

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO BOYUTTA TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ  
HEGZAGONAL BOR NİTRÜR – TİTANYUM DİBORÜR  
KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Çağlar ÇELİK**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme  
Mühendisliği  
Programı : Üretim Metalurjisi ve  
Teknolojileri Mühendisliği**

**EYLÜL 2010**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO BOYUTTA TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ  
HEGZAGONAL BOR NİTRÜR – TİTANYUM DİBORÜR  
KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Çağlar ÇELİK  
(506071204)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Eylül 2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Eylül 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan ADDEMİR (İTÜ)**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)**

**Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)**

**EYLÜL 2010**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tez danışmanım olmasının ötesinde çok çeşitli konularda bilgi ve tecrübesi ile geleceğimi ve kariyerimi yönlendirmem konusunda bana yardımcı olan, maddi manevi olarak hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tezdeki deneysel çalışmalarım esnasında laboratuvarlarında her türlü imkanlarını kullanmama olanak sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımı tamamlamada çok önemli katkıları olan ve birbirimize verdiğimiz destekle güzel bir çalışma ekibi oluşturduğumuz arkadaşlarım Yük. Müh. Ali Cem AKARSU, Yük. Müh. Onur ATEŞER, Yük. Müh. Sercan AKTOP ve Yük. Müh. Burak BAKAR'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca karakterizasyon çalışmalarında emeği geçen araştırma görevlisi arkadaşım Yük. Müh. Önder GÜNEY'e ve çalıştığı laboratuvarların her türlü donanımını paylaşan değerli arkadaşlarım Yük. Müh. Mehmet İktal IŞIK, Yük. Müh. Özgen AYDOĞAN ve Yük. Müh. Nagihan SEZGİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Elde ettiğim başarı bursu ile bana yüksek lisans eğitimim boyunca ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ve şükranlarımı iletirim.

Son olarak beni yetiştirip başarılı bir mühendis ve birey olmamı sağlayan aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

Eylül 2010

Çağlar ÇELİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1 Bor Nitrür.....	3
2.1.1 Bor nitrürün kristal yapısı ve stokiyometrisi.....	3
2.1.2 Bor nitrürün üretim yöntemleri.....	6
2.1.3 Hegzagonal bor nitrürün özellikleri.....	11
2.1.4 Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları.....	14
2.2 Titanyum Diborür.....	16
2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiyometrisi.....	17
2.2.2 Titanyum diborürün üretim yöntemleri.....	18
2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri.....	20
2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları.....	23
2.3 Sinterleme.....	23
2.3.1 Sinterleme değişkenleri.....	28
2.3.2 Basıncılı ve basınçsız sinterleme.....	29
2.3.2.1 Sıcak presleme.....	29
2.4 Bor nitrür – Titanyum Diborür Kompozitleri.....	31
2.5 Yüksek Enerjili Mekanik Öğütme Sistemi ile Nano Boyutta TiB <sub>2</sub> Eldesi.....	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	35
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	35
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	41
3.3.1 Toz hazırlama işlemleri.....	41
3.3.1.1 Titanyum diborür tozlarının öğütülmesi.....	41
3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması.....	42
3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri.....	43
3.3.2.1 Soğuk şekillendirme.....	43
3.3.2.2 Sıcak presleme.....	43
3.4 Karakterizasyon Çalışmaları.....	44
3.4.1 Tozların malzemelerin karakterizasyonu.....	44
3.4.2 Sıcak preslenmiş ürünlerin karakterizasyonu.....	44
3.4.2.1 Kırılma mukavemeti ölçümü.....	44
3.4.2.2 Yoğunluk ölçümü.....	45
3.4.2.3 Elektriksel direnç ölçümü.....	45

3.4.2.4 Mikroyapı analizleri .....	46
3.4.2.5 Elektron demeti buharlaştırma deneyleri .....	46
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR .....</b>	<b>49</b>
4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyonu Sonuçları .....	49
4.2 Sıcak Preslenmiş Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	51
4.2.1 Kırılma mukavemeti sonuçları .....	51
4.2.2 SEM analiz sonuçları .....	52
4.2.3 Yoğunluk ölçümü sonuçları .....	55
4.2.4 Elektriksel direnç ölçüm sonuçları.....	56
4.2.5 Elektron demeti buharlaştırma deneyleri sonuçları .....	57
<b>5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>63</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>69</b>



## KISALTMALAR

<b><math>\mu\text{m}</math></b>	: Mikrometre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışını Difraksiyonu
<b>PVD</b>	: Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>GPa</b>	: Gigapaskal
<b>MPa</b>	: Megapaskal
<b>Å</b>	: Angström
<b>eV</b>	: Elektron volt
<b>kV</b>	: Kilovolt
<b>mA</b>	: Miliamper
<b>CNC</b>	: Bilgisayar Sayımlı Kontrol
<b>Ağ.</b>	: Ağırlıkça
<b>Maks.</b>	: Maksimum
<b>Min.</b>	: Minimum



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Yağlayıcılık testi sonuçları.....	12
Çizelge 2.2 : h-BN'nin bazı fiziksel özellikleri .....	13
Çizelge 2.3 : h-BN'nin bazı mekanik özellikleri .....	13
Çizelge 2.4 : 1994 yılı bor nitrür tozu tüketimi .....	14
Çizelge 2.5 : h-BN kullanım alanları.....	15
Çizelge 2.6 : Bazı geçiş metallere ve borürlerinin ergime sıcaklıkları .....	20
Çizelge 2.7 : Titanyum diborürün özellikleri .....	21
Çizelge 2.8 : Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması.....	22
Çizelge 2.9 : Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı .....	22
Çizelge 2.10 : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri.....	31
Çizelge 3.1 : Bor nitrür tozları için üretici firmadan alınan veriler.....	35
Çizelge 3.2 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.....	35
Çizelge 3.3 : Karıştırılan tozların ağırlıkça oranları.....	43
Çizelge 4.1 : Kırılma mukavemeti sonuçları. ....	51
Çizelge 4.2 : Özgül direnç ölçüm sonuçları.....	56
Çizelge 4.3 : Elektron buharlaştırma deneyi akım – kaplama hızı – kaplama ağırlığı ilişkisi .....	58



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Hegzagonal bor nitrür yapısı (b) Grafit yapısı.....	4
Şekil 2.2 : h-BN tozlarının morfolojisi.....	4
Şekil 2.3 : Kübik bor nitrür kristal yapısı.....	5
Şekil 2.4 : Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi .....	5
Şekil 2.5 : Vürtzit bor nitrürün kristal yapısı.....	6
Şekil 2.6 : Üçlü B-N-O faz diyagramı.....	7
Şekil 2.7 : 1- Üç farklı tane boyutundaki hegzagonal bor nitrür tozları 2-3-4- Farklı sıcaklıklarda üretilmiş h-BN tozlarının SEM görüntüleri.....	8
Şekil 2.8 : Nitrürleme yöntemi ile h-BN üretiminin akış şeması.....	9
Şekil 2.9 : Susuz borik asidin karbotermik redüksiyonuyla h-BN üretiminin akış şeması.....	10
Şekil 2.10 : Ürün ve yarı ürün kütlelerinin zamana göre değişimi .....	10
Şekil 2.11 : Ürün ve yarı ürün kütlelerinin sıcaklığa göre değişimi .....	11
Şekil 2.12 : Titanyum – Bor Faz Denge Diyagramı.....	17
Şekil 2.13 : (a) $TiB_2$ hegzagonal birim hücresi, $a=b \neq c$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ (b) Hegzagonal tabakalı $TiB_2$ yapısı.....	18
Şekil 2.14 : Katı hal sinterlemesine ait adımlar (a)Taneler arası temas (b)Boyun oluşumu (c)Sinterlenme ve porların kapanışı (d)Sinterlenmiş malzeme ve kapalı porlar .....	24
Şekil 2.15 : Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri.....	25
Şekil 2.16 : Sinterlemede yoğunlaşma ve çekilme.....	26
Şekil 2.17 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi .....	26
Şekil 2.18 : Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeli ile açıklanması.....	27
Şekil 2.19 : Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları .....	27
Şekil 2.20 : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.21 : Standart buharlaştırma potaları.....	31
Şekil 2.22 : Gezegen tipi değirmende bilyaların hareketi. ....	33
Şekil 2.23 : Yüksek enerjili öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları.....	33
Şekil 3.1 : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve bilyalar.. ..	36
Şekil 3.2 : Rigaku XRD cihazı.....	36
Şekil 3.3 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı.....	36
Şekil 3.4 : U.S. Stoneware marka değirmen.....	37
Şekil 3.5 : Elektromag marka etüv. ....	37
Şekil 3.6 : Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp.....	38
Şekil 3.7 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres .....	38
Şekil 3.8 : Minitom marka hassas kesme cihazı .....	39
Şekil 3.9 : Autograph mekanik test cihazı.....	39
Şekil 3.10 : Struers marka bakalite alma ve parlatma cihazları .....	39
Şekil 3.11 : Shimadzu marka mikrosertlik cihazı .....	40

Şekil 3.12 : Preciso marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları .....	40
Şekil 3.13 : JEOL marka SEM cihazı .....	40
Şekil 3.14 : Elektron demeti buharlaştırma (e-beam) cihazı .....	41
Şekil 3.15 : Deneyleerin akış şeması. ....	42
Şekil 3.16 : Üç nokta eğme testi numunesi boyut ve oranları .....	44
Şekil 3.17 : Elektriksel direnç ölçüm numunesinin geometrisi ve temas noktalarının şematik gösterimi .....	45
Şekil 3.18 : Elektron demeti (e-beam) buharlaştırma sistemi .....	47
Şekil 4.1 : h-BN tozlarına ait x-ışınları analizi. ....	49
Şekil 4.2 : TiB <sub>2</sub> tozlarına ait x-ışınları analizi. ....	49
Şekil 4.3 : CaCO <sub>3</sub> tozlarına ait x-ışınları analizi. ....	50
Şekil 4.4 : h-BN tozlarına ait partikül boyut dağılımı .....	50
Şekil 4.5 : TiB <sub>2</sub> tozlarına ait partikül boyut dağılımı. ....	50
Şekil 4.6 : Öğütülmüş TiB <sub>2</sub> tozlarına ait partikül boyut dağılımı. ....	51
Şekil 4.7 : Kırılma mukavemeti – ağırlıkça nano TiB <sub>2</sub> miktarı ilişkisi. ....	52
Şekil 4.8 : 1 no’lu numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	52
Şekil 4.9 : 2 no’lu numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	53
Şekil 4.10 : 2 no’lu numunenin 80000X büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	53
Şekil 4.11 : 3 no’lu numunenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	54
Şekil 4.12 : 3 no’lu numunenin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	54
Şekil 4.13 : 4 no’lu numunenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	55
Şekil 4.14 : Nano boyutta TiB <sub>2</sub> miktarı – rölatif yoğunluk grafiği. ....	56
Şekil 4.15 : Nano boyutta TiB <sub>2</sub> miktarı – özgül direnç grafiği. ....	57
Şekil 4.16 : Elektron demeti buharlaştırma cihazı potası ve teknik çizimi .....	57
Şekil 4.17 : Deney sonrası pota kesiti. ....	58
Şekil 4.18 : Elektron demeti buharlaştırma deneyi akım – ağırlık cinsinden kaplama hızı ilişkisi grafiği. ....	59

# NANO BOYUTTA TİTANYUM DİBORÜR KATKILI SICAK PRESLENMİŞ HEGZAGONAL BOR NİTRÜR – TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Seramik malzemelerin en hafifi olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) fiziksel ve kimyasal yapısının grafitte benzerliğinden ötürü sıklıkla beyaz grafit olarak anılmaktadır. h-BN, yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısı iletkenliği, mükemmel ısı şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri sayesinde kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojisi, elektroteknik ve elektronik alanlarında çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Hegzagonal bor nitrür, toz halinde, sıcak preslenmiş yoğun halde, kompozit malzemelere katkı olarak, pirolitik şekilde ve kaplama süspansiyonu olarak sprey formunda kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısı iletkenliği, mükemmel ısı şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri nedeni ile çok geniş alanda toz ve yığın ürün olarak kullanılmaktadır.

Yüksek sertlik ve elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve yüksek aşınma dayanımı titanyum diborür bileşiğinin en temel özellikleridir. Ayrıca titanyum diborür, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallere karşı kimyasal olarak inert bir malzemedir. Bütün bu üstün özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

h-BN'nin ergimiş alüminyum tarafından yüksek ıslanabilirlik, ısı şok dayanımı ve işlenebilirlik özellikleri ile,  $TiB_2$ 'nin ergimiş alüminyuma karşı kimyasal inertlik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin eşsiz bileşimi sayesinde kapasitörler, elektronik cihazlar ve ve gıda ambalajı sektörlerinde kullanılan buharlaştırma potalarının yapısında bu iki seramik malzeme kullanılmaktadır.

Bu çalışmada 2250 °C sinterleme sıcaklığında, 13 MPa basınç altında, buharlaştırma potalarının klasik bileşimi olan ağırlıkça yaklaşık %55-%45 h-BN ve  $TiB_2$  miktarları korunup, yapıya ağırlıkça %5, %10 ve %15 nano boyuta getirilmiş  $TiB_2$  katılarak, kompozit malzemenin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.





# **AN INVESTIGATION ON THE PROPERTIES OF NANO TITANIUM DIBORIDE REINFORCED HEXAGONAL BORON NITRIDE – TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES**

## **SUMMARY**

The lightest of ceramic materials, hexagonal boron nitride (h-BN) because of its similarity in physical and chemical structure of graphite, often referred to as white graphite. Due to high temperature resistivity, non-adhering, chemical inactive, high thermal conductivity, excellent thermal shock resistance, electrical insulation, processability and lubrication properties, h-BN has a very large area in chemistry, metallurgy, high temperature technology, electrical engineering and electronics fields. Hexagonal boron nitride in powder form or hot pressed in bulk, can be used as a contribution to the composite material, and the pyrolytic coating is available in spray form as a suspension. Refractory at high temperatures, non-adhesive properties, chemical inactive, high thermal conductivity, excellent thermal shock resistance, electrical insulation, lubrication and workability properties provide the wide range of products is used as powder and bulk.

High hardness and electrical conductivity, thermal stability and high wear resistance are the most basic properties of titanium diboride compounds. Moreover, titanium diboride is a chemically inert material against molten metals which have high elastic modulus and high melting point. With all these superior properties of titanium diboride, many uses are found in cutting edges, abrasive and wear-resistant material in armor applications. In addition to that, it has been used as the cathode material in electrolytic aluminum production due to its chemical stability against molten aluminum.

High wettability by molten aluminum, thermal shock resistance and processability features of h-BN, chemical stability against molten aluminum and electrical conductivity properties of  $TiB_2$  form a unique combination that provides the usage of these two ceramic materials in evaporation crucibles for capacitors, electronic devices and food packaging industry.

In this study, saving the classical 55% - 45% h-BN -  $TiB_2$  composition of evaporation boats, composite material is reinforced with 5%, 10% and 15% nano size  $TiB_2$  by weight in order to investigate the change in mechanical and electrical properties of the composite material at 2250 °C sintering temperature and 13 MPa pressure.



## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Uzun ömürlü kullanım, gelişmiş performans, eşsiz özellikler ve maliyet açısından avantajlı kullanımın gerektiği birçok ticari uygulamada, ileri teknoloji seramikleri ve özellikle oksit-dışı malzemelerden günümüzde yaygın olarak faydalanılmaktadır. Birçok karbür, nitrür ve borür malzeme, sahip oldukları yüksek aşınma dayanımı, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci, yüksek sertlik, yüksek tokluk, ergimiş metallere ve camlara karşı dayanım, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek elektriksel yalıtkanlık gibi eşsiz özellikler veya bunların kombinasyonları sayesinde çeşitli yapısal ve elektronik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin yapısal uygulamaları arasında zırh teknolojileri, aşınma dayanımı gerektiren parçalar, korozyona dayanıklı potalar, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren ateşleyiciler ve makine parçaları ve benzerleri bulunmaktadır. Elektronik uygulamaları ise yarı iletken olarak ya da altlık malzemesi şeklindedir. Ayrıca madencilikte, metalurjide, kağıt endüstrisinde, kimya sanayinde, her türlü talaşlı imalatta, yiyecek işlemede, uçak-uzay sanayinde ve tıbbi cihazlarda kullanım alanı bulabilmektedirler [1,2].

Seramik malzemelerin en hafifi olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) fiziksel ve kimyasal yapısının grafitte benzerliğinden ötürü sıklıkla beyaz grafit olarak anılmaktadır. h-BN, yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısıl iletkenliği, mükemmel ısıl şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri sayesinde kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojisi, elektroteknik ve elektronik alanlarında çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Hegzagonal bor nitrür, toz halinde, sıcak preslenmiş yoğun halde, kompozit malzemelere katkı olarak, pirolitik şekilde ve kaplama süspansiyonu olarak sprey formunda kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısıl iletkenliği, mükemmel ısıl şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri nedeni ile çok geniş alanda toz ve yığın ürün olarak kullanılmaktadır [3-12].

Yüksek sertlik ve elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve yüksek aşınma dayanımı, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallere karşı kimyasal olarak inertlik özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [2,13-20].

h-BN'nin ergimiş alüminyum tarafından yüksek ıslanabilirlik, ısıl şok dayanımı ve işlenebilirlik özellikleri ile, TiB<sub>2</sub>'nin ergimiş alüminyuma karşı kimyasal inertlik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin eşsiz bileşimi sayesinde kapasitörler, elektronik cihazlar ve ve gıda ambalajı sektörlerinde kullanılan buharlaştırma potalarının yapısında bu iki seramik malzeme kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, 2250 °C sinterleme sıcaklığında, 13 MPa basınç altında, buharlaştırma potalarının klasik bileşimi olan ağırlıkça yaklaşık %55-%45 h-BN ve TiB<sub>2</sub> miktarları korunup, yapıya ağırlıkça %5, %10 ve %15 nano boyuta getirilmiş TiB<sub>2</sub> katılarak, kompozit malzemenin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini incelemektir.

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Bor Nitrür

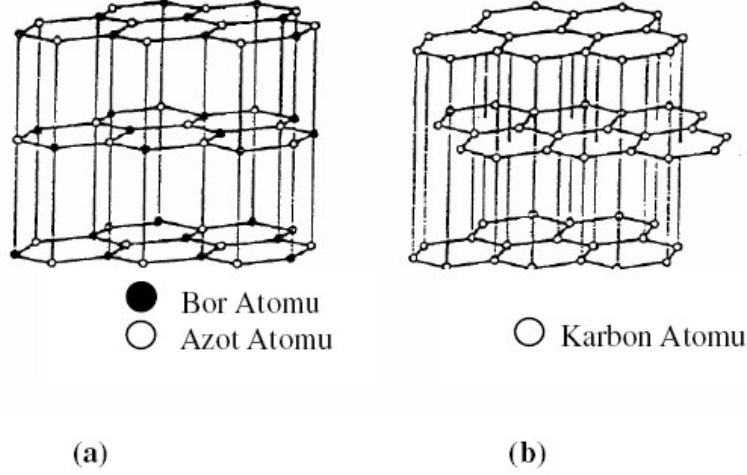
Bor nitrür (BN), tüm yapıları ile, doğada bulunmayan, sentetik olarak üretilen, bor ve azot atomlarını eşit oranda içeren bir kimyasal bileşiktir. Amprik formülü BN'dir ve katı halde beyaz renkte bulunur. Bor nitrürü oluşturan bor ve azot, periyodik tabloda karbon elementine komşudur [3]. Bunun sonucu olarak, bor nitrür karbonun elementel formu ile izoelektroniktir ve iki malzeme arasında izomorfizm mevcuttur. Bor nitrürün üç çeşit polimorfu vardır [3]. Hegzagonal bor nitrür (h-BN) grafitte, kübik bor nitrür (c-BN) elmasa, vürtzit bor nitrür (w-BN) ise kristal yapısı olarak karbonun içi boş bir küreyi andıran polimorfuna benzemektedir [3,21,22]. h-BN sentezi ile kez 1842 yılında Balmain [23] tarafından yapılmıştır ancak malzemenin ticarileşmesi yüz yıl sonra gerçekleşmiştir. Grafit ile hegzagonal bor nitrürün yapısal benzerliği o tarihlerde bilinen bir husus olmakla beraber, 1957 yılında Wentorf [22], yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında elmasa benzer yapıdaki kübik bor nitrürü sentezlemeyi başarmıştır. Elmastan sonra ikinci sert malzeme olan kübik bor nitrür 1969'dan itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Vürtzit bor nitrür ise normal koşullarda stabil olmayıp, oda sıcaklığında 13 GPa basınç altında veya dinamik şok yöntemleri ile elde edilen, bor nitrürün oldukça sert bir formudur [21,24].

#### 2.1.1 Bor nitrür polimorflarının kristal yapısı ve stokiometrisi

Bor ve azot periyodik tabloda sırasıyla III-A ve V-A gruplarında yer alıp karbona komşudurlar ve oluşturdukları bor nitrür bileşiği, karbon-karbon bağları ile izoelektroniktir. Söz konusu izoelektronik benzerlik sayesinde, bor nitrür karbonla benzer özellikler göstermesinin yanısıra polimorfları ve kristalografik faz dönüşümleri ile de karbona oldukça benzerlik göstermektedir. Bor nitrürün yaygın olarak bilinen üç çeşit kristal yapısı vardır [3].

- 1- h-BN (hegzagonal bor nitrür) : Tabakalı hegzagonal yapıya sahiptir, grafitte çok benzer, bundan dolayı beyaz grafit olarak adlandırılır. Yumuşak

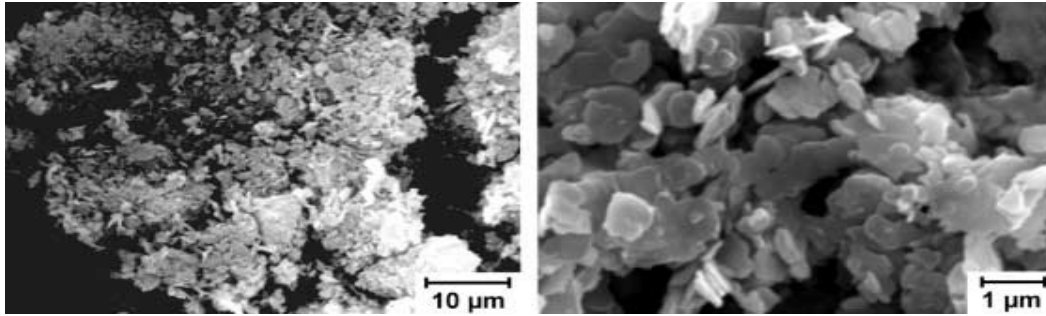
yapıdadır, teorik yoğunluğu  $2,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür [25-29]. Şekil 2.1'de h-BN'nin ve grafitin kristal yapıları görülmektedir.



Şekil 2.1 : (a) Hegzagonal bor nitrür yapısı (b) Grafit yapısı [26]

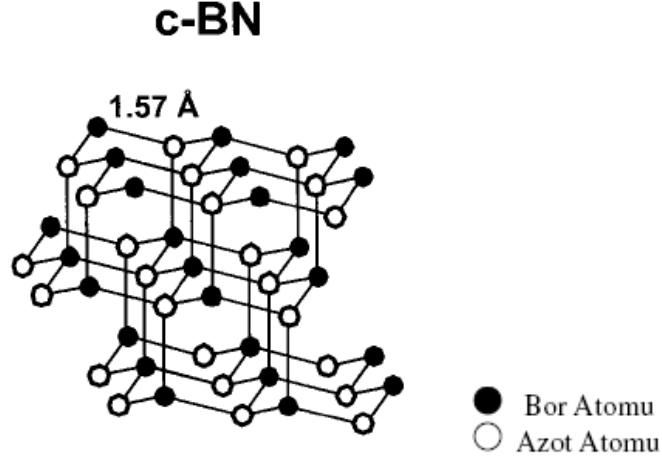
h-BN ile grafitin latis parametreleri birbirine çok yakındır. h-BN ve grafit için a ve c kenarları uzunlukları sırasıyla  $a_{\text{BN}}=2,504 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{BN}}=6,661 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{G}}=1,456 \text{ \AA}$  ve  $c_{\text{G}}=6,696 \text{ \AA}$ 'dur. B-N bağ uzunluğu  $1,446 \text{ \AA}$ , C-C bağ uzunluğu ise  $1,45 \text{ \AA}$ 'dur. Tabakalar arası mesafe h-BN için  $3,33 \text{ \AA}$ , grafit için  $3,34 \text{ \AA}$ 'dur [15-18]. Hegzagonal bor nitrür de altıgenler c eksenini boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (..AAAA..) dizilmişlerdir. Çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemler arası bağlara sahiptir bu nedenle anizotropi gösterir, ısıl ve elektriksel iletimleri a ve c yönlerinde farklıdır [5,30-32].

h-BN tozlarının taramalı elektron mikroskobuna yansıyan morfolojileri şekil 2.2'de gösterilmiştir.



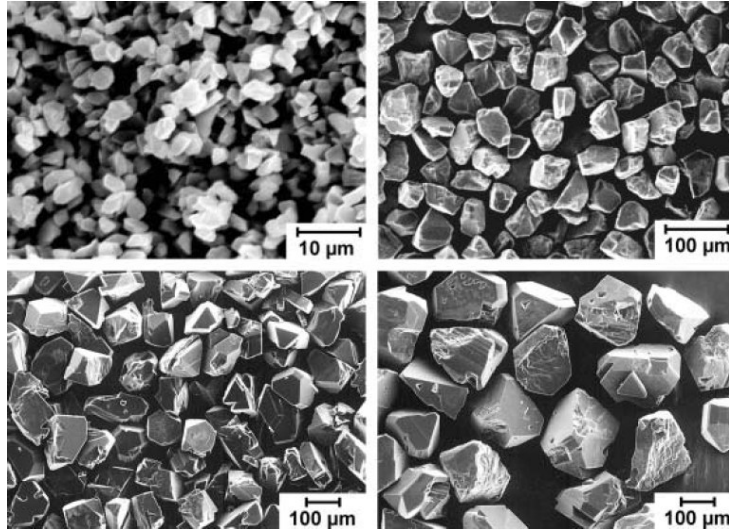
Şekil 2.2 : h-BN tozlarının morfolojisi [23]

2- c-BN (Kübik bor nitür) : Yüksek sıcaklık ve basınç altında elde edilebilen kübik çinko blend formundadır. Teorik yoğunluğu  $3,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 2.3'te c-BN'e ait kristal yapısı görülmektedir [4].



Şekil 2.3 : Kübik bor nitür kristal yapısı [4]

Kübik bor nitürün kristal yapısı elmasa çok benzerdir. Elmas kristalinde olduğu gibi bor ve azot atomları tetrahedral biçiminde koordine olmuşlardır. Kübik bor nitürde halkalar c eksenine boyunca bor ve azot atomları birbirleri üzerine gelecek şekilde (...ABCABC...) dizilmişlerdir. Her bor atomu dört azot atomu ile çevrelenmiştir,  $sp^3$  hibritleşmesi söz konusudur [21].

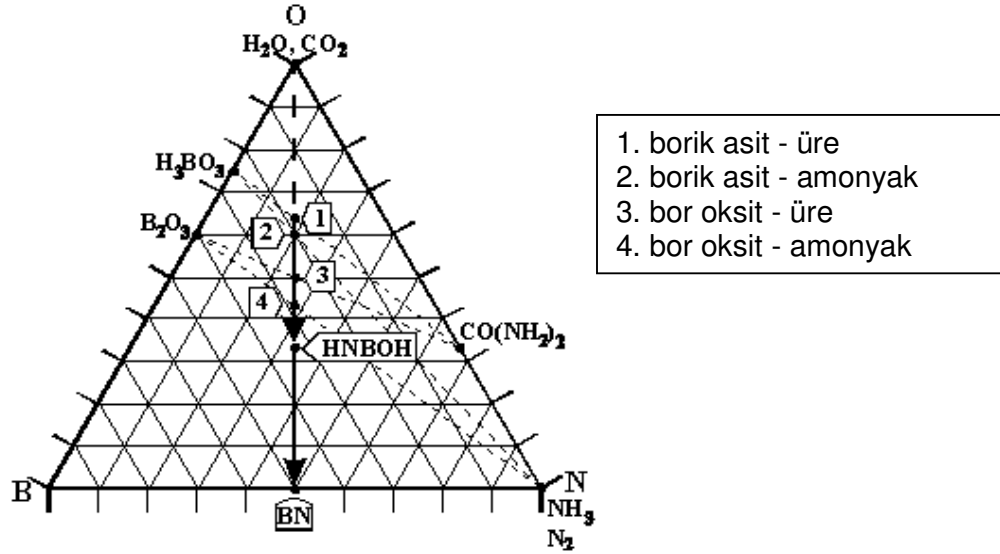


Şekil 2.4 : Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi [23]





Bor nitrürün reaksiyonlarını grafiksel olarak ifade etmek için üçlü B-N-O diyagramından faydalanılır. Sistem beş elementten (H,B,C,N,O) oluşmaktadır, bunun için dört boyutlu bir diyagrama ihtiyaç vardır. Bu şekilde görüntülemeye zorlukla yaşanabileceği için sistem üç elemente indirgenmiştir. Bor nitür oluşumu dört alt gruptan olmak üzere sayılarla ifade edilmiştir (Şekil 2.6) [3].



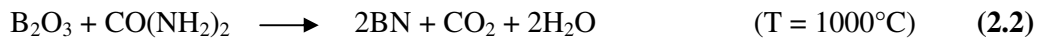
Şekil 2.6 : Üçlü B-N-O faz diyagramı [23]

Nitrürleme yöntemi (Şekil 2.8) : Susuz borik asit ve amonyakın inert gaz altındaki reaksiyonu ile gerçekleştirilir (Eşitlik 2.1).

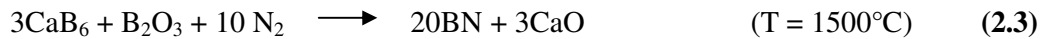


Azot atomizasyonu için gerekli olan daha yüksek sıcaklıklar, doğrudan sentez için şarttır. Oksijen eksikliği nedeni ile saf sistemden elde edilen üründe zayıf kristallenme gösterir. Oluşan bor nitrürün tane boyutu hammaddedeki elementel borun tane boyutunu aşmamaktadır. Bu yöntemde, ürünlerin saflaştırılması ve stabilizasyonu için azot gazı altında  $1500^\circ\text{C}$ 'de ısı işlem yapılması gerekir [3].

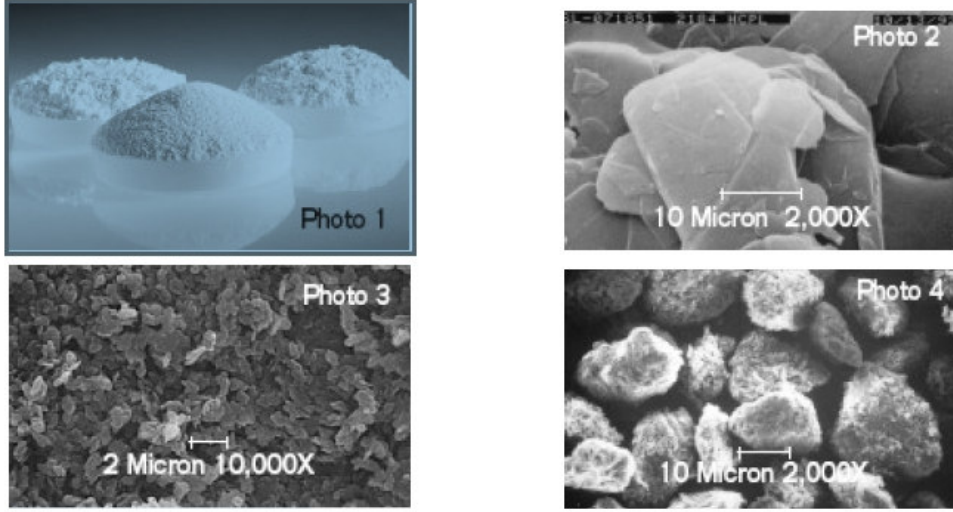
Borik asit veya boraksın, organik azot taşıyıcıları olan üre ve melamin ile kimyasal reaksiyonu eşitlik 2.2'de gösterilmiştir:



Susuz borik asit varlığında, kalsiyum hegzaborürün azot atmosferi altında nitrürlenmesi ise şu şekilde gösterilir (Eşitlik 2.3):

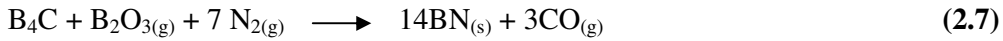


Söz konusu yöntemlerden elde edilen ürünle yumuşak ve çoğunlukla beyaz tozlardır (Şekil 2.7)



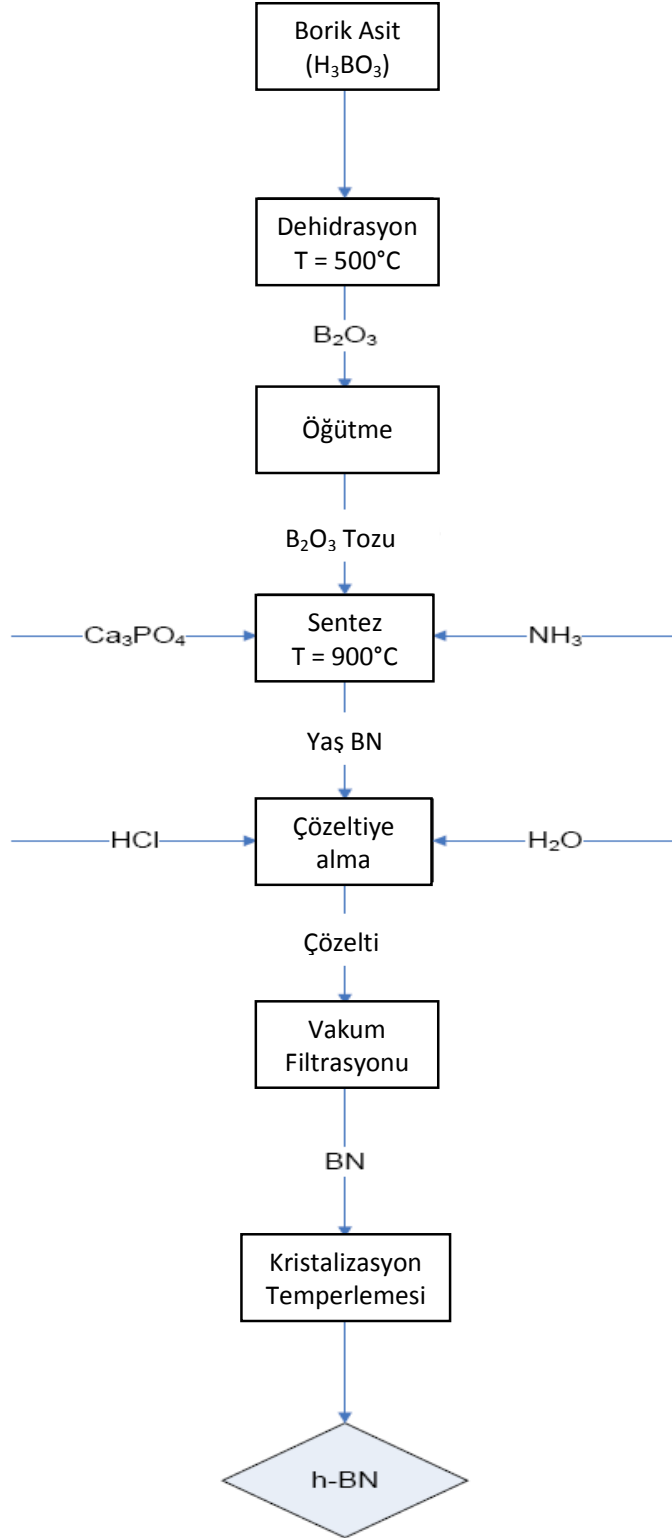
**Şekil 2.7:** 1- Üç farklı tane boyutundaki hegzagonal bor nitrür tozları 2-3-4-Farklı sıcaklarda üretilmiş h-BN tozlarının SEM görüntüleri [23]

Karbotermik yöntem (Şekil 2.9) : Bu yöntemde susuz borik asit, karbon ve azot ile reaksiyona sokulur. Öncelikle susuz borik asit karbon ile redüklenir. Bundan sonraki aşamada bor azot ile reaksiyona girip h-BN oluşturur. Reaksiyon adımları aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.4 – 2.7).

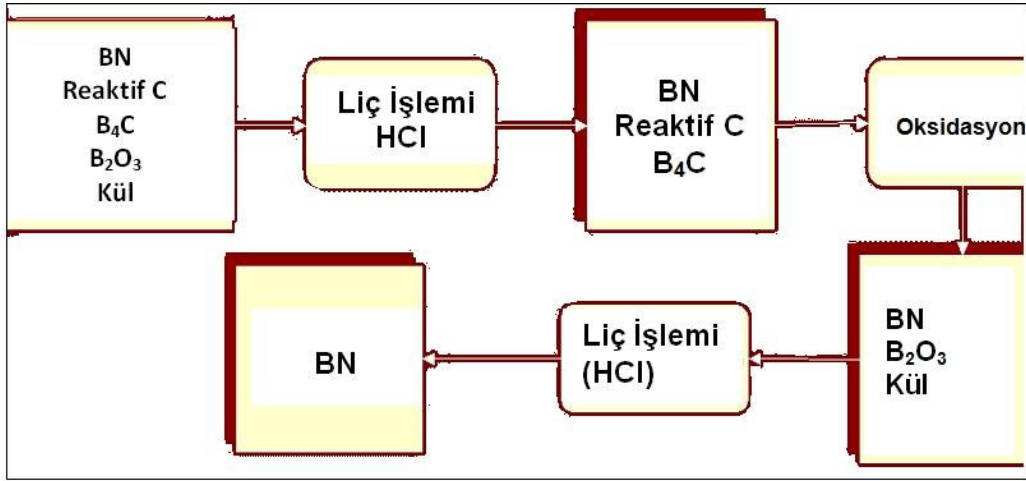


Şekil 2.10'da görüldüğü gibi reaksiyon ürünü olan  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve karbon miktarı zamanla azalmaktadır ve  $1500^\circ\text{C}$ 'de iki saat içerisinde karbon tamamen tükenmektedir. İki saate kadar oluşan BN kütlesi artmakta olup sonrasında sabit kalmaktadır.

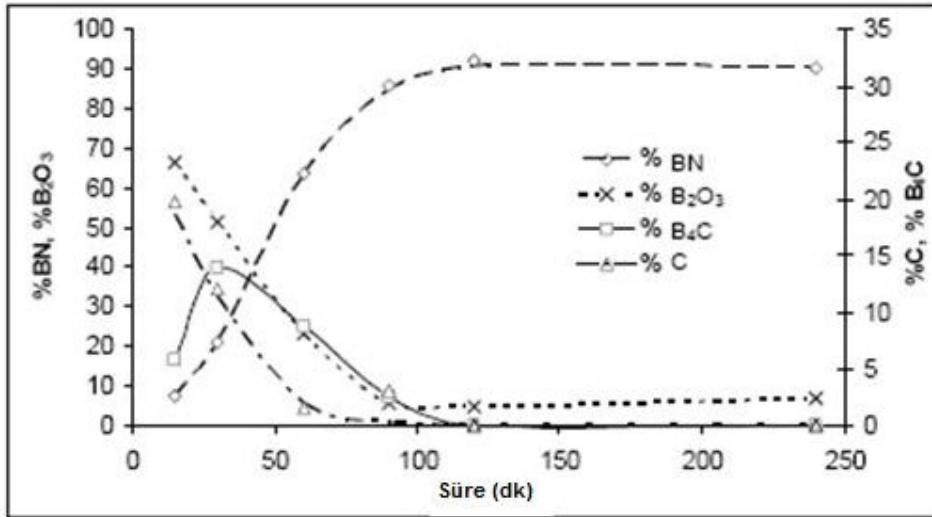
Bu yöntemde reaksiyona girmeyen karbon miktarı  $1300^\circ\text{C}$  üzerinde belirgin bir düşüş göstermektedir. Ayrıca, şekil 2.11'e göre, oluşan  $\text{B}_4\text{C}$  miktarı  $1200^\circ\text{C}$ 'den  $1400^\circ\text{C}$ 'ye kadar artmaktadır,  $1400^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $1500^\circ\text{C}$ 'de sıfırlanmak üzere azalmaya başlamaktadır [3].



Şekil 2.8 : Nitrürleme yöntemi ile h-BN üretiminin akış şeması



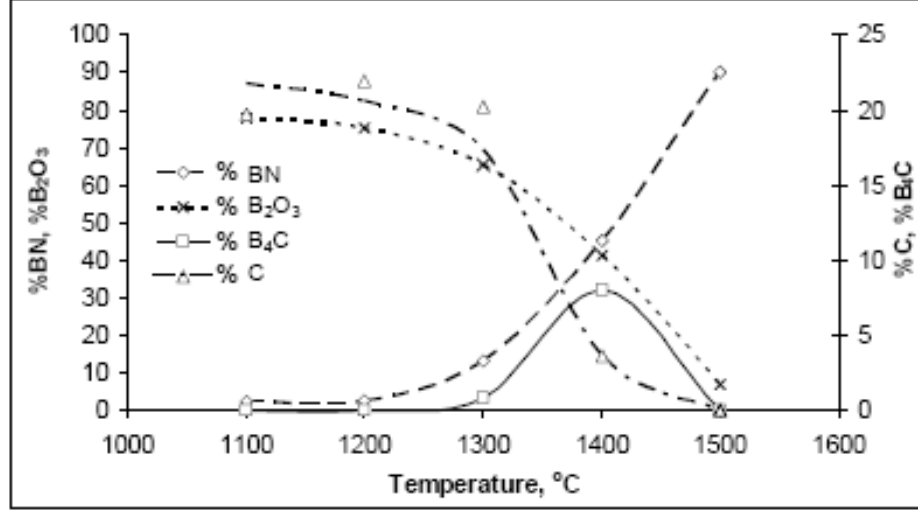
**Şekil 2.9 :** Susuz borik asidin karbotermik redüksiyonuyla h-BN üretiminin akış şeması [3]



**Şekil 2.10 :** Ürün ve yarı ürün kütlelerinin zamana göre değişimi [3]

**Pirolitik bor nitür üretimi :** Bu yöntem h-BN'nin grafit substratlarla yaptığı birtakım reaksiyonlar sonucu ortaya konan kimyasal buhar prosesi içermektedir. Temel hammaddeler, bor hidrür gibi yüksek saflıktaki gazlar, azot amonyak ve hidrokarbondur. Reaksiyon ürünü olan BN buharı grafit substrat üzerinde toplanır ve malzeme substrat üzerinden kazanır [3].





Şekil 2.11 : Ürün ve yarı ürün kütlelerinin sıcaklığa göre değişimi

Bu üretim tekniği, substrat yüzeyine her zaman paralel hegzagonal tabaka latisi ile yüksek derecede kristal yönelimine sahip pirolitik bor nitrür elde edilmesini olanaklı kılmaktadır. Yüksek derecedeki kristal yönelim, pirolitik bor nitrüre tek kristallerde olduğu gibi 1000:1 ölçeğinde anizotropi sağlamaktadır. p-BN kroze veya pota olarak kullanıldığında bu özelliğin önemi ortaya çıkmaktadır. Termal iletkenlik değeri, potanın dış duvarında iç kısmına göre 40 kat civarında fazladır. Pirolitik bor nitrür üretim yöntemi ile %99'a varan saflıkta, porsuz ve yoğun kaplamalar elde edilmesine rağmen, yüksek maliyeti ve kaplama kalınlığının sınırlı olması yöntemin dezavantajlarıdır. Yüksek yönelim özelliği ve sonuç olarak yüksek anizotropi göstermesi p-BN'nin önemli avantajları arasında gösterilmektedir [3].

### 2.1.3 Hegzagonal bor nitrürün özellikleri

Hegzagonal bor nitrürün en önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir [3]:

- Özkütlesi  $2,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Seramik malzemenin en hafifidir.
- h-BN'in ergime sıcaklığı  $2600^\circ\text{C}$ 'dir ancak düzenli bir ergime göstermez. Atmosfer koşullarında  $1000^\circ\text{C}$ , argon gazı altında  $2200^\circ\text{C}$ , ve azot gazı altında  $2400^\circ\text{C}$ 'de stabilitesini kaybeder, müllit( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), alümina( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve silisyum karbür( $\text{SiC}$ ) ile kıyaslandığında çalışma sıcaklığı üst sınırı daha yüksektir.

- Ergimiş camlar, curüflar, oksitler, kriyolit, tuzlar ile alüminyum içeren ergimiş metallere karşı inerttir ve mineral asitlerine karşı da dirençlidir. Neme duyarlı olsa da bu problem SiO<sub>2</sub> ve Ca ilavesi ile çözülebilmektedir.

**Çizelge 2.1 : Yağlayıcılık testi sonuçları**

<i>Malzeme</i>	Sürtünme Katsayıları	
	<i>Oda Sıcaklığı</i>	<i>240°C</i>
BN	0.3	0.15
CdCl <sub>2</sub>	0.6	0.17
CrCl <sub>3</sub>	0.2-0.3	-
PbF <sub>2</sub>	0.6	0.6
MnCl <sub>2</sub>	0.35	0.17
NiCl <sub>2</sub>	0.45	0.19
SnS <sub>2</sub>	0.9-0.45	-
SnO	0.95+	-
SnS	0.95+	0.63
Ta <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.15	-
TiC	0.55	-
TiS <sub>2</sub>	0.7	0.6
WS <sub>2</sub>	07.1.6	0.2

- “a” kafes parametresi yönündeki güçlü bağlar ve “c” kafes parametresi yönündeki zayıf bağlar sayesinde mükemmel yağlayıcı özelliğe sahiptir. Malzeme tabanındaki zayıf bağların sürtünme sırasında kopması ile kayganlık ve yağlayıcılık özelliği kazanır. Diğer katı yağlayıcılar ile kıyaslandığında, molibden disülfür 350°C’de grafit 600°C’de uçarken, hegzagonal bor nitürün 900°C’ye kadar yağlayıcılık özelliğini koruduğu bilinmektedir.
- h-BN, grafitten farklı olarak, düşük sıcaklıklarda elektriksel yalıtkanlık özelliği sağlayan 5,2 eV’lik bant boşluğuna sahiptir, ayrıca sıcaklığın artması ile azalan elektriksel direnci sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında yarı iletken malzeme olarak kullanıma da elverişlidir.
- Hegzagonal bor nitür düşük sıcaklıklarda çeliğe göre daha üstün termal iletkenlik gösterir, yüksek sıcaklıklarda ise (700°C) toksik BeO’dan termal

iletkenliği daha yüksektir. Termal genleşmesi de oldukça düşüktür, bu özellikleri h-BN'ye üstün termal Şok direnci sağlamaktadır.

- Yığın halindeki bor nitrür parçaların kolay işlenebilirliği malzemenin fiyatını aşağı çeken bir etmendir [3].

**Çizelge 2.2 : h-BN'nin bazı fiziksel zellikleri [3]**

Moleküler ağırlık	24,83 g
zktle (Teorik)	2,27 g/cm <sup>3</sup>
Kristal yapı	Hegzagonal
Renk	Beyaz
Dielektrik mukavemeti	800-1000 volts/mil
Dielektrik sabiti	4
Sürtünme katsayısı	0.2-0.7
Elektriksel direnç (298K)	1.7x10 <sup>13</sup> ohm-cm
Termal genleşme katsayısı	0.8-7.5x10 <sup>-6</sup> /C; 25-1000C
z ısısı (298K)	0.117 cal/g-K
Termal iletkenlik (293K)	0.08 cal/cm.sec.K
Kullanım sıcaklığı	1800°C inert atmosfer 1400°C vakum 1100°C oksitleyici atmosfer

Hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.2'de, mekanik özellikleri ise çizelge 2.3'te görülmektedir.

**Çizelge 2.3 : h-BN'nin bazı mekanik zellikleri [3]**

Ergime sıcaklığı (°C)	2600
Sertlik (knoop 100g)(kg.mm <sup>-1</sup> )	400
Kırılma modülü (MPa)	100 (pres yönüne paralel) 50 (pres yönüne dik)
Young modülü (MPa)	20-103

#### 2.1.4 Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları

h-BN kendine özgü birtakım özellikleri sayesinde kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojisi, elektroteknik ve elektronik alanlarında çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Hegzagonal bor nitrür, toz halinde, sıcak preslenmiş yoğun halde, kompozit malzemelere katkı olarak, pirolitik şekilde ve kaplama süspansiyonu olarak sprey formunda kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısı iletkenliği, mükemmel ısı şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri nedeni ile çok geniş alanda toz ve yığın ürün olarak kullanılmaktadır [5-12].

h-BN'nin elmasan sonra ikinci sert malzeme olan c-BN'nin üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanımı bir diğer önemli kullanım sahasıdır. Çizelge 2.5, h-BN'nin temel özellikleri ve buna bağlı olarak kullanım alanlarını göstermektedir.

h-BN tozlarının ticari uygulaması: Toz halindeyken yağlayıcı yapıya sahip olan hegzagonal bor nitrür, sıklıkla beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Elektriksel yalıtkanlık özelliğininin yanısıra, oksidasyona karşı dirençlidir, 3000°C' varan çalışma sıcaklığına sahiptir ve korozif etkilere karşı oldukça dayanıklıdır [3].

Katkı maddesi olarak h-BN : Bor nitrür tozlarının kullanım alanları günden güne hızla artmaktadır. Yüksek performans gerektiren uçak frenlerinde kullanılan metal kompozit sürtünme elemanlarını yağlama işleminde, yüksek sıcaklıklardaki üstün performansından ötürü ideal bir katkı malzemesidir. Performans karakteristiklerini geliştirmek amacı ile birçok seramik ve intermetalik kompozite bor nitrür ilavesi yapılmaktadır. SiC/BN, TiB<sub>2</sub>/BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN, AlN/BN, ZrO<sub>2</sub>/BN ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BN kompozitleri bunlardan sadece bir kısmını teşkil etmektedir [3].

**Çizelge 2.4 : 1994 yılı dünya bor nitrür tozu tüketimi**

Kullanım	Tüketim
TiB <sub>2</sub> /BN kompozitleri	60-70
Refrakter uygulamaları	20-30
Fren halkaları	20-30
Kübik bor nitrür	15-20
HIped şekiller	15-25
Boyalar/kaplamalar/yağlayıcılar	25-35



**Çizelge 2.5 : h-BN kullanım alanları [8]**

Kullanım Alanları	İstenen Özellik (*)					
	R	T	E	K	Y	İ
Yüksek sıcaklık aksamlarında katı yağlayıcı	+					
Cam ve metal kalıpları için kalıp yağlayıcı	+			+	+	
Aktif dolgu malzemesi, bağlayıcı ve plastikleştirici	+	+	+	+	+	
Yüksek sıcaklık gresleri ve yağ katkısı				+	+	
Yüksek basınçları iletici ilave	+			+	+	
Metal üzerine kaplama ve buharlaştırıcı ünite	+			+		
Grafit sıcak pres kalıplarında kaplama	+			+	+	
Isıtıcı elemanlarda yalıtkan ortamı	+		+	+		
Diğer bor içerikli ürünlerde bor kaynağı	+					
BN (Sıcak Pres (HP) Ürün)						
Metal ve cam eritiş krozesi	+	+		+		+
Sürekli kalıplamada break ring elemanı	+			+	+	+
Yüksek sıcaklık elektrik fırınları ekipmanı	+	+	+	+		+
Magnetohidrodinamik aletlerde yapısal ünite	+		+	+		+
Radar anten ve camlarında dielektrik parça			+			+
Yüksek ve düşük frekans cihazlarında yalıtkan	+		+			+
Plazma jet fırınları, iyon motorlarında yalıtkan	+		+			+
Numune tutucu, kalıp altlığı, ısı elemanları ve transistör devre		+	+			+
Sıvı metaller için pompa ekipmanları, boru ve nozül	+			+		+
Isılçiftleri için koruyucu tüp ve yalıtkan eleman	+	+	+	+		+
Otomatik kalıplama elemanlarında koruyucu ekipman	+		+	+		+
Yarı iletkenler için bor	+					+
B <sub>6</sub> O veya B <sub>6</sub> C gibi seramiklerde sıcak preslemede kalıp	+	+		+	+	+
Nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı	+	+		+		+

(\*) R; Yüksek sıcaklık refrakterliği, T; Isıl iletkenlik, E; Elektriksel özellik, K; Kimyasal direnç, ıslatmama, Y; yağlayıcılık, İ; İşlenebilirlik

Dispersiyonlar : Sprey ve sprey bozaların üretiminde su bazlı ve çözücü bazlı sistemler içerisinde BN tozları disperse edilerek kullanılmaktadır. Karmaşık yüzeylere sahip kalıplara metal dökümünde yağlayıcı ve ayırıcı olarak bor nitrürden faydalanmak ancak sprey formunda mümkün olabilmektedir.

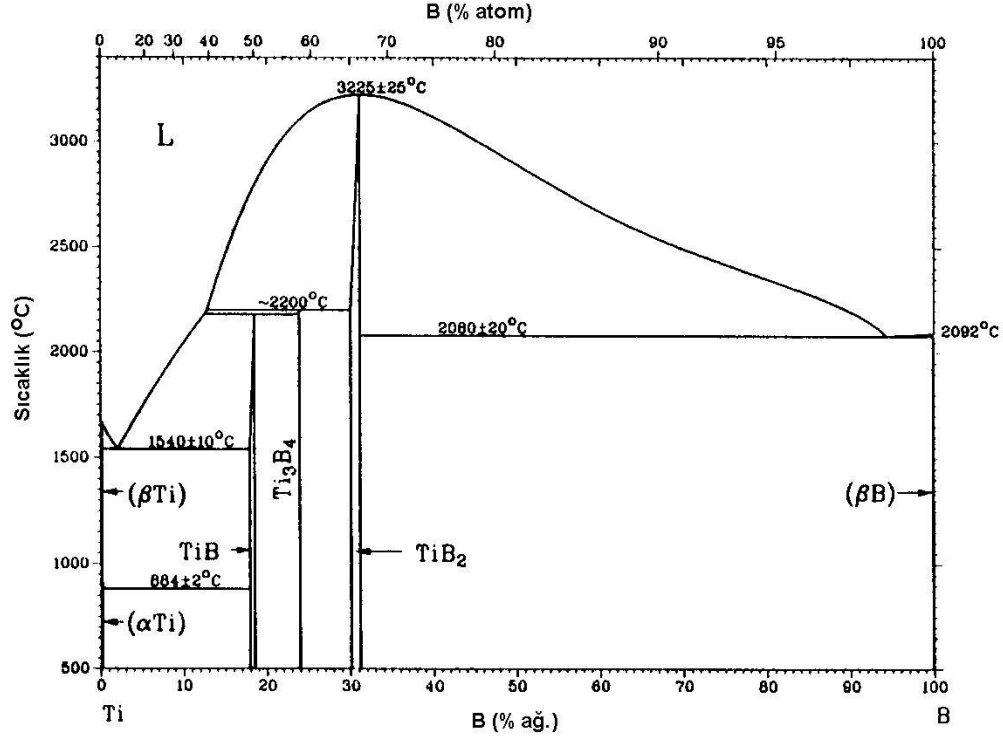
Sıcak preslenmiş bor nitrür : Çeşitli sektörlerde bir çok dizayn mühendisinin, işlenebilirlik ve üstün termal ve elektriksel karakteristiklerinin eşsiz kombinasyonu sayesinde dikkatini çeken sıcak preslenmiş bor nitrürün günümüzdeki kullanım alanları şu şekildedir;

- P tipi difüzyon fırınlarında bor kaynağı
- Transistörlerde ısı haznesi
- Substratlar
- Amorf alaşımların üretiminde arayüzey ve nozül malzemesi
- Çeliğin yatay sürekli dökümünde fren halkası
- Paslanmaz, düşük alaşımlı ve karbon çeliklerinin dökümünde kalıp
- İyon implantasyonlarında izolatör
- Vakum fırınlarında izolatör
- Refrakter ve cam üretilen cihazlarda
- Havacılıkta yeniden giriş araçlarının penceresi
- Yüksek frekans uydu uygulamalarında mikrodalga pencere
- Havacılıkta ısı absorblayıcı malzeme
- Plazma halkaları
- Tungsten dirençli ısıtıcılarda izolatör boşluk
- Ergimiş metal uygulamalarında refrakter ve pota malzemesi [2,3,4]

## **2.2 Titanyum Diborür**

Titanyum diborür ( $TiB_2$ ), kovalent bağlı bir geçiş metali borürü olup, TiB sistemine ait ağırlıkça %31,1 bor içeren bir titanyum borürüdür. Ti-B sistemindeki (şekil 2.12) en kararlı bileşiktir.  $TiB_2$  dışında TiB ve  $Ti_3B_4$  gibi iki adet titanyum borür daha mevcuttur [33,34].

Titanyum diborür bileşiği, kimyasal, elektriksel, termal ve mekanik özellikleri ile dikkat çekmektedir [13]. Yüksek sertlik ve elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve yüksek aşınma dayanımı en temel özellikleridir [14,15].



Şekil 2.12 : Titanyum – Bor Faz Denge Diyagramı [3]

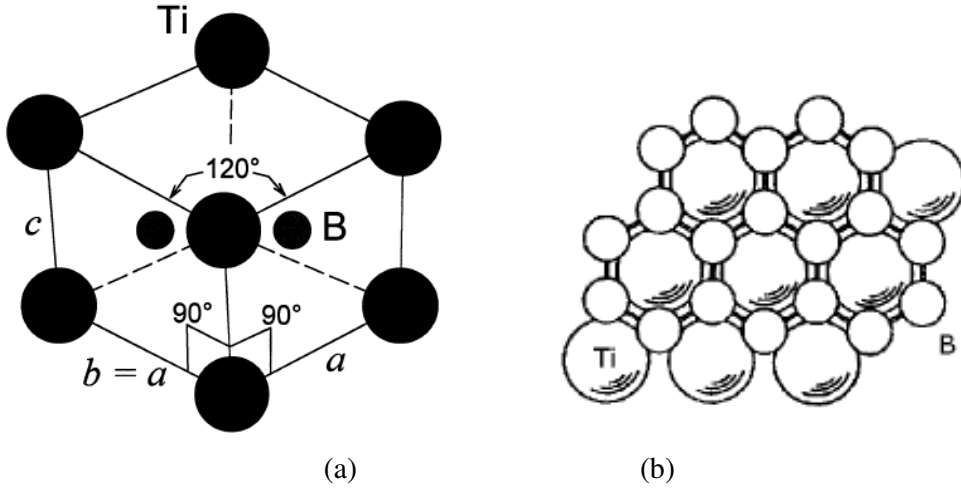
Ayrıca titanyum diborür, yüksek elastik modüle ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan, ergimiş metallere karşı kimyasal olarak inert bir malzemedir [16,17]. Bütün bu üstün özellikleri ile titanyum diborür, kesici takım uçlarında, aşındırıcı ve aşınmaya karşı dirençli uygulamalarda ve zırh malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır [18,19]. Bunlara ek olarak ergimiş alüminyuma karşı kimyasal kararlılığa sahip olduğundan elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [2,35,36].

### 2.2.1 Titanyum diborürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Hegzagonal yapıya sahip titanyum diborürde titanyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0) ve iki adet bor atomu yüzeylerde ( $2d(1/3,2/3,1/2)$ ) yer almaktadır (Şekil 2.13a).

Titanyum diborürün yapısı, c-eksenine dik ve birbirlerine paralel şekilde istiflenmiş bor tabakaları ve bunlarla iç içe geçmiş yine hegzagonal simetride titanyum atom tabakaları ile şeklindedir [2,37]. Her bir titanyum atomunun içinde yer aldığı düzlemde kendine eş uzaklıkta altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst

düzlemde olmak üzere oniki adet kendine eş uzaklıkta bor atomu yer almaktadır (Şekil 2.13b) [62].



**Şekil 2.13 :** (a) TiB<sub>2</sub> hegzagonal birim hücresi,  $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$   
(b) Hegzagonal tabakalı TiB<sub>2</sub> yapısı[2]

TiB<sub>2</sub> yapısında Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağları bulunmaktadır. Bu atomlar arasındaki bağlar kuvvetli kovalent bağlardır ve titanyum diborürün yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertliği bu güçlü bağlar sayesinde [37].

### 2.2.2 Titanyum diborürün üretim yöntemleri

Titanyum diborürü dört farklı yöntem ile üretmek mümkündür.

1. Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu
2. Oksitlerin redüksiyonu
  - Karbon (karbotermik redüksiyon yöntemi) ve bor karbür ile
  - Alüminyum ile (alüminatermik redüksiyon yöntemi)
  - Magnezyum ile (magnezyotermik redüksiyon yöntemi)
3. Ergimiş tuz elektrolizi
4. PVD Yöntemi [38-43].

Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile titanyum diborürün üretimi :

Titanyum ile elementel bor arasındaki reaksiyon ile doğrudan titanyum diborürün üretim yöntemidir. Kompozisyon kontrolünün mümkün olmasının yanı sıra bu yöntemle toz formda ve yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir [43]. Bu yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Ti ve B tozları oksijen ile çok reaktiftirler. Bu yüzden yüzeylerinde oksit tabakaları oluşabilir. Ayrıca güçlü

ekzotermik reaksiyonlar sonucu tehlikelere sebep olabilirler. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle TiB<sub>2</sub> üretimi için elementel Ti ve B kullanımı yerine oksitleri tercih edilmektedir [63]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 539kJ'dür [44].



TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in karbotermik redüksiyonu ile TiB<sub>2</sub> üretimi :

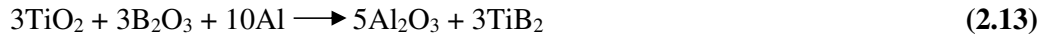
TiB<sub>2</sub>'nin karbotermik redüksiyon ile üretimi iki farklı kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır (Eşitlik 2.11, 2.12) [68].



Bu iki reaksiyon birbirlerine çok benzemekle beraber aralarındaki fark başlangıç malzemeleri ve reaksiyon sonucu oluşan CO miktarıdır. Genellikle ilk eşitlik, TiB<sub>2</sub> üretiminde daha çok tercih edilen reaksiyondur [45].

TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in alüminatermik redüksiyonu ile TiB<sub>2</sub> üretimi :

Alüminatermik redüksiyon ile üretim, titanyum diborür üretim yöntemlerinin en klasiklerinden biridir [40]. Bu yöntemle TiB<sub>2</sub> üretimi eşitlik 2.13'teki reaksiyon ile gerçekleşmektedir [17].



TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in magnezyotermik redüksiyonu ile TiB<sub>2</sub> üretimi :

Alüminyuma alternatif olarak TiB<sub>2</sub> üretiminde redükleyici olarak magnezyum da kullanılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan magnezyum oksitin HCl ile liç edilerek sistemden uzaklaştırılabilmesi ve bu sayede yüksek saflıkta TiB<sub>2</sub> üretmek mümkün olduğundan magnezyum, alüminyuma göre tercih edilmektedir[1]. Magnezyotermik redüksiyon ile TiB<sub>2</sub> üretimi eşitlik 2.14 ile gerçekleşmektedir [46,47].



Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB<sub>2</sub> üretimi :

TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, YbB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub> gibi çeşitli borür bileşiklerinin ergimiş tuz elektrolizi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkündür [71,72]. TiB<sub>2</sub>, NaCl-KCl-TiCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, LiF-KF-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ve KCl-KF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-KBF<sub>4</sub> gibi elektrolit çözeltileri kullanılarak üretilmektedir [48].

PVD Yöntemi :

PVD (Physical Vapour Deposition) tekniği ile süreye bağlı olarak kalınlığı bir mikronla birkaç milimetre arasında değişen kaplamalar yapmak mümkündür [49]. Titanyum diborür 1000-1300°C arasında, 1 atm basınçta titanyum tetraklorür ve bor tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu ile üretilmektedir (Eşitlik 2.15).



Bu reaksiyon güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hızla tane büyümesi olduğundan bu yöntemle küçük tane boyutlu TiB<sub>2</sub> üretimi imkansızdır [49]. Bu sorunun çözümü için alternatif olarak eşitlik 2.16'daki reaksiyon kullanılmaktadır [50].



Bu yöntem ile mikron altı TiB<sub>2</sub> üretimi mümkündür.

### 2.2.3 Titanyum diborürün özellikleri

Titanyum diborür yüksek sertlik, mukavemet, yüksek ergime sıcaklığı ve bu özelliklerin yanında çok iyi ıslatabilirliği yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'den daha iyi kırılma tokluğu ve WC'den daha yüksek sertliği gibi malzemeyi çekici kılan özellikler de sahiptir.

**Çizelge 2.6 :** Bazı geçiş metallerinin ve borürlerinin ergime sıcaklıkları [39].

Geçiş Metali	Metalin Ergime Sıcaklığı (°C)	Borürün Ergime Sıcaklığı (°C)
Zr	1850	3050
Ti	1700	2920
V	1735	2400
Mo	2620	2100
Cr	1850	1900
W	3480	2660
Hf	2230	3250
Ta	3020	3000

Titanyum diborürün fiziksel özelliklerini çizelge 2.6’da verilmiştir [20]. Titanyum diborür periyodik tablodaki IV., VI. Ve VII. gruplarda yer alan metallerin borürleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özelliği ile  $TiB_2$  borürler arasındaki en kararlılardan biridir (Çizelge 2.6).

Düşük yoğunluğa sahip olması malzemeler açısından her zaman üstünlük ölçüsüdür. Bu açıdan bakıldığında  $4,52 \text{ g/cm}^3$  teorik yoğunluğa sahip  $TiB_2$ , çelikten düşük ( $7,75-8,00 \text{ g/cm}^3$ ) ancak  $B_4C$ ’den yüksek yoğunluğa sahiptir (Çizelge 2.7) [51,52].

**Çizelge 2.7 :** Titanyum diborürün özellikleri [1].

Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Renk		Gri
Teorik Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3 \cdot 10^{-3}$ )		4,52
Ergime Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )		2920
Termal Genleşme Katsayısı $\alpha$ ( $10^{-6}/\text{K}$ )	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)	300-1300 K	24,0
	1300-2300 K	26,3
Mikrosertlik (1N) (GPa)		25,5
Young Modülü, E (GPa)		541
Elastik Modülü ( $\text{psi} \times 10^6$ )		62-78
Poisson Oranı, $\nu$		0,09 - 0,11
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{\text{eğme}}$ (MPa)		$450 \pm 70$
Basma Mukavemeti, $\sigma_{\text{basma}}$ (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, $\sigma_{\text{ç}}$ (MPa)		127
Kırılma Tokluğu ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )		$6,4 \pm 0,4$
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ )		9

**Çizelge 2.8 :** Titanyum diborürün sertliği ve çeşitli malzemelerle karşılaştırması.

Borür Bileşimi	Mikrosertlik (kg/mm <sup>2</sup> )
TiB <sub>2</sub>	3400
HfB <sub>2</sub>	2900
TaB <sub>2</sub>	2500
ZrB <sub>2</sub>	2200
NbB <sub>2</sub>	2200
VB <sub>2</sub>	2070
WB	2000
CrB <sub>2</sub>	1800
Mo	1200
Paslanmaz Çelik	720
Elmas	6020

TiB<sub>2</sub> ayrıca yüksek sertliğe sahiptir. Geçiş-metal borürleri arasında en yüksek sertlik TiB<sub>2</sub>'dedir (Çizelge 2.8). Genellikle borürlerin elektrik iletkenliği karbürlerden iyidir. TiB<sub>2</sub> borürler arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olmaktadır. Bunun yanında termal iletkenliği de oldukça iyidir [40].

TiB<sub>2</sub>'nin kimyasal kararlılığı yüksektir. HCl içerisinde çözünürlüğü çok azdır. Bunun yanında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> içerisinde çözünmektedir [62]. Ancak TiB<sub>2</sub> ergimiş demir dışı malzemeler (Cu, Zn ve Al) ile reaksiyona girmemektedir. Bu özelliği sayesinde birçok uygulama için çok önemli bir malzemedir (Çizelge 2.9) [53,54,55].

**Çizelge 2.9 :** Titanyum diborürün çeşitli ortamlardaki kimyasal davranışı [1].

Oksidasyon	1100 °C'ye kadar dirençli
HF, HCl	Reaksiyon oluşmaz
Sıcak H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Fe,Ni,Co	Reaksiyon oluşur
Ergimiş Cu,Zn,Al	Reaksiyon oluşmaz
Kompleks curuflar	Reaksiyon oluşmaz
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Nitrik asit	Çözünür
Ergimiş alkali, karbonat ve bisülfat bileşikler	Ayrışır



TiB<sub>2</sub>'nin elastik modülü 510-575 GPa arasında yer almaktadır [53]. TiB<sub>2</sub>'nin bir diğer önemli özelliği aşınma direncidir. Yüksek sıcaklıktaki aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalarda bile kullanılabilir.

#### **2.2.4 Titanyum diborürün kullanım alanları**

Üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı ile çok değerli bir mühendislik malzemesi olan titanyum diborürün çok geniş uygulama alanları mevcuttur.

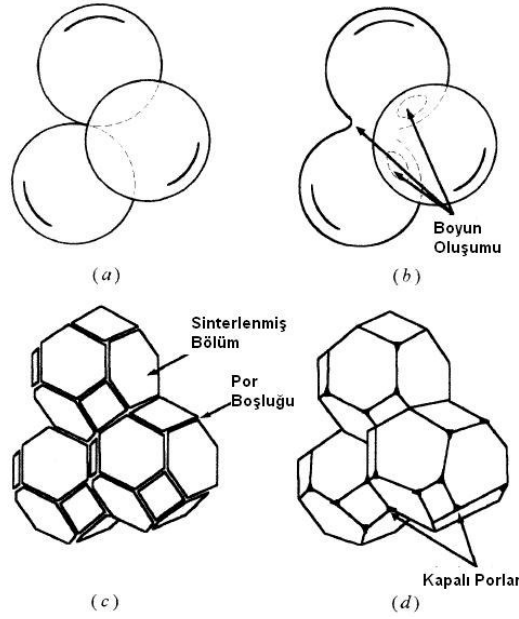
Monolitik TiB<sub>2</sub>, Hall-Héroult hücrelerinde alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır [56]. TiB<sub>2</sub> ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmanın yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalürjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda titanyum diborürün çok iyi ıslatabilme özelliği ayrıca sıvı alüminyum ile reaksiyona girmemesi gibi özellikleri bu malzemenin %40 oranlarında enerji tasarrufu ile alüminyum elektrolizinde çok önemli bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır [56].

TiB<sub>2</sub> ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB<sub>2</sub>-AlN-BN kompozitinden yapılan buharlaştırma potalarının hammaddesidir. Bunların dışında TiB<sub>2</sub>, metal ve seramik matris kompozitlerde dispersan olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi uygulama alanları bulmaktadır [57].

### **2.3 Sinterleme**

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme prosesi, kimi zaman basınç yardımı ile katı partiküllerin birleştirilerek güçlü ve yoğun polikristalin yapılar elde edilmesi olarak açıklanır. Partiküller arası yüzey enerji farklılıkları, sinterleme sırasında malzeme içerisinde gerçekleşen akış ve dağılım hareketlerini tetikleyen başlıca unsurdur [58].

Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşılarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında bağlanmalar gerçekleşir ve bu suretle iç yapıdaki boşluklar sıfıra yaklaşır [59].



**Şekil 2.14 :** Katı hal sinterlemesine ait adımlar (a)Taneler arası temas (b)Boyun oluşumu (c)Sinterlenme ve porların kapanışı (d)Sinterlenmiş malzeme ve kapalı porlar [60].

Sinterleme ile ortaya çıkan partiküller arası bağlar yüzey alanında azalma meydana getirir. Azalan yüzey alanı da yüzey enerjisinin düşmesine neden olur. Birçok metal ve seramik için bağ oluşumu katı hal difüzyonu ile gerçekleşir (Şekil 2.14).

Sinterleme prosesi, kendiliğinden gerçekleşen dört aşamadan müteşekkildir.

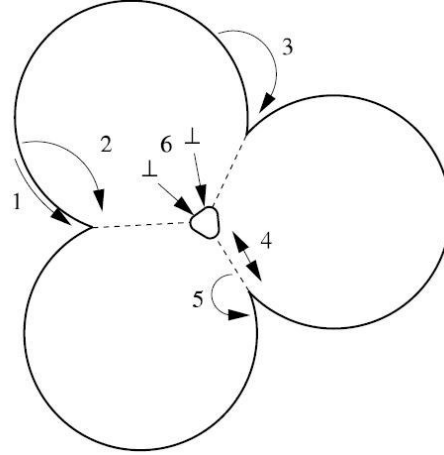
- 1) Pekişme : Boyun oluşumları ile partiküllerin kaynaşması
- 2) Yoğunlaşma : Porozitenin azalması ve çekilme
- 3) Tane büyümesi : Tanelerin büyümesi
- 4) Fizikokimyasal reaksiyonlar : Toz içerisinde ve pekişmiş malzeme içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar [61].

Sinterleme prosesindeki malzeme akış hareketleri çeşitli kütle transfer mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar, malzemenin kimyasal bağ tiplerine, sinterleme prosesinde sıvı faz olup olmadığına ve sinterleme prosesinin hangi aşamada olduğuna bağlıdır.

Kovalent bağlı malzemelerde, katı hal sinterlemesi altı kütle transfer mekanizması ile kontrol edilmektedir (Şekil 2.15).

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu

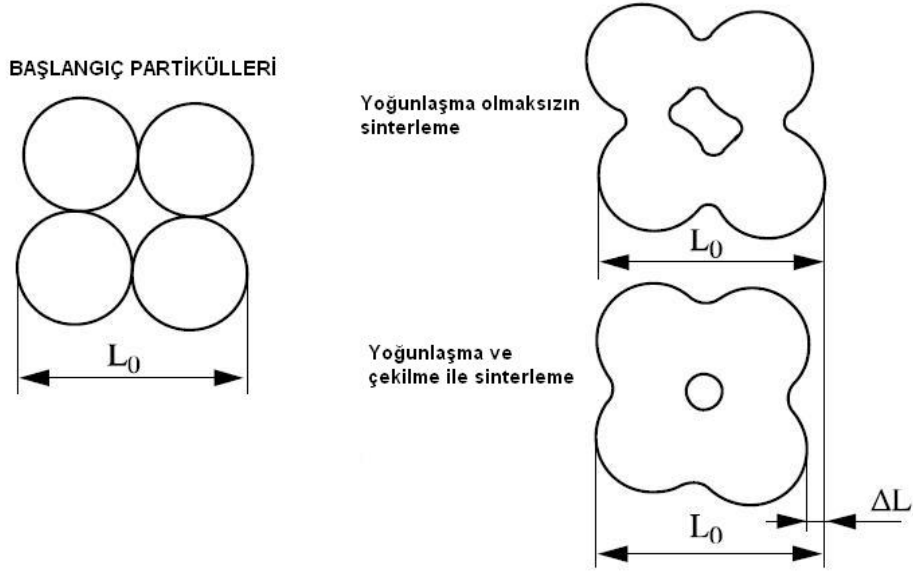
- 3) Buharlaşma-yoğunlaşma (sinterleme prosesinin başlangıç ve orta aşamalarında gerçekleşmektedir. Yapıda herhangi bir çekilmeye sebep olmamaktadır.)
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu
- 6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon (Sinterleme prosesinin orta ve son aşamalarında gerçekleşmektedir ve çekilmeye sebep olmaktadır.) [62]



**şekil 2.15 :** Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri [62].

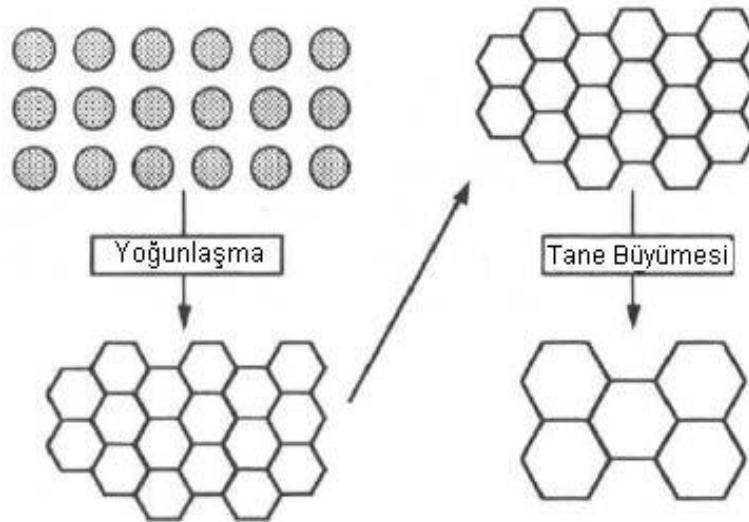
Kümelenmiş yapı kesin bir yoğunluğa ulaştığında kapalı porların toplam boşluk hacmine oranında ani bir artış gerçekleşir. Sonunda kapalı porlar giderek küreselleşirler ve por yüzeyleri termodinamik olarak dengeye ulaştığında sinterleme prosesi sonlanır (şekil 2.16). Sinterleme sırasında ortamda bulunan ya da kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar kapanan porlarda hapsolurlar. Porlar içerisinde oluşan gaz basıncı yoğunluk artış hızını büyük ölçüde düşürmektedir.

Tane büyümesi polikristalin yapının tane sınırı sayısını düşürerek termodinamik enerjisini azaltma ve daha kararlı hale gelme eğilimi sebebiyle oluşmaktadır (şekil 2.17). Yapıda bulunan ikinci bir faza ait partiküllerin tane sınır hareketlerini azaltarak tane büyümesini engellediği bilinmektedir. Buna göre belli bir partikül boyut aralığında ortalama tane boyutu partiküller arası hacimsel oran arttığca artacaktır [2].



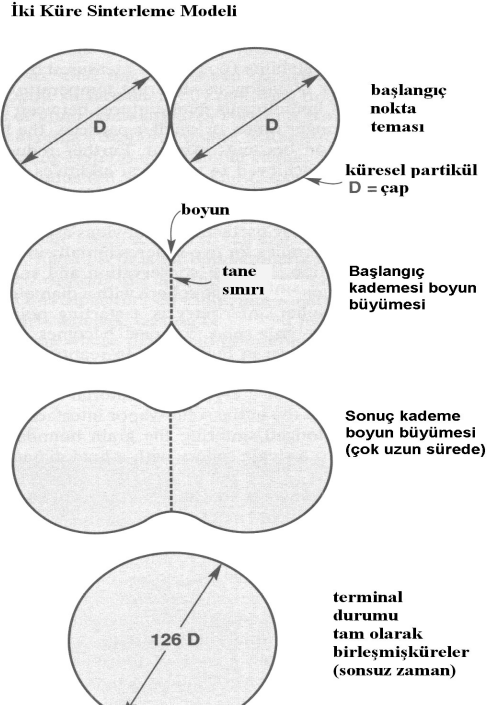
Şekil 2.16 : Sinterlenmede yoğunlaşma ve çekilme [61].

Katı hal difüzyonu ile gerçekleşen katı hal sinterlemesinde boyun bölgesi ve tozun yüzeyi arasındaki serbest enerji ve kimyasal potansiyel farkı sonucu ortaya çıkan enerji, malzemenin yayılmasına neden olur; bu katı faz sinterlemesinin temel prensibidir. Taneciklerin boyun bölgesinde oluşan düşük buhar basıncı malzemelerin buraya yayılmasına neden olmaktadır. İki küre sinterleme modeli neticesinde bu işlem daha net anlaşılabilir [63].



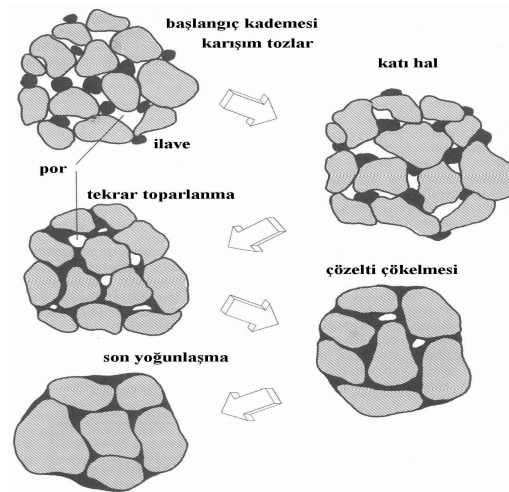
Şekil 2.17 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi [63].

Bu modelde  $D$  çapına sahip iki partikülün temasından itibaren boyun vermesi, oluşan bu boyunun uzun bir süre neticesinde büyümesi ve sonsuz bir zaman sonunda tek bir küre haline geleceği modellenmiştir (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18** : Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeli ile açıklanması [63]

Buna alternatif olarak sıvı faz sinterlemede partiküllerin ısı işlem esnasında ergiyerek katı-sıvı karışımı oluşturması söz konusudur (Şekil 2.19).



**Şekil 2.19** : Sıvı faz sinterlemede aşamaları [30].

Oluşan sıvı faz bağlanmayı sağlar, kapiler kuvvetlerin oluşumuna katkıda bulunur ve kütle taşınım hızını katı hal sinterlemesine göre daha fazla artırır. Bu iki tip sinterlemenin yanında partikül deformasyonunu ve bağlanmayı gerçekleştirmek ve arttırmak için basınç uygulanır. Sıcak pres ve sıcak izostatik pres ile sinterleme bu tip uygulamalarda önde gelen iki tekniktir. Basınç destekli sinterleme akma ve difüzyonun aynı anda meydana gelmesine olanak sağlar [59,64].

Sıvı faz sinterlemesinde, seramik hammaddesi bünyesinde bulunan fazlardan en az birisi sinterleme sıcaklığında sıvılaştığı için elde edilen malzemenin kullanım sıcaklığı sinterleme sıcaklığının altında olmalıdır.

Bu yöntemin kullanım amacı bileşenler arası reaksiyonların zayıf olduğu sistemlerin sinterlenebilme yeteneğinin geliştirilmesidir. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur.

Katı ve sıvı hal sinterlemesinin yanısıra bir diğer sinterleme mekanizması reaksiyon sinterlemedir. Reaksiyon sinterlemesi birden fazla bileşene sahip bir hammaddenin bileşenlerinin sinterleme prosesi esnasında reaksiyona girerek yoğunlaşmayı ve son bileşime ulaşmayı sağlayan bir tekniktir. Ürün son şekline katı-katı, katı sıvı veya katı-gaz reaksiyonları sonucunda ulaşabilir [63].

### **2.3.1 Sinterleme değişkenleri**

Sinterleme değişkenleri malzemeye bağlı ve prosese bağlı değişkenler olmak üzere iki grupta incelenir. Her parametrenin toz malzemelerin sinterlenebilirliği ve proses sonucu oluşan mikro yapıya farklı etkileri mevcuttur.

Malzemeye bağlı değişkenler, tozun kimyasal bileşimi, tane boyutu, tane boyutu dağılımı, tane şekli ve tanelerin aglomerasyon derecelerinin yanı sıra tozun faz değişiklikleridir. Bunun yanında prosese bağlı olan ama malzeme özelliği olarak sayılabilecek, hammadde karışımının homojen olarak hazırlanması son derece önemlidir. Proses değişkenleri ise daha çok termodinamik ile ilgili değişkenlerdir. Bunlar sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç ve ısıtma-soğutma hızları olarak sıralanabilirler [64].

### 2.3.2 Basınçlı ve basınçsız sinterleme

Sinterleme ile üretim yönteminin yüksek sıcaklığın yeterli olmadığı bazı uygulamalarda basınç ile desteklenmesi gereklidir.

- Basınçsız sinterleme : Isıl işlem sırasında malzeme üzerine yük uygulanmaz.
- Basınç yardımı ile sinterleme : Dışarıdan uygulanan bir yük ile ısıl işlem birlikte yürütülür (Tek yönlü ya da izostatik basınç).

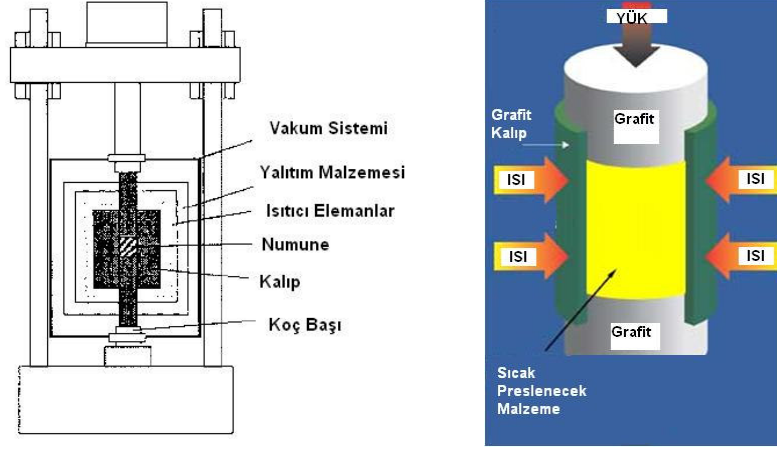
Basınç yardımı ile sinterleme için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, yük uygulama kapasitesine sahip cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tip uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemlerdir [61].

#### 2.3.2.1 Sıcak presleme

Yüksek sıcaklık ortamının yanısıra tek eksenli bir sıkıştırma kuvvetinin de uygulandığı sinterleme prosesidir. Basınçsız sinterlemeye göre avantajları şunlardır:

- Yüksek teorik yoğunluk elde edilmesi,
  - Teorik yoğunluğa kolay ve hızlı ulaşılması,
  - Sinterlemenin 100-200°C daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi,
  - Gelişmiş mekanik özellikler.
- Daha güvenilir üretimdir.
- Dezavantajları ise şunlardır:
- Kalıp, sarf ve enerji maliyetlerinin yüksek olması,
  - Kısıtlı şekillerde üretim yapılabilmesi,
  - Üretim sonrası işleme gerektirmesidir.
- Tüm bu özellikleriyle birlikte sıcak presleme prosesi son kırk yıldır gerek laboratuvar ölçekli gerekse endüstriyel çapta kullanılmaktadır.

Bir sıcak pres, kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşmaktadır (Şekil 2.20). Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır.



**Şekil 2.20** : Sıcak presleme prosesinin şematik gösterimi [65].

Uygulanacak basınç ve sıcaklık tamamen malzemeye ve toz özelliklerine bağlıdır. Sıcak presleme sıcaklığında ve basıncında birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişen sürelerde durmak mümkündür. Ancak malzemeye ve toz özelliklerine bağlı olmak üzere bu süre genellikle 30 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Presleme işlemi ve sinterleme süreci genellikle istenilen yoğunluğa ulaşıldığında sonlandırılmaktadır (Koç başının hareketi ile gözlemlenmektedir). Sıcak presleme sıcaklıkları, sıcak presleme basıncının ve süresinin tersi ile orantılıdır. Sıcak presleme basıncını, presleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak da görmek mümkündür. Presleme basıncı ayrıca kalıp malzemesinin dayanma limiti ile de sınırlıdır.

Sıcaklık, basınç ile kullanılan malzeme ve atmosfer direk olarak kalıp malzemesi ile de etkileşeceğinden sıcak preslemede kalıp malzemesi seçimi ve kalıbın hazırlanması da önemli bir faktördür (Çizelge 2.10).

Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı oluşu (~3000 °C), birçok seramik malzeme ile kullanıma uygunluğu ile grafit, kalıp malzemesi seçiminde öncelikli bir yere sahiptir.

Sıcak presleme işlemi vakum atmosferinde gerçekleştirilebildiği gibi sinterlenecek malzemenin cinsine ve malzemedan istenilen özelliklere göre çeşitli inert atmosferlerde de (oksijen içermeyen, azot, argon, vb.) gerçekleştirilebilmektedir [68].

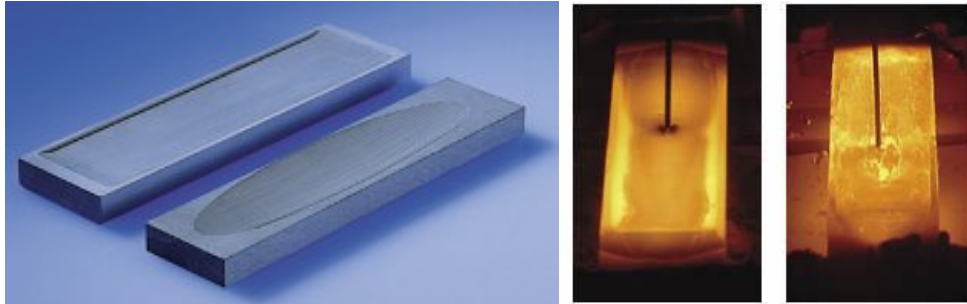


**Çizelge 2.10** : Sıcak presleme prosesinde kullanılan kalıp malzemeleri [66].

Malzeme	Maks. Sıcaklık (°C)	Maks. Basınç (MPa)	Yorumlar
Nimonik Alaşım	1100	Yüksek	Sürünme ve aşınma problemleri
Mo/Mo alaşımı	1100	20	Korunmazsa oksitlenir
W	1500	25	Korunmazsa oksitlenir
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	200	Pahalı, gevrek
BeO	1000	100	Pahalı, gevrek
SiC	1500	275	Pahalı, gevrek
TaC	1700	55	Pahalı, gevrek
WC, TiC	1400	70	Pahalı, gevrek
TiB <sub>2</sub>	1200	100	Pahalı, gevrek
Grafit (standart)	2500	40	1200°C'nin üstünde oksitlenir
Grafit (özel)	2500	100	1200°C'nin üstünde oksitlenir

#### 2.4 Bor Nitrür – Titanyum Diborür Kompozitleri

Metalizasyon endüstrisinde özellikle alüminyum için BN – TiB<sub>2</sub> kompozitinden yapılan buharlaştırma potaları (Şekil 2.21) kullanılır. Buharlaştırma potaları 30 yılı aşkın süre ile h-BN'nin en eski uygulama alanını teşkil etmektedir [67].



**Şekil 2.21** : Standart buharlaştırma potaları [67]

Yüksek malzeme fiyatı ve düşük sinterlenebilme özelliğinden dolayı bor nitrüre alternatif malzeme arayışı söz konusudur ancak henüz bulunamamıştır. Yüksek termal iletkenlik, termal şok dayanımı ve korozyon direnci bu uygulama için anahtar özellikleri oluşturmaktadır [67].

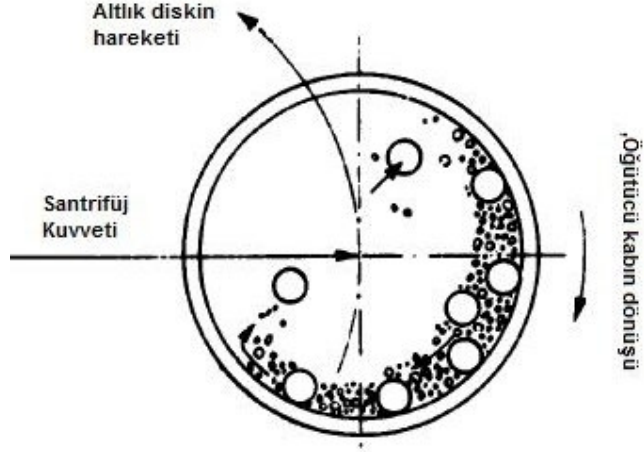
Buharlaştırma potaları içeriğindeki titanyum diborürün iletkenlik özelliği sayesinde doğrudan elektrik akımı yardımıyla ısıtılır. Elektriksel direnç değeri kompozitteki h-BN/TiB<sub>2</sub> oranı ile ayarlanır. Vakum ortamında 1600°C sıcaklığa ulaşan pota yüzeylerinden alüminyum buharlaştırılması gerçekleştirilir. Vakum ortamı sağlayan metalizasyon fırınları içerisinden, buharlaştırma potalarına cephesel olarak sürekli biçimde belli hızlarda geçirilen polietilen film bobinleri nanometre kalınlıkta alüminyum kaplanır. Alüminyum kaplı filmlerin en temel uygulamaları, kapasitörler, elektronik cihazlar ve gıda ambalajlarıdır [67].

## **2.5 Yüksek Enerjili Mekanik Öğütme Sistemi ile Nano Boyutta TiB<sub>2</sub> Eldesi**

Yüksek enerjili mekanik öğütme paslanmaz çelik veya tungsten karbür kaplar içerisine, öğütülecek tozların kap ile aynı malzemedan yapılmış bilyalar ile birlikte konup gerçekleştirilen prosestir. Bilyalar, partiküller ve kabın etkileşimi sayesinde malzemenin öğütmesi ile sonuçlanan yöntemdir.

Öğütme işlemi Spex adı verilen değirmenlerde veya gezegen tipi değirmenlerde yapılır. Gezegen tipi değirmenlerde genel prensip, kullanılan kabın bir disk üzerine oturtulmasının ardından disk ve kabın kendi eksenleri etrafında ters yönlerde döndürülmesine dayanmaktadır. Kabın kendi etrafında ve diskin etrafında dönmesi ile oluşan santrifüj kuvveti sayesinde kap içerisinde bilyalar hareket ederler. Bu hareket, tozlar, bilyalar ve öğütücü kabın duvarları arasındaki sürtünme kuvvetinin artışı sağlar. Buna ilave olarak bilyaların kap içerisinde serbest olarak hareket edip sürekli olarak kabın karşılıklı duvarlarına çarpması sonucu meydana gelen darbe kuvveti de öğütmeye katkıda bulunmaktadır. Bilyaların hareketi şekil 2.22’de gösterilmiştir [20].

Bilyalı öğütme birçok amaç için kullanılabilir. Sıklıkla kullanıldığı amaç, partikül boyutunu düşürmek ve yüzey alanını arttırmaktır. Bu işlem mekanik öğütme olarak da anılmaktadır.

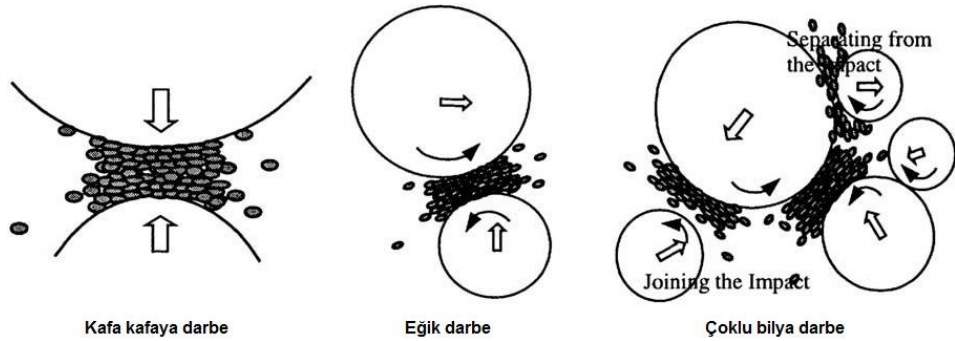


**Şekil 2.22 :** Gezegen tipi değirmende bilyaların hareketi [20]

Tane boyutunu inceltmede kullanılan mekanik öğütme işlemleri kuru veya etil alkol ortamında yapılabilir. Bilyalı öğütme işleminin temel parametreleri, öğütme ortamı, bilyaların boyutları ve miktarı, atmosfer, öğütme hızı ve zamanıdır [70].

Bilyalar ile tozların çarpışma ve sürtünme mekanizmaları üç farklı biçimde meydana gelmektedir. Bunlar,

- ✓ Bilyaların dönüş hareketi yapmadıkları anda çarpışıp sadece çarpışma enerjisi ile tozları sıkıştırdıkları kafa-kafaya darbe mekanizması,
- ✓ Bilyaların çarpışmalarına ilave olarak dönüş hareketi sonucu meydana gelen sürtünme etkisi ile de tozları sıkıştırdıkları eğik darbe mekanizması ve
- ✓ İki'den fazla bilyanın bir araya gelerek ilk iki mekanizmadaki öğütme olaylarının gerçekleştiği çoklu bilya darbe mekanizmasıdır (Şekil 2.23).



**Şekil 2.23 :** Yüksek enerjili öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları [70]

Bu çalışmada yüksek enerjili mekanik gtme prensiplerine göre Spex değirmende WC kaplar ve bilyalar kullanılarak nano boyutta TiB<sub>2</sub> tozu elde edilmiştir. Yarım saat süre ile 1/10 toz bilya oranı ile kuru ortamda yapılan gtme işlemi sonucu elde edilen ortalama TiB<sub>2</sub> partükül boyutu 0,177 nm'dir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde Alman H.C. Starck firmasının hegzagonal bor nitrür ve titanyum diborür tozları ile kalsiyum oksit kaynağı olarak mermer tozu kullanılmıştır. Firmanın bu ürünlere ait sunduğu bilgiler çizelge 3.1 ve 3.2’de görülmektedir.

**Çizelge 3.1 :** Bor nitrür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

B	min. %41,0
O	maks. %7,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%5,0 - 8,0
H <sub>2</sub> O	maks. %0,7
C	maks. %0,1
Kristal Yapı	Hegzagonal
Spesifik Yüzey Alanı	10,0 – 20,0 m <sup>2</sup> /g
Ham Yoğunluğu	0,25 – 0,5 g/cm <sup>3</sup>

**Çizelge 3.2 :** Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

B	min. %30,0
C	maks. %0,5
O	maks. %1,1
N	maks. %0,6
Fe	maks. %0,1
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Partikül Tane Boyut Dağılımı	
D%90	0,7-2,0 µm
D%50	3,5-6,0 µm
D%10	6,5-10,0 µm

#### 3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

DeneySEL çalışmaların toz hazırlama bölümü kapsamında titanyum diborür tozlarının öğütülmesi için SPEX marka 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve bilyalar kullanılmıştır (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1** : SPEX 8000 serisi karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve bilyalar.

Tozların karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD analizleri için Rigaku™ marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2** : Rigaku™ XRD cihazı.

Gerek üretici firmadan alınan, gerekse üretici firmadan alındıktan sonra öğütülen tozların tane boyutu analizleri 0,02 ile 2000 mikron arası ölçüm yapabilme özelliğine sahip Malvern™ Mastersizer tane boyut analizi cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.3). Çalışmanın bu bölümünde tane boyut ölçümü öncesi tozların aglomere olmasını önlemek amacıyla Bandelin™ Sonarex ultrasonik banyo kullanılmıştır.



**Şekil 3.3** : Malvern™ Mastersizer tane boyut analizi cihazı.

İstenilen bileşimlerde toz karışımlarının hazırlanması için U.S. Stoneware<sup>TM</sup> marka değirmen ile özel bir plastik kap kullanılmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4 :** U.S. Stoneware<sup>TM</sup> marka değirmen

Değirmende su yardımı ile karıştırılan tozlar Elektromag<sup>TM</sup> marka etüv içerisinde kurutulmuştur (Şekil 3.5).



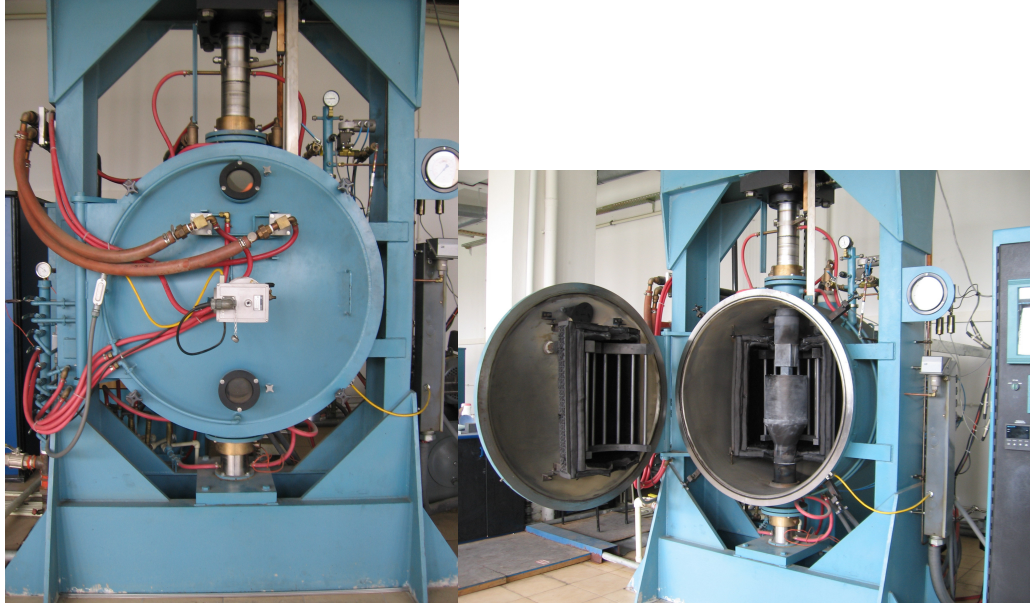
**Şekil 3.5 :** Elektromag<sup>TM</sup> marka etüv.

Sıcak presleme öncesi ön şekillendirme işlemi tek yönlü soğuk presleme ile 50x10 mm boyutlarında çelik kalıp kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.6).

Soğuk şekillendirme sonrası sıcak şekillendirme işlemi Amerikan Centorr<sup>TM</sup> Vacuum Industries marka, grafit dirençler ile ısıtma yapabilen, 2300 °C maksimum sıcaklığa sahip, argon ve azot gazlarının yanında  $10^{-8}$  torra kadar vakum atmosferinde çalışabilen, 100 ton maksimum yük uygulama kapasitesine sahip sıcak pres ile yapılmıştır (Şekil 3.7).



**Şekil 3.6 :** Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp.



**Şekil 3.7 :** Centorr™ Vacuum Industries marka sıcak pres.

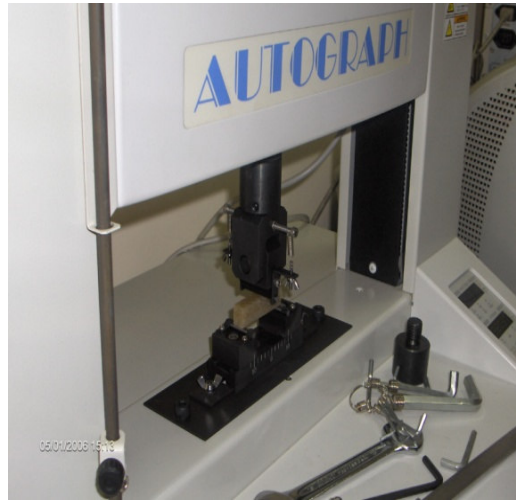
Karakterizasyon çalışmalarına başlamadan önce kütük şeklinde preslenmiş kompozit malzeme Minitom™ marka hassas kesme cihazı (Şekil 3.8) ile istenen boyutlarda dilimlenmiştir.





**Şekil 3.8 :** Minitom™ marka hassas kesme cihazı

Üretim sonrası karakterizasyon çalışmalarının ilk bölümünde numunelerin kırılma mukavemetleri ölçülmüştür. Kırılma mukavemetlerinin üç nokta eğme testi ile ölçülmesi için Shimadzu™ marka Autograph mekanik test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9).



**Şekil 3.9 :** Autograph™ mekanik test cihazı.

Kırılma mukavemeti ölçülen numunelerin bir kısmı daha sonraki sertlik ölçümü ve mikroyapı analizlerine hazırlanmak için Struers™ marka bakalite alma cihazı ile bakalite alınmış ve yine aynı marka parlatma cihazı ile parlatılmıştır (Şekil 3.10)



**Şekil 3.10 :** Struers™ marka bakalite alma ve parlatma cihazları.

Bakalite alınıp parlatılan numunelerin sertlik ölçümleri Shimadzu™ marka mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 : Shimadzu™ marka mikrosertlik cihazı.

Bakalite alınmamış numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed yöntemine uygun olarak Precisa™ marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.12).



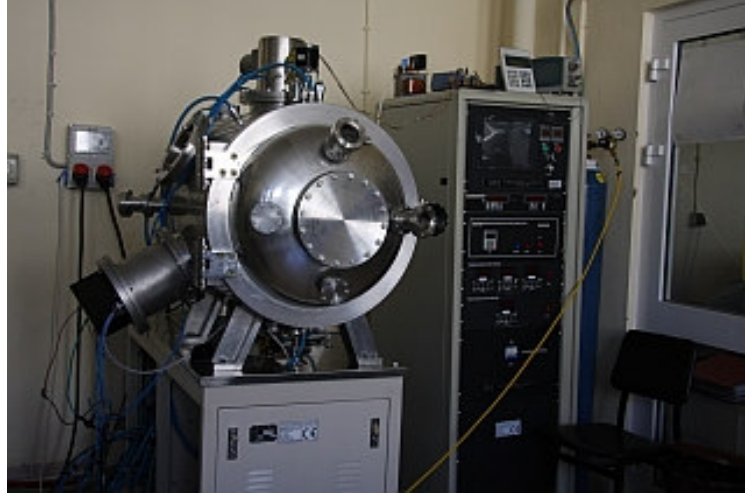
Şekil 3.12 : Precisa™ marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları.

Bakalite alınıp parlatılan numunelerin daha sonra XRD analizleri ve JEOL™ JSM-6335F marka taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri yapılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 : JEOL™ marka SEM cihazı.

Mekanik testler için ayrılmış numunelerin yanısıra kalan kompozit kütüklerinden CNC’de kesilerek hazırlanan küçük çaplı buharlaştırma potaları ile buharlaştırma deneyleri elektron demeti buharlaştırma cihazında (şekil 3.14) yapılmıştır.



**Şekil 3.14 :** Elektron demeti buharlaştırma (e-beam) cihazı

kullanımı yerine oksitleri tercih edilmektedir [63]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 539 kJ’dür [67].

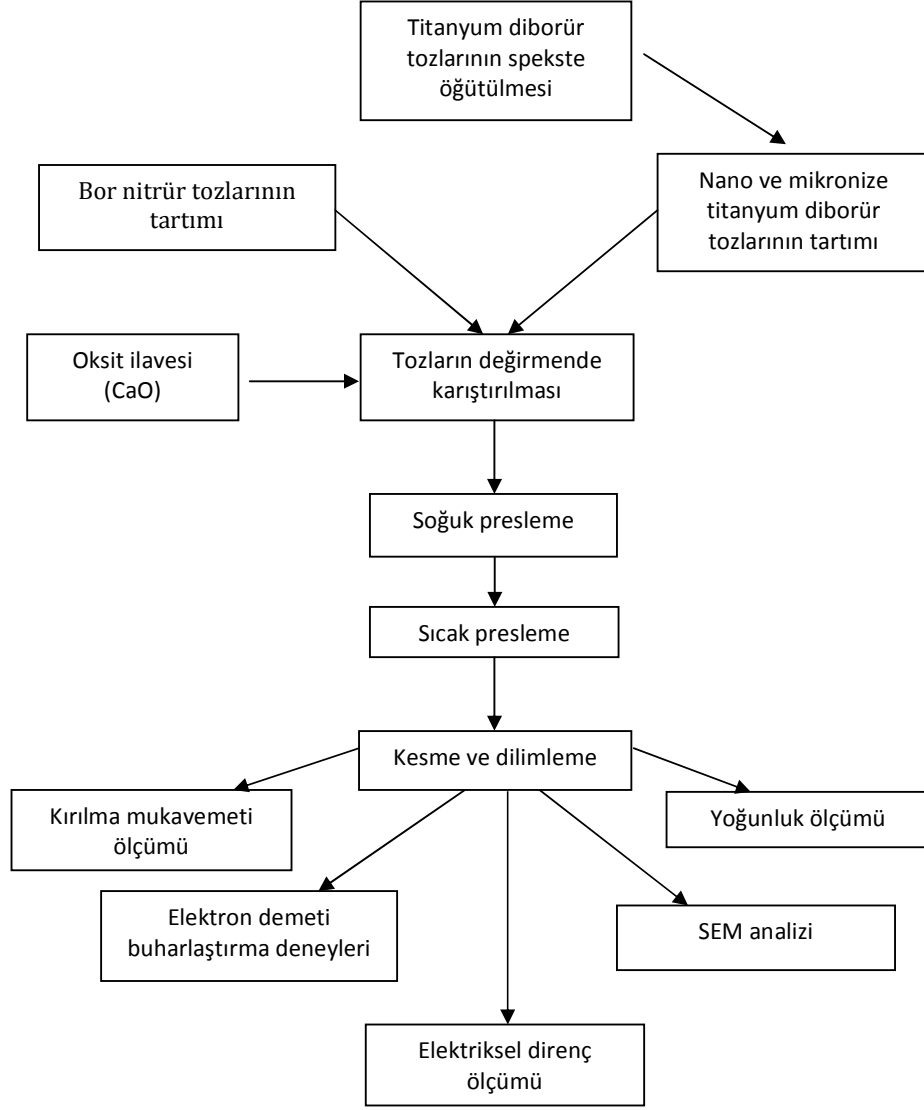
### **3.3 Deneylerin Yapılışı**

Nano titanyum diborür katkılı hegzagonal bor nitrür esaslı kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarında şekil 3.15’teki akış şeması takip edilmiştir.

#### **3.3.1 Toz hazırlama işlemleri**

##### **3.3.1.1 Titanyum diborür tozlarının öğütülmesi**

Farklı partikül boyutlarına sahip titanyum diborür katkısının sıcak preslenmiş hegzagonal bor nitrür – titanyum diborür kompoziti üzerindeki etkilerini görmek bu çalışmanın başlıca amaçları arasındadır. Bu amaç doğrultusunda farklı partikül boyutlarında titanyum diborür ( $TiB_2$ ) tozu elde etmek ve ayrıca titanyum diborür tozunun mekanik olarak öğütülebilirliğini incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Ortalama partikül boyutu 1,4  $\mu m$  olan titanyum diborür tozları Spex 8000 karıştırıcı/öğütücü ile WC kap ve bilyalar kullanılarak öğütülmüş ve daha sonra karakterize edilmiştir.



Şekil 3.15 : Deneilerin akış şeması

Minimum partikül boyutuna, 30 dakika süre ile yapılan öğütme işlemlerinde bilya:toz oranı ağırlıkça 10:1 olacak miktarda WC bilyalar kullanılarak ulaşıldığı önceki çalışmalarda ortaya çıkmıştır [3]. Öğütme işlemleriyle elde edilen tozlar daha sonra çeşitli karakterizasyon işlemlerinden geçmiştir.

### 3.3.1.2 Toz karışımlarının hazırlanması

Çizelge 3.3'de görüldüğü gibi bileşimleri belirlenmiş olan tozlar hassas terazide ağırlıkça oranları sağlayacak miktarda tartılarak, plastik kap içerisinde su yardımı ile değirmende iki saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası sulu karışım etüv

içerisinde 120°C de kurutulmuştur. Ardından aglomere olmuş toz karışımı agat havan içerisinde öğütülerek sıcak preslenecek duruma getirilmiştir.

**Çizelge 3.3 : Karıştırılan tozların ağırlıkça oranları.**

Deney No	Ağ.%BN	Ağ.%TiB <sub>2</sub>	Ağ. Nano %TiB <sub>2</sub>	Ağ.CaO
1	53	46	-	1
2	53	41	5	1
3	53	36	10	1
4	53	31	15	1

### 3.3.2 Şekillendirme ve sinterleme işlemleri

#### 3.3.2.1 Soğuk şekillendirme

Sıcak presleme öncesi ön şekillendirme işlemi tek yönlü soğuk presleme ile çelik kalıplar kullanılarak yapılmıştır. Soğuk preslemede 200 MPa yük ikişer dakika süre ile uygulanarak toz malzeme sıkıştırılmış ve sıcak pres kalıplarına yerleştirmeye hazır ham mukavemete sahip numuneler elde edilmiştir.

#### 3.3.2.2 Sıcak presleme

Soğuk şekillendirilmiş, boyu 50 mm, eni 10 mm olan numuneler 50x50 mm boyutlarındaki grafit kalıp sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Yerleştirme sırasında numunelerin kalıpla reaksiyonunu ve yapışmalarını engellemek amacıyla kalıbın numunelerle temas yüzeyleri bor nitrür sprej ile kaplanmıştır. Ayrıca numunelerin birbirlerine yapışmalarını ve sinterleme sonrası kolayca ayrılmalarını sağlamak amacıyla aralarına uygun boyutlarda yine bor nitrür sprej ile kaplanmış grafit kağıtlar yerleştirilmiştir.

Sıcak presleme işlemi N<sub>2</sub> atmosferinde 2250°C sıcaklığında ve 13 MPa basınç uygulanarak yapılmıştır. Isıtma, 10 °C/dk ile başlamış, 600 °C'de 10 dakika beklenildikten ve yapıdaki bağlayıcı tamamen sistemden ayrıldıktan sonra 25 °C ile devam etmiştir. 2250 °C'ye ulaşıldığında bu sıcaklıkta 2 saat süre beklenilerek sinterleme tamamlanmıştır. Yük uygulama işlemine 1900 °C'de başlanılmış 2250 °C'de en yüksek basınca ulaşılarak burada 2 saat boyunca maksimum basınç olan 13

MPa uygulanmış ve soğumaya geçildiğinde de yük kademeli olarak kaldırılmıştır. Sıcak presleme sonrası fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

### 3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

#### 3.4.1 Toz malzemelerin karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan tozların XRD analizi, partikül boyutu ve taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılmıştır.

#### 3.4.2 Sıcak preslenmiş malzemelerin karakterizasyonu

##### 3.4.2.1 Kırılma mukavemeti ölçümü

Sıcak preslenmiş, her bir seride 4 numune olmak üzere 15 farklı seriden elde edilmiş 60 adet numunenin kırılma mukavemetleri ASTM C1161-02c(2008)e1 standardına göre 3 nokta eğme testi uygulanarak ve elde edilen veriler ile eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Test numunesi için gerekli boyutlar şekil 3.16’te gösterilmiştir.

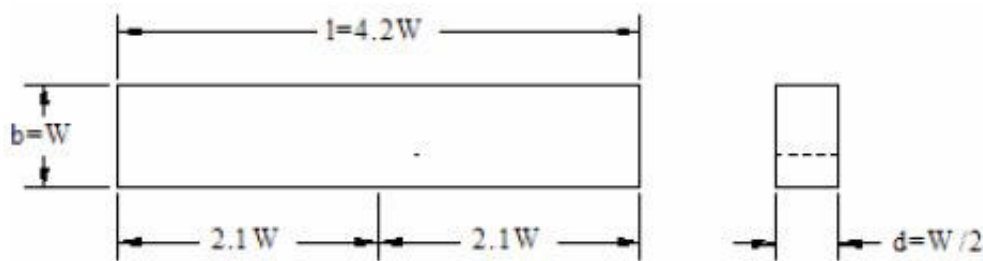
$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \times \frac{(P_{\max} \times l)}{(b \times d^2)} \quad (3.1)$$

b : numune genişliği (mm)

d : numune kalınlığı (mm)

l : mesnetler arası mesafe (mm)

P : Yük (kg)



Şekil 3.16 : Üç nokta eğme testi numunesi boyut ve oranları.

Her bir bileşim için bu bileşime sahip dört adet numunenin kırılma mukavemeti ölçülmüş ve sonuçların standart sapma miktarları hesaplanmıştır.

### 3.4.2.2 Yoğunluk ölçümü

Sıcak presleme sonrası yoğunluk ölçümleri Archimede metodu kullanılarak yapılmıştır. Buna göre numunenin kuru ağırlığı ve sudaki ağırlığı tartılmış; eşitlik 3.2 kullanılarak yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_o \times \left( \frac{A_k}{A_k - A_s} \right) \quad (3.2)$$

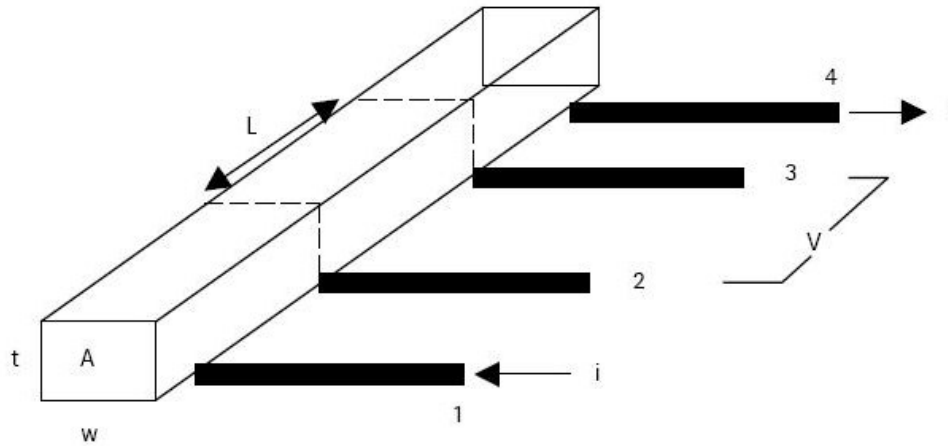
Burada  $\rho_o$  suyun yoğunluğudur ve eşitlik 3.3'e göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmaktadır (T değeri °C cinsindedir.).  $A_k$  kuru ağırlığı,  $A_s$  ise sudaki ağırlığı ifade etmektedir. Malzemenin yoğunluğu ölçüldükten sonra eşitlik 3.4 kullanılarak rölatif yoğunluklar hesaplanmıştır.

$$\rho_o = 1,0017 - 0,0002315T \quad (3.3)$$

$$\rho_{\text{rölatif}} = \frac{\rho_{\text{ölçülen}}}{\rho_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.4.2.3 Elektriksel direnç ölçümü

Sıcak preslenmiş numunelerin elektriksel özgül dirençleri 4 nokta direnç ölçümü metodu ile yapılmıştır. 4 nokta direnç ölçüm metodu yarı iletkenlerin öz dirençlerini ölçmede yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Dışta kalan iki noktadan akım geçirme ve iç noktalardan voltajı okuma prensibine dayanmaktadır. Teller veya iğnemi yapıdaki aparatlar numuneye dört noktadan temas ettirilir (1,2,3,4).



Şekil 3.17 : Elektriksel direnç ölçüm numunesinin geometrisi ve temas noktalarının şematik gösterimi [71]

Bu yöntemde, 2 ve 3 noktaları boyunca akan akım sıfıra yakın olacak şekilde, yüksek ohmik özellikte bir cihaz kullanılarak, dışta kalan 1 ve 4 noktalarından  $i$  akımı verilir ve 2 ve 3 noktalarından voltajdaki düşüş okunur. Bu durumda, ilave temas direnci sistemde devre dışı kalmaktadır ve denklemden elimine olmaktadır. Akım ve voltaj değerlerinden elde edilen direnç ( $R$ ) değeri kullanılarak malzemenin karakteristik bir özelliği olan öz direnç ( $\rho$ ) değerine ulaşılabilir [71].

$$\rho = A.R / L \quad (3.5)$$

$\rho$  = özgül direnç ( $\Omega.m$  veya  $\mu \Omega.cm$ )

$A$  = alan (genişlik x kalınlık) veya kesit ( $m^2$ )

$L$  = uzunluk (m)

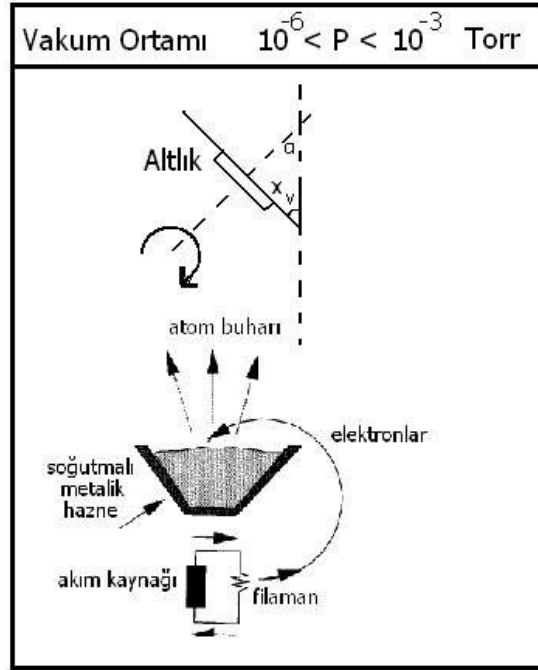
#### 3.4.2.4 Mikroyapı analizleri

Sıcak preslenmiş numunelerin mikroyapı incelemesi JEOL JSM-6335F marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

#### 3.4.2.5 Elektron demeti buharlaştırma deneyleri

Elektron demeti cihazında (e-beam) bulunan volfram flaman termoiyonik emisyon süreçleri sonucu elektronlar saçar. Saçılan elektronlar uygulanan yüksek bir potansiyel ile hızlanır ve cihaz içerisinde bulunan mıknatısın uyguladığı manyetik kuvvetle saparak  $270^\circ$ lik eğrisel bir yörüngeyle cihaz üzerinde bulunan potanın içine düşer[68]. Potanın içinde bulunan malzemeye çarpan elektronların kinetik enerjisi ısı enerjisi olarak pota içindeki malzemeye aktarılır. Isınan malzemede ergir ve buharlaşır (Şekil 3.17). Potanın etrafında da aşırı ısınmasını önleyici soğutucu sistem bulunmaktadır. Cihaz üzerinde bulunan bu pota noktasal bir buhar kaynağı gibi davranır ve şekilli ince film üretimi için çok elverişlidir. Cihaz üzerinde bulunan potanın ısıya dayanıklı olması gerekir. Bu yüzden buharlaştırılacak malzemeler için uygun malzemeden yapılmış potalar seçilmelidir. Elektron demeti yönteminde buharlaşma miktarı elektron emisyon miktarı (akım) ile ayarlanmaktadır [68]. Kaplama boyunca potansiyel fark sabit tutulmaktadır. Uygulanan potansiyel fark miktarı 5-20 kV aralığındadır. Elektron demetleriyle yüksek enerjilere çıkabilirdiği için Ti ve Ni gibi ergime sıcaklığı yüksek malzemeler buharlaştırılabilmektedir.





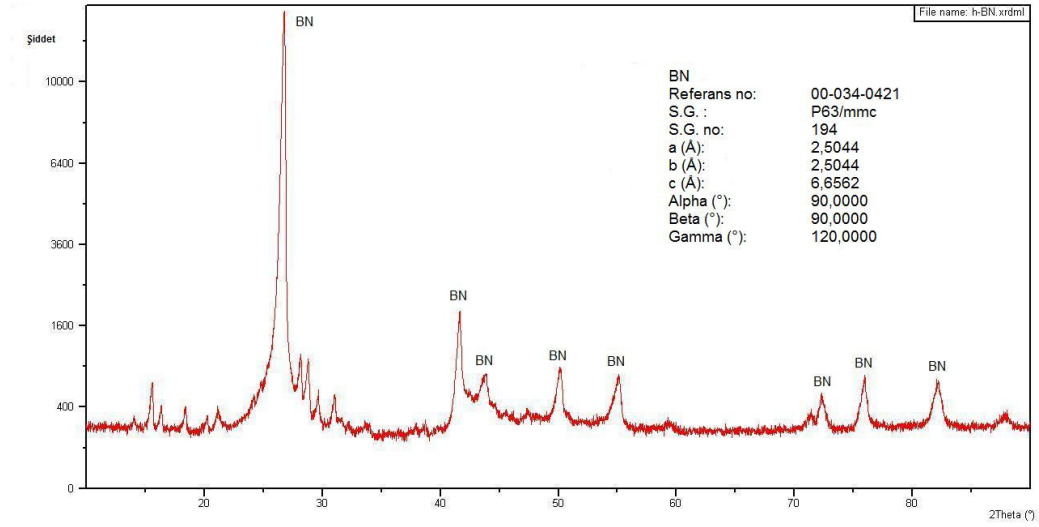
Şekil 3.18 : Elektron demeti (e-beam) buharlaştırma sistemi [69]



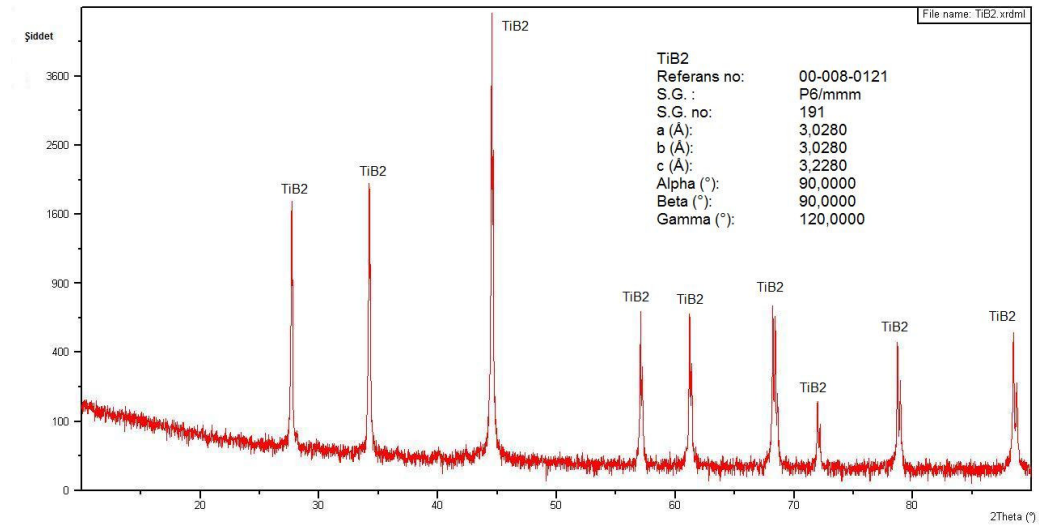
## 4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR

### 4.1 Toz Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

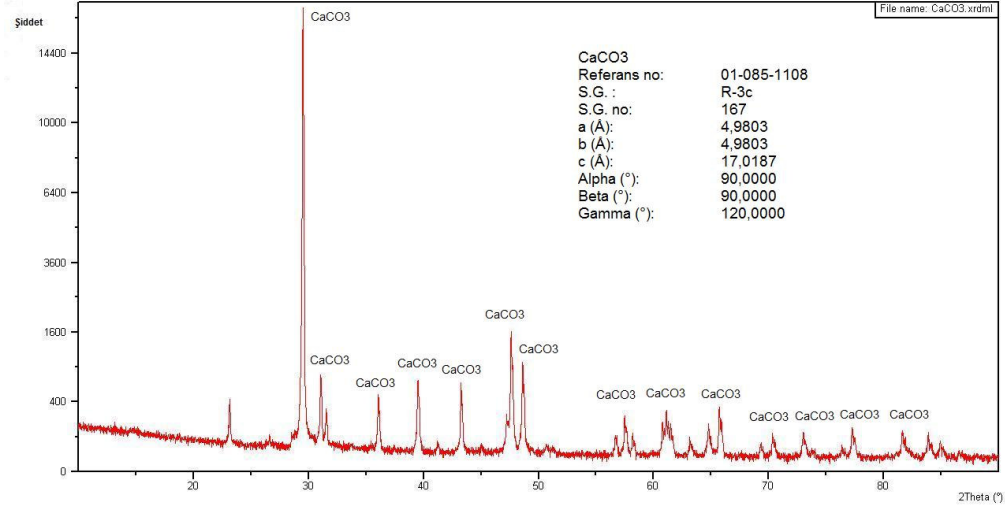
Deneyleerde kullanılan başlangıç tozlarına ait X-ışınları paternleri şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Seramik tozlarında herhangi empüriteye rastlanmamıştır.



Şekil 4.1 : h-BN tozlarının ait X-ışınları difraksiyon paterni

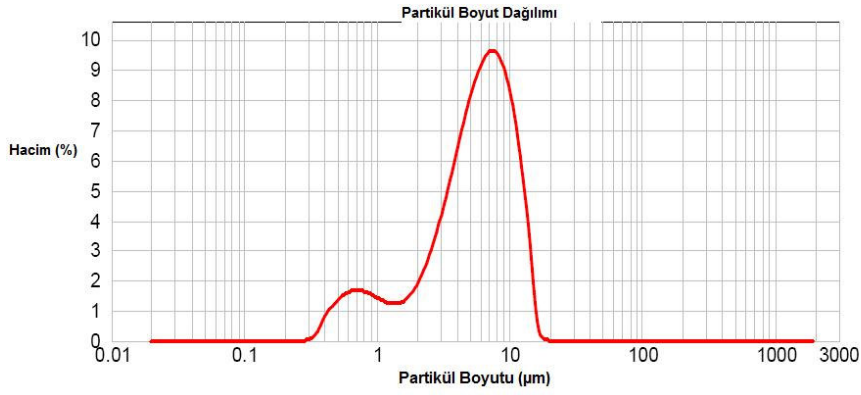


Şekil 4.2 : TiB<sub>2</sub> tozlarına ait X-ışınları difraksiyon paterni

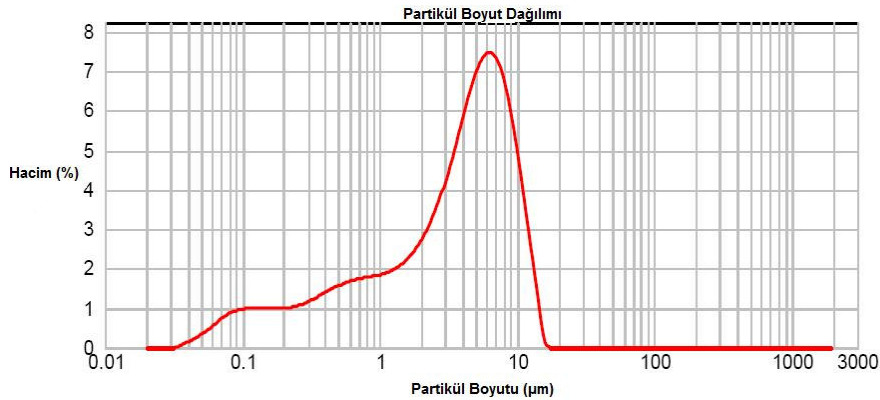


**Şekil 4.3 :** CaCO<sub>3</sub> tozlarının X-ışınları difraksiyon paterni

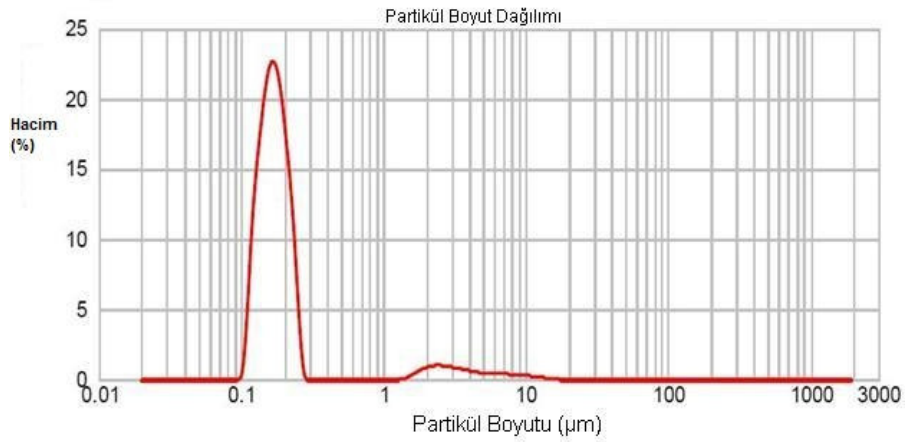
Kompozitin temel bileşenleri olan h-BN ve TiB<sub>2</sub> tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri ise şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'ta verilmiştir. Yapılan ölçümlere göre h-BN'nin ortalama partikül boyutu 5,667 µm, TiB<sub>2</sub>'nin 3,851 µm ve öğütülmüş TiB<sub>2</sub>'nin ise 0,172 µm'dir.



**Şekil 4.4 :** h-BN tozlarına ait partikül boyut dağılımı



**Şekil 4.5 :** TiB<sub>2</sub> tozlarına ait partikül boyut dağılımı



**Şekil 4.6 :** Öğütülmüş TiB<sub>2</sub> tozlarına ait partikül boyut dağılımı

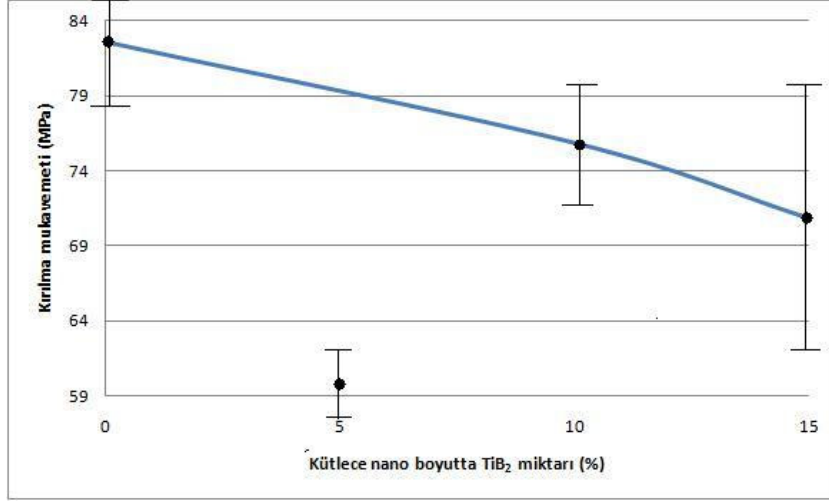
## 4.2 Sıcak Preslenmiş Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

### 4.2.1 Kırılma mukavemeti sonuçları

Çizelge 3.3'te bileşenleri verilen, 2250 °C'de 2 saat süre ve 13 MPa basınç ile azot atmosferinde sinterlenen 1,2,3 ve 4 no'lu sırasıyla katkısız, %5, %10 ve %15 nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkılı numunelerin hesaplanan kırılma mukavemeti sonuçları ve standart sapma değerleri çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Veriler şekil 4.7'de grafik haline getirilmiştir ve nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesinin, ağırlıkça sabit h-BN ve TiB<sub>2</sub> oranlarına sahip kompozitin kırılma mukavemetine etkisi incelenmiştir. Grafikten görüldüğü üzere, artan nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesi ile kırılma dayanımı düşüş eğilimi sergilemektedir. Kırılma mukavemeti beklenenden oldukça düşük çıkan 2. numune istatistiki değerlendirmeye tabi tutulmayıp, grafik eğrisinin dışında nokta olarak gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** Kırılma mukavemeti sonuçları

Numune No	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Standart Sapma
1	82,64	±4,20
2	60,31	±3,25
3	75,90	±4,08
4	70,87	±9,56

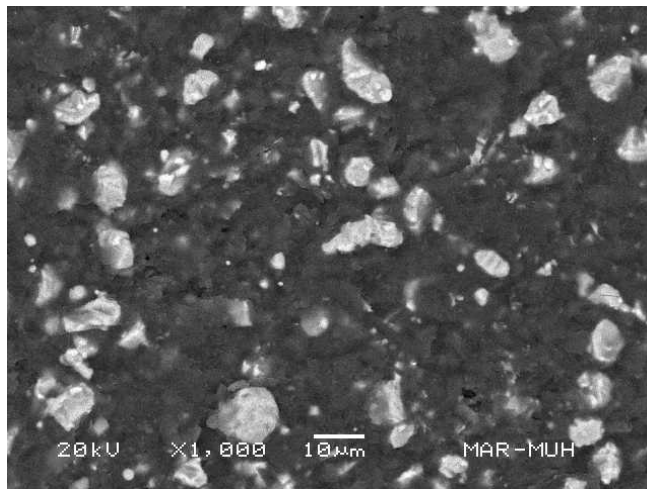


**Şekil 4.7 :** Kırılma mukavemeti – ağırlıkça nano TiB<sub>2</sub> miktarı ilişkisi

#### 4.2.2 SEM analiz sonuçları

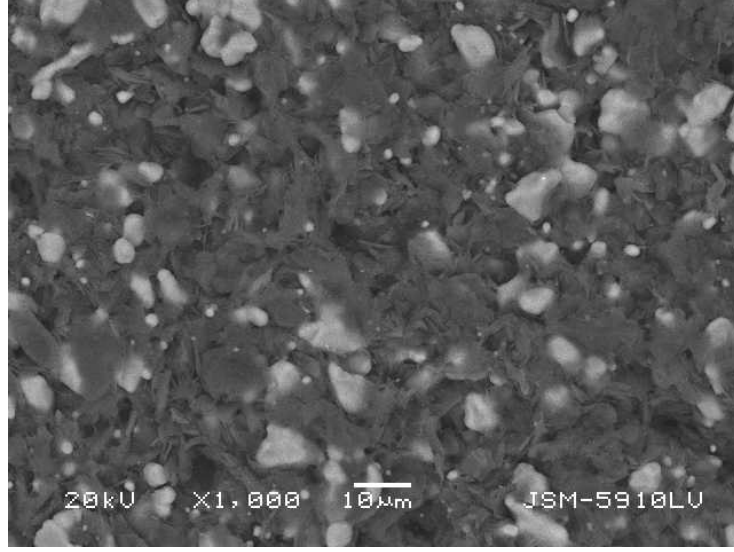
Çizelge 3.3’de kompozisyonları belirtilmiş olan deney 1, deney 2, deney 3 ve deney 4’e ait 1,2,3 ve 4 no’lu numunelerin taramalı mikroskop görüntüleri şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13’de incelenerek yorumlanmıştır. SEM görüntülerinin tamamı pres yönüne dik kesitten alınmıştır.

Şekil 4.8’de koyu renkli kısımlar matrisi oluşturan h-BN, açık renkli taneler ise TiB<sub>2</sub>’den ibarettir. TiB<sub>2</sub> taneleri homojen olarak dağılmakla beraber herhangi bir dizilim ya da yönelme söz konusu değildir. Ancak, toz halinde ortalama 3,851 µm parçacık boyutuna sahip TiB<sub>2</sub> partiküllerinin yapıda 10 µm’yi aşan sinter öbekleri oluşturduğu gözlemlenmektedir.



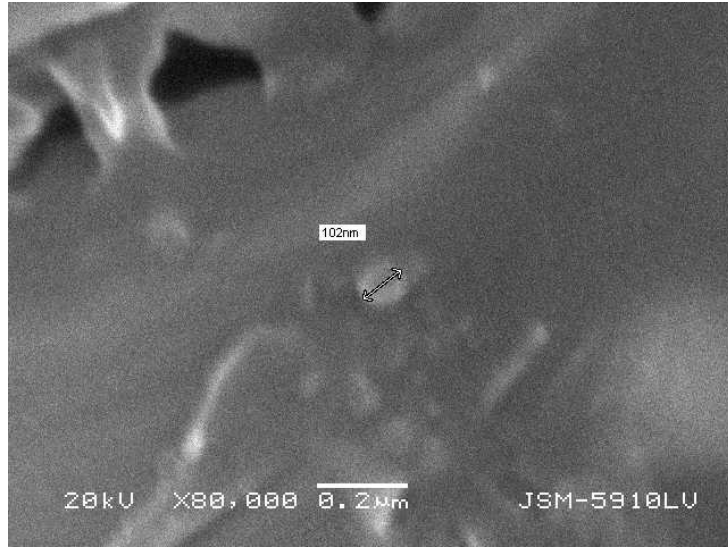
**Şekil 4.8 :** 1 no’lu numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 4.9'da 2 no'lu numunenin 1000X büyütmedeki taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntüsü görülmektedir. 1. numuneden farklı olarak %5 nano TiB<sub>2</sub> katkısı sonucu matris içinde sinterlenmeden kalan ince TiB<sub>2</sub> partikülleri mevcuttur.



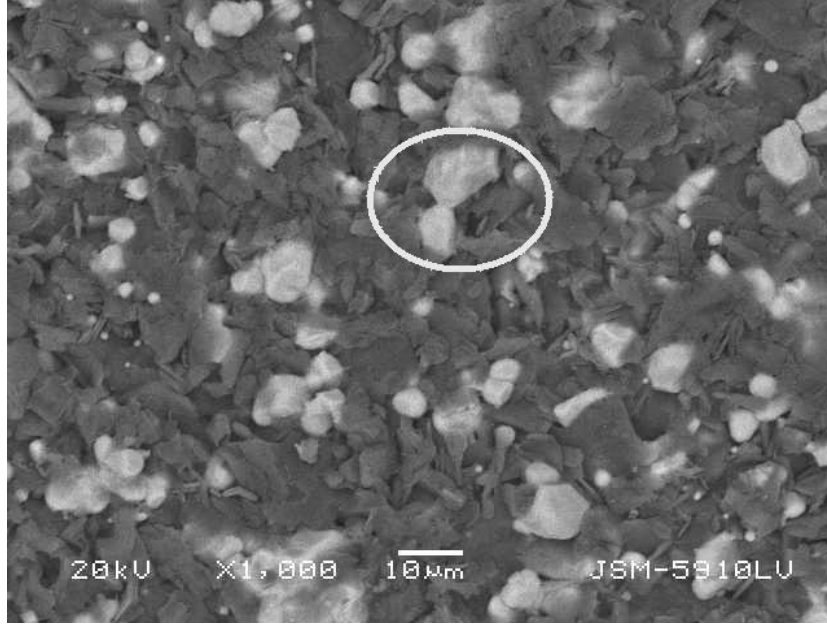
Şekil 4.9 : 2 no'lu numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü

Ortalama partikül boyutu 172 nm olan ince TiB<sub>2</sub> tanelerinin yapıda kısmen sinterlenmeden kaldığını 80000 büyütmedeki mikroskop görüntüsünde gözlemlemek mümkündür (Şekil 4.10).

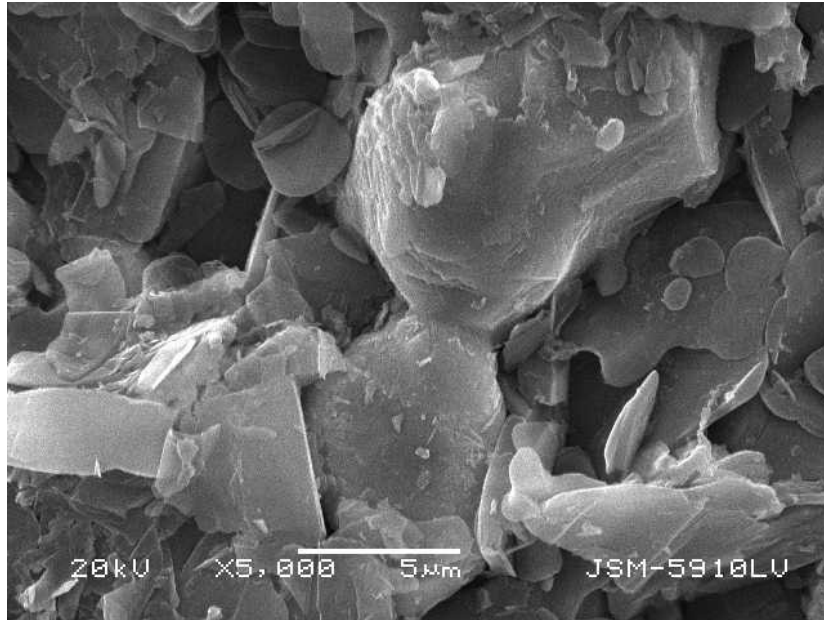


Şekil 4.10 : 2 no'lu numunenin 80000X büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 4.11’de görülen 3.numunenin görüntüsü 1 ve 2 no’lu numuneye benzemekle beraber, yapıda sıklıkla boyun verme safhasına gelip kaynaşmış  $TiB_2$  partiküllerine raslanmaktadır. Şekil 4.12’de şekil 4.11’de halka ile işaretlenmiş bölümün yakından görüntüsü mevcuttur.



Şekil 4.11 : 3 no’lu numunenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

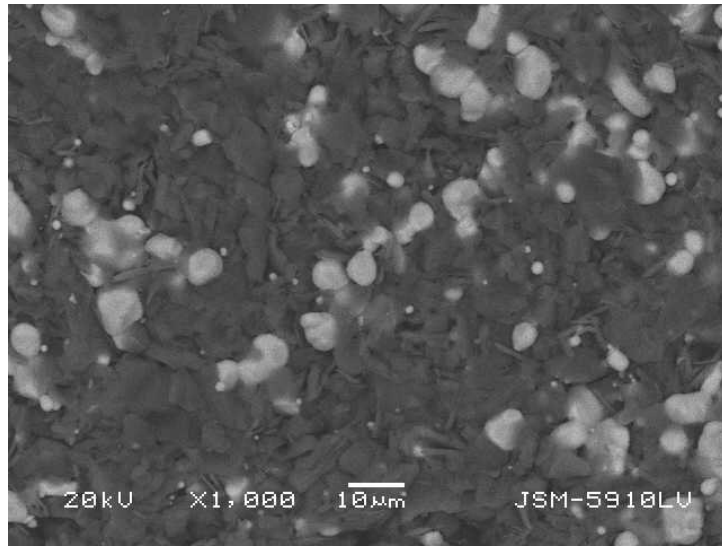


Şekil 4.12 : 3 no’lu numunenin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Boyun verme olayı açıklıkla gözlemlenmektedir. Nano boyutta  $TiB_2$  ilaveli numuneler içinde kırılma mukavemetinin 3. numunede en yüksek olması,  $TiB_2$  partiküllerinin kendi aralarında sinterlenerek dislokasyonlar için blok oluşturması ile doğrudan ilişkilidir.

4 no'lu numunede (şekil 4.13) nano boyutta  $TiB_2$  ilavesi %15'e ulaşmasına karşın 2 ve 3 no'lu numunelerden farklı olarak ince  $TiB_2$  tanelerinde görünürlük olarak azalma söz konusudur.  $TiB_2$  tanelerinin irileşerek boyun vermeye başladığı ve görüntünün orta kısmında görüldüğü gibi çizgisel hatlar halinde dizilim gerçekleştirdiği gözlemlenmektedir.

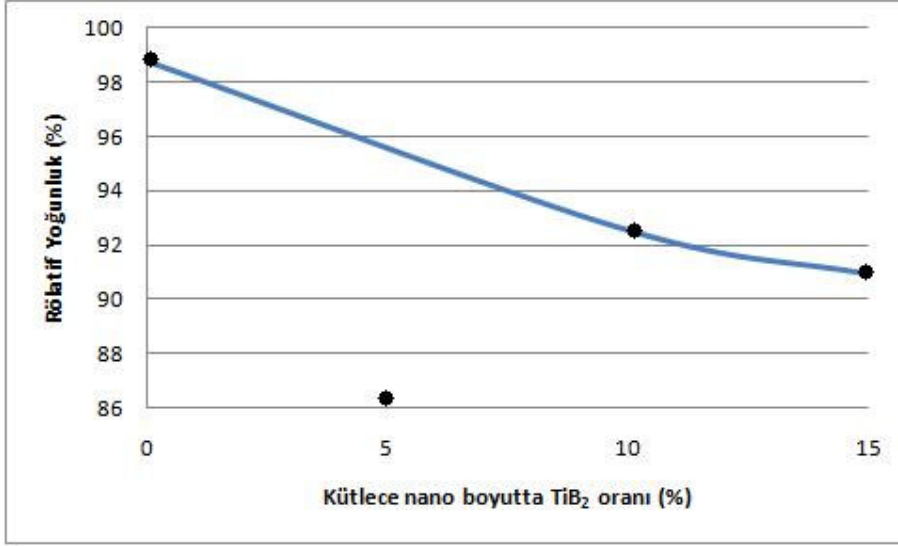


**Şekil 4.13 :** 4 no'lu numunenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

#### 4.2.3 Yoğunluk ölçümü sonuçları

2250°C'de 2 saat süre ile 13 MPa basınç altında, azot atmosferinde sinterlenen 4 numunenin rölatif yoğunlukları hesaplanıp şekil 4.14'te grafik haline getirilmiştir. Nano boyutta  $TiB_2$  ilavesinin rölatif yoğunluğa etkisi incelenmiştir.

Nano boyutta  $TiB_2$  katkılı numunelerde katkısız numunedeki yüksek rölatif yoğunluğa ulaşamamıştır. Genel olarak nano boyutta  $TiB_2$  miktarı arttıkça rölatif yoğunlukta azalma söz konusudur. Bu yönden kırılma mukavemeti grafiği ile birebir örtüşmektedir. Ancak, gerek rölatif yoğunluk gerekse de kırılma mukavemeti değerleri, kompozitin endüstriyel uygulama alanı olan buharlaştırma potalarının gerektirdiği aralıklar içerisinde.



Şekil 4.14 : Nano boyutta TiB<sub>2</sub> miktarı – rölatif yoğunluk grafiği

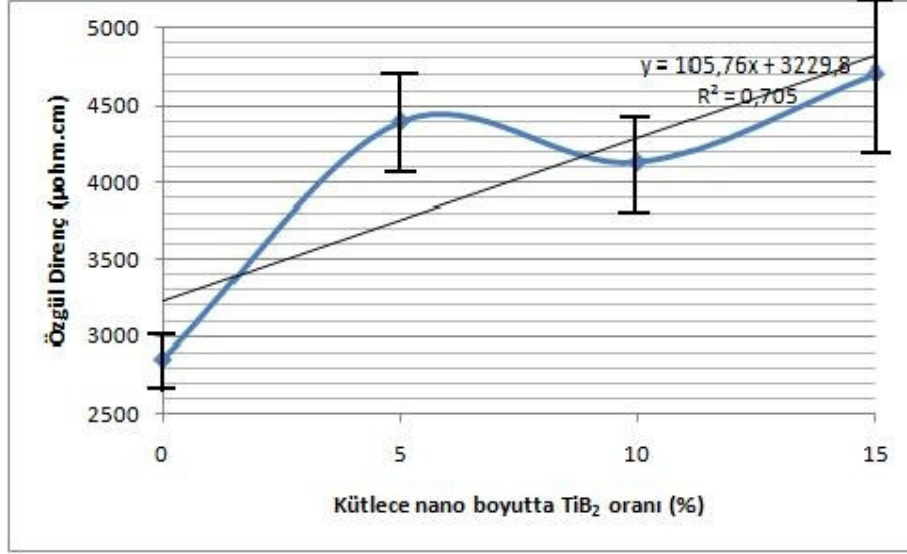
#### 4.2.4 Elektriksel direnç ölçüm sonuçları

2250 °C’de 2 saat süre ve 13 MPa basınç ile azot atmosferinde sinterlenen 1,2,3 ve 4 no’lu numunelerin 4 nokta direnç ölçüm metodu ile elde edilen özgül direnç ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Veriler şekil 4.15’de grafik haline getirilmiştir ve nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesinin, ağırlıkça sabit h-BN ve TiB<sub>2</sub> oranlarına sahip kompozitin özgül direncine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.2 : Özgül direnç ölçümü sonuçları

Numune No	Özgül Direnç (µohm.cm)	Standart Sapma
1	2856	±169,7
2	4398	±330,9
3	4130	±284,9
4	4708	±567,8

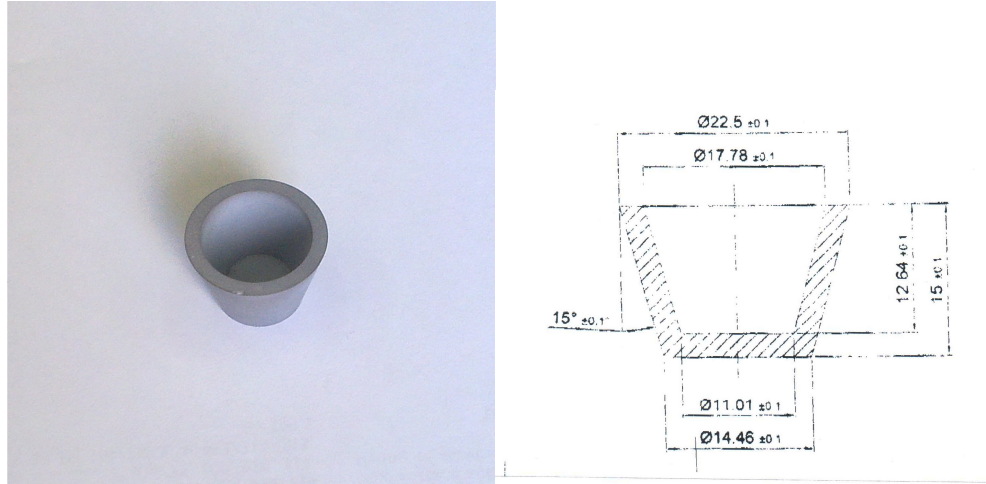
Artan nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte kompozitin özgül direnç değerinde artış göze çarpmaktadır. Bu değer, %5 ve %15 nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilaveli 2. ve 4. numunelere nazaran 3.numunede malzemenin her yanında benzer elektriksel gösterdiği sonucunu işaret etmektedir.



**Şekil 4.15 :** Nano boyutta TiB<sub>2</sub> miktarı – özgül direnç grafiği

#### 4.2.5 Elektron demeti buharlaştırma deneyi sonuçları

Elektron demeti buharlaştırma deneyinde kullanılmak üzere öncelikle 1,2,3 ve 4 no'lu numunelerden şekil 4.16'da görülen potalar CNC cihazında kesilerek hazırlanmıştır.



**Şekil 4.16 :** Elektron demeti buharlaştırma cihazı potası ve teknik çizimi

Potaların eksenleri kompozit malzemenin presleme yönüne paraleldir, dolayısıyla SEM fotoğraflarında görülen hegzagonal kristal yapının lamellerine dik konumdadır. Uygulanan elektron demeti ile alüminyum tozlarının tamamen ergidiği ve ortası çukur olacak biçimde kompozit malzemeyi ıslattığı ortaya çıkmıştır (Şekil 4.17).



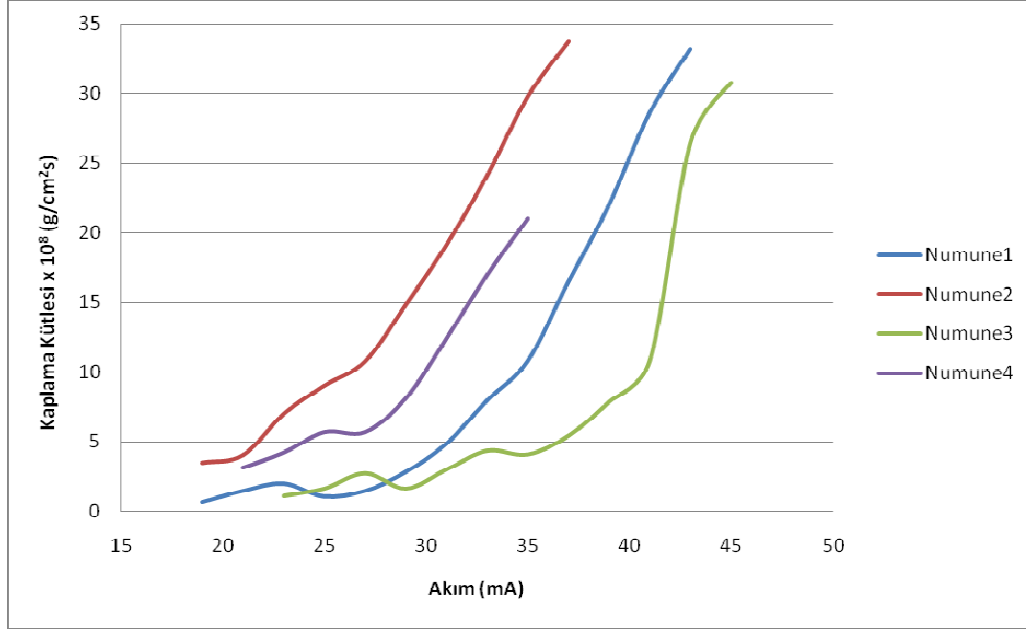
**Şekil 4.17 :** Deney sonrası pota kesiti

**Çizelge 4.3 :** Elektron buharlaştırma deneyi akım – kaplama hızı – kaplama ağırlığı ilişkisi

Akım (mA)	Numune 1		Numune 2		Numune 3		Numune 4	
	Kaplama a hızı (kÅ/s)	Kaplama hızı $\times 10^8$ (g/cm <sup>2</sup> s)	Kaplama hızı (kÅ/s)	Kaplama hızı $\times 10^8$ (g/cm <sup>2</sup> s)	Kaplama hızı (kÅ/s)	Kaplama hızı $\times 10^8$ (g/cm <sup>2</sup> s)	Kaplama a hızı (kÅ/s)	Kaplama a hızı $\times 10^8$ (g/cm <sup>2</sup> s)
19	0,25	0,675	1,30	3,51	-	-	-	-
21	0,55	1,485	1,50	4,05	-	-	1,15	3,105
23	0,75	2,025	2,60	7,02	0,40	1,08	1,55	4,185
25	0,40	1,08	3,35	9,045	0,60	1,62	2,10	5,67
27	0,55	1,485	4,00	10,8	1,00	2,7	2,10	5,67
29	1,05	2,835	5,50	14,85	0,60	1,62	3,00	8,1
31	1,80	4,86	7,10	19,17	1,10	2,97	4,60	12,42
33	2,95	7,965	8,95	24,165	1,60	4,32	6,30	17,01
35	4,00	10,8	11,05	29,835	1,50	4,05	7,80	21,06
37	6,10	16,47	12,50	33,75	2,00	5,4	10,20	27,54
39	8,15	22,005	-	-	2,90	7,83	-	-
41	10,60	28,62	-	-	4,00	10,8	-	-
43	12,30	33,21	-	-	9,80	26,46	-	-
45	-	-	-	-	11,40	30,78	-	-

Silisyum ince altlık üzerine 10 kV sabit voltaj altında yapılan alüminyum kaplama deneylerinde uygulanan akım ile kaplama hızının doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3’de akım – kaplama hızı – ağırlık cinsinden kaplama hızı arasındaki ilişki her iki numune için de verilmiştir.

Şekil 4.18’deki grafikte gösterilen akım – ağırlık cinsinden kaplama hızı ilişkisi incelendiğinde, belli bir kaplama hızına ulaşmak için buharlaştırma potalarına verilmesi gereken elektron demeti akımları sırasıyla büyükten küçüğe numune 3,1,4 ve 2 olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 4.18 :** Elektron demeti buharlaştırma deneyi akım – ağırlık cinsinden kaplama hızı ilişkisi grafiği

Artan nano boyutta  $TiB_2$  ilavesi ile düzenli bir değişim sağlanmamış olup aradaki ilişki konusunda net bir yargıya ulaşmak mümkün olmamıştır. Nano boyutta  $TiB_2$  katkısı olmayan numune 1'e göre gerek düşük akımlarda ve geniş akım aralığında çalışmayı mümkün kılması gerekse de akım – kaplama hızı arasında doğru orantı sağlaması sayesinde %5 nano boyutta  $TiB_2$  ilaveli numune 2'den yapılmış buharlaştırma potası diğerlerine göre üstünlük sağlamıştır.



## 5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

1. Bu çalışmada h-BN ve TiB<sub>2</sub> tozlarının kullanıldığı, her biri sinterleyici katkıya (CaO) sahip ve toplam TiB<sub>2</sub> miktarı sabit kalmak kaydı ile ağırlıkça %0-%15 aralığında nano boyutta TiB<sub>2</sub> (~0,170µm) içeren 4 adet numune 2250 °C’de 2 saat süre ile 13 MPa basınç ve azot atmosferi altında sinterlenmiş ve numunelerin kırılma mukavemetleri, rölatif yoğunlukları ve elektriksel dirençleri ölçülüp, SEM görüntüleri alınmıştır. Buna ilave olarak kompozit kütüklerinden CNC’de kesilerek hazırlanan potalarla elektron demeti buharlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2. En yüksek rölatif yoğunluk değeri nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkısı olmayan 1. numunede elde edilmiştir. Nano boyutta TiB<sub>2</sub> oranı arttıkça rölatif yoğunlukta düşüş gözlemlenmiştir.

3. Nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkısı olmayan 1. numunede elde edilen 90 MPa’lık kırılma dayanımı sırasıyla %5, %10 ve %15 nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkılı 2,3 ve 4. numunelerin hepsinde daha düşük gerçekleşmiştir. Genel olarak nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesi arttıkça kırılma mukavemeti düşüş eğilimine girmektedir. Sonuçlar yoğunluk değerleriyle doğru orantılıdır.

4. 2250 °C’de, 2 saat süre, 13 MPa basınç ile azot atmosferinde sinterlenen 1,2,3 ve 4 no’lu numunelerin özgül direnç ölçümü 4 nokta direnç ölçüm metodu ile gerçekleştirilmiştir. En düşük özgül direnç değerinin nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkısı olmayan 1. numunede elde edilmesi ve nano boyutta TiB<sub>2</sub> katkısı arttıkça özgül direnç değerinde gözlemlenen artış ile rölatif yoğunluk grafiğinin simetriğine benzer bir grafik ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, elektriksel direnç değerinin rölatif yoğunluk değeri ile ters orantılı olduğu ispat edilmiştir.

5. Özel boyutlarda hazırlanmış potalarla elektron demeti buharlaştırma sisteminde yapılan deneylerde belli bir kaplama hızına ulaşmak için uygulanması gereken elektron demeti akımları ile nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilavesinin miktarı arasında net bir ilişki kurulamamıştır. %5 nano boyutta TiB<sub>2</sub> ilaveli numune 2’den yapılmış buharlaştırma potası gerek düşük akımlarda ve geniş akım aralığında çalışmayı

mümkün kılması gerekse de akım – kaplama hızı arasında doğru orantı sağlaması sayesinde diğerlerine göre üstünlük sağlamıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Weimer A. W.**, 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, s90-91-94-131-188-236-237, Chapman&Hall, Colorado.
- [2] **Akarsu C.**, 2009. Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür - Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Ebin B.**, 2007. Hexagonal Boron Nitride, Hard Metal Compounds Lecture, İ.T.Ü. İstanbul.
- [4] **Töre İ.** 2006, Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [5] **Paine R., Narula C.K.**, 1990. Synthetic Poutes to Boron Nitride, Chem. Rev., 90, 73-91.
- [6] **Hagiwara H., Tanji H., ve Tamaki S.**, 1986. Inorganic Synthetics Containing Boron (BN, B4C, LaB6) and Their Application, Ceramic Data Book, Gordon and Beach Science Publisher, 201- 213.
- [7] **Kempfer L.**, 1990. The Many Faces of Boron Nitride, Industrial Ceramics, 3, 41-44.
- [8] **Lipp A., Shwetz K. A. ve Hunold K.**, 1989. Hegzagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications, Journal of European Ceramic Society, 5, 3-9.
- [9] **Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K. Wada T. ve Nishikawa H.**, 1999. Boron Nitride as a Lubricant Additive, Wear, 232, 199- 206.
- [10] **Saito T. ve Honda F.**, 2000. Chemical Contribution to Friction Behaviour of Sintered Hexagonal Boron Nitride in Water, Wear, 237, 253 -260.
- [11] **Osborne T. W.**, 1999. New Application for Boron Nitride Coatings, Ceramic Industry, 09, 55- 57.
- [12] **Lelonis D. A.**, 2003. Boron Nitride Powder- A High Performance Alternative for Solid Lubricants, GE Advanced Ceramics Teknik Notları.
- [13] **Rao J., Cruz R., Lawson K. J., Nicholls J. R.**, 2004. Carbon and Titanium Diboride Multilayer Coatings, Diamond and Related Materials, 13, s2221-2225.
- [14] **Mollica S., Soad D. K., Evans P. J.**, 2004. Effect of Aluminium Ion Implantation on the Oxidation Resistance of DC Magnetron Sputter-deposited TiB<sub>2</sub> Thin Films, Surface and Coating Technology, 177-178, s185-197.

- [15] **Anal A., Bandyopadhyay T. K., Karabi D.**, 2006. Synthesis and Characterization of  $TiB_2$  Reinforced Iron Based Composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 172, s70-76.
- [16] **Tjong S. C., Tam K. F.**, 2006. Mechanical and Thermal Expansion Behaviour of HIPped Aluminum –  $TiB_2$  Composites, *Material Chemistry and Physics*, 97, s91-97.
- [17] **Zavitsanos P. D., Morris J. R.**, 1983. Synthesis of Titanium Diboride by a Self – Propagating Reaction, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 4, s624-633.
- [18] **J Saito T., Fukuda T., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S.**, 1997. Synthesis of Ultrafine Titanium Diboride Particles by Rapid Carbothermal Reduction in Particulate Transport Reactor, *Journal of Materials Science*, 32, s3933-3938.
- [19] **Koh Y., Lee S., Kim H.**, 2001. Oxidation Behaviour of Titanium Boride at Elevated Temperatures, *Journal of American Ceramic Society*, 84, s239-241.
- [20] **Bilgi Eda.**, 2007. Titanyum Diborür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ODTÜ.
- [21] **Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., Lux B.**, 2002. Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications, *High Performance Non-Oxide Ceramics II*.
- [22] **Wentorf R.H. Jr.**, 1957. Cubic Form of Boron Nitride, *J. Chem. Phys* 26: 956
- [23] **Jansen M.**, 2002. Hexagonal Boron Nitride, *High Performance Non-Oxide Ceramics II* p.4-38
- [24] **Bundy F.P., Wentorf R.H.**, 1963. Refined Phase Diagram of Boron Nitride, *J Chem Phys* 38: 1144-1149
- [25] **Pease R. S.**, 1952. An X-ray Study of Boron Nitride, *Acta Crystall*, 5, 356- 361.
- [26] **Pease R. S.**, 1950. Crystal Structure of Boron Nitride, *Nature*, 165, 722-72.
- [27] **Paine R. ve Narula C. K.**, 1990. Synthetic Routes to Boron Nitride, *Chem. Rev*, 90, 73 -91.
- [28] **Gardinier C. F.**, 1988. Physical Properties of Superabrasives, *Ceramic Bulletin*, 67, 6, 1006- 1009.
- [29] **Greick R. ve Perry C. H.**, 1996. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride, *Physical Review*, 146, 2, 543- 546.
- [30] **Duclaux L., Nysten B., Issi J.P. ve Moore A. W.**, 1992. Structure and Low Temperature Thermal Conductivity of Pyrolytic Boron Nitride, *Physical Review B*, 46, 6, 3362-3367.
- [31] **Simpson A. ve Stuckes A. D.**, 1971. The Thermal Conductivity of Highly Pyrolytic Boron Nitride, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4, 1710-1718.
- [32] **Ishida H. ve Rimduist S.**, 1998. Very High Thermal Conductivity Obtained by Boron Nitride-Filled Polybenzoxazine, *Thermochimica Acta*, 320, 177-186.

- [33] **Kurtluoğlu K.**, 2007. Titanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [34] **Habashi, F.**, 1997, Boron, in Handbook of extractive metallurgy, Vol. 4 pp. 1985-2028, Wiley-VCH.
- [35] **Kulpa A., Troczynski T.**, 1995. Oxidation of Titanium Diboride Powders, Journal of American Ceramic Society, 79, s518-520.
- [36] **Montgomery L. C.**, 1992. Process for Producing Titanium Diboride and Boron Nitride Powders, U. S. Patent No: 5100845.
- [37] **Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H.**, 2000. Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride, Journal of Physics: Condensed Matter, 12, s7205-7222.
- [38] **Schwarzkopf P., Kieffer R.**, 1953. Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides, And Silicides; The Basic Constituents Of Cemented Hard Metals And Their Use As High-Temperature Materials, New York, Macmillan.
- [39] **Adams R. M.**, 1964. Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes, Interscience Publishers, New York.
- [40] **Hausner H. H.**, 1960. Modern Materials Vol.2, Academic Press, New York.
- [41] **Aronsson B.**, 1965. Borides, Silicides, and Phosphides; a Critical Review of Their Preparation, Properties and Crystal Chemistry, Wiley, London.
- [42] **Sands R. L., Shakespeare C. R.**, 1966. Powder Metallurgy: Practice and Applications, London.
- [43] **Campbell I. E.**, 1967. High-Temperature Materials and Technology, Wiley, New York.
- [44] **Holt J. B., Kingman D. D., Bianchini G. M.**, 1985. Kinetics of Combustion Synthesis of TiB<sub>2</sub> Materials Science and Engineering, 71, s321-327.
- [45] **Kim J. J., McMurtry C. H.**, 1985. TiB<sub>2</sub> Powder Production for Engineered Ceramics, Ceramic Engineering and Science Proceeding, 6, s1313.
- [46] **Logan K. V.**, 1989. Process for Making Highly Reactive Sub-micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5160716.
- [47] **Logan K.V.**, 1994. Material Made From Highly Reactive Sub-Micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5275781.
- [48] **Kaptay G., Kuznetsov S. A.**, 1999. Electrochemical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts, Plasma and Ions, 2, s45-56.
- [49] **Schlain D., McCawley F., Wyche C.**, 1969. Electrodeposition of Titanium Diboride Coatings, Journal of Electrochemical Society, 116, s1227-1228.
- [50] **Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonser B. W.**, 1949. The Vapor – Phase Deposition of Refractory Materials, Journal of Electrochemical Society, 96, s318-333.

- [51] **Brynstad J., Bamberger C. E., Heatherly D. E., Land J. F.**, 1985. Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders, High Temperature Science, 19, s41.
- [52] **Mroz C.**, 1995. Titanium Diboride, American Ceramic Society Bulletin, 74, s158-159.
- [53] **Yuhua Z., Aiju L., Yansheng Y., Ruixia S., Yingcai L.**, 2004. Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B<sub>4</sub>C Matrix Composites, Materials Research Bulletin 39, s1615-1625.
- [54] **Schwartz M.**, 2002. Encyclopedia of Materials, Parts, and Finishes, CRC Press, New York.
- [55] **Shim K. B., Kwincinski J., Edirisinghe M. J., Ralph B.**, 1993. Microstructural Characterization of Titanium Dioboride, Materials Characterization, 31, s39-46.
- [56] **Jiang Z., Rhine W. E.**, 1993. Preparation of Titanium Diboride from the Borothermic Reduction of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, or Ti(O-n-Bu)<sub>4</sub> – Derived Polymers, Journal of European Ceramic Society, 12, s403-411.
- [57] **Richerson D. W.**, 1992. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Second Ed., s444-460.
- [58] **Sepin O. A.**, 2004. Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [59] **Upadhyaya G. S.**, 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [60] **Borsoum M. W.**, 2003. Fundamentals of Ceramics, IOP Publishing Ltd.
- [61] **Boch P., Niepe J.**, 2007. Ceramic Materials Processes, Properties and Applications, ISTE Ltd., London.
- [62] **German R. M.**, 1994. Powder Metallurgy Science, 2nd Ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton.
- [63] **Bakar B.**, 2009. Alümina Katkılı β Silisyum Karbürün Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **German R. M.**, 1996. Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [65] **Rahaman M. N.**, 2003. Ceramic Processing and Sintering, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York.
- [66] **Rice R. W.**, 2003. Ceramic Fabrication Technology, Marcel Dekker Inc.
- [67] **Eichler J., Lesniak C.**, 2007. Boron Nitride (BN) and BN Composites for High Temperature Applications, Journal of the European Ceramic Society 28, 1105-1109.
- [68] **Ohring, M.**, 2002. Materials Science of Thin Films, Second Edition, Academic Press Inc., New York, 118-129.
- [69] **Şener, Y.A.**, 2005. Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [70] **Zhang, D.L.**, 2004. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Progress in Materials Science* 49, 537-560
- [71] **Mulders, J.J.L.**, An in-situ four-point probe method for the electrical characterization of beam induced depositions, *Kleindiek Nanotechnik*



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad:** Çağlar Çelik

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul 1985

**Lisans Üniversite :** Metalurji ve Malzeme Mühendisliği - İstanbul Teknik  
Üniversitesi