

**BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM KARMA
YAPILARIN GEÇİRİMLİ ELEKTRON
MİKROSKOBU İLE NİTELENDİRİLMESİ**

Pınar KAYA
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji
Eylül-2010

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 108M194

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pınar KAYA'nın "Bor Karbür-Alüminyum Karma Yapıların Geçirimli Elektron Mikroskobu İle Nitelendirilmesi" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 28.07.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Yard. Doç. Dr. ERMAN BENGÜ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

**Bu tezi canım babam
Güven KAYA'ya adıyorum.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR KARBÜR - ALÜMİNYUM KARMA YAPILARIN GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU İLE NİTELENDİRİLMESİ

Pınar KAYA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Nanoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

2010, 87 sayfa

Karbür esaslı seramik-metal karma yapılar; zırh, havacılık ve elektronik uygulamaları ile otomotiv sektörü gibi pek çok kritik uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. SiC-B₄C-Al ve B₄C-Al seramik-metal karma yapıların özellikle arayüzlerinde meydana gelen tepkimelerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile incelenerek ıslatma mekanizmasının açıklanması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, basınçsız emdirme yöntemiyle üretilmiş SiC-B₄C-Al ve B₄C-Al seramik-metal karma yapılarda oluşan tepkime ürünleri farklı TEM teknikleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. X ışınları kırınımı (XRD) tayini ile karma yapılarda bulunan evreler (fazlar) tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu enerji dağılım x ışını spektrometresi (SEM-EDXS) tekniği kullanılarak sistemde oluşan evrelerin kimyasal içeriği belirlenmeye çalışılmış ancak hafif element (bor ve karbon) içeriğinden dolayı reaksiyon ürünleri somut olarak belirlenememiştir. Yapılan elektron enerji kayıp spektrometresi (EELS) ve enerji filtrelenmiş geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM) analiz sonuçlarıyla her iki sistemde de temel tepkime ürününün Al₃BC olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tepkin emdirme, Karma yapı, Karakterizasyon, TEM teknikleri

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE - ALUMINIUM COMPOSITES WITH TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY TECHNIQUES

Pınar KAYA

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Advanced Technologies Program

Nanotechnology Program

Supervisor: Assoc.Prof. Gürsoy ARSLAN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

2010, 87 pages

The carbide based ceramic-metal composites are encountered in many critical application areas like armour, aviation, electronics and the automotive industry. Explanation of the wetting mechanism in the SiC-B₄C-Al and B₄C- Al ceramic-metal composite systems, especially the characterization of interfacial reactions by using transmission electron microscope (TEM) techniques is important. In this study, reaction products of the SiC-B₄C-Al ve B₄C-Al composites which were produced with pressureless melt infiltration method were determined by using various TEM techniques. The present phases in the system were determined by using x-ray diffraction (XRD) technique. The chemical composition of the reaction products were tried to be identified by scanning electron microscope-energy dispersive x-ray spectrometer (SEM-EDXS) techniques, but due to the fact that some reaction products contains light elements, like boron and carbon, could not be determined explicitly. Based on electron energy loss spectrometer (EELS) and energy filtered transmission electron microscope (EFTEM) results, it was identified that Al₃BC is the main reaction product in both systems.

Keywords: Reactive infiltration, Composite, Characterization, TEM techniques

TEŞEKKÜR

Yapıcı fikirleri ve değerli birikimleri ile beni yönlendiren, gerek bilimsel açıdan gerekse kişisel olarak gelişimime olanak sağlayan, lisans eğitimimden bu yana her konuda maddi ve manevi desteğini benden esirgememiş çok değerli danışman hocam Doç.Dr.Gürsoy ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ikinci danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Servet TURAN' a,

Hem deneysel çalışmalarımındaki hem de hayata dair aldığım kararlarda değerli fikirleri ve manevi desteğinden dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayşe Kalemtaş' a,

TEM eğitimim süresindeki ÇOK ÖZVERİLİ desteğinden dolayı Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL' a ve numune hazırlama eğitim sürecindeki desteği nedeniyle Öğr. Gör. Orkun TUNÇKAN' a,

İyon Dilimleme cihazı kullanımında yardımını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Elektron Mikroskopları Laboratuvar sorumlusu Uzman Sinem KAYHAN'a; Odaklanmış İyon Demeti (FIB) cihazı ile numune hazırlama süreci için Bilkent Üniversitesi UNAM çalışanı Uzman Koray MIZRAK'a; deneysel çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğumda desteğini benden esirgemeyen teknisyenimiz Sayın Seyfi YAMAK'a,

Bu çalışmadaki numunelerin üretimi aşamasında görev alan İrem Cansu KALPAKÇI'ya, SEM ve XRD analizleri aşamasında görev alan Tolun UĞUZ'a,

Çalışmalarım süresince sabırlı bir şekilde bana destek olan EM grup üyelerine; TEM eğitimim ve tüm çalışmalarım boyunca aynı yolda ilerlediğim, her zaman her konuda bana destek olan PÇT grubu üyelerinden T: Tuğçe KARAKULAK'a ve Ç: Çiğdem ÖZSOY'a; anlayışı, sevgisi ve manevi desteğiyle her an yanımda olan İsmail İŞÇİ'ye,

Yardımlarını esirgemeyen ve maddi-manevi olarak her zaman yanımda olan, hayatım boyunca karşılaştığım tüm sıkıntılarında beni hiç yalnız bırakmayan babam, annem ve bir tanecik kardeşime yürek dolusu teşekkürlerimi sunarım.

Pınar KAYA

Eylül-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KARBÜR ESASLI KARMA YAPILI MALZEMELER	2
2.1 Karma Yapılı Malzemelerin Sınıflandırması	2
2.2 Karma Yapıların Üretim Yöntemleri	5
2.3 Emdirme ile Üretilen Karma Yapılarda Oluşum Mekanizması	7
2.4 B ₄ C-Al Sistemi	9
2.5 SiC-B ₄ C-Al Sistemi.....	14
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ	15
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
4.1 Karma Yapıların Üretimi	16
4.2 Numunelerin X- Işını Kırınımı Analizi için Hazırlanması ve İncelenmesi.....	18
4.3 Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi için Hazırlanması.....	18
4.4 Numunelerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi için Hazırlanması.....	19
4.4.1 Geleneksel yöntem ile numune hazırlama.....	20
4.4.2 F.I.B ile numune hazırlama	20
4.4.3 İyon dilimleme cihazı ile numune hazırlama	21
4.5 Numunelerin XRD, SEM, TEM Teknikleriyle İncelenmesi	23

5. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
5.1 B ₄ C-Al Sisteminin Karakterizasyonu.....	26
5.1.1 XRD sonuçları.....	26
5.1.2 Mikroyapı ve kimyasal analiz sonuçları.....	26
5.2 SiC-B ₄ C-Al Sisteminin Karakterizasyonu.....	60
5.2.1 XRD sonuçları.....	60
5.1.2 Mikroyapı ve kimyasal analiz sonuçları.....	60
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
7. KAYNAKLAR	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Karma yapılı malzemelerin sınıflandırma akım şeması.....	3
2.2. (a) Taneli yapı (b) Lifli yapı (c) Tabakalı yapı.....	3
2.3. MMK üretim yöntemleri.....	6
2.4. Temas açısının şematik olarak gösterimi.....	7
2.5. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları.....	8
4.1. Seramik-metal karma yapılar için geliştirilen geleneksel TEM numune hazırlama yöntemi akım şeması	19
4.2. Lift-out FIB tekniği.....	20
4.3. FIB cihazına ait genel görüntü.....	21
4.4. İyon dilimleme cihazı(a)Numune tutucusu ve numune (b) çalışma mekanizması, (c) 26 dk sonra numunenin görüntüsü (d) 42 dk sonra numunenin görüntüsü (e) 1 saat 8 dk sonra numunenin görüntüsü, (f) 2 saat sonra hazırlanma işlemi bitmiş numune görüntüsü ve (g) hazırlanmış numunenin numune tutucusundan çıkarıldıktan sonra grit üzerindeki görüntüsü.....	22
4.5. Elektron numune etkileşimi sonucu oluşan sinyallerin TEM tekniklerinde kullanımı	23
5.1. B ₄ C-Al kompozit sistemine ait XRD spektrumu.....	26
5.2. B ₄ C-Al kompozitine ait geri yansıyan elektron görüntüsü	27
5.3. (a) B ₄ C-Al kompozit sistemine ait SEM BSE görüntüsü (b) Al ₃ BC-B ₄ C arayüzünde FIB kesiti alınan bölgenin SE görüntüsü (c) B ₄ C-Al matris arayüzünde FIB kesiti alınan bölgenin SE görüntüsü....	28
5.4. B ₄ C-Al kompozit sisteminden geleneksel yöntemle hazırlanmış TEM numunesine ait STEM HAADF görüntüleri.....	29
5.5. (a) Matriste bulunan çubuksu ve yuvarlak şekilli çökeltilere (b) Şekil 5.4 (c)'deki beyaz bölge	30
5.6. (a) İki farklı arayüzey (a) ve (c) ve bu arayüzeylerden FIB ile hazırlanmış TEM numuneleri (b) ve (d).....	31
5.7. (a) FIB ile hazırlanan B ₄ C-Al numunesinin STEM HAADF görüntüleri ve EDX nokta analizi yapılmış bölgeler	

(b) Al matrinden alınmış STEM HAADF görüntüsü	
(c) Arayüzün B ₄ C'ye yakın kısmından alınmış STEM HAADF görüntüsü ve (d) arayüzden alınmış STEM HAADF görüntüsü	32
5.8. Al matrinden alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (a) 1, (b) 2ve (c) 3 nolu noktalar ve B, C, O 'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.....	33
5.9. Arayüzün B ₄ C'ye yakın kısmından alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (d) 4, (e) 5 ve (f) 6 nolu noktalar ve B, C, O 'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.....	34
5.10. Arayüzden alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (g) 7, (h) 8 ve (ı) 9 nolu noktalar ve B, C, O 'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.....	35
5.11. B ₄ C-Al arayüzeyinden EELS analizleri yapılmış bölgeler	36
5.12. (a) B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 1 nolu bölgeden (b) B ₄ C tozundan alınmış EELS spektrumu (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.).....	37
5.13. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Cu-L kenarı (932 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.).....	38
5.14. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 3 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) B-K kenarı (188 eV), (b) O-K kenarı (532 eV) ve(c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV).....	40
5.15. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) Cu-L kenarı (932 eV), (c) O-K kenarı (532 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.).....	41

5.16. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış kalınlık haritası ve kalınlık profili.....	42
5.17. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) Cu-L kenarı (932 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.).....	43
5.18. EDX ile gerçekleştirilen çizgi analiziyle elde edilen spektrumlar: (a) Al-turuncu, (b) B-kırmızı, (c) C-mavi, (d) Cu-yeşil, (e) O-sarı ve (f) Si-pembe (analizi yapılan hat kırmızı çizgi ve ok ile belirtilmektedir).....	44
5.19. EDX ile gerçekleştirilen çizgi analiziyle elde edilen spektrumlar: (a) Al-turuncu,(b) B-kırmızı, (c) C-mavi, (d) Cu-yeşil, (e) O-sarı ve (f) Si-pembe (analizi yapılan hat kırmızı çizgi ve ok ile belirtilmektedir).....	45
5.20. B ₄ C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB ile hazırlanmış numunenin EFTEM üç pencere elementel haritaları: (a) Sıfır enerji kayıp görüntüsü (b) B (c) C (d) Al (e) Cu (f) O haritaları.....	47
5.21. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyi FIB numunesi STEM HAADF görüntüleri (a) B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyine yakın bölgedeki çökeltilerin STEM HAADF görüntüsü (b) B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyine uzak bölgedeki çökelti.....	48
5.22. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi spektrumları (a) 1 (b) 2 (c) 3 nolu noktalar.....	49
5.23. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi spektrumları (d) 4 (e) 5 (f) 6 nolu noktalar.....	50
5.24. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyindeki EELS analizleri yapılmış bölgeler.....	51
5.25. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 1 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumu.....	52
5.26. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV).....	52

5.27. B ₄ C- Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 3 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV).....	53
5.28. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV).....	55
5.29. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 5 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV).....	56
5.30. EDX elementel haritaları (a) STEM-HAADF görüntüsü, (b) B, (c) C, (d) Al, (e) O, (f) B-C-Al-O birlikte.....	58
5.31. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesin EFTEM üç pencere elementel haritaları: (a) Sıfır enerji kayıp görüntüsü (b) B (c) C (d) Al (e) Cu (f) O haritaları.....	59
5.32. 50kSiC-50iB ₄ C-Al kompozit sistemine ait XRD spektrumu.....	60
5.33. 50kSiC-50iB ₄ C-Al kompozitinin kesitinden hazırlanan numunenin, (a) üst, (b) orta ve (c) alt bölgesine ait SEM-BSE görüntüleri.....	61
5.34. 50kSiC-50iB ₄ C-Al kompozitinin,geri yansıyan elektron görüntüsü.....	62
5.35. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri ve analizi yapılan noktalar.....	63
5.36. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 1 (b) 2 (c) 3 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	64
5.37. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 4 (b) 5 (c) 6 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	65

5.38. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 7 (b) 8 (c) 9 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	66
5.39. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 10 nolu noktanın STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	67
5.40. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri ve analizi yapılan noktalar.....	68
5.41. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 11 (b) 12 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	68
5.42. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 13 (b) 14 (c) 15 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	69
5.43. 50kSiC-50iB ₄ C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 16 (b) 17 (c) 18 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları.....	70
5.44. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri.....	71
5.45. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 1 nolu bölgesine ait (a) EELS (b) EDX analizi.....	72
5.46. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 2 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV).....	73
5.47. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 3 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.).....	74

- 5.48.** 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 4 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)..... 75
- 5.49.** 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 5 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (931 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)..... 77
- 5.50.** 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 6 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV) ve Fe-L kenarı (708 eV), (b) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)..... 79
- 5.51.** 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 7 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)..... 80

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
4.1. Başlangıç tozlarının lazer kırınım yöntemi ile ölçülen tane boyutları.....	16
4.2. Kullanılan 2024 ve 7075 Al alaşımlarının bileşimi.....	16
4.3. EELS spektrumunda kullanılan sinyaller ve elde edilen bilgiler.....	24
4.4. EELS ve EDX'in karşılaştırılması.....	24
5.1. B ₄ C-Al arayüzüne ait STEM-EDX nokta analizi elementel atomik yüzdeler.....	32
5.2. B ₄ C-Al ₃ BC arayüzüne ait STEM-EDX nokta analizi elementel atomik yüzdeler.....	51
5.3. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numuneye ait STEM EDX nokta analizi (1-10) sonuçları.....	67
5.4. 50kSiC-50iB ₄ C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numuneye ait STEM EDX nokta analizi (11-18) sonuçları.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ağ.	: Ağırlıkça
BEI	: Geri yansıyan elektron görüntüsü
d₁₀	: Tozların %10'unun altında olduğu tane boyut değeri (μm)
d₅₀	: Tozların %50'sinin altında olduğu tane boyut değeri (μm)
d₉₀	: Tozların %90'nının altında olduğu tane boyut değeri (μm)
EDX	: Enerji saçınımlı x-ışınları spektrometresi
EELS	: Elektron enerji kayıp spektrometresi
EFTEM	: Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu
FIB	: Odaklanmış iyon demeti
HAADF	: Yüksek açılı dairesel karanlık alan
MMK	: Metal matris karma yapı
PEELS	: Paralel elektron enerji kayıp spektrometresi
PEG	: Polietilenglikol
s	: Saniye
SEI	: İkincil elektron görüntüsü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMK	: Seramik matris karma yapı
STEM	: Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Seramik-metal karma yapılar, tek evreli (fazlı) seramiklerle kıyaslandığında daha yüksek tokluğa sahiptir. Bu yüzden daha üstün balistik performans gösterebilirler. Ayrıca düşük sıcaklıklarda basınca gerek kalmadan üretilbildikleri için ucuzdurlar. Dolayısıyla seramik-metal karma yapılar ucuz ve mekanik özellikler bakımından yüksek performanslı olduğundan zırh uygulamalarında tek evreli seramiklere alternatif malzemeler olarak gündeme gelmişlerdir. Bor karbür ve silisyum karbür seramik-metal karma yapılarda sık kullanılan malzemelerdir.

B_4C seramikleri yüksek sertliği, hafifliği, güçlü kovalent bağ karakterleri ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle aşınma ve darbe direnci gerektiren uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. SiC güçlü bir kovalent karaktere sahip olup yüksek sertlik, mükemmel yüksek sıcaklık sürünme direnci, yüksek ısı iletkenlik özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri ile yüksek sıcaklık korozyon koşullarında ve aşınmaya karşı direnci gerektiren koşullarda aynı zamanda atmosfer koşullarında ısıtıcı eleman olarak da kullanılmaktadır. Seramik esaslı karma yapıların ve metal esaslı karma yapıların tepkin (reaktif) sıvı süreçleriyle üretilmesi aşamasında, sıvının seramik bünye içerisine sızabilmesi için, mutlaka sıvı metalin seramik fazı ıslatması sağlanmalıdır. Al ise kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, hafifliği, düşük ergime sıcaklığı ile emdirilmede kullanılan en yaygın metaldir.

Islatmanın söz konusu olduğu seramik-metal sistemlerde arayüz terminolojisi malzeme bilimi ve kaynaklama teknolojileri ve seramik-metal karma yapı üretimi için önemli bir yere sahiptir.

Bu tez çalışmasının başlıca amacı basınçsız tepkin emdirme yöntemiyle üretilen seramik-metal karma yapılarda (B_4C-Al ve $SiC-B_4C-Al$) meydana gelen tepkime ürünlerinin TEM ile belirlenmesi ve ıslatma mekanizmasına ışık tutulmasıdır.

2. KARMA YAPILI MALZEMELER

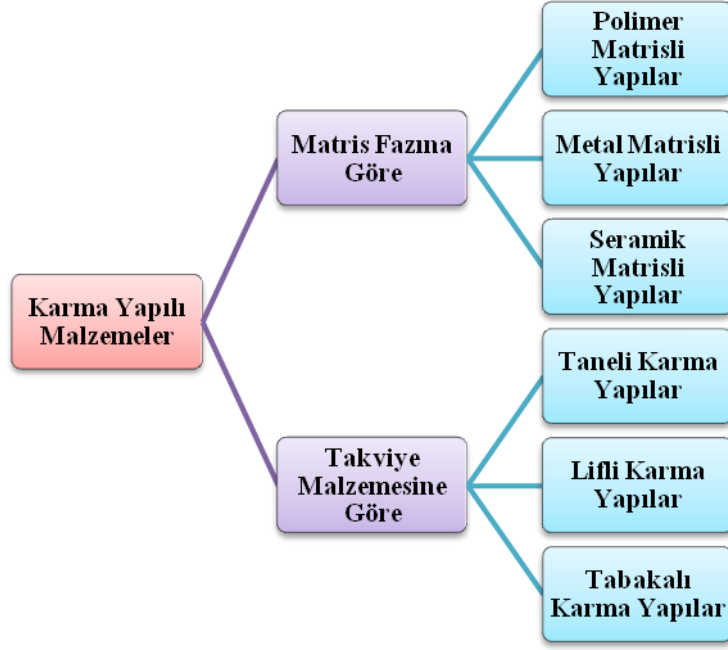
İki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak veya birbirlerinin zayıf yönünü dengeleyecek üstün özellikler elde etmek amacı ile bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Karma Yapılı Malzeme” denir [1]. Bu malzemeler bir veya birden fazla süreksiz evrenin sürekli bir evre içerisinde dağıtılmasıyla oluşturulurlar. Süreksiz faz takviye edici malzeme sürekli evre ise matris malzemesi olarak isimlendirilir [2].

Karma yapıli malzemelerin önem kazanmaları bunların diğerk malzemelere göre yüksek mukavemet, hafiflik, tasarım esnekliğı, rijitlik, yüksek dielektrik direnci, korozyon dayanımı, üretim tekniklerinin kolay olması, mükemmel ısıli özellikleri gibi değışik özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır [3].

Karma yapıli malzemeler günlük ve ticari hayatta yaygın şekilde cam elyafı, cam, keçe ve cam dokuma ile polyester reçineden yapılan çeşitli ürünlerde, elektrikçi fiberleri, spor malzemeleri ve araç şarjı atlama sıırıkları, kaynak takımı, tenis raketi, yarış kanoları değışik birleşik malzemelerden yapılan ürünlerde; tıp alanında suni kemik, biyo-aktif camlar, dolgu malzemesi diş kemik protezleri ve bağlantı aksamlarında; otomotiv sanayisinde otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçaları, tamponlar ve lastiklerde; uzay ve havacılık sanayisinde planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında; silah, roket ve diğerk mühimmat sanayisinde kullanılmaktadır [4-6].

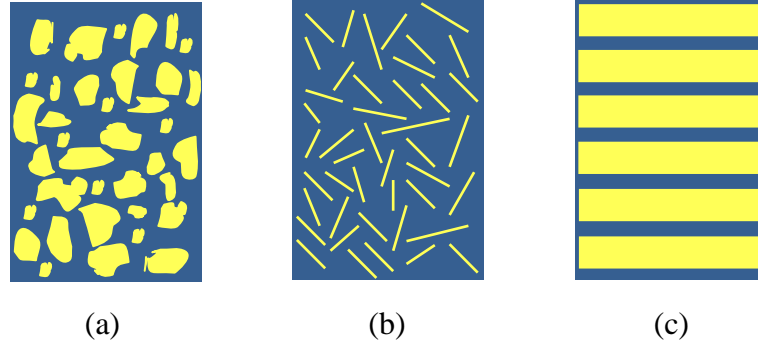
2.1. Karma Yapılı Malzemelerin Sınıflandırılması

Karma yapıli malzemeler matris fazına göre ve takviye malzemesine göre Şekil 2.1’de gösterildiğı üzere üç ana grupta toplanırlar.



Şekil 2.1. Karma yapılı malzemelerin sınıflandırma akım şeması

Takviye malzemesine göre üç ana gruba ayrılan karma yapı modelleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. (a) Taneli yapı (b) Lifli yapı (c) Tabakalı yapı

Lifli ve tabakalı yapıların sağladığı özelliklerdeki artış, tanelilere göre daha yüksektir. Taneli yapılar için en önemli örnek betondur. Sert tanelilerin sünek bir bağlayıcı madde ile birleştirilip toprak haline getirilen karma yapılara diğer bir örnek asfalt yol kaplamalarıdır. Asfalt viskoz ve düşük mukavemetlidir, taş ise sert ve gevrek, kütle halinde fazla şekil değiştirmeden, çatlayarak kolayca kırılabilir. Halbuki değişik boyutlu kırma taş ile asfaltın karışımından oluşan yol kaplama malzemesi hem sünek hem de yeterli mukavemete sahiptir. Tungsten karbür (WC) taneciklerinin kobalt (Co) metali ile yüksek sıcaklıkta basınç altında

sinterlenmesi sonucu elde edilen seramik karma yapı çok sert olup yüksek hızlı kesme takımı üretimine elverişlidir [7].

Matris evresine göre sınıflandırmada birinci grup olan polimer matrisli karma yapılar ana evreleri polimer reçine içeren yapılardır. Bu malzemeler genellikle doğal veya sentetik liflerle takviye edilirler. Matrisin esnekliği çatlak oluşumu ve ilerlemesini engeller [8-9].

Metal matris karma (MMK) yapılarda ana faz sünek metalden oluşur [9]. Bu karma yapıların alaşımlar ve diğer malzemelere alternatif hale gelmelerinin en önemli nedeni özgül mukavemetlerinin çok daha yüksek olmasıdır. MMK'ler yüksek mukavemetlerinin yanı sıra yüksek esneklik modülüne, düşük yoğunluğa, düşük ısıl geçirgenlik özelliğine, tasarım esnekliğine, yüksek aşınma direncine, yüksek elektrik ve ısıl iletkenlik özelliklerine sahiptirler [10].

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa ve zor çevre koşullarına karşı dayanıklı olduklarından birçok alanda tercih edilirler. Fakat bu malzemelerin yük taşıma kapasitesi, üretim sırasında oluşan çatlak türünde kusurlarla veya kullanımı gereği içerdiği süreksizliklerle önemli ölçüde azalır. Normal çalışma koşulları altında bu çatlaklar büyüyerek önemli hasarlara yol açarlar. Metallere göre yapı kusurların çok daha hassas olan seramiklerin kırılma tokluğunu iyileştirmek üzere çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bunun için seramik matris, tek doğrultulu sürekli lifler, kısa lifler veya parçacıklar ile kuvvetlendirilerek tokluk davranışı geliştirilmeye çalışılmıştır [11]. Bu amaçla yapısal ve işlevsel (fonksiyonel) nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. B_4C , SiC , AlN ve Al_2O_3 en yaygın kullanılan seramik zırh malzemeleridir [12]. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaçını beraber kullanılarak seramik matrisli karma yapılar (SMK) elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçaların imali ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir [5]. Seramik esaslı karma yapılarda liflerin varlığı çatlak açılması, lif-matris arayüzünün kayması, sıyrılma gibi enerji sarf edilmesini sağlayan olguları da beraberinde getirmekte ve bileşenlerine göre karma yapının tokluğunu arttırmaktadır [11].

2.2. Karma Yapıların Üretim Yöntemleri

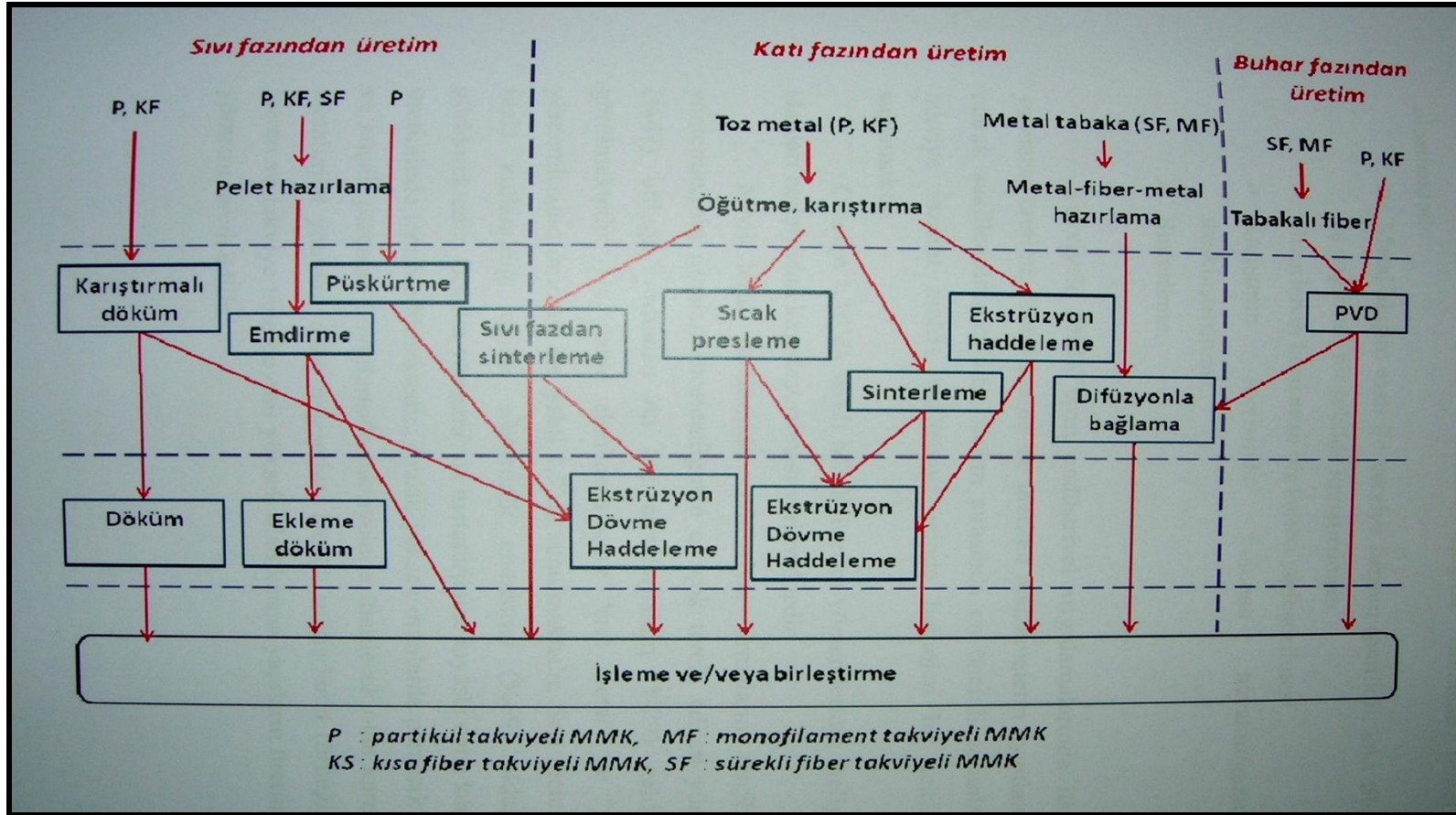
Polimer esaslı matrisli karma yapıların üretilmesinde en çok bilinen ve an fazla kullanılan yöntemlerden bazıları; elle sıvama, tel sarma, kese kalıplama işlemi, sıvı akış tekniği, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve termo oluşum yöntemleridir [13].

Değişik matris ve takviye fazlarının kullanımı MMK'lerin üretiminde farklı tekniklerin gelişmesini sağlamıştır. Üretim sırasında matrisin sıvı, katı veya buhar fazında bulunmasına bağlı olarak MMK'lerin üretim yöntemlerini Şekil 2.3'de gösterildiği gibi sınıflandırmak mümkündür.

SMK yapıların üretiminde seramik malzemelerin üretiminde kullanılan geleneksel üretim süreçleri kullanıldığı gibi daha yeni tekniklerin kullanımı da söz konusudur. Bu teknikler şunlardır;

- ✘ Soğuk presleme ve sinterleme
- ✘ Tepkin sinterleme ve kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
- ✘ Sıcak presleme
- ✘ Tepkin bağlama(Reaction Bonding)
- ✘ Seramik emdirme
- ✘ DIMOX™,Lanxide süreci
- ✘ Sol-jel yöntemi
- ✘ Kimyasal buhar emdirme
- ✘ Basınçsız emdirme

Bu çalışmada üretilen karma yapılar basınçsız tepkin emdirme yöntemiyle üretilmiştir.

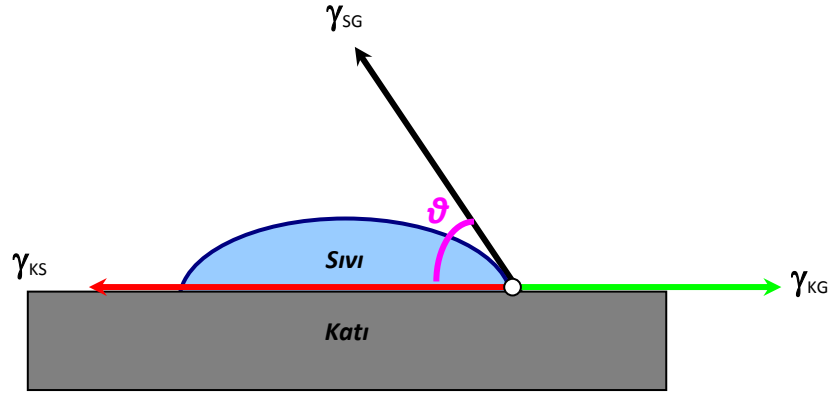


Şekil 2.3. MMK üretim yöntemleri [14]

2.3. Emdirme Yöntemi ile Üretilen Karma Yapıların Oluşum Mekanizması

Seramik matrisli karma yapıların ve metal matrisli karma yapıların tepkin sıvı süreçleriyle üretilmesi aşamasında, sıvının seramik bünye içerisine sızabilmesi için mutlaka sıvı metalin seramik fazı ıslatması sağlanmalıdır.

Islatma, bir sıvının katı bir yüzey üzerindeki yayılma kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır [15]. Temas açısı, sıvı ile katı arasındaki ıslatma derecesinin bir ölçüsüdür. Mükemmel koşullarda denge temas açısı (Şekil 2.4) Young-Dupre denklemi (Eşitlik 1) ile belirlenmektedir.



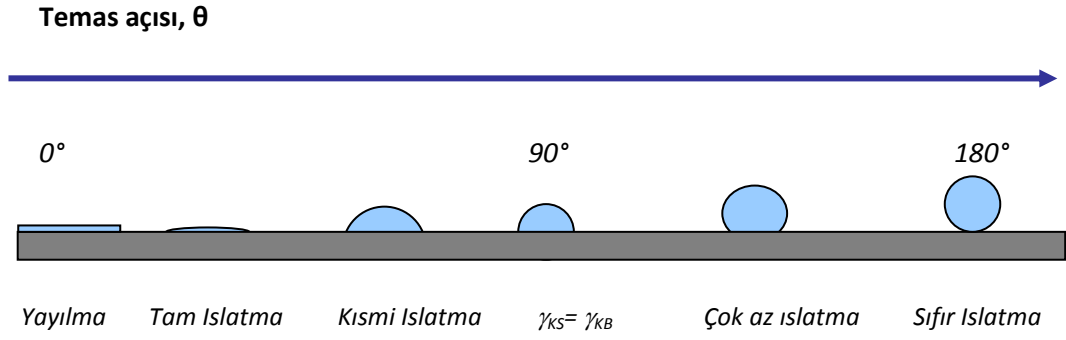
Şekil 2.4. Temas açısının şekilsel gösterimi

$$\gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cdot \cos \theta - \gamma_{KG} = 0 \quad \text{Eşitlik 1}$$

Bu eşitlikte;

- γ_{KS} : katı/sıvı arayüzey enerjisi
- γ_{KG} : katı/gaz arayüzey enerjisi
- γ_{SG} : sıvı/gaz arayüzey enerjisi
- θ : denge temas açısını

ifade etmektedir. Eriyiğin temas açısı veya yüzey gerilmesi ne kadar düşük olursa, altlık malzemesini ıslatma eğilimi de o kadar iyi olacaktır. Temas açısı 0° olduğunda mükemmel ıslatma sağlanırken, ıslatma açısı 180° olduğunda ise sistem tamamen ıslatmaz hale gelmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları

Ne yazık ki genellikle sıvı metaller (örneğin Al) seramikleri iyi bir şekilde ıslatmamaktadır [16]. Genel olarak, ıslatmanın iyi olmaması kirlilik, nem, seramik tozların yüzeyini kaplayan gaz tabakası ve/veya sıvı metali kaplayan oksit tabakasının varlığı gibi nedenlere bağlanmaktadır. Tüm bu hallerde, sıvı metalin seramik taneciklerle doğrudan teması engellenmektedir [17-19].

Seramik taneciklerin sıvı metal tarafından ıslatılmasını kolaylaştırmak için çeşitli yaklaşımlar önerilmiş olup bunlar arasında;

1. sıvı metal sıcaklığının yükseltilmesi [20],
2. yüzey aktif elementlerin (Mg, Li, Ca, Ti veya Zr) matris alaşımına ilave edilmesi [21-23],
3. seramik taneciklerin kaplanması ya da oksitlendirilmesi [24-26] ve
4. seramik taneciklerin ön-ısıtılma işlemi vb. yöntemlerle temizlenmesi [27-28]

yer almaktadır.

Islatmayı kolaylaştırmak için uygulanan yöntemler, üç temel esasa dayanmaktadır;

1. katının yüzey enerjisinin artırılması,
2. sıvı alaşımın yüzey geriliminin azaltılması ve
3. seramik tanecik-matris arayüzündeki katı-sıvı yüzey enerjisinin azaltılması [29].

Islatmayı, tepkin ve tepkin olmayan ıslatma olarak iki temel başlık altında incelemek mümkündür. Tepkin olmayan ıslatmada, arayüzeydeki kütle aktarımı çok sınırlıdır ve arayüzeydeki kütle aktarımının arayüzey enerjilerine etkisi ihmal

edilebilir bir seviyededir. Bu proje kapsamında incelenmesi planlanan karma yapılar tepkin emdirme yöntemiyle üretilecektir.

Tepkin emdirme yönteminde ıslatma iki temel itici güç ile yürümektedir:

- ❖ Çözünmeyle ıslatma.
 - Çözünmeye duyarlı ıslatma
 - Çözünmeye duyarsız ıslatma
- ❖ Üç boyutlu bileşiklerin oluşumu ile ıslatma.

2.4. B₄C-Al Sistemi

B₄C seramikleri, hafiflikleri, güçlü kovalent bağ karakterleri ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle, aşınma ve darbe direnci gerektiren uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Kovalent bağlı bir seramik malzeme olan B₄C'nin düşük kırılma tokluğu ve yüksek üretim maliyeti bu maddenin kullanımının yaygınlaşmasını sınırlamaktadır. Örneğin yoğun yekpare B₄C ve SiC malzemeleri ancak sıcak presleme ya da yüksek sıcaklıklarda (2000-2300°C) sinterleme yöntemleriyle üretilebilmektedir. Her ne kadar saf B₄C'nin sinterleme sıcaklığını düşürmek için çok sayıda sinterleme ilaveleri kullanılmış olsa da B₄C'nin sinterleme sıcaklığı belirgin olarak düşürülememiştir. Ayrıca sinterleme ilaveleri ile sinterlenen B₄C'nin kırılma tokluğunun düşük kaldığı görülmüştür.

Yüksek bir seramik evre oranına ve düşük gözenek içeriğine sahip B₄C - Al karma yapıların üretimi özellikle B₄C'nin yüksek sertlik ve aşınma özelliklerinden yararlanmak, bunun yanı sıra B₄C'nin düşük olan kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. B₄C ile Al arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler nedeniyle süreç koşullarına bağlı olarak çok sayıda farklı tepkime ürünleri oluşmaktadır. Oluşan tepkime ürünlerinin kimyasal bileşimleri konusunda farklı yayınlarda farklı bilgiler yer almaktadır. Bunun temel nedenleri ise çok şekillik (polimorfizm) ve Al'nin bu bileşiklerde sahip olduğu yüksek çözünürlüktür [30]. Pyzik ve ark. [31] Al₄BC fazının Al çözünürlüğünün %69 ile %84 arasında değiştiğini ve bu evrenin 450°C'nin üzerinde oluştuğunu bildirmektedir. Tepkimenin başlangıcında Al₄BC evresinin Al içeriği %84 iken

ısıtım işlem sonrasında Al içeriğinin %69 ile %76 arasında değiştiği ve bunun $Al_{2,6}B_{1,2}C$ veya $Al_3B_{1,2}C$ evresine karşılık geldiği bildirilmektedir[31]. Bu çalışmadan 2 yıl sonra Viala ve ark. [32] aynı evreyi inceleyip Al_3BC formülüne sahip olduğunu tespit etmiş ve bu fazla ilgili ayrıntılı bilgiler vermişlerdir.

Viala ve ark. [32] $627^{\circ}C - 1000^{\circ}C$ aralığında B_4C ve Al toz karışımlarını soğuk presledikten sonra argon gaz ortamında 1-450 saat arasında değişen sürelerde ısıtım işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada Al katı haldeyken B_4C ile Al arasındaki tepkimelerin gerçekleştiğini sınırlı düzeyde gerçekleştiğini ancak Al'nin ergime sıcaklığının üzerindeki tepkime hızının belirgin bir şekilde arttığı bildirilmektedir. Al_3BC ve AlB_2 tepkime ürünlerinin $868^{\circ}C$ 'nin altında oluştuğu, sıcaklığın artmasıyla $Al_3B_{48}C_2$ (β - AlB_{12}) evresinin AlB_2 ile yer değiştirdiği bildirilmektedir. Bu durumda B_4C tüketimi sabit kalmasına karşın kalıntı Al içeriği daha yüksek olmaktadır. Al_3BC evresinin $1000^{\circ}C$ 'ye kadar kararlı olduğu bildirilmektedir. B_4C ile Al arasında tepkimelerin başlaması için bir kuluçka süresine ihtiyaç duyulduğu ve B_4C evresinin Al_3BC ile pasivasyonunun tepkimelerin hızını düşürdüğü bildirilmektedir [32].

Bu sistemde gerçekleşen mekanizma Al'nin bor ve karbon bakımından zenginleşmesi, çekirdeklenme ve çözünme-yeniden çökme mekanizmasıyla Al_3BC ve borür fazlarının oluşması şeklindedir [32]. Kuluçka aşamasında Al ve B_4C fazlarının yüzeyinde bulunan oksit tabakaları kırılmaktadır. Yüzey oksit tabakaları uzaklaştıktan sonra B_4C evresinin Al ile doğrudan temas noktalarındaki metal evre hızlıca doyum noktasına ulaşır ve ardından da çekirdeklenme ile büyüme süreci gerçekleşir. Al_3BC kolayca B_4C yüzeylerinde çekirdeklenirken, AlB_2 genellikle Al içerisinde oluşur. Tepkimeler sonucu oluşan Al_3BC evreleri birleştiği zaman B_4C yüzeyinde etkili bir yayılım (difüzyon) engeli oluşturmaktadır. Bu durumda oluşan Al_3BC tabakasından katı hal yayılımı tepkime hızını belirlemektedir [32].

Pyzik ve ark. [31] B_4C ile Al arasındaki tepkimeleri incelerken Viala ve arkadaşlarına oranla çok daha kısa ısıtım sürelerinde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu nedenle oluşan evrelerin denge konumunda olmadığı bildirilmektedir [30]. Pyzik ve ark. [31] presledikleri toz karışımları ve önsinterlemeyle hazırladıkları gözenekli B_4C bünyeleri Al ile sarıp, vakum

ortamında 700°C 'ye ısıtmış ve bu sıcaklıkta 830 MPa'lık bir basınç uygulamışlardır. Ardından da 450°C ile 1200°C aralığında değişen sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısıtım işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada belirlenmiş olan fazlar ile Viala ve ark. [32] tarafından belirlenen fazlar çok farklıdır. 1000°C'nin altında temel tepkime ürünlerini Al_4BC ve AlB_2 olarak belirlemişlerdir. Viala ve ark. [32] ise Al_4BC evresini Al_3BC olarak göstermişlerdir. 1000°C civarında AlB_2 bozunup yerine bor ve karbon bakımından zengin yeni fazlar oluşmaktadır [31]. Bildirilen bu sıcaklık Viala ve ark. [32] tarafından bildirilen sıcaklıktan çok daha yüksektir. Ancak bunun ısıtım süresinin çok daha kısa olmasından kaynaklanabileceği bildirilmektedir [30].

Pyzik ve ark [31] 1000°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşan fazların Al bakımından zengin olduğunu ve bu tepkimelerin Al fazının tüketilmesinde etkin olduğunu, buna karşın 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısıtım işlemleriyle $AlB_{24}C$ (AlB_{10}) ve Al_4C_3 fazlarının oluştuğu bildirilmektedir.

Halverson ve ark. [33] 1200°C - 1400°C aralığında Al_4C_3 evresinin oldukça hızlı bir şekilde oluştuğunu 1400°C de Al_4C_3 fazının kısa viskerler halinde kristallenmeye başladığını bildirmektedir. Bu çalışmada B_4C -Al sisteminde ısıtım davranışının sıcaklık, süre ve ortama bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Vakum altında çalışıldığında artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak temas açısında keskin düşüşler meydana gelmektedir. Ancak soygaz ortamında ise göreceli olarak bu düşüşlerin daha az olduğu gözlenmektedir. Düşük temas açıları elde edilemediği için 1000°C'nin altındaki sıcaklıklarda basınçsız emdirme yöntemiyle kısa sürelerde B_4C -Al karma yapılarının üretiminin sağlanamayacağı ve ısıtımın iyi bir şekilde sağlanabilmesi için emdirmenin 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi önerilmektedir [34].

Pyzik ve arkadaşlarının [35] geliştirdiği bir yöntemde, B_4C tozu grafitten yoksun bir ortamda, 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tercihen 1400°C-1550°C arasında pasifleştirme işlemine tabi tutulmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda topaklanma gözlemlendiğinden ve B_4C taneleri boyun vermeye başladığından, 1550°C'nin üzerine çıkılması sakıncalı olmaktadır. Bu sıcaklıklardaki öğütme süreleri ise yaklaşık 15 dakika ile 4 saat, tercihen yaklaşık 1-2 saat arasında değişmektedir. 1350°C- 1800°C arasındaki pasifleştirilmiş B_4C 'nin Al ile olan

tepkinliği, pasifleştirme işlemine tabi tutulmamış B₄C'nin Al ile olan tepkinliği, pasifleştirme işlemine tabi tutulmamış B₄C bünye- Al arasındaki tepkinliği oranla çok farklı olmaktadır. Pasifleřtirme sıcaklığı 1300°C'den 1400°C'ye çıkartıldığında, tepkimeye girmemiş Al miktarı artarken eř zamanlı olarak kimyasal tepkime kinetiğinde hızlı bir dūřuř meydana gelmektedir. 1400°C ile 1800°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan pasifleştirmede ise tepkimeye girmeyen Al miktarının nispeten sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Pyzik ve Aksay'ın [36] yaptığı başka bir çalışmada, B₄C tozu, B₄C'nin Al ile tepkinliğini azaltmak üzere, serbest karbon varlığında ve 1800°C-2250°C arasında bir ısıl pasifleştirme işleminden geçirilmektedir. 1800°C'nin altındaki sıcaklıklarda karbonun B₄C ile tepkimeye girmediği ve dolayısıyla da B₄C tozunun yüzeyinde bir değişiklik yaratmadığı dūřünölmektedir. Bۆylece B₄C ile tepkimeye girmemiş olan serbest karbonun, emdirme sۆrecinde Al alaşımı ile tepkimeye girerek ve su ile tepkinliği yۆksek olan Al₄C₃ oluşturarak mekanik ۆzellikleri olumsuz yۆnde etkilediği sanılmaktadır.

Pyzik ve arkadaşlarının [35] geliştirdiği yۆntemde ise, pasifleştirme serbest karbon olmaksızın gerçekleştirildiğinden, aynı şartlar altında daha saf ve normal atmosferik nemin varlığında bile hidrolize olan Al₄C₃'ü oluşturma eğilimi çok daha dūřük olan gۆzenekli seramik bۆnyeler ۆretilenmektedir.

Pasifleştirme ile B₄C ile Al alaşımı arasındaki tepkinlik azalmakta ve B₄C-Al arasındaki tepkimeler neticesinde oluşan evrelerin tane boyutu değişmektedir. Pasifleştirmenin yapılmadığı ya da pasifleştirmenin 1250°C'nin altında yapıldığı durumlarda ortalama B₄C tane boyutu 3 μm olan bir sistemde AlB₂ ve Al₄BC kۆmelerinin boyutu ortalama 50-100 μm'ye kadar çıkabilmektedir. ۆzellikle Al₄BC tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları bۆyۆk kۆmeler, B₄C ya da Al'ye oranla daha kırılgın olmasından ۆtürü mukavemet ve kırılma tokluğu gibi malzeme ۆzelliklerini olumsuz yۆnde etkilemektedir. 1300°C'de bir saati aşan bir ısıl işlem ile Al₄BC tane boyutu 5 μm'nin altına kadar inebilmekte ve buna bağlı olarak da mukavemet ve tokluk değerleri artmaktadır. Pasifleştirme sıcaklığı 1400°C'yi ve ısıl işlem sۆresi 5 saati aşmadığı sۆrece iri taneli fazlar oluşmadığından nispeten yۆksek mukavemet (600-700 MPa ve tokluk (6-8

Mpa \sqrt{m}) değerleri korunabilmektedir. Aksi takdirde, Al₄BC tanelerinin uzayarak öz bir toklaştırma etkisi yarattığı düşünölmektedir [37].

Kennedy'nin [38] çalışmasında B₄C partiköllerini erimiş Al-Si-Mg alaşımı içine katılmış ve SiC altlıkta 800⁰C'ye ısıtılmıştır. Metalografik incelemeler için numuneler elmas ile parlatılmıştır. Isıl işlem uygulamadan önce bakılan geri yansıyan elektron görüntüsünde (BEI) göröldüğü gibi B₄C ve matris arayüzeyinde atomik olarak daha ağır açık renkli bir evre olduğu anlaşılmıştır. Bor (B) ve titanyum (Ti) için yapılan elementel haritalama bu evrenin Ti oranınca zengin olduğunu göstermektedir. Ancak EDX'teki elektron demet kalınlığı düşünöldüğünde bu tabaka çok incedir. Yapılan EDX analizleri ile gri renkli bölgeden AlB₂ ve açık renklerin TiB₂ olduğunu Al₄BC, Al₃BC, Al₄C₃ reaksiyon ürünlerinin olmadığı tespit edilmiştir [38].

B₄C-Al-7093 karma yapısı hacimce %10 B₄C partikölleriniyle 2 mm kalınlığında "haddelenmiş plaka" halinde hazırlamıştır. TEM analizleri Al matriste çökeltilerin olduğu ve tane boyutlarının 3-5 μ m olduğunu göstermektedir. Matriste bulunan çökeltilerin Mg-Zn-Cu'ca zengin olduğu EDX sonuçlarından anlaşılmıştır. Yapıda iki farklı arayüzey gözlenmiştir. Bunlardan biri çökeltilerin bulunduğu diğerisi ise çökeltilerin olmadığı arayüzey. Arayüzeyden ve arayüze 100 nm uzaklıktaki bölgeden alınan TEM-EDX sonuçları arayüzeyden magnezyum (Mg) ve oksijen (O) kırınım doruklarının güçlü olduğunu göstermektedir. Mg miktarı arayüzeyin farklı bölgelerinde değişkenlik göstermektedir. Ancak Mg miktarı çok olan yerlerde O miktarı da çok çıkmaktadır bu da arayüzeyde MgO ve MgAl₂O varlığının olası olduğunu göstermektedir [39].

Al-Mg-B₄C tozu karışımı üzerine 5083 Al alaşımı yerleştirilerek 800⁰C'de 1 saatte azot atmosferinde karma yapı elde edilmiştir. Bu çalışmada mikroyapı ve tepkime ürünleri XRD, SEM ve TEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. TEM numunesi geleneksel yöntemle hazırlanmıştır. XRD analizleri Al, B₄C, AlB₂, Al₃BC, ve AlB₁₀ evrelerin olduğunu göstermekte ve TEM sonuçlarıyla da bu evrelerin örüt yapıları (crystal structure) SADP tekniği ile belirlenmiştir. SADP sonuçlarına göre Al₃BC fazının hegzagonal yapıda olduğu ve örgü

değişmezlerinden a ve c sırasıyla 6,0506 nm 11,544 nm olduğu belirlenmiştir [40].

TEM analizleri için Al ile B₄C arasında zayıf bağ kurulmuş olan numuneler seçilmiştir. Al-B₄C arayüzeyinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. Bu çatlağın numune hazırlama sırasında veya üretim sırasında kalıntı gerilmelerden dolayı olmuş olabileceği düşünülmektedir. Bu çatlağın B₄C tarafından çok örütsüz (amorf) arayüzey kısmında olduğu görülmüştür. TEM-EDX sonuçlarına göre ise arayüzey evrsinin Al-Mg-C olduğu tespit edilmiştir [41].

2.5. SiC-B₄C-Al Sistemi

SiC-B₄C-Al yapıları hakkında literatürde üretim süreci ile ilgili yeterli veri bulunmamakla birlikte bulunan çalışmalarda ise TEM çalışması hiç yapılmamıştır.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

B₄C-Al seramik-metal karma yapıların karakterizasyonu ile ilgili bazı yayınlar literatürde bulunmasına rağmen bu yayınlar bir bütün olarak bakıldığında karma yapıyı tam olarak açıklar nitelikte değildir. SiC-B₄C-Al seramik-metal karma yapılarında ise yapılan çalışmalar üretim aşaması için bile sınırlı sayıdadır ve karakterizasyon adına çalışmalar bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu tezin amacı tepkin (reaktif) emdirme tekniği ile üretilmiş olan SiC-B₄C-Al ve B₄C-Al seramik-metal karma yapıların özellikle arayüzeylerinde meydana gelen tepkimelerin ve tepkime ürünlerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile belirlenmesi ve ıslatma davranışının açıklanmasıdır.

Bu sistemlerde emdirme, seramik-metal arayüzeylerinde yeni seramik evrelerin oluşumuyla ilerlediği ve bu evrelerin genellikle hem ince yapılı (< 1 µm) hem de B ve C gibi hafif elementlerden oluşması nedeniyle ıslatma mekanizmasına ışık tutulması ve oluşan evrelerin belirlenmesi ancak TEM tekniklerinin kullanımıyla mümkündür.

Basınçsız tepkin emdirme yöntemiyle üretilen seramik-metal karma yapılar (SiC-B₄C-Al ve B₄C-Al) balistik, elektronik, otomotiv, havacılık ve refrakter uygulamaları gibi alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Basınçsız emdirme tekniği, yüksek seramik hacim kesrine sahip seramik-metal karma yapıların üretimi için alternatif, ucuz ve nispeten basit bir yöntemdir. Bu yöntemde ıslatma mekanizmasının bilinmesi; süreç koşulları, içyapı ve dolayısıyla da malzeme özelliklerinin optimizasyonunda belirleyici olduğu için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle arayüzeylerde meydana gelen tepkimelerin ve tepkime ürünlerinin TEM ile belirlenmesi bu tezin ana konusudur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan karma yapılar “Tepkin Emdirmeyle Üretilen Seramik Matrisli Karma Yapıların Geçirimli Elektron Mikroskobu Teknikleri ile İncelenmesi“ başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında üretilmiştir. Üretim yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

4.1. Karma Yapıların Üretimi

Karma yapıların üretiminde B₄C (Alfa Aesar) ve SiC (Aldrich kaba SiC ve H.C. Starck ince SiC) tozları kullanılmıştır. Bu tozların üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi ve lazer kırınım yöntemiyle ölçülen tane boyutları Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1. Başlangıç tozlarının lazer kırınım yöntemi ile ölçülen tane boyutları

Tane Boyutu (µm)	İnce B ₄ C	Kaba B ₄ C	Kaba SiC
d ₁₀	0,6	30,4	15,0
d ₅₀	1,5	47,9	23,0
d ₉₀	3,4	74,5	38,0

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan 7075 ve 2024 Al alaşımında yer alan alaşım elementleri ve miktarları Çizelge 4.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2. Kullanılan 2024 ve 7075 Al alaşımlarının bileşimi

2024		7075	
Element	ağ. %	Element	ağ. %
Cu	3,80 - 4,90	Cu	1,30
Mn	1,20 - 1,80	Zn	5,30
Mg	0,30-0,90	Mg	2,30
Fe, Si, Zn	0,50	Fe	0,44
Ti,Cr	0,30	Cr	0,25

B₄C-Al sisteminde tane boyutu 47 µm olan B₄C (Alfa Aesar) tozu ve 2024 Al alaşımı kullanılmıştır. B₄C-Al sisteminde tasarlanan yığın bileşimi sadece B₄C içermektedir. Ayrıca bu sistemde pasifleştirme işlemi gerçekleştirilmeden

emdirme gerçekleştirilmiştir. Pasifleştirme iç yapının sadeleşmesine yardımcı olur. B₄C tozu ağı. %4 oranında polietilen glikol bağlayıcı çözeltisi (PEG 4000, ağı. %40'lik çözelti) agat havan içerisinde karıştırma yoluyla katılmıştır. B₄C seramik tozu tek yönlü pres ile şekillendirilerek kenarları 5 cm ve kalınlığı ~1 cm olan gözenekli peletler hazırlanmıştır. Oluşturulan peletlerdeki bağlayıcı çözeltisi (PEG), bağlayıcı giderme tüp fırınında 550°C sistemden uzaklaştırılmıştır. Bu işlemden sonra yaş yoğunluk hesaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık ~ % 60 yaş yoğunluğa sahip gözenekli peletler elde edilmiştir. Emdirme işlemi verilen sıcaklıklarda tek yönlü pres ile şekillendirilmiş peletlere, Al₂O₃ tüp fırında ve grafit altlık içerisinde Ar gazı ortamında 2024 Al alaşımı herhangi bir dış basınç uygulamaksızın 1225°C'de 10 dakika bekletilerek emdirilmiştir.

SiC-B₄C-Al sisteminde başlangıç tozlarının karıştırılması yaş süreçle gerçekleştirilmiştir. Yığın hazırlanırken belirlenen oranlardaki başlangıç malzemeleri izopropil alkol ortamında, 100 devir/dakika hızla 15 dakika süreyle ve 5 mm çapında küresel Si₃N₄ bilyalar kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende karıştırılmıştır. Hazırlanan çamur döner kurutucuda 55°C'de kurularak izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımlarına ağı. %12 oranında PEG bağlayıcı çözeltisi (PEG 4000, ağı. %40'lik çözelti) agat havan içerisinde karıştırma yoluyla katılmıştır. Bileşimi % 50 kaba SiC -% 50 ince B₄C olan seramik toz karışımı 30 kg/cm²'lik basınç altında tek yönlü pres ile şekillendirilerek ~6 mm kalınlığında ve ~1,9 cm çapında gözenekli peletler hazırlanmıştır. Oluşturulan peletlerdeki bağlayıcı çözeltisi (PEG), bağlayıcı giderme tüp fırınında 550°C'da sistemden uzaklaştırılır. Bu işlemden sonra yaş yoğunluk hesaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve % 50 kaba SiC -% 50 ince B₄C toz karışımından elde edilen bileşimin yaş yoğunluğu üç ölçümün ortalaması alınarak 62,232±0,5 bulunmuştur. Emdirme işlemi 1050 °C'de 60 dk sürede tek yönlü pres ile şekillendirilmiş peletlere, Al₂O₃ tüp fırında ve grafit altlık içerisinde Ar gazı ortamında 7075 Al alaşımı kullanılarak herhangi bir dış basınç uygulamaksızın gerçekleştirilmiştir.

4.2. Numunelerin X- Işını Kırınımı Analizi için Hazırlanması

Emdirme işlemi sona eren numunelerde bulunan fazların tespit edilebilmesi için, yığın (bulk) haldeki kompozitler çelik bir çekiç yardımıyla kırılarak agat havanda öğütülecek boyutlara indirilmiştir. Agat havanda 2 dakika süre ile öğütülerek toz haline getirilen numuneler, 63µm'lik elekten geçirilmiş ve toz numune tutucu yardımı ile x-ışınları kırınımı (Rigaku-Rint 2000) cihazına yerleştirilip analizi yapılmıştır. Analizler için CuK_{α} ışınımı ($\lambda= 1.54046 \text{ \AA}$) kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yarı genişliği 0.3 mm ve tarama hızı 1°/dakika olarak belirlenmiştir.

4.3. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi için Hazırlanması

Kesilen numuneler öğütme ve parlatma işlemlerinde kolaylıkla tutulabilmesi için kalıba alınmıştır (Struers LaboPress-3). Kalıba alınan numuneler sırasıyla 120- 240-, 320-, 600-, 1200- numaralı aşındırma kağıtları ile yağlayıcı olarak su kullanarak ve 9, 3 ve 1,0 mikron boyutlu elmas çözeltileri ile Struers Tegra Force-25 cihazında parlatılmıştır. Parlatmanın son adımında mikronaltı (0,25µm kolloidal silika kullanılmıştır.

4.4. Numunelerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi için Hazırlanması

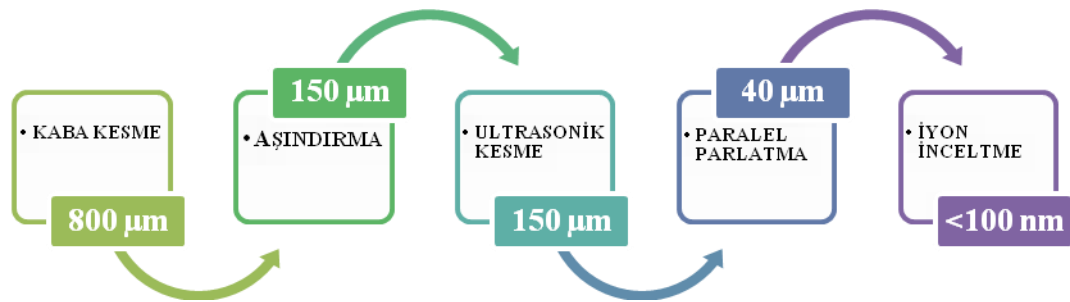
TEM teknikleri ile analiz yapılabilmesi için numunenin elektron geçirgen, < 100 nm, ve türdeş (homojen) incelikte olması gerekmektedir. Yeterli incelikte olmayan numuneden sinyal almak mümkün olmazken; eşit şekilde incelmemiş bir numunede ise kalınlık farkından dolayı güvenilir kimyasal analiz yapabilmek mümkün değildir. Ayrıca metal ve seramik gibi farklı aşınma davranışına sahip malzemelerden TEM numunesini hazırlama sürecinde sorunlar yaşanabilir ya da numunede yapılacak analizlere göre farklı numune hazırlama teknikleri farklı

etkinlik gösterebilmektedir. Bu nedenle bu tez kapsamında amaca göre farklı TEM numune hazırlama teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler şunlardır;

- i. Geleneksel İnceltme Yöntemi
- ii. Odaklanmış İyon Demeti (Focus Ion Beam)
- iii. İyon Dilimleme (Ion Slicer)

4.4.1. Geleneksel Yöntem ile Numune Hazırlama

Numuneler öncelikle elmas kesici (Buehler ISOMET 1000) ile mümkün mertebe ince dilimler halinde kesilmiştir. Daha sonra sırasıyla bu dilimler aşındırılarak 150 μm kalınlığa indirilmiş, ultrasonik disk kesme (South Bay Technology) cihazında 3 mm ϕ nde kesilmiş, tripod parlaticıda veya disc aşındırıcı ile paralel olarak 40-50 μm civarına inceltmiştir. En son aşamada ise numune Ar iyon demeti ile inceltme cihazı (Bal-Tec RES 101) kullanılarak 100 nm' nin altındaki kalınlıklara inceltmiştir. İyon inceltme aşamasında 3 kV tabanca hızlandırma voltajı ve 15° iyon demeti geliş açısı ile başlanmış, 5 kV-10° koşullarıyla devam edilmiş ve delinme işlemi 6 kV-8° ile sonlandırılmıştır. Uygulanan voltaj, açı ve delinme süresi sistemin içerdiği fazlara göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu tez çalışmasında bu yöntem B₄C-Al sistemi için kullanılmıştır. Şekil 4.1'de numune hazırlama süreci ve her bir süreçte ulaşılmış hedeflenen numune kalınlığı şekilsel olarak gösterilmektedir.



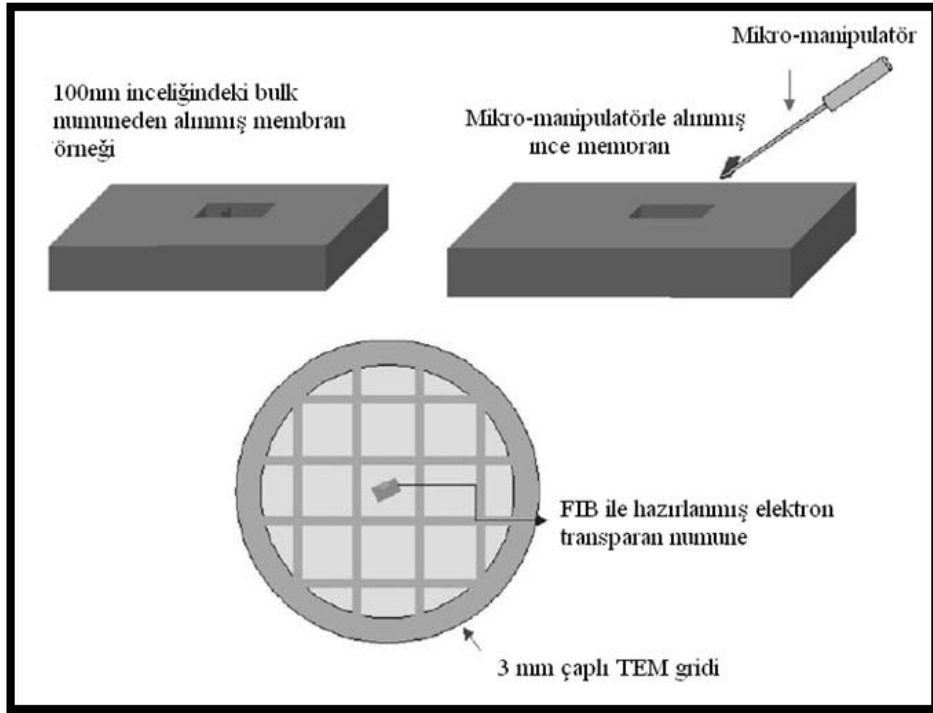
Şekil 4.1. Seramik-metal karma yapılar için geliştirilen geleneksel TEM numune hazırlama yöntemi akım şeması

4.4.2. F.I.B ile Numune Hazırlama

FIB bir çeşit SEM gibidir. İkisinin de yüksek vakum ortamında yüklü parçacıklar yayan bir kaynağı vardır. Bu parçacıklar lenslerle numuneye odaklanır.

Işın görüntüleme için numune yüzeyini tarar. SEM'den ayrılan en önemli farklar elektromanyetik lensler ağır iyon ışınını odaklayacak kadar güçlü değildir bu nedenle elektrostatik lensler bulunur [45].

Işının numune üzerindeki konumu saptırma tabakalarında olur. Literatürde 2 çeşit FIB numune hazırlama tekniği bulunmaktadır. Bunlar 1) H-bar yöntemi 2) Lift-Out yöntemi. Bu tez kapsamında yapılan numunelerde lift-out yöntemi kullanılmıştır. Lift-out tekniğinin en önemli avantajı bulk numuneden kesme ve parlatma işlemi gerekmeden örnek hazırlanabilmesidir. Bu teknikte FIB istenen alan inceltilirken 100 nm civarında kalınlığa sahip bir membran oluşturur. Bu ince membran şeklindeki TEM numunesi ana yapıdan kesilir. Daha sonra bu kesilen kısım bir probe ile TEM gridinin üzerine yapıştırılır. Teknik Şekil 4.2'de şekilsel olarak gösterilmektedir [45].



Şekil 4.2. Lift-out FIB tekniği [45]

Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde bulunan FIB cihazında (FEI-Nova 600i Nanolab) lift-out tekniği kullanılarak B₄C-Al sistemindeki ara yüzlerden TEM numuneleri hazırlanmıştır (Şekil 4.3).

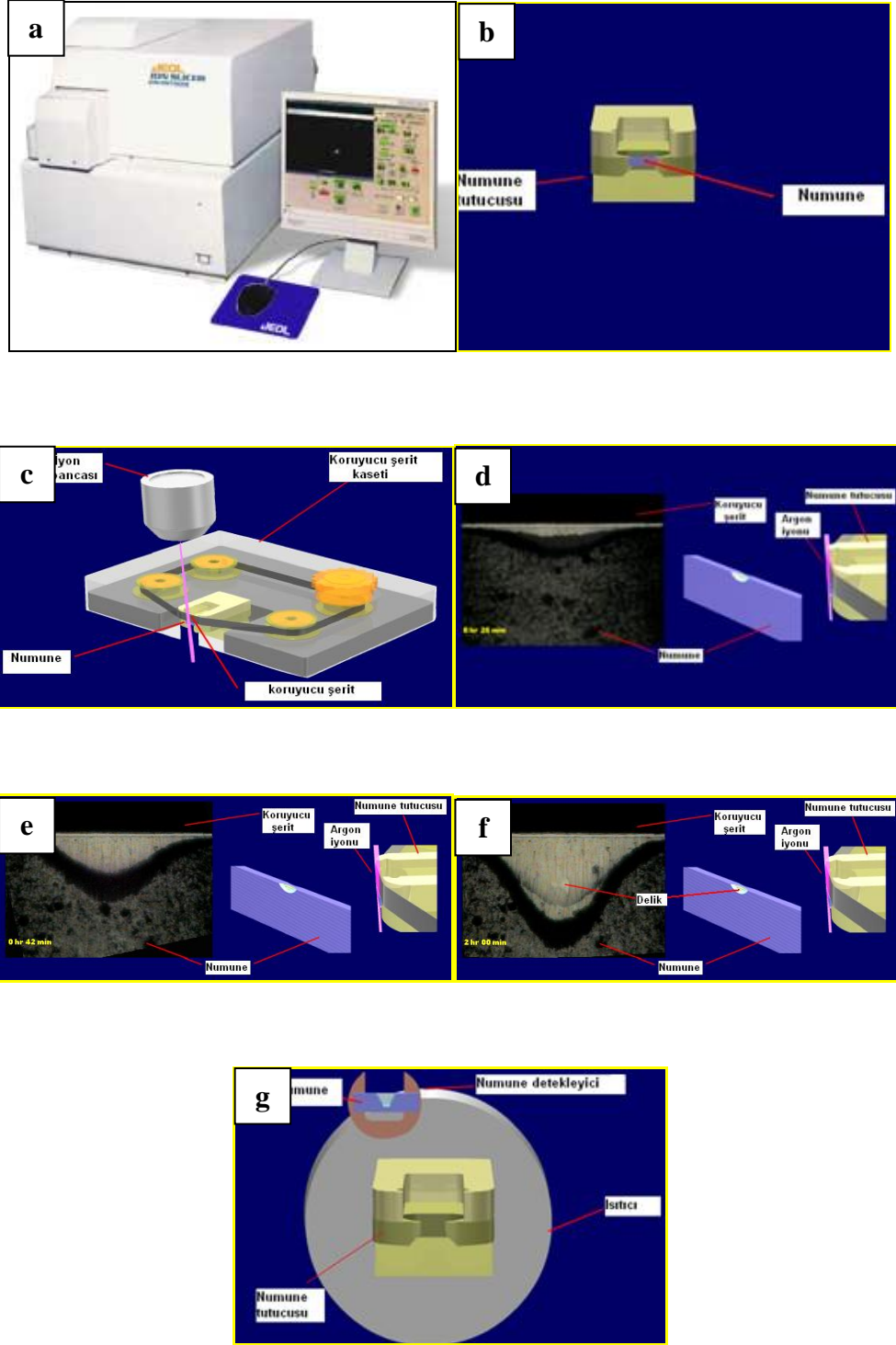


Şekil 4.3. FIB cihazına ait genel görüntü

4.4.3. İyon Dilimleme Cihazı ile Numune Hazırlama

TEM’de mikroyapı karakterizasyonu yaparken daha iyi sonuçlar elde etmek amacıyla daha türdeş kalınlıkta numune hazırlanabilen iyon dilimleme cihazı (JEOL EM 09100IS) bölümümüze yeni alınmış ve ülkemizde tek olup ilk denemelerden biri bu tez kapsamında 50kSiC-50iB₄C-Al sistemi üzerinde yapılmıştır.

İyon Dilimleme Cihazı ile TEM numunesi hazırlanırken numune, tutucuya yerleştirildikten sonra cihaza konur. Cihazda önce koruyucu şerit yardımıyla ön parlatma yapılır. Daha sonra Ar iyonları ile yüzeyden numune kaldırılarak bir delik elde edilir. İşlem sürecinde uygulanan voltaj ve iyon ışınının gelme açısı numunenin incelme sürecini etkileyen temel değişkenlerdir. Delik açarak ince alan elde edildikten sonra numune özel bir yapıştırıcı kullanılarak grit üzerine alınır. İyon dilimleme cihazı ve bu cihazdaki numune hazırlama aşamaları Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. İyon dilimleme cihazı (a)Numune tutucusu ve numune (b) çalışma mekanizması, (c) 26 dk sonra numunenin görüntüsü (d) 42 dk sonra numunenin görüntüsü (e) 1 saat 8 dk sonra numunenin görüntüsü, (f) 2 saat sonra hazırlanma işlemi bitmiş numune görüntüsü ve (g) hazırlanmış numunenin numune tutucusundan çıkarıldıktan sonra grit üzerindeki görüntüsü [46]

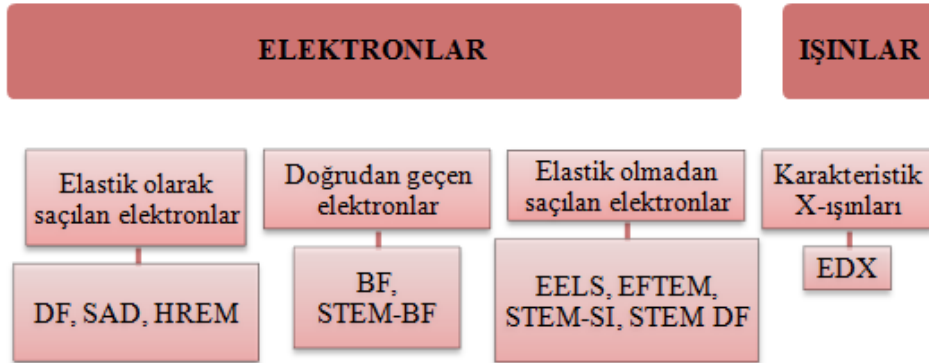
4.5. Numunelerin XRD, SEM ve TEM Teknikleriyle İncelenmesi

Numunelere ait faz bilgisi elde etmek için X ışını kırınımı (XRD-Rigaku Rint 2200, Tokyo, Japan) cihazı kullanılmıştır.

Numunedeki farklı bölgelerin görüntüleri ve kimyasal analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-ZEISS SUPRA 50VP) ve SEM'e bağlı olarak çalışan Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX-Oxford INCA) algılayıcısı ile yapılmıştır. Numuneler değişken basınç uygulaması ile kaplanmadan incelenmiştir. Çalışma mesafesi EDX analizleri için 8-9 mm' de tutulmuş, 20 kV hızlandırma voltajında ve 30 µm açıklıkta çalışılmıştır.

TEM analizleri için enerji filtresi (GATAN GIF TRIDIEM) takılı paralel elektron enerji kayıp spektroskopisine sahip (PEELS), STEM HAADF (Fiscione) ve EDX (JEOL JED-2300T) spektrometresi bulunan 200 kV FEG-TEM (JEOL 2100F) kullanılmıştır.

TEM' de elektron numune etkileşimi sonucunda oluşan sinyallerden elastik ve elastik olmadan saçılan elektronlar, doğrudan geçen elektronlar ile X-ışınları birbirinden farklı tekniklerde kullanılmaktadır. Hangi sinyalin hangi tekniklerde kullanıldığı Şekil 4.5'de gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Elektron numune etkileşimi sonucu oluşan sinyallerin TEM tekniklerinde kullanımı

Karma yapılarda hafif elementleri içeren evrelerin kimyasal içeriğini belirlemek için STEM-EDX ve EELS tekniği kullanılmıştır

Elastik olmadan saçılan elektronların kullanıldığı EELS tekniğinde EDX deki X-ışınları yerine elektronların kaybettiği enerji esas alınır. EELS tekniği ile EDX tekniğinde olduğu gibi numunenin kimyasal özellikleri hakkında bilgi elde

ederiz. EELS'in EDX'e göre üstünlükleri olduğu kadar zayıf yanları da vardır. Çizelge 4.3 EELS ve EDX'in karşılaştırılmasını özetlemektedir.

Çizelge 4.3 EELS ve EDX'in karşılaştırılması[42]

	EDS	EELS
Miktar belirlemesi	😊	😞
Hafif element belirlemesi	😞	😊
Ağır element belirlemesi	😊	😞
Elektronik yapı	😞	😊
Kalın numunelerde başarı	😊	😞
Kimyasal çözünürlük	😞	😊
Hassaslık	😞	😊
Haritalandırma	😊	😊

EELS analizleri sonucu elde edilen spektrumlardaki farklı sinyaller kullanılarak numune hakkında çeşitli bilgiler elde edilir. Bu spektrumlarda kullanılan sinyaller ve elde edilen bilgiler Çizelge 4.4 'de gösterilmektedir [42].

Çizelge 4.4.EELS spektrumunda kullanılan sinyaller ve elde edilen bilgiler

Kullanılan Sinyaller	Elde Edilen Bilgiler
Sıfır kayıp doruğu	Kalınlık
Plasmon doruğu	Valans/iletim elektron yoğunluğu
Düşük enerji bölgesi	Kutuplanma tepkileri (Dielektrik fonksiyonları)
Sıfır kayıp doruğu yakını	Bant yapısı (Ara bant geçişleri)
Yüksek enerji bölgesi	Elementsel kompozisyon
ELNES	Bant yapısı (Paylaşılmamış durumların yoğunluğu)
EXELFS	Komşu atomların atoma özgü dairesel dağılımları

Evrelerin yapıdaki dağılımı hakkında bilgi edinmek için atomik karşıtlık bilgisi veren STEM HAADF görüntüleme tekniği ve kimyasal bilgi veren EFTEM 3 pencere haritalama tekniği kullanılmıştır.

Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM), SEM ile benzer bir işlevi üstlenir ancak STEM modunda numuneden geçen elektronların kullanılması ayırma gücünün daha yüksek olmasını sağlar. STEM modunda doğrudan veya saçılmış ışın, açıklıklar yerine algılayıcılar kullanılarak seçilir [42].

STEM görüntüleri genelde kalın numuneler görüntülediğinde TEM görüntülerinden daha iyi çözünürlük gösterir. Çünkü kromatik hatalar kalın numunelerden etkilenir. STEM görüntülerini etkilemez. Eğer kontrast çözünürlükten daha önemliyse STEM daha kullanışlıdır. STEM görüntüleme modu hassas numuneler için de kullanışlıdır; çoğuzlar (polimerler) gibi. STEM özellikle kromatik hataların çözünürlüğü sınırladığı kalın numunelerde etkin bir moddur [43]. Karşıtlık STEM görüntülerinde önemli bir değişkendir. STEM görüntülerinde numunede bulunan elementlerin atomik numaralarına göre karşıtlık farkı görülebilir.

EFTEM modunda gürültüyü (background) oluşturan elastik olmadan saçılan elektronların uzaklaştırılması ile görüntü ve kırınım örgülerindeki karşıtlığı artırmaktadır. Bu mod, TEM ile aynı ayırma gücünde kimyasal elementlerin haritalanmasına izin vermektedir. EFTEM’de de EELS gibi kimyasal elementlerin analizi ve özellikle Li, B, C, O ve N gibi düşük atom numarasına sahip elementlerin belirlenmesi ve bu elementlerin birbirlerinden yüksek doğrulukta ayırımı miktarsal olarak saptanabilmektedir [44].

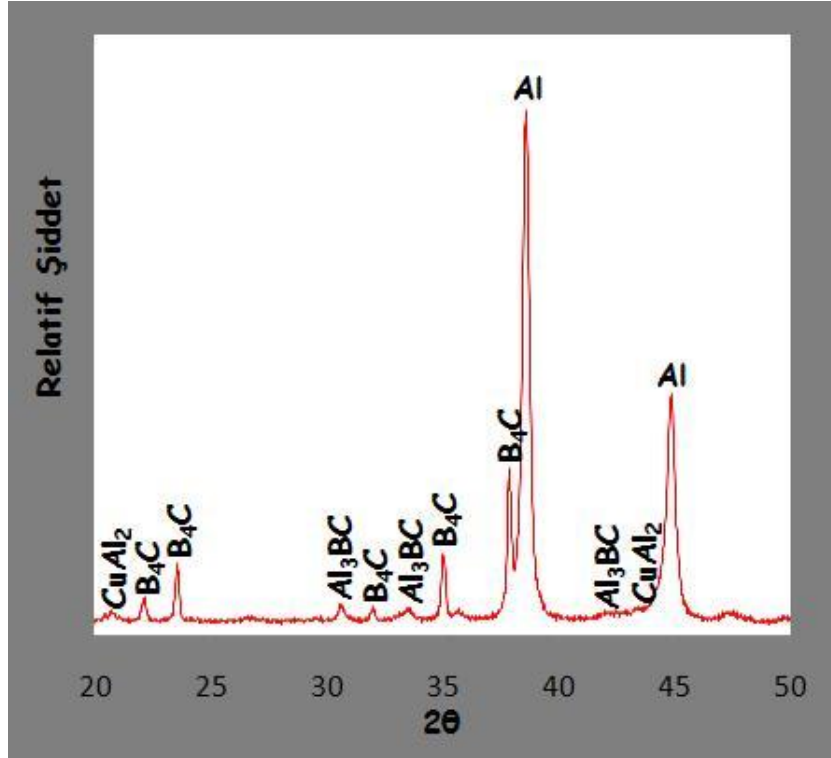
TEM teknikleri ile ilgili ayrıntılı bilgi Carter ve Williams tarafından yazılan “Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science” adlı kitabında bulunabilir [42].

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. B₄C-Al Sisteminin Karakterizasyonu

5.1.1. XRD faz Analizi Sonuçları

B₄C-Al sisteminde XRD analizi sonucu elde edilen fazlar, B₄C, Al₃BC, Al, CuAl₂ ve AlB₂ fazlarıdır (Şekil 5.1). AlB₂ fazının sadece % 100 şiddetlerine karşılık gelen doruğu görülebilmektedir. Emdirme üretim tekniği gereği bu tür malzemelerde tercihli yönlenme olmadığı bilinmekte, dolayısıyla bu fazların yapıda çok az miktarda bulunduğu anlaşılmaktadır.

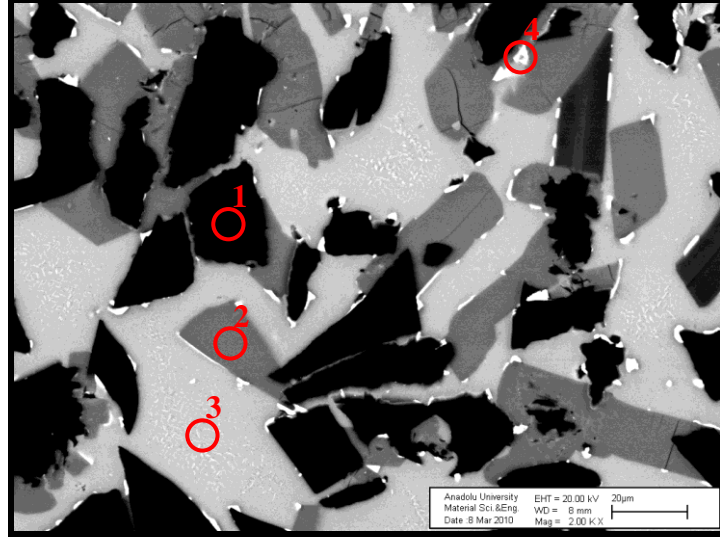


Şekil 5.1. B₄C-Al kompozit sistemine ait XRD spektrumu

5.1.2. Mikroyapı ve Kimyasal Analiz Sonuçları

SEM ile karma yapının genel karakterizasyonu yapılmış ve buna göre kesit boyunca içyapıda farklı kompozisyona sahip bölgeler oluştuğu görülmüştür. (Şekil 5.2). Bu bölgelerden EDX ve EBSD analizleri yapılmış [47] ve şu sonuçlar

elde edilmiştir: Yapı genel olarak siyah, koyu gri, açık gri ve beyaz olmak üzere dört farklı kompozisyona sahip faz barındırmaktadır. EDX ve XRD sonuçları bir arada değerlendirilerek fazlar belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak EDX analizlerinden elde edilen atomca yüzdeler hafif elementlerin varlığından dolayı fazların stokiometrik oranlarına eşit ya da yakın değildir.

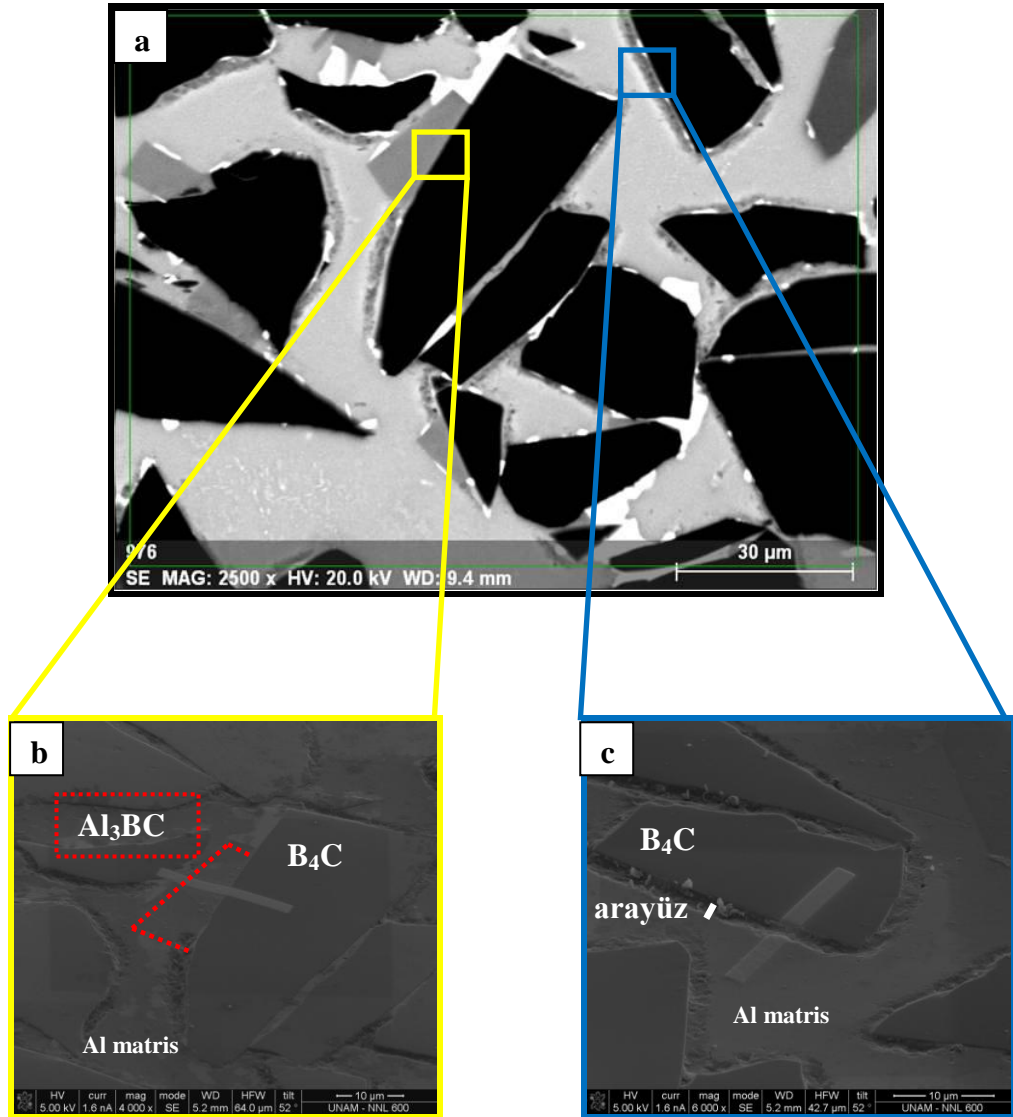


Şekil 5.2. B₄C-Al kompozitine ait geri yansıyan elektron görüntüsü[47]

Başlangıç kompozisyonları ve XRD sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, siyah tanelerin, en hafif elementler olan B ve C' u içeren B₄C fazına, koyu gri tanelerin ağır ve hafif elementleri içeren reaksiyon fazı Al₃BC' e, açık gri fazın Al' a ve beyaz tanelerin ise alaşımdan gelen Cu v.b. ağır elementleri içeren CuAl₂ fazına ait olabileceği söylenebilir. XRD tekniğinin görsel olmaması ve SEM tekniklerin de elektron demetinin derinlere indikçe genişlemesi nedeniyle kimyasal kompozisyonları belirlemede güvenilir değildir. Bu nedenle kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için TEM teknikleri kullanılmıştır.

XRD ve SEM-EDX analizleri sistemde tepkime ürünü olarak Al₃BC fazının oluştuğunu göstermiştir. Ancak hafif elementleri içeren yapılarda SEM-EDX çözünürlüğünün yetersiz olduğu özellikle B miktarı B₄C içerisinde olandan daha az miktarda olan Al₃BC fazının belirlenmesi için TEM tekniğine ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla öncelikle geleneksel yöntem ile TEM numunesi hazırlanarak incelemeler yapılmış ancak sistemin birbirinden çok farklı sertlik ve

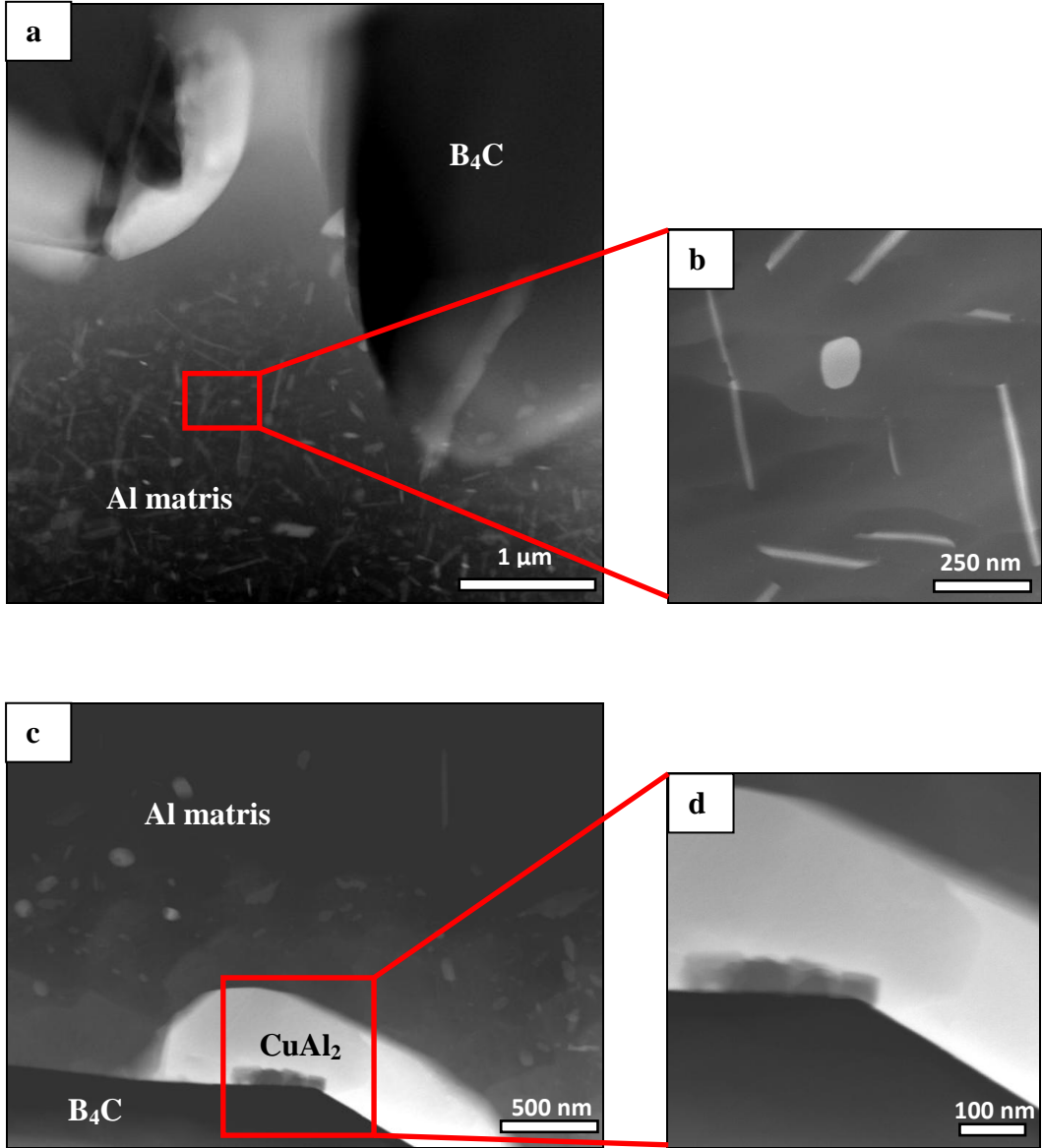
tokluk değerlerine sahip iki malzemeyi içermesi nedeniyle geleneksel yöntem ile yeterli numune inceliği sağlanamamıştır. Bu nedenle hem daha ince numune elde etmek hem de SEM sonuçları ile bir bütünlük sağlaması amacıyla SEM incelemesi yapılan bölgeden (Şekil 5.3) TEM incelemeleri için odaklanmış iyon demeti (FIB) yöntemi ile farklı arayüzlerden numuneler hazırlanmıştır.



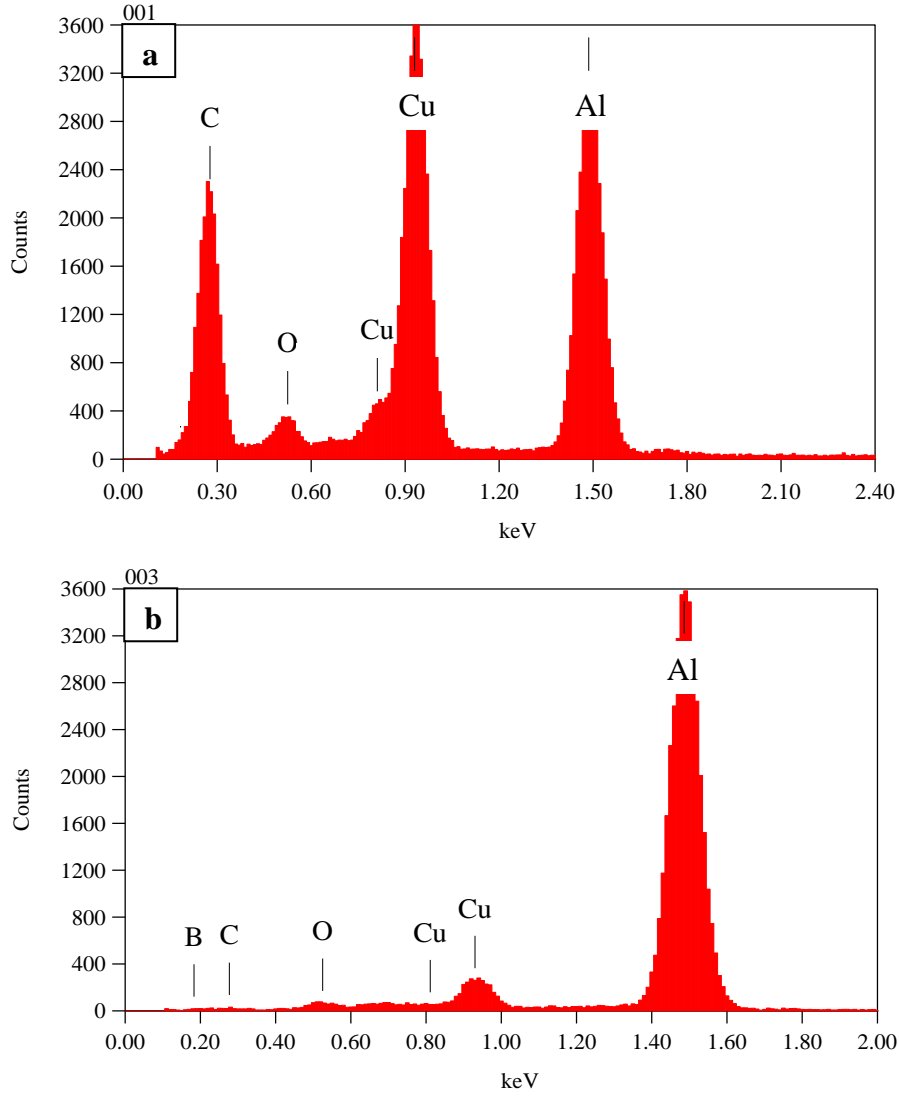
Şekil 5.3. (a) B₄C-Al kompozit sistemine ait SEM BSE görüntüsü (b) Al₃BC-B₄C arayüzünde FIB kesiti alınan bölgenin SE görüntüsü (c) B₄C-Al matris arayüzünde FIB kesiti alınan bölgenin SE görüntüsü [47]

Geleneksel yöntem (iyon inceltme ile inceltilmiş) ile hazırlanmış TEM numunesinden farklı bölgelerden alınan STEM HAADF görüntüleri Şekil 5.4 'de

gösterilmiştir. Yapılan STEM-EDX analizlerine göre matriste bulunan çubuksu ve yuvarlak şekilli çökeltiler Cu, Al, O, ve C; Şekil 5.2'deki 4 nolu bölgenin aynı olan Şekil 5.4 (c)'deki beyaz bölge ise Cu, Al ve O içermektedir. Bu bölgelerden alınan EDX spektrumları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



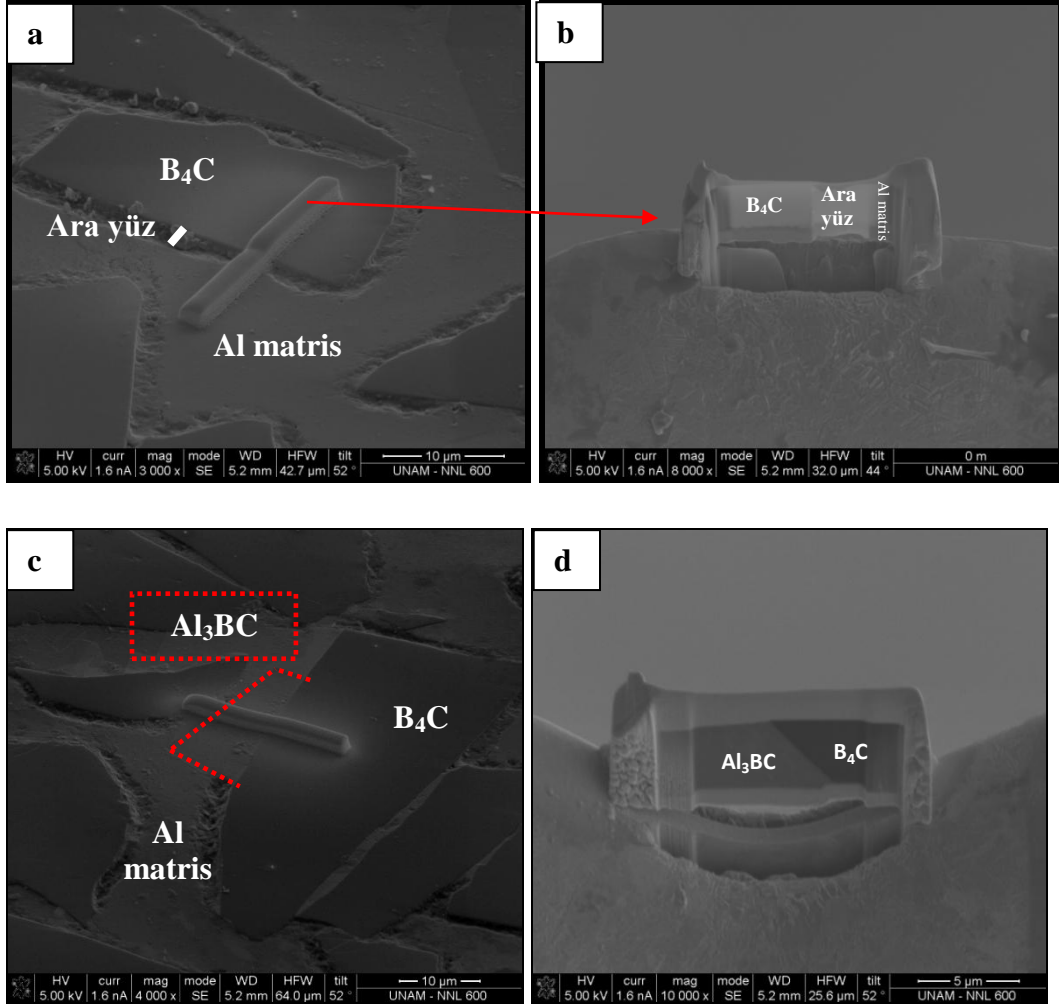
Şekil 5.4. B₄C-Al kompozit sisteminden geleneksel yöntemle hazırlanmış TEM numunesine ait STEM HAADF görüntüleri



Şekil 5.5. (a) Matriste bulunan çubuksu ve yuvarlak şekilli çökeltilere (b) Şekil 5.4 (c)'deki beyaz bölge

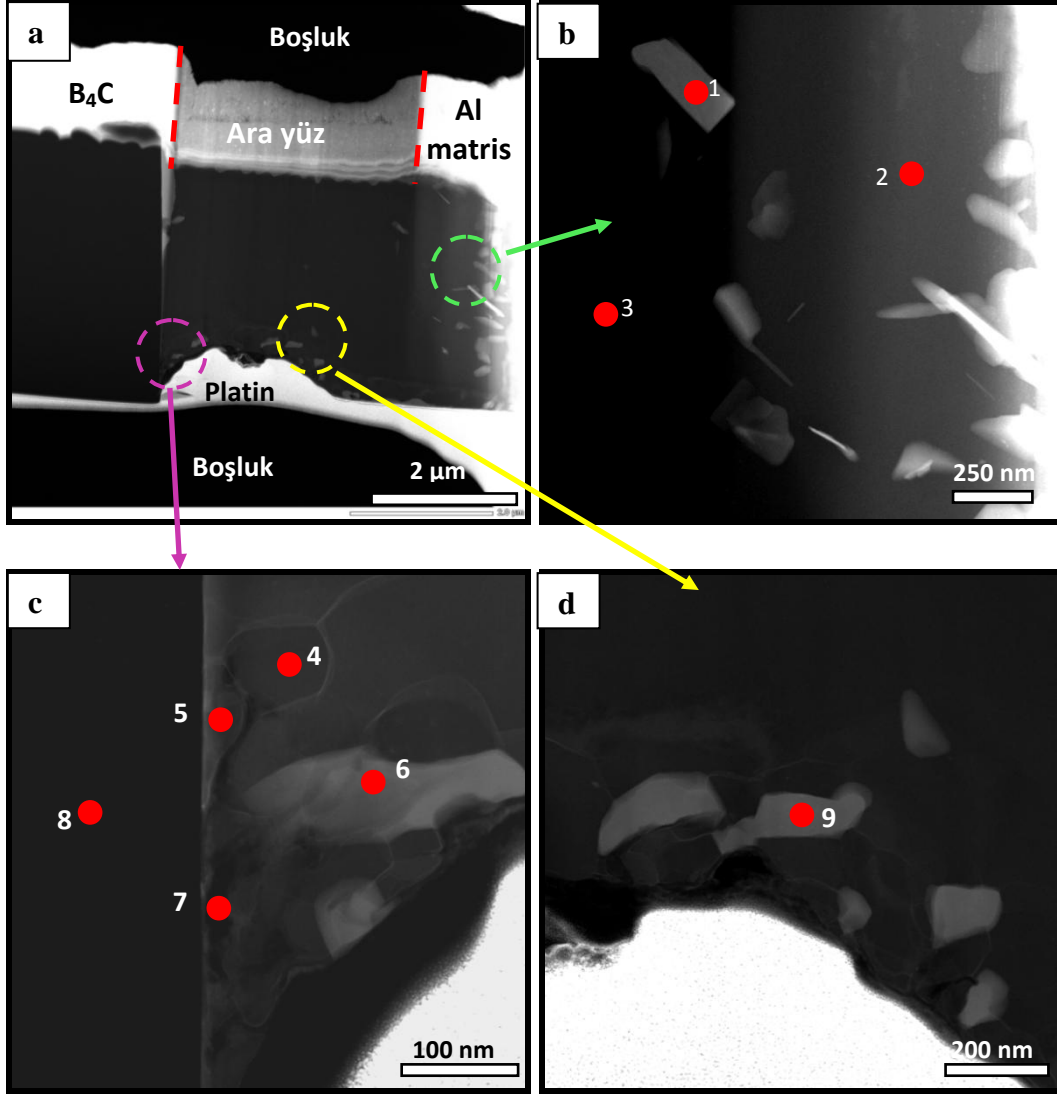
İyon inceltme yöntemiyle TEM için hazırlanan numunede farklı fazlar arasında kalınlık farkının fazla olduğu ve özellikle EELS tekniğinin kullanımı için yeterli inceliğin elde edilemediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle odaklanmış iyon demeti ile inceltme yöntemi kullanılmıştır.

SEM analizleri göz önünde bulundurularak oluşturduğu belirlenen fazların TEM ile arayüzey çalışmaları için farklı yüzeylerden hazırlanan FIB numunelerinin nerelerden hazırlandığı Şekil 5.6'da gösterilmektedir.



Şekil 5.6. (a) İki farklı arayüzey (a ve c) ve bu arayüzeylerden FIB ile hazırlanmış TEM numuneleri (b ve d)

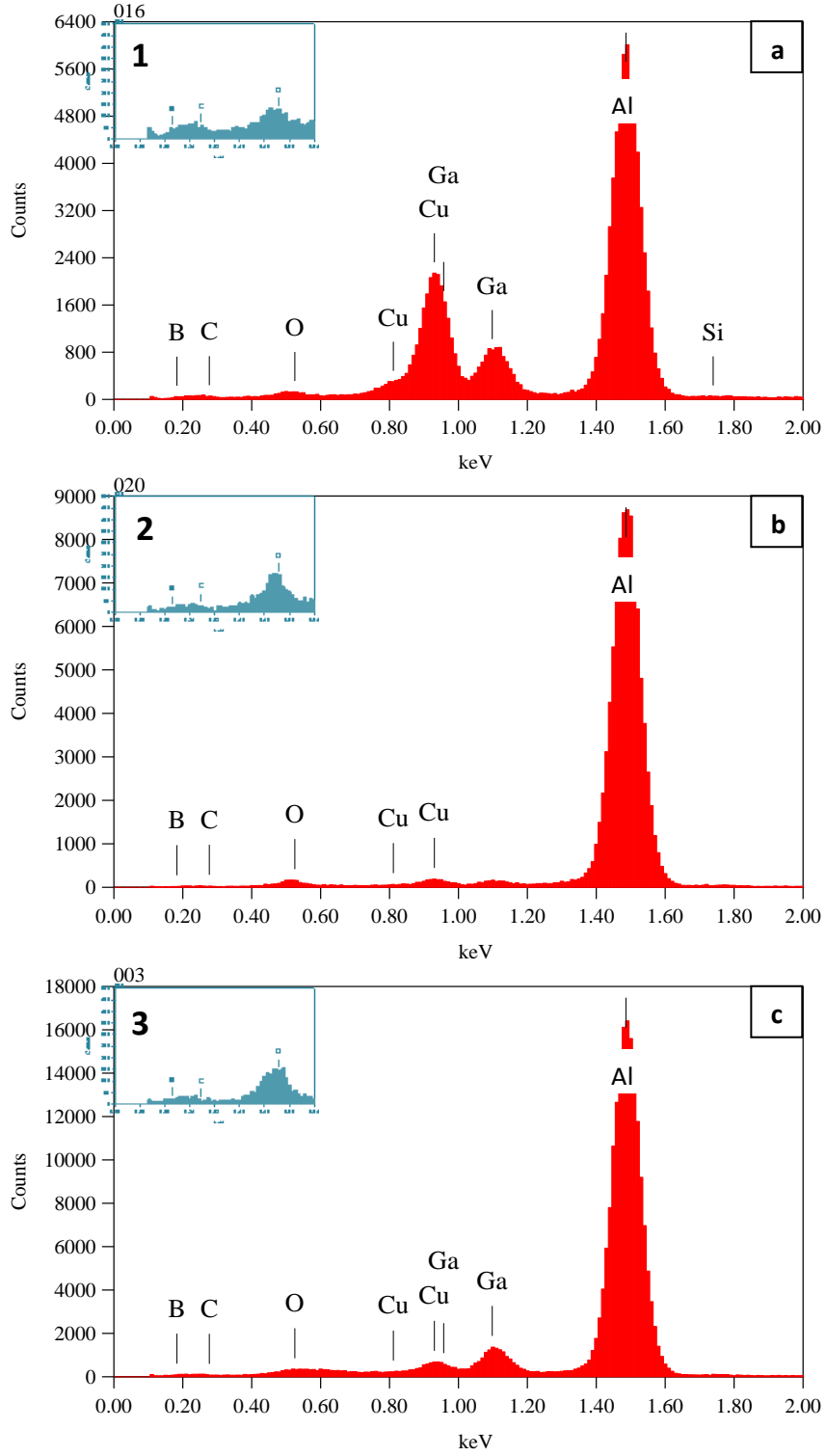
B_4C - Al arayüzeyinden FIB ile hazırlanan numunede fazların elementel olarak ne içerdiğini bulmak için atomik numara (Z) kontrastına göre bilgi veren STEM modu kullanılarak EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 5.7 (a)'da FIB ile hazırlanan B_4C -Al arayüzeyinin genel mikroyapısını gösteren STEM HAADF görüntüsü ve bu görüntünün farklı bölgelerinden alınmış yüksek büyütme STEM HAADF görüntüleri verilmiştir. Yapılan EDX nokta analiz spektrumları Şekil 5.8-10'da ve her bir nokta analizi için elementlerin yüzdeleri ise Çizelge 5.1'de verilmiştir.



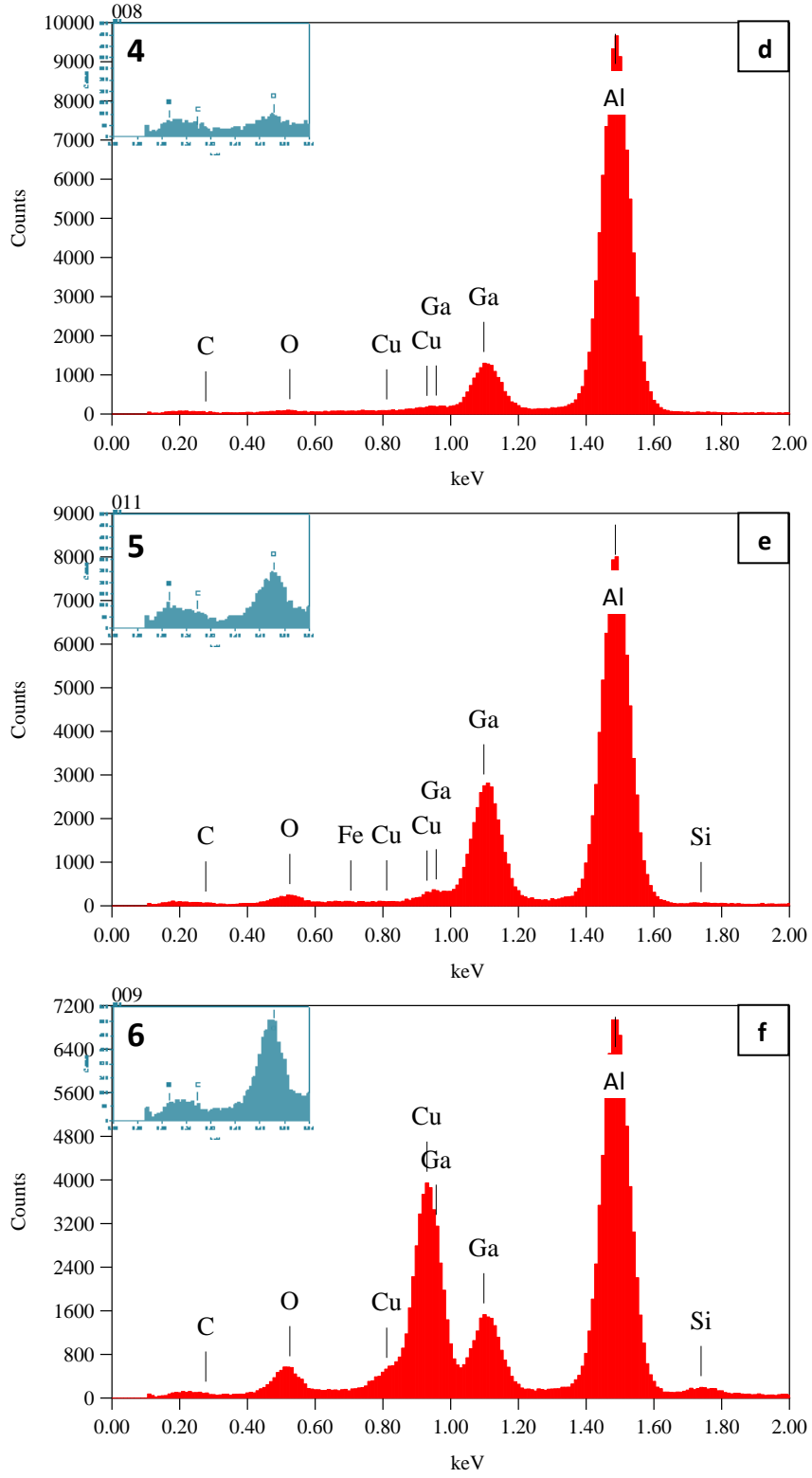
Şekil 5.7. (a) FIB ile hazırlanan B₄C-Al numunesinin STEM HAADF görüntüleri ve EDX nokta analizi yapılmış bölgeler (b) Al matristen alınmış STEM HAADF görüntüsü (c) Arayüzün B₄C'ye yakın kısmından alınmış STEM HAADF görüntüsü ve (d) arayüzden alınmış STEM HAADF görüntüsü

Çizelge 5.1. B₄C-Al arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi elementel atomik yüzdeler

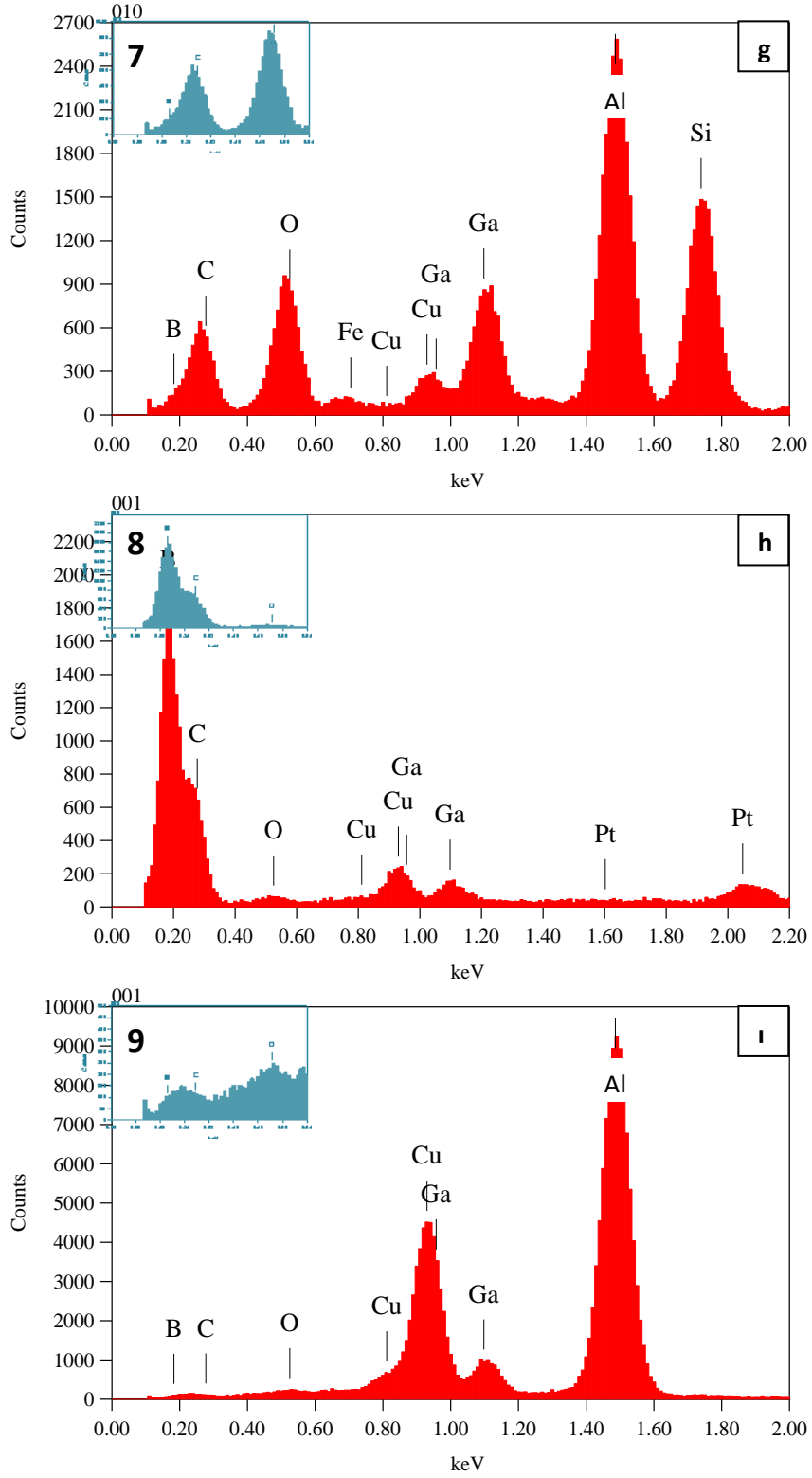
Analiz Yapılan Nokta	Atomca %						Olası Fazlar
	B	C	O	Al	Cu	Si	
1	-	0,73	2,16	64,47	32,64		CuAl ₂
2	-	-	3,33	89,85	6,82		
3	2,16	0,47	1,22	85,69	10,47		
4	8,02	0,58	1,14	81,72	8,54		
5	15,51	2,67	3,86	67,08	10,69	0,19	
6	4,89	0,23	8,77	50,49	34,85	0,77	CuAl ₂
7	-	43,65	20,74	22,32		12,78	
8	87,93	12,07					B ₄ C
9	-	-	1,64	56,74	41,62		CuAl ₂



Şekil 5.8. Al matristen alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (a) 1, (b) 2ve (c) 3 nolu noktalar ve B, C, O 'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.

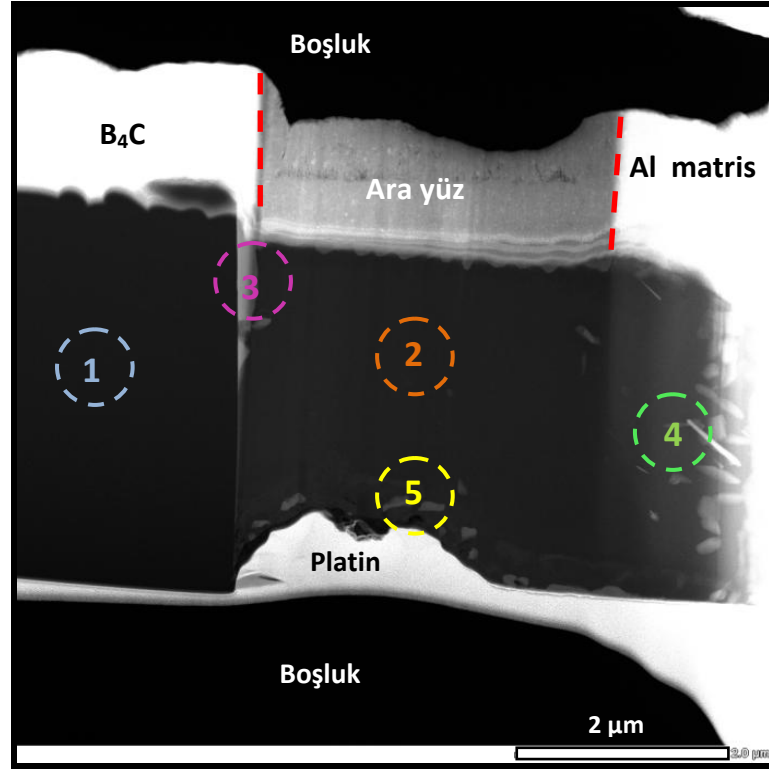


Şekil 5.9. Arayüzün B_4C 'ye yakın kısmından alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (d) 4, (e) 5 ve (f) 6 nolu noktalar ve B, C, O'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.



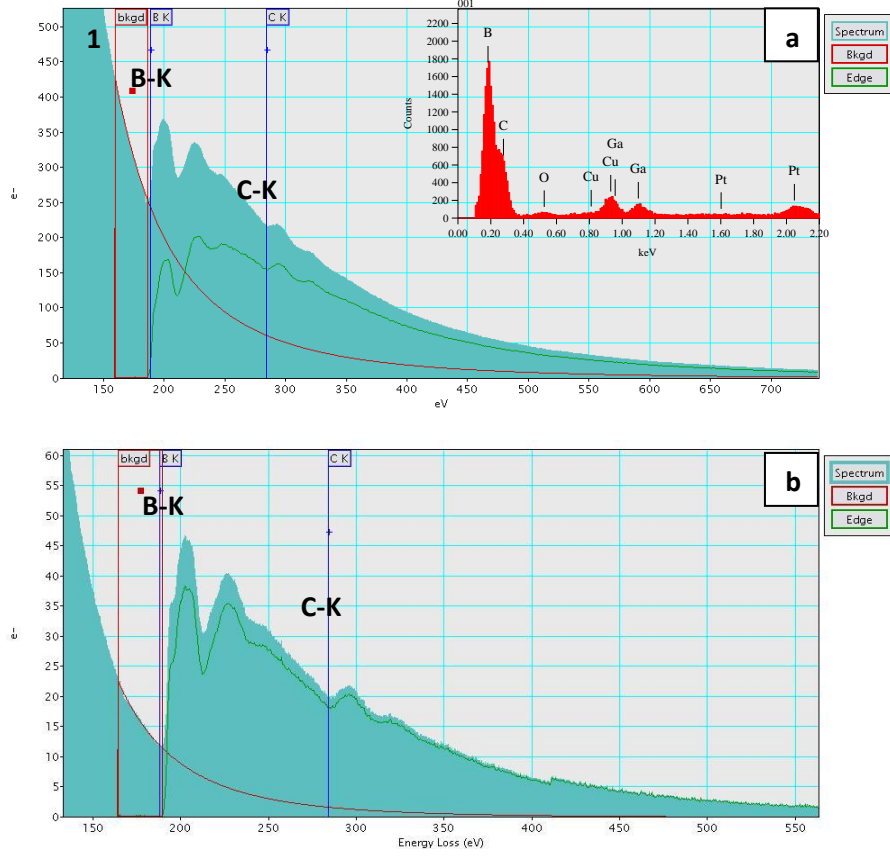
Şekil 5.10. Arayüzden alınmış STEM HAADF görüntüsünde gösterilen noktaların EDX analizi: (g) 7, (h) 8 ve (i) 9 nolu noktalar ve B, C, O 'e ait spektrumun büyütülmüş hali şeklin sol üst köşesinde verilmiştir.

Analizlerin yapıldığı EDX sisteminin çözünürlüğü $Mn_{K\alpha}$ piki için 143 eV'dir. B-C-O doruk enerjileri sırasıyla (188, 284 ve 532 eV) arasındaki fark çözünürlük sınırlarının altında olduğundan bu elementlerin ayırt edilmesi EDX yöntemiyle zordur. Bu nedenle hafif elementleri belirlemek için daha etkin bir yöntem olan elektron enerji kaybı spektrometresi (EELS) tekniği kullanılması gerekir. STEM EDX nokta analizlerinin yapıldığı bölgelerden (Şekil 5.7) kırınım (diffraction) modunda (image coupling) EELS analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.11-17).



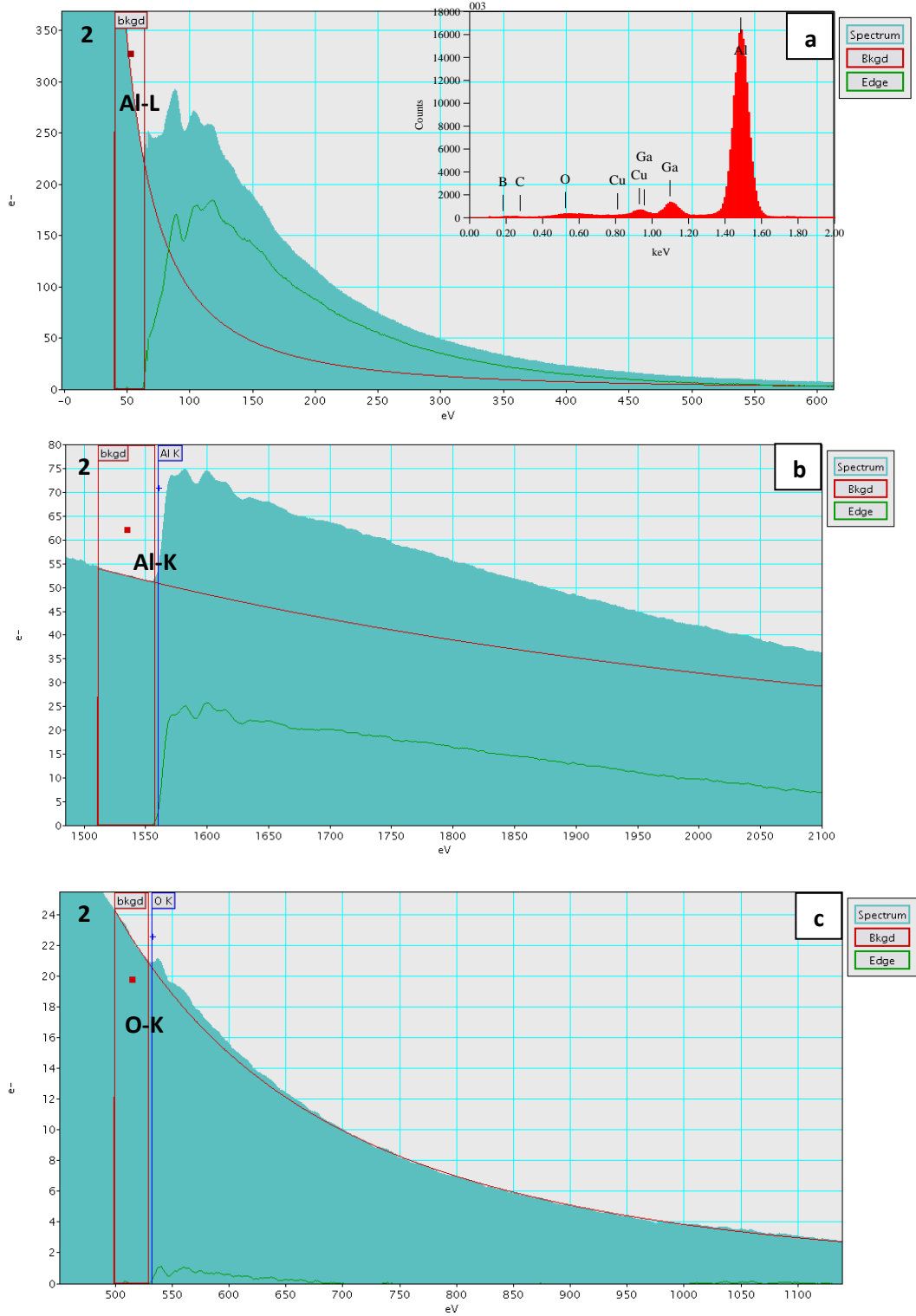
Şekil 5.11. B₄C-Al arayüzeyinden EELS analizleri yapılmış bölgeler

EDX sonuçlarına göre de B₄C olduğu düşünülen 1 nolu bölgeden alınan EELS spektrumu ve referans olarak B₄C tozundan alınmış olan EELS spektrumu Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Bu spektrumda 188 eV enerji kaybındaki B-K kenarı ve 284 eV enerji kaybındaki C-K kenarı görülmektedir.

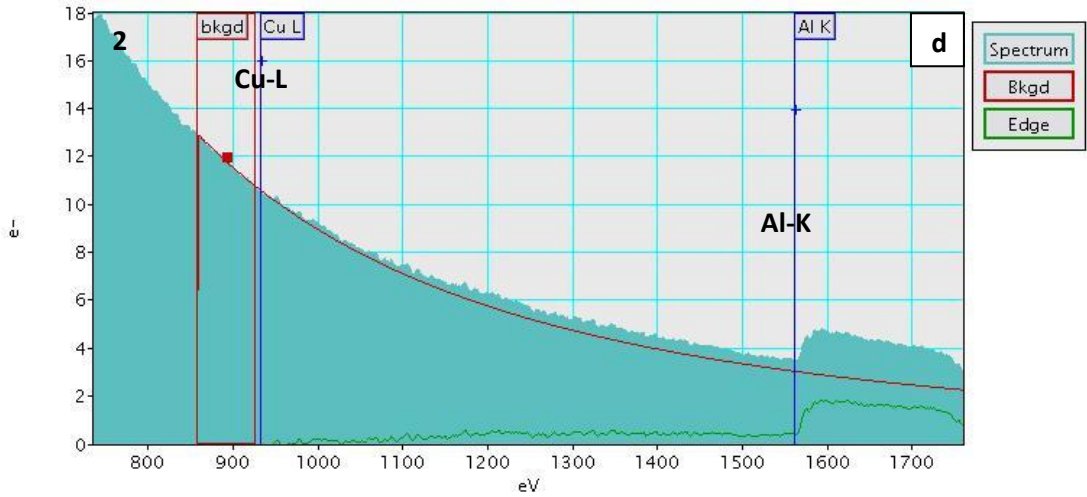


Şekil 5.12. (a) B_4C -Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 1 nolu bölgeden (b) B_4C tozundan alınmış EELS spektrumu (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)

B_4C -Al arasında oluşan arayüzey tabakasından alınan EDX nokta analizinde Al, O ve Cu içerdiği belirlenmiştir (Şekil 5.8.(c)). Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak 2 nolu bölgede yapılan EELS analizlerinde 73 eV enerji kaybındaki A-L kenarı, 1560 eV enerji kaybındaki Al-K kenarı, 532 eV enerji kaybındaki O-K kenarı ve 931 eV enerji kaybındaki Cu-L kenarına bakılmıştır (Şekil 5.13). Bu elementlere ait kenarlar cihazda pixel başına düşen enerji 0,03 - 0,5 eV aralığında olduğundan ve 73 eV-1560 eV enerjilerini tek bir spektrumda görebilmek için yeterli olmadığından her bir kenar farklı bir EELS spektrumunda gösterilmiştir. 2 nolu bölgeden yapılan EELS analiz sonuçlarına göre arayüzeyde Al ve O kesin bulunmaktadır ancak Cu kenarı gözlemlenmemiştir.



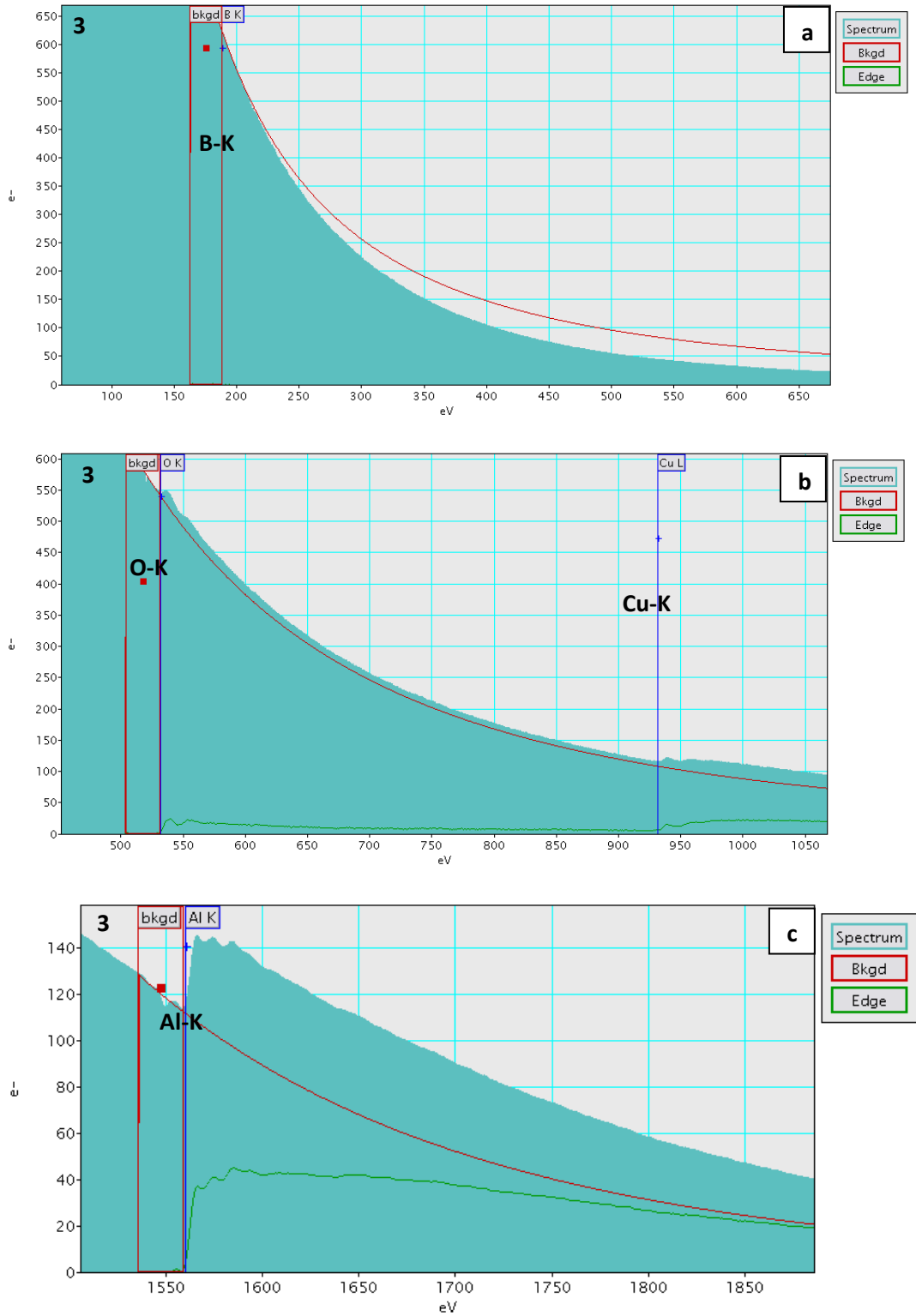
Şekil 5.13. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Cu-L kenarı (932 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)



Şekil 5.13. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Cu-L kenarı (932 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.) (Devam)

STEM EDX analiz sonuçlarına göre EELS analizi yapılan 3 nolu bölgede Al, Cu, O, B elementleri olduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgeden alınan EELS spektrumları Şekil 5.14’de verilmiştir. STEM EDX analizi sonuçlarında bu bölgede B gözlemlense de Şekil 5.14 (a)’da 188 eV enerji kaybında B kenarı gözlemlenmemiştir. Bu bölgenin sistemin genel yapıyı gösteren SEM geri yansıyan elektron görüntülerine (Şekil 5.3) bakıldığında B₄C tanelerinin etrafında oluşan beyaz bölgeler olduğu belirlenmiştir. STEM görüntülerinin Z kontrastı bilgisi verdiği göz önünde bulundurulduğunda da bu bölgede daha ağır elementlerin bulunduğu görülmektedir.

EELS analiz sonuçlarına göre de bu bölgede Al, Cu ve O olduğu belirlenmesine rağmen bu 3 elementin enerji kayıp enerjilerinin aynı spektrum aralığında gözlemlenememesi nedeniyle miktarsal olarak hangi oranlarda buldukları belirlenememiştir.

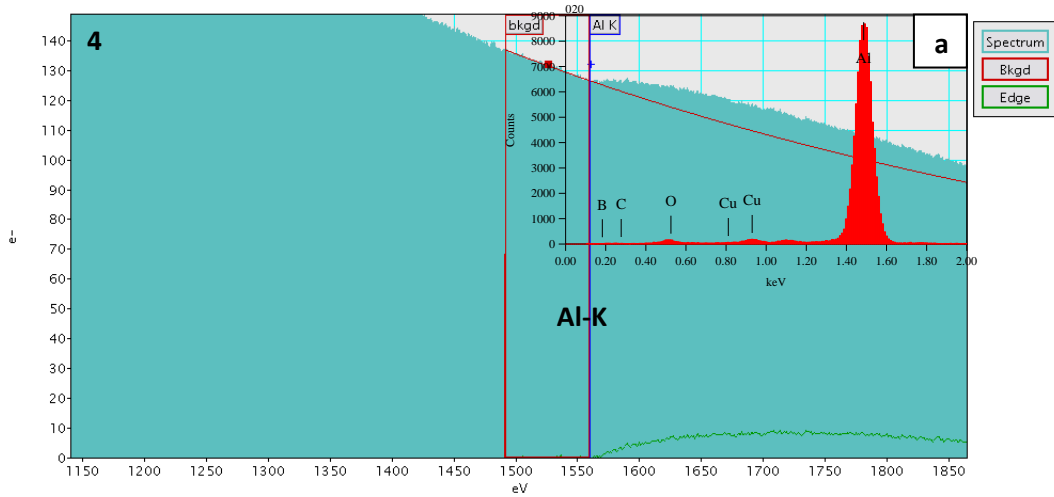


Şekil 5.14. B_4C -Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 3 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) B-K kenarı (188 eV), (b) O-K kenarı (532 eV) ve(c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV)

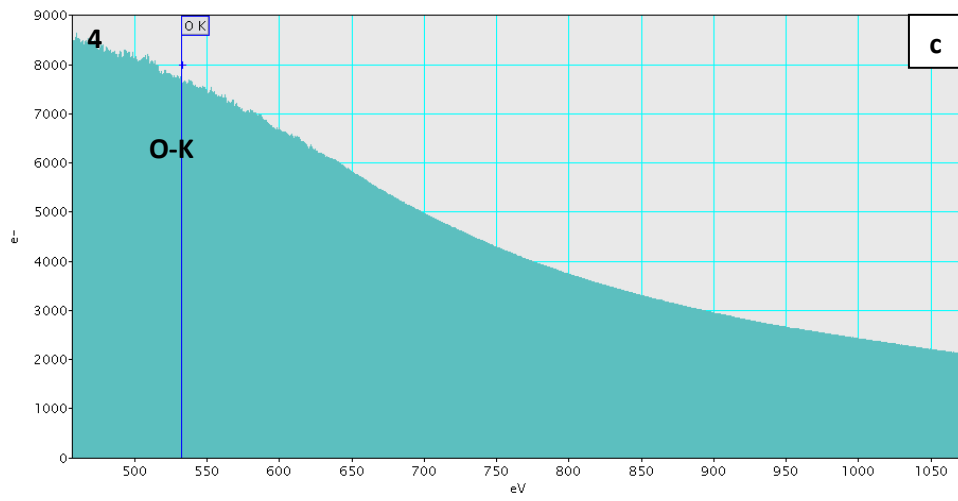
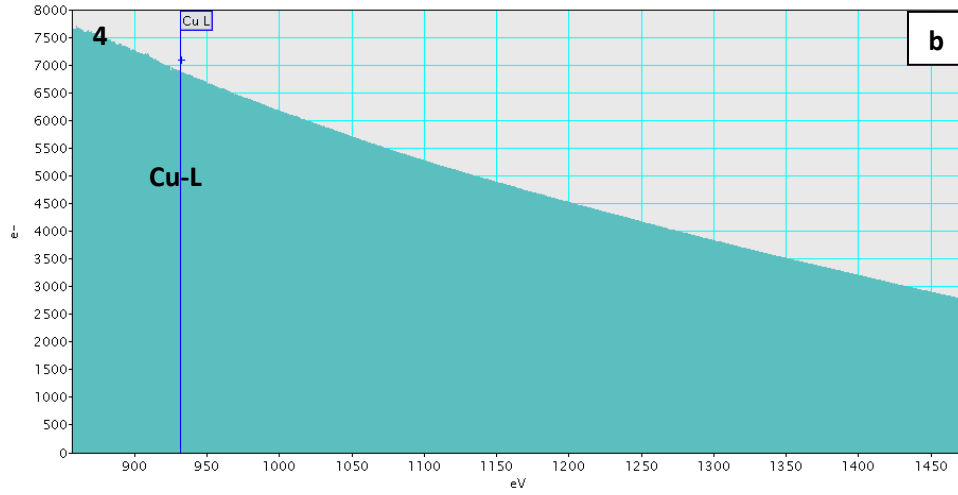
4 nolu bölgenin EELS analiz sonuçları Şekil 5.15'te gösterilmektedir. Ancak bu bölgeden alınan EELS spektrumlarında background/sinyal oranının fazla olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu bölgenin SEM analizlerine göre Al matris olduğu düşünülmektedir. Diğer element içerikleri belirlenemese bile Al-K kenarının net bir şekilde gözlemlenmesi gerekmektedir. Şekil 5.15 (a)'da yapıda Al olduğu görülmekte ancak olması gereken Al-K kenarı gözlemlenmemiştir. Al elementinin yanı sıra Cu ve O kenarları da EELS spektrumlarında belirlenememiştir.

4 nolu bölgenin EFTEM tekniği kullanılarak kalınlık haritası çıkarılmıştır. (Şekil 5.16) Bu kalınlık haritası göz önüne alınınca 4 nolu bölgeden EELS sinyallerinin neden toplanamadığı anlaşılmıştır. EELS analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için hazırlanan elektron transparan numunenin “mean free path” değerinin 1'den küçük olması gerekmektedir. Şekil 5.16'daki kalınlık profiline bakılırsa analiz yapılan bölgenin “mean free path” değerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir.

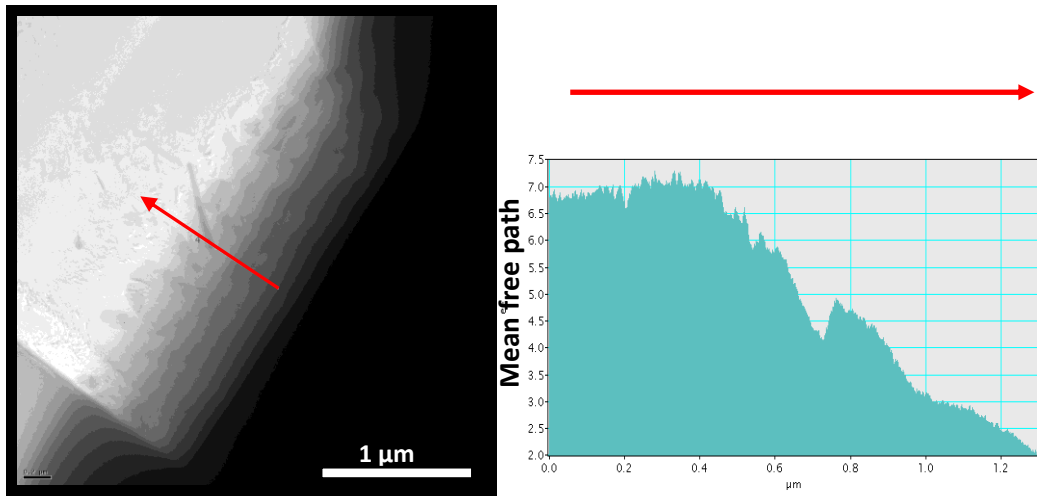
5 nolu bölge sistemde al matris içinde de gözlemlenen çökeltilerden biridir. STEM EDX sonuçlarına göre bu çökeltiler Al, Cu ve O içermektedir. Çökeltilerin kimyasal olarak daha kesin bileşimini belirlemek için EELS analizleri yapılmış ve EELS analizlerinin EDX sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmüştür (Şekil 5.17).



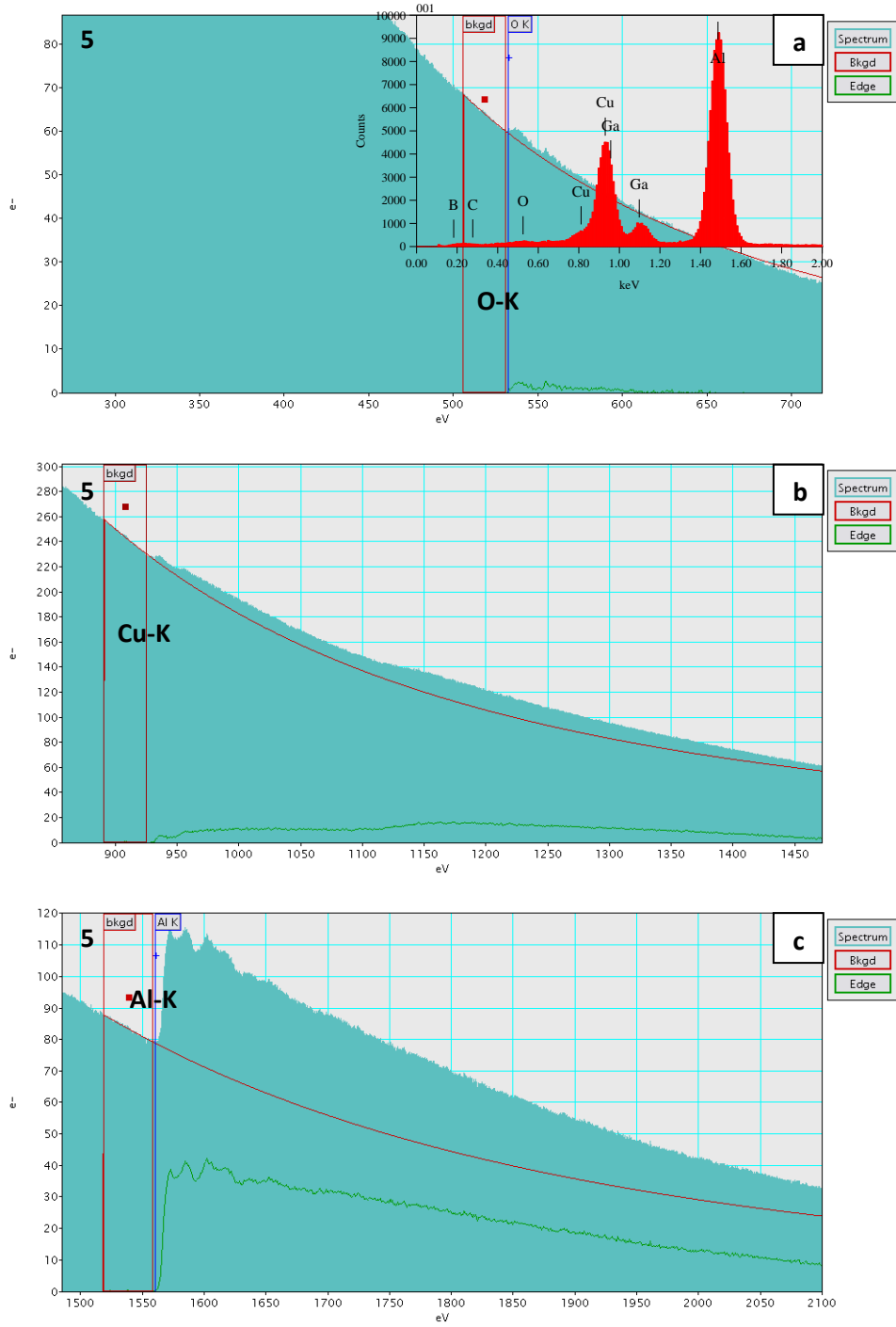
Şekil 5.15. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) Cu-L kenarı (932 eV), (c) O-K kenarı (532 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)



Şekil 5.15. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) Cu-L kenarı (932 eV), (c) O-K kenarı (532 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.) (Devam)

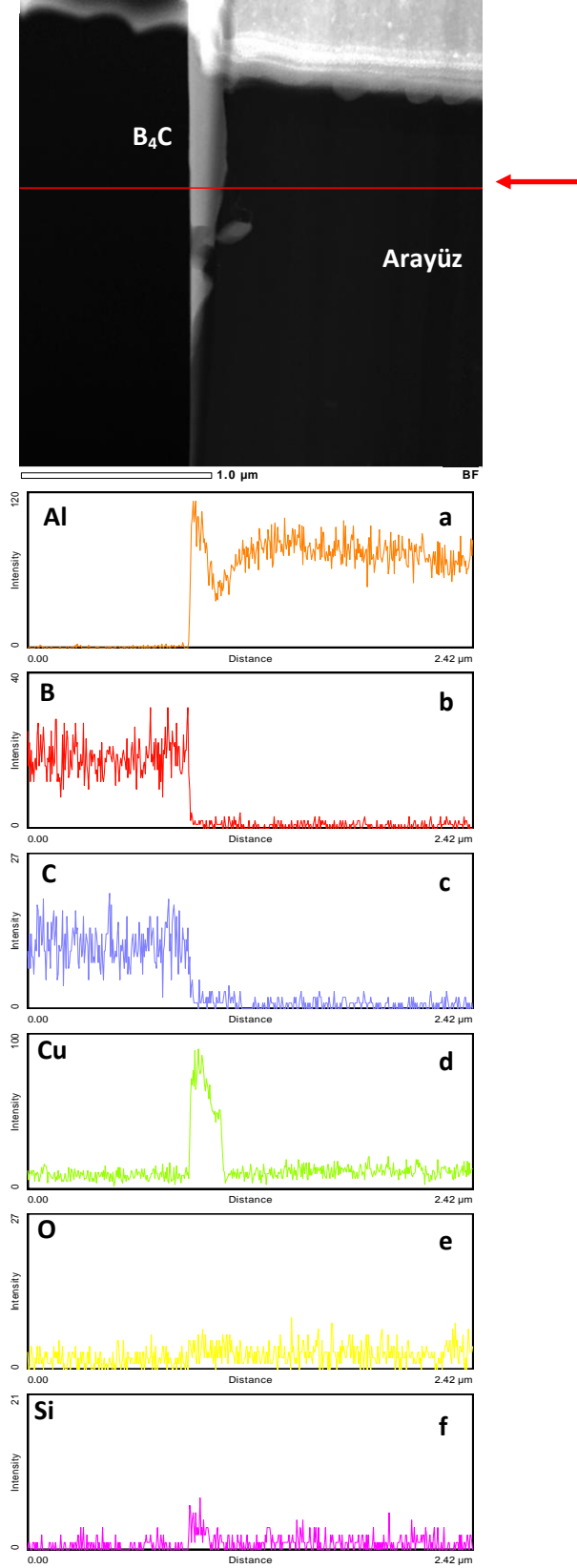


Şekil 5.16. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış kalınlık haritası ve kalınlık profili

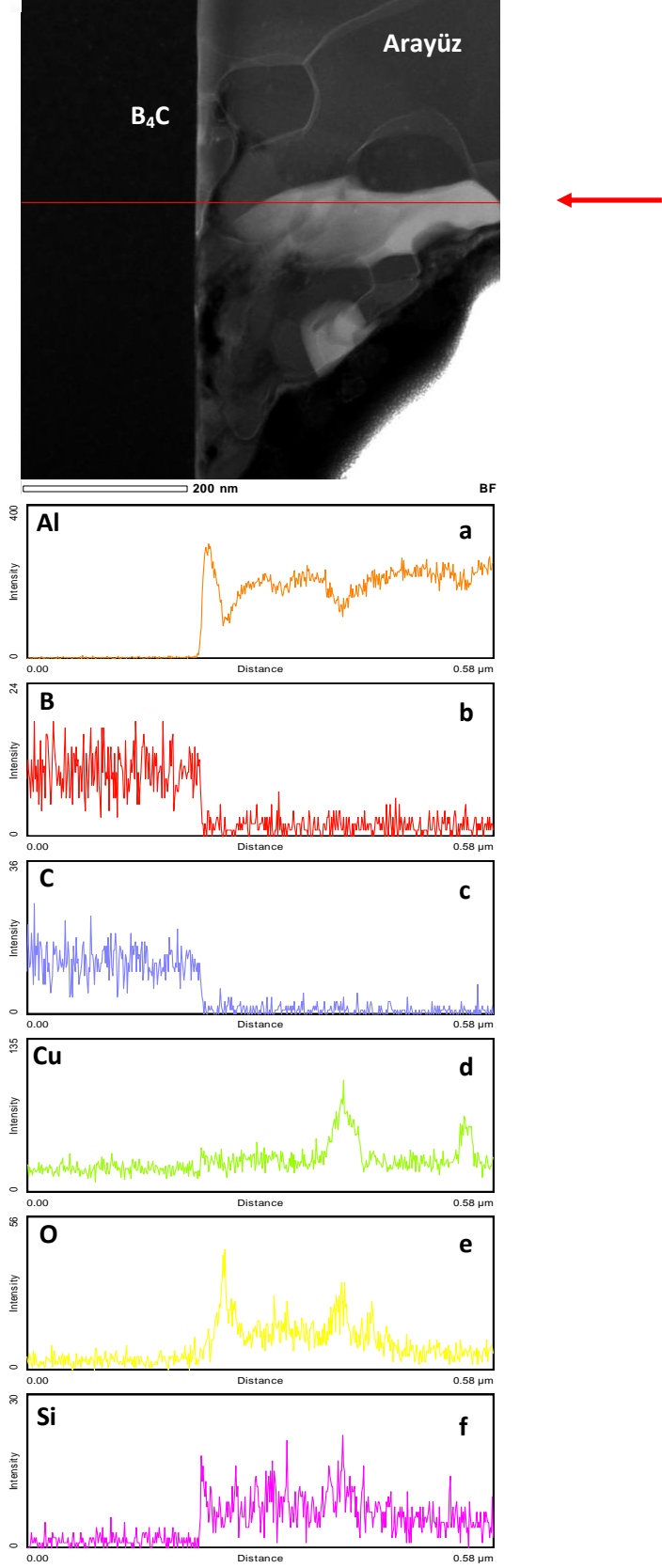


Şekil 5.17. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) Cu-L kenarı (932 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)

B₄C-Al arayüzeyinde elemental olarak değişimi gözlemleyebilmek için B₄C ve arayüz olarak tanımlanan bölgede iki farklı yerden STEM EDX çizgi analizi yapılmıştır. Yapılan çizgi analizlerinden elde edilen spektrumlar Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da gösterilmiştir.



Şekil 5.18. EDX ile gerçekleştirilen çizgi analiziyle elde edilen spektrumlar: (a) Al-turuncu, (b) B-kırmızı, (c) C-mavi, (d) Cu-yeşil, (e) O-sarı ve (f) Si-pembe (analizi yapılan hat kırmızı çizgi ve ok ile belirtilmektedir).

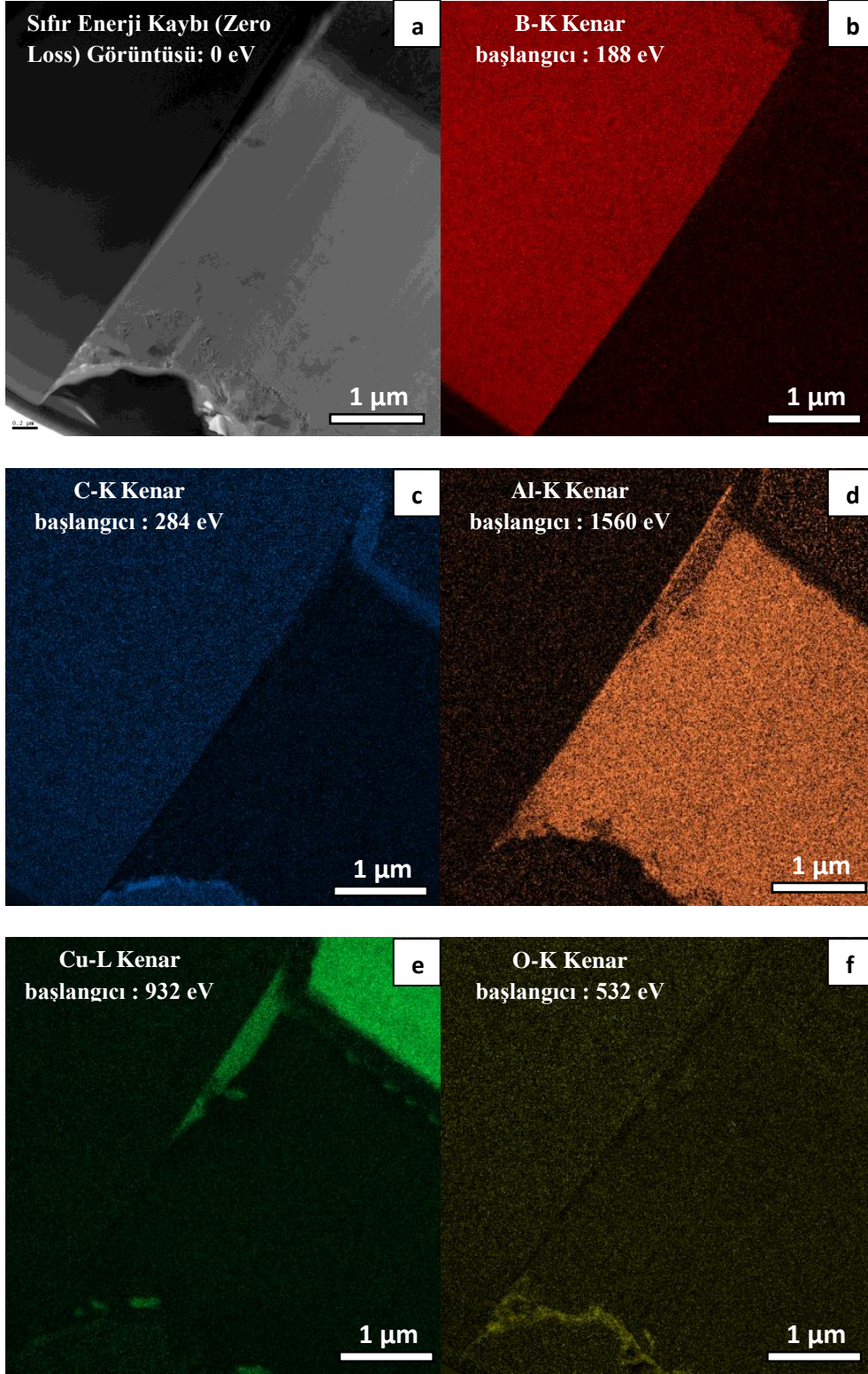


Şekil 5.19. EDX ile gerçekleştirilen çizgi analiziyle elde edilen spektrumlar: (a) Al-turuncu, (b) B-kırmızı, (c) C-mavi, (d) Cu-yeşil, (e) O-sarı ve (f) Si-pembe (analizi yapılan hat kırmızı çizgi ve ok ile belirtilmektedir).

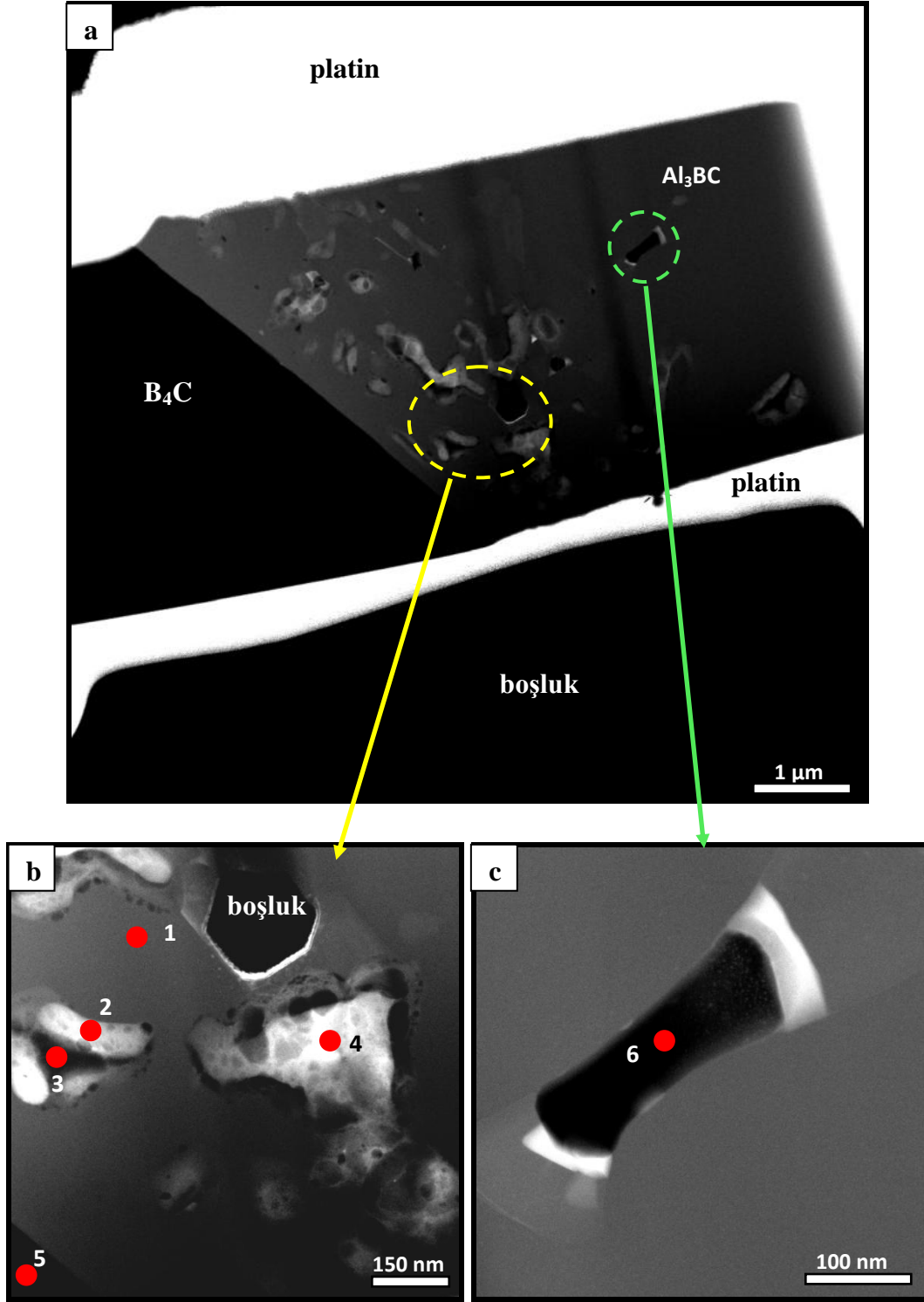
STEM EDX çizgi analizleri yapıdaki elementel dağılımın nasıl olduğunu genel anlamda gösterse de hafif elementlerin varlığı sonuçların güvenilirliğini sorgulamamıza neden olmaktadır. Bu nedenle hafif elementlerin saptanmasında daha etkili olan enerji filtrelemeli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM) tekniği kullanılmıştır. Kantitatif ve kalitatif bilgi verebilen EFTEM haritaları her bir element için karakteristik olan enerji kayıplarına göre bilgi vermektedir. Bu yöntemde elementlerin enerji kayıplarına göre farklı açıklıklar kullanılmasıyla o enerji kaybındaki elektronların oluşturduğu haritalar elde edilir. Özellikle düşük enerji kaybına sahip elementler için etkin bir yöntemdir.

B₄C ve arayüzey tabakasının enerji filtrelenmiş sıfır enerji kayıp görüntüsü ve aynı bölgenin EFTEM incelemeleri sonucu elde edilen B, C, Al ve Cu elementlerinin 3 pencere elementel haritalaması Şekil 5.20'de sunulmuştur. Bu haritalama analizi sonucunda B₄C-Al arayüzeyinde Cu içeren çökeltiler olduğu, arayüzey olarak adlandırılan bölgede B ve C elementlerinin gözlemlenmediği görülmüştür.

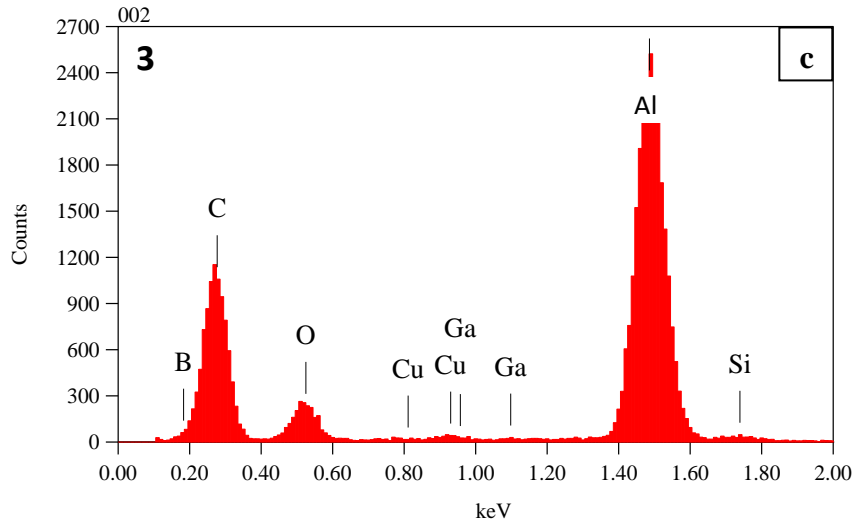
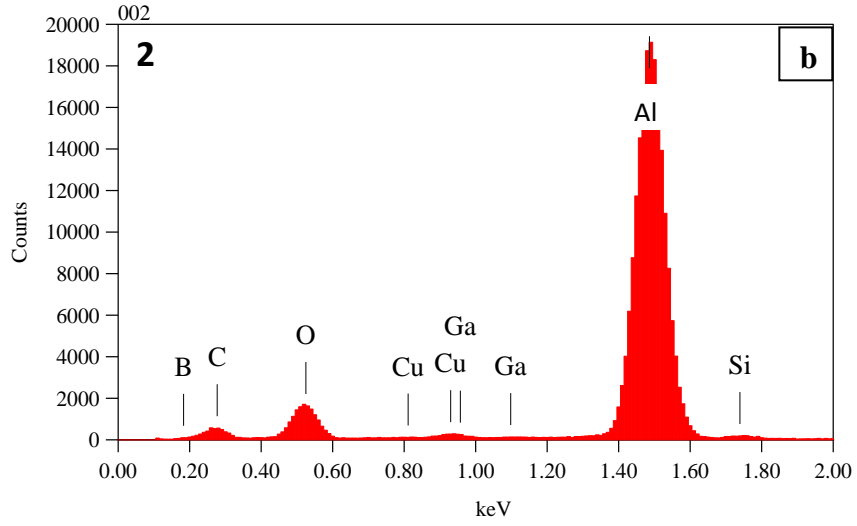
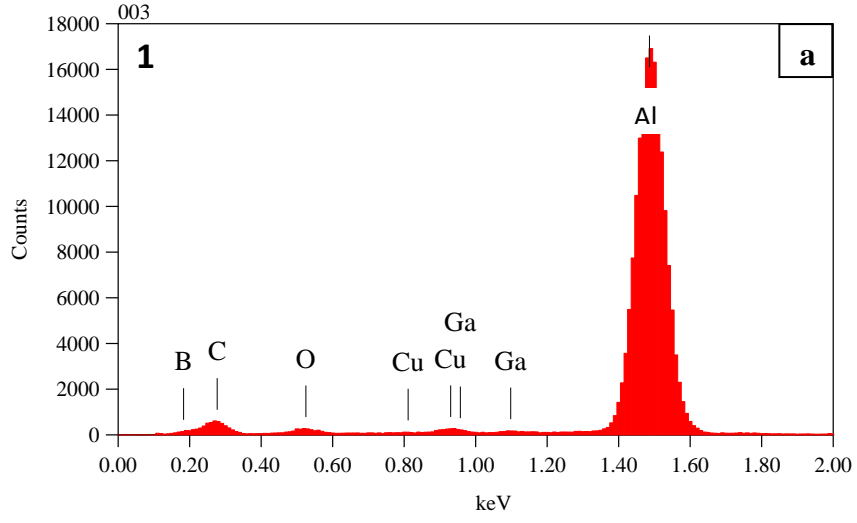
B₄C-Al₃BC arayüzeyinden FIB ile hazırlanan numunede fazların elementel olarak ne içerdiğini bulmak için Z-kontrastı bilgisi veren STEM modu kullanılarak EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 5.21 FIB numunesinin genel mikroyapısını gösteren STEM HAADF görüntüsü ve farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri ve STEM modunda EDX ile yapılan nokta analizlerinin nerelerden yapıldığı gösterilmektedir. Yapılan nokta analizi spektrumları ise Şekil 5.22 ve 5.23'te verilmiştir. STEM HAADF görüntülerine göre; B₄C-Al₃BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde B₄C 'ye yakın olan bölgelerde boyutları ortalama 250-300 nm olan çökeltiler bulunmaktadır. Bu çökeltilere ve Al₃BC olduğu düşünülen bölgeye EDX analizi yapılmış ancak yeterli bilgi elde edilememiştir.



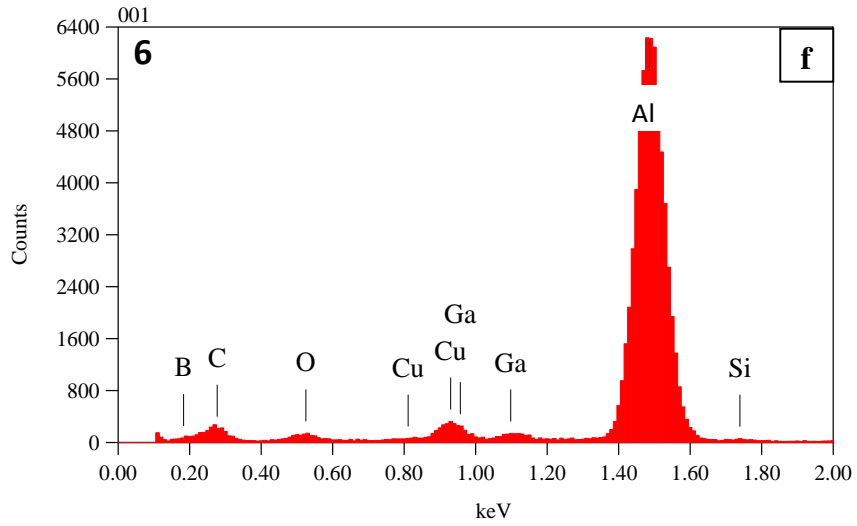
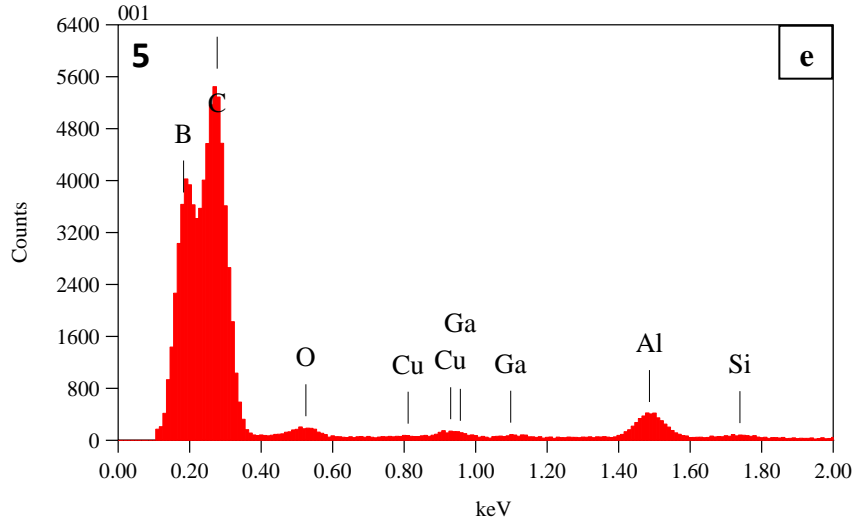
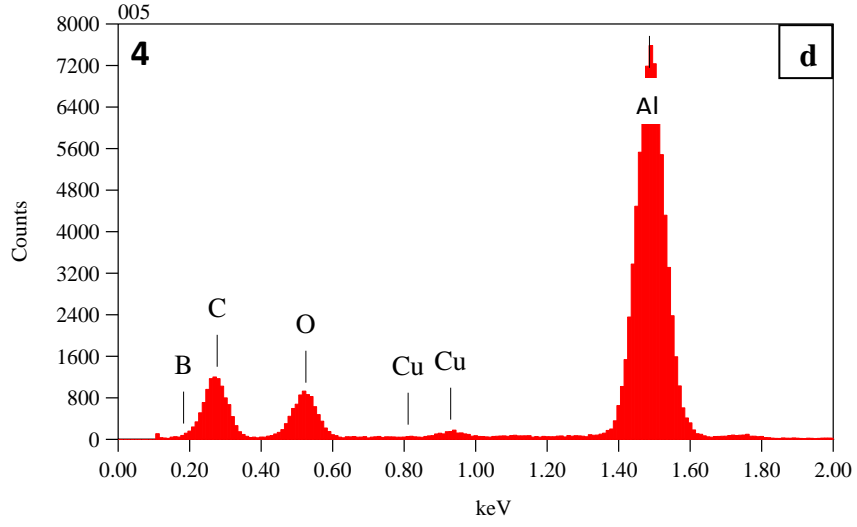
Şekil 5.20. B₄C-Al arayüzeyinden hazırlanan FIB ile hazırlanmış numunenin EFTEM üç pencere elementel haritaları: (a) Sıfır enerji kayıp görüntüsü (b) B (c) C (d) Al (e) Cu (f) O haritaları



Şekil 5.21. B₄C-Al₃BC arayüzeyi FIB numunesi STEM HAADF görüntüleri (a) B₄C-Al₃BC arayüzeyine yakın bölgedeki çökeltilerin STEM HAADF görüntüsü (b) B₄C-Al₃BC arayüzeyine uzak bölgedeki çökeltiler



Şekil 5.22. B_4C-Al_3BC arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi spektrumları (a) 1 (b) 2 (c) 3 nolu noktalar



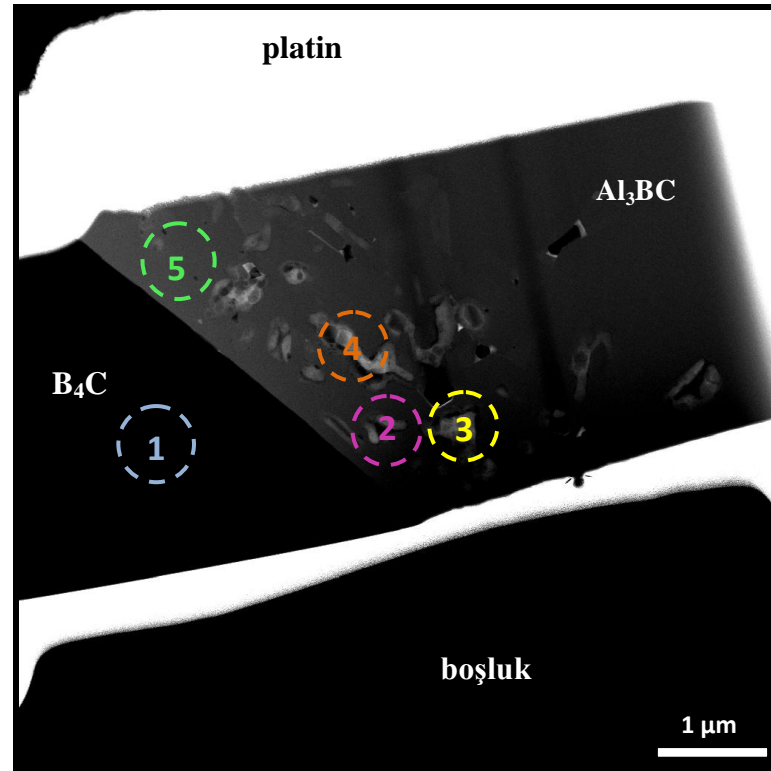
Şekil 5.23. B_4C-Al_3BC arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi spektrumları (d) 4 (e) 5 (f) 6 nolu noktalar (Devam)

B₄C-Al₃BC arayüzünde yapılan nokta analizlerine göre elementlerin atomik yüzdeleri ve bu oranlar göz önünde bulundurulduğunda olası fazlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 B₄C-Al₃BC arayüzüne ait STEM EDX nokta analizi elementel atomik yüzdeler

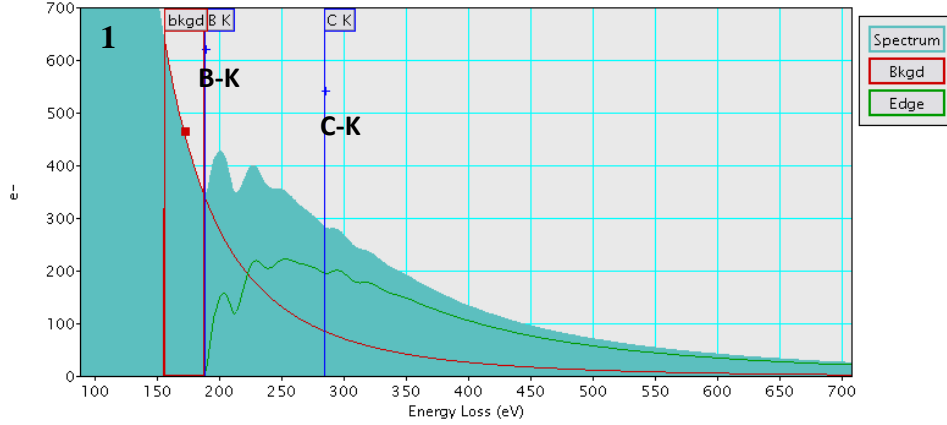
Analiz Yapılan Nokta	Atomca %					Olası Fazlar
	B	C	O	Al	Cu	
1	2.81	20.81	2.11	65.87	8.40	Al ₃ BC
2	-	15.89	14.47	62.13	7.51	Al-O-C
3	-	76.58	4.15	15.81	3.46	Al-O-C
4	-	52.13	9.81	31.25	6.81	Al-O-C
5	64.21	35.39	0.15	0.25	-	B ₄ C
6	-	19.26	2.39	59.53	18.81	Al-O-C

B₄C-Al₃BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde STEM EDX nokta analizlerinin yapıldığı bölgelerden kırınım (diffraction) modunda (image coupling) EELS analizleri gerçekleştirilmiştir. (Şekil 5.24)



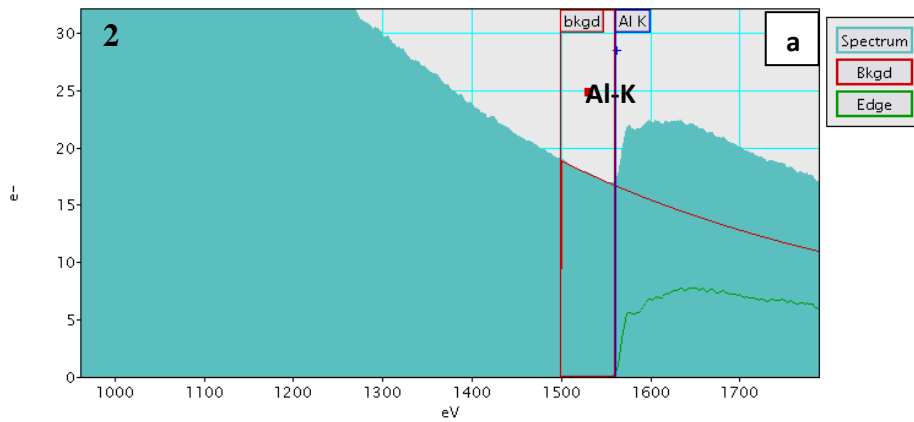
Şekil 5.24. B₄C-Al₃BC arayüzeyindeki EELS analizleri yapılmış bölgeler

EELS analizleri gerçekleştirilirken bir önceki numunede olduğu gibi bu bölgelerde yapılan STEM EDX sonuçları da göz önünde bulundurulmuştur. EDX sonuçlarına göre de B_4C olduğu düşünülen 1 nolu bölgeden alınan EELS spektrumu Şekil 5.25'te gösterilmiştir. Bu spektrumda 188 eV enerji kaybındaki B-K kenarı ve 284 eV enerji kaybındaki C-K kenarı gösterilmektedir.

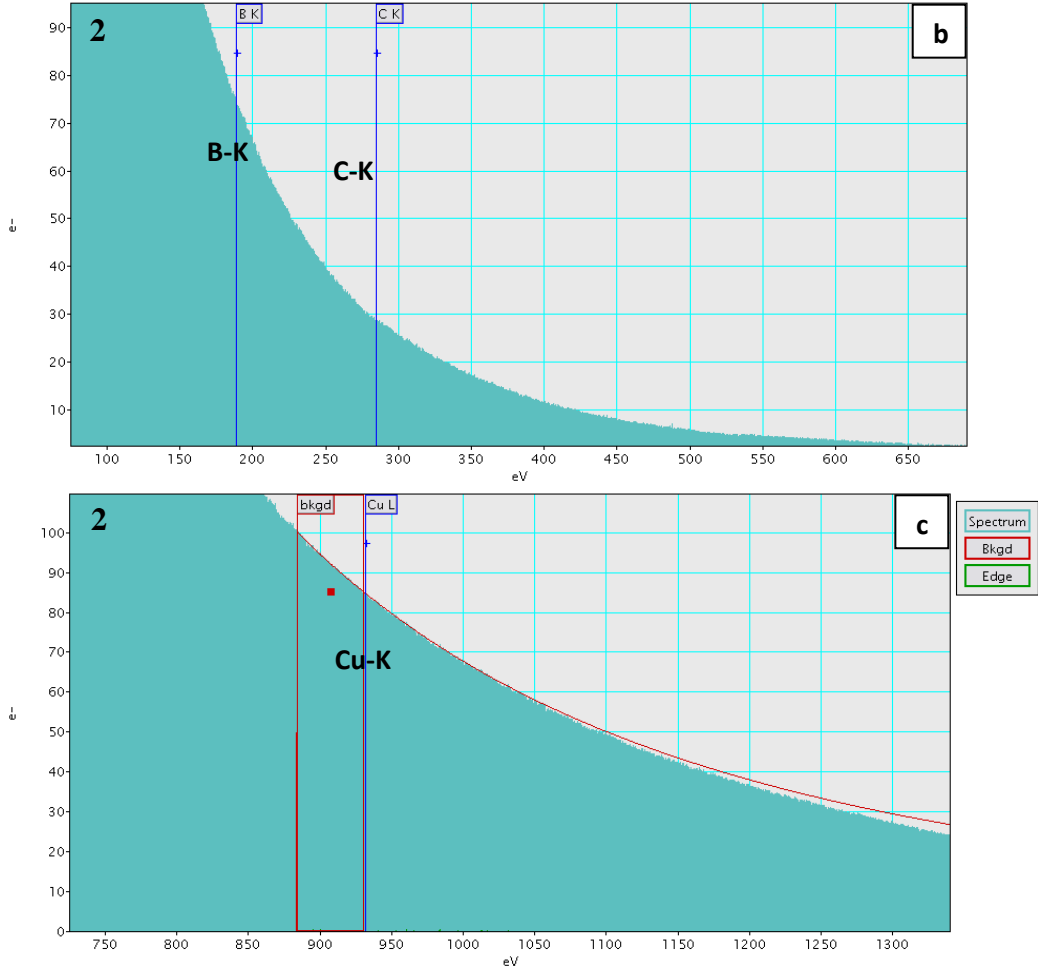


Şekil 5.25. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 1 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumu

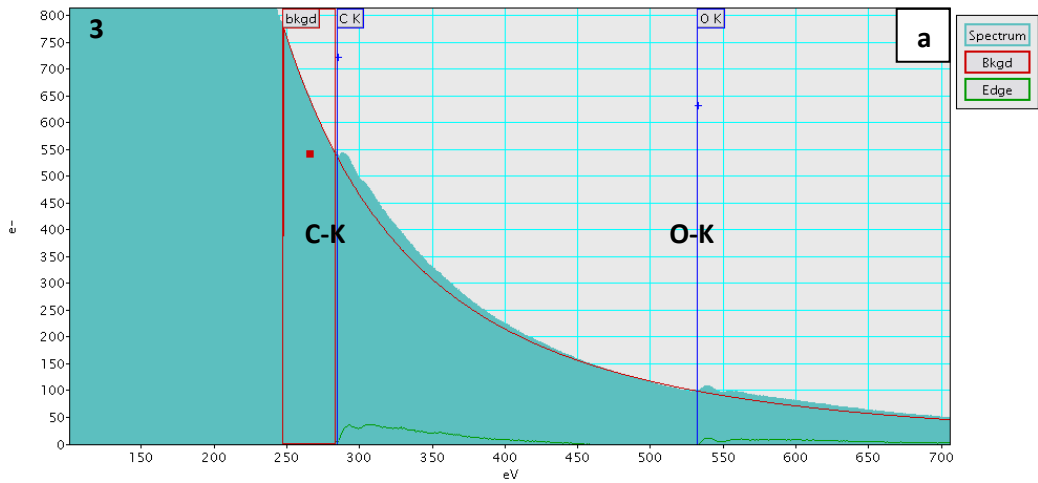
Şekil 5.24'deki EELS analizi yapılmış bölgelerden 2, 3 ve 4 nolu bölgeler STEM HAADF görüntülerinde birbirine benzer bir görünüme sahiptir. Bu bölgelerden yapılan EELS analizlerine göre çökeltiler B ve Cu içermemektedir. 284 eV'deki C-K kenarı, 532 eV'deki O-K kenarı, 1560 eV'deki Al-K kenarı üç bölgede de belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. 2, 3 ve 4 nolu bölgelere ait EELS spektrumları, Şekil 5.26-28'de gösterilmektedir.



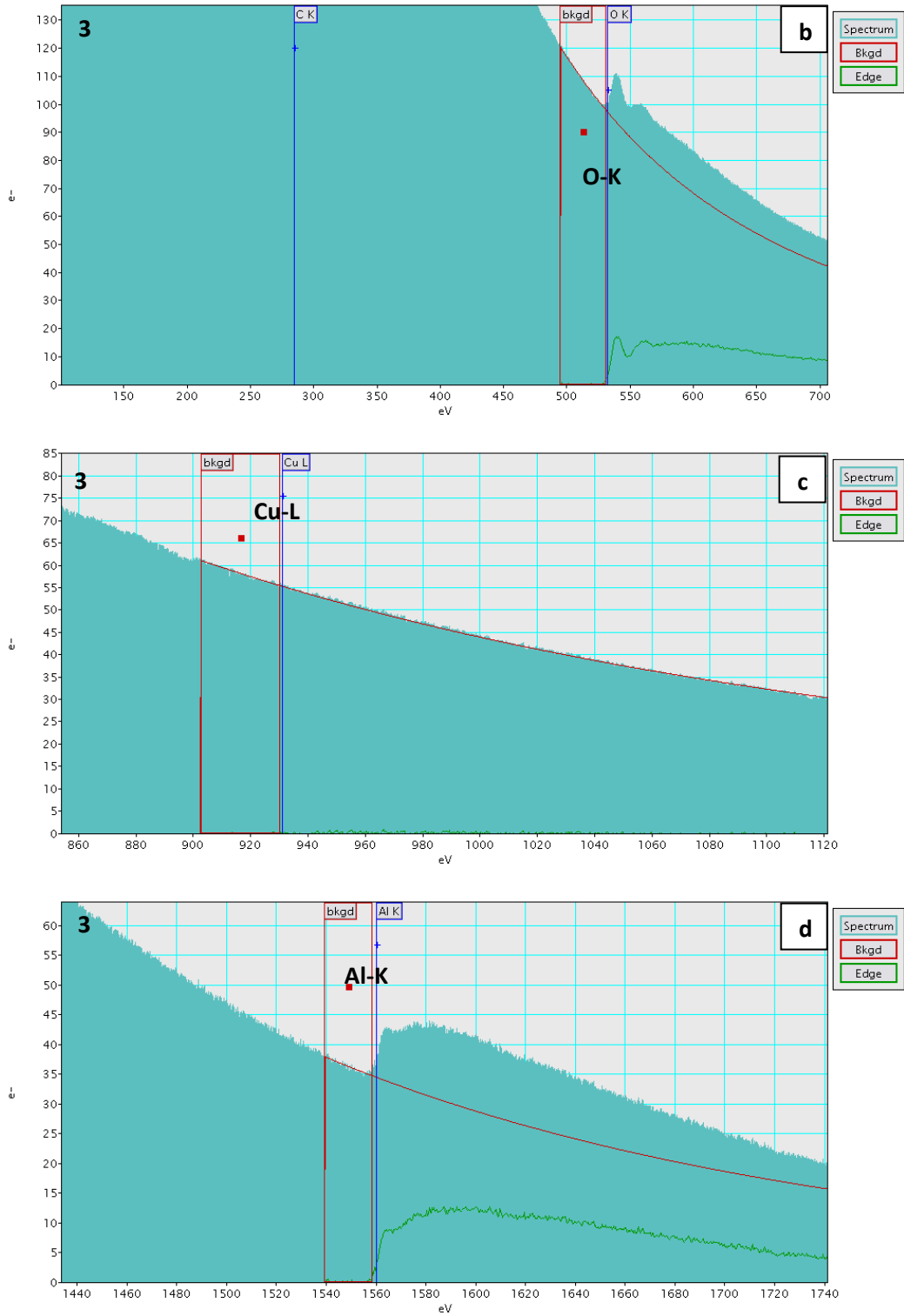
Şekil 5.26. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV)



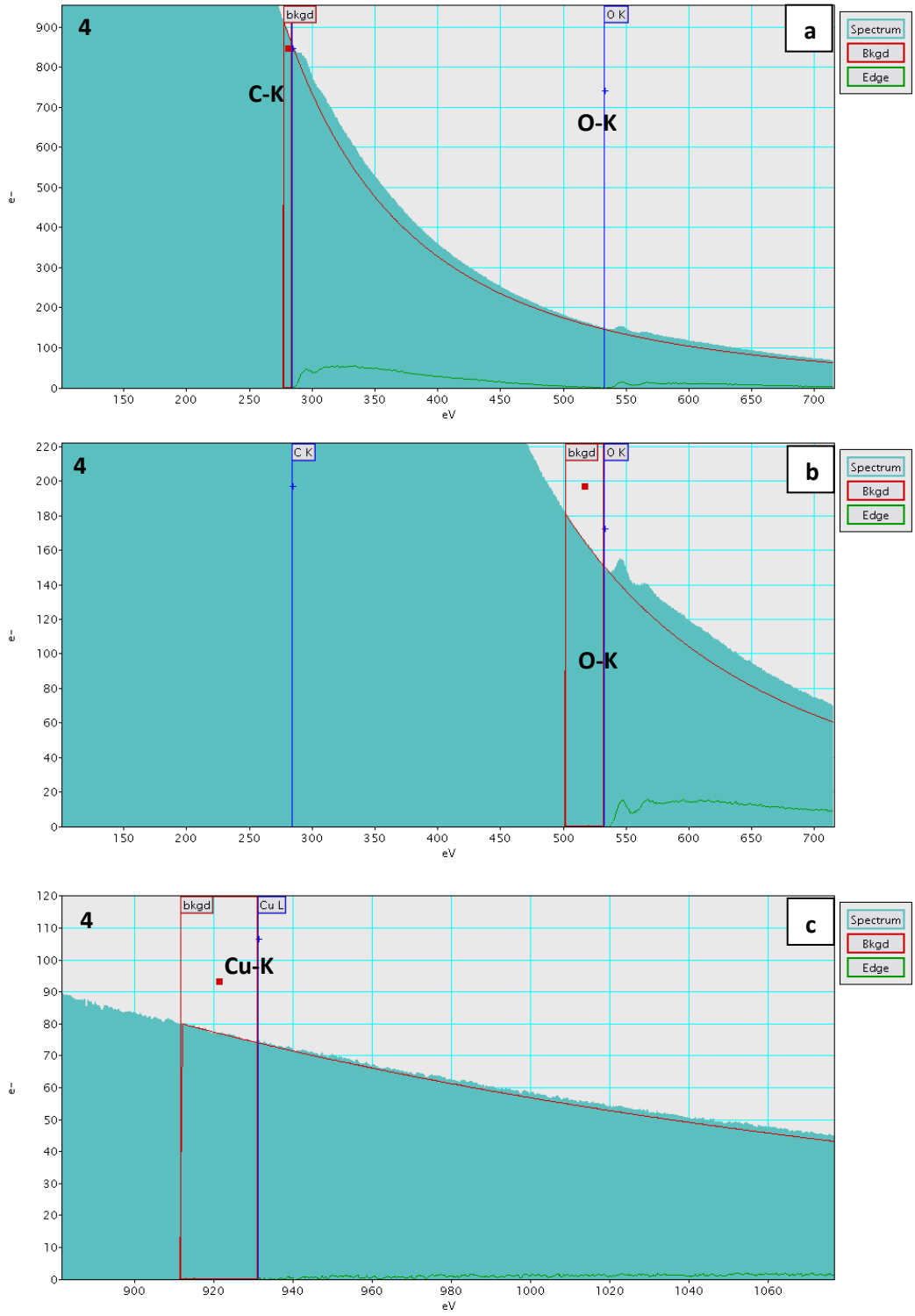
Şekil 5.26. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 2 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-K kenarı (1560 eV), (b) B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV)



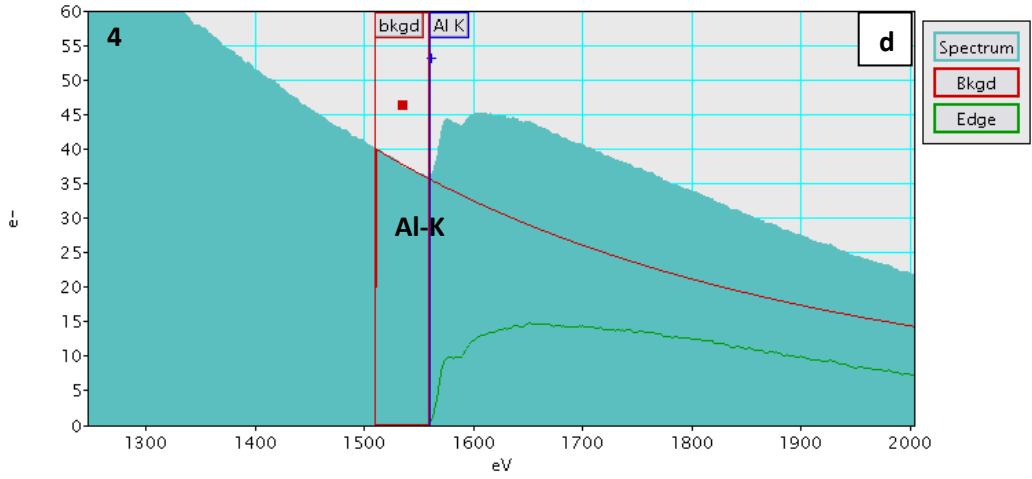
Şekil 5.27. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 3 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV)



Şekil 5.27. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 3 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV) (Devam)

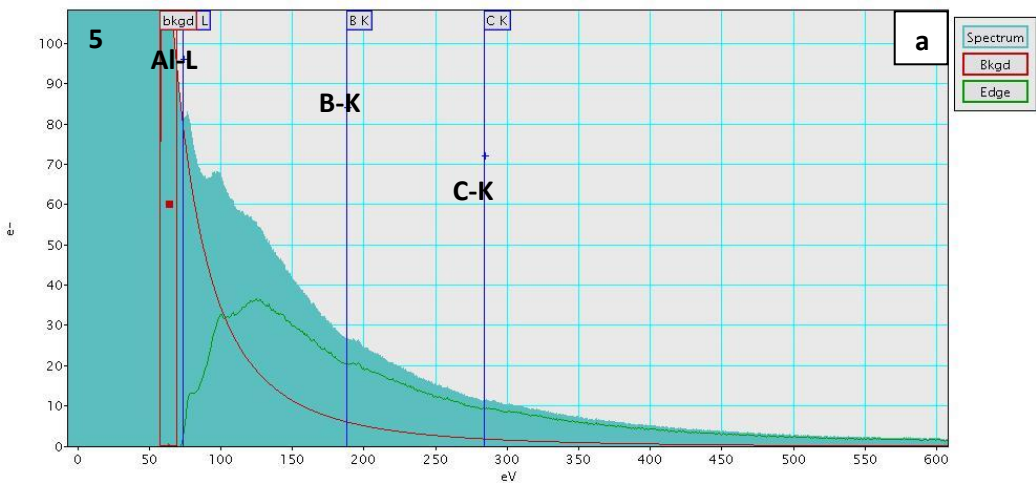


Şekil 5.28. B_4C-Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV)

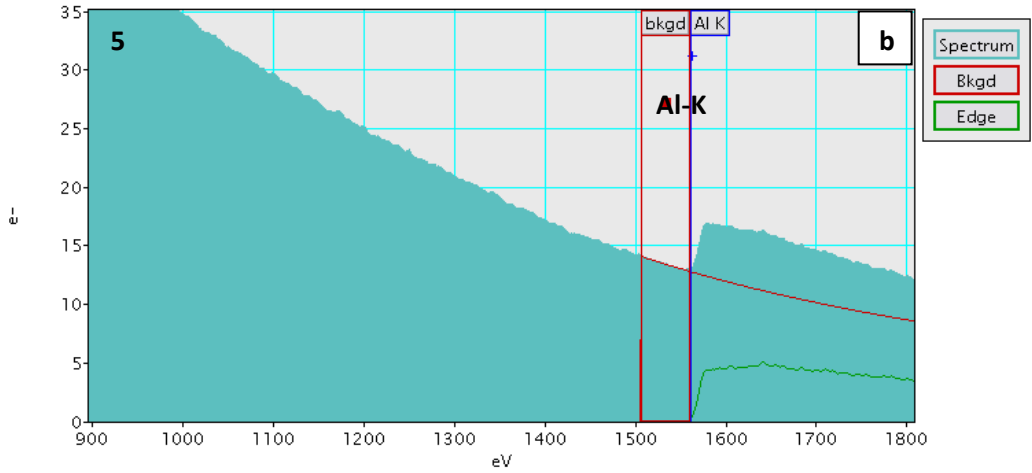


Şekil 5.28 B_4C-Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 4 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) C-K kenarı (284 eV), (b) O-K kenarı (532 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1560 eV) (Devam)

Şekil 5.24'teki EELS analizi yapılmış bölgelerden 5 nolu bölge Al_3BC olarak düşünülen bölgedir. EFTEM üç pencere elementel haritalarında B, C, Al haritalarına bakıldığında bu elementlerin dağılımının aynı bölgelerde olduğu görülmektedir. Şekil 5.29'daki EELS spektrumları da bu bölgede Al, B, C elementlerinin olduğunu doğrulamaktadır. Al-K Kenarı B-K kenarı ve C-K kenarıyla aynı enerji bölgesinde olmadığından dolayı miktarsal analiz Al-L kenarı ile yapılabilmektedir.

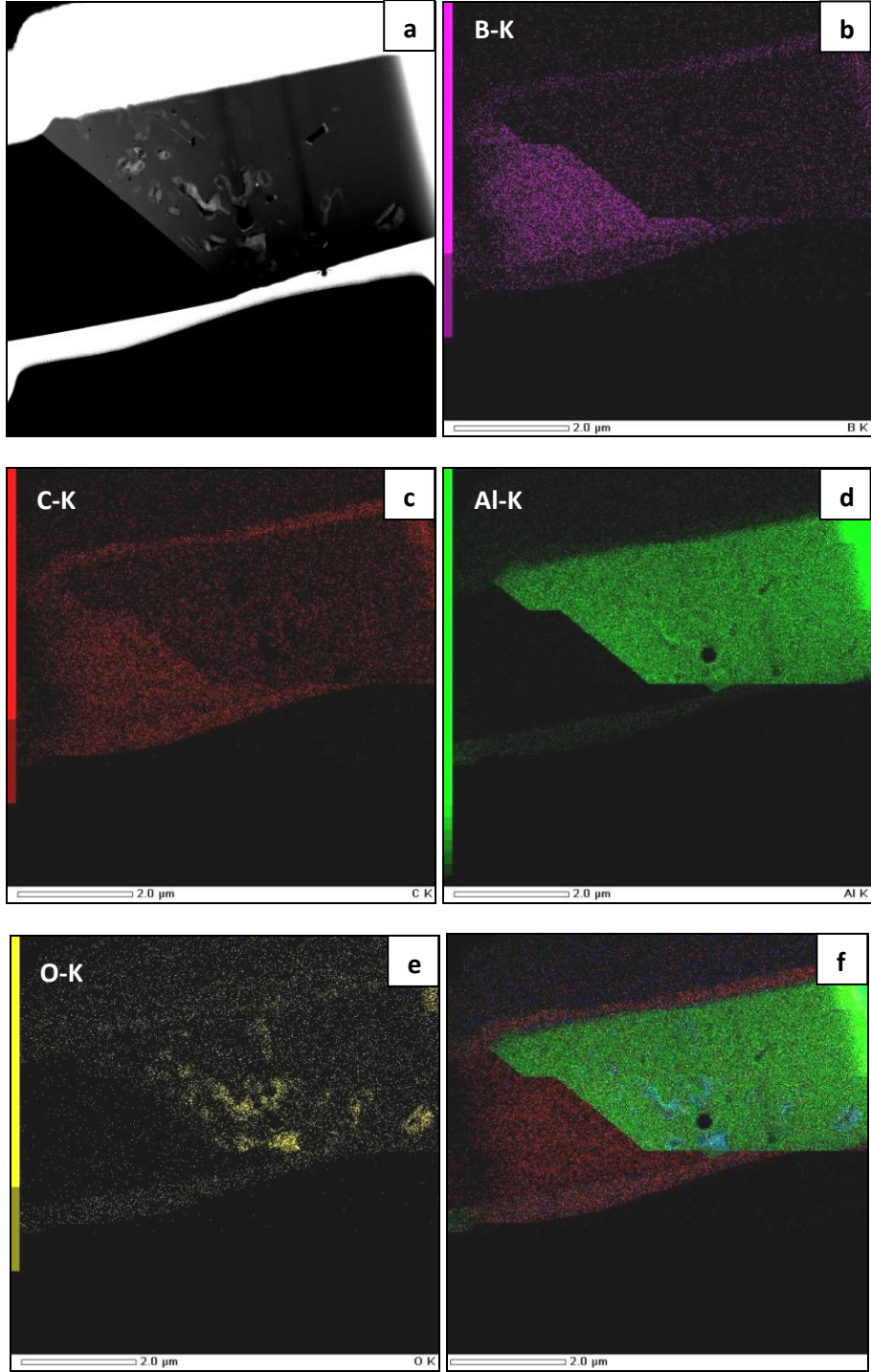


Şekil 5.29. B_4C-Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 5 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV)

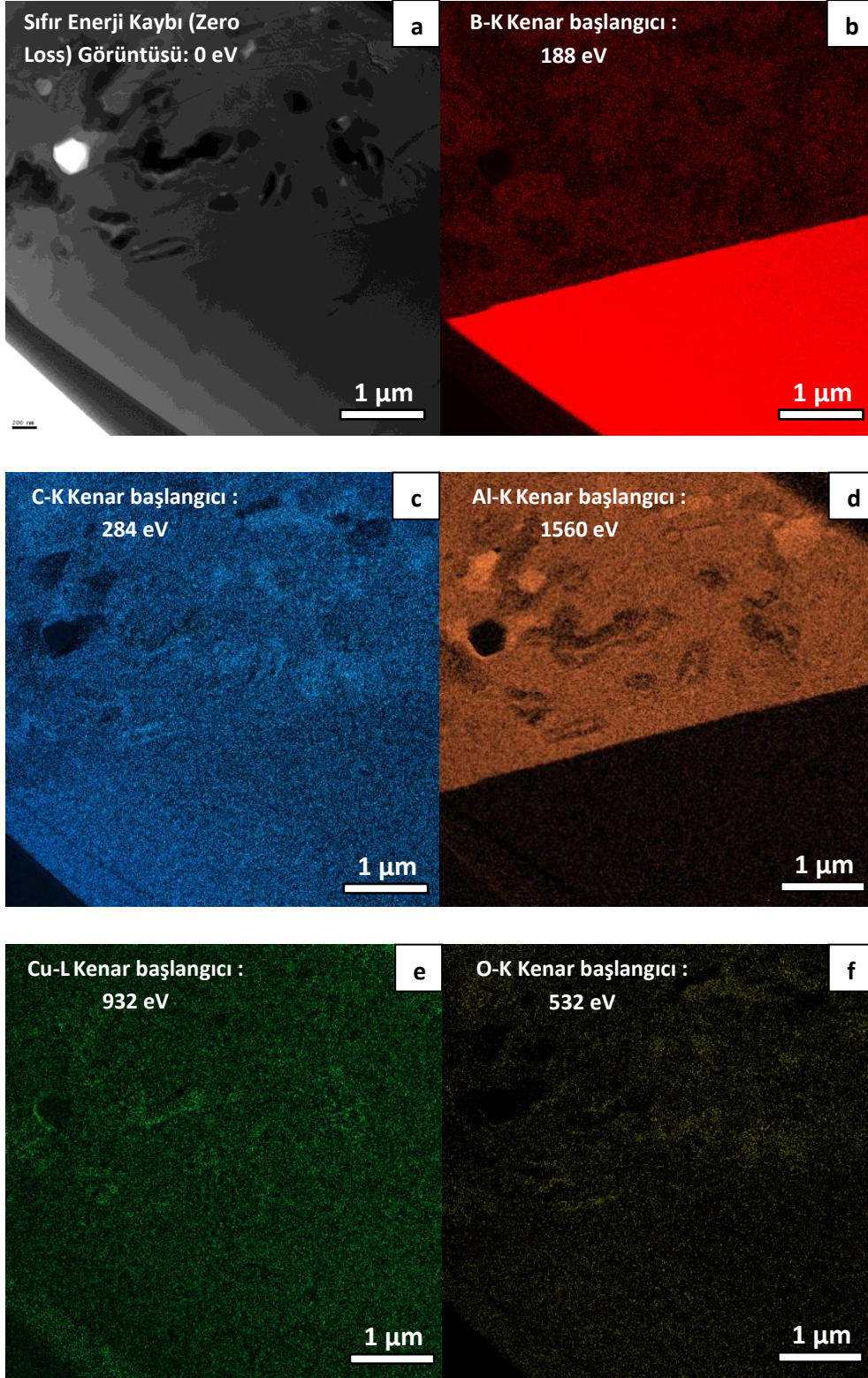


Şekil 5.29. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesinde 5 nolu bölgeden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) Al-K kenarı (1560 eV) (Devam)

B_4C - Al_3BC arayüzeyinden alınan numunede elementel olarak dağılımı görebilmek için STEM modunda haritalama yapılmış ancak daha öncede belirtildiği gibi EDX sisteminin çözünürlüğü B-C-O elementleri için yetersiz kalmaktadır. Şekil 5.30'daki STEM-EDX B ve C haritalarına bakılacak olursa Al_3BC olarak düşünülen kısımda B ve C varlığı net bir şekilde gözükmemektedir. B_4C tarafına yakın yerlerde oluşan çökeltilerin tam olarak hangi elementlere ait oldukları saptanamamıştır. Şekil 5.31'de B_4C ve Al_3BC enerji filtrelenmiş sıfır enerji kayıp görüntüsü ve aynı bölgenin EFTEM incelemeleri sonucu elde edilen B, C, Al ve Cu elementlerinin üç pencere elementel haritalaması sunulmuştur. EFTEM haritaları ile STEM-EDX haritalama tekniği ile belirlenemeyen B_4C ve Al_3BC fazları tespit edilmiştir. Özellikle Şekil 5.31 (b) ve (d) haritalarında Al içeren kısımların B'da içerdiği net bir şekilde bellidir.



Şekil 5.30. EDX elementel haritaları (a) STEM-HAADF görüntüsü, (b) B, (c) C, (d) Al, (e) O, (f) B-C-Al-O birlikte

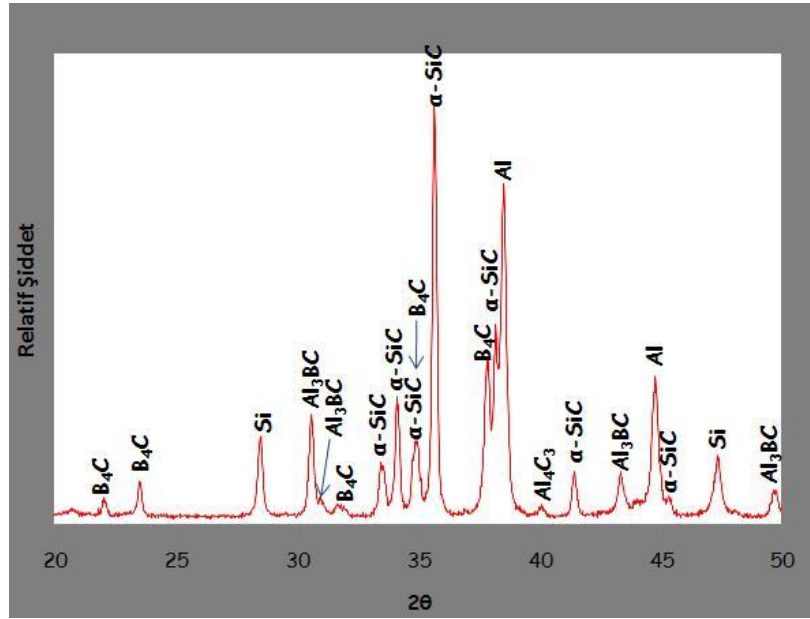


Şekil 5.31. B_4C - Al_3BC arayüzeyinden hazırlanan FIB numunesin EFTEM üç pencere elementel haritaları: (a) Sıfır enerji kayıp görüntüsü (b) B (c) C (d) Al (e) Cu (f) O haritaları

5.2. SiC-B₄C-Al Sisteminin Karakterizasyonu

5.2.1.XRD faz Analizi Sonuçları

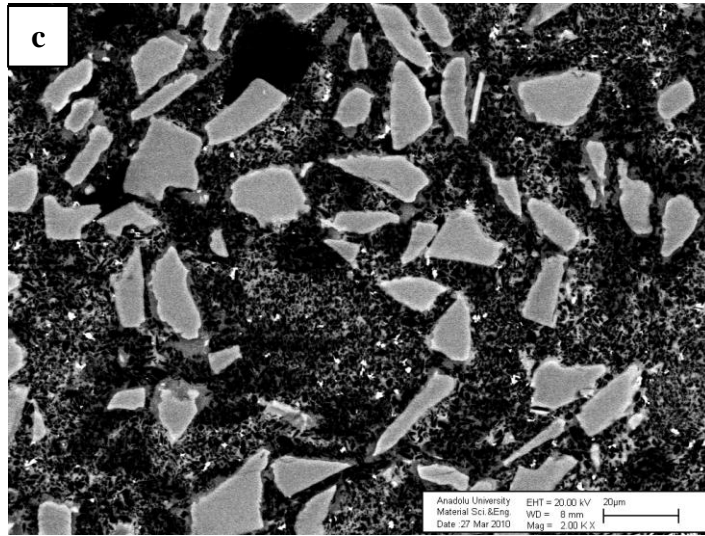
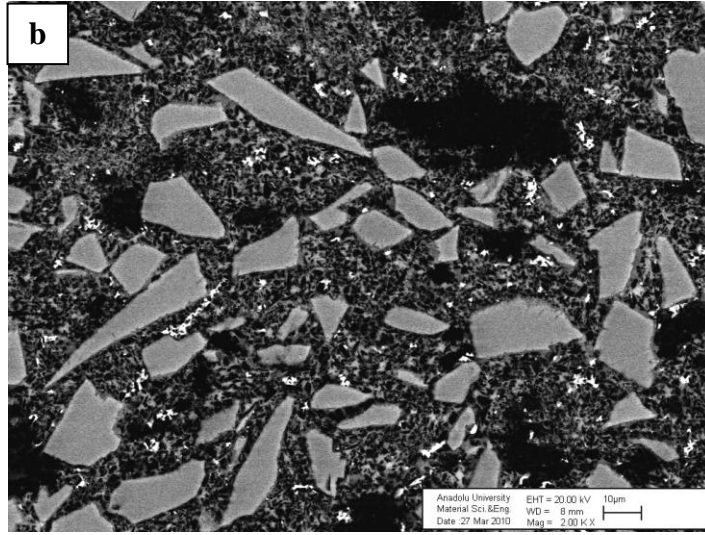
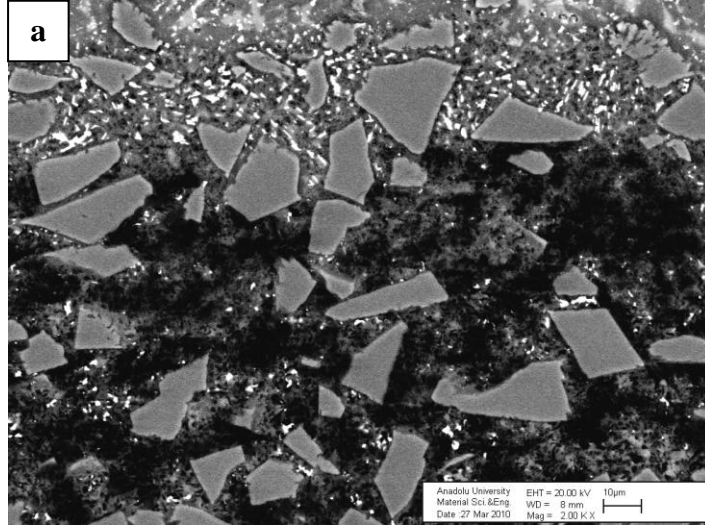
XRD analiz sonuçlarına göre, yapıda SiC, Al, Si, Al₃BC, B₄C, ve Al₄C₃ fazları yer almaktadır. Al₄C₃ fazına ait doruk şiddeti yapıda çok az miktarda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 5.32).



Şekil 5.32. 50kSiC-50iB₄C-Al kompozit sistemine ait XRD spektrumu[47]

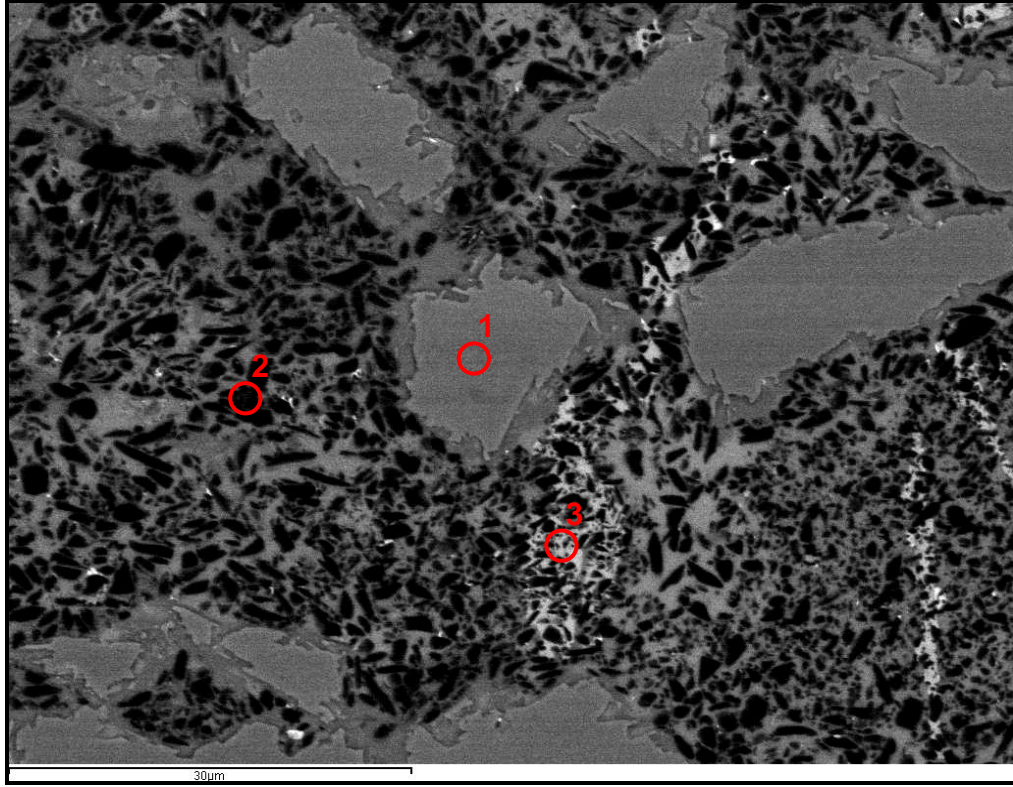
5.2.2. Mikroyapı ve Kimyasal Analiz Sonuçları

SEM-BSE görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.33), diğer sistemlere göre daha çok ince yapılı toz kullanıldığı görülmektedir. Kaba taneler yapının geneline homojen bir şekilde yayılmışlardır. Bununla birlikte ince tanelerin yapının üst ve alt kısımlarında küçük öbekler oluşturduğu, orta kısımda ise bu öbeklerin daha büyük yapıda oldukları görülmektedir. En üst kısımdan alınan BSE görüntüsü, yapının en üst bölgesinde alaşım elementlerinin neredeyse bir tabaka halinde birikmiş olduğunu göstermektedir. Buralarda reaksiyon fazlarının da oluştuğu açıkça görülmekle birlikte orta ve alt bölgelerde nerelerde oluştuğu yapının ince olması nedeniyle görülememektedir.



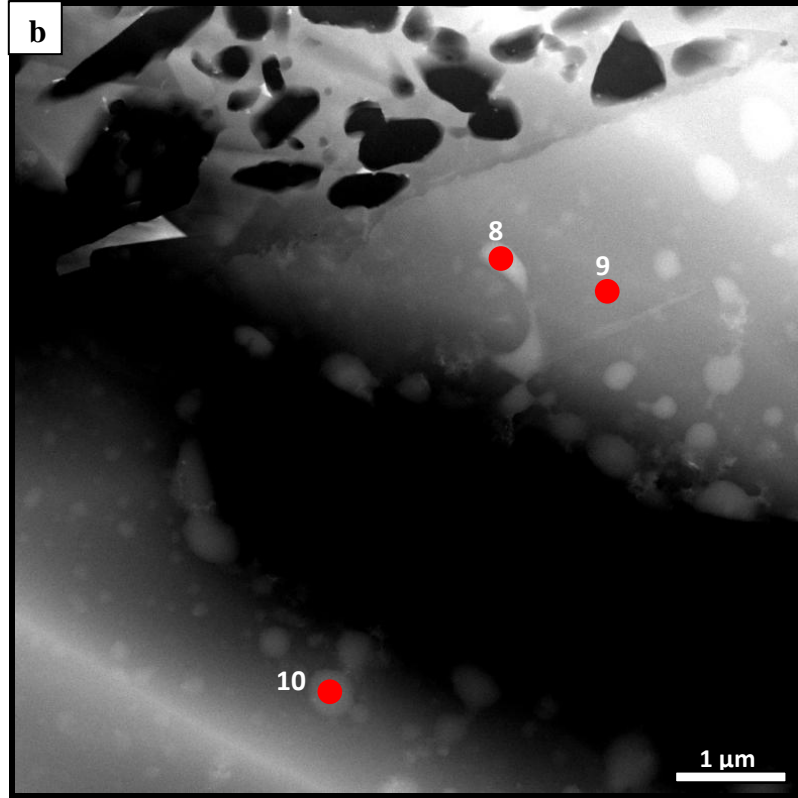
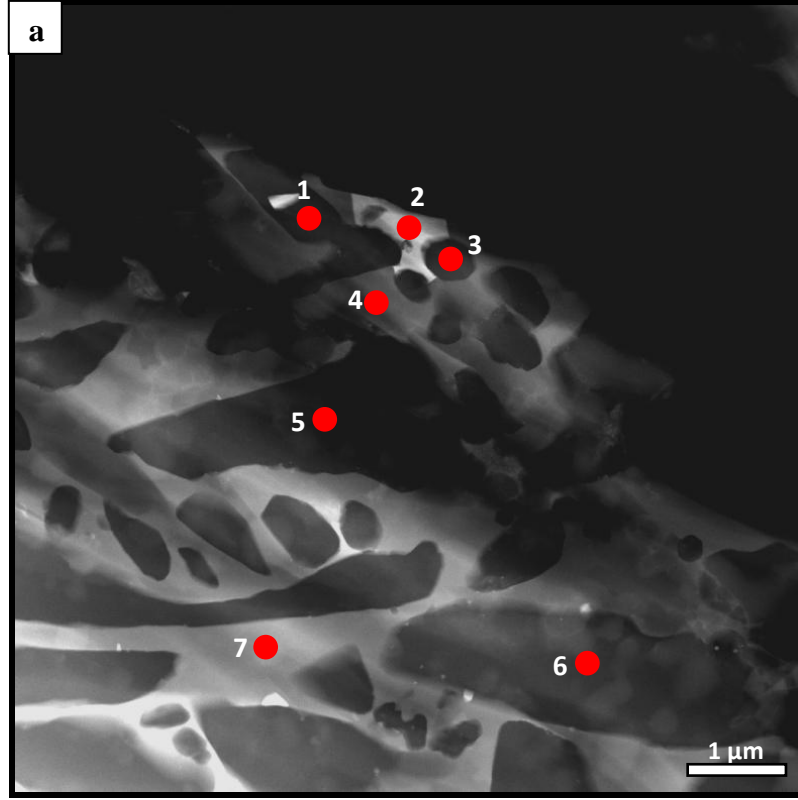
Şekil 5.33. 50kSiC-50iB₄C-Al kompozitinin kesitinden hazırlanan numunenin, (a) üst, (b) orta ve (c) alt bölgesine ait SEM-BSE görüntüleri[47]

Daha yüksek büyütmede alınan görüntülere göre (Şekil 5.34), yapıda yer alan büyük taneler SiC taneleri olup, ince yapılı B₄C tanelerinin yapının geneline yayılmış olduğu görülür. Bu tanelerin arasında, alaşım elementlerinin öbekleşmiş çökelti halinde yer aldığı ve yer yer kontrast değişimlerinden tam çözünmemiş B₄C taneleri ile iç içe geçmiş tepkime ürünlerinin olduğu görülmektedir. Ayrıca, SiC tanelerinin ince bir Al tabakası ile sarıldığı ve B₄C tanelerinin bu tabakadan sonra geldiği görülmektedir.

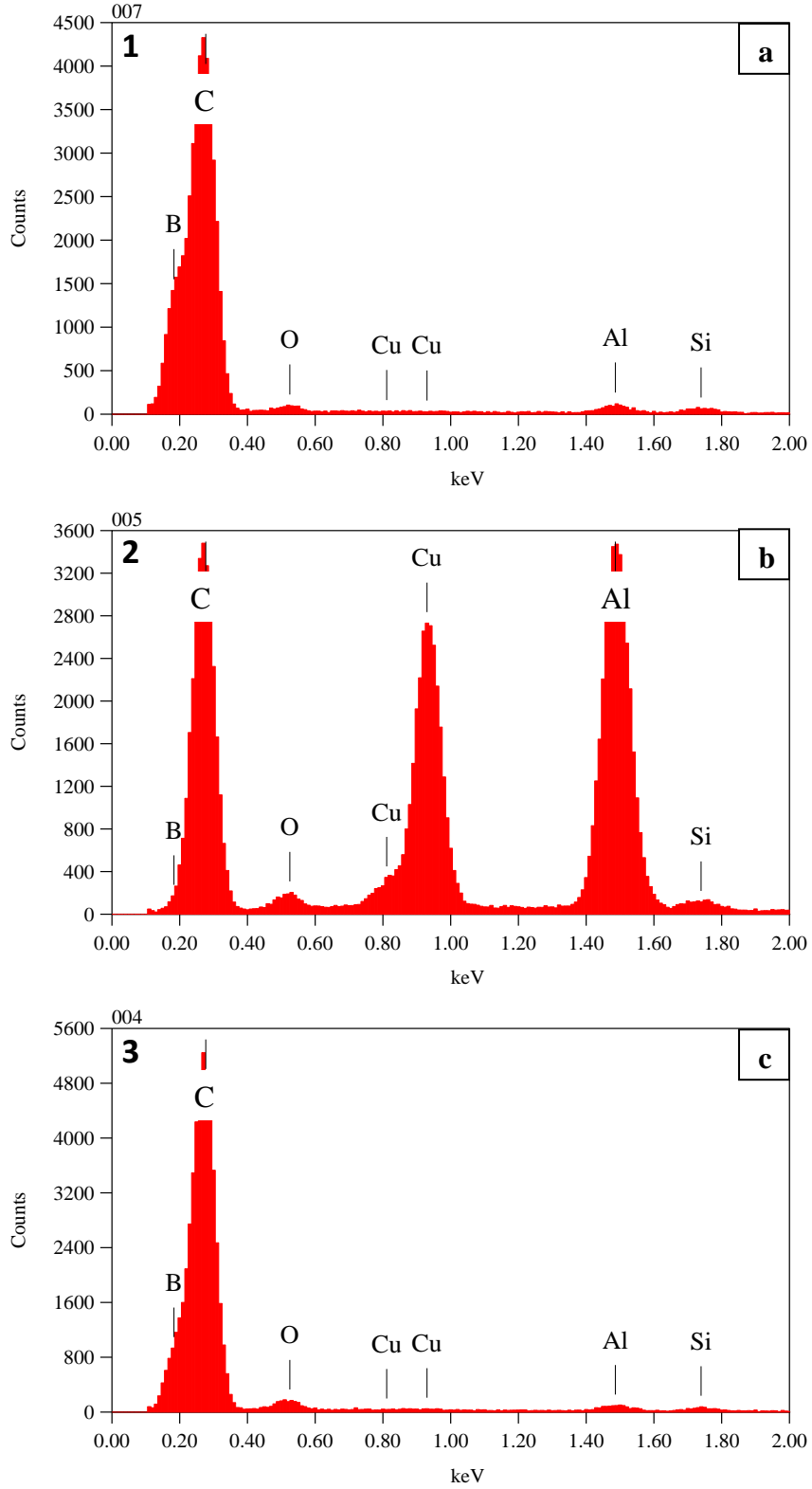


Şekil 5.34. 50kSiC-50iB₄C-Al kompozitinin, geri yansıyan elektron görüntüsü

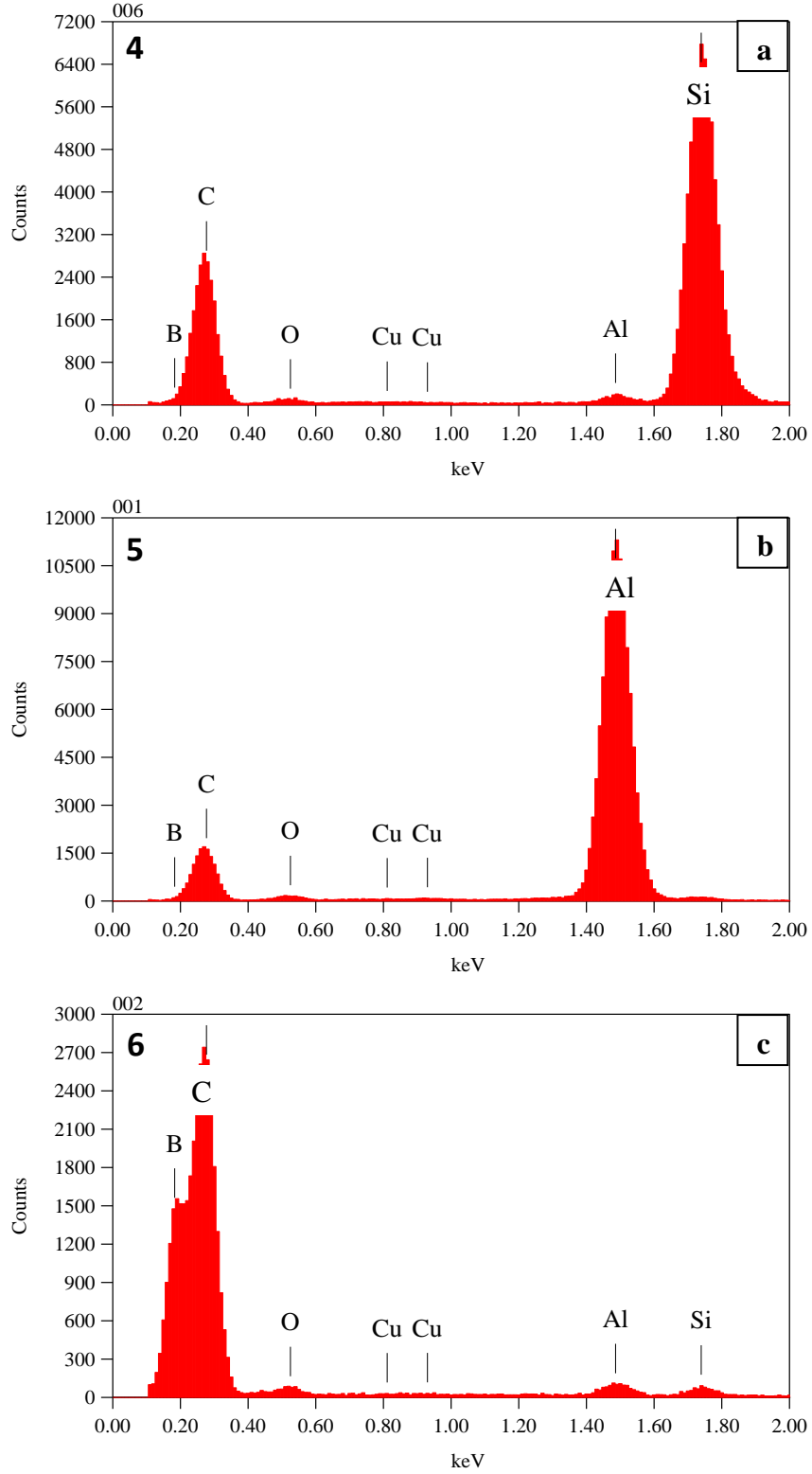
50kSiC-50iB₄C-Al sisteminde TEM analizleri için elektron transparan numune iyon dilimleme cihazı ile hazırlanmış ve oluşan fazların içeriklerini belirlemek için numunenin farklı bölgelerinden STEM modunda EDX yapılmıştır. Numunenin farklı bölgelerinden alınmış atomik kontrast bilgisi veren STEM HAADF görüntüleri Şekil 5.35 ve 5.40'da; EDX nokta analizi sonucunda elde edilen spektrumlar ise Şekil 5.36-39 ve 5.41-43'de verilmiştir. Şekil 5.36-39 ve 5.41-43'de EDX spektrumları gösterilen nokta analizlerine göre olası fazlar ise Çizelge 5.3 ve 5.4'te verilmiştir.



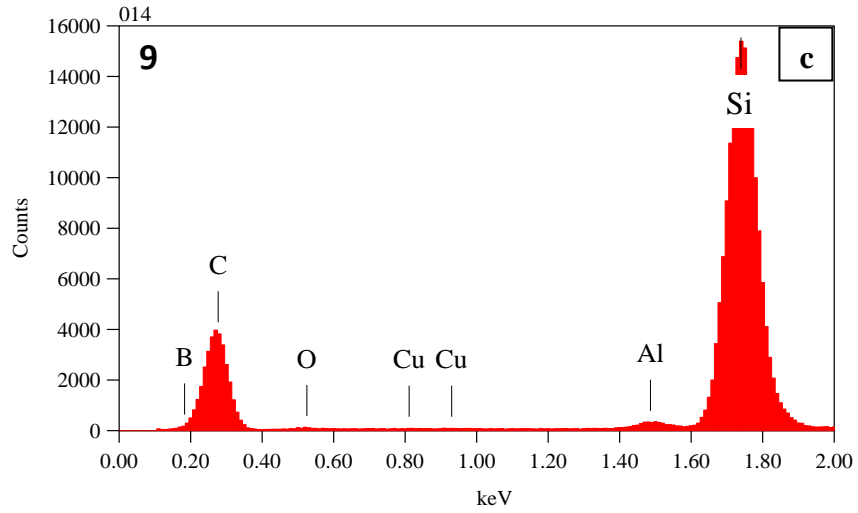
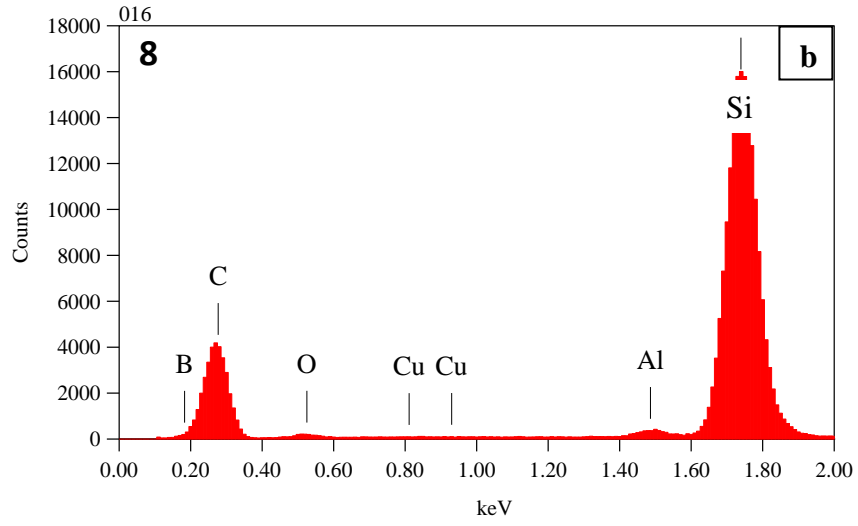
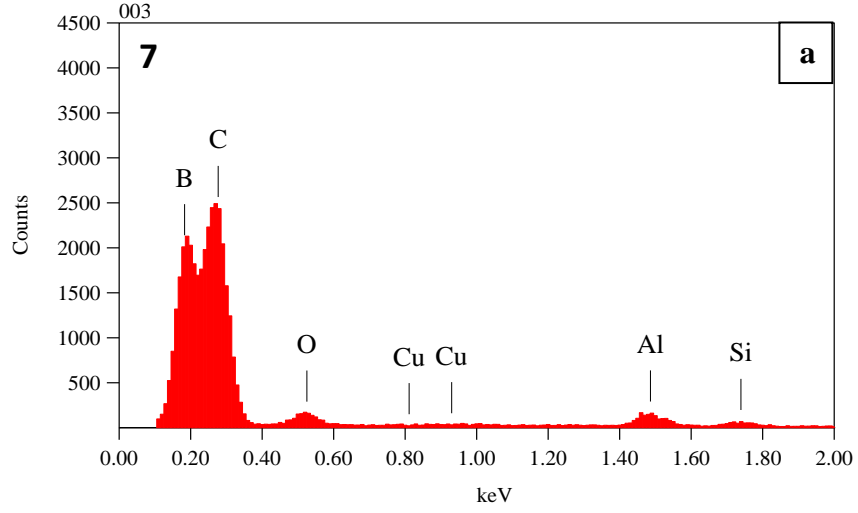
Şekil 5.35. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri ve analizi yapılan noktalar



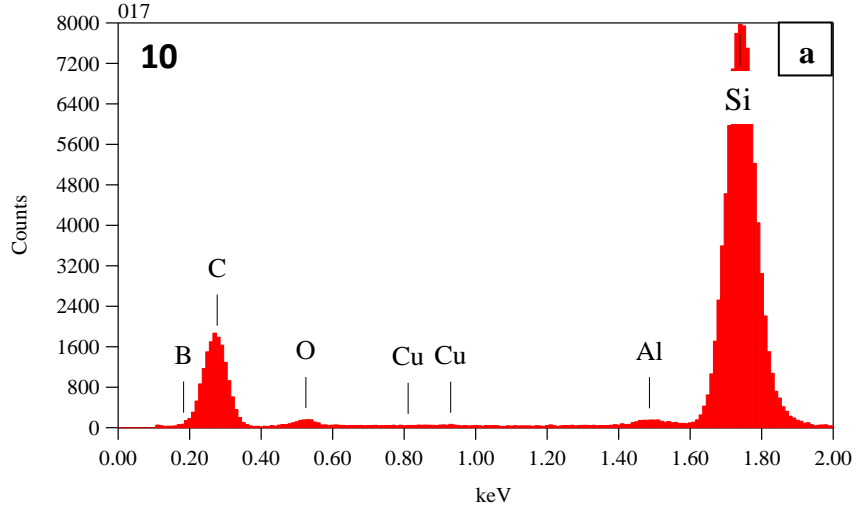
Şekil 5.36. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 1 (b) 2 (c) 3 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları



Şekil 5.37. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 4 (b) 5 (c) 6 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları



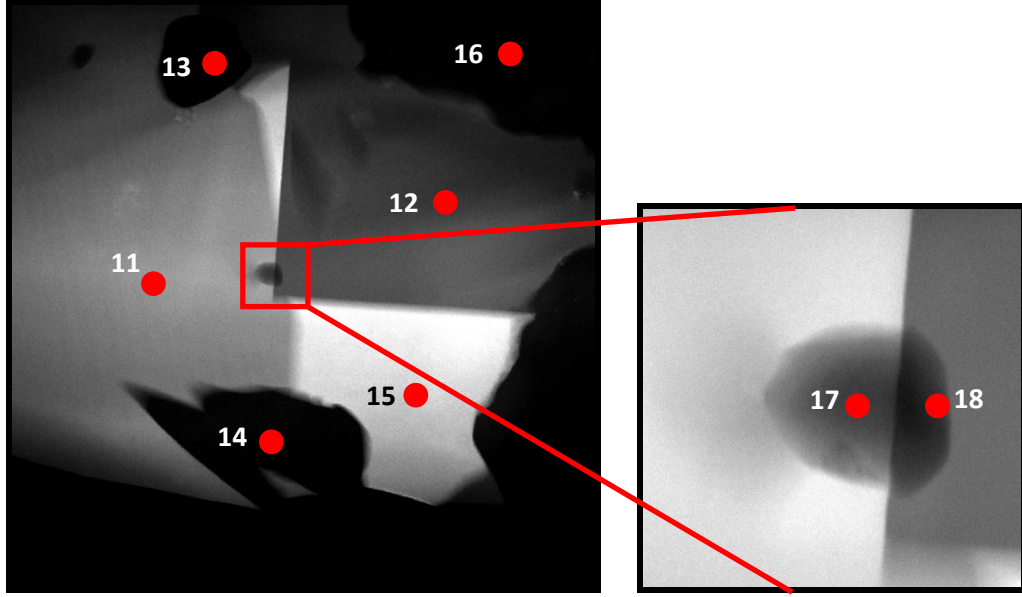
Şekil 5.38. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 7 (b) 8 (c) 9 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları



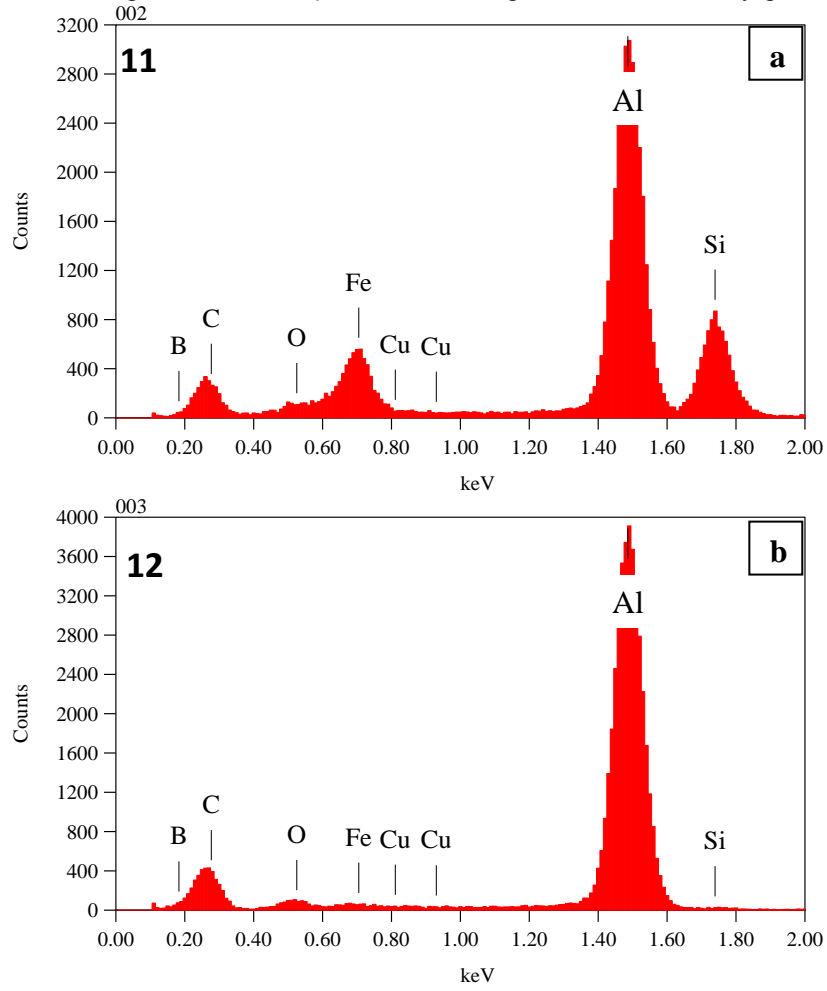
Şekil 5.39. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.35'de verilen görüntüde gösterilen (a) 10 nolu noktanın STEM EDX nokta analizi spektrumları

Çizelge 5.3. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numuneye ait STEM EDX nokta analizi (1-10) sonuçları

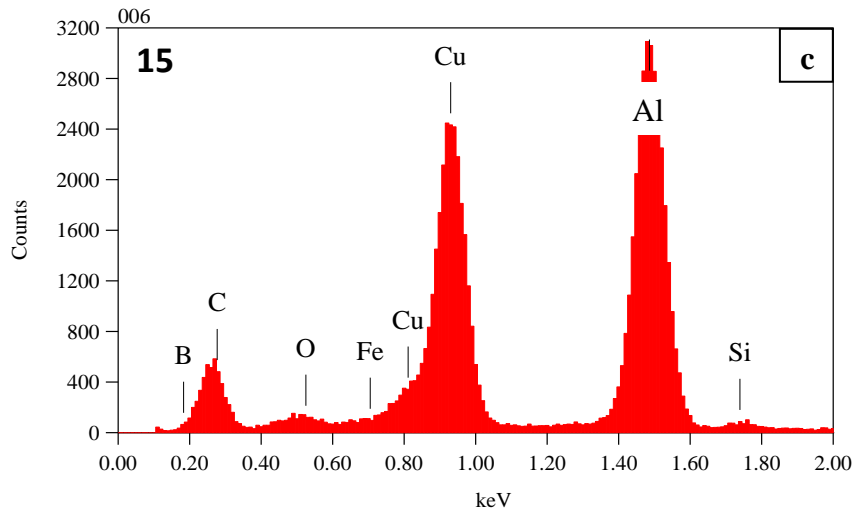
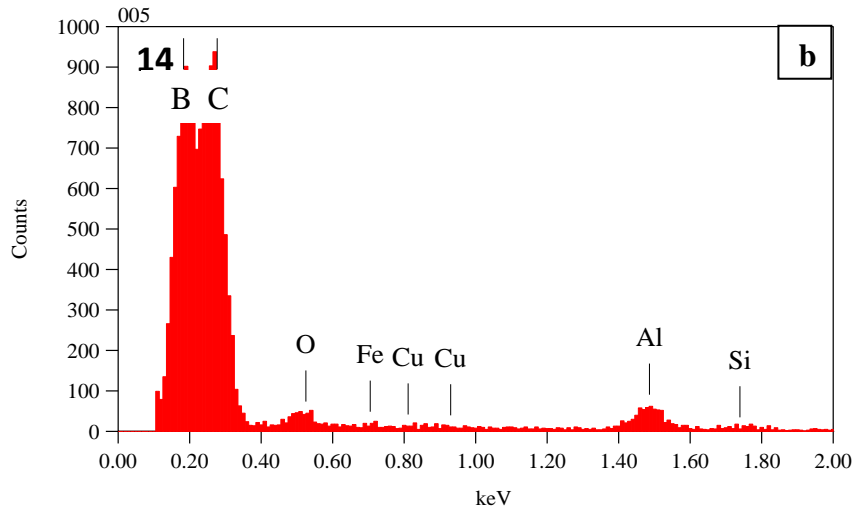
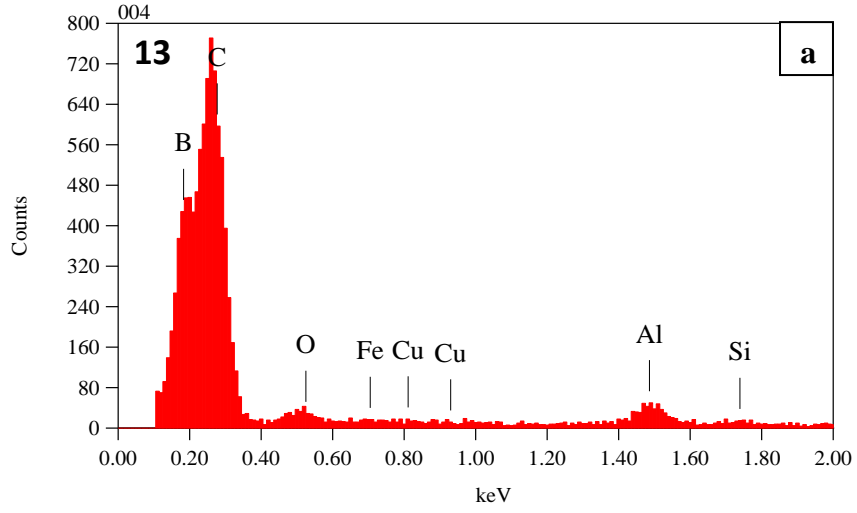
Analiz Yapılan Nokta	Atomca %						
	B	C	O	Al	Cu	Si	Fe
1	35.46	64.04	0.15	0.13	0.16	0.08	-
2	-	85.27	0.65	8.17	5.74	0.17	-
3	5.98	93.11	0.46	0.13	0.22	0.09	-
4	-	81.28	0.34	0.40	0.42	17.58	-
5	55.09	44.30	0,17	0,15	0,18	0,11	-
6	67,92	31,30	0.39	0.17	0,17	0.06	-
7	-	60.14	0.98	38.13	0,75	-	-
8	-	73.05	0.44	0.48	0.51	25.51	-
9	-	73.28	0.04	0.46	0.46	25.77	-
10	-	70.61	1.06	0.34	0.49	27.50	-



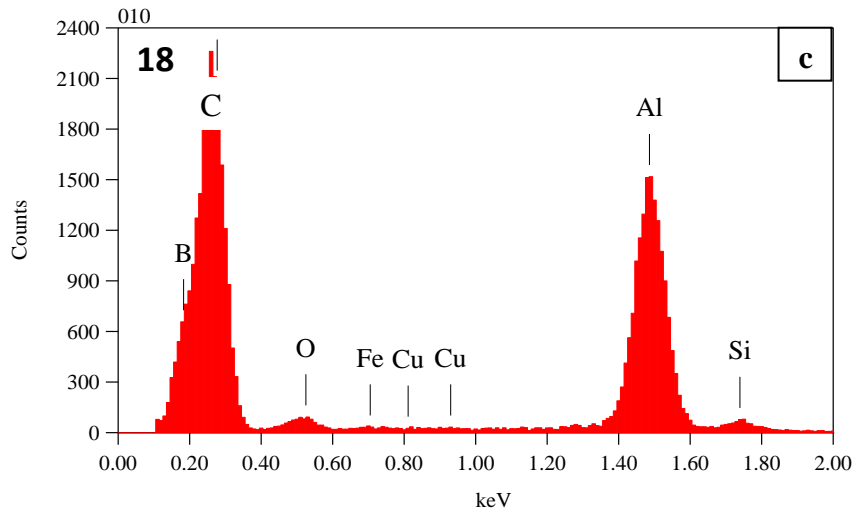
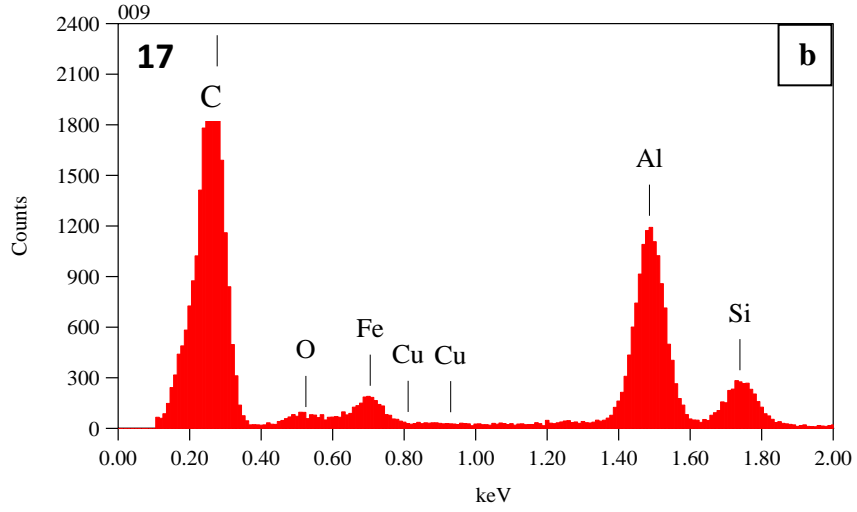
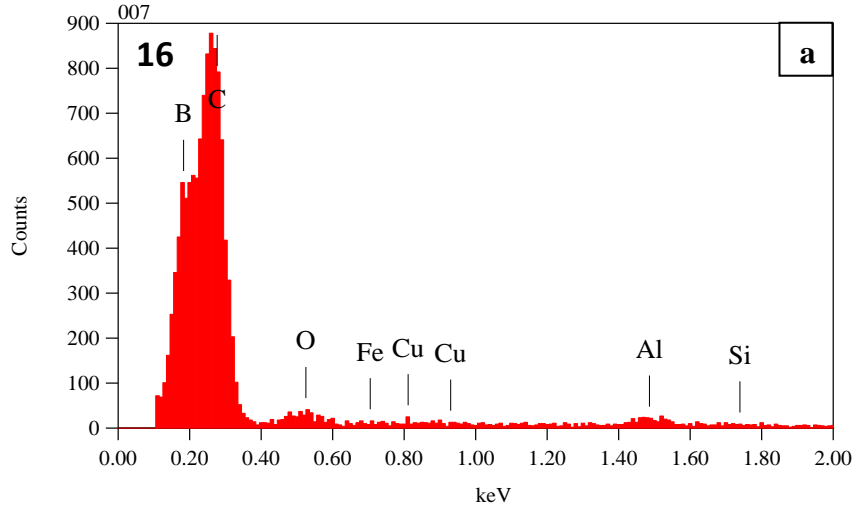
Şekil 5.40. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri ve analizi yapılan noktalar



Şekil 5.41. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 11 (b) 12 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları



Şekil 5.42. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 13 (b) 14 (c) 15 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları

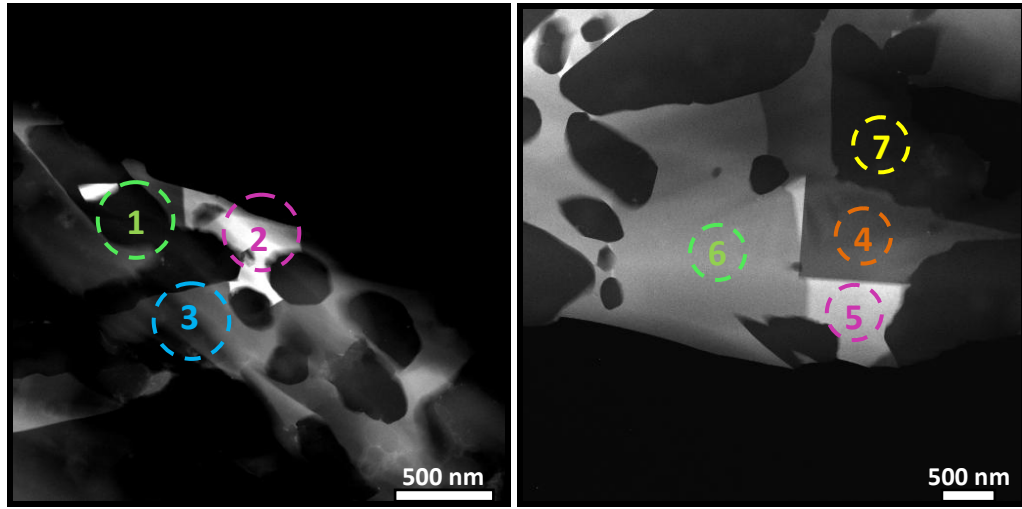


Şekil 5.43. 50kSiC-50iB₄C-Al numunesinde Şekil 5.40'da verilen görüntüde gösterilen (a) 16 (b) 17 (c) 18 nolu noktaların STEM EDX nokta analizi spektrumları

Çizelge 5.4. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numuneye ait STEM EDX nokta analizi (11-18) sonuçları

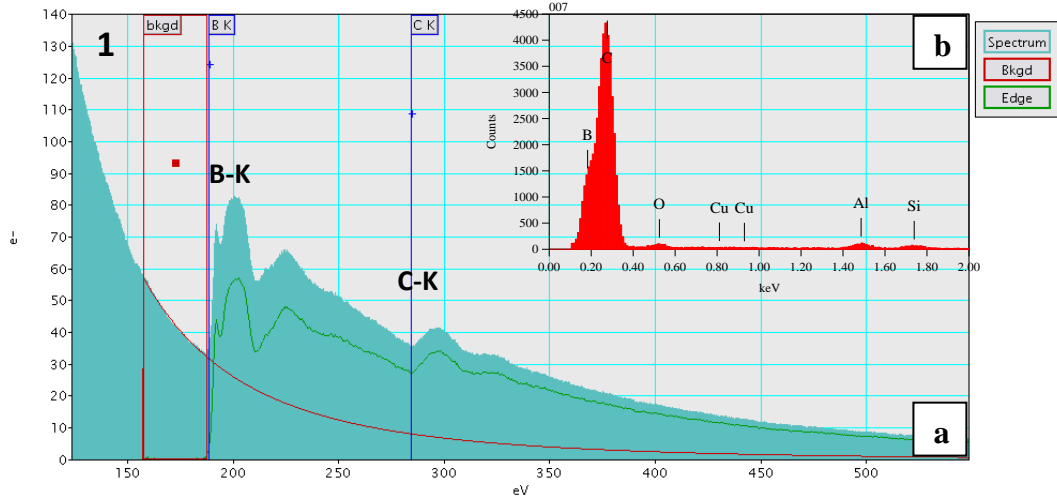
Analiz Yapılan Nokta	Atomca %						
	B	C	O	Al	Cu	Si	Fe
11	-	69.06	24.98	4.82	-	1.13	0,01
12	-	73.59	21.24	5.15	-	0.02	-
13	3.20	96.53	0.27	-	-	-	-
14	2.91	96.93	0.16	-	-	-	-
15	-	77.31	18.48	4.15	-	0.06	-
16	1.91	97.97	0.12	-	-	-	-
17	-	86.29	12.60	0.99	-	0.12	-
18	8.52	84.66	6.43	0.38	-	0.01	-

50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden hazırlanan TEM numunesinde yapılan EDX analiz sonuçlarını doğrulamak için EDX yapılan bölgeleri ve numunenin farklı bölgelerinde bulunan yapıların kimyasal içeriklerini detaylı bir şekilde belirlemek için EELS spektrumları alınmıştır (Şekil 5.44).



Şekil 5.44. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınmış STEM HAADF görüntüleri

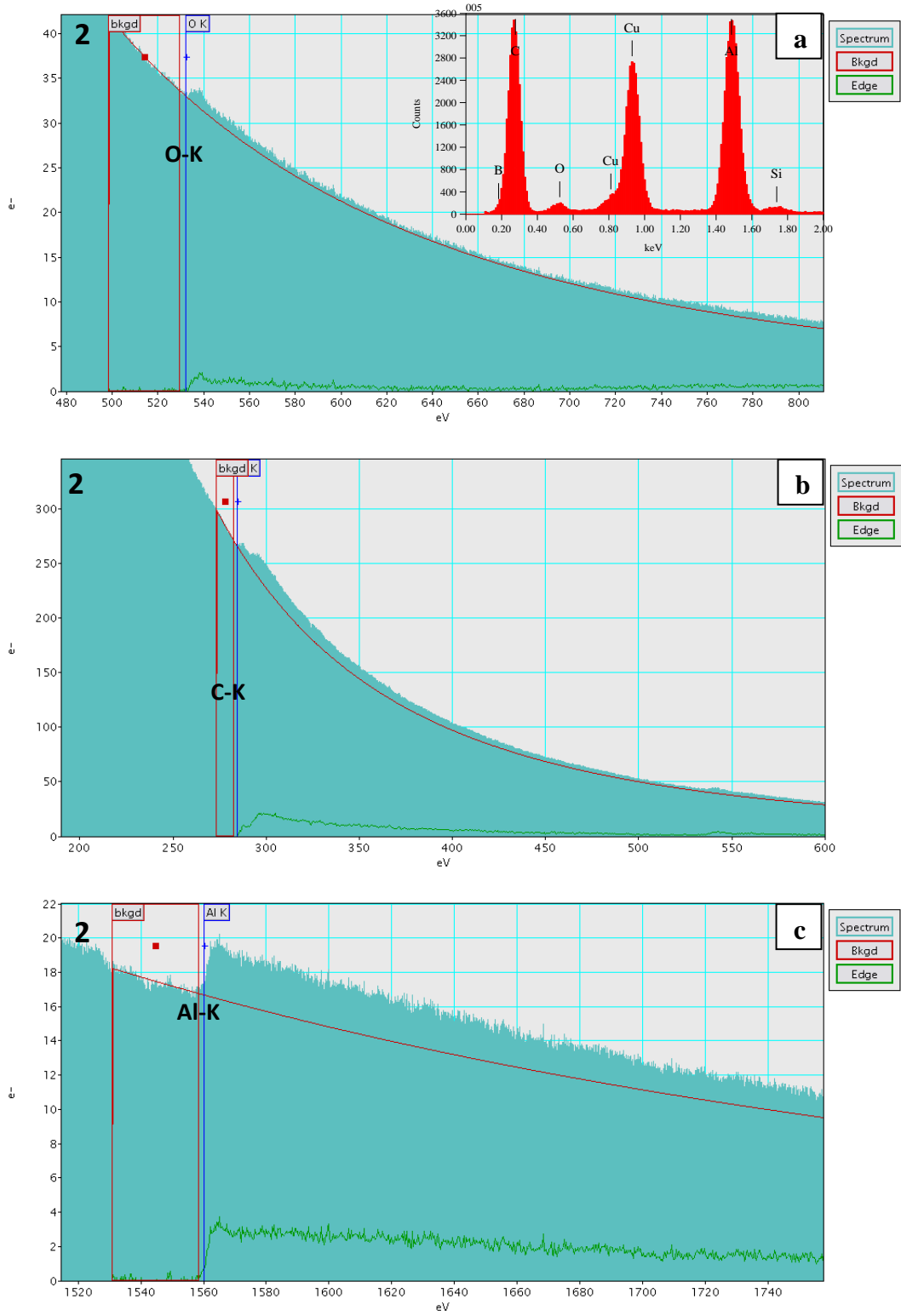
Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüsünde gösterilen 1 nolu bölgeden yapılan STEM EDX nokta analizine (Şekil 5.36 (a)) göre bu bölge B ve C içermektedir. Şekil 5.45’da verilen EELS analizi de bu bölgenin B₄C olduğunu göstermektedir.



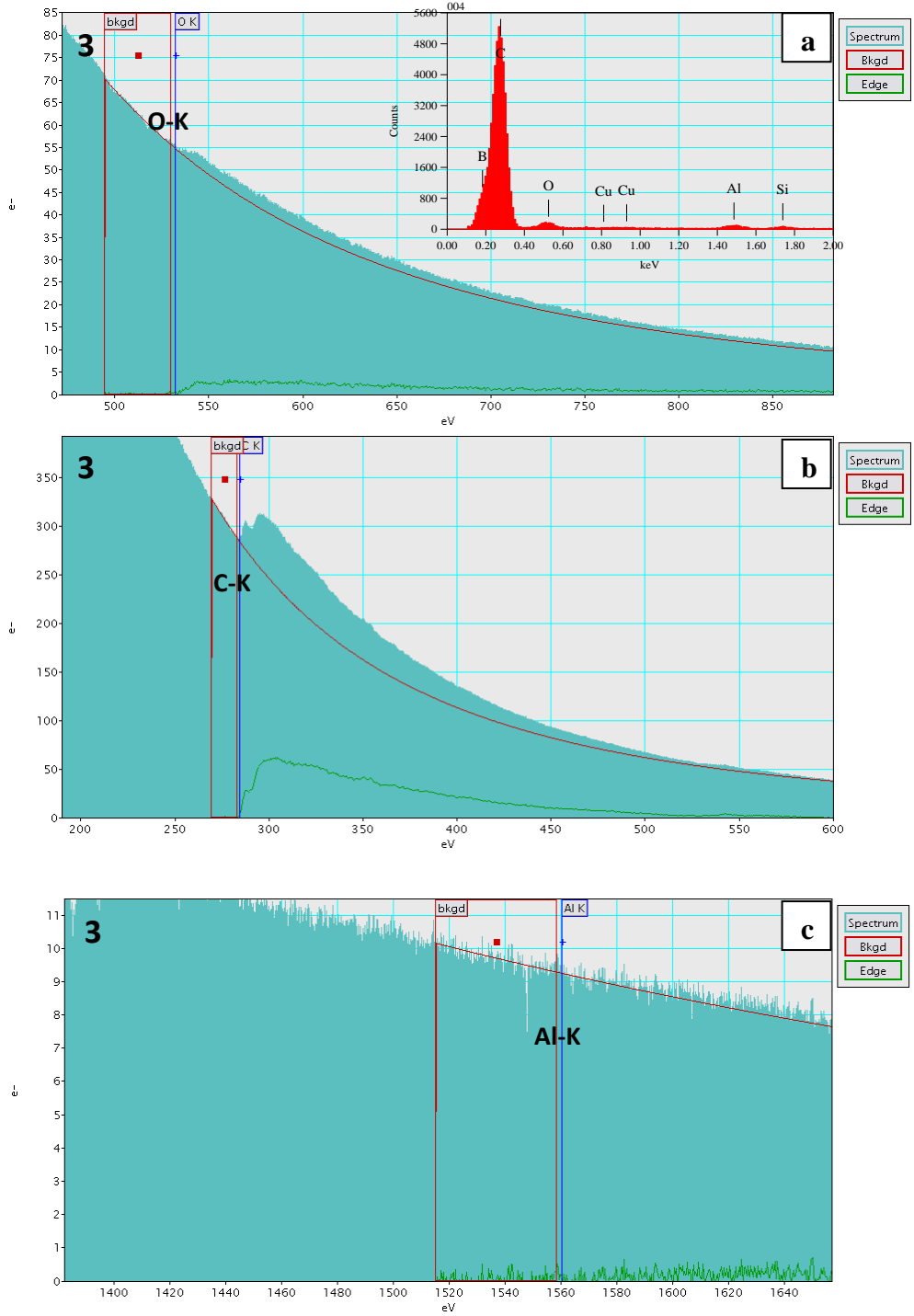
Şekil 5.45. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 1 nolu bölgesine ait (a) EELS (b) EDX analizi

Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüsünde verilen 2 nolu bölgenin EDX nokta analizine (Şekil 5.36 (b)) göre C, O, Cu, Al ve Si içerdiği belirlenmiştir. Bu noktadan yapılan EELS analizleri Şekil 5.46’da gösterilmiştir. EELS analizlerinin EDX nokta analizi ile tutarlı olduğu görülmektedir. Bu bölgeden alınan C-K kenarını gösteren EELS spektrumu (Şekil 5.46 (b)) ile B₄C’den (Şekil 5.45) alınan C-K kenarı kıyaslandığında kenarların şekillerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu da bize C’nun iki yapıda farklı bağlandığını gösterir. Aynı şekilde 2 nolu bölgeden alınan Al-K kenarını gösteren EELS spektrumları ile EELS atlasındaki [48] Al-K kenarını gösteren spektrumlar kıyaslandığında kenarların şekilleri göz önünde bulundurularak bu bölgedeki Al elementinin metalik Al olduğu anlaşılmıştır.

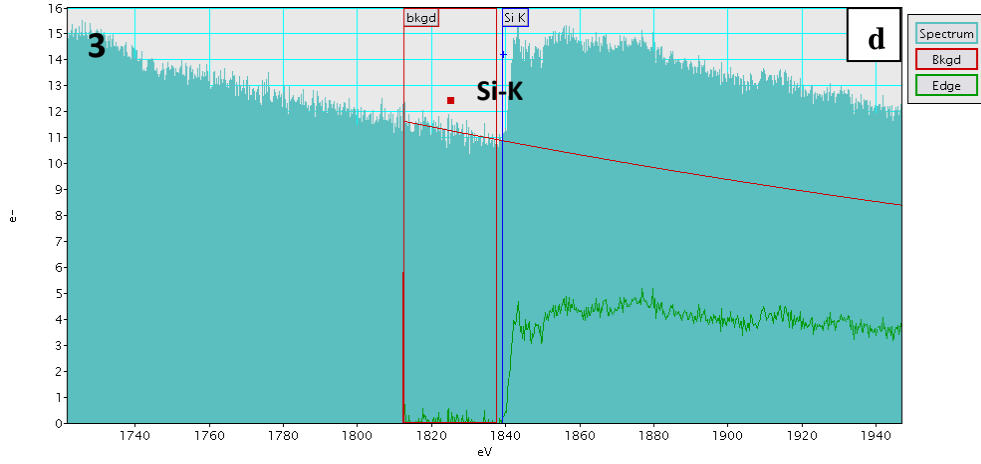
Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüsünde gösterilen 3 nolu bölgenin EDX nokta analizine (Şekil 5.37 (a)) göre bu bölgede Si ve C elementlerinin ağırlıkta olduğu ve ayrıca O ve Al piklerinin varlığı belirlenmiştir. Bu noktadan yapılan EELS analizleri Şekil 5.47’de gösterilmektedir. EELS analizlerine göre yapıda C, O ve Si elementlerinin bulunduğu ancak Al içermediği görülmüştür. Ayrıca C-K kenarı şekli 1 nolu bölgeden alınan C-K kenarından farklı, 2 nolu bölgeden alınan C-K kenarına ise benzer olduğu görülmüştür. Si-K kenarına bakıldığında ise yapıdaki Si elementinin metalik Si olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.46. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminin iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 2 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV)

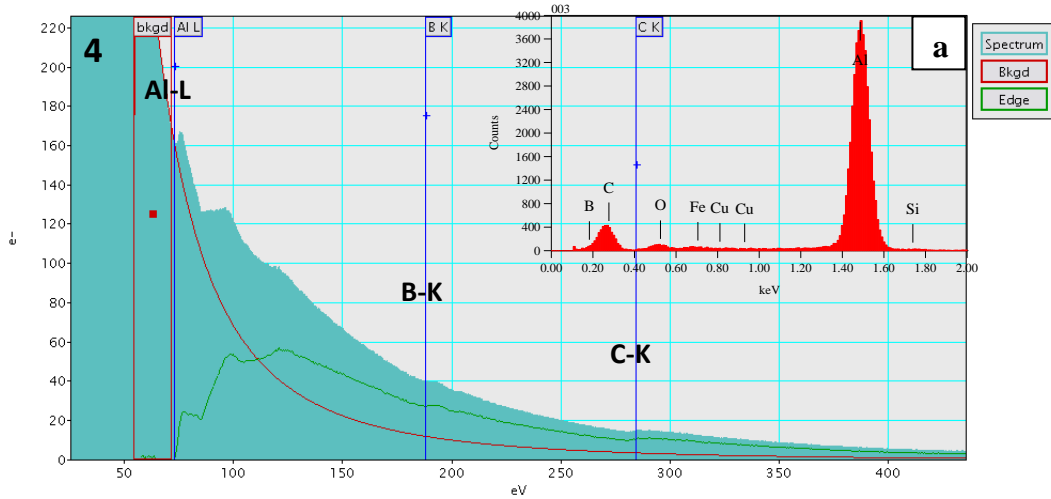


Şekil 5.47. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 3 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)

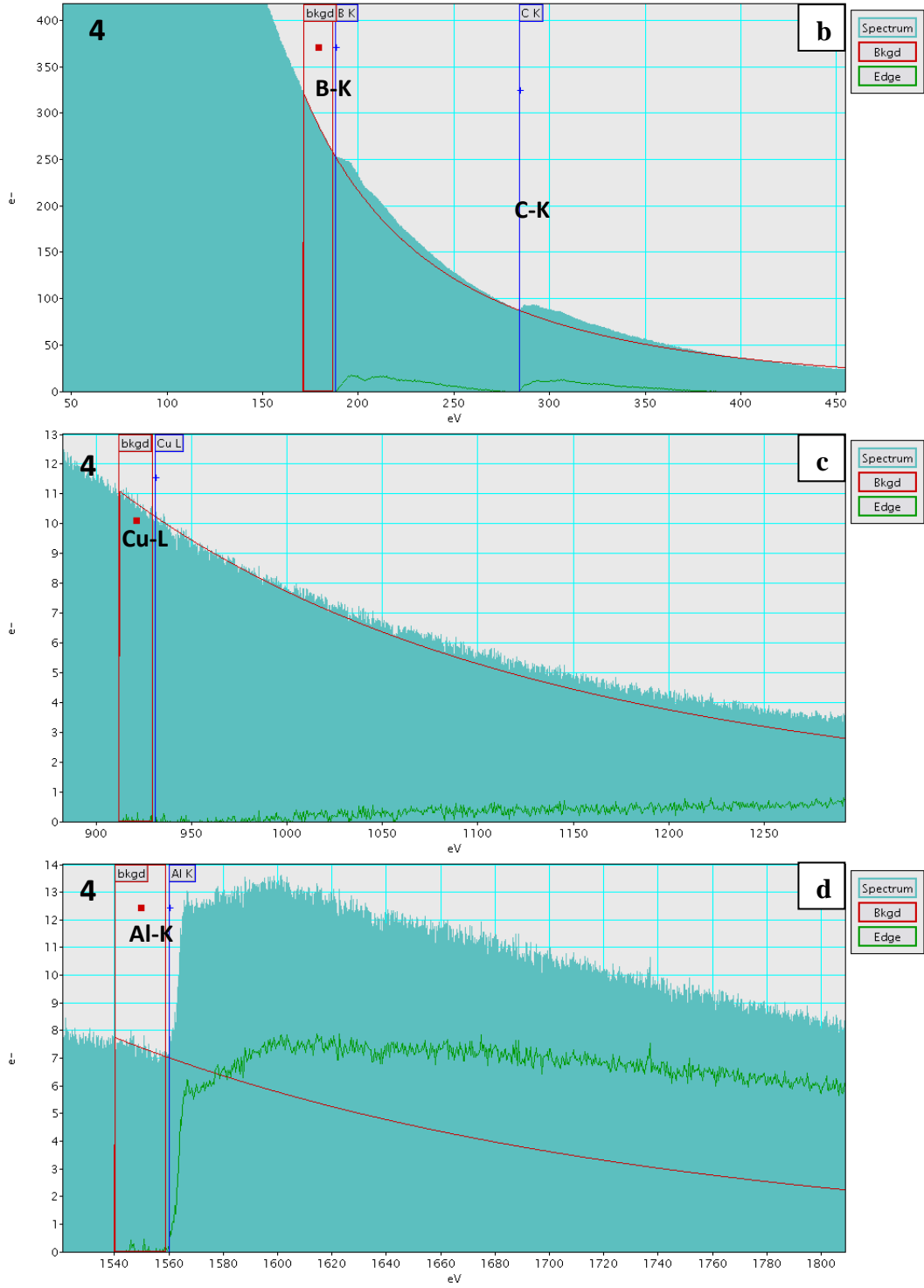


Şekil 5.47. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 3 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Al-K kenarı (1560 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.) (Devam)

Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüleri verilen 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 4 nolu bölgesinden yapılan EDX sonuçlarına (Şekil 5.41 (b)) göre bu bölge Al, C ve O içermektedir. Ancak bu bölgeden yapılan EELS analiz sonuçları bölgenin B da içerdiğini göstermiştir (Şekil 5.48).

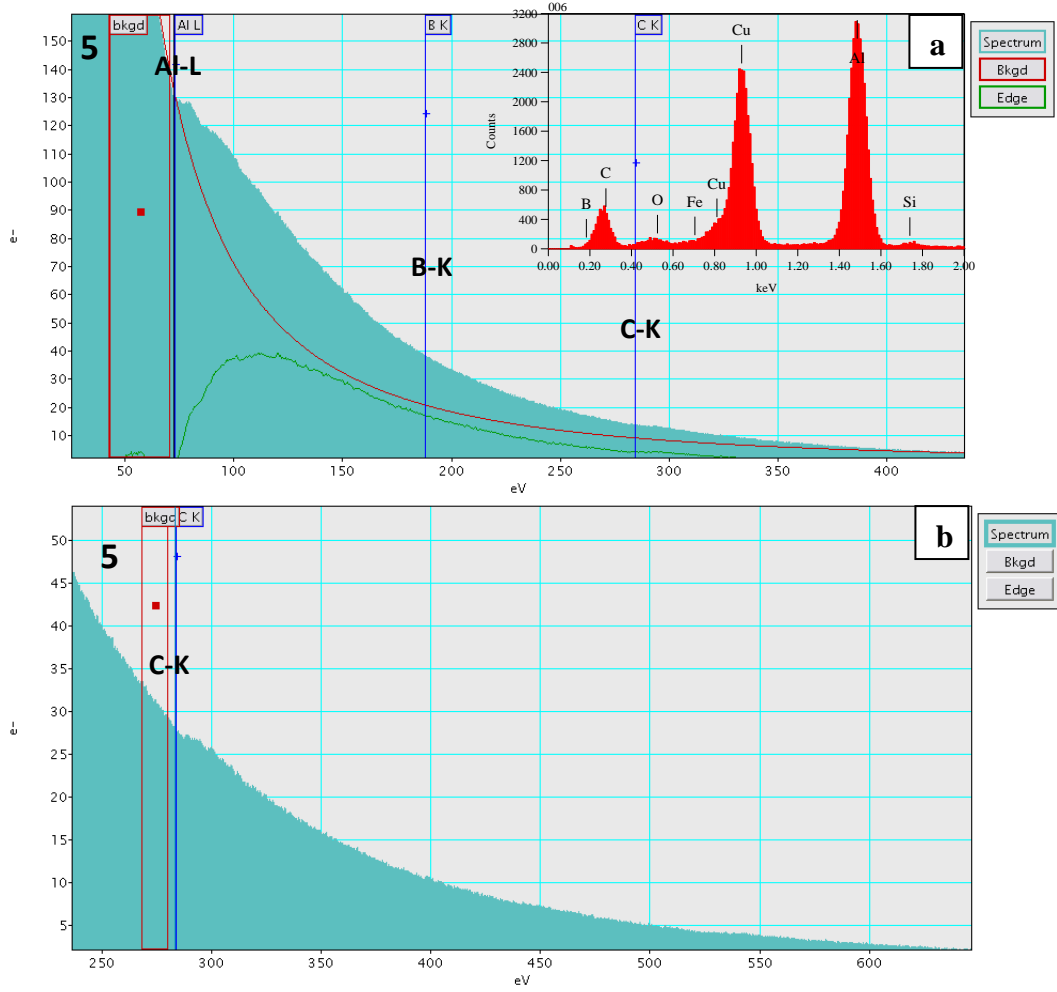


Şekil 5.48. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 4 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)

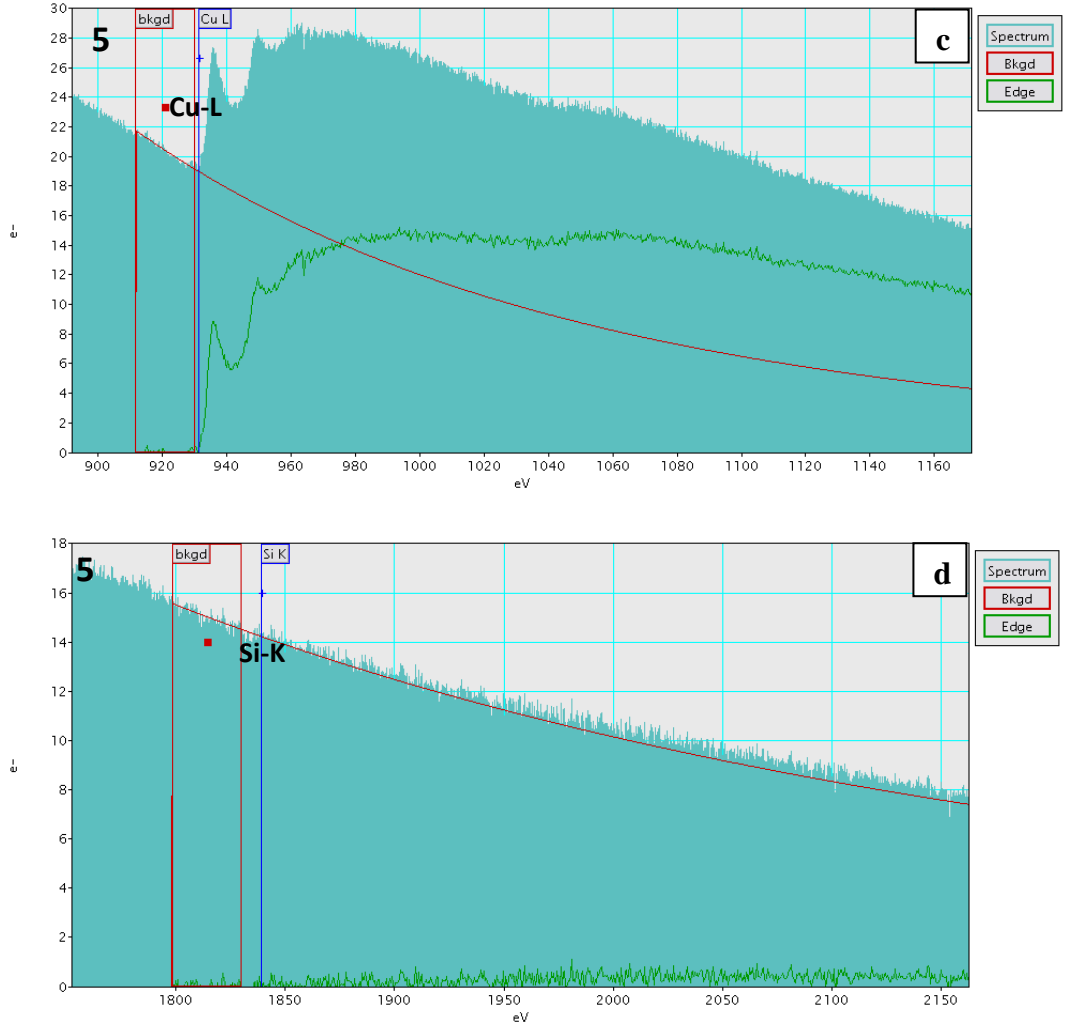


Şekil 5.48. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminde iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 4 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV)(Devam)

Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüleri verilen 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 5 nolu bölgesinden yapılan EDX sonuçlarına (Şekil 5.42 (c)) göre bu bölgenin Al ve Cu ‘ca zengin olduğunu göstermiştir. Şekil 5.49’de gösterilen EELS spektrumları da EDX sonuçlarını doğrulamaktadır.

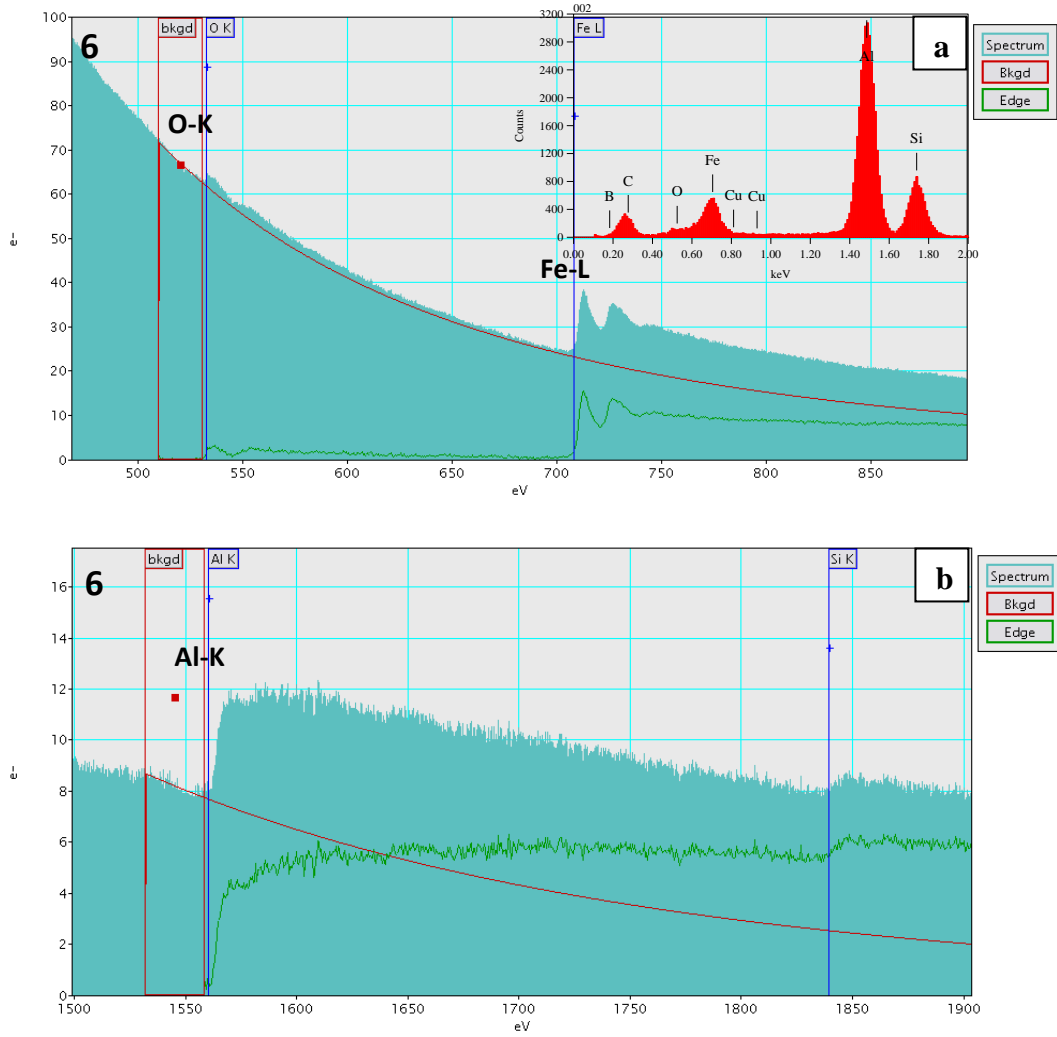


Şekil 5.49. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 5 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (931 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)



Şekil 5.49. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 5 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) C-K kenarı (284 eV), (c) Cu-L kenarı (932 eV), (d) Si-K kenarı (1839 eV) (Devam)

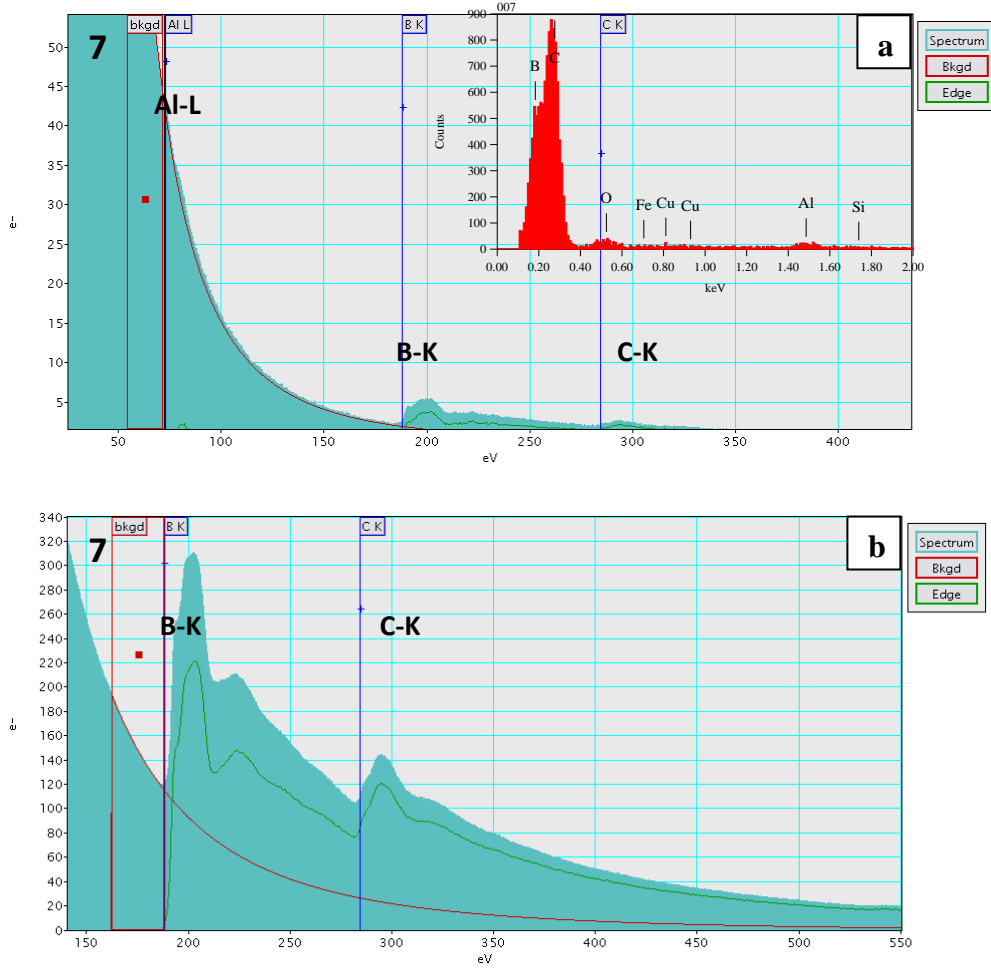
Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüleri verilen 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 6 nolu bölgesinden yapılan EDX sonuçlarına (Şekil 5.41(a)) göre bu bölgenin Al, O ve C’nin yanı sıra belirgin bir şekilde Fe ve Si içerdiği görülmüştür. Bu bölgeden alınan EELS spektrumları da Fe ve Si içeriğini doğrulamaktadır (Şekil 5.50).



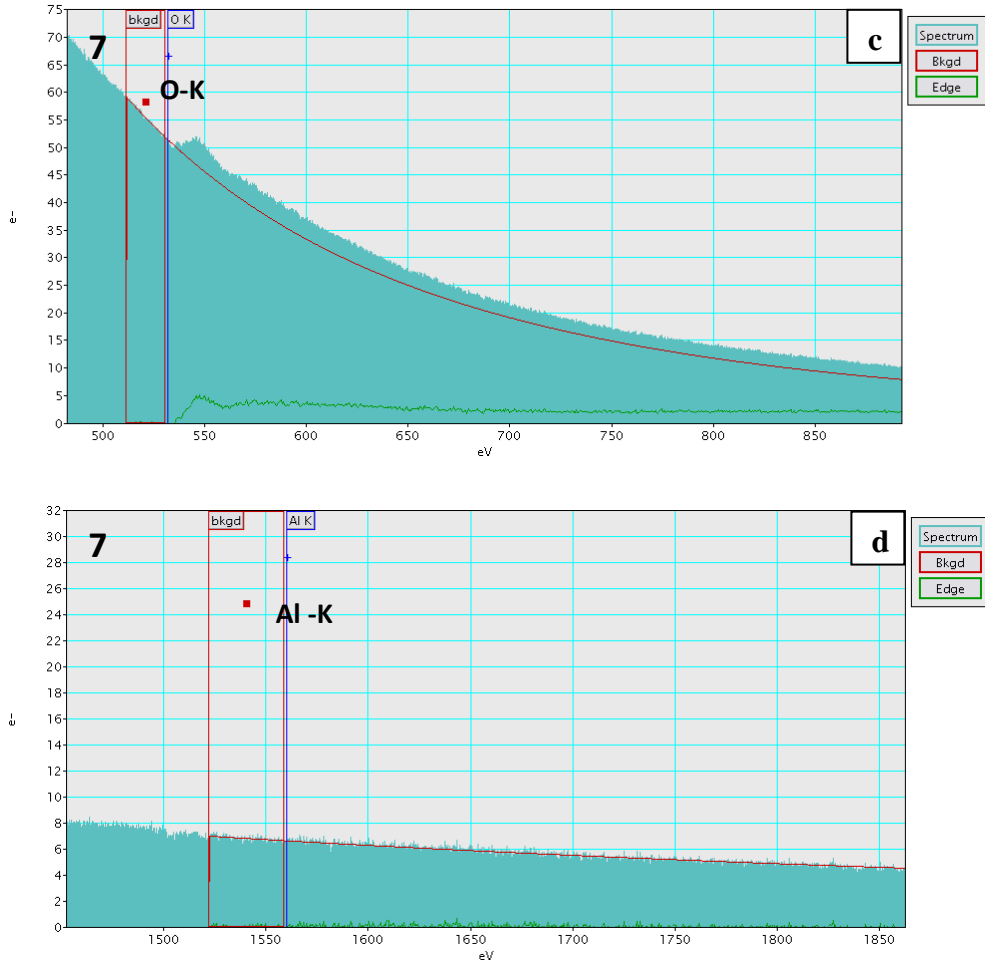
Şekil 5.50. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 6 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) O-K kenarı (532 eV) ve Fe-L kenarı (708 eV), (b) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)

Şekil 5.44’de STEM HAADF görüntüleri verilen 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 7 nolu bölgesinden yapılan EDX sonuçlarına (Şekil 5.43(a)) göre bu bölgenin B,C ve O₂ içerdiği belirlenmiştir. EELS analiz sonuçları da O varlığını kanıtlamıştır (Şekil 5.51). Bu sonuçtan yola çıkarak sistemde reaksiyona girmeden kalmış B₄C tanelerinin yanı sıra Şekil 5.40’da kırmızı dikdörtgen ile gösterilen görüntüde belirgin şekilde görülen yuvarlak oluşum gösteren atomik olarak farklı kontrasta sahip yapıları barındıran B₄C tanelerinin olduğu düşünülmektedir. Benzer yapılar Şekil 5.35’teki STEM HAADF görüntülerinde de göze çarpmakta olup Şekil 5.35 (b)’de bu

yuvarlak yapılar daha belirgin ve daha çoktur Şekil 5.35'te 8, 9, 10 nolu noktaların EDX analizlerine (Şekil 5.38-39) göre yuvarlak yapıların bulunduğu bölge Si, C, Al ve O içermektedir. Şekil 5.35 (b)'deki bölgenin kalın olması nedeniyle EELS sinyali alınamamıştır. Ancak yapılan EDX analizlerine göre bu yapıların SiC tanelerin içinde; Al ve O içerikli fazlar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.51. 50SiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 7 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV) (Aynı bölgeye ait EDX spektrumu sağ üst köşede verilmiştir.)



Şekil 5.51. 50kSiC-50iB₄C-Al sisteminden iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanan numunenin 7 nolu bölgesinden alınmış EELS spektrumları: (a) Al-L kenarı (73 eV), B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (b) B-K kenarı (188 eV) ve C-K kenarı (284 eV), (c) O-K kenarı (532 eV), (d) Al-K kenarı (1556 eV) (Devam)

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

XRD ve SEM ile belirlenen fazlar ve mikro yapıdaki olası fazlar TEM teknikleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda farklı numune hazırlama yöntemleri kullanılmıştır ve FIB ile başarılı numuneler hazırlanmasına rağmen alanın dar olması nedeniyle iyon dilimleme ile numune hazırlama yönteminin daha iyi bir teknik olduğu belirlenmiştir.

SEM-EDX ve STEM-EDX teknikleriyle belirlenemeyen hafif elementleri içeren fazların kompozisyonları EELS tekniği ile belirlenmeye çalışılmıştır. Miktersal analiz için güvenilir olması için tüm elementlerin aynı kenarının kullanılması gerekir. B_4C için yapılan miktersal hesaplamada her iki element için de K kenarları kullanıldığından başarıya ulaşılmıştır. Ancak temel reaksiyon ürünü olan Al_3BC fazı için yapılan EELS analizinde Al-K (1560 eV), B-K (188 eV) ve C-K (284 eV) kenarları aynı spektrum içinde gösterilemediğinden miktersal hesaplama Al-L (73 eV), B-K (188 eV) ve C-K (284 eV) kenarları kullanılarak yapılmıştır. Bu nedenle bu faz için miktersal sonuçlar kesin bir bilgi vermemektedir. Bu sorunu çözebilmek için analizlerin dualbeam-EELS sistemleri kullanılarak yapılması gerekir. Ayrıca yapıda bulunan fazlar stokiometrik olmadığından aynı fazın yapı içindeki kompozisyon değişimleri çok fazladır. Bu nedenle fazların kompozisyonu hakkında bilgi almak için EFTEM-SI tekniği kullanılmalıdır

B_4C -Al sisteminde;

* FIB yöntemiyle hazırlanan B_4C -Al ve B_4C - Al_3BC arayüzlerinde yapılan TEM analizleri sonucunda SEM-EDX çizgi analizini destekleyecek şekilde sistemde B_4C -Al arayüzünde Al ve O içerikli bir yapının olduğu ancak SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi burada oluşan yapının parlatma sırasında aşınması nedeniyle aşınan yapının alt kısmında kalan bölge incelenebilmiştir. Burada aşınan yapının tam olarak bileşimini belirlemek için numune parlatılmadan FIB kesiti alınarak inceleme yapılabilir.

* B_4C - Al_3BC arayüzünden hazırlanan FIB kesitinde B_4C tanesine yakın bölgede Al-O-C içeren çökelti belirlenmiştir. Kimyasal olarak

oluşan yapıların içeriklerini belirlemede kullanılan EELS tekniği bize sistemde oluşan yapılarda Al ve B kenarlarının her bir yapıda farklı olduğunu göstermiştir.

SiC-B₄C-Al sisteminde;

- * İyon dilimleme ile hazırlanan numuneden yapılan EELS analizleri XRD ile belirlenmiş B₄C, Al₃BC, Si, Al, α-SiC ve Al₄C₃ fazlarının yapıda var olduğunu göstermiştir. Ancak bu fazlar sistem çok karışık olduğundan olası fazlar şeklinde nitelendirilmiştir.
- * Yapıda matrisin Al ve Si içerdiği, boyutları 500 nm'den büyük olan B₄C tanelerinin 200 nm civarında Al ve O içerikli yapılar barındırdığı, boyutları yaklaşık 200-250 nm olan B₄C tanelerinin matris içinde dağılmış olduğu ve oksit içerikli olmadığı EELS analizleri ile tespit edilmiştir.

Her iki sistem için de analitik teknikler kullanarak reaksiyon ürünlerinin belirlenmesinin yanısıra oluşan fazlar için kırınım paterni ve HREM çalışmaları yapılabilir. Ayrıca sistemde oluşan fazların ıslatma davranışına etkisinin açıklanması için üretim sürecinde Al yerine saf Al kullanıp ıslatma sağlanarak TEM incelemeleri yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Milton, G.W., “The Theory of Composites”, Cambridge Community Press, 2004.
- [2] Agarwal, B.D., Brouthman, L.J., Analyses and Performance of Fiber Composites, John Wiley & Sons, A.B.D., 1980.
- [3] Arslan, G., “Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 2001.
- [4] Baykara, T, Toy, Ç, Tekin, A; “Yüksek Teknoloji Seramikleri ve Kompozitleri”, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Nisan 1992.
- [5] Smith, W.F., Foundation of Material Science and Engineering, McGraw-Hill, A.B.D.,2001.
- [6] Yılmaz, İ. M., Sayman, O.; “Kompozit Basıncılı Tüpte Gerilme Analizi”, Doktora Tezi, D. E.Ü., Müh. Fak. Makine Müh. Bölümü, İzmir, 2005.
- [7] Onaran, K., “Malzeme Bilimi”, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 56-58, 1993.
- [8] Monteiro, N.S., “Polymer-Matrix Composites: NewFibers Offer New possibilities”, Journal of Metals, 2009.
- [9] Callister, W.D., An introduction to Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, A.B.D.,2003.
- [10] Dikici, B., Bedir,F., Altun, H., Gavgalı,M., “%40 TiC ve SiC Partikül Katkılı Metal Matrisli Kompozitlerin Potansiyodinamik ve EIS Analizleri”, IV. Makine Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi, 2007.
- [11] Boduroğlu, H., Ergün, H., “Seramik Kompozitlerde Lastik ve Sürtünmeli Köprülünen Çatlak Problemi” İ.T.Ü Dergisi, Mühendislik, 2, 64-72, 2003.
- [12] Şenel, F, Balya, B, Parnas, L,; “İleri Kompozit Zırh Malzemelerin Balistik Analizi” SAVTEK 2004, Savunma Teknolojileri Kongresi, 24-25, ODTÜ, Ankara, Haziran, 2004.
- [13] Akbulut, H., “Alümina fiber takviyeli Al-Si Metal Matrisli Kompozit Üretimi ve Mikroyapı Özellik İlişkilerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1995.

- [14] Clyne, T.W., "Metal matrix composites: matrices and processing", Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001.
- [15] Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M. S. J., "The Wettability of SiC Particles by Molten Aluminium Alloy", J. Mater. Process. Tech., 119, 324-328, 2001.
- [16] Hashim, J., Looney, L. Hashmi, M. S. J., "The Enhancement of Wettability of SiC Particles in Cast Aluminium Matrix Composites", J. Mater. Process. Tech., 119, 329-335, 2001.
- [17] Ray, S., "Casting of Composite Components", In Proceedings of the 1995 Conference on Inorganic Matrix Composites, Bangalore, India, 69-89, 1996.
- [18] Zhou, W., Xu, Z. M., "Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites", J. Mater. Process. Tech., 63, 358-363, 1997.
- [19] Warren, R., Anderson, C. H., "Silicon Carbide Fibres and Their Potential for Use in Composite Materials", Composites, 15, 101-111, 1984.
- [20] Levi, C. G., Abbaschian, G. J., Mehrabian, R., "Interface Interactions During Fabrication of Aluminum Alloy-Alumina Fiber Composites". Metall. Trans. A, 9, 697-711, 1978.
- [21] Dellanney, F., Rozen, L., Deryterre, A., "The Wetting Of Solids By Molten Metals And its Relation to the Preparation of Metal-Matrix Composites". J. Mater. Sci. Lett., 22, 1-16, 1987.
- [22] Champion, A.R., Krueger, W.H., Hartman, H.S., Dhingra, A.K., "Fiber Reinforced. Metal Matrix Composites", In Proceedings of the ICCM-2, AIME, 883, 1978.
- [23] Lewandowski, J.J., Liu, C., Hunt, W.H., "Effects of Matrix Microstructure & Particle Distribution on Fracture of an Al MMC", Mat. Sci. & Eng., 107, 241-255, 1989.
- [24] Kulkarni, A.G., Pai, B.C. & Balasubramanian, N., "The Cementation Technique for Coating Carbon Fibres", J. Mater. Sci., 14, 592-598, 1979.
- [25] Pai, B.C., Rohatgi, P.K., "Copper coating on graphite particles", Mater. Sci. Eng., 21, 161-167, 1975.
- [26] Rocher, J.P., Girot, F., Quinisset, J.M. & Naslain, R., In Proceedings of the ECCM-1, Bordeaux, France, 634, 1985.

- [27] Rohatgi, P.K., Asthana, R. & Das, S., "Solidification, Structures, And Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites", *Int. Met. Rev.*, 31, 115-139, 1986.
- [28] Krishnan, B.P., Surappa, M.K. & Rohatgi, P.K., "UPAL process: A direct Method For Producing Cast Aluminum Alloy Graphite Composites", *J. Mater. Sci.*, 16, 1209-1216, 1981.
- [29] Pai, B.C., Satyanarayana, K.G. ve Robi, P.S., "Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibres", *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 779-781, 1992.
- [30] Zyang, F., *Multi-Layer Graded Boron Carbide-Aluminum Composites*, Doktora Tezi, Purdue Üniversitesi, 2002.
- [31] Pyzik, A.J. ve Beaman, D.R., "Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B₄C/Al-derived Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 305-312, 1995.
- [32] Viala, J.C., Bouix, J., Gonzalez, G., Esnouf, C., "Chemical Reactivity Of Aluminum with Boron Carbide", *J. Mat. Scie*, 32, 4559-4573, 1997.
- [33] Halverson, D.C., Pyzik, A.J., Aksay, I.A. ve Snowden, W.E., *Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 775-80, 1989.
- [35] Pyzik, A.J., Deshmukh, U.V., Dunmead, S.D., Ott, J.J., Allen, T.L. ve Rossow, H.E., "Light Weight Boron Carbide-Aluminum Cermets", U.S. Patent 5,521,016, 1996.
- [36] Pyzik, A.J. ve Aksay, I.A., "Multi Purpose Boron Carbide-Aluminum Composite And its Manufacture via the Control Of the Microstructure", U.S. Patent 4702770, 1987.
- [37] Kalemtaş, A. , *Bazı Oksit Dışı Seramik-Alüminyum Karma Yapıların Basınçsız Emdirme Yöntemiyle Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [38] Kennedy, A.R., "The Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si-B₄C Metal Matrix Composites", *J. Materials Science*, 37, 317-323, 2002.

- [39] Hu, H.M., Lavernia, E.J., Harrigan, W.C., Kajuch, J., Nutt, S.R., "Microstructural investigation on B₄C/Al-7093 composites", *Material Science and Engineering*, A97, 94-104, 2001.
- [40] Lee, K.B., Sim, H.S., Cho, S.Y., Kwon, H., "Reaction Products of Al-Mg/B₄C Composite Fabricated by Pressureless Infiltration Technique", *Material Science and Engineering*, 227-234, 2001.
- [41] Zhang, H., Chen, M.W., Ramesh, K.T., Ye, J., Schoenung, J.M., Chin, E.S.C., "Tensile Behavior And Dynamic Failure Of Aluminum 6092/B₄C Composite", 433, 70-82, 2006.
- [42] Williams, D.B., Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, 2004.
- [43] Browning, N.D., James, E.M., Kishida, K., Arslan, I., Buban, J.P. ve Zaborac, J.A., Pennycook, S.J., Xin, Y., Duscher, G. "Scanning Transmission Electron Microscopy: An Experimental Tool For Atomic Scale Interface Science", *Adv. Mat.Sci.*, 1, 1-26, 2000.
- [44] Plitzko, J.M., Mayer, J., "Quantitative Thin Film Analysis by Energy Filtering Transmission Electron Microscopy", *Ultramicroscopy*, 78, 207–219, 1999.
- [45] Li, J., Malis, T., Dionne, S., "Recent Advances in FIB–TEM Specimen Preparation Techniques", *J. Micromech. Microeng.*, 11, 287–300, 2001.
- [46] Anonim Jeol Ürün sunumları, 2009.
<http://www.jeol.com/PRODUCTS/SamplePreparationEquipment/IonSlicer/tabid/426/Default.aspx>
- [47] Uğuz, T., "Seramik Metal Kompozitlerinin SEM-EBSD Teknikleri ile Karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [48] Ahn, C.C. ve Krivanek, O.L., "EELS atlas", Gatan, Inc., Pleasanton, CA, 1983.