

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZrC-SiC KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS)
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZAYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümbüle SAĞDIÇ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZrC-SiC KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS)
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZAYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sümbüle SAĞDIÇ
(521101020)**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101020 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sümbüle SAĞDIÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ZrC-SiC KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **5 Haziran 2012**

Tüm sevdiklerime...

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen, her konuda bana yol gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Tez çalışmam sırasında yardım ve önerileriyle katkılarını esirmeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN'a,

Tez çalışmam süresince katkılarından dolayı saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e,

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen, yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen Tek. Hasan DİNÇER, Tek. Hasan Hüseyin SEZER, Tek. Talat Tamer ALPAK, Araş. Gör. Mustafa Güven GÖK ve Yük. Met. Müh. Mehmet Mümtaz DOKUR'a

Aynı çalışma ortamında bulunduğum, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım; Met. Müh. Özkan TİRYAKİ, Met. Müh. Ramazan Burak ACİCBE, Met. Müh. Fatih DENİZALP, Met. Müh. Betül Zeynep BİLGİÇ, Met. Müh. Özden ORMANCI, Met. Müh. Barış YAVAŞ ve Met. Müh. Nilüfer METİN'e,

Üniversite dışında, çalışmalarına manevi destek veren dostlarım; Gözde YERLİOĞLU, Melek Gökçe BAYAR ve Esra GÜR'e,

Çok değerli ablalarım; Nurten SAĞDİÇ KESKİN, Ayten SAĞDİÇ LİSE ve Gülten SAĞDİÇ TOSUN ve ağabeyim Nejat SAĞDİÇ'a,

Hayatım boyunca attığım her adımda desteklerini hep arkamda hissettiğim annem Halime SAĞDİÇ ve babam İbrahim SAĞDİÇ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012

Sümbüle Sağdıç

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Kompozit Malzemeler.....	3
2.1.1 Seramik matrisli kompozitler.....	4
2.1.2 Refrakter karbürler.....	6
2.1.2.1 Zirkonyum karbür	7
2.1.2.2 Zirkonyum karbür esaslı kompozitler.....	8
2.1.2.3 Silisyum karbür.....	10
2.1.2.4 Karbon nanotüp.....	11
2.2 Sinterleme	13
2.2.1 Spark plazma sinterleme	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1 Toz Hazırlama ve Üretim Prosesi	19
3.2 Kompozitlerin Karakterizasyonu	23
3.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi.....	23
3.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu.....	23
3.2.2.1 Faz analizi	23
3.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu ve Auger elektron mikroskobu incelemeleri	24
3.2.3 Mekanik özellikleri belirlenmesi	24
3.2.3.1 Vickers mikrosertlik ölçümü.....	24
3.2.3.2 Kırılma tokluğu ölçümü	24
4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	27
4.1 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyonu	27
4.1.1 Kompozitlerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi	27
4.1.2 Kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu.....	33
4.1.2.1 Faz analizi	33
4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	35
4.1.2.3 Auger elektron mikroskobu incelemeleri.....	38
4.1.3 Kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	39
5. GENEL SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	51

KISALTMALAR

ZrC	: Zirkonyum karbür
SiC	: Silisyum karbür
CNT	: Carbon Nano Tube
C_g	: Grafit
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Electron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımı Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Zirkonyum karbürün özellikleri .	7
Çizelge 2.2: ZrC ile yapılan çalışmaların sonuçları.	10
Çizelge 2.3: α -Silisyum karbürün özellikleri	10
Çizelge 2.4: CNT'nin elastisite modülü, çekme mukavemeti ve ısı iletkenliği .	12
Çizelge 3.1: 50 mm çaplı ZrC-SiC kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretiminde kullanılacak deney parametreleri.....	23
Çizelge 4.1: Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası hesaplanan relatif yoğunluk değeri.....	27
Çizelge 4.2: ZrC esaslı kompozitlerinin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu...	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kompozit malzeme çeşitleri (a) elyafli kompozitler, (b) parçacıklı kompozitler, (d) tabakalı kompozitler, (d) karma kompozitler.....	4
Şekil 2.2: Çubuk şeklindeki partiküllerde çatlağın yön değiştirmesinin şematik görüntüsü.....	6
Şekil 2.3: Dağılmış partikülün ısı genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan matristeki stresin neden olduğu çatlak yönelmesi.....	6
Şekil 2.4: Zirkonyum karbür kristal yapısı	8
Şekil 2.5: Silisyum karbür kristal yapısı.....	11
Şekil 2.6: a) TDNT b) ÇDNT temsili şekilleri	12
Şekil 2.7: Sinterleme için gerekli üç ana itici gücün şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.8: Latis difüzyonunun a) boşluk, b) arayer atomu şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.9: Malzeme yüzeyinde yer alan hataların şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.10: Sinterleme türleri, (a) Sıvı faz sinterleme, (b) Katı faz sinterleme.....	15
Şekil 2.11: Partiküllerin noktasal temasıyla başlayan sinterleme sırasında gözenek yapısının değişimini gösteren şematik bir diyagram.....	16
Şekil 2.12: Parküllerin enerjilerini düşürürken izlediği muhtemel yol, tane büyümesini izleyen yoğunlaşma: çekilme gerçekleşir.....	16
Şekil 2.13: (a) Üretimlerde kullanılan SPS cihazı, (b) SPS cihazının şematik çizimi.....	18
Şekil 3.1: 50 mm çaplı ZrC-SiC, ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait deneysel akım şeması.	21
Şekil 3.2: (a) ZrC ve (b) α -SiC başlangıç tozlarına ait mikroyapı görüntüleri.	21
Şekil 3.3: 90ZrC-10SiC, (b) 80ZrC-20SiC toz karışımının 24 saat öğütüldükten sonraki mikroyapı görüntüleri.	22
Şekil 3.4: Numune üzerinde indentasyon ile elde edilen iz.	25
Şekil 4.1: ZrC-SiC kompozitlerine ilave edilen SiC'nin ölçülen relatif yoğunluk değerlerine etkisi.....	28
Şekil 4.2: ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ilave edilen SiC ve CNT'nin ölçülen relatif yoğunluk değerlerine etkisi.	28
Şekil 4.3: 1750°C-1850°C'de sinterlenen 50 mm çaplı hacimce (a) %0, 10,20 SiC; (b) %30 SiC içeren ikili ZrC-SiC kompozitlerine ait çekilme eğrileri.....	30
Şekil 4.4: 1750°C-1800°C'de sinterlenen 50 mm çaplı ağırlıkça (a) %0,25; 0,5; 0,75 CNT, (b)%1 CNT içeren üçlü ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait çekilmeeğrileri.....	31
Şekil 4.5: SiC içermeyen A numunesine ve B, C, D kompozitlerine ait sıcaklığa bağlı yerdeğiştirme hızı grafikleri.	32
Şekil 4.6: D, D1, D2, D3, D4 kompozitlerine ait sıcaklığa bağlı yerdeğiştirme hızı grafikleri.	33

Şekil 4.7: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerinin XRD diyagramları.	34
Şekil 4.8: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerinin XRD diyagramları.	35
Şekil 4.9: 90ZrC-10SiC kompozitine ait mikroyapı görüntüsü.	36
Şekil 4.10: 90ZrC-10SiC kompoziti mikroyapısında numaralandırılmış bölgelere ait EDS analizi.	36
Şekil 4.11: 1850 °C’de sinterlenen 50 mm çaplı A numunesine ve B, C, D kompozitlerine ait mikroyapı görüntüleri.	37
Şekil 4.12: 1850 °C’de sinterlenen 50 mm çaplı SiC içermeyen A numunesine ve B, C, D kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.	38
Şekil 4.13: B kompoziti mikroyapısında numaralandırılmış bölgelere ait Auger Elektron mikroskobu analizi.	39
Şekil 4.14: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.	40
Şekil 4.15: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.	41
Şekil 4.16: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.	42
Şekil 4.17: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.	43
Şekil 4.18: (a) SiC içermeyen A numunesinde ve (b) C, (c) D4 kompozitlerinde kırılma tokluğu hesaplanan izin çatlak izi görüntüsü görüntüleri ve bu çatlağın ilerleyişinin mikroyapı görüntüleri.	44

ZrC-SiC KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

3000°C'den yüksek ergime noktasına sahip seramik malzemeler yüksek sıcaklık seramikleri (UHTCs) olarak adlandırılmaktadır. Zirkonyum karbür (ZrC), yüksek ergime noktasına sahip olması nedeniyle (~3420°C) yüksek sıcaklık seramikleri grubuna aittir. Yüksek ergime noktası (3420°C), yüksek sertlik (25,5 GPa), yüksek elektriksel iletkenlik (~106 S/m), yüksek elastisite modülü (440 MPa) ve iyi mekanik özelliklerine (E=390 GPa, G = 172 GPa) sahip olması ZrC'nin kullanımı açısından önemlidir.

Bu özellikler ZrC'ye, kesici takımlar, çok yüksek çevre sıcaklıkları ve nükleer parçacıklı yakıtların kaplaması gibi termal koruma elemanlarında potansiyel olarak uygulama alanı yaratmaktadır.

ZrC'nin mühendislik uygulamalarındaki kullanımı sinterleme prosesinin zor olması nedeniyle sınırlıdır. ZrC'nin güçlü kovalent bağ karakteri göstermesi ve düşük difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle bu tozun sinterlenebilmesi için yüksek sıcaklık ve basınç gereklidir. Genellikle metaller ve diğer katkı malzemeleri, özellikle seramik matrisli kompozitlerde mikroyapıyı kontrol etmek ve teorik yoğunluğa ulaşmak için gerekli olan sıcaklığı düşürmek için kullanılır.

Birçok çalışmada spark plazma sinterleme (SPS) ve sıcak pres (HP) yöntemleri ile MoSi₂ ve grafit katkılı ZrC-SiC ikili kompozitleri üretilmiştir. Karbon ve grafit, yüksek termal iletkenlik, düşük elektriksel direnç, yüksek mukavemet, yüksek elastisite modülü, mükemmel termal şok direnç göstermesi ve hafif olması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamaları için cazip malzemelerdir.

SPS, geleneksel sinterleme teknikleri ile karşılaştırıldığında yüksek ergime noktasına ve güçlü kovalent bağlarına sahip ve ZrC ve SiC malzemelerini daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürelerde teorik yoğunluğa yakın bir değere; sinterleme katkısı olmadan sinterlemeyi mümkün kılar

ZrC'nin gevrek yapısı, uygulama alanlarında karşılaşılan en önemli problemlerden birisidir. Seramik matrisli malzemelerde çatlak ilerlemesine karşı gösterilen direnç önemli bir mekanik özelliktir. Kompozit yaklaşımı, tek fazlı seramiklerde düşük kırılma tokluğunu aşmak için başarılı bir yaklaşım olarak benimsenmiştir. SiC ve CNT yüksek sıcaklık mukavemeti, rijitlik ve düşük yoğunluğa sahip malzemelerdir ve sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde iyileşme sağlamaları için takviye malzemeleri olarak seçilmişlerdir. Bununla birlikte sinterleme katkısı olmadan üretilmiş ZrC-SiC ve ZrC-SiC-CNT kompozisyonlarına ait çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı yüksek yoğunluklu (>%98), üstün mekanik özelliklerine (yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri) sahip spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterleme katkısı içermeyen kompozit malzeme üretmektir. SPS, geleneksel sinterleme teknikleri ile karşılaştırıldığında yüksek ergime noktasına ve güçlü kovalent bağlarına sahip ZrC ve SiC malzemelerini daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürelerde teorik yoğunluğa yakın bir değere sinterleme katkısı olmadan sinterlemeyi mümkün kılar.

Üretim aşamasında, ZrC ve α -SiC başlangıç malzemeleri belirli miktarlarda hazırlanarak kurutulmuştur. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde bulunan 20,000A kapasiteli Spark plazma sinterleme cihazı kullanılmıştır. 1750°C-1850°C sıcaklık aralığı, 1,7°C/s ısıtma hızında vakum ortamı ve 300 sn bekleme süresi uygulanarak sinterlenmiştir.

İyi bir iletim ve sinterlenen numunenin kalıptan kolay çıkarılması amacıyla kullanılan grafit kalıp, punch ve tozun arasına karbon kağıdı konulmuştur. Tüm SPS prosesi sırasında tek eksenli 40 MPa'lık basınç ve (12 ms/açma, 2 ms/kapama) darbeleri doğru akım uygulanmıştır.

Sıcaklık ölçümleri sinterleme haznesi dışından pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında kompozitlerin çekilme davranışı sıcaklığa bağlı kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir. SPS prosesinde esnasında çekilme, punçların yer değiştirmesi izlenerek kontrol edilmiştir. Akım manuel olarak arttırılmıştır.

Toplam proses süresi 25 dakikadan daha az bir sürede gerçekleşmiştir. Sinterlenmiş numuneler 50 mm çapında ve 5 mm kalınlığındadır.

Sinterlenmiş numuneler 50 mm çapında ve 5 mm kalınlığında olup üzerindeki grafit kağıtlar kumlama ile temizlendikten sonra numune hazırlama işlemleri uygulanarak karakterizasyon aşamasına hazır hale getirilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında hacimce %10, %20 ve %30 SiC ilave edilmiş ZrC-SiC ikili kompozitleri ve hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25; %0,5; %0,75; %1 CNT ilave edilerek elde edilmiş ZrC-SiC-CNT üçlü kompozitleri spark plazma sinterleme metodu ile sinterlenmiştir. Kompozitlerin densifikasyonu (yerdeğiştirme ve yerdeğiştirme hızı), mikroyapısı, faz analizi ve mekanik özellikleri (sertlik ile kırılma tokluğu) karakterize edilmiştir.

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet Prensibi'nden yararlanılarak belirlenmiştir. 1750°C-1850°C sıcaklık aralıklarında sinterlenen kompozitlerde %99 relatif yoğunluk elde edilmiştir. Matris malzemesine hacimce %30 SiC ilavesi ile relatif yoğunluk %95,5'den %99,2'ye yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1850°C'den 1750°C'ye düşmüştür. Daha hızlı bir yoğunlaşma SiC partiküllerin daha yüksek miktarı ile tamamlanmıştır.

Kompozitlerin faz analizi $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile 2θ : 20-80° aralığında X-ışını difraktometresi (XRD) tarafından tanımlanmıştır. Faz analizinde ZrC ve α -SiC' ait karakteristik pikler tanımlanmıştır ve oluşan fazlar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmemiştir.

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Parlatılmış kompozitlerin yüzeyindeki siyah faz SiC, gri fazın ZrC'dir. Partiküllerin dağılımı iyi, tanelerin morfolojisi eş eksenlidir

ve yoğun bir yapı elde edilmiştir. Mikroyapılarda SiC partikülleri ZrC tane sınırlarında yer almaktadır. Bu durum sinterleme esnasında ZrC'nin tane boyutunun büyümesini engellemektedir. ZrC partiküllerinin kırık yüzeyin klivaj özelliği sergilemektedir ve 100ZrC'nin mikroyapısında görülen gevrek kırılmadan sorumludur. Kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde ilave edilen SiC miktarı arttıkça ZrC tane büyümesindeki azalma eğilimi artmaktadır. SiC içermeyen ZrC numunesindeki tane boyutu 10 µm-13 µm aralığındadır. SiC ilavesi ile ZrC ve SiC tane boyutu sırasıyla 3-6µm ve 2-4µm aralığında bulunmaktadır. Buradan SiC'nin ZrC tane boyutunun büyümesini engellediği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kompozitlerin mikroyapılarında ZrC'de görülen kontrastın nedenini araştırmak için Auger analizleri yapılmıştır.

ZrC ve SiC ilavesi ile sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde iyileşme gözlenmiştir. En yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri hacimce %30 SiC ilave edilen bileşimden elde edilmiştir. Bu ilave Vickers mikrosertlik değerini 17,6 GPa'dan 21,7 GPa'a yükselterek %23 oranında bir artış elde edilmiştir. Kırılma tokluğu değeri $3,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'den $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'e yükselterek yaklaşık olarak iki katı kadar bir artış elde edilmiştir.

Toklaştırma mekanizmasını açıklayabilmek için mikroyapı ve çatlak ilerlemesi arasındaki etkileşim analiz edilmiştir. ZrC-SiC ikili kompozitlerinin çatlak ilerleme mikroyapılarında ilerleyen çatlak SiC tane sınırlarından ilerleyerek bir açı ile sapmaktadır. Yayılan çatlağın yüzey enerjisinde artma ve çatlağın büyümesine karşı duran enerjide azalma meydana geleceği Griffith teorisi ile açıklanmıştır. Bu nedenle, SiC'nin çatlak saptırma etkisi SiC içeren kompozitlerin kırılma tokluğundaki artışının sebebidir.

İkili kompozit yapılarında hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25; 0,5; 0,75; 1 CNT eklenerek sonuçları karşılaştırılmıştır. CNT'ler etanol içerisinde ultrasonik bir prop yardımı ile dağıtılmıştır. İkili ve üçlü kompozitlerde en yüksek sertlik (21,6 GPa) ve kırılma tokluğu ($5,8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) ağırlıkça %0,25 CNT içeren üçlü kompozitler ile elde edilmiştir. CNT nispeten yüksek yüzey alanı, yüksek en-boy oranı ve çözücü veya matris bileşenleri ile tipik zayıf etkileşimleri nedeniyle aglomerasyona eğilim göstermektedir. Ağırlıkça %25 CNT içeren bileşim haricindeki diğer bileşimlerde CNT'ler ZrC matrisinde homojen olarak dağılmamıştır. Düşük fraksiyonlarda ilave edilen CNT mekanik özellikleri iyileştirmektedir fakat hacimce eklenen % birkaç CNT miktarı aglomerasyona eğiliminden dolayı daha fazla bir iyileşme gözlenmemektedir.

Sonuç olarak, ilave edilen SiC ve CNT fazlarının sinterleme sıcaklığını düşürdüğü, densifikasyonu ve ZrC seramiklerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZrC-SiC COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Ultra-high-temperature ceramics (UHTCs) can be defined as ceramic materials with melting points $>3000^{\circ}\text{C}$. ZrC as a refractory ceramic material has a melting temperature of 3420°C , so it belongs to the class of UHTCs. Its most important properties are its high melting point (3420°C), high hardness (25.5 GPa), high electrical conductivity ($\sim 10^6 \text{ S/m}$), high modulus of elasticity (440 GPa) and good mechanical properties ($E= 390 \text{ GPa}$, $G=172 \text{ GPa}$).

This compound is suitable for many applications such as field emitters, coating of nuclear particle fuels and ultrahigh-temperature environments, a variety of high-temperature structural applications such as jet engine parts, hypersonic vehicles, cutting tools, furnace elements, crucibles.

The use of zirconium carbide in engineering applications has been limited by the lack of a commercially viable sintering process. As an ultra-refractory compound, very high temperatures and pressure-assisted techniques are required to achieve dense bodies, due to its highly covalent bonding character and low self-diffusion coefficients. Generally, metals or other additives are often intentionally incorporated in the ceramic composites to control the microstructure and to decrease the temperature required to achieve full density.

Effect of several sintering aids have been studied in order to lower the sintering temperature of ZrC based ceramics. ZrC-SiC composites with different sintering additives (MoSi_2 , graphite) have been prepared by several researchers using spark plasma sintering (SPS) and hot pressing techniques. Carbon and graphite are attractive materials for high-temperature applications because of their high thermal conductivity, low electrical resistivity, high strength, high modulus, excellent thermal shock resistance, and light weight.

SPS makes possible to densify composites without sintering additives despite high melting temperature and strong covalent bonding of ZrC and SiC at a lower temperature and in a shorter time compared conventional techniques. However, the nature of brittleness is one of the most crucial problems in their applications. One of the most important mechanical properties of ceramic matrix materials, in other words, the crack growth toughness shown in the resistance.

A composite approach has been successfully adopted to overcome the low fracture toughness and high flaw sensitivity of single-phase ceramics. Improvement in fracture toughness can be achieved by making composite through introduction of weak interfaces in to the material which act to deflect propagating cracks.

SiC and CNT were frequently selected as reinforcements in composite materials to gain an improvement in strength and fracture toughness due to its high-temperature

strength, stiffness, and low density. Nevertheless, there is no open literature on the spark plasma sintered ZrC-SiC and ZrC-SiC-CNT composites without sintering aid. In this study, we aimed to produce dense (>99%) ZrC based ceramic with better mechanical properties.

In the processing stage the starting materials were ZrC and α -SiC weighed in appropriate quantities then dried. A graphite with fifty mm in inner diameter was filled with the powder mixture followed by sintering using a SPS system with a capacity of 20.000 A in Metallurgy and Materials Engineering Department at 1850°C-1750°C for 300 s holding time with a heating rate of 1.7°C/s in vacuum.

A graphitic sheet was placed between the punches and the powder, and between the die and the powder for easy removal and better conductivity. A uniaxial pressure of 40 MPa and a pulsed direct current (12 ms/on, 2 ms/off) were applied during the entire SPS process. Thus, the grain growth can be suppressed by rapid heating and the densification is accelerated at high temperature. Moreover, the microstructure can be controlled by fast heating rate and shorter processing times.

The temperature of the die was measured by an optical pyrometer and sintering of composites was conducted under temperature controlled mode by monitoring the shrinkage behavior of the specimens during the SPS process. Linear shrinkage of the specimens during SPS process was continuously monitored by displacement of the punch rods. The current was controlled manually.

The entire sintering process completed in less than 25 minutes including 5 minutes holding time. The sintered specimens were in the form of pellets 50 mm in diameter and 5 mm thick and characterized after sand-blasted in order to remove the graphitic sheet.

In this study, binary ceramic composites of ZrC-SiC and ternary ceramic composites of ZrC-SiC-CNT were produced by spark plasma sintering (SPS) method at different compositions and densification (displacement and displacement rate), microstructural and mechanical properties in terms of hardness and fracture toughness of the composites were characterized.

The bulk densities of the specimens were determined by the Archimedes' method and converted to the relative densities. Fully dense ZrC-SiC, ZrC-SiC-CNT composites with a relative density 99% were obtained at 1750°C-1850°C. 30 vol% SiC particles improved the relative density of the composites from 95.5% to 99.2% and 30 vol% SiC lowered the sintering temperature of the composites from 1850°C to 1750°C. At the same time, with the increase of the SiC amounts the, displacement rate increases. The faster densification completes with higher amount of SiC particles.

The crystalline phases were identified by X-ray diffractometry (XRD) in the 2 θ range of 20-80° with CuK α radiation. In phase analysis characteristic peaks of ZrC and α -SiC were identified and no chemical reaction was detected between phases.

Microstructural characterization of the specimens were observed by scanning electron microscopy (SEM). The polished surface of the composites, the black phases are SiC and the grey phases are ZrC. They were well dispersed, dense structure and the morphology of the grains was equiaxed. SiC particles were located

at the ZrC grain boundaries. There is a reduction tendency for grain growth in ZrC with increasing amounts of SiC particles.

The fracture surface of the ZrC particles exhibited features of cleavage. They will be responsible for brittle fracture at the micrographs of hundred percent volume ZrC. There is a reduction tendency for grain growth in ZrC with increasing amounts of SiC particles. The grain size of ZrC and SiC were in the range of 3-6 μm and 2-4 μm , respectively. SiC acts as a grain-growth inhibitor in ZrC. In addition, Auger analysis were done to investigate the contrast seen in the micrographs.

Improvement in hardness and fracture toughness of the composites was observed with the addition SiC. The highest values of that properties achieved by the composition containing 30 vol% SiC. The hardness was increased from 17.6 GPa to 21.7 GPa with the addition of thirty volume percent SiC. The value of fracture toughness was approximately doubled with the addition of thirty volume percent SiC.

In order to determine the toughening mechanisms, interaction between propagating crack and microstructure was analyzed. When the propagating crack exists at the ZrC particle, the crack goes ahead as straight as a line. In the SiC phases the crack propagated along the grain boundaries and deflected an angle. While propagating along the crack path the energy consumption increased. Therefore, the crack deflecting effect of SiC is responsible for the higher fracture toughness of SiC containing composites.

The structure of the binary composite containing 30 vol% SiC composites in different proportions to compare the results generated by the addition of 0.25, 0.5, 0.75, 1 wt% CNT. Between the binary and ternary composites, the highest hardness (21.6 GPa) and fracture toughness ($5.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) were obtained by the composite containing 0.25 mass % CNT. CNTs were distributed in ethanol by ultrasonic probes.

CNTs have a tendency to agglomerate due to their relatively high surface areas, their high aspect ratios and typically poor interactions with solvents or matrix components. The other fractions of CNT higher than 0.25 wt% CNTs did not distributed homogeneously into the ZrC matrix. It is quite common result for nanocomposites, in general, that properties are enhanced at low loading fractions but can not be increased further due to CNT agglomeration above a few wt%.

As a result, addition of SiC and CNT are found to lower the temperature, improve the densification and increase the mechanical properties of ceramics.

1. GİRİŞ

Zirkonyum karbür (ZrC) yüksek ergime sıcaklığı (~ 3420 °C), mükemmel kimyasal dayanımı, yüksek elektriksel iletkenlik ($\sim 10^6$ S/m) ve iyi mekanik özelliklerine ($E= 390$ GPa, $G=172$ GPa) sahip olması sebebiyle önemli bir yapısal seramiktir. ZrC roket nozülü, hipersonik araç parçaları, kesme takımları, nükleer parçacıklar için termal kaplama gibi yüksek sıcaklıkta dayanım gösteren uygulamalarda kullanılmaktadır. Buna rağmen, zirkonyum karbürün gevrek yapısı uygulama alanlarındaki en kritik problemlerdendir. Silisyum karbür (SiC), seramik matrisin sinterlenme davranışını ve mekanik özelliklerini iyileştiren en başarılı yapılardan birisidir.

Tez kapsamında yüksek yoğunluk (en az %98 relatif yoğunluk) ve kırılma tokluğu değerlerine (en az $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) sahip ZrC-SiC ikili ve ZrC-SiC-CNT üçlü kompozitlerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Zirkonyum karbürün gevrek yapısı, dolayısı ile kırılma tokluğunun düşük olması, plastik deformasyon göstermeden hasara uğraması ve önceden hasara uğrayabileceği zamanın bilinmemesi uygulama alanlarındaki karşılaşılan sorunlardandır. ZrC'nin düşük kırılma tokluğu değeri, kullanımını sınırlandırmakta ve çatlak ilerlemesi kontrol edilemeyeceğinden ciddi bir risk oluşturmaktadır. ZrC'nin sahip olduğu düşük kırılma tokluğu değerinin, ZrC'den daha yüksek kırılma tokluğu değerine sahip SiC ilavesi ile iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Silisyum karbür ilavesi ile kırılma tokluğu değeri arttırılan ZrC-SiC kompozitlerine, kırılma tokluğunun yanı sıra mükemmel mekanik özelliklere sahip karbon nanotüp ilavesi yapılarak, ZrC-SiC kompozitlerinden daha sert, daha tok ZrC-SiC-CNT üçlü kompozitlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan literatür incelemesinde daha önce spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiş SiC ve CNT içeren ZrC esaslı kompozitleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Spark plazma sinterleme yöntemi ile yüksek yoğunluklarda, sinterleme katkısı olmaksızın üretilmiş ZrC-SiC-CNT kompozitlerinin üretim ve karakterizasyonun incelendiği orijinal bir çalışmadır.

Deneysel çalışmalar kapsamında ZrC-SiC ve ZrC-SiC-CNT olmak üzere 2 grupta ZrC esaslı kompozitler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. İlave edilen fazların (SiC ve CNT), kompozitlerin sinterleme davranışları, mikroyapı, sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. İlk olarak ZrC'ye hacimce %10, %20, %30 SiC ilave edilmiştir. En üstün mekanik özelliklere sahip olan hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25; %0,5; %0,75; %1 CNT ilave edilerek CNT'nin kompozite kazandırdığı iyileştirmeler araştırılmıştır.

ZrC yapısına ilave edilen fazların, sinterleme sıcaklığını düşürdüğü, densifikasyonu ve ZrC seramiklerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. İlave edilen hacimce %30 SiC, sinterleme sıcaklığını 1850°C'den 1750°C'ye düşürmüştür. Hacimce %10 SiC içeren bileşimin relatif yoğunluğu %95,5'den %99'a yükselerek teorik yoğunlukta malzeme üretilmesi başarılmıştır. İkili ve üçlü kompozitlerden elde edilen en iyi sonuçlar 5,8 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu ve 21,6 GPa Vickers mikrosertlik değerleri olup ve bunun elde edildiği bileşim 70ZrC-30SiC+ağ %0,25 CNT kompozitidir. CNT'nin ağırlıkça %0,25'nin üstünde ilave edilen CNT'ler bileşim içerisinde aglomere olmuştur. Dolayısı ile artan CNT miktarlarında mekanik özelliklerde düşüş gözlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

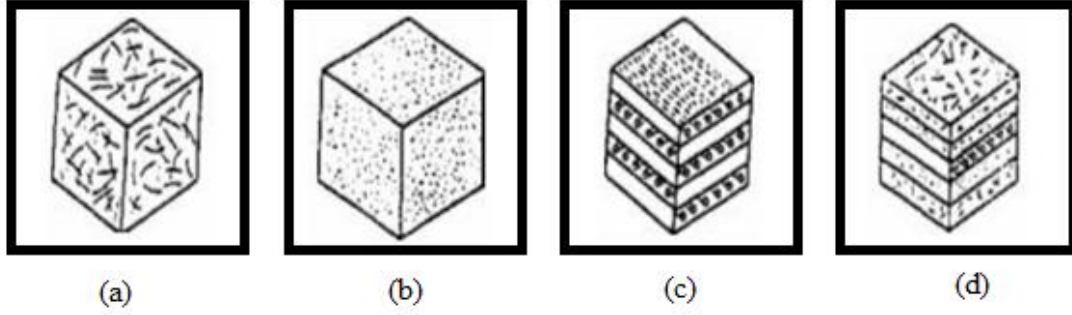
2.1 Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak veya çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir. Bir başka ifade ile birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir. Kompozit malzemelerin 3 ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar;

1. Matris Malzemeleri: Kompozit yapılarda matrisin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, takviye elemanını ve katkı maddelerini bir arada tutmak, yükü takviye elemanına dağıtmak ve onu çevresel etkilerden korumaktır.
2. Takviye Elemanı: Matris malzeme içinde yer alan takviye elemanı kompozit yapının temel mukavemet elemanlarıdır. Düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastisite modülüne ve sertliğe sahip olmaları istenmektedir.
3. Katkı Maddeleri: Dolgular, kimyasallar ve diğer katkılar matrise niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ilave edilirler.

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması aşağıda sıralandığı gibi dört çeşittir (Şekil 2.1).

- a- Elyafli kompozitler
- b- Parçacıklı kompozitler
- c- Tabakalı kompozitler
- d- Karma kompozitler



Şekil 2.1: Kompozit malzeme çeşitleri (a) elyaflı kompozitler, (b) parçacıklı kompozitler, (c) tabakalı kompozitler, (d) karma kompozitler [1].

Kompozit malzeme türleri olarak polimer, metal ve seramikler matris malzemesi olarak kullanılabilir.

2.1.1 Seramik matrisli kompozitler

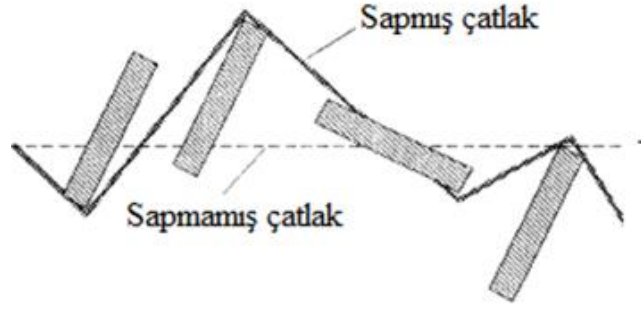
Metaller genellikle 15 ile $150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ arasında tokluk değerlerine sahip iken, seramiklerin tokluk değeri $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve çoğunlukla da $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerinin altında kalmaktadır [2]. Seramiklerin toklukluklarını artırmak için iç yapılarındaki hataların (çatlaklar, gözenekler, v.s.) boyutunu çok küçültecek şekilde ($< 50\mu\text{m}$) üretmek ve mikroyapısını çatlak ilerleyişini engelleyecek/geciktirecek şekilde seramik kompozit oluşturmak gerekmektedir. Mikroyapısı işlenen seramikler, seramik matrisli kompozitleri oluşturmaktadır. Seramik gibi gevrek malzemelerin mühendislikte geniş çaplı kullanımını sınırlıdır. Seramik matrisli malzemeler genellikle yüksek sıcaklıkta çalışması gereken parçalar için kullanılırlar. Seramik matrisli malzemeler genellikle gevrek ve kırılma mekanizmasına göre mukavemeti, hata boyutu ve kırılma tokluğuna göre şekil alır. Güçlü seramik malzeme üretimi yaklaşımında ya hataların boyutu küçültülür veya kırılma tokluğu artırılabilir. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu matris malzemesinin içerisine ikincil bir fazın eklenmesi ile iyileştirilebilir. Bu ikinci faz çatlak ilerlemesini engelleyici bir bariyer gibi davranacaktır. Seramik matrisli kompozit malzemeler partikül ve visker ile güçlendirilmiş seramikler olarak iki grupta incelenebilir. Bu malzemeler için maksimum kırılma tokluğu $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ veya daha fazladır. İkinci fazı sürekli-fiber içeren kompozitler yarı sünek kırılma davranışı göstermektedir. Bu sınıf malzemelerin kırılma tokluğu değeri, matris ve fiber arasında zayıf arayüzey oluşturduğundan $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve bundan daha yüksek olabilmektedir [2].

Seramiklerin kırılma tokluğu sebebiyle çeşitli yaklaşımlar kırılma tokluğunu ve kırılma direncini arttırmak için kullanılmaktadır. Tüm toklaştırma mekanizmalarının altında yatan temel fikir, çatlakların ilerlemesi için gerekli olan enerjinin arttırılmasıdır. Griffith'e göre gevrek bir malzeme yoğun ince çatlaklar ihtiva eder bu çatlakların uçlarında gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Çatlak ucundaki gerilmeler maksimum teorik mukavemete çabucak erişirler ve lokal olarak çatlaklar yayılmaya başlar. Yayılan çatlakların yüzey enerjisinde artma görülür. Artan bu enerjinin ilk kaynağı ise çatlak yayılırken bırakılan elastik enerjidir. Griffith çatlakların yayılmaya başladığı anı "Elastik enerjideki azalma, yeni çatlak yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji U_γ 'ya eşit olduğu an çatlak yayılması başlayacaktır" şeklinde ifade etmiştir. Bu ifadeden çatlak oluşumu ve yayılması esnasında enerji dönüşümü olmaktadır. Griffith'in modelinde lineer elastik gevrek bir malzemeyi zorlayan kuvvet F , kuvvetin yaptığı iş WL olmaktadır. Bu kuvvet etkisi ile cisimde oluşan enerji UE elastik enerjidir. Bu enerji çatlak baş tarafındaki atom bağlarını kırmak daha sonra gelen atom bağlarını kırmak için gereklidir. Çatlak büyümesine karşı duran enerji yüzey enerjisi U_γ 'dır. Toplam enerji;

$$U_{top} = (-WL + UE) + U_\gamma \quad (2.1)$$

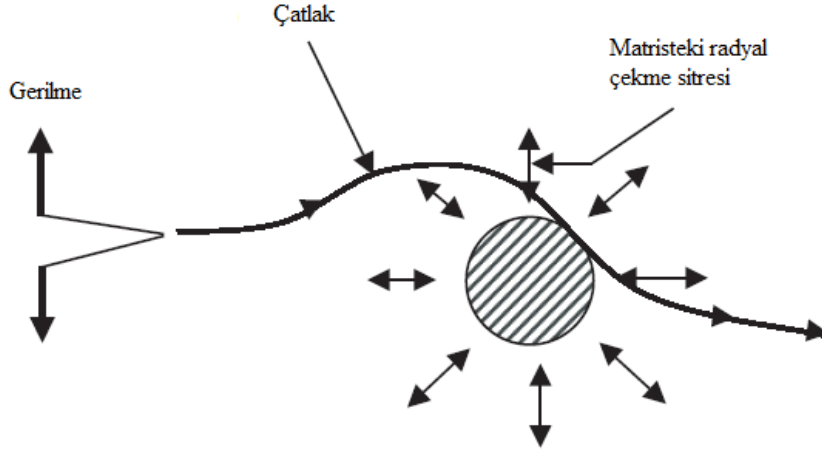
Bu denklemin çatlak uzunluğunu temsil eden " a " ifadesine göre türevinin alındığı, $dU/da=0$ denge durumunda kıyaslama yapılmaktadır. Parantez içindeki ifade mekanik enerjidir. Çatlak büyüdükçe mekanik enerji azalacaktır. Mekanik enerji çatlak büyümesine yardımcı olurken, U_γ çatlak büyümesine karşı duracaktır. Çatlak saptırma ve çatlak köprüleme kırılma tokluğunu arttıran temel yaklaşımlardandır. Her iki yaklaşım da takviye malzemelerinin, seramik malzemede çatlak ilerlemesini engellemesi ile ilgilidir [3].

Çatlak sapması sırasında çatlak, takviye malzemesine rastladığında yön değiştirmek zorunda kaldığından hareket etmesi zorlaşmakta ve çatlakların hareketi için daha yüksek gerilmelere ihtiyaç olmaktadır. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, ikinci faz olarak dağılmış olan çubuk şeklindeki partikülün etrafında lokal olarak oluşan artık gerilme sonucu, seramiklerin toklaştırılması mümkündür [3].



Şekil 2.2: Çubuk şeklindeki partiküllerde çatlak yön değiştirmesinin şematik görüntüsü [3].

Dağılmış partikülün ısı genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan matristeki stresin neden olduğu çatlak yönlenmesi Şekil 2.3’de verilmiştir. Örneğin hacimce %25 TiC partikülü içeren SiC matrisi yalnızca SiC matrise oranla %60 daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Böyle bir sistemdeki kırılma tokluğundaki bu iyileşme kalıntı gerilmeye bağlı olarak oluşan çatlak saptırılmasının sonucu olduğu düşünülebilir. SiC ($5,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) matris ve TiC ($7,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) partikülü arasındaki ısı genleşme katsayısı uyumsuzluğu sonucu partiküllerde üretimden sonra soğuma sırasında matrisi çevreleyen kalıntı bir gerilme oluşur. Matris malzemedeki üretilen, TiC partiküllerinin etrafında sonuç olarak oluşan gerilme stresi yüksek kırılma tokluğunun başlıca sebebidir [3].



Şekil 2.3: Dağılmış partikülün ısı genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan matristeki stresin neden olduğu çatlak yönlenmesi [3].

2.1.2 Refrakter karbürler

Refrakter sözcüğü ergime sıcaklığı 1800°C ’den daha yüksek olan malzemeler için kullanılır. Karbürler, metal ya da metal oksitlerinin karbonla birlikte yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir. Refrakter karbürler sert, aşınmaya dirençli,

yüksek ergime sıcaklığına sahip ve kimyasal olarak inerttir. Karbür sistemleri arayer atomlu ve kovalent bağlı karbürler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Arayer atomlu karbürler kovalent ve metalik bağlar içermektedir. Her bir karbür, bu bağların yapısına göre değişik özellik göstermektedir. ZrC'nin kristal yapısında, zayıf metalik bağ ve güçlü kovalent bağ bulunmaktadır. ZrC'nin güçlü kovalent bağa sahip olması yüksek sertlik, yüksek bağ kuvveti, yüksek ergime sıcaklığı, refrakter özelliklerine ve gevrek bir yapıya sahip olmasına neden olmaktadır. Zayıf metalik bağ gösteren IV. grup karbürler (ZrC, 21 W/m.°C, 43 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), güçlü metalik bağ içeren V.grup.. (TaC, 22,1 W/m.°C, 25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) ve VI. grup (WC, 63 W/m.°C, 22 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) karbürlere oranla düşük ısı iletkenlik ve yüksek elektriksel direnç göstermektedir [4]. Kovalent karbür grubunda yer alan $\alpha\text{-SiC}$, başlıca güçlü kovalent bağ içerir ve metalik bağ içermeyen bir bileşiktir. Refrakterlik kriteri olan yüksek ergime sıcaklığı (2545°C), termal ve kimyasal kararlılığını iyi bir şekilde karşılamaktadırlar. Düşük yoğunluğa (3,2 g/cm³) sahiptir ve oldukça sert, sağlam bir malzemedir [4].

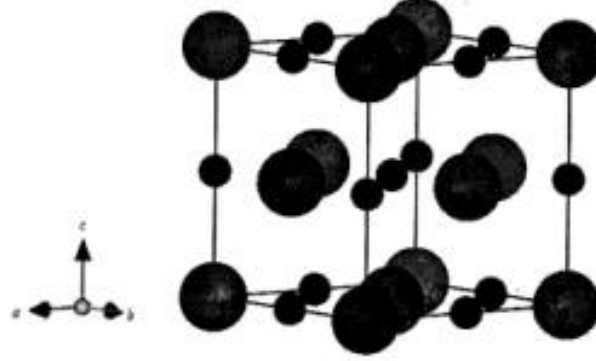
2.1.2.1 Zirkonyum karbür

Zirkonyum karbür refrakter özellik gösteren bir geçiş metal karbürüdür. Zirkonyum karbür (ZrC), yüksek ergime sıcaklığı (~3420°C), mükemmel kimyasal dayanımı, yüksek elektriksel iletkenlik (~10⁶ S/m) gibi üstün özelliklere sahiptir (Çizelge 2.1). Bu özellikler zirkonyum karbüre, kesici takımlar, çok yüksek çevre sıcaklıkları ve nükleer parçacıklı yakıtların kaplaması gibi termal koruma elemanlarında potansiyel olarak kullanışlı uygulama alanı yaratmaktadır. Buna rağmen, zirkonyum karbürün gevrek yapısı uygulama alanlarındaki en kritik problemdir. Bu durum zirkonyum karbürün kompozit olarak üretilmesi ile aşılabilmektedir.

Çizelge 2.1: Zirkonyum karbürün özellikleri [4].

Yoğunluk	6,7 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı	3420 °C
Isıl İletkenlik	20,5 W/m. °C
Isıl Genleşme Katsayısı	$6,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Vickers Mikrosertlik	25,5 GPa
Düşük Elektriksel Direnç	$43 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$
Elastisite Modülü	390 GPa
Oksidasyon Direnci	800 °C'de oksitlenir

Sahip oldukları yüksek ergime noktası ve güçlü bağlar nedeniyle geleneksel yöntemler ile sinterlenmesi ve yoğun bir yapı elde edilmesi zordur. Zirkonyum karbür NaCl latis yapısında, yüzey merkezli kübiktir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Zirkonyum karbür kristal yapısı [4].

Üstün yüksek sıcaklık ve fiziksel özellikleri ile zirkonyum karbür giderek dikkat çeken bir malzeme olmaktadır. Kullanım alanlarından bazıları şunlardır:

- Sertlik, aşınma direnci, elektriksel ve termal iletkenlikteki üstün özellikleri sebebiyle, kesme takımları, zımpara diski ve aşındırıcı yapı bileşeni olarak
- Yüksek ergime sıcaklığı, iyi termal şok direnci ve katı durumda faz dönüşümü olmaması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında
- Kimyasal inertliği, yüksek ergime noktası gibi özellikleri ile yine yüksek sıcaklık uygulamalarında süpersonik uçaklar için burun kısmı ve kanadın uç kısmının keskin bölgelerinde ve roket nozülü yapımında [4].

2.1.2.2 Zirkonyum karbür esaslı kompozitler

h h h Zirkonyum karbür esaslı kompozitler hakkında yapılan çalışmalar aşağıda tanımlanmıştır.

Sciti ve grubunun 2008 yılında yaptığı çalışmada zirkonyum karbür (ZrC) 2100°C ve %9 MoSi₂ katkılı ZrC SPS prosesi ile 1700°C sıcaklığında, 100MPa basınç uygulanarak, 3 dakika boyunca sinterlenmiştir. MoSi₂ katkısı hem densifikasyonu (%99) iyileştirmiş hemde sinterlemenin daha düşük sıcaklıkta (1700°C) gerçekleşmesini sağlamıştır. MoSi₂ ilave miktarı yoğun bir malzeme elde etmek için gerekli maksimum sıcaklığı düşürdüğü görülmüştür. Sinterleme katkısı olarak olabildiğince düşük hatta hacimce %1 MoSi₂ ilavesi sinterleme yoğunluğunu geliştirdiği belirtilmiştir. MoSi₂ katkısı çekilme hızında bir artışa sebep olarak

sinterleme mekanizması katı faz sinterlemeden sıvı faz sinterlemeye değiştirdiği belirtilmiştir. Çekilme hızı grafiğinin maksimum noktadasında densifikasyon mekanizması yüzey difüzyon kontrollü difüzyondan tane sını kontrollü difüzyona değiştiğine inanılmaktadır. Zirkonyum karbür (ZrC) ve hacimce % 9 MoSi₂ katkılı ZrC, SPS prosesi ile 1700°C, 100MPa basınç altında, 3 dakika boyunca sinterlenerek 20 GPa sertlik değeri ve 3,3 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değeri elde etmişlerdir [5].

Ma ve grubunun 2008 yılında yaptığı çalışmada zirkonyum karbür (ZrC), SiC ve grafit katkılı kompozit, sıcak pres ile 1900°C, 30 MPa basınç altında, 60 dakika sinterlenmiştir. Hacimce %75ZrC, %25SiC ve %5C_g içeren bileşim ile %97 relatif yoğunluk, 18 GPa sertlik, 4,3 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerlerini elde edilmiştir. Kırılma tokluğundaki bu artış grafit ve SiC'nin varlığından kaynaklanan çatlak sapması, köprü oluşturması, çatlağın ucunu kütleştirmesi ve çatlağı durdurması mekanizmaları ile çatlak yayınmasını önlediği şeklinde açıklanmıştır. Bu çalışmada artan SiC miktarı ile sertlik (16 GPa) ve kırılma tokluğu (4,2 MPa·m^{1/2}) değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durumunun SiC partiküllerinin aglomerasyonundan kaynaklanabileceği belirtilmiştir [6].

Zhao ve grubunun 2008 yılında yaptığı çalışmada zirkonyum karbür (ZrC), silisyum ve grafit başlangıç malzemesi olarak kullanılarak hacimce %70 ZrC ve 1:1 oranında Si ve C içeren bileşim SPS tekniği ile sinterlenmiştir. Reaktif olarak 1800°C, 45 MPa basınç altında, 5 dakika süre reaktif sinterlenme gerçekteştirilmiştir. 18,8 GPa sertlik ve 4,0 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde etmişlerdir. Sinterlenen parçanın çapı 20 mm'dir [8]. Zhao ve grubunun 2011 yılında yaptığı çalışmada zirkonyum karbür (ZrC), Si ve grafit katkılı kompozit, basınçsız sinterleme prosesi ile reaktif olarak 2100°C sıcaklıkta, 120 dakika süre ile sinterlenmiştir. Basınçsız sinterleme ile net şekilli parçalar üretme yeteneği, yüksek verim ve düşük maliyet gibi birçok avantaja sahip olduğu için çalışma da bu sinterleme tekniği kullanılmıştır. ZrC, bilyeli değirmende öğütölmeden önce 1900°C'de %81,5 bağıl yoğunluğa ulaşarak zayıf bir densifikasyon göstermektedir. Öğütöldükten sonra 1900°C'de %86,6 bağıl yoğunluğa ulaşılmıştır. Öğütmenin densifikasyonu iyileştirdiği görölmüştür. Aynı işlemler 2100°C'de gerçekteştirildiğinde öğütölmeden önce relatif yoğunluk %94,4, sonra ise %98,4 olduğu ifade edilmektedir. Sıcaklık artışının da densifikasyonu iyileştirdiğini görölmüştür.

Sıcaklık artışı ile birlikte büyüyen tanelerin mekanik özellikleri kötüleşmektedir. Kütlece %2 grafit ilavesi sıcaklık 2100°C'den 1900°C'ye düşerek iyileşmiş fakat yoğunluk değerinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durumun grafitin yüksek elektriksel, ısı iletkenliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Hacimce %20 SiC ilavesi ile relatif yoğunluk %96,7'den %90,8'e düşmüştür. Sinterlemenin tamamlandığı sıcaklık da 2100°C'den 1900°C'ye düşmüştür [9]. Literatürdeki ZrC bazlı kompozitler ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2: ZrC ile yapılan çalışmaların sonuçları.

Malzeme	Sinterleme Metodu	Sinterleme Parametreleri (°C/dk/MPa)	Vickers sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})
ZrC-Si-Cg (%hacim)	SPS	1800/5/45	18,8±1,2	4,0±0,3
ZrC	SPS	2100/3/65	17,9±0,6	-
ZrC-9MoSi ₂ (%hacim)	SPS	1700/3/65	20,0±0,5	3,3±0,4
ZrC-20SiC (%hacim)	HP	1900/60/30	19,6	3,9

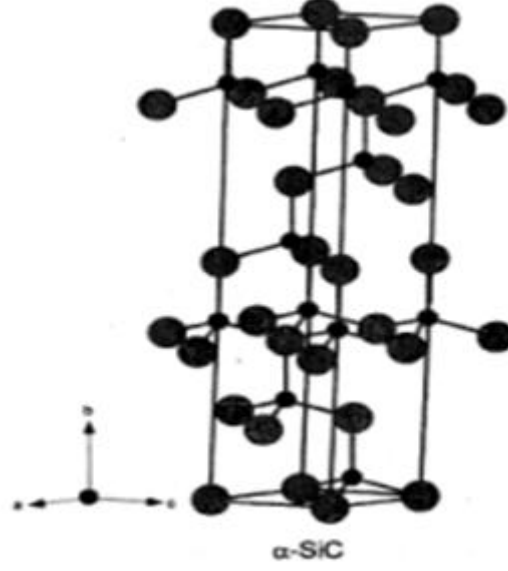
2.1.2.3 Silisyum karbür

Silisyum karbür (SiC) doğada direkt olarak bulunmamasına rağmen ana bileşenleri olan silisyum ve karbona oldukça fazla rastlanılmaktadır. Silisyum karbür 3,2 gr/cm³ yoğunluğa, 27,4 GPa sertlik değerine ve 5,2×10⁻⁶/°C ısı ıl genleşme katsayısına sahip bir malzemedir (Çizelge 2.3) [10].

Çizelge 2.3: α-Silisyum karbürün özellikleri [4].

Yoğunluk	3,2 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı	2545°C'de dekompoze olur
Isıl İletkenlik	42 W/m.°C
Isıl Genleşme Katsayısı	5,2 ×10 ⁻⁶ /°C
Vickers Mikrosertlik	24,5-28,2 GPa
Elektriksel Direnç	1,6×10 ⁻⁵ -10 Ω.m
Elastisite Modülü	450 GPa

Silisyum karbür iki farklı yapıya sahiptir. Bu kristal yapılardan biri 1400°C-1800°C arasında oluşan “ β ” formundaki kübik yapı, diğeri ise 2000°C’de oluşan “ α ” formundaki “hekzagonal” kristal yapıdır. Yapılan çalışmalarda kullanılan hekzagonal α -SiC kristal yapısı Şekil 2.5’de verilmektedir [3].



Şekil 2.5: Silisyum karbür kristal yapısı [4].

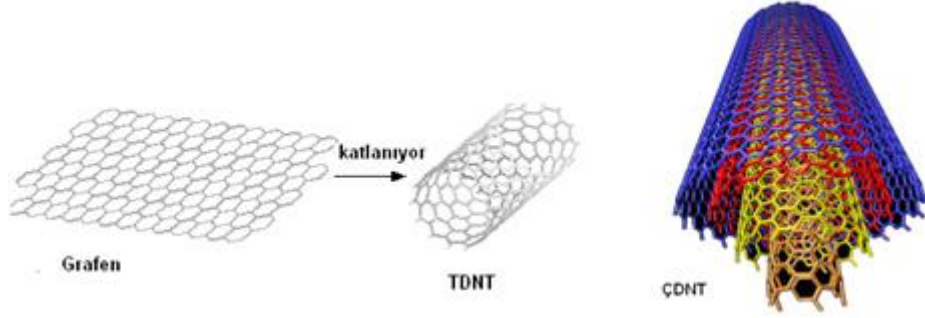
Yapılan literatür taramasında yoğunluğu zirkonyum karbürüne göre, yüksek elastisite modülüne sahip, oksidasyon direnci iyi ve çok sert olan SiC kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla ikinci faz olarak seçilmiştir.

2.1.2.4 Karbon nanotüp

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafin yüzeyi gibi düşünülebilir. Uzunluk ve çap değerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri çok rahat değişebilir, kendilerine has elektriksel özelliklere sahiptirler ve ısıyı iyi iletmektedirler [11].

Elastik modülü çok yüksek olduğundan (~ 1000 GPa), eğme ve şekil verme mümkündür ve bu etki kırılma tokluğunu artırır. En-boy oranı yüksek olduğu için iyi yük transferine olanak sağlarlar, bu durum kırılma tokluğunu iyileştiren etmenlerden birisi olmaktadır [12]. Nanotüpler grafin yüzeyinin katlanması ile oluşmaktadır. Grafinler üst üste konup katlanırsa, iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilmektedir. Bu tip nanotüplere çok duvarlı nanotüpler (ÇKNT) denir. Bir tek grafin yüzeyini kıvrarak ise tek duvarlı nanotüp (TKNT) elde edilir (Şekil 2.6) [12].

Kırılma tokluğunda iyileştirme, kompozit yapımında matris malzeme içerisine çatlak ilerlemesini saptıracak şekilde davranan zayıf bir arayüzey eklenerek sağlanabilir. Karbon ve grafit, yüksek ısı (390 W/m.K) ve elektrik iletkenliğine (2,5-5 Ω .m) sahip olmalarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında ilgi çekici malzemelerdir [7]. Karbon nanotüp bazı özellikleri Çizelge 2.4’de verilmektedir.



Şekil 2.6: a) TDNT b) ÇDNT temsili şekilleri [12].

Çizelge 2.4: CNT’nin elastisite modülü, çekme mukavemeti ve ısı iletkenliği [16].

Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Isıl İletkenlik W/m.K
TDNT	1000	13-53	200 ve üzeri
ÇDNT	800-900	150	300 ve üzeri

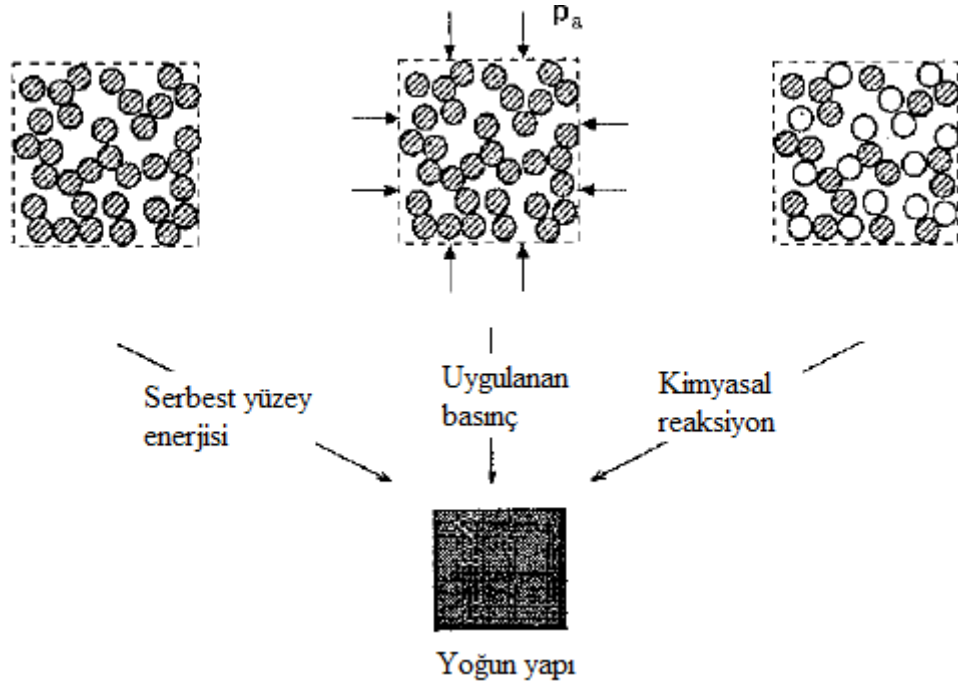
CNT mekanik, termal, elektriksel özellikler açısından önemlidir. CNT’ler uygun bir matrisin içerisine yerleştirildiğinde bu özellikler iyileşmektedir. Seramik matrisli malzemelerde tokluk ve çatlak büyümesine karşı direnç önemli mekanik özelliklerdendir. CNT ilavesi ile tokluğun artırılması amaçlanmaktadır. CNT’lerin düşük hacim fraksiyonlarında bile yüksek sıcaklık uygulamalarında etkili olan yüksek termal iletkenlik termal taşınımıyla çalışma sıcaklığını düşürür ve termal şok direncini artırır. CNT’ler sinterleme gibi yüksek sıcaklık uygulamalarına maruz kaldıklarında hasar görebilirler. Bununla beraber, yapısında CNT bulunan malzemeler spark plazma sinterleme yöntemi ile hasar görmeden üretilmektedirler. Seramik matrisli malzemelerin yüksek sıcaklık üretimlerinde nanotüplerin kompozitte tespit edilmesi biraz zordur ki zaten düşük hacim fraksiyonlarında ve nispeten küçük nanotüpler kullanılmaktadır. Buna rağmen,

yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile nanotüp görüntüleri alınabilir [14]. Yüksek hacim fraksiyonlarında CNT kullanıldığında bunu matris içerisinde homojen dağıtmak karşılaşılan en önemli problemdir. Her bir nanotübün matris içerisinde düzgün dağılımı önemlidir, aglomerasyon istenmez. CNT'nin geniş yüzey alanına sahip olması, en-boy oranı, çözücülerle veya matris bileşenleriyle zayıf etkileşiminden dolayı aglomerasyona eğimlidir [15].

2.2 Sinterleme

Sinterleme, termal enerji yardımıyla toz partiküllerini birleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Sinterlemede sistemin serbest enerjisinin düşürülmesi ile gerçekleştirilir. Sistemin serbest enerji düşüşünü arttıran kaynaklara sinterlemenin itici güçleri denir. Muhtemel itici güçler;

- i. Partikül yüzeylerinin kavislenmesi,
- ii. Dışardan uygulanan basınç ve
- iii. Kimyasal reaksiyondur (Şekil 2.7).

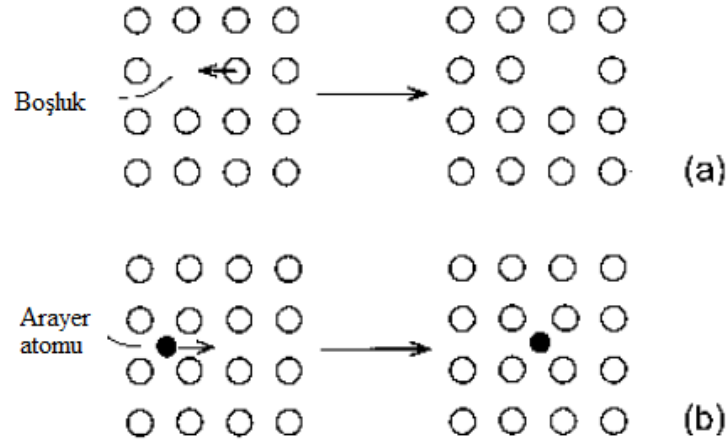


Şekil 2.7: Sinterleme için gerekli üç ana itici gücün şematik gösterimi [17].

Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişik metodlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme sırasında madde taşınımı farklı hata tipleri tarafından belirlenmektedir. Madde taşınımı boyunca meydana gelen

difüzyon, madde taşınımı için önemli mekanizmalarının oluşumuna yol açmaktadır. Bu mekanizmalar; Latis difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve yüzey difüzyonudur.

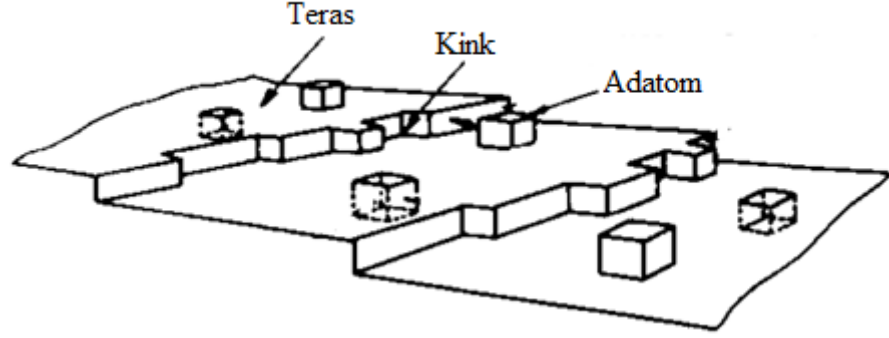
1. Latis Difüzyonu; Latis içerisindeki nokta hatalarının hareketi ile oluşmaktadır. Hatanın tipine bağlı olarak (boşluk veya arayer) latis difüzyon, boşluk mekanizması veya arayer atom mekanizması ile oluşabilir. Boşluk mekanizmasında normal latis düzeninde olan bir atom boşluk ile yer değiştirir. Atomun hareketi boşluğa doğru olmaktadır. Arayer mekanizmasında ise, katı ve düzenli atomlar küçük olmaları durumunda genellikle latis arayerlerinde bulunmaktadır ve komşu arayere hareket etmektedirler (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Latis difüzyonunun a) boşluk, b) arayer atomu şematik gösterimi [17].

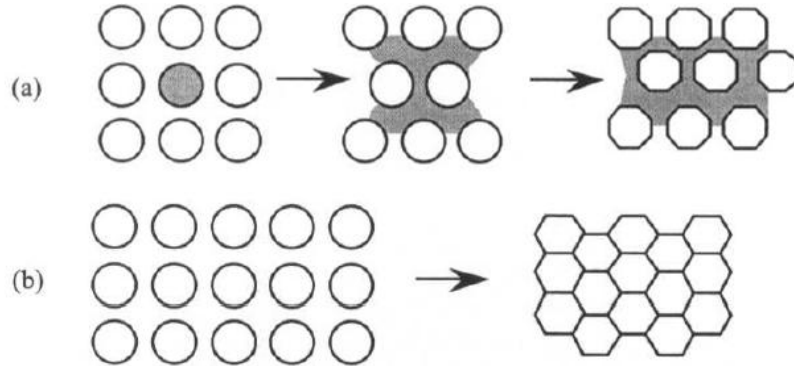
2. Tane Sınırı Difüzyonu; Çok taneli malzemelerde taneler birbirinden kafes uyumsuzluğu bölgeleri ile ayrılır ve bu düzensizlik tane sınırı olarak adlandırılır. Tane sınırlarının kusurlu doğası sebebiyle, tane sınırı difüzyonunun komşu tanedeki latis difüzyonundan daha hızlı olması beklenmektedir.

3. Yüzey Difüzyonu; Kristalin katı bir yüzey tamamen düz değildir ve boşluk, teras, kink ve adatomlar bulunmaktadır (Şekil 2.9). Atom boşluklarının ilerleyişini ve adatomların hareketi yüzey difüzyonunun gerçekleştirilmesini sağlar.



Şekil 2.9: Malzeme yüzeyinde yer alan hataların şematik gösterimi [17].

Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır. Sinterleme bir sıvı fazın varlığında veya yokluğunda oluşabilir. Sıvı faz oluşumu gerçekleştiğinde sıvı-faz sinterleme olarak adlandırılmaktadır. Bu şekilde bir sinterlemede sıvı faz hızlı transportu ve böylece hızlı sinterlemeyi mümkün kılar. Sıvı geçiş sinterleme tekniği sinterlemenin başlangıç aşamalarında kompakt içinde sıvıfaz oluşur ancak sinterleme tamamlandığında bu sıvı faz ortadan kaybolur ve yoğunlaşma katı faz olarak tamamlanır (Şekil 2.10).



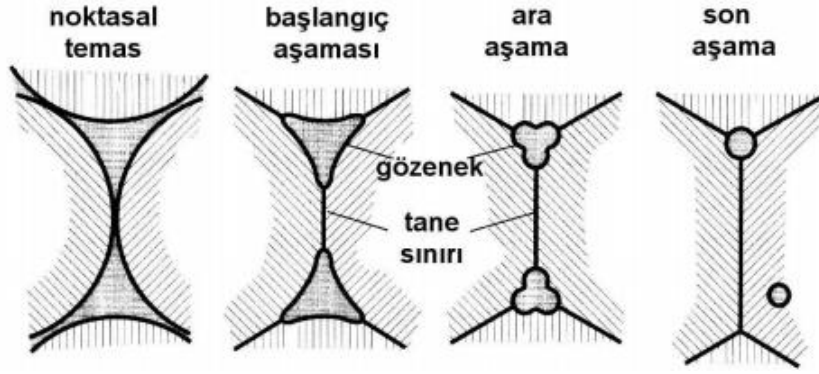
Şekil 2.10: Sinterleme türleri, (a) Sıvı faz sinterleme, (b) Katı faz sinterleme [3].

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiçbir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır.

Katı hal sinterlemesinin aşamaları;

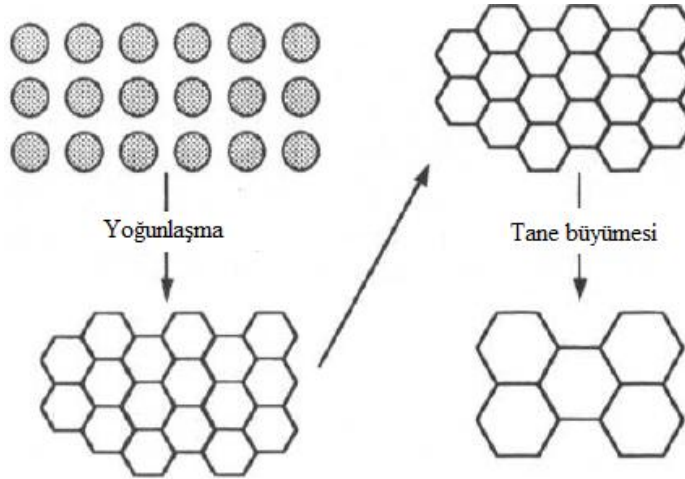
- A) Yapışma: Tozların arasında bağ (boyun) oluşması,
- B) Başlangıç boyun bölgesi,
- C) Ara: Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması,
- D) Son: Gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmasıdır.

Sinterlenmeyi sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde meydana gelen azalmadır. Yüzey enerjisinde azalma meydana geldikçe difüzyon hızı artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan tozlar arasında bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder. Sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun tesiriyle, taneler arasında meydana gelen büzülme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 2.11'de görüldüğü gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir [3].



Şekil 2.11: Partiküllerin noktasal temasıyla başlayan sinterleme sırasında gözenek yapısının değişimini gösteren şematik bir diyagram [3].

Katı faz sinterleme sırasında, boşluk hacmi giderek azalır ve boşluklar daha küresel bir hale gelir. Boşluk küreselleşmesi oluşurken boşlukların yerini tane sınırları alır (Şekil 2.12).



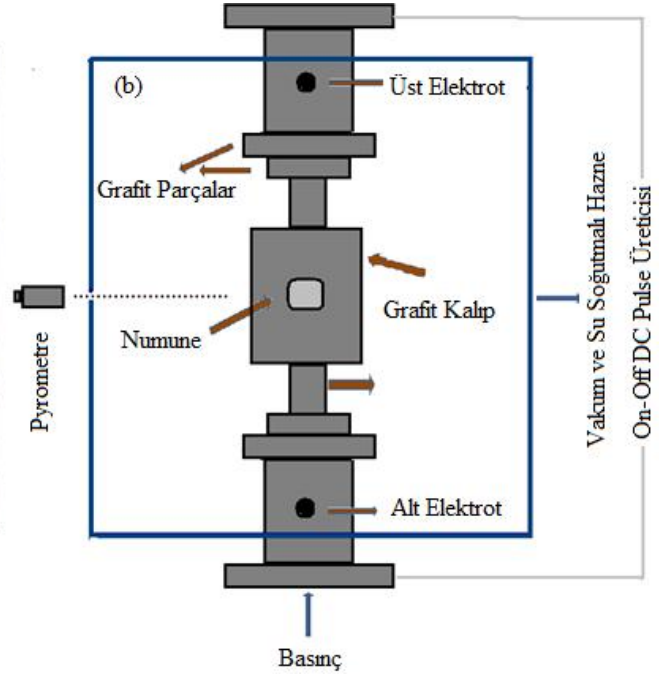
Şekil 2.12: Partiküllerin enerjilerini düşürürken izlediği muhtemel yol, tane büyümesini izleyen yoğunlaşma: çekilme gerçekleşir [3].

2.2.1 Spark plazma sinterleme

Spark plazma sinterleme, 1960'larda keşfedilmiş ve patentlendirilmiştir. 1980 ve 1990'lara dek gelişme periyodu devam etmiştir. Diğer sinterleme sistemlerine göre daha yüksek sinterleme hızı, düşük sinterleme sıcaklığı gibi avantajlara sahiptir. Deneylerde kullandığımız SPS cihazı Şekil 2.13'de verilmiştir. SPS sisteminde uygulanan basınç tek yönlüdür. Mekanik olarak tanelerin yeniden düzenlenmesi, aglomerasyonların kırılması üzerine uygulanan basıncın etkisi vardır. Sisteme sağlanan ısı sıcak pres sistemindeki gibi dışardan bir direnç yardımıyla sağlanmamaktadır. Kalıp üzerine uygulanan yüksek akım ile kalıbın kendi direkt ısıtma direnci gibi davranmaktadır.

SPS sisteminde akımın etkisi, sinterlemenin ilk aşamalarında tane sınırlarında malzeme taşınımını, sıvı fazın homojen dağılımı sağlanarak kütle transferini sağlanmakta, yüklü partiküllerin hareketiyle tane sınırı fazlarının viskozitesinde azalma sonucu tane sınırı kayması ve deformasyona bağlı yoğunluk artışını sağlanmaktadır [18].

SPS sistemi temel olarak tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı alt ve üst soğutmalı elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi pozisyon ve yer değiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesine sahip kontrol panelinden oluşmaktadır [19]. SPS sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.13 'deki gibidir.



Şekil 2.13: (a) Üretimlerde kullanılan SPS cihazı, (b) SPS cihazının şematik çizimi.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Toz Hazırlama ve Üretim Prosesi

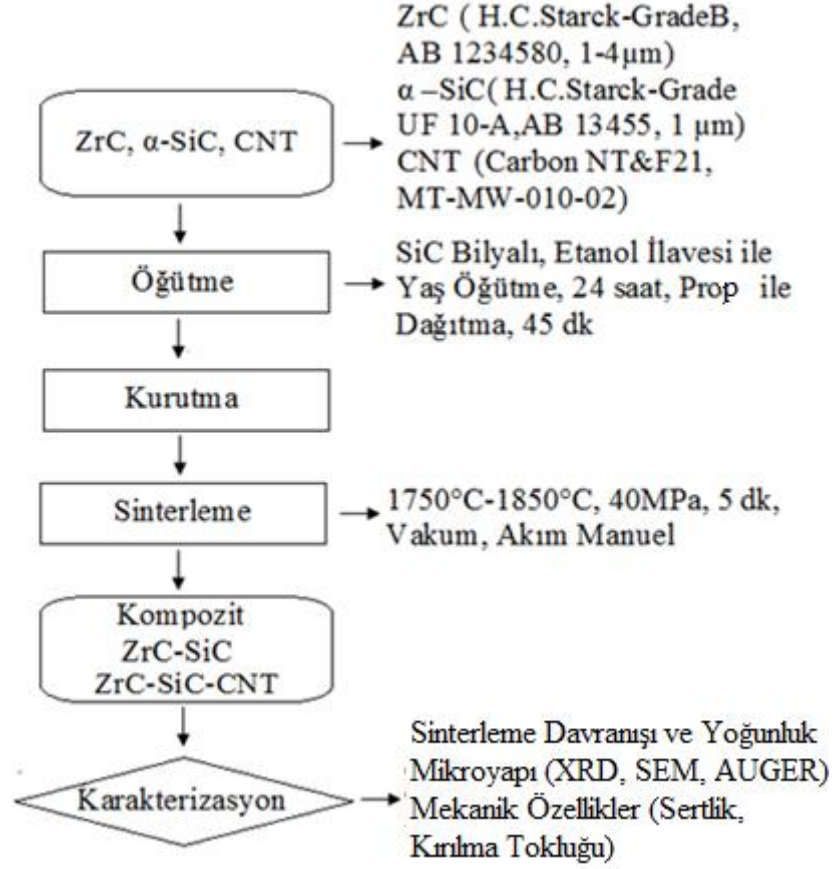
Deneysel çalışmalar kapsamında, yüksek sertlik, yoğunluk, tokluk özelliklerine sahip seramik kompozitlerin elde edilebilmesi için öncelikle hacimce %0, %10, %20, %30 silisyum karbür (SiC) içeren ZrC-SiC kompozitleri spark plazma sinterleme (SPS) tekniği ile üretilmiştir. SPS ile üretilen kompozitlerde, %98 ve üzeri relatif yoğunluk elde edilmeye kadar farklı sinterleme sıcaklıkları ve belirlenen sıcaklıkta farklı bekleme süreleri denenerek çeşitli proses optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. SPS prosesi esnasında akım manuel olarak arttırılıp, çekilme eğrileri sürekli kontrol edilerek çekilmenin tamamlandığı ve sabit halde devam ettiği sıcaklık sinterleme sıcaklığı olarak belirlenmiştir. En az %98 relatif yoğunluğun elde edildiği sıcaklık değeri için 3 ve 5 dk gibi farklı bekleme süreleri denenerek, optimum sinterleme süresi de belirlenmiştir. Elde edilen yüksek yoğunluklu ZrC-SiC kompozitlerinin densifikasyon davranışları belirlenmiş, Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, hacimce %30 SiC içeren ZrC-SiC kompozitlerine ağırlıkça %0,25 ile %1 arasında değişen farklı oranlarda karbon nanotüp (CNT) ilavesi yapılarak ZrC-SiC-CNT üçlü kompozitleri üretilmiştir. ZrC-SiC ikili kompozitlerinde olduğu gibi, ZrC-SiC-CNT üçlü kompozitlerinin de yüksek yoğunluklarda (en az %98 relatif yoğunluk) üretilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin densifikasyon davranışları belirlenmiştir. SiC ve CNT ilavesinin sinterleme sıcaklıklarına ve süresine etkisi incelenmiştir. Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu değerleri ölçülerek, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. SiC ilavesi ile tokluğu arttırılmış ZrC-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerlerinin daha da arttırmak için CNT ilave edilmiştir.

%99 safiyette olan ZrC (H.C.Starck-Grade B, AB 134580) ve SiC (H.C.Starck-Grade UF-10-A, AB 13455) tozları karışımların hazırlanmasında kullanılmıştır. Hacimce %0, %10, %20, %30 SiC içeren ikili bileşimler ve hacimce %30 SiC

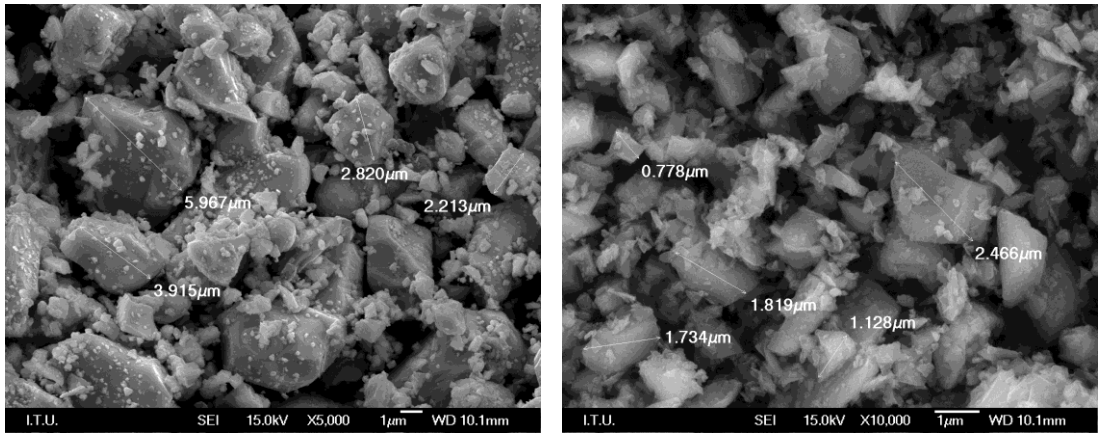
içeren bileşime ağırlıkça %0,25; %0,5; %0,75 ve %1 CNT (CNT Carbon NT&F 21, MT-MW-010-020) ilave edilmiş üçlü bileşimler hazırlanmıştır. Her bileşim için gereken miktarlarda tozlar tartılarak 24 saat süre ile bilyalı değirmende etanol ilavesi ile öğütülerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Etanol içinde SiC bilyalarla 24 saat öğütme gerçekleştirilmiştir. CNT'nin homojen dağıtılmasında ultrasonik prop kullanılmıştır. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra etanolün uçurulması için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Fırında kurutulan tozlar agat havanda öğütülmüş ve spark plazma sinterleme tekniği kullanılarak sinterlenmiştir.

Sinterleme esnasında sıcaklık ölçümleri sinterleme haznesinin dışından pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği bir program kullanılmıştır. SPS ile numune üretimi esnasında akımın manuel olarak arttırılması ve çekilme eğrilerinin kontrol edilerek en uygun sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Çekilme eğrisinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda 5 dk beklenerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Numune üretiminde temel alınacak parametre %100 teorik yoğunluğa yakın (en az %98) üretim gerçekleştirilmiştir. Toplam sinterleme prosesi 25 dk'den daha kısa sürede tamamlanmıştır. Numune çevresindeki grafit kâğıtların uzaklaştırılması amacıyla sinterlenen tüm numuneler kumlama işlemine tabi tutulmuştur. 50 mm çapındaki ikili ZrC-SiC ve üçlü ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait üretim şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



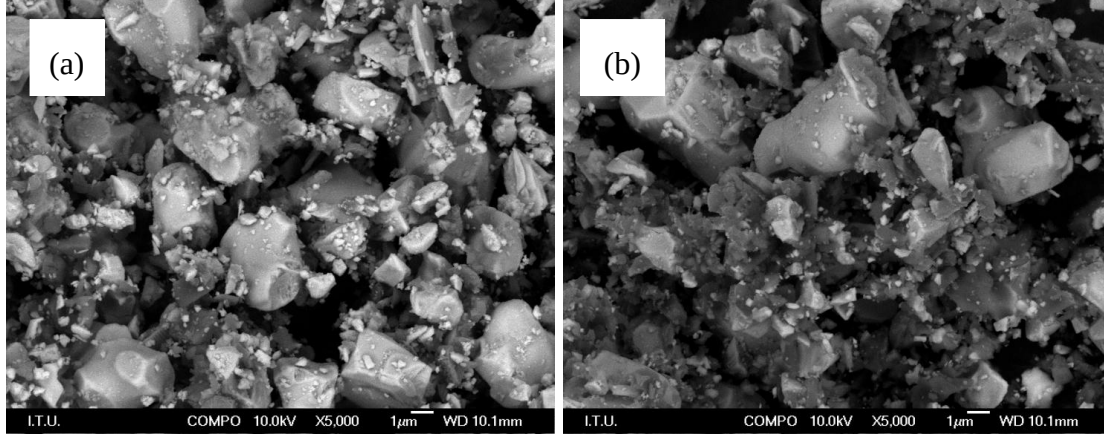
Şekil 3.1: 50 mm çaplı ZrC-SiC, ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait deneysel akım şeması.

50 mm çaplı kompozitlerin üretiminde kullanılan ZrC ve α -SiC başlangıç tozlarına ait mikroyapı görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu, ZrC’nin ortalama partikül boyutunun 1-4 μm arasında, α -SiC’nin ortalama partikül boyutunun ise yaklaşık 1 μm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.2: (a) ZrC ve (b) α -SiC başlangıç tozlarına ait mikroyapı görüntüleri.

Hacimce %10 ve %20 SiC içeren bileşime ait toz karışımının 24 saat öğütüldükten sonraki mikroyapı görüntüsü Şekil 3.3’de verilmektedir. Öğütme sonrası ZrC’nin ortalama partikül boyutu 2-3 μm , SiC’nin ise yaklaşık 1 μm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 3: 90ZrC-10SiC, (b) 80ZrC-20SiC toz karışımının 24 saat öğütüldükten sonraki mikroyapı görüntüleri.

Grafit kalıplar kullanılarak 50 mm çapında ve 5 mm kalınlığında ZrC ve ZrC esaslı kompozitlerin 1750°C-1850°C sıcaklık aralığında, 40 MPa basınç altında ve 5 dakika sinterleme sıcaklığında bekleme koşullarında üretimi gerçekleştirilen kompozitlerin bileşimleri, bileşimlerin kodlamaları ve sinterlenme sıcaklıkları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hacimce %0, %10, %20 SiC içeren numuneler 1850°C, %30 SiC içeren numuneler 1750°C’de 40 MPa basınç altında, 5 dakika sinterleme sıcaklığında bekletilerek sinterlenmiştir. İkili kompozitlere ilave edilen CNT ile elde edilen üçlü kompozitlerin sinterleme sıcaklıkları ise şu şekildedir. Hacimce %30 SiC ve ağırlıkça %0,25 CNT ihtiva eden kompozitler 1800°C’de , hacimce %30 SiC ve ağırlıkça %0,5 ve %0,75 CNT içeren kompozitler 1780°C’de, hacimce %30 SiC ve ağırlıkça %1 CNT içeren kompozitler 1750°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dakika sinterleme sıcaklığında bekletilerek sinterlenmiştir. Üretim süresince akım manuel olarak arttırılmıştır.

Çizelge 3.1: 50 mm çaplı ZrC-SiC kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretiminde kullanılan deney parametreleri.

Bileşim	Numune Kodu	ZrC (%Hacim)	SiC (%Hacim)	CNT(%ağ)	Sıcaklık (°C)
100ZrC	A	100	-	-	1850
90ZrC-10SiC	B	10	90	-	1850
80ZrC-20SiC	C	20	80	-	1850
70ZrC-30SiC	D	70	30	-	1750
70ZrC-30SiC+0,25CNT	D1	70	30	0,25	1800
70ZrC-30SiC+0,5CNT	D2	70	30	0,5	1780
70ZrC-30SiC+0,75CNT	D3	70	30	0,75	1780
70ZrC-30SiC+1CNT	D4	70	30	1	1750

3.2 Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Sinterlenen 50 mm çaplı numunelerin yoğunlukları Eşitlik 3.1’de verilen Arşimet Prensibi’nden yararlanılarak belirlenmiştir.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (3.1)$$

ρ : yoğunluk (g/cm³)

ρ_{su} : suyun yoğunluk değeri

W_s : sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)

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

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

3.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu

3.2.2.1 Faz analizi

Üretilen kompozitlerin faz analizleri, X-ışını difraktometresi ile (Rigaku Miniflex) 2 θ :10-80° arasında, 2°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2 Taramalı elektron mikroskobu ve Auger elektron mikroskobu incelemeleri

Sinterlenen numunelere ait mikroyapı analizi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Kompozit içindeki fazları tanımlamak için Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) analizi yapılmıştır. ZrC tanelerinde görülen kontrastın sebebini araştırmak amacıyla Auger Elektron Mikroskobu kullanılarak mikroyapı analizleri tamamlanmıştır.

3.2.3 Mekanik özellikleri belirlenmesi

3.2.3.1 Vickers mikrosertlik ölçümü

Yüzey hazırlama işlemi gerçekleştirilen kompozitlerin sertliklerinin elde edilmesinde Leica VH-MOT marka Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılmaktadır. “Vickers Indentasyon” metodu ile sertlik ölçümünde, sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucu, parlatılmış seramik malzeme yüzeyine 12 s etki süresi ile 9,8 N yük uygulanarak mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Sinterlenen 50 mm çaplı numunelerin Vickers Mikrosertlikleri, her bir numune için 20 farklı ölçümün ortalama değerleri ile standart sapmaları belirlenmiştir

3.2.3.2 Kırılma tokluğu ölçümü

Vickers elmas ucu kullanılarak tek eksenli test cihazında 19,6 N’luk bir yük ile indentasyon uygulanmıştır. Her bir numune için 20 ölçüm alınmış, ortalama değerleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri Eşitlik 2.2 ile verilen Anstis yaklaşımı ile hesaplanmıştır. %30 SiC içeren numune üzerinde oluşan iz Şekil 3.4’de verilmiştir. ZrC-SiC kompozitinin elastisite modülü karışımlar kuralından teorik olarak hesaplanarak ve denklemde yerine konulmuştur.

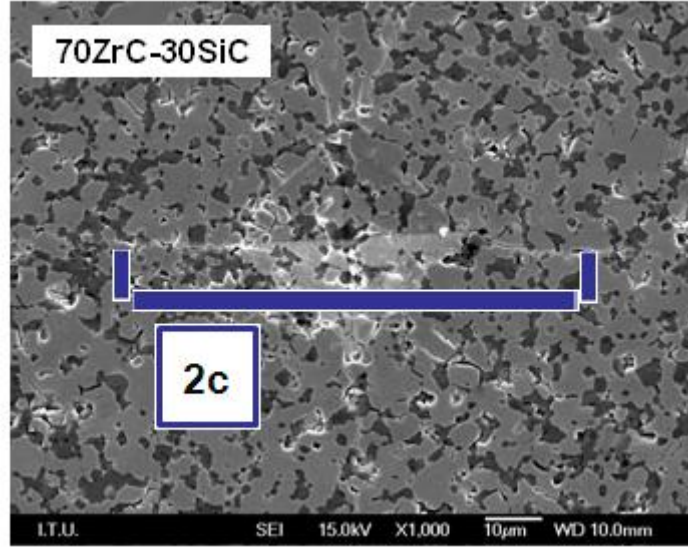
$$K_{Ic} = k * (E/H)^{1/2} * (P/c^{1.5}) \quad (3.2)$$

K_{Ic} =Kırılma tokluğu (MPa·m^{1/2}) c= Ortalama çatlak boyunun yarısı(μm)

k=Geometri sabiti (0,016 ± 0,004) P=Uygulanan yük (19,6 N)

H=Vickers sertlik değeri (GPa)

E=Kompozitin elastisite modülü (GPa)



Şekil 3.4: Numune üzerinde indentasyon ile elde edilen iz.

4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.1.1 Kompozitlerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi

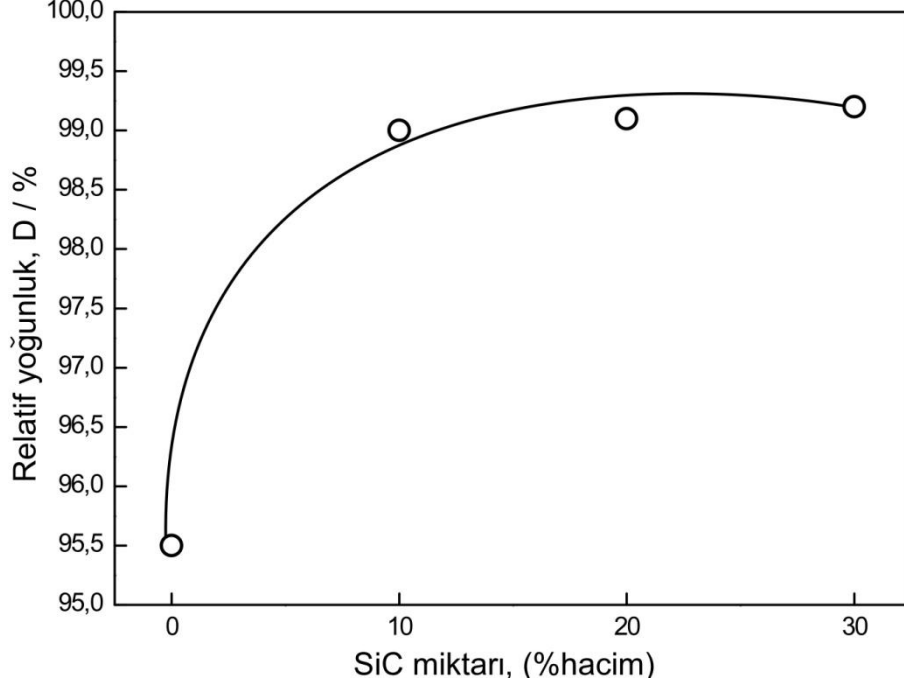
Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası hesaplanan relatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası hesaplanan relatif yoğunluk değerleri.

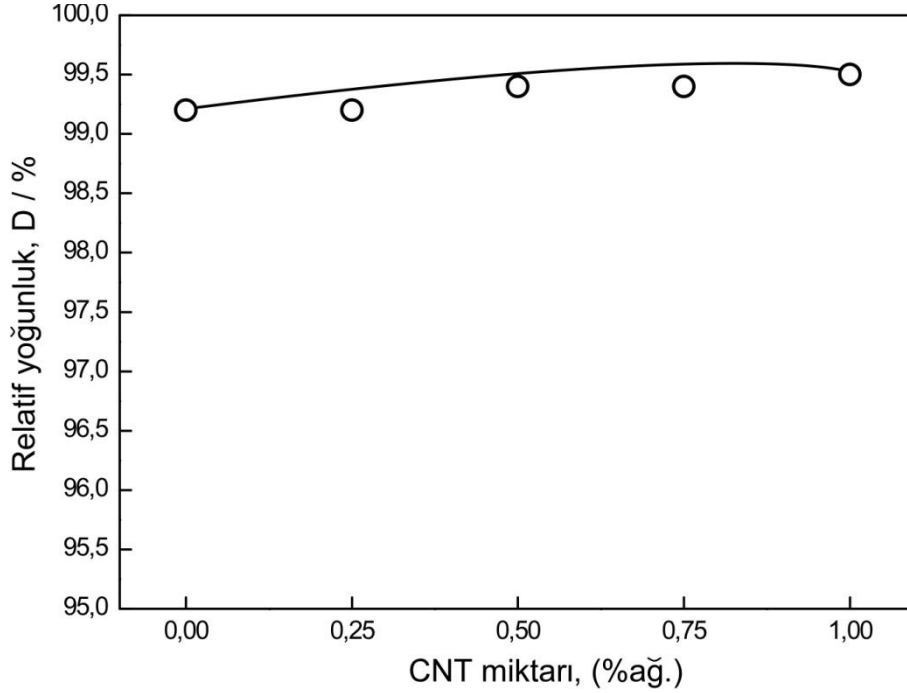
Numune Kodu	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Ölçülen Yoğunluk (gr/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
A	6,7	6,4	95,5
B	6,35	6,29	99,0
C	6	5,95	99,1
D	5,65	5,6	99,2
D1	5,62	5,58	99,2
D2	5,59	5,56	99,4
D3	5,57	5,54	99,4
D4	5,54	5,51	99,5

%95,5 yoğunluğuna sahip ZrC’ye hacimce %10 SiC ilavesi ile yoğunluk %99’a ulaşmıştır. Densifikasyonda %3,7’lik bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.1). Densifikasyondaki bu iyileşme literatürde MoSi₂’nin ZrC’nin densifikasyonuna etkisinin sonuçları ile uyumludur [5]. %99,2 yoğunluğa sahip hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25 çok duvarlı karbon nanotüp ilavesi ile CNT içermeyen ZrC-SiC kompozitine oranla yoğunlukta bir farklılık gözlenmemiştir. Artan miktarlardaki çok duvarlı karbon nanotüp ilavesi ile relatif yoğunluk %99,5’e

ulaşmıştır (Şekil 4.2). CNT ilavesi ile yoğunluk değerleri %99,2'den %99,5'e yükselmiştir. İlave edilen fazlar ile üretimi gerçekleştirilen bileşimlerin hepsinde relatif yoğunluk değerleri %99'un üzerindedir.



Şekil 4.1: ZrC-SiC kompozitlerine ilave edilen SiC'nin ölçülen relatif yoğunluk değerlerine etkisi.

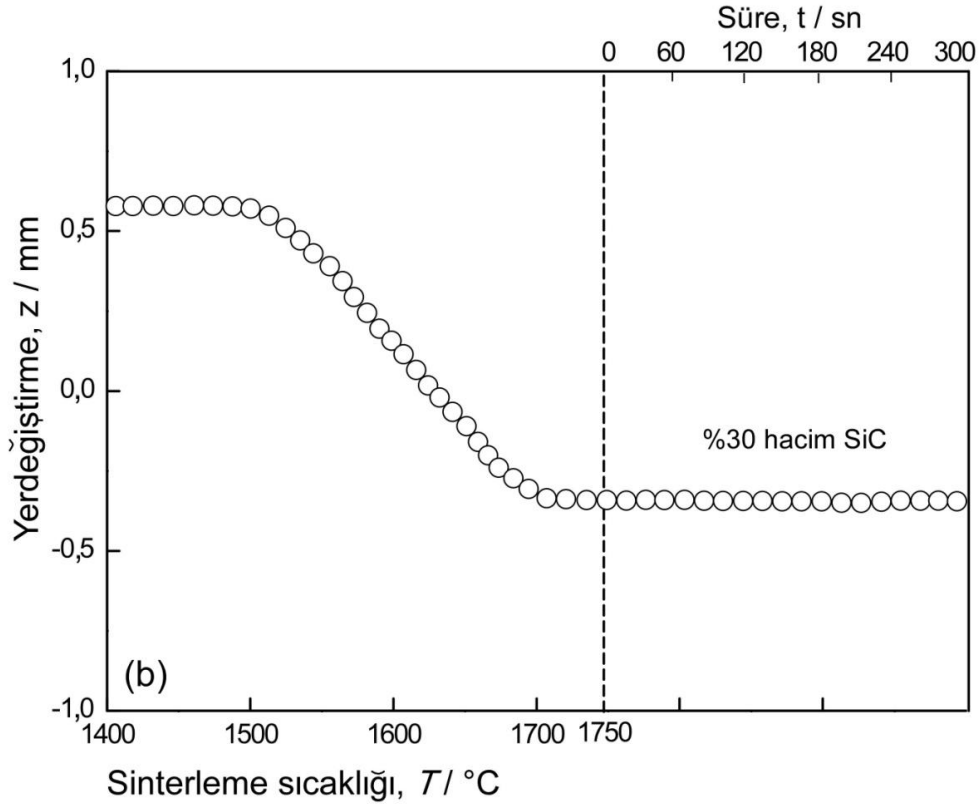
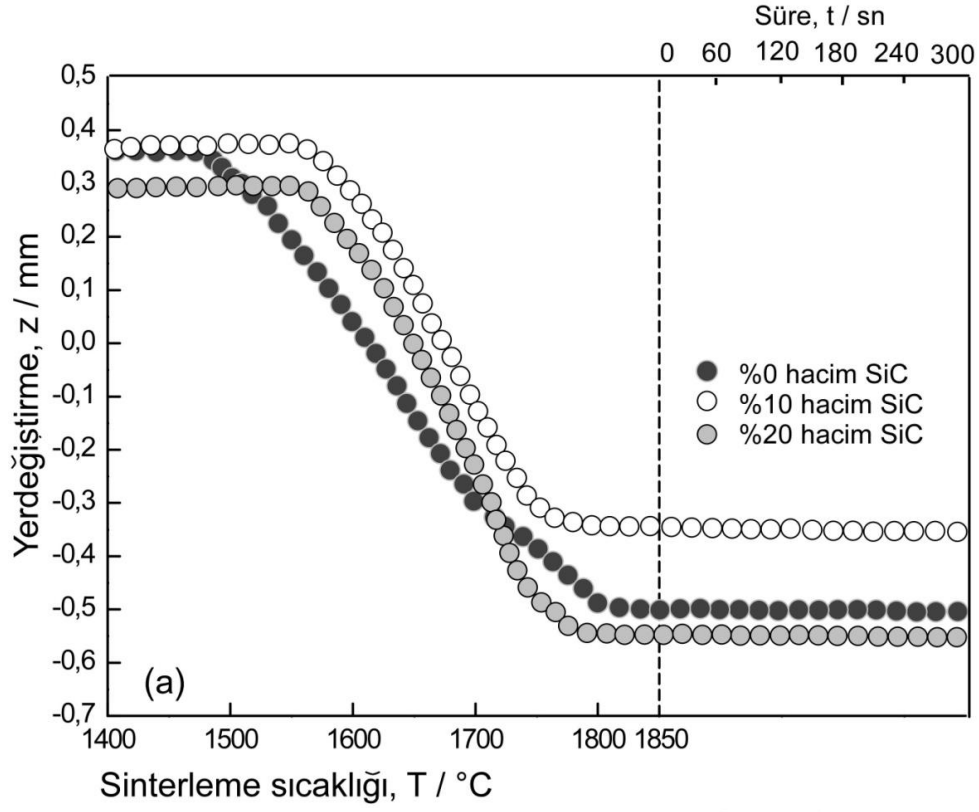


Şekil 4.2: ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ilave edilen SiC ve CNT'nin ölçülen relatif yoğunluk değerlerine etkisi.

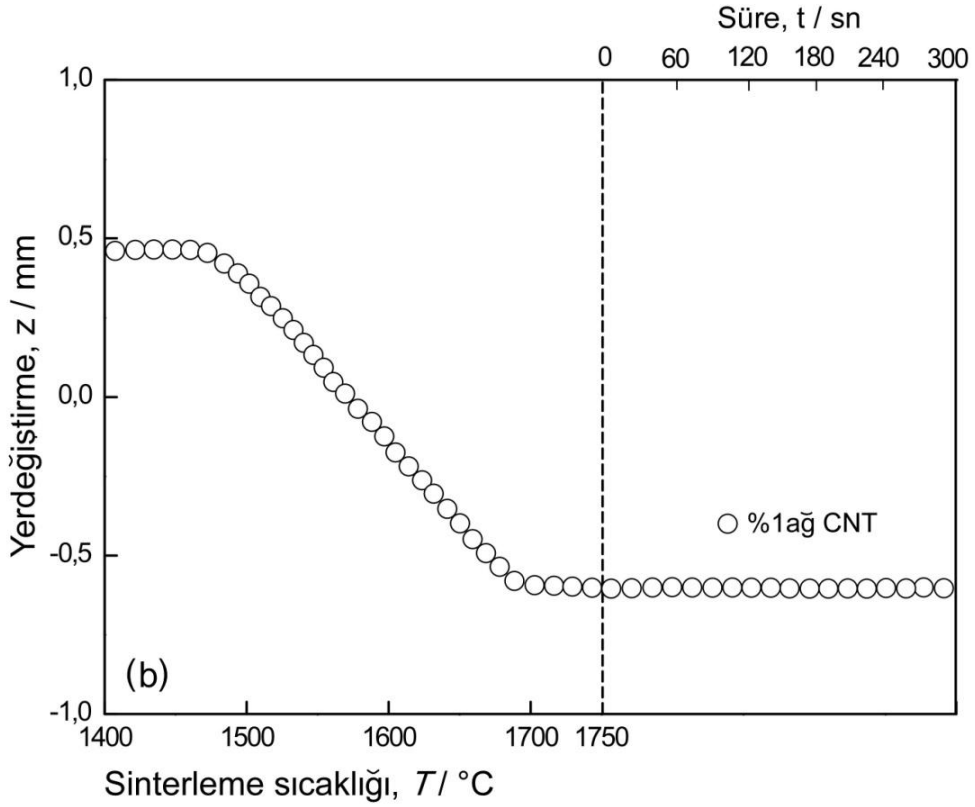
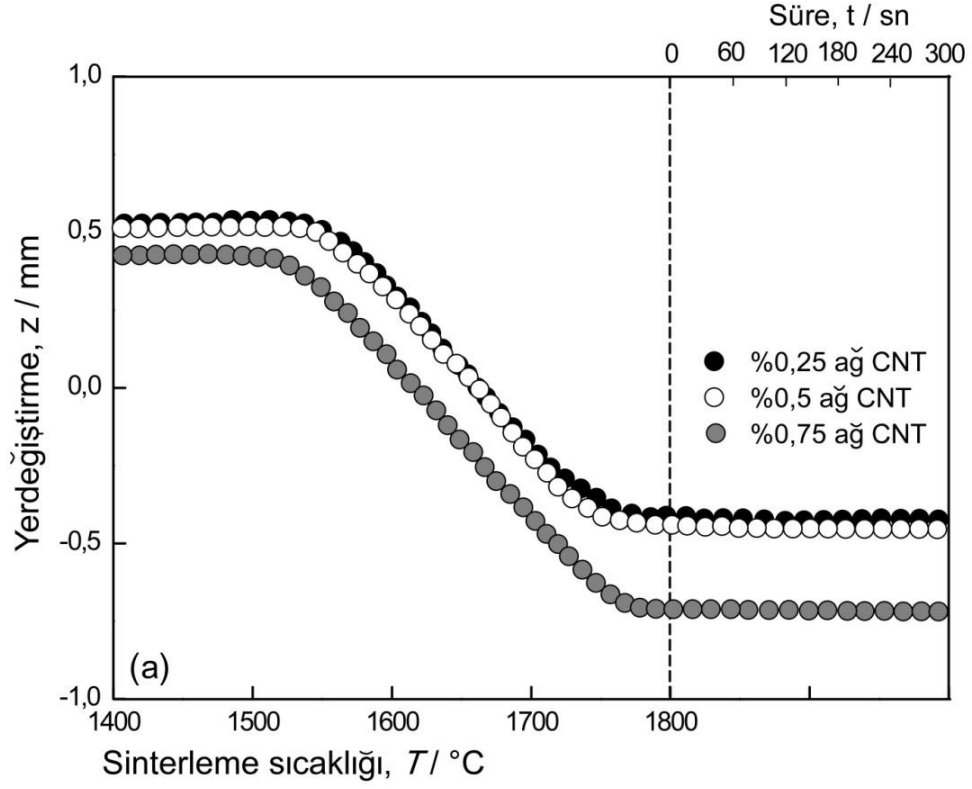
SPS ile numune üretimi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yer değiştirme miktarından belirlenmektedir. A. B, C, D numunelerine ait çekilme eğrileri Şekil 4.3'te; D, D1, D2, D3, D4 numunelerine ait çekilme eğrileri Şekil 4.4'de gösterilmektedir. SiC ve CNT ilavesi sinterleme sıcaklığını düşürmekte ve densifikasyonu iyileştirmektedir. Saf zirkonyum karbürün çekilmeye başladığı sıcaklık 1475°C olup, çekilme 1850°C'de tamamlanmıştır. Zirkonyum karbürün çekilme davranışı ile kıyaslandığında SiC ilavesi ile çekilmenin tamamlandığı sıcaklıkta düşüş gözlenmiştir. İlave edilen hacimce %10 ve %20 SiC sinterlenmenin tamamlandığı sıcaklıkta bir değişiklik meydana getirmemiştir fakat ilave edilen hacimce %30 SiC sıcaklığı 1850°C'den 1750°C'ye düşürmüştür. 100°C'lik bir azalışın gözlemlendiği bu durumun nedeninin ilave edilen SiC partiküllerinin dekompoze olduğu sıcaklığın (2545°C) ZrC'nin ergime sıcaklığından (3420°C) daha düşük olması düşünülebilir [6].

Zirkonyum karbürün çekilme davranışı ile kıyaslandığında SiC ilavesi ile çekilmenin başladığı sıcaklıkta artış gözlenmiştir. Bunun nedeninin SiC'nin elektriksel direncinin ($0.0015-10^3 \Omega.cm$), ZrC'den ($0,043 \Omega.cm$) daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [6]. İlave edilen hacimce %10 SiC miktarı, çekilmenin başladığı sıcaklığı 1475°C'den 1560°C'ye yükseltmiş ve 85°C'lik bir artış meydana getirmiştir. İlave edilen hacimce %10 ve %20 SiC miktarları arasında çekilmenin başladığı sıcaklıklar sırasıyla 1560°C ve 1540°C olup belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir. İlave edilen hacimce %30 SiC miktarı ile çekilmenin başladığı sıcaklık değeri 1500°C olduğu gözlenmiştir.

D1 bileşiminin çekilmeye başladığı sıcaklık 1540°C olup, çekilme 1800°C'de tamamlanmıştır. %0,5 ve %0,75 CNT içeren bileşimlerde çekilmenin başlama sıcaklıkları (1540°C) ve sinterlemenin gerçekleştiği sıcaklıklar (1780°C) her iki bileşim için de aynıdır. Ağırlıkça %1 CNT ilavesi çekilmeye başlama sıcaklığını (1470°C ve sinterleme sıcaklığını (1750°C) düşürmüştür. Bunun nedeninin ilave edilen CNT miktarının artışı ve CNT'nin yüksek ısı iletkenliği (300 ve üzeri W/m.K) ile ilgili olduğu düşünülmektedir [12].

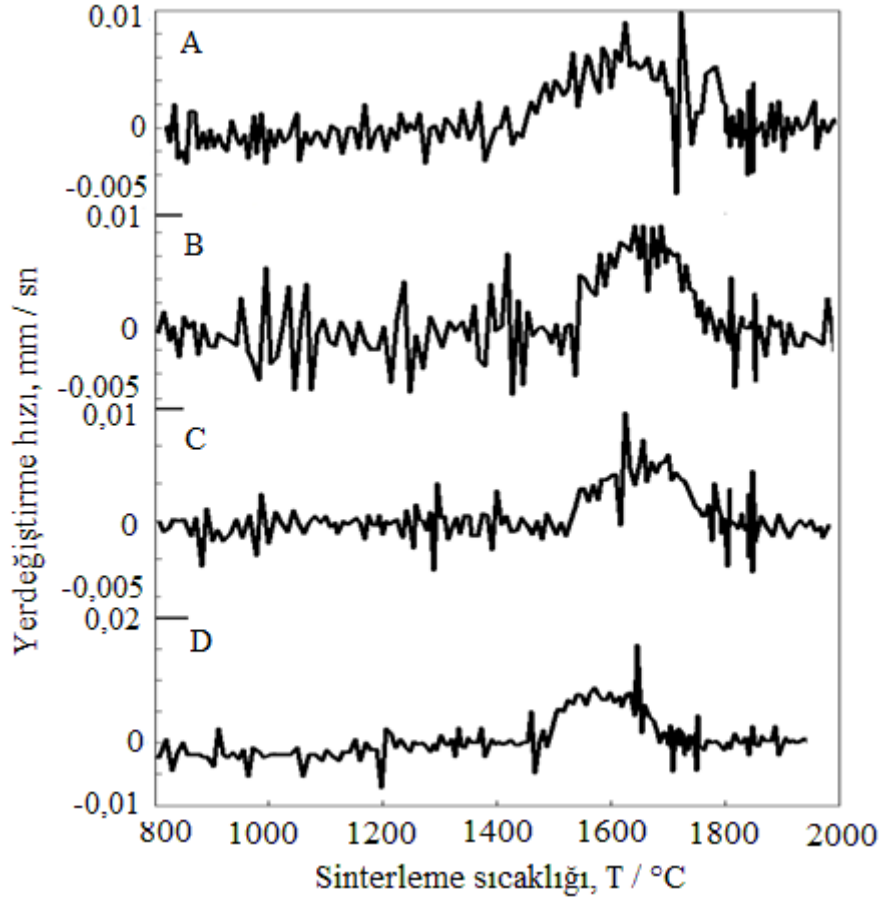


Şekil 4.3: 1750°C-1850°C’de sinterlenen 50 mm çaplı (a) %0, 10,20 SiC; (b) %30 SiC içeren ikili ZrC-SiC kompozitlerine ait çekilme eğrileri.



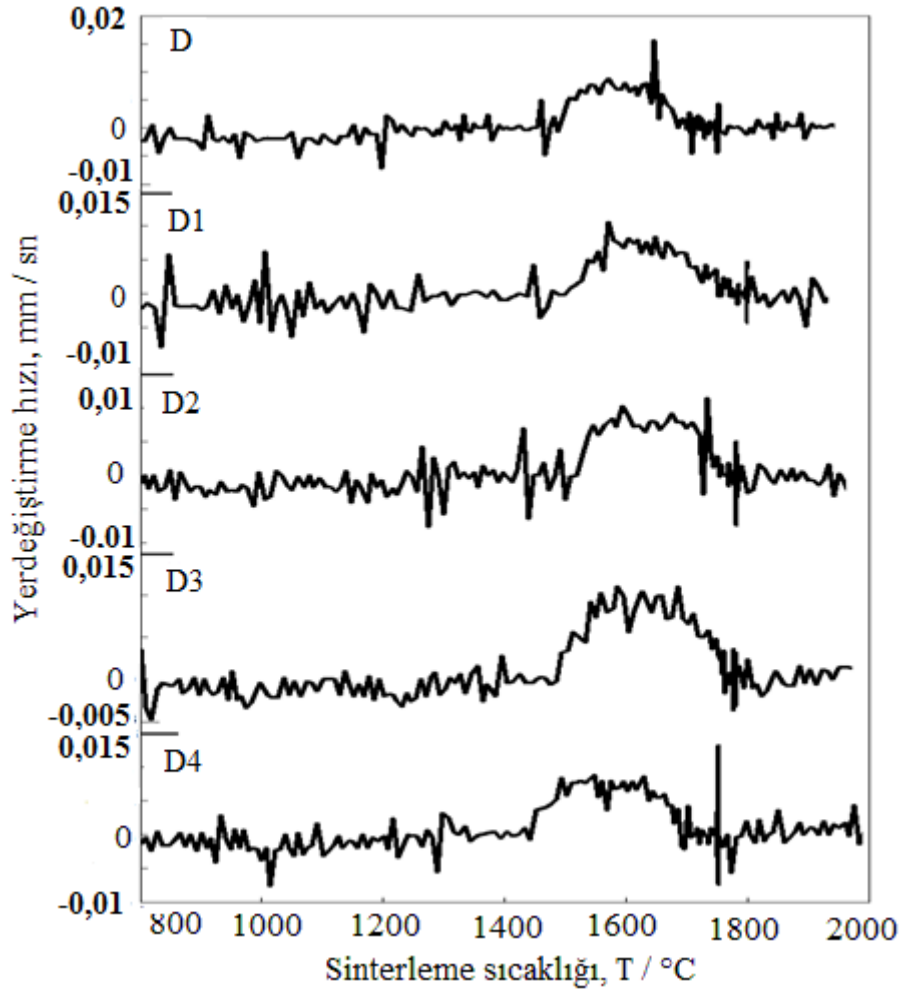
Şekil 4.4: 1750°C-1800°C’de sinterlenen 50 mm çaplı ağırlıkça (a) %0,25; 0,5; 0,75 CNT, (b)%1 CNT içeren üçlü ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait çekilme eğrileri.

SiC ve CNT ilavesi ile üretilen kompozitlerin çekilme hızının sıcaklığa bağlı değişim grafikleri Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir. İlave edilen SiC miktarı ile yer değiştirme hızının arttığı ve en yüksek pikin elde edilmesinin ardından hız azalarak sabit kalmıştır. Hacimce %30 SiC ilavesi sinterleme sıcaklığında 100°C'lik bir düşüş meydana getirmiştir.



Şekil 4.5: A, B, C, D kompozitlerine ait sıcaklığa bağlı yerdeğiştirme hızı grafikleri.

Hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25-%1 CNT ilave edildiğinde yer değiştirme hızının maksimuma ulaştığı ve densifikasyonun başladığı sıcaklıklar sırasıyla 1597°C, 1611°C, 1634°C, 1620°C, 1575°C'dir ve bu değerler yaklaşık olarak birbiri ile aynıdır. Bu durum hacimce %30 SiC ve ağırlıkça %0,25-%1 CNT içeren kompozitlerin relatif yoğunluklarının %99,2 ile %99,5 arasında değiştiği sonuçlar ile uyumludur.

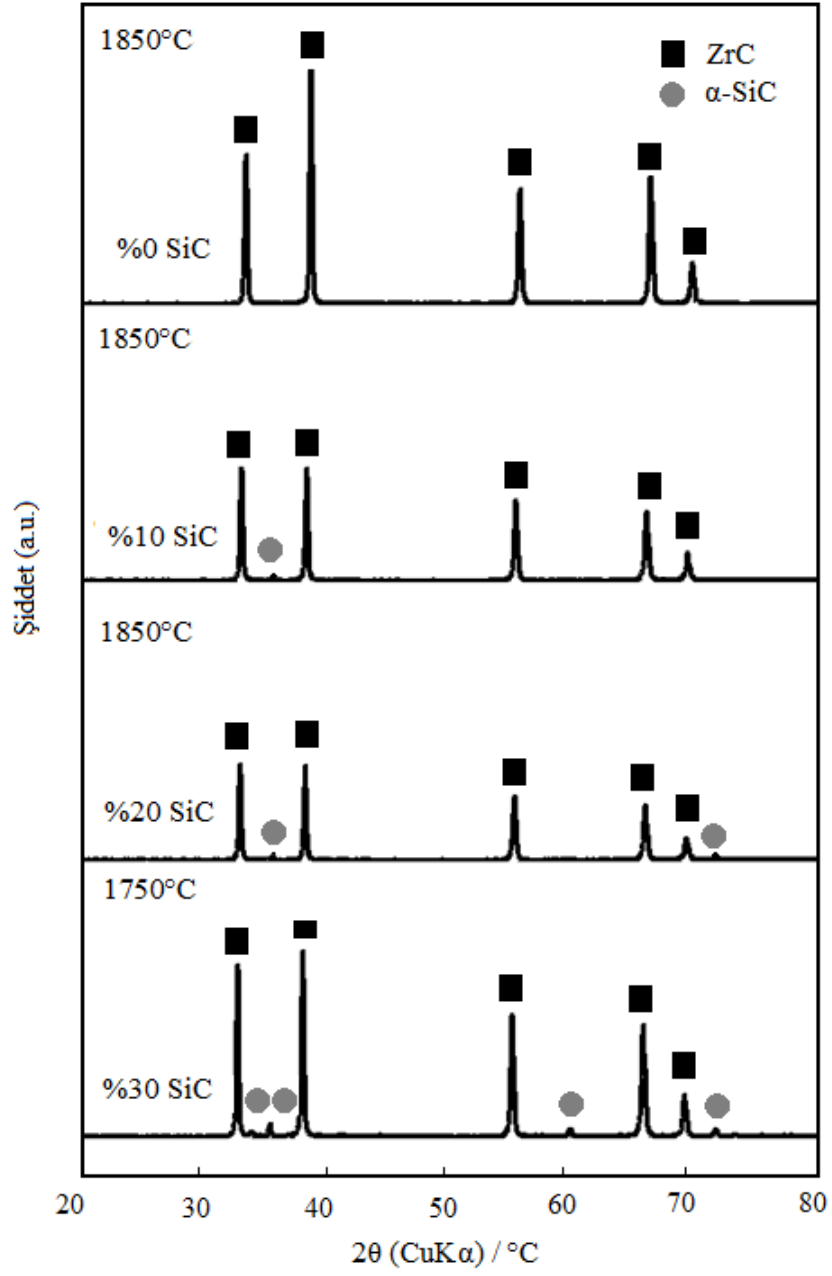


Şekil 4.6: D, D1, D2, D3, D4 kompozitlerine ait sıcaklığa bağlı yerdeğiştirme hızı grafikleri.

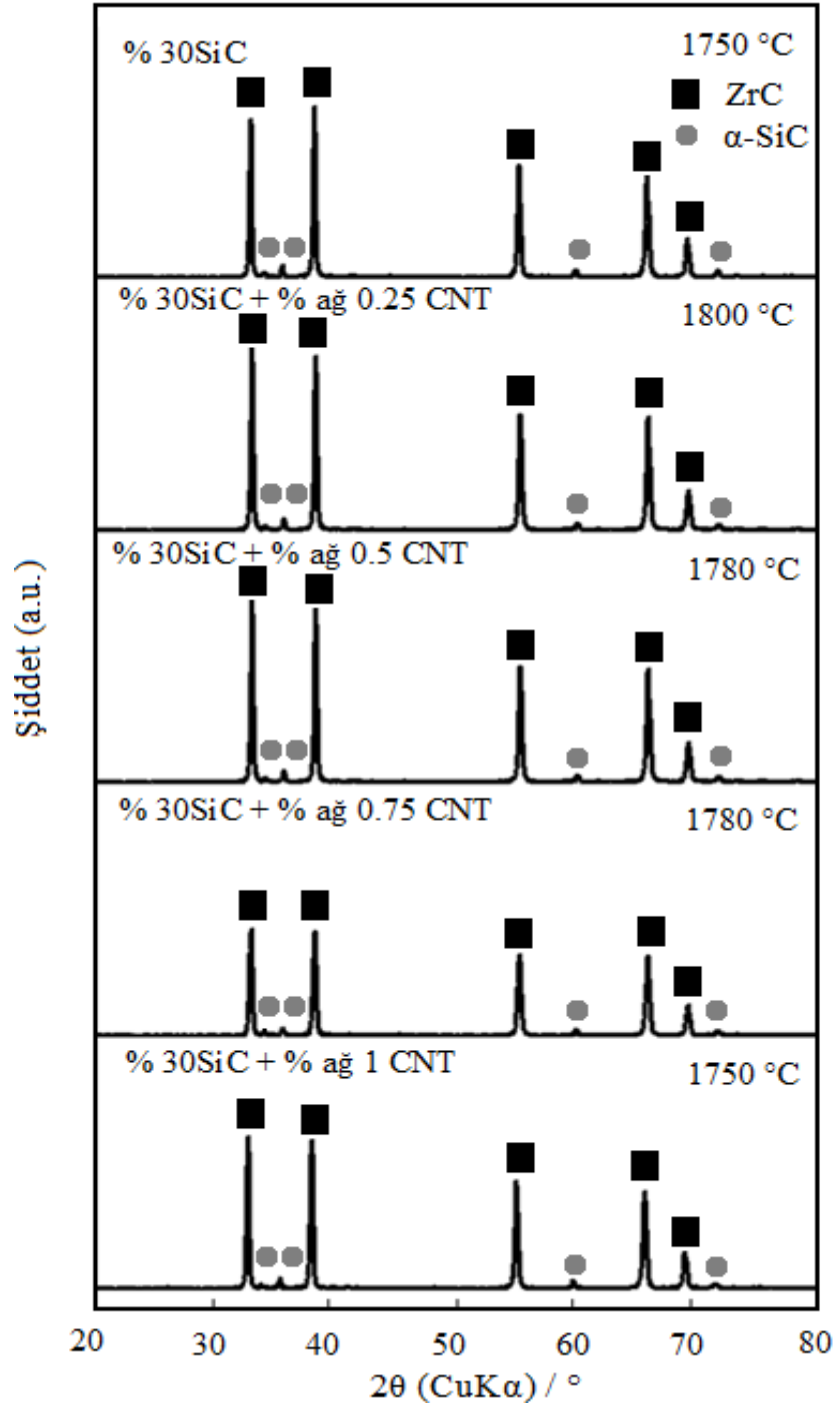
4.1.2 Kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu

4.1.2.1 Faz analizi

1850°C ve 1750 °C sıcaklık, 40 MPa basınç altında 5 dakika süresince sinterleme sıcaklığında bekletilerek sinterlenen ZrC-SiC ikili kompozitlerinin XRD diyagramları Şekil 4.7’de, ZrC-SiC-CNT kompozitlerinin XRD diyagramları ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Faz analizinde ZrC ve α -SiC fazlarına ait karakteristik pikler elde edilmiştir ve üretilen kompozitlerde herhangi bir reaksiyon ya da ara ürün oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.7: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerinin XRD diyagramları.

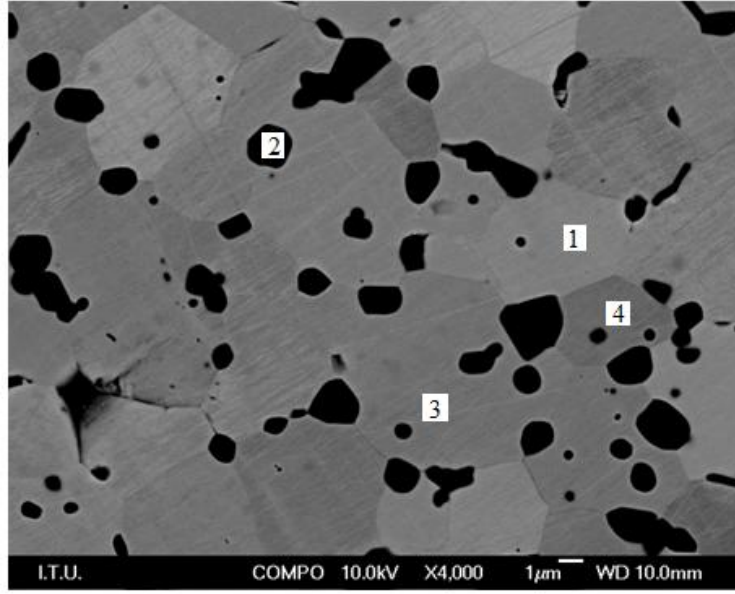


Şekil 4.8: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerinin XRD diyagramları.

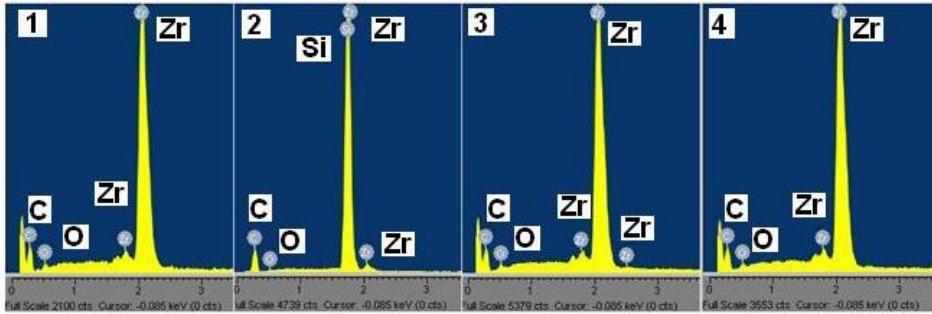
4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

Spark plazma sinterleme tekniği ile sinterlenen kompozitlere ait mikroyapı analizi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Relatif yoğunluğu düşük (%95,5) ve SiC içermeyen ZrC numunesine ait mikroyapı görüntüsünde boşluklar görülmektedir (Şekil 4.9). SiC içeren bileşimlerin

mikroyapılarında, boşluksuz yapılar elde edildiği gözlenmiştir ve bu durum hesaplanan yoğunluk değerleri ile uyumludur. SiC'nin, ZrC matris yapısı içerisinde homojen olarak dağılmış olduğu belirlenmiştir. 40 MPa basınç altında, 1850°C'de 300 sn süreyle sinterlenen 50 mm çaplı 90ZrC-10SiC kompozitine ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4.12'de verilmektedir. 90ZrC-10SiC kompoziti mikroyapısında numaralandırılmış bölgelere ait EDS analizi uygulanmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.13'de verilmiştir. EDS ile koyu bölgelerin SiC, daha açık renkli bölgelerin ZrC olduğu belirlenmiştir. SiC taneleri ZrC tane sınırlarında yer almaktadır. Mikroyapılarda görüldüğü üzere SiC taneleri, ZrC tane sınırlarına yerleşerek sinterleme sırasında var olan yüzey difüzyonuna ilave olarak tane sınırı difüzyonuna neden olduğu düşünülmektedir [17]. İlave difüzyon mekanizmasının densifikasyonu iyileştirdiği sonucuna varılmıştır ve bu durum ölçülen yoğunluk değerleri ile uyumludur.

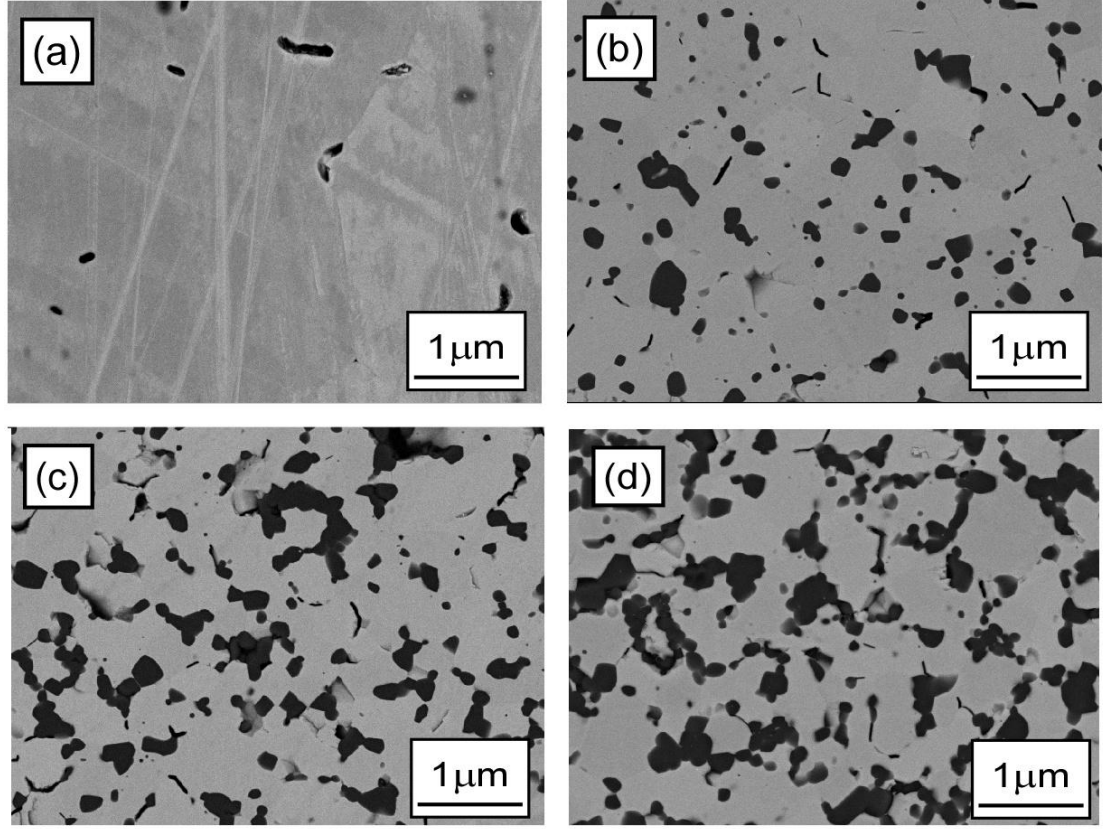


Şekil 4.9: 90ZrC-10SiC kompozitine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil 4.10: 90ZrC-10SiC kompoziti mikroyapısında numaralandırılmış bölgelere ait EDS analizi.

Üretilmiş kompozitlere ait parlatılmış yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 4.11’de verilmektedir. SiC ilave edilen her 3 bileşim için elde edilen mikroyapılarda, SiC fazının yapı içerisinde homojen dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.11).

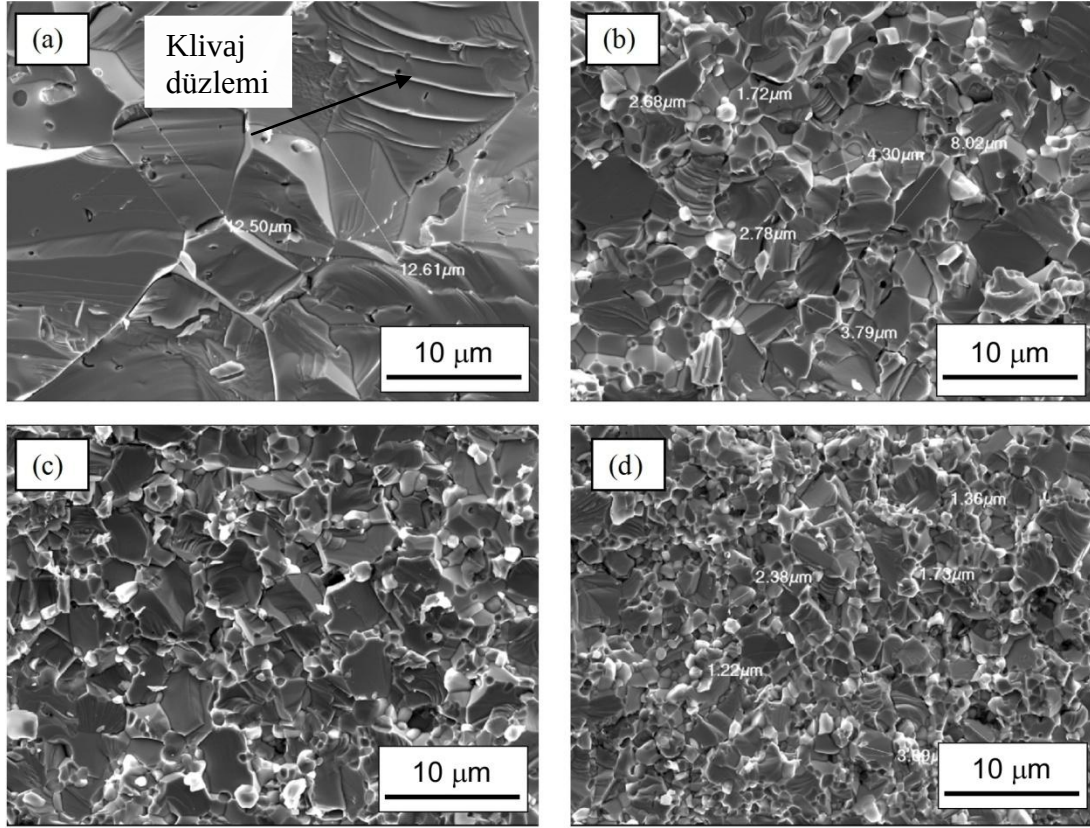


Şekil 4.11: 1850°C’de sinterlenen 50 mm çaplı A numunesine ve B, C, D kompozitlerine ait mikroyapı görüntüleri.

Numunelere ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 4.12’de verilmektedir. Şekil 4.12(a)’da görüldüğü üzere SiC içermeyen A numunesinin kırık yüzey mikroyapısında klivaj düzlemleri bulunmaktadır. En düşük yüzey enerjisine sahip düzlemler olan klivaj düzlemleri belirli kristallografik düzlemler boyunca kırılmaktadırlar [21]. Bu tip kırılma, klivaj düzlemine dik normal gerilmelerin kritik bir değeri aşması ile klivaj düzlemine dik atom bağlarının koparılması sonucunda olmaktadır. Tek eksenli gerilme halinde çatlak çekme yönüne dik olarak ilerleme eğilimi göstererek klivaj kırılmaları düz bir görünüm göstermektedir [1]. Çok taneli malzemelerde, klivaj düzlemlerinin oryantasyonu her tanede farklı olup, bir taneden diğer taneye geçildikçe çekme doğrultusuna dik olmayacaktır. Dolayısıyla bir tane boyutundan daha büyük mesafelerde klivaj kırılması düz görünüm göstermeyecektir, tane değiştikçe yön değiştirecektir (Şekil 4.12) [1].

ZrC'nin yapısında var olan klivaj düzlemleri sebebiyle SiC içermeyen ZrC bileşiminin kırık yüzey mikroyapısı SiC içeren mikroyapılar ile karşılaştırıldığında kırık yüzey düz bir görünüm göstermektedir. Diğer bileşimlerin kırık yüzey mikroyapısı daha pürüzlüdür. Elde edilen görüntülerden çıkarılan sonuçlar literatür bilgisi ile uyumludur.

SiC içermeyen ZrC'nin mikroyapısında tane boyutu 10-13 μm arasındadır. SiC ilave edilen bileşimlerde mikroyapı, eş-eksenli 3-6 μm boyutunda ZrC (gri renkli) ve 2-4 μm boyutunda α -SiC (siyah renkli) tanelerinden oluşmaktadır. SiC ilavesinin, ZrC'nin tane büyümesine engel olduğu sonucuna varılmıştır ve bu sonuç Ma ve arkadaşlarının sıcak pres ile ürettikleri ZrC-SiC-C_g kompozitlerinde SiC'nin ZrC tane büyümesi inhibitörü gibi davrandığı sonuç ile uyumludur [6].



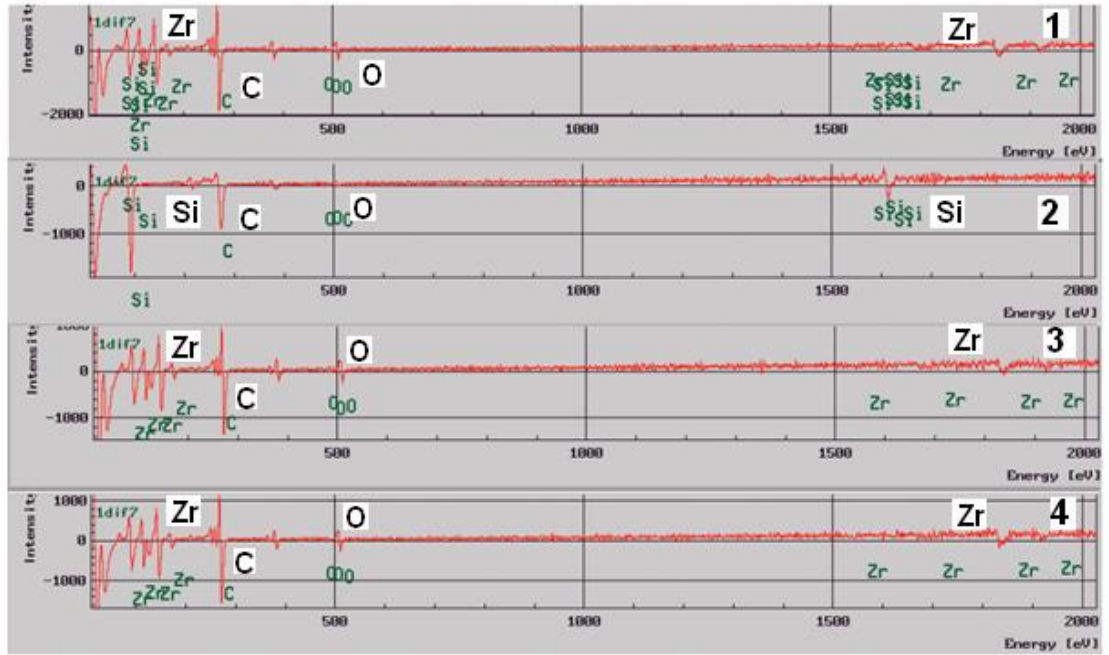
Şekil 4.12: 1850 °C'de sinterlenen 50 mm çaplı SiC içermeyen A numunesine ve B, C, D kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

4.1.2.3 Auger elektron mikroskobu incelemeleri

Hacimce %10 SiC içeren bileşimin mikroyapısındaki (Şekil 4.9) ZrC tanelerinde kontrast farkı gösteren bölgelerin sebebini araştırmak amacıyla Auger analizleri yapılarak oksijen, karbon, zirkonyum, silisyum elementlerine ait spektrumlar

alınmıştır. B kompozitine ait diferansiyeli alınmış karakteristik Auger spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu verilere göre 468, 485 ve 507 eV'de oksijen, 273 eV'de karbon, 12 ile 173 eV ve 1527 ile 1921 eV arasındaki çeşitli değerlerde zirkonyum, 92, 107, 1541 ile 1614 eV arasındaki çeşitli değerlerde silisyum elementine ait Auger Spektrumları mevcuttur [20].

Şekil 4.9'da 1, 3, 4 ile gösterilen noktalara ait spektrumlar incelendiğinde karbon (273 eV), oksijen (507 eV) ve zirkonyum (90, 115, 146, 173, 1826 eV) elementlerinin spektrumları elde edilmiştir. 2 ile gösterilen noktaya ait spektrum (Şekil 4.13) incelendiğinde 273 eV'de karbon, 507 eV'de oksijen, 92-107 eV ve 1541-1614 eV aralıklarında silisyum elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Dört noktada da oksijen varlığı (503 eV) tespit edilmiştir. ZrC tanelerinde görülen kontrastın sebebinin oksijenden kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.13: B kompoziti mikroyapısında numaralandırılmış bölgelere ait Auger Elektron Spektroskopi analizi.

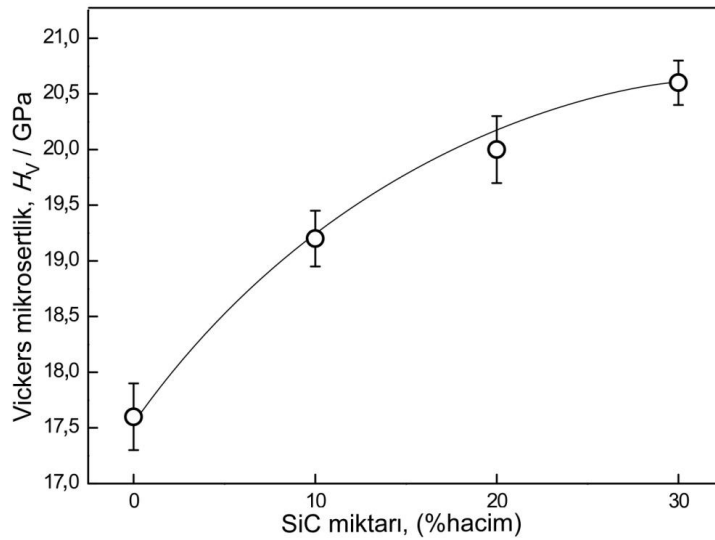
4.1.3 Kompozitlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

40MPa basınç altında, 300 sn süreyle sinterlenen 50 mm çaplı ZrC-SiC ve ZrC-SiC-CNT kompozitlerinin bileşime bağlı Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.2 de verilmektedir.

Çizelge 4.2: ZrC esaslı kompozitlerinin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu.

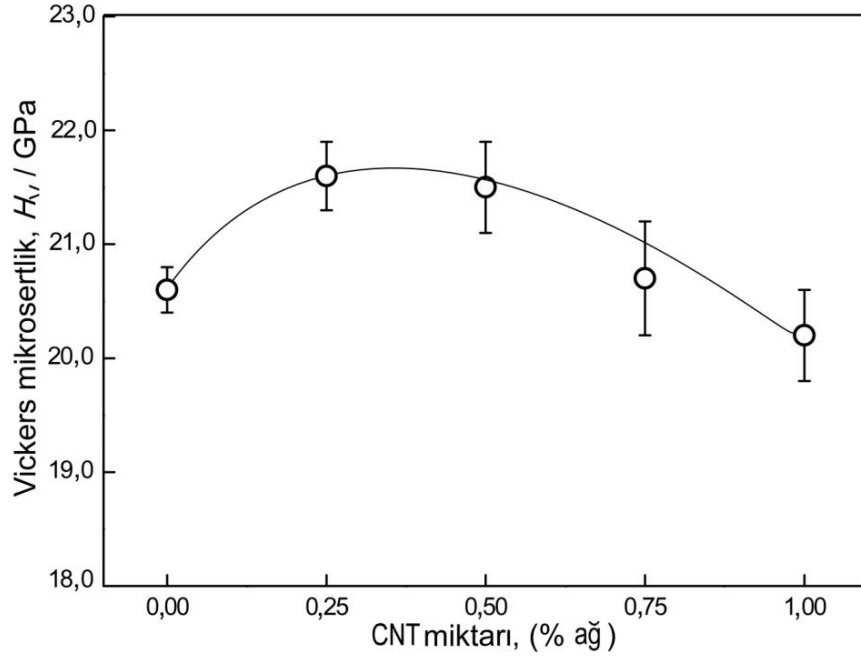
Numune Kodu	Vickers mikrosertlik (GPa)	Kırılma tokluğu (MPa · m ^{1/2})
A	17,6±0,3	3,3±0,3
B	19,2±0,1	4,3±0,3
C	20,0±0,3	4,8±0,5
D	20,6±0,2	5,5±0,6
D1	21,6±0,3	5,8±0,4
D2	21,5±0,4	5,6±0,3
D3	20,7±0,5	5,6±0,5
D4	20,2±0,4	5,2±0,5

ZrC-SiC kompozitlerinde SiC oranı arttıkça sertlik değeri de artmıştır. 17,6 GPa Vickers mikrosertliğe sahip ZrC'ye hacimce %10 SiC ilavesi ile sertlik 19,2 GPa'a yükselmiştir. %1,7'lik bir artış, SiC ilavesinin artışına bağlı olarak SiC'nin hacimce %30'a ulaşmasıyla 20,6 GPa olmuştur (Şekil 4.14). İlave edilen SiC ZrC'den daha sert olduğundan bu beklenen bir sonuçtur. Ayrıca sertlikte ölçülen bu artış SiC tanelerinin ZrC tane sınırlarında yer alarak tane büyümesini engellemesi elde edilen daha küçük tane yapısı ile daha sert bir malzeme elde edilmesi olan literatür bilgisi ile uyumludur. Relatif yoğunluğun teorik yoğunluğa (> %99) yaklaştığı ve en yüksek sertliğin elde edildiği ikili kompozit bileşimine ağırlıkça %0,25; %0,5; %0,75 ve %1 oranında CNT ilavesi ile elde edilen sonuçları birbiri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 4.14: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.

En yüksek değerin elde edildiği hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 CNT eklendiğinde sertlikte önce bir artış ve ağırlıkça %0,5 CNT ilavesi ile bir azalma görülmektedir (Şekil 4.15). Bu azalışın nanotüplerin aglomerasyona eğilimi sebebiyle bileşim içerisinde hata gibi davranabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [15].



Şekil 4.15: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.

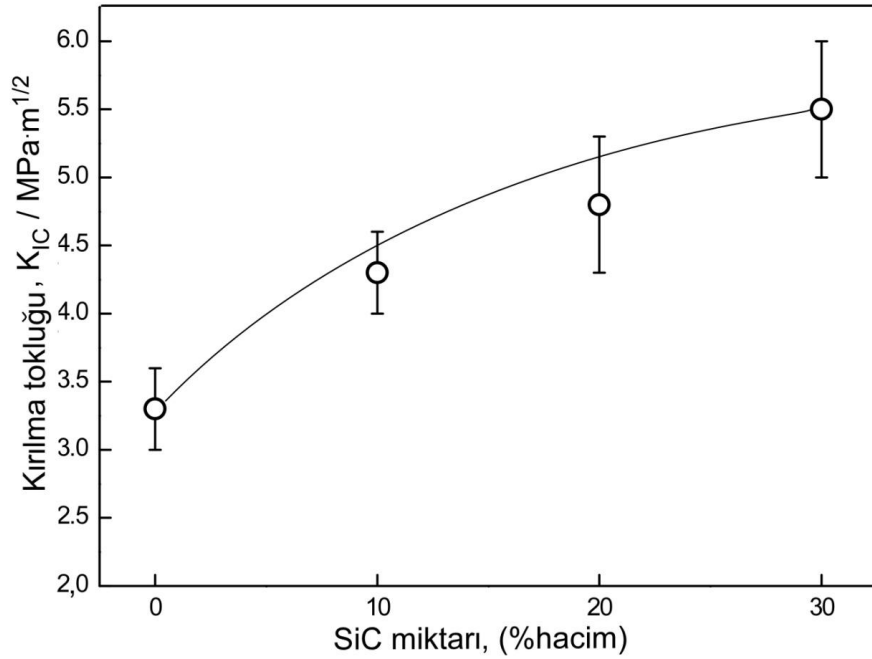
Hacimce %30 SiC ve kütlece % 0,25 CNT içeren kompozit saf ZrC'e göre yaklaşık %23'lük bir artış gözlenmektedir. Eklenen ağırlıkça % 0,25 ve 0,5 CNT'nin sertlik değerleri (21,6 GPa-21,5 GPa) birbirine çok yakındır.

Literatürde ZrC'nin kırılma tokluğu $2,8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir [22]. SiC'nin $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ sinterleme katkısı malzemesi kullanılarak spark plazma sinterleme yöntemi ile 1575°C , 1 dakika bekleme süresi ve 120 MPa basınç uygulanarak üretildiğinde kırılma tokluğunun $4,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olduğu belirlenmiştir [23].

ZrC-SiC kompozitlerinde SiC oranı arttıkça kırılma tokluğu değerinin arttığı ve en yüksek kırılma tokluğu değerinin hacimce %30SiC içeren kompozit ile elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.16) Kırılma tokluğu hacimce %30 SiC ilavesi ile $3,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, dan $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, ya yükselmiştir. Kırılma tokluğundaki yaklaşık bu iki katı kadar artış şu şekilde açıklanabilir. ZrC'ye ($6,7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) MoSi_2 ($8-9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) ilavesi ile spark plazma sinterleme kullanılarak sinterlenen bileşimlerde ısı

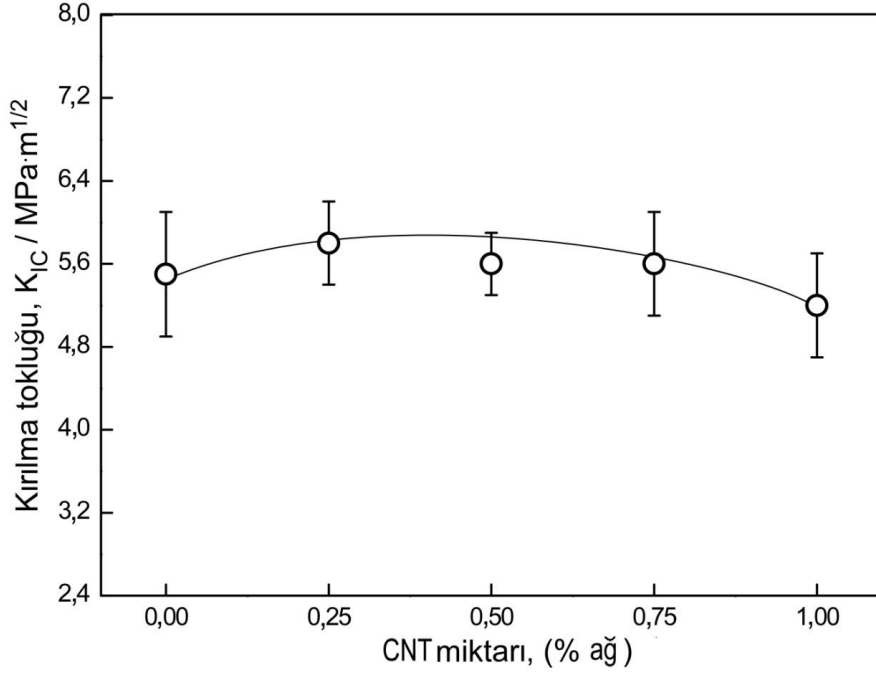
genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanan matristeki kalıntı gerilme stresinin kırılma tokluğunu arttırdığı belirtilmiştir [5]. Matris malzemesi olarak kullanılan sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin iyileşmesi ZrC ($6,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ve partikül SiC ($5,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) arasındaki ısı genleşme uyumsuzluğuna dayandırılabilir.

Elde edilen $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri hacimce %20 SiC içeren ZrC esaslı kompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar arasında şu ana kadar yapılan en iyi sonuçtur.



Şekil 4.16: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.

En yüksek densifikasyon, sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin elde edildiği hacimce %30 SiC içeren bileşime ağırlıkça % 0,25; %0,5; %0,75 ve % 1 CNT ilave edildiğinde kırılma tokluğunda önce bir artış ve ağırlıkça %0,5 CNT ilavesi ile bir azalış gözlenmektedir (Şekil 4.17). Ağırlıkça %0,5 ve %0,75 CNT'nin kırılma tokluğuna etkisi sabittir. CNT'nin sahip olduğu yüksek elastisite modülü (800-900 GPa) nedeniyle kırılma tokluğunda daha yüksek bir artış meydana getirebilir, fakat nanotüplerin yapı içerisinde aglomerasyon oluşturarak bir hata gibi davrandığından mekanik özelliklerinde bir azalış meydana getirdiği düşünülmektedir [14].

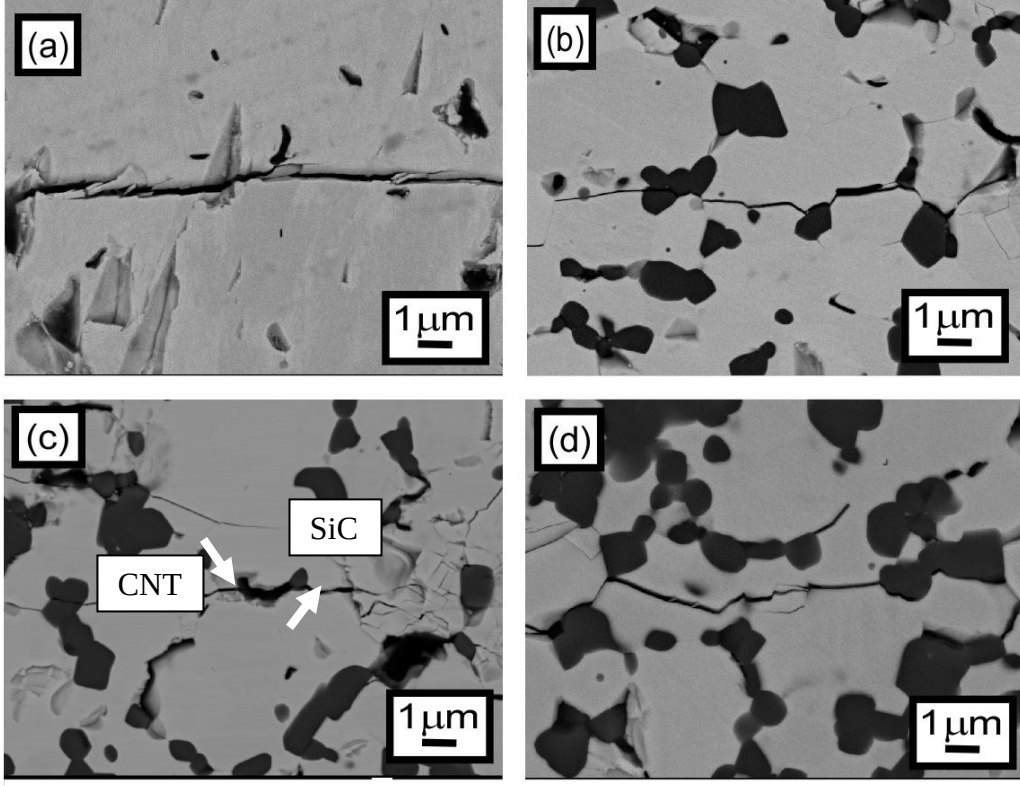


Şekil 4.17: 40 MPa basınç altında, 5 dk süreyle sinterlenen ZrC-SiC-CNT kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.

Hacimce %30 SiC içeren ZrC-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri üzerine CNT ilavesinin etkisi Şekil 4.17’de verilmiştir. Sinterlenen bileşimler içerisinde en yüksek kırılma tokluğuna sahip olan D1 kompozitinde ve SiC içermeyen ZrC’ye oranla yaklaşık %76’lık bir artış görülmüştür..

Toklaştırma mekanizmasını belirleyebilmek için çatlak ilerlemesi ile mikroyapı arasındaki etkileşim analiz edilmiştir. 19,6 N uygulanarak elde edilen çatlağın ilerleyişinin mikroyapı görüntüsü Şekil 4.18’de verilmiştir. Çatlak boyları ölçülerek kırılma tokluğu hesaplanmıştır. ZrC’nin kırık yüzey görüntüsünde (Şekil 4.12) klivaj düzlemleri görülmektedir. Bu düzlemler düşük enerjiye sahip olduğundan kırılma bu bölgelerden gerçekleşmiştir. Klivaj düzlemlerinin varlığı sebebiyle, çatlak ZrC partikülünün üzerinde oluştuğunda düz bir çizgi şeklinde yayıldığı görülmüştür (Şekil 4.18). Çatlak ilerlemesi partikülün çevresinde ilerlemek yerine genellikle taneyi keserek içinden ilerlemektedir (Şekil 4.18). SiC katkılı kompozitlerde ise çatlak ilerlemesi bazı bölgelerde tane içinden bazı bölgelerde ise tane sınırlarında gerçekleşmektedir. Çatlak tane sınırlarında ilerlerken açı ile sapmaktadır. Artan SiC oranı ile seramik matrisli kompozitte gerçekleşen gevrek kırılmanın şiddeti çatlak sapması oluşumu ile azalmaktadır [2]. Bu bilgiler doğrultusunda, SiC taneleri çatlağın yolunu saptırması ile çatlağın ilerleyişinin

enerjisi tüketimi artmıştır dolayısıyla yüksek kırılma tokluğu elde edilmesinden çatlak sapması sorumlu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.18: (a) SiC içermeyen A numunesinde ve (b) C, (c) D4 kompozitlerinde kırılma tokluğu hesaplanan izin çatlak izi görüntüsü görüntüleri ve bu çatlağın ilerleyişinin mikroyapı görüntüleri.

5. GENEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında spark plazma sinterleme (SPS) ile A, B, C, D, D1, D2, D3, D4 kompozitleri üretilmiştir. Bu bileşimlere ait numunelerin yoğunluk, sinterleme davranışları belirlenmiş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Hacimce %30 ilave edilen SiC sinterleme sıcaklığını 1850°C'den 1750°C'ye düşürmüştür. Daha önce ZrC-esaslı kompozitler ile yapılan çalışmalarda sinterleme sıcaklığını düşürmek için grafit ve MoSi₂ gibi sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkı malzemeleri kullanılmıştır. SiC ilavesi ile sinterleme sıcaklığı sinterleme katkısı olmaksızın 100°C'lik azalış görülmüştür. Hacimce %30 SiC içeren bileşime ilave edilen CNT'nin sinterleme sıcaklığına belirgin bir etkisi olmamıştır. 70ZrC-30SiC ve 70ZrC-30SiC+1CNT kompozitlerinin sinterlenmesi 1750°C'de gerçekleşmiştir.
2. Bu çalışmada saf zirkonyum karbür % 95,5: ZrC-SiC ve ağırlıkça %0,25: %0,5: %0,75; %1 CNT ilaveli kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri %99-%99,5 arasında değişmektedir. Bu artışın, mikroyapılarda da görüldüğü üzere ZrC tane sınırlarına yerleşerek sinterleme sırasında var olan yüzey difüzyonuna ilave olarak tane sınırı difüzyonuna neden olduğundan densifikasyonu iyileştirdiği düşünülmektedir. En yüksek sertlik ve kırılma tokluğunun elde edildiği 70ZrC-30SiC bileşimine CNT ilavesi ile relatif yoğunluk %99,2 ile %99,5 arasında değiştiği ve birbiri ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür.
3. ZrC matris malzemesine kendisinden daha sert bir malzeme eklendiğinde kompozitin sertliğinin artışı beklenen bir sonuçtur. SiC ilavesi ile Vickers mikrosertliği artmıştır. En yüksek sertlik değerinin elde edildiği hacimce %30SiC içeren ikili bileşime ağırlıkça %0,25 CNT ilave edilmiştir. En yüksek Vickers mikrosertlik değeri (21,6 GPa) bu kompozit ile elde edilmiştir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda SPS ile en yüksek 20 GPa ve sıcak pres ile 19,6 GPa Vickers mikrosertliği elde edilmiştir. Elde edilen 21,6 GPa sertlik değeri daha önce yapılmış çalışmalar içerisinde en iyi sonuçtur. Artan CNT miktarı ile sertlikte bir düşüş

gözlenmiştir. Sertlik değerlerindeki bu düşüşün CNT'nin aglomerasyonu sonucunda yapıda hata gibi davrandığından kaynaklandığına dayandırılabilir.

4. Üretilen kompozitlerin mikroyapısı incelendiğinde eş eksenli ZrC ve α -SiC taneleri oluşumu görülmüştür. SiC taneleri matris içerisinde homojen dağılmıştır. Enerji dağılımı spektrometresi analizi sonucu siyah tanelerin ZrC, gri tanelerin ise α -SiC olduğu görülmüştür. 90ZrC-10SiC kompozitinin auger nokta analizi ile ZrC tanelerinde görülen kontrastın oksijenden kaynaklandığı belirlenmiştir. ZrC oksidasyona eğilimi yüksek (800°C 'de oksitlenir) bir IV. grup arayer karbürüdür. Kırık yüzey mikroyapı analizinde ise SiC tanelerinin ZrC tane sınırlarına yerleştiği görülmüştür. SiC tanelerinin tane sınırlarına yerleşmesi var olan yüzey difüzyonuna ilave olarak tane sınırı difüzyonunun oluşumuna yol açtığından densifikasyonun iyileşmesine ve sinterlemenin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. 100ZrC'nin mikroyapısında tane boyutu 10-13 μm arasındadır. SiC ilave edilen bileşimlerde mikroyapı, eş-eksenli 3-6 μm boyutunda ZrC (gri renkli) ve 2-4 μm boyutunda α -SiC (siyah renkli) tanelerinden oluşmaktadır. Buradan SiC ilavesinin, ZrC'nin tane büyümesine engel olabileceği sonucuna varılmıştır. SiC, ZrC'nin tane sınırlarında yer alarak ZrC partiküllerinin büyümesini engellemesi sebebiyle sertlikte artış meydana gelmiştir.

5. Kırılma tokluğu mekanizmasını açıklayabilmek için çatlak ilerlemesi ve mikroyapı arasındaki ilişki incelenmiştir. SiC içermeyen ZrC'nin üzerinde meydana gelen çatlak önüne bir engel çıkmadan, düz bir şekilde ilerlemiştir. ZrC-SiC kompozitlerinde SiC oranı arttıkça kırılma tokluğu değerinin arttığı ve en yüksek kırılma tokluğu değerinin hacimce %30 SiC içeren kompozit ile elde edildiği belirlenmiştir. Çatlak SiC tane sınırlarından ilerlerken aynı zamanda bir açıyla sapar. Bu sırada enerji tüketimi artar ve bu durum da çatlağın sonlanabilmesi için gerekli bir durumdur. Kırılma tokluğu değeri hacimce %30 SiC ilavesi ile $3,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'den $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'ye yükselmiştir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda SiC ve grafit içeren bileşimlerde SPS ile en yüksek $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve sıcak pres ile $3,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değeri şu ana kadar yapılan ikili kompozit bileşiminde yapılan çalışmalar içinde en iyi sonuçtur. Kırılma tokluğunda görülen bu artış şu şekilde açıklanabilir. SiC ($5,2 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$) matris ve ZrC ($6,7 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$) partikülü arasındaki ısıl genleşme katsayısı uyumsuzluğu sonucu partiküllerde üretimden sonra soğuma esnasında

matrisi çevreleyen kalıntı bir gerilme oluşur. Matris malzemede üretilen, SiC partiküllerinin etrafında sonuç olarak oluşan gerilme stresi yüksek kırılma tokluğunun başlıca sebebidir. Üçlü bileşimde ise en yüksek kırılma tokluğu (5,8 MPa·m^{1/2}) ağırlıkça %0,25 CNT içeren bileşimden elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Erdoğan, M.** (1997). *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [2] **Sōmiya, S. et al.** (2003). *Handbook of Advanced Ceramics VOLUME II* Processing and their Applications, Elsevier Academic Press, London, 417-420.
- [3] **Barsoum, M.W.** (2003). *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, London, Sf. 380-387.
- [4] **Pierson, H. O.** (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, Sf. 121-127/ 55-74.
- [5] **Sciti, D., Guicciardi, S., Nygren, M.** (2008). Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites, *Scripta Materialina*, 59 (6), 638-641.
- [6] **Ma, B. et al.** (2009). Fabrication of hot-pressed ZrC-based composites, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G- Journal of Aerospace Engineering*, 223 (G8), 1153-1157.
- [7] **Ma, B., Han, W.** (2010). Thermal shock resistance of ZrC matrix ceramics, *Int. Journal of Refractory Metals & Materials*, 28:187-190, doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.09.001.
- [8] **Zhao, L. et al.** (2011). Pressureless sintering of ZrC- based ceramics by enhancing powder sinterability, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29 (4), 516-521.
- [9] **Zhao, L. et al.** (2012). Low temperature sintering of ZrC-SiC composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 9816-9820.
- [10] **Kosolapova, T.Y.** (1971). *Carbides Properties, Production and Applications*, Plenum Press, Newyork-London, Sf.111-191
- [11] **Subramoney, S.** (1998) *Novel Nanocarbons-Structure, Properties and Potential Applications*, *Advanced Materials*, Volume 10, Issue 15, Sf. 1157-1171, Wiley-VCH.
- [12] **Cho, J., Boccaccini, A. R., Shaffer, M. S. P.** (2009). Ceramic Matrix Composites Containing Carbon Nanotubes, *J. Material Sci.*, 44:1934-1951, doi: 10.1007/s10853-009-3262-9.
- [13] **Akin, I.** (2010). ZrB₂ esaslı kompozitlerin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi.
- [14] **Curtin, W.A., Sheldom, B. W.** (2004). *CNT-Reinforced Ceramics and Metals*, *Materials Today*, Elsevier Academic Press, November, Sf. 44-49.

- [15] **Samal S., Bal S.** (2008). Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 7(4), Sf. 355-370.
- [16] **Öztürk, M.** (2007). *SiC ilaveli alümina seramik kompozitler*. (yüksek lisans tezi). Adres:<http://www.belgeler.com/blg/16w5/sic-ilaveli-alumina-seramik-kompozitler-sic-added-alumina-ceramic-composites>.
- [17] **Rahaman, M. N.** (Second Edition). Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc, Newyork.
- [18] **Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M.** (2006). The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Rewiww of the Spark Plasma Sintering Method, J. Mater Sci, 41: 763-777, doi:10.1007/s10853-0066555-2.
- [19] **Tokita, M.**, Mechanism of Spark Plasma Sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Kanagawa, Japan.
- [20] **Sekine, T. et al.** (1982). Auger Spectroscopy Handbook, JEOL.
- [21] **Mackie, W. A., Davis, P. R.**, (1989). Single-Crystal Zirconium Carbide as a High-Temperature Thermionic Cathode Material, IEEE Transactions on Electron Devices, 36(1), 220-224.
- [22] **Url-1** < <http://www.azom.com/work/i37V23VadkO8Bkrb9ku8.htm> >, alındığı tarih: 15.04.2012.
- [23] **Lee S.H.** (2011). Low temperature sintering of sub-micrometer scale SiC using spark plasma sintering, Journal of the Ceramic Society of Japan 119(8), Sf. 640-644.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Sumbüle SAĞDİÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Çorlu, 01/01/1986

Adres:

E-Posta: sumbule_sagdic@hotmail.com

Lisans: 2005-2010, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Sagdic S.**, Akin I., Cınar F.S., Yucel O., Goller G., ‘ Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered ZrC-SiC Composites’, TMS 2012 141st Annual Meeting&Exhibition, March 10-15, 2012 Orlando, Florida, ABD.