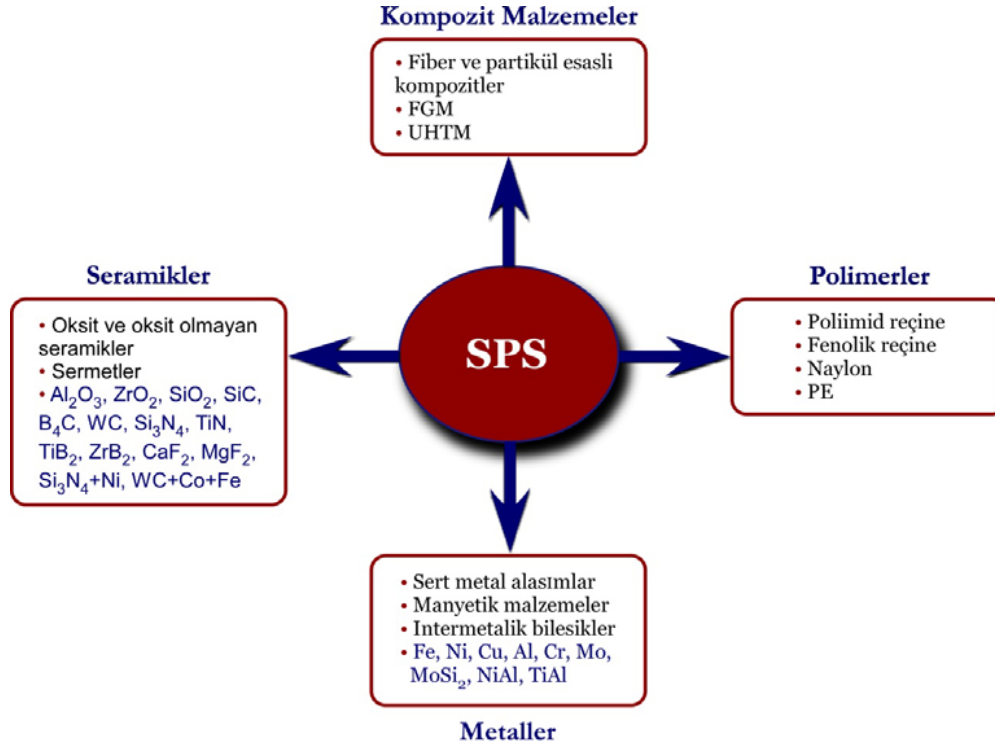
Doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) güç kaynağı kullanılan sinterleme sistemlerinde, sinterleme için gerekli itici güç, güç kaynağı (I^2R) tarafından oluşturulan Joule ısınması ve uygulanan basıncın etkisiyle malzemede oluşan plastik deformasyondur (plastic flow). SPS prosesinde ise açık-kapalı darbeli doğru akım ve voltaj, özel bir güç kaynağı tarafından toz partiküllerine uygulanır. Partiküller arasında oluşan darbeli doğru akım akışı Şekil 4.9’da verilmektedir [15].



Şekil 4.9 : Partiküller arasında darbeli akım akışı [15].

SPS prosesinde grafit kalıp ve numune direkt olarak yüksek bir darbeli akım tarafından ısıtıldığından, ısı verim çok yüksektir. Isının homojen dağılması sayesinde yüzey saflaştırması ve aktivasyonu sonucunda yüksek yoğunlukta ve kalitede, homojen sinterlenmiş çok çeşitli numuneler elde etmek mümkündür [53]. Şekil 4.10'da SPS ile üretilebilecek numuneler gösterilmiştir.

SPS işleminde ısı aktarma mekanizması için materyalin elektriksel iletkenliği çok önemlidir. Sinterlenecek olan toz iletken (örneğin metal) ise akım esas olarak numune boyunca akar ve küçük bir kısmı kalıbın içinden akar. Yalıtkan toz (alüminyum oksit, zirkonyum oksit, vs.) ise ısı Joule ısınma ile üretilir ve etkili bir şekilde numuneye aktarılır [55].



Şekil 4.10 : Spark plazma sinterleme (SPS) sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları [15].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

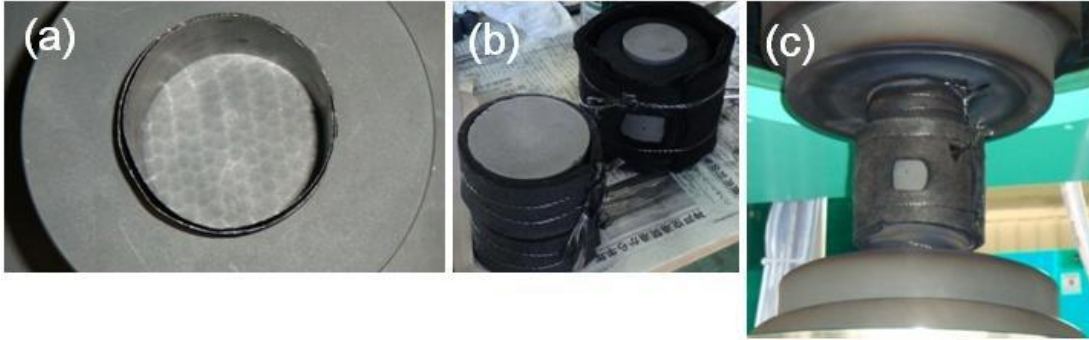
Deneysel çalışmalar kapsamında üretim faaliyetleri Şekil 5.1’de gösterilen, 20.000 A kapasiteli spark plazma sinterleme (SPS) sistemi (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir. 50 mm çaplı TiB₂, TiB₂-SiC ve TiB₂-SiC-GNP kompozitleri üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin densifikasyon davranışları incelenmiş, relatif yoğunluk değerleri hesaplanmış, faz analizleri ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Sabit sıcaklıkta oksitlenen kompozitlerin oksidasyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca 25-300°C sıcaklıklarda numunelerin ısıl iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. SPS sistemi ile üretim esnasında akım manuel olarak artırılmış ve çekilme eğrisi sürekli kontrol edilmiştir. Çekilme eğrisinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda beklenecek sinterleme işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 5. 1 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi.

Kompozit üretimi için 50 mm çapında grafit kalıplar ve punçlar kullanılmıştır. Numune hazırlama esnasında kalıp iç yüzü grafit kağıt ile kaplanmış, alt punç kalıbın

yan duvarları ile boşluk kalmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiş ve alt punç üzerine çift kat grafit kâğıt konulmuştur. Grafit kağıt üzerine sinterlenecek toz boşaltılıp düzleştirildikten sonra çift kat grafit kağıt ve üst punç yerleştirilmiştir. Punçlar eşit uzunlukta ayarlandıktan sonra el presi ile 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Isı kaybının en aza indirilmesi için hazırlanan kalıp sisteminin etrafı grafit battaniye ile sarılmıştır. Kompozitler vakum ortamında sinterlenmiştir. Kompozit üretimlerinin gerçekleştirildiği kalıplar Şekil 5.2' de verilmektedir.



Şekil 5. 2 : (a) Kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) chamber içi kalıp görüntüleri.

Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Sinterleme esnasında 100°C/dk ısıtma hızı uygulanmıştır. Üretilen tüm kompozitlerde sinterleme sıcaklığında bekleme süresi 5 dk ve sinterleme basıncı 40 MPa olarak belirlenmiştir.

5.1 TiB₂ Esaslı Kompozitlerin Üretimi

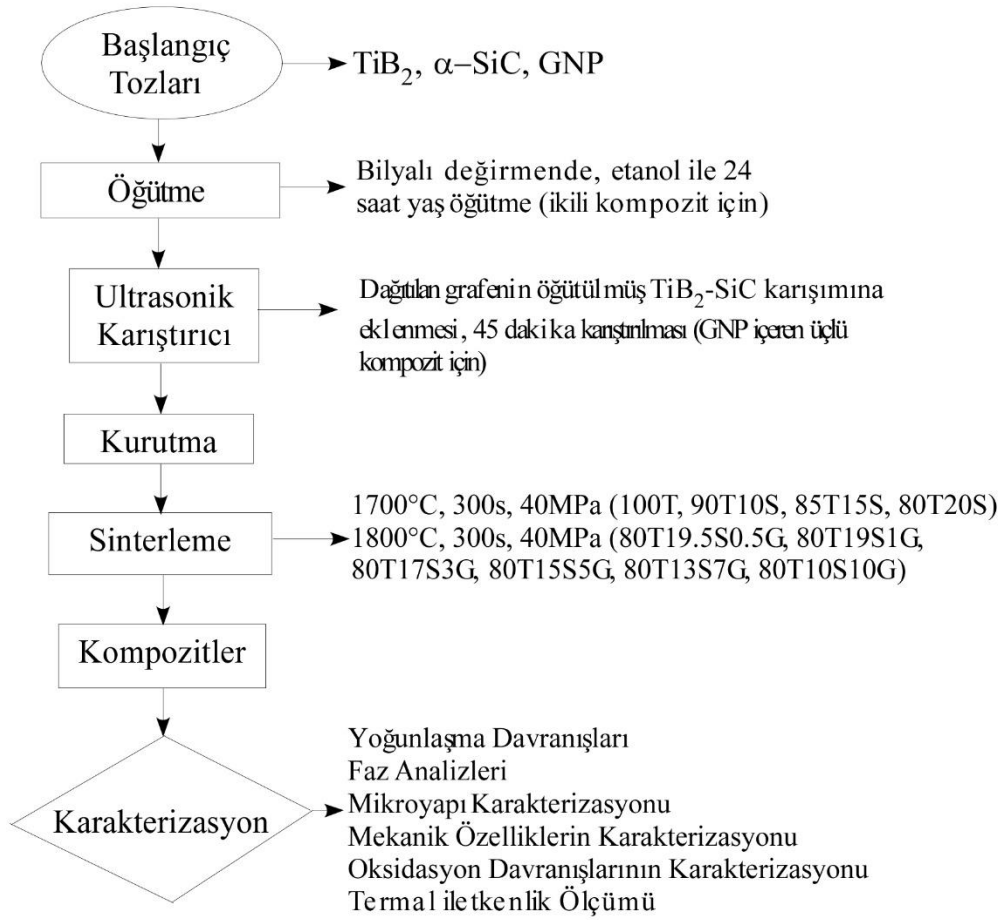
Numuneler, TiB₂ (H.C. Starck, Grade D), α -SiC (H.C. Starck Grade UF-10-A, AB13455) ve grafen nano plakalar (GNP, Nanokomp saflık > 97, kalınlık: 5-8 nm, çap: 5-10 μ m) başlangıç tozları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Bileşimler için gereken miktarlarda tozlar tartılarak 24 saat süre ile bilyalı değirmende etanol ilavesi ile öğütülerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Grafen içeren kompozitlerde grafeni dağıtmak için 15 dakika ultrasonik karıştırıcı (Bandelin Sonopuls HD 2200) kullanılmıştır. Dağıtılan grafen bilyalı değirmende öğütülen TiB₂-SiC sıvı karışımına eklenerek daha güçlü ultrasonik karıştırıcıda (Hielscher

UP400S) 45 dakika dağıtılmıştır. Etüvde kurutulmuş tozlar agat havanda öğütülmüş ve spark plazma sinterleme (SPS) tekniği kullanılarak sinterlenmiştir. Kompozitlere ait üretim akım şeması Şekil 5.3' te verilmektedir.

Çizelge 5. 1 : Numunelere ait bileşimler ve sinterleme parametreleri.

Bileşim (% hacim)			Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)
TiB ₂	SiC	GNP		
100	-	-	100T	1700
90	10	-	90T10S	
85	15	-	85T15S	
80	20	-	80T20S	
80	19.5	0.5	80T19.5S0.5G	1800
80	19	1	80T19S1G	
80	17	3	80T17S3G	
80	15	5	80T15S5G	
80	13	7	80T13S7G	
80	10	10	80T10S10G	



Şekil 5.3 : Üretim akım şeması.

5.2 TiB₂ Esaslı Kompozitlerin Karakterizasyonu

Spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilen monolitik TiB₂, TiB₂-SiC ve TiB₂-SiC-GNP kompozitlerinin yoğunlaşma davranışları incelenmiş, relatif yoğunluk, faz yapıları, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiş, mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin 25-300°C sıcaklıklarda ısı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca monolitik TiB₂'nin, ikili ve üçlü kompozitlerin statik oksidasyon davranışları incelenmiştir.

5.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri Eşitlik 5.1'de verilen Arşimet Prensibi'nden yararlanarak belirlenmiştir.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (5.1)$$

ρ : yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : suyun yoğunluk değeri (g/cm^3)

W_s : Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)

W_{sa} : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

Ölçülen yoğunluk değeri, karışımlar kuralı ile hesaplanan kompozitin teorik yoğunluk değerine oranlanmış ve relatif yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

5.2.2 TiB₂ esash kompozitlerin faz analizleri

Kompozitlerin faz analizleri, X-ışını difraktometresi ile (Rigaku Miniflex) 2 θ : 20-80° arasında, 2°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.3 TiB₂ esash kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonları JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (Şekil 5.4) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4: JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.

5.2.4 TiB₂ esash kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Kesme ve bakalite alma işlemlerinden sonra yüzeyleri parlatılan numunelerin Leica VH-MOT marka Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak, 12 sn etki süresi ve 9,8 N yük uygulanarak mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Her numune için 10 adet ölçüm alınıp, ortalama sertlik değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Kırılma tokluğu değerleri ise Anstis yaklaşımı (Eşitlik 6.2) ile hesaplanmıştır [15].

$$K_{IC} = k \times (E/H)^{1/2} \times (P/c^{3/2}) \quad (5.2)$$

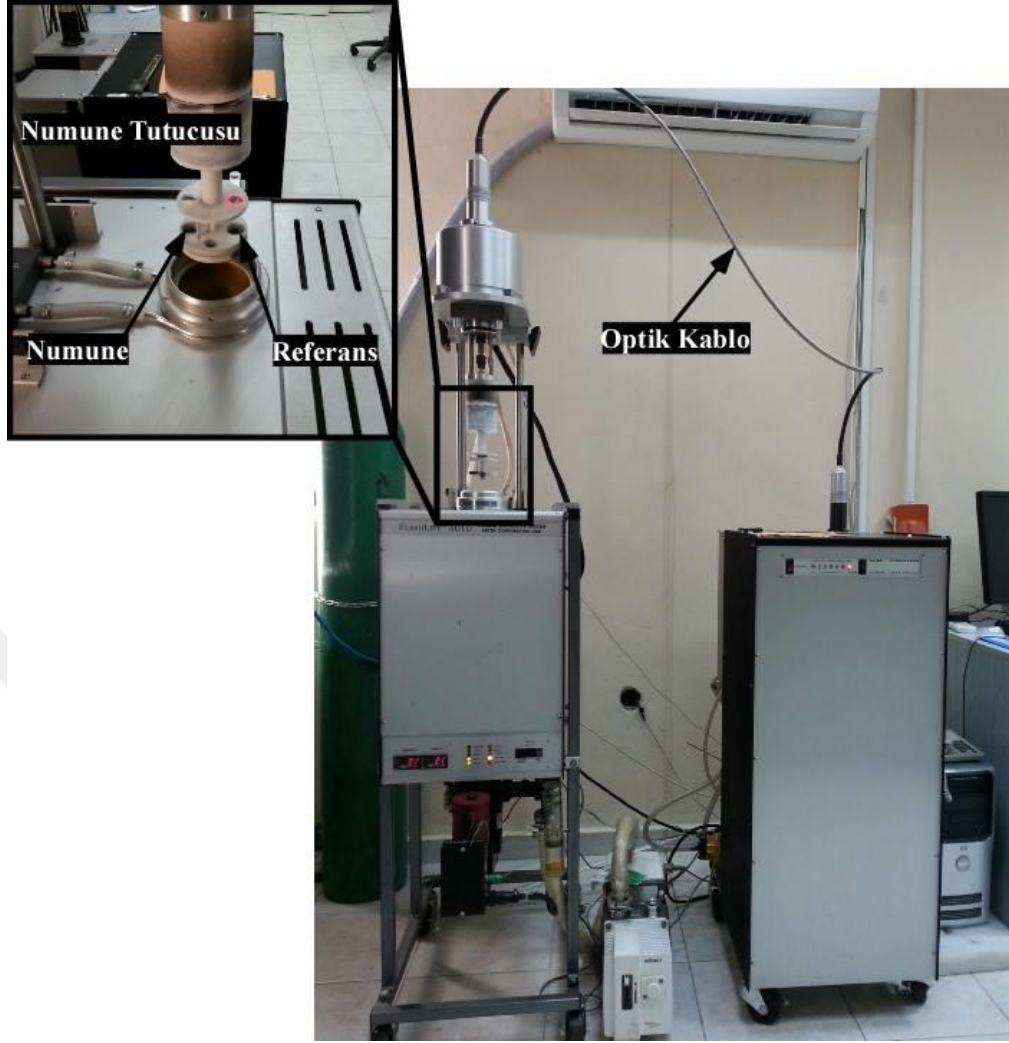
k geometri sabiti ($0,016 \pm 0,004$), P uygulanan yük, E kompozitin elastisite modülü, H Vickers sertlik değeri ve c ise ortalama çatlak boyunun yarısını temsil etmektedir. Ölçümler 12 saniye etki süresi ile 19,6 N yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için 10 ölçüm alınıp, ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

5.2.5 TiB₂ esaslı kompozitlerin oksidasyon davranışlarının karakterizasyonu

50 mm çapında üretilen TiB₂, TiB₂-SiC ikili ve TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitleri 1200, 1300 ve 1400°C'de farklı sürelerde oksidasyona tabi tutulmuştur. 50 mm çapında üretilen numuneler farklı boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır. Numunelerin oksidasyon öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülmüş ve yüzey alanları hesaplanmıştır. Oksidasyon işlemleri sonrası, ağırlık değişimi / numune yüzey alanı (g/cm^2) eşitliği ile normalize ağırlık değişimleri hesaplanmıştır. Ayrıca oksitlenen kompozitlerin kırık yüzey mikroyapı karakterizasyonu ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile elementel haritalama yöntemi kullanılarak kalitatif kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.6 TiB₂ esaslı kompozitlerin ısı iletkenlik değerlerinin belirlenmesi

TiB₂ esaslı kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri, termal difüzyon, özgül ısı, yoğunluk değerleri ölçülerek, 300°C'de lazer flaş cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Kenar uzunluğu 16 mm, kalınlığı 4 mm olan kare şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Lazer flaş cihazı (Flashline 4010, Anter Corporation) Şekil 5.5'te verilmiştir. Sistem fırınlı ölçme ünitesi, numune tutucusu, IR detektör, ölçüm kontrol ünitesi, lazer sistemi, veri toplama sistemi ve bilgisayar bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 5.5: Isıl iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı [57].

Isıl iletkenlik ölçümünde, numuneler ısıtma fırınının içerisindeki numune tutucusuna yerleştirilir. Tutucuya yerleştirilen test numunesinin karşısına test numunesine uygun bir referans numune konulur. Daha sonra fırın sıcaklığı, termal iletkenlik değerinin istendiği sıcaklığa kadar ısıtılır. Sistem termal dengeye geldiğinde, kompozit yüzeyine lazer ışık demeti doğrusal olarak gönderilir. Lazer demetinin enerjisi numunenin ön yüzeyi tarafından homojen olarak soğrulur. Isıtılan numunenin arka yüzeyindeki sıcaklık artışı yüksek hız kızılötesi sensörü ile belirlenir. Sıcaklık artışının zamana bağlı değişimi kaydedilir ve bu değişim eğrisi termal difüzyon ve diğer termal sabitlerin hesaplanmasında kullanılır [15].

Numune adyabatik şartlardayken, L kalınlığındaki numune yüzeyine lazer ışık demeti gönderildiğinde, ışık demeti düzgün bir şekilde absorblanır. Özgül ısı kapasitesi (C_p), numune yüzeyindeki absorpsiyon enerjisinin (Q) ölçümü ve numune yüzeyindeki sıcaklık artışından (ΔT) bulunur [15].

Adyabatik şartlarda, numunenin arka yüzeyindeki sıcaklık artışı Eşitlik 5.3 ile belirlenebilir.

$$V = T/T_m = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (5.3)$$

$$T_m = \frac{Q}{\rho \cdot c_p \cdot L} \quad (5.4)$$

$$\omega = \pi^2 \cdot \alpha \cdot t / L^2 \quad (5.5)$$

Verilen denklemlerde, V numunenin arka yüzeyindeki boyutsuz sıcaklık artışı, T numunenin arka yüzeyindeki sıcaklık artışı, T_m numunenin arka yüzeyindeki maksimum sıcaklık artışı (Eşitlik 5.4), Q numuneye çarpan ışık demetinin enerjisi (numune yüzeyindeki absorpsiyon enerjisi), ω boyutsuz parametre (Eşitlik 5.5), α termal difüzyivite, t lazer ışık demeti gönderilmesi sırasında geçen süre ve ρ yoğunluktur.

Termal difüzyivite (α), özgül ısı (c_p) ve yoğunluğun (ρ) sıcaklığa bağlı fonksiyonunun ölçülmesi ve bu verilen Eşitlik 5.6'da kullanılması ile termal iletkenlik (λ) değeri hesaplanmıştır. Bu yöntem termal iletkenlik değerinin bulunmasında en sık kullanılan yöntemdir [15].

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot \alpha(T) \quad (5.6)$$

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

Arşimet prensibi ile yoğunlukları belirlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2 esaslı kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Üretilen numunelerin relatif yoğunluklarının % 97 ile % 99,9 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 6. 1 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin relatif yoğunluk değerleri.

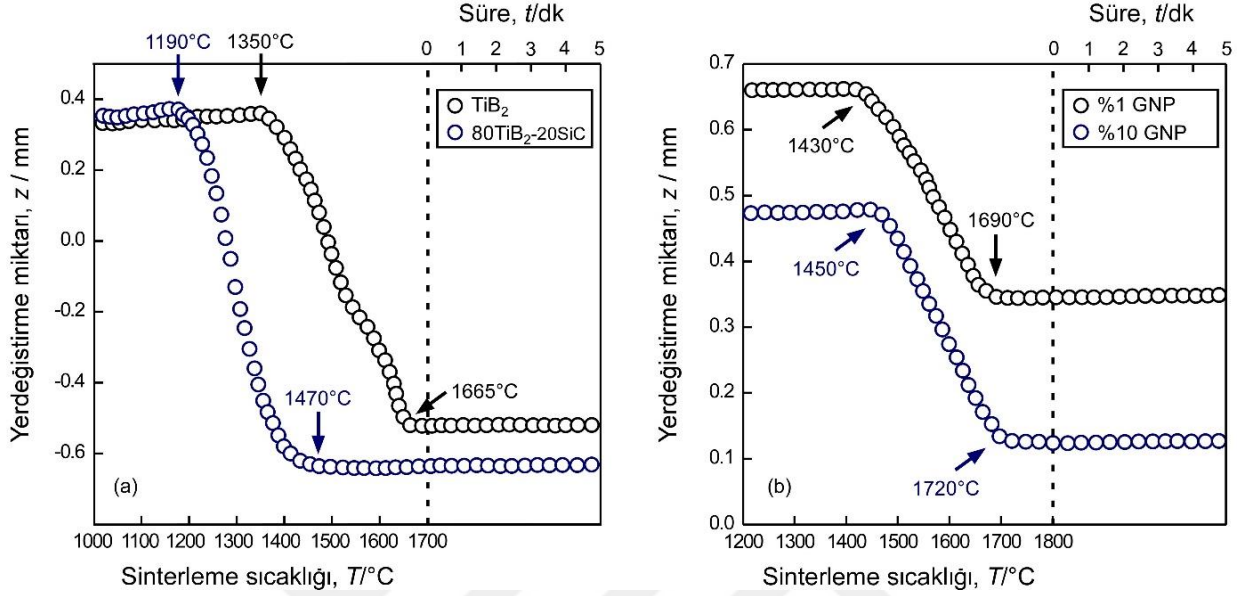
Bileşim (% hacim)			Relatif Yoğunluk (%)
TiB_2	SiC	GNP	
100	-	-	97,0
90	10	-	98,0
85	15	-	98,4
80	20	-	98,3
80	19.5	0.5	98,0
80	17	3	99,6
80	15	5	99,9
80	13	7	99,8
80	10	10	98,6

1700°de, 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen monolitik TiB_2 ’nin relatif yoğunluğu %97 iken hacimce %20’ye kadar SiC ilavesi ile elde edilen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri yaklaşık olarak %98’dir. SiC ilavesi ile kompozitin relatif yoğunluk değeri maksimum %98,4 ulaşmıştır (~%1.5 lik artış). SiC ilavesi ile TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin yoğunluk değerlerinde önemli bir artış gözlenmemiştir.

Relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde tüm kompozitler arasında en yüksek relatif yoğunluk değerine sahip kompozitler, hacimce %5 ve 7 grafen içeren TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitleridir. Teorik yoğunluğa yakın değerler GNP ilaveleri ile elde edilmiştir.

SPS ile sinterleme esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yerdeğiştirme miktarından belirlenmektedir. Monolitik

TiB₂, hacimce %20 SiC içeren TiB₂-SiC ikili ve hacimce %1 ve 10 GNP içeren TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait yoğunlaşma davranışları Şekil 6.1’de verilmektedir.



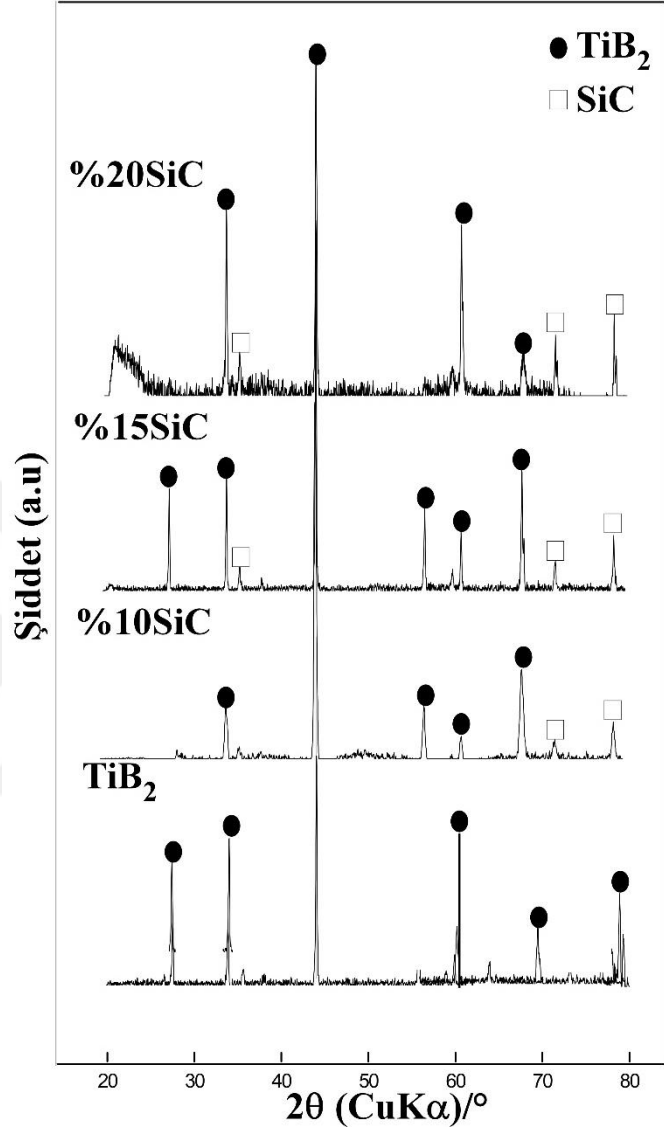
Şekil 6.1 : 1700°C’de sinterlenen monolitik TiB₂, TiB₂-20SiC ile 1800°C’de sinterlenen TiB₂-19SiC-1GNP ve TiB₂-10SiC-10GNP numunelerine ait çekilme eğrileri.

Monolitik TiB₂ numunesine ait çekilme eğrisi incelendiğinde çekilmenin 1350°C’de başladığı ve 1665°C’de tamamlandığı belirlenmiştir. Hacimce %20 SiC içeren 80T20S kompozitinde ise çekilme daha düşük bir sıcaklıkta (1190°C) başlayıp, daha düşük bir sıcaklıkta (1470°C) tamamlanmıştır. SiC ilavesinin, TiB₂’nin sinterlenme davranışını iyileştirdiğini söylemek mümkündür. SiC, TiB₂ yapısında bulunan oksijen içeriğini azaltarak sinterlemeyi kolaylaştırır. Bu durum diğer borür sistemlerinde (ZrB₂, HfB₂) de görülmüştür [21]. Hacimce %19 SiC ve %1 GNP içeren 80T19S1G kompozitinde ise çekilme 1430°C’de başlamış ve 1690°C’de tamamlanmıştır. Artan GNP içeriği (%10 GNP) ile çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklarda az miktarda bir artış gözlenmiştir. Bu sistem için çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklar sırasıyla 1450°C ve 1720°C’dir.

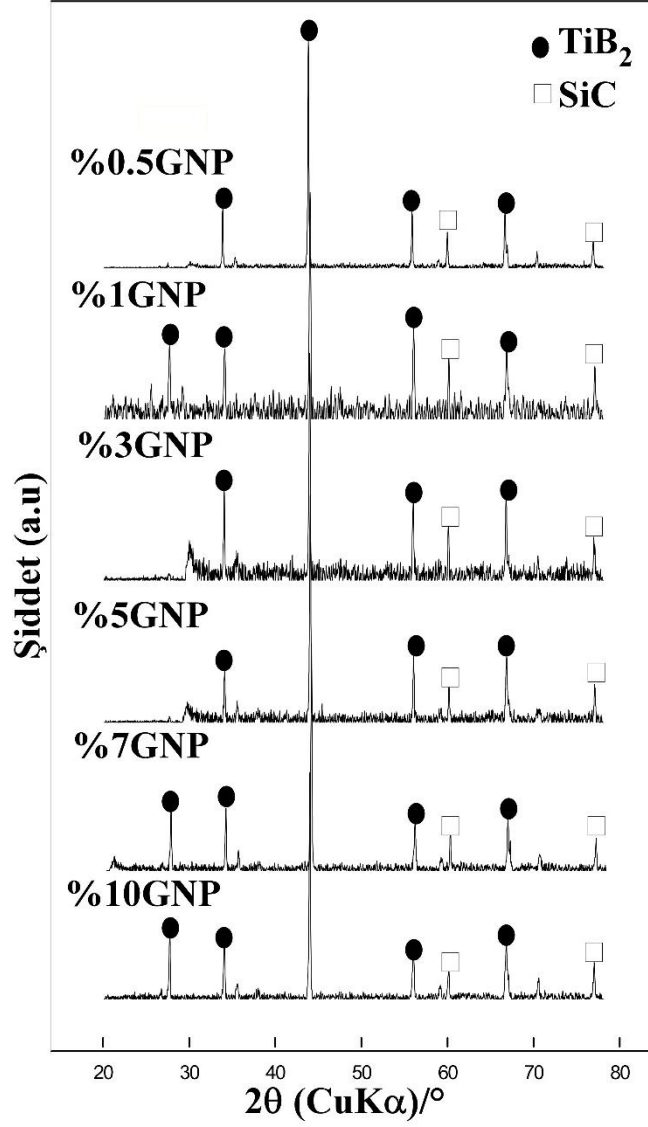
6.2 TiB₂ Esaslı Kompozitlerin Faz Analizleri

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenen monolitik TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerine ait XRD diyagramları Şekil 6.2 de, 1800°C’de, 40 MPa basınç

altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait XRD diyagramları ise Şekil 6.3'te verilmektedir.



Şekil 6.2 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2 -SiC kompozitlerine ait XRD diyagramları.



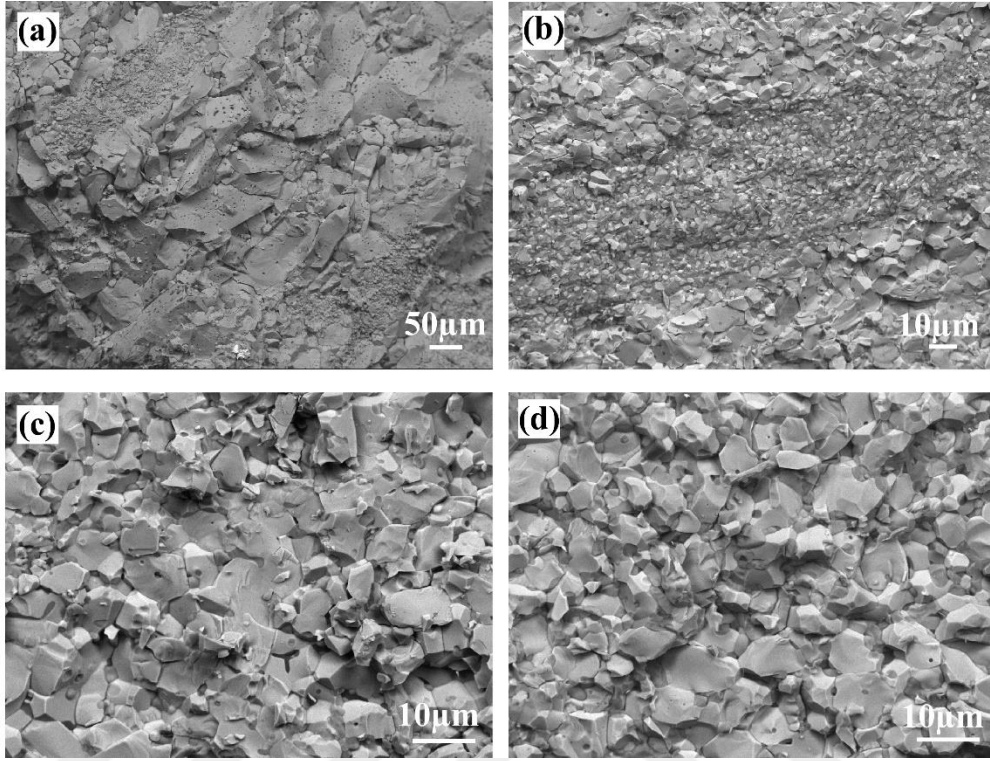
Şekil 6.3 : 1800°C’de, 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait XRD diyagramları.

XRD analizleri sonucunda, üretilen monolitik TiB₂, ikili ve üçlü kompozit yapılarında sadece TiB₂ (JCPDS: 35-0741) ve α-SiC (JCPDS: 49-1428) fazlarının oluştuğu, aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyonun ya da ara ürün oluşumunun gerçekleşmediği, α-SiC ve TiB₂ fazlarına ait tüm karakteristik piklerin elde edildiği belirlenmiştir. SiC miktarının daha fazla olduğu TiB₂-SiC kompozitlerinde α-SiC piklerinin şiddetlerinin de arttığı belirlenmiştir.

6.3 TiB₂ Esaslı Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonları JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. 1700°C’de sinterlenen

monolitik TiB_2 ve hacimce %10, 15 ve 20 SiC içeren TiB_2 -SiC ikili kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 6.4'te verilmektedir.



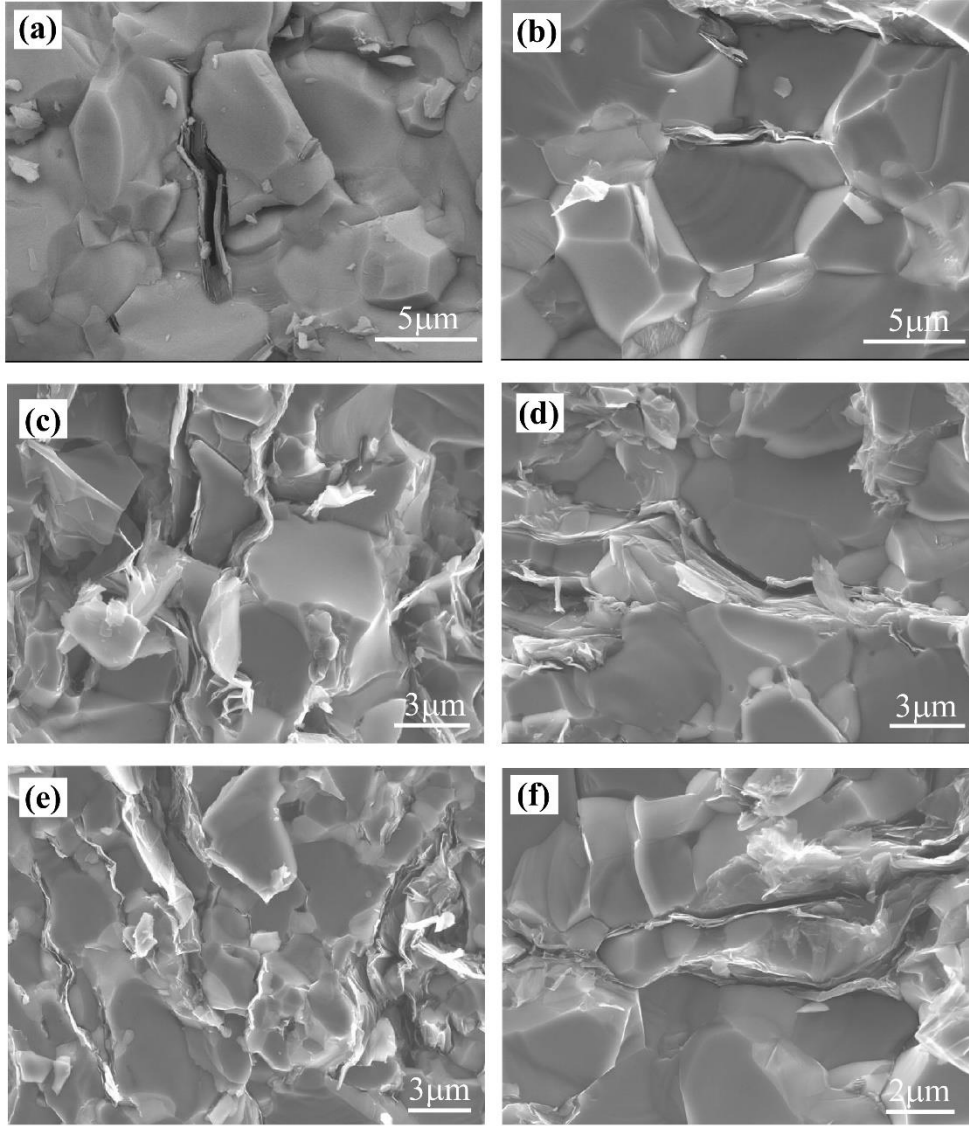
Şekil 6.4 : 1700°C'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelere ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) monolitik TiB_2 , (b) TiB_2 -10SiC, (c) TiB_2 -15SiC, (d) TiB_2 -20SiC.

Mikroyapı görüntüleri, hesaplanan yoğunluk değerleri ile uyumlu olup, elde edilen mikroyapılarda fazların yapı içerisinde homojen dağıldığı ve yoğun yapılar elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum difüzyon için gerekli itici güç olan tane-porozite ve tane-tane etkileşiminin sonucudur [15].

SiC partiküllerinin TiB_2 'nin tane sınırlarına yerleşerek tane sınırı ilerlemesini engellediği ve tane büyümesinin önüne geçtiği düşünülmektedir.

Bu sonuç, Guolong Zhao ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarıyla uyumludur. Adı geçen çalışmada, TiB_2 tane sınırlarına yerleşen SiC partikülleri gözlenmiş ve silisyum karbür partiküllerinin tane sınırı hareketini engelleyerek TiB_2 'nin tane büyümesini sınırlandırdığı belirtilmiştir [39].

Şekil 6.5'te, 1800°C'de sinterlenen ve farklı oranlarda GNP içeren TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir.

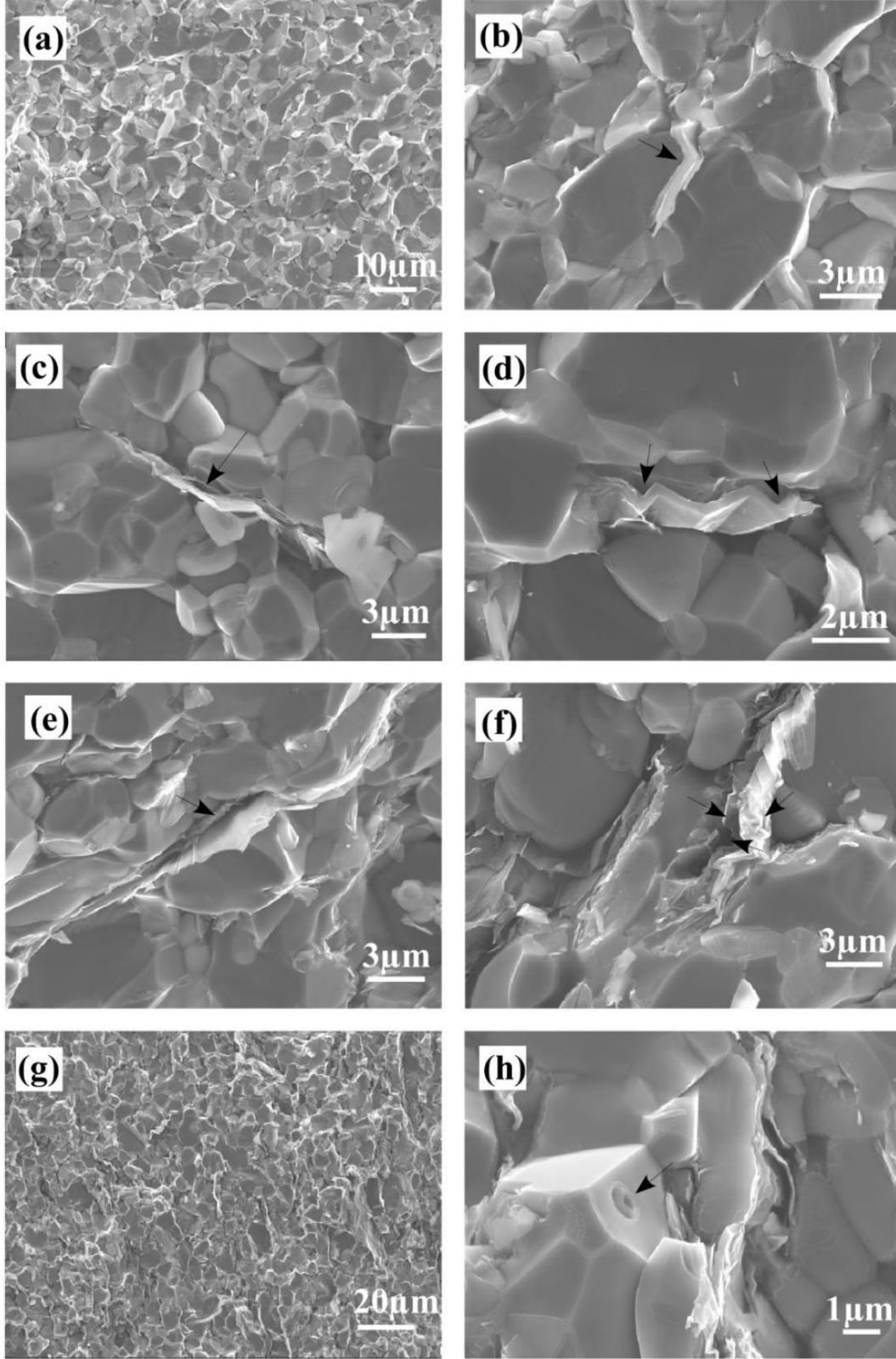


Şekil 6.5 : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) %0.5GNP, (b) %1GNP, (c) %3GNP, (d) %5GNP, (e) %7GNP, (f) %10GNP.

GNP'lerin TiB₂ ve bazı durumlarda SiC tane sınırlarının şeklini alarak yapıda homojen dağıldığı gözlenmiştir. GNP'lerin, yoğunluğu yüksek matris içinde ultrasonik teknik ile dağıtılması sonucu aglomere oldukları ve GNP ilave miktarına bağlı olarak pekçok tabakanın bir araya gelerek yapıda dağıldığı belirlenmiştir. GNP'lerin katlanma eğilimi gösterdiği ve bu durumun özellikle tane sınırlarında boşluk oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir.

Mehdi Shahedi tarafından yapılan çalışmada spark plazma sinterleme yöntemi ile ZrB_2 , hacimce %25 SiC içeren ZrB_2 -SiC ikili kompoziti, ağırlıkça %5 grafen ve hacimce %25 SiC içeren ZrB_2 -SiC-Grafen üçlü kompoziti üretilmiş, kompozitlerin mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde sinterlenen monolitik ZrB_2 'nin tane boyutu $\sim 12 \mu m$, %25 SiC ilavesi ile ZrB_2 'nin tane boyutu $6 \mu m$, grafen ve SiC içeren kompozitte ise $\sim 4 \mu m$ olarak ölçülmüştür. Diğer bir ifade ile grafen ilavesi ile ZrB_2 tane boyutunun ZrB_2 seramiği ile ZrB_2 -SiC kompozitine göre daha fazla düştüğü belirlenmiştir. Bu çalışmada da grafenin ZrB_2 tanelerini sardığı ve tane çıkması (pull-out) oluşturduğu gözlenmiştir. Aynı çalışmada az miktarda kapalı porların varlığı tespit edilmiştir [48].

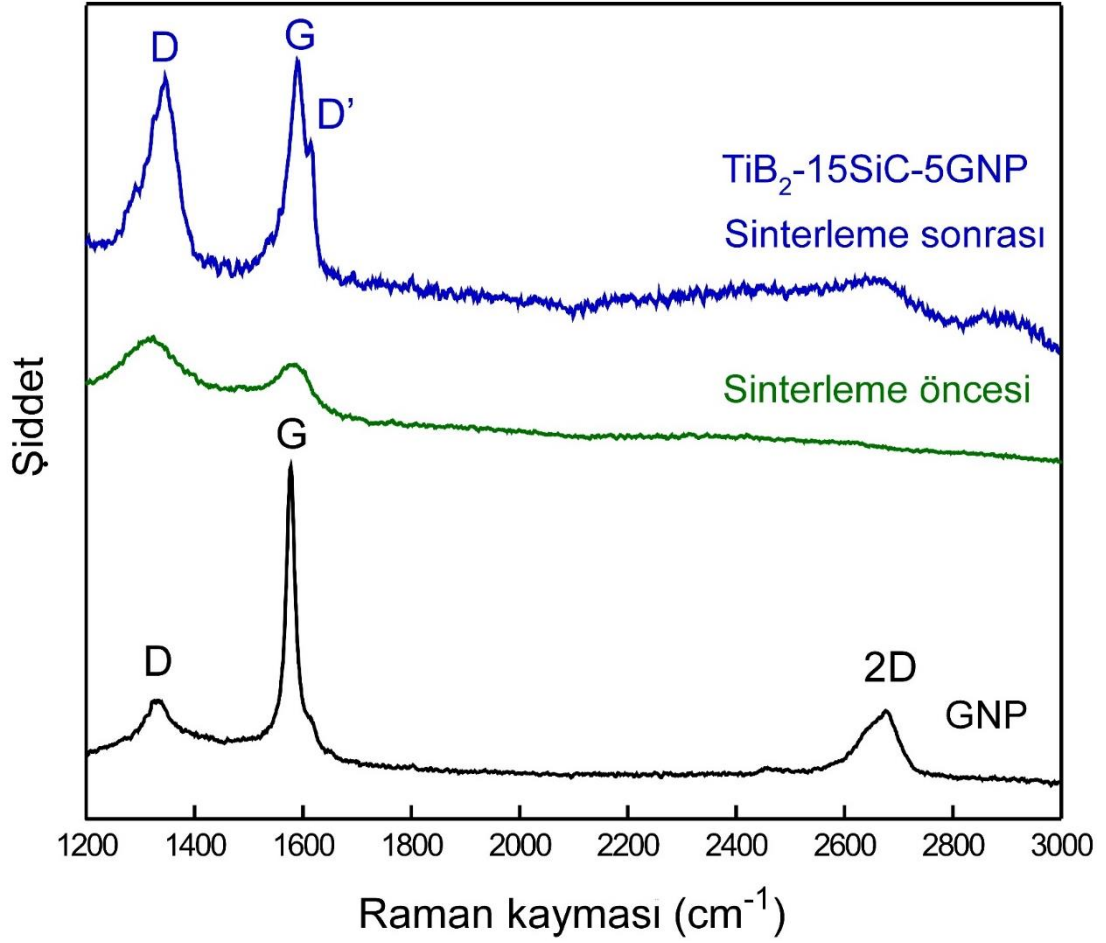
Şekil 6.6'da diğer numunelerden farklı olarak ultrasonik karıştırıcıda dağıtılmadan önce TiB_2 -SiC toz karışımları gibi GNP'nin de 24 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmesiyle hazırlanan ve sinterlenen numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. %5 öğütülmüş grafen içeren üçlü kompozitte okla gösterilmiş olan SiC'nin TiB_2 tanelerinin arasında dağılmasının yanında TiB_2 tanelerinin içine gömüldüğü gözlenmiştir (Şekil 6.6 (h)). Bunun sonucu olarak SiC daha kolay bir şekilde köprü oluşturup çatlakların ilerlemesine karşı direnç oluşturarak kırılma dayanımını arttırabilir. Guolang Zhao ve ekibi de reaktif sıcak presleme yöntemi ile ürettikleri TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinde aynı sonucu bulmuşlardır [45]. Grafenin homojen bir şekilde TiB_2 'nin tane sınırlarına dağılıp, taneleri sarması ve tane çıkması (pull-out) oluşturduğu (Şekil 6.6 (c) ve (e)), ayrıca GNP'nin esnekliğinden dolayı tanelerin etrafında katlanma (folding) oluşturduğu gözlenmiştir. Tekrarlanan katlanmalar (Şekil 6.6 (b), (d) ve (f)) matris taneleri arasında boşluk oluşumuna neden olmuştur. İftikar Ahmad ve ekibinin yaptığı çalışmada da alüminaya grafen eklenerek elde edilen kompozitlerde de grafenin tekrar eden katlanmalarının boşluğa ya da gözenek oluşumuna yol açarak tanelerin zayıf birleşmesine neden olduğu sonucu bulunmuştur [48]. Nieto, ultra yüksek sıcaklık seramiği olan TaC'ye hacimce %1, 3 ve 5 oranlarında GNP ilave ederek kompozit yapılar oluşturmuşlardır. Grafenin, TaC tanelerini sararak tane büyümesini engellediği belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen diğer bir sonuç ise grafenin sahip olduğu yüksek ısı iletkenliği sayesinde sinterlemenin daha homojen gerçekleştiğidir [30].



Şekil 6.6 : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen ve öğütülmüş GNP içeren TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a,b) %0.5GNP, (c,d) %1GNP, (e,f) %3GNP, (g,h) %5GNP.

6.4 GNP İçeren Kompozitlerin Raman Analizleri

Raman analizinde çalışma prensibi güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Şekil 6.7' de toz grafenin, %5 GNP içeren TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitinin toz karışımının sinterlemeden önce ve sinterlemeden sonra çekilen raman analizlerinin sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.7 : TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerinin raman analiz sonuçları.

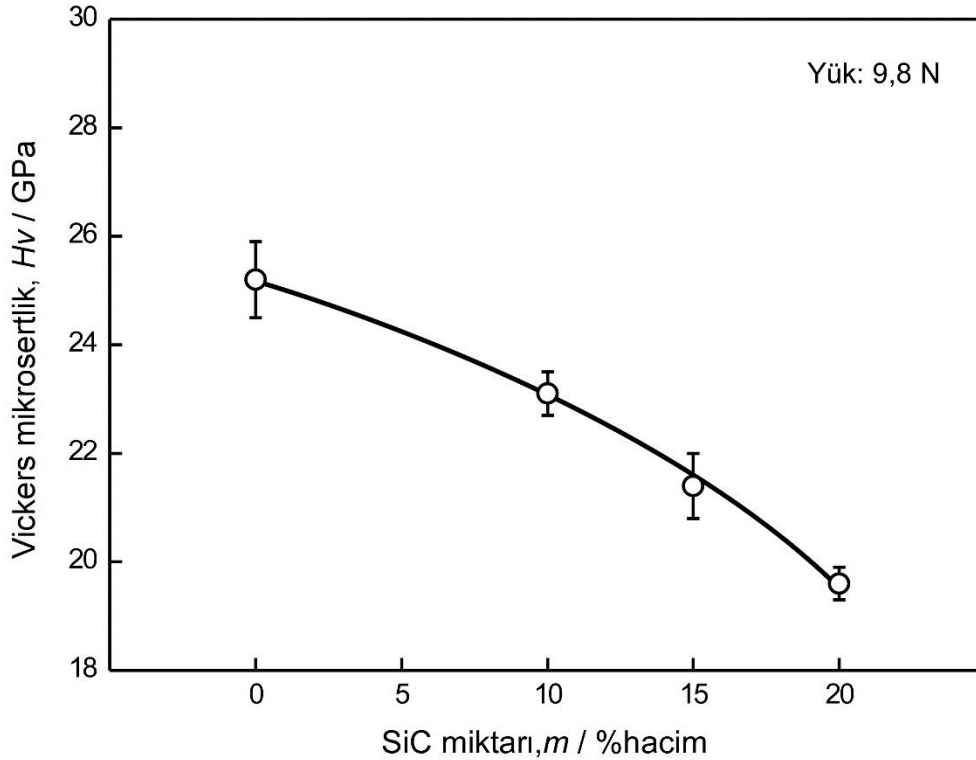
Raman analiz sonuçlarına göre hepsinde D ve G bandları gözlenmiştir. G bandı C=C çift bağının gerilmesi ile ilgilidir ve tüm sp^2 bağlı karbon sistemlerinde bulunur. 2D bandı grafenin az tabakalı katmanlarının olduğunu belirtir. Sinterleme öncesi raman görüntüsünde 2D bandı bulunmamaktadır. Bu durum ultrasonic dağıtma esnasında az tabakalı yapıların yok olması ile açıklanabilir. D bandının şiddetinin G bandının şiddetine oranı hata miktarını belirler. Son olarak sinterleme sonrası görülen D' bandı da hatalı yapı oluşumunu belirtmektedir.

6.5 TiB₂ Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

SPS tekniği kullanılarak 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen kompozitlerin mekanik özellikleri, bileşimin Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir.

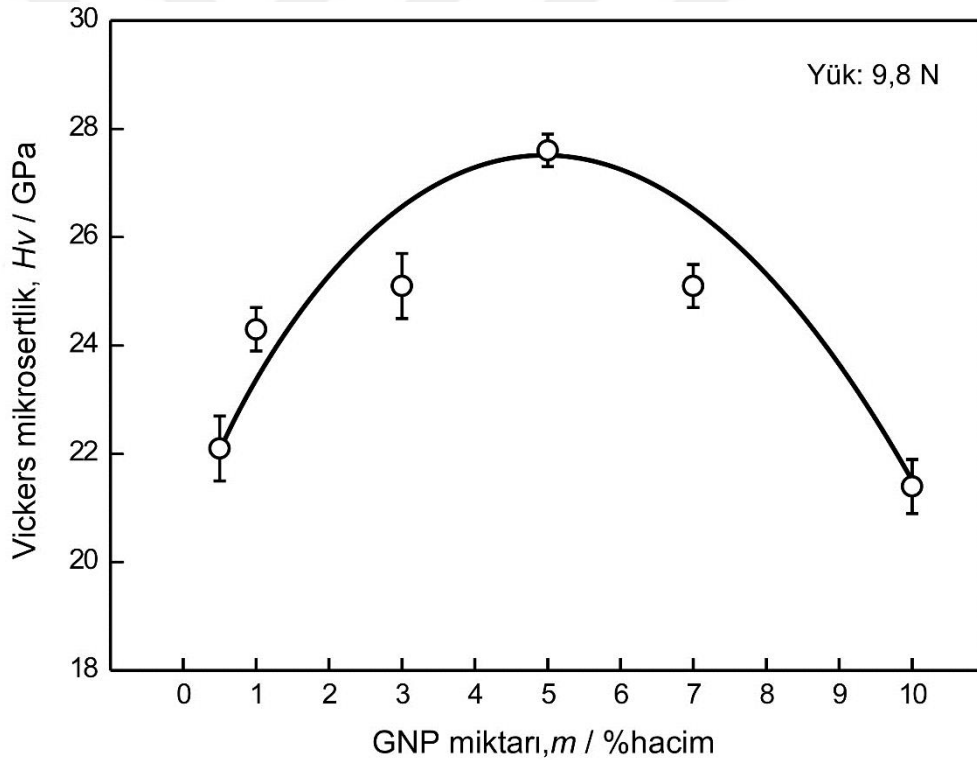
6.5.1 SiC ve GNP ilavesinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi

TiB₂-SiC kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine SiC miktarının etkisi Şekil 6.8'de verilmektedir. Monolitik TiB₂'nin Vickers sertlik değeri ~25GPa iken, artan SiC miktarı ile TiB₂-SiC kompozitlerinin sertlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Sertlik değerindeki bu düşüş, yapıya teorik sertliği matrise oranla daha düşük olan bir fazing ilave edilmesi ile açıklanabilir. Zhao ve çalışma grubu TiB₂'ye ağırlıkça %10 ile 20 arasında değişen oranlarda SiC ilave etmiş ve benzer şekilde artan SiC ilavesinin sertliği düşürdüğünü belirtmişlerdir (19,4 GPa). Ağırlıkça %20SiC içeren TiB₂-SiC kompozitinin tane boyutu daha küçük olduğu için daha iyi mekanik özellikler göstermesi beklenirken, küçük gözeneklerin tane sınırları dışında tane içinde de dağılmasından dolayı kompozitin sertliğinin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir [40].



Şekil 6.8 : 1700°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri.

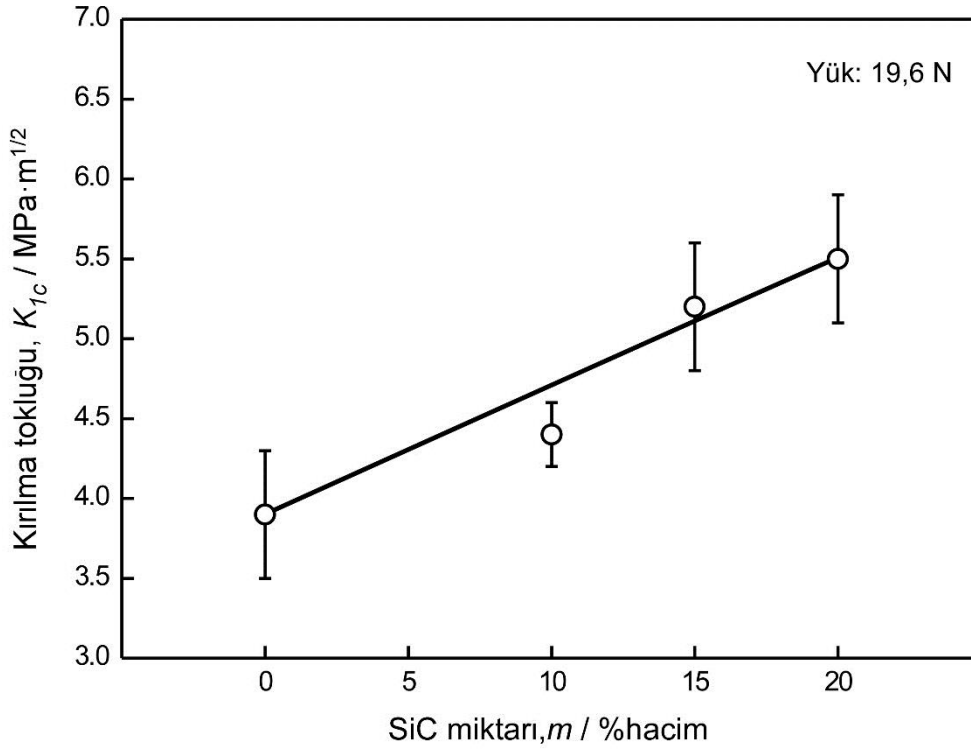
GNP ilavesinin, Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 6.9’da verilmiştir. TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait sertlik değerlerinin TiB_2 -SiC ikili kompozitlerine ait sertlik değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 80T20S ikili kompozitinin sertliği 19,6 GPa değerinde iken kompozite ilave edilen hacimce %0,5 GNP ilavesi ile sertlik değeri ~22 GPa olarak ölçülmüştür (%12,8’lik artış). Hacimce %5’e kadar yapılan GNP ilavesi sertliği yükseltmiştir. GNP’nin sertliği yükseltmesinin nedeni daha yoğun mikroyapı elde edilmesi ve TiB_2 ’nin tane boyutunun SiC ilaveli ikili kompozitlere göre daha küçük olması ile açıklanabilir. Fakat %5’ten sonra grafenin aglomerasyonundan ve taneler arasındaki boşlukların artış göstermesinden dolayı sertlik değerlerinin azaldığı düşünülmektedir. Numunelere ait sertlik değerleri incelendiğinde, en yüksek sertlik değerinin (27,6 GPa) hacimce %5 grafen ve %15 SiC içeren TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitine ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.9 : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB_2 -SiC-GNP kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri.

6.5.2 SiC ve GNP ilavesinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi

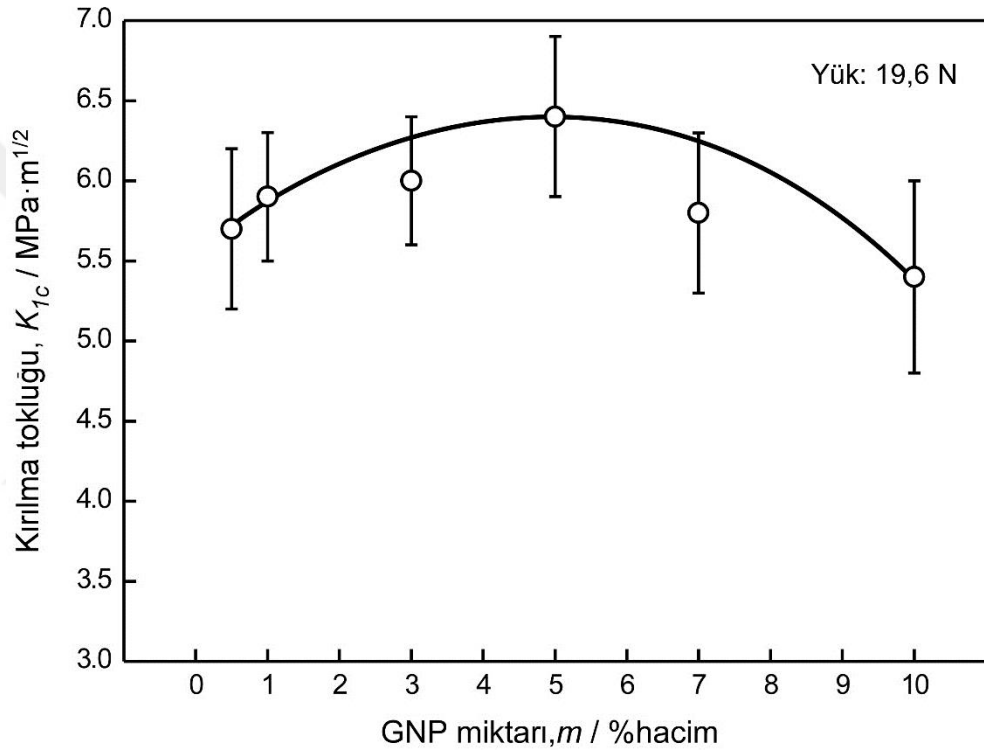
TiB_2 -SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri üzerine, SiC ilavesinin etkisi Şekil 6.10’da verilmektedir.



Şekil 6.10 : 1700°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri.

19,6 N yük altında indentasyon tekniği kullanılarak yapılan kırılma tokluğu ölçümleri sonucunda, TiB₂'ye eklenen SiC miktarı ile kırılma tokluğu değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Monolitik TiB₂'nin kırılma tokluğu değeri ~ 4 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç Zhang ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışma ile uyumlu olup 1800°C'de, 50 MPa basınç altında SPS yöntemiyle üretilen monolitik TiB₂'nin kırılma tokluğu değeri ~ 5 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır [41]. ~ 4 MPa·m^{1/2} olarak hesaplan monolitik TiB₂'nin kırılma tokluğu değeri %20 SiC ilavesi ile yaklaşık %40'luk bir artış göstererek 5,5 MPa·m^{1/2} değerine ulaşmıştır. Kırılma tokluğundaki bu artış, tane içi ve taneler arası kırılma mekanizmalarına dayandırılmaktadır. Bu sonuç, Zhao ve çalışma grubunun çalışmaları ile uyumludur. Zhao ve ekibinin yaptığı çalışmada TiB₂ seramiğine ağırlıkça %10-20 arasında değişen oranlarda SiC eklenerek 1700°C'de, 32 MPa basınç altında sıcak presleme yöntemi ile kompozitler üretilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda SiC miktarı arttıkça kırılma tokluğu değeri de artış göstermektedir. Ağırlıkça %10, 15 ve 20 SiC içeren TiB₂-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 4,5, 5,6 ve 6,9 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerden %10 ve 15 SiC içerenlerde tane içi kırılma mekanizması baskın hale gelmiştir. Ağırlıkça %20 SiC içeren kompozit ise hem

taneçi hem de taneler arası kırılma mekanizmalarının her ikisine de sahiptir. Taneçi mukavemeti ile tanelerarası mukavemeti arasındaki fark seramik kompozitlerin kırılma davranışlarını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Oda sıcaklığında tanelerarası dayanım, taneçi dayanımdan daha yüksektir. Taneçi kırılma mekanizması çatlak ilerlemesi sırasında kırılma enerjisini yavaşlattığı için kırılma tokluğunu artırır. Buna ek olarak taneler arası kırılma mekanizmasında çatlaklar sapma göstererek daha fazla kırılma enerjisinin tüketilmesini, böylece benzer şekilde kırılma tokluğunun yükselmesini sağlarlar [39]. Açıklanan bu mekanizmalara çatlak ilerlemesinin mikroyapı incelemelerinde rastlanılmıştır.



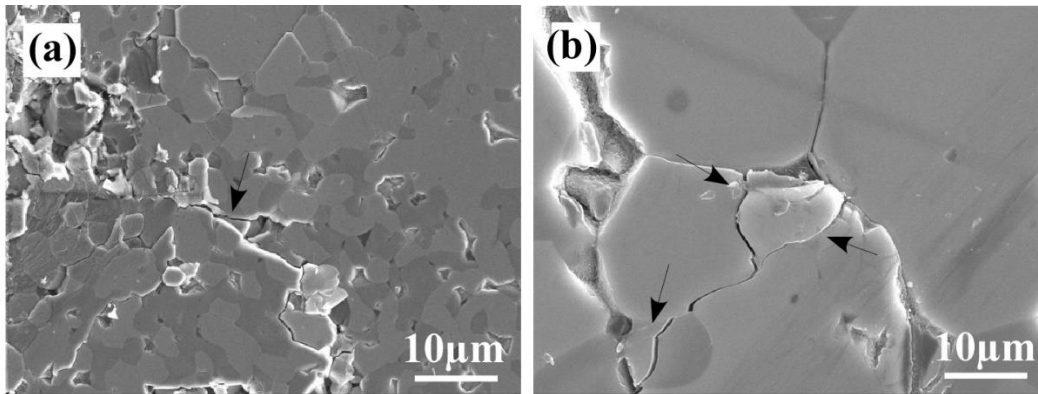
Şekil 6.11 : 1800°C'de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri.

GNP ilavesinin TiB₂-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi ise Şekil 6.11'de verilmektedir. Hacimce %5 GNP ilavesine kadar kompozitlerin kırılma tokluğu değerinde artış gözlenmiştir. Daha yüksek GNP ilaveleri ise kırılma tokluğu değerlerini azaltıcı etki yapmıştır. En yüksek kırılma tokluğu değeri hacimce %5 GNP ve %15 SiC içeren 80T15S5G kompozitine ait olup $\sim 6,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

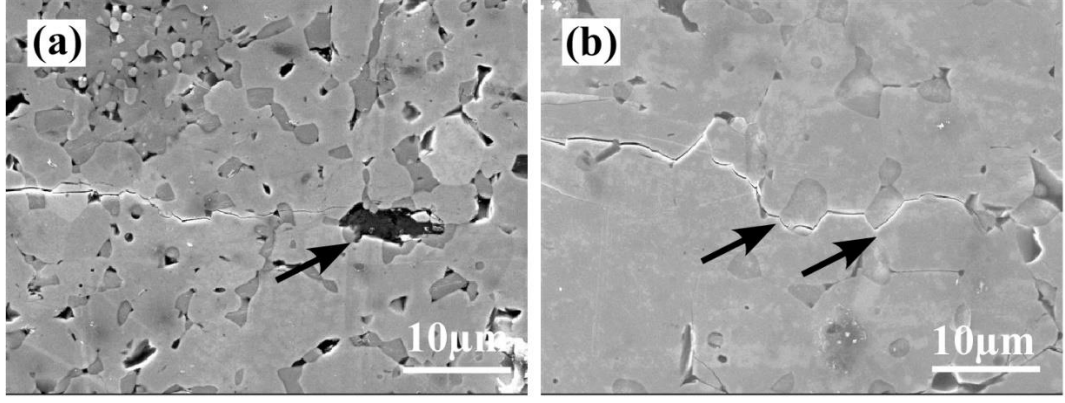
Govindaraajan ve grubu tarafından spark plasma sinterleme (SPS) yöntemi ile grafen içeren zirkonyum diborür kompozitleri üretilmiştir. Hacimce % 2, 4 ve 6 GNP ilave

edilen kompozitlerde artan grafen miktarı ile birlikte ZrB_2 'nin kırılma tokluğunun arttığı rapor edilmiştir. Monolitik ZrB_2 için kırılma tokluğu $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmışken, %6 GNP içeren kompozit için bu değerin $\sim 2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'e yükseldiği belirtilmiştir [58]. Asl ve ekibinin hacimce %25 grafen ilaveli ZrB_2 -SiC kompozitinde elde ettikleri kırılma tokluğu değeri, grafen ilavesiz ZrB_2 -SiC ikili kompoziti ile karşılaştırıldığında, grafenin kırılma tokluğunu %48 oranında arttırdığı belirlenmiştir. Sıcak presleme tekniği ile üretilen ZrB_2 -SiC-Grafen kompoziti için elde ettikleri kırılma tokluğu değeri $\sim 6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir [48]. Literatürde GNP içeren TiB_2 esaslı kompozitlere ait herhangi bir çalışma bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamaktadır ancak diğer bir nano boyutlu güçlendirici faz olan karbon nanotüp ve SiC içeren TiB_2 -SiC-CNT kompozitlerine ait çalışmada elde edilen kırılma tokluğu değeri $\sim 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır [49].

Şekil 6.12 ve 6.13, TiB_2 -SiC ikili ve TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait çatlak mikroyapılarını göstermektedir. Çatlak ilerlemeleri incelendiğinde çatlağın SiC taneleri ile karşılaştığında, SiC etrafından yoluna devam ettiği (Şekil 6.12 (b)), grafenle ile karşılaştığında ise durduğu gözlenmiştir (Şekil 6.13 (a)). TiB_2 -SiC ikili kompozitleri için etkin olan toklaştırma mekanizmasının, çatlağın SiC ile karşılaştığında yön değiştirmesi (deflection) olduğunu söylemek mümkündür. Çatlağın yön değiştirmesi, çatlak ilerlemesi için frenleyici kuvvet oluşmasını sağlar. Şekil 6.12 (a)'da verilen 80T20S kompozitine ait çatlak ilerleme görüntülerinde çatlak dallanması mekanizmasının oluştuğu da görülmüştür. Bunların sonucu olarak daha fazla kırılma enerjisi harcanır, çatlağın daha fazla ilerlemesi engellenir ve kırılma tokluğu değeri artar.



Şekil 6.12 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen 80TiB₂-20SiC kompozitine ait çatlak mikroyapı görüntüleri.



Şekil 6.13 : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak mikroyapı görüntüleri (a) 80T19.5S0.5G, (b) 80T15S5G.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2 -SiC ikili kompozitleri ile 1800°C’de, 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 6.2’ de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

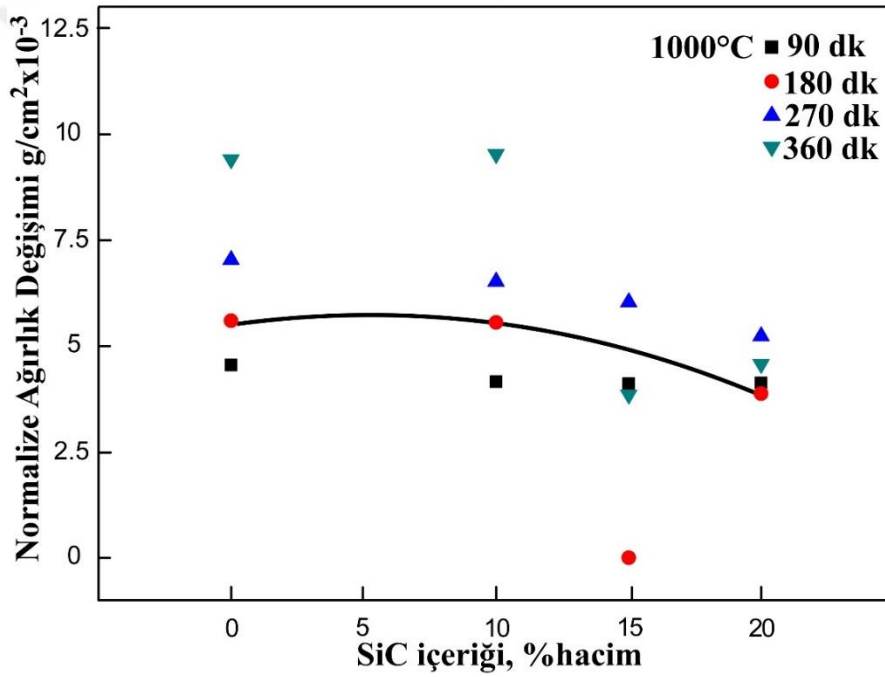
Bileşim (% hacim)			Vickers sertlik (GPa)	Kırılma tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)
TiB_2	SiC	GNP		
100	-	-	$25,2 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,4$
90	10	-	$23,1 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,2$
85	15	-	$21,4 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,4$
80	20	-	$19,6 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,4$
80	19,5	0,5	$22,1 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,5$
80	19	1	$24,3 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,4$
80	17	3	$25,1 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,2$
80	15	5	$27,6 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,4$
80	13	7	$25,1 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,7$
80	10	10	$21,4 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,6$

6.6 TiB_2 Esashlı Kompozitlerin Oksidasyon Davranışlarının Karakterizasyonu

Monolitik TiB_2 , TiB_2 -SiC ikili kompozitleri 1000 ve 1100°C’de ve tüm numuneler 1200, 1300 ve 1400°C’de farklı sürelerde, ısıl işlem fırınlarında statik oksidasyona

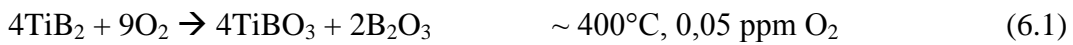
tabi tutulmuştur. Kompozitlere ait normalize ağırlık değişimi (g/cm^3) grafikleri Şekil 6.14-6.19’de verilmiştir.

Şekil 6.14’te 1000°C ’de farklı sürelerde (90-360 dk) oksitlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin normalize ağırlık değişimleri verilmektedir. En yüksek ağırlık değişimi monolitik TiB_2 seramiğinde elde edilmiştir. Artan SiC miktarı ile birlikte normalize ağırlık değişimleri, TiB_2 ’ye oranla hafif azalan bir eğilim göstermektedir. Şekil 6.15 de ise 1100°C ’de farklı sürelerde (90-360 dk) oksitlenen monolitik TiB_2 ve TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin normalize ağırlık değişimleri verilmektedir. Benzer sonuçlar 1100°C ’de oksitlenen numuneler için de elde edilmiştir. 100°C ’lik sıcaklık artışı ile normalize ağırlık değişim değerleri arasında önemli bir fark meydana gelmemiştir.



Şekil 6.14 : 1000°C ’de oksitlenen TiB_2 ve TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin normalize ağırlık değişimi değerleri.

TiB_2 ’nin oksidasyon hızı oksijen kısmi basıncına, sıcaklığa ve bileşime (ikincil fazların varlığına, miktarına) bağlıdır. TiB_2 için oksidasyon 400°C ’nin altında TiBO_3 oluşumu ile başlar (Eşitlik 6.1 ve 6.2).



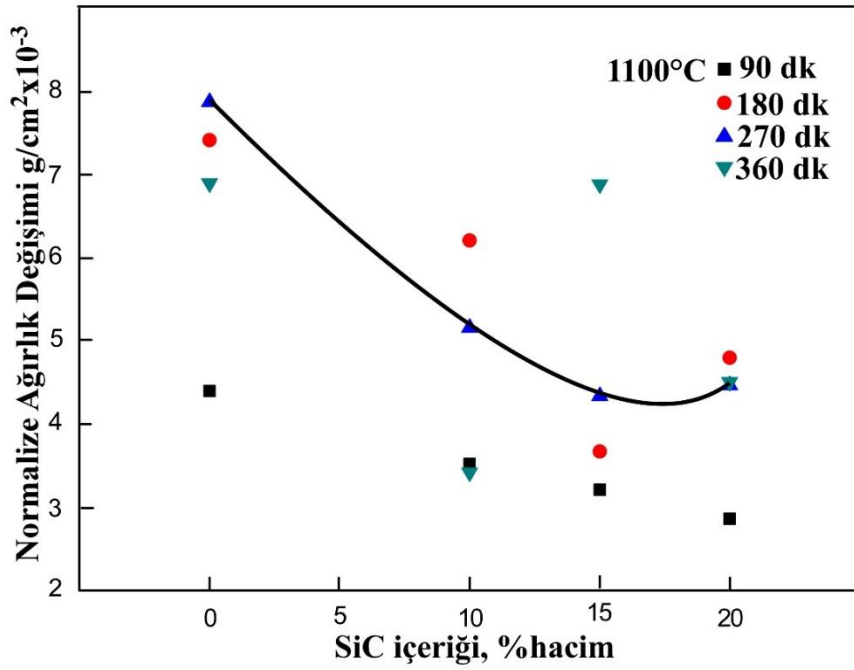
B_2O_3 başlangıçta koruyucu bir tabaka oluşturmasına rağmen $900^\circ C$ 'nin üzerinde buharlaşır (Eşitlik 6.3) ve geride gözenekli TiO_2 tabakası bırakır. Yapıda SiC bulunması, TiB_2 'nin $1200^\circ C$ 'ye kadar ağırlık artışını azaltır. SiC içeren geçiş metali borürlerinin (MB_2) genel oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 6.4'te verilmektedir.



Silisyum içeren ilavelerin (SiC, $MoSi_2$, WSi_2 , vb.) geçiş metali borürlerinin oksidasyon direncini arttırmada etkili olduğu önceki bölümlerde vurgulanmıştır. Koruyucu oksit tabakasının oluşum reaksiyonları Eşitlik 6.5 ve 6.6'da verilmektedir.

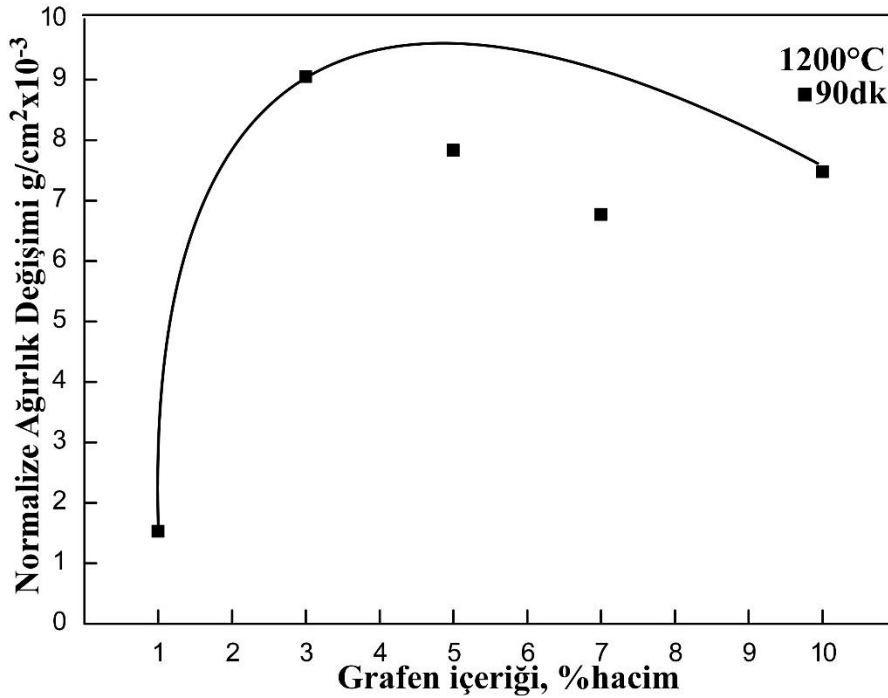
$SiC + 1.5O_2 \rightarrow SiO_2(s) + CO(g)$	(6.5)
$B_2O_3(s) + SiO_2 \rightarrow B_2SiO_3 + O_2(g) \quad (T > 1100^\circ C)$	(6.6)

Özet olarak numunelerin oksitlenmesi sonucu meydana gelen ağırlık artışı TiB_2 'nin ve SiC'nin oluşturduğu oksit tabakalarından kaynaklanmaktadır. Oksidasyon testlerinin gerçekleştirildikleri sıcaklıklar SiC'nin pasif oksidasyon davranışı gösterdiği sıcaklık değerleri olduğu için ağırlık artışı beklenen bir durumdur. SiC'nin daha yüksek sıcaklıklarda ($\sim 1800^\circ C$) gerçekleşen aktif oksidasyonun en önemli göstergesi ağırlık azalmasıdır. Ancak bu durum TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinde görülmemiştir.



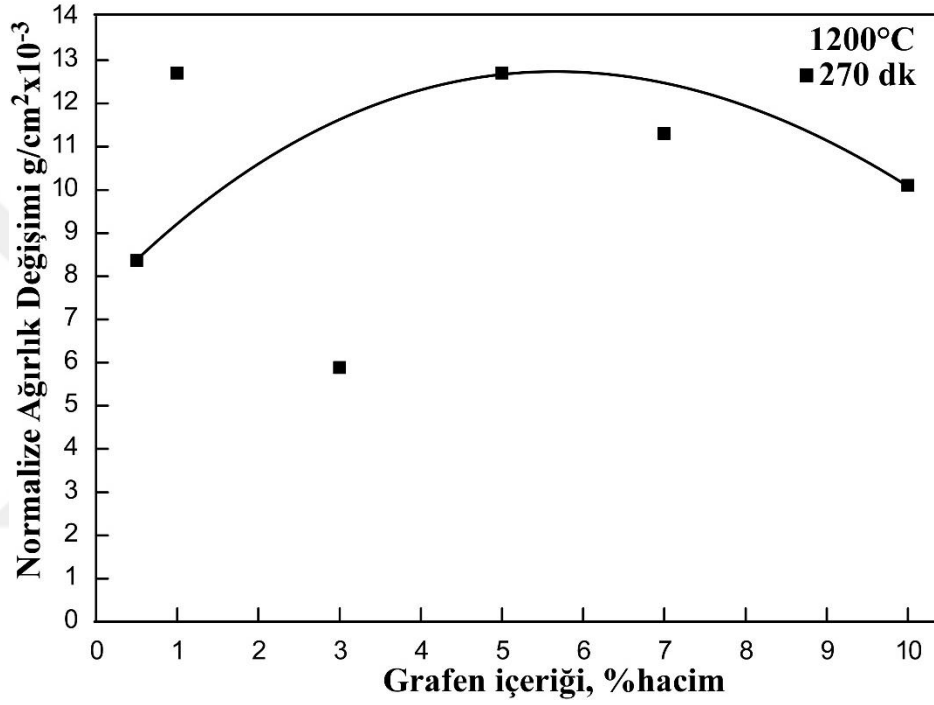
Şekil 6.15 : 1100°C'de oksitlenen TiB₂ ve TiB₂-SiC ikili kompozitlerinin normalize ağırlık değişimi değerleri.

Şekil 6.16 ve Şekil 6.17, 1200°C'de 90 ve 270 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerinin GNP miktarına göre normalize ağırlık değişimlerini vermektedir.



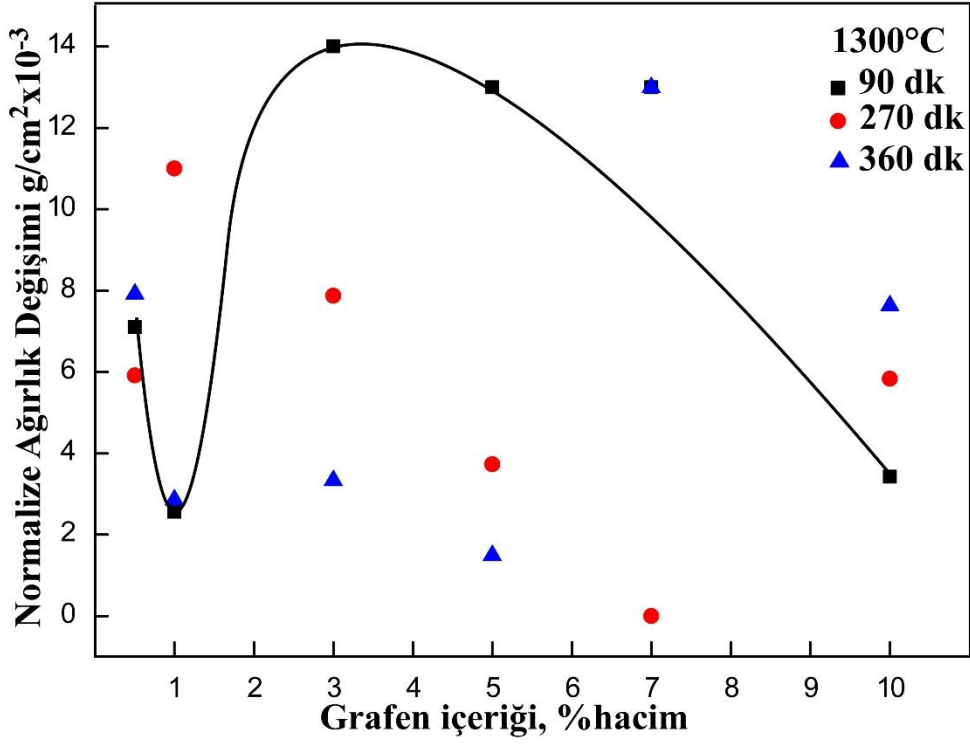
Şekil 6.16 : 1200°C'de 90 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait normalize ağırlık değişimi değerleri.

1200°C’de 90 dk oksidasyona tabi tutulan üçlü kompozitlerin normalize ağırlık değişimleri, aynı sıcaklık ve sürede oksitlenen TiB₂-SiC ikili kompozitlerine oranla daha yüksektir. Hacimce %3’e kadar GNP içeren kompozitlerde normalize ağırlık değişimleri artış göstermiş, %3’ten daha fazla GNP içeren kompozitlerde ise artan GNP oranı ile birlikte normalize ağırlık değişimi azalmıştır fakat kompozitlerin normalize ağırlık değişimleri arasında önemli bir fark yoktur. Oksidasyon süresi 90 dk’dan 270 dk’ye arttırıldığında (Şekil 6.17) hesaplanan normalize ağırlık değişimlerinde az miktarda bir artış gözlenmiştir.

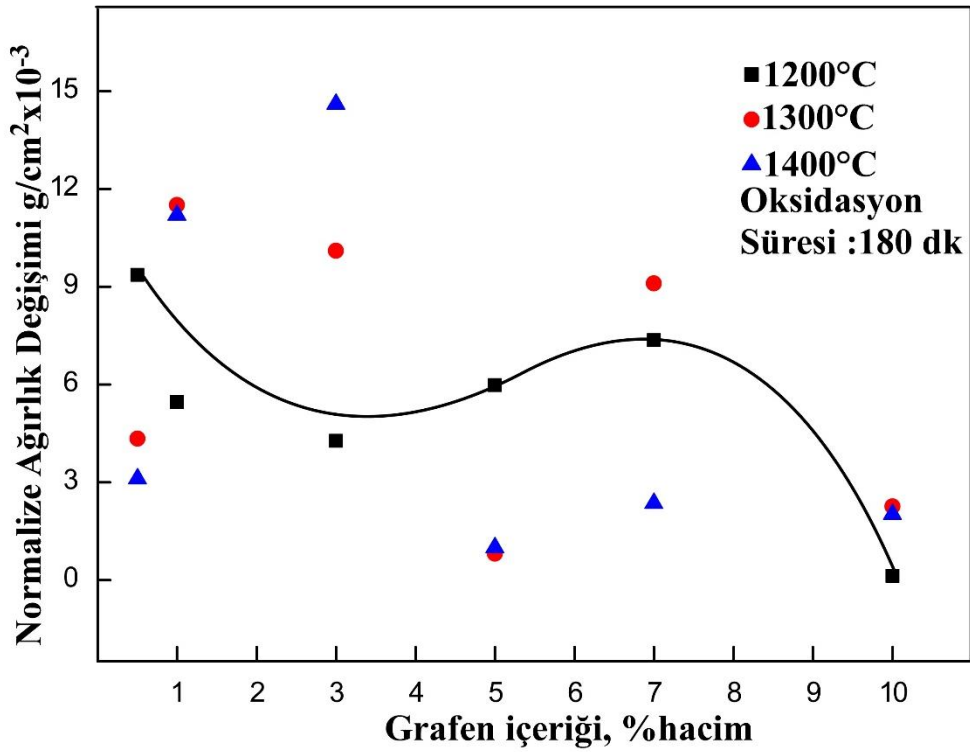


Şekil 6.17 : 1200°C’de 270 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait normalize ağırlık değişimi değerleri.

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 TiB₂-SiC-GNP kompozitlerinin farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyona tabi tutulmaları sonucu elde edilen normalize ağırlık değişimi değerlerini göstermektedir. GNP miktarına bağlı olarak normalize ağırlık değerleri parabolik değişim göstermektedirler. Artan sıcaklık ile birlikte normalize ağırlık değişiminin istikrarlı bir değişim göstermemesi, TiB₂’nin SiC’ye göre daha hızlı oksidasyona uğraması ile açıklanabilir.

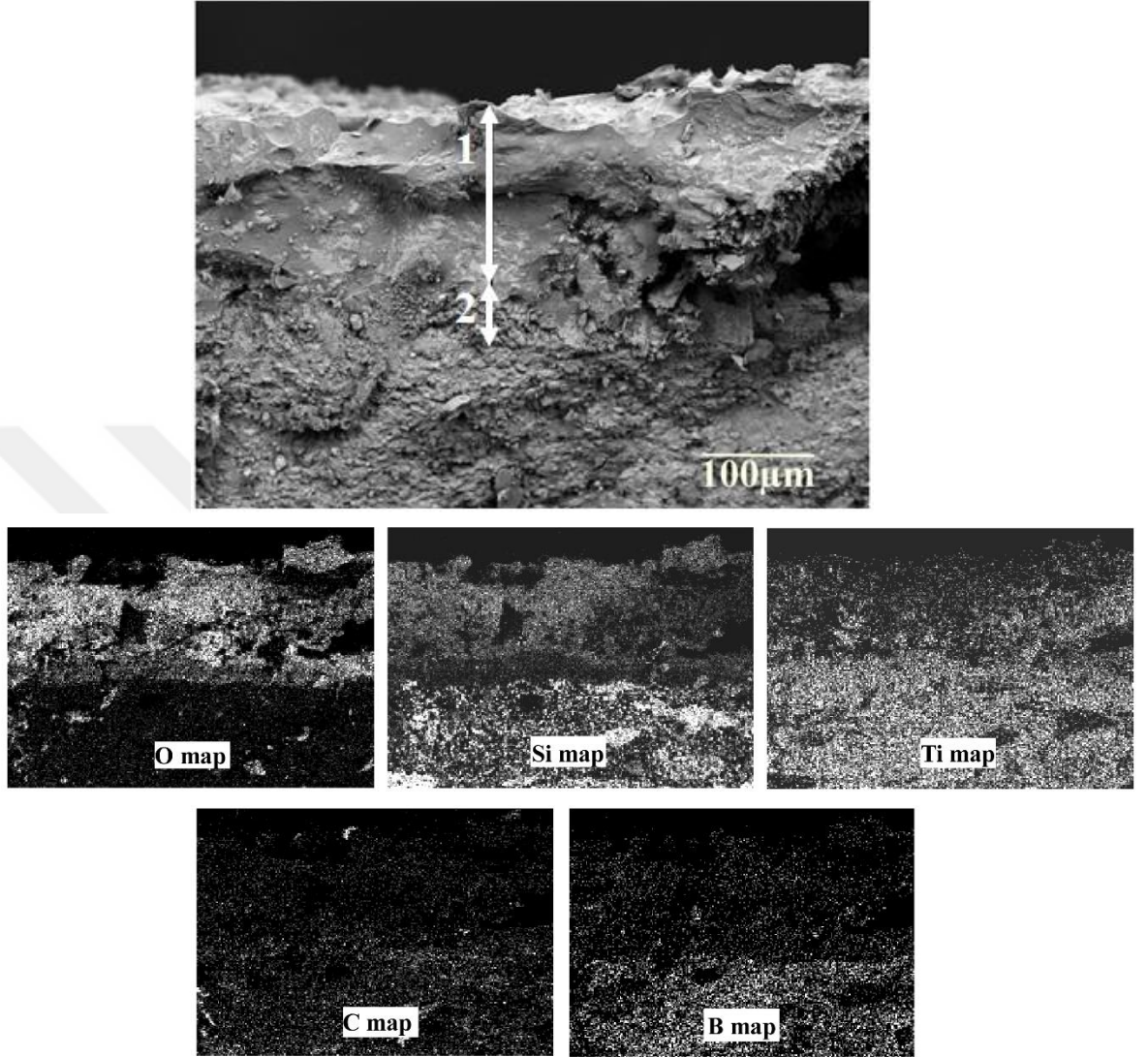


Şekil 6.18 : 1300°C’de 90, 270 ve 360 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait normalize ağırlık değişimi değerleri.



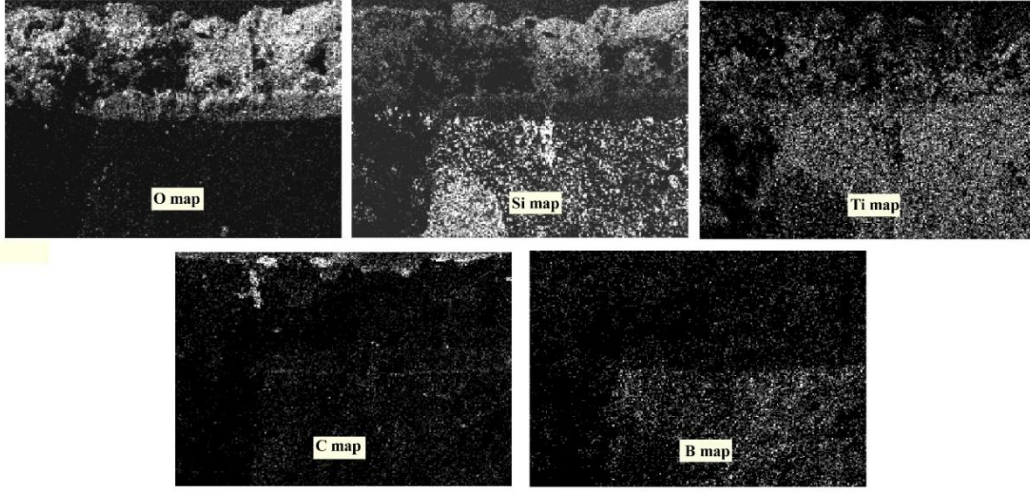
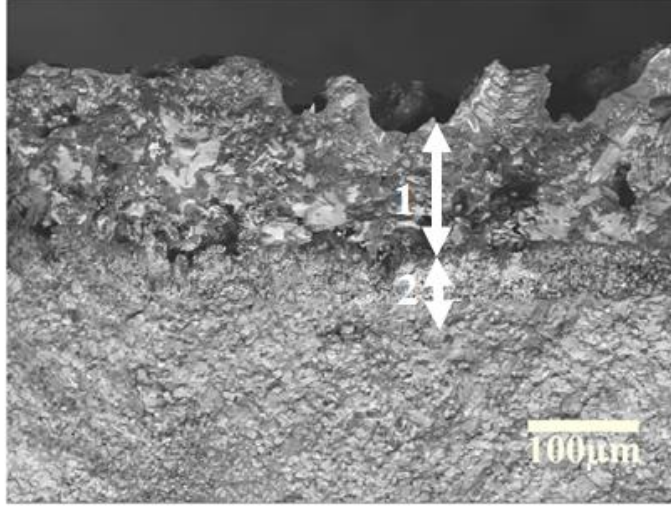
Şekil 6.19 : 1200, 1300 ve 1400°C’de 180 dk oksitlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerine ait normalize ağırlık değişimi değerleri.

1300°C’de 180 dk süreyle gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonrası oluşan oksit tabakalarına ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve elementel haritalama analizleri Şekil 6.20’de verilmektedir.



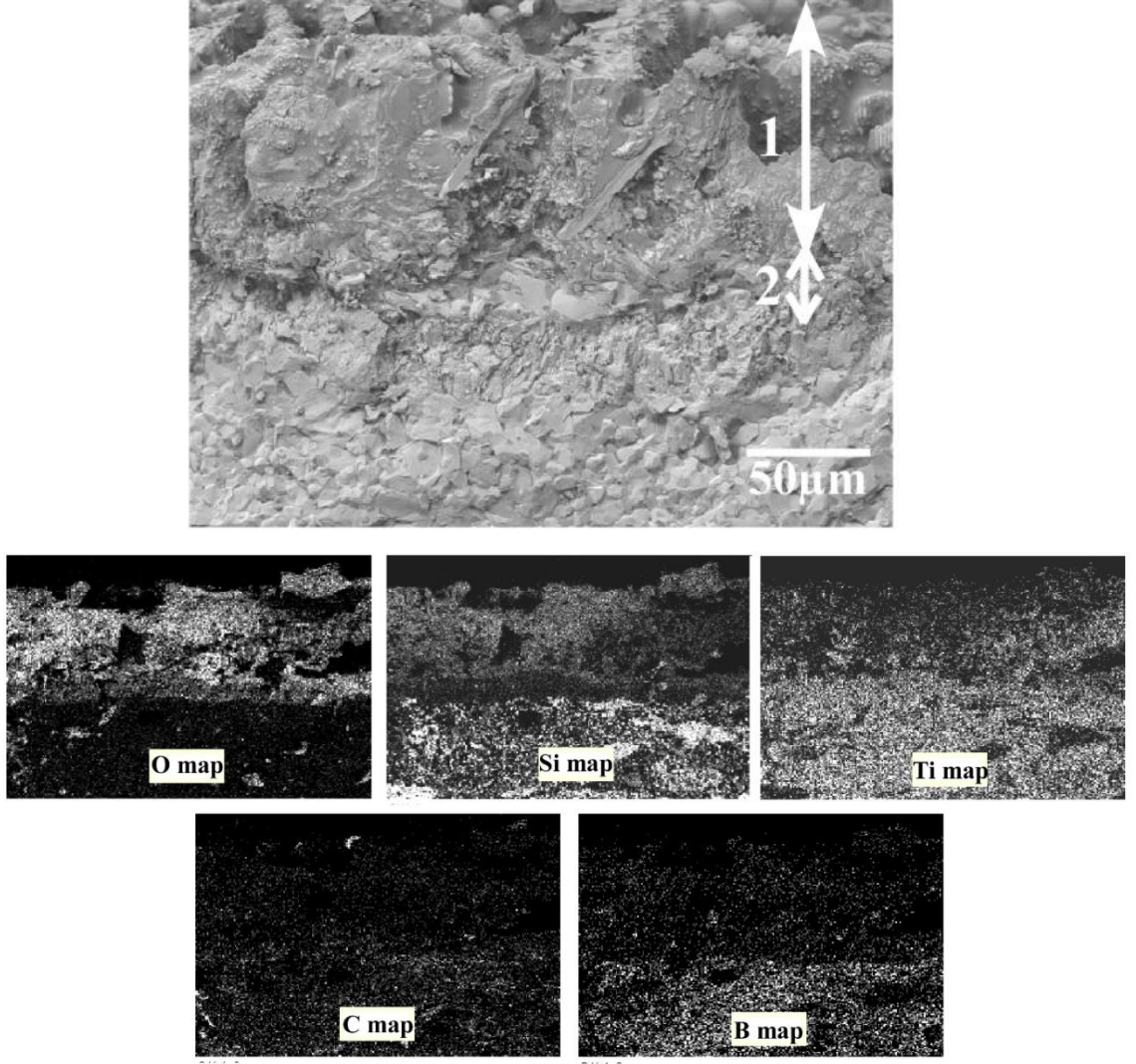
Şekil 6.20 : 1300°C’de 180 dk oksitlenen 80TiB₂-20SiC kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve O, Si, Ti, C ve B elementel nokta haritalamaları.

Oksidasyon sonrası dış yüzeyde 1 ve 2 numara ile gösterilen tabakaların oluştuğu, alt tabakanın ise oksitlenmeden kalan TiB₂-SiC ikili kompozitine ait olduğu belirlenmiştir. 1 numaralı tabaka kalınlığı yaklaşık 160 μm’dir ve elementel haritalama sonuçları bu tabakanın titanyum oksit ve silisyum oksit esaslı olduğunu göstermektedir. 2 numaralı tabaka kalınlığı ise yaklaşık 30 μm’dir. Bu tabakanın titanyum oksit esaslı olduğu ve silisyum elementinin bu tabakada bulunmadığı Ti, Si ve O’ e ait elementel nokta haritalamalarından görülmektedir.



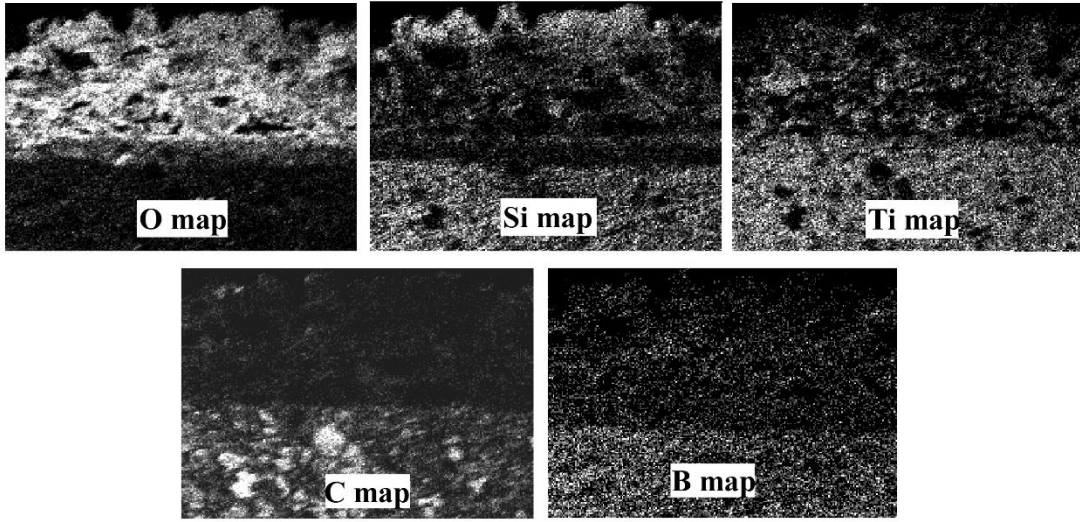
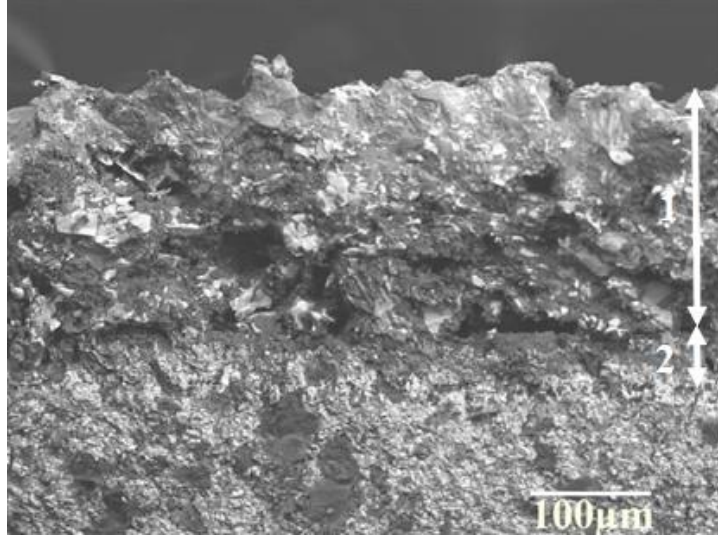
Şekil 6.21 : 1300°C’de 180 dk oksitlenen 80TiB₂-19SiC-1GNP kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve O, Si, Ti, C ve B elementel nokta haritalamaları.

1300°C’de 180 dk oksitlenen ve hacimce %1 GNP içeren üçlü kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve elementel haritalama analizleri Şekil 6.21’de verilmektedir. GNP içermeyen kompozit ile benzer sonuçlar elde edilmiş ve en dışta 1 ve 2 ile gösterilen iki oksit tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. 1 ile gösterilen tabaka yaklaşık 125 μm kalınlıktadır. Elementel haritalama analizlerinden bu tabakanın titanyum oksit ve silisyum oksit esaslı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca grafen içeren bu numunenin oksitlenmesi sonrasında en dışta karbon oluşumuna rastlanmıştır. 2 ile gösterilen ve kalınlığı yaklaşık 50 μm olan tabakanın silisyum içermeyen, titanyum ve oksijence zengin olduğu belirlenmiştir. Bu iki tabakanın altında ise oksidasyondan etkilenmeyen bölge vardır.



Şekil 6.22 : 1200°C’de 180 dk oksitlenen 80TiB₂-19SiC-1GNP kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve O, Si, Ti, C ve B elementel nokta haritalamaları.

1200°C’de 180 dk oksitlenen ve hacimce %1 GNP içeren üçlü kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve elementel haritalama analizleri Şekil 6.22’de verilmiştir. Benzer sonuçlar bu oksitleme şartlarında da elde edilmiştir. Oksit esaslı 1 ile gösterilen tabaka kalınlığı yaklaşık 95 µm, silisyum içermeyen ve TiB₂’nin oksitlenme mekanizması ile ilgili olan tabakanın kalınlığı ise yaklaşık 30 µm’dir. Daha düşük sıcaklıkta oksitlenme sonucu elde edilen kalınlığı daha düşük tabaka oluşumu normalize ağırlık değişimi değerleri ile de paralellik göstermektedir.



Şekil 6.23 : 1300°C’de 180 dk oksitlenen 80TiB₂-13SiC-7GNP kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve O, Si, Ti, C ve B elementel nokta haritalamaları.

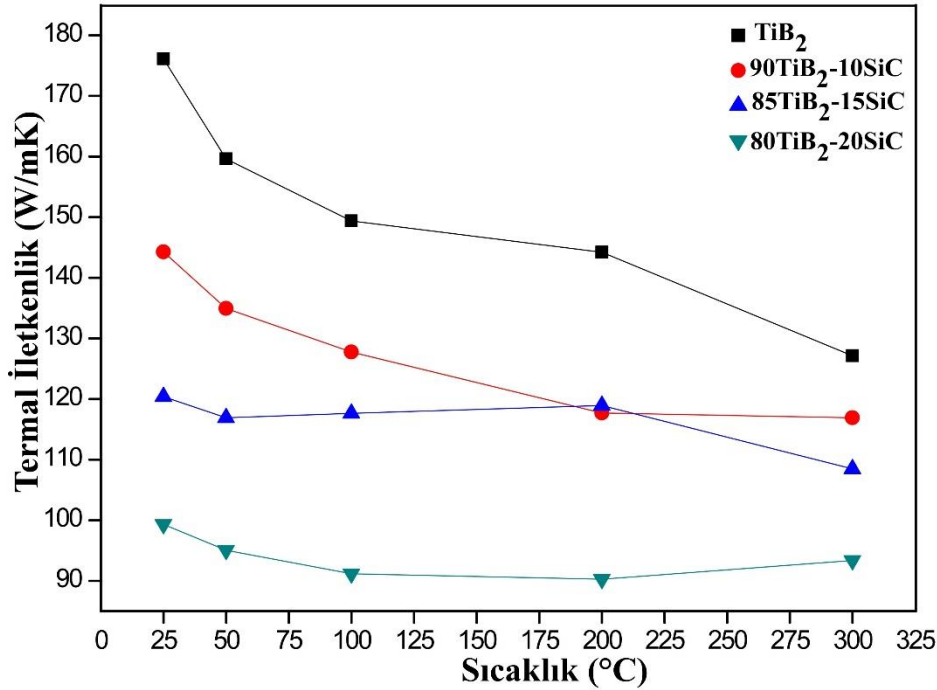
1300°C’de 180 dk oksitlenen ve hacimce %7 GNP içeren üçlü kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü ve elementel haritalama analizleri Şekil 6.23’de verilmiştir. Aynı şartlarda ve sürede oksitlenen %7 GNP içeren numune ile elde edilen sonuçlar, %1 GNP içeren ve GNP içermeyen kompozitlerle karşılaştırdığında benzerlikler göstermektedir. 1 ile gösterilen en dış tabaka kalınlığı yaklaşık 200 μm iken, 2 ile gösterilen ve Si içermeyen tabaka kalınlığı yaklaşık 30 μm’dir. Aynı şartlarda oksitlenen ve %1 GNP içeren kompozit ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.21), %7 GNP içeren kompozitte Si içermeyen ve 2 ile gösterilen tabakanın kalınlığı daha düşüktür. Artan GNP miktarının bu tabaka kalınlığını incelttiği sonucuna varılabilir. Bu sonuç Nieto ve çalışması grubunun GNP ekleyerek TaC’nin oksidasyon davranışlarını incelediği çalışma sonucu ile paralellik göstermektedir [30].

Elde edilen sonuçlara göre, TiB_2 yapısına ilave edilen SiC, 1000-1800°C arasında oluşan ve B_2O_3 'e göre daha kararlı olan silika içerikli tabakanın oluşumu ile TiB_2 seramiklerinin oksidasyon direncini arttırmaktadır. Dolayısıyla TiB_2 -SiC kompozitlerinin oksidasyon mekanizmaları, TiB_2 ve SiC bileşenlerinin oksidasyon davranışlarına bağlıdır.

SiC'nin oksidasyonu, pasif ve aktif oksidasyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Pasif oksidasyon SiC yüzeyinde SiO_2 tabakası oluşumu temeline dayanmaktadır. Pasif oksidasyonda ağırlık artışı görülmektedir. Aktif oksidasyon ise yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir ve SiO oluşumu ile sonuçlanır. Aktif oksidasyon meydana geldiğinde ağırlık azalması görülür. Hacimce değişen oranlarda SiC içeren TiB_2 -SiC ikili ve TiB_2 -SiC/grafen üçlü kompozitlerinde 1200, 1300 ve 1400°C deki sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık artışı, bu sıcaklıklarda pasif oksidasyonun meydana geldiğini göstermektedir. SiC'nin aktif veya pasif oksidasyon gerçekleştirmesi bileşime, kısmi ve toplam oksijen basıncına ve oksidasyon sıcaklığına bağlıdır [15,59,60].

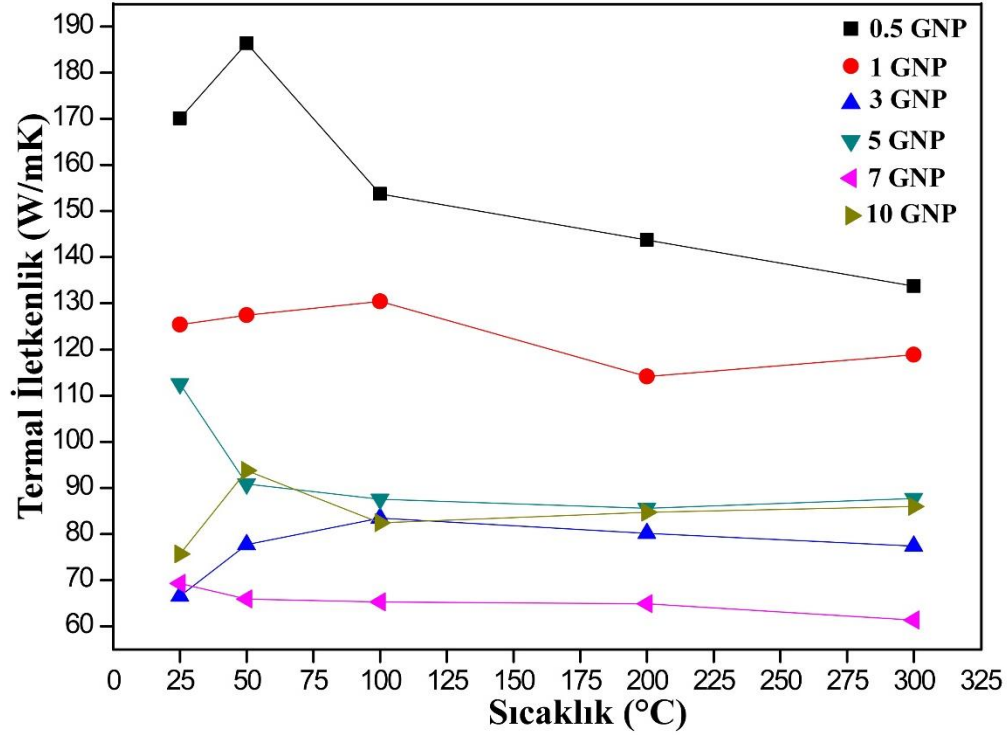
6.7 TiB_2 Esaslı Kompozitlerin Isıl Özelliklerinin Karakterizasyonu

50 mm çapındaki TiB_2 -SiC ve TiB_2 -SiC-GNP kompozitlerine ait ısıl iletkenlik değerlerinin test sıcaklığı ile değişimi Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'de verilmiştir.



Şekil 6.24 : 1700°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB_2 -SiC kompozitlerine ait ısıl iletkenlik değerleri.

Sıcaklık artışı ile tüm kompozitlerin ısı iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. En yüksek termal iletkenlik değerleri TiB₂ 'de elde edilmiştir. Artan SiC miktarı ile birlikte termal iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 6.25 : 1800°C de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiB₂-SiC-GNP kompozitlerine ait ısı iletkenlik değerleri.

Grafen çok yüksek termal iletkenlik değerine (25°C'de 5000 W/mK) sahip olmasına rağmen termal iletkenlik değerlerinde GNP ilavesi ile azalma görülmüştür. Bu durumun nedenleri grafen ile matris taneleri arasındaki arayüzey direncine, grafenin tane sınırları arasında katlanarak boşluk oluşturmaya ve grafen ile TiB₂ ve SiC'nin termal genleşme katsayısının farklılığının termal gerilmeler oluşturarak arayüzeyden ayrılmasına dayandırılmaktadır.

7. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında SPS sistemi kullanılarak 50 mm çaplı monolitik TiB_2 , TiB_2 -SiC ikili ve TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitleri üretilmiş, kompozitlere ait densifikasyon davranışları belirlenmiş, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, oksidasyon davranışları incelenmiş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

1) Artan SiC ilavesi ile çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklarda düşüş gözlenmiş ve TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin sinterleme davranışlarının iyileştiği belirlenmiştir. GNP ilavesi ile TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerin de çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklar yükselmiştir.

2) Hacimce %15 SiC ve %5 GNP ilavesinin kompozitlerin sinterleme davranışlarını iyileştirdiği, sinterleme sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir. Üretilen numunelere ait en düşük relatif yoğunluk değeri monolitik TiB_2 'ye aittir ve % 98 olarak ölçülmüştür.

3) TiB_2 -SiC ikili kompozitlerinin Vickers sertlik değerlerinin artan SiC miktarı ile azaldığı belirlenmiştir. Hacimce %20 SiC ilavesi ile Vickers mikrosertlik değeri 25 GPa'dan 19,6 GPa'ya düşmüştür.

4) Hacimce %5'e kadar yapılan GNP ilavesi matris tanelerini sararak daha yoğun mikroyapı elde edilmesini sağlamıştır. Bu durum TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitlerinin sertlik değerlerini yükseltmiştir. Fakat %5'ten daha yüksek miktarlardaki GNP matris içinde homojen dağılmayıp aglomerasyona neden olduğu ve boşluk oluşturduğu için sertlik değerleri düşmüştür. En yüksek sertlik değeri (~ 28 GPa) hacimce %5 GNP ve %15 SiC içeren TiB_2 -SiC-GNP üçlü kompozitine aittir.

5) SiC ilavesi ikili kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerini arttırmıştır. İkili kompozitler içinde en yüksek kırılma tokluğu değeri ($5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 80T20S kompozitine aittir. Kırılma tokluğunun yükselmesi SiC ilavesi ile tane içi ve taneler arası kırılma mekanizmalarını sağlayarak çatlakların sapma göstermesi ve daha fazla kırılma enerjisinin tüketilmesiyle açıklanabilir.

6) GNP ilavesi ile üçlü kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri hacimce %5'e kadar GNP içeren kompozitlerde yükselmiştir. Bu artış çatlakın GNP ile karşılaşınca yön

değiştirmesi, GNP'nin çatlağın ilerlemesine karşı frenleyici kuvvet oluşturması ile açıklanabilir. Tüm numuneler içinde en yüksek kırılma tokluğu değer (6,4 MPa·m^{1/2}) 80T15S5G kompozitine aittir.

7) 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400°C'de farklı sürelerde uygulanan oksidasyon çalışmaları sonucunda, 1700°C'de sinterlenen TiB₂-SiC ikili ve 1800°C de sinterlenen TiB₂-SiC-GNP üçlü kompozitlerinin oksidasyon davranışlarının, monolitik TiB₂ seramiklerine oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir. SiC ilavesi sonucu oluşan koruyucu oksit tabakaları oksidasyon direncini arttırıcı etki yapmaktadır. Ayrıca GNP'lerin matris tanelerini sarması ile oksijenin matriste ilerlemesi engellenebilir ve bu durum da oksidasyon direncinin iyileştirici etki gösterebilir.

8) En yüksek termal iletkenlik değerleri TiB₂ ile elde edilmiştir, artan SiC miktarı ile birlikte termal iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir.

9) Grafen çok yüksek termal iletkenlik değerine (25°C'de 5000 W/mK) sahip olmasına rağmen termal iletkenlik değerlerinde GNP ilavesi ile azalma görülmüştür.

10) Arayüzeyde boşluk oluşumu, GNP içeren kompozitlerin termal iletkenlik değerlerinin beklenenden çok daha düşük değgerlere sahip olmasına neden olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] **A.Paul, J.Binner, B. Vaidhyanathan**, Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environment Applications, *Wiley-American Ceramic Society* 2014 Sf:145
- [2] **I. Akın, G. Goller**, Spark plasma sintering of Zirconia-toughened alumina composites and ultra-high temperature ceramics reinforced with carbon nanotubes. Research and Innovation in Carbon Nanotube-Based Composites, *The world Academic Publishing*. 2015 Sf:93,94
- [3] **L.S. Walker, V.R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral**, Toughening in graphene ceramic composites, *ACS Nano* 5 (4) (2011) 3182–3190.
- [4] **G.B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R.P. Singh, A.K. Kalkan, S. P. Harimkar**, Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6637–6646
- [5] **S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, T. Sun, J. Liu, Q. Zhou** Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites *Constr. Build. Mater.*, 49 (2013), pp. 121–127.
- [6] **A. Sedaghat, M.K. Ram, A. Zayed, R. Kamal, N. Shanahan** Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications *Open J. Compos. Mater.*, 4 (2014), p.12
- [7] **K. Gong, Z. Pan, A.H. Korayem, L. Qiu, D. Li, F. Collins, C.M. Wang, W.H. Duan** Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste *J. Mater. Civ. Eng.*, 27 (2014), p. A4014010
- [8] **S. Lv, T. Sun, J. Liu, Q. Zhou** Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness *Cryst. Eng. Comm.*, 16 (2014), pp. 8508–8516 composites”. *Handbook of Ceramic Composites*. Editör: Bansal, N.P. Boston: *Kluwer Academic Publishers*
- [9] **Wuchina, E., Opila, E., Opeka, M., Fahrenholtz, W. ve Talmy, I.** 2007. “UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications”, *The Electrochemical Society*, Winter, 30-36.
- [10] **Corral, E.L.** 2008. “Ultra-high temperature ceramic coatings”, *Advanced Materials & Processes*, October, 30-32.
- [11] **Pierson, H.O.** 1996. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications* (1. Basım), ABD: *Noyes Publication*.

- [12] **Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Subramanian, C., Fotedar, R.K. ve Hubli, R.C.** 2014. “Reaction spark plasma sintering of niobium diboride”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 43, 259-262.
- [13] **Gasch, M.J., Ellerby, D.T. ve Johnson, S.M.** 2005. “Ultra high temperature ceramic composites”. Handbook of Ceramic Composites. Editör: Bansal, N.P. Boston: *Kluwer Academic Publishers*.
- [14] **Justin, J.F. ve Jankowiak, A.** 2011. “Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability”, *Aersopace Lab Journal*, 3, 1-11.
- [15] **Akın, İ.** 2010. “ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Altuncu, E. ve Esen, S.G.** 2015. “Ultra yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik malzemeler: tantalum karbür (TaC)”, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 8 (1), 67-74.
- [17] **Url-1** <http://www.uhtc.cira.it/presentazioni/6.2_GMarino_CIRA.pdf>, erişim tarihi 05.03.2010.
- [18] **Url-2**<<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20110014335.pdf>>, erişim tarihi 05.08.2012.
- [19] **Borrelli, R. ve Martucci, A.** 2011. “SCIROCCO Plasma Wind Tunnel: Synergy between Numerical and Experimental Activities for Tests on Aerospace Structures”. *Wind Tunnels and Experimental Fluid Dynamics Research*. Editörler: Lerner, J.C. ve Boldes, U. *Hrvatistan: InTech*.
- [20] **Asl, M.S. ve Kakroudi, M.G.** 2015. “Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite”, *Materials Science & Engineering A*, 625, 385-392.
- [21] **Golla, B.R., Bhandari, T., Mukhopadhyay, A. ve Basu, B.** 2014. “Titanium diboride”. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*. Editörler: Fahrenholtz, W.G., Wuchina, E.J., Lee, W.E. ve Zhou, Y. *New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.*
- [22] **Basu, B., Raju, G.B. ve Suri, A.K.** 2006. “Processing and properties of monolithic TiB₂-based materials”, *International Materials Reviews*, 51(6), 352–374.
- [23] **Barandika, M.G., Echeberria, J.J., Sanchez, J.M. ve Castro, F.** 1998. “Oxidation resistance and microstructure of the oxide layers for TiB₂-based cermets”, *Journal of Materials Chemistry*, 8(8), 1851-1857.
- [24] **Murthy, T.S.R.Ch., Balasubramaniam, R., Basu, B., Suri, A.K. ve Mungole, M.N.** 2006. “Oxidation of monolithic TiB₂ and TiB₂-20wt.% MoSi₂ composite at 850°C”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26(1), 187-192.
- [25] **Ping, H., Wang, G. ve Wang, Z.** 2009. “Oxidation mechanism and resistance of ZrB₂-SiC composites”, *Corrosion Science*, 51, 2724-2732.

- [26] **Akin, I. ve Goller, G.** 2012. “Mechanical and oxidation behavior of spark plasma sintered ZrB₂-ZrC-SiC composites”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120(4), 143-149.
- [27] **Monteverde, F. ve Bellosi, A.** 2005. “The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7), 1025-1031.
- [28] **Yadhukulakrishnan, G.B., Karumuri, S., Rahman, A., Singh, R.P., Kalkan, A.K. ve Harimkar, S.P.** 2013. “Spark plasma sintering of graphene reinforced
- [29] **Saritas, S., Turker, M., Durlu, N.,** 2007. Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, (Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, German, R. M.), *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, 235-246.
- [30] **Nieto, A., Kumar, A., Lahiri, D., Zhang, C., Seal, S. ve Agarwal, A.** 2014. “Oxidation behavior of graphene nanoplatelet reinforced tantalum carbide composites in high temperature plasma flow”, *Carbon*, 67, 398-408.
- [31] **Hausner H. H.,** 1960. Modern Materials Vol.2, *Academic Press*, New York.
- [32] **Rao J., Cruz R., Lawson K. J., Nicholls J. R.,** 2004. Carbon and Titanium Diboride Multilayer Coatings, *Diamond and Related Materials*, 13, s2221-2225.
- [33] **Van Vlack L. H.,** 1980. Element of Materials Science & Engineering, 4th Ed., *Addison-Wesley, Reading, MA*.
- [34] **Perotoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H.,** 2000. Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, s7205-7222.
- [35] **Monteverde F, Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. J Am Ceram Soc** 2007;90:1130–1138.
- [36] **W.Wang, Z. Fu, H. Wang, R. Yuan,** Influence of hot pressing sintering temperature and time an microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1045-1049.
- [37] **A.S. Namini, S. N. S. Gogani, M. S. Asl, K. Farhadi, M. G. Kakroudi, A. Mohammadzadeh,** Microstructural development and mechanical properties of hot pressed SiC reinforced TiB₂ based composite, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, (2015) 169-179
- [38] **Mukhopadhyay A, Venkateswaran T, Basu B.** Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: a case study with TiB₂. *Scr Mater* 2013;69:159–164.
- [39] **Guolong Zhao, Chuanzhen Huang, Hanlian Liu, Bin Zou, Hongtao Zhu, Jun Wang,** 2013 A study on in-situ synthesis of TiB₂-SiC ceramic composites by reactive hot pressing

- [40] **Guolong Zhao, Chuanzhen Huang, Hanlian Liu, Bin Zou.,** (2014). Microstructure and mechanical properties of hot pressed TiB₂-SiC composite ceramic tool materials at room and elevated temperatures.
- [41] **Z. Zhang, X. Shen, F. Wang, S. Lee, L. Wang,** Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB₂ ceramics, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 5947-5951.
- [42] **Telle R. Boride and carbide ceramics. In: Cahn RW, Haasen P, Kramer EJ,** editors. *Materials Science and Technology*. Volume 11, Structure and Properties of Ceramics. Swain M Weinheim: VCH; 1994. p 175
- [43] **Munro RG. Material properties of titanium diboride. J Res Natl Inst Stand Technol** 2000;105:709–720
- [44] **Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Talmy IG, Zaykoski JA. Refractory diborides of zirconium and hafnium. J Am Ceram Soc** 2007;90 (5):1347–1364.
- [45] **Yuhua Z., Aiju L., Yansheng Y., Ruixia S., Yingcai L.,** 2004. Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B₄C Matrix Composites, *Materials Research Bulletin* 39, s1615-1625.
- [46] **Vatangül E.,** 2008, Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Ansys 10 Programı İle Isıl Gerilme Analizi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [47] **Iftikhar Ahmad, Mohammad Islam, Hany Sayed Abdo, Tayyab Subhani, Khalil Abdelrazek Khalil, Abdulhakim A. Almajid, Bahareh Yazdani, Yanqiu Zhu,** 2015 Toughening mechanisms and mechanical properties of graphene nanosheet-reinforced alümina
- [48] **Mehdi ShahediAsl, Mahdi Ghassemi Kakroudi.,** (2014). Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite.
- [49] **Jia Lin, Yihang Yang, Houam Zhang, Wenfu Chen, Yu Huang.,** 2015. Microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics enhanced by SiC particles and carbon nanotubes.
- [50] **Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü,** Seramik Süreçler Laboratuvarı II Deney Föyü, Alümina'nın ve Silisyum Nitrür'ün Sinterlenmesi, Deney No: 4, 2001.
- [51] **Chan R. W., Haasen P., Kramer E. J.,** *Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment)*, Volume 11, Structure and Properties of Ceramics, Editor Swain, V. M., p.119-173, Almanya (1994).
- [52] **Rahaman, M. R.,** *Sintering of Ceramics*, CRC Press Taylor&Francis Group, ABD, 2008, sayfa:46.
- [53] **Yavaş, B.,** 2014, Monolitik ve Takviyeli Borkarbür Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [54] **Orru, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G.,** 2009, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering*, R 63, 127-287.

- [55] **Monteverde, F. ve Bellosi, A.** 2005. "The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite", *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7), 1025-1031
- [56] **Miao, X., Dan, Sun., Pui Woon, H., Jianli, L., Yifei, H., Yanming, C.,** (2004). Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures, *Ceramics International*, pp. 1041-1047.
- [57] **Gök, M.G.,** 2015, Yeni Nesil Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul
- [58] **Govindaraajan B. Yadhukulakrishnan, Sriharsha Karumuri, Arif Rahman, Raman P. Singh, A. Kaan Kalkan, Sandip P. Harimkar.,** (2013). Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites.
- [59] **Villegas, M., Sierra, T., Lucas, F., Fernandez, J. F., and Caballero, A. C.,** 2007. Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, pp. 861-865.
- [60] **Goto, T., and Hommai, H.,** 2002. High-temperature active/passive oxidation and bubble formation of CVD SiC in O₂ and CO₂ atmospheres, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, pp. 2749-2756.
- [61] **Talmy I, Zaykoski J, Opeka M, Dallek S. In: McNallan M, Opila E,** editors. *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III: The Electrochemical Society Proceedings Series. PV 2001-12.* Pennington (NJ): Electrochemical Society; 2001. p 144.
- [62] **Murthy TSRC, Sonber JK, Subramanian C, Hubli RC, Suri AK.** Densification, characterization and oxidation studies of TiB₂-WSi₂ composite. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2012;33:10–21.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad :Öznur KAYA

Doğum Yeri ve Tarihi :22/03/1989

E-Posta :oznurkaya89@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Mühendisliği (2013)

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- O. Kaya, F. Sahin, O. Yucel, G. Goller, I. Akin, Microstructure and mechanical properties of graphene/SiC-TiB₂, 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2016), Ocak 24-29, 2016 Daytona Beach, Florida, USA (Sözlü sunum).

PROJELERDE YAPILAN GÖREVLER:

- Silisyum Karbür ve Grafen Nano Partikül İlaveleri ile Titanyum Diborür ve Niyobyum Diborür Seramiklerinin Kırılma Tokluğu ve Oksidasyon Direncinin İyileştirilmesi, Bursiyer, Ocak 2016-Temmuz 2017, TÜBİTAK 3001-Başlangıç Ar-Ge Projeleri, Proje Numarası: 215M617.