

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN VE BOR NİTRÜR KATKILARININ TİTANYUM DİBORÜR –
TİTANYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beste Ecem KAYAR

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN VE BOR NİTRÜR KATKILARININ TİTANYUM DİBORÜR –
TİTANYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Beste Ecem KAYAR
(521201002)**

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

**INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF GRAPHENE AND BORON NITRIDE
ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF TITANIUM DIBORIDE – TITANIUM
CARBIDE COMPOSITES**

M.Sc. THESIS

**Beste Ecem KAYAR
(521201002)**

Department of Materials Science and Engineering

Materials Science and Engineering Programme

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

JUNE 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 521201002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Beste Ecem KAYAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GRAFEN VE BOR NİTRÜR KATKILARININ TİTANYUM DİBORÜR – TİTANYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” 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 : 26 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 06 Haziran 2023





Aileme ve arkadaşlarıma,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans araştırmam sürecinde Sayın Danışmanım Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya her konuda desteğini esirgemediği ve tecrübelerini paylaşarak çalışmamı başarıyla sonuca ulaştırmamı sağladığı için teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması sırasında, numunelerin üretimi ve karakterizasyonunda Spark Plazma Sinterleme (SPS) cihazı ve Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarını kullanma imkanı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Gültekin Göller'e teşekkür ederim.

MYL-2021-43326 proje kodlu tez çalışmasının deneysel süreci için destek sağlayan İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda numune hazırlığı ve karakterizasyonu sürecini yürütmem için olanak tanıyan Sayın Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımcı olan Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarı Teknisyeni Sayın Hüseyin SEZER'e, Dr. Melis KAPLAN AKARSU'ya, aşınma deneyleri için Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU ve Sayın Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, toz hazırlama aşamasında ultrasonik karıştırma cihazının kullanımı için Sayın Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e laboratuvarında çalışmalarımı yürütmeme imkan sağladıkları için aşınma testlerini gerçekleştiren Araş. Gör. Mertcan KABA ve Araş. Gör. Erdem BALCI'ya, toz hazırlama aşamasını tamamlamam için yardımcı olan Araş Gör. Emir Can UYSAL ve Araş. Gör. Duygu YEŞİLTEPE'ye teşekkür ederim.

Tez çalışması sürecinde bana destek olan laboratuvar ekip arkadaşlarım Araş. Gör. Taha Can YAŞGÜL, Yük. Müh. Gizem Özge KAYAN, Met. Müh. Tunçay Begüm YAZICI, Met. Müh. Buse Nur AKÇAY, Met. Müh. Gizem KÖSRETAŞ ve Met. Müh. Hilal BAHADIR'a emekleri için minnetlerimi sunarım.

Mayıs 2023

Beste Ecem KAYAR
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. AŞINMA UYGULAMALARI İÇİN POTANSİYEL SERAMİKLER	3
2.1 Titanyum Diborür.....	3
2.1.1 Titanyum diborür faz diyagramı	3
2.1.2 Titanyum diborür kristal yapısı	4
2.1.3 Titanyum diborür üretim yöntemleri.....	5
2.1.3.1 Karbotermik reaksiyon ile üretim	5
2.1.3.2 Metalotermik reaksiyon ile üretim	6
2.1.3.3 Sol-jel yöntemi ile üretim.....	7
2.1.3.4 Ergimiş tuz elektrolizi ile üretim	8
2.1.4 Titanyum diborürün kullanım alanları	8
2.1.5 Titanyum diborürün sınırlayıcı özellikleri	9
3. TİTANYUM DİBORÜR ESASLI SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER	11
3.1 Seramik Katkılar	11
3.2 Titanyum Karbür	11
3.2.1 Titanyum karbür faz diyagramı.....	11
3.2.2 Titanyum karbür kristal yapısı ve özellikleri	12
3.2.3 Titanyum karbür kullanım alanları	13
3.3 Titanyum Diborür-Titanyum Karbür İkili Kompozitleri	13
3.3.1 TiB ₂ -TiC kristal yapı uyumu.....	13
3.3.2 TiB ₂ -TiC faz diyagramı	14
3.3.3 TiB ₂ -TiC ile ilgili literatür çalışmaları.....	15
4. TABAKALI MALZEME KATKILI KOMPOZİTLER	19
4.1 Grafen Nanoplaka	19
4.1.1 Grafen nanoplaka özellikleri	20
4.1.2 Grafen nanoplaka üretim yöntemleri	20
4.1.3 Grafen nanoplakaların ilave olarak kompozit içerisinde kullanımı	20
4.2 Hekzagonal Bor Nitrür	21
4.2.1 Hekzagonal bor nitrür özellikleri	22
4.3 GNP ve hBN Katkılı Kompozitler	22

5. SİNERLEME	27
5.1 Geleneksel Sinterleme	27
5.1.1 Sıcak presleme.....	27
5.1.2 Sıcak isostatik presleme	28
5.2 Mikrodalga Sinterleme	28
5.3 Spark Plazma Sinterlemesi (SPS).....	29
5.3.1 SPS çalışma prensibi	29
5.3.1.1 Ekipman ve sinterleme aşamaları.....	29
5.3.1.2 SPS mekanizması	30
5.3.2 Partikül sinterlenme modeli	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
6.1 Kullanılan Başlangıç Malzemeleri	33
6.2 Toz Bileşimlerinin Hazırlanması.....	33
6.2.1 TiB ₂ -TiC tozlarının hazırlanması	35
6.2.2 GNP katkılı TiB ₂ -TiC tozlarının hazırlanması.....	36
6.2.3 BN katkılı TiB ₂ -TiC tozlarının hazırlanması	36
6.3 Numunelerin Sinterlenmesi	37
6.4 Numune Karakterizasyonu	38
6.4.1 Numune hazırlanması.....	38
6.4.2 X-ışını difraktometresi	38
6.4.3 Yoğunluk ölçümü ve yoğunlaşma davranışı	38
6.4.4 Sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri	39
6.4.5 Mikroyapı karakterizasyonu.....	40
6.5 Aşınma Testleri	40
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	41
7.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi	41
7.2 Faz Analizleri	50
7.3 Mikroyapı Karakterizasyonu	56
7.4 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	63
7.5 Aşınma Testleri	68
8. GENEL SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

GNP	: Grafen Nanoplaka
hBN	: Hekzagonal Bor Nitrür
HPCS	: Yüksek Basınçlı Kendiliğinden Yanma Sentezi
HPS	: Yüksek Basınçlı Sinterleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
SPS	: Spark Plazma Sinterlemesi
TiB₂	: Titanyum Diborür
TiC	: Titanyum Karbür
XRD	: X-Işını Difraktometresi



SEMBOLLER

ρ	: Numune yoğunluğu
A	: Numunenin havadaki ağırlığı
B	: Numunenin kullanılan sıvıdaki ağırlığı
ρ_0	: Kullanılan sıvının yoğunluğu
ρ_L	: Havanın yoğunluğu
H_V	: Vickers sertliği
F	: İz yükü
K_{IC}	: Kırılma tokluğu
C	: Toplam radyal çatlak uzunluğu ortalaması
E	: Elastiklik modülü
W_s	: Özgül aşınma miktarı
Δm	: Ağırlık kaybı
S	: Aşınma mesafesi



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: TiB ₂ 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri.....	5
Çizelge 3.1: TiC fiziksel ve mekanik özellikleri	12
Çizelge 3.2: TiB ₂ /TiC kompozitlerinin farklı üretim yöntemleri.	16
Çizelge 4.1: İki boyutlu grafenin özellikleri.....	20
Çizelge 4.2: Hekzagonal bor nitrür genel özellikleri.....	22
Çizelge 4.3: Literatürde GNP katkılı kompozitler üzerine yapılan çalışmalar.....	23
Çizelge 4.4: Literatürde hBN katkılı kompozitler üzerine yapılan çalışmalar.	25
Çizelge 6.1: Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının özellikleri.	34
Çizelge 6.2: Çalışmada hazırlanan numune bileşimleri.	34
Çizelge 7.1: 1700°C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile sinterlenmiş numunelere ait relatif yoğunluk, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	41
Çizelge 7.2: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ ve TiB ₂ -TiC numunelerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.	44
Çizelge 7.3: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-GNP kompozitlerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.	47
Çizelge 7.4: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-BN kompozitlerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.	50
Çizelge 7.5: 1700°C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile sinterlenen numunelere ait Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri.	64
Çizelge 7.6: 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ esaslı kompozitlerin aşınma testi sonuçları.	69



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Titanyum-bor faz denge diyagramı	4
Şekil 2.2: (a) AlB_2 yapısına bağlı TiB_2 şematik gösterimi, (b) bor ağının üstünde ve altında yer alan metal atomlarıyla bor atomlarının altıgen ağının gösterimi.....	4
Şekil 2.3: Farklı karşı gövdelere karşı TiB_2 ve TiB_2 bazlı sermet için CoF ile aşınma oranındaki farklılıklar.....	9
Şekil 3.1: Ti-C faz denge diyagramı.....	11
Şekil 3.2: TiC kristal yapısı	12
Şekil 3.3: Bir çökelti-matris sınırında titanyum atomlarının yönlenmesi.....	13
Şekil 3.4: TiC- TiB_2 sisteminin deneysel faz diyagramı.....	14
Şekil 4.1: (a) tek grafen katmanı, (b) grafen oksit kimyasal yapısı, (c) grafen nanoplakaların kimyasal yapısı	19
Şekil 4.2: Hekzagonal bor nitrür kristal yapısı (a) Kafes yapısında bor ve azot atomlarının petek dizilimi (b) Altıgen bor nitrür atom düzlemlerinin istiflenmesi	22
Şekil 5.1: Sıcak presleme çalışma prensibi.....	27
Şekil 5.2: Sıcak isostatik presleme çalışma prensibi	28
Şekil 5.3: Spark plazma sinterlemesi temel konstrüksiyonu	29
Şekil 5.4: SPS’te darbeli akımın şematik gösterimi	30
Şekil 5.5: Açık-kapalı doğru akım etkileri	31
Şekil 5.6: Partiküllerin noktasal temasıyla başlayan sinterleme esnasında porların yapısının değişimi	31
Şekil 6.1: hBN tozu mikroyapı SEM görüntüsü a) ultrasonikasyon öncesi ve b) ultrasonikasyon sonrası.	35
Şekil 6.2: TiB_2 -TiC tozlarının hazırlanma adımları.	35
Şekil 6.3: İki boyutlu GNP ve hBN katkılı TiB_2 -TiC toz hazırlama akış şeması.....	36
Şekil 6.4: Spark plazma sinterleme sistemi	37
Şekil 6.5: Medyan çatlak modeli	39
Şekil 7.1: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 ve TiB_2 -TiC numunelerine ait relatif yoğunluk değerleri.	42
Şekil 7.2: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 ve TiB_2 -TiC numunelerine ait çekilme eğrileri.....	43
Şekil 7.3: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 -TiC-GNP kompozitlerine ait relatif yoğunluk değerleri.	46
Şekil 7.4: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 -TiC-GNP numunelerine ait çekilme eğrileri.....	47
Şekil 7.5: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 -TiC-BN kompozitlerine ait çekilme eğrileri.....	49
Şekil 7.6: $1700^{\circ}C$ ’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 numunesine ait XRD diyagramı.....	50

Şekil 7.7: TiB ₂ -TiC bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.	51
Şekil 7.8: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC kompozitlerine ait XRD diyagramları.	52
Şekil 7.9: TiB ₂ -TiC-GNP bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.	53
Şekil 7.10: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-GNP kompozitlerine ait XRD diyagramları.	54
Şekil 7.11: TiB ₂ -TiC-BN bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.	55
Şekil 7.12: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-BN kompozitlerine ait XRD diyagramları.	56
Şekil 7.13: 1700°C’de 40 MPa basınç altında SPS ile üretilmiş monolitik TiB ₂ numunesinin (a) x1500 (b) x2000 büyütmede kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.	57
Şekil 7.14: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC kompozitlerinin x1500 ve x3500 büyütmede alınmış kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) ve (b) 90B10C, (c) ve (d) 85B15C, (e) ve (f) 80B20C, (g) ve (h) 70B30C.	58
Şekil 7.15: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-GNP kompozitlerinin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) ve (b) B19C1G, (c) B18C2G, (d) B17C3G.	60
Şekil 7.16: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-GNP kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B19C1G, (b) ve (c) B18C2G, (d) ve (e) B17C3G. Not: Büyütmeler farklıdır.	61
Şekil 7.17: 1700 °C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-BN kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B18C2N ve (b) B17C3N. Not: Büyütmeler farklıdır.	62
Şekil 7.18: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB ₂ -TiC-BN kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B18C2N, (b) ve (c) B17C3N. Not: Büyütmeler farklıdır.	63
Şekil 7.19: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş (a) ve (b) 80B20C (c) ve (d) B18C2G, (e) ve (f) B18C2N numunelerinin çatlak izi SEM görüntüleri. Not: Büyütmeler farklıdır.	67
Şekil 7.20: 100T, 80B20C, B18C2G ve B18C2N numuneleri için (a) kayma mesafesi boyunca sürtünme katsayısı ilişkisi, (b) Ortalama sürtünme katsayısı.	70
Şekil 7.21: Aşınma testleri 2D profilometre analiz sonuçları (a) 100T, (b) 80B20C, (c) B18C2G ve (d) B18C2N.	71
Şekil 7.22: X200 büyütmede aşınma izleri optik mikroskop görüntüleri (a)100T, (b)80B20C, (c)B18C2G ve (d)B18C2N.	72

GRAFEN VE BOR NİTRÜR KATKILARININ TİTANYUM DİBORÜR – TİTANYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Yüksek ergime sıcaklığı ve sertliğe sahip titanyum diborür (TiB_2), nozul, elektrot malzemesi, aşınmaya dayanıklı ve yüksek sıcaklık koşulları gerektiren uygulamalarda kullanılan seramiklerden biridir. Yüksek ergime sıcaklığı, güçlü kovalent bağ yapısı ve düşük öz-difüzyon katsayısından kaynaklı olarak monolitik TiB_2 'nin sinterlenmesi oldukça zordur. TiB_2 şekillendirmesini kolaylaştırmak ve tam yoğunlaşmış malzeme elde etmek amacıyla titanyum karbür (TiC) gibi ikincil fazlar eklenerek seramik matrisli kompozitler elde edilebilir. Bu tür seramikler kırılma tokluğunu iyileştirmede etkili olmayabilirler. Kırılma tokluğunu artırmak ve toklaştırma mekanizmalarını aktive etmek için TiB_2 esaslı seramikler grafen nanoplaka (GNP) ve hekzagonal bor nitrür (hBN) gibi tabakalı katkı malzemeleri ile güçlendirilebilir. Buna ek olarak, içerdiği zayıf bağ kuvvetlerinden dolayı yağlayıcı özelliği taşıyan bu malzemelerin kompozit içerisinde takviye olarak kullanılması aşınma uygulamaları için gelecek vaat etmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, TiB_2 içerisine farklı hacim oranlarında (%10-30) TiC eklenen kompozitler, 1700 °C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında ve 5 dakika sinterleme süresi ile spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak üretilmiş ve numunelerin karakterizasyonları yapılmıştır. Ardından, en iyi “yoğunluk-mekanik özellik” kombinasyonuna sahip TiB_2 -TiC ikili kompozitine, GNP ve hBN olarak tabakalı malzeme eklenerek aynı yöntem ile üçlü bileşimden oluşan TiB_2 -TiC-GNP ve TiB_2 -TiC-BN kompozitleri üretilmiştir. Numuneler, yoğunluk ölçümü için Archimedes prensibi, faz analizi için X-ışını kırınımı (XRD), mikroyapı değerlendirmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiş ve farklı oranda TiC ilavesinin TiB_2 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Monolitik TiB_2 'de teorik yoğunluğun %97'sine ulaşılabilmiştir. Hacimce %10, 15, 20 ve 30 TiC ilavesi ile TiB_2 -TiC ikili kompozitlerinin relatif yoğunluğu sırasıyla %99,2, %99,5, %99,9 ve %99,5 olarak ölçülmüştür. TiC katkısı TiB_2 'nin densifikasyon davranışını iyileştirmiştir. XRD analiz sonuçlarında toz ve sinterlemiş TiB_2 -TiC kompozitleri için TiB_2 ve TiC dışında herhangi bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Taramalı elektron mikroskobunda yapılan kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde, üretilen TiB_2 -TiC kompozitleri için monolitik TiB_2 'de mevcut olan porozitenin giderildiği ve kırılma modunun taneler arası kırılma modundan tane içi kırılma moduna dönüştüğü gözlenmiştir. Hacimce %10, 15, 20 ve %30 TiC içeren TiB_2 -TiC numunelerinin ortalama Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 22,8, 24,3, 24,9 ve 23,9 GPa ve 2,8, 4,3, 4,3 ve 3,2 MPa·m^{1/2} olarak elde edilmiştir. Monolitik TiB_2 numunesi için Vickers sertlik ve kırılma tokluğu 24,2 GPa ve 3,9 MPa·m^{1/2} olarak belirlenmiştir. Bu karakterizasyon sonuçlarının ışığında, üçlü kompozitler için matriste optimize edilmiş bileşim, hacimce %20 TiC içeren kompozit olarak seçilmiştir. Hacimce %20 TiC içeren TiB_2 -TiC ikili kompozitlerine,

GNP hacimce %1, 2 ve 3 oranında eklenmiş ve numuneler aynı sinterleme koşullarında SPS yöntemiyle üretilmiştir. Yoğunluk ölçümü sonucunda, GNP'nin hacimce %1, 2 ve 3'ünden oluşan TiB₂-TiC kompozitleri için sırasıyla %99,7, %99,5 ve %99,4 relatif yoğunluk elde edilmiştir. GNP katkı miktarlarının TiB₂-TiC kompozitleri için densifikasyon davranışı üzerinde negatif etkisi tespit edilmemiştir. XRD analiz sonuçlarında öğütme ve sonikasyon sonrası toz karışımlarında saptanan karbon pikleri sinterleme sonrasında görülmemiştir. Hacimce %1, 2, ve %3 GNP içeren TiB₂-TiC kompozitleri için ortalama Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 24,5, 24,0, 24,6 GPa ve 3,7, 4,1 ve 2,8 MPa.m^{1/2} olarak elde edilmiştir. Kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde hacimce %1 ve %2 grafen içeren kompozitlerde aglomerasyon görülürken, hacimce %3 GNP takviyesinde grafenlerin üst üste bindiği gözlenmiştir. Tane içi kırılma modu baskınlığını koruduğundan, grafenlerin taneleri sarması, bükülmesi ve buruşması kırılma tokluğunu etkilememiştir. Deneyisel çalışmalar doğrultusunda, matris içerisine tabakalı grafen yerine hacimce %2 ve %3 oranında benzer özellik gösteren hBN takviyesi yapılmıştır. TiB₂-TiC-BN kompozitlerinde, hBN ilavesinin GNP'ye göre densifikasyon davranışı üzerindeki etkisinin daha zayıf olduğu belirlenmiştir. Sinterlenmiş iki bileşim için relatif yoğunluk ~%98'e ulaşmıştır. Mikroyapı içerisinde üçlü bağlantı noktalarında tespit edilen porlar relatif yoğunluk değerleri ile uyumludur. Ortalama Vickers sertlik değerleri hacimce %2 ve %3 hBN içeren kompozitler için ~22 GPa olarak ölçülmüştür. TiB₂-TiC matrisine hBN ilavesi ile yeterli yoğunlaşma sağlanamadığından Vickers sertlik değeri ~%10 azalmıştır fakat indentasyon kırılma tokluğu olumsuz etkilenmemiştir. Hacimce %3 hBN takviyeli numune mikroyapıda gevrek kırılmanın etkisiyle ortalama indentasyon kırılma tokluğu değeri %2 hBN takviyeli kompozite göre ~%15 azalmıştır. Uygulanan karakterizasyon yöntemleri sonucunda hacimce %2 hBN içeren kompozit aşınma testleri için uygun bileşim olarak seçilmiştir. Monolitik TiB₂, TiB₂-TiC (%20 hacim), TiB₂-TiC-GNP (%2 hacim) ve TiB₂-TiC-BN (%2 hacim) kompozitleri aşındırıcı olarak kullanılan alümina bilye ile bilyeli aşınma testlerine tabi tutulmuştur. Monolitik TiB₂'nin tüm kompozitler arasında en zayıf aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. BN ilavesi spesifik aşınma hızını %43 azaltırken, TiB₂-TiC ve TiB₂-TiC-GNP kompozitleri için aşınma hızı yaklaşık %72 azalmıştır. BN takviyeli kompozit için aşınma oranında yaklaşık iki kat artışın, kompozitin düşük Vickers sertliğe sahip olması ve mikroyapıda porozite varlığı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. TiB₂-TiC ve TiB₂-TiC-GNP kompozitlerinin aşınma testi sonuçlarında ortalama sürtünme katsayısı (~0,3) ve spesifik aşınma hızı açısından benzerlik göstermiştir.

Yürütülen deneyel çalışmalar ve karakterizasyon testleri sonucunda GNP'nin TiB₂-TiC matrisi ile hBN'ye kıyasla daha uyumlu olduğu, densifikasyonu olumsuz etkilemediği ve matrisin aşınma testi sonuçları ile benzerlik taşıdığı tespit edilmiştir. B18C2G bileşiminin kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde görülen aglomerasyonu yapıdan uzaklaştırmak için toz hazırlama aşamasında farklı karıştırma teknikleri uygulanabilir. Yüksek kayma hızı ve aşınma kuvveti uygulanarak, grafenin yağlayıcı özelliğinin aşınma miktarı ve spesifik aşınma hızı üzerine etkisi araştırılabilir. Analiz sonuçları doğrultusunda kesici takımlar, aşındırıcılar ve zımpara malzemesi olarak kullanımının uygunluğu tespit edilebilir. Endüstriyel açıdan takım çeliklerinin ve sert metallerin işlenmesinde gelecekte potansiyel bir malzeme olarak kullanılabilir.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF GRAPHENE AND BORON NITRIDE ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF TITANIUM DIBORIDE – TITANIUM CARBIDE COMPOSITES

SUMMARY

Titanium diboride (TiB_2), which has a high melting temperature and hardness, is one of the most used ceramics for nozzles, electrode materials, and wear-resistant and high-temperature applications. Monolithic TiB_2 production is not efficient based on high melting temperature, strong covalent bonding structure and low self-diffusion coefficient. Ceramic matrix composites could be obtained by adding secondary phases such as titanium carbide (TiC) in order to facilitate TiB_2 sintering and to obtain fully dense material. This type of ceramics has limited mechanism to enhance fracture toughness. In order to increase fracture toughness and activate toughening mechanisms, TiB_2 -based ceramics can be reinforced with additives such as graphene nanoplate (GNP) and hexagonal boron nitride (hBN). In addition, the use of these materials, which have solid lubricant properties due to their weak bonding strength, as reinforcements in the composite has been promising for wear applications.

In the first part of this study, composites with different volume ratios (10-30%) of TiC added to TiB_2 samples were produced by spark plasma sintering (SPS) method at 1700 °C SPS temperature, 40 MPa pressure and 5 minutes sintering time and characterized. Two-dimensional materials as GNP and hBN was added into TiB_2 -TiC binary composite, which has the best "density-mechanical property" combination, and TiB_2 -TiC-GNP and TiB_2 -TiC-BN composites were produced by SPS with identical parameters. The samples were characterized using Archimedes method for density measurement, X-ray diffraction (XRD) for phase analysis, scanning electron microscopy (SEM) for microstructural evaluation. Vickers hardness and indentation fracture toughness measurements were conducted based on applied load perpendicular and parallel to SPS pressure direction. TiB_2 -TiC, TiB_2 -TiC-GNP and TiB_2 -TiC-hBN composites were compared in terms of densification behavior, microstructure and mechanical properties. Sintered monolithic TiB_2 achieved only ~97% of the theoretical density. The relative densities of TiB_2 -TiC binary composites with TiC additions of 10, 15, 20 and 30% by volume were measured as 99.2%, 99.5%, 99.9% and 99.5%, respectively. The addition of TiC improved the densification behaviour of TiB_2 . XRD analyses revealed no phase formation other than TiB_2 and TiC for ball-milled powder mixture and sintered TiB_2 -TiC composites. According to fracture surface microstructure images by scanning electron microscopy, it was observed that the porosity present in monolithic TiB_2 was removed and the fracture mode changed from intergranular fracture to transgranular fracture by addition of TiC. The average Vickers hardness and indentation fracture toughness values of TiB_2 samples containing 10, 15, 20 and 30% TiC by volume were 22.8, 24.3, 24.9 and 23.9 GPa and 2.8, 4.3, 4.3 and $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. The Vickers hardness and fracture toughness for the monolithic TiB_2 sample was 24.2 GPa and $3.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. In the light of these

characterization results, the optimal composition of the TiB₂-TiC matrix was selected as a composite containing 20 vol.% of TiC.

GNP as 1, 2 and 3 vol.% was added to TiB₂-20 vol% TiC composites and the samples were produced by SPS method under the same sintering conditions. As a result of density measurement results, relative densities of 99.7%, 99.5% and 99.4% were obtained for TiB₂-TiC composites consisting of 1, 2 and 3 vol.% of GNP, subsequently. There was not negative effect of GNP addition on the densification behaviour of TiB₂-TiC composites. In XRD analysis results, carbon peaks detected in the powder after milling were not observed after sintering. It was believed that disappearance of carbon peaks stems from that GNPs were located at grain boundaries during sintering and XRD analysis is based on powder diffraction principle. The average Vickers hardness and indentation fracture toughness values for TiB₂-TiC composites containing 1, 2, and 3 vol.% of GNP were 24.5, 24.0, 24.6 GPa and 3.7, 4.1, and 2.8 MPa·m^{1/2}, respectively. As a result of the fracture surface microstructure images, agglomeration was observed in composites including 1% and 2 vol.% of GNP added composites, while overlapped GNPs were observed in 3 vol.% of graphene addition. Because of dominant transgranular fracture mode, GNP wrapping, bending and wrinkling did not affect the fracture toughness. In the line with the experimental results, composites with with the amount of 2 and 3 vol.% of hBN were produced. In TiB₂-TiC-BN composites, the effect of hBN addition on densification behaviour was determined to be less efficient comparing to GNP. The relative density for the two sintered composites reached ~98%. The pores detected at the triple junction points in the microstructure proved that only 98% of the theoretical density was successful. In the XRD pattern, no hBN peaks were detected in contrast to the graphene peak seen in the powder mixtures containing GNP after milling. The average Vickers hardness results were measured as 22.4 and 22.2 GPa for composites containing 2 and 3 vol.% of hBN. The addition of hBN to the TiB₂-TiC matrix decreased the Vickers hardness value by ~10% due to inadequate densification, however indentation fracture toughness was not adversely affected. Since the sample reinforced with 3% hBN by volume showed brittle fracture, the average indentation fracture toughness value decreased by ~15% compared to composite containing 2 vol.% of hBN. Additionally, conchoidal fracture like structure was detected in the fracture surface microstructure of B17C3N. In accordance with the analyses to define the physical and mechanical properties, the composite containing 2% hBN by volume was selected as the optimal composition for wear tests. Besides, anisotropic behavior that depends on SPS pressure direction was not observed for Vickers hardness and indentation fracture toughness of all composites. Monolithic TiB₂, TiB₂-TiC (20% volume fraction), TiB₂-TiC-GNP (2% volume fraction) and TiB₂-TiC-BN (2% volume fraction) composites were exposed to ball-to-wear tests with alumina ball counterpart. Monolithic TiB₂ was found to have the weakest wear resistance of all composites. BN addition reduced the specific wear rate by 43%, while approximately 72% reduction was detected for TiB₂-TiC and TiB₂-TiC-GNP composites. The approximately two times increase in the wear rate of BN added TiB₂-TiC composite was believed to be related to the lower Vickers hardness and the presence of porosity in the microstructure of the composite. The wear test results of TiB₂-TiC and TiB₂-TiC-GNP composites were obtained similar in terms of average coefficient of friction (~0.3) and specific wear rate.

As a result of the experimental studies and characterization tests, it was determined that GNP is more compatible with TiB₂-TiC matrix compared to hBN. GNP did not affect densification negatively and exhibits similar behaviour with the matrix in wear

tests. Different mixing techniques can be applied in the powder preparation stage to remove the agglomeration seen in the fracture surface microstructure image of the B18C2G composition. The application of high sliding speed and wear force to composite with GNP, the effect of lubricant properties on volumetric wear loss and specific wear rate could be investigated. According to the results of the test, the suitability of its usage as cutting tools, abrasives and grinding materials could be determined. Industrially, it might be used as a potential material in the future in the processing of tool steels and hard metals.





1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Sanayi devriminin ardından ileri teknoloji seramiklerin üretiminin yaygınlaşması ile birlikte seramik alanı malzeme biliminde önemli bir yer kazanmıştır. Seramikler yüksek sertlik, yüksek termal direnç ve agresif ortamlara karşı dayanımı ile özellikle kesiciler ve yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen malzemeler olmuştur. Seramikler bu olumlu özelliklerine rağmen oldukça kırılgan yapıdadırlar. Kırılma tokluğu çok düşük olduğundan darbelere karşı çok hassastırlar. Literatürde seramiklerin bu dezavantajını gidermek amacıyla birçok araştırma yapılmıştır ve günümüzde bu alana yönelik çalışmalar da devam etmektedir. Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinden birisi olan titanyum diborürün (TiB_2) sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, kimyasal ortama karşı direnci ve yüksek sertliğinden dolayı aşınma direnci ve yüksek sıcaklık koşulları gerektiren uygulamalarda kullanımı araştırma konusu olmuştur. Günümüzde TiB_2 zırhlar, kesici takımlar, alüminyum buharlaşma potaları, aşınmaya dayanıklı kaplamalar ve yeni bir uygulama alanı olarak alüminyum elektroliz katotları gibi alanlarda kullanılmaktadır [1]. TiB_2 yüksek ergime sıcaklığı, düşük öz difüzivitesi ve güçlü kovalent bağ yapısı nedeniyle %100 yoğunlaşmış malzeme eldesi oldukça zordur. Literatürde yoğun bir malzeme elde etmek için farklı üretim yöntemleriyle farklı parametrelerle optimizasyonlar yapılmış ve içerisine çeşitli katkı maddeleri eklenerek kompozit yapılar oluşturulmuştur [2-4].

Seramik matrisli kompozitler, monolitik seramiklerdeki sınırlayıcı negatif özellikleri giderebilmek adına monolitik seramiklerin içerisine çeşitli oranlarda katkı maddeleri eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. TiB_2 yüksek sertliğe sahip bir seramik olduğu için kesici takımlar, aşındırıcılar gibi aşınma gerektiren uygulamalarda mikroyapıyı sağlamlaştırmak ve kırılma tokluğunu artırmak adına bor karbür, titanyum karbür ve silisyum karbür gibi çeşitli seramikler ve grafen nanoplaka, hekzagonal bor nitrür gibi çeşitli tabakalı malzemeler ile güçlendirmeye yönelik çalışmalar yürütülmüştür [5-7]. Bu iki tip katkı için TiB_2 'nin iyi mekanik özelliklerini kaybetmeden yoğunlaşmasını sağlamak ve kırılma tokluğunu iyileştirmek hedeflenmiştir. TiC katkısı kristal yapı

olarak uyumsuzluk sınırının altında kaldığından TiB_2 ile uygun bir kombinasyon oluşturarak malzemenin densifikasyonunu sağlayabilir [8].

Bu çalışmanın ilk bölümünde, TiC ilavesinin TiB_2 'nin yoğunlaşması, mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Spark plazma sinterlemesi (SPS) prosesinin TiB_2 -TiC kompozitlerinin yoğunlaşma davranışı üzerindeki etkisinden bahsedilmiş ve literatürde yaygın olarak kullanılan geleneksel sinterleme teknikleri ile karşılaştırılmıştır. Üstün özelliklere sahip optimum TiC içeriği belirlenmiş ve seramik matris olarak seçilmiştir. İkinci bölümde, seçilen matrise çeşitli hacim oranlarında tabakalı malzeme olan grafen nanoplaka ve hekzagonal bor nitrür katkıları yapılmıştır. Bu malzemelerin TiB_2 -TiC kompozitlerinin yoğunlaşma, mekanik özellikler ve mikroyapı üzerindeki etkileri TiB_2 -TiC-GNP ve TiB_2 -TiC-BN kompozitleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Son bölümde, GNP ve hBN eklenmiş seramiklerin tribolojik davranışı, GNP ve hBN içermeyen kompozitlerle karşılaştırılmıştır.

2. AŞINMA UYGULAMALARI İÇİN POTANSİYEL SERAMİKLER

Katı yağlayıcılar içeren veya içermeyen oksit bazlı olmayan seramik kompozitlerin tribolojik davranışı üzerine günümüzde yaygın olarak çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalara dayanarak, seramik matrisli kompozitler (CMC) temel matris bileşenine göre borürlü, nitrürlü ve karbürlü kompozitler olmak üzere üç geniş kategoriye ayrılabilir. Seramik matrisli kompozitler yüksek sertlik ve kırılma tokluğu, kimyasal ortamlara karşı direnci, termal kararlılığı, oksidasyon direnci, çeşitli çalışma ortamlarında üstün aşınma direnci gibi avantajları sayesinde havacılık sektöründe makaralı/bilyalı rulmanlar ve güç ileten dişlilerde, otomotiv sektöründe motorlar için silindir gömlekleri/piston segmanlarında potansiyel kullanıma sahiptir [9].

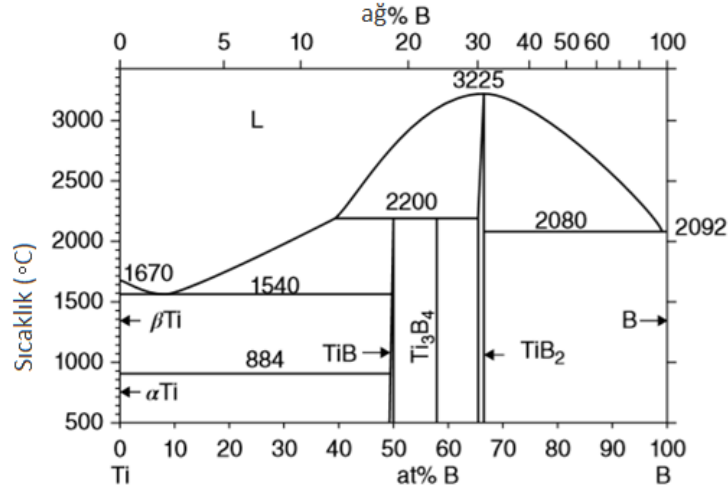
Seramik matrisli kompozitlerin ana bileşeni olarak borürlü seramiklerden ZrB_2 ve TiB_2 , karbürlü seramiklerden B_4C , SiC ve ZrC , nitrürlü seramiklerden Si_3N_4 bileşiği üzerine araştırmalar yapılmıştır [10-15].

2.1 Titanyum Diborür

İleri teknoloji seramik grubuna ait olan titanyum diborür, kovalent bağlı bir geçiş metali borürdür ve zirkonyum ve hafniyumun seramik bileşikleri gibi içerisinde metalik bağ bulundurur. TiB_2 , tam sertleştirilmiş çeliğe göre üç kat daha iyi sertlik, yüksek erime sıcaklığı, iyi aşınma direnci, iyi ısı iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve kimyasal dayanıma sahiptir [4,16].

2.1.1 Titanyum diborür faz diyagramı

Gelişmiş seramik grubuna ait olan titanyum diborür, kovalent bağlı bir geçiş metali borürdür. Şekil 2.1’de verilen ikili Ti–B faz diyagramı üç faz gösterir: ortorombik TiB , ortorombik Ti_3B_4 ve hekzagonal sıkı paket TiB_2 . Ti - B sistemini temsil eden TiB_2 bileşiği ağırlıkça % 31,1 bor içerir.

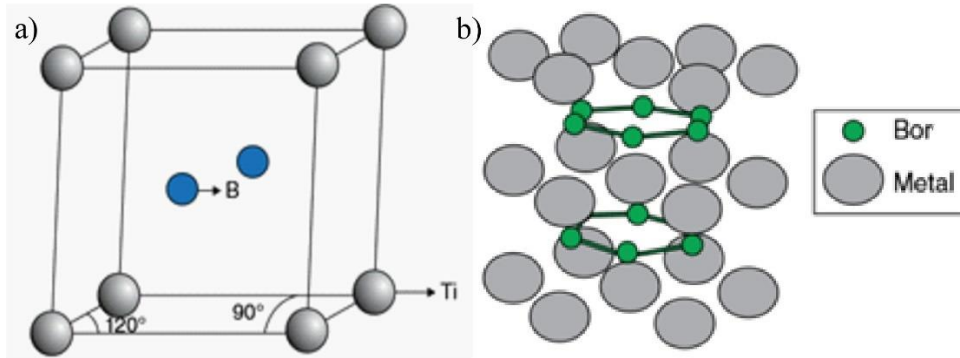


Şekil 2.1: Titanyum-bor faz denge diyagramı [4].

Hem TiB hem de TiB₂ dar homojenlik aralıklarına sahipken, Ti₃B₄ sabit stokiyometrik bileşime sahiptir. TiB ve Ti₃B₄ fazları sırasıyla 2180 ve 2200°C'de peritektik olarak ayrışır, buna rağmen TiB₂ 3225 °C'de uyumlu bir ergime davranışı gösterir [17].

2.1.2 Titanyum diborür kristal yapısı

TiB₂, ZrB₂, HfB₂ ve TaB₂ dahil geçiş metali diborürler AlB₂ tipinin basit hekzagonal kristal yapılarına sahiptir. Hekzagonal sıkı paket (HCP) düzlemlerinde istiflenme ABABAB şeklindedir. Şekil 2.2.a'ya göre titanyum (Ti) düzlemlerinin AA istiflenmesine sahiptir [17].



Şekil 2.2: (a) AlB₂ yapısına bağlı TiB₂ şematik gösterimi, (b) bor ağının üstünde ve altında yer alan metal atomlarıyla bor atomlarının altıgen ağının gösterimi [17].

Şekil 2.2.b'ye göre bor (B) atomlarının katmanları, Ti katmanları ile değişen iki boyutlu (2D) grafit benzeri halkalar oluşturur. Bu yapıda B atomları arayer atomları şeklinde Ti katmanları arasında, güçlü kovalent bağlı hekzagonal ağ yapısı oluşturur.

P6/mmm uzay grubu içerisinde yer alan titanyum dibörür birim hücresinde Ti atomları (0,0,0) koordinatlarında konumlanırken, B atomları (1/3, 2/3, 1/2) ve (2/3, 1/3, 1/2) bölgelerinde konumlanır. Her Ti atomu, düzleminde altı eşit uzaklıkta Ti atomu komşusu ve 12 eşit uzaklıkta B atomu komşusu (6 Ti katmanının üstünde ve 6 altında) ile çevrilidir [17].

B-B kovalent ve Ti-B bağlarının yüksek mukavemeti nedeniyle, bileşikler yüksek ergime noktasına sahip refrakter özelliktedir. Atomik bağın güçlü olması elastisite modülü, sertlik ve eğme mukavemeti gibi mekanik özelliklerin de iyi olmasını sağlar. Ayrıca termal iletkenlik, Cu veya Al gibi yüksek iletkenliğe sahip metalik malzemelerle aynı büyüklükte olabilir [17]. Çizelge 2.1’de TiB₂’nin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir:

Çizelge 2.1: TiB₂’nin fiziksel ve mekanik özellikleri [4, 17-19].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	4,52
Ergime noktası (°C)	3225
Kristal yapı	Hekzagonal sıkı paket
Vickers mikrosertlik (GPa)	25-35
Kırılma tokluğu (MPa·m ^{1/2})	5,0-7,0
Elastisite modülü (GPa)	560
Eğme mukavemeti (GPa)	700-1000
Termal iletkenlik (W/m·K)	60-120
Termal genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	α_a 6,6 α_c 8,6

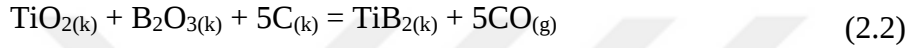
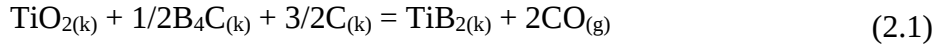
2.1.3 Titanyum diborür üretim yöntemleri

TiB₂ tozları 1000 °C üzerinde element haldeki bor ile elementel titanyum, oksitleri ve halojenürleri ile direkt reaksiyonu, titanyum oksit ve bor oksitin karbotermik redüksiyonu veya metal ve metal halojenürlerin varlığında bor halojenürlerin hidrojen indirgenmesi gibi yüksek sıcaklık gerektiren çeşitli yöntemlerle üretilir [20].

2.1.3.1 Karbotermik reaksiyon ile üretim

Katı hal yaklaşımına dayalı olarak, karbotermik indirgeme, AlN, Si₃N₄, TiN gibi nitrürleri, B₄C, TiC, WC gibi karbürleri ve TiB₂, ZrB₂ gibi borür seramikleri üretmek

için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Karbon, yüksek sıcaklık gerektiren proseslerde indirgeyici olarak kullanılır. Karbürler sadece indirgeyici madde ve metal oksit olarak karbon gerektirirken, borürler için tepkimedeki başlangıç malzemelerinden karbon ve metal oksitin yanı sıra tepkime elementel bor veya bor bileşiği içermelidir. Ayrıca azot gazı veya azot içeren hammaddeler nitrürlü seramiklerin üretilmesi için yeterli olacaktır. Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklık koşulları altında gerçekleştiğinden, reaksiyon yan ürünü olarak CO üreten endotermik reaksiyonlardır [21,22]. Karbotermik indirgeme kullanarak iki farklı yöntemle TiB₂ üretmek mümkündür:



Eşitlik 2.1 ve 2.2’de verilen reaksiyonlarda kullanılan başlangıç malzemeleri birbirinden farklıdır ve reaksiyon Eşitlik 2.2’de daha fazla miktarda CO gazı üretilir. B₂O₃ yüksek sıcaklıkta gaz fazı olarak bulunduğu için, Eşitlik 2.1’de başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan TiB₂ üretimi daha yaygındır [23,24]. Eşitlik 2.1’den yola çıkılarak TiO₂’nin B₄C ile borotermik reaksiyonu Eşitlik 2.2 ile kıyaslandığında daha verimli bir yöntemdir. Bunun sebebi B₄C’nin TiB₂’nin nihai partikül boyutuna olan etkisidir. Eğer bor karbür yeterince küçük partikül boyutuna ve saflığa sahipse, küçük partikül boyutuna sahip TiB₂ tozu üretilebilir [24].

Kuanhe, L. ve ekibi [25], direkt akım (DC) elektrik ark fırını içerisinde karbotermik redüksiyon reaksiyonu yöntemi ile TiB₂ tozu üretimi üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Şekil 2.3’deki üretim akış şemasına göre TiO₂, H₂BO₃ and C toz karışımını ergitmek için ark ocağına beslemişlerdir. Ergitme işleminin ardından yoğunlaşmış malzemeyi çeneli kırıcı ile küçük parçalara ayırıp yüksek enerjili bilyeli öğütücüde ortalama 5 µm boyutunda tozlar halinde öğütmüşlerdir. Toz üretimini saflaştırmak için ters yüzdürme ve dekapaj yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak minimum %99 saflıkta TiB₂ tozu elde edilmiştir.

2.1.3.2 Metalotermik reaksiyon ile üretim

Metalotermik indirgeme ile kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), gelişmiş seramikleri, metalleri ve alaşımları sentezlemek için uygun bir tekniktir.

Metalotermik indirgeme, metal oksit ile başka bir metal arasındaki yer değiştirme reaksiyonudur ve Eşitlik 2.3'teki gibi ifade edilir:



Ekzotermik reaksiyonda, indirgeyici Me_{II} , oksijene daha yüksek bir afiniteye sahip olduğu için Me_I 'deki oksijeni alır. Reaksiyonda indirgeyici olarak silisyum, alüminyum veya magnezyum kullanılırsa, sırasıyla silikotermik, alüminotermik veya magnezyotermik indirgeme olarak adlandırılır.

Özgül ısı değeri -4500 J/g 'den büyükse reaksiyon patlayıcıdır. -2250 J/g 'den düşükse, açığa çıkan ısı metal ve cürufun ayrılması için yeterli değildir. -2250 ile -4500 J/g arasında metalotermik reaksiyon kontrol edilebilir ve kendiliğinden devam eder. Yeterli ısı olmaması durumunda yüke ön ısıtma yapılır veya CrO_3 , KClO_3 , NaClO_3 gibi ısı transfer katkıları eklenir [26].

Turan, A. ve çalışma arkadaşlarının [27] yürütmüş olduğu araştırmada, TiO_2 , H_3BO_3 ve Mg başlangıç toz karışımına çeşitli miktarlarda NaCl ilavesi yapılarak dirençli ısıtma fırınında TiB_2 üretimi sağlanmıştır. İndirgeyici olarak Mg stokiyometrisi, proses atmosferi, NaCl ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılarının eklenmesi incelenmiştir. TiB_2 'yi saflaştırmak için SHS ürünlerine HCl liçi uygulanmıştır. Stokiyometrik olarak %100 Mg ilave oranı ve argon atmosferi optimum parametreler olarak belirlenmiştir. NaCl ilavesi de spesifik yüzey alanı değerlerini olumlu yönde etkilemiştir.

2.1.3.3 Sol-jel yöntemi ile üretim

Homojen, kristal olmayan bir jel oluşturmak üzere kimyasal olarak stabilize edilen parçacıkların düşük sıcaklıkta koloidal süspansiyonunun birinci nesli yoluyla seramik veya cam bileşimleri üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Üretilen parçacıklar boyut ve şekil olarak çok düzgün olma eğilimindedir. Kurutma, ısıtma ve sinterleme aşamaları, jeli yoğunlaştırılmış bir ürüne dönüştürür. Silika bazlı sistemler, sol-jel işleme için uygun sistemler arasında yer alır. Metallerin, bileşiklerin ve oksitli olmayan seramiklerin oluşumu için çeşitleri mevcuttur, ancak yaygın olarak uygulanmamaktadır [28].

Baca, L. ve Stelzer, N.'nin yürüttüğü çalışmada [29], titanyum ve bor öncüllerini şelatlamak için sitrik asit ve organik esterler oluşturulmuştur. Şelatla reaksiyon

gerçekleşmesi amacıyla etilen glikol kullanılmıştır. Homojen jelin termal davranışı ve işleme parametreleri ile tozların mikroyapısı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Jelin karbotermal indirgenmesi, 2 saat boyunca 1200 °C'de TiB₂ ve TiC üretilmesini sağlamıştır. Parçacık boyutu ~200 nm olan küre benzeri TiC kristalleri ve parçacık boyutu ~2 µm ve kalınlığı 200 nm olan altıgen plaka şeklinde TiB₂ taneleri 1300 °C'de 1 saat içerisinde meydana gelmiştir.

2.1.3.4 Ergimiş tuz elektrolizi ile üretim

Elektroliz, elektrolit ve elektrotların etkileşiminden kaynaklanan kimyasal tepkimeleri ifade eder. TiB₂, yüksek sıcaklıklarda elektrot olarak ergimiş halojenürler kullanılarak elektroliz yöntemiyle üretilir. Sadece halojenürler değil, aynı zamanda ikili veya üçlü florür, halojenür ve oksit karışımları veya kombine halojenür/oksit içeren elektrotlar da kullanılabilir. Ergimiş tuz elektrolizinde, ergimiş elektrotların bileşimi ve işlem sıcaklığı, reaksiyon yapısını ve nihai ürünü belirleyen en kritik parametrelerdir. TiB₂, KF, LiF, KBF₄, NaF, K₂TiF₆ elektrotları 600-700 °C sıcaklıkta toz veya kaplama şeklinde üretilmektedir.

Güven ve Friedrich'in çalışmasında [30], elektrokimyasal avantajlara dayalı olarak LiF-NaF-KF içeren elektrotlar kullanılmıştır. Nem, hava, oksijen ve su gibi çevresel koşullar hedeflenen amaçları yok etmesi veya değiştirmesinden dolayı bazı kimyasalların korunması ve depolanması koruyucu ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneyde koruyucu Ar gazı atmosferinde Ti kaynağı olarak K₂TiF₆ ve bor kaynağı olarak KBF₄ (FLiNaK) elektroliti kullanılmıştır. Borun elektrolitte BF₄⁻ olarak kalması için sıcaklık 700 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 700 °C'nin üzerinde olduğu takdirde zehirli BF₃ gazı oluştuğu ve bor kaybı oluştuğu tespit edilmiştir. Elektrolitte çözünen TiF₆⁻³ ve BF₄⁻ iyonları, katot yüzeyinde TiB₂ oluşumuna yol açmış ve elektrolite F⁻ iyonları salınmıştır.

2.1.4 Titanyum diborürün kullanım alanları

TiB₂'nin mevcut kullanım alanları darbeye dayanıklı zırhlar, kesici takımlar, alüminyum buharlaşma potaları, aşınmaya dayanıklı kaplamalar ve yeni bir uygulama alanı olarak alüminyum elektroliz katotlardır [27].

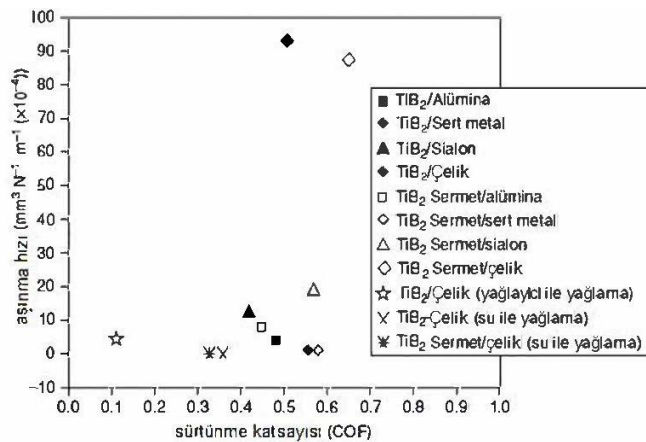
Buna ek olarak, kara taşıtları, gemiler, uçaklar, helikopterler, havacılık parçaları ve yüksek sıcaklıkta çalışan ve yüksek aşınma direnci ile karakterize edilen parçaların

zırhlarının üretimi dahil olmak üzere uçak, otomotiv ve havacılık endüstrisinde potansiyel uygulama alanı bulunmaktadır [31].

2.1.5 Titanyum diborürün sınırlayıcı özellikleri

TiB₂ seramiklerinin çok yüksek ergime sıcaklığı ve toz halinde yüzeyinde TiO₂ ve B₂O₃ tabakalarının varlığı gibi sınırlayıcı özellikleri vardır. TiB₂, hem iyonik hem de kovalent bağlı bir bileşik olduğundan, yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanabilir. Basıncsız sinterleme için 2200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar gereklidir ve elde edilen numunenin yoğunluğu teorik yoğunluğunun %95'i kadar bir değere ulaşabilir. TiB₂'nin nispeten düşük kristal sınır difüzyon katsayısı, yoğunlaşma hızını azaltır ve sinterleme süresini uzatır. Ek olarak, TiB₂ kristal yapısı nedeniyle “c” ve “a” eksen boyunca anizotropik bir termal genişlemeye sahiptir. Böyle bir anizotropi, sınırsız tane büyümesine, mikroçatlaklara ve sonuç olarak zayıf mekanik özelliklere (düşük kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti) yol açabilir. [31].

TiB₂, yüksek mekanik özelliklerinin aksine sert bir yüzeye belirli bir yük altında temas ettiğinde umut verici tribolojik özelliklere sahip değildir. TiB₂'nin kendisi kabul edilebilir aşınma ve sürtünme davranışı göstermez [32]. Monolitik TiB₂ ve diğer yapısal seramiklerin farklı karşı gövdelere karşı aşınma davranışı Şekil 2.3'te görülebilir. Aşınma testleri 0,2 m/s kayma hızları ve 214 N yük ile 220 devir/dakika dönüş hızında yağlanmamış kayma testlerine (plaka üzerinde plaka konfigürasyonu) dayanmaktadır. Farklı malzemelerden elde edilen aşınma verilerinin sonucunda TiB₂, alümina (Al₂O₃) ve silisyum karbür (SiC) aşınma yüzeylerine karşı iyi aşınma direnci göstermiştir [33].



Şekil 2.3: Farklı karşı gövdelere karşı TiB₂ ve TiB₂ bazlı sermet için CoF ile aşınma oranındaki farklılıklar [33].



3. TİTANYUM DİBORÜR ESASLI SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER

3.1 Seramik Katkılar

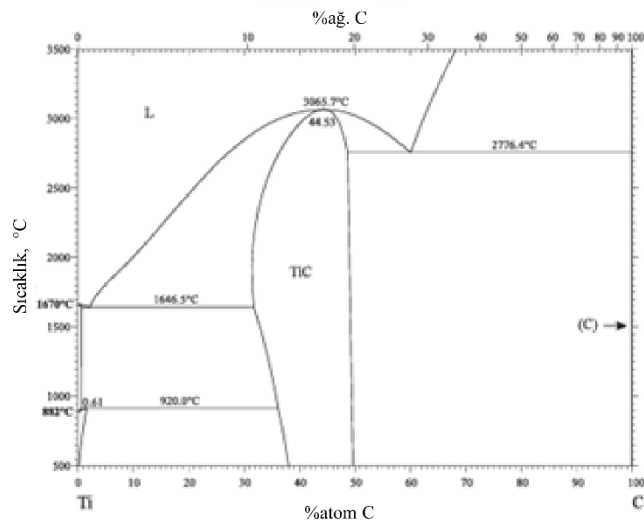
Bölüm 2.2.5’te bahsedilen sınırlayıcı özelliklerinden dolayı monolitik TiB_2 üretiminin ve kullanımının maliyet-performans açısından verimliliği düşük sayılabilir. Düşük maliyette mekanik özellikleri iyileştirilmiş yüksek yoğunluklu TiB_2 üretimi ve TiB_2 ’nin aşınma uygulamalarına yönelik kullanımı için $MoSi_2$ ve B_4C gibi bileşikler eklenmiştir [5,11].

3.2 Titanyum Karbür

Seramikler sınıfında yer alan titanyum karbür (TiC), düşük yoğunluğu, yüksek ergime sıcaklığı, elastisite modülü ve Vickers sertliği ile bilinen, korozyona ve oksidasyona karşı dayanıklı bir takviye malzemesidir.

3.2.1 Titanyum karbür faz diyagramı

Şekil 3.1, Ti-C sisteminin ikili faz diyagramını göstermektedir [34]. Sistem katı maddeler olarak α -Ti, β -Ti ve ateşe dayanıklı monokarbür içermektedir.

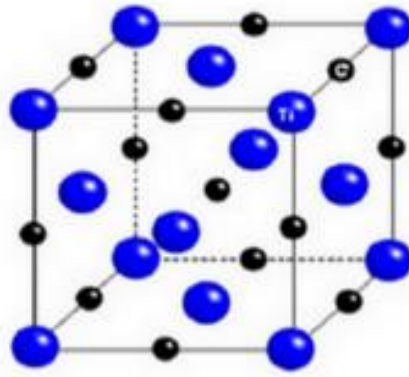


Şekil 3.1: Ti-C faz denge diyagramı [34].

Katı malzemeler dışında sistemde iki faz daha mevcuttur: sıvı (L) ve grafit (C). Şekil 3.1’de sırasıyla 1646, 2776 ve 920 °C’de iki ötektik ve bir peritektoid sıcaklıklarda faz dönüşümü görülmektedir.

3.2.2 Titanyum karbür kristal yapısı ve özellikleri

TiC kimyasal formülüne sahip titanyum karbür, Şekil 3.2’de görüldüğü üzere NaCl kübik sisteminde kristalleşir. Fm3m (Z = 4) uzay grubuna sahiptir. Ti atomları (0,0,0) başlangıç konumlarında yer alırken, C atomları (1/2,1/2,1/2) konumlarında bulunur. Ti ve C atomları birbirleriyle oktahedral olarak koordine edilir [35].



Şekil 3.2: TiC kristal yapısı; küçük ve siyah atomlar C atomlarıdır [36].

İnce taneli TiC, dispersiyon ve tane boyutu mekanizmaları yoluyla kompozitlerin akma mukavemetini ve çatlak yayılmasını engelleyerek tokluğu iyileştirebilir [37, 38].

Çizelge 3.1: TiC fiziksel ve mekanik özellikleri [4, 8, 39-40].

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	4,93
Ergime noktası (°C)	3067
Kristal yapısı	NaCl
Vickers mikrosertlik (GPa)	24-32
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	5,1
Elastisite modülü (GPa)	450
Eğme mukavemeti (MPa)	240-270
Termal iletkenlik (W/m·K)	17-32
Termal genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	7,42

3.2.3 Titanyum karbür kullanım alanları

Titanyum karbür, kesici aletlerde, taşlama taşlarında, aşınmaya dayanıklı kaplamalarda, yüksek sıcaklıkta çalışan ısı eşanjörlerinde, türbin motoru contalarında zımpara ve kesici takımlarda kullanılabilir. Ayrıca, gelecek vaat eden bir uygulama alanı olan titanyum karbür bazlı tozların tungsten karbür bazlı tozlardan daha yüksek faz kararlılığı gösterdiği hava atmosferindeki prosesler için plazma ve alev püskürtmeyi kapsamaktadır [41].

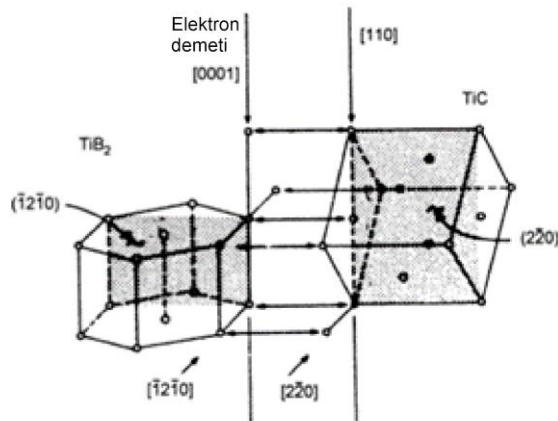
3.3 Titanyum Diborür-Titanyum Karbür İkili Kompozitleri

TiC–TiB₂ bazlı seramik matrisli kompozitler (CMC'ler), tek fazlı seramiklere kıyasla yüksek sertlik, iyi aşınma direnci ve yüksek kırılma tokluğu gibi üstün özellikler sergiledikleri için son yıllarda büyük ilgi görmüştür.

TiC–TiB₂ kompozitleri, şekillendirme kalıpları ve kesme aletleri gibi iyi aşınma direnci gerektiren alanlarda kullanım için potansiyel malzemeleri temsil eder ve ayrıca ısı eşanjörlerinde ve motorlarda yüksek sıcaklıkta yapısal bileşenler olarak iyi davranış sergiler.

3.3.1 TiB₂-TiC kristal yapı uyumu

TiB₂'nin altıgen simetrisi Şekil 2.2.b'ye göre, malzemenin mikroçatlama (microcracking) olmadan teorik yoğunluğa sinterlenmesini zorlaştıran anizotropiyi sunar. TiC, uygun bir termodinamik uyumluluğun yanı sıra, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi TiB₂ ile tutarlılık gösterdiği için olası bir sertleştirme ikincil fazı olarak kabul edilmiştir [8].



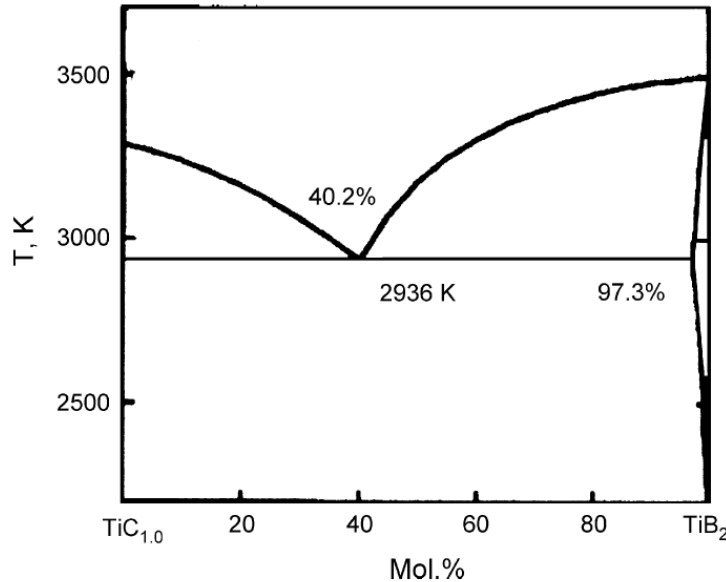
Şekil 3.3: Bir çökelti-matris sınırında titanyum atomlarının yönlenmesi [8].

Holleck ve çalışma arkadaşları, TiB_2 ve TiC arasındaki kafes uyumsuzluğunun sadece yaklaşık %1,6 olduğunu tahmin etmişlerdir. Bu değer, yarı uyumlu bir arayüz için gerekli olan %16'lık kritik değerden çok daha düşüktür. Kompozit malzemedeki uygun arayüzey eşleşmesinin, sinterleme sırasında TiC-TiB_2 kompozitlerinin iyi bir şekilde yoğunlaşmasına izin verdiği rapor edilmiştir [42].

Başka bir çalışmada [43], $(111)_{\text{TiC}} - (0001)_{\text{TiB}_2}$ partikül arayüzleri arasındaki ortak uyumun rapor edilen avantajlarından biri çeliğin frezelenmesi sırasında monolitik seramiklere kıyasla TiC-TiB_2 'nin üstün aşınma direncine yol açan faz sınırı sertleşmesine (phase boundary toughening) katkısı olduğu belirlenmiştir. Bu ifadeye dayalı olarak, TiC ilavesi ile birlikte tribolojik uygulamalarda yeterli aşınma direnci göstermeyen monolitik TiB_2 'nin aşınma davranışı iyileştirileceği tahmin edilmektedir.

3.3.2 TiB_2 - TiC faz diyagramı

Şekil 3.4'te TiC ve TiB_2 kombinasyonu, psödobinary ötektik reaksiyonun gerçekleştiği 2600 °C'ye kadar termodinamik olarak kararlıdır. $\text{TiC}_{1.0}$ - TiB_2 faz diyagramına göre ötektik sıcaklık 2936 K'da ve bileşim molar oranda %40,2 TiC içeren TiB_2 - TiC 'dir. Gusev [44], TiB_2 'nin TiC içinde neredeyse hiç çözünmediğini bildirmiştir.



Şekil 3.4: TiC-TiB_2 sisteminin deneysel faz diyagramı [44].

Çeşitli çalışmalar, bir bileşim aralığında TiB_2 ve TiC arasında bir arada var olduğunu bildirmiştir. Ötektik bileşim ve sıcaklık TiC_{1-x} 'in karbon içeriğinin değişimine bağlı

olduğundan, kompozit TiC–TiB₂'nin özellikleri kritik olarak ikili Ti–C sistemine bağlıdır [8].

3.3.3 TiB₂-TiC ile ilgili literatür çalışmaları

Literatürde bor karbür ve titanyum tozlarının reaktif olarak sinterlenmesi ile TiB₂/TiC kompozitlerinin üzerine yapılan çalışmalar yaygındır. Çizelge 3.2’de farklı başlangıç tozları ve yöntemlerle üretilen TiB₂-TiC kompozitlerinin fiziksel ve mekanik özelliklerine yer verilmiştir.

Bhaumik ve arkadaşlarının yürüttüğü araştırmada [45], %98-99 yoğunluğa sahip TiB₂ ve TiB₂ –TiC kompozit numuneler, önceden karıştırılmış tozların yüksek basınçlı sinterlenmesi (HPS) ve temel bileşenlerden yüksek basınçlı kendi kendine yanma sentezi (HPCS) ile hazırlanmıştır. Sinterleme ve sentez deneyleri, sırasıyla 2250–2750 K, 5-300 s sıcaklık ve zaman aralıklarında 3 GPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. HPS ile yoğun monolitik TiB₂ numuneleri (%98 yoğunluk) elde etmek için yüksek bir sinterleme sıcaklığı (2750 K) gerekli olduğuna karar verilmiştir. TiB₂'ye %15 mol TiC eklendiğinde daha düşük sinterleme sıcaklığında (2250 K) benzer yoğunluğa sahip numuneler elde edilmiştir. Yoğunlaşmış kompozit numunelerin, monolitik numunelere kıyasla daha iyi kırılma tokluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. %99 relatif yoğunluktaki sinterlenmiş TiB₂ ve TiB₂ –TiC numuneleri ayrıca temel HPCS yöntemi ile hazırlanmıştır. Reaksiyonun kendi kendini sürdürebilmesi için minimum 2250 K ateşleme sıcaklığına ihtiyaç olduğu bulunmuştur. HPCS aracılığıyla üretilen numuneler, HPS tarafından üretilen numunelere göre daha üstün kırılma tokluğu davranışı göstermiştir. Ek olarak iki yöntemle de hazırlanan numunelerin mikroyapı ve özellikleri karşılaştırılmıştır. TiB₂ –TiC'nin HPCS'si sırasında olası bir reaksiyon dizisi önerilmiştir.

Wang ve ekibinin araştırmasında [46], 48 saat öğütülmüş tozları kullanarak basınçsız sinterleme tekniğiyle yoğun TiB₂-TiC kompozitleri üretilmiştir. Difüzyonun öğütme işlemi sırasında TiC ve TiB₂ oluşumu için ana reaksiyon yolu olduğuna karar verilmiştir. C'nin Ti matrisine B'den daha yüksek difüzivitesi nedeniyle, TiC, TiB₂'den daha önce, öğütmeden sonraki 18 saat içinde oluşmuştur. Basınçsız sinterleme için kullanılan tozun, nano boyutlu TiC ve TiB₂ parçacıklarından oluştuğu ve parçacık boyutları 30-50 nm olduğu bilinmektedir. Numuneler 1800 °C'de 2 saat sinterlenmiş ve %98'den daha yüksek relatif yoğunluklar, sertlik (94,7 HRA), mükemmel eğme

mukavemeti (487 MPa) ve kırılma tokluğu ($5,83 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dahil olmak üzere üstün mekanik özellikler sergilemiştir. Mekanik aktivasyon, $(110)_{\text{TiC}}$ ve $(1210)_{\text{TiB}_2}$ arasında, özellikle kırılma tokluğu olmak üzere $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ kompozitlerinin daha üstün mekanik özelliklerine yol açan tutarlılık oluşumunu sağlamıştır.

Çizelge 3.2: TiB_2/TiC kompozitlerinin farklı üretim yöntemleri.

Başlangıç Tozları	Üretim Yöntemi	Üretim Koşulları	Relatif Yoğunluk (%)	Sertlik	Kırılma tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Referans
-	-	2250 ° C, 300 s, 3 GPa	94,63	19,2 (HV, GPa)	-	
TiB_2	-	2500 ° C, 300 s, 3 GPa	97,11	21,7 (HV, GPa)	2,8	
-	-	2750 ° C, 300 s, 3 GPa	97,95	24,5 (HV, GPa)	3,7	
TiB_2	%15(mol.) TiC	2250 ° C, 300 s, 3 GPa	98,21	22,6 (HV, GPa)	3,5	
%15(mol.) TiC	HPS	2500 ° C, 300 s, 3 GPa	98,33	23,9 (HV, GPa)	3,9	[45]
Ti+B+C	-	2250 ° C, Beklemeden, 3 GPa	98,53	22,7 (HV, GPa)	4,3	
$(\text{TiB}_2 + \%15 \text{ mol TiC})$	-	2250 ° C, 300 s, 3 GPa	99,14	23,8 (HV, GPa)	4,2	
Ti+B+C	-	2500 ° C, 300 s, 3 GPa	99,03	23,5 (HV, GPa)	4,6	
$(\text{Ürün: TiB}_2 + \%15 \text{ mol TiC})$	-	-	-	-	-	
-	-	1700 ° C, 2 h,	85,2	87,8 (HRA)	4,46	
$\text{Ti+B}_4\text{C (3:1) molar oran}$	-	1750 ° C, 2 h,	87,3	88,1 (HRA)	4,23	
-	Basıncsız sinterleme	1800 ° C, 2 h	88,1	88,7 (HRA)	4,76	
-	-	1850 ° C, 2 h	86,4	86,2 (HRA)	4,69	
-	-	1700 ° C, 2 h,	96,7	91,4 (HRA)	5,4	[46]
-	-	1750 ° C, 2 h,	98,2	91,6 (HRA)	5,78	
$\text{Ti+B}_4\text{C (3:1) molar oran}$	-	1800 ° C, 2 h	98,4	94,7 (HRA)	5,83	
-	Basıncsız sinterleme	1850 ° C, 2 h	98,8	96,4 (HRA)	5,67	
$\text{Ti+B}_4\text{C (3:1): \%70 Teorik Yoğunluk}$	-	1000 ° C, 150 MPa	>99	15,9 (20 kg yük) 24,8 (mikro sertlik, 500g yük)	6,8	[47]
$\text{Ti+B}_4\text{C (3:1): Yoğun}$	-	Reaktif Sıcak Presleme	1000 ° C, 150 MPa	95	15,1 (20 kg yük) 20,6 (mikro sertlik, 500g yük)	5,9

Gotman ve arkadaşlarının araştırmalarında [47], Ni ilaveli ve ilavesiz soğuk sinterlenmiş B_4C-3Ti ve $2BN-3Ti$ toz karışımlarından yerinde (in-situ) TiC/TiN ve TiC/TiB_2 kompozitlerinin üretimi yer almaktadır. TiC/TiB_2 kompoziti iki reaktif sentez tekniği kullanılmıştır: yanma konsolidasyonu (basınç destekli termal patlama) ve reaktif sıcak presleme (basınç altında yer değiştirme reaksiyonu-RHP). Her iki yaklaşımda, işleme veya ön ısıtma sıcaklığı ($1100^{\circ}C$), seramik matrisli kompozitlerin işlenmesi/sağlamlaştırılması için kullanılan mevcut yöntemlerden önemli ölçüde daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen malzemelerin mikroyapı karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD) ve enerji dağılım analizi (EDS) ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Mekanik özellikler, mikrosertlik, kırılma tokluğu ve üç nokta eğme mukavemeti ölçülerek değerlendirilmiştir. Yanma konsolidasyonu sırasında B_4C-3Ti için 150 MPa dış basınç altında kompozite tam dönüşüm sağlanmıştır. RHP işleme yolu, daha ince mikro yapılara sahip yoğun malzemeler ile sonuçlanmıştır, ancak reaktiflerin ürünlere tam olarak dönüştürülmesi sağlanamamıştır. Termal patlama yöntemi ile kırılma tokluğu $6,8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ iken RHP yöntemi ile $5,9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Sertlik ve eğme mukavemeti gibi diğer mekanik özellikler de termal patlama yöntemi ile üretilen numunede daha iyi sonuçlanmıştır.

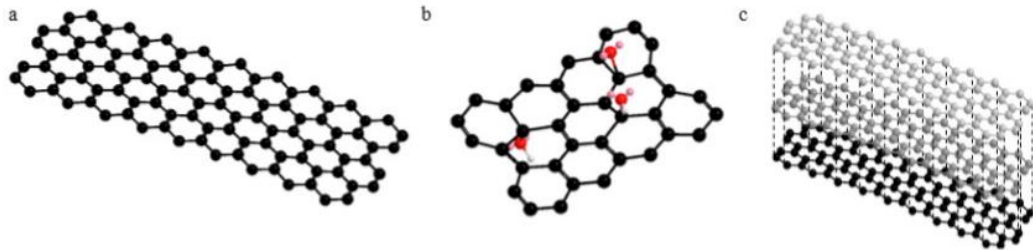


4. TABAKALI MALZEME KATKILI KOMPOZİTLER

Son yıllarda ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin ikili kompozitleri ile ilgili literatürde birçok araştırma yapılsa da kırılma tokluğu özellikle yüksek sıcaklık koşulları altında hala yetersiz görülmektedir. İkili kompozitlerde kırılma tokluğunu artırmak amacıyla grafen nanoplaka (GNP) ve hekzagonal bor nitrür (hBN) gibi tabakalı malzemelerin takviyesi üzerinde yürütülen çalışmalar artmıştır [48,49]. Ek olarak, zayıf van der Waals bağı içeren GNP ve hBN katmanlı yapısının etkisiyle literatürde katı yağlayıcı olarak tanımlanmıştır [50]. GNP ve hBN katkılarının seramik matrisli kompozitler için toklaştırma mekanizmalarının ve sinterlenme davranışının incelenmesinin yanı sıra yüksek aşınma direncine ihtiyaç duyulan uygulamalarda yağlayıcı özelliği de önemli hale gelmiştir [51].

4.1 Grafen Nanoplaka

Grafen, 21. yüzyılın devrim niteliğindeki malzemesi olarak kabul edilmektedir. Kullanılan nanoparçacıklar arasında, mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle grafen en umut verici olanıdır. Şekil 4.1 (a)'ya göre, grafen altıgen iki boyutlu kristal kafes içine sp^2 orbitalleri ile bağlanmış tek karbon atomu katmanından oluşmaktadır. Grafen katmanları birbirine zayıf van der Waals bağları ile bağlandığı zaman Şekil 4.1 (c)'deki grafen nanoplakalar oluşur. Şekil 4.1 (b)'de ise oksijen grupları eklenmiş grafen oksit nano tabakaları verilmiştir [51-53].



Şekil 4.1: (a) tek grafen katmanı, (b) grafen oksit kimyasal yapısı, (c) grafen nanoplakaların kimyasal yapısı [53].

Grafenler katman sayısına göre aşağıda sınıflandırılmıştır [54]:

- Çok az katmanlı grafen (vFLG): 1–3 katman
- Az katmanlı grafen (FLG): 2–5 katman
- Çok katmanlı grafen (MLG): 2–10 katman
- Grafen nanoplaka (GNP): >10 katman

4.1.1 Grafen nanoplaka özellikleri

Çizelge 4.1’de iki boyutlu bir malzeme olan grafen nanoplakanın özellikleri verilmiştir. Hafif, yüksek spesifik yüzey alanı ve düzlemsel yapısı ile birlikte grafen termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir [55].

Çizelge 4.1: İki boyutlu grafenin özellikleri [56].

Özellik	Değer
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	2600
Düzlem içi elastisite modülü (TPa)	0,5-1,0
Çekme mukavemeti (GPa)	130
Kopma mukavemeti (N/m)	42
Elektriksel iletkenlik (S/m)	1·10 ⁷
Termal iletkenlik (W/m·K)	5300
Geçirgenlik (%)	97,7

4.1.2 Grafen nanoplaka üretim yöntemleri

Çizelge 4.1’de spesifik yüzey alanı verilen grafenin yapıda tek katmanlı bulunmasını sağlamak oldukça zordur. Grafen aglomerasyona eğilimi olduğundan çok katmanlı grafen nanoplakalar halinde bulunabilir [54]. Literatürde grafen nanoplaka üretimi için çeşitli yöntemler mevcuttur:

- Yukarıdan aşağı yaklaşım
- Aşağıdan yukarı yaklaşım

4.1.3 Grafen nanoplakaların ilave olarak kompozit içerisinde kullanımı

Nanoboyuttaki GNP’ler içerdiği van der Waals bağlarından dolayı aglomerasyona eğilimlidir. Bunun yanında GNP’nin yüksek yüzey aktivasyonuna ve en-boy oranına sahip olması grafenlerin homojen dağılım göstermesinde engel bir unsurdur. Bu

durumun üstesinden gelmek için bilyeli öğütme ve sonikasyon yöntemleri bir arada kullanılır [56].

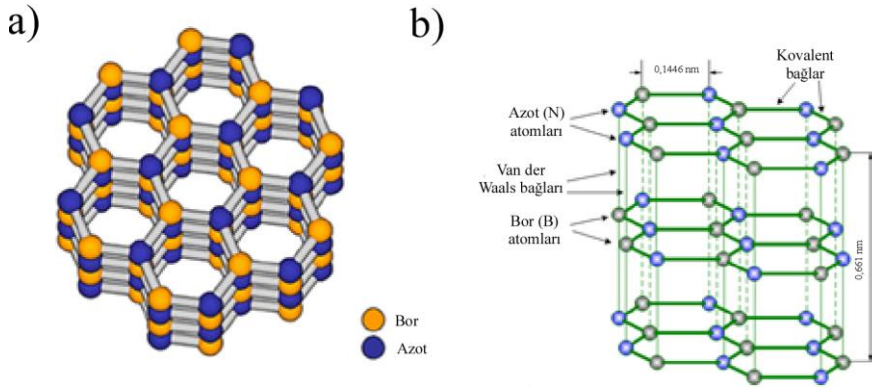
Grafenlerin homojen dağılımı sayesinde yüksek yoğunluklu ve mekanik özellikleri gelişmiş grafen katkılı seramik kompozit elde etmek mümkündür. Seramik matris içerisinde GNP'ler etkin yük aktarımı ve gerilim dağılımı sağladığından dolayı gerilim yoğunlaşma noktaları en aza indirgenir [56].

Bilyalı öğütme yöntemi, GNP ve seramik tozlarını karıştırmak için yaygın kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yöntem ile yüksek kesme kuvveti etkisiyle grafenlerin düzgün dağılımı ve yığılmış grafen katmanlarının eksfoliasyonu sağlanır. GNP ile matris arasındaki arayüzey oluşumu iyileştiği için grafenin yük paylaşımı ve kopma (pull-out) etkisi artar [56].

Manyetik karıştırma ve ultrasonikasyon, kolloidal kimyaya dayalı grafenlerin seramik matris içerisinde homojen dağılım göstermesi için uygulanan diğer bir yöntemdir. Bilyalı öğütmenin aksine yavaş karıştırma ile gerçekleştirile işlemlerde yüksek darbe ve kesme kuvvetleri uygulanmadığı için partikül boyutunda büyük oranda küçülme görülmez. Yüksek yüzey enerjisi, sürtünme temasları, elastik kenetlenme mekanizması ve zayıf çekme kuvveti gibi faktörlerin etkisiyle grafenler uzun işlem süresinde yeniden topaklanmaya eğilimlidir [56].

4.2 Hekzagonal Bor Nitrür

Katmanlı yapıya sahip olan hekzagonal bor nitrür, grafitten grafen hazırlamak için kullanılan aynı mekanik küçültme tekniği kullanılarak atomik düzlemlerinden kolayca ayrılabilir. BN, bor ve azotun bileşiminden meydana gelir ve sentetik olarak üretilir. Bor nitrür karbonla izoelektroniktir ve iki ana allotropa sahiptir: grafit benzeyen hekzagonal bor nitrür (hBN) ve elmas benzeyen kübik bor nitrür (cBN). Altıgen bor nitrür petek kafes yapısına sahip olup, her bor atomu düzlemdeki üç azot atomuna sp^2 hibritleşmesiyle kovalent olarak bağlanır ve bağlar arasında 120° 'lik bir açı oluşturur. Bu nedenle, kısa uzunluklu düzlem içi güçlü kovalent bağ, grafit ile aynıdır. Şekil 4.2 (b)'de görüldüğü üzere her bir BN katmanı birbirlerine zayıf van der Waals bağları ile bağlanmıştır [57].



Şekil 4.2: Hekzagonal bor nitrür kristal yapısı (a) Kafes yapısında bor ve azot atomlarının petek dizilimi (b) Altıgen bor nitrür atom düzlemlerinin istiflenmesi [57].

4.2.1 Hekzagonal bor nitrür özellikleri

Çizelge 4.2’de hekzagonal bor nitrürün genel özellikleri verilmiştir. Zayıf van der Waals bağının etkisi ile ortaya çıkan bazal düzlemler arası kayma özelliği, bor nitrüre aşınma esnasında sürtünmenin azalmasına yardımcı olan katı yağlayıcı davranışı kazandırmıştır [58].

Çizelge 4.2: Hekzagonal bor nitrür genel özellikleri [59, 60].

Özellik		Değer
Elastisite modülü (GPa)	çok tabakalı	34-85
Vickers Sertlik (GPa)		1,3-1,5
Bulk modülü (GPa)		36,5
Termal iletkenlik (W/m·K)		484
Termal genleşme katsayısı ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	tek tabakalı	-2,7
	çok tabakalı	30

4.3 GNP ve hBN Katkılı Kompozitler

Literatürde, TiB_2 -TiC matrisi içerisine grafen nanoplaka ve hekzagonal bor nitrür eklenerek üretilen seramik matrisli seramik kompozitler üzerine yaygın olarak çalışma yürütülmemiştir. GNP ve hBN içeren TiB_2 -SiC kompozitlerinin üretiminin yanı sıra TiB_2 ve TiC seramikleri içerisine ayrı olarak GNP ve hBN katkılanan kompozitlerin üretimi üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Literatürde GNP katkılı kompozitler üzerine yapılan çalışmalar.

Başlangıç Tozları	Üretim Yöntemi	Üretim Koşulları	Relatif Yoğunluk (%)	Sertlik	Kırılma tokluğu (MPa·m ^{1/2})	Referans
TiB ₂ (Monolitik)	-	1700 ° C, 40 MPa, 5 dakika bekleme süresi	97	24,2 ± 0,2 (HV, GPa)	3,9 ± 0,4	
TiB ₂ (%90 hac.)	α-SiC (%10 hac.)		98	23,1 ± 0,4 (HV, GPa)	4,4 ± 0,2	
TiB ₂ (%85 hac.)	α-SiC (%15 hac.)		98,4	21,4 ± 0,6 (HV, GPa)	5,2 ± 0,4	
TiB ₂ (%80 hac.)	α-SiC (%20 hac.)		98,3	19,6 ± 0,3 (HV, GPa)	5,5 ± 0,4	
	α-SiC (%19,5 hac.)		98	20,1 ± 0,6 (HV, GPa)	5,7 ± 0,5	
	GNP (%0,5 hac.)	SPS	99,4	20,6 ± 0,4 (HV, GPa)	5,9 ± 0,4	[61]
	α-SiC (%19 hac.)					
	GNP (%1 hac.)					
	α-SiC (%17 hac.)	1800 ° C, 40 MPa, 5 dakika bekleme süresi	99,6	19,5 ± 0,6 (HV, GPa)	6,1 ± 0,2	
	GNP (%3 hac.)					
TiB ₂ (%80 hac.)	α-SiC (%15 hac.)		99,9	18,7 ± 0,3 (HV, GPa)	6,4 ± 0,4	
	GNP (%5 hac.)					
	α-SiC (%13 hac.)		99,8	17,8 ± 0,4 (HV, GPa)	5,8 ± 0,7	
	GNP (%7 hac.)					
	α-SiC (%10 hac.)		98,6	17,0 ± 0,5 (HV, GPa)	5,4 ± 0,6	
	GNP (%10 hac.)					
	-	1900 ° C, 40 MPa, 10 dakika bekleme süresi	95,5	3128 (HV _{0,1})	-	
TiC	GNP (%5 ağı.)	SPS	95,6	2703 (HV _{0,1})	-	[62]
TiB ₂ (%70 ağı.)	TiC (%30 ağı.)		100	20,1 (HV, GPa)	6	
TiB ₂ (%69,9 ağı.)	TiC (%30 ağı.)		96,5	18,6 (HV, GPa)	7,3	
	GNS (%0,1 ağı.)					
TiB ₂ (%69,8 ağı.)	TiC (%30 ağı.)	1750 ° C, 30 MPa, 5 dakika bekleme süresi	96,7	18,1 (HV, GPa)	6,8	
	GNS (%0,2 ağı.)					
TiB ₂ (%69,7 ağı.)	TiC (%30 ağı.)	SPS	97,4	18,6 (HV, GPa)	6,3	[63]
	GNS (%0,3 ağı.)					
TiB ₂ (%69,6 ağı.)	TiC (%30 ağı.)		97,3	18,4 (HV, GPa)	7	
	GNS (%0,4 ağı.)					
TiB ₂ (%69,5 ağı.)	TiC (%30 ağı.)		95,6	17,1 (HV, GPa)	7,1	
	GNS (%0,5 ağı.)					
TiB ₂ (%99 hac.)	GNP (%1 hac.)		97,6	20,6 ± 1,6 (HV, GPa)	3,6 ± 0,6	
TiB ₂ (%97 hac.)	GNP (%3 hac.)	1700 ° C, 40 MPa, 5 dakika bekleme süresi	98	19,7 ± 1,4 (HV, GPa)	3,5 ± 0,5	
TiB ₂ (%95 hac.)	GNP (%5 hac.)		98	18,2 ± 2,3 (HV, GPa)	3,7 ± 0,6	
TiB ₂ (%93 hac.)	GNP (%7 hac.)		98,6	17,5 ± 1,6 (HV, GPa)	4,1 ± 0,4	
TiB ₂ (%90 hac.)	GNP (%10 hac.)		97,5	17,2 ± 1,6 (HV, GPa)	4,1 ± 0,6	
NbB ₂ (%99 hac.)	GNP (%1 hac.)	SPS	97,5	20,1 ± 1,0 (HV, GPa)	4,4 ± 0,6	[64]
NbB ₂ (%97 hac.)	GNP (%3 hac.)	1700 ° C, 50 MPa, 5 dakika bekleme süresi	97,6	18,9 ± 1,8 (HV, GPa)	4,9 ± 0,4	
NbB ₂ (%95 hac.)	GNP (%5 hac.)		98,6	18,0 ± 1,5 (HV, GPa)	4,7 ± 0,4	
NbB ₂ (%93 hac.)	GNP (%7 hac.)		97,3	17,4 ± 1,9 (HV, GPa)	5,1 ± 0,4	
NbB ₂ (%90 hac.)	GNP (%10 hac.)		97,5	15,9 ± 1,8 (HV, GPa)	4,9 ± 0,6	

Akın, I. ve Kaya, O.'nın yürütmüş olduğu literatür çalışmasında [61], monolitik TiB_2 , TiB_2 -SiC 1700 °C SPS sıcaklığında ve grafen nanoplaka (GNP) içeren TiB_2 -SiC-GNP kompozitleri 1800 SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi içerisinde spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle hazırlanmıştır. Artan SiC ilavesi ile TiB_2 -SiC kompozitlerinin Vickers sertlik ve ısı iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. SiC ilavesinin, TiB_2 ortalama tane boyutunu düşürmesinin yanında TiB_2 -SiC kompozitlerinin kırılma modunun değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. SiC, monolitik TiB_2 ile karşılaştırıldığında kırılma tokluğunu ve oksidasyon davranışını iyileştirmiştir. Matris içeriği, üçlü kompozitler için hacimce %80 TiB_2 'ye sabitlenmiştir. GNP içeren kompozitler, GNP miktarına ve GNP'ler ile matris arasındaki arayüzün gücüne bağlı olarak farklı davranışlar sergilemiştir. Güçlü bir arayüz, oksidasyon direncini ve termal transfer özelliklerini geliştirmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerleri, hacimce %5 GNP katkılı kompozit için elde edilmiştir. GNP miktarının daha fazla artışı, daha zayıf mekanik özellikler ve termal iletkenlik davranışına sebep olmuştur.

Yin, Z. ve çalışma arkadaşları [62], takım malzemesi olarak kullanılması amaçlanan farklı miktarlarda grafen nanolevha (GNS) ilaveli TiB_2 -TiC seramik matrisli kompozitleri spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretmişlerdir. Ağırlıkça %30 TiC içeren TiB_2 esaslı kompozit içerisine sırasıyla ağırlıkça %0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 GNS ilavesi yapılmıştır. 1750 °C'de 30 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi içerisinde sinterlenen numuneler içerisinde tam yoğunlaşma ve optimum mekanik özellikler ağırlıkça %0,1 GNS içeren kompozitte elde edilmiştir. Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla $20,0 \pm 0,7$ GPa ve $7,9 \pm 1,2$ MPa·m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %0,1 GNS ilave seviyesi üzerinde kompozit üretildiğinde toklaştırma için iyileşme etkisi görülmemiştir. TiB_2 /TiC kompoziti ile kıyaslandığında %0,1 (ağ.) GNS içeren numunede kırılma tokluğu %31,7 artmıştır. Kırılma tokluğu artışıdaki sebebinin grafenin çatlak köprülemesi ve kayma-yapışma etkisinde (slip-stick effect) kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Nguyen ve ekibinin [63] yürütmüş olduğu araştırmada, grafen katkı maddesinin TiC ana matrisli malzemelerin konsolidasyon davranışı, mikroyapısı ve fiziksel-mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemeyi amaçlanmıştır. Bu amaçla, spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak monolitik TiC ve ağırlıkça %5 grafen içeren TiC numunesi olmak üzere iki farklı numune üretilmiştir. 1900 °C sinterleme sırasında 40

MPa'lık basınç uygulanmıştır ve seramikler sinterlenme sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Grafen ilavesi TiC'nin sinterlenme davranışı üzerinde kayda değer bir etkisi olmamasına rağmen, eğme mukavemetinde artışa yol açmıştır. Mikroyapı incelemelerinde, grafen katkısının daha küçük taneli mikroyapı elde edilmesinde olumlu etki sağladığı belirlenmiştir. Faz analizi, numunelerde stokiometrik olmayan altıgen TiC_x ve farklı karbon allotroplarının görünümünü doğrulamıştır. Son olarak, en yüksek Vickers sertliği (~3130 HV_{0,1kg}) ve eğme mukavemeti (~530 MPa) monolitik TiC için tespit edilmiştir.

Spark plazma sinterlenmiş TiB₂ ve NbB₂ seramiklerinin mekanik özelliklerine GNP etkisinin araştırıldığı çalışma literatürde yerini almıştır [64]. GNP takviyeli TiB₂ ve NbB₂ numunelerinin teorik yoğunluğa yakın yoğunlukta üretilmesi hedeflenmiştir. TiB₂ ve NbB₂ matrislerine sırasıyla 40 ve 50 MPa tek eksenli basınç uygulanarak, 1700 °C SPS sıcaklığında, 100 °C/dk ısıtma hızı ile 5 dakika sinterleme yapılmıştır. GNP'nin hem TiB₂ hem de NbB₂ başlangıç tozlarında bulunan doğal oksitlerini mikroyapıdan uzaklaştırarak yoğunlaştırmayı iyileştirme eğiliminde olduğu görülmüştür. GNP'ler, TiB₂ kompozitleri için oksijen giderme mekanizmasında NbB₂'den daha etkili olmuştur. En yüksek relatif yoğunluk TiB₂-GNP ve NbB₂-GNP kompozitleri için sırasıyla hacimce %7 ve hacimce %5 GNP ilavesiyle %98,6 olarak elde edilmiştir. Vickers mikrosertlik değeri, her iki matris için artan GNP katkısı ile azalmıştır. NbB₂-GNP kompozitlerinin, TiB₂-GNP kompozitlerinden daha yüksek kırılma tokluğuna ve daha iyi oksidasyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4: Literatürde hBN katkılı kompozitler üzerine yapılan çalışmalar.

Başlangıç Tozları	Üretim Yöntemi	Üretim Koşulları	Relatif Yoğunluk (%)	Sertlik	Kırılma tokluğu (MPa·m ^{1/2})	Referans
TiB ₂	SPS	1900 °C, 40 MPa, 7 dk bekleme süresi	96,7	-	-	[65]
TiB ₂ (%75 hac.)	SiC (%25 hac.)	2000 °C, 50 MPa, 120 dakika	99,9	24,3 (HV, GPa)	5,6	
TiB ₂ (%95 hac.)	hBN (%5 hac.)		99,6	19,7 (HV, GPa)	5,2	[49]
TiB ₂ (%70 hac.)	SiC (%25 hac.), hBN (%5 hac.)		100	21,8 (HV, GPa)	6,7	

Nguyen ve araştırma ekibi [65], hBN katkı maddesinin TiB₂'nin mikroyapı özellikleri ve sinterleme davranışı üzerindeki etkilerini incelemeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, 1900 °C'de SPS tekniği kullanılarak monolitik TiB₂ ve TiB₂-hBN (%5 ağı.) numunesi

retilmiştir. Sinterleme sırasında numunelere 40 MPa'lık basınç uygulanmış ve numuneler 7 dakika boyunca maksimum sinterleme sıcaklığında tutulmuştur. Üretilen seramiklerin karakterizasyonu, termodinamik incelemeler, alan emisyonlu SEM ve X-ışını difraksiyonu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termodinamik ve XRD alışmaları, sinterleme işleminin her iki numune için de reaktif olmadığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, hBN'nin dahil edilmesi, sıvı faz sinterleme mekanizmasını aktive ederek TiB₂'nin sinterlenebilirliğini belirgin şekilde arttırmış olup neredeyse tamamen yoğun bir kompozit elde edilmiştir. Mikroyapı, hem monolitik hem de hBN katkılı numunelerde taneler arası kırılmanın baskın olduğunu göstermiştir.

Song, B. ve çalışma arkadaşları araştırmada [49], hekzagonal SiC ve BN katkı maddelerinin TiB₂ bazlı malzemelerin mikroyapı özellikleri ve konsolidasyon davranışı üzerindeki ayrı ve kümülatif etkilerini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Başlangıç tozları olarak hekzagonal BN (hBN), SiC ve TiB₂ kullanılmıştır. Tüm numuneler aynı sıcak pres koşulları altında 2000 °C'de, 50 MPa basınç altında, 120 dakika boyunca sinterlenmiştir. Araştırmada, SiC ve hBN bileşenlerinin TiB₂'nin sinterleme davranışı üzerindeki hem ayrı olarak hem de sinerjik etkileri tespit edilmiştir. SiC ve TiO₂ fazları arasındaki kimyasal etkileşim nedeniyle, TiB₂-SiC numunesinde sıcak preslenmesi sırasında SiO₂ bileşiği oluştuğu gözlemlenmiştir. Hekzagonal bor nitrür ilave edilen kompozitte anlık faz tespit edilememesine rağmen X-ışını difraksiyon analiz sonucu ve elektron mikroskobu görüntüleri, TiB₂-SiC-hBN'nin l ve TiB₂-SiC ikili sistemlerinde TiC fazının sinterlenme esnasında oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. TiB₂-SiC-hBN ve TiB₂-SiC numuneleri çoğunlukla taneler arası kırılma modu gösterirken, TiB₂-hBN seramiğinin kırılma yüzeyinde karışık tane içi-taneler arası kırılma modu grlmştir. En iyi mikroyapı, SiC ve hBN ilaveleri TiB₂ matrisine aynı anda dahil edildiğinde elde edilmiştir. Hacimce %25 SiC takviyesi ile üretilen numunede en yüksek Vickers sertlik değerine (24,3 GPa) ulaşılırken, TiB₂-SiC-hBN kompoziti için en yüksek kırılma tokluğu 6,7 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

5. SİNERLEME

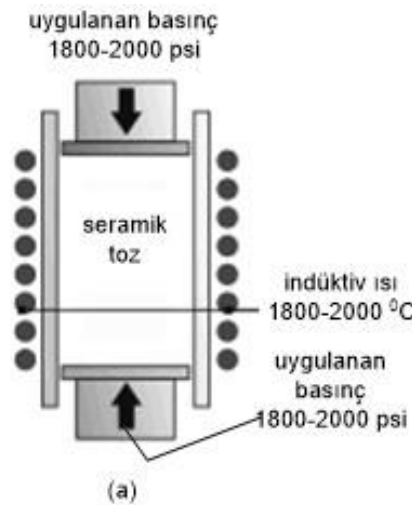
Toz malzemelerin ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmasıdır. Geleneksel sinterleme, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), mikrodalga sinterleme ve spark plazma sinterleme (SPS) gibi çeşitli yöntemlerle toz malzemeler sinterlenir.

5.1 Geleneksel Sinterleme

Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve yüksek sıcaklık ekstrüzyonu [66] gibi geleneksel sinterleme yöntemleri radyant ısıtma elementiyle gelen iletken ve konvektif ısıtma prensiplerine dayanır. Sıcak presleme, yüksek sıcaklık ve basınç ile yoğun ve mekanik özellikleri iyi malzemelerin üretimini sağlamasına rağmen pahalı ve karmaşık şekilli yapıların üretilmesi için avantajlı değildir [67].

5.1.1 Sıcak presleme

Yüksek sıcaklık ve basınç altında toz kompakt oluşturmayı sağlayan bu yöntem, genellikle elmas gibi yüksek sıcaklıklarda kararsız olan malzemelerin konsolidasyonu için veya kovalent bağlı seramikler gibi zor yoğunlaşan malzemeler için kullanımı avantajlı değildir.

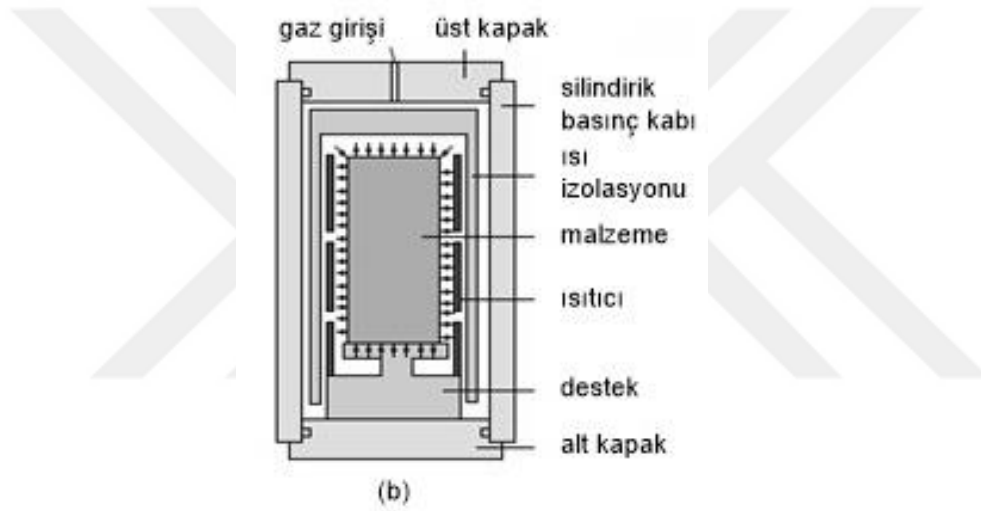


Şekil 5.1: Sıcak presleme çalışma prensibi [68].

Proses esnasında grafit kalıp içerisindeki toz malzemeye tek eksenli basınç uygulanır. Sıcak presleme döngüleri yavaştır ve büyük termal kütle nedeniyle döngü süreleri saatlere kadar çıkar. Maksimum sıcaklıklar koşulları kullanılan kalıbın malzemesine bağlıdır, maksimum 2200 °C ve 50 MPa basınç uygulanabilir [69].

5.1.2 Sıcak isostatik presleme

Bu presleme yönteminde bir eksen boyunca basınç uygulanan sıcak presleme aksine, aynı anda her yönden basınç uygulanır. Daha az parçacık-parçacık kayması sağlanır. Ayrıca, kompakt yüzey kap tarafından kirlenmiştir. HIP'den sonra kimyasal çözünme, işleme veya aşınma ile çıkarılması gerekir ve maliyet artar [67].



Şekil 5.2: Sıcak isostatik presleme çalışma prensibi [67].

İlk olarak toz, esnek, ancak cam, çelik, paslanmaz çelik, titanyum veya tantaldan yapılmış gaz geçirmez bir kap içinde kapsüllenir. Doldurulan kap, uçucu kirleticileri çıkarmak için vakum altında ısıtılarak gaz tahiyesi yapılır. Ardından üst kapak kapatılır, ısı ve basınç uygulanır. HIP ile 2200 °C'ye kadar sıcaklık ve 200 MPa'ya kadar basınç mümkündür [69].

5.2 Mikrodalga Sinterleme

Geleneksel sinterleme yöntemindeki sınırlamalara göre mikrodalga sinterleme daha avantajlı bir metottur. Buna ek olarak, iletken ve konvektif ısıtmanın yanında mikrodalga sinterlemesinde hacimsel ısıtma olayı da mevcuttur.

Daha düşük enerji tüketimi ile birlikte güçlü bir proses oluşu daha küçük tane boyutuna sahip mekanik özellikleri gelişmiş bir malzeme üretimini sağlar. Atomik kinetik enerjiyi arttırması ve bununla birlikte tane sınırı difüzyonunu hızlandırması daha düşük sinterlenme sıcaklığında bile densifikasyon hızını artırır [67].

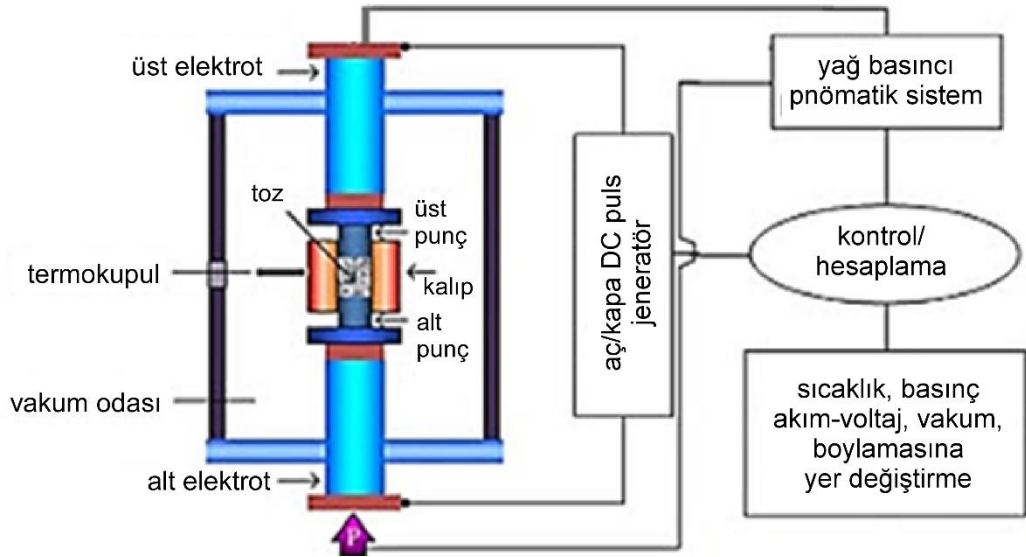
5.3 Spark Plazma Sinterlemesi (SPS)

SPS yöntemi yüksek teknolojili en modern yöntem olmakla diğer yöntemlere göre hızlı ve verimlidir. SPS ile homojen ve yüksek yoğunluklu nanokompozitler, fonksiyonel dereceli malzemeler (FGM), biyomalzemeler, termoelektrik yarı iletkenler ve seramik matrisli kompozitler gibi çeşitli malzemeler üretilebilir.

5.3.1 SPS çalışma prensibi

5.3.1.1 Ekipman ve sinterleme aşamaları

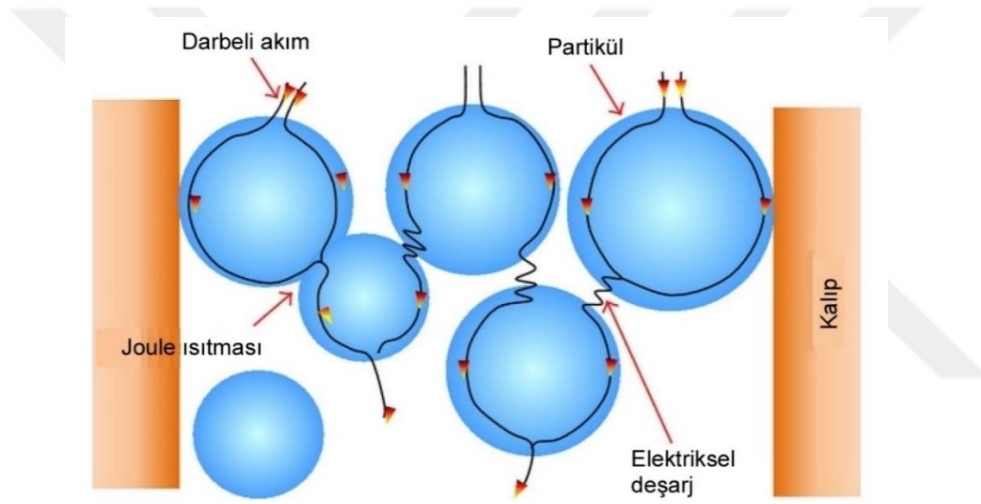
SPS sisteminin üst ve alt kısımlarında bulunan iki elektrot ve punch arasında yerleştirilmiş grafit kalıba vakum altında darbeli doğru akım (DC) ve tek eksenli basınç uygulanır. Grafit kalıp ısınır ve içerisindeki toz malzeme yoğunlaşır.



Şekil 5.3: Spark plazma sinterlemesi temel konstrüksiyonu [70].

Sinterleme aşaması başlangıç noktasından sinterleme sıcaklığına kadar olan aşamadır. Bu aşamada sıcaklık, darbeli doğru akım ve yer değiştirme hızları yüksektir. Bu aşamada gerçekleşen adımlar sıralanmıştır:

- Kalıntı gazın giderilmesi
- Partiküllerin yeniden istiflenmesi
- Spark plazma oluşturulması
- Partikül yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi
- Partikül yüzeyinin yumuşaması, ergimesi
- Boyun oluşumu
- Boyun gelişimi
- Plastik deformasyon
- Sinterlenme



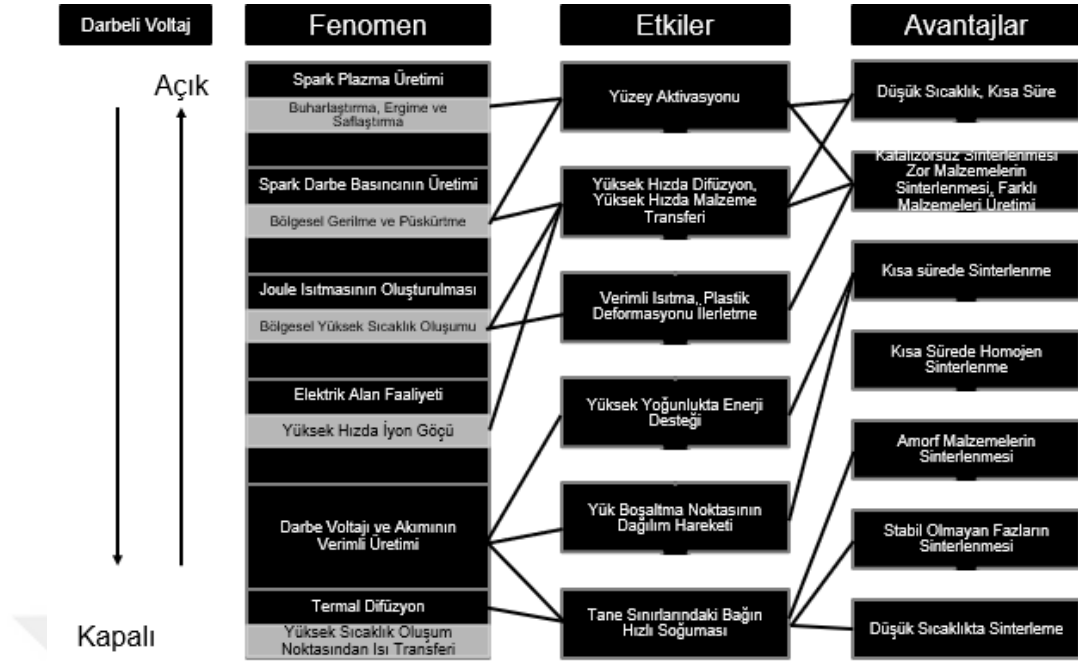
Şekil 5.4: SPS’te darbeli akımın şematik gösterimi [71].

Tozun son sıkışma aşamasında sinterleme sıcaklığı sabit tutulur. Sinterlenme süresi tamamlandıktan sonra malzeme soğuma aşamasına geçer.

SPS yöntemi esnasında toz boyutu, sinterleme atmosferi, sinterleme sıcaklığı başta olmak üzere ısıtma hızı, sıcaklık ve basınç sinterleme koşulunda etkin faktörlerdir [64].

5.3.1.2 SPS mekanizması

Spark darbe basıncı tozlar üzerinde bulunan oksitler gibi safsızlıklar ve kalıntı adsorptif gazların giderilmesiyle partikül yüzeyinde saflaştırma ve aktivasyonunda etkili bir mekanizmadır. Bu mekanizmanın sonrasında sırasıyla ısıtma ve elektrik alan difüzyon mekanizmaları etkin rol oynar. Şekil 5.5’te doğru akım uygulanmasına bağlı olarak SPS mekanizmalarının etkileri ve avantajları verilmiştir [71]:

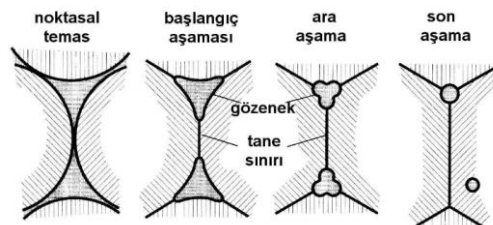


Şekil 5.5: Açık-kapalı doğru akım etkileri [71].

5.3.2 Partikül sinterlenme modeli

Şekil 5.6’te de görüldüğü üzere toz partiküllerinin sinterlenme aşamaları aşağıda açıklanmıştır [71]:

- Sinterlenmenin başlangıç aşaması: Kompakt toplam densifikasyonun %2-3 ‘ü kadar büzülme gerçekleşir ve boyun oluşumu en düşük seviyededir.
- Ara aşama: Porozitelerin giderilmesi ve yoğunlaşmanın en yüksek seviyede gerçekleştiği aşamadır. Toplam densifikasyon %92 oranında olur. Bu aşamada hacim yoğunlaşması, tane sınırı difüzyonu ve dislokasyon tırmanması ana mekanizmalardır.
- Son sıkışma aşaması: Bu aşamada densifikasyon hızı yavaş olup, porların birbiri ile segregasyonu aktiftir. Difüzyon yardımı ile küresel şeklindeki porlar yok edilir ve konsolidasyon gerçekleşir.



Şekil 5.6: Partiküllerin noktasal temasıyla başlayan sinterleme esnasında porların yapısının değişimi [72].



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek lisans tez çalışmasında, ultra yüksek sıcaklık seramiği olarak bilinen TiB_2 esaslı numunelerin üretim ve karakterizasyon faaliyetleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar kapsamında, öncelikle farklı hacim oranlarında TiC içeren TiB_2 -TiC ikili kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. En yüksek “yoğunluk-sertlik-kırılma tokluğu” kombinasyonuna sahip TiB_2 -TiC ikili kompozitlerine değişen hacim oranlarında (hacimce %1, 2 ve 3) grafen nanoplaka (GNP) ilavesi yapılarak üçlü TiB_2 -TiC-GNP kompozitleri üretilmiştir. Bu numunelere ait sonuçlar değerlendirilerek aynı oranda hegzagonal bor nitrür (hBN veya BN) ilavesi ile TiB_2 -TiC-BN üçlü kompozitleri de tez çalışması kapsamında üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Üretilen kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri hesaplanmış ve densifikasyon davranışları incelenmiştir. Ek olarak, faz analizleri ve mikroyapı karakterizasyonu yapılmış, Vickers mikrosertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, monolitik TiB_2 , hacimce %20 TiC içeren TiB_2 -TiC kompoziti, hacimce %2 GNP ve %2 hBN katkılı üçlü kompozitlerin aşınma davranışları da belirlenmiştir. Üretim ve karakterizasyon faaliyetlerine ait detaylar Bölüm 6.4’te verilmiştir.

6.1 Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Numune üretimlerinde Çizelge 6.1’de özellikleri listelenen başlangıç malzemeleri kullanılmıştır.

6.2 Toz Bileşimlerinin Hazırlanması

Üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilen numune bileşimleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. Bileşimler için gerekli başlangıç malzemeleri hesaplanmış, hassas terazi ile bileşenler tartılarak toz karışımları hazırlanmıştır. GNP ve hBN içeren bileşimlere ait toz hazırlama tekniklerinde ultrasonikasyon tekniği kullanılmıştır.

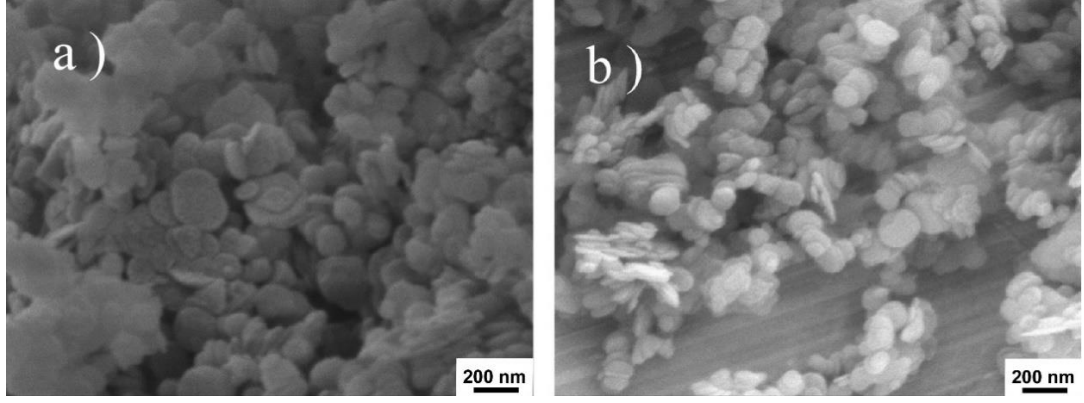
Çizelge 6.1: Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının özellikleri.

Malzeme	Tedarikçi	Safılık (%)	Partikül Boyutu (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Elastisite modülü (GPa)
TiB ₂	H.C. Starck, Grade D	Empürite (%ağ.) C: 0.2–0.5, O: 1.1 N: 0.4–0.6	Ortalama partikül boyutu 5,9 μm	4,52	551
TiC	H.C. Starck, Grade HV- 120	-	d(0.5) = 13,467 μm	4,93	450
GNP	Nanokomp	>97	kalınlık: 5–8 nm çap: 5–10 nm	1,9	1000 (tek tabakalı)
hBN	Sigma Aldrich	98	96,7 nm (ultrasonikasyon öncesi)	2,2	85

Çizelge 6.2: Çalışmada hazırlanan numune bileşimleri.

Numune Kodu	Bileşim (% hacim)			
	TiB ₂	TiC	GNP	hBN
100T ^[53]	100	-	-	-
90B10C	90	10	-	-
85B15C	85	15	-	-
80B20C	80	20	-	-
70B30C	70	30	-	-
B19C1G	80	19	1	-
B18C2G	80	18	2	-
B17C3G	80	17	3	-
B18C2N	80	18	-	2
B17C3N	80	17	-	3

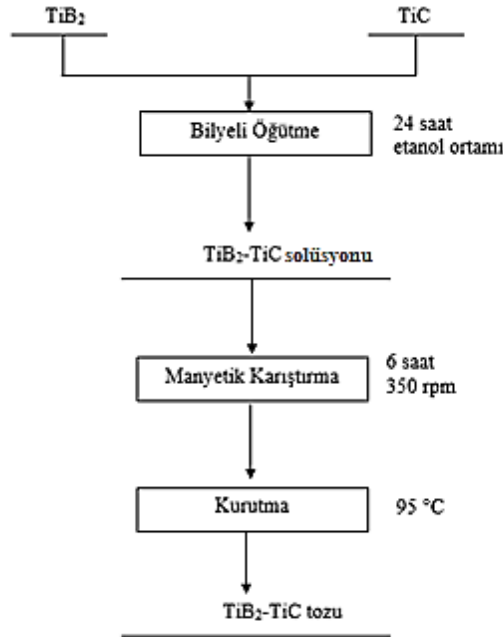
Şekil 6.1’de hBN’in ultrasonikasyon öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.1.a’ya göre, ultrasonikasyon öncesi tespit edilen aglomere BN plakalarının 3 dakikalık ultrasonikasyon işlemi sonrasında mikroyapıdan giderildiği gözlenmiştir.



Şekil 6.1: hBN tozu mikroyapı SEM görüntüsü a) ultrasonikasyon öncesi ve b) ultrasonikasyon sonrası.

6.2.1 TiB₂-TiC tozlarının hazırlanması

Sırasıyla hacimce %10, 15, 20 ve 30 TiC içeren TiB₂ ve TiC toz karışımının üretim akış şeması Şekil 6.2’de verilmiştir. TiB₂ ve TiC toz karışımına etanol ortamında 7 mm çaplı silisyum karbür bilyelerle 24 saat bilyalı öğütme işlemi (U.S. STONEWARE) yapılmıştır.

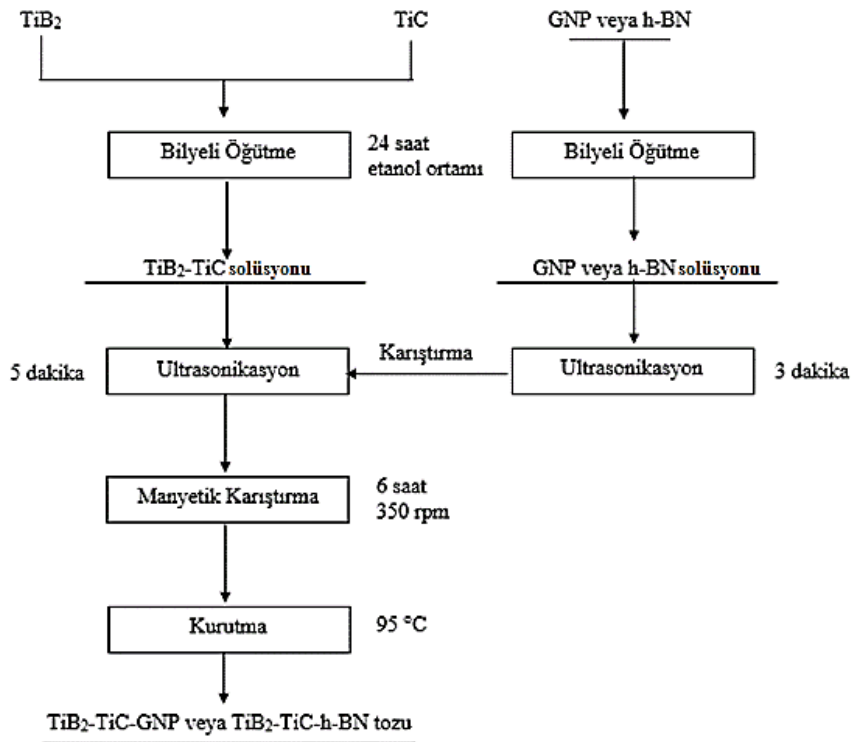


Şekil 6.2: TiB₂-TiC tozlarının hazırlanma adımları.

24 saat sonunda solüsyon toz karışımındaki partiküllerin dibe çökmeden içerisindeki etanolü buharlaştırmak için manyetik karıştırıcı ile 6 saat boyunca 350 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra 95 °C’de etüvde (Electro-mag) 48 saat bekletilerek kurutma işlemi yapılmıştır.

6.2.2 GNP katkılı TiB₂-TiC tozlarının hazırlanması

Şekil 6.3'te verilen GNP içeren kompozitler için toz hazırlama işlemi sırasında, hacimce %1, 2 ve 3 GNP içeren TiB₂-TiC tozundan ayrı olarak etanol ortamında bilyelerle öğütücüde (U.S STONEWARE) 24 saat bilyalı öğütme işlemi yapılmıştır. 24 saatin ardından GNP solüsyonu homojen karışımın sağlanması için 3 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmış ve TiB₂-TiC solüsyonu içerisine eklenerek 5 dakika boyunca ikinci kez ultrasonikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Karıştırma işlemlerinin tamamlanması ile birlikte solüsyon içerisindeki partiküllerin dibe çökmeden içerisindeki etanolü buharlaştırmak için manyetik karıştırıcı ile 6 saat boyunca 350 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra 95 °C'de etüvde (Electro-mag) kurutma işlemi yapılmıştır.



Şekil 6.3: İki boyutlu GNP ve hBN katkılı TiB₂-TiC toz hazırlama akış şeması.

6.2.3 BN katkılı TiB₂-TiC tozlarının hazırlanması

İki boyutlu hBN ilaveli kompozitler için toz hazırlama işlemi sırasında, Şekil 6.3'teki akış şemasında da görüldüğü üzere hacimce %2 ve %3 hBN tozu TiB₂-TiC tozundan ayrı olarak etanol ortamında bilyelerle öğütücüde (U.S. STONEWARE) 24 saat öğütülmüştür. 24 saatin ardından hBN solüsyonu bir diğer tabakalı malzeme olan GNP gibi homojen karışımın sağlanması için 3 dakika ultrasonik karıştırıcı ile

kariştırılmış ve TiB₂-TiC solüsyonu içerisine eklenerek 5 dakika boyunca ikinci kez ultrasonikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Ultrasonikasyon işlemlerinin tamamlanması ile birlikte solüsyon içerisindeki partiküllerin dibe çökmeden içerisindeki etanolü buharlaştırmak için manyetik kariştırıcı ile 6 saat boyunca 350 rpm hızda kariştırılmıştır. Kariştırma tamamlandıktan sonra 95 °C’de etüvde kurutma işlemi yapılmıştır.

6.3 Numunelerin Sinterlenmesi

Çizelge 6.2’deki hacimsel yüzelere göre hazırlanmış toz karişımları, 50 mm çap ve 4 mm kalınlık boyutlarında yoğunlaşması hedeflenen numuneler grafit kalıp içerisinde üretim için hazırlanmıştır. Toz karişımı kalıp içerisine yerleştirilmeden önce grafit kalıbın i çap yüzeyi grafit kağıt ile sarılmıştır. Isı ve elektrik iletkenliğini artırmak için kalıp içerisinde toz ile kalıp punlarının temas ettiğı alanlara iki kat grafit kağıt konulmuştur. Kalıp hazırlığının tamamlanmasının ardından, grafit kalıp SPS cihazına yerleştirilmiştir.

şekil 6.4’teki SPS sisteminde (Dr. Sinter 7.40MK-VII) 1700 °C SPS sıcaklığı, 40 MPa (78 kN) basınç altında 5 dakika bekleme süresi ve 120 °C/dk ısıtma hızıyla vakum atmosferinde sinterlenmiştir. SPS prosesi esnasında darbeleri akım (12 ms/on, 2 ms/off) uygulanmıştır. Aynı zamanda optik pirometre (Chino, IR-AH) ile sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Sinterleme işlemi bittikten sonra numuneler soğumaya bırakılmıştır.



şekil 6.4: Spark plazma sinterleme sistemi.

6.4 Numune Karakterizasyonu

6.4.1 Numune hazırlanması

Şekil 6.2’de verilen SPS sisteminden çıkarılan numuneler kesme diski yardımıyla kesme cihazında (LABATOM-5) kesilmiş, numune yüzeyindeki grafit kağıt kalıntılarını gidermek için zımpara diski üzerinde Struers Tegramin-25 cihazında manuel zımparlandıktan sonra, numunelerin XRD analizi ve yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Ardından numuneler bakalite alınmış ve Struers Tegramin-25 zımpara ve parlatma işlemlerinden geçerek mikroyapı karakterizasyonu, sertlik- indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri ve tribolojik özelliklerini incelemek amacıyla yapılan aşınma testi için hazırlanmıştır.

6.4.2 X-ışını difraktometresi

X ışını difraksiyon analizi (Miniflex, Rigaku Corp.), başlangıç tozları, toz karışımları ve sinterlenmiş numunelerin faz analizi için kullanılmıştır. $2\theta=10^{\circ}$ - 90° açıları arasında tarama hızı $5^{\circ}/dk$, 0.02 sampling $CuK\alpha$ ışınları kullanılarak numune yüzeyleri üzerinden X ışınları kırınımını sayesinde elde edilen pikler, monolitik toz bileşik pikleri ve literatürdeki ICDD kartları ile karşılaştırılarak piklerin konumlanması incelenmiştir.

6.4.3 Yoğunluk ölçümü ve yoğunlaşma davranışı

Yoğunluk ölçümü Archimedes prensibi baz alınarak yoğunluk ölçüm cihazda (1653 model, AND) ve saf-su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Archimedes prensibi numunenin hava ortamındaki ağırlığı ve kullanılan yardımcı sıvı içerisindeki ağırlığına dayanan Eşitlik 6.1’deki yoğunluk değerini verir [73]:

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (6.1)$$

ρ = Numune yoğunluğu

A= Numunenin havadaki ağırlığı

B= Numunenin kullanılan sıvıdaki ağırlığı

ρ_0 = Kullanılan sıvının yoğunluğu

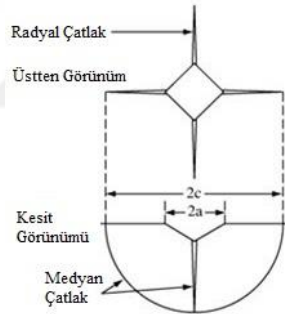
ρ_L = Havanın yoğunluğu

SPS sistemi ile sinterleme esnasında numunede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yer değiştirme miktarından belirlenmiştir.

6.4.4 Sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri

Vickers sertliği (HV) için Vickers sertlik cihazında (VHMOT, Leica Corp.) 12 saniye boyunca batıcı uç ile 1000 kgf (9,8 N) kuvvet uygulanarak parlatılmış numunelerin kesit ve yüzey kısımlarından 15'er adet ölçüm alınmıştır. Köşegenlerin uzunluk ölçümü ile ortalama ve standart sapma Vickers sertlik değerleri belirlenmiştir. Elde edilen HV sertlik sonuçları 0.009807 katsayısı ile çarpılarak GPa cinsinden hesaplanmıştır [74].

Kırılma tokluğu ölçümleri için aynı cihazda 12 saniye boyunca 2000 kgf (19,6 N) kuvvet uygulanarak radyal çatlak izi elde etmek için her numunenin kesit ve yüzeyi için 15 ölçüm yapılmıştır. Radyal çatlak izinden kırılma tokluğu hesabı için Eşitlik 6.2'de ve Şekil 6.5'te verilen medyan çatlak modeline dayanan Anstis formülü kullanılmıştır [75].



Şekil 6.5: Medyan çatlak modeli [75].

$$K_{IC}=0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right) \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (6.2)$$

E= Elastisite modülü

Hv= Vickers Sertliği (GPa)

F= iz yükü (N)

C= Toplam radyal çatlak uzunluğu ortalaması (mm)

Eşitlik 6.3'e göre elastisite modülü kompozit malzemelerde hacimler kuralı baz alınarak hesaplanmıştır:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m + \dots \quad (6.3)$$

E_f = Birinci katkı malzemesinin elastisite modülü

V_f = Birinci katkı malzemesinin hacimce miktarı

E_m = İkinci katkı malzemesinin elastisite modülü

V_m = İkinci katkı malzemesinin hacimce miktarı

6.4.5 Mikroyapı karakterizasyonu

Sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin incelenmesi için numune yüzeyine platin kaplama yapılmış ardından taramalı elektron mikroskopunda (SEM, JSM 7000F, JEOL) bu yüzeyler incelenmiştir. Indentasyon kırılma tokluğu ölçümü için oluşturulan çatlak izlerinin mikroyapı karakterizasyonu yapılmıştır.

6.5 Aşınma Testleri

Aşınma testleri monolitik TiB_2 , hacimce %20 TiC içeren TiB_2 - TiC kompoziti, hacimce %2 GNP ve %2 hBN katkılı TiB_2 - TiC kompozitlerinin parlatılmış yüzeyleri üzerine uygulanmıştır. 6 mm çapında alumina bilye saniyede 6 mm hızda ve 4 N'luk kuvvetle numune yüzeyinde toplam 50 m kayma mesafesine maruz bırakılarak aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma izleri iki boyutlu profilometre ile ölçülmüştür. Eşitlik 6.4'te belirtildiği üzere aşınma miktarı ağırlık veya hacim kaybı dikkate alınarak hesaplanmıştır [76]:

$$W_s = \frac{\Delta m}{d F_N S} = \frac{\Delta V}{F_N S} \quad (6.4)$$

W_s = Özgül aşınma miktarı (mm^3/Nm)

Δm = Ağırlık kaybı (mgr)

d = yoğunluk (mgr/mm^3)

F_N = Uygulanan normal kuvvet (N)

S = Aşınma mesafesi (m)

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

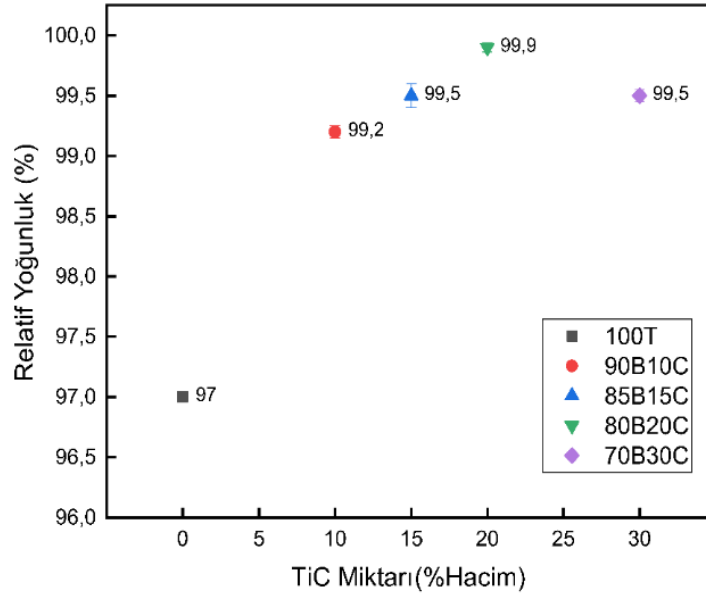
40 MPa basınç altında, 5 dk bekleme süresi ile vakum ortamında 1700°C SPS sıcaklığında üretilen monolitik TiB₂, TiB₂-TiC ikili, TiB₂-TiC-GNP ve TiB₂-TiC-BN üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri Bölüm 6.5.4’te verildiği üzere Archimedes prensibinden yararlanılarak belirlenmiştir. Bütün numunelere ait bileşimler ve relatif yoğunluk değerleri Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1: 1700°C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile sinterlenmiş numunelere ait relatif yoğunluk, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Numune Kodu	Bileşim (%hacim)				Relatif Yoğunluk (%)
	TiB ₂	TiC	GNP	hBN	
100T	100	-	-	-	97,0 ± 0,10
90B10C	90	10	-	-	99,2± 0,05
85B15C	85	15	-	-	99,5 ± 0,10
80B20C	80	20	-	-	99,9 ± 0,04
70B30C	70	30	-	-	99,5 ± 0,05
B19C1G	80	19	1	-	99,7 ± 0,13
B18C2G	80	18	2	-	99,5 ± 0,05
B17C3G	80	17	3	-	99,4± 0,10
B18C2N	80	18	-	2	97,9 ± 0,08
B17C3N	80	17	-	3	97,9 ± 0,10

Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1’de verildiği üzere, monolitik TiB₂, 1700°C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile üretildiğinde elde edilen relatif yoğunluk değeri ~%97 olarak belirlenmiştir. Monolitik TiB₂’nin teorik yoğunluk değerine ulaşamamasının sebebi içerdiği güçlü kovalent bağlar, düşük öz-difüzyon katsayısından kaynaklı olarak densifikasyonun sınırlanmasıdır [31]. Buna ek olarak, TiB₂ başlangıç toz partiküllerinin yüzeyinde yer alan TiO₂ ve B₂O₃ oksitli bileşimlerin densifikasyon üzerinde negatif etkisi olduğu bilinmektedir. Literatürde çeşitli sinterleme yöntemleri kullanılarak saf TiB₂ tozu yoğunlaştırılmıştır. En yaygın yöntemler arasında sıcak presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleri yer almaktadır. Fu ve Koc [77] sıcak presleme yöntemi kullanılarak yaptıkları çalışmada,

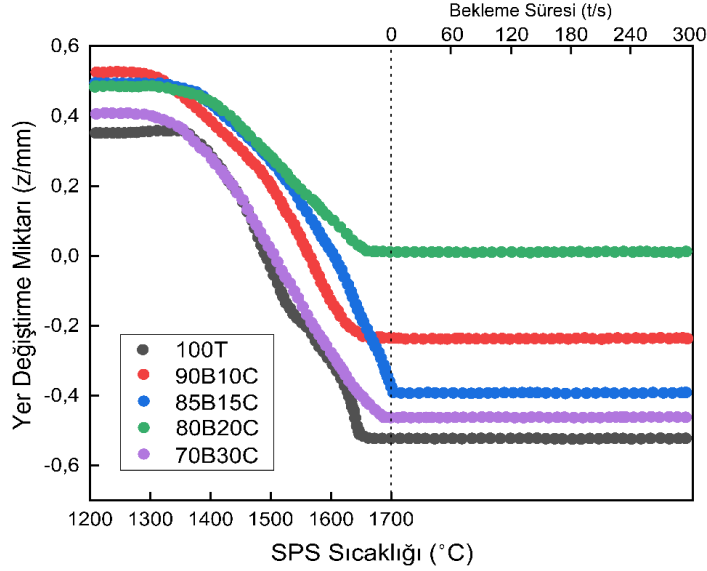
1800°C’de, 1 saat sinterleme süresi ve bu süre boyunca uygulanan ~35 MPa basınç ile ~%95 relatif yoğunluğa sahip monolitik TiB₂ numunesi üretmişlerdir. Spark plazma sinterlenme yöntemi, seramiklerde küçük taneli mikroyapı ve iyileştirilmiş mekanik özellikler gibi avantajlara sahiptir [78]. Ogunyuti ve çalışma arkadaşları, SPS ile yoğunlaştırılmış TiB₂ esaslı seramiklerde SiC ilavesinin mikroyapı, densifikasyon, sertlik ve aşınma performansı üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada 1850°C sinterleme sıcaklığı, 50 MPa basınç ve 10 dakika bekleme süresi ile üretilmiş monolitik TiB₂ için ~%96 relatif yoğunluk sağlanabilmiştir [79]. Zhang ve ekibinin yürütmüş olduğu başka bir çalışmada 1800°C sıcaklık, 50 MPa basınç uygulanarak 5 dakika sinterleme süresi ile SPS yöntemi kullanılarak üretilen monolitik TiB₂’nin ~%98’e kadar yoğunlaştığı rapor edilmiştir [80].



Şekil 7.1: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂ ve TiB₂-TiC numunelerine ait relatif yoğunluk değerleri.

Hacimce %10 TiC ilavesi ise aynı sinterleme koşullarında TiB₂ esaslı numunenin relatif yoğunluk değerini ~%99’un üzerine yükseltmiştir. Artan TiC oranı (hacimce %15, 20 ve 30) ile benzer yoğunlaşma davranışları elde edilmiştir. Holleck ve ekibi, TiB₂ ve TiC arasındaki kafes uyumsuzluğunun yalnızca ~%1,6 olduğunu öne sürmüştür. Bu değer, yarı uyumlu bir arayüz için gerekli olan %16’lık kritik değerden çok daha düşüktür. Kompozit malzemedeki uygun arayüzey eşleşmesinin, sinterleme sırasında TiB₂-TiC kompozitlerinin iyi bir şekilde yoğunlaşmasına olanak sağladığı rapor edilmiştir [8].

SPS sistemi ile sinterleme esnasında numunede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yerdeğiştirme miktarından belirlenebilmektedir. 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB₂ ve farklı hacim oranlarında TiC içeren TiB₂-TiC numunelerine ait 1200-1700°C aralığındaki çekilme eğrileri Şekil 7.2’de, çekilme başlama ve bitiş (tamamlanma) sıcaklıkları ise Çizelge 7.2’de verilmiştir.



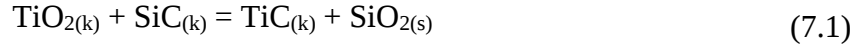
Şekil 7.2: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂ ve TiB₂-TiC numunelerine ait çekilme eğrileri.

Monolitik TiB₂ numunesinin çekilme başlangıç sıcaklığı ~1370°C ve çekilme bitiş sıcaklığı ~1662 °C olarak belirlenmiştir. Hacimce %10 TiC içeren numune için ise çekilme başlangıç ve tamamlanma sıcaklıkları sırasıyla ~1280°C ve ~1665°C’dir. Hacimce %15 TiC içeren numunede ise çekilme başlangıç sıcaklığı ~1320°C olup, çekilme bitiş sıcaklığı ~1700°C’dir. Çekilme, hacimce %15 TiC içeren numunede monolitik TiB₂ numunesine göre daha düşük sıcaklıkta başlamış, sinterlenme sıcaklığına ulaşana kadar devam etmiştir. %20 TiC içeren numunede ise çekilme başlangıç sıcaklığı ~1320°C ve bitiş sıcaklığı da ~1665°C’dir. Hacimce %30 TiC içeren numunede ise çekilme başlangıç sıcaklığı ~1276°C ve çekilme bitiş sıcaklığı ~1690°C’dir. Genel olarak, TiC ilavesinin çekilme başlangıç sıcaklığını düşürdüğü, çekilme bitiş sıcaklığını etkilemediği görülmektedir.

Ergime sıcaklığı yüksek olan TiB₂’nin sinterlenmesi, sahip olduğu güçlü kovalent bağ yapısı ve düşük öz difüzyon katsayısı nedeniyle oldukça zordur. Literatürde raporlanan pek çok çalışmada farklı oranlarda TiC, SiC gibi ikincil faz ilaveleri yapılarak

kompozit yapılar oluşturulmakta ve TiB₂'nin sinterlenme davranışının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır [62].

Örnek olarak, TiB₂'ye SiC katkısı yapıldığında, Eşitlik 7.1'de SiC yüzeydeki oksitlerle tepkimeye girerek ve sıvı faz sinterlenmesi ile birlikte tane sınırlarında amorf SiO₂ oluşturarak densifikasyonu sağlar [81].



SiC'nin elektriksel direnci düşük ($4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$) ve termal iletkenliği iyi ($40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) olduğu için elektriksel iletkenliği sağlamış, sinterlenme davranışının iyileşmesinde etkili bir ilave olmuştur [82]. TiB₂ içerisine SiC katkısı yapılarak oluşturulan bileşimlerin SPS ile üretimi üzerine literatürde pek çok çalışma raporlanmasına rağmen [79,81,83], TiB₂-TiC ikili kompozitleri için genellikle reaktif sinterleme yöntemi [46,84] ile üretimi üzerinde yoğunlaşmış olup SPS ile üretiminde sınırlı sayıda sonuç vardır [62].

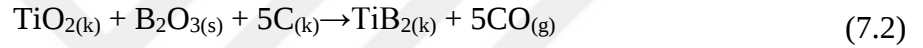
Çizelge 7.2: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂ ve TiB₂-TiC numunelerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	Çekilme Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Çekilme Bitiş Sıcaklığı (°C)
100T	1370	1662
90B10C	1280	1665
85B15C	1320	1700
80B20C	1320	1665
70B30C	1276	1690

TiB₂-TiC ikili kompozitleri arasında en yüksek “relatif yoğunluk ve mekanik özellik” değerine sahip numunenin hacimce %20 TiC içeren TiB₂-TiC ikili kompoziti olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle üçlü kompozit bileşimlerini oluşturmak için farklı oranlarda GNP ve BN ilaveleri için 80TiB₂-20TiC matris olarak belirlenmiştir.

Hacimce %1, 2 ve 3 GNP katkısı ile oluşturulan, 40 MPa basınç altında, 5 dk bekleme süresi ile vakum ortamında 1700°C SPS sıcaklığında üretilen TiB₂-TiC-GNP üçlü kompozitlerinin relatif yoğunluk değerleri Çizelge 7.1 ve Şekil 7.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, yapılan her orandaki GNP katkısı ile verilen üretim koşullarında %99'un üzerinde relatif yoğunluğa sahip numuneler elde edilmiştir. Her üç GNP oranı için de GNP katkısının numunenin yoğunlaşma davranışında olumsuz bir etki

oluşturmadığı belirlenmiştir. SPS ile üretim sırasında kullanılan TiB₂ (ağırlıkça % empürite; C: 0,2–0,5, O: 1,1, N: 0,4–0,6) toz partiküllerinin yüzeyinde B₂O₃ ve TiO₂ mevcuttur. Bu durum literatürde yapılmış benzer çalışmalarda da rapor edilmiştir [62, 64, 81, 85]. Literatürde karbon kaynağı olan grafen nanoplaka (GNP) [61, 64], grafit nanoparçacıklar ve karbon nanotüp (CNT) [86] gibi sinter katkılarının oksitli empüriteleri gidermesinden dolayı tane büyümesini azalttığı ve densifikasyonu iyileştirdiği bilinmektedir. Karbonun oksitli bileşikler Eşitlik 7.2’de verilen arayüzey reaksiyonu sayesinde numune yüzeyinden uzaklaşabilir. 1500°C’nin üzerinde TiO₂, B₂O₃ ve C ile reaksiyona girerek katı TiB₂ oluşturur ve CO gaz çıkışı gözlenir. SPS’te vakum altında çalışıldığı için sistemden CO gazının giderilmesi hızlı biçimde gerçekleşir. B₂O₃, Eşitlik 7.3’e göre 1450°C’de buharlaştığından yapıdan uzaklaştırılabilir [64,87].



Eşitlik 7.4’ün, 1300°C üzerinde kimyasal olarak gerçekleşmesi mümkün hale gelir, TiO₂ bileşiği C ile direkt olarak tepkimeye girerek TiC_(k) ve CO gazı oluşturur [63].



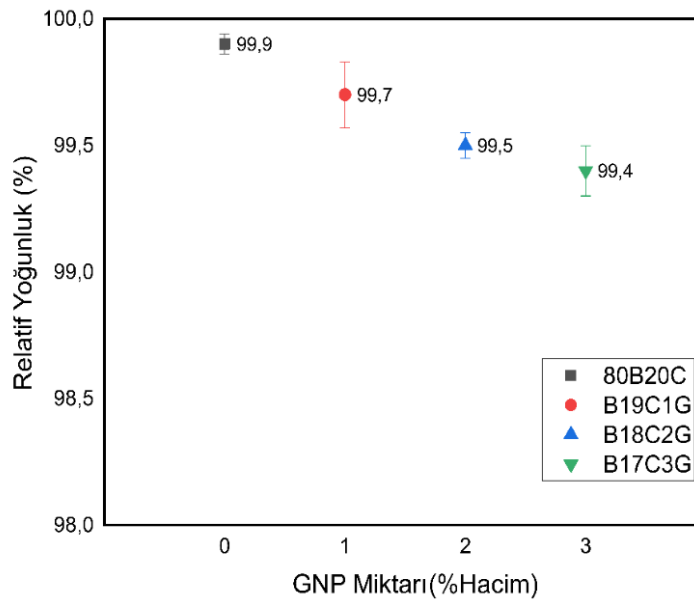
Cheng ve ekibinin çalışmasında, kesme uygulamalarında kullanılması amaçlanan alumina-titanyum karbür (ağırlıkça %60 Al₂O₃, %30TiC, %6 Mo ve Ni, %4 MgO ve Y₂O₃) içerisine farklı oranlarda grafen plakaların katkısıyla mikrodalga sinterleme yöntemi ile 1700°C’de 10 dakika bekletilerek seramik kompozitler üretilmiştir. Çalışmada grafenin mekanik özellikler ve toklaştırma mekanizması üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak grafen içermeyen numune %99’un üzerinde relatif yoğunluğa sahipken, ağırlıkça %0,1 grafen katkısı ile relatif yoğunluk değeri ~%98’e düşmüştür. Bu tez çalışmasının aksine, artan grafen katkısı relatif yoğunlukta ~%94’e kadar devam eden bir azalışa ve yoğunlaşma davranışında negatif etkiye sebep olmuştur [88].

Başka bir çalışmada, Yun ve çalışma arkadaşları alüminyum nitrür içerisine grafen nanolevha (GNS) katkısının mekanik, termal ve elektriksel özellikler üzerine etkisini

araştırmışlardır. Ağırlıkça %2 Y_2O_3 ile ultrasonikasyonu yapılmış AlN içerisine farklı oranlarda GNS katkısı ile oluşturulan bileşimler $1850^{\circ}C$ 'de, 30 MPa basınç altında, 1 saat boyunca N_2 atmosferinde sıcak preslenmiştir. Üretilen monolitik AlN ~%99,9 relatif yoğunluğa ulaşmıştır. Hacimce %1,49 ve 2,96 GNS katkısı ile sırasıyla ~%99 ve ~%97 relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Grafen nanolevha katkı miktarı %7,28 olduğunda AlN esaslı numunenin relatif yoğunluğu ~%92,6' ya kadar düşmüştür ve sinterlenme davranışını olumsuz etkilemiştir [89].

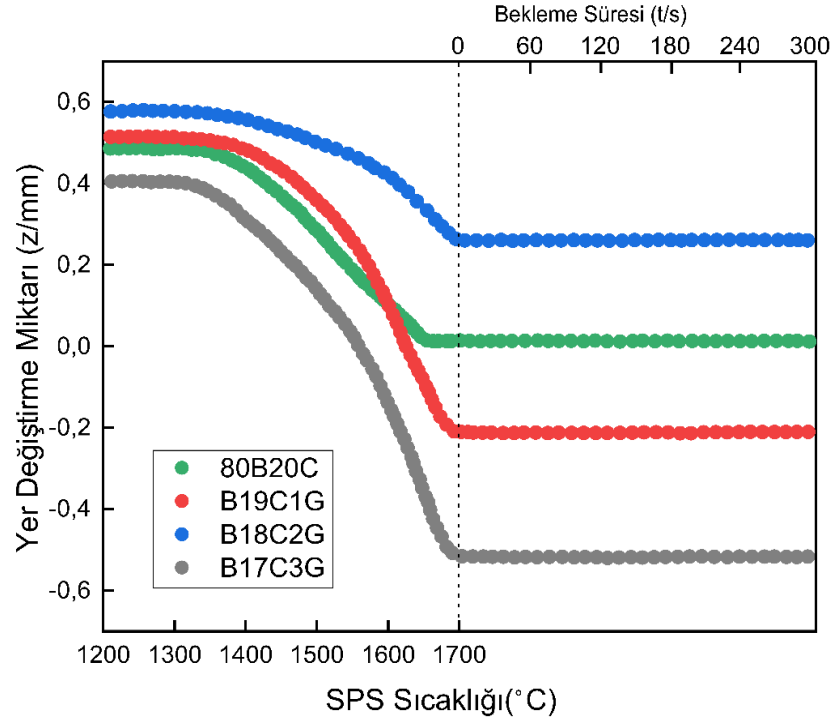
Yin ve ekibi, ağırlıkça %30 TiC içeren TiB_2 içerisine farklı oranlarda GNS ekleyerek spark plazma sinterleme ile $1750^{\circ}C$ 'de, 30 MPa basınç altında, vakum ortamında 5 dakika bekleme süresi ile üretimler gerçekleştirmiştir. GNS içermeyen TiB_2 -TiC kompozitinin %100 relatif yoğunluğa ulaştığını ancak ağırlıkça %0,5 GNS ilavesi ile relatif yoğunluk değerinin ~%95'e kadar düştüğünü rapor etmişlerdir [62].

Literatürde çeşitli çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada grafen ilavesi yapıdan oksitli bileşiklerin uzaklaştırılması ve mikroyapıda porozitelerin giderilmesiyle birlikte yoğunlaşma davranışını olumsuz etkilememiştir.



Şekil 7.3: $1700^{\circ}C$ 'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 -TiC-GNP kompozitlerine ait relatif yoğunluk değerleri.

$1700^{\circ}C$ SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB_2 -TiC-GNP numunelerine ait 1200 - $1700^{\circ}C$ aralığındaki çekilme eğrileri Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂-TiC-GNP numunelerine ait çekilme eğrileri.

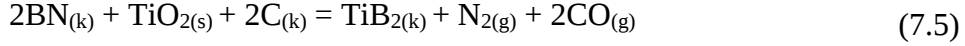
Numunelere ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ise Çizelge 7.3’te özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, GNP katkısının çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını önemli oranda değiştirmedeği gözlenmiştir. Grafen ilavesi TiB₂-TiC matris bileşiminin çekilme başlangıç sıcaklığını etkilememiştir.

Çizelge 7.3: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂-TiC-GNP kompozitlerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	Çekilme Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Çekilme Bitiş Sıcaklığı (°C)
80B20C	1320	1665
B19C1G	1315	1695
B18C2G	1320	1700
B17C3G	1315	1700

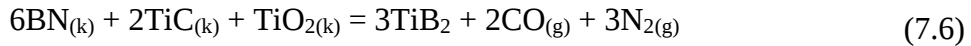
Hacimce %1, 2 ve 3 GNP katkısı kompozitlerde yoğunlaşma ve sinterlenme için benzer davranış göstermiştir. Literatürde üçlü bağlantı noktalarına yerleşmesi sayesinde yoğunlaşma üzerinde olumlu etkisi bilinen ve başka bir tabakalı malzeme olan hBN’nin, TiB₂-TiC matrisi üzerinde etkisinin incenilmesi için hacimce %20 TiC içeren matris içerisine hacimce %2 ve %3 oranında ilave edilmiştir.

40 MPa basınç altında, 5 dk bekleme süresi ile vakum ortamında 1700°C SPS sıcaklığında üretilen TiB₂-TiC-BN üçlü kompozitleri GNP içeren üçlü kompozitlerden daha farklı yoğunlaşma davranışı göstermiştir. Hacimce %2 ve %3 BN katkılı kompozitler (B18C2N ve B17C3N) ile elde edilen en yüksek relatif yoğunluk ~%97,9 olarak belirlenmiştir. Eşitlik 7.5'e göre eğer sistem içerisinde C mevcut ise BN, TiO₂ ve C tepkimeye girerek TiB₂ oluşumuna ve iki farklı gaz çıkışına sebep olmaktadır.



Eşitlik 7.5'in Gibbs serbest enerjisi -159 kJ'dir ve 1900°C üzerinde gerçekleşebilir. Eşitlik 7.5 sıvı faz sinterlenmesi için daha uygun bir tepkime olup, sıvı faz sinterlenmesi mevcut porların doldurulmasının yanında partiküllerin yeniden düzenlenmesini sağlar [90].

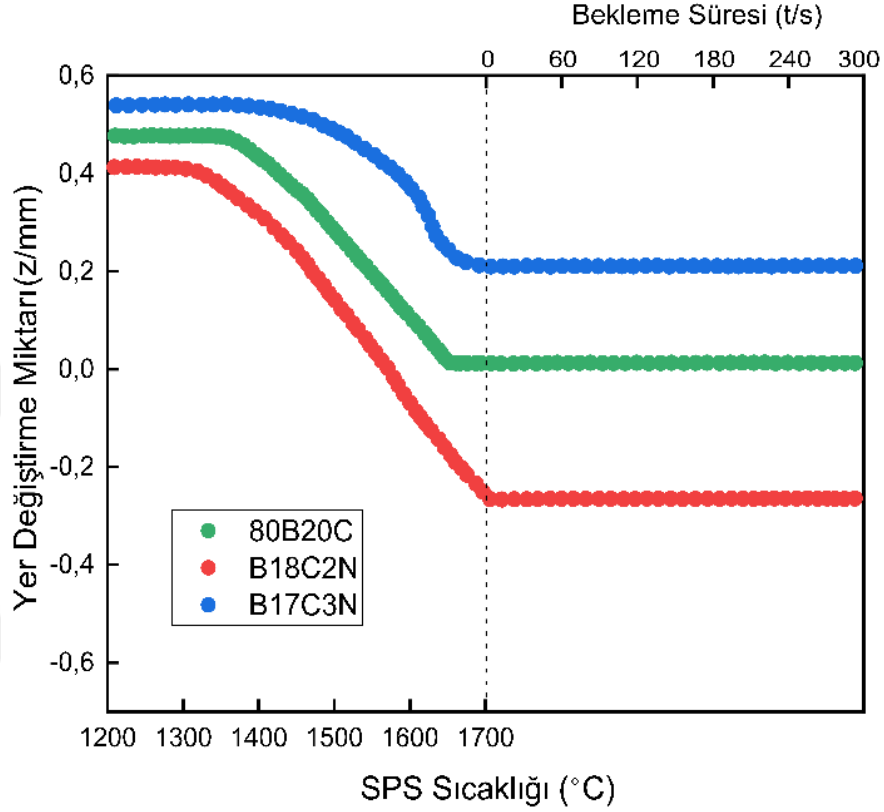
Deneyisel çalışmada katı faz sinterlenmesi ve SPS sıcaklığı 1700°C olduğundan partiküllerin yeniden bir araya gelmesi ve kalıntı porozitenin giderilmesi, hBN katkılı numunelerin her bölgesi için tam verimle sağlanamamış olabilir. Nguyen ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada, TiC içerisine ağırlıkça %5 grafit nanopul ve hBN eklenerek 1900°C'de, 40 MPa basınç altında 10 dakika boyunca numune sinterlenmiştir. TiC içerisine eş zamanlı olarak grafit nanopul ve hBN eklendiğinde aşağıda verilen Eşitlik 7.6'nın Gibbs serbest enerjisi 1802°C'de 0 kJ'dür.



SPS'te bölgesel ısı alanlarında sıcaklık pirometre ile okunan değerden daha yüksek sıcaklıklara ulaşabilir. Bu durumda Eşitlik 7.6'daki reaksiyon aktif hale gelebilir. BN sistemde mevcut olan TiC ve TiB₂ yüzeyinde bulunan TiO₂ ile tepkimeye girerek TiB₂, azot ve CO gazlarını açığa çıkarabilir. Daha fazla miktarda gaz oluşumuna sebep olan bu reaksiyon 1300°C'de gerçekleşen Eşitlik 7.6'ya göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden gaz numune içerisinde sıkışabilir, porozite oluşumuna neden olarak numunenin yoğunlaşmasını negatif yönde etkileyebilir [91].

1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB₂-TiC-BN numunelerine ait 1200-1700°C aralığındaki çekilme eğrileri Şekil 7.5'te verilmiştir. Hacimce %2 BN içeren B18C2N numunesi için belirlenen çekilme başlangıç sıcaklığı ~1314 °C iken, hacimce %3 BN içeren B17C3N numunesi için ise

bu sıcaklık ~ 1340 °C'dir. Her iki numune için de çekilme bitiş sıcaklıkları ~ 1695 - 1698 °C arasındadır. Aynı oranda GNP ve BN içeren numunelerin çekilme başlama ve bitiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında (Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4) GNP ve hBN katkılı numuneler için çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak, hBN katkılı numuneler yeterli densifikasyonu sağlayamamıştır.



Şekil 7.5: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂-TiC-BN kompozitlerine ait çekilme eğrileri.

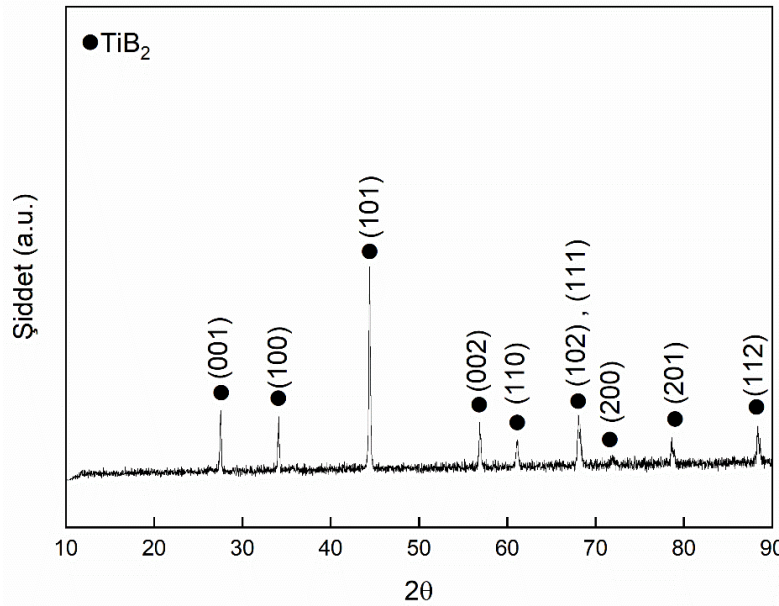
Yapısal olarak birbirine çok benzeyen grafen nanoplaka ve hekzagonal bor nitrürün elektriksel özellikleri birbirinden farklıdır. GNP iyi elektriksel iletkenlik gösterirken, hBN elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir [92]. SPS'nin darbeleri doğru akım ile çalışma prensibinden yola çıkılarak, GNP'nin elektrik iletimini sağlayarak bölgesel ısı alanlarına daha kolay ulaşabilir olması ve elektriği her alana daha homojen bir şekilde dağıtabilmesi, GNP katkılı numunelerin hBN'ye göre daha iyi yoğunlaşmasını sağlamış olabilir.

Çizelge 7.4: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂-TiC-BN kompozitlerine ait çekilme başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	Çekilme Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Çekilme Bitiş Sıcaklığı (°C)
80B20C	1320	1665
B18C2N	1314	1698
B17C3N	1340	1695

7.2 Faz Analizleri

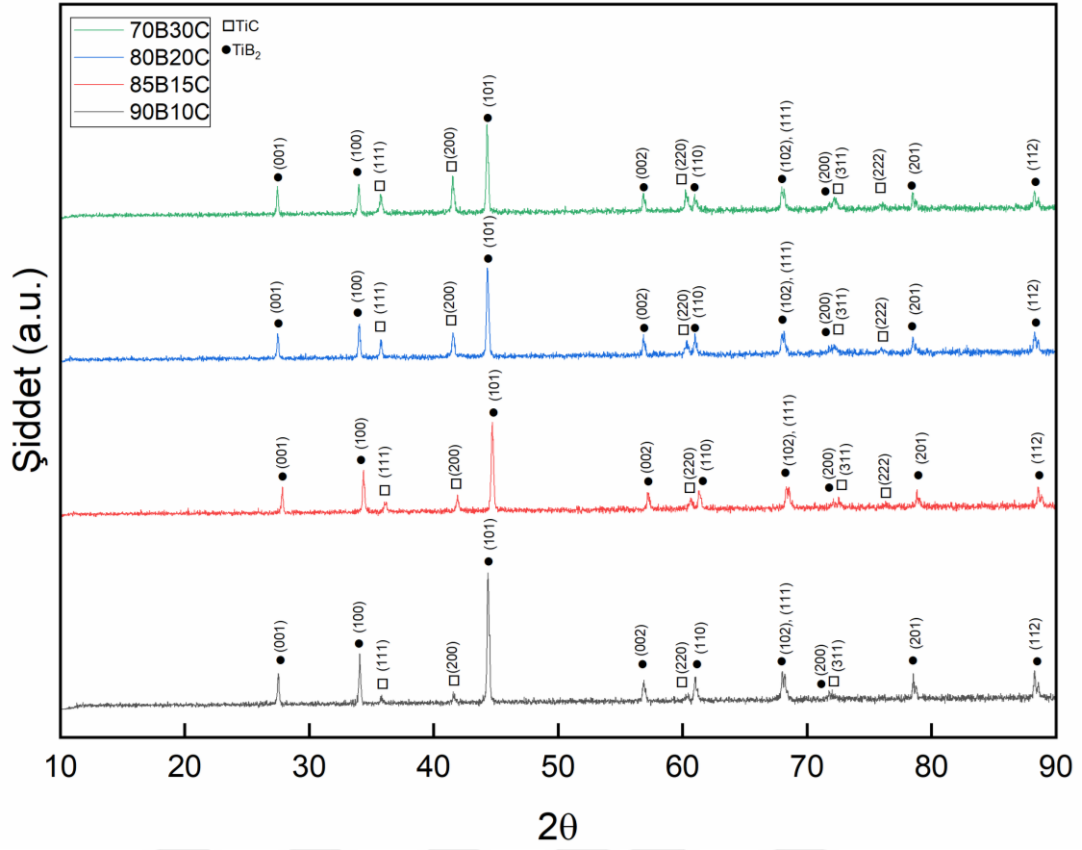
1700°C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile üretilen monolitik TiB₂ için $2\theta = 10-90^\circ$ açıları arasında elde edilmiş XRD analiz sonucu Şekil 7.6’de verilmiştir.



Şekil 7.6: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂ numunesine ait XRD diyagramı.

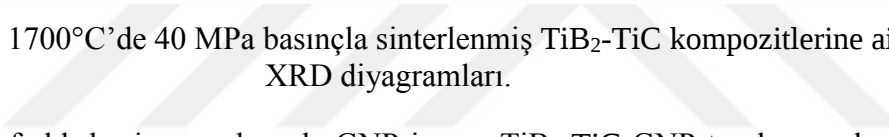
XRD analizi sonucunda elde edilen pikler, JPCDS kart numarası 35-0741 olan hekzagonal sıkı paket (HSP) yapıdaki TiB₂ ile karşılaştırıldığında, TiB₂ fazı $2\theta=44,44^\circ$ de en yüksek pik şiddetini (101) düzleminde göstermiştir. Buna ek olarak, TiB₂ dışında farklı bir fazı temsil eden pik elde edilmemiştir.

Şekil 7.7’de farklı hacim oranlarında TiC içeren TiB₂-TiC toz karışımlarının sinterleme öncesi, Şekil 7.8’de ise 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB₂-TiC numunelerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir.



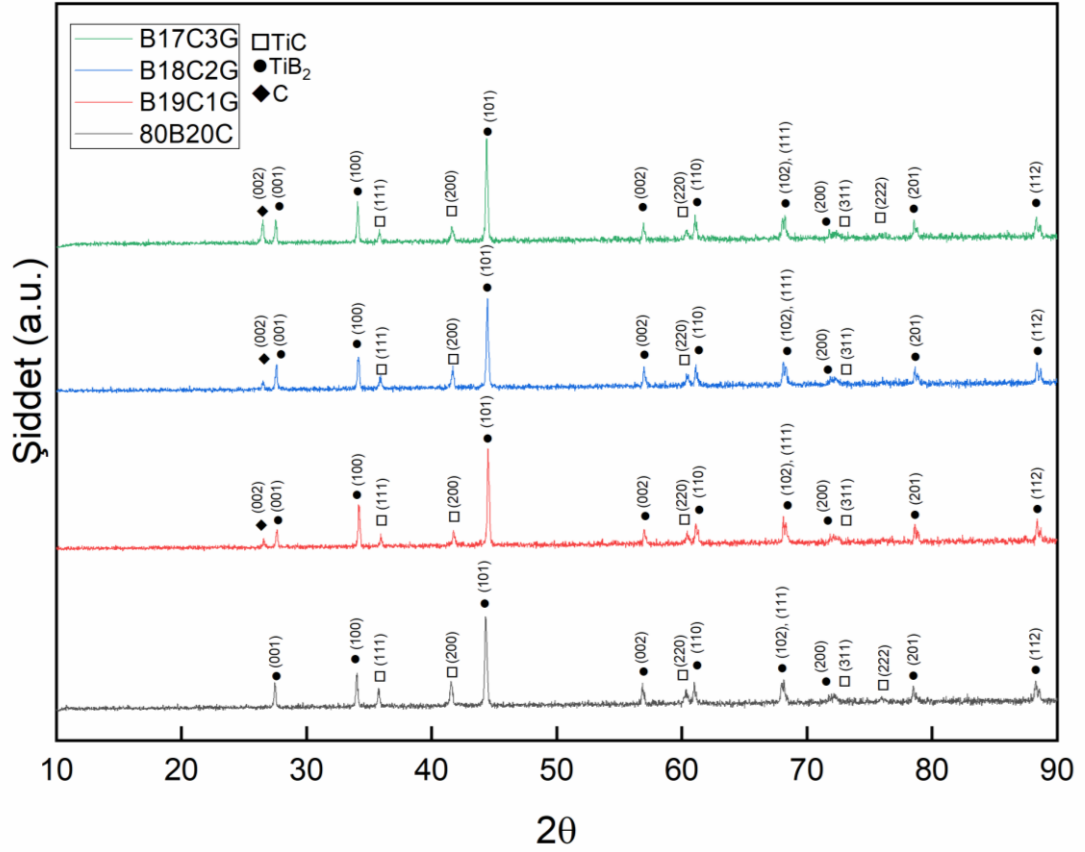
Şekil 7.7: TiB₂-TiC bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.

TiB₂-TiC ikili kompozitleri TiB₂ JPCDS kart numarası 35-0741 ve kübik yapıya sahip ve sitokimetric olarak 1:1 oranda olan TiC JPCDS kart numarası 32-1383 ile karşılaştırıldığında sinterleme öncesi (Şekil 7.7) ve SPS sonrası (Şekil 7.8) TiC ve TiB₂ dışında farklı faz oluşumu gözlenmemiştir. Artan TiC oranı ile 2θ=44,44°'deki (101) düzlemini tanımlayan TiB₂ pikinin şiddetinde azalma görülürken, 2θ=41,80°'de (200) düzleminde en şiddetli kırınımı gerçekleştiren TiC pik şiddetinin arttığı görülmektedir (Şekil 7.8).



Şekil 7.9’da farklı hacim oranlarında GNP içeren TiB₂-TiC-GNP toz karışımlarının sinterleme öncesi, Şekil 7.10’da ise 1700°C’de 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB₂-TiC-GNP numunelerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 7.9 incelendiğinde, literatürde hekzagonal kristal yapıya sahip olan GNP (JPCDS 01–075–2078) ile karşılaştırıldığında, GNP katkısı içeren tozların öğütme ve sonikasyon sonrasında 2θ=26,3°’de karbon piki verdiği görülmektedir. GNP katkısız TiB₂-TiC öğütülmüş tozda aynı açıda herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir.

52

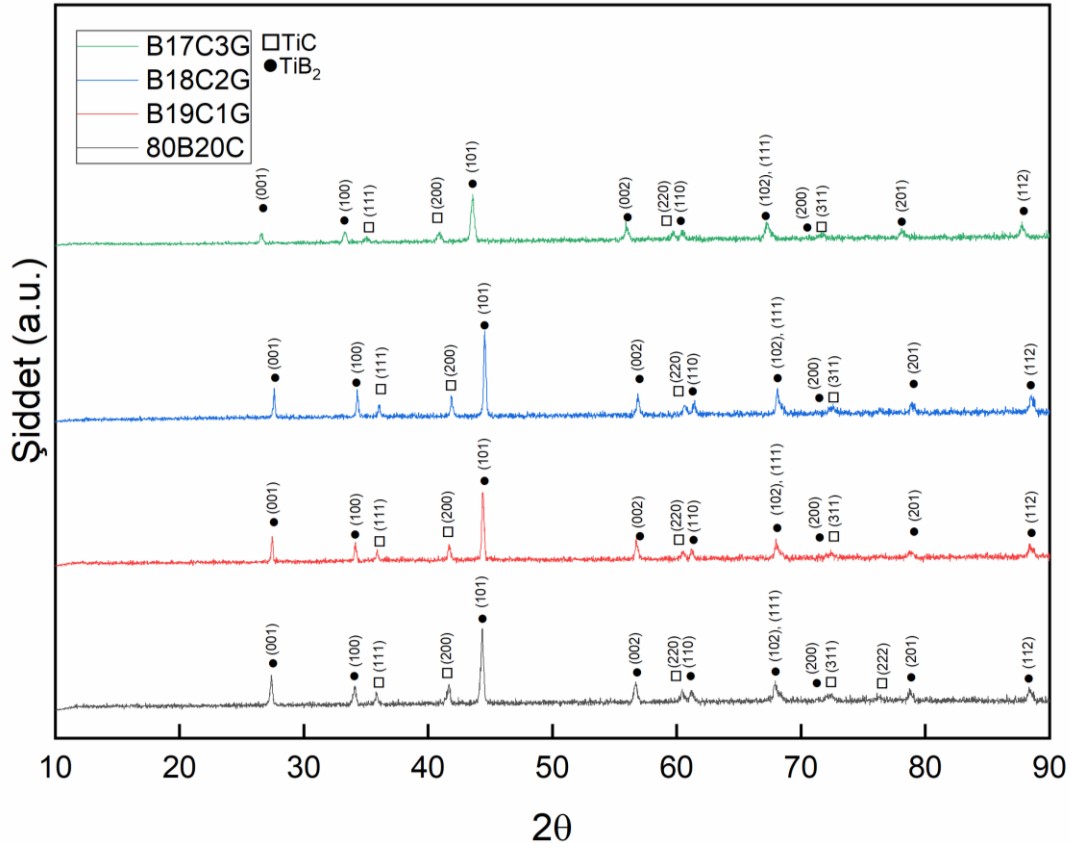


Şekil 7.9: TiB₂-TiC-GNP bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.

Şekil 7.10, GNP içermeyen ve hacimce %1, 2 ve 3 GNP katkılı numunelerin sinterleme sonrası XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. GNP katkılı toz karışımlarından öğütme sonrası (sinterleme öncesi) alınmış XRD verilerinde (Şekil 7.9) $2\theta=26,3^\circ$ 'te karbon piki elde edilirken, sinterleme sonrası numunelerden alınan XRD analizlerinde karbon piki gözlenmemektedir.

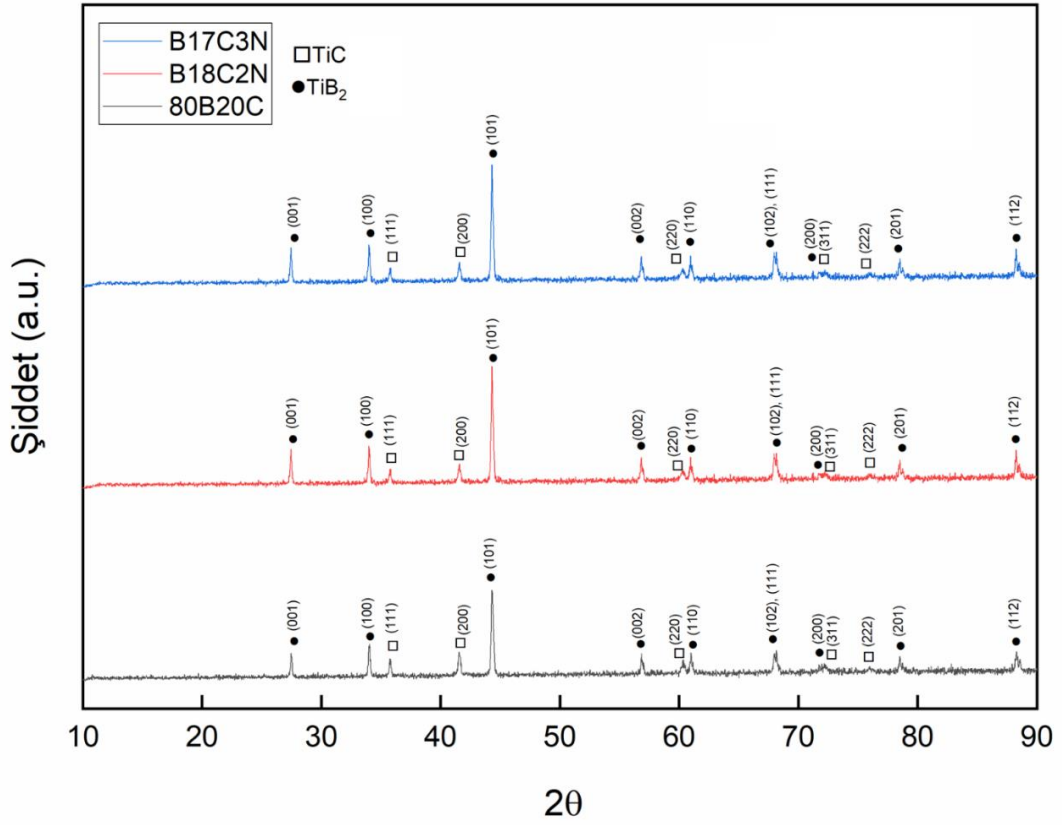
X-ışını difraktometresi hem toz hem de bulk malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmakla beraber, toz difraksiyonu prensibine dayandığı için toz numunelerde daha kesin sonuçlara ulaşılabilmektedir. Karbon pikinin hacimce %1, 2 ve 3 grafen katkılı sinterleme öncesi numunelerde görülmesinin sebebi, toz numunedeki grafen katkısının XRD cihazında analiz edilebilecek seviyede olmasıdır. Sinterleme sonrasında grafen katkılı seramik kompozitlerde karbon pikinin görülmemesinin sebebi, sinterleme esnasında Eşitlik 7.1 ve 7.3 reaksiyonlarına göre, karbon kaynağının bir kısmının TiB₂ başlangıç malzemesi yüzeyinde bulunan TiO₂ ile karbotermal tepkime gerçekleştirebileceği TiB₂ ve TiC oluşumunu sağlayabileceği olarak açıklanabilir.

Aynı zamanda, grafenlerin reaksiyona girmesinin yanı sıra TiB_2 ve TiC 'nin tane sınırlarına yerleşme olasılığından dolayı yoğunlaşmış numunelerde XRD analiz sonuçlarında karbon piki görülmeyebilir. Başka bir durumda ise yoğunlaşmış numune üzerinde yüksek ısı uygulandığından $26,3^\circ$ 'deki karbon piklerinin sağa doğru $27,44^\circ$ 'de bulunan TiB_2 pikinin sinterlenme sonrası sola doğru açılabilir ve karbon pikinin TiB_2 piki ile birleşebileceği olasılığı da mevcuttur.



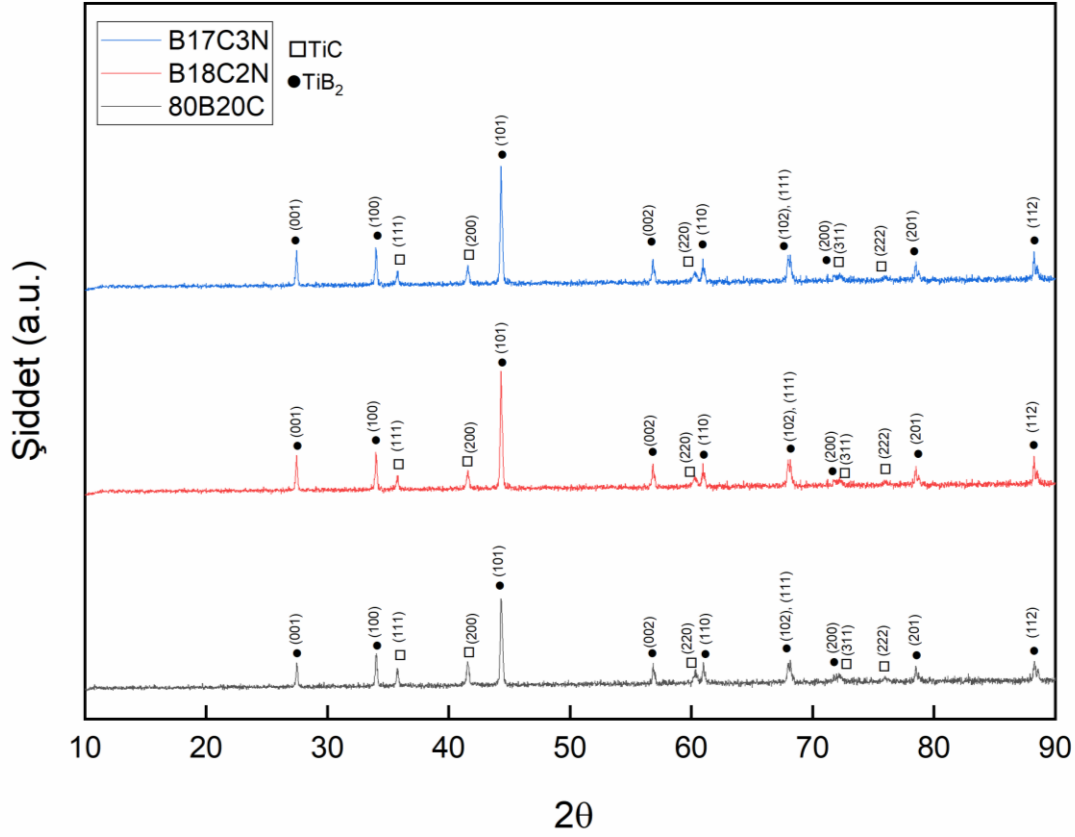
Şekil 7.10: $1700^\circ C$ 'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB_2 - TiC -GNP kompozitlerine ait XRD diyagramları.

Şekil 7.11'de farklı hacim oranlarında BN içeren TiB_2 - TiC -BN toz karışımlarının sinterleme öncesi, Şekil 7.12'de ise $1700^\circ C$ 'de 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen TiB_2 - TiC -BN numunelerinin sinterleme sonrası XRD analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.11: TiB₂-TiC-BN bileşimlerinin sinterleme öncesi XRD diyagramları.

JPCDS kart numaraları sırasıyla 35-0741 ve 89-3828 olan TiB₂ ve TiC ile karşılaştırıldığında hekzagonal bor nitrür (hBN) katkılı TiB₂-TiC kompozitlerinin öğütme sonrası (sinterleme öncesi) XRD analizlerinde TiB₂ ve TiC dışında farklı bir faz oluşumu gözlenmemiştir. BN için verilen JPCDS kart numarası (00-034-042) ile karşılaştırıldığında grafen nanoplaka katkısı gibi öğütme esnasında $2\theta=26,9^\circ$ de (002) düzleminde kırınım göstermesi beklenirken BN piki görülmemiştir. Literatürde, hBNNS ve GNP için, pul pul dökülmeden sonra (exfoliation) pik şiddetlerinin arttığı ve yarı pik genişliklerinin azaldığı raporlanmıştır. Bu malzemelerde kristallik özelliği iyileşmiş ve karakteristik kristal düzlemler daha fazla açığa çıkmıştır [94]. Pul pul dökülme prosesine tabii tutulmayan hBN'in kristallik özelliğinin GNP'ye göre daha zayıf olması, sinterleme öncesi numuneler için BN pikinin $2\theta=26,9^\circ$ de görülmemesinin sebebi olarak düşünülmektedir. Sinterlenmiş numuneler için TiB₂ ve TiC fazları dışında faz dönüşümünden kaynaklı olarak farklı bir faz oluşumuna rastlanılmamıştır.

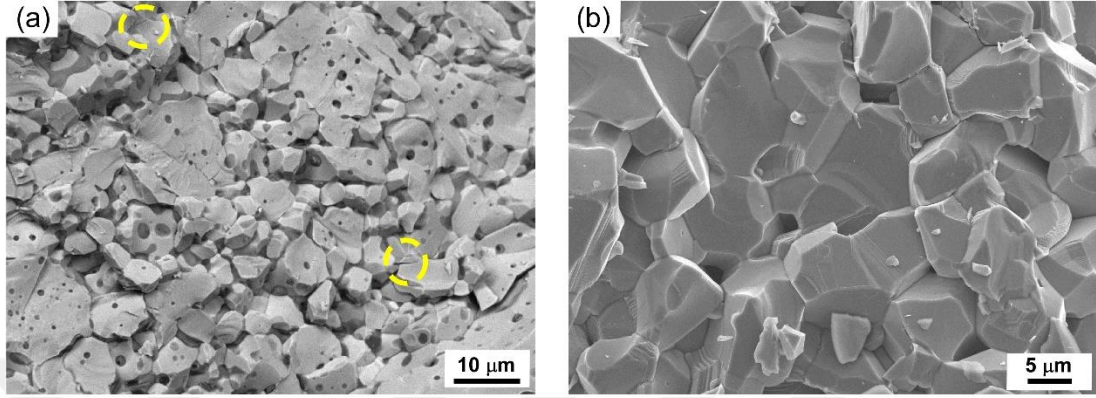


Şekil 7.12: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂-TiC-BN kompozitlerine ait XRD diyagramları.

7.3 Mikroyapı Karakterizasyonu

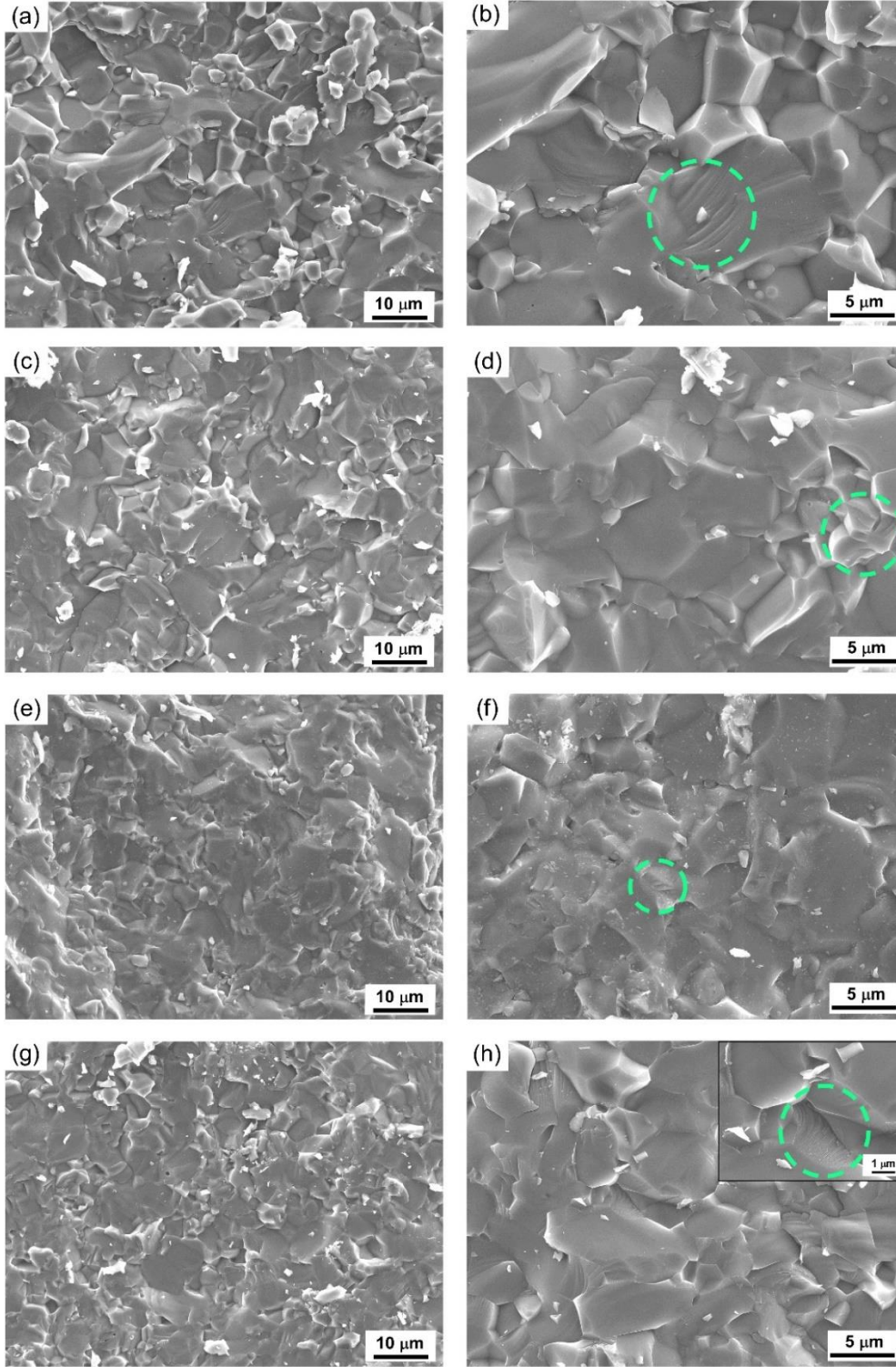
1700°C SPS sıcaklığı, 40 MPa basınç ve 5 dakika bekleme süresi ile sinterlenmiş monolitik TiB₂ numunesinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 7.13’te verilmiştir. Şekil 7.13(a)’da tanelerin eş eksenli ve farklı büyüklüklerde mikroyapıda heterojen dağıldığı görülmektedir. Mikroyapı görüntüsünde TiB₂ taneleri içerisinde, tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında (triple junction points) por oluşumları gözlenmiştir. Ogunyuntı ve çalışma ekibinin yürütmüş olduğu çalışmada, 1850°C sinterleme sıcaklığı, 50 MPa basınç ve 10 dakika bekleme süresi ile üretilmiş monolitik TiB₂ için ~%96 relatif yoğunluk sağlanabilmiştir [79]. Ek olarak, monolitik numunede Şekil 7.13(a)’da tane içerisinde sarı kesikli çizgili daire ile belirtilmiş mikroçatlaklara rastlanmıştır. Bu durum Zhang ve arkadaşlarının farklı sıcaklıklarda 50 MPa basınç, 150°C/dk ısıtma hızı ile SPS yöntemi kullanarak sinterlemiş oldukları monolitik TiB₂ numuneleri içerisinde 1600°C’de sinterlenmiş numunelerde için de gözlenmiştir. TiB₂’nin hekzagonal kristal yapısına özgü α ($\alpha_a=6.63 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ve c ($\alpha_c=8.65 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) latis parametrelerinde oluşan termal genleşme katsayısı farkından

dolayı yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi durumunda mikroyapıda tane büyümesine ek olarak mikroçatlak oluşumu gözlenebilir [8]. Şekil 7.13(b)'de monolitik TiB_2 'nin mikroyapısında taneler arası (intergranüler) kırılma modu baskın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.13: 1700°C'de 40 MPa basınç altında SPS ile üretilmiş monolitik TiB_2 numunesinin (a) x1500 (b) x2000 büyütmede kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

Şekil 7.14'te 1700°C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş TiB_2 -TiC numunelerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. TiB_2 'ye TiC ilavesinin yapılması monolitik numunede baskın olan intergranüler kırılma modunu kompozitler için transgranüler kırılma moduna dönüştürmüştür. Şekil 7.14 (b)'ye göre hacimce %10 TiC ilaveli ikili kompozitte karışık kırılma modu mikroyapıda görülürken artan TiC ilavesiyle transgranüler kırılma modu daha baskın duruma gelmiştir. Ogunyanti ve çalışma arkadaşları, 1850°C sinterleme sıcaklığı, 50 MPa basınç ve 10 dakika bekleme süresi ile sinterlemiş oldukları TiB_2 -20SiC (%hacim) numunesinin kırılma modunun intergranülerden transgranüler kırılma moduna dönüştüğünü rapor etmişlerdir [79]. Zou ve ekibinin yürütmüş olduğu bir çalışmada ise ağırlıkça %8 nikel katkıli TiB_2 -TiC kompozitleri iki farklı ısıtma hızıyla (50 °C/dk ve 100 °C/dk) sıcak presleme yöntemiyle 1650 °C'de 30 dakika boyunca sinterlemişlerdir. Numunelerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde transgranüler kırılma modunun baskın olduğunu ve tanecik çekilmesinin meydana geldiğini tespit etmişlerdir [95].



Şekil 7.14: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ kompozitlerinin x1500 ve x3500 büyütmede alınmış kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) ve (b) 90B10C, (c) ve (d) 85B15C, (e) ve (f) 80B20C, (g) ve (h) 70B30C.

Kırılma modunun transgranülere dönüşmesinin sebebi $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ arasında oluşan arayüzeyden kaynaklanıyor olabilir. Bölüm 7.1’de bahsedilen TiB_2 ve TiC için kafes uyumsuzluğunun $\sim\%1,6$ olması, arayüzey bağlantısının güçlü olduğunu

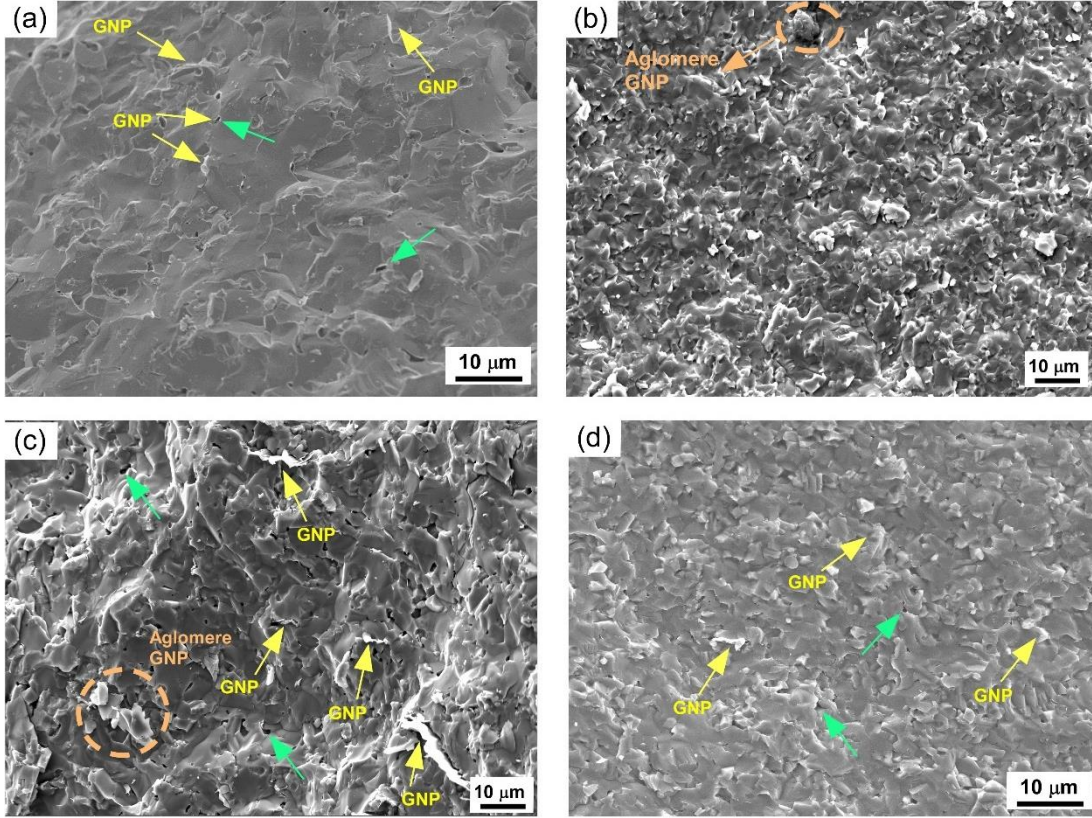
göstermektedir [8]. Bu nedenle, TiC içeren numunelerde kırılma tane sınırları yerine tane içinde klivaj düzlemleri oluşturularak gerçekleşmiş olabilir.

Farklı hacim oranlarında (%1, 2 ve 3) GNP içeren ve 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında sinterlenen numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 7.15'te verilmiştir. Şekil 7.15'e göre, bütün TiB₂-TiC-GNP numuneleri için transgranüler kırılma modu baskın olduğundan tane kopması (yeşil ok ile gösterilmiş) gerçekleşmiştir.

Literatürde, Bölüm 7.1'de bahsedilen Yin ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen TiB₂-TiC (~%100 relatif yoğunlukta) içerisine ağırlıkça %0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 GNS ilavesinde ağırlıkça %0,2 GNS katkılı numunenin kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde tane sınırlarında ve tane içerisinde porların olduğunu rapor etmişlerdir. Yin ve ekibinin çalışmasında, mikroyapı içerisinde mevcut porlardan ve üst-üste binen grafen nanoplakalar arasındaki boşluklardan dolayı, GNS ilaveli numuneler için relatif yoğunluk değerinde ~%4'e kadar azalma meydana gelmiştir [62]. Bu çalışmada, literatürdeki çalışmada tespit edilen sonuçların aksine grafen ilavesi densifikasyonu olumsuz etkilememiştir.

Şekil 7.16'da, 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen TiB₂-TiC-GNP numunelerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Hacimce %1, 2 ve 3 GNP içeren numunelerde, GNP'lerin mikroyapıdaki dağılımları ve pozisyonları incelenmiştir.

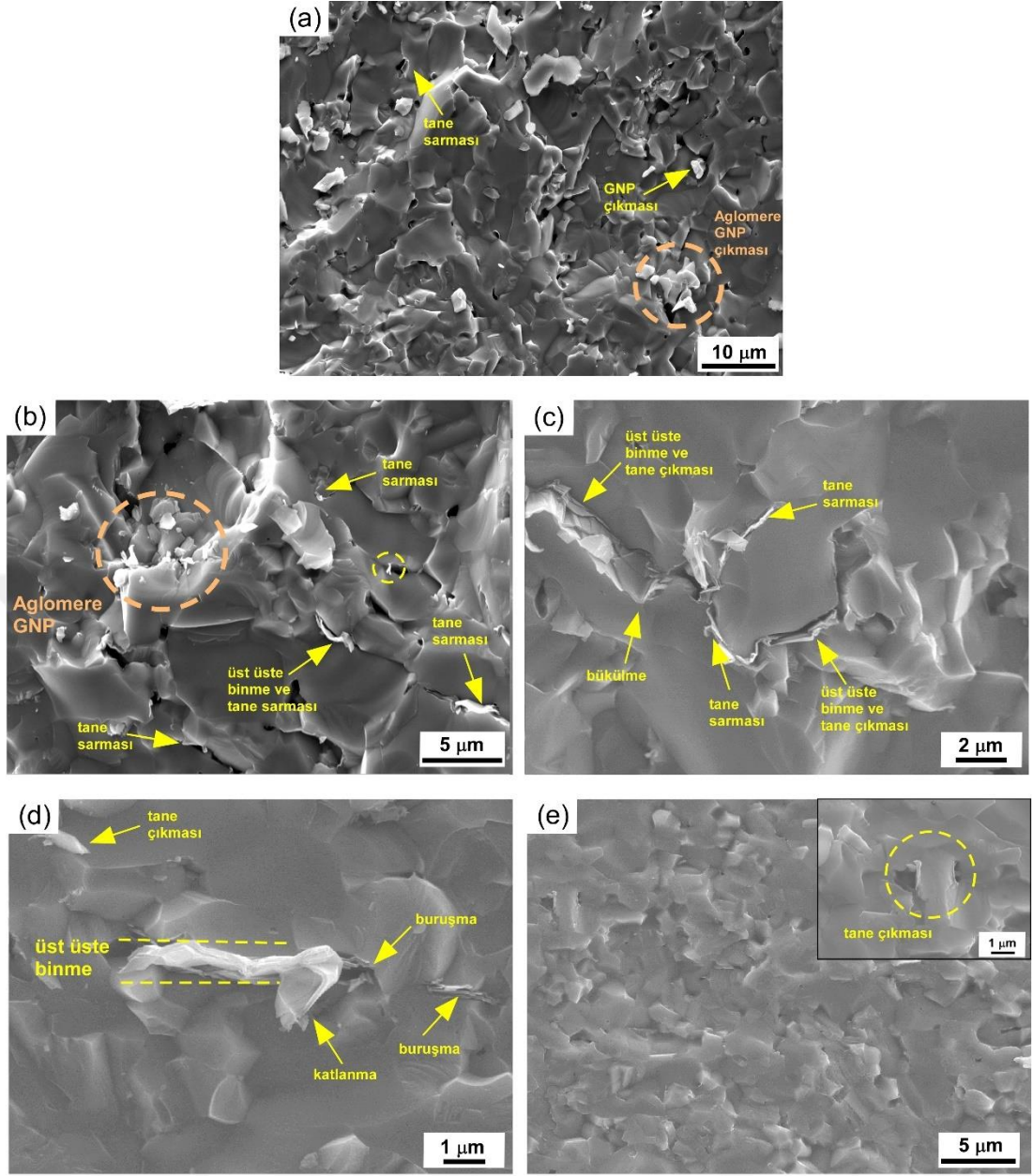
Bütün GNP ilaveli TiB₂-TiC kompozitleri için GNP ilave miktarı aglomerasyon ve üst üste binmiş GNP (Şekil 7.16 (c) ve (d)) pozisyonlarından dolayı transgranüler kırılma modu değişmemiştir. Şekil 7.15(a)'ya göre B19C1G numunesinde GNP'ler üçlü bağlantı noktalarının sınırlarında da tespit edilmiştir. B19C1G numunesinde (Şekil 7.16. (a)), GNP'nin aglomere olduğu (turuncu kesikli çizgili alan) görülmektedir. GNP için kırık yüzeyde görülen mekanizmalardan tane sarması (wrapping) ve GNP çıkması (protruded) B19C1G numunesinde gözlenmiştir. Bu kompozitte aglomerasyon etkisi grafenlerin tamamının tane sınırlarına yerleşmesini engellemiştir.



Şekil 7.15: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş $\text{TiB}_2\text{-TiC-GNP}$ kompozitlerinin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) ve (b) B19C1G, (c) B18C2G, (d) B17C3G.

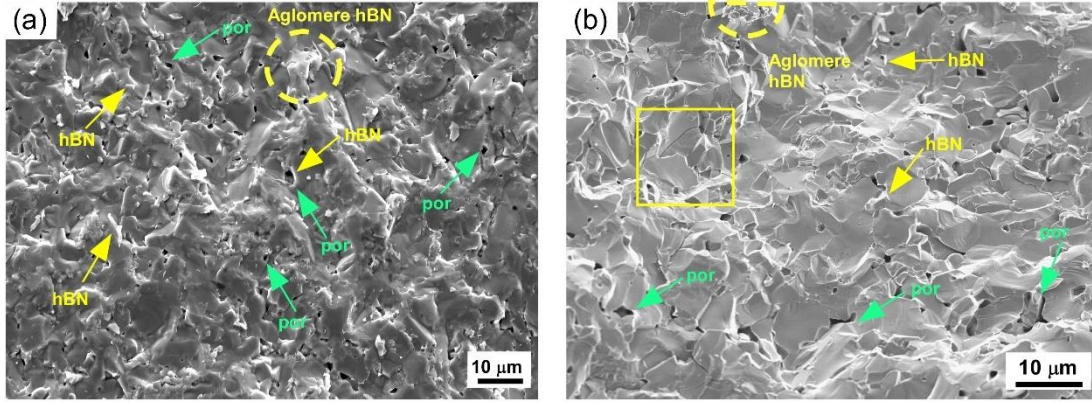
B18C2G numunesinde (Şekil 7.15 (c)) GNP’lerin tane sınırlarına yerleştiği ve tane sınırlarını sardığı sarı oklar ile belirtilmiştir. Şekil 7.15 (c)’de verilen mikroyapıda, sırasıyla %2 GNP ilaveli numunede sinterleme sonrası bir bölgede aglomerasyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Hacimce %2 GNP içeren B18C2G numunesinde (Şekil 7.16. (b) ve (c)) GNP aglomerasyonuna rağmen, GNP’lerin matris tanelerini sardığı (wrapping, sarı oklar ile gösterilmiştir) gözlenmiştir. Ayrıca, GNP’lerin tane çıkması (pull-out), buruşma (corrugation) ve bükülme (bending) gibi farklı mekanizmalarla B18C2G mikroyapısı içerisinde yer aldığı belirlenmiştir.

Hacimce %3 GNP içeren B17C3G numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde (Şekil 7.16. (d) ve (e))’de diğer bileşimlere benzer şekilde GNP’lerin üst üste binmesi (sarı kesikli çizgiler), buruşma ve tane çıkması gözlenmiştir. B17C3G numunesinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde (Şekil 7.15. (d)), Şekil 7.16. (d) ve (e)) aglomerasyon tespit edilmemiştir.



Şekil 7.16: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş $\text{TiB}_2\text{-TiC-GNP}$ kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B19C1G, (b) ve (c) B18C2G, (d) ve (e) B17C3G. Not: Büyütmeler farklıdır.

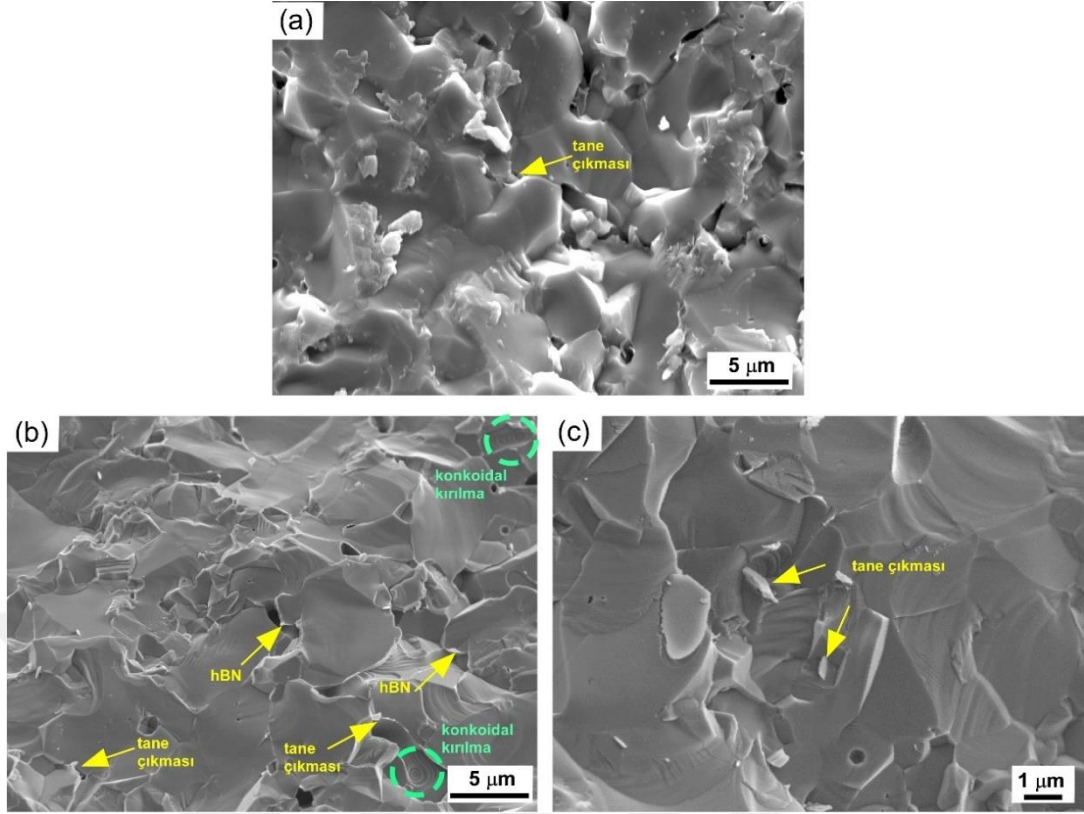
Hacimce %2 ve %3 BN katkılı $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ numunelerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 7.17’de verilmiştir. Her iki oranda BN katkılı kompozit için kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde porlar (yeşil oklar ile gösterilmiştir) görülmektedir. B18C2N numunesinde (Şekil 7.17. (a)) porlar üçlü bağlantı noktasında görülürken, B17C3N’de (Şekil 7.17. (b)) porlar hem üçlü bağlantı noktasında hem de tane sınırlarında görülmüştür.



Şekil 7.17: 1700 °C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş $\text{TiB}_2\text{-TiC-BN}$ kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B18C2N ve (b) B17C3N. Not: Büyütmeler farklıdır.

Mikroyapı içerisinde fazla miktarda ve büyük porların bulunması ~%98 olarak elde edilen relatif yoğunluk değeri ile uyumludur. Hekzagonal bor nitrür ilaveli tüm numunelerde hBN’ler tane sınırlarına yerleşmişlerdir. Numune içerisinde hBN aglomerasyonu (Şekil 7.17.’de sarı kesikli çizgi) olduğu için hBN’ler, B18C2N ve B17C3N yapılarında homojen dağılım göstermemişlerdir. Literatürde, BN aglomerasyonunun sebeplerinden birisinin sinterleme esnasında BN’nin çok düşük oksijen kısmi basıncında oksidasyonu nedeniyle yalnızca az miktarda sıvı faz üretilmesi olduğu açıklanmıştır. Bu durumdan kaynaklı olarak sıvı faz oluşumu ve dağılımının homojen olmaması, komşu alanlarda yetersiz ıslanmaya neden olmuştur [96]. Hekzagonal bor nitrürün grafen nanoplakaya göre elektriksel ve termal iletkenliğinin düşük olması da göz önünde bulundurularak [31], iki türlü katkı çeşidinde aglomerasyon görülmesine rağmen hekzagonal bor nitrürde sıvı faz sinterlenmesinin de yetersiz olmasıyla mikroyapıda daha fazla poroziteye rastlanılmış olabilir. Şekil 7.17. (b)’ye göre sarı çerçeve ile işaretli alanda tane sınırlarında arayüzey bağlantısının güçlü olmadığı belirlenmiştir.

Şekil 7.18’da 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen $\text{TiB}_2\text{-TiC-BN}$ numunelerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. B18C2N (Şekil 7.18. (a)) ve B17C3N (Şekil 7.18. (b)) numunelerinde hBN ilavesi tane çıkmasına (pull-out) sebep olmuştur. Şekil 7.18. (b) ve (c)’de B17C3N numunesinde hBN’lerin sarı oklar ile gösterilen alanlarda taneleri sardığı (wrapping) ve tane çıkmasına neden olduğu görülmektedir. Şekil 7.18 (b)’de B17C3N numunesinin mikroyapısında konkoidal kırılma benzeri yapının olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.18: 1700°C’de 40 MPa basınçla sinterlenmiş $\text{TiB}_2\text{-TiC-BN}$ kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) B18C2N, (b) ve (c) B17C3N. Not: Büyütmeler farklıdır.

7.4 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

1700°C SPS sıcaklığı, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş tüm numuneler için ölçülen Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri Çizelge 7.5’te verilmiştir. Sertlik ve kırılma tokluğu için Çizelge 7.5’te verilen sonuçlarda, SPS basınç yönüne paralel (//) olan izlerden, SPS basınç yönüne dik (⊥) izlerden alınan ölçümleri ifade etmektedir.

Sinterlenmiş bütün $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ kompozitleri için SPS basınç yönüne dik ve paralel Vickers sertlik ölçüm sonuçları arasında anizotropik davranış gözlenmemiştir. İndentasyon kırılma tokluğu ölçüm sonuçlarında bütün bileşimlerde anizotropiye rastlanmamıştır.

Çizelge 7.5: 1700°C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile sinterlenen numunelere ait Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri.

Numune Kodu	Sertlik GPa		Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})		Ortalama Sertlik (GPa)	Ortalama Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})
	//	⊥	//	⊥		
100T	-	24,2 ± 0,7	-	3,9 ± 0,4	24,2 ± 0,7	3,9 ± 0,4
90B10C	22,9 ± 0,3	22,6 ± 0,8	2,6 ± 0,5	3,0 ± 0,4	22,8 ± 0,6	2,8 ± 0,5
85B15C	24,5 ± 0,3	24,1 ± 0,5	4,1 ± 0,3	4,5 ± 0,3	24,3 ± 0,4	4,3 ± 0,3
80B20C	25,1 ± 0,3	24,7 ± 0,8	4,3 ± 0,4	4,2 ± 0,3	24,9 ± 0,6	4,3 ± 0,3
70B30C	23,6 ± 0,4	24,1 ± 0,5	3,2 ± 0,3	3,2 ± 0,2	23,9 ± 0,4	3,2 ± 0,3
B19C1G	24,6 ± 0,6	24,5 ± 0,5	4,0 ± 0,3	3,4 ± 0,4	24,5 ± 0,6	3,7 ± 0,4
B18C2G	23,9 ± 0,4	24,0 ± 0,9	4,0 ± 0,5	4,1 ± 0,7	24,0 ± 0,6	4,1 ± 0,6
B17C3G	24,1 ± 0,3	25,1 ± 0,6	3,2 ± 0,4	2,6 ± 0,3	24,6 ± 0,4	2,8 ± 0,4
B18C2N	21,4 ± 0,4	23,4 ± 0,6	4,6 ± 0,3	4,8 ± 0,5	22,4 ± 0,5	4,7 ± 0,4
B17C3N	21,5 ± 0,4	22,7 ± 0,6	3,9 ± 0,3	4,4 ± 0,3	22,1 ± 0,5	4,1 ± 0,3

1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınç altında sinterlenen ve ~%97 relatif yoğunluğa sahip TiB₂ (100T) numunesi için ölçülen ortalama Vickers sertlik değeri ~24,2 GPa’dır. Literatürde, titanyum diborürün teorik Vickers sertlik değeri 25-35 GPa’dır [4]. Çizelge 7.5’te verilen relatif yoğunluk değeri ve Şekil 7.13(b)’de gösterilen mikroyapıya göre numunede tane içi ve taneler arası porların varlığı görülmekte ve yeterli yoğunlaşmanın verilen sinterleme parametreleri ile sağlanamadığı bilinmektedir. Bundan dolayı ölçülen Vickers sertlik değerinin literatürdeki değerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. 100T numunesi için ölçülen ortalama indentasyon kırılma tokluğu değeri ise ~3,9 MPa·m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

Bütün TiB₂-TiC kompozitleri için ölçülen Vickers sertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri Çizelge 7.5’te verilmiştir. TiC miktarına bağlı olarak ikili kompozitlerde farklı Vickers sertlik değerleri elde edilmiştir. Hacimce %10, 15, 20 ve 30 TiC içeren TiB₂ esaslı kompozitler için Vickers sertlik değerleri sırasıyla ~22,8, ~24,3, ~24,9 ve ~23,9 GPa olarak ölçülmüştür. Literatürde TiC’nin oda sıcaklığındaki teorik mikrosertlik değeri 24-32 GPa’dır [4]. Monolitik TiB₂ numunesine hacimce %10 TiC ilavesi ile birlikte sertlikte ~%6 azalma görülmektedir. TiC’nin teorik Vickers sertliği belirli bir değer aralığını kapsadığından, 90B10C numunesinin Vickers sertlik değerini düşürmüş olabilir. Hacimce %15 (85B15C), %20 (80B20C),

%30 (70B30C) TiC içeren TiB₂-TiC kompozitlerinde, TiC ilavesi hacimce Vickers sertliği değişmemiştir. Literatürde yürütülen bir çalışmada (111) TiC - (0001) TiB₂ partikül arayüzleri arasındaki uyumdan kaynaklı olarak, TiC-TiB₂ kompozitinde üstün aşınma direncine yol açan faz sınırı sertleşmesi (grain boundary strengthening) sağladığı rapor edilmiştir [43]. Bhaumik ve ekibinin yürütmüş olduğu bir çalışmada ise, hacimce %15 TiC içeren TiB₂ esaslı kompozitin 2250 K’de 300 saniyede yüksek basınçta yanma sentezi ile üretimi sonucunda 23,8 GPa sertlik ve 4.2 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri raporlanmıştır [45]. Yin ve ekibi, 1750°C’de, 30 MPa basınç altında, vakum ortamında 5 dakika sinterlenmiş ağırlıkça %30 TiC içeren TiB₂-TiC numunesinde %100 relatif yoğunluk değeri elde etmelerine rağmen, ölçülen Vickers sertlik değeri ~20,1 GPa’dır [62].

Çizelge 7.5’ten görüldüğü üzere, 90B10C, 85B15C, 80B20C ve 70B30C numuneleri için hesaplanan indentasyon kırılma tokluğu değerleri sırasıyla ~2,8, ~4,3, ~4,3 ve ~3,2 MPa·m^{1/2}’dir. Tüm numunelerde transgranüler kırılma modunun olduğu görülmektedir (Şekil 7.13). Transgranüler kırılmada oluşan çatlak tane sınırları yerine, tane içindeki gevrek kırılmayı temsil eden klivaj düzlemlerinden ilerlemeyi tercih eder [97]. Transgranüler kırılma modunun etkisiyle kırılma tokluğunda iyileşmediği tahmin edilmiştir. Benzer mikroyapıya sahip 85B15C (Şekil 7.14 (d)) ve 80B20C (Şekil 7.14 (f)) numunelerinde de benzer indentasyon kırılma tokluğu sonuçları elde edilmiştir.

Çizelge 7.5’e göre, hacimce %20 TiC içeren bileşime farklı oranlarda yapılan GNP ilavesi ile ölçülen Vickers sertlik değerleri sırasıyla ~24,5, ~24,0 ve ~24,6 GPa olarak belirlenmiştir. Şekil 7.15 (a) ve (b)’de hacimce %1 ve 2 GNP içeren numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde aglomere GNP oluşumu görülmektedir.

Bu çalışmada, TiB₂-TiC matrisi ile benzer relatif yoğunluk değerine sahip GNP içeren kompozitler için de benzer Vickers sertlik değeri ölçülmüştür (Çizelge 7.5). TiB₂-TiC kompozitleri içerisine ilave edilmiş GNP yoğunlaşma davranışında olumsuz bir etkiye sebep olmadığından, TiB₂-TiC matrisinin sertlik değeri azalmamış olabilir.

Hacimce %1 GNP katkısı içeren numune için GNP ilavesiz numuneye göre ölçülen ortalama kırılma tokluğu değerinin ~4,3 MPa·m^{1/2}’den (80B20C için) ~3,2 MPa·m^{1/2} değerine düştüğü görülmüştür. Numunede GNP’lerin aglomerasyonu (Şekil 7.16. (a)) nedeniyle grafenlerin yapıda homojen dağılmamaları toklaştırma etkisini azaltmış olabilir. B18C2G numunesinde farklı GNP toklaştırma mekanizmalarının varlığı ile

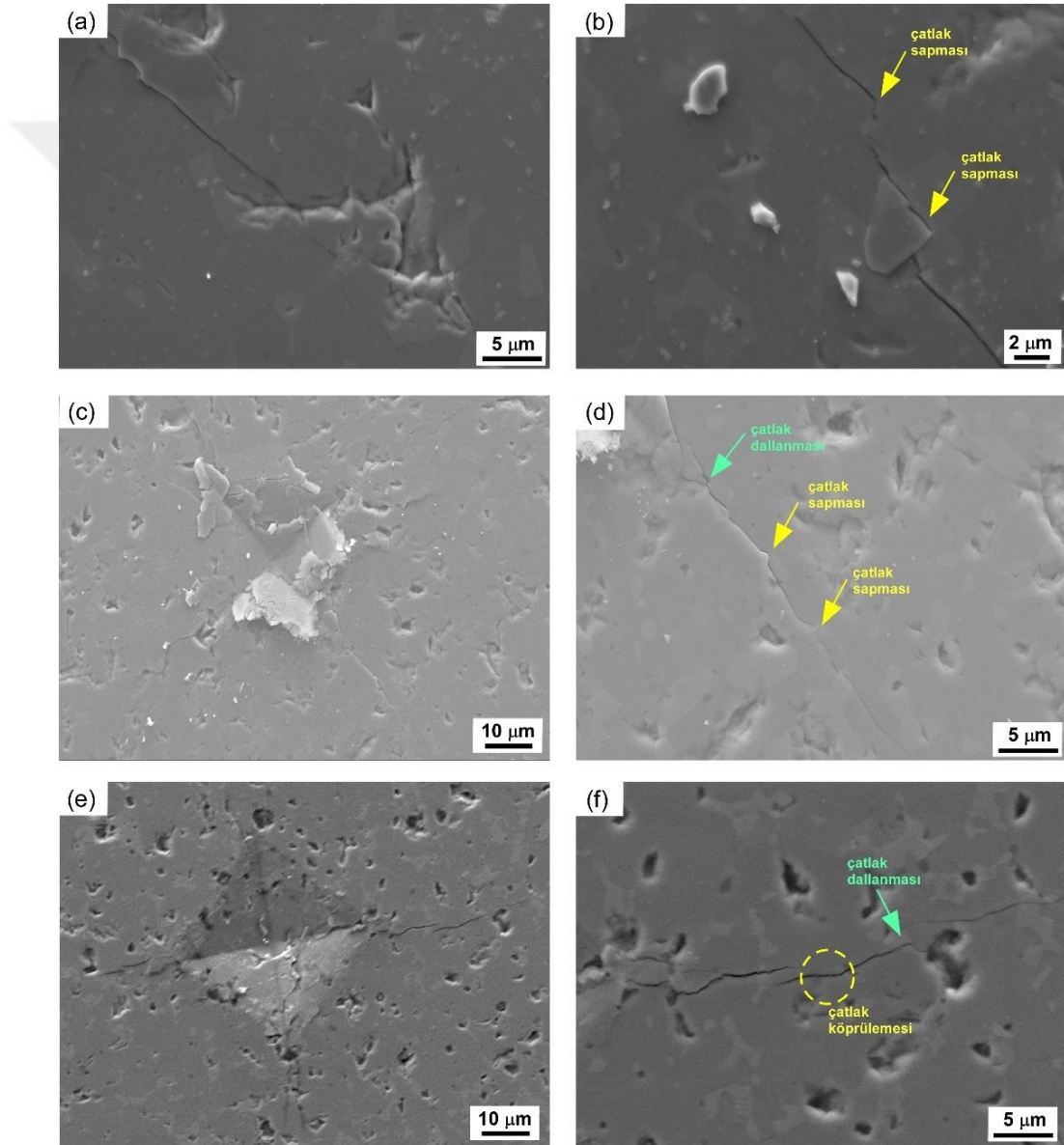
birlikte ortalama indentasyon kırılma tokluğu değeri $\sim 4.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ye yükselmiştir. GNP'lerin taneleri sarması matris ile güçlü bir ara yüzey bağlantısı sağlayarak uygulanan gerilmenin GNP'ye aktarılmasını sağlar. GNP'lerin bükülmesi, çatlak oluşumu ve ilerlemesi için gereken enerjiyi absorpladığı için kırılma tokluğunu iyileştirir [98]. B17C3G mikroyapı görüntüsünde (Şekil 7.16 (d)) tespit edilen GNP'lerin buruşmaya benzer yapısında bükülmeler olduğu için yük taşıma sırasında içerisinde enerji dağılımını sağlar ve kırılma tokluğunu iyileştirir [99]. Buna rağmen Şekil 7.16 (d)'de görüldüğü üzere GNP katmanlarının üst üste binmesini (kalınlık: $\sim 0,5 \mu\text{m}$) kırılma tokluğunun $2,8 \pm 0,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ye düşmesine sebep olmuş olabilir. Üst üste binen (overlapped) GNP'lerin bir arada bulunması ve $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ matrisi içerisinde iyi dağılmamış olması, toklaştırma mekanizmaları için güçlendirici bir ilave olarak matris içerisinde etkinliğini kaybetmesine neden olmuş olabilir.

Çizelge 7.5'e göre, $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ matris kompoziti ile karşılaştırıldığında B18C2N ve B17C3N numunelerinin Vickers sertlik değerleri sırasıyla 22,4 ve 22,1 GPa olarak ölçülmüştür. Hekzagonal bor nitrür katkılı $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ kompozitleri yalnızca $\sim 98\%$ relatif yoğunluğa ulaşabilmiştir. Şekil 7.17'deki kırık yüzeylerde üçlü bağlantı noktalarında yoğun miktarda porozite tespit edilmiştir. Mikroyapı içerisinde porozitenin artması durumunun sertlik değerlerinde azalmaya sebep olduğu bilinmektedir [100].

Çizelge 7.5'e göre, B18C2N ve B17C3N numunesinde kırılma tokluğu sırasıyla $\sim 4,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve $\sim 4,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. B18C2N (Şekil 7.17 (a)) ve B17C3N (Şekil 7.17. (b)) numuneleri için hBN'lerin $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ matrisi içerisine homojen olarak dağılmamasından dolayı hBN seramik matrisin transgranüler kırılma modunu değiştirmemiştir. Bu sebepten dolayı, hacimce %2 ve %3 hBN ilaveli kompozitlerde kırılma tokluğu hBN ilavesi olmayan numune (80B20C) ile benzer sonuçlar vermiştir. Hacimce %2 BN ilaveli üçlü kompozit ile %3 karşılaştırıldığında kırılma tokluğunda %15 azalma meydana gelmiştir. Buna ek olarak, B17C3N numunesinde hBN pull-out toklaştırma mekanizması olmasına rağmen (Şekil 7.18. (c)), kırılma mikroyapısının etkisinin kırılma tokluğunda azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. B17C3N için transgranüler kırılma modunda, konkoidal kırılma yüzeyinin varlığından söz edilebilir. Konkoidal kırılma yüzeyinde tamamen kırılma bir kristal katının kırılma yüzeyi düz değildir. Kristal yapının kolay ayrılma düzlemleri olmadığında, yüzeyi kavislidir ve deniz kabuğu benzeri bir görünüme sahiptir. Konkoidal kırılmada çatlak hızının

artmasıyla birlikte, çatlak ucunun başındaki çekme gerilmesi artık uygulanan yüke normal düzlemde maksimum değil, geniş açisal sapma üzerindeki düzlemler için sabittir. Bu durum kırılma seramikler için geçerlidir. [101].

Etkin toklaştırma mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla GNP veya BN içermeyen 80B20C ikili kompozitinin, GNP ve BN içeren üçlü kompozitlerin çatlak morfolojileri incelenmiştir. Çatlak izleri indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri esnasında parlatılmış numune yüzeyleri üzerinde oluşturulmuştur. Şekil 7.19'de numune yüzeylerinde oluşturulan çatlak izi mikroyapı görüntüleri verilmektedir.



Şekil 7.19: 1700°C'de 40 MPa basınçla sinterlenmiş (a) ve (b) 80B20C (c) ve (d) B18C2G, (e) ve (f) B18C2N numunelerinin çatlak izi SEM görüntüleri. Not: Büyütmeler farklıdır.

Şekil 7.19 incelendiğinde, 80B20C (Şekil 7.19 (b)), B18C2G (Şekil 7.19 (d)), ve B18C2N (Şekil 7.19 (f)), numunelerinde sarı oklar ile gösterilmiş bölgelerde çatlak sapması görülmektedir. Çatlak izinde sapma olması çatlak yolunu uzatacağından lineer çatlak ilerlemesini engelleyebilir ve enerjiyi tane sınırından veya tabakalı ilave malzemeler etrafından dolanarak harcayabileceğinden kırılma tokluğunun artması beklenir [102]. İncelenen bileşimlerin çatlak izi morfolojisinde, çatlak sapmasının düşük açıda olduğu ve tane içerisinden ilerlediği gözlenmiştir. 80B20C ve B18C2G numunelerinin mikroyapılarında çatlak ilerlemesini önleyici mekanizma benzer davranışlardır. Çizelge 7.5'teki 80B20C ($\sim 4,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) ve B18C2G ($\sim 4,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) numunelerinin kırılma tokluğu değerlerinin birbirine yakın olması bu durumla açıklanabilir. Şekil 7.19 (f)'deki B18C2N numunesinde sarı ok ile gösterilen alanda çatlak dallanması meydana gelmiştir. Ayrıca sarı kesikli yuvarlak çizgi ile ifade edilen alanda bor nitrürün yaygın toklaştırma mekanizması olan çatlak köprülemesi tespit edilmiştir.

Buna rağmen GNP ve hBN, TiB_2 -TiC matrisine sadece hacimce %2 oranında ilave edildiği ve her tabakalı malzeme (GNP ve hBN) sinterleme sonrası mikroyapıda aglomere oldukları için toklaştırma mekanizmalarının etkisi tam verimle elde edilmemiştir. Transgranüler kırılma modu baskın olduğundan, indentasyon kırılma tokluğu değerleri (Çizelge 7.5) tüm numunelerde birbirine benzer sonuç vermiştir.

7.5 Aşınma Testleri

Aşınma testleri, 1700 °C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınçla sinterlenmiş ve parlatılmış monolitik TiB_2 , 80B20C, B18C2G ve B18C2N numunelerinin yüzeylerine uygulanmıştır. 6 mm/s hızda hareket eden alumina bilye 50 m kayma mesafesi boyunca 4 N'luk kuvvet uygulanarak parlatılmış yüzeyler üzerinde aşınma izleri oluşturulmuştur. Çizelge 7.6'da aşınma testinden elde edilen sürtünme katsayısı, spesifik aşınma hızı ve hacimsel aşınma kaybı değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.6: 1700°C SPS sıcaklığında 40 MPa basınçla sinterlenmiş TiB₂ esaslı kompozitlerin aşınma testi sonuçları.

Numune	Sürtünme Katsayısı (COF)	Hacimsel Aşınma Kaybı ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3$)	Spesifik Aşınma Hızı ($\times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
100T	0,524 ± 0,05	32,1 ± 0,3	16,1 ± 1,6
80B20C	0,308 ± 0,06	9,1 ± 0,7	4,5 ± 0,3
B18C2G	0,300 ± 0,02	10,5 ± 0,1	5,3 ± 0,7
B18C2N	0,514 ± 0,10	19,3 ± 0,3	9,7 ± 1,7

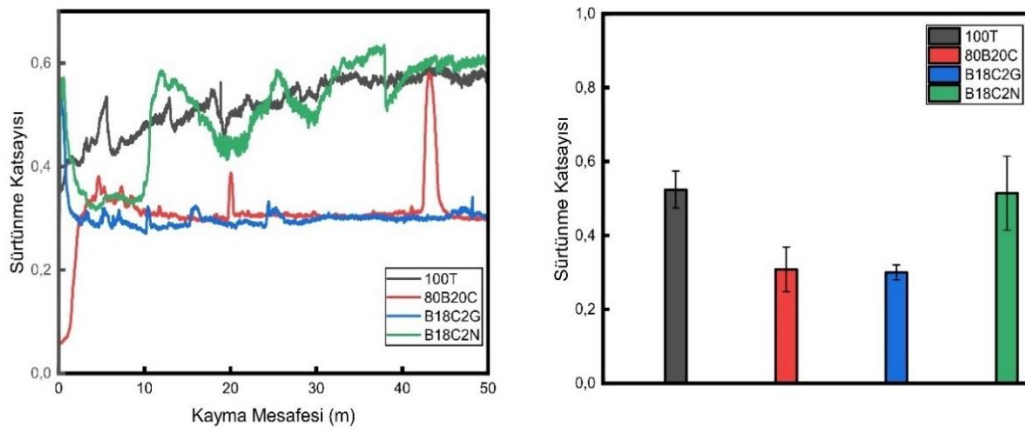
Monolitik TiB₂ numunesi (Çizelge 7.5) Vickers sertlik değerinin, GNP ve h-BN katkılı numunelere kıyasla daha yüksek olmasına rağmen, aşınma testleri sonunda en düşük aşınma direnci sonucunu vermiştir. (Çizelge 7.6). Bu durumun sebebi literatürde [11], Eşitlik 7.7’de görüldüğü üzere numunenin atmosferik koşulda TiB₂’nin oksijenle etkileşime girmesi ve tribokimyasal oksitlerin oluşması olarak açıklanmıştır.



Monolitik TiB₂ ve TiB₂ esaslı seramik kompozitlerde yüzeyde tribokimyasal oksit oluşumu yüksek aşınma hızı ve sürtünme katsayısına sebep olabilir [59]. Monolitik TiB₂ numunesi için Eşitlik 7.7’deki reaksiyonun gerçekleşmesi daha olası bir durumdur.

Çizelge 7.6 incelendiğinde monolitik TiB₂ içerisine yapılan TiC katkısı sürtünme katsayısını ~%41 düşürmüştür. Sürtünme katsayısının etkisiyle birlikte 80B20C numunesinde hacimsel aşınma kaybı ve spesifik aşınma hızında da 100T numunesine kıyasla ~%72 azalma meydana gelmiştir. Çizelge 7.5’te sertlik ölçümleri esnasında monolitik TiB₂, %100 relatif densifikasyona sahip hacimce %20 TiC içeren TiB₂ esaslı kompozitte, diğer kompozitler içerisinde Vickers sertlik değeri maksimum değer (~24,7 GPa) olarak ölçüldüğü için aynı zamanda en iyi aşınma direncine sahiptir. Matris ve güçlendirici fazın termal genleşme katsayıları arasındaki uyum kalıntı gerilmelerin azalmasına yardımcı olur. Seramik kompozitlerde tane sınırlarındaki güçlü arayüzey bağlantısının mekanik özellikleri iyileştirdiği bilinmektedir [103]. TiB₂-TiC kompozitlerinde (111)_{TiC} - (0001)_{TiB₂} düzlemlerinin partikül arayüzey bağlantısının iyi olması aşınma direncini artırmış olabilir. [8]. Şekil 7.20 (a)’da aşınma

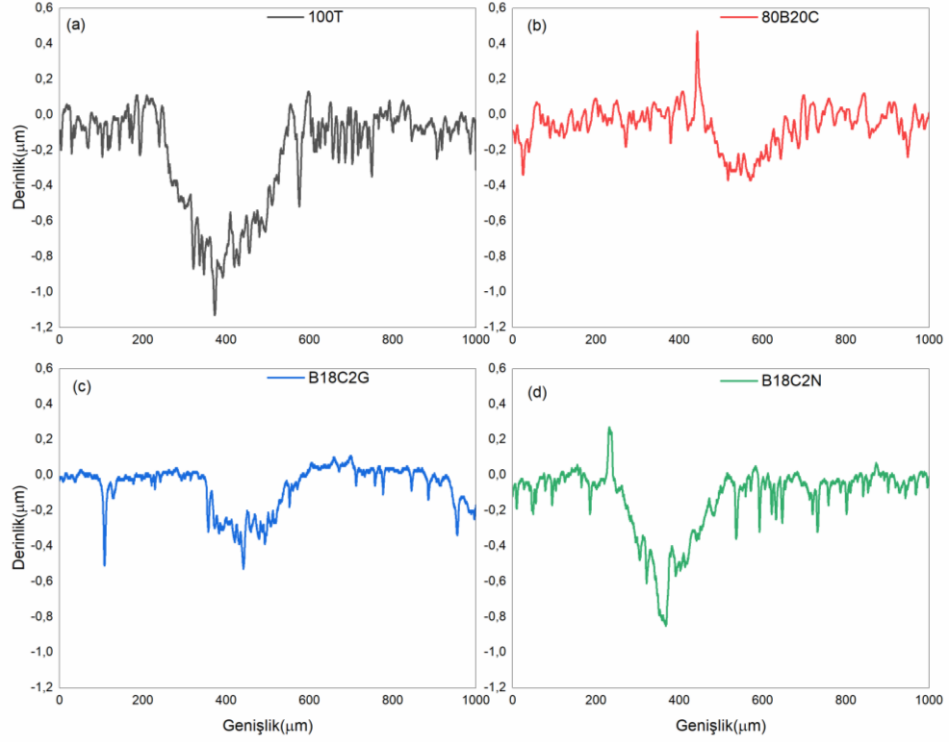
testi uygulanan 100T, 80B20C, B18C2G ve B18C2N numuneleri için 50 m kayma mesafesi boyunca sürtünme katsayısının değişimini gösteren grafik verilmiştir. Şekil 7.19 (b)'de ise aynı numuneler için ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. B18C2G numunesi, Şekil 7.20 (a)'da görüldüğü üzere 80B20C numunesi ile benzer sürtünme davranışı göstermiştir. Çizelge 7.6'da GNP ilavesi tribolojik özellikler açısından TiB₂-TiC matrisinde olumsuz bir etki oluşturmamıştır. Kovalcikova ve ekibinin yürüttüğü literatür çalışmasında [103], ağırlıkça %20 SiC içeren TiB₂-SiC kompoziti içerisine ağırlıkça %10 oranına kadar GNP ilave edilmiştir. 5 N'lik kuvvet altında gerçekleştirilen aşınma testlerinde, sürtünme katsayısı değerinin grafen ilaveli ve ilavesiz kompozitlerde 0,55-0,6 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kompozit içerisine ağırlıkça %10 GNP ilavesi ile birlikte sürtünme katsayısında belirgin bir azalma görülmüştür. Bu tez çalışmasında, TiB₂-TiC kompozitine az miktarda GNP eklenmesi ile elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışma sonuçları ile paralellik göstermektedir. Diğer taraftan, hacimce %2 hBN ilavesi sürtünme katsayısını artırmıştır ve aşınma esnasında daha yüksek miktarda hacim kaybına sebep olmuştur. B18C2N numunesinde ~%2 porozite miktarı diğer bileşimler ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayısında sürekli değişime sebep olabilir. Ayrıca, Şekil 7.17 (a)'da tane sınırlarında mevcut olan hBN'ler, sliding pin gibi davranarak tabakalı malzeme olan BN'nin kendiliğinden yağlayıcı özelliğini engellemiş olabilirler [91].



Şekil 7.20: 100T, 80B20C, B18C2G ve B18C2N numuneleri için (a) kayma mesafesi boyunca sürtünme katsayısı ilişkisi, (b) Ortalama sürtünme katsayısı

Şekil 7.20 (a)'da Çizelge 7.6'da aşınma testi uygulanan numuneler için sürtünme katsayısının kayma mesafesi boyunca ilişkisini gösteren grafik verilmiştir. Grafikte monolitik TiB₂ için 30 m kayma mesafesine kadar sürtünme katsayısı değişkenlik göstermiştir. 80B20C numunesinde 40 m kayma mesafesinden sonra sürtünme

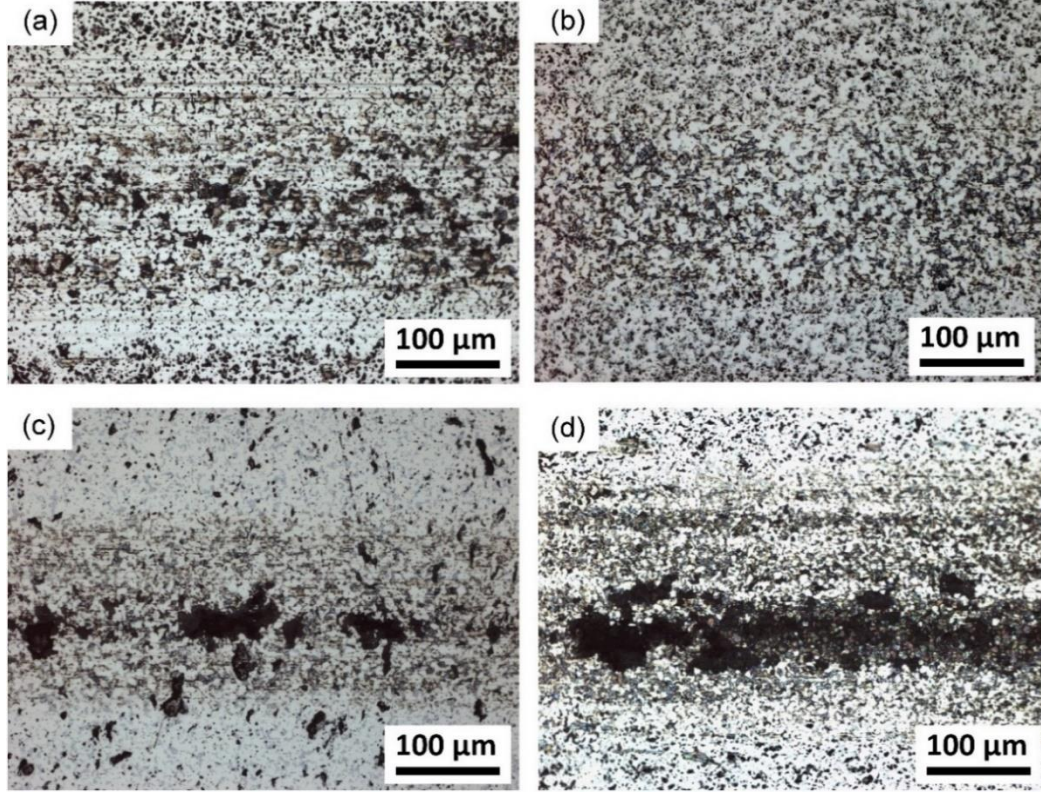
katsayısında ani bir artış ve ardından düşüş görülmektedir. B18C2G numunesi incelendiğinde, sürtünme katsayısının 80B20C ile benzer olduğu ve kayma mesafesi boyunca 0,3 değerindeki sürtünme katsayısının daha sabit olduğu gözlemlenmiştir. B18C2N numunesi ise sürtünme katsayısı diğer numunelere göre kayma mesafesi boyunca en çok değişime uğrayan numunedir.



Şekil 7.21: Aşınma testleri 2D profilometre analiz sonuçları (a) 100T, (b) 80B20C, (c) B18C2G ve (d) B18C2N

Şekil 7.21 (a)'da 2D profilometre ölçümlerine göre aşınma izinin derinlik ($1,2 \mu\text{m}$) ve genişliği ($400 \mu\text{m}$) diğer numunelere göre yüksektir. Bu durum Çizelge 7.6'da verilen hacimsel ağırlık kaybı ($32,1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$) ve spesifik aşınma hızının ($16,1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) diğer numunelere göre daha yüksek olduğunu desteklemektedir. 80B20C numunesinde (Şekil 7.21 (b)), aşınma izi derinliği maksimum ($\sim 0,4 \mu\text{m}$) olarak ölçülmüş, diğer numunelere göre daha az miktarda hacimsel ağırlık kaybı görülmüştür. $\sim 410 \mu\text{m}$ 'de profilometrede numune yüzeyinden $\sim 0,4 \mu\text{m}$ yükselti olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebinin aşınma sırasında yüzeyden parça koptuğu ve profilometrede yükseltiye sebep olduğu düşünülmektedir. B18C2G numunesi için profilometre sonuçlarının 80B20C numunesi ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. B18C2N numunesinde ise profilometre sonucuyla spesifik aşınma hızı ve hacimsel ağırlık kaybı bir arada incelendiğinde, 100T numunesine benzer bir aşınma profili

oluştururken iz derinliği maksimum ($\sim 0,82 \mu\text{m}$) olarak ölçülmüştür. Çizelge 7.6'da elde edilen 100T aşınma deney sonuçları ile B18C2N sonuçları kıyaslandığı zaman profilometre sonuçları ile paralel olduğu ve B18C2N numunesinin aşınma direncinin 100T numunesine göre iyileştirilmiş olduğu görülmektedir.



Şekil 7.22: X200 büyütmede aşınma izleri optik mikroskop görüntüleri (a)100T, (b)80B20C, (c)B18C2G ve (d)B18C2N

Şekil 7.22 (a)'da 100T numunesinin optik mikroskop görüntüsündeki aşınma izleri, aşınma direncinin en düşük olduğunu doğrular niteliktedir. Şekil 7.22 (b)'de 80B20C numunesinin yüzeyinde diğer numunelere kıyasla alumina bilyenin aşınma etkisi düşük olduğu görülmektedir. 80B20C numunesi yüksek Vickers sertlik değeri ve tam yoğunlaşmış yapısı ile birlikte güçlü ara yüzey bağlantısının etkisiyle aşınmaya karşı yüksek direnç göstermiştir. Hacimce %2 GNP katkılı kompozitte (Şekil 7.22(c)) TiB_2 - TiC relatif yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerinde önemli ölçüde bir azalmaya sebep olmadığı için 80B20C numunesine benzer tribolojik davranış göstermiştir. B18C2N (Şekil 7.22 (d))'de ise hBN'ler sinterleme sonrasında porozite oluşumuna neden olmuş ve sinterlenme davranışını olumsuz yönde etkilemiş olduğundan Vickers sertlik değerinde ani bir azalma meydana getirmiştir. Vickers sertlik değerindeki azalma hBN katkılı kompozitin aşınma davranışını da olumsuz yönde etkilemiştir.

8. GENEL SONUÇLAR

1. Tez çalışmasının ilk bölümünde, spark plazma sinterlenmesi yöntemiyle 1700 °C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile üretilmiş TiB₂-TiC kompozitlerinde TiC katkısının TiB₂'nin yoğunlaşma davranışı, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İkinci bölümde, seçilen matris grafen nanoplaka (GNP) ve hekzagonal bor nitrür (hBN) ilavesiyle aynı koşullar altında üretim gerçekleştirilmiştir. Bu katkıların TiB₂-TiC kompozitlerinin yoğunlaşma, mekanik özellikler ve mikroyapı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Son bölümde, GNP ve hBN içeren TiB₂-TiC kompozitlerinin tribolojik davranışı, GNP ve hBN içermeyen kompozitlerle karşılaştırılmıştır.

2. Monolitik TiB₂, 1700 °C SPS sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 5 dakika bekleme süresi ile SPS te üretildiğinde teorik yoğunluğun sadece ~%97'sine ulaşabilmişken, TiC katkısı ile birlikte %99'un üzerinde tam yoğunlaşmış numuneler elde edilmiştir. Tamamen yoğunlaşmış TiB₂-TiC matrisine eklenen hacimce %1, 2 ve 3 GNP ilaveli kompozitlerde %99'un üzerinde bir relatif yoğunluk sağlanmış, ancak hacimce %2 ve %3 hBN ilavesi kompozitlerin densifikasyon davranışını olumsuz etkilemiştir.

3. TiB₂-TiC esaslı kompozitler için JPCDS kart numarasına göre belirlenmiş iki fazın dışında farklı bir faz oluşumu tespit edilmemiştir.

4. Mikroyapı karakterizasyonunda, monolitik TiB₂'nin tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında yoğun miktarda porozite gözlenmiştir. Kırık yüzey mikroyapı görüntüsünden yola çıkılarak, TiB₂'nin baskın intergranüler kırılma moduna sahip olduğu belirlenmiştir. Hacimce %10 TiC ilaveli ikili kompozitte karışık kırılma modu görülürken, artan ilave oranı ile birlikte tane içi kırılma modunun baskın olduğu görülmüştür. TiB₂-TiC (%20 hacim) ana matrisine grafen ve hBN ilavesi baskın olan transgranüler kırılma modunu değiştirmemiştir. Tabakalı sınıfına dahil olan grafen ve BN ilaveli kompozitler için (B17C3G bileşimi hariç) mikroyapı görüntülerinde aglomerasyon olduğu saptanmıştır. Hacimce %2 GNP ilavesinde aglomerasyon görülmesine rağmen grafenlerin tane sınırlarına yerleşmesi ve taneleri sardığı gözlenmiştir. Hacimce %3 GNP ilaveli kompozit kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde

grafenlerin üst üste bindiği görülmüştür. BN ilaveli kompozitlerde, aglomerasyonun görülmeyişi bölgelerde BN tane sınırlarına yerleşmiştir. Ek olarak, üçlü bağlantı noktalarında porozitelerin olduğı belirlenmiştir.

5. TiB₂-TiC kompozitlerinde SPS basınç yönüne dik ve paralel yüzeyler için Vickers sertlik ölçüm sonuçları incelendiğinde anizotropik davranış gözlenmemiştir. Ortalama Vickers sertlik değeri sırasıyla hacimce %0, 10, 15, 20 ve 30 TiC içeren TiB₂ esaslı kompozitler için 24,2, 22,8, 24,3, 24,9 ve 23,9 GPa olarak ölçülmüştür. Hacimce %10 TiC ilavesi ortalama sertlik değeri ~%6 azalmaya neden olurken, diğeri tüm TiC ilaveli ikili kompozitler için Vickers sertliği değişmemiştir. Hacimce %1, 2 ve 3 GNP içeren TiB₂-TiC kompozitlerinde GNP ilavesiz kompozit ile benzer sertlik davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. BN ilaveli kompozitlerde ortalama Vickers sertlikleri ~22 GPa olarak ölçülmüştür. Vickers sertliğinde meydana gelen %10 azalmanın sebebinin mikroyapıda üçlü bağlantı noktalarında tespit edilen porlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

6. SPS basınç yönüne dik ve paralel yüzeylerden hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinde bütün bileşimler izotropik davranışa sahiptir. TiB₂-TiC kompozitlerinde %0, 10, 15, 20, 30 TiC ilaveleri için ortalama kırılma tokluğu değeri sırasıyla 3,9 MPa.m^{1/2}, 2,8 MPa.m^{1/2}, 4,3 MPa.m^{1/2}, 4,3 MPa.m^{1/2} ve 3,2 MPa.m^{1/2}'dir. Hacimce %1, 2 ve 3 GNP içeren kompozitler için ortalama indentasyon kırılma tokluğu değeri sırasıyla 3,2 MPa.m^{1/2}, 4,1 MPa.m^{1/2} ve 2,8 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde GNP'lerin pozisyonları incelendiğinde, transgranüler kırılma modunun baskın olmasından toklaştırma etkisi beklenen sonucu sağlamamıştır. Hacimce %3 hBN ilaveli kompozitin kırılma tokluğunda %2 hBN'ye göre, kırılma mikroyapıdan dolayı ~%15 azalma meydana gelmiştir. B17C3N kırık yüzey mikroyapı görüntüsünde kırılma seramikleri temsil eden konkoidal kırılma benzeri yapının varlığının da bulunduğı tespit edilmiştir. TiB₂-TiC matrisi için yapılan BN ilavesinin aglomere ve az miktarda olması transgranüler kırılma davranışının aktif rol oynamasına sebep olmuştur. Çatlak köprülemesi, dallanması ve sapması gibi çeşitli mekanizmalar gözlenmiştir ancak baskın transgranüler kırılma modu sebebiyle toklaştırma etkisi görülmemiştir.

7. Aşınma uygulamaları için yetersiz nitelikte olan monolitik TiB₂'ye yapılan TiC ilavesi spesifik aşınma hızını ~%72 düşürmüştür. TiB₂-TiC matrisine yapılan grafen ilavesi aşınma direnci için benzer sonuç gösterdiği halde hBN aşınma testleri

esnasında hacimsel aşınma kaybını arttırmıştır. GNP ilaveli kompozitte ortalama sürtünme katsayısı TiB_2 - TiC kompozitine yakın, hBN takviyeli ise sinterlenmiş monolitik TiB_2 'ye yakın değerlerde ölçülmüştür. Belirlenen sonuca karşın hBN'nin katı yağlayıcı özelliği spesifik aşınma hızını monolitik TiB_2 'ye kıyasla azaltmıştır. Yağlayıcı özellik, hBN takviyeli bileşimde mikroyapıdaki porların varlığından dolayı TiB_2 - TiC -GNP kompozitinin aksine işlevini tam olarak yerine getirememiştir.





KAYNAKLAR

- [1] **Raju, G. B. & Basu, B.** (2009). Development of high temperature TiB₂-based ceramics. *Key Engineering Materials*, 395: 89-124.
- [2] **Chen, D., Zhang, K., Zeng, J., Guo, H., & Li, B.** (2022). High- strength TiB₂-B₄C composite ceramics sintered by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 19(4), 1949-1955.
- [3] **Murthy, T. S. R. C, Sonber, K., Sairam, J.K. et al.** (2016). Development of rfractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications. *Mater Today Proc* 3:3104–3113. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.026>.
- [4] **Basu, B., Raju, G. B. & Suri, A. K.** (2006). Processing and Properties of Monolithic TiB₂ Based Materials *International Materials Reviews*, 51(6), 352–374. doi:10.1179/174328006x102529.
- [5] **Delgado, Y. P., Staia, M. H., Malek, O., Vleugels, J., & De Baets, P.** (2014). Friction and wear response of pulsed electric current sintered TiB₂-B₄C ceramic composite. *Wear*, 317(1-2), 104-110.
- [6] **Ocak, B. C., Sahin, F. C., Goller, G., & Akın, I.** Mechanical Properties and Oxidation Behavior of TiB₂-GNP Composites.
- [7] **Misra, D., Nemane, V., Mukhopadhyay, S., & Chatterjee, S.** (2020). Effect of hBN and SiC addition on laser assisted processing of ceramic matrix composite coatings. *Ceramics International*, 46(7), 9758-9764.
- [8] **Vallauri, D., Atías Adrián, I.C. & Chrysanthou, A.** (2008). TiC-TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties, *Journal of the European Ceramic Society* (Vol.28 Is. 8) pp. 1697-1713. ISSN 0955-2219, Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>.
- [9] **Mazumder, S., Metselaar, H.S.C., Sukiman, N.L & Zulkifli, N.W.M.** (2021). Tribomechanical Behaviour of Non-oxide Ceramic Matrix Composites in Dry Sliding. In M.T. H. Sultan, M.R.M. Jamir, M.S.A. Majid, A.I. Azmi, N. Saba (eds) *Tribological Applications of Composite Materials*. (pp. 1) Composites Science and Technology. Springer: Singapore. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-981-15-9635-3_1
- [10] **Medved', D., Balko, J., Sedlák, R., Kovalčíková, A., Shepa, I., Naughton-Duszová, A. & Dusza, J.** (2019). Wear resistance of ZrB₂ based ceramic composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.03.004

- [11] **Murthy, T. S. R. C., Basu, B., Srivastava, A., Balasubramaniam, R., & Suri, A. K.** (2006). Tribological properties of TiB₂ and TiB₂–MoSi₂ ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(7), 1293–1300. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.054
- [12] **Moshtaghioun, B. M., Gomez-Garcia, D., Dominguez-Rodriguez, A., & Todd, R. I.** (2016). Abrasive wear rate of boron carbide ceramics: Influence of microstructural and mechanical aspects on their tribological response. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(16), 3925–3928. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.
- [13] **Zhang, W., Yamashita, S., & Kita, H.** (2020). Progress in tribological research of SiC ceramics in unlubricated sliding-A review. *Materials & Design*, 190, 108528. doi: 10.1016/j.matdes.2020.108528
- [14] **Bertagnoli, D., Borrero-López, O., Rodríguez-Rojas, F., Guiberteau, F., & Ortiz, A. L.** (2015). *Effect of processing conditions on the sliding-wear resistance of ZrC triboceramics fabricated by spark-plasma sintering. Ceramics International*, 41(10), 15278–15282. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.02
- [15] **Lujie, W., Zhuhui, Q., Qian, Q., Yuan, Yu., Tongyang, L., Xuejian, L., (et. Al.).** (2022). Improving abrasive wear resistance of Si₃N₄ ceramics with self-matching through tungsten induced tribochemical wear, *Wear*, Vol. 494–495, 204254, ISSN 0043-1648, Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204254>.
- [16] **Kurtoğlu, K.** (2007). *Titanyum Diborür''ün Karbotermik Redüksiyon Yöntemi İle Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [17] **Fahrenholtz, W.** (2014). Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. In B.R. Golla¹, T. Bhandari, A. Mukhopadhyay, B. Basu (Eds.), *Titanium Diboride* (pp. 319-320). John Wiley & Sons, Inc: New Jersey.
- [18] **Murthy, T. S., Sonber, J. K., Sairam, K., Majumdar, S., & Kain, V.** (2020). Boron-based ceramics and composites for nuclear and space applications: synthesis and consolidation. *Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications*, 703-738.
- [19] **Weimer, A.W.** (1997). Appendices Selected Property Data, in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, (pp. 637-644). Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.
- [20] **Basu, B. & Balani, K.** (2011). Advanced Structural Ceramics. *Synthesis of High Purity Ceramic Powders* (pp. 68) John Wiley & Sons. Retrieved from <http://books.google.com/books>
- [21] **Kumta, P.N.** (2001). Oxide and Nonoxide Ceramics, Synthesis of. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 6586–6591. doi:10.1016/b0-08-043152-6/01164-5

- [22] **Weimer, A.W.** (1997). Thermochemistry and Kinetics, in Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing (pp. 79-114). Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6
- [23] **LaSalvia, J.C.** (2015). Advances in Ceramic Armor XI (Vol. 36, Issue 4). A. M. Çelik, R. A. Haber, K. Kuwelkar, W. Rafaniello (Eds.). *Preparation, Characterization and Development of TiB₂ Hard Ceramic Materials* (pp. 13) John Wiley & Sons. Retrieved from <http://books.google.com/books>
- [24] **Kim, J.J. & McMurtry, C.H.** (1985). *TiB₂ Powder Production for Engineered Ceramics, Ceramic Engineering Science Proceedings*, 6,1313-1320.
- [25] **Li, K., Sun, S., Huang, X., Lu, S., Zhu, X. & Tu, G.** (2015). The preparation of TiB₂ powder by carbothermal reaction using a DC electric arc furnace. Atlantis Press. 2352-5401. Retrieved from <https://dx.doi.org/10.2991/ic3me-15.2015.425>
- [26] **Metalurji Laboratuvarı II Deney Föyleri** (2018). İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [27] **Turan, A., Bugdayci, M. & Yucel, O.,** (2014). *Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. High Temperature Materials and Processes*, 0(0). doi:10.1515/htmp-2014-0021
- [28] **German, R. M.** (2005). *A-Z of Powder Metallurgy* (1. Ed.). (pp.26). New York: Elsevier.
- [29] **Bača, L. & Stelzer, N.** (2008). Adapting of Sol–Gel Process for Preparation of TiB₂ Powder from Low-Cost Precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 28. (pp. 907-911). doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.028.
- [30] **Güven, A. & Friedrich, B.** (2009). Electrochemical Titanium Diboride Synthesis from Fluoride Melts. IME Process Metallurgy & Metal Recycling Institute, RWTH Aachen University
- [31] **Iwona, S., Pawel, F., Majchrowska, M. & Swiatek, M.** (2007). Sintering of TiB₂ ceramics. *Archives of Materials Science and Engineering*. Vol.28, Is.11 (pp. 687-690)
- [32] **Mazumder, S., Metselaar, H.S.C., Sukiman, N.L & Zulkifli, N.W.M.** (2021). *Tribological Applications of Composite Materials*. Composites Science and Technology. Springer: Singapore. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-981-15-9635-3_1
- [33] **Fahrenholtz, W.** (2014). Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. In B.R. Golla, T. Bhandari, A. Mukhopadhyay, B. Basu (Eds.), *Titanium Diboride* (pp. 349-350). John Wiley & Sons, Inc: New Jersey.
- [34] **Okamoto, H.** (1998). C-Ti (Carbon-Titanium). *J Phs Eqil and Diff* 19, 89, Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11669-006-5014-8>
- [35] **Zhou, Y. & Sun, Z.** (2000). Crystallographic relations between Ti₃SiC₂ and TiC. *Material Research Innovation* 3 - 286-291.

- [36] **Li, S.B., Xiang, W.H., Zhai, H.X. & Zhou, Y.** (2008). Formation of TiC hexagonal platelets and their growth mechanism. *Powder Technology* 185 - 549-553,3
- [37] **Mohapatra, S., Chaubey, A.K., Mishra, D.K. & Singh, S.K.** (2015). Fabrication of Al-TiC composites by hot consolidation technique: its microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology* 175 - 6.
- [38] **Hung, N.P., Boey, F.Y.C., Khor, K.A., Oh, C.A. & Lee, H.F.** (1995). Machinability of cast and powder formed aluminium alloys reinforced with SiC particles. *Journal of Material Processing Technology* 48 - 291-297.
- [39] **Mhadhbi, M.** (2020). Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications. *Brilliant Engineering*. 2. 1-11. doi: 10.36937/ben.2021.002.001.
- [40] **Mao, H., Shen, F., Zhang, Y., Wang, J., Cui, K., Wang, H., & Tan, T. Et. Al.** (2021). Microstructure and mechanical properties of carbide reinforced TiC-based ultra-high temperature ceramics: A Review. *Coatings*, 11(12), 1444.
- [41] **Nuilek, K., Meemongkol, N. & Sutham, N.** (2008). Production of titanium carbide from ilmenite. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 30.
- [42] **Holleck, H., Leiste, H. & Shneider, W.** (1987). In *High Tech Ceramics*, Vincenzini, P. (Ed.). Elsevier Publ. Co: Amsterdam, pp. 2609–2622.
- [43] **Telle, R., Sigl, L. & Takagi, K.** (2003). Boride-based hard materials. In *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Riedel, R. (Ed.). Wiley-VCH: New York pp. 880, 927–932.
- [44] **Gusev, A. I.** (1997). Phase equilibria in the ternary system titanium–boron–carbon: the sections TiC_y–TiB₂ and B₄C_y–TiB₂. *J. Solid State Chem.*, 1997, 133, 205–210.
- [45] **Bhaumik, S.K., Divakar, C., Singh, A.K. & Upadhyaya, G.S.** (2000). Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂–TiC composite under high pressure. Elsevier BV *Materials Science and Engineering*, doi: 10.1016/s0921-5093(99)00217-8
- [46] **Wang, D. Wang, H., Sun, S., Zhu, X. & Tu, G.** (2014). Fabrication and characterization of TiB₂/TiC composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 45, (pp. 95-101), ISSN 0263-4368. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.03.004
- [47] **Gotman, I., Travitzky, N.A. & Gutmanas E.Y.** (1998). Dense in situ TiB₂/TiN and TiB₂/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties. *Materials Science and Engineering: A*, (Vol. 244 Is. 1) pp. 127-137, ISSN 0921-5093
- [48] **Akarsu, M. K., & Akin, I.** (2021). Effects of graphene nanoplatelets and hexagonal boron nitride on spark plasma sintered (Zr, Nb) B₂ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 884, 161110.

- [49] **Song, B., Yang, W., Liu, X., Chen, H. & Akhlaghi, M.** (2021). Microstructural characterization of TiB₂-SiC-BN ceramics prepared by hot pressing, *Ceramics International*, (Vol.47-Is.20) pp. 29174-29182, ISSN 0272-8842. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.080>.
- [50] **Xiao, Y., Shi, X. Zhai, W., Yang, K. & Yao, J.** (2015). Effect of temperature on tribological properties and wear mechanisms of NiAl matrix self-lubricating composites containing graphene nanoplatelets, *Tribol. Trans.* 58, 729–735, Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10402004.2015.1012774>
- [51] **Akhtar, S. S.** (2021). A critical review on self-lubricating ceramic-composite cutting tools. *Ceramics International*, 47(15), 20745-20767.
- [52] **Sheshmani, S., Ashori, A., & Fashapoyeh, M. A.** (2013). Wood plastic composite using graphene nanoplatelets. *International Journal of Biological Macromolecules*, 58, 1-6.
- [53] **Parente, J.M., Santos, P., Valvez, S., Silva, M.P. & Reis, P.N.B.** (2020). Fatigue behaviour of graphene composites: An overview, *Procedia Structural Integrity*, Vol. 25 pp. 282-293, ISSN 2452-3216
- [54] **Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Botlhoko, O. J., Setshedi, K., Scriba, M., & Ray, S. S.** (2021). Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*, 27, 100224.
- [55] **Alam, F., Choosri, M., Gupta, T. K., Varadarajan, K. M., Choi, D., & Kumar, S.** (2019). Electrical, mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets reinforced UHMWPE nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 241, 82-91.
- [56] **Zhou, B. Y., Fan, S. J., Fan, Y. C., Zheng, Q., Zhang, X., Jiang, W. et. Al.** (2020). Recent progress in ceramic matrix composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Rare Metals*, 39, 513-528. nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 241, 82-91.
- [57] **Riaz, I.** (2011). *Graphene and boron nitride: Members of two-dimensional material family* (Order No. U580469). Available from ProQuest Dissertations & Theses Global. (1327110368). Pp. 111. Retrieved from <https://www.proquest.com/dissertations-theses/graphene-boron-nitride-members-two-dimensional/docview/1327110368/se-2>
- [58] **Ooi, N., Rajan, V., Gottlieb, J., Catherine, Y., & Adams, J. B.** (2006). Structural properties of hexagonal boron nitride. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(3), 515.
- [59] **Haubner, R., Herrmann, M., Lux, B., Petzow, G., Weissenbacher, R., & Wilhelm, M.** (2003). High performance non-oxide ceramics II (Vol. 102). Springer.
- [60] **Wang, J., Ma, F., & Sun, M.** (2017). Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC advances*, 7(27), 16801-16822.

- [61] **Akin, I. & Kaya, O.** (2017). Microstructures and properties of silicon carbide- and graphene nanoplatelet-reinforced titanium diboride composites, *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 729). pp. 949-959, ISSN 0925-8388, Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.244>.
- [62] **Yin, Z., Yuan, J., Xu, W., Liu, K., & Yan, S.** (2018). Graphene nanosheets toughened TiB₂-based ceramic tool material by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 44(8), 8977-8982.
- [63] **Nguyen, T.P., Pazhouhanfar, Y., Delbari, S. A., Le, Q., Shaddel, S., Pazhouhanfar, M. et. Al.** (2020). Characterization of spark plasma sintered TiC ceramics reinforced with graphene nano-platelets. *Ceramics International*. 46. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.189.
- [64] **Akin, I., Ocak, B. Ç., Kaplan Akarsu, M., Yucel, O., Sahin, F. & Goller, G.** (2021). Comparative investigation of the properties of graphene nanoplatelet reinforced titanium diboride and niobium diboride ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105761.
- [65] **Nguyen, T.P., Mahaseni, Z.H., Germi, M.D., Delbari, S.A., Le, Q.V., Ahmadi, Z. et. al.** (2020). Densification behavior and microstructure development in TiB₂ ceramics doped with hBN, *Ceramics International* (Vol.46-Is.11) pp. 18970-18975, ISSN 0272-8842. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.223>.
- [66] **Saheb, N., Iqbal, Z., Khalil, A., Hakeem, A.S., Aqeeli, N.A. & Laoui, T. Et. Al.** (2012). Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review. *J. Nanomaterials* 2012, Article 18 Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2012/983470>
- [67] **Mohankumar, M. & Gopalakrishnan, P.** (2018). Microwave versus conventional sintering: microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-SiC ceramic composites, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.001>
- [68] **Url-2** < http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_79.html > date retrieved 14.07.2022
- [69] **German, R. M.** (2005). *A-Z of Powder Metallurgy* (1. Ed.). (pp.9-10). New York: Elsevier.
- [70] **Url-3** < <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanoseramiklerinsinterlenmesi.html> > date retrieved 14.07.2022
- [71] **Mohammad, K-P., Mohammadzadeh, A., Heidarzadeh, A. & Brabazon, D.** (2021). Fundamentals of Spark Plasma Sintering for Metallic, Ceramic, and Polymer Matrix Composites Production. Doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11907-1.
- [72] **Zeren, M.** (2015). Toz Metalujisi: sinterleme [PowerPoint slides]. Retrieved from <https://docplayer.biz.tr/125943-Toz-metalurjisi-prof-dr-muzaffer-zeren.html>
- [73] **Url-4** <https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html> date retrieved 14.07.2022

- [74] **Url-5** < <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.html> > date retrieved 14.07.2022
- [75] **Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. & Marshall, D.B.** (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness-I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc* (Vol.64) pp. 533-538
- [76] **Varol, T.** (2016). *Aşınma Deneyi Laboratuvar Föyü*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. Pp. 7. Retrieved 2022, July 14 from https://www.ktu.edu.tr/dosyalar/metalurji_5d3fc.pdf
- [77] **Fu, Z. & Koc, R.** (2018). Microstructure and mechanical properties of hot-pressed submicron TiB₂ powders, *Ceramics International*, Vol.44, Is.8, (pp. 9995-9999), ISSN 0272-8842.
- [78] **Radloff, S. U., Kern, F., Gadow, R.** (2018). Spark plasma sintering and hot pressing of ZTA-NbC materials – A comparison of mechanical and electrical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.38, Is.11, (pp.4003-4013), ISSN 0955-2219
- [79] **Oguntuyi, S.D., Shongwe, M.B., Tshabalala, L. et al.** (2022). Effects of SiC on the Microstructure, Densification, Hardness and Wear Performance of TiB₂ Ceramic Matrix Composite Consolidated Via Spark Plasma Sintering. *Arab J Sci Eng*
- [80] **Zhang, Z.H., Shen, X.B., Wang, F.C., Lee, S.K. & Wang, L.** (2010). Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB₂ ceramics, *Mater. Sci. Eng.: A* 527 (21–22) 5947–5951.
- [81] **Ahmadi, Z., Nayeibi, B., Asl, M.S., Farahbakhsh, I. & Balak, Z.** (2018). Densification improvement of spark plasma sintered TiB₂-based composites with micron-, submicron- and nano-sized SiC particulates, *Ceramics International*, Vol.44, Is.10, (pp.11431-11437), ISSN 0272-8842.
- [82] **Goursat., P. & Foucaud, S. (Eds.).** (2010). *Ceramic materials: Processes, properties, and applications* (Vol. 98). John Wiley & Sons. “Non-oxide ceramics”, (pp. 254)
- [83] **Ghafuri, F., Ahmadian, M., Emadi, R. & Zakeri, M.** (2019). Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB₂-SiC composite, *Ceramics International*, Vol. 45, Is. 8, (pp. 10550-10557), ISSN 0272-8842
- [84] **Matsuda, T.** (2020). Synthesis and sintering of TiC-TiB₂ composite powders, *Materials Today Communications*, Vol. 25, ISSN 2352-4928. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101457>.
- [85] **Nguyen, T.P., Mahaseni, Z.H., Germi, M.D., Delbari, S.A., Le, Q.V., Ahmadi, Z. et. Al.** (2020). Role of co-addition of BN and SiC on microstructure of TiB₂-based composites densified by SPS method, *Ceramics International*, Vol. 46, Is. 16, Part A, (pp. 25341-25350), ISSN 0272-8842.

- [86] **Raju, G.B. & Basu, B.** (2009). Key Engineering Materials Vol. 395 (pp 89-124), Trans Tech Publications, Switzerland.
doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.395.89
- [87] **Popov, O. Vleugels, J. Huseynov, A. & Vishnyakov, V.** (2019). Reactive sintering of TiB₂-SiC-CNT ceramics, *Ceramics International*, Vol. 45, Is. 17, Part B, (pp. 22769-22774), ISSN 0272-8842.
- [88] **Cheng, Y., Zhang, Y., Wan, T., Yin, Z. & Wang, J.** (2017). Mechanical properties and toughening mechanisms of graphene platelets reinforced Al₂O₃/TiC composite ceramic tool materials by microwave sintering, *Materials Science and Engineering: A*, Vol.680, (pp. 190-196), ISSN 0921-5093
- [89] **Yun, C., Feng, Y., Qiu, T., Yang, J. Li, X. & Yu, L.** (2015). Mechanical, electrical, and thermal properties of graphene nanosheet/aluminum nitride composites, *Ceramics International*, Vol.41, Is.7, (pp. 8643-8649), ISSN 0272-8842
- [90] **Nguyen, V.H., Delbari, S.A., Namini, A. S., Ahmadi, Z., Le, Q.V., Shokouhimehr, M. (et. Al.).** (2021). Microstructural evolution of TiB₂-SiC composites empowered with Si₃N₄, BN or TiN: A comparative study, *Ceramics International*, Vol.47, Is.1, (pp. 1002-1011)
- [91] **Nguyen, V.H., Delbari, S.A., Namini, Babapoor, A., Le, Q.V., Jang, H.V. (et. Al.).** (2020). Microstructural, mechanical and friction properties of nano-graphite and hBN added TiC-based composites, *Ceramics International*, Vol.46, Is.18, Part A. (pp. 28969-28979), ISSN 0272-8842
- [92] **Santos, J., Moschetta, M., Rodrigues J., Alpuim P. & Capasso, A.** (2021). Interactions Between 2D Materials and Living Matter: A Review on Graphene and Hexagonal Boron Nitride Coatings Vol.9
- [93] **Rashad, M., Pan, F., Hu, H., Asif, M., Hussain, S., & She, J.** (2015). Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Materials Science and Engineering: A*, 630, 36–44. doi: 10.1016/j.msea.2015.02.002
- [94] **Shi, D., Yang, M., Chang, B., Ai, Z., Zhang, K., Shao, Y., ... Hao, X.** (2020). Ultrasonic- Ball Milling: A Novel Strategy to Prepare Large- Size Ultrathin 2D Materials. *Small*, 1906734. doi: 10.1002/smll.201906734
- [95] **Zou, B., Huang, C., Song, J., Liu, Z., Liu, L., & Zhao, Y.** (2012). Effects of sintering processes on mechanical properties and microstructure of TiB₂-TiC+ 8 wt% nano-Ni composite ceramic cutting tool material. *Materials Science and Engineering: A*, 540, 235-244.
- [96] **Zhang, Z., Teng, L. & Li, W.** (2007). Mechanical properties and microstructures of hot-pressed MgAlON-BN composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.27, Is.1 (pp. 319-326), ISSN 0955-2219

- [97] **Lotfolahpour, A. & Zaeem, M. A.** (2021). Effects of cleavage plane and material strength on fracture of polycrystalline brittle materials: A phase-field modeling study, *Computational Materials Science*, Vol. 197, 110642, ISSN 0927-0256. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110642>.
- [98] **Nieto, A., Bisht, A., Lahiri, D., Zhang, C., & Agarwal, A.** (2016). Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review. *International Materials Reviews*, 62(5), 241–302. doi:10.1080/09506608.2016.1219481
- [99] **Nieto, A., Lahiri, D. & Agarwal, A.** (2013). Graphene NanoPlatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 582, (pp. 338-346), ISSN 0921-5093. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.006>
- [100] **Balci, E., Yavas, B. & Goller, G.** (2021). Investigation of the effects of varying amount of graphene nanoplatelets' (GNPs) addition on carbon nanotubes (CNTs) reinforced boron carbide produced by spark plasma sintering. *J Aust Ceram Soc* 57, 1435–1444. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00635-9>
- [101] **Stokes, R.J.** “Chapter 4 – Microscopic Aspects Of Fracture In Ceramics”, Editor(s): Liebowitz, H. (1972). *Fracture of Nonmetals and Composites*, Academic Press, (pp. 157-241), ISBN 9780124497078,
- [102] **Wang, D, Bai, Y, Qiu, B, Yu, H, Li, Z.** (2022). Design of spark plasma sintering parameters and preparation of Al₂O₃/TiB₂/TiC micro–nano composite ceramic tool material. *Int J Appl Ceram Technol*. 2022; 1– 12. Retrieved from <https://doi.org/10.1111/ijac.14284>
- [103] **Kovalčíková A., Tatarko P., Sedlák R., Medved' D., Chlup Z., Múdra E., Dusza J.** (2020). Mechanical and tribological properties of TiB₂-SiC and TiB₂-SiC-GNPs ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (14), (pp. 4860 – 4871).



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Beste Ecem KAYAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (İngilizce)
- **Yüksek Lisans** : 2023, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

İŞ DENEYİMİ

- **Proje Mühendisi:** 2021-2022, Mepsan Metal Parça San. ve Tic. Ltd. Şti.
- **Araştırma Görevlisi:** 2022-..., İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

PROGRAMLAR

- **Lisans (Erasmus KA-101+ Değişim Programı)** : 2018-2019, Ostrava Teknik Üniversitesi (VSB-TUO), Kimya Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (İngilizce)

PROJELER

- **BAP Projesi:** 2021-2023, Grafen ve Bor Nitrür Katkılarının Titanyum Diborür – Titanyum Karbür Kompozitlerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi
- **TUBİTAK (Bursiyer):** 2022-2023, Sol-Jel Yöntemi ile $Ti_{x+1}SiC_x$ ve $Ti_{y+1}AlC_y$ MAX Fazı Hammaddelerinin Sentezlenmesi, Biyoinert Seramik-MAX Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu