

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR / BOR KARBÜR SİLİSYUM TABAKALI KOMPOZİTLERİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ela ÇAĞLAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR / BOR KARBÜR SİLİSYUM TABAKALI KOMPOZİTLERİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ela ÇAĞLAR
(506121301)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121301 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **ELA ÇAĞLAR** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BOR KARBÜR / BOR KARBÜR SİLİSYUM TABAKALI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2015**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

ÖNSÖZ

Öğrenim hayatım boyunca ilgi, sevgi ve desteğini benden esirgemeyen ablam Aylin ÇAĞLAR BİLMAN, annem İlhan ÇAĞLAR, babam Nazmi ÇAĞLAR'a,
Uzun yıllar boyunca her anımda bana destek olduğu gibi, tez çalışmamda da emeğini ve sabrını esirgemeyen canım dostum Ufuk ŞAHİN'e,
Çalışmalarım sırasında tecrübesi, ilgisi ve desteğiyle beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e,
Analizler ve cihazlar hakkında yardımını esirgemeyen Özden ORMANCI, Burcu APAK, Meral CENGİZ, Can Burak DANIŞMAN, Mustafa Güven GÖK, Barış YAVAŞ ve Hüseyin SEZER'e,
Varlığıyla beni mutlu eden dedem Mustafa ÇAĞLAR'a ve anneannem Zeliha ÇAĞLAR'a,
Sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2014

Ela ÇAĞLAR
(Malzeme Bilimi Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Bor Karbür.....	3
2.1.1 Bor karbürün yapısal özellikleri.....	3
2.1.2 Bor karbürün yapıya bağlı olarak değişen özellikleri	5
2.1.3 Bor karbürün kimyasal özellikleri.....	6
2.2 Bor Karbürün Üretimi	6
2.2.1 Bor oksitin karbon ile redüksiyonu	6
2.2.2 Karbon siyahı varlığında bor oksitin magnezyum ile redüksiyonu	7
2.3 Bor Karbürün Şekillendirilmesi	7
2.4 Bor Karbüre Eklenen Sinterleme Katkıları	8
2.5 Silisyum.....	9
2.6 Silisyum Karbür	10
2.6.1 Silisyum karbürün kristal yapısı	11
2.6.2 Silisyum karbürün kullanım alanları	12
2.7 Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitler.....	13
2.8 Fonksiyonel Dereceli Kompozitler	13
2.9 Sinterleme.....	15
2.9.1 Sinterleme aşamaları	15
2.9.2 Sinterleme metotları	16
2.9.2.1 Katı faz sinterleme	18
2.9.2.1 Sıvı faz sinterleme.....	19
2.10 Basınç Yardımlı Sinterleme	19
2.10.1 Sıcak presleme	20
2.10.2 Sıcak izostatik presleme.....	20
2.10.3 Spark plazma sinterleme	21
2.11 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler ve Katkı Malzemelerinin Etkisi	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.2 Kullanılan Hammaddeler	29
3.2 Kullanılan Cihazlar	30
3.3 Deneylerin Yapılışı	34
4. DENEY SONUÇLARI.....	39
4.1 Sinterlenen Numunelerin Faz Analizi	39
4.2 Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk İncelemeleri.....	42

4.3 Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk İncelemeleri.....	43
4.4 Sinterlenen Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri.....	45
4.5 Silisyum Katkısının Sinterleme Davranışları Üzerine Etkisi	45
5. GENEL SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

SPS	: Spark Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	: X-Işınları Difraksiyon Analizi (X-Ray Diffraction Analysis)
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometer)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : B ₄ C'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.2 : Silisyum karbürün tipik özellikleri.....	10
Çizelge 2.3 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler.....	15
Çizelge 3.1 : B ₄ C tozunun özellikleri	29
Çizelge 3.2 : Başlangıç toz karışımlarının oran ve miktarları	34
Çizelge 4.1 : %5 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.....	40
Çizelge 4.2 : %10 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.....	40
Çizelge 4.3 : %15 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor karbürün yapısı.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 2.2 : Bor-karbon faz diyagramı.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 2.3 : B/C oranının B ₄ C seramiklerinde sertliğe etkisi.	5
Şekil 2.4 : (a) Silisyum birim hücresi (elmas kristal yapılı), (b) Silisyum küp tetrahedral birim hücresi.	9
Şekil 2.5 : SiC SEM görüntüsü.	11
Şekil 2.6 : Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: Hegzagonal) yapıları.	12
Şekil 2.7 : Gradyan yapıdaki ve tabakalı fonksiyonel dereceli malzemelerin şematik gösterimi.	14
Şekil 2.8 : Fonksiyonel dereceli malzemelerin üretim proseslerine göre sınıflandırılması.	14
Şekil 2.9 : Çok kristalli malzemelerin sinterlenme mekanizmaları.	17
Şekil 2.10 : Toz sinterleme proseslerinin sınıflandırılması.	18
Şekil 2.11 : Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi.	20
Şekil 2.12 : Sıcak izostatik presleme örneği ile bir basınç kabı.	21
Şekil 2.13 : Spark plazma sinterleme ile üretimi mümkün olan malzeme grupları.	23
Şekil 2.14 : Partiküller arasında darbeli akım akışı.	23
Şekil 2.15 : Açık kapalı darbeli doğru akımın etkileri.	25
Şekil 2.16 : SPS sisteminin şematik gösterimi.	26
Şekil 3.1 : Precisa XB 220A hassas terazi.	30
Şekil 3.2 : Spectral Incucell etüv.	31
Şekil 3.3 : Spark plazma sinterleme cihazı.	31
Şekil 3.4 : Struers Labotom-5 kesme cihazı.	32
Şekil 3.5 : Struers Tegramin-25 parlatma cihazı.	32
Şekil 3.6 : AND GR-200 yoğunluk ölçme cihazı.	33
Şekil 3.7 : Leica VM-HT MOT sertlik ölçüm cihazı.	33
Şekil 3.8 : Rigaku MiniFlex XRD cihazı.	34
Şekil 3.9 : B ₄ C-Si fonksiyonel dereceli kompozit numunenin şematik gösterimi.	35
Şekil 3.10 : Sinterlenmiş bor karbür-silisyum numunesi.	35
Şekil 3.11 : Deney akış şeması.	37
Şekil 4.1 : Hacimce %5, %10, %15 Si içerecek şekilde hazırlanmış B ₄ C-Si toz karışımlarına ve saf B ₄ C başlangıç tozlarına ait X ışınları sonuçları.	39
Şekil 4.2 : Hacimce %5 Si içeren, 1500°C, 1600°C ve 1700°C sıcaklıklarında 40 MPa basınç altında sinterlenmiş tabakalı numunelere ait X ışınları analizleri.	40
Şekil 4.3 : 1700°C'de 40 MPa altında sinterlenmiş, hacimce %5, %10 ve %15 Si içeren tabakalı numunelerin X ışınları analizi.	41
Şekil 4.4: 1700°C'de 40 MPa altında sinterlenmiş numunelerin X ışınları analizi.	41

Şekil 4.5 : 1700°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında sinterlenerek üretilmiş Si katkılı tabakalı kompozitlerin Si katkılı tabakasına ve B ₄ C tabakasına ait ortalama sertlik değerlerinin Si içeriğine göre değişimleri.....	44
Şekil 4.6 : 1700°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında sinterlenerek üretilmiş Si katkılı tabakalı kompozitlerin Si katkılı tabakasına ve B ₄ C tabakasına ait kırılma tokluğu değerlerinin oluşan SiC hacmine göre değişimi.	45
Şekil 4.7 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B ₄ C bölgesi..	46
Şekil 4.8 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B ₄ C bölgesi.	46
Şekil 4.9 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B ₄ C bölgesi..	47
Şekil 4.10 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si içeren numunenin farklı tabakalarından alınan SEM görüntüleri. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B ₄ C bölgesi.	47
Şekil 4.11 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü .	48
Şekil 4.12 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X10.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.13 : 1700°C’de sinterlenmiş %5 Si katkılı numunenin parlak bölgelerinden alınmış EDS analizi.	49
Şekil 4.14 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.15 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X5.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	50
Şekil 4.16 : Zhixiao Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada SiC olduğu belirlenen nano partiküllerin gösterildiği SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.17 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.18 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.	51
Şekil 4.19 : 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5, %10, %15 Si katkılı numunelerin X2000 büyütmedeki SEM görüntülerinin karşılaştırılması. a) %5 Si katkılı, b) %10 Si katkılı, c) %15 Si katkılı numuneler.	52
Şekil 4.20 : Hacimce %5 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.....	53
Şekil 4.21 : Hacimce %10 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.....	53
Şekil 4.22 : Hacimce %15 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.....	53

BOR KARBÜR / BOR KARBÜR SİLİSYUM TABAKALI KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bor karbür seramikleri yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek elastik modü, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek kimyasal kararlılık ve aşınma dayanımının yanı sıra yüksek nötron absorplama kesit alanı gibi ilgi çekici özellikleri sebebi ile, kumlama nozülleri, metal işleme takım uçları, zırh malzemeleri, nükleer reaktör kontrol çubukları, nükleer atık depolama sistemleri gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Kovalent bağlı yapısından dolayı, bor karbürün sinterlenmesi çok yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektirmektedir. C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ gibi katkı malzemeleri, bor karbürün sinterlenme sıcaklığını düşürürken, mekanik özelliklerine de olumlu etki sağlar. Bu çalışmada, katkı malzemesi olarak silisyum tercih edilmiş ve bor karbür-silisyum kompozitlerinin mekanik özellikleri, sinterlenme davranışları ve mikroyapıları incelenmiştir.

Bu çalışmada farklı hacim yüzdelerinde silisyum katkısı içeren tabakalı yapıdaki fonksiyonel dereceli kompozitler spark plazma sinterleme metoduyla 1300-1725°C sıcaklıkları arasında, vakum ortamında, 40 MPa basınç altında üretilmiştir. Saf bor karbür taban üzerine hacimce %5, %10, %15 oranlarında silisyum metal tozu katkılı bor karbür tabakası eklenerek, yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip fonksiyonel dereceli kompozitlerin hangi sinterleme parametrelerinde elde edildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri yapıp, oluşan fazlar ve mikroyapılar X-ışınları analizi ve taramalı elektron mikroskopu kullanılarak incelenmiş, katkı maddesi ve sıcaklığın sinterleme davranışları üzerine etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda; kompozisyonun ve sinterleme sıcaklığının kompozitlerin yoğunluk değerlerinde etkili olduğu belirlenmiş, faz analizleri neticesinde sinterlenmiş yapıda silisyuma rastlanmamış, sadece B₄C ve SiC fazları tespit edilmiştir. SiC fazının yapı içinde yer yer aglomere olduğu görülmüştür. Yapıya ilave edilen hacimce Si miktarı arttıkça, difraksiyon paternlerindeki B₄C'ye ait pik şiddetinde düşüş gözlemlenmiştir.

Spark plazma sinterleme tekniği ile B₄C-Si tabakalı kompozitleri eldesinde ulaşılabilen en yüksek relatif yoğunluk %96,6 olarak ölçülmüştür. Bu yoğunluğa sahip numune, 1700°C'de, %10 silisyum katkısı ile vakum ortamında, 40 MPa basınç altında, 100°C/dk ısıtma hızıyla sinterlenerek elde edilmiştir. Malzemelerin teorik yoğunluğu, oluşan SiC fazının hacimce değeri göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır.

Mikrosertlik ölçümleri sonucunda, spark plazma sinterleme tekniği ile üretilmiş tabakalı kompozit malzemelerin B₄C tabakasına ait sertlik değerlerinin Si katkılı tabakaya ait değerlerden daha yüksek ve 28 GPa mertebesinde olduğu görülmüştür.

Kırılma tokluğu hesaplamaları indentasyon metoduyla, Palmqvist yaklaşım kullanılarak yapılmış, sonuçlar $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ cinsinden verilmiştir.

Mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri sonucunda, koyu renkli alanların B_4C , açık renkli alanların ise SiC olduğu tespit edilmiştir. Saf B_4C tabakası ve silisyum katkılı tabaka arasında difüzyondan kaynaklanan bir geçiş bölgesi olduğu ve bu bölgenin hacimce artan Si katkısı ile genişlediği gözlemlenmiştir.

Sinterleme davranışları incelenen malzemelerde, artan Si katkısı ile çekilmeye başlama sıcaklığının azaldığı, çekilme sıcaklık aralığının ise arttığı tespit edilmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE / BORON CARBIDE SILICON LAYERED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Boron carbide ceramics exhibit characteristic properties such as high hardness, high wear resistance, low density, high neutron absorbance at cross section, durability at high temperatures and high chemical resistance. These properties are only seen in maximum densified parts. However, due to covalent bonding of boron carbide ceramics, they need high sintering temperature and high pressure to obtain their unique properties. It is possible to produce boron carbide based composites which have similar properties as B_4C by adding some other components at lower sintering temperature and less pressure.

In this study, B_4C/B_4C-Si functional graded composites have been produced by adding different volume amount of silicon powder to boron carbide powder on a pure B_4C substrate by spark plasma sintering technique. It is preferred to sinter boron carbide with spark plasma system because of advantages of this system such as sintering at lower temperatures, at lower pressure and accomplishment on materials which are hard to be densified due to their chemical properties. SPS process is basically a modification of hot pressing and the fundamental difference is that high electric current passes directly through the pressing mould and powder compact, whereas a powder compact in a die-punch assembly is heated by external heating source in hot. Typically, the die-punch assembly in hot pressing is heated by external heating with the heating coils being placed around the inner wall of the vacuum chamber. On the contrary, the sample and die in the SPS process are heated by Joule's heating with the current passing partly through die and rest through the powder compact, depending on temperature and thermophysical properties of the powder compact. As far as the characteristics of the starting powders are concerned, conducting powders are heated by Joule effect and by heat transfer from the die-punch, while the nonconductive powders are heated only through the heat transfer from the die-punch. The SPS process utilizes pulsed high DC along with uniaxial pressure to enhance consolidation of powders. During the process, the combination of a low-voltage, high intensity pulsed DC and uniaxial pressure are simultaneously applied, which in turn offers the possibilities of using rapid heating rates and very short holding times to obtain highly dense samples.

Experiments have been done between 1300-1725°C temperatures with a 100°C/min heating rate in vacuum atmosphere. Physical, mechanical and microstructural characterisation of samples have been carried on. The density, hardness, flexural strength and fracture toughness of the samples were measured. Sintering behaviour of functional graded materials has been examined. The phases and microstructures of the composites were observed by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) analysis.

Boron carbide-silicon carbide composites have been produced with reaction of B_4C (Grade HP, H.C Starck, Germany) and silicon (Alfa Aesar) starting powders. The starting powders weighed according to include 5, 10, 15 vol.% of silicon powder. They were mixed by ball milling for 24 h with SiC milling balls in ethanol medium. The solvent was removed in an evaporator at $100^\circ C$ for 24 h. Boron carbide powder and boron carbide-silicon powder mixture were loaded to a graphite die to obtain a functional graded material with two-layered structure. A graphite sheet was inserted into the gap between the punches and mould. The graphite mould was covered with carbon heat insulators.

Samples were sintered using a spark plasma sintering apparatus (Dr. Sinter 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.). Before sintering process, a pressure of 7-8 MPa was applied at room temperature with hydraulic press to see the differentiation between layers of B_4C/B_4C -Si functional graded composite. Also this pre-pressure ensured the proper electric contact between powder and the graphite die. The heating process used 12:2 DC pulse sequence, implying that current was ON for 12 pulses and OFF for two equivalent time intervals.

The temperature of the spark plasma sintering process was measured with an optical pyrometer that was focused on the surface of the die. The current was controlled manually. The linear shrinkage of the specimens during the spark plasma sintering process was continuously monitored by displacement of the punch rods. The effect of the thermal expansion of the graphite punch rods with increasing specimen temperature was negligible. The sintered specimens were in the form of discs that were 50 mm in diameter and 4 mm thick, which were sand blasted in order to remove the graphite sheet.

The surfaces of the specimens were polished for further mechanical and microstructural characterizations. The variation in density, hardness, fracture toughness and microstructure of samples were investigated. Microstructures of spark plasma sintered samples have been examined by SEM technique. Bulk densities of the specimens were determined by the Archimedes' method, using distilled water as a wetting agent. Crystalline phases of the sintered specimens were identified by X-ray diffractometer in a 2θ range of $10-85^\circ$. The microstructures of the specimens were observed by scanning electron microscopy.

X-ray analysis of spark plasma sintered samples showed that, silicon carbide phase has been formed and residual silicon existence did not observed due to a reaction between silicon and boron carbide.

Theoretical density values are calculated according to SiC amount of samples. The maximum relative density of B_4C/B_4C -Si functional graded composites was measured as 96,6% at sintering parameters vacuum atmosphere, 40 MPa pressure, $1700^\circ C$ sintering temperature for B_4C/B_4C -10 vol. %Si composites.

Hardness and fracture toughness values of spark plasma sintered B_4C/B_4C -Si functional graded composites were measured and determined separately for both layers. Results showed that, hardness of B_4C layer is slightly increasing with Si addition to composite, whereas the hardness of the layer with direct addition of silicon is decreasing. The highest hardness values were measured at B_4C/B_4C -15 vol. %Si specimen which sintered at $1700^\circ C$ temperature with 40 MPa pressure. Fracture toughness of samples are calculated with Palmqvist indentation approach. It is

observed that, the layer with direct Si addition has higher fracture toughness than pure B₄C layer.

Effect of silicon addition to sintering behaviors of boron carbide has been investigated. It was found out that, with the addition of silicon, sintering temperature decreases.

1. GİRİŞ

Bazı ülkeler, maden kaynakları açısından doğalarından kaynaklanan avantajlara sahiptirler. Örneğin Arap ülkelerinin çoğu petrol, Şili bakır, Brezilya demir ve Türkiye bir bor ülkesidir. Dünyadaki bor rezervlerinin %73'ü ülkemizde bulunmaktadır [1].

Dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin çok büyük bir yelpazede kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolojik-ekonomik” unsur haline gelmiştir. Sahip olduğumuz bor yatakları zenginliği göz önünde bulundurulduğunda, bunun son derece önemli, stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gereği açıkça görülmektedir [2].

Ülkelerin kendi kaynaklarını kullanarak azami fayda sağlamaları için tek seçenekleri, onları katma değerlerini daha fazla yükseltecek nihai ürün haline dönüştürerek pazarlamalarıdır. Bu amaçla son yıllarda bor üzerine yapılan çalışmalara ağırlık verilmiş, kullanım alanlarının çeşitlendirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bor bileşiklerinin en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarından biri bor karbürdür.

Elmas ve bor nitrürden sonra en sert malzeme olan bor karbür (B_4C), düşük yoğunluk, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek ısı dayanımı ve nötron absorplama özelliklerine sahiptir. Fakat kırılgen yapısı ve bor-karbon atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağlardan dolayı geleneksel sinterleme yöntemleriyle yüksek yoğunluğa ulaşamaması, bor karbürün kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

Teorik yoğunluğa yakın bor karbür malzemeleri sıcak presleme, sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle ve en son teknolojilerden olan spark plazma sinterleme yöntemleri ile elde edilir. Spark Plazma Sinterleme (SPS) işlemi vakum veya argon atmosferi altında, grafit kalıplar kullanılarak sıcak presleme yöntemi ile 1900–2200°C sıcaklıkları arasında, SPS yöntemi ile ise yaklaşık 1700°C’de uygulanmaktadır [3].

Bu çalışmada, farklı bileşim yzdelelerinde B₄C ve Si kullanılarak, birden fazla tabaka halinde (functional graded material), kompozit numuneler SPS metoduyla üretilmiştir. Tabakalı kompozit malzemeler, iki veya daha fazla fazdan oluşan, bileşenlerinin yüzdesi hacimce veya ağırlıkça değişken olan; böylece kompozisyon, mikroyapı ve diğer malzeme özelliklerinin malzeme boyunca değişiklik gösterdiği bir yapıya sahiptir.

Üretilen kompozit numunelerin, yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş; değişen katkı yüzdesinin ve sinterleme sıcaklığının fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Faz dönüşümleri XRD ile, mikroyapılar SEM tekniği ile araştırılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Karbür

Bor karbür, kovalent bağlı, yüksek ergime noktasına sahip, düşük yoğunlukta, oldukça yüksek sertliği olan bir bileşiktir. Elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzeme olarak bilinmektedir. Bor karbür bileşiği 1858 yılında keşfedilmiştir. Ardından 1883'te Joly ve 1894'te Moissan tarafından hazırlanmış ve sırasıyla B₃C ve B₆C olarak isimlendirilmiştir [4]. B₄C kompozisyonu ise 1934 yılında Ridgway tarafından bulunmuştur [5]. Ticari bor karbür bileşiminin 4:1 bor:karbon stokiyometrisine yakın yapıda olması istenmektedir [6].

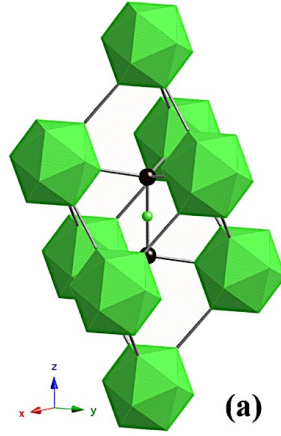
B₄C, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde, refrakter endüstrisinde, nükleer reaktörlerde, ekstrüzyon kalıplarında, kumlama nozüllerinde, metal matrisli kompozitlerde, katı füze yakıtlarında ve aşındırıcı olarak kullanılmaktadır.

Bor ve karbon atomları arasındaki oldukça kuvvetli kovalent bağlardan dolayı bor karbür, sinterlenmesi zor bir bileşiktir. Sinterleme davranışını ve mekanik özellikleri geliştirmek için C, Al, Fe, Ti, Si, Al₂O₃, ZrO₂ gibi katkıları eklenmektedir [7].

2.1.1 Bor karbürün yapısal özellikleri

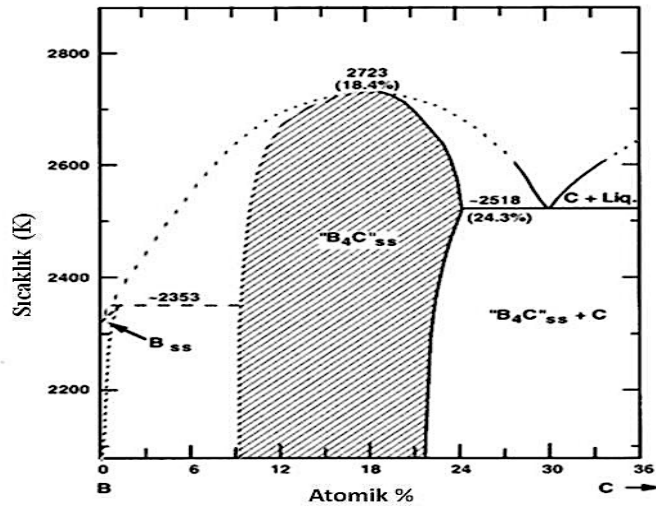
B₄C yapısının görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir. Karbon atomu, üç atom zincirinde ve icosahedralin bir parçası olarak yer almıştır. Tetragonal sp³ hibritleşmelerinden dolayı, merkez atomu bor olan zincirin diğer iki ucunu doldururlar. Bazı istisnai durumlarda iyonlaşmış karbon atomları merkezde yer alabilmektedir. Bağ yapma kıstaslarına göre en fazla iki atom icosahedrale katılabilir. Bor icosahedralinin, termodinamik açıdan kararlı kapalı kabuk yapısını oluşturmak için iki elektrona ihtiyacı vardır. Bu elektronlar karbon atomlarınca sağlanmaktadır [8].

B₄C'nin yapısı icosahedraldir. 12 atomlu kafes yapısını oluşturan bir polihedranın 20 yüzü, 12 eş dikmesi ve 12h simetrisi vardır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi bor karbür için bu icosahedrallerin merkezleri, rombohedralerin her bir köşesine yerleşmiştir [8].



Şekil 2.1: Bor karbürün yapısı [9].

B_4C için kabul edilen en yaygın model $B_{11}C$ icosahedrali ile C-B-C intericosahedral üniteleri arasındaki zincirdir. Bu nedenle bor atomlarının farklı yerleşimleri yapı açısından farklı iki faz oluşumunu mümkün kılar. Bunlar $B_{13}C_2$ veya $B_{12}(CBC)$ ile $B_{12}C_3$ 'tür. Bir icosahedraldeki bor atomunun, karbon atomuyla yer değiştirmesi ile $B_{11}C(CBC)$ yapısı oluşur. $B_{13}C_2$ ile karşılaştırıldığında, $B_{13}C_2$ ısıl kararlılık açısından daha iyi olup, sistemin tek normal ergiyen fazıdır. Bu fazların oluşum sıcaklığı ile ilgili yapılan çalışmalar $B_{11}C(CBC)$ fazının $1800^\circ C$ altında oluşmadığını, $2500^\circ C$ üzerinde oluşma olasılığını ortaya çıkarmıştır. Yapı içerisinde bulunabilecek aşırı boron, HNO_3 ve başka kimyasallarla uzaklaştırılamaması B_4C ile B arasında bir çözünürlük olduğunu ortaya çıkarmıştır [10]. Bor ve karbon için çizilmiş faz diyagramı Şekil 2.2'deki gibidir. Karbon oranının %8-20 arasında değiştiği bölge tek fazlı bölgedir.



Şekil 2.2: Bor-karbon faz diyagramı [11].

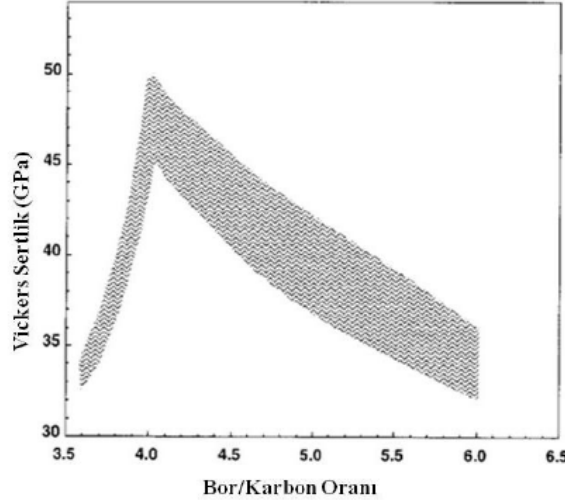
2.1.2 Bor karbürün yapıya bağlı olarak değişen özellikleri

Termal ve elektriksel iletkenlik, ısı kapasitesi, yoğunluk, sertlik gibi özellikler, bor karbürün yapısına bağlı olarak değişmektedir [12].

Bor karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. B_4C stokiometrisinin yoğunluğu $2,52 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Karbon ihtivasına bağlı olarak değişen yoğunluğu veren formül [13]:

$$\rho (\text{g/cm}^3) = 2,422 + 0,0048 (\% [\text{C}]) \quad (2.1)$$

Bor karbürün sertliği, kırılma tokluğu ve Young modülü, artan karbon miktarı ile artış göstermektedir. Karbon miktarı azaldıkça, C-B-C yapısındaki üç atomlu zincirin C-B-B yapısına dönüşümüne bağlı olarak kafes titreşim modunda oluşan değişimden dolayı malzemenin ısı kapasitesi artmaktadır [12]. Bor/karbon oranının B_4C seramiklerinde sertliğe etkisi, Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3: B/C oranının B_4C seramiklerinde sertliğe etkisi [14].

%20 karbon içeren bor karbürde ısı iletkenlik, kristal yapıdaki seramiklerin karakteristik özelliği olarak, sıcaklık düşüşü ile azalmaktadır. Fakat daha düşük karbon oranlı bor karbürün ısı iletkenliği amorf malzemelere benzer şekilde, görece düşük ve görece sıcaklıktan bağımsız davranır. C-B-C zincirleri C-B-B zincirlerine dönüştüğünde titreşimsel enerji transferi kristal malzemelerdeki gibi olmaktan çıkıp amorf malzemelerdeki gibi davranmaya başlar. Böylece termal iletkenlik düşer, çünkü B-B bağları, C-B bağlarına oranla daha zayıftır [12]. Bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: B₄C'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

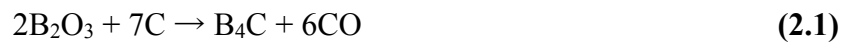
Mol Ağırlığı (g/mol)	55,25	
Renk	Siyah	
Teorik Yoğunluk (kg/m ³ · 10 ⁻³)	2,52	
Ergime Sıcaklığı (°C)	2470	
Kristal Yapısı	Rhombohedral	
Latis parametreleri	a (nm)	0,561
	b (nm)	-
	c (nm)	1,212
Termal Genleşme Katsayısı α (10 ⁻⁶ /K)	298–773 K	4,78
	773–1273 K	5,54
	1273–1773 K	6,02
	1773–2273 K	6,53
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	298–773 K	28,0
	773–1273 K	16,0
Mikro sertlik (1N) (GPa)	31,5	
Young Modülü, E (GPa)	427	
Poisson Oranı, ν	0,17–0,21	
Eğme Mukavemeti, σ _{eğme} (MPa)	340	
Basma Mukavemeti, σ _{basma} (MPa)	1660	
Çekme Mukavemeti, σ _ç (MPa)	73	
Kırılma Tokluğu (MPa · m ^{1/2})	2,9–3,7	
Elektriksel Direnç, ρ × 10 ⁸ (Ω · m)	~1000	

2.1.3 Bor karbürün kimyasal özellikleri

Bor karbür, bilinen en kararlı bileşiklerdendir, asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyona girmez. HF-H₂SO₄ veya HF-HNO₃ asit karışımlarında çok uzun süre bekletildiğinde çok az çözünme gösterirler. Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [10].

2.2 Bor Karbürün Üretimi

2.2.1 Bor oksitin karbon ile redüksiyonu

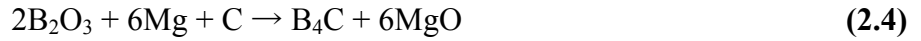


Proses endotermiktir (ΔH=1812 kJ/mol). Reaksiyon 2.2 ve 2.3'te gösterildiği gibi iki basamaktan oluşur.



B_2O_3 ve C karışımı elektrik ark fırınına yerleştirilir. Merkez bölge 2200°C - 2500°C sıcaklığına ulaşır ve $\text{B}_{4,3}\text{C}$ kompozisyonuna yakın bir karbür kompozisyonu oluşur. Daha sonra erimiş karbür kırılır ve son kullanım için gereken tane boyutuna öğütülür. Öğütme sırasında oluşan kirlilik liç yardımıyla ayrıştırılır [13].

2.2.2 Karbon siyahı varlığında bor oksitin magnezyum ile redüksiyonu



Fırın 1000°C - 1200°C 'de ya da direkt olarak tutuşma noktası ile başladıktan sonra kullanılabilir. Reaksiyon kuvvetle ekzotermiktir. Magnezyum oksiti, borürler (MgB_2 vb.) ve reaksiyona girmemiş Mg metalini sistemden uzaklaştırmak için son ürün H_2SO_4 ya da HCl ile ve daha sonra da sıcak su ile yıkanır. İnce tane boyutlu ($0,1 \mu\text{m}$) stokiometrik karbür direkt olarak elde edilir. Bu toz vakum atmosferinde ısı işlem gördükten sonra (1600°C , 10-2 mbar, 2 saat), serbest karbon, azot ve magnezyum sistemden tamamen uzaklaşır. Elde edilen toz atritör yardımıyla öğütülür [13, 4].

2.3 Bor Karbürün Şekillendirilmesi

Bor karbür ve silisyum karbür gibi kovalent seramik malzemelerin tam olarak yoğunlaştırılması ve saf tek fazlı şekle getirilerek şekillendirilmesi oldukça zordur [15]. Fakat bor karbüre sinterlemesini kolaylaştırmak için bazı ilave malzemeler katıldığı takdirde, yoğunlaşma sıcaklığı düşer, oksidasyon ve termal şok dayanımı artar ve tane büyümesi engellenir. Böylece mekanik özellikler iyileşir. Fakat yapılan katkılar safsızlığa neden olduğundan bu tür bor karbürler nükleer kullanımlar için uygun değildir. Bunun yanında bor karbürün sinterlenmesi için kullanılan Al, Si, Ti ve Fe gibi katkılar tane sınırlarında bulunarak sert seramiğin özelliklerini düşürmektedir. Oksit olmayan SiC, TiC, TiB_2 gibi seramikler B_4C ' nin sinterlenmesinde etkili yerleri olduğu bilinmektedir. Fakat tam yoğunluk sağlanması için, ikinci fazın büyük oranlarda eklenmesi ya da daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılması gerekmektedir. Ayrıca, çok az miktarlarda eklenen oksitlerin (Al_2O_3 , SiO_2) oksit olmayan seramiklerin sinterlenmesinde çok etkili olduğu

gözlemlenmiştir [16]. Karbon fazlası, ideal özellikleri karşılamayan bir kompozite yol açar [15].

Basınçsız sinterleme metodunun, yüksek yoğunluklu bor karbür üretimi için uygun olmadığı görülmüştür. Sıcak presleme, sıcak isostatik presleme gibi sinterleme metotları ile teorik yoğunluğa ulaşabilen bor karbür üretilmiştir [4,16]. Basıncın, tanelerin yeniden düzenlenmesi ve por eliminasyonu sayesinde yoğunlaşmayı arttırdığı gözlemlenmiştir [17].

Günümüzde kullanımı artan bir metot olan spark plazma sinterleme (SPS), bor karbür sinterlemesi için dikkate değer özelliklere sahiptir. Spark plazma sinterleme, tek eksenli basınç ve güçlü doğru akımın kombinasyonu ile malzemeleri yoğunlaştırmaya yarayan bir sinterleme metodudur [18,19]. Diğer metotlara göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede, yüksek özelliklere sahip, görece küçük tane boyutlu malzemeler üretilmesini sağlar [18,20]. Uygulanan akım yoğunlaşma prosesine doğrudan katkıda bulunur ve ilgi çekici özelliklere sahip bir malzeme oluşması sağlanır [4].

SPS metodunda, düşük porlu seramikler genellikle sinterleme katkıları (C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂) eklenmesiyle ya da reaksiyon sinterlemesiyle elde edilmektedir. Bor karbürün katkı maddesi olmadan sinterlenmesi, nadir yapılan çalışmalardandır.

Günümüzde tüm ticari bor karbür parçaları sıcak presleme veya az da olsa sıcak izostatik presleme ardından yapılan sinterlemeyle üretilmektedir. 10 µm'dan ince tozun tipik sıcak presleme koşulları 2100°C'de, 35 MPa basınç altında, 30 dakika süreyle gerçekleşir [15].

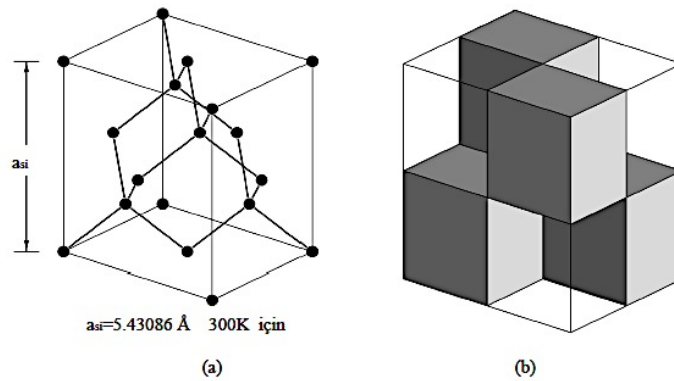
2.4 Bor Karbüre Eklenen Sinterleme Katkıları

Saf bor karbürü %80 teorik yoğunluğun üstüne sinterlemek çok zor olduğundan, çeşitli ikincil fazlar sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkıları olarak ilave edilmiştir. Yine de birçok sinterleme katkısına rağmen çoğunlukla tamamen yoğunlaştırılmış B₄C eldesi için, sıcak presleme işleminin 2200°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. B₄C sinterlemesinde ilk önemli gelişme sıcak preslemeden önce yapıya az miktarda karbon ilave edildiğinde gözlenmiştir [7].

Al, Fe, Ti, B, TiB₂ ve SiC gibi katkılar da sinterleme davranışını ve mekanik özellikleri farklı oranda iyileştirmek üzere kullanılmıştır. Düşük ergime sıcaklığına sahip metalik fazların ilavesi, genellikle sert seramiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerini düşürdüğünden tercih edilmemektedir. Ayrıca B₄C'nin sinterleme özelliklerini geliştirmek üzere SiC, TiC, WC ve BN gibi oksit olmayan seramiklerin ilavesi de sınırlıdır [7].

2.5 Silisyum

Silisyum, Si sembolüyle gösterilen, ametal karakterli bir elementtir. Yıldız ve meteorlarda da çok bulunan silisyum, dünya kabuğunun % 27,6 sı gibi büyük bir kısmını meydana getirir. Atom numarası 14 olan silisyumun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Silisyumda bir kovalent kristal içinde her silisyum atomu 4 valans elektronunu en yakın dört komşu atomuyla paylaşır. Sonuç olarak, kristal yapısı tetrahedral yapıya sahiptir. Bir silisyum atomu her bir tetrahedronun ve çevresindeki dört en yakın komşu silisyum atomlarının merkezine yerleşmiştir. Oda sıcaklığında herhangi silisyum atomunun ve dört en yakın komşu atom arasındaki mesafe 2.3516 Å'dur. Silisyumun kristal yapısı elmas hücre yapısına benzer ve bir kristalin şekli de karbonu andırmaktadır. Silisyumun kristal yapısı Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Silisyumun tekrarlanan birim hücre görünümü Şekil 2.4(a)'da x, y ve z yönlerinde gösterilmiştir. Silisyum tetrahedral, bütün birim hacmini doldurmaz. Fakat sadece Şekil 2.4(b)'deki gibi küp yapılarını oluşturur [21].



Şekil 2.4: (a) Silisyum birim hücresi (elmas kristal yapılı), (b) Silisyum küp tetrahedral birim hücresi [21].

2.6 Silisyum Karbür

Silisyum karbür, doğada bileşik olarak bulunmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona, oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Silisyum karbür genel özellik olarak; 3,2 gr/cm³ özgül ağırlığa, 27.4 GPa sertliğe, 40.1 molekül ağırlığına, 5x10⁻⁶/°C ısı genleşme katsayısına, 126 W/m²K ısı iletkenliğe ve kullanılabilir bir elektriksel dirence sahiptir [15]. Bu malzeme; çok sert, aşındırıcı bir malzeme olup, yüksek sürünme mukavemetine sahiptir. İndirgen atmosferde, erozyon ve kimyasal etkileşimlerine karşı mükemmel bir direnç gösterir [15].

Silisyum karbür refrakter uygulamalarındaki özellikleriyle iyi bilinmektedir. Mükemmel bir termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Çizelge 2.2’de silisyum karbüre ait özellikler verilmiştir.

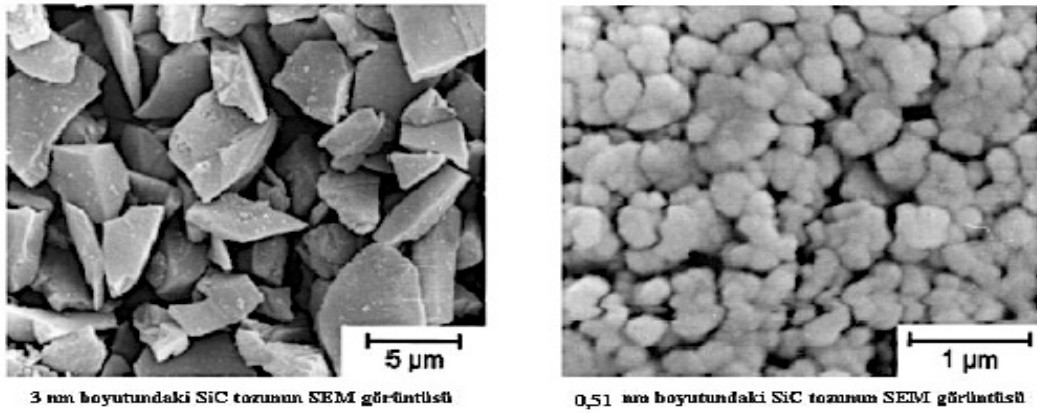
Çizelge 2.2 : Silisyum karbürün özellikleri [22].

Kompozisyon	SiC
Molekül Ağırlığı	40,097
Renk	Saf ise sarıya yakın yeşil (Bor, azot veya alüminyum katkısı renkte değişikliğe sebep olabilir)
Yoğunluk (g/cm ³)	α -SiC(6H): 3,211 β -SiC: 3,214
Ergime Sıcaklığı	\approx 2545°C’de dekompoze olur
Isıl iletkenlik (W/m. °C)	α -SiC: 41,0 β -SiC: 25,5
Vickers Sertliği (GPa)	24,5-28,2
Elastisite Modülü (GPa)	441-475
Kayma modülü (GPa)	192
Kırılma Mukavemeti (MPa)	350-600
Kimyasal dayanımı	Oda sıcaklığında inerttir

Silisyum karbür Şekil 2.2’de verilen özellikler sonucunda yüksek bir termal şok dayanımı sergiler. Termal iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta ticari silisyum karbür elde etmek zordur; çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar veya reaksiyon bağlamada kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller [23].

Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan birisidir. Mukavemetinin sınırlanması kristalit aglomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış

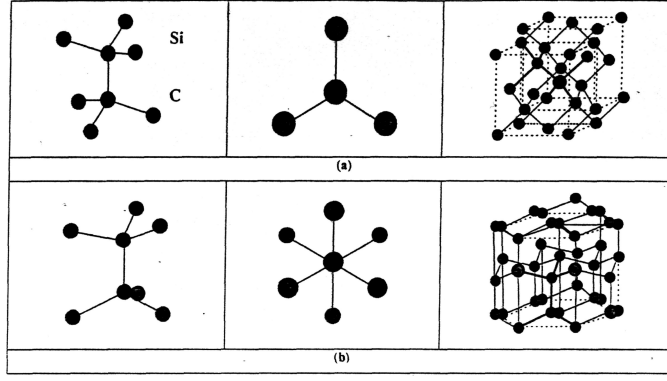
tanelere ve porozite gibi farklı hatalara bağlıdır. Silisyum karbürün ticarilesmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Acheson silisyum karbürün sertliğini keşfettiği zaman elması dahi kesebilecek bir yetenekten bahsetmişti. Bu yetersiz bir açıklama dahi olsa silisyum karbür en etkili aşındırıcılardan birisidir. Bor karbür kadar sert değildir ancak kabuksal bir bileşim sergileyerek malzeme sıyırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Silisyum karbürün sertliği kristalografik yönlere, varolan safsızlıklara ve parlatılmış yüzeyler gibi farklı durumlara bağlı olarak değişir. Ölçüm ortamı dahi sertliği etkileyebilir [15]. Silisyum karbüre ait SEM görüntüleri Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 : SiC SEM görüntüsü [23].

2.6.1 Silisyum karbürün kristal yapısı

Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür, Şekil 2.6'da görülen iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların biri; 1400-1800°C' da oluşan "β" formundaki kübik yapı, diğeri ise; 2000°C' da oluşan "α" formundaki hegzagonal kristal yapıdır [24]. "β" kristal yapısında olan silisyum karbür, sinterleme esnasında 2000°C'ye yakın sıcaklıklarda, kübik yapıdan, "α" formundaki hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir [24]. Silisyum karbürün en yaygın kullanılanı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni; "3C" kübik yapılı β-SiC dür. 4H, 6H, 15R gibi diğeri tipleri ise; α – SiC kristal yapıdadırlar [24].



Şekil 2.6: Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: Hegzagonal) yapıları [25].

2.6.2 Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

Silisyum karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan çok yerlerde kullanılmakla birlikte, genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, abrasif ve sinter amaçlı olmak üzere, üç ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Yüksek saflıktaki (yeşil renk) silisyum karbür, mühendislik seramiklerde sinter amaçlı uygulamalarda yer bulurken, saflığın % 97.5 veya daha düşük olması durumunda, söz konusu malzeme abrasif ve refrakter amaçlı çalışmalarda değerlendirilir. Saflığın % 90'ın altına düşmesi durumunda ise, metalurjik uygulamalarda kullanıldığını görebiliriz. Yüksek performans seramiklerinde, sertlik, kimyasal saflık ve aşınma dirençli karakteristiklerinden dolayı reaksiyon sinterlenmiş ve sinterlenmiş silisyum karbür tercih edilir. Bu uygulamalardan bir çoğu, kimyasal işlem endüstrisi için kaplamalar ve valfler, hidrosiklonlar, lens kalıpları, sprey kurutma için aşınma plakalarıdır. Aşınma, erozyon dirençli silisyum karbür uygulamaları ise havacılık endüstrisinde pompa, taşıma, yağ, yakıt deposu, pompa malzemeleri ve kalıplarda uygulama alanı bulur. Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde de yüksek sıcaklık roket bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır [26].

Ayrıca seramik motorlarda ve turboşarj kısımlarda silisyum karbür uygulamaları deneme aşamasındadır. Türbin motorlarında uygulamaları artmaktadır. Silisyum karbür bilgisayar çiplerinde de kullanılır. Yüksek termal iletkenliklerinden dolayı uzay teknolojisinde lazer aynaları olarak kullanılmakta ve savunma sanayinde çalışmalar yapılmaktadır. Silisyum karbürün balistik etki dayanımı düşük olmasına rağmen, seramik zırh malzemesi olarak da uygulamaları mevcuttur [26,15].

2.7 Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitler

Silisyum karbürün özellikle mükemmel termal şok dayanımı, oksidasyon dayanımı, yüksek kırılma tokluğunun; bor karbürün sertlik, aşınma dayanımı ve düşük yoğunluk gibi özelliklerinin birleşmesiyle silisyum karbür ve bor karbür tozları farklı oranlarda karıştırılarak arzulanan özelliklerde değişik amaçlar için kullanılmaktadır [27]. Bor karbür bu tip uygulamalar için uygun bir malzemedir ancak gevrek olması, düşük ısı dayanımı, yüksek sıcaklıklarda mukavemet azalması ve düşük termal şok dayanımı bor karbürün negatif yönleridir [28, 29]. Bor karbürün kompozitteki varlığı elde edilen ürünün özelliklerini etkilemektedir. Kompozitteki bor karbür miktarının artması sinterlenmiş üründe yoğunluğun düşmesine, oksidasyon dayanımının azalmasına ancak daha hafif bir kompozit oluşmasına yol açar [30, 31]. Ayrıca bu tür kompozitler yüksek ısı dayanımı ve çarpmaya karşı mukavemet sergilemektedir [32].

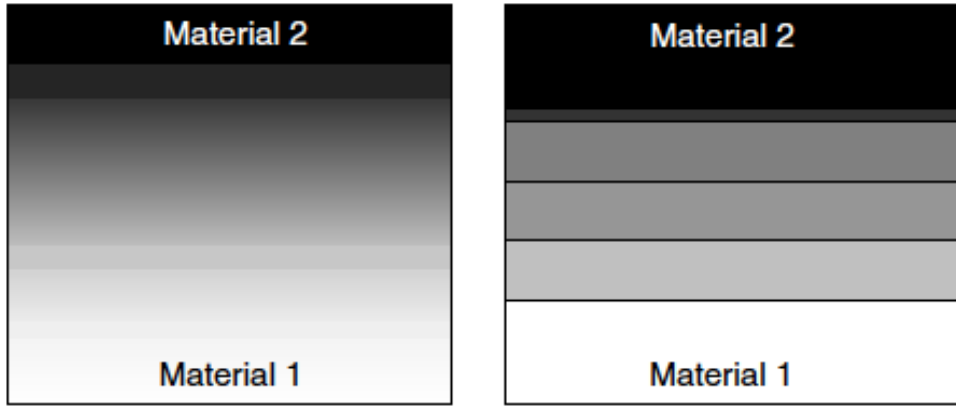
B₄C-SiC kompozit malzemeleri çok sert olmalarından dolayı zırh malzemesi olarak kullanılabilir. Bu malzemelerin kırılma dayanımları azaltılarak balistik özellikleri önemli ölçüde artırılabilir. N. Orlovskaya ve arkadaşları B₄C-%30 SiC tozlarının karışımından oluşan kompozitler arasına B₄C tozlarını yerleştirerek tabakalı bir yapı oluşturmuşlardır. Tabakalı bu kompozit B₄C-SiC tabakasında yüksek basma kalıntı gerilmesi ve B₄C tabakasında ise yüksek germe kalıntı gerilmesi içerecek şekilde dizayn edilmiştir. Kalıntı gerilmeler tabakaların kompozisyonu ve kalınlıklarıyla kontrol edilmektedir. Bu lamine kompozitler tozların karıştırılıp öğütülmesini, haddelenip sıcak preslenmesini içermektedir. Bu çeşitli kuvvetli arayüze B₄C-SiC lamineleri yüksek kırılma tokluğu ve yüksek koruma kapasitesi sağlar [28].

2.8 Fonksiyonel Dereceli Malzemeler

Fonksiyonel dereceli malzemeler, karakterizasyonları, özellikleri ve üretim metotları açısından malzeme biliminin hızla gelişen alanları arasındadır.

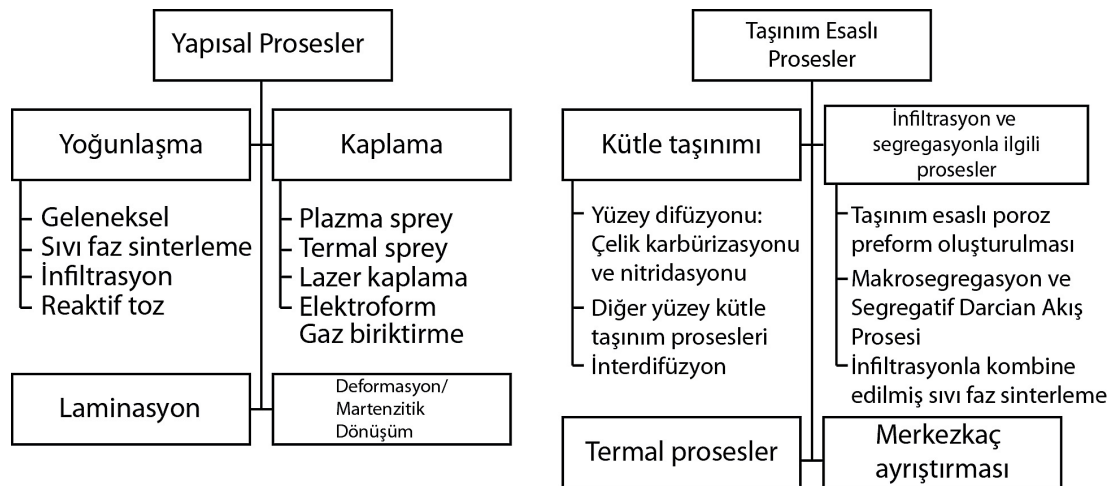
Fonksiyonel dereceli malzemeler, 1980'li yılların başlarında, tekrar kullanılabilir roket motorları için üretilmiş metalik-seramik kompozitlerde sürtünmeyi azaltmak ve termal stresi minimize etmek düşüncesi çerçevesinde Japonya'da ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, dünya çapında araştırma aktiviteleri başlamış ve bu teknoloji metallere, seramiklere, organik kompozitlere uygulanmıştır [33].

Fonksiyonel dereceli malzemeler, teknik olarak bir malzeme grubunu oluşturmazlar, daha ziyade malzemelerin yapısal düzenlenmesi için geliştirilmiş bir mühendislik yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın en verimli kullanılabildiği durum, kompozit olarak kullanılacak iki malzemenin birbiri ile çelişen özellikler sergilemesi istenmesidir (Korozyona karşı kaplamalarda yüksek sertlik ve yüksek tokluk gereksinimi gibi) [34]. Fonksiyonel dereceli malzemelerin kompozit olduğu söylenebilir, fakat bu yapı, geleneksel monolitik malzemelerde de mikroyapı çeşitliliği gösterecek biçimde uygulanabilir. Bu malzemeler, diğer kompozit malzemelerde olduğu gibi ayırt edilebilir tane sınırları içermezler. Bu yüzden mekanik ve termal stresin azaltılması konusunda ümit vericidirler [33]. Fonksiyonel dereceli malzemeler, Şekil 2.7'deki gibi tabakalı ve difüzyon ile oluşmuş gradyanlı bir yapıda üretilebilirler.



Şekil 2.7: Gradyan yapıdaki ve tabakalı fonksiyonel dereceli malzemelerin şematik gösterimi [34].

Fonksiyonel dereceli malzeme üretimi şekil 2.8'deki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.8: Fonksiyonel dereceli malzemelerin üretim proseslerine göre sınıflandırılması [34].

2.9 Sinterleme

Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların ergime sıcaklığının $2/3$ ' ünün altındaki sıcaklıklarda bağlanmasını ve böylece kompaktlaştırılmış tanecikler arasındaki porların azaltılmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleri ile oluşabilir. Bazı durumlarda da sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde, bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile kendini gösterir [35].

Seramik tozlarının sinterlenmesi esnasında başlangıç partikülleri arasındaki porlar kapanarak birbirine yakın taneler arasında güçlü bir bağlanma oluşur. Buna bağlı olarak da malzemede boyutça çekilme meydana gelir. Sinterlemede yoğunlaşma için itici güç serbest enerji değişimi, katı-gaz arayüzeylerinin eliminasyonu sonucu yüzey enerjisinin azalmasıdır. Mikroskobik boyutlarda malzeme transferi eğik yüzeylerdeki serbest enerji değişimi ve basınç farklılıkları sonucu gerçekleşmektedir [36].

2.9.1 Sinterleme aşamaları

Sinterleme genellikle partiküllerin birleşmesi ve porozitenin yok olması gibi fiziksel değişimlerin sırasıyla gerçekleşmesi ile meydana gelmektedir. Sinterleme aşamaları ve bu aşamalarda gerçekleşen önemli fiziksel değişimler Çizelge 2.3'te verilmiştir [36]. Başlangıç aşamasında, partiküllerin hareketi ile birbirine yakın taneler arasındaki temas noktaları artar ve bu şekilde boyun oluşumu sağlanır. Temas noktalarında yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay gerçekleşmektedir [36, 37].

Sinterlemenin ikinci aşaması ara aşama olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada, daha önce partiküller arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelmekte, porozite azalmakta ve partiküller birbirlerine daha da yakınlaşmaktadır. Bu da malzemede azalan porozite miktarı ile doğru orantılı olarak çekilmenin artmasına neden olmaktadır. Genellikle sinterleme esnasında en çok çekilme görülen aşama bu aşamadır [36, 37]. Sinterleme aşamaları ve sinterleme sırasında meydana gelen değişimler Çizelge 2.3'te görülebilir.

Çizelge 2.3: Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler.

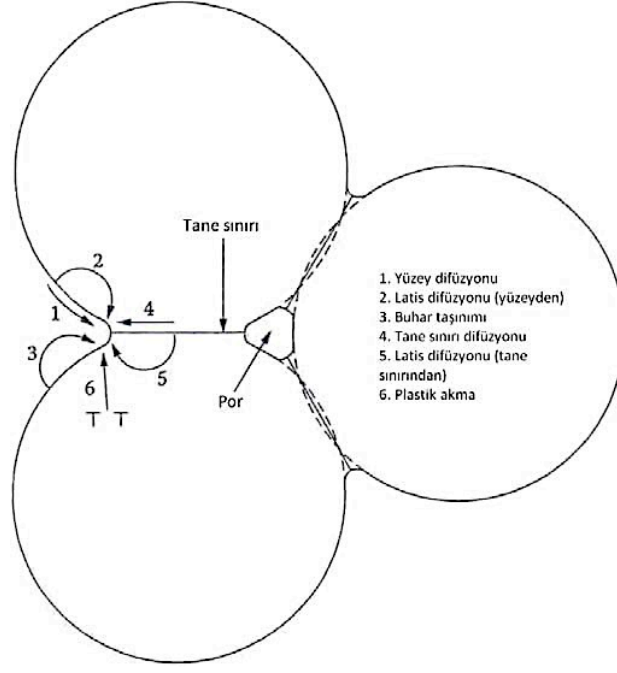
Sinterleme Aşamaları	Fiziksel Değişimler
1. Aşama (Başlangıç Aşaması)	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi
	Partiküller arası boyun oluşumu
2. Aşama (Ara Aşama)	Boyun bölgesinin gelişimi
	Tane büyümesi
	Yüksek oranda çekilme
	Devamlı porların oluşumu
3. Aşama (Son Aşama)	Tane büyümesinin devam etmesi
	Devamsız porların oluşumu
	Tane sınırı porlarının eliminasyonu

Son aşama porların tamamen kapanması ve tane büyümesi ile ilgilidir. Bu aşamada, partiküller arasında kalan porlar, tane sınırlarındaki difüzyon ile kapanmaktadır. Tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi porların kapanmasına yardım etmektedir. Eğer tane büyümesi çok hızlı gerçekleşirse tane sınırları daha çabuk hareket etmekte ve taneler arasında izole olmuş porlar kalmaktadır. Tane büyümesinin devam etmesi durumunda, porların eliminasyonu, porlar tane sınırlarından uzaklaşacağı için imkânsız olacaktır [36, 37].

İyi bir sinterleme için, hızlı tane büyümesi aşamaları da dahil, gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gereklidir. Sinterleme esnasında gözenek hacmi azalır ve gözenekler düzgünleşir. Gözenek küreselleşmesi meydana gelirken gözeneklerin yerini tane sınırları alır [37].

2.9.2 Sinterleme mekanizmaları

Farklı sinterleme metotları, farklı mekanizmalar aracılığı ile yoğunlaşma sağlayabilmektedir. Seramik malzemelerin veya kompozitlerin üretim süreçleri esnasında mikroyapının kontrol edilmesi istenen özelliklerin elde edilmesinde önem taşımaktadır. Seramik üretimi komplekstir ve bazı faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörler sıcaklık, basınç, atmosfer, süre gibi üretim koşulları ve saflık, tane boyut dağılımı, tane şekli, yüzey alanı gibi kullanılan hammadde özellikleri olmak üzere iki ana grupta toplanabilir [37]. Temel olarak seramiklerin sinterlenmesinde üç itici güç vardır. Bunlar partiküllerin şekli, boyutu, yüzey serbest enerjisi, dışarıdan uygulanan basınç ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır [38]. Seramikleri de içine alan çok kristalli malzemelerin sinterlenmesi temel olarak altı farklı mekanizma ile kontrol edilmektedir. Bu mekanizmalar birbirine temas eden üç tane için şematik olarak Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.9: Çok kristalli malzemelerin sinterleme mekanizmaları [38].

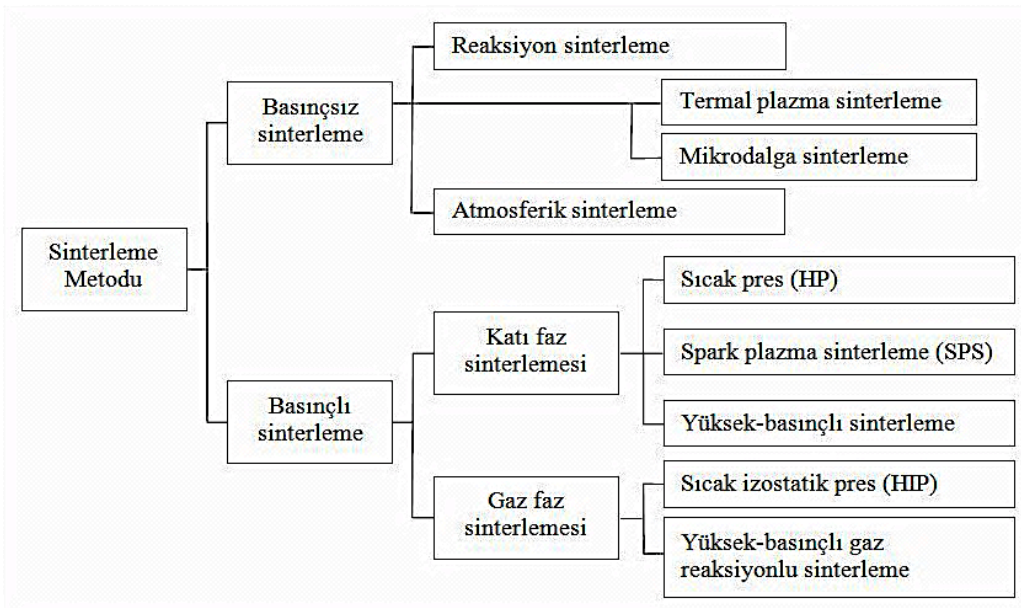
Bu altı mekanizmadan tümünde partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması görülmektedir. Böylelikle sinterleme esnasında toz kompaktının mukavemeti artmaktadır. Bu mekanizmalardan 1, 2 ve 3 ile gösterilen yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine latis difüzyonu ve buhar fazı taşınımında, yoğunlaşma olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Tane sınırı difüzyonu ve tane sınırından porlara gerçekleşen latis difüzyonu (4 ve 5), çok kristalli seramiklerin sinterlenmesinde en önemli yoğunlaşma mekanizmalarıdır. Dislokasyon hareketi ile gerçekleşen plastik akma (6) boyun oluşumu ve yoğunlaşma ile sonuçlanır ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde etkindir. 1, 2 ve 3 ile gösterilen yoğunlaşmanın gerçekleşmediği mekanizmalar sinterleme esnasında ihmal edilemezler. Bu mekanizmalar etkin olduğunda, sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır ve yoğunlaşma hızı düşer [38].

Sinterlemenin başlangıç aşamasında tane büyümesi yüzey difüzyonu ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu, yüzey difüzyonundan daha etkin hale gelir ve tane büyümesine katkıda bulunur. Bu nedenle sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi meydana gelmektedir. Nano boyutlu tozların sinterlenmesi esnasında yüzey difüzyonunun yoğunlaşmaya etkisi daha fazladır. Nano boyutlu partiküllerin sahip oldukları geniş yüzey alanı (yüksek yüzey serbest enerjisine ve sinterleme için yüksek itici güce sahip olduğundan) sinterleme esnasında tane / por

yapısının oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Seramiklerin sinterlenmesi esnasında porlar kapanır ve taneler yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu ile büyür [39].

Sinterlemede itici güç yüzeydeki birleşik parçacıklarının serbest enerjisinin düşürülmesidir. Enerjideki düşüş, gövdenin yoğunlaşmasını sağlayan atom difüzyonu (tanelerin içinden porlara malzeme taşınımı) ya da mikroyapının irileşmesi ile tamamlanır. Sinterleme sırasında yüksek yoğunluklara ulaşabilmek bakımından, önemli problemlerden biri tane büyümesinin yoğunlaşmanın itici gücünü düşürmesidir. Bu etkileşim bazen sinterlemenin yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki bir yarış olduğu şeklinde vurgulanır. Yoğunlaşmayı sağlayacak difüzyonun baskın olduğu sistem yüksek yoğunlukta bir numunenin üretimini destekleyecektir. Eğer tane büyümesi baskın olursa yüksek poroziteli bir yapının üretimi desteklenmiş olacaktır.

Sinterleme, temel olarak basınçlı ve basınçsız sinterleme olarak iki kategoriye ayrılır. Toz sinterleme proseslerinin sınıflandırılması, Şekil 2.10'da verilmektedir.



Şekil 2.10: Toz sinterleme proseslerinin sınıflandırılması [40].

2.9.2.1 Katı faz sinterleme

Saf ve tek fazlı malzemeler için en kolay durumdur. Sistem malzemenin ergime sıcaklığının 0,5–0,75 katındaki bir sıcaklığa ısıtılır. Tozlar erimez, partiküller bir araya gelir ve üretimde gerekli olduğu üzere, katı fazda atomik seviyedeki difüzyon

ile yapıdaki poroziteyi azaltırlar. Bu tip sinterleme genel olarak katı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Katı faz sinterlemesi en kolay sinterleme yöntemi olsa da, gerçekleşen proses ve etkileşimler oldukça karmaşıktır [38].

Sinterleme sırasındaki etkin makroskopik itici güç, yüzeylerle ilişkili fazla enerjinin düşmesidir. Bunun ilk yolu ortalama partikül boyundaki artış sayesinde ortaya çıkan ve tane büyümesine yol açan toplam yüzey alanındaki azalmadır ya da katı buhar arayüzlerinin ortadan kalkması sonucu oluşan sınırlardaki özel alan ve bunu takip eden ve yoğunlaşmaya yol açan tane büyümesidir. İki mekanizma genellikle birbirlerini tetikler. Eğer yoğunlaşmaya yol açan atomik prosesler baskın çıkarsa porlar küçülür ve zamanla yok olur ve yapı çöker. Ancak tane büyümesine sebep olan atomik prosesler daha hızlı gerçekleşirse hem porlar hem taneler zamanla büyür [41]. Katı faz sinterlemesi, yüzey alanında küçülmeye önayak olurken, katı malzemedeki çekilme artar ve daha mukavim bir malzeme elde edilir [38].

2.9.2.2 Sıvı faz sinterleme

Katı faz sinterlemedeki yaygın problem, tane büyümesinin yoğunlaşma prosesini bastırması ve sonucunda yüksek yoğunluklarda malzeme elde etmekteki zorluktur. Yüksek yoğunlukta numune elde etmedeki zorluk genellikle kovalent bağlı seramiklerde gözlemlenir. Bir çözüm yolu, herhangi bir katkı malzemesi kullanılarak, tane sınırlarında, sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşumunu sağlamaktır. Bu yöntem sıvı faz sinterlemesi olarak isimlendirilir. Sıvı faz kendi başına boşlukları doldurmak için yetersizdir fakat malzemenin taşınımı için bir difüzyon yolu oluşturur. Sıvı fazın varlığı sinterleme prosesini daha karmaşık hale getirir ama endüstride sıvı faz sinterlemesinin geniş yer edinmiş olması ile faydası bilimseldir [40].

2.10 Basınç Yardımlı Sinterleme

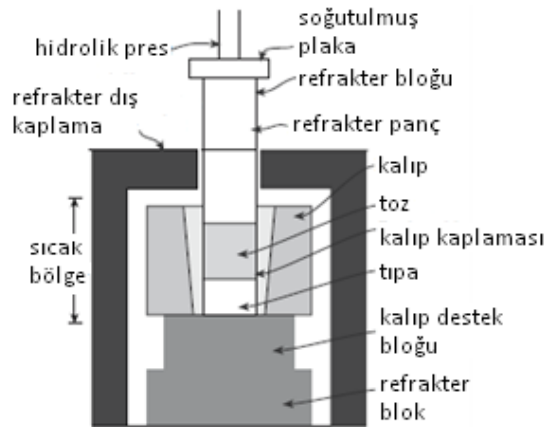
Yetersiz yoğunlaştırma zorluğunun diğer bir çözümü ise hem katı faz, hemde sıvı faz sinterleme esnasında malzemeye bir dış basınç uygulanmasıdır. Basınç yardımlı sinterleme; sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme örnekleri ile iyi bilinen basınçlı sinterleme metodudur. Uygulanan basıncın etkisi, tane büyümesi hızını etkilemeden yoğunlaşma için itici güçlerin arttırılmasıdır. Fakat basınç yardımlı sinterlemenin dezavantajı üretim maliyetlerindeki artıştır. Basınçlı

sinterleme yöntemleri, genel olarak basınçsız sinterleme yöntemlerine göre daha iyi sonuç verir ve yeni malzemelerin araştırmaları ve geliştirilmeleri için kullanılan bir metottur [15].

2.10.1 Sıcak presleme

Yoğunluğu artırma prosesini geliştirmek için basınç yoluyla bir kuvvetin uygulamaya konması oldukça yaygındır. Sıcak presleme teknikleri, sıcaklığın ve basıncın birleştirilmesi ile hızlı ve kontrollü yoğunlaşma için kullanılır [41]. Yoğunlaşma oranının geliştirilmesi aynı zaman geleneksel sinterlemeye göre sıcak preslemede daha düşük sıcaklıklarda sinterleme ve daha kısa sinterleme süresinin uygulanabileceği anlamına gelir [40].

Sıcak preslemede, sıcaklık ve basınç, kalıp içindeki toz yada şekillendirilmiş numuneye uygulanır. Kullanılan fırına bağlı olarak, 10-75 MPa arası basınç uygulanırken, işlem sıcaklığı 2000°C'den daha yüksek olabilir. Grafit, diğerlerine nazaran pahalı olmayan, kolay şekillendirilen ve yüksek sıcaklıklarda sürünme dayanımı çok iyi olan bir malzeme olduğu için en yaygın bilinen kalıp malzemesidir. Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi şekil 2.11'de gösterildiği gibidir [40].

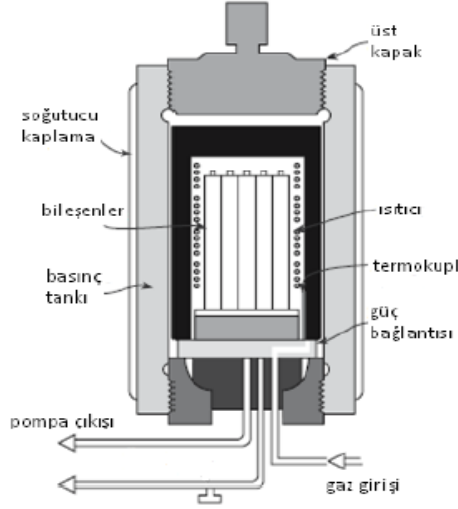


Şekil 2.11: Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi [38].

2.10.2 Sıcak izostatik presleme

Son yıllarda, sıcak izostatik presleme en hızlı yaygınlaşan ticari basınç destekli sinterleme tekniğidir [42]. Sıcak izostatik presleme yöntemi 1950'lerde Battelle Institute (USA) tarafından icat edilmiştir [43]

Sıcak izostatik presleme metodu, tozun deforme olabilen bir kabın içine doldurulması, vakumlama ve kabın kapatılması ve sonrasında sistem içerisine konarak istenilen sıcaklık ve basıncın uygulanması basamaklarını içerir [42]. Şekil 2.12’de sıcak izostatik presleme sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



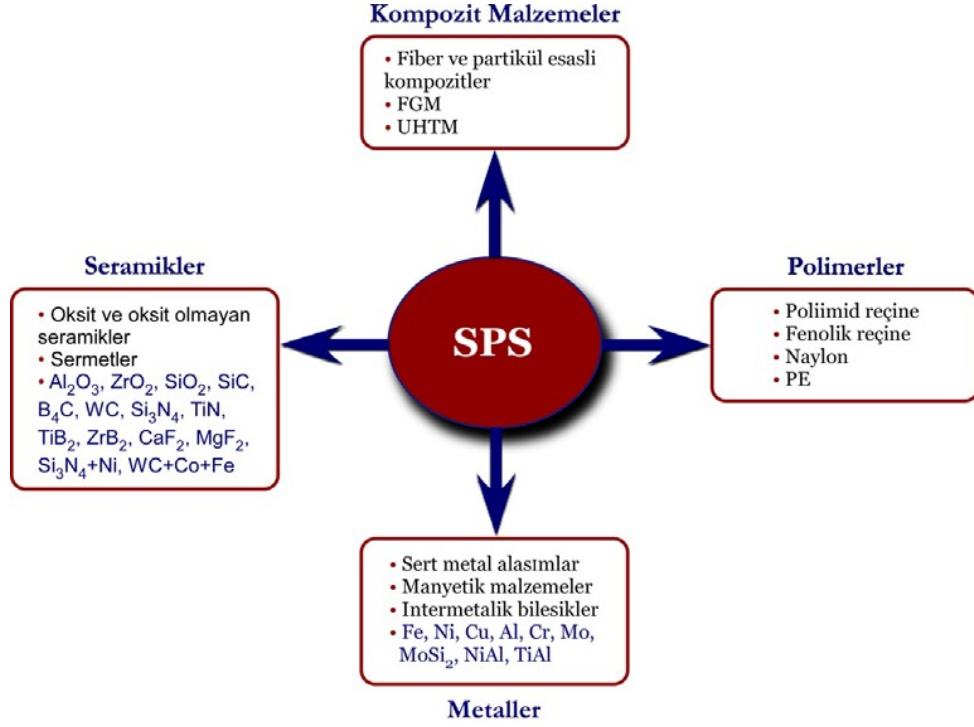
Şekil 2.12: Sıcak izostatik presleme örneği ile bir basınç kabı [38].

Sıcak izostatik preslemeye alternatif olarak, sıcak izostatik presleme kalıbı kullanılmadan sinterleme yapmak için, numune geleneksel sinterleme ile ön yoğunlaştırma işlemine tabi tutulup, porların kapanması işlemi gerçekleştirilebilir. Basıncı sağlayacak gaz bir kompresör ile sisteme verilerek istenilen gaz basıncına ulaşılır ve numune sinterleme sıcaklığına ısıtılır. Gaz basıncının arttığı süreç sonunda gaz basıncı istenilen değere yükselir ve kalıp numunenin etrafına doğru çöker, böylece malzemeye eşeksiz basınç uygulanmış olur [38].

2.10.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

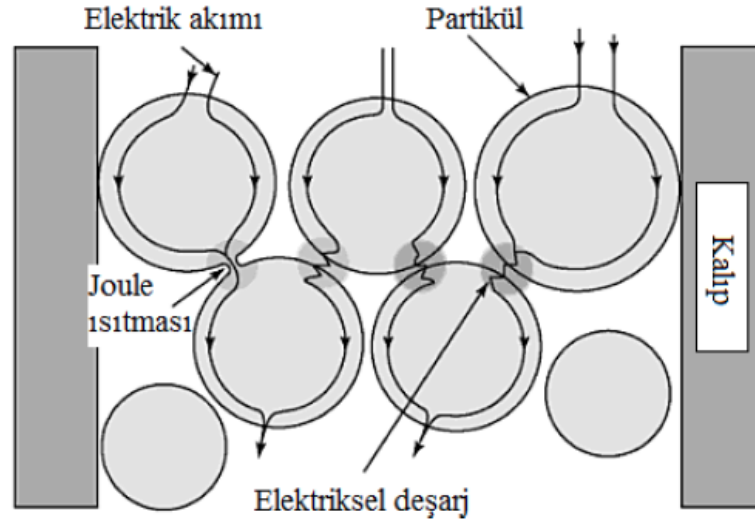
1930’lu yıllarda Amerika’da elektriksel enerjileme yöntemi kullanılarak malzeme prosesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ardından 1960’lı yıllarda Japonya’da darbeli akımın kullanıldığı sinterleme çalışmaları yapılmış ve spark sinterlemenin patenti alınmıştır. Ancak yapılan çalışmalar, endüstrideki eksiklikler ve yüksek maliyet yüzünden geliştirilememiştir. 1989 yılında ise düşük ve yüksek basınç uygulanarak malzeme üretimine olanak sağlayan, yüksek darbeli doğru akım geçirebilen spark plazma sentezleme sistemi geliştirilmiştir [23, 27].

SPS sistemi, uygulanan basıncın tek eksenli olması nedeniyle sıcak prese büyük benzerlik gösterirken, sisteme sağlanan ısı açısından farklıdır. Sıcak preste ısı, numune ve kalıbın etrafını çevreleyen ancak temas etmeyen bir dirençten yayınma yolu ile transfer olurken, SPS sisteminde birkaç volt ve cihazın kapasitesine bağlı olarak birkaç binler mertebesinde amperden oluşan akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanır ve kalıp doğrudan ısıtma direnci gibi davranır. Numune üzerine gönderilen akım, hızlı bir yoğunlaşmaya sebep olan, toz taneleri arasında kısa devreler, arkalar, kıvılcımlar ve oluşumu konusunda çeşitli fikir ayrılıklarının olduğu plazmaları oluşturur. SPS sistemiyle tane büyümesi oluşmadan birkaç dakika gibi çok kısa sürelerde tamamen yoğunlaştırılmış yapılar elde etmek mümkündür. Özellikle nano boyutlu tozların sinterlenmesi sırasında, sıcak presleme gibi geleneksel sinterleme yöntemlerinde toz boyutunun tane büyümesi sebebiyle sinterlenmiş üründe mikron seviyelerine yükselmesi, bu malzemelerden beklenen mekanik özelliklerin sağlamamasına neden olmaktadır [25,35]. Grafit kalıp ve numune direkt olarak yüksek bir darbeli akım ile ısıtıldığından, SPS prosesinde ısı verimi çok yüksektir. Isının homojen uygulanması, yüzey pürifikasyonu ve aktivasyonu sonucunda yüksek yoğunlukta ve kalitede, homojen sinterlenmiş çok çeşitli numuneler elde etmek mümkündür. SPS sisteminde açık-kapalı darbeli doğru akım kullanılması ile spark plazma, spark darbe basıncı, Joule ısınma ve elektrik alan difüzyon etkisi oluşturulmaktadır. Toz partiküllerinin yüzeyleri, darbeli doğru akım kullanılmayan geleneksel sinterleme proseslerine oranla daha kolay aktif hale gelmektedir. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı kolaylaştığı için düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde yoğun yapıda malzeme elde edilmesi mümkündür. Spark plazma sinterleme ile üretimi mümkün olan malzemeler; kompozit malzeme grubunda fiber ve partikül esaslı kompozitler, FGM, UHTM; polimer grubunda poliimid reçine, fenolik reçine, naylon, PE; seramik grubunda oksit ve oksit olmayan seramikler, sermetler; metal grubunda ise sert metal alaşımları, manyetik malzemeler ile intermetalik bileşiklerdir. SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları Şekil 2.13'te verilmektedir [40, 44].



Şekil 2.13: Spark plazma sinterleme ile üretimi mümkün olan malzeme grupları [40].

Akım kullanılan sinterleme sistemlerinde, geleneksel sinterleme sistemlerinden farklı olarak partiküllerin yoğunlaşması için gereken itici güç, güç kaynağınca oluşturulan doğru akımdan kaynaklanan ısınmanın direkt olarak taneciklere etki etmesi ve akım etkisi ile ısınan taneciklerin plastik deformasyonudur. SPS prosesinde partiküller arasında oluşan doğru akım akışı Şekil 2.14’te verilmektedir.



Şekil 2.14: Partiküller arasındaki darbeli akım akışı [19].

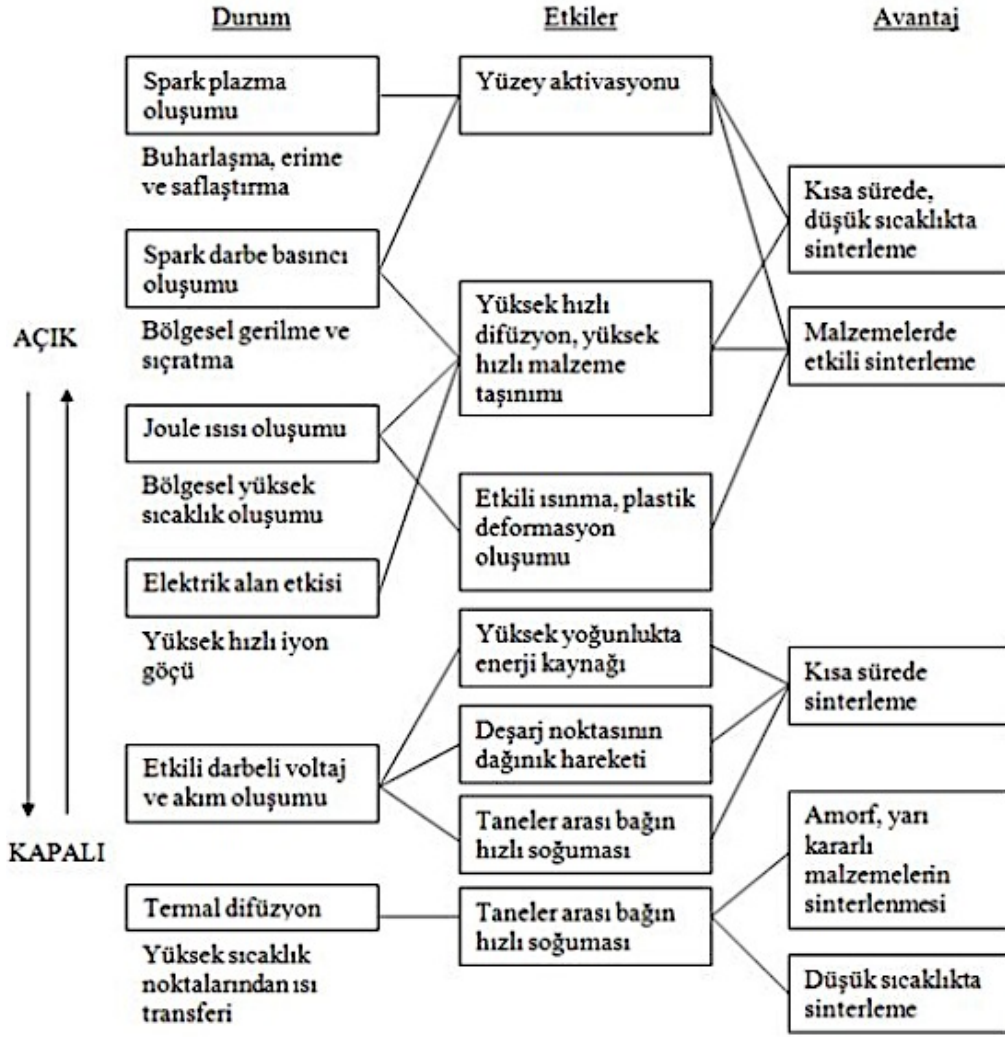
Taneler arası boşlukta veya partiküllerin temas noktaları arasında spark deşarjlar meydana geldiğinde anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Bu durum toz

partiküllerinin yüzeyinde buharlaşmaya ve erimeye neden olur ve partiküllerin temas noktalarının etrafında boyun oluşumu gerçekleşir.

SPS prosesi esnasında gerçekleşen ve malzeme taşınımında etkili olan parametreleri uygulanan yük, sinterleme gerilmesi (yüzey gerilimi) ve kararlı elektro-göç (steadystate electromigration) ile meydana gelen elektrik alanın difüzyona katkısı olarak sıralamak mümkündür. Elektro-göç, difüzyonun bir sonucudur ancak bu durumda elektrik alan tarafından etkin hale getirilir. Difüzyon için gerekli itici güçler malzemede yüksek seviyeli tane-porozite ve tane-tane etkileşim alanlarıdır [19, 44].

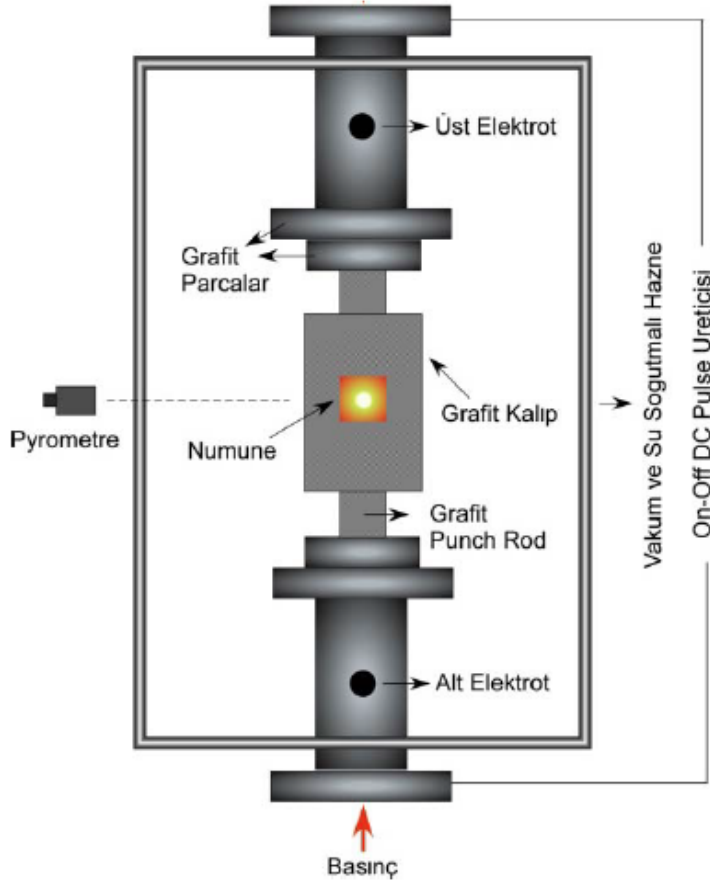
SPS sisteminde kullanılan darbeli doğru akım, toz partikülleri arasında spark deşarjları oluşturarak plazma oluşumuna neden olabilmektedir. Plazma oluşumu günümüzde halen tartışmalı olsa da mikroskobik düzeyde elektrik deşarjı prosesi kabul görmektedir. Çünkü toplam akımın bazen sıfır bazen ise çok az bir kısmı numuneden geçmektedir. Bu deşarj, darbeli doğru akımın oluşturduğu elektrik alandan kaynaklanmaktadır. Deşarjın şiddeti uygulanan darbeli akıma, tane ve por boyutu ile relatif yoğunluğa bağlıdır. Böyle bir deşarj prosesi mevcut ise, sinterlemenin başlangıç aşamasında, sistemin kapalı por durumuna ulaştığı noktada, yoğunlaşmaya önemli bir katkısı olacaktır. Tane sınırı difüzyonu ve göçü bu aşamadan sonraki hız belirleyen prosesler olmalıdır [35,36].

Spark plazma sinterleme metodunda uygulanan darbeli doğru akımın açık ve kapalı olmasının sinterlemeye etkileri olduğu düşünülmektedir. Açık olması durumunda spark plazma oluşumu gerçekleşir, yüzey aktivasyonu sağlanır ve kısa sürede, düşük sıcaklıkta sinterleme meydana gelir. Akım kapalıyken ise taneler arası bağın hızla soğumasıyla geleneksel yöntemlere göre daha kısa sürelerde sinterleme işleminin gerçekleşmesi sağlanmış olur. Akımın açık ve kapalı olmasının sinterlemeye etkileri Şekil 2.15'te verilmektedir.



Şekil 2.15: Açık-kapalı darbeleri doğru akımın sinterlemeye etkileri [19].

SPS sistemi Şekil 2.16’da görüldüğü gibi temel olarak tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı üst ve alt elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum / hava / gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeleri doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi, pozisyon veya yer değiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesi ve çeşitli güvenlik tertibatları ile kontrol panelinden oluşmaktadır.



Şekil 2.16: SPS sisteminin şematik gösterimi [40].

Deney sırasında SPS cihazına bağlı olan monitör sayesinde, akım, voltaj, sıcaklık, yer değiştirme, basınç değerleri görüntülenir ve kayıt altına alınır. Bu değerlerin takibi ile sinterlemenin başlangıcı ve bitişi gözlemlenebilmektedir [40].

SPS pek çok seramik ve özellikle kompozit uygulamalarının sinterlenmesi sırasında kayda değer oranda mikroyapı kontrolü sağlayan hızlı ve efektif bir yöntemdir. SPS'in geniş bir aralığa sahip proses parametreleri ve kısa sinterleme süresi, onu sinterleme döngüsünü kısa sürede optimize etmek için ideal bir araç kılmaktadır. Tane boyutunu küçültmenin yanı sıra, sistemde faz dönüşümünün kısıtlanması veya uçucu türlerin kontrol altında tutulabilmeside bir diğer avantajıdır. Spark plazma sinterleme ve benzeri sinterleme döngüleri ile elde edilen mikroyapılar kendi içinde tutarlı olup, ilave sinterleme mekanizmalarını olumsuz yönde etkilemez [40].

2.11 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler ve Katkı Malzemelerinin Etkisi

Sinterlenme ve tozun sinterlenmiş mikroyapısını etkileyen en önemli değişkenler malzeme faktörü ve proses değişkenleri olmak üzere iki ayrı grupta

sınıflandırılabilir. Malzemeye bağı olan değişkenler tozun kimyasal içeriği, tozun boyutu, tane şekli, toz boyut dağılımı, toz aglomorasyon derecesi ve benzeri parametrelerdir. Bu değişkenler tozun basılabilmesini ve sinterlenebilmesini etkiler. Bilhassa ikiden daha fazla toz içeren sıkıştırılmış yapılarda, toz karışımının homojenitesi en önemli etkendir. Homojenliği arttırmak için mekanik karıştırmanın yanında, sol-gel ve bir arada çöktürme gibi kimyasal yöntemler incelenmiş ve kullanılmıştır. Sinterlemeyi içeren diğer değişkenler ise genellikle termodinamik etkenler olmak üzere, sıcaklık, süre, atmosfer, basınç, sıcaklık ve soğutma hızıdır. Geçmişteki sinterleme çalışmalarının çoğunda sinterleme sıcaklığı ve süresinin sinterlenme kabiliyeti üzerine etkileri incelenmiştir. Fakat, asıl olarak sinterleme atmosferi ve basıncın etkisinin daha karmaşık ve önemli olduğu görülmüştür [30].

Sıcaklık, partikül boyutu, basınç, yoğunlaşma ve tane büyümesi sırasındaki gaz atmosferi gibi anahtar malzeme ve proses parametreleri iyice anlaşılmıştır. Proseslerin hızı, yüksek sıcaklık ve ince partikül boyutu ile iyileştirilebilir. Yoğunlaşma da dışarıdan uygulanacak basınç ile daha arttırılabilir. Son zamanlarda dikkat çeken konulardan biri ise mikroyapıdaki safsızlıkların etkisidir. Farkına varıldığı üzere, safsızlıklar yüksek yoğunluklara ulaşma kabiliyetini engelleyebilir ve layıkıyla ürünün son mikroyapısını kontrol edebilir. Daha önceleri de özetlendiği üzere, toz kalitesine ve kolloidal metotlarla tozların birleşmesine olan ilgi artmıştır [31].

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

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

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, farklı bileşim yüzdelerinde bor karbür ve silisyum metal tozu kullanılarak birden fazla tabaka halinde kompozitler üretilmiştir. Saf bor karbür taban üzerinde %5, %10 %15 silisyum katkılı bor karbür, 1300°C ve 1725°C sıcaklıkları arasında spark plazma tekniği ile sinterlenerek, oluşturulan numunelerin yoğunlaşma davranışları incelenmiş, faz ve mikroyapı analizleri yapılmış; yoğunluk, vickers sertliği, kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Numuneleri hazırlarken kullanılan hammaddeler HP kalite H.C. Starck marka bor karbür tozu ve Alfa Aesar marka -325 mesh silisyum metal tozudur. B₄C tozunun özellikleri Çizelge 3.1’de, Si tozunun özellikleri de Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.1: B₄C tozunun özellikleri.

HP Kalite B ₄ C	
B:C oranı	3,85
C	%21,8
N	%0,7
O	%1
Fe	%0,05
Si	%0,15
Al	%0,05
Diğer	%0,5
Spesifik yüzey alanı	6-9 m ² /g
Ham yoğunluk	1,5-1,7 g/cm ³
Boyut dağılımı	
%50	2,5 µm

Çizelge 3.2: Silisyum tozunun özellikleri.

Si	%99,8
Al	%0,09
Ca	%0,008
Fe	%0,04
D ₅₀	4,29 µm

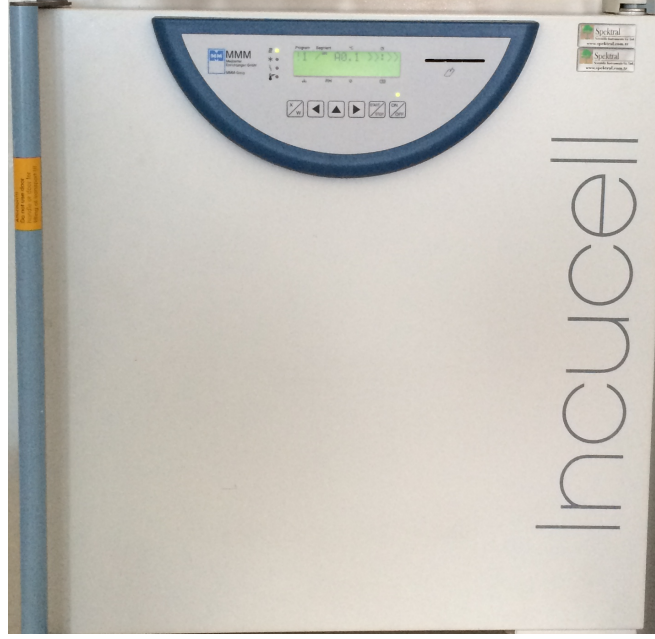
3.2 Kullanılan Cihazlar

Toz hazırlama sırasında ağırlık ölçümleri için Şekil 3.1’de görülen Precisa marka XB 220A model dört dijital hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Precisa XB 220A hassas terazi.

Toz hazırlama işlemi, polietilen şişelerde etanol içerisinde 6 mm çaplı SiC bilyalar kullanılarak bilyalı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımının yapısında bulunan etanolün uçurulması için Şekil 3.2’deki Spektral Incucell etüv kullanılmıştır. Granülasyon işlemi 150 µm aralıklı elek vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Spectral Incucell etüv.

Sinterleme sırasında grafit kalıplar kullanılmış, numunenin kalıba direkt temasını engellemek amacıyla toz ile kalıp arasına grafit folyolar yerleştirilmiştir. Kalıba yerleştirildikten sonra, hidrolik preste 7-8 MPa basınç uygulanan başlangıç malzemesi, ardından Şekil 3.3'teki Dr. Sinter 7.40 MK VII spark plazma sinterleme cihazına yerleştirilerek sinterlenmiştir.



Şekil 3.3: Spark plazma sinterleme cihazı.

Sinterleme işleminden sonra numuneler karakterizasyona hazırlanmak üzere Şekil 3.4'teki Struers Labotom-5 kesme cihazında elmas disk yardımı ile kesilmiştir.



Şekil 3.4: Struers Labotom-5 kesme cihazı.

Numuneler, yapılacak testler için Şekil 3.5'te görülen Struers Tegramin-25 numune hazırlama cihazında yüzey parlatma işlemine tabii tutularak hazırlanmıştır.

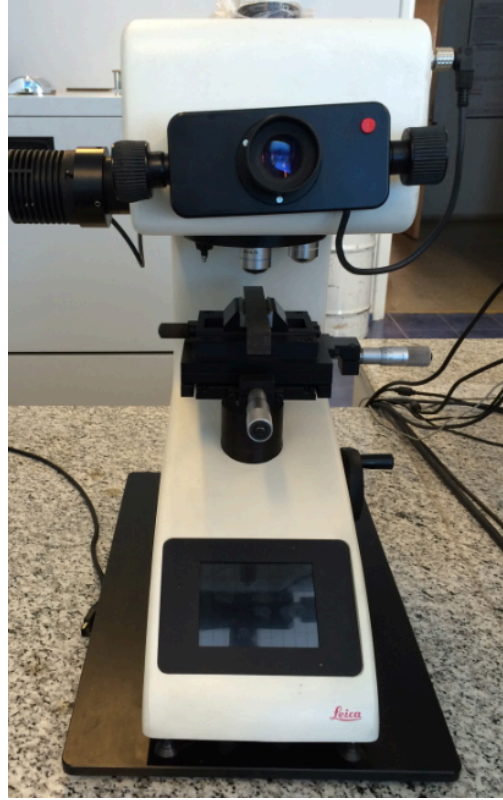


Şekil 3.5: Struers Tegramin-25 parlatma cihazı.

Testler için hazırlanan numunelerin yoğunlukları Şekil 3.6'da verilen AND marka GR-200 model yoğunluk ölçüm cihazında Archimed prensibi ile ölçülmüş, sertlik değerleri ise Şekil 3.7'de verilen Leica VM-HOT sertlik ölçüm cihazında elde edilmiştir.



Şekil 3.6: AND GR-200 yoğunluk ölçme cihazı.



Şekil 3.7: Leica VM-HT MOT sertlik ölçüm cihazı.

XRD analizi 10-85° arasında 30 kV akım altında gerçekleştirilmiş, Şekil 3.8'deki Rigaku MiniFlex XRD cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.8: Rigaku MiniFlex XRD cihazı.

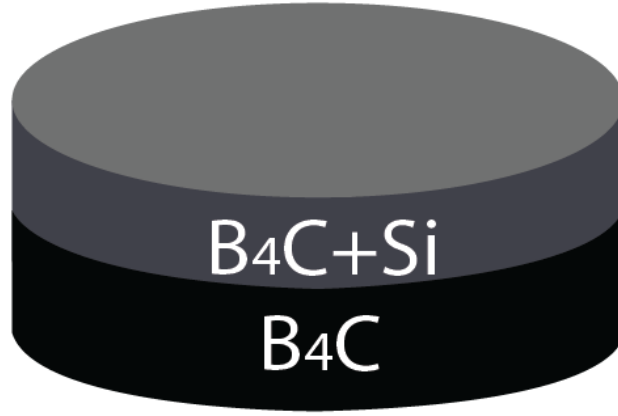
3.3 Deneylerin Yapılışı

İki tabakalı olarak hazırlanacak numunlerin alt tabakasında yer alacak saf B₄C tozu ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır. Üst tabakası için ise hacimce %95-5, %90-10, %85-15 oranında hazırlanması planlanan B₄C-Si tozları, etanol ortamında SiC bilyalar kullanılarak 24 saat boyunca bilyalı değirmende karıştırılmış, homojen bir karışım sağlandıktan sonra etanolün uçurulması için etüvde 100°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Granüle edilen tozlar, sinterleme için hazır hale gelmiştir. Başlangıç toz karışımlarının miktarları, çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3: Başlangıç toz karışımlarının oran ve miktarları.

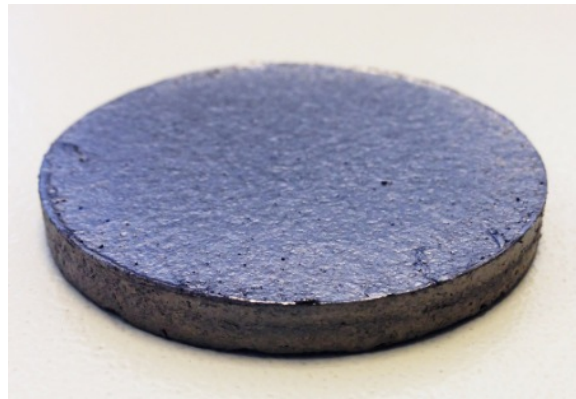
1. Tabaka			2. Tabaka	
hac. Si Oranı	Si Miktarı (g)	B ₄ C Miktarı (g)	B ₄ C Oranı	B ₄ C Miktarı
%5	0,455	9,396	%100	9,891
%10	0,91	8,901	%100	9,891
%15	1,36	8,407	%100	9,891

Saf bor karbür ve bor karbür-silisyum karışımı olarak hazırlanan tozlar, Şekil 3.9'daki gibi 5 cm çaplı; 2 mm bor karbür, 2 mm bor karbür-silisyum olmak üzere 4 mm kalınlığında nihai ürünler oluşturulacak şekilde tartılmıştır.



Şekil 3.9: B₄C-Si fonksiyonel dereceli kompozit numunenin şematik gösterimi.

Sinterleme işlemi vakum altında gerçekleştirilmiş, en dışta karbon battaniye, içerisinde grafit kalıp, kalıpla numunenin birbirine yapışmasını engellemek için de grafit folyo kullanılmıştır. Saf bor karbür, kalıba döküldükten sonra tabakaların birbiri ile fiziksel karışımının engellenmesi amacıyla hidrolik pres ile 7-8 MPa basınç uygulanmıştır. Uygulanan basınç sonrası bor karbür-silisyum karışımı dökülüp, spark plazma sinterleme cihazına yerleştirilmiştir. Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmekte olup, çalışma için seçtiğimiz basınç daha önce yapılmış çalışmalardan hareketle 40 MPa'dır. %5, %10, %15 hacim yüzdelerinde silisyum içeren numunelerin her biri 100°C / dk ısıtma hızı ile 1600°C, 1650°C ve 1700°C'de 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numune Şekil 3.10'da görülmektedir. Sinterlenen numuneler elmas disk ile kesildikten sonra yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri yapılmış, XRD ve EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 3.10: Sinterlenmiş bor karbür-silisyum numunesi.

Yoğunluk ölçümleri cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Sinterleme sonucunda gerçekleşen reaksiyonlardan sonra elde edilen fazların oranları baz alınarak teorik yoğunluklar hesaplanmış ve aşağıdaki formül yardımıyla relatif yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

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

d_1 = numunenin ölçümler sonunda ortaya çıkan yoğunlukların ortalamasını,

d_2 = numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanan teorik yoğunluğu,

d_R = elde edilen relatif yoğunluğu ifade eder.

Numune yüzeyleri karakterizasyon için Struers Tegamin-25 marka numune hazırlama cihazında kaba zımparalama, ince zımparalama ve nihai parlatma işlemlerinden geçirilmiştir. Ardından X ışınları cihazı ile faz analizi yapılmıştır.

Her sıcaklık değerinden en yüksek yoğunluğa sahip numunelerin kırık yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Numunelerin sertlik değerleri Leica VM HT MOT mikrosertlik cihazında 1 kg yük uygulanarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu değerleri ise eşitlik 3.2'de verilen Palmqvist yaklaşımı ile indentasyon metodu kullanılarak hesaplanmıştır [45].

$$K_C = 0,0264 \cdot (H_V \cdot a) \cdot (E/H_V)^{0,4} \cdot (l^{-0,5}) \quad (3.2)$$

K_C : Kırılma tokluğu ($MNm^{-3/2}$)

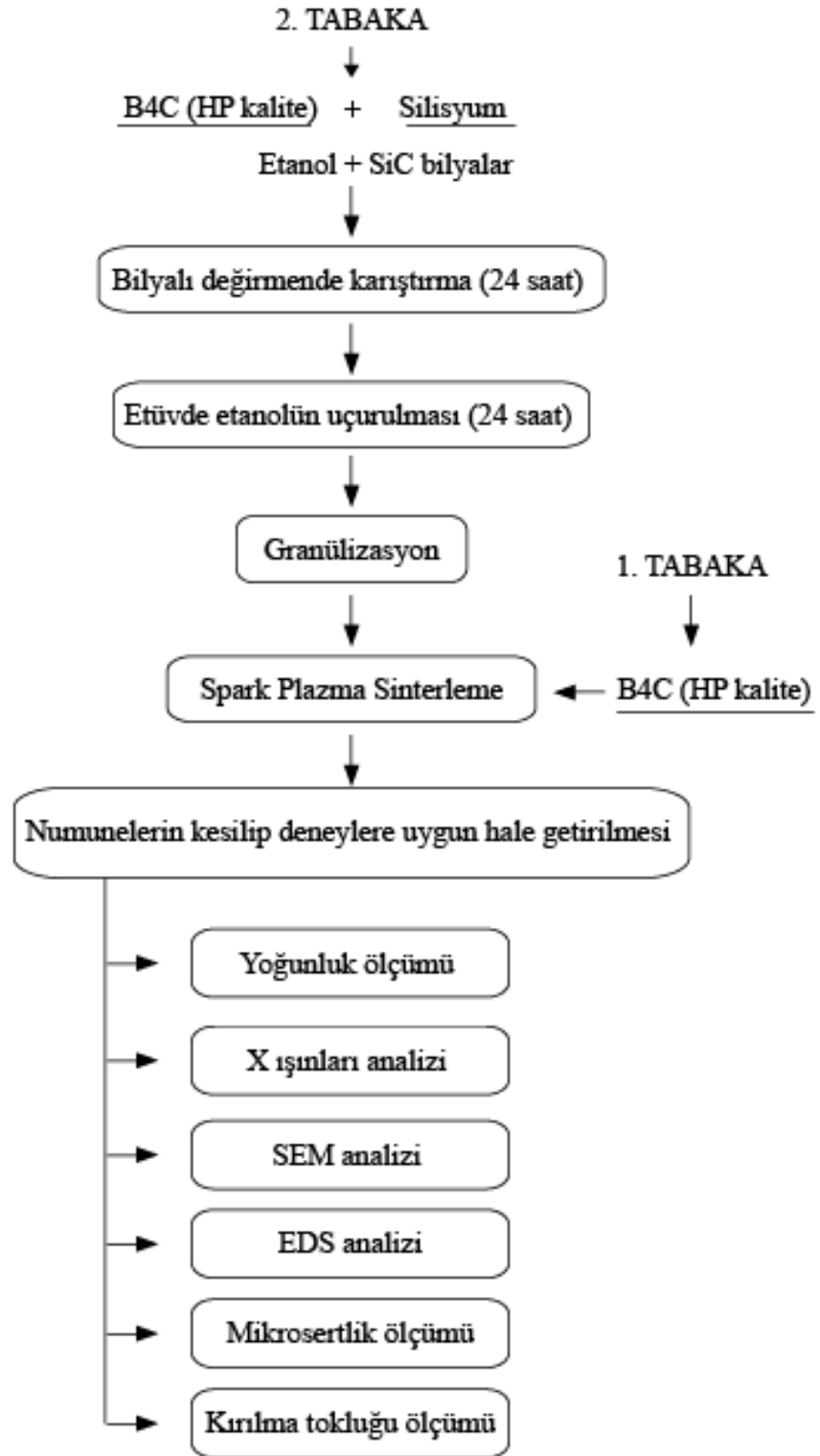
E : Elastisite modülü

H_V : Vickers sertlik değeri

a : Köşegen uzunluğunun yarısı

l : Palmqvist çatlak uzunluğu

DeneySEL çalışmalar sırasında izlenen proses akış şeması, Şekil 3.11'deki gibidir.

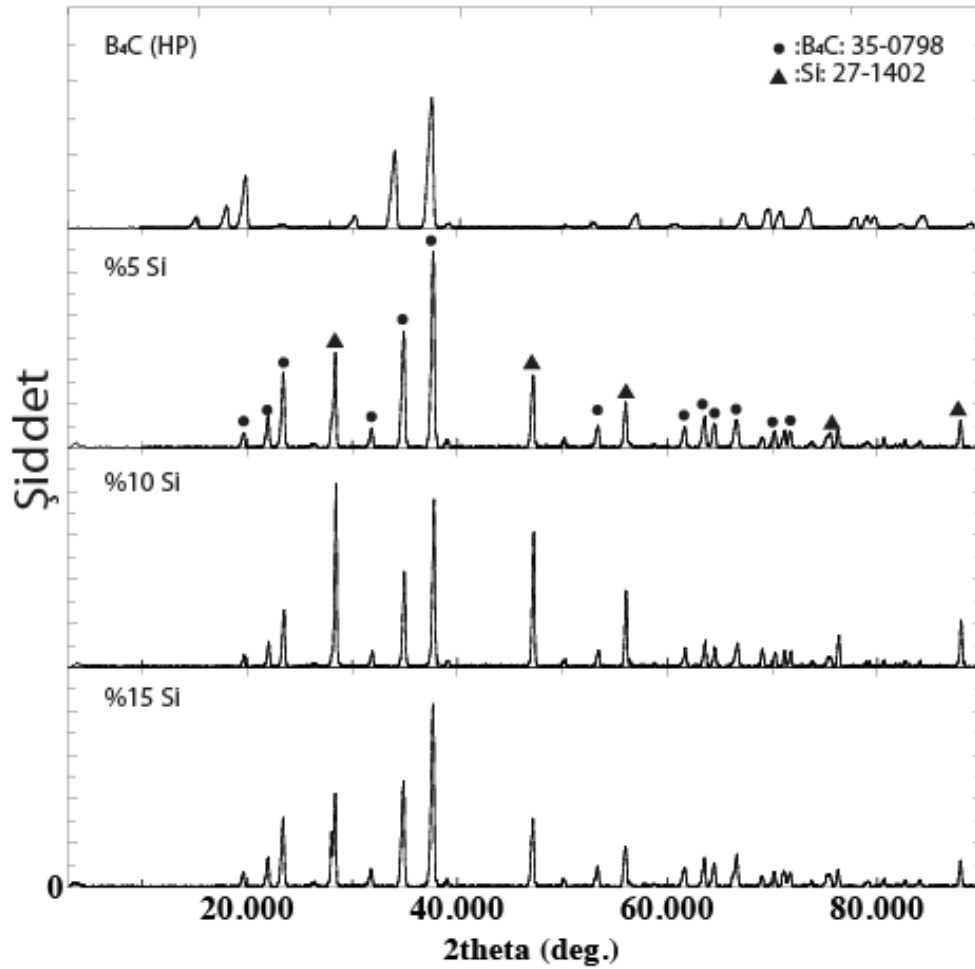


Şekil 3.11: Deney akış şeması.

4. DENEY SONUÇLARI

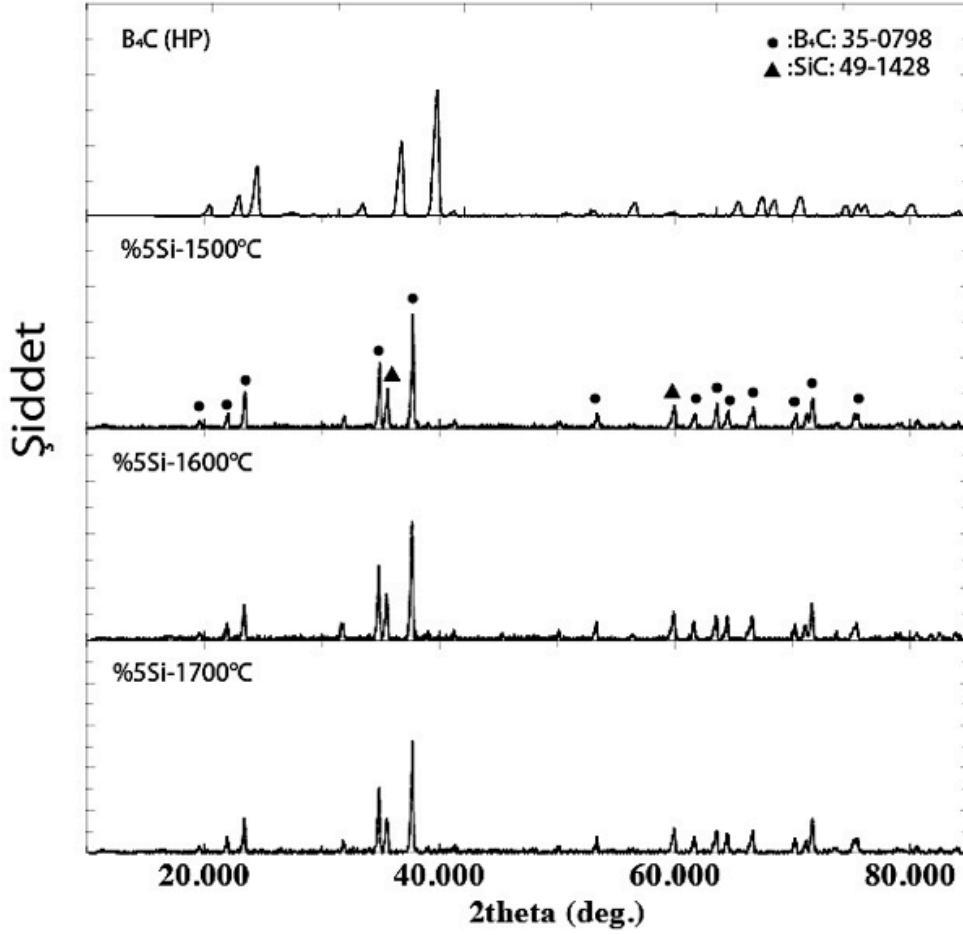
4.1 Sinterlenen Numunelerin Faz Analizi

Deneyle hac. %5 Si içeren B_4C numuneleri için vakum atmosferinde 1300-1700°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarda 40 MPa basınç altında; hac. %10 ve 15 Si içeren B_4C numuneler için ise; vakum atmosferinde 1600°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 40 MPa basınç altında gerçekleştirilmiş ve yapılarda oluşan faz dönüşümleri X-ışınları difraktometresiyle incelenmiştir. Hacimce %5, %10, %15 Si katkısı içeren toz karışımlarına ve saf B_4C 'ye ait X ışınları analizleri Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1: Hacimce %5, %10, %15 Si içerecek şekilde hazırlanmış B_4C -Si toz karışımlarına ve saf B_4C başlangıç tozlarına ait X ışınları sonuçları.

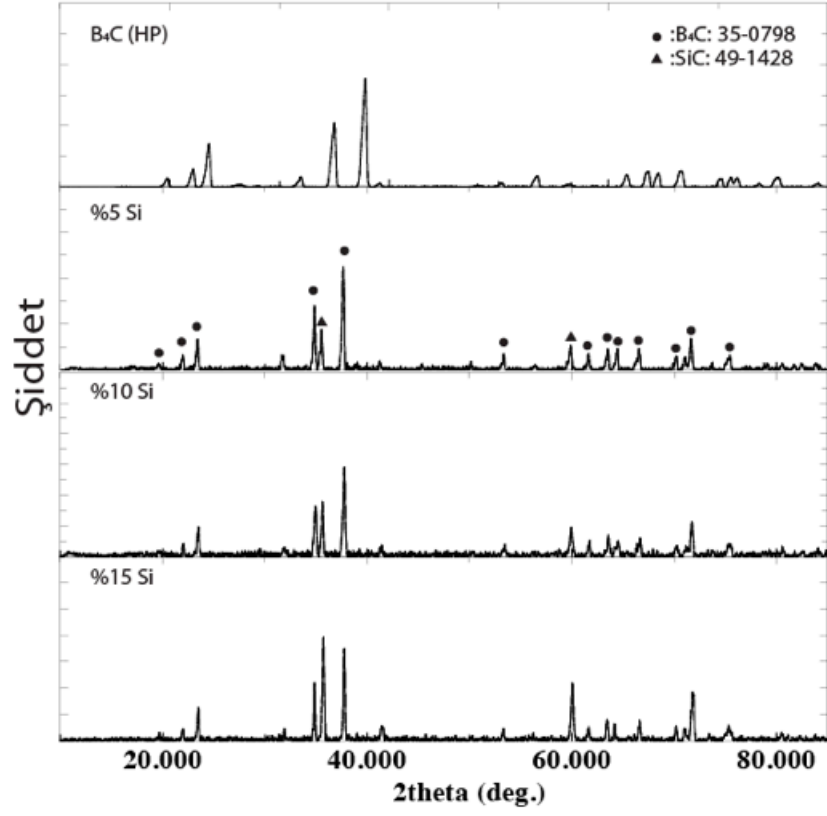
Şekil 4.2’de verilen, hacimce %5 Si içeren, 1500°C, 1600°C ve 1700°C sıcaklıklarında 40 MPa basınç altında sinterlenmiş tabakalı kompozit numunelere ait X ışınları analizleri Şekil 4.2’de verilmektedir.



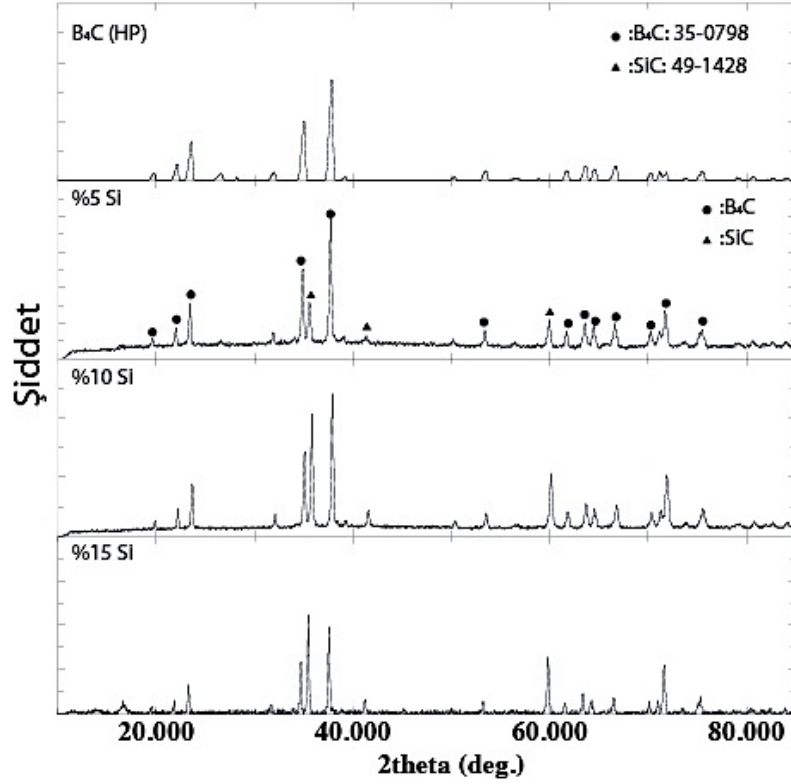
Şekil 4.2: Hacimce %5 Si içeren, 1500°C, 1600°C ve 1700°C sıcaklıklarında 40 MPa basınç altında sinterlenmiş tabakalı numunelere ait X ışınları analizleri.

Toz karışımlarına ait X ışınları difraktogramında görüldüğü gibi, karışımdaki hacimce Si miktarı arttıkça Si elementine ait pik şiddetlerinde artış, B₄C piklerinde ise azalma gözlenmektedir.

1600°C ve 1700°C’de sinterlenmiş, %5, %10 ve %15 Si katkılı numunelerin X ışınları analizleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. Her iki difraktogramda da silisyum ve bor karbürün reaksiyonu sonucu Si fazının tükenerek SiC oluştuğu görülmektedir. Yapıda B₄C ve SiC dışında başka faz bulunmamaktadır. Yapıya ilave edilen hacimce Si miktarı arttıkça, difraksiyon paternlerindeki SiC piklerinin şiddetinde artış, B₄C’ye ait pik şiddetinde düşüş görülmektedir.



Şekil 4.3: 1700°C’de 40 MPa altında sinterlenmiş, hacimce %5, %10 ve %15 Si içeren tabakalı numunelerin X ışınları analizi.



Şekil 4.4: 1700°C’de 40 MPa altında sinterlenmiş numunelerin X ışınları analizi.

4.2 Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk İncelemeleri

Spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları, Arşimed prensibi ile çalışan AND GR 200 yoğunluk ölçme cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Cihaz ile belirlenen yoğunluk değerleri, oluşan SiC hacmi göz önünde bulundurularak hesaplanan teorik yoğunluklar ile oranlanarak relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Çizelge 4.1’de %5 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.1: %5 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Ölçülen yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk (%)
1300	2,09	82,4
1500	2,24	88,3
1600	2,35	92,7
1700	2,38	93,8

Vakum atmosferi altında, 40 MPa basınçta 100°C/dk ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklarda spark plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş %5 Si içeren numuneler, 2,53 g/cm³ teorik yoğunluğa sahip olup, artan sinterleme sıcaklığı ile yükselen yoğunluk değerleri sergilemiştir. Artan sıcaklık, difüzyona olanak sağlayarak porların küçülmesi ve daha yoğun bir yapı oluşmasını sağlamıştır. %5 Si içeren numunelerin yoğunluk sonuçları, 1300°C’nin yoğunlaşma için yeterli bir sıcaklık olmadığını göstermiştir. Malzemenin sinterlenmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Çizelge 4.2’de %10 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.2: %10 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Ölçülen yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk (g/cm ³)
1600	2,29	89,6
1650	2,30	90
1700	2,47	96,6
1710	2,45	95,8
1725*	-	-

40 MPa altında vakum ortamında sinterlenmiş %10 Si içeren numunelerde 1700°C'ye kadar sıcaklık artışı ile artan yoğunluk gözlenmiştir. 1710°C'de gerçekleşen yoğunluk düşüşünün, artan sıcaklıkla birlikte Si metalinin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1725°C'de sinterlediğimiz numunede ergime meydana gelmiştir. Çizelge 4.3'de %15 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri verilmektedir.

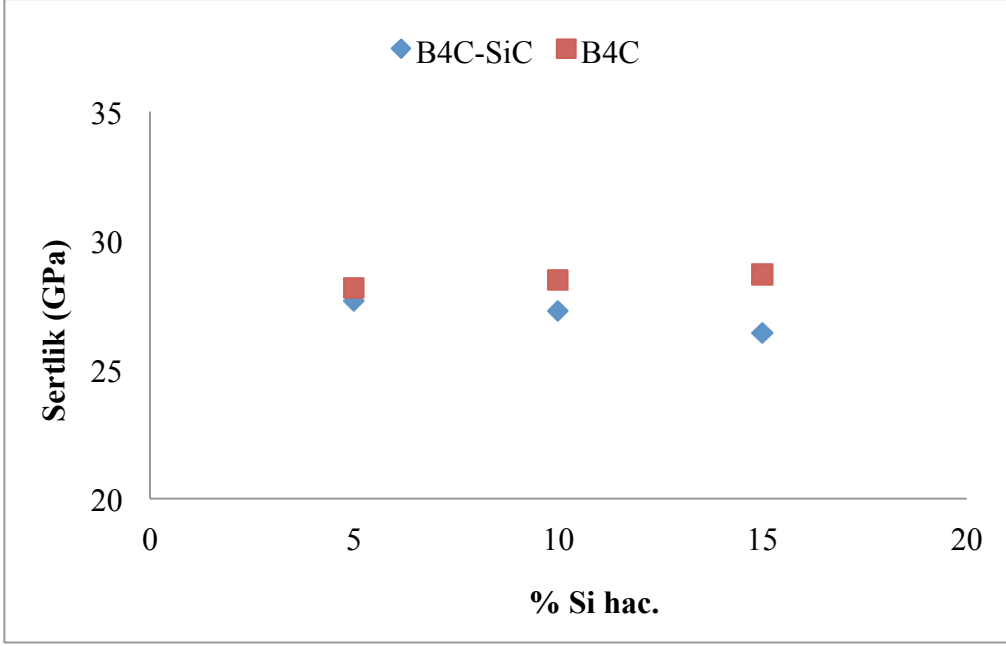
Çizelge 4.3: %15 Si içeren, 40 MPa altında, 5 dk sinterleme süresi ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Ölçülen yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk (g/cm ³)
1600	2,36	91,4
1650	2,30	89,1
1700	2,48	96,1

%5, %10 ve %15 Si içeren numunelerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı yoğunluk değerlerine bakıldığında, 1700°C'nin sinterleme için optimum sıcaklık olduğu saptanmıştır. 1700°C'de sinterlenmiş farklı oranlarda Si içeren kompozitlerin relatif yoğunlukları incelendiğinde, artan Si oranı ile birlikte yoğunluk artışı olduğu görülmektedir.

4.3 Silisyum Katkısının Sertlik ve Kırılma Tokluğuna Etkisi

Spark plazma sinterleme yöntemi ile vakum atmosferinde 40 MPa basınç altında üretilmiş numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Leica VM-HT MOT mikrosertlik cihazında 1 kg yük uygulanarak gerçekleştirilmiş, elde edilen değerler GPa cinsinden verilmiştir. Sertlik deneyleri en yüksek yoğunluğun elde edildiği 1700°C sıcaklığında sinterlenmiş numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri disk şeklindeki numunelerin parlatılmış düşey kesitinden bir hat boyunca alınarak her iki tabaka için ortalama sertlik değerleri elde edilmiştir. 1700°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında sinterlenerek üretilmiş Si katkılı tabakalı kompozitlerin Si katkılı tabakasına ve B₄C tabakasına ait ortalama sertlik değerlerinin Si içeriğine göre değişimleri Şekil 4.5'te verilmektedir.

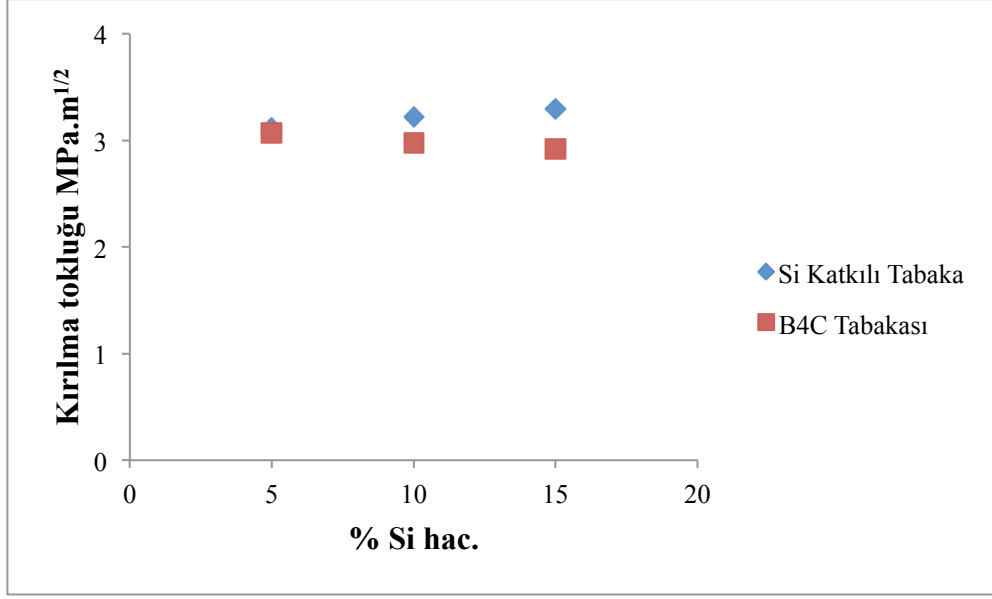


Şekil 4.5: 1700°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında sinterlenerek üretilmiş Si katkılı tabakalı kompozitlerin Si katkılı tabakasına ve B₄C tabakasına ait ortalama sertlik değerlerinin Si içeriğine göre değişimleri.

Numunelerin kesiti boyunca yapılan sertlik ölçümleri sonucunda, bor karbür tabakası ve silisyum katkılı tabaka için ortalama sertlik değerleri hesaplanmıştır. Silisyum katkısı arttıkça B₄C tabakasının sertlik değerinde 28,18 GPa'dan 28,69 GPa'ya artış gerçekleşmiştir. Katkı B₄C tabakasına doğrudan yapılmamış olsa da iki tabaka arasında difüzyon gerçekleşmiş ve bu sayede B₄C tabakası daha iyi sinterlenmiştir. Si katkılı tabakanın sertlik değerinde ise 27,66 GPa'dan 26,4 GPa'a doğru azalma gözlemlenmiştir.

Numunelerin kırılma tokluğu değerleri, sertlik ölçümlerine paralel olarak belirlenmiştir. 1700°C sıcaklığında 40 MPa basınç altında %5, %10, %15 Si katkıları ile sinterlenen numuneler üzerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilmiş kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.6'da MPa.m^{1/2} cinsinden verilmiştir.

B₄C tabakasının kırılma tokluğu değerinin artan silisyum katkısı ile azaldığı görülmüştür. Silisyum katkılı tabakada ise katkı malzemesinin artışına paralel olarak kırılma tokluğu değerleri de 3,07 MPa.m^{1/2} değerinden 3,11 MPa.m^{1/2} seviyesine artmıştır.

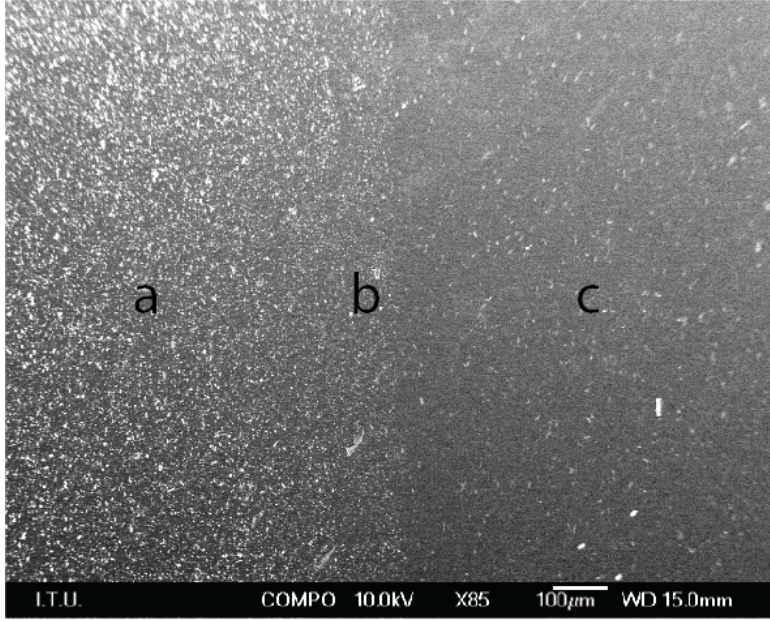


Şekil 4.6: 1700°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında sinterlenerek üretilmiş Si katkılı tabakalı kompozitlerin Si katkılı tabakasına ve B4C tabakasına ait kırılma tokluğu değerlerinin oluşan SiC hacmine göre değişimi.

4.4 Sinterlenen Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

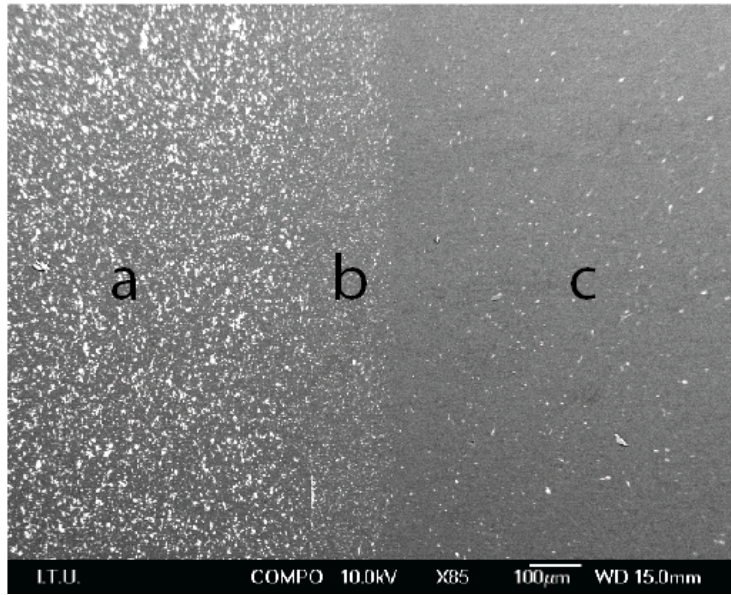
Vakum atmosferinde gerçekleştirilen spark plazma sinterleme deneylerinde elde edilen numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiş, farklı büyütmelerde numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeylerinden görüntü alınmıştır.

Vakum atmosferinde 1700°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk sinterleme süresinde spark plazma sinterlenmiş ve % 93,8 relatif yoğunluğa sahip, hacimce %5 Si içeren bileşimden üretilen iki tabakalı kompozitin parlatılmış kesitinden alınmış 85X büyütmede görüntüsü Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Mikroyapı analizlerinin gerçekleştirilmesi sırasında yapılan EDS analizi beyaz renkli alanların SiC olduğunu göstermiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi vakum atmosferinde % 93,8 relatif yoğunluğa sahip numunede SiC partikülleri yapıda homojen dağılmışlardır. “a” bölgesi %5 Si katkılı B₄C, “c” bölgesi saf B₄C ve “b” bölgesi iki tabaka arasındaki difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesidir. “c” ile belirtilen B₄C bölgesinin poroz bir yapıda olduğu ve por dağılımının genel olarak homojen olduğu görülmektedir.



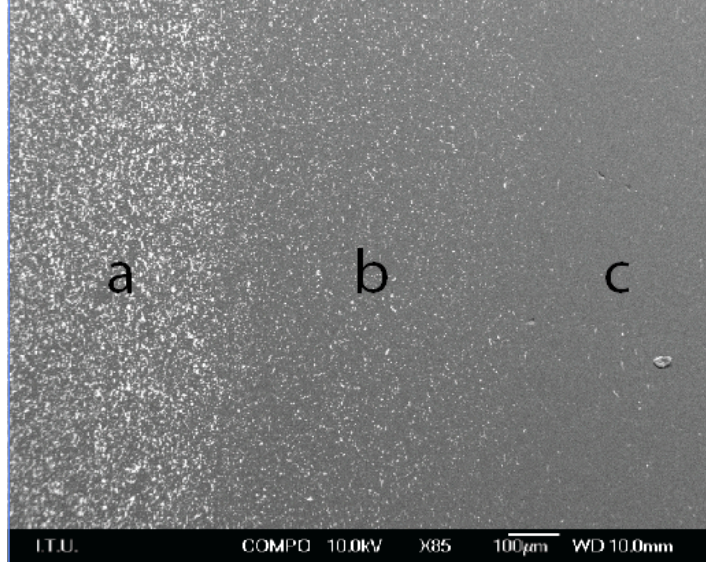
Şekil 4.7: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B₄C bölgesi.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş %10 Si katkılı numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmektedir. “b” geçiş bölgesinin artan Si oranı ile genişlediği görülmektedir. “c” ile belirtilen saf bor karbür bölgesindeki por miktarında azalma olduğu, daha yoğun bir yapı oluştuğu gözlenmektedir. Numune %96,6 relatif yoğunluğa sahiptir.



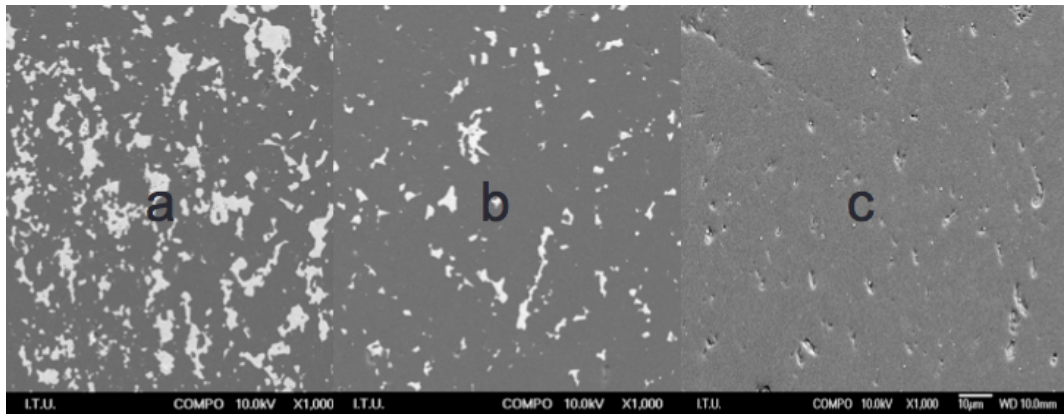
Şekil 4.8: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B₄C bölgesi.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş %15 Si katkılı numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü Şekil 4.9’da verilmektedir. “b” ile belirtilen geçiş bölgesinin oldukça genişlediği, tabakalar arasındaki difüzyonun silisyum oranı arttıkça arttığı gözlenmektedir. Numune %96,1 relatif yoğunluğa sahiptir.



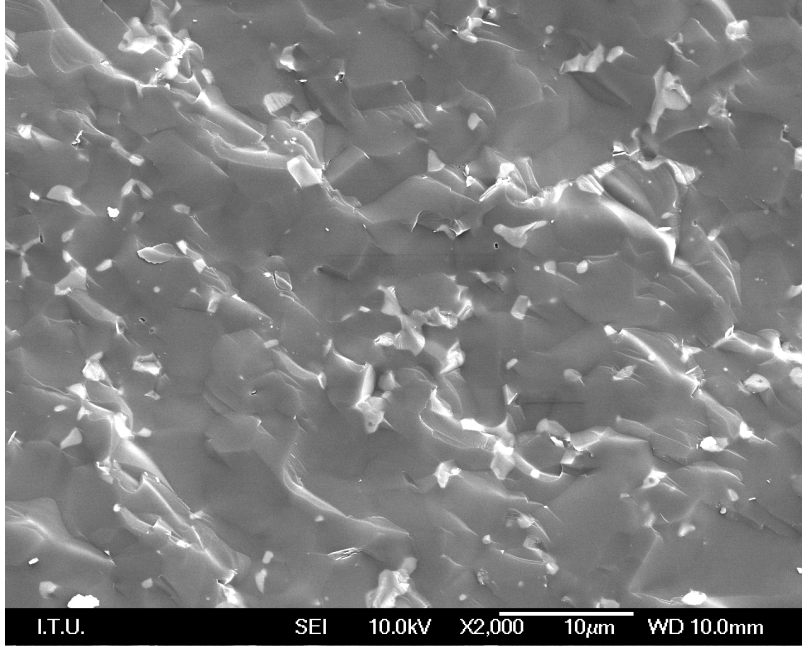
Şekil 4.9: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si içeren numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B₄C bölgesi.

Şekil 4.10’da, 1700°C’de, 40 MPa altında vakum ortamında sinterlenmiş %15 Si katkısı içeren numunenin Şekil 4.9’da görülen üç ayrı bölgesinden alınmış SEM görüntüleri mevcuttur. “a” bölgesi silisyum katkısı yapılan tabakayı, “c” bölgesi bor karbür tabakasını, “b” bölgesi de iki tabaka arasındaki difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesini ifade etmektedir.



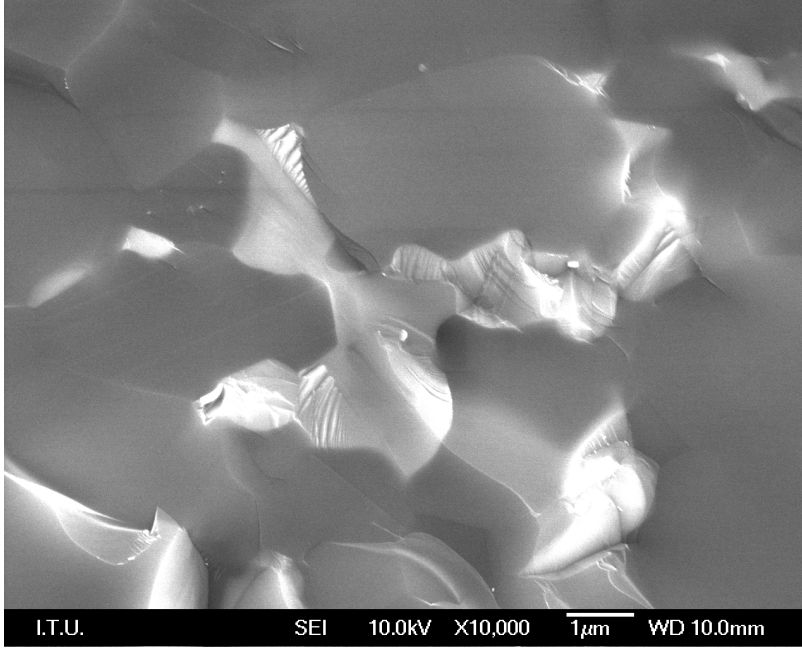
Şekil 4.10: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si içeren numunenin farklı tabakalarından alınan SEM görüntüleri. a) Si katkılı tabaka, b) Difüzyondan kaynaklanan geçiş bölgesi, c) B₄C bölgesi.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 4.11’de verilmektedir.



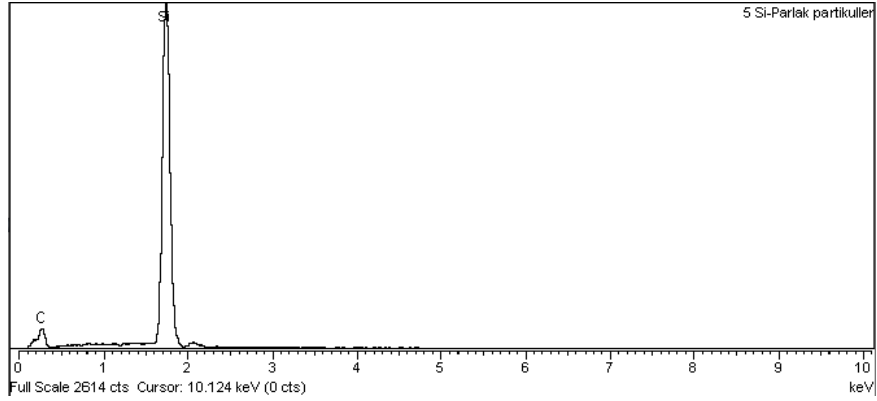
Şekil 4.11: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X10.000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X10.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

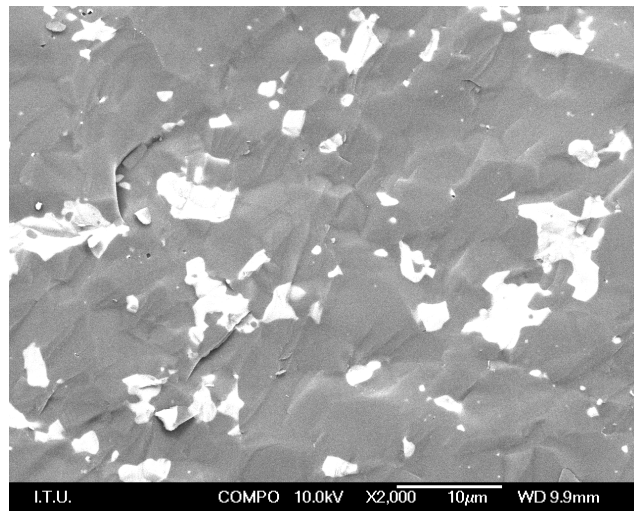
1700°C’de spark plazma sinterleme cihazı ile sinterlenmiş %5 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinden alınmış 2000X büyütmeli kırık yüzey SEM görüntüsündeki beyaz bölgelerin SiC olduğu ve dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Tane boyutu yaklaşık 4-5 µm büyüklüğündedir. B₄C ve Si arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda Si elementi tükenmiş ve SiC fazı oluşmuştur. Şekil 4.13’te 1700°C’de sinterlenmiş %5 Si katkılı numunenin parlak bölgelerinden alınmış EDS analizi görülmektedir.



Şekil 4.13: 1700°C’de sinterlenmiş %5 Si katkılı numunenin parlak bölgelerinden alınmış EDS analizi.

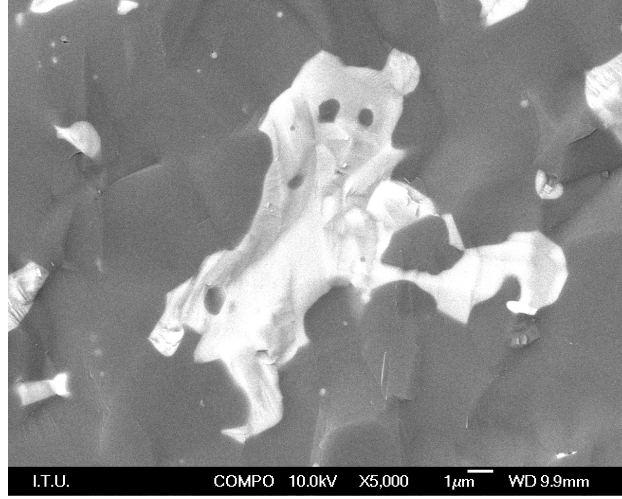
Şekil 4.13’teki EDS analizinde de görüldüğü üzere, numunenin parlak alanları Si ve C elementlerinden oluşmaktadır, bu durum SiC varlığını desteklemektedir.

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 4.14’te görülmektedir.



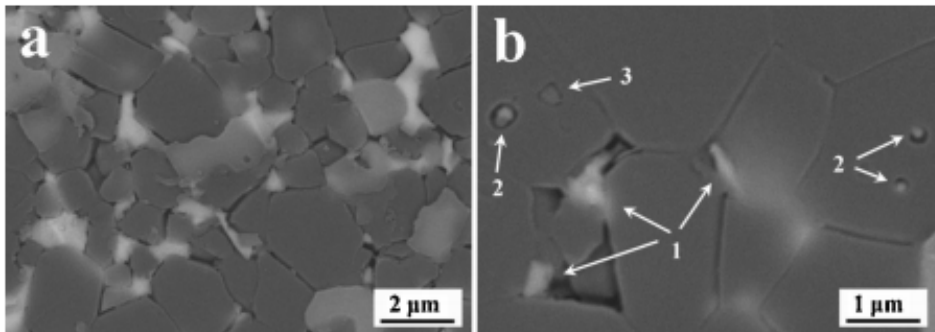
Şekil 4.14: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

1700°C’de spark plazma sinterleme cihazı ile sinterlenmiş %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinden alınmış 2000X büyütme kırık yüzey SEM görüntüsü Şekil 4.15’te verilmektedir.



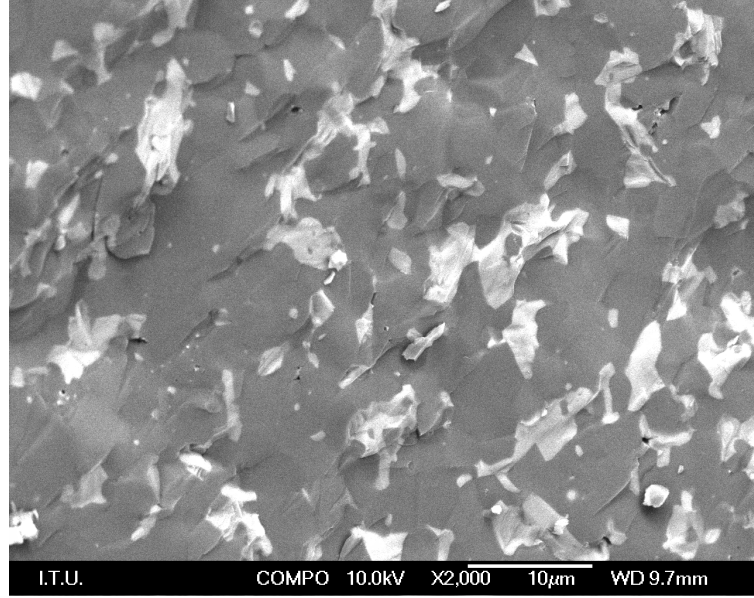
Şekil 4.15: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X5.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

1700°C’de spark plazma sinterleme cihazı ile sinterlenmiş %10 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinden alınmış 2000X büyütme kırık yüzey SEM görüntüsündeki SiC olduğu belirlenen beyaz bölgelerde artış meydana geldiği ve dağılımın homojen olduğu ve SiC tanelerinin yer yer floküle olduğu görülmektedir. Zhixiao Zhang ve arkadaşlarının, B₄C-SiC nanokompozit seramik ürettikleri çalışmada B₄C fazı içinde nano boyutta SiC partikülleri olduğu ve bu taneler arası partiküllerin mikro çatlak saptırıcı olarak rol oynayabilecekleri belirtilmiştir [46]. Şekil 4.15’te koyu gri B₄C alanları içinde dağılmış olarak görülen ve SiC olduğu belirlenen beyaz noktasal partiküller için de aynı yorum yapılabilir. Zhixiao Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait SEM görüntüleri Şekil 4.16’da verilmektedir.

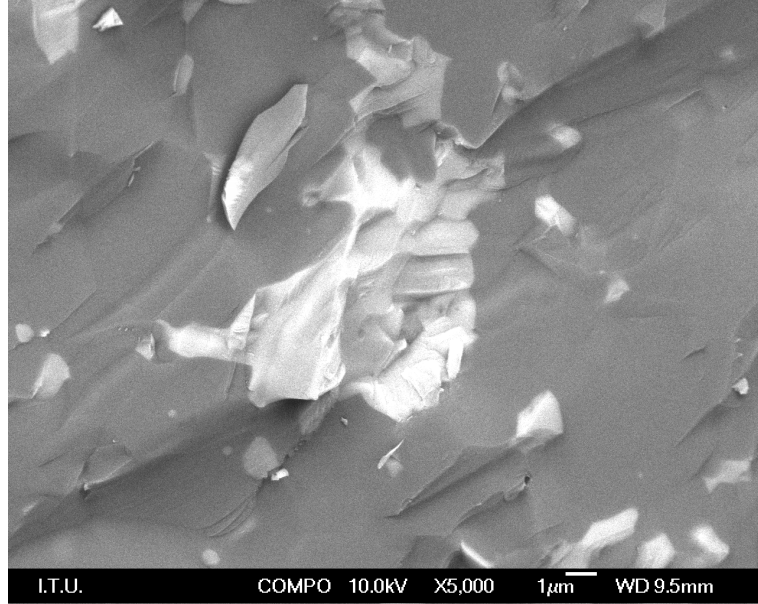


Şekil 4.16: Zhixiao Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada SiC olduğu belirlenen nano partiküllerin gösterildiği SEM görüntüleri [46].

1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 ve X5000 büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmektedir.

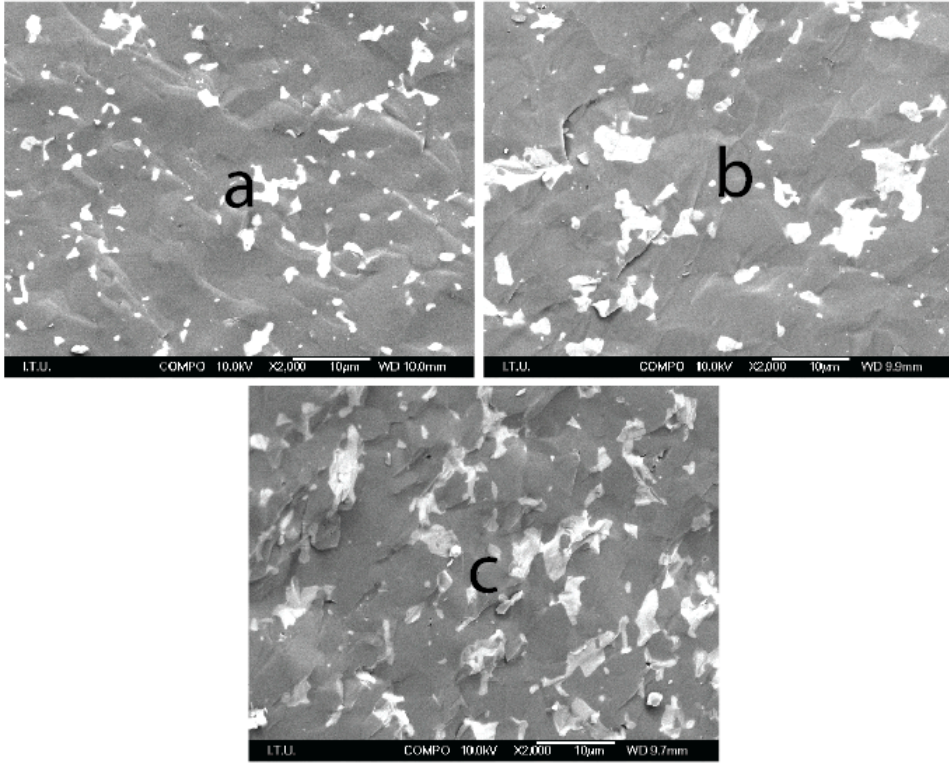


Şekil 4.17: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.



Şekil 4.18: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %15 Si katkılı numunenin Si içeren bölgesinin X5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

Şekil 4.19’da, 1700°C’de 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, farklı oranlarda Si içeren numunelerin Si katkılı bölgelerinden alınan 2000X büyütmedeki mikroyapıları karşılaştırılmaktadır.

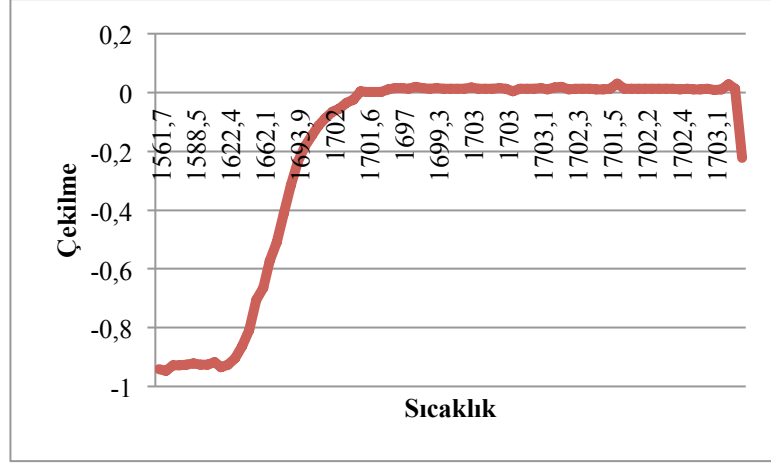


Şekil 4.19: 1700°C’de, 40 MPa basınç altında sinterlenmiş, %5, %10, %15 Si katkılı numunelerin X2000 büyütmedeki SEM görüntülerinin karşılaştırılması. a) %5 Si katkılı, b) %10 Si katkılı, c) %15 Si katkılı numuneler.

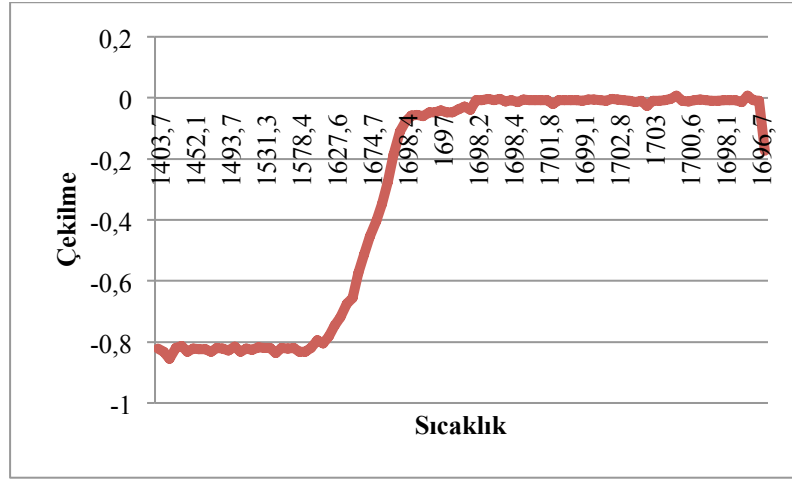
Şekil 4.19’deki a, b ve c bölgeleri karşılaştırıldığında, Si oranındaki artışla birlikte SiC’den oluşan beyaz bölgelerin hacimce arttığı, SiC fazının floküle yapıda olduğu görülmektedir. Her üç numune de iyi sinterlenmiştir ve yapılarında oldukça az miktarda por vardır.

4.5 Silisyum Katkısının Sinterleme Davranışları Üzerine Etkisi

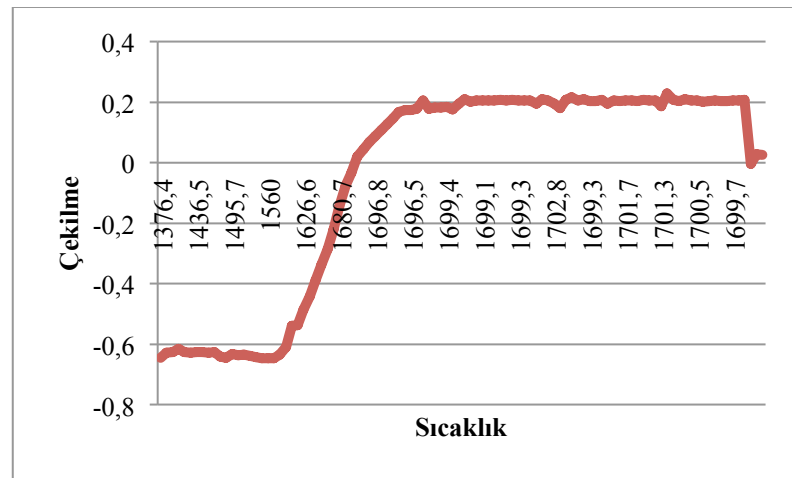
%5, %10 ve %15 Si katkısı içeren, 1700°C’de sinterlenmiş numunelere ait çekilme eğrileri Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Yapılan spark plazma sinterleme deneylerinde hacimce % Si miktarının değişmesi ile numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıklarında farklılık gözlemlenmiştir. Artan %Si miktarının sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.20: Hacimce %5 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.



Şekil 4.21: Hacimce %10 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.



Şekil 4.22: Hacimce %15 Si katkısı içeren 1700°C’de 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi.

Hacimce %5 Si katkısı içeren, 1700°C'de, 40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenmiş numuneye ait çekilme eğrisi incelendiğinde çekilmenin 1614°C'de başlayıp 1701°C'de bittiği görülmektedir. Hacimce %10 Si içeren numunede çekilme başlangıç sıcaklığı 1578°C olup, çekilme bitişi 1699°C'de gerçekleşmiştir. %15 Si katkısı içeren numunede ise 1571°C - 1697°C sıcaklıkları arasında çekilme olmuştur.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, B_4C -Si tozlarından hareketle, B_4C/B_4C-SiC tabakalı kompozitlerinin spark plazma sinterleme tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
2. İki tabakalı kompozitlerin alt tabakasında B_4C , üst tabakasında ise hacimce %5, 10, 15 Si içeren B_4C-SiC karışımı bulunacak şekilde toz miktarları hesaplanmış, SiC bilyalar ve etanol kullanılarak bilyalı değirmende tozların homojen hale getirilmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra bünyedeki etanolün uçurulması için etüvde kurutulmuş, ardından granülasyon yapılarak sinterlenmeye uygun hale getirilmiştir.
3. Tozlar granüle edildikten sonra, sinterleme sonrasında elde edilmek istenen 5 cm çap ve 2 mm saf B_4C , 2 mm B_4C-Si olmak üzere 4 mm kalınlığında diskler göz önünde bulundurularak tartım yapılmıştır. Hazırlanan tozların B_4C içeren ilk tabakası 5 cm çaplı grafit kalıplara yerleştirildikten sonra, hidrolik pres ile 7-8 MPa basınç uygulanmıştır. Üzerine eklenen B_4C-Si toz karışımı ile birlikte spark plazma sinterleme cihazına yerleştirilmiştir.
4. Deneyler 1300-1725°C sıcaklıkları arasında, 40 MPa basınç altında vakum atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numuneler üzerindeki grafik kalıntılarının giderilmesi amacıyla kumlanmış, kaba ve ince parlatma yapılarak karakterizasyona uygun hale getirilmişlerdir. Yoğunluk ve sertlik ölçümü, X ışınları analizi yapılmak üzere numuneler elmas diskler ile kesilmiş; SEM analizi yapılacak numuneler belirlenerek bakalite alınmıştır.
5. Spark plazma sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü Archimed prensibi ile yapılmıştır. Elde edilen değerlerin hesaplanan teorik yoğunluğa bölünmesi ile relatif yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Aynı Si katkısına sahip numunelerin relatif yoğunluklarının aldığı en büyük değer 1700°C'de sinterlendiklerinde ortaya çıktığı görülmüştür. Aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin ise en yüksek relatif yoğunluğa %10 Si katkısı ile ulaştığı görülmüştür. %10 Si katkılı, 1700°C'de sinterlenmiş numunenin relatif yoğunluğu %96,6 olarak hesaplanmıştır.

6. X ışınları analizlerinde yapıda sadece B₄C ve SiC fazlarına rastlanmıştır. Serbest Si metali ile karşılaşılmemiştir. Başlangıç hammaddesindeki Si oranının artması ile SiC piklerinde artış, B₄C piklerinin şiddetinde ise azalma gerçekleşmiştir.

7. Numunelerin sertlik değerleri parlatılmış kesitlerinden düşey hat boyunca alınarak, Si katkılı ve saf bor karbür tabakalarındaki ortalama sertlik değerleri incelenmiştir. 1700°C'de, %15 silisyum katkısı ile vakum ortamında, 40 MPa basınç altında, 100°C/dk ısıtma hızıyla sinterlenerek elde edilen numunenin saf B₄C tabakası 30,8 GPa değerindeki en yüksek sertlik değerini sergilemiştir. Hacimce % Si oranı arttıkça Si katkılı bölgenin sertlik değerinin düştüğü, bor karbür tabakasının sertlik değerinin ise yükseldiği gözlemlenmiştir.

8. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri, sertlik ölçümlerine paralel olarak belirlenmiştir. 1700°C sıcaklığında 40 MPa basınç altında %5, %10, %15 Si katkıları ile sinterlenen numuneler üzerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilmiş kırılma tokluğu değerleri MPa.m^{1/2} cinsinden verilmiştir. B₄C tabakasının kırılma tokluğu değerinin artan silisyum katkısı ile azaldığı görülmüştür. Silisyum katkılı tabakada kırılma tokluğu değerleri 3 MPa.m^{1/2} seviyesinde ölçülmüştür.

9. 1700°C'de, 40 MPa basınç altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelerin kesitlerinden parlatılmış yüzey görüntüleri ve kırık yüzey bileşim görüntüleri alınmıştır. Mikroyapı incelemeleri ve EDS analizinde yapıdaki beyaz bölgelerin SiC, koyu renk bölgelerinde B₄C olduğu belirlenmiştir. Başlangıç hammaddesinde artan %Si oranı ile, SiC olduğu belirlenen beyaz bölgelerde artış meydana gelmiştir. Malzemenin kesiti incelendiğinde Si katkılı tabaka ile B₄C tabakası arasında bir geçiş bölgesi oluştuğu, artan Si oranıyla birlikte tabakalar arası geçiş bölgesinin difüzyondan dolayı genişlediği, bor karbür tabakasının daha iyi sinterlendiği, daha az porlu bir yapı elde edildiği görülmüştür. SiC fazının yapıda yer yer aglomere olduğu, tane sınırlarında çökeldiği görülmüştür. Tane sınırında çökelen SiC fazının toklaştırma mekanizması olarak davranabileceği düşünülmektedir.

10. Farklı hacim oranlarında Si katkısı yapılmış B₄C/B₄C-Si tabakalı kompozitlerinin sinterlenmesi farklı sinterleme sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan spark plazma sinterleme çalışmalarında artan Si katkısının numunelerin çekilmesi için gereken başlangıç sıcaklığını azalttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü**, (2013). Bor Sektör Raporu.
- [2] **Url-1** http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf , alındığı tarih 22.06.2014.
- [3] **Spohn, M.** (1994). Boron Carbide, *Minerals Review*, 6, 113-115.
- [4] **Thevenot, F.** (1990). Boron carbide-A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, 6, 205-225.
- [5] **Conde, O., Silvestre A. J. and Oliveira J. C.** (2000). Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films.
- [6] **Cho, N.** (2006). Processing of Boron Carbide, PhD Thesis, Georgia, Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- [7] **Sahin, F. Apak, B.** (2012). Spark plasma sintering of B₄C-SiC composites, Istanbul Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Maslak, Istanbul, Türkiye.
- [8] **Kuşoğlu, İ. M.** (2004). İleri Teknik Seramik Üretimi, Dokuz Eylül Üniversitesi
- [9] **Url-2** http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_carbide , alındığı tarih 25.06.2014.
- [10] **Karabaş, K.** (2006). Bor Karbür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [11] **Beauvy, J.** (1983). System B-C solid state phase equilibria, *J.Less-comman Metals*, 90 (2), 169-75.
- [12] **A.K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. Murthy,** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *International Materials Reviews* 55, 4-40.
- [13] **Üstünova, A.** (2012). Bor Karbür Titanyum Diborür Kompozitlerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, Maslak, İstanbul, Türkiye.
- [14] **Niihara, K., Nakahira, A. ve Hirai, T.** (1984). The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide. *J.Am.Cerm.Soc.*, 67(1), C13-14. Reprinted by permission of the American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [15] **Weimer, A.W.** (1997). Thermochemistry and kinetics, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, pp.79-114, Chapman & Hall.

- [16] **Kim, H., Koh, Y., Kim, H.E.** (2000). Densification and Mechanical Properties of B_4C with Al_2O_3 as a Sintering Aid. *Journal of American Ceramic Society*. 11, 2863-2865.
- [17] **R.M. German**, (1996). Pressure-assisted sintering, in: L.V. Interrant, M.J. Hampden-Smith (Eds.), *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons Inc., New York, 313–368.
- [18] **Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi**, (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science* 41, 763-777.
- [19] **M. Tokita**, (2001). Mechanism of spark plasma sintering, *Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy*, 729–732.
- [20] **L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre**, (2000). Bending strength and Microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2149–2152.
- [21] **Ece K.** (2005). Basic Properties of Semiconductors, Metals, And Insulators, *Physical Review*, 3, 33.
- [22] **Pierson H. O.** (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, NJ.
- [23] **Çınar, F., Ergun, N. ve Yucel O.** (2007) Bor karbür-Silisyum karbür kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile üretilmesi, İstanbul.
- [24] **Jones, B. R., Prunier, A. R. Jr, and Pyzik, A. J.** (1999). Brake or clutch components having a ceramic-metal composite friction material, United States Patent, No:957251 dated 28.9.1999.
- [25] **Url-3** <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=15>, alındığı tarih: 12.07.2014.
- [26] **Url-4** <http://www.dynacer.com/materials/silicon-carbide/>, alındığı tarih: 12.07.2014.
- [27] **Vassen, R; Stover, D.**, (1999). Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide, *Journal of American Ceramics Society*, Vol 82, 2585- 2593.
- [28] **Zhijian, S., Mats, J., Zhe, Z. and Mats, N.** (2002). Spark Plasma Sintering of Alumina, *Journal of American Ceramic Society*, 85, 1921–27.
- [29] **Kondakov, Stanislav F.** (1994). US Patent 5,554,328. Method of making heat and impact resistant composite ceramic material.
- [30] **Prochazka, S., Coblenz, W. S.** (1976). US Patent 4,081,284. Silicon carbide-boron carbide sintered body.
- [31] **Gorny, G., Raczka M., Stobierski L., Wojnar L. and Pampuch R.** (1997). Elsevier Science, *Microstructure-Property Relationship in B_4C -SiC Materials*, Solid State Ionics, 953-958.
- [32] **Schwetz, K.A., Reinmuth, K., Hunold, K., Isemann, F.** (1983). US Patent 4,524,138. Substantially pore-free sintered polycrystalline articles of alpha-silicon carbide, boron carbide and free carbon and process for their manufacture.

- [33] **Sobczak, J., Drenchev, L.** (2012). Institute of Metal Science, Equipment and Technology with Hydro and Aero-dynamics Centre, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.
- [34] **Wessel, J.** (2004) Handbook of Advanced Materials – Enabling New Designs, 466-467.
- [35] **Saritas, S., Turker, M., Durlu, N.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, (Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, German, R. M.), Türk Toz Metalurjisi Derneği, 235-246.
- [36] Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, *Seramik Süreçler Laboratuvarı II Deney Föyü*, Alüminanın ve Silisyum Nitrürün Sinterlenmesi, Deney No: 4, 2001.
- [37] **Chan R. W., Haasen P., Kramer E. J.** (1994). *Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment), Volume 11*, Structure and Properties of Ceramics, Editor Swain, V. M., 119-173, Germany.
- [38] **Rahaman, M. R.** (2008). Sintering of Ceramics, CRC Press Taylor&Francis Group, ABD.
- [39] **Shen, Z., Nygren, M.** (2005). Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: applications of spark plasma sintering, *The Chemical Record*, 5, 173-184.
- [40] **Akın, I.** (2010). ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sentezleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu., İstanbul, Türkiye.
- [41] **Barsoum, M. W.** (2003). Fundamentals of ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.
- [42] **Upadhyaya, G. S.** (2000). Sintered metallic and ceramic materials, preparation, properties and applications, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [43] **Boch, P. ve Niepce J. C.** (2007). Ceramic materials processes, Properties and Applications, ISTE Ltd, USA.
- [44] **Eugene, O. and Ludo, F.** (2006). Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scripta Materialia*, 55, 1175–1178.
- [45] **Hayun S., Paris V., Dariel M.P., Frage N., Zaretzky E.** (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 3395-3400.
- [46] **Zhang Z., Du X., Li Z., Wang W.** (2014). Microstructures and mechanical properties of B₄C–SiC intergranular/intragranular nanocomposite ceramics fabricated from B₄C, Si, and graphite powder.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ela Çağlar
Doğum Yeri ve Tarihi: Bulgaristan, 01.02.1988
E-Posta: elacaglar@gmail.com
Lisans: Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Seramik Programı

