

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SiC VE SiC-hBN İÇEREN TaB<sub>2</sub> SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Taha Can YAŞGÜL**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2023**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SiC VE SiC-hBN İÇEREN TaB<sub>2</sub> SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Taha Can YAŞGÜL  
(521201011)**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

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

**HAZİRAN 2023**



**ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SiC AND SiC-hBN  
CONTAINING TaB<sub>2</sub> CERAMICS**



**M.Sc. THESIS**

**Taha Can YAŞGÜL  
(521201011)**

**Department of Material Science and Engineering**

**Material Science and Engineering Programme**

**Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. İpek AKIN KARADAYI**

**JUNE 2023**



İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 521201011 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Taha Can YAŞGÜL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SiC VE SiC-hBN İÇEREN TaB2 SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

**Prof. Dr. Cengiz KAYA** .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : **25 Mayıs 2023**  
**Savunma Tarihi** : **6 Haziran 2023**





*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecim boyuncaengin bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli hocam Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya, çalışmamın deneysel aşamalarını gerçekleştirdiğim laboratuvardaki altyapı, cihaz ve her türlü imkanlardan faydalanmama olanak sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, ultasonikasyon işlemleri için laboratuvar ve cihaz olanaklarını sağlayan Prof. Dr. Sebahttin GÜRMEN'e, ultrasonikasyon işlemlerini gerçekleştiren Arş. Gör. Emircan UYSAL'a ve Arş. Gör. Duygu YEŞİLTEPE ÖZÇELİK'e, mikroyapı karakterizasyonu işlemleri sırasında emeği geçen Tek. H. Hüseyin SEZER'e, Dr. Burak Çağrı OCAK'a, AREL POTKAM'a, hem mikroyapı karakterizasyonu, hem de termal iletkenlik analizleri için laboratuvar ve cihaz olanaklarını sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK'a ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştiren Dr. Doğa BİLCAN'a ve Yük. Müh. Cem KINCAL'a ve tez çalışmamda destekleri ve benimle paylaştıkları tecrübeleri için Dr. Melis KAPLAN AKARSU'ya, Yük. Müh. Caner ASLAN'a, Arş. Gör. Beste Ecem KAYAR'a, Yük. Müh. Gizem Özge KAYAN'a, Müh. Buse Nur AKÇAY'a, Müh. T. Begüm YAZICI'ya, eğitim hayatımın her anında maddi ve manevi olarak beni destekleyen babam Selçuk YAŞGÜL'e, annem Ayşe YAŞGÜL'e ve ağabeyim Müh. Anıl Kaşif YAŞGÜL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 2021-31-07-20E-001 numaralı, “Silisyum Karbür ve Bor Nitrür Katkılı Yüksek Sıcaklık Borürlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı TENMAK BOREN projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Mayıs 2023

Taha Can YAŞGÜL  
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖNSÖZ.....                                                                | ix        |
| İÇİNDEKİLER .....                                                         | xi        |
| KISALTMALAR .....                                                         | xiii      |
| SEMBOLLER .....                                                           | xv        |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                      | xvii      |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                        | xix       |
| ÖZET.....                                                                 | xxi       |
| SUMMARY .....                                                             | xxiii     |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                      | <b>1</b>  |
| 1.1 Ultra Yüksek Sıcaklık Seramikleri (UHTC) .....                        | 1         |
| <b>2. KOMPOZİT MALZEMELER.....</b>                                        | <b>5</b>  |
| 2.1 Metal Matrisli Kompozitler (MMK) .....                                | 7         |
| 2.2 Polimer Matrisli Kompozitler (PMK) .....                              | 7         |
| 2.3 Seramik Matrisli Kompozitler (SMK) .....                              | 8         |
| <b>3. TANTAL DİBORÜR ESASLI KOMPOZİTLER .....</b>                         | <b>9</b>  |
| 3.1 Tantal Diborür ( $TaB_2$ ) .....                                      | 9         |
| 3.2 Silisyum Karbür (SiC).....                                            | 13        |
| 3.3 Hekzagonal Bor Nitrür (hBN).....                                      | 14        |
| 3.4 $TaB_2$ Esaslı Kompozitlerin Üretim Yöntemleri .....                  | 19        |
| <b>4. SİNERLEME .....</b>                                                 | <b>21</b> |
| 4.1 Basınçlı Sinterleme Yöntemleri .....                                  | 22        |
| 4.1.1 Sıcak Presleme Yöntemi (HP) .....                                   | 22        |
| 4.1.2 Sıcak İzostatik Presleme Yöntemi (HIP) .....                        | 23        |
| 4.1.3 Spark Plazma Sinterleme Yöntemi (SPS).....                          | 24        |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                        | <b>29</b> |
| 5.1 Numunelerin Üretimi .....                                             | 29        |
| 5.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....                                     | 33        |
| 5.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışının belirlenmesi ..... | 33        |
| 5.2.2 Faz analizleri .....                                                | 33        |
| 5.2.3 Mikroyapı karakterizasyonu .....                                    | 33        |
| 5.2.4 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu .....                         | 34        |
| 5.2.5 Oksidasyon davranışlarının karakterizasyonu .....                   | 34        |
| 5.2.6 Termal iletkenlik değerinin belirlenmesi .....                      | 35        |
| <b>6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>                               | <b>37</b> |
| 6.1 Yoğunluk Değerleri ve Sinterleme Davranışları .....                   | 37        |
| 6.2 Faz Analizi .....                                                     | 44        |
| 6.3 Mikroyapı Karakterizasyonu .....                                      | 49        |
| 6.4 Mekanik Özellikler.....                                               | 56        |
| 6.5 Oksidasyon Davranışı .....                                            | 60        |
| 6.6 Termal İletkenlik Analizi .....                                       | 64        |

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| <b>7. SONUÇLAR .....</b> | <b>67</b> |
| <b>8. ÖNERİLER.....</b>  | <b>69</b> |
| <b>KAYNAKÇA .....</b>    | <b>71</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>    | <b>77</b> |



## KISALTMALAR

|                        |                                                   |
|------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>CTE</b>             | : Termal Genleşme Katsayısı                       |
| <b>EDS</b>             | : Enerji Dağılımlı Spektroskopi                   |
| <b>FESEM</b>           | : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu     |
| <b>hBN</b>             | : Hekzagonal Bor Nitrür                           |
| <b>HIP</b>             | : Sıcak İzostatik Presleme                        |
| <b>HP</b>              | : Sıcak Presleme                                  |
| <b>MB<sub>2</sub></b>  | : Metal Diborür                                   |
| <b>MMK</b>             | : Metal Matrisli Kompozit                         |
| <b>PMK</b>             | : Polimer Matrisli Kompozit                       |
| <b>SEM</b>             | : Taramalı Elektron Mikroskobu                    |
| <b>SHS</b>             | : Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi |
| <b>SiC</b>             | : Silisyum Karbür                                 |
| <b>SMK</b>             | : Seramik Matrisli Kompozit                       |
| <b>SPS</b>             | : Spark Plazma Sinterleme                         |
| <b>TaB<sub>2</sub></b> | : Tantal Diborür                                  |
| <b>TGA</b>             | : Termal Gravimetrik Analiz                       |
| <b>UHTC</b>            | : Ultra Yüksek Sıcaklık Seramiği                  |
| <b>XRD</b>             | : X-ışını difraktometresi                         |
| <b>YSZ</b>             | : Yitria Stabilize Zirkonya                       |



## SEMBOLLER

|                       |                                                                   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>c</b>              | : Enine ve Boyuna Maksimum Çatlak Boylarının Ortamalasının Yarısı |
| <b>C<sub>p</sub></b>  | : Öz ısı                                                          |
| <b>E<sub>k</sub></b>  | : Kompozitin Teorik Elastisite Modülü                             |
| <b>H<sub>v</sub></b>  | : Kompozitin Vickers Sertliği                                     |
| <b>k</b>              | : Geometri Sabit                                                  |
| <b>k</b>              | : Termal İletkenlik                                               |
| <b>K<sub>İC</sub></b> | : Kırılma Tokluğu                                                 |
| <b>P</b>              | : Uygulanan Yük                                                   |
| <b>W<sub>s</sub></b>  | : Sinterleme Sonrası Numunenin Havadaki Kütlesi                   |
| <b>W<sub>sa</sub></b> | : Sinterleme Sonrası Numunenin Suda Asılı Kütlesi                 |
| <b>ρ</b>              | : Yoğunluk                                                        |
| <b>ρ<sub>su</sub></b> | : Suyun Yoğunluğu                                                 |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1: Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin özellikleri ve kristal yapıları.....                                                                                                         | 2  |
| Çizelge 3.1: TaB <sub>2</sub> 'nin genel özellikleri .....                                                                                                                                     | 10 |
| Çizelge 3.2: α-SiC'nin genel özellikleri .....                                                                                                                                                 | 13 |
| Çizelge 3.3: hBN ve grafitin kristalografik özellikleri .....                                                                                                                                  | 15 |
| Çizelge 3.4: hBN'ye ait bazı özellikler.....                                                                                                                                                   | 17 |
| Çizelge 5.1: Farklı parametrelerde sinterlenen numunelere ait üretim parametreleri                                                                                                             | 30 |
| Çizelge 6.1: Numunelere ait sinterleme parametreleri ve relatif yoğunluk değerleri                                                                                                             | 37 |
| Çizelge 6.2: 1650°C'de 40 MPa basınç altında 5 Dakika Sinterlenen TaB <sub>2</sub> -SiC ve<br>TaB <sub>2</sub> -SiC-hBN numunelerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları               | 43 |
| Çizelge 6.3: TaSi30 numunesi için 1 ve 2 numaralı noktalardan yapılan EDS<br>analizinde B, C, Si, Ta elementlerinin atomik/kütle oranları.....                                                 | 55 |
| Çizelge 6.4: TaSi29BN1 numunesi için 1, 2, 3, 4 numaralı noktalardan yapılan EDS<br>analizinde B, C, Si, Ta, N elementlerinin atomik/kütle oranları.....                                       | 56 |
| Çizelge 6.5: Monolitik TaB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub> -SiC ikili kompozitleri ve TaB <sub>2</sub> -SiC-hBN üçlü<br>kompozitlerinin Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri..... | 57 |
| Çizelge 6.6: 100Ta, TaSi30, TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerinin 1100 ve<br>1200°C'de normalize kütle değişimi .....                                                                           | 62 |
| Çizelge 6.7: TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa göre termal difüzyon, termal<br>iletkenlik ve C <sub>p</sub> değerleri.....                                                                       | 64 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1: Çeşitli malzeme ailelerinden malzemeler ve ergime sıcaklıkları .....                                                                                         | 1  |
| Şekil 3.1: B - Ta faz diyagramı.....                                                                                                                                    | 9  |
| Şekil 3.2: Ultra yüksek sıcaklık borürleri için altıgen yapı .....                                                                                                      | 10 |
| Şekil 3.3: a) hBN, b) grafit Kristalinin Şematik Gösterimi .....                                                                                                        | 16 |
| Şekil 3.4 : a) hBN ve b) grafit'in yapısal modelleri ve istif düzenleri.....                                                                                            | 16 |
| Şekil 3.5: Grafen ve hBN Nanoplakalarının TG Analizi Sonucu.....                                                                                                        | 17 |
| Şekil 4.1: Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi.....                                                                                                               | 21 |
| Şekil 4.2: Sinterleme yöntemlerinin sınıflandırılması .....                                                                                                             | 22 |
| Şekil 4.3: Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi .....                                                                                                            | 23 |
| Şekil 4.4: Sıcak izostatik presleme yönteminin şematik gösterimi .....                                                                                                  | 24 |
| Şekil 4.5: SPS prosesinde joule ısıtması ve boyun oluşumu .....                                                                                                         | 25 |
| Şekil 4.6: Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri .....                                                                                                              | 26 |
| Şekil 4.7: SPS sisteminin şematik gösterimi .....                                                                                                                       | 27 |
| Şekil 5.1: Kompozitlerin üretiminde kullanılan Syntex 7.40 MK VII SPS sistemi ..                                                                                        | 29 |
| Şekil 5.2: hBN'nin a) Ultrasonikasyon öncesi ve b) 3 dk ultrasonikasyon sonrası mikroyapı görüntüsü .....                                                               | 31 |
| Şekil 5.3: Kompozitlerinin üretim şeması, a) TaB <sub>2</sub> -SiC, b) TaB <sub>2</sub> -SiC-hBN.....                                                                   | 32 |
| Şekil 6.1: TaSi30 numunesinin civa porozimetresi sonucu .....                                                                                                           | 40 |
| Şekil 6.2: TaSi29BN1 numunesinin por dağılımı.....                                                                                                                      | 41 |
| Şekil 6.3: TaSi27BN3 numunesinin por dağılımı.....                                                                                                                      | 41 |
| Şekil 6.4: TaSi25BN5 numunesinin por dağılımı.....                                                                                                                      | 41 |
| Şekil 6.5: TaSi23BN7 numunesinin por dağılımı.....                                                                                                                      | 42 |
| Şekil 6.6: TaSi20BN10 numunesinin por dağılımı.....                                                                                                                     | 42 |
| Şekil 6.7: 1650°C'de 40 MPa basınç altında sinterlenen TaB <sub>2</sub> -SiC ve TaB <sub>2</sub> -SiC-hBN numunelerine ait 1200-1650°C aralığında çekilme eğrileri..... | 43 |
| Şekil 6.8: Üretilen monolitik TaB <sub>2</sub> ve TaB <sub>2</sub> -SiC kompozitlerin XRD analizleri.....                                                               | 44 |
| Şekil 6.9: Üretilen TaSi30 numunesinin ve TaB <sub>2</sub> -SiC-hBN üçlü kompozitlerin XRD analizleri .....                                                             | 45 |
| Şekil 6.10: Hacimce %30 SiC içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                        | 46 |
| Şekil 6.11: Hacimce %1 hBN içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                         | 46 |
| Şekil 6.12: Hacimce %3 hBN içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                         | 47 |
| Şekil 6.13: Hacimce %5 hBN içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                         | 47 |
| Şekil 6.14: Hacimce %7 hBN içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                         | 48 |
| Şekil 6.15: Hacimce %10 hBN içeren toz karışımın ve 1650°C'de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları .....                                                        | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 6.16:</b> 1750°C - 40 MPa - 5 Dakika Sinterlenen 100Ta numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü a) x550 b) x6000.....                                                                                                                            | <b>49</b> |
| <b>Şekil 6.17:</b> a) TaSi10-1750-40, b) TaSi20-1750-40, c) TaSi20-1750-50, d) TaSi30-1700-40, e) TaSi30-1650-40, f) TaSi30-1500-50 ve g) TaSi30-1600-50 kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri .....                                                | <b>50</b> |
| <b>Şekil 6.18:</b> a) TaSi30, b) TaSi29BN1, c) TaSi27BN3, d) TaSi25BN5, e) TaSi23BN7 ve f) TaSi20BN10 kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri..                                                                                                       | <b>52</b> |
| <b>Şekil 6.19:</b> a) TaSi29BN1 x10000, b) TaSi27BN3 x7500, c) TaSi27BN3 x14000, d) TaSi25BN5 x10000, e) TaSi23BN7 x10000, f) TaSi23BN7 x19000 ve g) TaSi20BN10 x5000 h) TaSi20BN10 x6500 kompozitlerinin yüksek büyütme kırık yüzey mikroyapı görüntüleri..... | <b>53</b> |
| <b>Şekil 6.20:</b> a) TaSi30 numunesinin EDS analizi için seçilen bölgenin SEM görüntüsü, b) TaSi30 numunesinin EDS analizi için seçilen iki noktasal alan ve c) TaSi30 numunesinin elementlere göre renklendirilmiş EDS analizi görüntüsü .....                | <b>54</b> |
| <b>Şekil 6.21:</b> a) TaSi29BN1 numunesinin EDS analizi için seçilen bölgenin SEM görüntüsü, b) TaSi29BN1 numunesinin EDS analizi için seçilen noktasal alanları ve c) TaSi29BN1 numunesinin elementlere göre renklendirilmiş EDS analizi görüntüsü.....        | <b>55</b> |
| <b>Şekil 6.22:</b> SPS basınç yönüne dik ve paralel yüzeyler .....                                                                                                                                                                                              | <b>57</b> |
| <b>Şekil 6.23:</b> TaSi30 için a) indentasyon izi, b) çatlak görüntüsü, TaSi29BN1 için c) indentasyon izi, d) çatlak görüntüsü, TaSi27BN3 için e) indentasyon izi, f) çatlak görüntüsü.....                                                                     | <b>59</b> |
| <b>Şekil 6.24:</b> 100Ta (Monolitik TaB <sub>2</sub> ), TaSi30 ve hBN ilaveli TaSiBN numunelerinin DTA/TG analizi.....                                                                                                                                          | <b>60</b> |
| <b>Şekil 6.25:</b> TaB <sub>2</sub> esaslı numunelerin a) oksidasyon öncesi ve b) 1100°C'de 180 dk oksidasyon sonrası görüntüleri.....                                                                                                                          | <b>61</b> |
| <b>Şekil 6.26:</b> TaB <sub>2</sub> esaslı numunelerin a) oksidasyon öncesi ve b) 1200°C'de 180 dk oksidasyon sonrası görüntüleri.....                                                                                                                          | <b>62</b> |
| <b>Şekil 6.27:</b> TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değeri değişimi grafiği .....                                                                                                                                                        | <b>64</b> |

## SiC VE SiC-hBN İÇEREN TaB<sub>2</sub> SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Ultra yüksek sıcaklık borürleri (ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> vb.) periyodik tablonun IVB ve VB gruplarına ait geçiş metallerinin borürleridir. Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin 3000°C'yi aşan ergime sıcaklıkları ve yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek sertliğe (> 20 GPa) ve iyi termal şok direncine sahip olmaları sebebiyle 2000°C'nin üzerindeki çalışma koşullarında bile kullanılabilirler. Ancak sahip oldukları bu üstün özelliklere rağmen, ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin güçlü kovalent bağları ve düşük özdiffüzyon katsayıları sebebiyle sinterlenebilme kabiliyetleri zayıftır. Düşük sinterlenebilirlikleri ve kırılma toklukları nedeniyle ultra yüksek sıcaklık borürlerinin tek başlarına kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. Sinterlenebilme kabiliyetinin ve kırılma tokluğunun geliştirilebilmesi için geçiş metali diborürleri çeşitli malzeme gruplarıyla birlikte kompozit haline getirilerek kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında, monolitik TaB<sub>2</sub>, hacimce %10, %20 ve %30 oranlarında  $\alpha$ -SiC takviyeli TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitler farklı üretim parametreleri kullanılarak spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretilmiştir. Monolitik TaB<sub>2</sub> için sinterleme işlemi 1750°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç, 5 dakika bekleme süresi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunenin relatif yoğunluğu Archimedes metodu ile ~%90 olarak tespit edilmiştir. SPS yöntemi için düşük olan relatif yoğunluğu geliştirmek amacıyla TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri farklı hacim fraksiyonlarında ve farklı parametrelerde üretilmişlerdir. İkili kompozitler içerisinde en yüksek relatif yoğunluk 1650°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç, 5 dakika bekleme süresi ile üretilen hacimce %30 SiC içeren ikili kompozitte (~%94) elde edilmiştir. İkili kompozitler arasında relatif yoğunluğu en yüksek olan hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC bileşiminin üretim parametreleri kullanılarak, TaB<sub>2</sub> tozunun hacim fraksiyonu sabit kalacak şekilde hacimce %1, %3, %5, %7 ve %10 hBN içeren TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri üretilmiştir. Üretilen numunelerin relatif yoğunlukları Archimedes prensibi ve yüksek basınçlı civa porozimetresi ile belirlenmiştir. Her bir numunenin faz analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan faz analizlerinde yeni faz oluşumu tespit edilmemiştir. Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntüleri ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri, mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Vickers mikrosertlik ve indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır. Mekanik özellik ölçümleri numunelerde sinterleme esnasında uygulanan basınca dik ve paralel bölgelerden ölçümler alınarak, malzemenin homojenliği ve anizotropik davranışı kontrol edilmiştir. Monolitik TaB<sub>2</sub>, 1650°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınçla 5 dakika bekleme süresi ile üretilen hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompoziti, hacimce %1 ve %3 hBN içeren TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN kompozitlerinin

oksidasyon davranışlarının karakterizasyonu termal gravimetrik analiz (TGA) ve 1100°C ve 1200°C'de 3 saat süreyle fırın oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

hBN ilaveleri ile oluşturulan bazı üçlü kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri ~%99 seviyelerine kadar yükselmiştir. SiC ve hBN ilavesi ile birlikte monolitik TaB<sub>2</sub>'ye göre relatif yoğunlukta ~%10'luk bir artış sağlanmıştır. Daha yüksek hBN ilavelerinde relatif yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. hBN tozunun hacimce %3'ten fazla ilave edilmesi durumunda hBN'nin aglomere olduğu mikroyapı karakterizasyonları ile tespit edilmiştir. Vickers mikrosertlik değerleri karşılaştırıldığında hacimce %30 SiC içeren matrise farklı oranlarda yapılan hBN ilavelerinin sertlik üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ancak indentasyon kırılma tokluğu değerleri yapılan katkı türü ve miktarına göre farklılıklar göstermiştir.

Monolitik TaB<sub>2</sub>'nin kırılma tokluğu ~3,3 MPa·m<sup>1/2</sup> iken TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerinde en yüksek kırılma tokluğu değeri (~5,3 MPa·m<sup>1/2</sup>) 1500°C'de 50 MPa basınçla 5 dakika bekleme süresi ile üretilen ve %30 SiC içeren numune ile elde edilmiştir. İkili kompozitler içerisinde en yüksek relatif yoğunluk değerine sahip olan numunenin kırılma tokluğu değeri ~3,9 MPa·m<sup>1/2</sup> olarak belirlenmiştir. TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri içerisinde %1 hBN ilavesi ile en yüksek kırılma tokluğu değeri ~5,4 MPa·m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür. Bu numune, 1650°C'de 40 MPa basınçla 5 dakika bekleme süresi ile üretilmiştir ve relatif yoğunluğu ~%96,6'dır. Kırılma tokluğundaki bu artışın sebebinin çatlak dallanması ve çatlak sapması mekanizmaları olduğu mikroyapı görüntüleri ile belirlenmiştir. SiC ve hBN ilavesi ile birlikte TaB<sub>2</sub>'nin kırılma tokluğu ~%28 artmıştır.

Oksidasyon davranışı incelemesi için yapılan TG analizi ve fırın oksidasyonu işlemleri sonucunda kompozitin oksidasyon direnci hBN ilavesi ile birlikte monolitik TaB<sub>2</sub>'ye göre ~33 kat, ikili kompozitlere göre ise ~2,7 kat iyileşme göstermiştir. TaB<sub>2</sub>'nin oksidasyonu sonucu oluşan camı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı yapıyı bir miktar korumaktadır ancak çabuk uçuculuğu sebebi ile buharlaşarak yapıda boşluklar oluşmasına ve oksidasyonun devam etmesine sebep olmaktadır. Ancak SiC ilavesi ile birlikte oksidasyon sonucu elde edilen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC'nin oksidasyon ürünü olan SiO<sub>2</sub> ile birleşerek silikaca zengin borosilikat cam tabakası oluşturmaktadır. Bu sayede malzemenin atmosfere açık yüzeylerinin oksijen ile teması kesilmiş olur ve oksidasyonun devam etmesi önlenmektedir. hBN plakalarının TaB<sub>2</sub> ve SiC tanelerini sararak oksijenin TaB<sub>2</sub> tanelerine difüz olmasını zorlaştırdığı, bu sayede malzemenin oksidasyon direncini arttırdığı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalar ve karakterizasyon işlemleri sonucunda monolitik TaB<sub>2</sub>'ye yapılan SiC ve hBN ilaveleri ile birlikte malzemenin yoğunlaşma davranışı, kırılma tokluğu ve oksidasyon direncinin iyileştiği belirlenmiştir. Bu karakterizasyon işlemlerine ek olarak ileriki süreçte aşınma davranışlarının, termal ve işlenebilirlik özelliklerinin incelenmesiyle kesici takım uçlarında, yüksek sıcaklık uygulamalarında, zırh ve nozül malzemesi veya havacılık-uzay uygulamalarında koruyucu malzeme olarak kullanılabilme potansiyeli araştırılabilir. TaB<sub>2</sub>'yi diğer ultra yüksek sıcak seramiklerinden ayıran ışık absorblayıcılığı analiz edilerek gerekli standartları sağlaması durumunda konsantre güneş enerjisi sistemlerinde ışık toplayıcı malzeme olarak da kullanılabilirliği araştırılabilir.

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SiC AND SiC-hBN CONTAINING TaB<sub>2</sub> CERAMICS**

### **SUMMARY**

Borides of transition metals such as ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, etc. are considered ultra-high temperature borides. These borides belong to groups IVB and VB of the periodic table. Ultra-high temperature ceramics have outstanding properties such as high melting temperatures exceeding 3000°C, remarkable chemical stability, high hardness values exceeding 20 GPa and excellent resistance to thermal shock. These properties make them suitable for applications even in extreme operating conditions above 2000°C. Despite their outstanding properties, ultra-high temperature ceramics suffer from poor sinterability due to their strong covalent bonding and low self-diffusion coefficients. As a result, their applications are limited due to low sinterability and fracture toughness. To overcome these challenges, transition metal diborides have been widely used as reinforcement materials in composites with various material groups. The incorporation of transition metal diborides aims to improve sinterability and increase fracture toughness, thus expanding the potential applications of ultra-high temperature borides.

This thesis focuses on the production of monolithic TaB<sub>2</sub> and TaB<sub>2</sub>-SiC binary composites reinforced with  $\alpha$ -SiC at various volume fractions (10%, 20% and 30%). The spark plasma sintering (SPS) method was employed using different production parameters. The sintering process for monolithic TaB<sub>2</sub> was carried out at a temperature of 1750°C, a pressure of 40 MPa and a dwell time of 5 minutes. The resulting sample exhibited a relative density of approximately 90%, as determined by the Archimedes method. In order to improve the low relative density observed in the SPS-produced samples, TaB<sub>2</sub>-SiC binary composites were fabricated at different volume fractions and under various parameters. The binary composite with the highest relative density (~94%) was obtained using 30 vol% SiC, sintering at 1650°C, 40 MPa pressure and 5 min dwell time. Furthermore, TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN ternary composites with 1%, 3%, 5%, 7% and 10% hBN volume fractions were produced. The volume fraction of TaB<sub>2</sub> powder was kept constant during the production process. The relative densities of the samples were determined using Archimedes' principle and high pressure mercury porosimetry. Phase analysis was performed by X-ray diffraction (XRD) and no new phase formations were observed. Scanning electron microscopy (SEM) microstructure images and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis were used to characterize the microstructure of the samples. In addition, Vickers microhardness and indentation fracture toughness measurements were performed to determine the mechanical properties. Mechanical property measurements were taken from regions that perpendicular and parallel to the pressure applied during sintering to evaluate homogeneity and anisotropic behavior. The oxidation behavior of monolithic TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC binary composite with 30 vol% SiC and TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN composites with 1% and 3% hBN volume fractions were studied by thermal gravimetric analysis (TGA) and furnace oxidation at 1100°C and 1200°C for 3 hours. The oxidation behavior of

monolithic TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC binary composite with 30% SiC volume fraction and TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN composites with 1% and 3% hBN volume fractions were studied by thermal gravimetric analysis (TGA) and furnace oxidation at 1100°C and 1200°C for 3 hours.

Ternary composites with hBN additions exhibited a significant increase in relative density, reaching ~99%. The addition of SiC and hBN resulted in a relative density improvement of ~10% compared to monolithic TaB<sub>2</sub>. However, higher hBN additions led to a decrease in the relative density values. Microstructural characterizations revealed that hBN tends to form agglomerates when the volume fraction exceeds 3%. Comparing the Vickers microhardness values, it was found that the addition of various proportions of hBN to the matrix containing 30 vol% SiC did not significantly affect the hardness. However, differences in notch fracture toughness values were observed depending on the type and amount of additives used.

The fracture toughness of monolithic TaB<sub>2</sub> is about 3.3 MPa·m<sup>1/2</sup>. Among the TaB<sub>2</sub>-SiC binary composites, the highest fracture toughness value of ~5.3 MPa·m<sup>1/2</sup> was obtained with the sample containing 30 vol% SiC. This composite was produced at a sintering temperature of 1500 °C, a pressure of 50 MPa and a dwell time of 5 minutes. The sample with the highest relative density among the binary composites exhibited a fracture toughness value of ~3.9 MPa·m<sup>1/2</sup>. Among the TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN ternary composites, the highest fracture toughness value of ~5.4 MPa·m<sup>1/2</sup> was measured with 1% hBN addition. This sample was produced at a sintering temperature of 1650°C, a pressure of 40 MPa, a dwell time of 5 minutes and a relative density of ~96.6%. The observed increase in fracture toughness can be attributed to crack branching and crack deflection mechanisms as evidenced by microstructure images. The addition of SiC and hBN led to an overall increase of ~28% in the fracture toughness of TaB<sub>2</sub>.

TG analysis and furnace oxidation processes to study the oxidation behavior showed that the composite exhibited an improvement in oxidation resistance of ~33 times compared to monolithic TaB<sub>2</sub> and ~2.7 times compared to binary composites with hBN addition. During the oxidation process, a glassy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was formed as a result of TaB<sub>2</sub> oxidation, providing a certain level of protection to the structure. However, due to its rapid volatility, the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase evaporates, leading to the formation of voids in the structure and continued oxidation. However, with the incorporation of SiC, the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced during oxidation reacts with SiO<sub>2</sub>, the oxidation product of SiC, to form a silica-enriched borosilicate glass layer. This layer acts as a barrier, preventing contact between the surfaces of the material exposed to oxygen and preventing further oxidation. Furthermore, hBN nanoplates are believed to coat TaB<sub>2</sub> and SiC grains, preventing oxygen diffusion into the TaB<sub>2</sub> grains. This mechanism contributes to the increased oxidation resistance of the material.

The experimental studies and characterization processes conducted in this thesis revealed that the addition of SiC and hBN to monolithic TaB<sub>2</sub> leads to an increase in densification behavior, fracture toughness and oxidation resistance. Based on these characterizations, further research can be conducted to explore the potential applications of the material in cutting tool inserts, high temperature environments, armor and nozzle materials, and as a protective material in aerospace applications. This can be achieved by studying the material's wear behavior, thermal properties and machinability. Furthermore, the unique light absorption properties that distinguish TaB<sub>2</sub> from other ultra-high temperature ceramics could also be analyzed. If it meets the required standards, TaB<sub>2</sub> could be considered as a potential material for light harvesting in concentrated solar energy systems. This opens up opportunities to investigate its use in renewable energy applications.

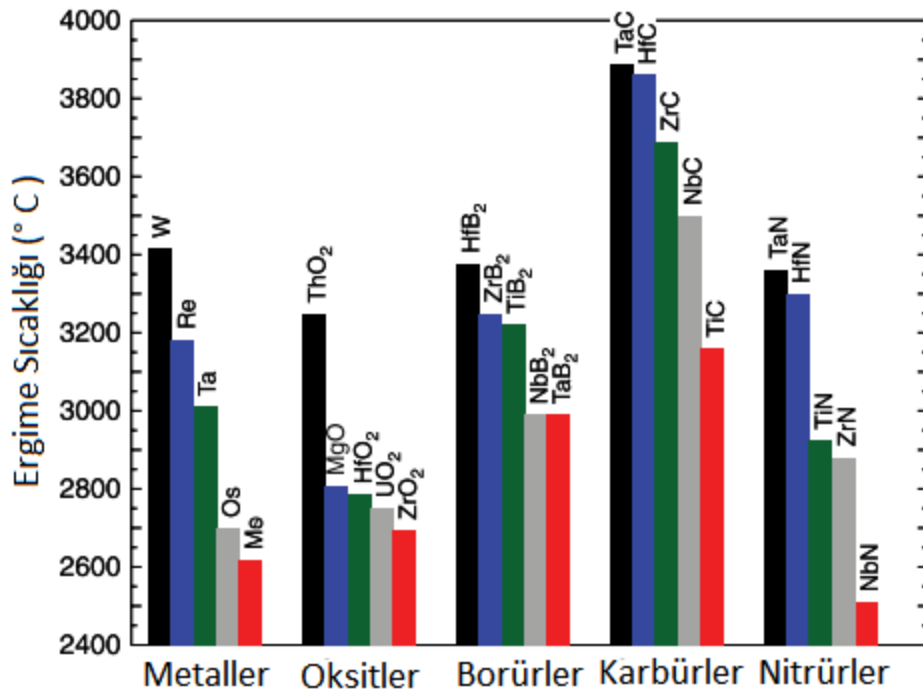




## 1. GİRİŞ

### 1.1 Ultra Yüksek Sıcaklık Seramikleri (UHTC)

Ultra yüksek sıcaklık seramikleri (UHTC) ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerinde olan yüksek sıcaklık koşullarında özelliklerini kaybetmeden kullanılabilen ve oksitli olmayan seramiklerdir. Periyodik tablonun IVB ve VB gruplarına ait geçiş metali borürleri olarak da bilinen  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $HfB_2$  ve  $TaB_2$  gibi borürler de bu grupta yer almaktadır [1]–[4]. UHTC'ler 3000 °C'yi aşan ergime sıcaklıklarına, iyi kimyasal kararlılığa, yüksek sertliğe ve iyi termal şok direncine sahip malzemelerdir. Şekil 1.1'de çeşitli malzeme grupları ve malzemelerin ergime sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 1.1: Çeşitli malzeme ailelerinden malzemeler ve ergime sıcaklıkları [5], [6].

Çizelge 1.1'de ise ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin bazı özellikleri ve kristal yapıları verilmiştir.

**Çizelge 1.1:** Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin özellikleri ve kristal yapıları [5], [7], [8].

| Bileşik          | Ergime Sıcaklığı (°C) | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Vickers Mikrosertlik (GPa) | Termal İletkenlik (W/m·K 20°C’de) | Kristal Yapı |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------|
| HfB <sub>2</sub> | 3380                  | 11.20                         | 29.0                       | 60.0                              | HSP          |
| ZrB <sub>2</sub> | 3245                  | 6.10                          | 22.5                       | 24.3                              | HSP          |
| TiB <sub>2</sub> | 3225                  | 4.52                          | 22.0-33.0                  | 24.3                              | HSP          |
| NbB <sub>2</sub> | 3040                  | 6.97                          | 20.9                       | 16.7                              | HSP          |
| TaB <sub>2</sub> | 3200                  | 12.54                         | 24.5                       | 16.0                              | HSP          |
| 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                  | 14.5                          | 16.7                       | 22.1                              | Kübik        |
| HfN              | 3387                  | 13.8                          | 16.3                       | 21.7                              | YMK (NaCl)   |
| TaN              | 3093                  | 14.3                          | 11                         | 8.78                              | YMK (NaCl)   |

Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin yüksek sertlik (>20 GPa), iyi aşınma özellikleri, yüksek ısı iletkenlik, özel bağ yapıları nedeniyle diğer seramiklere oranla sahip oldukları elektriksel iletkenlik ve iyi ısıl şok dayanımı gibi özellikleri bu malzemelerin uçak, uzay aracı ve hipersonik (5 Mach’tan hızlı uçan) sistemlerde burun ucu, hücum kenarı, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren malzemeler, yüksek sıcaklık uygulamalarında korozyona dirençli malzemeler, çeşitli metal üretimlerinde (Al gibi) katot malzemesi, nozul ve zırh malzemesi, uçak, uzay aracı ve hipersonik sistemlerde koruyucu kaplama (örneğin karbon-karbon kompozitleri oksidasyondan koruma amaçlı), konsantre güneş enerjisi sistemlerinde toplayıcı malzeme gibi uygulamalarda kullanılabilir olmasını sağlamaktadır [8].

Ultra yüksek sıcaklık borürlerinin sahip oldukları yoğunluk (4,5 - 12,5 g/cm<sup>3</sup>), termal genleşme katsayısı (CTE) (6,3 - 8,6 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), yüksek termal iletkenlik (60 - 120 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), yüksek elastisite modülüne (250 - 560 GPa) sahip olmaları, sertliklerinin

yüksek olması (25 - 35 GPa) ve 1200°C'ye kadar oksidasyona direnç gösterebilmeleri sebebiyle yukarıda belirtilmiş olan alanlarda kullanıma uygun malzemelerdir [7], [9].

Ancak, verilen özelliklerine rağmen ultra yüksek sıcaklık borürlerinin düşük kırılma tokluğu değerleri, düşük oksidasyon dirençleri ve sinterlenebilme kabiliyetinin zayıf olması sebebiyle monolitik formda kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. Bu sebeple ultra yüksek sıcaklık seramikleri sinterlenebilirliği iyileştirmek, kırılma tokluğunu ve oksidasyon dayanımını arttırmak amacıyla, kompozit yapılar halinde üretilmektedir. Yüksek yoğunluğa sahip kompozitlerin üretiminde basınçlı, gelişmiş sinterleme teknikleri kullanılmaktadır.





## 2. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, en az iki farklı malzemenin makro boyutlarda bir araya getirilmesi ile oluşturulur. Kompozit malzemenin çıkışındaki ana fikir ise, tek başına yeterli olmayan, birbiri içerisinde çözünmeyen malzemeleri kullanım alanlarına bağlı olarak hedeflenen özellikleri karşılayabilecek duruma getirmek ve malzemeye yeni özellikler kazandırmaktır [10]. Kompozit malzemelerde iki temel yapı bulunmaktadır. Bu yapılar matris ve güçlendiricidir. Matris, amaç için kullanılan temel malzemenin olduğu kısım iken, güçlendirici ise matrise hedeflenen değerler doğrultusunda özelliklerini geliştirecek katkıyı belirtir. Kompozitler matris türüne bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar;

1. Metal matrisli kompozitler
2. Polimer matrisli kompozitler
3. Seramik matrisli kompozitler

olarak sınıflandırılır. Matrisin görevi ise temelde takviye malzemesini desteklemek, takviye malzemesini belirlenen pozisyonunda tutmak, takviye elemanının üretim esnasında veya kullanım süresince zarar görmesini engellemek olarak ifade edilebilir [11]. Takviye malzemesinin genel görevi ise kompozitin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini hedeflenen değerlere ulaştırmak olarak açıklanabilir. Takviye elemanı ise metal, seramik ve polimer malzeme olabilir.

Polimer matrisli kompozitler de genel olarak karbon esaslı bir malzeme, cam ve kevlar gibi malzemeler takviye malzemesi olarak kullanılırken, metal matrisli kompozitler için ise genellikle seramik malzemeler takviye elemanı olarak kullanılmaktadır ve bu takviye elemanları malzeme içerisinde değişik geometrilerde yer alabilmektedirler. Bunlar;

1. Sürekli fiber takviyeli kompozitler
2. Visker (whisker) takviyeli kompozitler
3. Parçacık takviyeli kompozitler

olarak sınıflandırılabilir [12]. Visker takviyesi ve parçacık takviyesinin en öne çıkan avantajları izotropinin sağlanabilmesi ile birlikte her ekseninde aynı özellikleri taşınmasıdır. Ancak sürekli fiber takviyesinde ise anizotropi durumu vardır. Bu durum sonucunda malzemenin özellikleri eksenel olarak değişkenlik gösterir [13]. Fiber takviyeli kompozitlerin diğer kompozit türlerine göre tercih edilmesinin sebebi ise fiberlerin oryantasyonu seçilerek uyarlanabilmesidir. Genel olarak fiber takviyeli kompozitlerin kullanım şekli tabaka yapısında yani matris malzemesi arasında bir katman olarak bulunması şeklinde kullanımıdır [14]. Her bir tabaka yapısı yüzlerce fiber yapının kalınlık yönünde bir arada bulunmasıyla oluşur. Tabakalardaki fiber dizilimi her bir tabakada farklı yönde gerçekleştirilebilir. Bu durum kompozitin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir.

Visker yapısını sürekli fiberlerden ayıran durum sürekli fiberler malzeme içerisinde eksen boyunca bulunurken visker yapısı ise fiber boyunun 0.5 cm'den az olduğu durumda verilen isimdir [15]. Ayrıca visker mikroyapısı, uzatılmış tek kristaldir [10]. Visker yapısı daha çok ve nadir olarak da metallerin takviye elemanı olarak kullanıldığı malzemelerde kullanılır. Visker yapısı oksijen içermeyen malzemelerde kullanılan bir yapıdır [16]. Bu yapıda tane sınırı bulunmaz ancak tam olarak ölçüm yapılamayacak boyutlarda olsa da 1,7 - 23,7 GPa arası bir mukavemet değerine sahip oldukları teorik hesaplamalarla açıklanmıştır [16]. Ayrıca visker yapısı, üretim zorluğu ve tozların çok küçük boyutlarda olmasından kaynaklı olarak sağlığa zararlı etkisi olma ihtimali sebebiyle ve matris içerisinde çöktürme işleminin yüzey gerilimi etkisiyle zorlaşması sonucunda çok tercih edilen bir yapı değildir [10]. Ayrıca kesikli olmalarından ötürü malzeme içerisinde matris ile takviye elemanının uç kısımlarının temas noktalarında hedeflenen özellikler karşılanamaz [15].

Kompozitlerin fiziksel özelliklerini, matris malzemesinin ve takviye malzemesinin fiziksel özelliklerine bağlı şekilde teorik olarak hesaplanması “Karışımlar Kuralı (Rule of Mixtures)” üzerinden yapılmaktadır. Bu kurala göre kompozit malzemede fiziksel özelliklerinden birinin hesaplanması, matris malzemesinin fiziksel özelliğine ve hacim fraksiyonuna ve takviye malzemesinin fiziksel özellik ve hacim fraksiyon değerine bağlı olarak hesaplanmasıdır. Ancak Karışımlar Kuralı tabakalı kompozit malzemenin yöne bağımlı olarak değişen fiziksel özelliklerinde değişkenlik gösterir. Bu durumlarda tabakalar ile paralel yönlü bir şekilde kullanım geçerli ise Karışımlar Kuralı geçerliliğini korurken, tabakalara dik bir konumda kullanımı durumunda “Ters

Karışımlar Kuralı (Inverse Rule of Mixtures) kullanılır. Ayrıca iki farklı hesaplama şekli olmasının nedeni kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinin yöne bağımlı olarak değişen değerlerinin alt ve üst limitlerinin olmasıdır [16].

## **2.1 Metal Matrisli Kompozitler (MMK)**

Metal matrisli kompozitler (MMK), sürekli bir metalik matris ve dağılmış seramik veya metalik fazlar olabilen en az bir takviye fazından oluşur. Metal matrisli kompozitleri geliştirmenin amacı, metalik malzemelerin ve ikinci fazın istenen özelliklerini birleştirmektir [17]. Metal matrisli kompozitlerin yapısal uygulamalarda kullanılmasının başlıca nedeni, güçlendirilmemiş alaşımlara göre geliştirilmiş özgül mukavemet ve özgül sertliğidir. Çoğu yapısal metal (çelik, alüminyum, titanyum, magnezyum gibi)  $26 - 27 \text{ MN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  dayanıklılık/yoğunluk oranlarına sahiptir. Alüminyuma %25 partikül SiC takviyesi bu değeri yaklaşık  $40 \text{ MN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 'e; çeliğe %25  $\text{TiB}_2$  takviyesi bu değeri yaklaşık  $35 \text{ MN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 'e çıkarır. Metal matrisli kompozitler, matris alaşımının ve takviye fazının özelliklerine bağlı olarak düşük yoğunluk, yüksek özgül dayanım ve sertlik ve gelişmiş aşınma direncine sahiptir [18].

## **2.2 Polimer Matrisli Kompozitler (PMK)**

Günümüzde polimer matrisli kompozitler, çok farklı alanlarda çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Ayrıca kompozit malzemeler sınıfının büyük bir kısmı polimer matrisli kompozitlerdir. Polimer matrisler cam, karbon, organik ve bor elyaflarla birleştirilerek yüksek mukavemet ve sertlik, düşük yoğunluk, yüksek yorulma direnci ve mükemmel kimyasal dirence sahip geniş bir polimer matrisli kompozit sınıfı ortaya çıkarmaktadır. Polimer-matris kompozitlerin üretimi, polimer ister termoset ister termoplastik olsun, metal-matrisli ve seramik-matrisli kompozitlere göre çok daha kolaydır. Bunun nedeni, polimer matrisli kompozitleri imal etmek için gereken nispeten düşük işleme sıcaklıklarıdır. Polimer matrisler termoset ve termoplastik olmak üzere iki ana türe ayrılır. Gelişmiş kompozitler için en yaygın kullanılan matris malzemeleri termoset polimerler, polyester, epoksi ve diğer reçinelerdir [19].

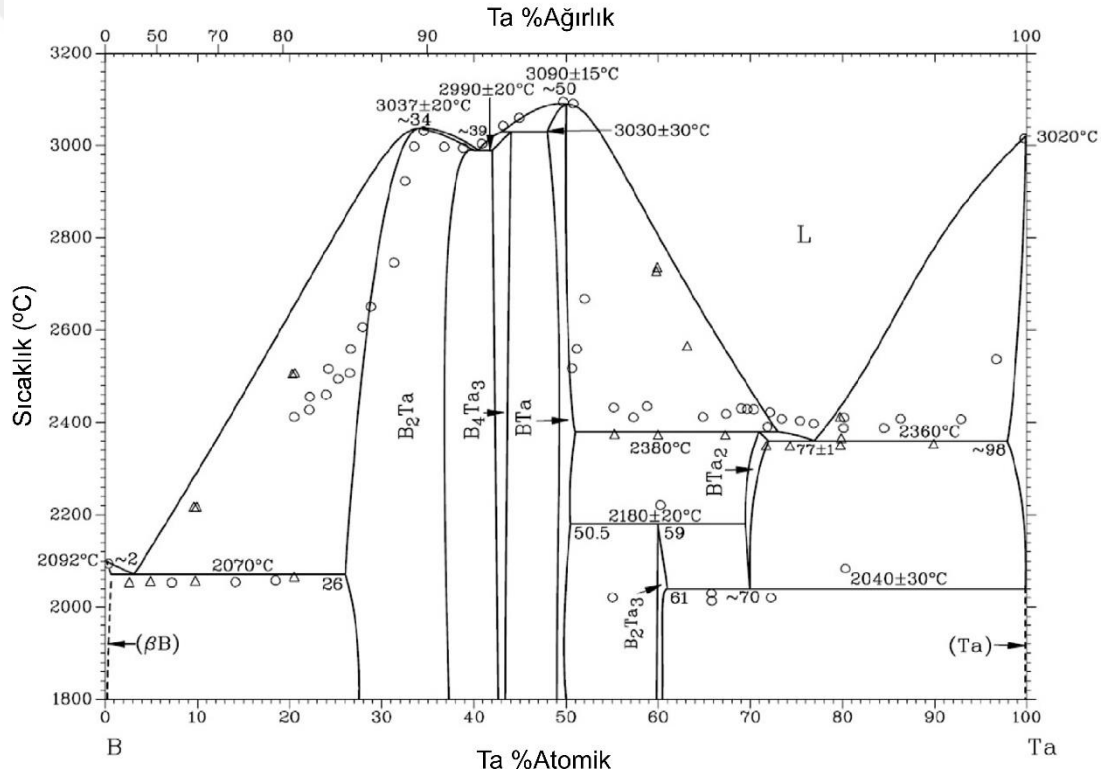
### 2.3 Seramik Matrisli Kompozitler (SMK)

Seramik malzemeler genellikle bir veya birden fazla metalin oksijen, karbon, azot veya bor ile birleşmesiyle oluşmuş malzeme grubudur. Seramik malzemeler güçlü kovalent ve iyonik bağlara sahiptir. Atomlar arası güçlü bağları sebebiyle yüksek ergime sıcaklığına, kimyasal kararlılığa, yüksek sertliğe, yüksek korozyon direncine ve düşük yoğunluğa sahiptirler [9], [16]. Ancak bağ yapılarından dolayı kırılgan malzemelerdir. Seramiklerin kırılma tokluğu değerleri diğer malzeme gruplarına göre (metaller ve polimerler) daha düşüktür. Mekanik yüklere karşı bu zaafı seramik malzemelerin kullanım alanları kısıtlamaktadır [20]. Bu olumsuzluk kompozit malzemelerle birlikte aşılabilmektedir. Seramik matrisli kompozitler üzerindeki ana vurgu, kırılganlığı azaltmak veya seramik matrisin tokluğunu artırmaktır [21]. Bu geliştirmelerle birlikte seramik matrisli kompozitlerin kesici aletler, diş protezleri, termal bariyer kaplamalar, nükleer, enerji, askeri, havacılık ve inşaat endüstrisi için yapısal malzemeler gibi çok çeşitli uygulamalar için yararlı olduğu kanıtlanmıştır [22].

### 3. TANTAL DİBORÜR ESASLI KOMPOZİTLER

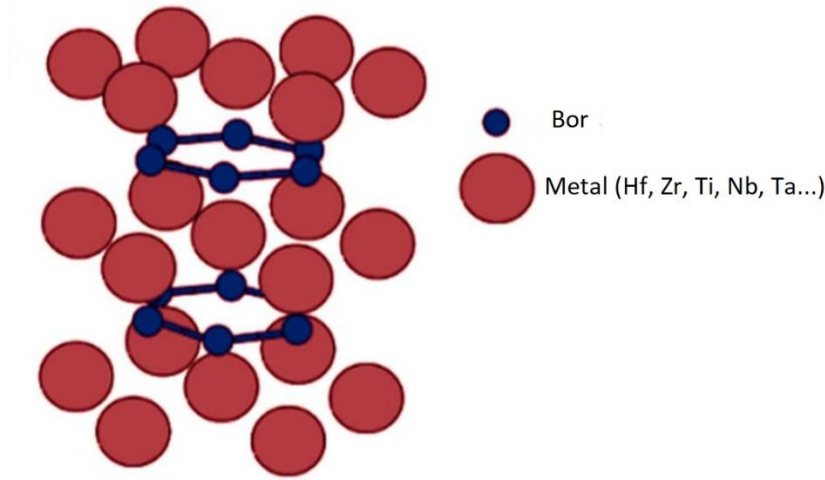
#### 3.1 Tantal Diborür ( $TaB_2$ )

$TaB_2$ , Ta - B elemenlerinin oluşturduğu bileşiklerden bir tanesidir. Şekil 3.1’de verilen B - Ta faz diyagramından görüldüğü üzere  $TaB_2$ ’nin kararlı olduğu bölge 26 - 39 Ta (%atomik) içeren bölgedir.  $TaB_2$ ’nin ergime sıcaklığının en yüksek olduğu değer atomik olarak ~%34 Ta ve ağırlıkça %89 Ta içeren bileşimdir.



Şekil 3.1: B - Ta faz diyagramı [23].

Diğer ultra yüksek sıcaklık borürleri gibi  $TaB_2$  de  $AlB_2$  altıgen yapısına ve P6/mmm uzay grubuna sahiptir. Uzay numarası 191’dir. Birim hücre, (0, 0, 0)’da belirli konumlara sahip üç atom içerir ve bor atomları (1/3, 2/3, 1/2) Wyckoff konumlarında bulunur. Şekil 3.2’de ultra yüksek sıcaklık diborürleri için altıgen yapının görseli verilmiştir.



**Şekil 3.2:** Ultra yüksek sıcaklık borürleri için altıgen yapı [7].

Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinden olan TaB<sub>2</sub> yaklaşık 3080°C ergime sıcaklığına sahip, sert (~24-25 GPa) bir malzemedir. Ayrıca TaB<sub>2</sub> 11,7-12,54 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa, oda sıcaklığında 16 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> termal iletkenlik ve 25-750°C'de  $\alpha_a = 5,85 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 7,14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [24] termal genleşme katsayısı değerlerine sahiptir. Çizelge 3.1'de TaB<sub>2</sub>'ye ait bazı özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** TaB<sub>2</sub>'nin genel özellikleri [5],[7].

| Malzeme Özelliği              | TaB <sub>2</sub> |
|-------------------------------|------------------|
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | 11,7 - 12,54     |
| Young Modülü (GPa)            | 521 - 551        |
| Vickers Sertliği (GPa)        | 24 - 25          |
| Kristal Yapısı                | HSP              |
| Termal İletkenlik (W/m·K)     | 16               |

[25]

TaB<sub>2</sub> esaslı seramikler, diğer ultra yüksek sıcaklık borürleri gibi yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren birçok uygulamada kullanılabilir. Bununla birlikte, TaB<sub>2</sub> benzersiz optik özelliklere sahip olduğundan, konsantre güneş enerjisi (KGE (CPS)) teknolojilerinde kullanılmaya uygundur. CPS teknolojisi, güneş enerjisini toplayan büyük aynalar kullanarak termal enerjiyi elektriğe dönüştüren bir sistemdir [7], [26]. Güneş kulesi yaklaşımında, alıcıyı oluşturan malzemedeki sıcaklık yükselmesi için kritik parametre, helyostat alanının odaklandığı absorblayıcıdır [26]. Alıcı, ayna alanı tarafından toplanan güneş ışığını etkili bir şekilde absorbe edebilmek için yüksek güneş emiciliğine, ısıtılan absorblayıcının yeniden yayılma kayıplarını düşük seviyede tutma yeteneğine ve termal enerjiyi verimli bir şekilde aktarabilme özelliklerine sahip olmalıdır. Borürler arasında, TaB<sub>2</sub> en düşük radyasyon kaybına sahip olanıdır [7], [27]. Sciti ve ekibi [28], sıcak presleme yoluyla üretilen farklı yoğunluk değerlerine

(%67 ile %100) sahip TaB<sub>2</sub> numunelerinin mikroyapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Numuneler, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu ve spektral yarıküresel yansıma ölçümleriyle incelenmiştir. Termal geçirgenlik değerleri 1050-1800 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Porozite seviyesi, yüzey pürüzlülüğü, ikincil fazların dağılımı ve optik özellikler arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. TaB<sub>2</sub>, güneş enerjisi absorpsiyon uygulamaları için potansiyel bir malzeme olarak değerlendirilmektedir.

Sani, E. ve çalışma arkadaşları [29], hacimce %87 TaB<sub>2</sub>, %10 MoSi<sub>2</sub> ve %3 karbon karası (carbon black) kompozitlerini 30 MPa basınç altında, 20°C/dk ısıtma hızıyla iki farklı sinterlenme sıcaklığında (1750°C ve 1900°C) sıcak presleme yöntemi ile sinterlemişlerdir. 1750°C'de sinterlenmiş numune %78 relatif yoğunluğa sahipken, 1900°C'de sinterlenmiş numunenin %100 relatif yoğunluğa ulaştığını belirlemişlerdir. Mikroyapı karakterizasyonu ile farklı porozite miktarlarına sahip sinterlenmiş iki kompozitlere biriken lazer enerji yoğunluğunda farklılık gösteren dört femtosaniye lazer işlemi uygulamışlardır. Sabit helyum gazı akışı altında, 800 nm dalga boyunda femtosaniye lazer işlemesine maruz bırakılan yüzeyler daha sonrasında SEM-EDS, pürüzlülük analizi ve optik spektrometre ile karakterize etmişlerdir. Üretilen kompozitlerin yüzey yapısının optik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Biriken lazer enerji yoğunluğu olarak 0,10-0,97 kJ/cm<sup>2</sup> yüzeylerin farklı değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Biriken lazer enerji yoğunluğu arttıkça karmaşık, çok ölçekli, periyodik desenler oluşmuştur. Yoğunlaşmış ve porlu mikroyapıya sahip olan işlenmemiş iki farklı TaB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-C kompozitleri için güneş emilimi (absorbanı) verimini sırasıyla %21-29 ve %40-46 hesaplamışlardır. En verimli absorbanlar, yoğun kompozitler için 0,97 ve porozite içeren kompozitler için 0,51 kJ/cm<sup>2</sup> ile işlenenler olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Genel ifadeyle sıcaklık artışı ve güneş yoğunlaşma oranının azalışıyla, güneş absorban verimi azalmıştır. Buna rağmen, 800-1500 K arasında C=3000'deyken ortalama verim kaybını sadece yaklaşık %7 olduğu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda yüksek konsantrasyona sahip güneş sistemleri için TaB<sub>2</sub> seramik yüzeyinin güneş absorpsiyonunun uygun olduğuna karar vermişlerdir.

Literatürde monolitik TaB<sub>2</sub> ve TaB<sub>2</sub> matrisli kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Demirskyi ve Vasylykiv [30]'in gerçekleştirdikleri çalışmada TaB<sub>2</sub>, 1700-2200°C arasında 30 MPa basınçla spark plazma sinterleme

(SPS) yöntemi ile üretilmiştir. Çalışmanın amacı olarak, sıcaklık ve bekleme süresinin yoğunlaştırma üzerindeki etkisi, üretilen ürünün mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. SPS işleminin sonunda, 280 ile 550 MPa dayanıma sahip numunelerin yoğun ve çatlaksız olduğu rapor edilmiştir.

Musa ve ekibi çalışmalarında [31], çalışmalarında SPS yöntemiyle tek adımda TaB<sub>2</sub> sentezi ve şekillendirmesini gerçekleştirmişlerdir. TaB<sub>2</sub> oluşumu, tantal (Ta) ve bor (B) elementel tozları arasındaki katı hal yanma reaksiyonu yoluyla yaklaşık 800 °C'de gerçekleşirken, ürünün yoğunlaştırılmasını sağlamak için daha yüksek sıcaklıklar gerektiği belirtilmiştir. Özellikle, konsolidasyon işlemi, sentez reaksiyonundan hemen sonra uygulanan basıncın 20'den 60 MPa'ya çıkarılmasıyla yoğunlukta önemli bir iyileşme (~%96) göstermektedir. Bulk TaB<sub>2</sub> üretmek için kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, bu yaklaşım kolaylık, daha kısa süre, daha düşük sıcaklık ve basınç koşullarının yanı sıra elde edilen ürünün uygun mekanik özelliklere sahip olması gibi avantajlar sunduğu belirtilmiştir.

Zhang ve ekibi tarafından yürütülen çalışmada [32] TaB<sub>2</sub>'nin eldesi, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in B<sub>4</sub>C ve grafit kullanılarak argon akışı altında 1600°C'de indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen tozun ortalama partikül boyutunun 0,4 µm, morfolojisinin ise iğnemi ve yuvarlak şekilli olduğu belirtilmiştir. Yürütülen çalışmada sıcak presleme yöntemiyle 2000°C'de %97, 2100°C'de %98 relatif yoğunluğa ulaşılmış fakat bu koşullarda istenmeyen tane büyümesi gerçekleşmiştir. 2000°C'de elde edilen ortalama tane boyutu 3,6 µm iken 2100 °C'de 5,3 µm olarak belirlenmiştir.

Elliot ve Lavendel tarafından gerçekleştirilen [33] çalışmada TaB<sub>2</sub>'nin yoğunlaşması 2100°C'de vakumlu ortamda, basınçsız sinterleme ile gerçekleştirilmiş ve %94 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Çalışmada yoğunlaşmanın hacim ve tane sınırı difüzyonu olmak üzere iki mekanizma ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

Jaworska ve arkadaşları [34], TaB<sub>2</sub>'yi Ta + 2B → TaB<sub>2</sub> reaksiyonu ile üretmek için, SPS tekniğiyle reaktif sinterleme süreçlerini uygulamıştır. Farklı ısıtma hızları kullanılarak karışım sinterlenmiş ve yoğunlaşma süreçleri incelenmiştir. Yavaş ısıtma hızlarında reaksiyonların tam olarak gerçekleşmediği ve tantalumun sinterlenmesi ve borun sıvı halde bulunmasına sebep olduğu görülmüştür. 2200 °C sıcaklıkta ve 5 dakika boyunca 50 MPa basınçta sinterleme ile elde edilen en iyi malzeme örneğinin elastisite modülü 571 GPa, Vickers sertliği 20,7 GPa ve kırılma tokluğu 4,7 MPa·m<sup>1/2</sup>

olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sinterleme işlemi sırasında tantal karbür (TaC) oluştuğu rapor edilmiştir.

### 3.2 Silisyum Karbür (SiC)

Geçiş metali borürleri gibi alfa silisyum karbür de (SiC) hekzagonal sıkı paket kristal yapısına sahiptir. SiC'nin yoğunluğu  $3,22 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Dekompoze olma sıcaklığı 1 atmosfer basınçta  $2760^\circ\text{C}$  dir. SiC'nin genel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2:**  $\alpha$ -SiC'nin genel özellikleri [35].

| Malzeme Özelliği             | SiC         |
|------------------------------|-------------|
| Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ ) | 3,22        |
| Elastisite Modülü (GPa)      | ~ 480       |
| Vickers Sertlik (GPa)        | 24,5 - 28,2 |
| Kristal Yapı                 | HSP         |

$\alpha$ -SiC, metal diborürler ( $\text{MB}_2$ ) ile aynı kristal yapıda olması sebebiyle katkı fazı olarak en çok tercih edilen malzemelerden biridir. SiC,  $800 - 1700^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda oksitlenerek  $\text{SiO}_2$  fazını oluşturur. Kompozit malzemelerde oluşan bu  $\text{SiO}_2$  fazı malzeme üzerinde camsı bir katman oluşturarak  $\text{MB}_2$ 'lerin oksijenle bağlantısını keserek malzemeye oksidasyon direnci kazandırır [20], [28]. Oksijen aynı zamanda ultra yüksek sıcaklık borürlerinde oksit empüritesi olarak da bulunabilir. Silisyum karbür, sinterleme işlemi esnasında oksit empüritelerini uzaklaştırır ve matrisin tane sınırlarına yerleşerek tanelerin büyümesine karşı direnç oluşturur [35]–[37].

$\text{TaB}_2$ -SiC ikili kompozitlerinin oksidasyon davranışı ile ilgili literatürdeki yapılmış çalışmalara örnek olarak Lee ve ekibinin çalışması verilebilir [38]. Yaptıkları çalışmada hacimce %25,6 SiC içeren  $\text{TaB}_2$ -SiC ikili kompoziti  $1900^\circ\text{C}$ 'de sıcak presleme yöntemiyle 32 MPa basınç ile 1 saatte üretilmiştir. Üretilen kompozite hava ortamında  $1500^\circ\text{C}$ 'ye kadar TG analizi yapılmıştır. Ayrıca  $1500^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika bekleyecek şekilde fırın oksidasyonu yapılmıştır. Yapılan oksidasyon işlemlerinin ardından numunenin mikroyapı görüntüsü alınmıştır. Mikroyapı görüntülerinde malzemede 3 katman olduğu tespit edilmiştir. Bu katmanların i)  $\text{SiO}_2$  katmanı, ii) SiC'si tükenmiş katman ve iii) reaksiyona girmemiş  $\text{TaB}_2$ -SiC katmanı olduğu rapor edilmiştir. Bu bulguların literatürde bulunan diğer metal diborürler ile örtüştüğü açıklanmıştır. TG analizinde parabolik kütle artışı tespit edilmiş ve bu artışın sebebinin

TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitindeki SiC'nin pasif oksidasyon koruması sergilediği ifade edilmiştir.

Ren ve ekibinin yaptığı çalışmada [39], TaB<sub>2</sub> esaslı kaplamaların oksidasyona karşı koruma yeteneğini geliştirmek ve iyileştirmek için bir oksidasyon koruyucu TaB<sub>2</sub>-SiC-SiC gradyan kaplaması, TaB<sub>2</sub>-SiC-Si orta tampon tabakası ve TaB<sub>2</sub>-SiC dış tabakasından oluşan SiC-Si kaplı C/C kompozitleri üzerinde yerinde reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. TaB<sub>2</sub>-SiC/TaB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC-Si kaplamanın, C/C substratını 1360 saat boyunca 1773 K'de oksidasyondan koruyabildiği ortaya çıkmıştır. Oksidasyon sırasında, kaplanmış C/C'nin mükemmel oksidasyon direncinden sorumlu olan yapının, kaplanmış C/C'nin yüzeyinde kademeli olarak bir üst Ta-Si-O cam tabakası ve bir alt SiO<sub>2</sub> cam tabakasından oluşan koruyucu bir silikat cam tabakası oluşması olduğu anlaşılmıştır.

Literatürde iki boyutlu malzeme takviyeli TaB<sub>2</sub> matrisli kompozit malzemelere yönelik olarak bir çalışma bulunmaktadır. Gürçan ve ekibinin [27] çalışmasında, TaB<sub>2</sub>-SiC-GNP üçlü kompozitleri SPS ile üretilmiştir. TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerine eklenen GNP ile birlikte sertlik ve yoğunluk değerlerinde bir düşüş gözlenmiş ancak kırılma tokluğu değerlerinin yükseldiği ifade edilmiştir. Kompozitin hacimce %20 oranında SiC içerdiği belirtilmiştir. Yapıya eklenen GNP'nin topaklanmasının giderilmesi için ultrasonikasyon yöntemi kullanıldığı ifade edilmiştir. Çalışmada, ikili kompozit yapı da dahil olmak üzere ağırlıkça %1, 3 ve 5 GNP içeren üçlü kompozitler ile toplam dört kompozit malzeme üretildiği belirtilmiştir. GNP ilavesi ile birlikte relatif yoğunluk değerlerinin düştüğü rapor edilmiştir. TaB<sub>2</sub>-SiC numunesinin relatif yoğunluğu ~%96,5 iken 1,3 ve 5 GNP ilavesi için sırasıyla ~%96,4, ~96,1 ve ~95,8 relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Relatif yoğunluktaki bu düşüşün sebebi %3 ve 5 GNP ilaveleri ile birlikte GNP'nin aglomere olmasına dayandırılmıştır.

### **3.3 Hekzagonal Bor Nitrür (hBN)**

Grafenin keşfedilmesiyle birlikte bilim dünyasında iki boyutlu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. hBN bu çalışmaların sonucunda üretilmiş malzemelerden bir tanesidir.

hBN, karbon ile izoelektronik davranış sergiler ve benzer özellikler gösterir. hBN literatürde "beyaz grafit" olarak da tanımlanmaktadır ve grafen üzerindeki çığır açan

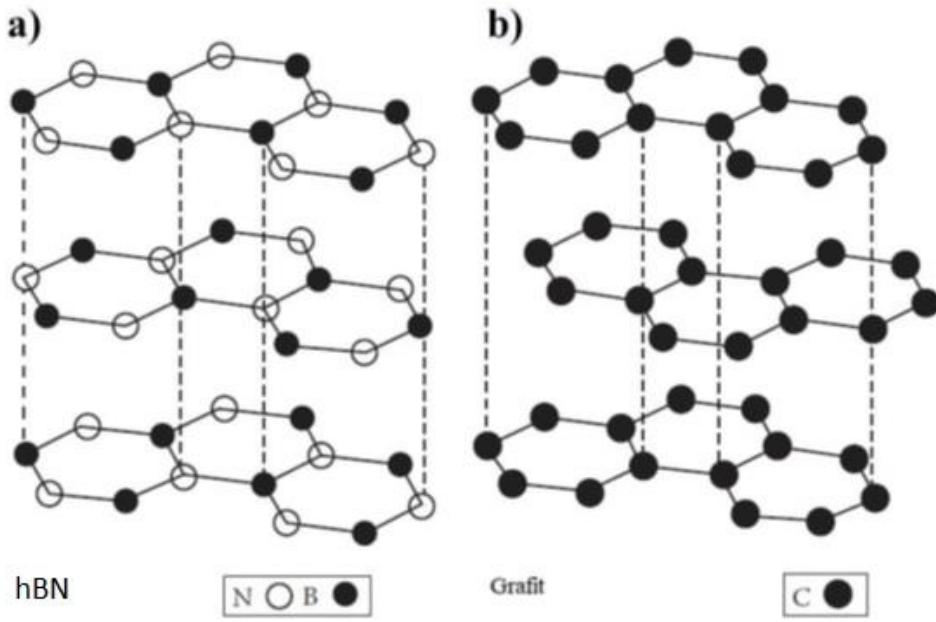
çalışmaları takiben bir ve iki boyutlu malzeme araştırmalarında önemli bir ilgi görmüştür. Bununla birlikte, hBN, B-N bağlarının kovalent doğası nedeniyle elektriksel olarak yalıtkan davrandığından, grafitten ayrılır [40]. Çizelge 3.3'te hBN ve grafit malzemelerin kristalografik özellikleri gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3:** hBN ve grafitin kristalografik özellikleri [41].

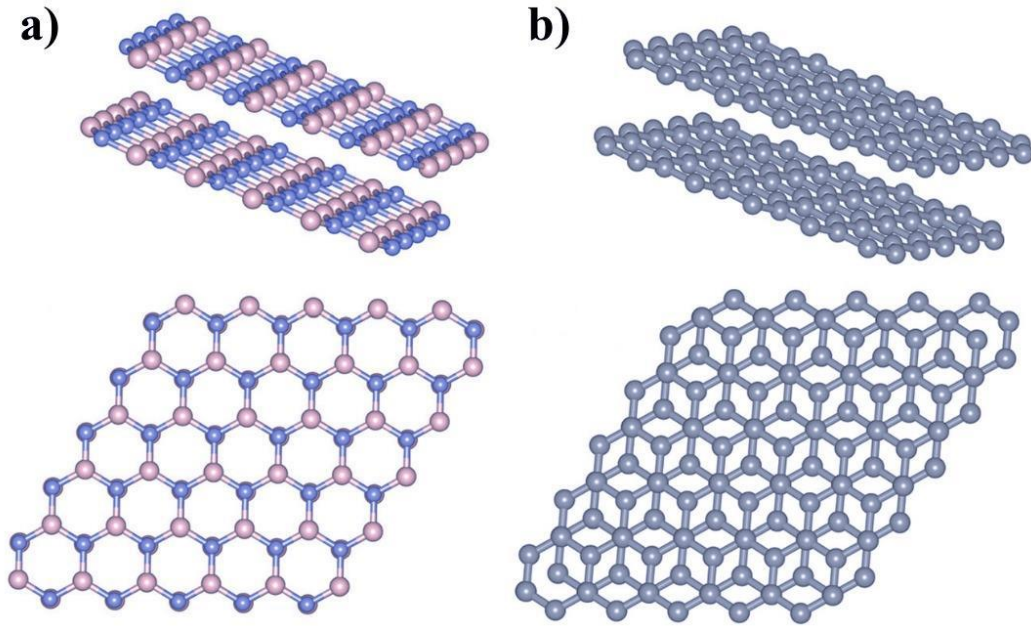
| Bileşik | Kristal Yapı | Uzay Grubu           | En Yakın Komşu Atom Uzaklığı (nm) | Latis Parametresi (nm) | Düzlemler Arası Mesafe (nm) |
|---------|--------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| hBN     | Hekzagonal   | P6 <sub>3</sub> /mmc | 0,144                             | a: 0,250<br>c: 0,666   | 0,333                       |
| Grafit  | Hekzagonal   | P6 <sub>3</sub> /mmc | 0,142                             | a: 0,246<br>c: 0,670   | 0,335                       |

Hekzagonal bor nitrür tabakası için bir grafen plakasında C atomlarının yerinde bor ve azot atomlarının bulunması şeklinde düşünülebilir. Her bir tabakada bulunan bor ve azot atomları birbirlerine güçlü kovalent bağlar ile bağlı iken tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağları bulunmaktadır. Şekil 3.3'te hBN ve grafitin kristal yapıları şematik olarak gösterilmiştir.

Yüksek yapısal benzerliklerine rağmen karbon atomları arasındaki bağ (C-C) ile bor ve azot arasındaki bağların (B-N) karakteristiklerinden dolayı malzemeler arasında ayırt edici farklar bulunmaktadır. B-N bağları tamamen kovalent bağlardan oluşmamaktadır. Bağlar iyonik karakter de göstermektedir. Grafit düzlemleri ABABAB... istif düzenindeyken hekzagonal bor nitrür düzlemleri AA'AA'AA... istif düzenindedir. Bu durumda hBN düzlemleri üst üste birikebilirken, grafit düzlemlerinde yatay ekseninde sapmalar olmaktadır. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te kristal yapılar ve istif düzenlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.3:** a) hBN, b) grafit kristalinin şematik gösterimi [42].



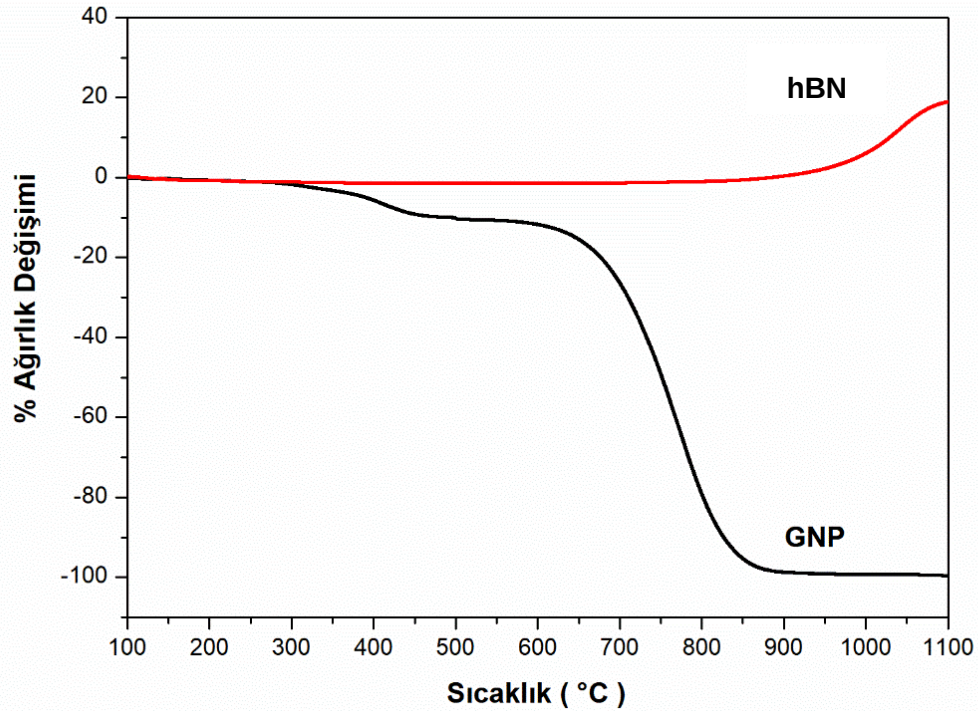
**Şekil 3.4 :** a) hBN ve b) grafit'in yapısal modelleri ve istif düzenleri [41].

Bor nitrür, düşük yoğunluk, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlığı, yüksek oksidasyon direnci, inertlik ve düşük sürtünme katsayısı gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle ilgi görmektedir. Çizelge 3.4'te hBN'nin bazı temel özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 3.4:** hBN'ye ait bazı özellikler [43].

| Özellik                                 | Değer                                                       |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )           | 2,34                                                        |
| Sertlik (GPa)                           | 1,3 - 1,5                                                   |
| Elastisite Modülü (GPa)                 | 33 - 87                                                     |
| Elektriksel Direnç (Ω·cm)               | a, b eksen: $3,0 \times 10^7$<br>c eksen: $3,0 \times 10^9$ |
| Termal İletkenlik (W·cm <sup>-1</sup> ) | a, b eksen: 0,627<br>c eksen: 0,015                         |

İki boyutlu bor nitrürün yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncinin grafeninkinden daha üstün olduğu bulunmuştur. 1-4 katman içeren BN nanofilamentlerin 840°C'ye kadar oksidasyona dayanabildiği [44], aynı kalınlığa sahip grafenin ise sadece 400°C'ye kadar kararlı kalabildiği bildirilmiştir [45]. 30 - 50 nm kalınlığındaki BN nanoplakaları yaklaşık 1000°C'ye kadar oksidasyona karşı direnç göstermektedir. Şekil 3.5'te grafen nanoplakalarının ve bu tez çalışmasında kullanılmış hBN tozunun (Sigma-Aldrich, Ürün kodu: 255475) termogravimetrik analiz (TGA) sonucu verilmiştir.



**Şekil 3.5:** Grafen ve hBN nanoplakalarının tg analizi sonucu.

İki boyutlu karbon esaslı malzemelerin katmanlı yapısı, onları polimer ve seramik malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için uygun hale getirmektedir, ancak bu amaçla iki boyutlu bor nitrür (BN) katkısının kullanımına ilişkin nispeten az sayıda

araştırma yapılmıştır. Son zamanlarda, bazı çalışmalar ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin kırılma tokluğunu, işlenebilirliğini ve sinterlenebilirliğini artırmak için hBN katkısının kullanımına odaklanmıştır [36], [37], [46]. Nguyen ve ekibinin [36] yürütmüş olduğu çalışmada, SiC ve hBN ilavesinin  $TiB_2$  esaslı seramiklerin relatif yoğunluğu, mikroyapı ve termodinamik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Monolitik  $TiB_2$ ,  $TiB_2$ -SiC (%20 hacim) ve  $TiB_2$ -SiC-hBN olmak üzere üç farklı bileşime sahip numuneler, spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak 1900°C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında, 7 dakikada sinterlenmiştir. X-ışını difraksiyon analiz sonuçlarında hacimce %20 SiC içeren  $TiB_2$ -SiC kompoziti içerisinde sinterleme esnasında oluşmuş TiC ve grafitleşmiş karbon piklerine rastlanmıştır.  $TiB_2$ -SiC matrisinde tespit edilmiş karbon piki, sinterlenmiş ağırlıkça %5 hBN katkılı numunede görülmemiştir. Monolitik  $TiB_2$ 'nin relatif yoğunluğu %96,7 olarak hesaplanmıştır.  $TiB_2$ -SiC ve  $TiB_2$ -SiC-hBN için relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %99,9 ve %99,8 bulunmuştur. SiC katkısı,  $TiB_2$ 'nin yoğunlaşma davranışını iyileştirmiş ve neredeyse tamamen yoğunlaşmış numuneler elde edilmiştir. Ortalama tane boyutunun yaklaşık %60 oranda küçüldüğü ve SiC katkısının  $TiB_2$  mikroyapısını önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde bütün kompozitler için taneler arası kırılma modunun baskın olduğu gözlenmiştir. Ancak, bu çalışmalarda çoğunlukla hekzagonal bor nitrür (hBN) toz olarak kullanılmış ve mekanik özellikler ya da sinterlenebilirlik incelenmekle sınırlı kalmış, her ikisi de aynı anda araştırılmamıştır.

Yue ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında [46], bor nitrür nanoplaka (BNNP) ve bor nitrür nanotüp (BNNT) ilavesinin  $ZrB_2$ -SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu ve toklaştırma mekanizmaları üzerine etkisini incelenmiştir. Hacimce %20 SiC içeren  $ZrB_2$ -SiC tozu etanol ortamında  $Si_3N_4$  bilyelerle, 300 rpm hızda, 12 saat boyunca öğütülmüştür. Ağırlıkça %0,5 ve %1,0 BNNT-BNNP toz karışımı, hazırlanan solüsyonun içerisine dahil edilerek 12 saat öğütme işlemine devam edilmiştir. Toz karışımları grafit kalıp içerisine yerleştirilmiş,  $ZrB_2$ -SiC ve  $ZrB_2$ -SiC-BNNT-BNNP kompozitleri 1550°C'de, 40 MPa basınç altında, 8 dakika bekleme süresiyle SPS yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Sinterleme esnasında ısıtma hızı 1450°C'ye kadar 150 °C/dk olarak sabit tutulmuştur. Ardından, ısıtma hızı 1 dakika içerisinde 1550°C sıcaklığa ulaşmak için optimize edilmiş olup, 8 dakika boyunca aynı sıcaklıkta sinterleme işlemine devam edilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin Archimedes methodu

ile relatif yoğunluğu, X-Işını Difraktometresi ile faz analizi ve Raman spektroskopisi ile BNNT ve BNNP spektrumları karakterize edilmiştir. Ek olarak, kırık yüzey mikroyapı karakterizasyonları, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır. XRD sonuçlarında  $ZrB_2$ -SiC-(BNNT-BNNP) (ağırlıkça %0, 0,5 ve 1) BNNP ve BNNT %ağırlıkça oranı küçük olduğundan sadece  $ZrB_2$  ve SiC pikleri tespit edilmiştir. Sinterlenmiş BNNP-BNNT ilaveli numunelerin Raman spektroskopisindeki karakteristik piklerle BNNP ve BNNT'nin varlığı doğrulanmıştır.  $ZrB_2$ -SiC kompozitinin yoğunlaşma davranışı, BN ilave çeşitleri ile önemli bir artış göstermemiştir. Relatif yoğunluk değeri tüm numuneler için yaklaşık %98 olarak ölçülmüştür.  $ZrB_2$ -SiC kompozitine kıyasla Vickers sertlik ağırlıkça %0,5 BNNP-BNNT ilavesiyle ~%5 azalmıştır, fakat artan ilave miktarı Vickers sertlikte iyileşmeyi sağlamıştır.  $ZrB_2$ -SiC ikili kompozitine ağırlıkça %1,0 BNNP-BNNT eklendiğinde kırılma tokluğu ~%24,4 oranında artmıştır. Kırılma tokluğundaki artışın, mikroyapıda gözlenen BNNP ve BNNT'nin çıkma (pull-out), BNNP'nin çatlak köprülemesi, çatlak dallanması, çatlak sapması ve BNNP bükülmesi gibi sinerjik toklaştırma mekanizmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

### **3.4 TaB<sub>2</sub> Esaslı Kompozitlerin Üretim Yöntemleri**

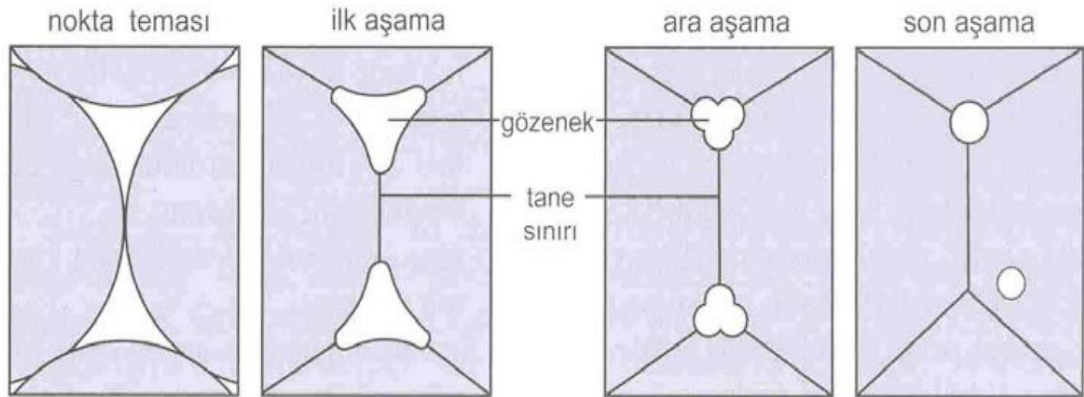
TaB<sub>2</sub> esaslı kompozit malzemelerin genel üretimlerine bakıldığında zaman, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), toz metalurjisi ve basınçlı ya da basınçsız sinterleme yöntemleri olarak sınıflandırılabilir [16], [20].



#### 4. SİNERLEME

Sinterleme, toz partiküllerinin malzemenin ergime sıcaklığının  $2/3$ 'ünden ( $T=T_{erg} \times 2/3$ ) düşük sıcaklıklarda birbirlerine temas ettikleri bölgelerden bağlanması ve yapıdaki porların sayısının ve boyutunun bu bağlanma sebebiyle azalarak kompakt bir yapı elde etme işlemidir. Sinterleme esnasında porların sayısının ve boyutlarının azalması sebebiyle malzemede hacimsel düşüş gözlenebilir. Sinterleme işlemi, serbest enerjinin değişimi ve tane büyümesiyle birlikte taneler ve fazlar arası yüzey alanının küçülerek, yüzey enerjisinin azalması temellerine dayanmaktadır [20].

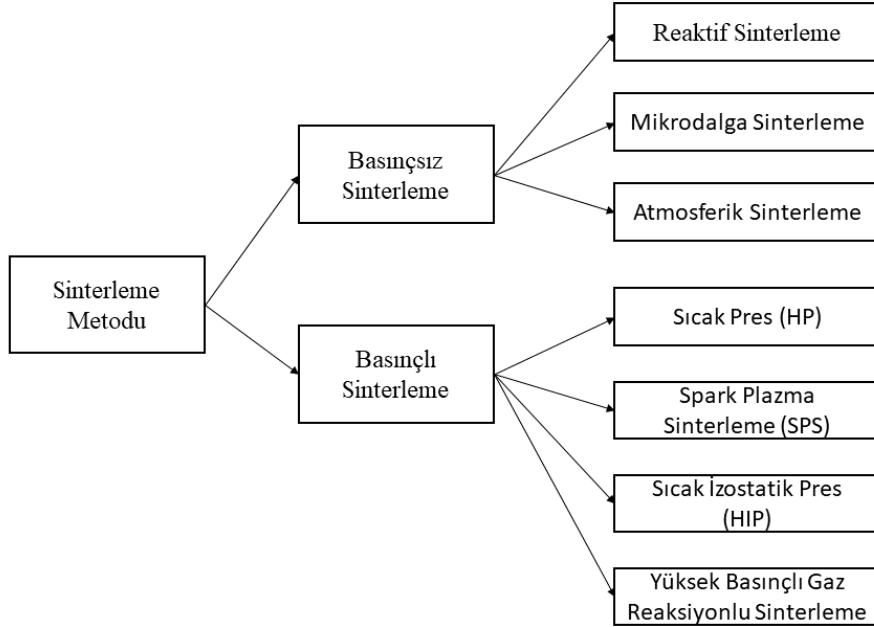
Sinterleme işlemi üç ana aşamada tamamlanır. İlk aşamada toz partiküllerinin birbirine temas ettiği noktalarda sıcaklığın ve kullanılıyorsa basıncın etkisiyle boyun oluşumu başlar ve ikinci aşamada oluşan boyun bölgelerinde hem sayıca hem de boyutsal olarak artış olur. Bu artışların etkisiyle yapıdaki porların sayısı ve boyutlarında düşüş gerçekleşir ve malzemede çekilme gözlenir. Son aşamada ise malzeme içerisindeki porlar tamamen kapanır ve ortam ile bağlantısı kesilir. Yapıda kalan porlar tane sınırlarında konumlanır [20]. Sinterleme işlemindeki aşamaların şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.1:** Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi [20].

Sinterleme işleminde kullanılan malzemelerin fiziksel haline bağlı olarak katı faz veya sıvı faz sinterlemesi yapılabilir. Katı faz sinterlemesinde, sinterleme sürecinin tamamında malzemeler katı haldedir. Sinterlemenin gerçekleşebilmesi yüzey enerjisinin azaltılabilmesine dayanmaktadır. Bu sebeple, küçük partikül boyutuna

sahip tozların katı hal sinterlemesi ile üretimi, kaba taneli tozlara göre daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Ayrıca sinterleme işlemi basınç yardımıyla veya basınçsız olarak gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 4.2’de sinterleme yöntemlerinin sınıflandırılması verilmiştir.



**Şekil 4.2:** Sinterleme yöntemlerinin sınıflandırılması [47].

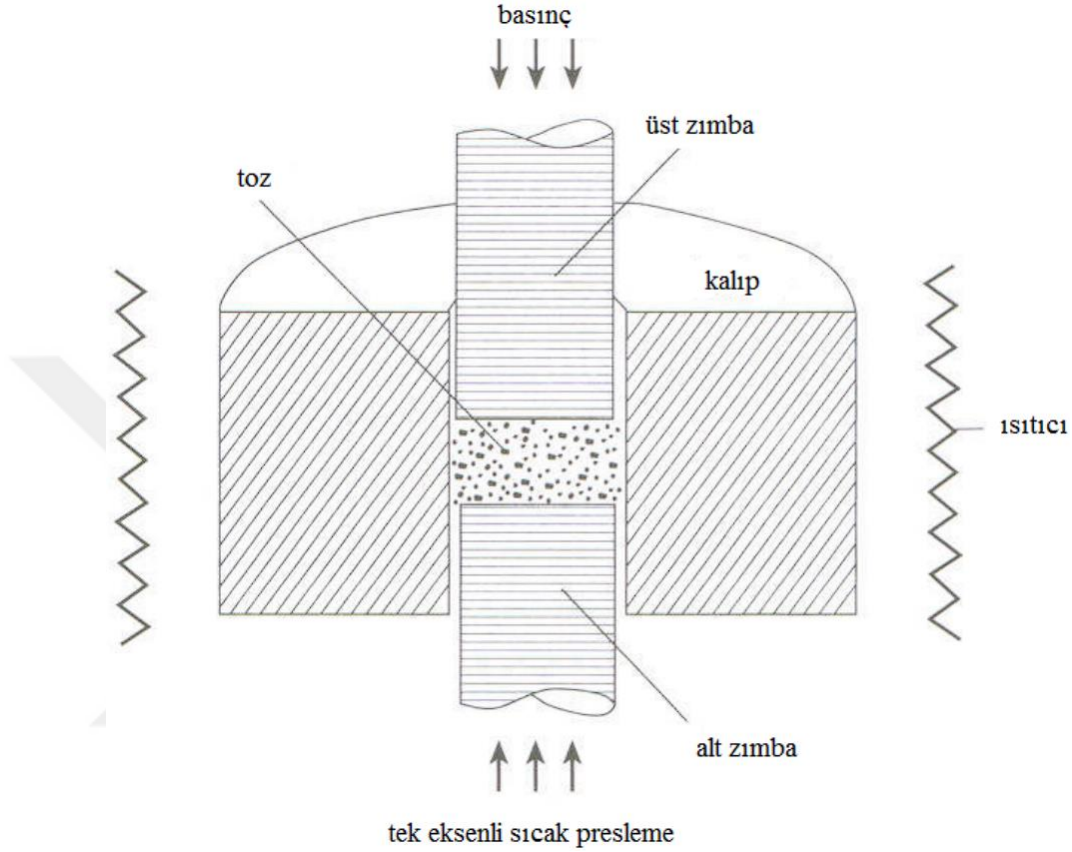
#### 4.1 Basıncılı Sinterleme Yöntemleri

Basıncılı sinterleme yöntemleri, toz partiküllerinin birbirine temas ettikleri yüzeyin arttırılmasına yardımcı olarak sinterleme işlemi için itici gücü oluşturur. Basınç, katı faz sinterlemesi için gerekli olan temas yüzey alanının artışıyla birlikte malzeme içerisindeki porozitenin azaltılmasında ve mümkünse tamamen giderilmesinde sıcaklıkla birlikte büyük rol oynar [20], [48].

##### 4.1.1 Sıcak presleme yöntemi (HP)

Sıcak presleme yönteminde, sinterleme işlemi esnasında sıcaklıkla birlikte toz malzemeye tek eksenden basınç uygulanarak tozun sıkıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Malzemeyi ısıtmak için gerekli olan ısı sisteme kalıplardan veya dış ısıtıcılar ile çevreden verilebilmektedir. Sıcak preslemede ilk yoğunlaşma, partiküllerin temas noktalarında plastik akış mekanizması ve toz partiküllerinin yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşir [20]. Sıcak preslemede sıcaklık ve tane boyutu kritik faktörlerdendir. Düşük toz partikül boyutuna sahip olmak yoğunlaşmayı olumlu yönde etkiler. Proses

zamanı saatler ile ölçülmekte, toz partiküllerinin uzun süre yüksek sıcaklıklara maruz kalması tane büyümesine neden olabilmektedir. Proses için uygulanabilecek sıcaklık ve basınç kalıp malzemesine bağlıdır. En fazla 2200°C ve 100 MPa olabilir. Şekil 4.3'te sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

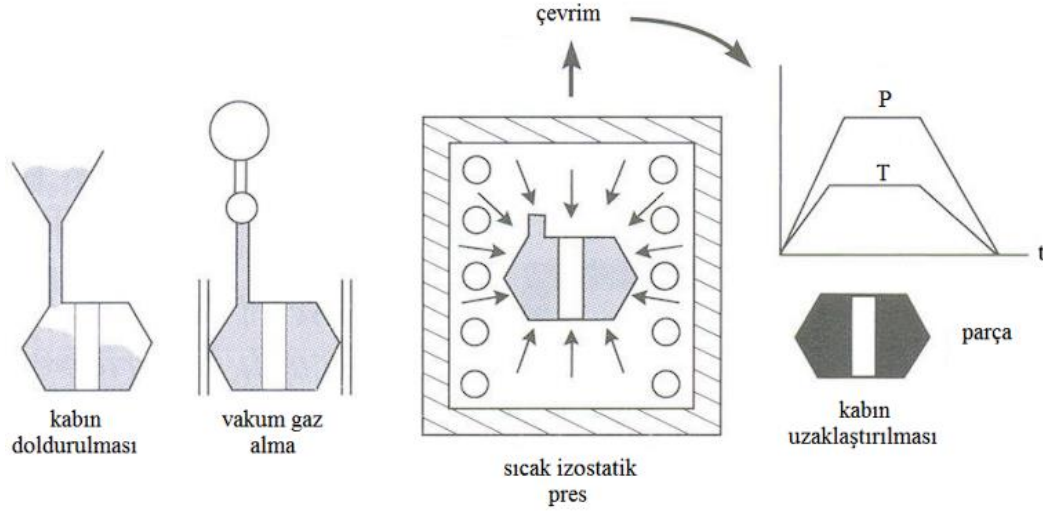


**Şekil 4.3:** Sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi [20].

#### 4.1.2 Sıcak izostatik presleme yöntemi (HIP)

Sıcak izostatik presleme yöntemini sıcak presleme yönteminden ayıran en önemli özellik basıncın tek eksen yerine eş eksenli olarak uygulanmasıdır. Eş eksenli olarak uygulanan basınç sayesinde malzemenin mekanik özelliklerinin yöne bağımlı olması (anizotropi) ihtimali azaltmaktadır. Sıcak izostatik presleme yönteminde kullanılan kalıp malzemesi önemlidir. Kalıp, uygulanan eş eksenli basıncı yapıya aktarabilmelidir [16]. HIP yönteminde 2200°C'ye kadar sıcaklıklarda ve 300 MPa basınçla sinterleme işlemi yapılabilmektedir. HIP yönteminde sinterleme işlemi esnasında malzemenin yüzeyi sinterleme esnasından ortamdaki kaynaklı kirlenmektedir. Bu sebeple sinterleme işlemi sonrası malzemenin, kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma gibi yöntemlerle kirliliklerinden arındırılması gerekmektedir. Sinterleme işlemi sonrası yapılacak bu yöntemler de üretim

maliyetlerini arttırmaktadır [20]. Şekil 4.4'te HIP yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

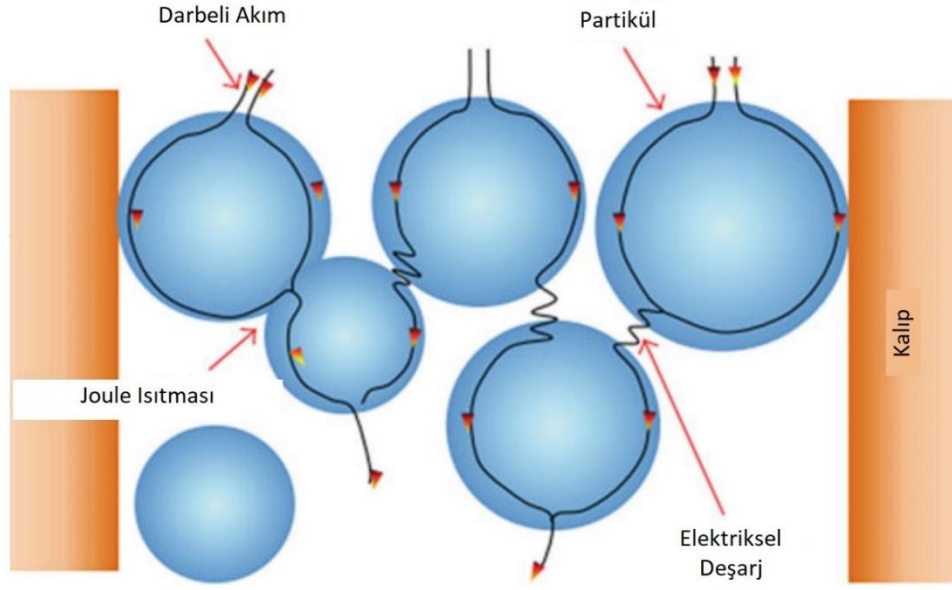


**Şekil 4.4:** Sıcak izostatik presleme yönteminin şematik gösterimi [20].

#### 4.1.3 Spark plazma sinterleme yöntemi (SPS)

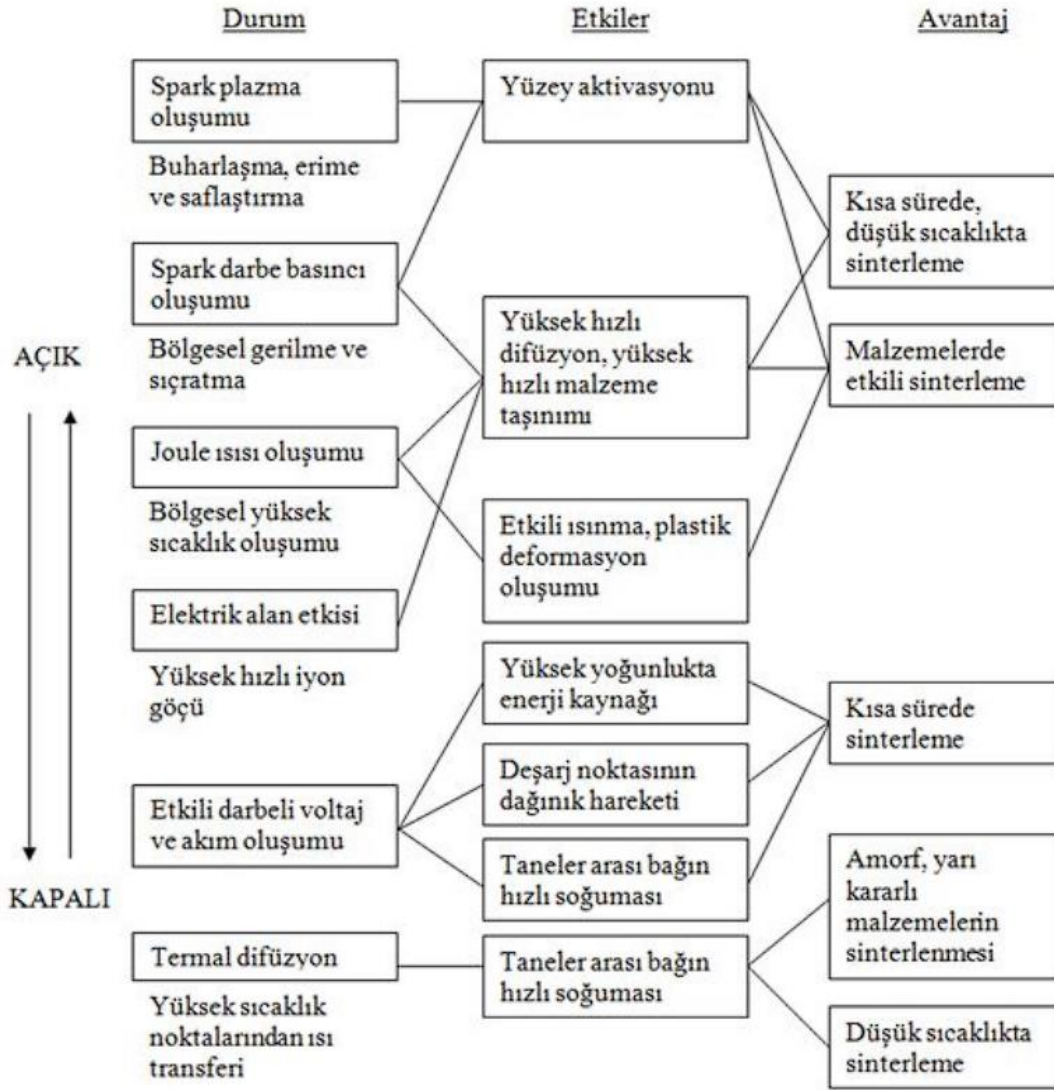
Spark plazma sinterleme yöntemi sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemlerine göre daha düşük sinterleme sıcaklıklarında daha kısa sürede sinterleme işlemini gerçekleştirebilmektedir. SPS işlemi düşük voltaj ve yüksek akım prensibiyle malzemenin hızlı ısıtılmasına dayanır. Düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşen sinterleme işlemi sebebiyle, proses esnasında tane büyümesi engellenmektedir. Tane büyümesinin önüne geçilmesi ve bu sayede mekanik özelliklerin zayıflamasının engellenmesi, spark plazma sinterleme yönteminin en önemli avantajlarından birisidir [20].

SPS yönteminde de HP yöntemindeki gibi tek eksenli basınç uygulanmaktadır. Basınç türü benzer olmasına rağmen SPS yöntemi ile HP yönteminde numune farklı yöntemlerle ısıtılmaktadır. HP prosesinde önce kalıp ısıtılır ardından ısınan kalıptan malzemeye ısı akışı gerçekleşmektedir. Ancak SPS yönteminde ise numune üzerinden elektrik akımı (darbeli doğru akım) gönderilerek Joule ısıtmasıyla numune doğrudan ısıtılır [35]. SPS prosesinde kalıp ve numune direnç görevi görmektedir. Gönderilen akım toz partiküllerinin temas noktalarında kısa devreler, yük atlamaları, yük boşaltımı ve kıvılcımlar oluşturur ve bu olaylar sonucunda malzemede yüksek sıcaklık bölgeleri meydana gelir. Oluşan yüksek sıcaklık bölgeleriyle birlikte toz partiküllerinin temas yüzeylerinde boyun verme işlemi gerçekleşmektedir [20]. Şekil 4.5'te Joule ısıtması ve boyun verme işleminin mekanizması gösterilmiştir.



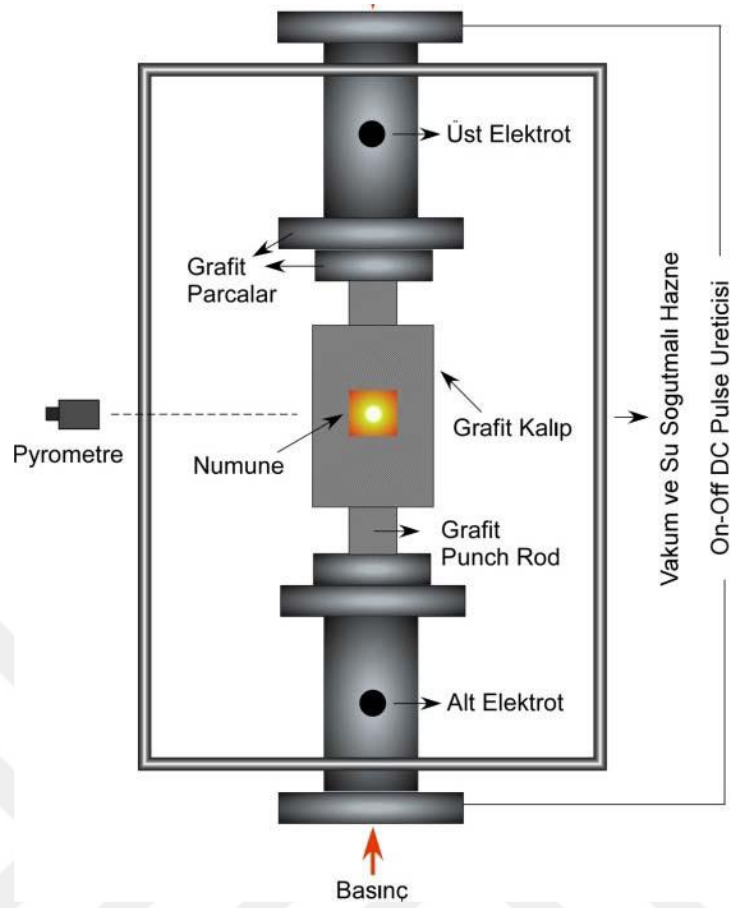
**Şekil 4.5:** SPS prosesinde joule ısıtması ve boyun oluşumu [49].

SPS prosesinde açık-kapalı darbeli akım oluşumu sonucunda meydana gelen durumlar ve bu durumların etkileri Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri [20]

SPS sisteminin en temel halinde, tek eksenli basınç sistemi, su soğutmalı sistemin hem altında hem de üstünde bulunan elektrotlar, vakum ünitesi, kontrol paneli, darbeli doğru akım jeneratörü gibi birçok alt sistem mevcuttur. Şekil 4.7’de SPS sistemi şematik olarak verilmiştir.



**Şekil 4.7:** SPS sisteminin şematik gösterimi [20].

Ultra yüksek sıcaklık borürlerinin düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi durumunda, düşük özdiffüzyon katsayı ve düşük difüzyon hızı ve güçlü kovalent ve iyonik bağları sebebiyle atomların hareketleri kısıtlıdır. Yeterli difüzyonun sağlanabilmesi amacıyla sinterleme süresi uzatılabilir ancak bu durumda tane büyümesi gerçekleşir ve mekanik özelliklerde düşüş gerçekleşmektedir. Bu olumsuzların önüne geçebilmek amacıyla sinterleme parametrelerinin optimize edilerek en uygun değerlerin belirlenmesi gerekmektedir [8].



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek lisans tezindeki deneysel çalışmalar numune üretimi ve numune karakterizasyonu olmak üzere iki grupta incelenebilir.

### 5.1 Numunelerin Üretimi

Deneysel çalışmalar kapsamında üretim faaliyetleri Şekil 5.1’de gösterilen 20.000 A kapasiteli SPS sistemi (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir. SPS sisteminde üretim esnasında akım manuel olarak ayarlanmış ve çekilme eğrisi sürekli olarak kontrol edilmiştir. Çekilme eğrilerinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda beklenerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır. 4 mm kalınlıkta, 50 mm çaplı numune üretimleri yapılmıştır.



**Şekil 5.1:** Kompozitlerin üretiminde kullanılan Syntex 7.40 MK VII SPS sistemi.

Tez kapsamında monolitik TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN kompozitleri üretilmiştir. En yüksek “yoğunluk - sertlik - kırılma tokluğu” kombinasyonuna sahip TaB<sub>2</sub>-SiC numunesine değişen oranlarda (hacimce %1, 3, 5, 7 ve 10) hBN ilavesi yapılarak üçlü kompozitler üretilmiştir. Üretilen numuneler ve üretim parametreleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1:** Farklı parametrelerde sinterlenen numunelere ait üretim parametreleri.

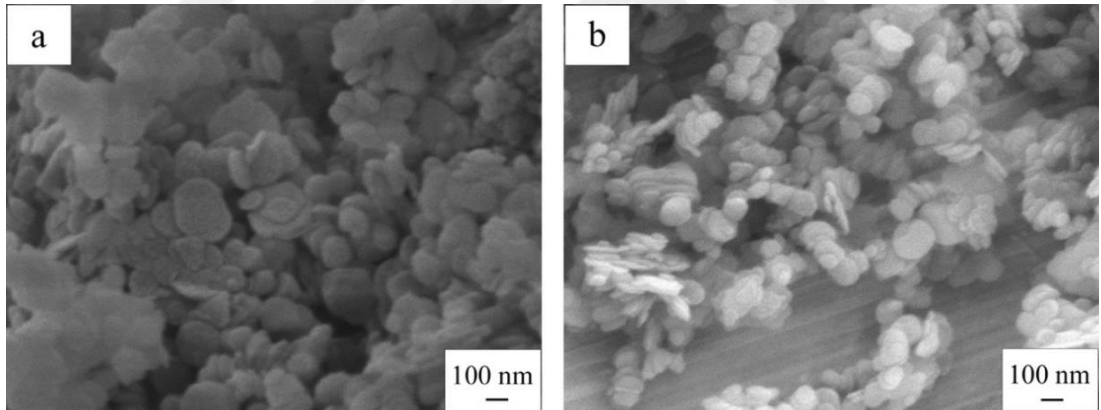
| Bileşim (% hacim) |     |     | Numune Kodu                | SPS            | Basınç (MPa) | Bekleme Süresi (dk)      |
|-------------------|-----|-----|----------------------------|----------------|--------------|--------------------------|
| TaB <sub>2</sub>  | SiC | hBN |                            | Sıcaklığı (°C) |              |                          |
| 100               | -   | -   | 100Ta                      | 1750           | 40           | 5                        |
| 90                | 10  | -   | TaSi10-1750-40 (TaSi10)    | 1750           | 40           | 5                        |
| 80                | 20  | -   | TaSi20-1750-40 (TaSi20)    | 1750           | 40           | 5                        |
| 80                | 20  | -   | TaSi20-1750-50 (TaSi20-50) | 1750           | 50           | 5                        |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1700-40             | 1700           | 40           | Sinterleme Tamamlanamadı |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1650-40 (TaSi30)    | 1650           | 40           | 5                        |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1500-50             | 1500           | 50           | 5                        |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1600-50             | 1600           | 50           | 5                        |
| 70                | 29  | 1   | TaSi29BN1                  | 1650           | 40           | 5                        |
| 70                | 27  | 3   | TaSi27BN3                  | 1650           | 40           | 5                        |
| 70                | 25  | 5   | TaSi25BN5                  | 1650           | 40           | 5                        |
| 70                | 23  | 7   | TaSi23BN7                  | 1650           | 40           | 5                        |
| 70                | 20  | 10  | TaSi20BN10                 | 1650           | 40           | 5                        |

Başlangıç tozları olarak, TaB<sub>2</sub> (99%, American Elements, ağırlıkça % empürite; O: 0,32, N: 0,05), ve α-SiC (H.C. Starck Grade UF-10-A, AB13455) ve hBN (Sigma-Aldrich, ürün kodu: 255475) kullanılmıştır. İkili ve üçlü kompozitlerin üretimi için belirlenen bileşimler Çizelge 5.1’de verilmiştir. Hem ikili hem de üçlü kompozitlerde TaB<sub>2</sub> ve SiC tozları etil alkol ile süspansiyon haline getirilerek polietilen kabın içerisinde, 6 mm çapında SiC bilyeler kullanılarak 24 saat öğütülmüştür. hBN tozları ise etil alkol ile süspansiyon haline getirilerek 6 mm çapındaki YSZ bilyeler ile polietilen kapta 24 saat boyunca öğütülmüştür.

TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri için öğütme işlemi sonrası ultrasonikasyon (Bandelin Sonopuls HD 2200) işlemi yapılmıştır. İlk olarak öğütülen hBN süspansiyonu 3 dakika boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından

hBN süspansiyonu TaB<sub>2</sub>-SiC süspansiyonu ile karıştırılarak 5 dakika daha ultrasonikasyon işlemi yapılarak homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Süspansiyondaki etil alkol manyetik karıştırıcı kullanılarak toz karışımından uzaklaştırılmıştır. Ardından hala bir miktar etil alkol içeren toz karışımı etüv içerisinde 97°C'de 72 saat boyunca bekletilerek etil alkolün sistemden tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Tamamen kurumuş olan toz karışımı tekrardan polietilen kap içerisinde turbulada (Glen Mills Turbula T2F Powder Mixer) 5 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında numune toz halindeyken X-ışını kırınımı (XRD) analizi (Rigaku MiniFlex) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.2 (a)'da hBN başlangıç malzemesinin hiçbir işlem uygulanmamış halinin mikroyapısı, Şekil 5.2 (b)'de ise etil alkol ortamında 3 dakika ultrasonikasyon uygulanmış hBN plakalarının görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü üzere ultrasonikasyon sonucunda daha düşük boyutlu ve aglomere olmamış BN nanoplakaları elde edilmiştir. Başlangıçta ortalama ~100 nm boyutlu BN, uygulanan ultrasonikasyon işlemi sonrası ortalama ~55 nm boyuta ulaşmıştır.

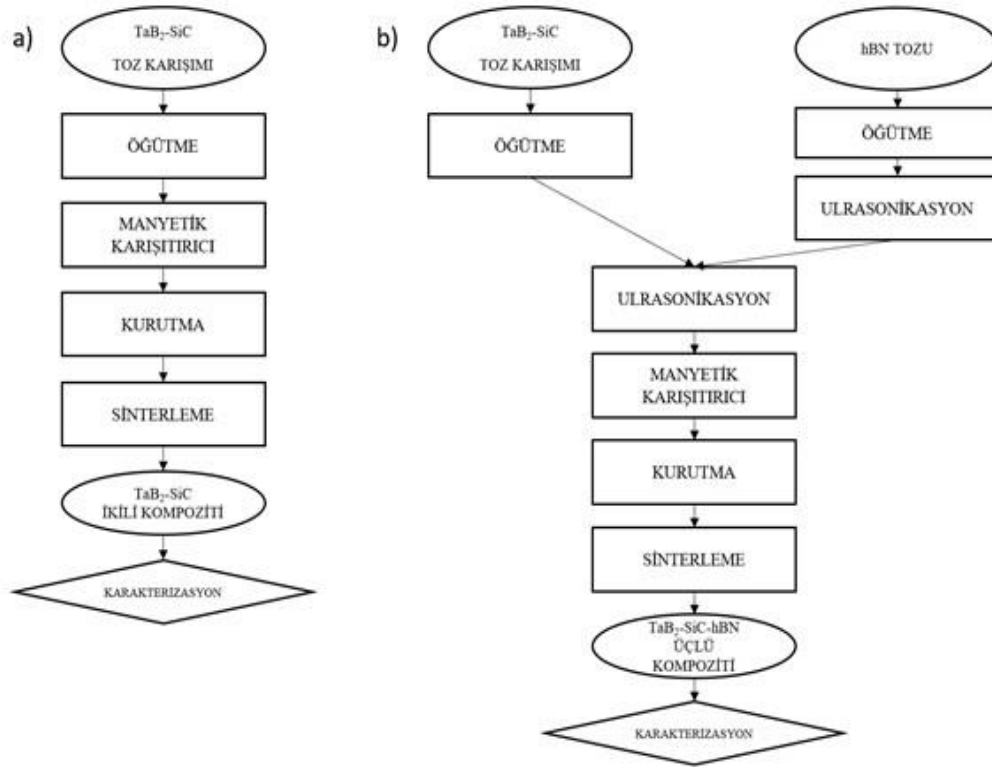


**Şekil 5.2:** hBN'nin a) Ultrasonikasyon öncesi ve b) 3 dk ultrasonikasyon sonrası mikroyapı görüntüsü.

Numune üretimi için 50 mm çapında grafit kalıplar ve punçlar kullanılmıştır. Numune hazırlama esnasında kalıp iç yüzü grafit kâğıt ile kaplanmış, alt punç kalıbın yan duvarları ile boşluk kalmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiş ve alt punç üzerine çift kat grafit kâğıt konulmuştur. Grafit kâğıt üzerine sinterlenecek toz boşaltılıp düzleştirildikten sonra çift kat grafit kâğıt 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. Numuneler vakum ortamında sinterlenmiştir.

Sıcaklık 570°C'den itibaren kalıp dışından pirometre (Chino, IR-AH) ile ölçülmüştür. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Ortalama 100°C/dk ısıtma hızı uygulanmıştır. Üretilen tüm numunelerde SPS sıcaklığında bekleme süresi 5 dk olarak belirlenmiştir. Sinterleme bittikten sonra cihaz bölmesi uygun sıcaklığa ulaştığında numune kalıptan çıkarılmıştır. Zımparalama yapılarak numune yüzeyindeki grafit kâğıt uzaklaştırılmıştır. Ardından elde edilen üründen kesme cihazı (Struers Labotom-5) yardımıyla karakterizasyon için kullanılacak numuneler alınmıştır.

Çizelge 5.1'de verilen üretim parametrelerinde yapılan sinterleme işlemleri, numunenin çekilme değerleri sabitlendiği andan itibaren 5 dakika beklenerek tamamlanmıştır. Isıtma hızı dakikada 130°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Üretim akış şeması hem TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri hem de TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri için Şekil 5.3'te verilmiştir.



**Şekil 5.3:** Kompozitlerinin üretim şeması, a) TaB<sub>2</sub>-SiC, b) TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN.

## 5.2 Numunelerin Karakterizasyonu

### 5.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışının belirlenmesi

Numunelerin relatif yoğunluk değerleri Eşitlik 5.1’de verilen Archimedes prensibinden yararlanılarak ve yüksek basınçlı cıva porozimetresi (Quantachrome Corporation, Poremaster 60, ODTÜ Merkezi Laboratuvar) ile 55000 psia basınçta açık ve kapalı porlar tespit edilmiştir. Kompozitlerin teorik yoğunlukları ise karışımlar kuralı kullanılarak hesaplanmıştır. Tespit edilen yoğunluğun, teorik yoğunluğa bölünmesiyle relatif yoğunluk elde edilmiştir.

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

$\rho$ : yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{su}$ : suyun yoğunluk değeri (g/cm<sup>3</sup>)

$W_s$ : Sinterleme sonrası numunenin havadaki kütlesi (g)

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

SPS prosesi esnasında punçların yerdeğiştirme miktarlarından yararlanılarak sıcaklığa ve süreye bağlı çekilme miktarı ve çekilme verileri elde edilmiştir. Bu veriler kullanılarak çekilme miktarı-sıcaklık eğrileri oluşturulmuştur. Söz konusu eğrilerden yararlanılarak çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklık değerleri belirlenmiş, yapıya eklenen SiC ve hBN’nin densifikasyonu (yoğunlaşmayı) nasıl etkilediği yorumlanmıştır. Yoğunluk için hedeflenen başarı kriteri en az %97 relatif yoğunluktur.

### 5.2.2 Faz analizleri

Üretim öncesi her bir başlangıç tozunun faz analizleri (Rigaku Miniflex X-Işını Difraktometresi) yapılmıştır. Sinterleme esnasında fazlar arasında herhangi bir reaksiyon olup olmadığının tespiti için sinterleme öncesindeki toz harmanlarının ve bunların sinterlenmesi sonrası elde edilen kompozit numunelerin XRD analizleri (Rigaku Miniflex X-Işını Difraktometresi) de yapılmıştır. Faz analizleri, 2 $\theta$ :20-90° arasında, 5°/dk tarama hızında Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.3 Mikroyapı karakterizasyonu

Zımparalama ve parlatma işlemleri (Struers Tegamin-25) ile hazırlanmış yüzeylerin ve kırık yüzeylerin mikroyapı karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu

(JEOL JSM 7000F, Thermo Scientific™ Axia™ ve FEI Quanta 450) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hBN tozu için mikroyapı karakterizasyonu (Şekil 5.2) yapılmıştır. Hegzagonal BN'nin yapı içerisinde dağılımı da karakterize edilmiş ve yorumlanmıştır. TaSi30 ve TaSi29BN1 numunelerine taramalı elektron mikroskobu (Thermo Scientific™ Axia™) ile EDS analizi yapılmıştır.

#### 5.2.4 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

Sinterleme sonrası numunelerden hassas kesme (Struers Labotom-5) ile parçalar alınmış ve bu parçalar bakalite (QATM OPAL 410) alındıktan sonra zımparalama-parlatma metalografik işlemleri (Struers Tegramin-25) ile yüzeyleri hazırlanmıştır. Vickers sertlik ölçümleri (Leica VH-MOT) 9,8 N yükün 12 saniye boyunca uygulanması ile yapılmıştır. Kırılma tokluğu ölçümleri için ise 19,6 N yük, 12 saniye boyunca uygulanmıştır. Kırılma tokluğu değerleri, Eşitlik 5.2'de verilen Anstis yaklaşımı [50] kullanılarak tespit edilmiştir.

$$K_{IC} = k \times (E_k/H_v)^{0,5} \times (P/c^{1,5}) \quad (5.2)$$

Geometri sabitinin (k) değeri  $0,016 \pm 0,004$ 'tür. P uygulanan yük (N),  $E_k$  kompozitin hesaplanmış elastisite modülü (GPa),  $H_v$  kompozitin ölçülen sertliği (GPa), c ise enine ve boyuna maksimum çatlak boylarının ortalamasının yarısıdır. Kompozit malzemelerin sahip olabileceği maksimum ve minimum değerler hesaplanarak bunların ortalaması  $E_k$  değeri olarak formülde kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde her bir numune için en az 10 ölçüm alınmıştır. Bu ölçümlerin ortalama ve standart sapma değerleri belirlenmiştir. hBN içeren farklı bileşimdeki kompozitler için uygulanan SPS basınç yönüne paralel ve dik yüzeylerden mekanik özelliklerin değişimi incelenerek mekanik özelliklerin uygulanan basınç yönüne bağlı olarak değişip değişmediğinin incelenmesi (anizotropi tespiti) de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri için numune yüzeyinde oluşturulan çatlak izlerinin mikroyapı karakterizasyonu ile toklaştırma mekanizmaları yorumlanmıştır.

#### 5.2.5 Oksidasyon davranışlarının karakterizasyonu

Oksidasyon davranışları termogravimetrik analiz (Perkin Elmer Diamond TG-DTA) ve fırın oksidasyonu olmak üzere iki şekilde incelenmiştir. TG analizi sırasında numuneler  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla  $1100^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Hazırlanan numuneler, test sıcaklıkları olan  $1100^\circ\text{C}$  ve  $1200^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda fırına yerleştirilip 3 saat

bekletilerek fırın oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. Numuneler fırında kontrollü soğutulmuştur. Oksidasyon testleri için Nabertherm (L9/12 P320) ve Nabertherm C42 fırınları sırasıyla 1100°C ve 1200°C'de kullanılmıştır. Numunelerin oksidasyon öncesi ve oksidasyon sonrası kütleleri ölçülmüştür. Ayrıca, numunelerin yüzey alanı oksidasyon testinden önce belirlenmiştir. Oksidasyon testlerinden sonra, numunelerin yüzey alanı başına kütle değişimi ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) ve normalize edilmiş kütle değişimleri hesaplanmıştır.

#### **5.2.6 Termal iletkenlik değerinin belirlenmesi**

Bu tez çalışmasında TaSi<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> numunesinin ısı iletkenlik değerleri, termal difüzivite, özgül ısı, yoğunluk değerleri ölçülerek, 25, 50, 100, 200 ve 300°C'de sıcaklıklarda lazer flaş cihazı (Netzsch LFA 457) kullanılarak hesaplanmıştır. Çapı 12,7 mm ve kalınlığı 4 mm olan dairesel numuneler hazırlanmıştır.



## 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 6.1 Yoğunluk Değerleri ve Sinterleme Davranışları

40 MPa veya 50 MPa basınç altında, 5 dk bekleme süresi ile vakum ortamında farklı SPS sıcaklıkları kullanılarak monolitik TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC ikili ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme parametreleri, bileşimler ve relatif yoğunluk değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Üretimleri yapılan numunelerin relatif yoğunluk değerlerinin hesaplamasında Bölüm 5.2.1’de detaylandırıldığı üzere, Archimedes prensibinden ve yüksek basınçlı civa porozimetresinden yararlanılmıştır.

**Çizelge 6.1:** Numunelere ait sinterleme parametreleri ve relatif yoğunluk değerleri.

| Bileşim (% hacim) |     |     | Numune Kodu                | SPS Sıcaklığı (°C) | Basınç (MPa) | Bekleme Süresi (dk)      | Relatif Yoğunluk (%) |
|-------------------|-----|-----|----------------------------|--------------------|--------------|--------------------------|----------------------|
| TaB <sub>2</sub>  | SiC | hBN |                            |                    |              |                          |                      |
| 100               | -   | -   | 100Ta                      | 1750               | 40           | 5                        | 90,0 ± 0,2           |
| 90                | 10  | -   | TaSi10-1750-40 (TaSi10)    | 1750               | 40           | 5                        | 89,9 ± 0,3           |
| 80                | 20  | -   | TaSi20-1750-40 (TaSi20)    | 1750               | 40           | 5                        | 87,7 ± 0,5           |
| 80                | 20  | -   | TaSi20-1750-50 (TaSi20-50) | 1750               | 50           | 5                        | 91,8 ± 0,1           |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1700-40             | 1700               | 40           | Sinterleme Tamamlanamadı | 91,9 ± 0,2           |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1650-40 (TaSi30)    | 1650               | 40           | 5                        | 94,08                |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1500-50             | 1500               | 50           | 5                        | 90,4 ± 0,1           |
| 70                | 30  | -   | TaSi30-1600-50             | 1600               | 50           | 5                        | 90,4 ± 0,1           |
| 70                | 29  | 1   | TaSi29BN1                  | 1650               | 40           | 5                        | 96,61                |
| 70                | 27  | 3   | TaSi27BN3                  | 1650               | 40           | 5                        | 99,92                |
| 70                | 25  | 5   | TaSi25BN5                  | 1650               | 40           | 5                        | 99,75                |
| 70                | 23  | 7   | TaSi23BN7                  | 1650               | 40           | 5                        | 99,32                |
| 70                | 20  | 10  | TaSi20BN10                 | 1650               | 40           | 5                        | 93,48                |

Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle monolitik TaB<sub>2</sub>’nin üretimine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yoğunlaşması oldukça zor olan TaB<sub>2</sub> için elde edilen en yüksek relatif yoğunluk değeri ~%90 olarak ölçülmüştür ve 40 MPa basınç altında, vakum ortamında, 1750°C SPS sıcaklığında 5 dk bekleme süresi ile üretilen numune ile elde edilmiştir. Literatürde monolitik TaB<sub>2</sub> üretimine yönelik yapılan çalışmalar mevcuttur.

TaB<sub>2</sub> diğer tüm ultra yüksek sıcaklık seramikleri gibi güçlü kovalent bağ yapısına ve düşük öz yayılım (self-diffusion) hızına sahip olmasından dolayı yoğunlaşması zor bir malzemedir [51]. Bu iki özellik TaB<sub>2</sub>'nin monolitik halde sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Zhang ve ekibi tarafından yürütülen çalışmada sıcak presleme yöntemiyle 2000°C de %97, 2100°C de %98 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır [32].

Elliot ve Lavendel tarafından gerçekleştirilen çalışmada 2100°C de vakumlu ortamda basınçsız sinterleme ile %94 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır [33].

Yukarıdaki çalışmalarda da belirtildiği gibi sinterleme parametrelerindeki değişim, elde edilen relatif yoğunluk ve mekanik özelliklerde farklılığı beraberinde getirmektedir. Demirsky ve Vasylykiv tarafından yürütülen çalışmada [30] bu durum göz önüne alınarak SPS ile üretim gerçekleştirilmiştir. Tipik bir deneyde 45 gram TaB<sub>2</sub> tozu kullanılıp öncelikle alkol içinde ıslak karıştırma ile homojenizasyonu sağlanmıştır. TaB<sub>2</sub>'nin koyulduğu grafit kalıbın dış kısmı sıcaklık dağılımını gerçekleştirmek ve ısı kaybının azaltılması için 5 mm kalınlığında karbon battaniye ile kaplanmıştır. İç kısımda ise toz karışımına karbon geçişinin engellenmesi için tantal folyo kullanılmıştır. 1700-2200°C'ler arasında gerçekleştirilen deneylerde 30 MPa basınç kullanılarak yoğunlaştırma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra mekanik özelliklerin ölçümü yapılmıştır. Üç ve dört nokta eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri mekanik dayanım test ekipmanı ile ölçülmüştür. SPS ile yoğun, çatlaksız ve mukavemet değerleri 280-550 MPa arasında değişen numuneler elde edilmiştir. Ayrıca tantal folyo kullanımının numunede karbon inklüzyonlarını engellediği rapor edilmiştir. Numuneye karbon geçişi ve karbon inklüzyon miktarının yoğunlaşmayı etkileyebileceğine değinilmiştir.

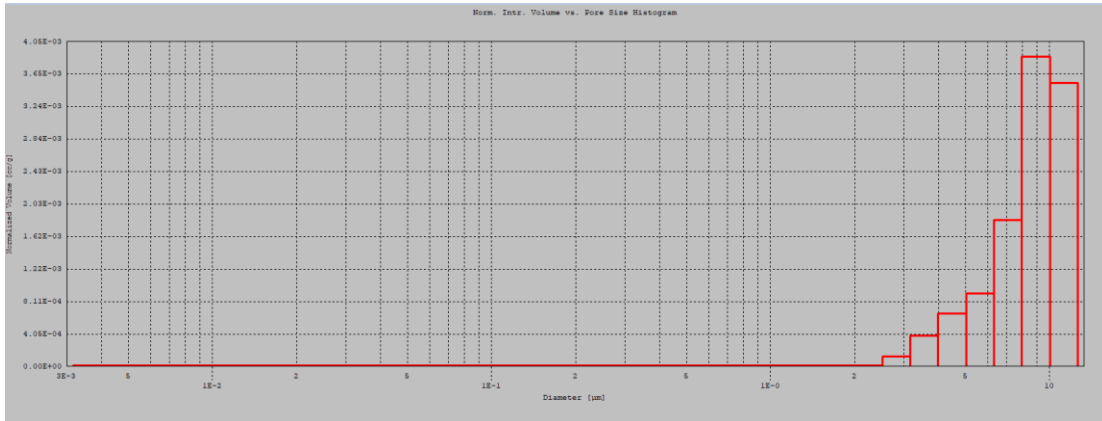
Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında farklı hacim oranlarında SiC ilavesi ile TaB<sub>2</sub>-SiC kompozitleri oluşturulmuştur. Hacimce %10, 20 ve 30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri için farklı SPS sıcaklıkları ve basınç değerleri kullanılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve her bileşim için en yüksek relatif yoğunluk değerinin elde edildiği üretim parametreleri belirlenmiştir. SiC içeren ikili kompozitlerde, SiC katkı miktarına bağlı olarak SPS sıcaklığında farklılıklar, yüksek sıcaklıklara rağmen yoğunlaşmanın sağlanamaması, yüksek SiC içeren kompozit ile daha düşük miktarda SiC içeren kompozitte aynı SPS sıcaklığında bölgesel ergimeler gibi problemlerle karşılaşmıştır. Bu nedenle, hacimce %10 SiC ve %30 SiC içeren ikili kompozitler için farklı SPS sıcaklıkları kullanılmıştır. Çizelge 6.1'de farklı oranlarda SiC içeren

TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri için elde edilen en yüksek relatif yoğunluk değerleri ve bu değerlerin elde edildiği üretim parametreleri verilmiştir. Üretim parametreleri belirlenirken yapı-özellik-işlem ilişkisi kurulmuş, sadece yoğunluk değerleri değil, mikroyapı karakterizasyonu ve faz analizleri de optimum üretim parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Hacimce %10 ve %20 SiC katkısının TaB<sub>2</sub>'nin relatif yoğunluk değerini önemli ölçüde değiştirmedeği ancak hacimce %30 SiC ilavesinin daha düşük SPS sıcaklığında (1650°C) daha iyi yoğunlaşma sağladığı belirlenmiştir. Literatürde TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri için yoğunlaşma davranışını inceleyen çalışma sayısı oldukça azdır. Licheri ve ekibinin [4] çalışmaları TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitin sinterleme esnasında yoğunlaşma davranışının incelendiği makalelerden birisidir. TaB<sub>2</sub>-SiC kompoziti hacimce %27,9 oranında SiC içermektedir. Bu toz karışımı 1800°C'de 20 MPa basınç ile ısıtma süresi 10 dakika olacak şekilde sinterlenmiştir. Yoğunluk analizi için Archimedes metodu kullanılmıştır. Çalışmada sinterleme süresi arttıkça relatif yoğunluk değerinin de teorik yoğunluğa yaklaştığı ve %91'den %96'ya yükseldiği rapor edilmiştir. %96 relatif yoğunluğa ısıtma süresine ek olarak 20 dakika 1800°C'de bekletilmesi sonucunda ulaşıldığı belirtilmiştir. Relatif yoğunluk değerindeki bu artış yüksek sıcaklıkta beklenen süre ile birlikte proses esnasında TaB<sub>2</sub> ve SiC tanelerinin büyüyerek yapı içerisindeki poroziteyi azaltması olarak ifade edilmiştir [4]. Bu tez çalışmasında ise uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulmadan %96 relatif yoğunluk değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır.

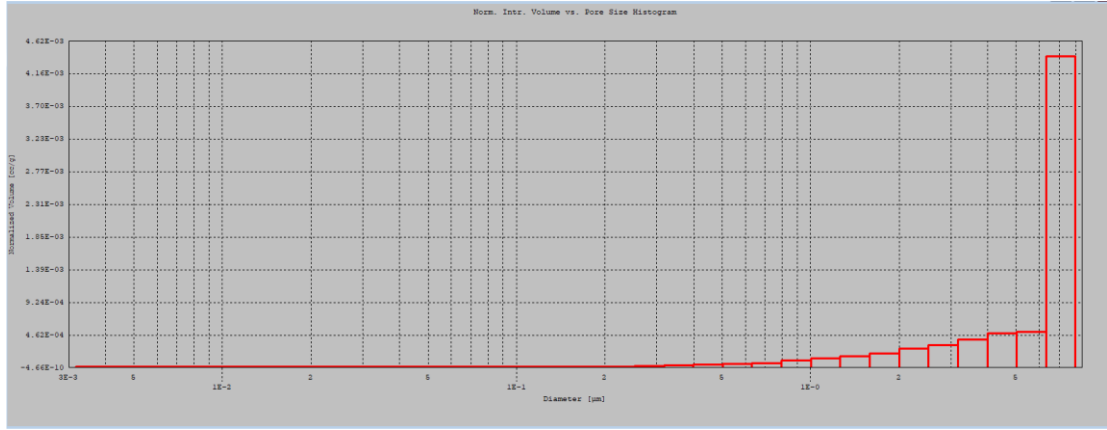
Farklı hacim oranlarında (hacimce %1-10) hBN ilavesi, en iyi “yoğunluk-sertlik-kırılma tokluğu” kombinasyonuna sahip ikili bileşime yapılmıştır. Bu bileşim hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC olarak belirlenmiştir. hBN eklenmesi ile aynı üretim şartlarında (1650°C SPS sıcaklığı, 40 MPa basınç ve 5 dk bekleme süresi) relatif yoğunluk değeri ~%94'den ~%99'ye yükselmiştir. TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde en yüksek relatif yoğunluk değerinin hacimce %3 hBN içeren TaSi<sub>2</sub>7BN<sub>3</sub> numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Yüksek basınçlı civa porozimetresi ile relatif yoğunluğu tespit edilen numunelerin analiz sonuçları Şekil 6.1- 6.6'da gösterilmiştir. Analiz sonucuna göre numunedeki toplam porozite miktarı (açık ve kapalı por % hacim değeri) %0,08 ile TaSiBN<sub>3</sub> numunesi relatif yoğunluğu en yüksek numune olmuştur. Açık kapalı porların %hacim değeri TaSi<sub>3</sub>0 numunesi için %5,92'dir. Bu durumda hBN ilavesi ile birlikte malzemenin relatif yoğunluğunun %5,84 arttığı söylenebilir.

hBN plakaları sinterleme esnasında TaB<sub>2</sub> ve SiC tanelerinin sınırlarına ve tanelerin üzerindeki boşluklara yerleşerek yapıdaki porozitenin azalmasını sağlamış olabilir. Nyugen ve ekibinin yaptıkları çalışmada [52] TiB<sub>2</sub>'ye hBN ve SiC ilavelerinin yoğunlaşma üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında borürlü bileşiklerin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MeO<sub>x</sub> (metal oksit) içerdiğini ve bu yapıların sinterleme esnasında düşük ergime sıcaklığı sebebi ile sıvı faz sinterleme mekanizmasını aktifleştirebileceğini ifade etmişlerdir. Bu mekanizma sayesinde porların dolarak mikroyapıdaki boşlukların azalacağı belirtilmiştir [36]. Şekil 6.6'da civa pozimetresi analiz sonucundan da görüldüğü hacimce %10 hBN içeren TaSi20BN10 numunesinin relatif yoğunluk değerindeki önemli düşüşün sebebi ise mikroyapı karakterizasyonu bölümünde (Bölüm 5.3) açıklandığı üzere mikroyapının düzensiz olmasından ve hBN nanoplakalarının topaklanmış bir şekilde sistemde yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikroyapı içerisinde topaklanması sebebiyle tane sınırlarına hBN yerleşemediği düşünülmektedir.

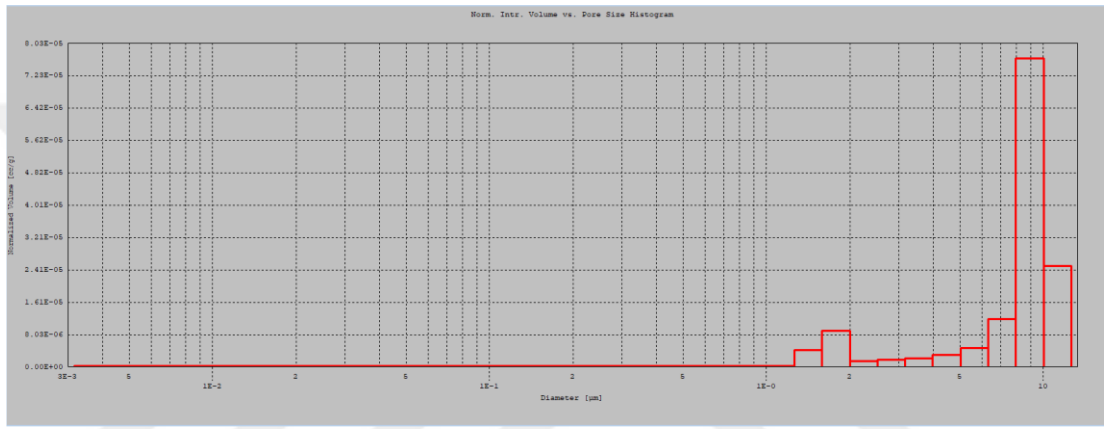
Bu tez çalışmasında üretilen bileşimler ve üretim parametreleri dikkate alındığında, literatürde TaB<sub>2</sub>-SiC ikili ve TaB<sub>2</sub>-SiC-GNP [27] üçlü kompozitlerinin ulaşabildiği en yüksek değer olan ~%96 relatif yoğunluk değerinin, hBN ilavesi ile arttırıldığı, TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN kompozitleri için %99 seviyelerine yükseltilebildiği söylenebilir.



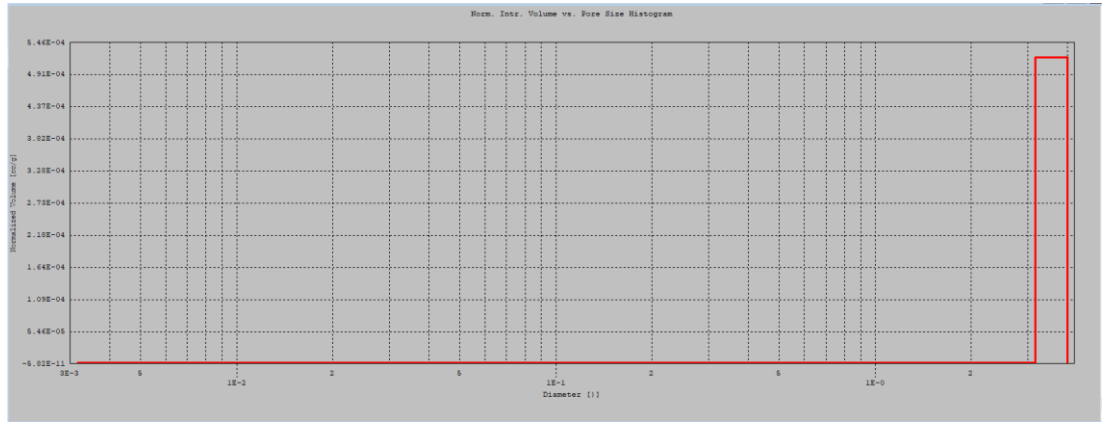
**Şekil 6.1:** TaSi30 numunesinin por dağılımı.



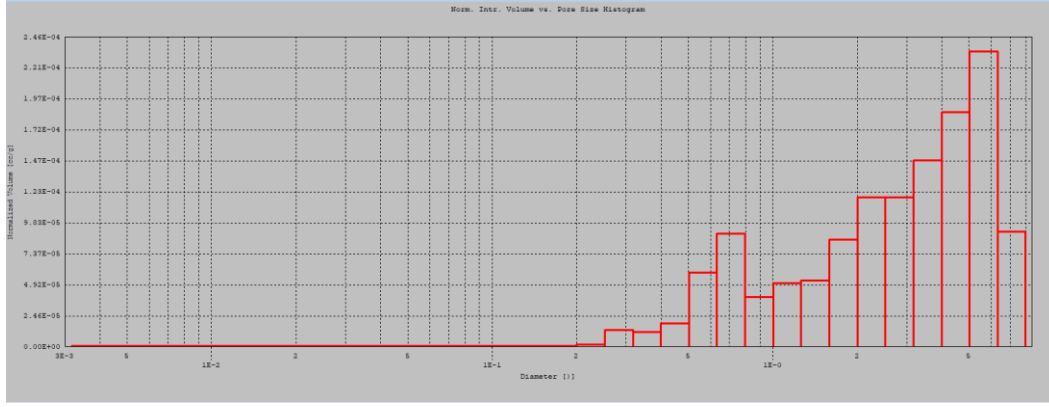
Şekil 6.2: TaSi29BN1 numunesinin por dağılımı.



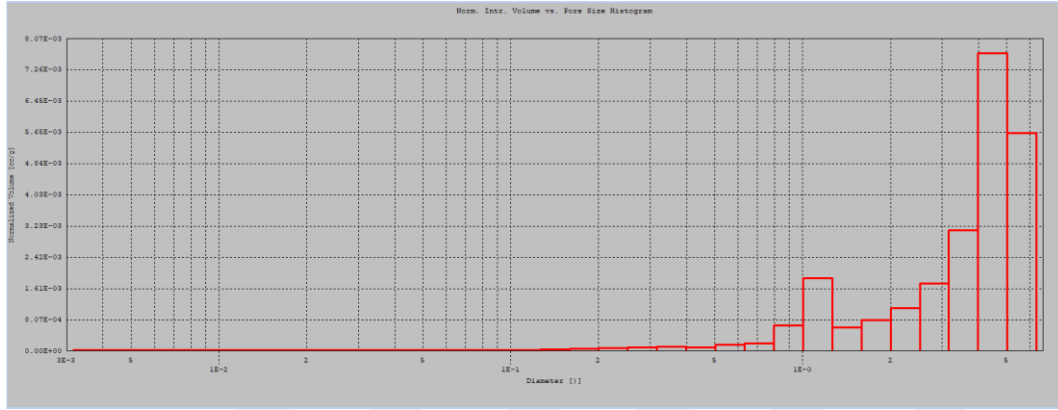
Şekil 6.3: TaSi27BN3 numunesinin por dağılımı.



Şekil 6.4: TaSi25BN5 numunesinin por dağılımı.

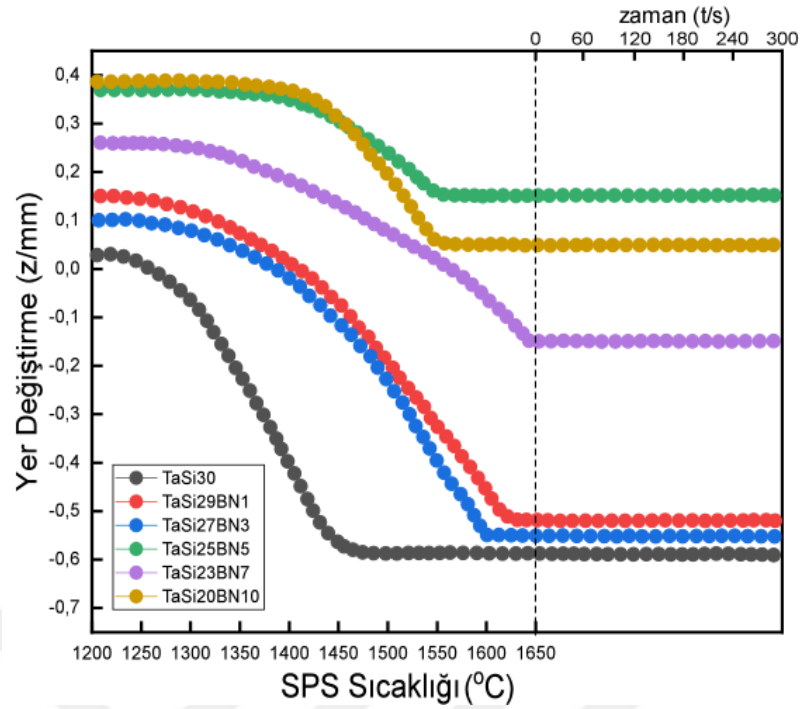


**Şekil 6.5:** TaSi23BN7 numunesinin por dağılımı.



**Şekil 6.6:** TaSi20BN10 numunesinin por dağılımı.

SPS ile sinterleme esnasında numunede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yerdeğiştirme miktarından belirlenebilmektedir. 1650°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen ve hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ve farklı hacim oranlarında hBN içeren TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN numunelerine ait 1200-1650°C aralığındaki çekilme eğrileri Şekil 6.7’de, çekilme başlama ve bitiş sıcaklıkları ise Çizelge 6.2’de verilmiştir.



**Şekil 6.7:** 1650°C'de 40 MPa basınç altında sinterlenen TaB<sub>2</sub>-SiC ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN numunelerine ait 1200-1650°C aralığında çekilme eğrileri.

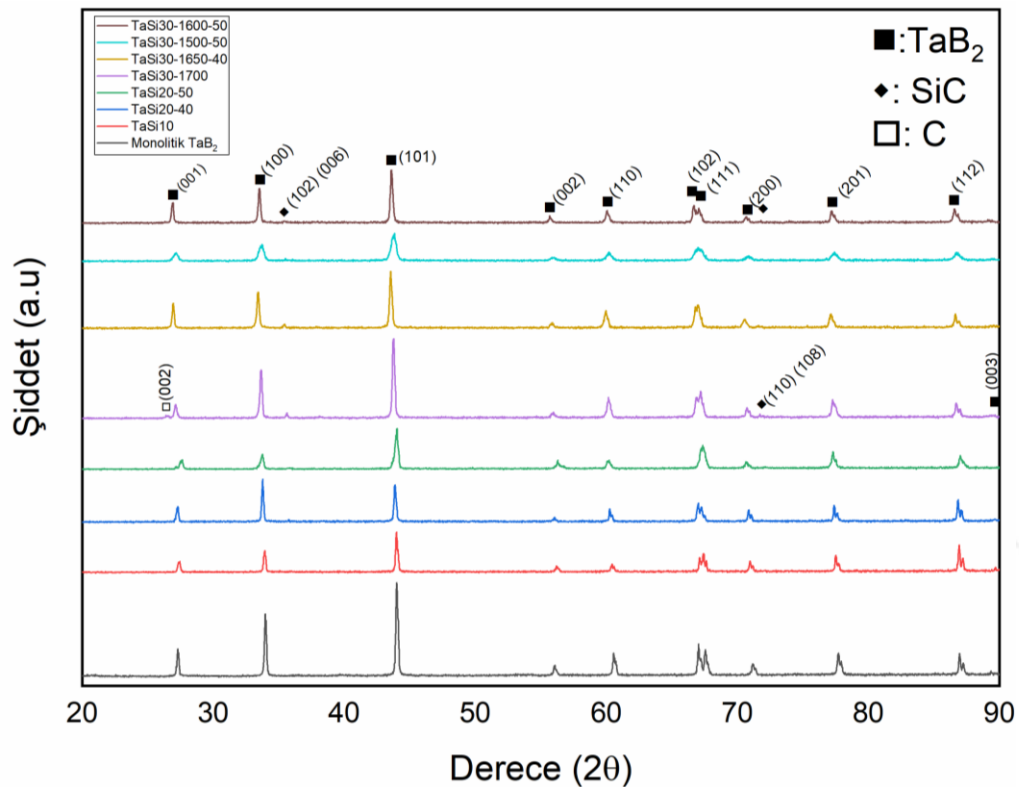
hBN içermeyen TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitinde çekilme başlangıç ve tamamlanma sıcaklıkları sırasıyla ~1180 ve ~1600°C olarak belirlenmiştir. hBN ilavesi ile numunelerin çekilmelerinin hızlandığı sıcaklık değerleri TaSi30 numunesine göre yükselmiştir. Ancak Şekil 6.7'de görüldüğü üzere TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerinin toplam yer değiştirme değerleri TaSi30 numunesinin toplam yer değiştirmesiyle hemen hemen aynı seviyededir. Toplam yer değiştirme miktarları yakın olmasına rağmen TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerinin relatif yoğunluk değerlerinin yüksek olması, hBN'nin tane sınırlarına ve tanelerin üzerine yerleşmesiyle birlikte sinterleme esnasında poroziteyi azaltması kaynaklı olabilir.

**Çizelge 6.2:** 1650°C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen TaB<sub>2</sub>-SiC ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN numunelerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

| Numune Kodu | Çekilme Başlangıç Sıcaklığı (°C) | Çekilme Bitiş Sıcaklığı (°C) |
|-------------|----------------------------------|------------------------------|
| TaSi30      | ~1180                            | ~1600                        |
| TaSi29BN1   | ~1200                            | ~1620                        |
| TaSi27BN3   | ~1065(başladı) ~1250 (hızlandı)  | ~1600                        |
| TaSi25BN5   | ~1050(başladı) ~1300 (hızlandı)  | ~1540                        |
| TaSi23BN7   | ~1057(başladı) ~1330 (hızlandı)  | ~1645                        |
| TaSi20BN10  | ~1320                            | ~1550                        |

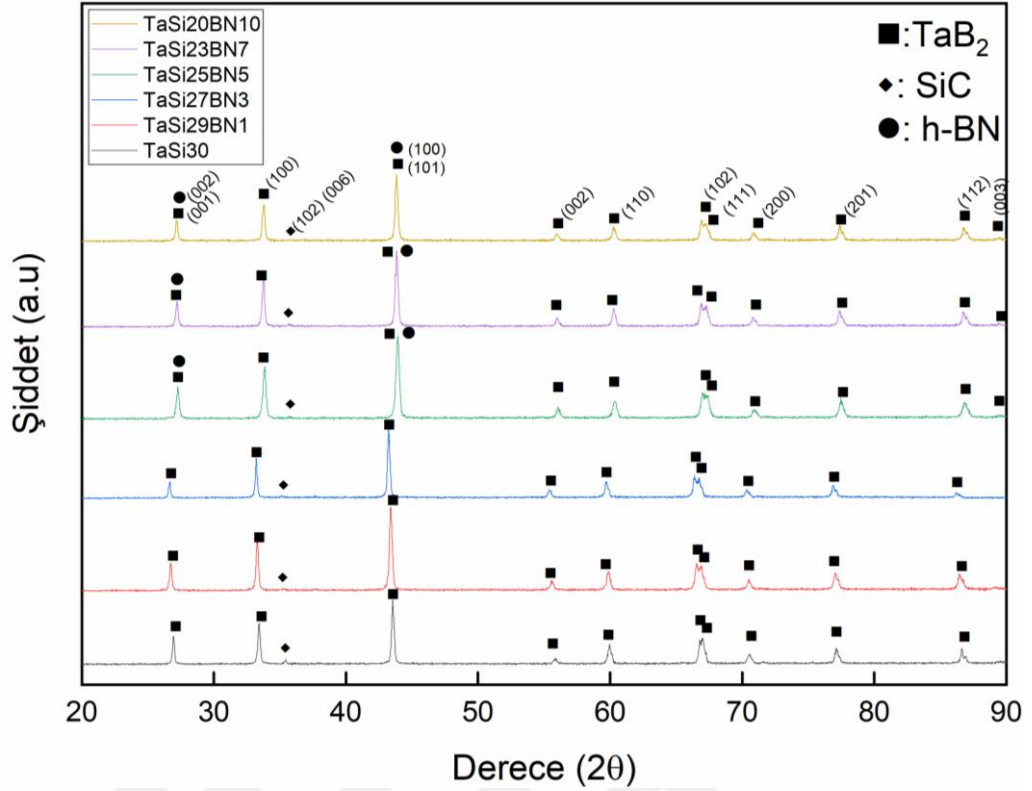
## 6.2 Faz Analizi

Monolitik TaB<sub>2</sub> ve TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerinin XRD paternleri Şekil 6.8’te verilmiştir. Tüm ikili kompozitler için yapıda sadece TaB<sub>2</sub> (JCPDS: 03-065-3385) ve α-SiC (JCPDS: 49-1428) fazlarına ait karakteristik pikler elde edilmiştir. %10 SiC içeren TaSi10-1750-40 kompozitinde SiC fazına ait karakteristik pikler görülememiştir. SiC ilavesi arttıkça XRD patternlerinde ufak sapmalar gözlenmiştir. Bu durum Silvestroni ve ekibinin [28] yaptığı çalışma ile uyumludur.



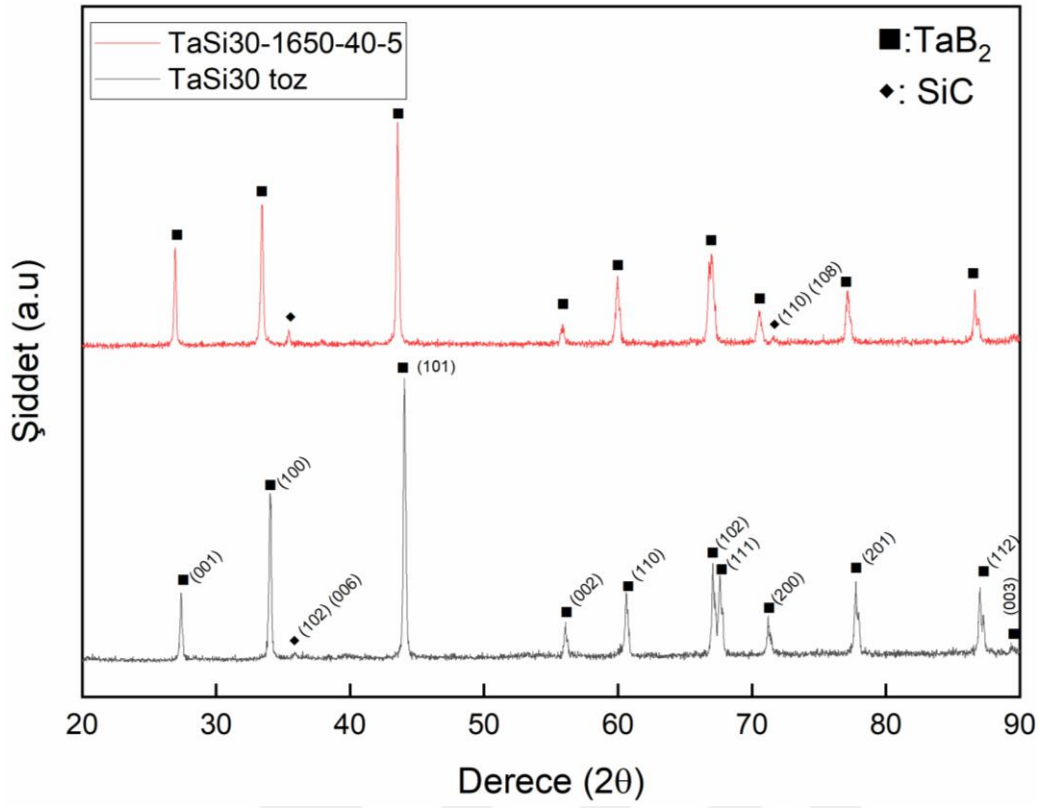
**Şekil 6.8:** Üretilen monolitik TaB<sub>2</sub> ve TaB<sub>2</sub>-SiC kompozitlerin XRD analizleri.

Şekil 6.9’da, 40 MPa basınç altında, 1650°C SPS sıcaklığında, 5 dk bekleme süresi ile üretilen TaSi30 ve farklı hacim oranlarında hBN içeren TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN kompozitlerine ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. TaB<sub>2</sub> esaslı kompozitlerin bazılarında (TaSi29BN1 ve TaSi27BN3) hegzagonal BN (JCPDS: 34-0421) pikleri görülememiştir. Bu durumun bir benzeri, Aslan C. tarafından benzer oranda hBN ilavesi ile TiB<sub>2</sub> ve ZrB<sub>2</sub> esaslı üçlü kompozitlerin SPS yöntemi ile sinterlendiği çalışmada, hBN nanoplakaları tane sınırlarına yerleştiklerinden ve yapıda hacim oranı düşük olduğundan XRD analizi sırasında pik göstermediklerini belirtmiştir [1].

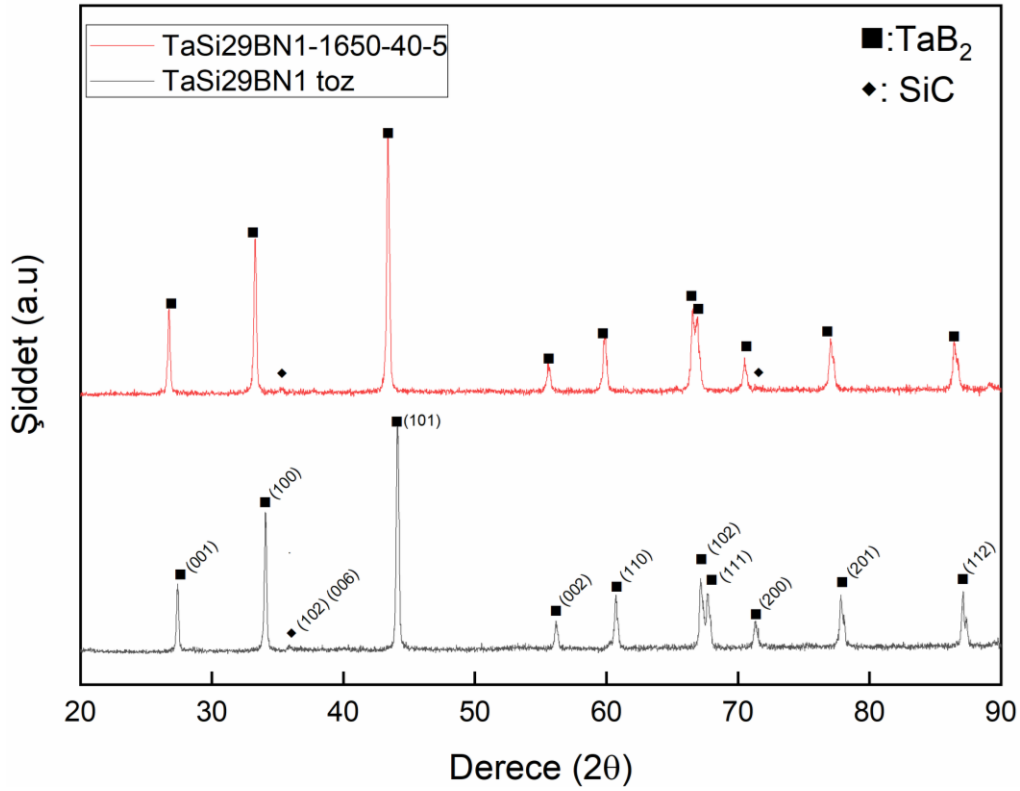


**Şekil 6.9:** Üretilen TaSi30 numunesinin ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerin XRD analizleri.

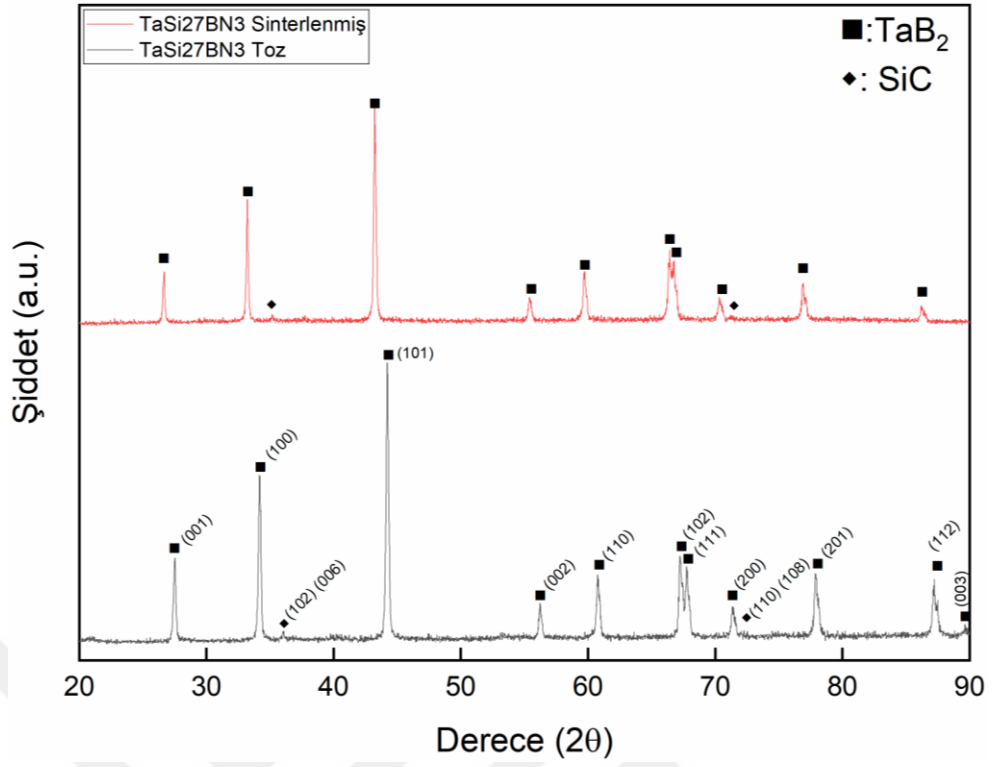
Şekil 6.9’da verilen XRD analiz sonuçlarından görüldüğü üzere hBN ile TaB<sub>2</sub> fazlarının karakteristik pikleri üst üste binmektedir. Mevcut karakteristik pikler haricinde yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Sinterleme öncesi toz karışımının ve sinterleme sonrası bulk numunenin XRD verileri, karşılaştırmanın daha hassas yapılabilmesi adına her bileşim için oluşturulmuştur. Bu değerlendirmeye örnek olması için hacimce %3 ve %5 hBN içeren kompozitlerin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere hBN ile TaB<sub>2</sub> fazlarının karakteristik pikleri üst üste binmektedir. Bu sebeple mevcut karakteristik pikler haricinde yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 6.10 - 6.15’te hBN içeren kompozitlerin SPS öncesi ve SPS sonrası XRD analizleri verilmiştir.



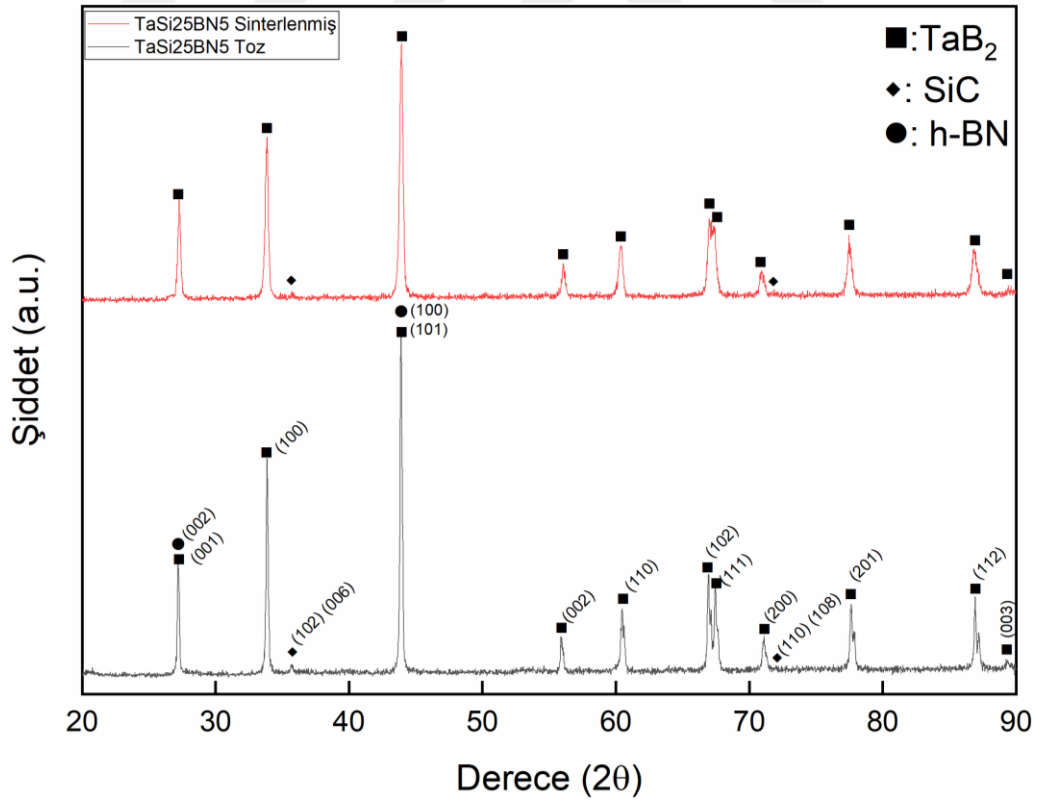
Şekil 6.10: Hacimce %30 SiC içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.



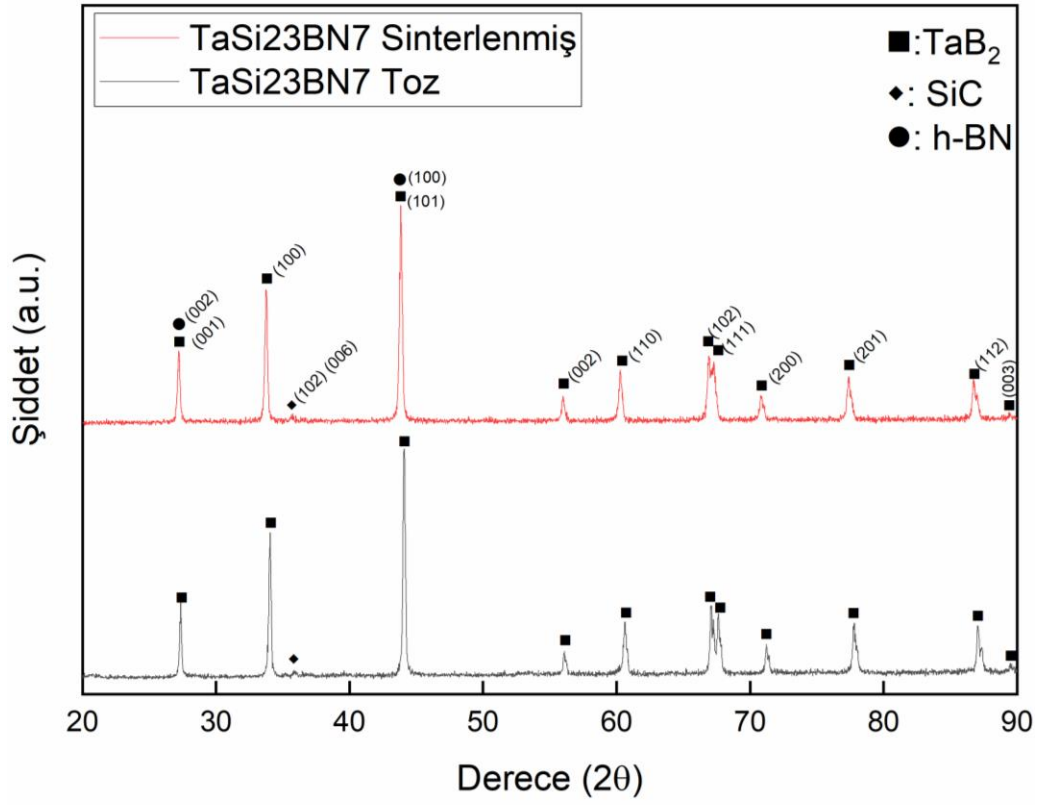
Şekil 6.11: Hacimce %1 hBN içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.



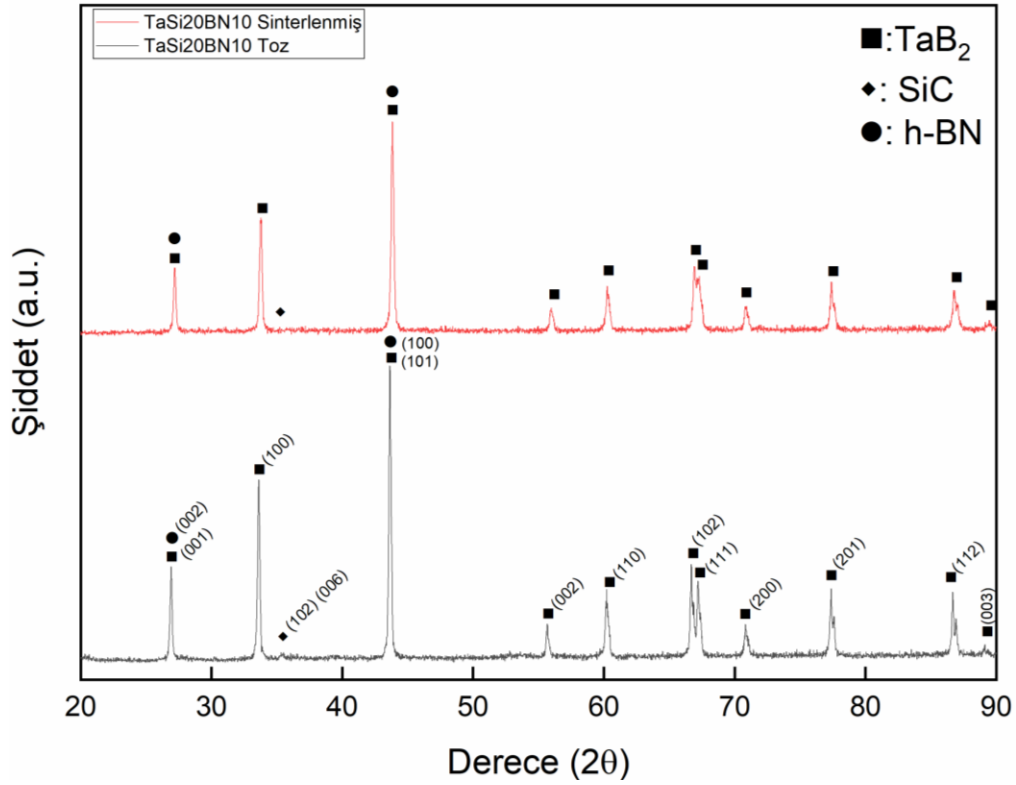
Şekil 6.12: Hacimce %3 hBN içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.



Şekil 6.13: Hacimce %5 hBN içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.



Şekil 6.14: Hacimce %7 hBN içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.

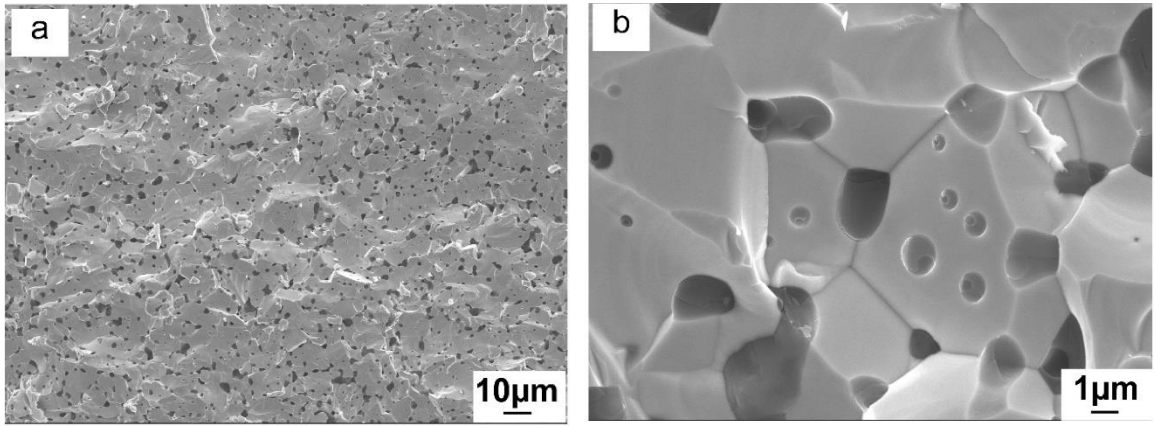


Şekil 6.15: Hacimce %10 hBN içeren toz karışımının ve 1650°C’de sinterlenmiş numunenin XRD analizi sonuçları.

Tüm XRD analiz sonuçları incelendiğinde, fazların karakteristik piklerinde gerçekleşen kaymalar haricinde, faz dönüşümü veya yeni faz oluşumunun gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

### 6.3 Mikroyapı Karakterizasyonu

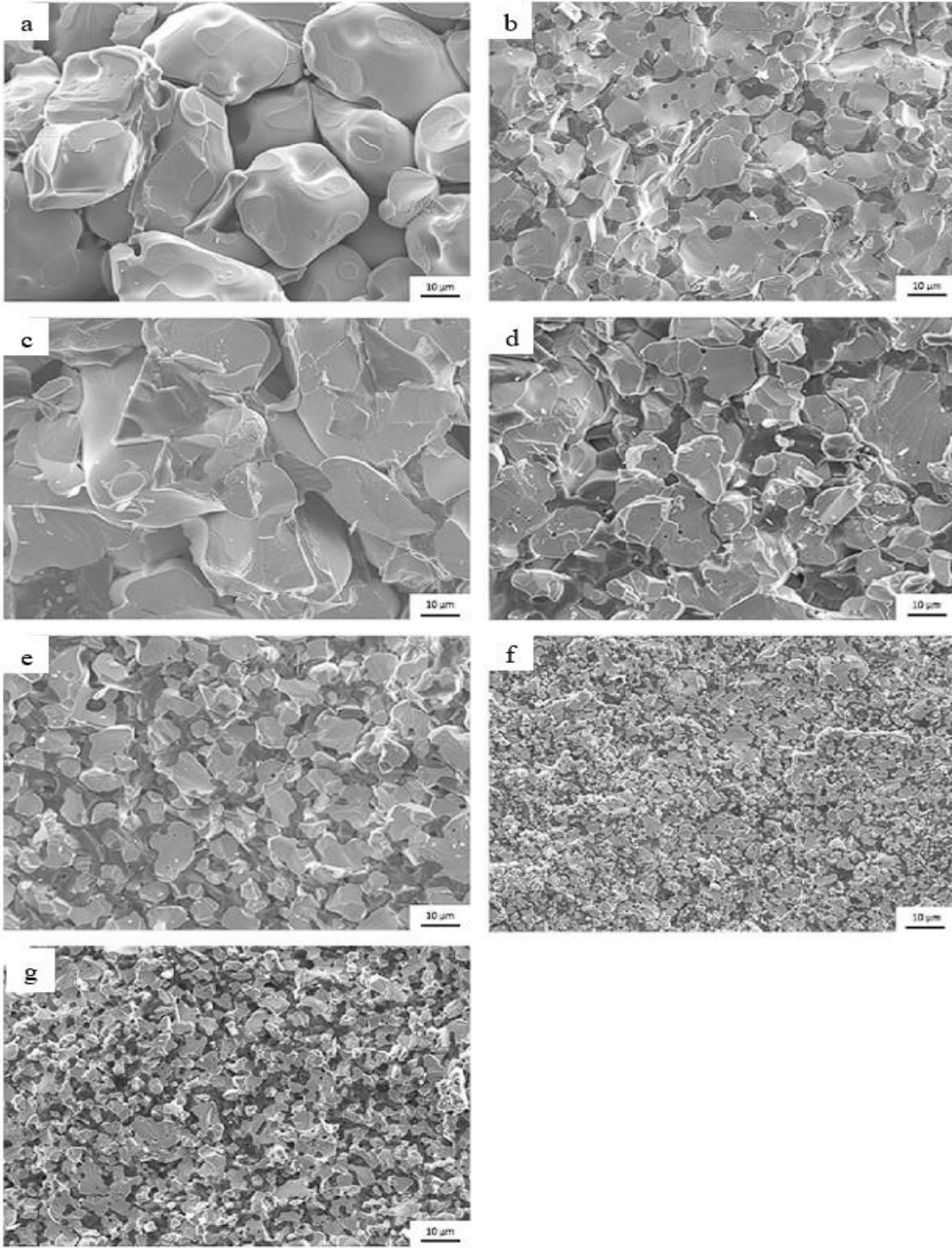
Şekil 6.16'da, 40 MPa basınçta, vakum ortamında, 1750°C SPS sıcaklığında 5 dk bekleme süresi ile sinterlenen 100Ta kodlu monolitik TaB<sub>2</sub> numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü verilmektedir. Relatif yoğunluk değeri (~%90) ile uyumlu bir mikroyapı elde edilmiştir. Üç tanenin birleşim noktalarında poroziteler gözlenmiştir.



**Şekil 6.16:** 1750°C - 40 MPa - 5 Dakika sinterlenen 100Ta numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü a) x550 b) x6000.

Şekil 6.17'de üretilen tüm TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. TaSi10-1750-40 numunesine ait mikroyapı incelemesi sonucunda (Şekil 6.17.a) bu bileşim ve SPS üretim koşulları için sinterlemenin tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir. TaSi20-1750-40 (Şekil 6.17.b) ve TaSi20-1750-50 (Şekil 6.17.c) kod'lu numunelerin mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında ise hacimce %20 SiC içeren kompozitte 1750°C SPS sıcaklığında basıncın 40 MPa'dan 50 MPa'ya yükseltilmesi relatif yoğunluğu ~%4 oranında arttırmıştır (Çizelge 6.1). Ancak bu durum taneleri kabalaştırmış ve ortalama tane boyutunda artışa neden olmuştur. Hacimce %30 SiC içeren sistemlerde (Şekil 6.17.d-Şekil 6.17.g) ise sinterlenme işleminin daha başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Hacimce %30 SiC içeren ikili kompozit için farklı sıcaklık ve basınç değerleri denenmiş ancak en yüksek relatif yoğunluk değerine TaSi30 kodlu numunenin üretim parametreleri (1650°C SPS sıcaklığı, 40MPa basınç ve 5 dk bekleme süresi) ile ulaşılmıştır. TaB<sub>2</sub>-

SiC-hBN kompozitlerinin oluşturulması için matris olarak bu bileşim ve üretim parametreleri seçilmiş, farklı hacim oranlarında hBN ilavesi bu bileşime yapılmıştır.

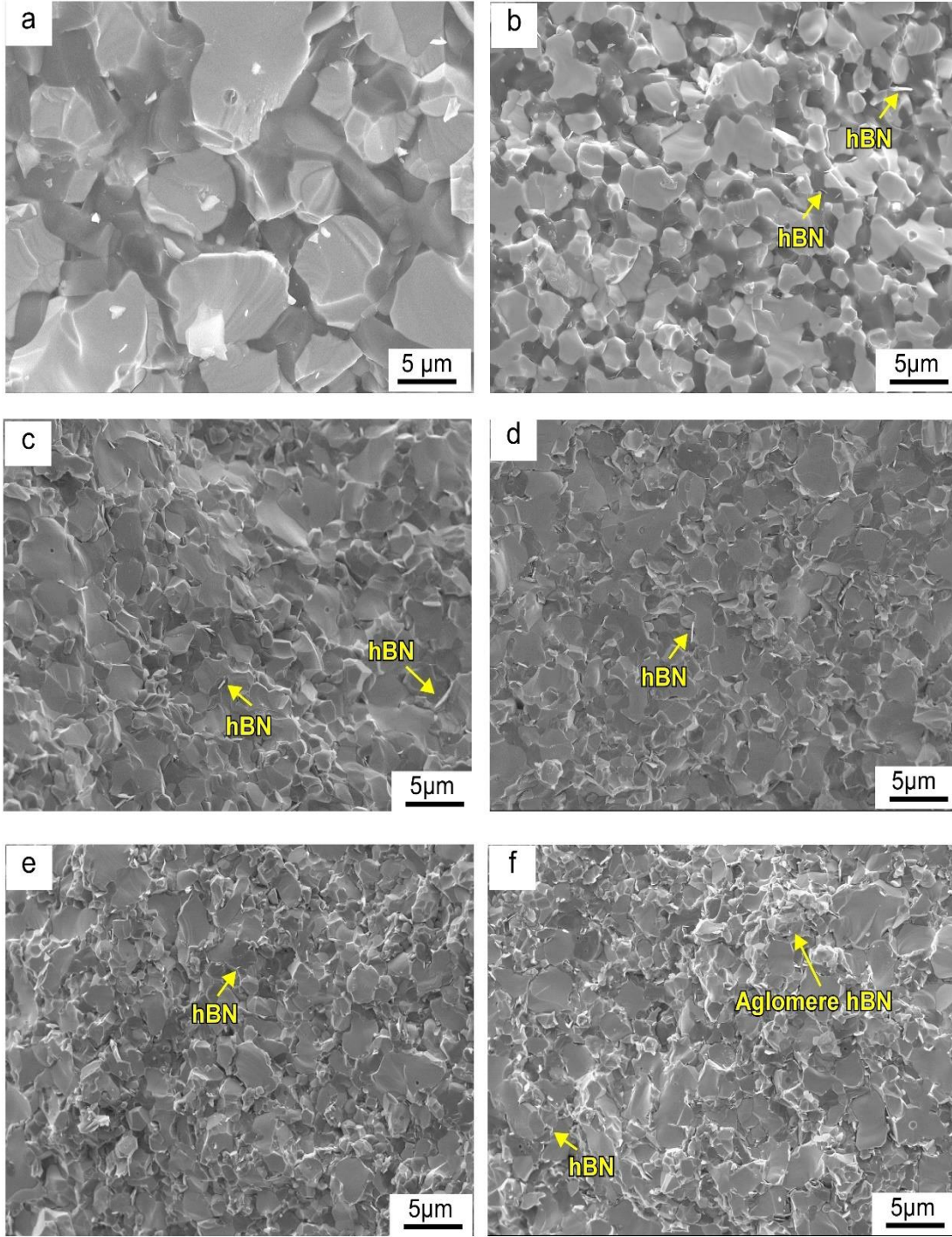


**Şekil 6.17:** a) TaSi10-1750-40, b) TaSi20-1750-40, c) TaSi20-1750-50, d) TaSi30-1700-40, e) TaSi30-1650-40, f) TaSi30-1500-50 ve g) TaSi30-1600-50 kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

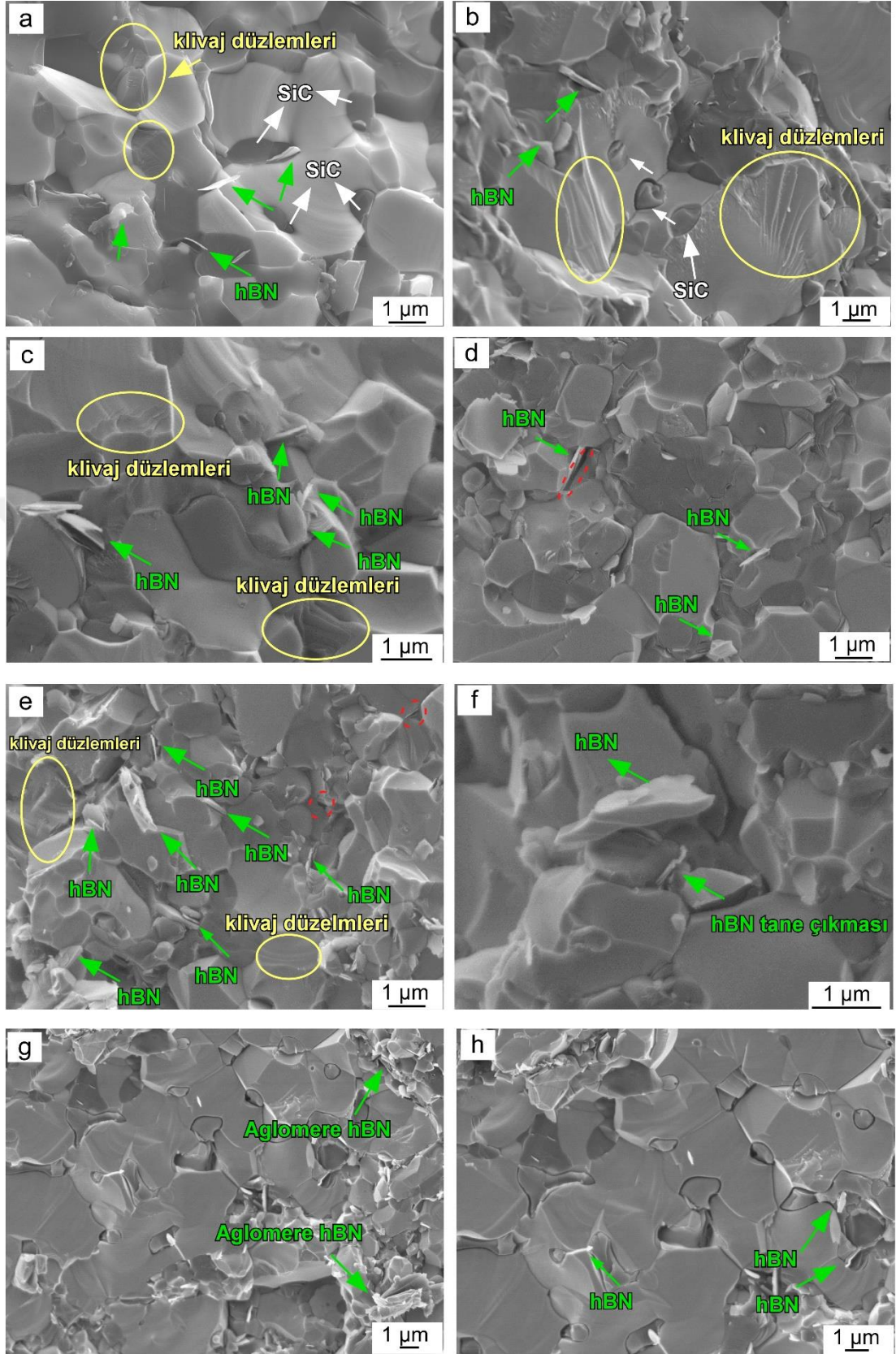
Matrisin belirlenmesinin ardından hacimce %1, 3, 5, 7 ve 10 hBN içeren TaSi29BN1, TaSi27BN3, TaSi25BN5, TaSi23BN7 ve TaSi20BN10 numunelerinin, matris bileşimi ile aynı parametrelerde (1650°C SPS sıcaklığı, 40MPa basınç ve 5 dk bekleme süresi)

üretimi gerçekleştirilmiştir. Matris ( $\text{TaSi30}$ ) ve  $\text{TaB}_2$ -SiC-hBN üçlü kompozitlerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 6.18'de verilmiştir. Mikroyapılarda görülen açık gri alanlar  $\text{TaB}_2$ , koyu bölgeler SiC ve beyaz bölgeler hBN partiküllerini göstermektedir. Matris malzemesine yapılan hBN ilavesi ile birlikte ortalama tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi olarak hBN plakalarının  $\text{TaB}_2$  ve SiC tanelerinin sınırlarına ve tanelerin üzerlerindeki boşluklara yerleşerek tanenin sıcaklık ve basınca karşı büyümesini baskılamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikroyapı görüntüleri bu düşüncüyü desteklemektedir. Literatürde de bu durumu destekleyen çalışmalar bulunmaktadır [37], [46], [53].  $\text{TaSi20BN10}$  numunesinde hBN plakaları aglomere olmuştur. Bu aglomerasyon Şekil 6.18.f'de görülmektedir. Bu durum, yüksek hBN içeren numunelerde yüksek relatif yoğunluk değerlerine ulaşamamasına neden olmuş olabilir. Şekil 6.18.a'da verilen mikroyapı ile Şekil 6.18.c-f'de verilen mikroyapılar karşılaştırıldığında, artan hBN ilavesi ile birlikte ortalama tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir.

hBN içeren numunelerin yüksek büyütme oranlarında alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 6.19'da verilmiştir. Şekil 6.19.a'daki sarı daireler, %1 hBN içeren numunede tane içi (transgranüler) kırılmanın karakteristiği olan klivaj düzlemlerini göstermektedir. Klivaj düzlemlerinin varlığı farklı oranlarda hBN içeren numunelere ait mikroyapı görüntülerinde de (Şekil 6.19.b-d) gözlenmiştir. Şekil 6.19.a'da beyaz ok ile gösterilmiş koyu gri bölgeler SiC tanelerini, yeşil ok ile gösterilmiş plakalar ise hBN'leri işaret etmektedir. Hacimce %5 hBN içeren  $\text{TaSi25BN5}$  numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsündeki (Şekil 6.19.d) kırmızı kesikli çizgiler, hBN ile matris taneleri arasındaki boşluğu göstermektedir. Benzer durum %7 hBN içeren numunenin kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde de (Şekil 6.19.e'de kırmızı kesikli çizgiler ile gösterilmiştir) mevcuttur. Bu durum, matris ( $\text{TaB}_2$ -SiC) ile hBN arasındaki ısı genleşme katsayısı farklılıklarından ve yüksek hacim oranında hBN içeriğinden kaynaklanıyor olabilir. Özellikle yüksek hacim oranına sahip hBN içeren numunelerde, hBN'lerin aglomerasyonu ve tabakaların üst üste gelmesi durumları gözlenmiştir.



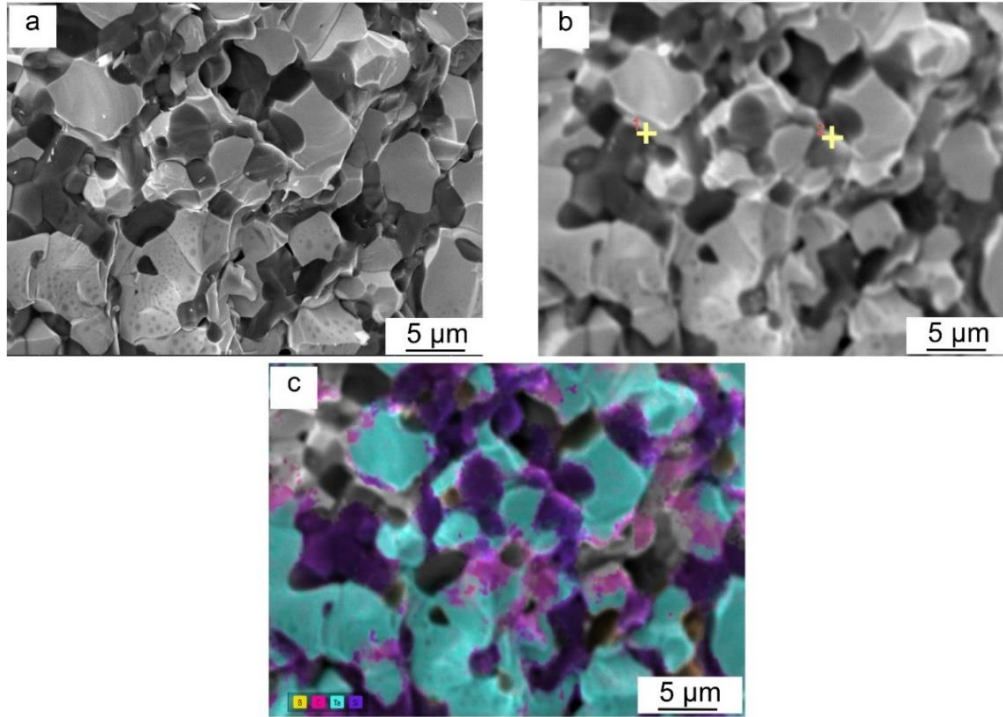
**Şekil 6.18:** a) TaSi30, b) TaSi29BN1, c) TaSi27BN3, d) TaSi25BN5, e) TaSi23BN7 ve f) TaSi20BN10 kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.



**Şekil 6.19:** a) TaSi<sub>29</sub>BN<sub>1</sub> x10000, b) TaSi<sub>27</sub>BN<sub>3</sub> x7500, c) TaSi<sub>27</sub>BN<sub>3</sub> x14000, d) TaSi<sub>25</sub>BN<sub>5</sub> x10000, e) TaSi<sub>23</sub>BN<sub>7</sub> x10000, f) TaSi<sub>23</sub>BN<sub>7</sub> x19000 ve g) TaSi<sub>20</sub>BN<sub>10</sub> x5000 h) TaSi<sub>20</sub>BN<sub>10</sub> x6500 kompozitlerinin yüksek büyütme kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

Şekil 6.19.d ve Şekil 6.19.e’de kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilen ve sırasıyla %5 ve %7 hBN içeren kompozitlerde genel yapıyı oluşturan eş eksenli benzer boyutlu tanelerin yanında boyutları  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  olan daha küçük tanelerin de yer aldığı görülmüştür. Şekil 6.19.f’de hBN’nin tane çıkması (pull-out) yapısı görülmektedir. Bu yapı gömülü takviye malzemesi olan hBN ile matris malzemesi arasında etkileşim yoluyla enerjiyi tüketmekte ve bu şekilde oluşan çatlağın ilerlemesinde bir direnç görevi görmektedir [51]. Mikroyapı karakterizasyonu sonucunda elde edilen görüntülerde (Şekil 6.18 ve Şekil 6.19) hBN plakalarının uygulanan SPS basıncına göre yönlenmediği görülmüştür.

Kırık yüzey mikroyapı karakterizasyonlarının yanı sıra TaSi30 ve TaSi29BN1 numunelerine elementel dağılım spektroskopisi (EDS) analizi (Thermofisher Axia ChemiSEM) yapılmıştır. TaSi30 numunesi için Şekil 6.20.a’da EDS analizi yapılan bölgenin mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.20.b’de ise EDS analizi yapılan noktalar gösterilmiştir. Analiz sonucu elde edilen atomik ve kütlece yüzdelere Çizelge 6.3’de verilmiştir.



**Şekil 6.20:** a) TaSi30 numunesinin EDS analizi için seçilen bölgenin SEM görüntüsü, b) TaSi30 numunesinin EDS analizi için seçilen iki noktasal alan ve c) TaSi30 numunesinin elementlere göre renklendirilmiş EDS analizi görüntüsü.

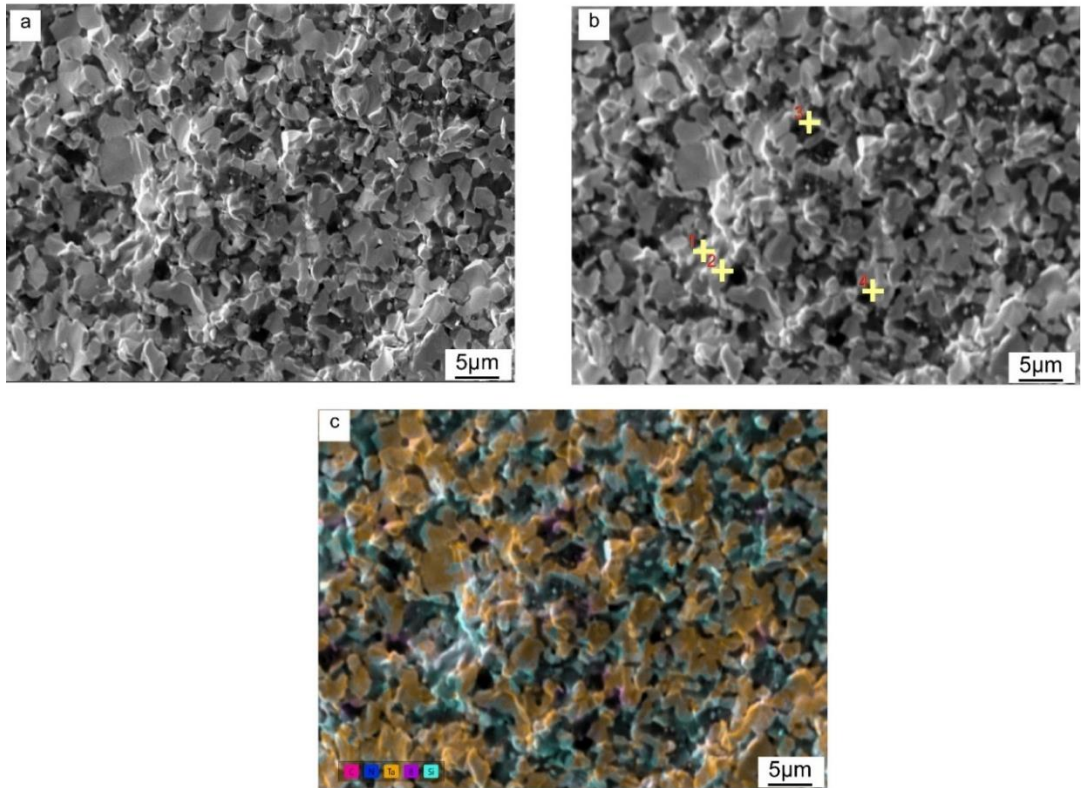
Analiz sonuçlarına göre cihazın analiz sistemi ile renklendirilmiş mikroyapı görüntüsü Şekil 6.20.c’de verilmiştir. Şeklin sol alt köşesinde renklerin hangi elementlere karşılık

geldiği verilmektedir. Buna göre ana matrisi TaB<sub>2</sub> tanelerinin oluşturduğu mikroyapıda SiC tanelerinin genellikle TaB<sub>2</sub>'nin tane sınırlarına yerleştiği belirlenmiştir. Bu durum Şekil 6.20.a'da verilen mikroyapı ile uyumludur.

**Çizelge 6.3:** TaSi30 numunesi için 1 ve 2 numaralı noktalardan yapılan EDS analizinde B, C, Si, Ta elementlerinin atomik/kütle oranları.

| Element   | Atomik (%) |         | Kütlece (%) |         |
|-----------|------------|---------|-------------|---------|
|           | Nokta 1    | Nokta 2 | Nokta 1     | Nokta 2 |
| <b>B</b>  | 17,6       | 13,4    | 5,7         | 7,5     |
| <b>C</b>  | 32,6       | 44,2    | 11,6        | 27,6    |
| <b>Si</b> | 40,7       | 42,1    | 34,0        | 61,5    |
| <b>Ta</b> | 9,1        | 0,4     | 48,7        | 3,4     |

Hacimce %1 hBN içeren TaSi29BN1 numunesinin EDS analizi için Şekil 6.21.a'da verilen mikroyapı görüntüsü kullanılmıştır. Şekil 6.21.b'de gösterildiği gibi seçilen dört noktadan EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları doğrultusunda elementlere göre renklendirilmiş görüntü Şekil 6.21.c'de, EDS sonuçları ise Çizelge 6.4'te verilmiştir.



**Şekil 6.21:** a) TaSi29BN1 numunesinin EDS analizi için seçilen bölgenin SEM görüntüsü, b) TaSi29BN1 numunesinin EDS analizi için seçilen noktasal alanları ve c) TaSi29BN1 numunesinin elementlere göre renklendirilmiş EDS analizi görüntüsü.

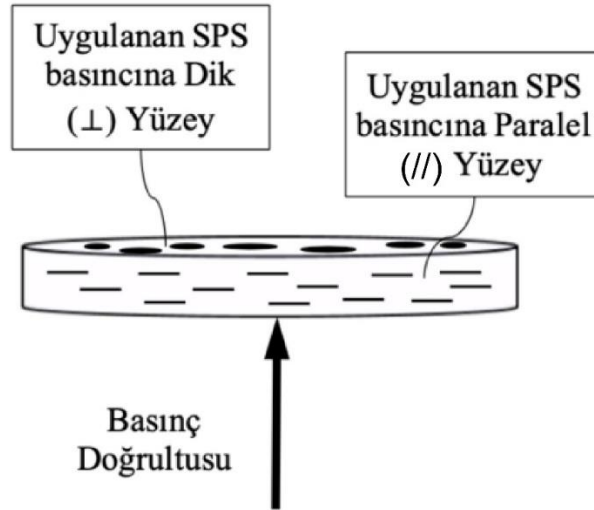
**Çizelge 6.4:** TaSi29BN1 numunesi için 1, 2, 3 ve 4 numaralı noktalardan yapılan EDS analizinde B, C, Si, Ta ve N elementlerinin atomik/kütle oranları.

| Element   | Atomik (%) / Kütlece (%) |             |             |             |
|-----------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
|           | Nokta 1                  | Nokta 2     | Nokta 3     | Nokta 4     |
| <b>B</b>  | 7,8 / 4,3                | 17,1 / 2,6  | 62,1 / 33,9 | 10,8 / 2,2  |
| <b>C</b>  | 48,2 / 29,8              | 36,2 / 6,2  | 20,9 / 12,6 | 19,2 / 4,4  |
| <b>Si</b> | 43,7 / 63,3              | 13,3 / 5,3  | 13,2 / 18,6 | 50,9 / 27,4 |
| <b>Ta</b> | 0,3 / 2,6                | 33,4 / 85,9 | 3,8 / 34,9  | 19,0 / 66,0 |

EDS analizi sonucunda TaSi29BN1 numunesinin üçüncü noktasından elde edilen analiz verilerine dayanılarak atomik (%) olarak bor ve karbon elementleri bakımından zengin bölgeler oluşmuş olabilir. Bu bölgeler oldukça küçük ve sınırlıdır (Şekil 6.21.c). Ayrıca bor ve karbonun hafif elementler olması nedeniyle analizin yapıldığı EDS sisteminde detekte edilebilirliğinin hassas olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. 4 numaralı noktadan yapılan analizde ise yine kompozit içerisinde Ta ve Si elementleri bakımından zengin bölgeler bulunabileceği çıkarımı yapılabilir. Ancak bu yapılar XRD analizi sonucunda tespit edilememiştir. Yapıda az miktarda ikincil fazlar bulunsada dahi porozimetre ile açık ve kapalı por miktarlarının ölçülmesi ile doğru relatif yoğunluk değerlerinin elde edildiği düşünülmektedir.

#### 6.4 Mekanik Özellikler

Monolitik TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri Çizelge 6.5'te verilmiştir. Mekanik özellikler üzerinde SPS işlemi esnasında uygulanan basıncın etkisinin olup olmadığının tespiti için SPS basınç yönüne paralel ve dik yüzeylerden en az 10 ölçüm alınarak ortalamaları ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler ile sistemde anizotropi olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 6.22'te uygulanan basınca dik (⊥) ve paralel (//) bölge şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 6.22:** SPS basınç yönüne dik ve paralel yüzeyler [35].

**Çizelge 6.5:** Monolitik TaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerinin vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

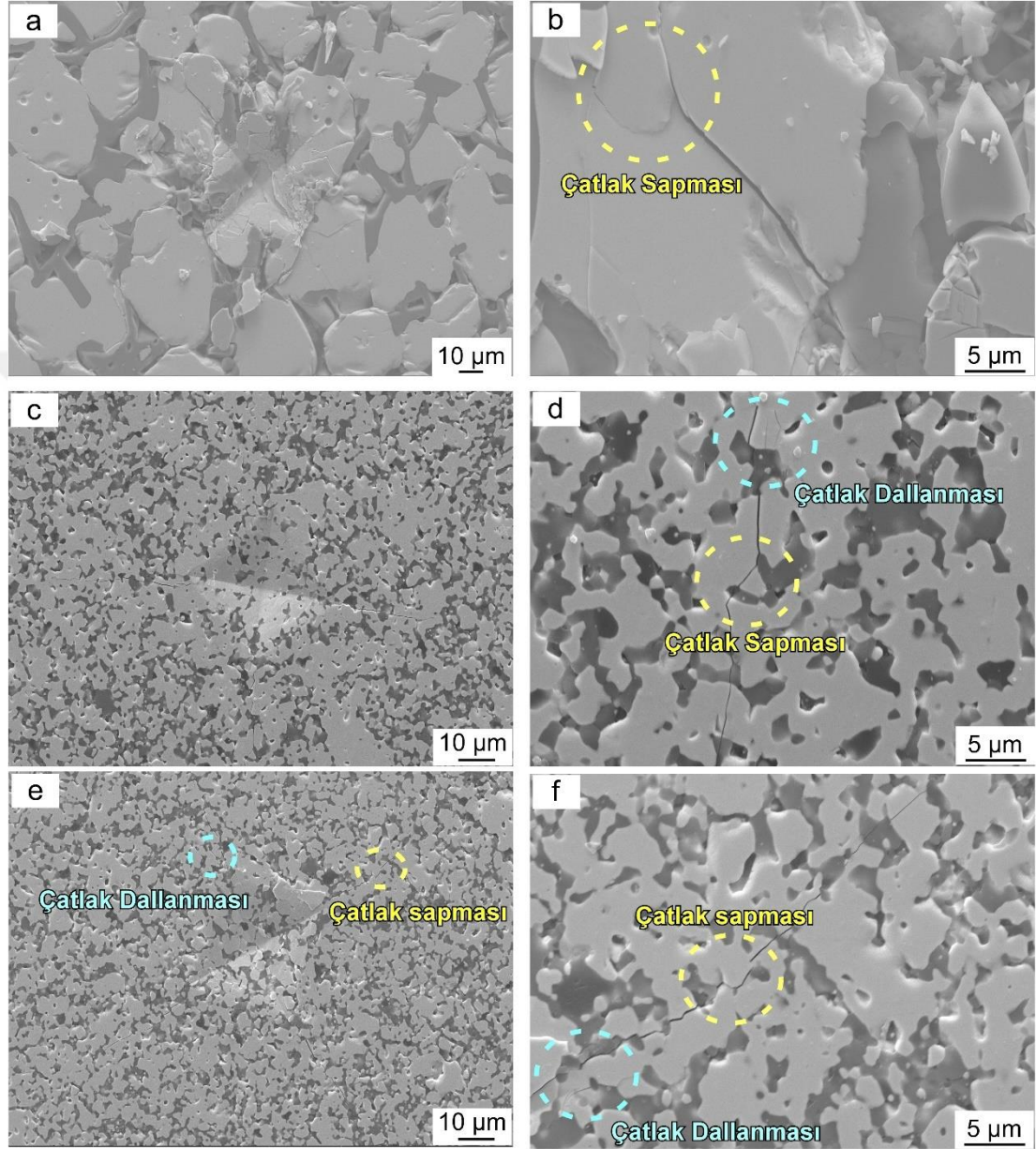
| Numune Kodları                | Vickers Mikrosertlik (GPa) |            | Kırılma Tokluğu (MPa·m <sup>1/2</sup> ) |           |
|-------------------------------|----------------------------|------------|-----------------------------------------|-----------|
|                               | ⊥                          | //         | ⊥                                       | //        |
| 100Ta                         | 19,1 ± 0,4                 | 19,0 ± 0,7 | 3,3 ± 0,1                               | 3,3 ± 0,1 |
| TaSi10-1750-40<br>(TaSi10)    | 7 ± ,08                    | 6,1 ± 1    | 3,9 ± 0,4                               | 4,1 ± 0,4 |
| TaSi20-1750-40<br>(TaSi20)    | 5,1 ± 0,4                  | 6,2 ± 0,6  | 4 ± 0,4                                 | 3,9 ± 0,5 |
| TaSi20-1750-50<br>(TaSi20-50) | 15,3 ± 0,8                 | -          | 5,9 ± 0,7                               | -         |
| TaSi30-1700-40                | 19 ± 1,5                   | 17,6 ± 1,6 | 3,9 ± 0,4                               | 3,5 ± 0,3 |
| TaSi30-1650-40<br>(TaSi30)    | 19 ± 1,6                   | 19,1 ± 1,1 | 3,8 ± 0,4                               | 3,4 ± 0,3 |
| TaSi30-1500-50                | 19,3 ± 0,7                 | 18 ± 0,3   | 4,8 ± 0,4                               | 5,3 ± 0,2 |
| TaSi30-1600-50                | 19,1 ± 0,9                 | 19 ± 0,7   | 4,7 ± 0,6                               | 4,7 ± 0,3 |
| TaSi29BN1                     | 19 ± 1,1                   | 19,4 ± 0,5 | 5,3 ± 0,4                               | 5,4 ± 0,4 |
| TaSi27BN3                     | 20,4 ± 0,7                 | 20,4 ± 0,6 | 5 ± 0,3                                 | 4,6 ± 0,2 |
| TaSi25BN5                     | 19,9 ± 0,5                 | 20,3 ± 0,5 | 4,9 ± 0,2                               | 5 ± 0,2   |
| TaSi23BN7                     | 19,4 ± 0,9                 | 18,8 ± 0,6 | 4,9 ± 0,4                               | 4,5 ± 0,5 |
| TaSi20BN10                    | 17,9 ± 0,8                 | 19 ± 1,1   | 5,1 ± 0,5                               | 4,7 ± 0,3 |

Monolitik TaB<sub>2</sub>'yi temsil eden 100Ta kodlu numunenin sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri sırasıyla ~19 GPa ve ~3,3 MPa·m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür. Bu tez çalışmasında elde edilen değerler literatüre göre [31], [32] daha düşüktür ve bu durumun düşük relatif yoğunluk (~%90) değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Önceki bölümlerde açıklandığı gibi, hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerinden hem mekanik özelliklerinin optimum değeri vermesi (~19 GPa sertlik ve ~3,8 MPa·m<sup>1/2</sup>) hem de relatif yoğunluğunun (~%94) diğer ikili kompozitlerden daha yüksek olması nedeniyle, farklı oranlarda hBN ilavesi TaSi30 bileşimine yapılmıştır. Bu sonuçlar literatürde Licheri [3], [4], [54] ve Gürçan [27] yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ile paraleldir. En iyi özelliklerin elde edildiği %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC kompoziti (TaSi30) için ölçülen ortalama Vickers sertlik ~19 GPa'dır. %1 hBN katkısı ortalama sertlik değerini etkilemezken, %3 ve %5 hBN katkısı ile oluşturulan kompozitlerde, matrise göre daha düşük teorik sertliği olan hBN'nin artan hacim oranına rağmen ortalama Vickers sertlik değerleri azalmamıştır. Bu durum hBN ile oluşan daha ince taneli mikroyapı (Şekil 6.18) ile ilgili olabilir. hBN içeren kompozitler ile elde edilen sertlik değerleri ~19-20 GPa arasındadır ve hBN katkı miktarına bağlı olarak önemli ölçüde değişim göstermemiştir.

İndentasyon kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde ise hacimce %30 SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompoziti için ölçülen değer SPS basınç yönüne paralel ve dik yüzeylerde sırasıyla ~3,4 ve ~3,8 MPa·m<sup>1/2</sup>'dir. Hacimce %1 hBN ilavesi ile kırılma tokluğu değeri ~%55 artarak ~5,3 MPa·m<sup>1/2</sup>'ye yükselmiştir. Yüksek hBN içeren kompozitler için ölçülen ortalama indentasyon kırılma tokluğu değerlerinde az miktarda düşme gözlenirse de tüm hBN içeren kompozitler için elde edilen kırılma tokluğu değerleri ikili kompozite (TaSi30) oranla daha yüksektir. Bu durum yüksek relatif yoğunluk (Çizelge 6.1), ince taneli mikroyapı ve hBN'nin aglomere olmadığı durumlarda yapıya sağladığı toklaştırma mekanizmaları ile ilgili olabilir. Literatürde iki boyutlu malzeme ilavesi ile kırılma tokluğu artışı çeşitli çalışmalarda raporlanmıştır [55]–[59]. Şekil 6.23'te hBN içermeyen TaSi30 numunesine ve en yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip üçlü kompozitlerden hacimce %1 ve %3 hBN içeren TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerine ait indentasyon izleri ve çatlak ilerleme mikroyapı görüntüleri verilmiştir. TaSi30 numunesinde (Şekil 6.23.a) çatlağın TaB<sub>2</sub> tanelerinin içinden geçtiği ancak SiC taneleri tarafından yönünün saptırıldığı (Şekil 6.23.b) belirlenmiştir. hBN içeren numunelerden, daha yüksek yoğunluk sebebiyle daha iyi ve belirgin indentasyon izleri (Şekil 6.23.c ve e) alındığı düşünülmektedir. hBN içeren üçlü kompozitlerde etkin toklaştırma mekanizmalarının çatlak sapması ve çatlak dallanması olduğu görülmüştür. SiC ve hBN çatlağın ilerleme

yönünü değiştirmeye (çatlak sapması) ve iki yeni çatlak olarak ayrılmaya (çatlak dallanması) zorlayarak daha fazla enerji tüketmesini sağlayarak, kırılma tokluğunu iyileştirmiş olabilir. Çatlak sapması mekanizmasında, etkili fazların tane sınırlarının çatlakın enerjisini sönümlemesi ile kırılma tokluğu iyileşmektedir [8].



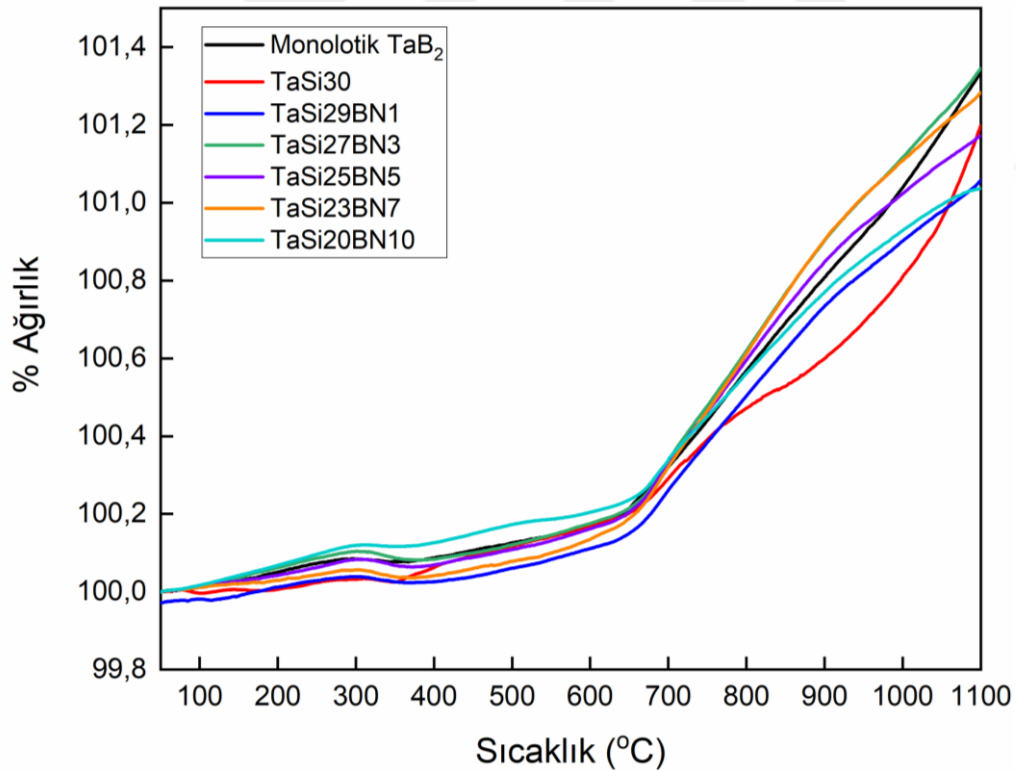
**Şekil 6.23:** TaSi30 için a) indentasyon izi, b) çatlak görüntüsü, TaSi29BN1 için c) indentasyon izi, d) çatlak görüntüsü, TaSi27BN3 için e) indentasyon izi, f) çatlak görüntüsü.

Taneler arasına gömülmüş olan hBN plakaları, aglomere olmayıp, yapıda homojen dağıldığı durumda matris ile etkileşimi sonucu çatlak ilerleme enerjisini tüketerek çatlakların genişlemesine ve ilerlemesine karşı direnç göstermektedir [60].

Bu tez çalışmasında TaB<sub>2</sub> esaslı numunelere ait elde edilen Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri literatürdeki çalışmalar [1], [3], [4], [27] ile uyumludur. Mekanik özelliklerin uygulanan SPS basınç yönüne bağlı olarak değişmediği belirlenmiştir.

## 6.5 Oksidasyon Davranışı

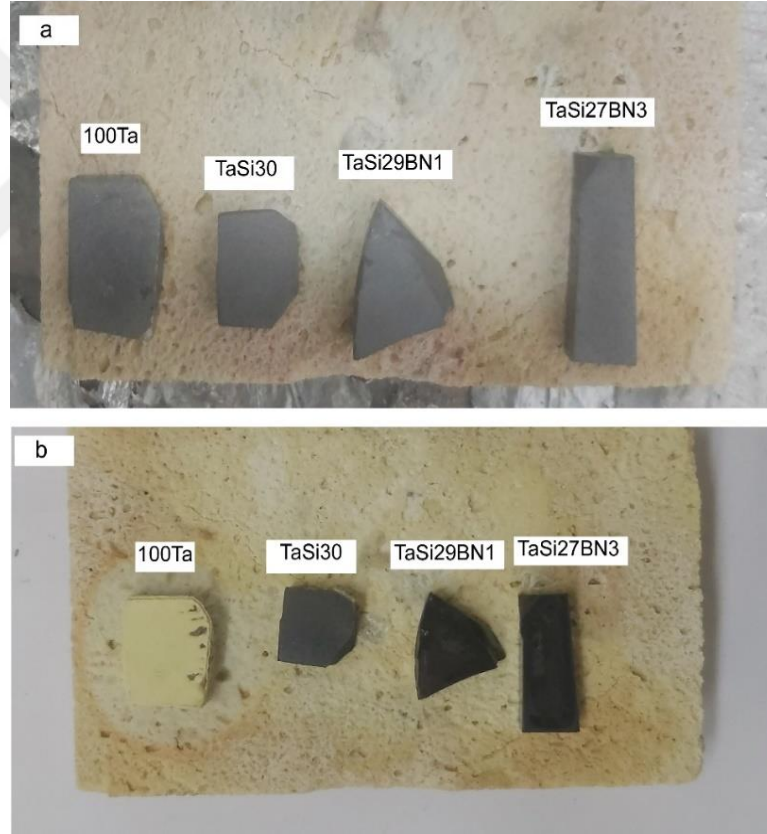
Monolitik TaB<sub>2</sub>, TaSi30 ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitlerinin oksidasyon davranışı için 25-1100°C arasında, sıcaklık artışı dakikada 10 derece olacak şekilde TG analizi yapılmıştır. TG analizi sonuçları Şekil 6.24'te verilmiştir. ~680°C sıcaklığa kadar numunelerde ağırlık artışı tespit edilmemiştir. Oda sıcaklığından 1100°C'ye kadar yapılan analizde tüm numunelerin ağırlık değişimleri birbirine yakın olup 680°C-1100°C ~%1 ağırlık kazanımı olduğu belirlenmiştir. Oksidasyon davranışı literatürde rapor edilen monolitik TaB<sub>2</sub> ve TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri ile benzerlik göstermektedir [4], [61], [62].



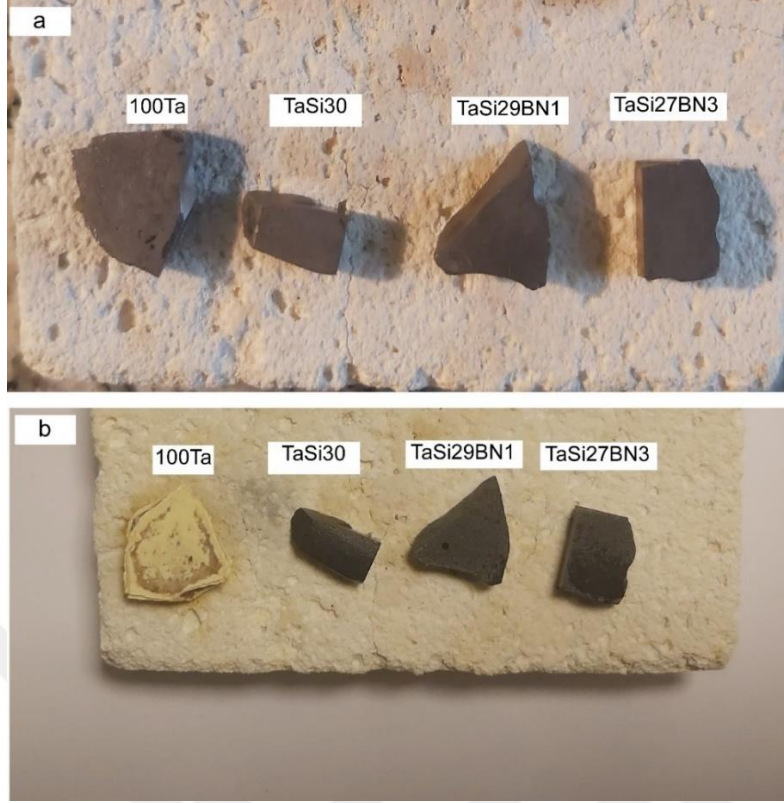
**Şekil 6.24:** 100Ta (Monolitik TaB<sub>2</sub>), TaSi30 ve hBN ilaveli TaSiBN numunelerinin DTA/TG analizi.

Numunelerin oksidasyon ile ağırlık değişimleri birbirlerine oldukça yakın (~%1) olduğundan hacimce %10 seviyesine kadar hBN katkısının oksidasyon dayanımında belirgin bir değişime sebep olmadığı belirlenmiştir.

Fırın oksidasyon testleri monolitik TaB<sub>2</sub>, TaSi30 ve hacimce %1 ve %3 hBN içeren üçlü TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerine uygulanmıştır. Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’da bu numunelerin oksidasyon öncesi ve 1100 ve 1200°C’de 180 dk oksidasyon testine tabi tutulduktan sonraki görüntüleri verilmiştir. Her iki oksidasyon test sıcaklığı için, oksidasyon sonrası TaB<sub>2</sub> esaslı numunelerin yapısal bütünlüklerini koruduğu, TaB<sub>2</sub> numunesinin beyaz-sarı bir tabaka ile kaplandığı gözlenmiştir. Oksidasyon sonrası TaB<sub>2</sub>’deki renk değişiminin sebebi oksidasyon sonucu Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [39], [63], [64] ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumu ile ilgilidir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> camsı bir faz ile yapıyı oksidasyona karşı bir miktar korur. Ancak düşük sıcaklıkta hızla buharlaşarak yapıda boşluklar oluşturur. Oksijenin bu boşluklardan ilerleyerek yapının dış kısmındaki ~1 mm’lik bölgeyi tamamen oksitlediği düşünülmektedir. Hacimce %30 SiC içeren ikili kompozitte ve hBN ilavesi yapılmış üçlü numunelerde bu renk değişimi gözlenmemiştir.



**Şekil 6.25:** TaB<sub>2</sub> esaslı numunelerin a) oksidasyon öncesi ve b) 1100°C’de 180 dk oksidasyon sonrası görüntüleri.



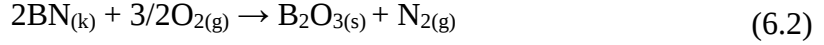
**Şekil 6.26:** TaB<sub>2</sub> esaslı numunelerin a) oksidasyon öncesi ve b) 1200°C’de 180 dk oksidasyon sonrası görüntüleri.

Çizelge 6.6’da 1100 ve 1200°C’de 180 dk oksidasyon sonrası TaB<sub>2</sub> esaslı numunelere ait normalize kütle değişimi (mg/cm<sup>2</sup>) değerleri verilmiştir. TaB<sub>2</sub>’deki ağırlık artışı diğer oksitlenen numunelere kıyasla her iki test sıcaklığında çok daha yüksektir. Bu sonuç numune görselleri ile uyumludur. SiC ve hBN içeren numunelerde oksidasyon sonrası daha az ağırlık artışı meydana gelmiştir.

**Çizelge 6.6:** 100Ta, TaSi30, TaSi29BN1 ve TaSi27BN3 numunelerinin 1100 ve 1200°C’de normalize kütle değişimi.

| Numune Kodu | Normalize Kütle Değişimi (mg/cm <sup>2</sup> ) |             |
|-------------|------------------------------------------------|-------------|
|             | 1100°C için                                    | 1200°C için |
| 100Ta       | 41,399                                         | 43,978      |
| TaSi30      | 4,504                                          | 9,851       |
| TaSi29BN1   | 1,433                                          | 4,083       |
| TaSi27BN3   | 1,217                                          | 3,950       |

SiC’nin oksitlenmesi ile camsı fazlar oluşmuş ve bu durum ilave oksijen geçişine bariyer oluşturarak oksidasyonun TaB<sub>2</sub>’ye oranla iyileşmesini sağlamıştır. Oksidasyon reaksiyonları Eşitlik 6.1 ve 6.2’te verilmiştir.



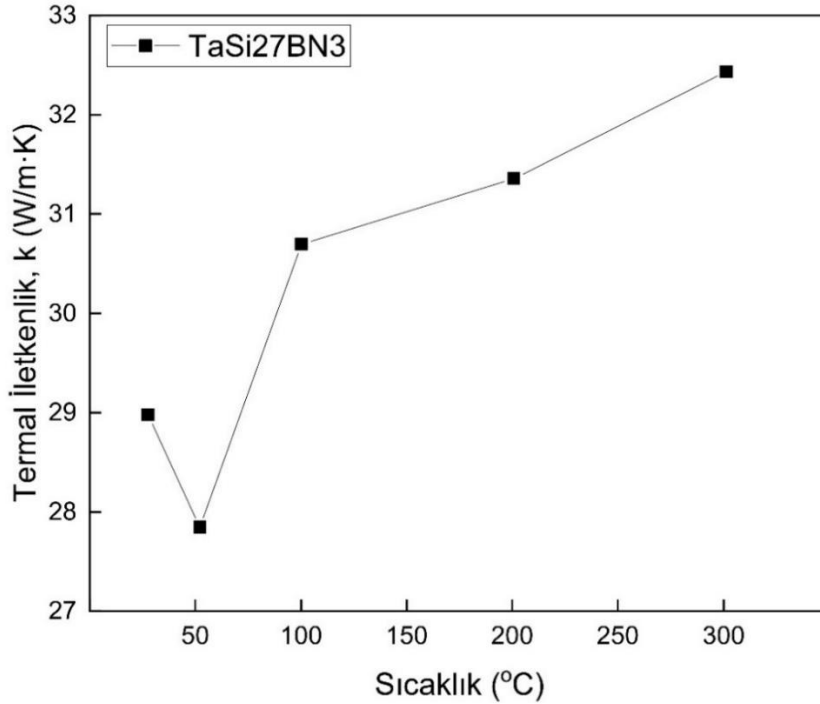
TaB<sub>2</sub>'ye eklenen %30 SiC ile birlikte oksidasyon davranışı önemli ölçüde iyileşmiştir. Bu iyileşme, metal borürlerin oksidasyonundan elde edilen ve çok uçucu olan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün, SiC'nin oksidasyonu sonucu oluşan SiO<sub>2</sub> ile birleşerek silikaca zengin borosilikat cam tabakasının oluşumu ile ilgili olabilir [3]. Oluşan bu tabaka hem oksijen difüzyonunu bariyer görevi görerek azaltır hem de camsı yapısı sayesinde yapıdan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buharlaşmasını azaltır. Bu sayede ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin oksidasyon direncini iyileştirebilir. Kompozit malzemeye hBN ilavesi ile birlikte de oksidasyon direncinin iyileştiği gözlenmiştir. Şekil 3.5'te gösterildiği üzere, bu çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan hBN ~800°C'ye kadar ağırlık artışı göstermemektedir. Bu durum, fırın oksidasyonu numunelerinden hBN hacim oranı en yüksek olan TaSi<sub>2</sub>7BN<sub>3</sub> numunesindeki az ağırlık artışını açıklamaktadır (Şekil 6.25). hBN, katkı oranına göre oksidasyon davranışına olumlu etki yapabilir. Bir diğer parametre ise hBN'lerin mikroyapıdaki konumları ile ilgilidir. Bu tez çalışmasında bazı bileşimler için hBN nanoplakaları TaB<sub>2</sub> ve SiC tanelerini sarmıştır. Tane sarması mekanizması taneleri sabitlemesi ve etrafında bir kabuk görevi görmesi ile birlikte oksijenin TaB<sub>2</sub> ve SiC tanelerine difüz olmasını zorlaştırarak kompozitin oksidasyon direncini arttırmış olabilir. hBN'nin matris tanelerini daha etkili sarma mekanizmasının gerçekleşmesiyle oksidasyon direncine etkisi daha iyi olabilir. Literatürde bu düşüncüyü destekleyen çalışmalar bulunmaktadır [57]. Lee ve ekibinin [38] çalışmasında hacimce %25,6 SiC içeren ve sıcak presleme yöntemi ile üretilen TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitine 1500°C'de hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) ve 1500°C'de 30 dakika bekleyecek şekilde fırın oksidasyonu yapılmıştır. TG analizinde parabolik kütle artışı tespit edilmiş ve bu artışın sebebinin TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitinin pasif oksidasyonu olduğu ifade edilmiştir. SiC'nin aktif oksidasyonu için sıcaklığın 1700-1800°C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Aynı çalışmada fırın oksidasyonu numunesinin mikroyapı görüntüsü incelenmiştir. Mikroyapı görüntülerinde oksidasyon sonrası malzemede üç katman olduğu tespit edilmiştir. Bunlar; i) SiO<sub>2</sub> katmanı, ii) SiC tükenmiş (depleted) katman ve iii) oksitlenmemiş TaB<sub>2</sub>-SiC bölgesidir. Bu bulgular, diğer yüksek sıcaklık borürlerine ait oksidasyon sonuçları ile de uyumludur [65].

## 6.6 Termal İletkenlik Analizi

Bu çalışmada en yüksek relatif yoğunluk (Çizelge 6.1), en optimal sertlik ve kırılma tokluğu (Çizelge 6.5) ve oksidasyon direnci (Çizelge 6.6) gösteren TaSi27BN3 numunesinin termal iletkenlik ( $W/m \cdot K$ ),  $C_p$  ( $J/g \cdot K$ ) ve termal difüzivite ( $mm^2/s$ ) ölçümleri yapılmıştır. TaSi27BN3 numunesinin yoğunluk değeri  $8,277 g/cm^3$  olarak tespit edilmiştir. Çizelge 6.7’de TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik ( $W/m \cdot K$ ),  $C_p$  ( $J/g \cdot K$ ) ve termal difüzivite ( $mm^2/s$ ) değerlerii ve Şekil 6.27’de TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik ( $k$ ) değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.7:** TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa göre termal difüzivite, termal iletkenlik ve  $C_p$  değerleri.

| Numune Kodu | Sıcaklık ( $^{\circ}C$ ) | Termal Difüzivite ( $mm^2/s$ ) | Termal İletkenlik ( $W/m \cdot K$ ) | $C_p$ ( $J/g \cdot K$ ) |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| TaSi27BN3   | Oda Sıcaklığı            | $9,148 \pm 0,138$              | $28,976 \pm 0,435$                  | 0,383                   |
|             | $52,2 \pm 0,2$           | $8,816 \pm 0,056$              | $27,845 \pm 0,169$                  | 0,382                   |
|             | $100,2 \pm 0,2$          | $8,176 \pm 0,017$              | $30,693 \pm 0,047$                  | 0,452                   |
|             | $200,5 \pm 0,2$          | $7,54 \pm 0,02$                | $31,308 \pm 0,084$                  | 0,503                   |
|             | $301,1 \pm 0,3$          | $7,236 \pm 0,008$              | $32,465 \pm 0,032$                  | 0,545                   |



**Şekil 6.27:** TaSi27BN3 numunesinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değeri değişimi grafiği.

TaSi27BN3 numunesine yapılan analizlerde her bir ölçüm üç tekrarlı alınmıştır. Genel olarak TaSi27BN3 numunesinin termal iletkenlik değeri için oda sıcaklığından 300°C'ye kadar ~30 W/m·K olduğu söylenebilir. Literatürdeki bazı çalışmaların aksine termal iletkenlik değeri sıcaklık artışı ile azalmamıştır. Bu durum Akın ve Kaya'nın yaptığı çalışma ile örtüşmektedir [65]. Monolitik TaB<sub>2</sub> (16 W/m·K) ile karşılaştırıldığında yapılan SiC ve hBN ilavesi ile TaSi27BN3 numunesinin termal iletkenlik değerinin oda sıcaklığında neredeyse iki katına yükseldiği söylenebilir.

TaB<sub>2</sub> matrisli kompozit malzemelerin termal özelliklerine yönelik literatürde çalışmış bir konu bulunmamaktadır. Hilmas ve ekibi [66] ZrB<sub>2</sub> ve HfB<sub>2</sub> ikincil faz ilavesinin SiC dahil olacak şekilde termal iletkenlik (k) değerini düşürdüğünü belirtmiştir. Bu düşüş SiC malzemesinin yarı iletken malzemeler grubunda yer almaktadır. Yarı iletken malzemeler borürlü malzemelere göre daha yalıtkan malzemelerdir. Tek tabakalı hBN için rapor edilen termal iletkenlik değeri (002) düzleminde 1700-2000 W/m·K'dir [67]. Akın ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada [68], takviye malzemesi olan GNP'nin hacimce yüzdesinin artışıyla birlikte oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değeri değişmemekle birlikte (~80 W/m·K) yüksek sıcaklıklarda önemli ölçüde düştüğü belirtilmiştir. Bu durumun GNP'lerin ve matris tanelerinin termal sınır direnci ve matris ile üst üste binmiş GNP'ler arasında boşluk oluşturması ile ilgili olabileceği belirtilmiştir. Akın ve Kaya'nın yaptıkları çalışma sonuçlarında [65], TiB<sub>2</sub>-SiC-GNP üçlü kompozitlerinin termal iletkenlik davranışının GNP konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlik gösterdiği, GNP ilavesi hacimce %1'den %3'e yükseldiğinde termal iletkenlik değerinin ~130'dan ~83 W/m·K değerine düştüğü belirtilmiştir. Bu duruma ek olarak, GNP ilavesi ile birlikte termal iletkenlik değerinin sıcaklığın artmasına rağmen kayda değer bir değişiklik göstermediği belirtilmiştir. Yüksek termal iletkenlik değerinin, yoğun mikroyapı ile alakalı olabileceği yorumu yapılmıştır.



## 7. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, monolitik TaB<sub>2</sub> ve hacimce farklı oranlarda  $\alpha$ -SiC içeren TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitleri farklı parametreler kullanılarak üretilmiştir. Özellikleri en optimum olan ikili kompozite hacimce %1,3,5,7,10 hBN ilavesi yapılarak TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri üretilmiştir.

- TaB<sub>2</sub>-SiC ikili kompozitlerinde artan SiC oranı ile birlikte daha yoğun yapılar elde edilmiştir. Relatif yoğunluğu en yüksek olan numune %94,08 değeri ile TaSi30 numunesi olmuştur. TaSi30 numunesi 1650°C - 40 MPa - 5 dakika sinterleme parametreleri ile üretilmiştir.
- Toz ve sinterlenmiş numunelerin XRD analiz sonuçlarına göre yeni faz oluşumunun gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Ancak EDS analizinde Ta ve Si elementleri ile B ve C elementlerinin grup olarak bulunduğu bölgeler tespit edilmiştir.
- SiC ilavesi ile Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.
- İkili kompozitlere yapılan hBN ilavesi ile birlikte relatif yoğunluk %99'un üzerine çıkmıştır. Üçlü kompozitler içerisinde en yüksek relatif yoğunluk %99,9 ile TaSi27BN3 numunesine aittir.
- Artan hekzagonal BN oranı ile birlikte mikroyapıda aglomere olmuş hBN'ler tespit edilmiştir. Aglomerasyon ile birlikte relatif yoğunluk değerleri düşüş göstermiştir.
- Tüm numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri incelendiğinde TaB<sub>2</sub>-SiC ikili ve TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN üçlü kompozitleri karışık kırılma moduna sahiptir. Ancak SiC oranı arttıkça taneler arası gevrek kırılma daha baskın hale gelmektedir.
- TaSi29BN1, TaSi27BN3, TaSi25BN5, TaSi23BN7 ve TaSi20BN10 numunelerinin sertlik değerleri arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. En düşük sertlik ~18,8 GPa ile TaSi23BN7 numunesine aittir. En yüksek sertlik ise ~20,4 GPa TaSi27BN3 numunesine aittir.

- En düşük kırılma tokluğu değeri  $\sim 4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  değeri ile TaSi23BN7 numunesine ait iken en yüksek kırılma tokluğu değeri  $\sim 5,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  değeri ile TaSi29BN1 numunesine aittir.
- hBN ilavesi ortalama tane boyutunu küçültmüştür. 1100°C ve 1200°C’de yapılan fırın oksidasyonu testleri sonucunda TaSi27BN3 numunesinin oksidasyona, monolitik TaB<sub>2</sub> numunesine göre  $\sim 33$  kat, TaSi30 numunesine göre de  $\sim 2,7$  kat daha dirençli olduğu tespit edilmiştir.
- Termal iletkenlik ölçümü sadece TaSi27BN3 numunesi için yapılmıştır. Ölçülen termal iletkenlik değeri ( $28,976 \pm 0,435 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) monolitik TaB<sub>2</sub>’nin ( $16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) yaklaşık 2 katıdır.

Özetle, SiC ilavesinin TaB<sub>2</sub>’nin yoğunlaşma davranışını  $\sim 6\%$  iyileştirdiği (relatif yoğunluk değeri  $\sim 90\%$ ’dan  $\sim 95\%$ ’e yükselmiştir.) ancak sertlik ve kırılma tokluğu değerlerini önemli ölçüde değiştirmedeği belirlenmiştir. SiC ilavesi ile monolitik TaB<sub>2</sub>’nin oksidasyon davranışını  $\sim 9$  kat iyileştirmiştir. Farklı hacim oranlarında hBN ilavesi ile oluşturulan TaB<sub>2</sub>-SiC-hBN kompozitleri ile monolitik TaB<sub>2</sub>’nin yoğunluğu  $\sim 10\%$  (relatif yoğunluk değeri  $\sim 90\%$ ’dan  $\sim 99\%$ ’a yükselmiştir.), Vickers mikrosertliği  $\sim 6\%$ , indentasyon kırılma tokluğu  $\sim 31\%$  ve oksidasyon direnci  $\sim 34$  kat gelişmiştir.

## 8. ÖNERİLER

- XRD ile tespit edilememiş fazların kontrolü TEM analizleri ile gerçekleştirilebilir.
- TaB<sub>2</sub> ve TaB<sub>2</sub> esaslı kompozitlerin optik özellikleri belirlenerek güneş kulelerinde toplayıcı malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
- Termal analizler ve aşınma testleri ile TaB<sub>2</sub> esaslı kompozitlerin havacılık ve uzay uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılabilir.
- hBN içeren TaB<sub>2</sub> esaslı kompozitlerin işlenebilirlik özellikleri belirlenebilir.



## KAYNAKÇA

- [1] **Akın, İ., Kaplan Akarsu, M., Sahin, F. ve Goller, G.** (2022). Comparative Study of Reactive and Non-reactive Spark Plasma Sintering Routes for The Production of TaB<sub>2</sub>-TaC Composites, *International Journal of Applied Ceramics Technology*, c. 19, ss. 332-343.  
doi: 10.21203/rs.3.rs-659977/v1.
- [2] **Yeh, C. L. ve Wang, H. J.** (2011). A comparative study on combustion synthesis of Ta-B compounds, *Ceram Int*, c. 37, sy 5, ss. 1569-1573.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2011.01.024.
- [3] **Licheri, R., Orrù, R., Musa, C. ve Cao, G.** (2010). Processing and Characterization of Zr-, Hf- and Ta-Based Ultra High Temperature Ceramics, içinde *12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART D*, Trans Tech Publications Ltd, ss.118-123.  
doi: 10.4028/www.scientific.net/ast.65.118.
- [4] **Licheri, R., Orrù, R., Musa, C. ve Cao, G.** (2010). Synthesis, densification and characterization of TaB<sub>2</sub>-SiC composites, *Ceram Int*, c. 36, sy 3, ss. 937-941. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.028.
- [5] **Fahrenholtz, W. Wuchina, E. Lee, W. ve Zhou, Y.** (2014) *Ultra-High Temperature Ceramics Materials For Extreme Environment Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [6] **Talmy, I. G., Zaykoski, J. A. ve Opeka M. M.** (2010). Synthesis, processing and properties of TaC-TaB<sub>2</sub>-C ceramics, *J Eur Ceram Soc*, c. 30, sy 11, ss. 2253-2263. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.032.
- [7] **Golla, B. R. Mukhopadhyay, A. Basu, B. ve Thimmappa, S. K.** (2020). Review on ultra-high temperature boride ceramics, *Progress in Materials Science*, c. 111. Elsevier Ltd.  
doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100651.
- [8] **Sairam, K. Sonber, J. K. Murthy, T. S. R. C. Subramanian, C. Fotedar, R. K. ve Hubli, R. C.** (2014). Reaction spark plasma sintering of niobium diboride, *Int J Refract Metals Hard Mater*, c. 43, ss. 259-262.  
doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.12.011.
- [9] **Chawla, K. K.** (2003). *Ceramic Matrix Composites*. Boston, MA: Springer US.
- [10] **Clyne, T. W. ve Hull, O.** (2019). *An Introduction to Composite Materials*, 3. bs. Cambrige: Cambrige University.
- [11] **Askeland ve Wright**, (2016). *The Science and Engineering of Materials*, 7. bs.
- [12] **Chunxiang, F. ve Zengyong, C.** (2018). *Composite Materials Engineering, Volume 1 Fundamentals of Composite Materials-Springer Singapore* (2018), c. 1. Springer Singapore.

- [13] **Chung, D. ve Zweben, C. (2000).** *Composites for Electronic Packaging and Thermal Management*. New York: Elsevier Science
- [14] **Chung, D. (1995)** *Materials for Electronic Packaging*. Washington: Butterworth-Heinemann
- [15] **Strong, B. A. (2008).** *Fundamentals of Composite Manufacturing- Materials, Methods and Applications*, 2. bs. Michigan: Society of Manufacturing Engineers.
- [16] **Chawla, K. (2012).** *Composite Materials Science and Engineering*, 3. bs. New York: Springer.
- [17] **Haghshenas, M. (2016).** Metal–Matrix Composites, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03950-3.
- [18] **Akhtar, F. (2014).** Ceramic reinforced high modulus steel composites: Processing, microstructure and properties, *Canadian Metallurgical Quarterly*, c. 53, sy 3, ss. 253-263. doi: 10.1179/1879139514Y.00000000135.
- [19] **Vasiliev, V. ve Morozov, E. (2001).** *Mechanics and Analysis of Composite Materials*, 1. bs. Oxford: Elsevier Science.
- [20] **Akin, İ. (2010).** ZrB<sub>2</sub> Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (Sps) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Erişim: 18 Mayıs 2023.
- [21] **Balasubramanian, M. (2013)** *Composite Materials and Processing*. Florida: CRC Prss.
- [22] **Low, J. (2014).** *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Philadelphia: Woodhead.
- [23] **Silva et. al. (2018).** The Ta-B system: Key experiments and thermodynamic modeling, *CALPHAD*, c. 63, ss. 107-115. doi: 10.1016/j.calphad.2018.08.012.
- [24] **Keihn, F. G. ve Keplin, E. J. (1967).** High - Temperature Thermal Expansion of Certain Group IV and Group V Diborides. *Journul of The American Ceramic Society*, c. 50, sy 2.
- [25] **Gürcan, K., Ayas, E. ve Gaşan, H. (2019).** Formation of TaB<sub>2</sub> powders from high energy ball milling and borothermal reduction process, *Mater Chem Phys*, c. 235. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121732.
- [26] **Hall, A., Ambrosini, A. ve Ho, C. (2012).** Solar Selective Coatings for Concentrating Solar Power Central Receivers, *AM&P Technical Articles*, c. 170, sy 1, ss. 28-32. doi: 10.31399/asm.amp.2012-01.p028.
- [27] **Gürcan, K. Inci, E. Sackan, I. Ayas, E. ve Gaşan, H. (2019).** Microstructures and mechanical properties of graphene platelets-reinforced spark plasma sintered tantalum diboride-silicon carbide composites”, *Mater Res Express*, c. 6, sy 11. doi: 10.1088/2053-1591/ab4f3a.

- [28] **Silvestroni, L. Guicciardi, S. Melandri, C. ve Sciti, D.** (2012). TaB<sub>2</sub>-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance, *J Eur Ceram Soc*, c. 32, sy 1, ss. 97-105.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.032.
- [29] **Sani, E. et. al.** (2023) Multi-Scale Femtosecond-Laser Texturing for Photothermal Efficiency Enhancement on Solar Absorbers Based on TaB<sub>2</sub> Ceramics, *Nanomaterials*, c. 13, sy 10, s. 1692.  
doi: 10.3390/nano13101692.
- [30] **Demirskyi, D. ve Vasylykiv, O.** (2016). Consolidation and grain growth of tantalum diboride during spark plasma sintering, *Ceram Int*, c. 42, sy 14, ss. 16396-16400.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.059.
- [31] **Musa, C. Orrù, R. Licheri, R. ve Cao, G.** (2011). Spark plasma synthesis and densification of TaB<sub>2</sub> by pulsed electric current sintering, *Mater Lett*, c. 65, sy 19-20, ss. 3080-3082.  
doi: 10.1016/j.matlet.2011.06.094.
- [32] **Zhang, X., Hilmas, G. E. ve Fahrenholtz, W. G.** (2008). Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB<sub>2</sub>, *Mater Lett*, c. 62, sy 27, ss. 4251-4253.  
doi: 10.1016/j.matlet.2008.06.052.
- [33] **Elliot, G. A. ve Lavendel, H. W.** (1968). Sintering of TaB<sub>2</sub>, *Sintering and Related Phenomena. Proceedings of the International Conference*, G. C. Kuczynski, N. A. Hooton, ve C. F. Gibbon, Ed., New York: Gordon and Breach Science, ss. 565-579
- [34] **Laszkiewicz-Łukasik, J., Jaworska, L., Putyra, P., Klimczyk, P. ve Garzel, G.** (2016). The influence of SPS heating rates on the synthesis reaction of tantalum diboride, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, c. 55, sy 4. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ss. 159-168.  
doi: 10.1016/j.bsecv.2016.03.001.
- [35] **Aslan C.** (2021). İki Boyutlu BN İlavesinin TiB<sub>2</sub>-SiC ve ZrB<sub>2</sub>-SiC Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
- [36] **Nyugen V.-H., et. al.** (2020). Role of co-addition of BN and SiC on microstructure of TiB<sub>2</sub>-based composites densified by SPS method – Elsevier Enhanced Reader, *Ceram Int*, c. 46, sy 11, ss. 18970-18975.
- [37] **Vafa, P. N., Kakroudi, G. M. ve Asl, S. M.** (2020). Role of h-BN content on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC composites, *Ceram Int*, c. 46, sy 13, ss. 21533-21541.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.255.
- [38] **Lee, S. J., Baek, S., Kang, E. S., Yong, S.-M. ve Kim, D. K.** (2011). Fabrication and Oxidation Behavior of Reactively Hot Pressed TaB<sub>2</sub>-SiC Ceramics, *Rev. Adv. Mater. Sci*, c. 28, ss. 21-25.

- [39] **Ren, X., Li, H., Fu, Q. ve Li, K.** (2014). Oxidation protective TaB<sub>2</sub>-SiC gradient coating to protect SiC-Si coated carbon/carbon composites against oxidation, *Compos B Eng*, c. 66, ss. 174-179.  
doi: 10.1016/j.compositesb.2014.05.021.
- [40] **Eichler, J. ve Lesniak, C.** (2008). Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications, *J Eur Ceram Soc*, c. 28, sy 5, ss. 1105-1109.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.005.
- [41] **Pakdel, A., Bando, Y. ve Golberg, D.** (2014). Nano boron nitride flatland, *Chemical Society Reviews*, c. 43, sy 3. Royal Society of Chemistry, ss. 934-959. doi: 10.1039/c3cs60260e.
- [42] **Chen ve Ying.** (2015) Nanotubes and nanosheets: functionalization and applications of boron nitride and other nanomaterials. *CRC Press*,
- [43] **Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., & Lux, B.** (2002). Boron nitrides—properties, synthesis and applications. In *High Performance Non-Oxide Ceramics II* (pp. 1-45). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [44] **Li, Cervenka, Watanabe, Taniguchi, ve Chen.** (2014). Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets, *ACS Nano*, c. 8, sy 2, ss. 1457-1462.  
doi: 10.1021/nn500059s.
- [45] **Liu, L. et. al,** (2008). Graphene oxidation: Thickness-dependent etching and strong chemical doping, *Nano Lett*, c. 8, sy 7, ss. 1965-1970.  
doi: 10.1021/nl0808684.
- [46] **Yue, C., Liu, W., Zhang, L., Zhang, T. ve Chen, Y.** (2013). Fracture toughness and toughening mechanisms in a (ZrB<sub>2</sub>-SiC) composite reinforced with boron nitride nanotubes and boron nitride nanoplatelets, *Scr Mater*, c. 68, sy 8, ss. 579-582.  
doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.005.
- [47] **Yavaş, B.** (2014), Monolitik ve Takviyeli Bor Karbür Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [48] **Büyüker, A.** (2022). h-BN İlavesinin Zirkonya İle Toklaştırılmış Alumina Seramiklerinin Mekanik Ve Biyouyumluluk Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [49] **Voisin, T., Monchoux, J. P. ve Couret, A.** (2019). Near-net shaping of titanium-aluminum jet engine turbine blades by SPS, içinde *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*, Springer International Publishing, 2019, ss. 713-737.  
doi: 10.1007/978-3-030-05327-7.

- [50] **Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. ve Marshall, D. B.** (1981). September 1981 A Critical Evaluation ,of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I 533, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 64, sy 9, ss. 533-538.  
doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [51] **Kaplan Akarsu, M.** (2022) “Borür Katı Çözeltilerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
- [52] **Nguyen, T. P. et al.** (2020). Densification behavior and microstructure development in TiB<sub>2</sub> ceramics doped with h-BN, *Ceram Int*, c. 46, sy 11, ss. 18970-18975.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.223.
- [53] **Wu, H. ve Zhang, W.** (2010). Fabrication and properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC-BN machinable ceramics, *J Eur Ceram Soc*, c. 30, sy 4, ss. 1035-1042.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.022.
- [54] **Musa, C., et al..** (2016). Processing, mechanical and optical properties of additive-free ZrC ceramics prepared by Spark Plasma Sintering, *Materials*, c. 9, sy 6.  
doi: 10.3390/ma9060489.
- [55] **Akarsu, M. K. ve Akin, I.** (2020). Mechanical properties and oxidation behavior of spark plasma sintered (Zr,Ti)B<sub>2</sub> ceramics with graphene nanoplatelets, *Ceram Int*, c. 46, sy 16, ss. 26109-26120.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.106.
- [56] **Akarsu, M. K. ve Akin, I.** (2021). Effects of graphene nanoplatelets and hexagonal boron nitride on spark plasma sintered (Zr,Nb)B<sub>2</sub> solid solutions, *J Alloys Compd*, c. 884.  
doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161110.
- [57] **Akarsu, M. K. ve Akin, I.** (2022). Production and characterization of spark plasma sintered (Ti,Nb)B<sub>2</sub> solid solutions with graphene nanoplatelets and hexagonal boron nitride, *Ceram Int*, c. 49, sy 4, ss. 5582-5594.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.155.
- [58] **Sun, G., Bi, J., Wang, W. ve Zhang, J.** (2018). Enhancing mechanical properties of fused silica composites by introducing well-dispersed boron nitride nanosheets, *Ceram Int*, c. 44, sy 5, ss. 5002-5009.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.096.
- [59] **Karthiselva, N. S., Murty, B. S. ve Bakshi, S. R.** (2018). Graphene nanoplatelets induce crystallographic texturing during reactive spark plasma sintering of titanium diboride, *Carbon N Y*, c. 133, ss. 323-334.  
doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.052.
- [60] **Chen, S. J., Li, C. Y., Wang, Q. ve Duan, W. H.** (2017). Reinforcing mechanism of graphene at atomic level: Friction, crack surface adhesion and 2D geometry, *Carbon N Y*, c. 114, ss. 557-565.  
doi: 10.1016/j.carbon.2016.12.034.

- [61] **Licheri, R. Musa, C., Orrù, R., Cao, G., Sciti, D. ve Silvestroni, L.** (2016). Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering, *J Alloys Compd*, c. 663, ss. 351-359. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.12.096.
- [62] **Zhang, X., Hilmas, G. E. ve Fahrenholtz, W. G.** (2008). Densification, mechanical properties, and oxidation resistance of TaC-TaB<sub>2</sub> ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 91, sy 12, ss. 4129-4132. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02780.x.
- [63] **Ren, X. et. al., (2020).** Influence of MoSi<sub>2</sub> on oxidation protective ability of TaB<sub>2</sub>-SiC coating in oxygen-containing environments within a broad temperature range, *Journal of Advanced Ceramics*, c. 9, sy 6, ss. 703-715. doi: 10.1007/s40145-020-0406-5.
- [64] **Ren, X., Li, H., Fu, Q. ve Li, K.** (2014). Ultra-high temperature ceramic TaB<sub>2</sub>-TaC-SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites, *Ceram Int*, c. 40, sy 7 PART A, ss. 9419-9425. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.013.
- [65] **Akin, I. ve Kaya, O.** (2017). Microstructures and properties of silicon carbide- and graphene nanoplatelet-reinforced titanium diboride composites, *J Alloys Compd*, c. 729, ss. 949-959. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.244.
- [66] **Harrington, G. J. ve Hilmas, G. E.** (2014). Thermal conductivity of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>, içinde *Thermal conductivity of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*, Wiley, ss. 197-235.
- [67] **Lee, D., Lee, S., Byun, S., Paik, K. W. ve Song, S. H.** (2018). Novel dielectric BN/epoxy nanocomposites with enhanced heat dissipation performance for electronic packaging, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, c. 107, ss. 217-223. doi: 10.1016/j.compositesa.2018.01.009.
- [68] **Akin, I., Ocak, B. C., Sahin, F. ve Goller, G.** (2019). Effects of SiC and SiC-GNP additions on the mechanical properties and oxidation behavior of NbB<sub>2</sub>, *Journal of Asian Ceramic Societies*, c. 7, sy 2, ss. 170-182. doi: 10.1080/21870764.2019.1595929

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Taha Can YAŞGÜL

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya - Metalurji Fakültesi, Metalurji - Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : Devam Ediyor, İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021-2023 yılları arasında 2021-31-07-20E-001 Numaralı TENMAK BOREN Projesinde proje bursiyeri olarak görev aldı.
- Kasım 2022 – Halen: Proje Bursiyeri, 122M818 numaralı TÜBİTAK projesi
- Aralık 2022 – Halen: Araştırma Görevlisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya - Metalurji Bölümü