

**BOR KARBÜR ESASLI VE AĞ YAPILI
SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE NİTELENDİRİLMESİ
Yüksek Lisans Tezi**

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

Eskişehir, 2016

**BOR KARBÜR ESASLI VE AĞ YAPILI
SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE NİTELENDİRİLMESİ**

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran, 2016**

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1306F144 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İrem Nur Gamze Şimşek'in "Bor Karbür Esaslı ve Ağ Yapılı Seramik-Metal Karma Malzemelerin Üretimi Ve Nitelendirilmesi" başlıklı tezi 13.06.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN
Üye	: Yrd. Doç Dr. İ. Özgür ÖZER
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Gülsüm TOPATEŞ

Prof. Dr. Nedim DEĞİRMENCİ

Enstitü Müdürü

ÖZET

BOR KARBÜR ESASLI VE AĞ YAPILI SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE NİTELENDİRİLMESİ

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2016

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Bu tez çalışmasında yüksek seramik hacim kesrine sahip, ağ yapılı B₄C esaslı seramik–metal karma malzemelerin üretimi ve nitelendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karma malzemelerin üretimi sırasında içyapı tasarımı yaklaşımıyla B₄C–Al₁₂Si karma malzemelerinde performansın artırılması hedeflenmiştir. Spark plazma sinterlemesi (SPS) yöntemi, içyapı tasarımına olanak vererek geleneksel yöntemlerle üretilen karma malzemelerden daha farklı içyapılar elde edilmesini sağlamıştır. Karma malzeme üretiminin ilk aşaması olarak; farklı tane boyut ve dağılımındaki B₄C tozlarının, farklı sıcaklıklarda (1600–2050 °C) SPS ile önşekillendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada seramik evrenin sürekli olduğu şartlar belirlenmiştir. İkinci aşamada ise farklı sızdırma sıcaklık (1000–1300 °C) ve süreleri (10 veya 60 dk) çalışılarak en uygun sızdırma şartlar belirlenmiştir. Elde edilen karma malzemelerin kimyasal ve içyapı nitelendirmeleri (XRD, kantitatif XRD, SEM), mekanik nitelendirme (sertlik, basma dayanımı, ultrasonik yöntemle inceleme) sonuçlarıyla ilişkilendirilmiştir. Buna göre, SPS yöntemi kullanılarak üretilen numunelerde elde edilen sürekli ağ yapı sayesinde, ölçülen bütün mekanik özelliklerde artış olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bor karbür, SPS, seramik–metal karma malzeme.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE BASED INTERCONNECTED CERAMIC–METAL COMPOSITES

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

Materials Science and Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, June, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

In this thesis, production of high ceramic volume content, interconnected B₄C based ceramic–metal composites was performed. During the production of composites, enhancing the performance of B₄C–Al₁₂Si with microstructure design approach was aimed. Spark plasma sintering (SPS) method provided to achieve different microstructures by enabling microstructure design. As the first stage of composite production; preforming study of B₄C powders having different particle size and distribution at different temperatures (1600–2050 °C) via SPS method was carried out. At this stage, the parameters that is required to obtain continuous ceramic phase were determined. At second stage, the optimum infiltration parameters were determined by studying different infiltration temperatures (1000–1300 °C) and times (10 or 60). Chemical and microstructural characterization (XRD, quantitative XRD, SEM) results of obtained composites were correlated with the mechanical characterization (hardness, compression test, examination with ultrasonic method) results. It was determined that measured mechanical properties have increased by using SPS method which enables to obtain interconnected microstructure.

Keywords: Boron carbide, SPS, ceramic–metal composite.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarımnda bana yol gösteren danıŐmanım Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN'a, deneysel alıŐmalarımnda bana yardımcı olan Seyfi YAMAK ve Alper INAR'a ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ailesine,

Lisans tezi arkadaŐım, ofis arkadaŐım, yakın arkadaŐım Semih ENGN'e,

Manevi destek dışında hiçbir Őey beklemememe rağmen benimle beyin fırtınası yapan, çalışmamın darboğazlarında birçok cevabı bulmamı sağlayan değerlim Cem Eren ÖZBİLGİN'e,

Yanımda olduklarını bana her zaman hissettiren aileme,

TeŐekkürlerimi sunarım.

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

29/06/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

İrem Nur Gamze ŞİMŞEK

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BAKIŞ.....	2
1.1 Malzemelerin Sınıflandırılması.....	2
1.2 Karma Malzemeler.....	4
1.2.1 Seramik-metal karma malzemeler.....	5
1.2.2 Ağ yapılı karma malzemeler.....	6
1.3 Bor Karbür	7
1.3.1 Bor karbürün kullanım alanları.....	8
1.3.2 Bor karbürün örüt yapısı.....	8
1.3.3 Bor-karbon evre çizgesi.....	9
1.3.4 Bor karbürün sinterlenmesi.....	10
1.4 Spark Plazma Sinterlemesi	13
1.5 Sızdırma.....	15
1.5.1 Basınçsız sızdırmayı etkileyen değişkenler.....	17

1.5.1.1	Yüzey kimyası.....	17
1.5.1.2	Sızdırma sıcaklığı ve süresi	19
1.5.1.3	Sızdırma ortamı.....	20
1.5.1.4	Metalin kimyasal bileşimi	20
1.6	Islatma.....	21
2.	BOR KARBÜRÜN SPARK PLAZMA SİNERLEMESİ YÖNTEMİYLE SİNERLENMESİ.....	24
2.1	Alanyazın.....	24
2.2	Gereç ve Yöntem	25
2.2.1	Gereç	25
2.2.2	Yöntem	26
2.2.2.1	Tane boyut dağılımının belirlenmesi	28
2.2.2.2	Yoğunluk ve gözenek miktarı ölçümü	28
2.2.2.3	İçyapı incelemeleri	28
2.3	Amaç ve Hipotez.....	28
2.3.1	Amaç.....	28
2.3.2	Hipotezler.....	29
2.3.2.1	Sinterleme sıcaklığının etkisi	29
2.3.2.2	Tane boyutu ve tane boyut dağılımının etkisi	29
2.3.2.3	Sinterleme şartlarının içyapıya etkisi	30
2.4	Bulgular	30
2.4.1	Sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi.....	30
2.4.2	Tane boyutu ve tane boyut dağılımının etkisi.....	31
2.4.3	Sinterleme şartlarının içyapıya etkisi.....	33
2.5	Vargılar ve Yorumlar.....	35
3.	GÖZENEKİLİ B₄C ÖNŞEKİLLERİNE BASINÇSIZ SIZDIRMA YÖNTEMİYLE METAL TAKVİYESİ.....	36

3.1 Alanyazın.....	36
3.2 Amaç ve Hipotez.....	37
3.2.1 Amaç.....	37
3.2.2 Hipotezler.....	37
3.2.2.1 Başlangıç tozlarının etkisi	37
3.2.2.2 Önşekillendirme yönteminin etkisi.....	38
3.2.2.3 Sızdırma sıcaklığı ve süresinin etkisi	38
3.3 Yöntem ve Gereç	39
3.3.1 X-ışınları difraktometresiyle kalitatif evre analizi.....	41
3.4 Bulgular	41
3.4.1 Başlangıç tozlarının etkisi.....	41
3.4.2 Önşekillendirme yönteminin etkisi	44
3.4.3 Sızdırma sıcaklığı ve süresinin etkisi.....	46
3.5 Vargılar ve Yorumlar.....	49
4. AĞ YAPILI BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELERDE OLUŞAN EVRE MİKTARLARI.....	52
4.1 Alanyazın.....	52
4.2 Amaç ve Hipotez.....	53
4.2.1 Amaç.....	53
4.2.2 Hipotez	53
4.3 Deneysel Yöntem	54
4.3.1 Eğimler oranı yöntemi.....	54
4.3.2 Mikrosertlik ölçümü.....	55
4.4 Bulgular	57
4.4.1 Eğimler oranı yöntemi.....	57
4.4.2 Mikrosertlik ölçümleri	65
4.5 Vargılar ve Yorumlar.....	66

5. AĞ YAPILI BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELER.....	68
5.1 Alanyazın.....	68
5.2 Amaç ve Hipotez.....	69
5.2.1 Amaç.....	69
5.2.2 Hipotezler.....	69
5.2.2.1 Ağ yapılı bor karbür-alüminyum seramik metal karma malzemelerin içyapıları.....	69
5.2.2.2 Ağ yapılı bor karbür-alüminyum seramik metal karma malzemelerin bazı mekanik özellikleri	69
5.3 Deneysel Yöntem	70
5.3.1 İçyapı ve mikrosertlik incelemeleri.....	70
5.3.2 Basma testleri.....	70
5.3.3 Ultrasonik yöntemle karma malzemelerin incelenmesi	70
5.4 Bulgular	71
5.4.1 Ağ yapılı bor karbür-alüminyum seramik metal karma malzemelerin içyapıları.....	71
5.4.2 Ağ yapılı bor karbür-alüminyum seramik metal karma malzemelerin bazı mekanik özellikleri.....	73
5.5 Vargılar ve Yorumlar.....	78
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
6.1 Genel Sonuçlar.....	80
6.2 Öneriler	81
KAYNAKÇA	82
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Malzemelerin sınıflandırılması [1]	2
Şekil 1.2. Sık kullanılan seramiklerin başlıca fiziksel özellikleri [3-6]	3
Şekil 1.3. Sık kullanılan seramiklerin bazı mekanik özellikleri [4, 5]	4
Şekil 1.4. Karma malzemelerin matris çeşidine göre sınıflandırılması	4
Şekil 1.5. Karma malzemelerin takviye çeşidine göre sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.6. İkincil evre ilavesiyle mekanik özelliklerin geliştirilmesi [8]	5
Şekil 1.7. İki evreli karma malzemelerde görülen 10 farklı süreklilik deseni [7].....	6
Şekil 1.8. B ₄ C'nin örüt yapısı [38]	9
Şekil 1.9. B-C evre çizgesi [50]	10
Şekil 1.10. Üretim yöntemlerinin sinterleme sıcaklığı, ulaşılan teorik yoğunluk ve ilave miktarlarına göre karşılaştırılması (PS: basınçsız sinterleme, HP: sıcak presleme, SPS: spark plazma sinterlemesi).....	13
Şekil 1.11. SPS cihazının şematik gösterimi [79]	14
Şekil 1.12. Titreşimli doğru akım ile numunenin sinterlenmesi [69]	15
Şekil 1.13. Basınçsız sızdırma düzeneği	16
Şekil 1.14. Al ve oksitlerinin Ellingham çizgeleri [88]	18
Şekil 1.15. B ₄ C-Al sisteminde temas açısının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi [94]	20
Şekil 1.16. Temas açısının şematik olarak gösterimi.....	21
Şekil 1.17. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları [94]	22
Şekil 1.18. Seramik metal karma malzemelerin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması [116]	23

Şekil 2.1. Çalışmanın üretim ve nitelendirme sürecinin akış şeması	26
Şekil 2.2. Bileşimlerin sıcaklığa bağlı değişen yoğunluk miktarları.....	31
Şekil 2.3. Kaba B ₄ C'nin tane boyut dağılımı.....	32
Şekil 2.4. İnce B ₄ C ve bileşimlerinin tane boyut dağılımı.....	32
Şekil 3.1. Basınçsız sızdırma deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.2. 1300 °C'de 1 saat sızdırma ile üretilmiş karma malzemelerdeki gözenek miktarları (*: referans yöntemle şekillendirilmiş numuneler.).....	42
Şekil 3.3. 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş a) pasifleştirme işlemi yapılmamış 100iB ₄ C, b) pasifleştirme işlemi yapılmamış 50i50kB ₄ C ve c) pasifleştirilmiş 100iB ₄ C numunelerinin XRD izleri (sızdırma işlemi 1300 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.)	43
Şekil 3.4. a) Referans yöntemle, b) 1700 °C ve c) 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş 100iB ₄ C numunelerinin XRD izleri (sızdırma işlemi 1300 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.).....	45
Şekil 3.5. 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD izleri; a) soğuk eş basınçlı presle şekillendirilmiş 100iB ₄ C, 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş b)80i20kB ₄ C, c) pasifleştirilmiş 80i20kB ₄ C, d) 40i60kB ₄ C.....	47
Şekil 4.1. Vickers sertlik hesaplamaları için kabul edilebilir Vickers izleri [139] ..	56
Şekil 4.2. Vickers sertlik hesaplamaları için uygun olmayan Vickers izleri [139]..	56
Şekil 4.3. Vickers izinden tokluk hesaplamasında kullanılan uzunluklar.....	57
Şekil 4.4. B ₄ C'ye ait referans eğrileri.....	59
Şekil 4.5. Al'ye ait referans eğrileri.....	60
Şekil 4.6. 50i50kB ₄ C-Al karma malzemelerine ait analiz eğrileri	62
Şekil 4.7. Kantitatif XRD analizi yapılan 50i50kB ₄ C-Al karma malzemelerine ait XRD izleri; a) SPS ile 1850 °C'de, b) soğuk eşbasınçlı presleme ile 300 MPa'da önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemi gerçekleştirilmiş numuneler.....	64

- Şekil 5.1.** Farklı önşekillendirme yöntemiyle üretilmiş numunelerin basma gerilmesi-basma gerilmesi grafikleri..... **74**
- Şekil 5.2.** Farklı önşekillendirme yöntemleriyle üretilmiş numunelerin basma gerilmesi değerleri **75**
- Şekil 5.3.** Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan Poisson oranı değerleri..... **76**
- Şekil 5.4.** Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan esneklik modülü değerleri..... **77**
- Şekil 5.5.** Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan kayma modülü değerleri **77**
- Şekil 5.6.** Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan yığın modülü değerleri **78**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Al'nin bazı özellikleri [2].....	2
Çizelge 1.2. B ₄ C'nin bazı genel, fiziksel ve mekanik özellikleri [29, 30]	7
Çizelge 1.3. Alanyazında B ₄ C'nin sinterlenmesiyle ilgili yapılmış çalışmalar [53, 63-76].....	12
Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan toz bileşimleri	27
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan sinterleme değişkenleri	28
Çizelge 2.3. Nispeten daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda üretilmiş numunelerin yoğunlukları.....	32
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan alüminyum alaşımının içeriği [136].....	39
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan sızdırma değişkenleri	40
Çizelge 3.3. Pasifleştirilmiş tozlarla 1300 °C'de sızdırılmış numunelerin gözenek miktarları	42
Çizelge 3.4. 1150 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin gözenek miktarları	46
Çizelge 4.1. Referans eğrileri için kullanılan kütle ve şiddet oranları.....	58
Çizelge 4.2. Kontrol eğrileri için kullanılan kütle ve şiddet oranları	61
Çizelge 4.3. Karışımın ve referans eğrisi kullanılarak hesaplanan kütle oranları..	61
Çizelge 4.4. Farklı önşekillendirme yöntemiyle üretilmiş 50i50kB ₄ C-Al karma malzemelerindeki evre miktarları.....	63
Çizelge 4.5. Kantitatif XRD analiziyle evre miktarları bulunan numunelerin evre miktarları ve sertlik değerleri	66
Çizelge 5.1. B ₄ C-Al numunelerinin sertlik değerleri	73
Çizelge 5.2. Basma testi numune bilgileri ve basma gerilmesi değerleri.....	75
Çizelge 5.3. Ultrasonik yöntemle incelenmiş numunelerin üretim bilgileri	75

Çizelge 5.4. Ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan Poisson oranı, esneklik, kayma ve yığın modülü değerleri	76
--	-----------

GÖRSELLER DİZİNİ

- Görsel 2.1.** Sairam'ın çalışmasında kısmi sinterlenmiş ve "ağsı" olarak tanımlanmış B₄C SEM görüntüsü [122] **24**
- Görsel 2.2.** Pyzik'in çalışmasında a) 1900 °C'de, b) 2225 °C'de 30 dakika süreyle sinterlenerek elde edilmiş seramik önşekilleri [123] **25**
- Görsel 2.3.** Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) kaba B₄C, b) ince B₄C **26**
- Görsel 2.4.** 2050 °C'de 10 dakika süreyle sinterlenmiş a) kaba B₄C ve b) ince B₄C'nin SEM görüntüleri **33**
- Görsel 2.5.** SPS yöntemiyle farklı sıcaklıklarda kısmi sinterlenmiş 50i50kB₄C numunesinin SEM görüntüleri; a)1700 °C (K.Y.:%72), b) 1850 °C (K.Y.:%76), c) 1900 °C (K.Y.: %79) **34**
- Görsel 2.6.** a) 1800 (K.Y.:%71) ve b) 1900 °C (K.Y.:%83)'de kısmi sinterlenmiş 100iB₄C numunelerinin SEM görüntüleri **35**
- Görsel 3.1.** 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş a) 80i20kB₄C, b) 100iB₄C ve c) pasifleştirilmiş 100iB₄C numunelerinin SEM görüntüleri **44**
- Görsel 3.2.** a) Referans yöntemle, b) 1800 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 80i20kB₄C-Al numunesinin SEM görüntüleri **46**
- Görsel 3.3.** a) 1150 °C'de 10 dakika sızdırılmış, b) pasifleştirilmiş tozlarla 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırılmış, c) 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat sızdırılmış 80i20kB₄C-Al numunelerinin SEM görüntüleri **48**
- Görsel 3.4.** 1000 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler **49**
- Görsel 3.5.** 1100 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler **49**
- Görsel 3.6.** 1100 °C'de sızdırma işlemine tabi tutulmuş 100iB₄C numunesinin SEM görüntüleri **49**
- Görsel 4.1.** a) Referans yöntemle, b) 1850 °C'de SPS ile önşekillendirme yapılmış 50i50kB₄C-Al numunelerinin SEM görüntüleri **65**
- Görsel 4.2.** Vickers iz örnek görüntüleri a) Ölçümü alınan iz, b ve c) ölçümü alınmayan iz **65**

Görsel 4.3. Rockwell izleri a) kullanılan izler, b) kullanılmayan izler	66
Görsel 5.1. Pyzik'in çalışmasında farklı sinterleme şartlarında elde edilmiş içyapı görüntüleri a) ön sinterleme olmadan, b) 2150 °C'de ve c) 2225 °C'de ön sinterlenip ve 1180 °C'de 30 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler [123]	68
Görsel 5.2. a) Referans yöntemle, b) 1850 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 100iB ₄ C–Al numunelerinin SEM görüntüleri (1300 °C'de 1 saat sızdırma işlemi uygulanmıştır.)	72
Görsel 5.3. 1850 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 50i50kB ₄ C–Al numunesinin a) parlatılmış yüzey, b) kırık yüzey SEM görüntüleri (1300 °C'de 1 saat sızdırma işlemi uygulanmıştır.)	72
Görsel 5.4. a) 1300 °C'de 1 saat, b) 1150 °C'de 10 dakika sızdırma işlemiyle üretilmiş 80i20kB ₄ C–Al numunelerinin SEM görüntüleri.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	: izin köşegen uzunluğunun yarısı (cm)
b	: V_s/V_1
c	: çatlak uzunluğu (cm)
E	: Esneklik modülü (Pa)
EDX	: Enerji saçılımlı X-ışını spektrometresi
F	: uygulanan yük (kg)
G	: Kayma modülü (Pa)
HV	: Vickers sertliği (GPa)
K	: Yığın modülü (Pa)
k	: sabit
K_{IC}	: Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})
P	: Basınç (atmosfer)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık (°C)
t	: Zaman
V₁	: Boyuna ses hızı (m/s)
V_s	: Enine ses hızı (m/s)
ΔG	: Gibbs enerjisi (kJ/mol)
Θ	: denge temas açısı
φ	: sabit
σ	: Poisson oranı
γ_{KS}	: katı/sıvı arayüzey erkesi
γ_{KG}	: katı/gaz arayüzey erkesi
γ_{SG}	: sıvı/gaz arayüzey erkesi

GİRİŞ

“İyi bir savaş veya kötü bir barış hiç olmamıştır.” (B. Franklin)

Tarih boyunca, toplumların savaş halinde olmadan yaşadıkları görülmemiştir. Savaş kimin haklı olduğuna değil, kimin güçsüz olduğuna karar vermektedir. Günümüzde güçsüz olan tarafların, hızla gelişen teknolojiyi yakalayamamış taraflar olmaları manidardır. Savaşlar hiçbir zaman engellenememiştir fakat insanların savaşlardan en az hasarla çıkabilmelerini sağlamak, ancak ve ancak savunma sanayiinin gelişmesiyle mümkündür. Zırh malzemelerindeki gelişme, her seferinde yeni ve daha güçlü silahlarla yapılan saldırılara karşı güç dengesinin bozulmasının tek yoludur.

Gerek insan gerekse araç zırhlarında hafiflik, büyük önem taşımaktadır. Yıllardır kullanılagelmiş çelik ve alüminyum zırhlarının artan balistik tehditleri engelleyebilmeleri için ise kalınlıklarının arttırılması gerekmektedir. Bu da zırhların daha ağır olmasına sebep olmaktadır. Metalik zırhlardan çok daha hafif ve balistik dayanımı daha yüksek olan seramikler ve seramik esaslı malzemelerin zırh malzemesi olarak kullanımı, bu soruna çözüm olarak kullanılmaktadır.

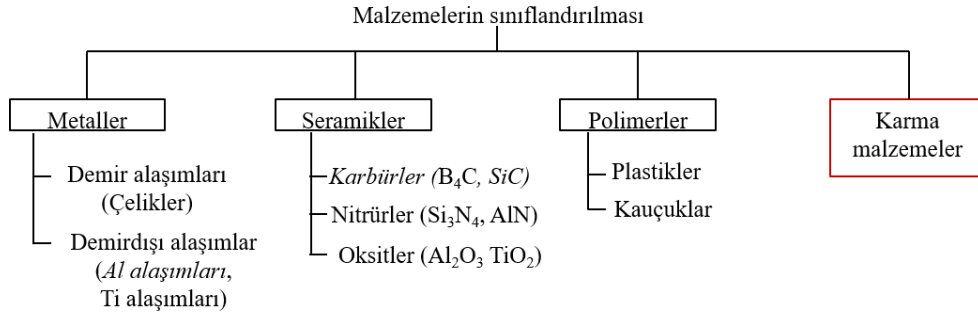
İçerdiği metal evreden dolayı seramik-metal karma malzemeler (kompozitler), yekpare seramiklere göre daha yüksek tokluğa sahiptirler. Seramik-metal karma malzemelerin bu özelliği, yekpare seramiklerden daha yüksek balistik başarımlar göstermelerini sağlamaktadır. Bir zırh malzemesinden beklenen mekanik özellikleri de sağladıklarından, seramik-metal karma malzemeler bu alanda ön plana çıkmaktadırlar.

Bu çalışma, gelişmekte olan seramik-metal zırh malzemelerinin araştırılması, üretimi ve geliştirilmesi konusunda alanyazına katkı yapmasının yanı sıra, milli savunma sanayiinin gelişimi ve bu konudaki dışa bağımlılığın azaltılmasına katkıda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bölüm 1’de genel bilgiler kısaca verildikten sonra, Bölüm 2’de sızdırmanın gerçekleştirileceği gözenekli seramik önşeklin üretimi açıklanmıştır. Üretilen gözenekli seramik önşekillere metal sızdırma işlemi ise detaylı olarak Bölüm 3’te anlatılmaktadır. Bölüm 4’te karma malzemelerdeki evre miktarlarını belirleme yöntemi üzerine yapılan çalışma sunulurken, üretilen karma malzemelerin mekanik özelliklerinin incelemeleri Bölüm 5’te sunulmuştur.

1. GENEL BAKIŞ

1.1 Malzemelerin Sınıflandırılması

Katı malzemeler, atomik yapı ve kimyasal özelliklerine göre metaller, seramikler ve çoğuzlar (polimerler) olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar (Şekil 1.1). Bu üç grubun da özelliklerini tam olarak yansıtmadığı karma malzemeler de, dördüncü malzeme grubu olarak tanımlanmıştır [1].



Şekil 1.1. Malzemelerin sınıflandırılması [1]

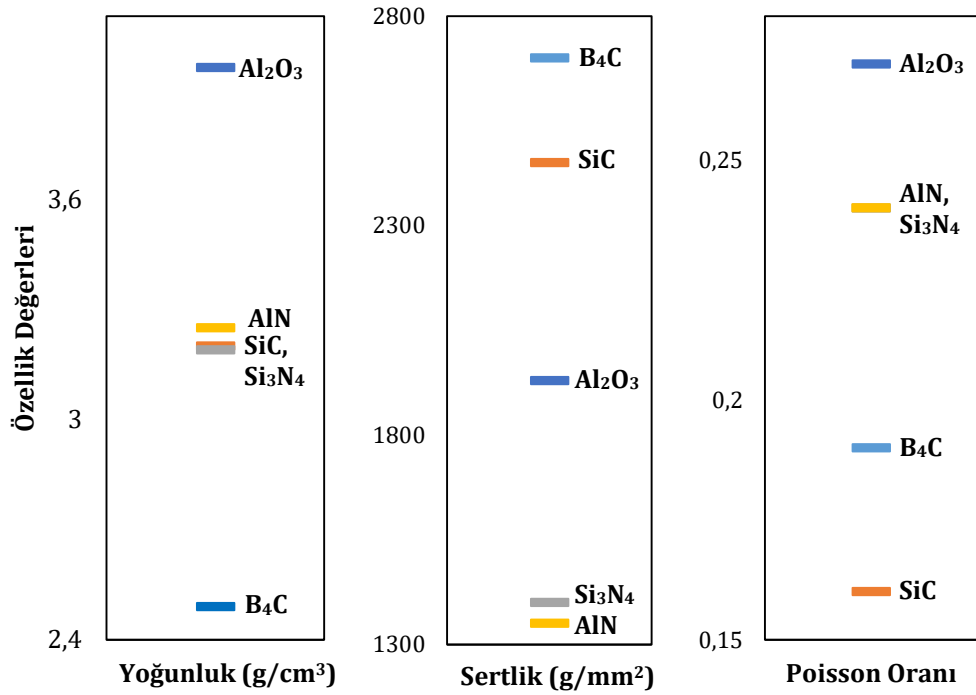
Metaller, bir ya da daha fazla metalik element içeren ya da az miktarlarda metal olmayan element içeren malzemelerdir. Metallerde ve alaşımlarında bulunan atomlar düzenli halde bulunurlar [1]. Metaller alaşımlandırılarak birçok farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Alüminyum (Al) ve alaşımları; işlenebilirlik, ulaşılabilirlik, diğer metallere nazaran düşük yoğunluk, iyi mekanik özellikleri sebebiyle otomotiv, beyaz eşya, elektronik, havacılık ve uzay gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan ve sıklıkla tercih edilen metal grubudur (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Al'nin bazı özellikleri [2]

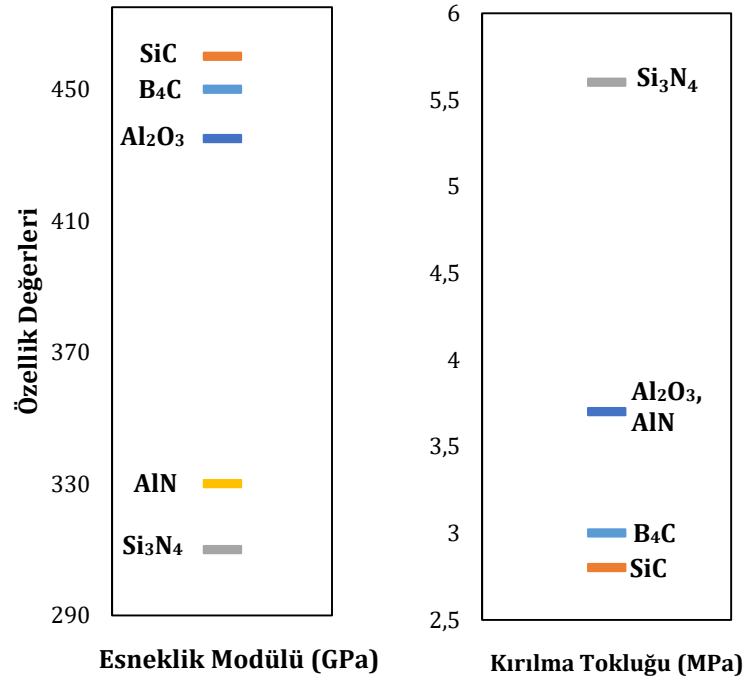
Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	2,7
Esneklik Modülü (GPa)	70
Mukavemet (MPa)	290
Akma Mukavemeti (MPa)	30
Isıl İletkenlik (W/m°C)	237

Seramikler, metal ve metal olmayan elementlerden oluşan inorganik malzemelerdir. Geleneksel seramik olarak adlandırılan seramik grubu günlük hayatta kullanılan sağlık gereçleri ve vitrifiye malzemeleri kapsarken, ileri seramik

olarak gruplandırılan, kritik ve özel uygulamalar için kullanılan seramik malzemeler gün geçtikçe önem kazanmaktadır. İleri seramik malzemeler olarak sayılabilecek karbür, nitrür ve oksitler göreceli olarak düşük yoğunluğa sahiptirler ve yüksek sıcaklıklarda yüksek başarımlar göstermektedirler. Başlıca fiziksel ve mekanik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) B_4C , düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve iyi mekanik özellikleriyle diğer ileri seramiklere göre daha yüksek başarımlara sahiptir.



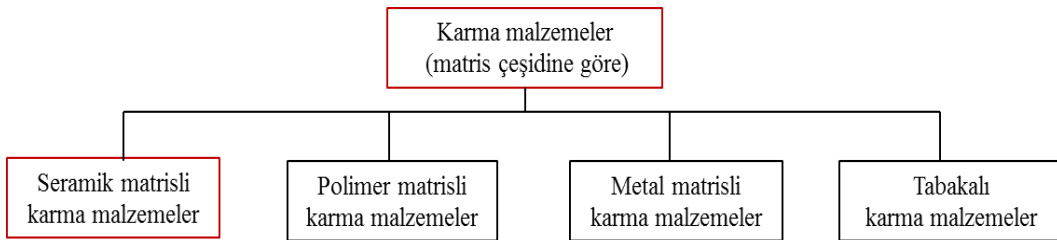
Şekil 1.2. Sık kullanılan seramiklerin başlıca fiziksel özellikleri [3-6]



Şekil 1.3. Sık kullanılan seramiklerin bazı mekanik özellikleri [4, 5]

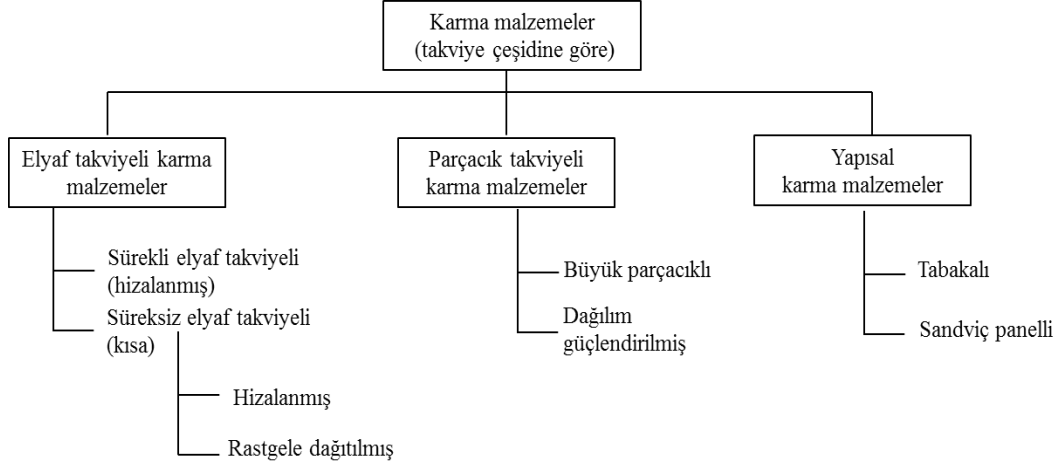
1.2 Karma Malzemeler

Karma malzemeler, en az iki farklı malzemenin özel yöntemlerle birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Malzemenin yeterli gelmeyen özelliklerini iyileştirme yaklaşımıyla üretilen karma malzemeler, günümüzde yüksek başarımlı gerektiren uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedirler. Karma malzemeler matris ve takviye olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Karma malzemelerin sınıflandırılması iki şekilde yapılabilmektedir. Karma malzemenin içerdiği matrisin türüne göre yapılan sınıflandırmada karma malzemeler seramik, polimer, metal matrisli ya da tabakalı karma malzemeler olarak adlandırılırlar (Şekil 1.4).



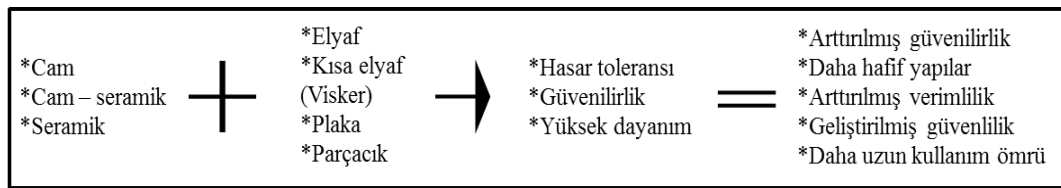
Şekil 1.4. Karma malzemelerin matris çeşidine göre sınıflandırılması

Takviye çeşidine göre sınıflandırılan karma malzemelerin ise takviye çeşidinin boyutunun göz önünde bulundurulmasıyla sınıflandırılabilirdiği söylenebilir. Bu sınıflandırma çeşidinde karma malzemeler, elyaf takviyeli, parçacık takviyeli ve yapısal karma malzemeler olmak üzere üç ana grupta incelenir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Karma malzemelerin takviye çeşidine göre sınıflandırılması [1]

Karma malzemelerin tasarımı ve üretimi malzemelerin mekanik, elektriksel ve manyetik özelliklerinin ihtiyaca göre düzenlenmesine olanak verir. Birçok uygulama için tek evrenin yeterli olmayan özellikleri, iki evrenin çeşitli süreklilik desenlerine göre sentezlenmesiyle geliştirilebilir [7]. Karma malzemelerin üretim mantığı, Şekil 1.6'da özetlenmiştir.



Şekil 1.6. İkincil evre ilavesiyle mekanik özelliklerin geliştirilmesi [8]

1.2.1 Seramik-metal karma malzemeler

Seramik malzemeler yüksek sertlikleri, yüksek sıcaklık dayanımları ve hafiflikleri dolayısıyla birçok uygulamada tercih edilen malzemelerdir. Öte yandan, karmaşık örüt yapıları ve süreksizliklerinden dolayı düşük çekme gerilmeleri ve çarpma yükleri, metaller gibi yoğruk şekil değiştirme davranışı göstermemeleri, mekanik ve ısıl şok dayanımlarının düşük olması, düşük kırılma tokluğuna sahip olmaları ve kırılganlıkları sebebiyle kullanım alanları sınırlanmaktadır. Karma

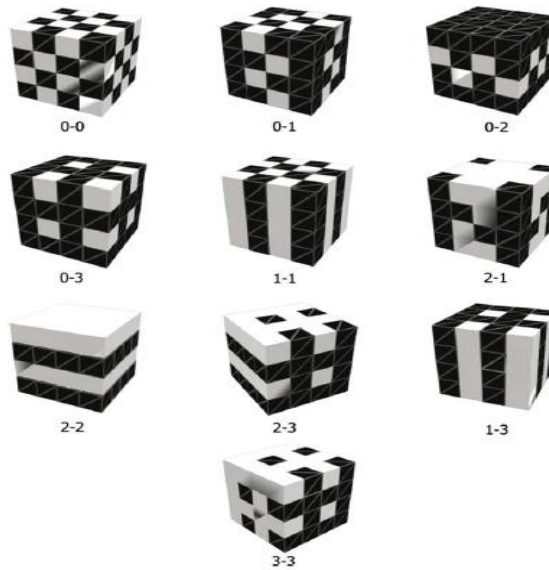
malzeme yaklaşımıyla seramik malzemeleri metalik malzemelerle takviyelendirme çalışmaları, özellikle savunma ve havacılık sanayii için seramik malzemelerin kullanım alanlarının genişletilmesine olanak vermektedir.

Seramik matrisli karma malzemeler, seramik, cam–seramik ya da cam matrislerinin sürekli elyaf, kısa elyaf, parçacık veya plaka şeklindeki ikincil evre ile takviyelendirilmesiyle oluşturulur. İyi bir seramik matrisli karma malzemede takviye evresi matrisle, nihai ürün matrisin ve takviye malzemesinin özelliklerinden daha yüksek özelliklere sahip olacak şekilde uyum içinde etkileşir [9-16].

Seramik–metal karma malzemelerde seramik hacim kesri arttıkça aşınma direnci ve yüksek sıcaklık mukavemeti de artmaktadır. Düşük hacim kesirlerinde takviye malzeme içeren karma malzemelerin üretilebilmesi için çok sayıda farklı teknik uygulanabilmektedir. Ancak, yüksek seramik hacim kesrine sahip yoğun karma malzemelerin üretilebilmesi için; önceden şekillendirilmiş gözenekli seramik peletlere metalin sızdırılması, kullanılabilecek tek yöntemdir [17, 18]. Sızdırma yöntemi, Bölüm1.5’te incelenecektir.

1.2.2 Ağ yapılı karma malzemeler

Karma malzemelerin içerdiği evrelerin sürekliliğine göre oluşturulmuş karma malzeme sistemleri, ilk kez Newnham tarafından önerilmiştir [19]. İki evreli sistemde, evrelerin üç boyuttaki sürekliliğine göre 10 farklı birleşimi bulunmaktadır (Şekil 1.7) [7].



Şekil 1.7. İki evreli karma malzemelerde görülen 10 farklı süreklilik deseni [7]

Ağ yapılı (3-3, interpenetrating) karma malzemeler; iki farklı evrenin iç içe geçtiği bir karma malzeme türüdür. Ağ yapılı içyapıya sahip karma malzemelerin özelliklerinin üç boyutta da sürekli olması beklenmektedir.

Alanyazın çalışmaları incelendiğinde ağ yapılı karma malzemelerle ilgili çalışmaların daha çok metal matrisli karma malzemeler üzerine yapıldığı görülmektedir. Ağ yapının aşınma direnci [20, 21], gerinme oranı ve balistik başarımları [22], mekanik ve ısı [23-26] özelliklerine etkileri incelenmiştir. Chang ve arkadaşlarının [20] yaptığı çalışmada ağ yapılı Al (Mg)/ Al₂O₃ karma malzemeler, yüksek gözenekli Al₂O₃ altlıklara basınçsız sızdırma yöntemiyle Al (Mg) metalinin takviyelendirilmesiyle üretilmiştir. Ağ yapısına sahip olmayan numunelerle karşılaştırıldığında, bu yöntemle üretilmiş numunelerin aşınma dirençlerinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

1.3 Bor Karbür

Metalik olmayan sert malzemeler (B₄C, SiC, Si₃N₄, kübik BN) arasında önemli bir yere sahip olan bor karbür ilk defa 1858 yılında keşfedilmiştir [27]. Daha sonra 1883 yılında Joli B₃C'yi, Moissan da 1894 yılında B₆C'yi üretmeyi başarmışlardır. B₄C'nin stokiyometrik olarak üretilmesi ise ilk kez 1934 yılında gerçekleştirilebilmiştir [28]. B₄C'nin başlıca özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir. B₄C'nin diğer malzemelerle karşılaştırılması, Bölüm 1.1'de gösterilmiştir. Buna göre B₄C, birçok kritik uygulamada kullanım potansiyeline sahip bir seramik malzemedir.

Çizelge 1.2. B₄C'nin bazı genel, fiziksel ve mekanik özellikleri [29, 30]

Özellik	Değer
Ergime Sıcaklığı (°C)	2450
Yoğunluk (g/cm ³)	2,51
Sertlik (Knoop 0.3, GPa)	23,7
Esneklik Modülü (GPa)	462
Poisson Oranı	0,19
Gerilme Mukavemeti (MPa)	155
Eğme Mukavemeti (MPa)	375
Kırılma Tokluğu (Mpa.m ^{1/2})	3,20

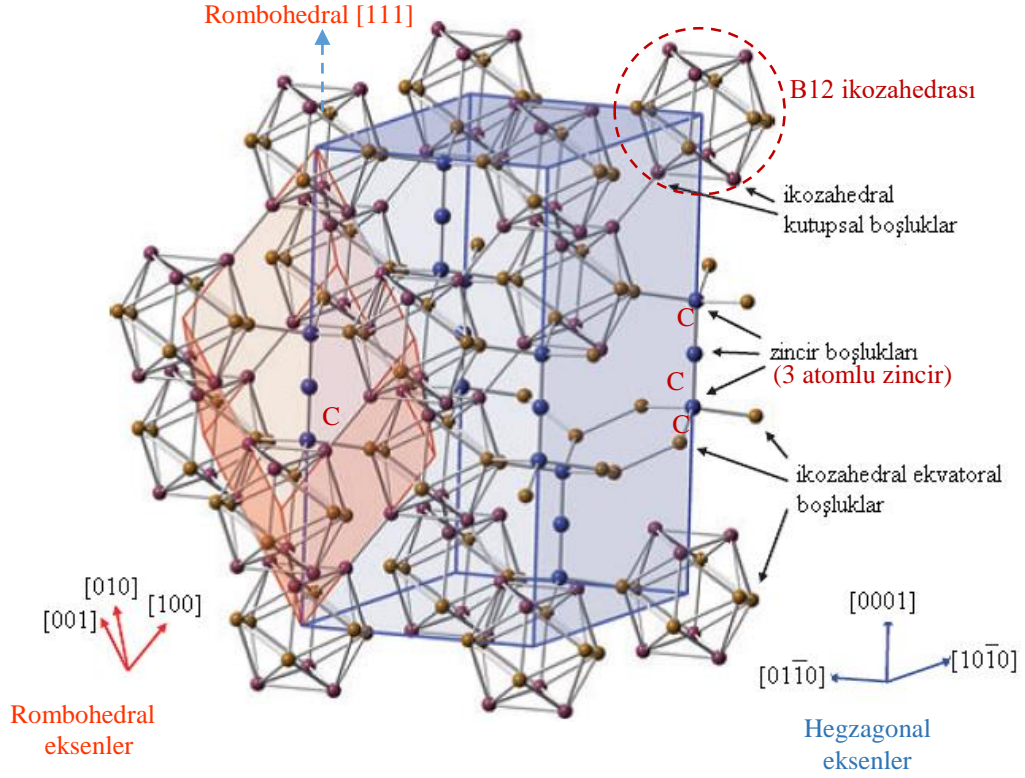
1.3.1 Bor karbürün kullanım alanları

B₄C, gelişmiş tribolojik ve mekanik uygulamalarda kullanılan gözde bir seramik malzemedir. Özellikle hafif zırh malzemesi olarak kullanımı üzerine geniş ve ayrıntılı çalışmalar yapılmaktadır. Bunun dışında aşındırıcı malzeme ve/veya aşınmaya dirençli bileşenlerin üretiminde sıkça kullanılmaktadır [31-35]. Ayrıca, yüksek nötron soğurma kesit alanına sahip olduğundan (600 barn, 1 barn=10⁻²⁴ cm²[36]), nükleer uygulamalar için de cazip bir malzemedir [37]. Silisyum karbür gibi, B₄C de elektronik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip yüksek sıcaklık yarı iletkenidir [38]. Belirtilen son iki uygulama bu malzemenin birincil tercih sebebi olmamasına karşın B₄C, kullanım sırasında gösterdiği yapısal bütünlük, yüksek başarımlı ve sahip olduğu yüksek mekanik özellikleri dolayısıyla tercih edilmektedir [39].

1.3.2 Bor karbürün örüt yapısı

B₄C'nin örüt yapısı, 1943 yılından beri bilinmektedir [40]. Alanyazında da B₄C'nin örüt yapısıyla ilgili ayrıntılı araştırma ve tartışmalar mevcuttur [35, 36, 41-46]. B₄C'nin birim hücresi; ($R\bar{3}m$) uzay grubunun rombohedral kafesinin üst kısmında 12 atomdan oluşan yirmiyüzlü (ikozahedra) ve bunları (111) rombohedral ekseninde birbirine bağlayan 3 atomlu zincirden oluşmaktadır. Bu yapı aynı zamanda, basit olmayan hegzagonal birim hücrenin [0001] yönünün [111] rombohedral eksenine karşılık geldiği durumla da tanımlanabilir (Şekil 1.8).

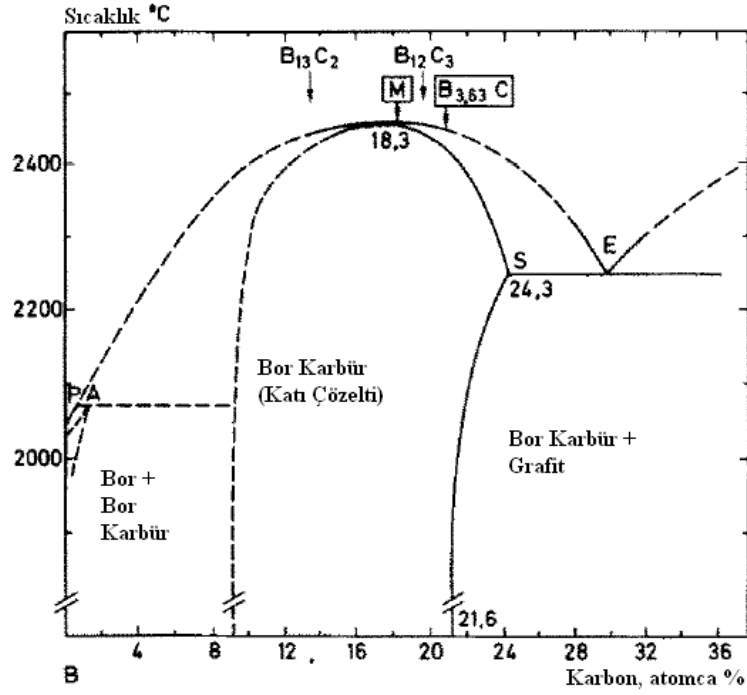
Şekil 1.8'de rombohedral örüt yapısı ve rombohedral eksenler kırmızı, hegzagonal örüt yapısı ve hegzagonal eksenler mavi renkle gösterilmiştir. Elementer borun (B) çeşitli boyutlarda kafes yapıları oluşturmasının sebebi, B₄C yapısındaki yirmiyüzlüdür [38].



Şekil 1.8. B_4C 'nin örüt yapısı [38]

1.3.3 Bor-karbon evre çizgesi

B_4C 'nin keşfi sürecinde birbiriyle çelişen B-C evre çizgesi önerilerinden sonra [29, 47] Elliot ve Kieffer [48, 49], geniş bir çözelti aralığı (atomca % 8–20) ve 2400 °C'de atomca %28 C'li ötektik nokta içeren B-C evre çizgesi önermişlerdir. Nispeten yeni çalışmalar olan Thevénot ve Beauvy'nin [50, 51] çalışmaları sonucunda oluşturdukları evre çizgesi (Şekil 1.9), Elliot ve Kieffer'in çalışmalarına benzer niteliktedir.



Şekil 1.9. B-C evre çizgesi [50]

1.3.4 Bor karbürün sinterlenmesi

Yoğun B_4C seramikleri üretmek üzere kullanılan başlıca sinterleme yöntemleri basınçsız sinterleme (PS), sıcak presleme (HP), gaz basınçlı sinterleme (GPS) ve spark plazma sinterlemesidir (SPS). İçerdiği yüksek kovalent bağ miktarı, düşük plastikliği ve yüksek tane sınırı kayması dayanımı sebebiyle, stokiyometrik B_4C 'nin sinterlenmesi oldukça zordur.

Sıcak presleme ile basit şekilli yekpare B_4C malzemeler ancak ve ancak 3 μm 'den küçük tane boyutundaki saf tozun vakum ortamında yüksek sıcaklık (2100–2200 $^{\circ}C$) ve 30–40 MPa basınçta 15–45 dakika süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilebilmektedir [51]. Mg, Al, B, Fe, Co, Ni, Cu, ZrO_2 , TiO_2 gibi katkıları yoğunlaştırma sıcaklığını 1750–1900 $^{\circ}C$ 'ye kadar düşürebilir ve tane büyümesini engelleyebilmektedir [52]. Zorzi ve ark. %4 TiB_2 ilavesi ile aşınma dayanımını düşürmeden, ilavesiz B_4C seramiklerine nazaran daha yüksek sertliğe sahip B_4C seramikleri üretebilmişlerdir [53]. Ayrıca bu çalışmada B_4C 'nin basınçsız sinterlenmesi için en uygun sinterleme ilavesinin karbon olduğu belirtilmektedir. Karbon, yüzeylerarası malzeme taşınımını engelleyici özellik göstermekte ve böylece tane sınırları ve/veya latis difüzyonu ile gerçekleşen yoğunlaşma mümkün olmaktadır [54]. Dole ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da B_4C 'nin

sinterlenmesinde karbonun tane büyümesini engellediği ve B₄C'nin içerdiği oksitli bor bileşiklerindeki oksijenin aktivitesini yok ettiğini ve/veya kontrol ettiği vurgulamaktadır [55].

Alanyazında B₄C'nin sinterlenmesi üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 1.3'te özetlenmektedir. Buna göre, basınçsız sinterlemeyle 2250 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ulaşılan yoğunluklara, SPS yöntemiyle çok daha düşük sıcaklıklarda (1650 °C) ulaşılabilmektedir. Ayrıca SPS yönteminin, sinterleme ilavesi olmadan yüksek yoğunluklara ulaşma olanağı sunduğu da görülmektedir. Bazı uygulamalarda sinterleme ilaveleri nihai ürünün mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [56]; daha fazla tane büyümesine ve/veya tam yoğun numunelerin üretimine olanak vermeyebilmektedir. Ayrıca sinterleme ilaveleri genellikle nadir toprak oksitleri olduğundan, pahalı malzemelerdir. Bu sebeplerden dolayı sinterlenmesi zor olan malzemeleri sinterleyebilmek için genellikle olabildiğince az sinterleme ilavesinin kullanımı –mümkünse kullanılmaması– tercih edilmektedir. SPS yöntemiyle, düşük gözenek miktarına sahip (< %2) B₄C seramiklerinin ve karma malzemelerinin sinterleme ilavesi kullanmaksızın üretilebildiği bilinmektedir [56-62].

Alanyazından derlenen bilgiler ışığında, SPS yöntemiyle sinterleme ilavesi olmadan bile, daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklara ulaşılabildiği görülmektedir (Şekil 1.10). Basınçsız sinterleme yöntemi, basit olmayan şekillerin üretilebilirliği ve uygulama kolaylığı sebebiyle düşük yoğunlukların yeterli olduğu uygulamalar için önerilebilecek bir yöntemdir. Sıcak presleme ve SPS yöntemi, basınçsız sinterlemeye nazaran daha maliyetli üretim yöntemleridir ancak kritik parçalar ve yapısal uygulamalarda sağladığı yüksek yoğunluk ve mekanik özellikler, bu üretim yöntemlerini gerekli kılan özelliklerdir. SPS yöntemi, sıcak presleme yöntemine göre uygulaması daha kolay olan bir yöntemdir.

Sinterleme sırasında çok kısa sürelerde yüksek sıcaklıklara çıkılması ısıl yön türevi (gradyanı) oluşturduğundan, SPS yöntemiyle büyük ve karmaşık şekilli parçaların üretilmesi henüz mümkün görünmemektedir. Ancak, 7 cm çapına kadar numune üretilebileceği, cihazı üreten firmalar tarafından bildirilmiştir.

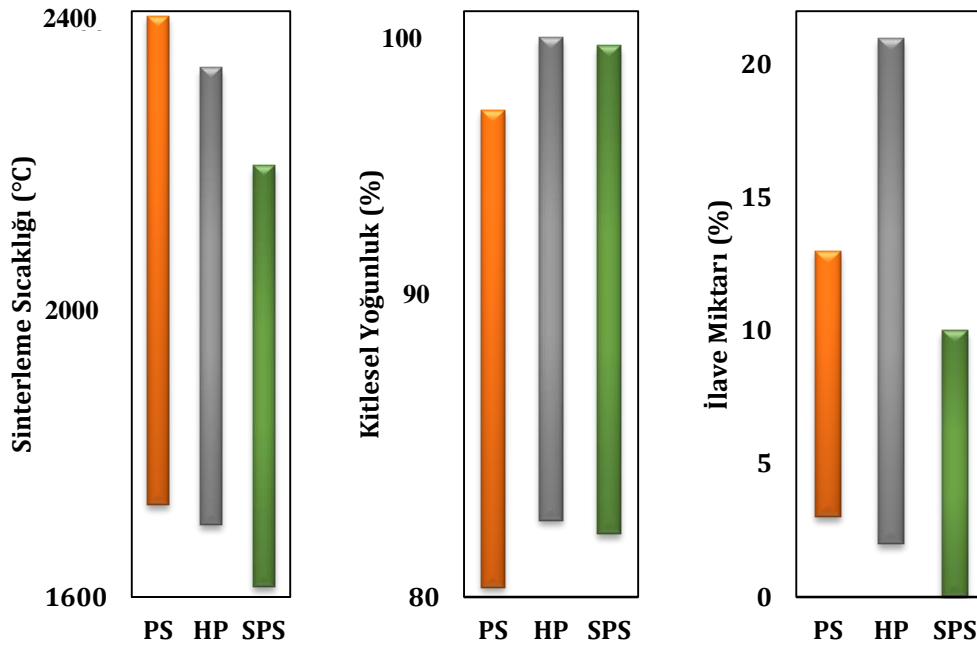
Çizelge 1.3. Alanyazında B_4C 'nin sinterlenmesiyle ilgili yapılmış çalışmalar [53, 63-76]

Tane Boyutu (μm)	İlave	İlave Oranı*	Yöntem	Üretim Koşulları			Y.O. (% X.Y.)	Ref.
				T ($^{\circ}\text{C}$)	t (dk)	P (MPa)		
1,3	Al	4	PS	2050	60	-	94	[63]
0,5	ZrO ₂	5		2275	60		93	[71]
1		10		2275	60		95,3	[73]
3	C	4		2250	120		97,7	[53]
0,84		3		2280	30		97	[72]
0,5	TiB ₂	5		2375	60		82	[71]
1,33		10		2150	60		95	[64]
3		4		2250	120		95,4	[53]
0,9	Al ₂ O ₃	3		2150	15		96	[69]
3 – 5	Al ₂ O ₃	5,3		HP	2150		75	35
1,3		2,5	2100		60	30	99	[67]
0,35 – 1,5	Al, Al ₂ O ₃	2, 5	2100		30	35	99	[75]
1 – 2	Al	2	2227		5	30	98	[68]
1	TiB ₂	19	1950		3,6 ⁺	30	97,5	[76]
1,1	Al ₂ O ₃	5	1750		5	50	98,7	[65]
5		4	1700	6	35	98,8	[70]	
0,7		10	1900	2	30	99	[66]	
0,3		3	1650	5	32	97,7	[77]	
0,8	TiB ₂	5	1800	5	50	98,4	[57]	
<2	Fe	5,5	2000	2	32	93	[78]	
<800	-		SPS	2050	6	32	98	[61]
0,5				1700	3	75	100	[56]

(*: kütlece %, PS: Basıncsız sinterleme, HP: Sıcak presleme, SPS: Spark plazma sinterlemesi, Y.O.: Yoğunluk oranı, %X.Y.: % X-ışını yoğunluğu.)

Şekil 1.10'da, Çizelge 1.3'te verilen veriler ışığında sinterleme yöntemlerinin sinterleme sıcaklığı, ulaşılan yoğunluk ve kullanılan ilave miktarlarına göre karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre, basıncsız sinterleme yöntemi gerek

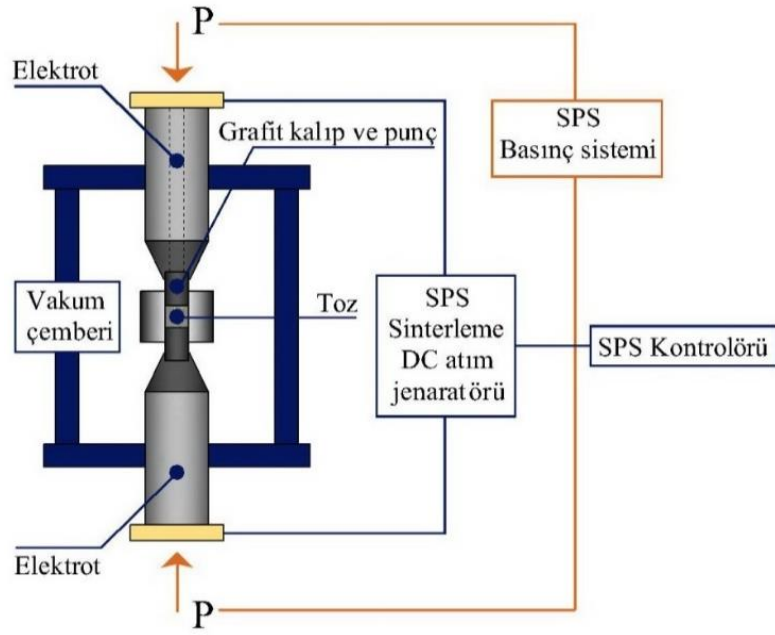
kullanılan sinterleme sıcaklığı, gerekse ulaşılabilen yoğunluk bakımından sıcak presleme ve SPS yöntemlerinin gerisinde kalmıştır. Bu yöntemin, ekonomik etkenin daha önemli olduğu uygulamalarda kullanılmasının daha uygun olabileceği düşünülmektedir. Sıcak presleme ve SPS yöntemleri ise kullanılan ilave miktarı açısından farklılık göstermektedir. SPS yönteminde, sıcak presleme yöntemine göre çok daha az sinterleme ilavesi kullanıldığı görülmektedir. Sinterleme ilavelerinin yüksek yoğunluklara ulaşma imkanı sağlamanın yanında, mekanik özelliklere olumsuz etki edebileceğinden daha önce bahsedilmiştir. Bu bağlamda, SPS yöntemiyle, sıcak presleme yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda daha iyi mekanik özelliklere sahip B₄C seramikleri üretilebileceği görülmektedir.



Şekil 1.10. Üretim yöntemlerinin sinterleme sıcaklığı, ulaşılan teorik yoğunluk ve ilave miktarlarına göre karşılaştırılması (PS: basınçsız sinterleme, HP: sıcak presleme, SPS: spark plazma sinterlemesi)

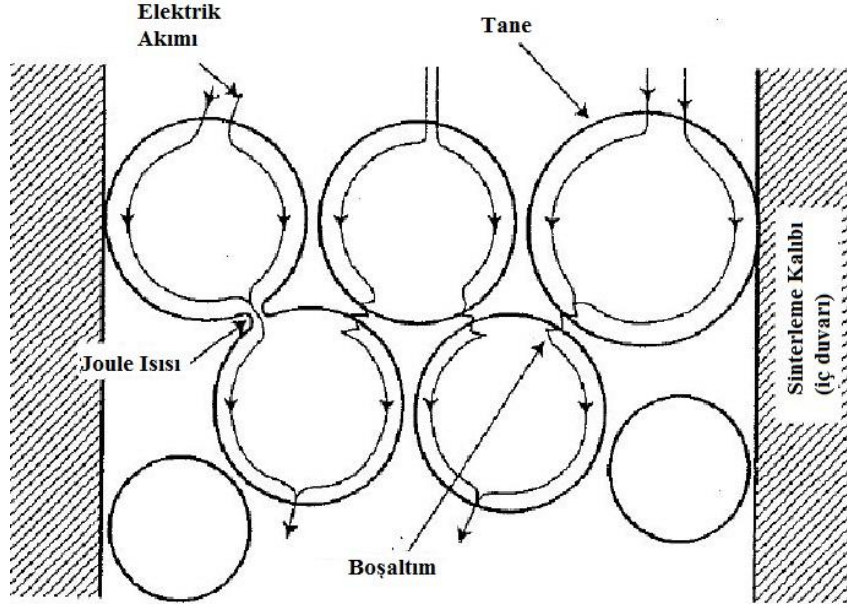
1.4 Spark Plazma Sinterlemesi

Spark plazma sinterlemesi yöntemi; toz taneleri aralarındaki boşluklarda elektriksel enerji ve yüksek sıcaklıklarla üretilen anlık kıvılcım plazmasıyla şarjlanma sağlayarak düşük sıcaklık ve sürelerde sinterleme olanağı sunan bir sentez ve sinterleme yöntemidir [79]. SPS cihazının şematik gösterimi, Şekil 1.11’de sunulmuştur.



Şekil 1.11. SPS cihazının şematik gösterimi [79]

SPS, sinterleme sırasında eş eksenli basınç uygular ve titreşimli doğru akım vuruşlarından (ON-OFF DC pulse) yararlanır. Titreşimli doğru akım vuruşlarının voltaj ve akımları malzemenin taneleri arasında kıvılcım boşaltımına (spark discharge) sebep olarak bu bölgelerde Joule ısı adı verilen noktalar oluşturur. Yüksek frekans, spark/Joule ısını numune içinden geçirerek dağıtır. Bunun sonucunda hızlı ve kusursuz bir ısı dağılımı, yüksek türdeşlik ve yüksek yoğunlukların elde edilmesini sağlar (Şekil 1.12). Taneler arasındaki kıvılcım boşaltımının başlangıcı, tanecikler arasındaki safsızlıklar ve gazlarla desteklenir. Kıvılcım boşaltımı bölgesel anlık yüksek sıcaklıklar yaratarak kıvılcım bölgesindeki safsızlıkların ve tanelerin yüzeylerinin buharlaşmasına sebep olur. Buharlaşma bölgesinin hemen arkasında da tanelerin yüzeyleri erir. Sıvılaştıran bölgelerde, "ON TIME" ve "OFF TIME" devirleri sayesinde boyunlar oluşturulur. Oluşturulan yön türevli (gradyan) Joule ısı ve basınç, bu boyunların git gide gelişmesine sebep olur. Isıl yön türevi aynı zamanda tanelerin yüzeylerinde, daha yüksek yoğunluk uygulamaları için gerekli olan, plastik deformasyona sebep olur [80].

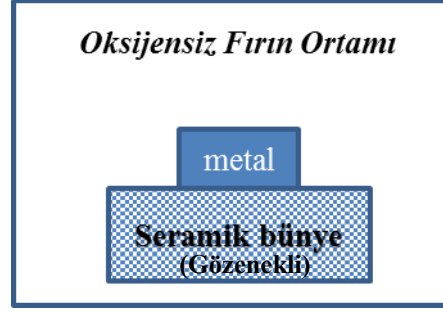


Şekil 1.12. Titreşimli doğru akım ile numunenin sinterlenmesi [69]

SPS işlemi süresince ısı, öncelikli olarak tane yüzeylerinde yoğunlaşır. Tane büyümesi, süreç hızı sayesinde sınırlanır. Tozdan sinterlenmiş bünyeye, bütün işlem yüksek türdeşlikte ve tanelerin özelliklerini değiştirmeden kısa sürede gerçekleşir. Uygulanan basınç, tane büyümesinin frenlenmesinde ve sinterlenmiş numunelerin yoğunluğunda önemli bir rol oynar. SPS işleminde basıncın hassas güdümlenmesi, işlemin daha verimli olmasını sağlar. Çok fazla veya çok az miktardaki basınç, işlemi olumsuz yönde etkileyebilir. Yüksek yoğunluğun istendiği büyük boyutlu numunelerde elektriksel yayılımı sağlamak ve gaz çıkışını kolaylaştırmak için basınç genellikle arttırılır [80].

1.5 Sızdırma

Yüksek seramik hacim kesrine sahip seramik-metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan sızdırma yöntemi, seçilen metal ve seramik malzemelerin özelliklerine göre düzenlenmektedir. Bu işlemde kullanılan düzenekte (Şekil 1.13) gözenekli seramik önşekil üzerine yerleştirilen oksit tabakası temizlenmiş metalik malzeme, artan sıcaklıkla birlikte ergiyip önşekil yüzeyine yayıldıktan sonra seramik malzemenin gözenekleri içine nüfuz eder ve bu gözenekler içerisinde katılaşır.



Şekil 1.13. Basınçsız sızdırma düzeneği

Yüksek temas açısına sahip sistemlerde sızdırmayı sağlamak için dış basınç veya akım uygulanabildiği gibi, sıvı metal taneciklerinin seramik bünyeyi ıslatabildiği durumlarda metal, gözenekli yapı içine kendiliğinden sızabilmektedir [81-83]. Buna göre sızdırma işlemi, sızdırmanın sağlandığı itici güç çeşidine göre;

- Basınç destekli
- Vakumlu ve
- Basınçsız (kılcallık etkisiyle) sızdırma olmak üzere üç ana başlık

altında incelenebilmektedir [18]. Bu çalışmadaki sızdırma işlemleri, basınçsız olarak gerçekleştirilmiştir.

Sızdırma işlemi, gözenekli seramik önşekiller kullanılarak çeşitli karma malzemeler üretmek için kullanılabilecek umut vaadedici bir yöntemdir [84-86]. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında sızdırma yönteminde;

- Takviye hacim oranının kontrol edilebilirliği daha kolaydır. Sızdırma yönteminin bu özelliği, %50'den daha büyük seramik hacim kesrine sahip seramik-metal karma malzemelerin üretimini mümkün kılar.
- Üretilen karma malzemelerin takviye dağılımları oldukça türdeştir. Kalıntı gözeneklerin giderilmesi ve matrisle takviye arasındaki tepkimelerin yok edilmesine imkân vererek nihai ürünün güvenilirliğini artırır.
- Uygun alaşım elementlerinin eklenmesiyle nihai üründe istenen özellikler elde edilebilir. Buna ek olarak, metal eriyiğın sızmasını kontrol edebilecek nitelikte kalıplar kullanıldığında nihai boyutlara sahip veya nihai boyutlara yakın ürünlerin tek bir basamakta üretimi mümkündür [87].

1.5.1 Basınçsız sızdırmayı etkileyen değişkenler

Basınçsız sızdırmanın gerçekleşmesi için metalin seramik malzemeyi ıslatma davranışının istenen şartlarda olması gerekmektedir. ıslatma gerçekleşmeden basınçsız sızdırma gerçekleşemeyeceğinden, ıslatmayı etkileyen değişkenler aynı zamanda basınçsız sızdırmanın gidişatını da belirleyen değişkenlerdir.

- Yüzey kimyası,
- Sızdırma sıcaklığı,
- Sızdırma süresi,
- Sızdırma ortamı,
- Metalin kimyasal bileşimi,
- ıslatılabilirlik (temas açısı),
- Gözenekli seramik önşekli oluşturan tozların tane boyut dağılımı,
- Gözenekli seramik önşeklin yaş yoğunluğu,

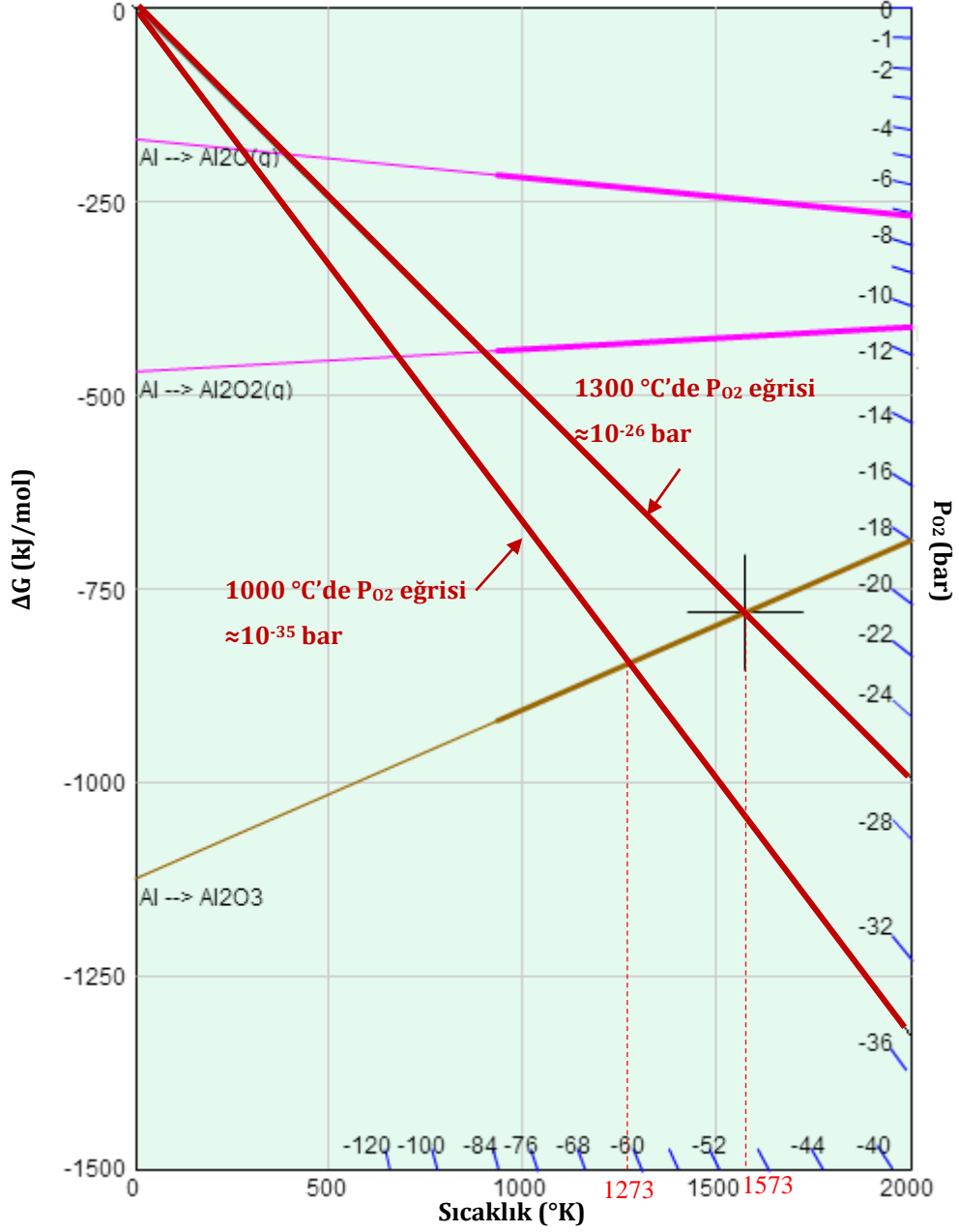
metalın seramik üzerindeki ıslatma davranışını belirleyen başlıca değişkendir.

Bu bölümde her bir değişken kısaca özetlenecektir. ıslatma konusu ise Bölüm 1.6 'da ayrıntılı olarak incelenmiştir.

1.5.1.1 Yüzey kimyası

Gerek sızdırılacak metalin yüzey özellikleri, gerekse seramik tozun yüzey özellikleri de sızdırmaya önemli ölçüde etki etmektedirler. Metalin yüzeyindeki oksit tabakası eriyik metalle seramik önşekil arasında bir paravan görevi görerek sızdırmanın gerçekleşmesini engelleyebilmektedir. Al'nin oksitlenme eğiliminin açıklanması için, Cambridge Üniversitesi'nin etkileşimli Ellingham çizgeleri oluşturma uygulaması [88] kullanılmıştır (Şekil 1.14). Buna göre, yaygın olarak çalışılan sızdırma sıcaklığı aralığında (1000–1300 °C) O₂'nin kısmi denge basıncı 10⁻²⁶–10⁻³⁵ aralığındadır. Bu değer, uygulama sırasında oluşan kısmi O₂ basıncı değerinin çok altındadır. Asal gaz veya vakum ortamı bile fırınlardaki kısmi O₂ basıncını bu değerlere düşürememektedir [89]. Ancak oksitlenme hızı, ergimiş metalin yayılma hızının altında kaldığı sürece metalin gözenekli seramik bünyeye sızma sürecinin devam edeceği, örnek çalışmada ayrıntılı olarak gösterilmiştir [90]. Ayrıca bu çalışmada, metalin yüzeyindeki oksit tabakasının mümkün olduğu kadar

uzaklaştırılmasının, sızdırmanın gerçekleşmesine önemli ölçüde katkı sağlayacağı da belirtilmektedir.



Şekil 1.14. Al ve oksitlerinin Ellingham çizgeleri [88]

Seramik tozların yüzey özellikleri, metal ile etkileşimini güçlendirmek için değiştirilebilmektedir. Örneğin pasifleştirme işlemi, seramik tozlara bu amaçla uygulanan bir ısıl işlemidir. Bu konuyla ilgili yapılmış başlıca çalışmalardan biri olan Pyzik'in çalışmasında [91]; B_4C 'nin 1250 ile 1800 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılmasının, B'yi daha az tepkin bir forma dönüştürerek sızdırma sırasında B_4C ile Al arasındaki tepkinliği azalttığını belirlemişlerdir. Bu sayede kaplama ya da ikincil

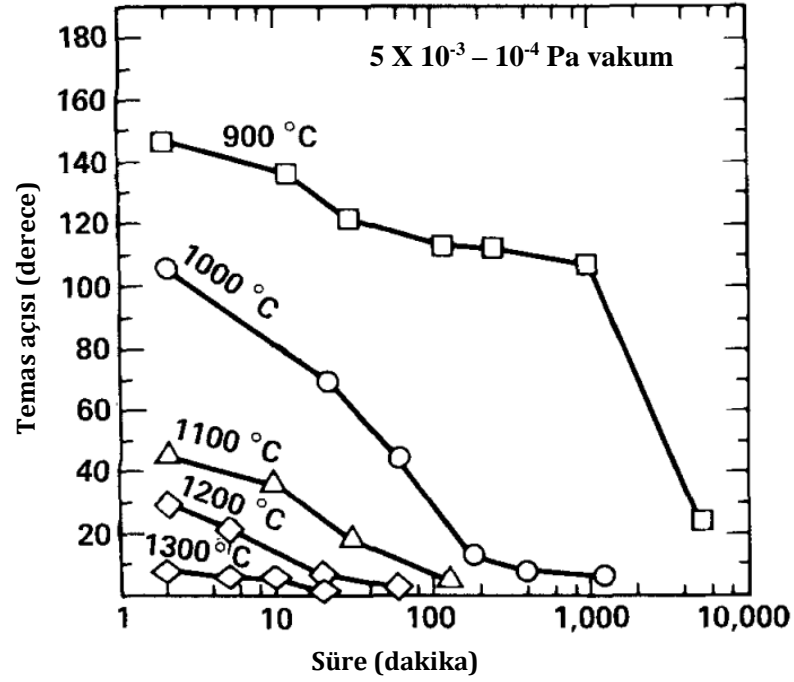
kuvvet gibi ek uygulamalara gerek kalmadan sızdırma işleminin hızlandırılarak tepkime ürünlerinin azaltılabileceğini bildirmişlerdir. Arslan'ın bu çalışmayı esas alarak yaptığı çalışmada [90]; başlangıç B₄C tozlarının C içeriğinin B-C evre çizgesindeki (Şekil 1.9) bor karbür katı çözelti aralığına göre alabileceği en büyük değere doğru yükselmesi amaçlanarak [92] gözenekli seramik önşekiller 1420 °C'de 2 saat süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuştur. Metal sızdırma işlemi gerçekleştirilen karma malzemelerin evre analizlerinde, Al miktarının pasifleştirme işlemine tabi tutulmamış numunelere oranla daha fazla ve tepkime ürünlerinin (Al₃BC ve AlB₂) çok daha az oluştuğu gözlenmiştir.

1.5.1.2 Sızdırma sıcaklığı ve süresi

Sızdırma sıcaklığı, sızdırma işleminin en önemli değişkenlerinden biridir. Sızdırma sıcaklığı metalin akışkanlığını etkiler. Metalin akışkanlığı metalin seramik bünyeye sızabilmesi için uygun değerlerde olmalıdır. Ayrıca bir seramik-metal sistemi için sızdırma sıcaklığı belirlenirken, artan sızdırma sıcaklığı ile yüksek olmasının, metalin buharlaşma hızının da artacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Sızdırma sıcaklığı ile birlikte, sızdırma süresinin de incelenmesi gerekmektedir. Metalin tamamının gözenekli seramik önşeklin gözeneklerine sızma hızı, seramikle olan etkileşimi, sızdırma süresi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken başlıca etkenlerdendir. Sızdırma süresi tek başına değerlendirilebilecek bir değişken olarak düşünülmemelidir. Sızdırma sıcaklığı ve numune boyutları da sızdırma süresini belirlerken dikkate alınması gereken değişkenlerdir. Sızdırma süresinin gerekenden uzun tutulması da sızdırma sırasında oluşan tepkime ürünlerinin miktarının artmasına sebep olmaktadır [93].

B₄C-Al temas açısının sıcaklık ve süreye bağlı değişiminin araştırıldığı örnek çalışmada [94], sıcaklık ve süre artışı ile ıslatma özelliğinin iyileştirebileceği gösterilmiştir (Şekil 1.15). Mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyen tepkime ürünlerinin oluşmasını göz önünde bulundurularak, olabildiğince düşük sıcaklık ve sürelerde sızdırma işleminin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.



Şekil 1.15. B_4C -Al sisteminde temas açısının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi [94]

1.5.1.3 Sızdırma ortamı

Seramik-metal karma malzemelerin sızdırma işlemiyle üretimi esnasında genellikle asal ya da vakum ortamı tercih edilmektedir. Hava ortamında yapılan sızdırma işlemleri, artan sıcaklıkla birlikte metalin yüzeyindeki oksit tabakasının daha hızlı ve daha kalın oluşması sebebiyle gerçekleşmemektedir. Sızdırma işlemi sırasında en çok kullanılan gazlar N_2 ve Ar gazlarıdır. Örnek çalışmalarda, N_2 ortamının Al'nin SiC'yi ıslatma özelliklerinin iyileştirmesinde önemli rol oynadığı bildirilmektedir [95-97]. Ayrıca gazın çeşidinin de sızdırma işleminde rolü vardır. Binner ve ark. [98] Al_2O_3 gözenekli bünyelere Al-%10 Mg metali emdirdikleri çalışmada Ar gazı olan fırın ortamına %25'ten %100'e kadar N_2 gazı göndermişlerdir. N_2 oranı %25 iken sızdırmanın tam olarak gerçekleşmediği, %55 ve daha yüksek oranlarda ise gözeneklerin tamamen metalle doldurulabildiği gözlenmiştir [98].

1.5.1.4 Metalin kimyasal bileşimi

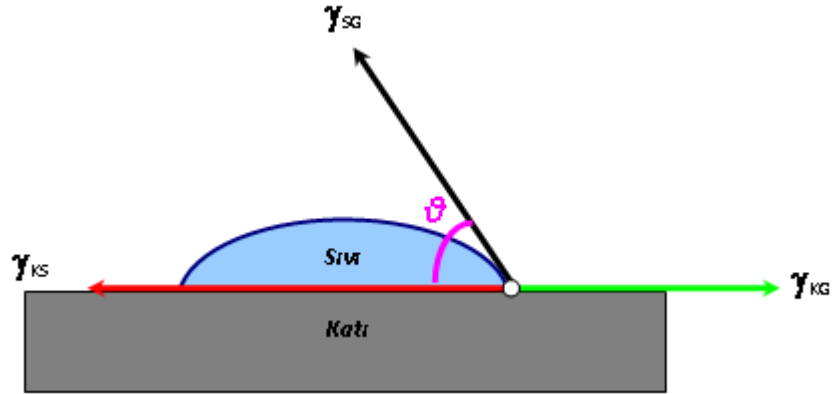
Sızdırmanın gerçekleşebilmesi için metal ve seramiğin ıslatma-ıslanma açısından uyum içinde olması gerekmektedir. Metalin seramiği ıslatma davranışının düzenlenmesi, metal içeriğindeki elementler ve bunların miktarlarıyla yakından

ilgilidir. Özellikle SiC–Al sisteminde Mg ve Si elementleri sızdırmanın iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [95, 99-101]. Si; nihai ürünün özelliklerini olumsuz yönde etkileyen karbürlerin oluşumunu engellerken [101-105], Mg ise arayüzde oluşan oksit tabakasını temizleyen güçlü bir yüzey etkin maddesi görevi görmektedir [106].

B₄C ile Al arasında oluşan kimyasal tepkimeler iyi ıslatmayla sonuçlanarak sızdırma işlemini iyileştirebilir [107, 108]. Kimyasal tepkimeler sızdırmayı iyileştirse de içyapısal türdeşliği bozduğu ve karma malzemenin mekanik özelliklerini zayıflattığı için tercih edilmezler [109].

1.6 Islatma

Islatma, bir sıvının katı bir yüzey üzerindeki yayılma kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır [110]. Temas açısı, sıvı ile katı arasındaki ıslatma derecesinin bir ölçüsüdür (Şekil 1.16). Mükemmel koşullarda denge temas açısı, Young–Dupre eşitliği (Eşitlik 1.1) ile belirlenmektedir:

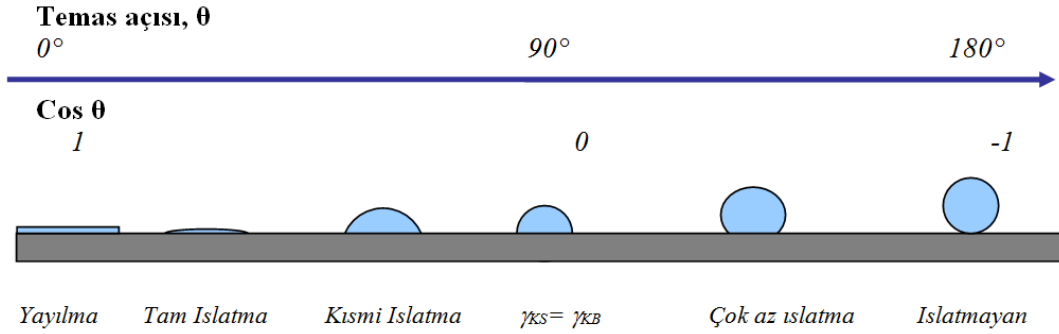


Şekil 1.16. Temas açısının şematik olarak gösterimi

$$\gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cdot \cos \theta - \gamma_{KG} = 0 \quad (1.1)$$

Burada; γ_{KS} katı/sıvı arayüzey erkesi, γ_{KG} (veya γ_{KB}) katı/gaz arayüzey erkesi, γ_{SG} sıvı/gaz arayüzey erkesi ve θ denge temas açısıdır.

Eriyiğin temas açısı veya yüzey gerilmesi ne kadar düşük olursa, gözenekli seramik önşekli 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 1.17).



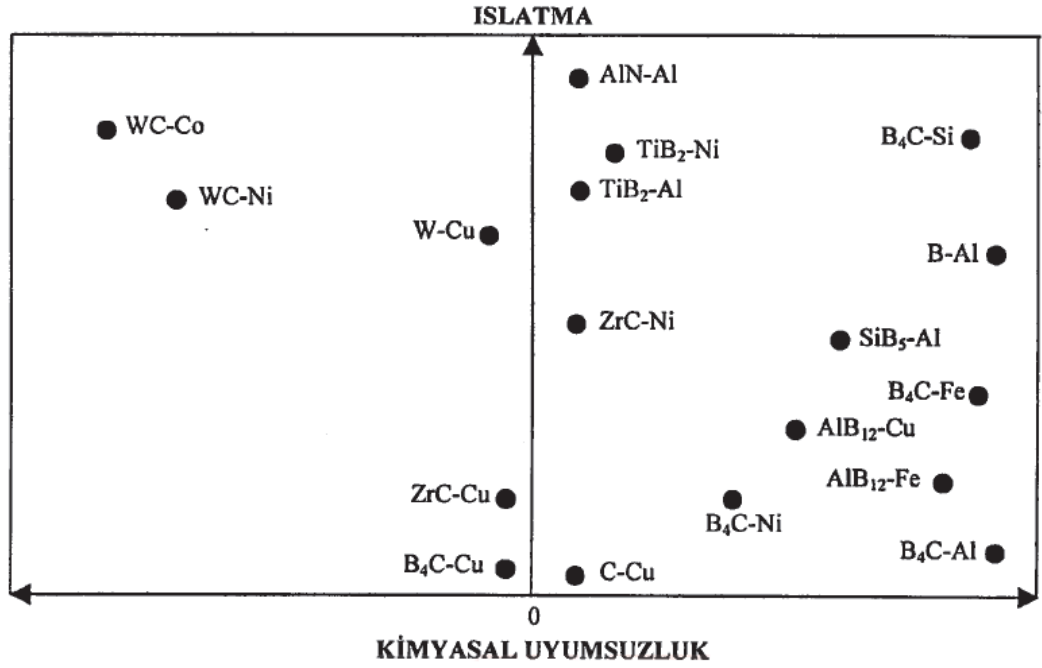
Şekil 1.17. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları [94]

Genellikle sıvı metaller (örneğin sıvı Al) seramikleri iyi bir şekilde ıslatmamaktadır [111]. Çoğunlukla ıslatmanın iyi olmaması kirlilik, nem, seramik tozların ve/veya sıvı metalin yüzeyini kaplayan oksit tabakasının varlığı gibi nedenlere bağlanmaktadır. Tüm bu hallerde, sıvı metalin seramik taneciklerle doğrudan teması engellenmektedir [112-114].

ıslatmayı kolaylaştırmak için uygulanan yöntemler, üç temel esasa dayanmaktadır;

1. katının yüzey enerjisinin arttırılması,
2. sıvı alaşımın yüzey gerilmesinin azaltılması ve
3. seramik tanecik–matris arayüzündeki katı–sıvı yüzey enerjisinin azaltılması [115].

Pyzik ve arkadaşlarının [116] oluşturduğu kimyasal uyumsuzluk haritasına göre (Şekil 1.18), düşey eksenle sıfırdan uzaklaştıkça seramik ve metal arasındaki ıslatma davranışları iyileşir; yatay eksenle sıfırdan uzaklaştıkça seramik ve metal birbirleriyle tepkimeye girmeye daha eğilimli hale gelir [90].



Şekil 1.18. Seramik metal karma malzemelerin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması [116]

Bu bağlamda ıslatmayı, 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 erkelerine etkisi ihmal edilebilir bir seviyededir. Bu bağlamda, proje kapsamında incelenmesi planlanan B_4C-Al karma malzemeler tepkin ıslatma grubuna giren sistemlerdendir. Tepkin ıslatma yönteminde ıslatma iki temel itici güç ile yürümektedir:

- ❖ Çözünmeyle ıslatma.
 - Çözünmeye duyarlı ıslatma
 - Çözünmeye duyarsız ıslatma
- ❖ Üç boyutlu bileşiklerin oluşumu ile ıslatma [117].

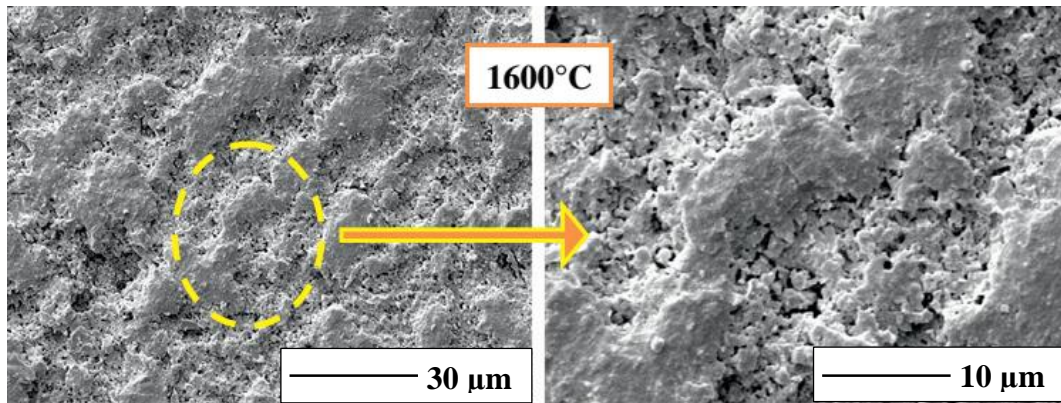
Şekil 1.18'e bakıldığında B_4C-Al sisteminin ıslatma özellikleri yönünden göreceli olarak daha zor olduğu görülmektedir. Ancak yüksek seramik hacim kesrinin elde edilebilmesi için sızdırma işleminin uygulanması gerekmektedir.

2. BOR KARBÜRÜN SPARK PLAZMA SİNERLEMESİ YÖNTEMİYLE SİNERLENMESİ

2.1 Alanyazın

SPS yöntemi 1994 yılından beri çalışılan bir konu olmasına karşın, B_4C 'nin SPS yöntemiyle sinterlenmesiyle ilgili yayımların 2004 yılından itibaren çıkmaya başladığı görülmektedir [77, 118]. B_4C 'nin SPS yöntemiyle yüksek yoğunluklara sinterlenmesi, sinterleme ilavesi ile (Al_2O_3 [65, 66, 70, 77], TiB_2 [57], Fe [78], SiC, C [53], Y_2O_3 , SiO_2 [119], Si [120]) veya sinterleme ilavesi olmaksızın [39] yapılabilmektedir. SPS yöntemiyle diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklara ulaşılabildiği, [56, 57, 60, 61, 65, 66, 70, 77, 78] Bölüm 1.1'de işlenmiştir.

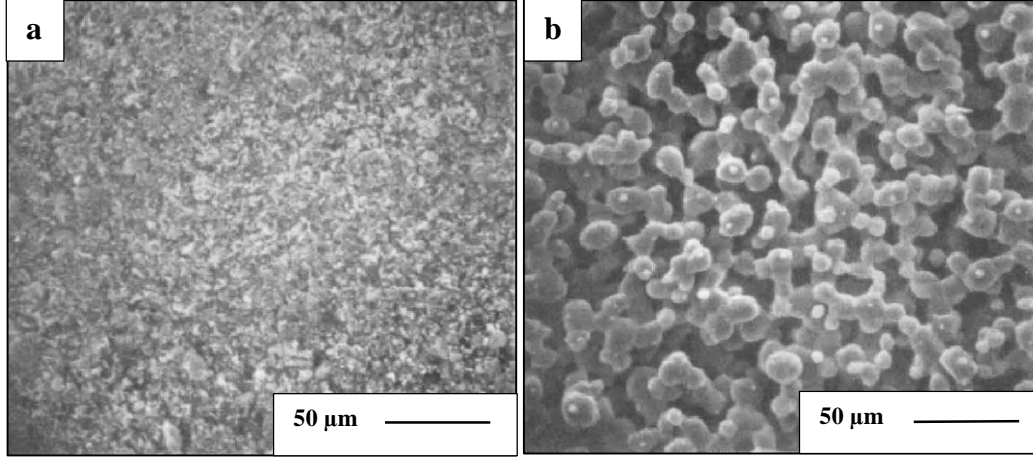
B_4C 'nin SPS yöntemiyle sinterlenme mekanizması, alanyazında henüz açıklığa kavuşturulmuş bir konu değildir [121]. Buna istinaden Sairam'ın [122] SPS değişkenlerinin B_4C 'nin sinterlenme davranışı ve mekanik özelliklerini nasıl değiştirdiğine dair yaptığı çalışmada düşük sıcaklıklarda sinterlediği numunelerindeki yapıyı "ağsı" olarak tanımlamış ve yapıdaki kısmi sinterlenmiş bölgelere dikkat çekmiştir (Görsel 2.1). Sairam'a göre, kısmi sinterlenmiş B_4C numunelerinin incelenmesi, B_4C 'nin SPS yöntemiyle sinterlenme mekanizmasının açıklanmasına ışık tutacaktır.



Görsel 2.1. Sairam'ın çalışmasında kısmi sinterlenmiş ve "ağsı" olarak tanımlanmış B_4C SEM görüntüsü [122]

Pyzik ve Aksay'ın çalışmalarıyla [123] üretilmiş yüksek seramik hacim kesrine sahip ağ yapılı B_4C -Al seramik-metal karma malzemelerinde sürekli seramik yapısı, slip döküm yöntemiyle önşekillendirme yapıldıktan sonra yapının sinterlenmesiyle

elde edilmiştir. Öncekil üretimi sırasında çamurun zeta potansiyeli ve pH değerinin, yaş bünyenin yoğunluğu ve önceklinin ağ yapısına etki ettiği bildirilmiştir. Ayrıca sızdırma öncesi sinterleme sıcaklığının da, ağ yapı oluşumunda önemli ölçüde etkili olduğu belirtilmiştir (Görsel 2.2).



Görsel 2.2. Pyzik'in çalışmasında a) 1900 °C'de, b) 2225 °C'de 30 dakika süreyle sinterlenerek elde edilmiş seramik öncekiler [123]

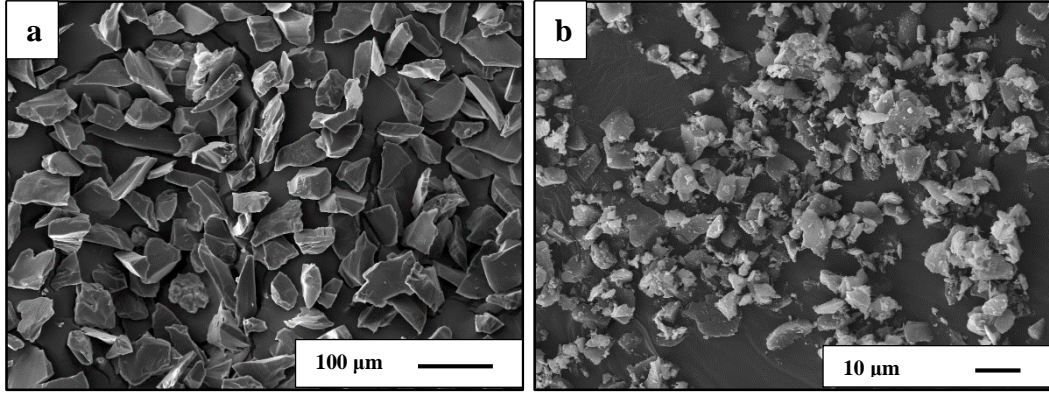
SPS yönteminin gözenekli B₄C öncekil üretme amacıyla kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Genellikle SPS yönteminin kısa sürede etkin sinterleme üstünlüğünü kullanarak tam yoğun B₄C üretimi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmadaki yaklaşımın alanyazındaki ilk çalışmalardan biri olacağı düşünülmektedir.

2.2 Gereç ve Yöntem

Bu bölümde, üretilecek olan B₄C–Al seramik–metal karma malzemelerinin B₄C öncekilerinin kısmi sinterlenmesinde kullanılan gereçler ve yöntem açıklanmaktadır.

2.2.1 Gereç

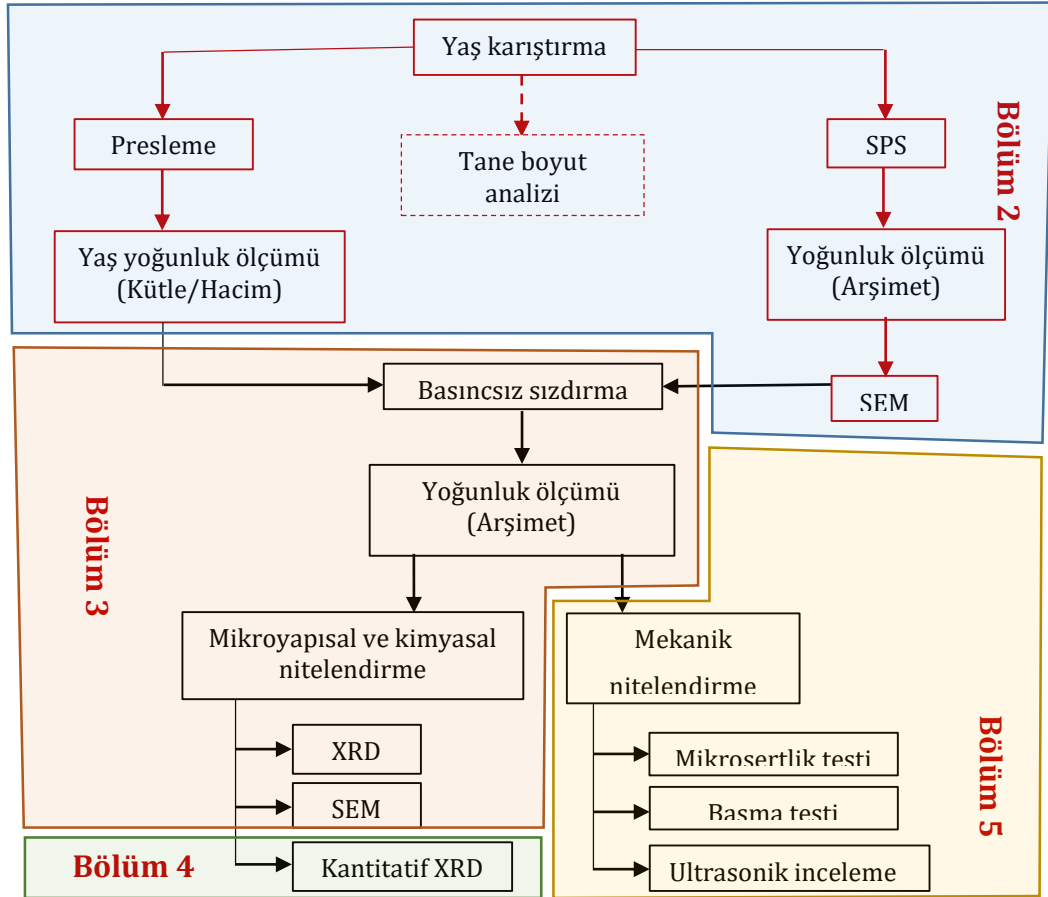
Karma malzemelerin üretiminde ağırlıklı olarak Alfa Aesar firmasından alınmış 10 µm altı (d₅₀=0.13 µm) B₄C tozu kullanılmıştır (ince B₄C, iB₄C). Tane boyut dağılımının malzeme özelliklerine etkisini incelemek üzere yine Alfa Aesar firmasından temin edilmiş 22–59 µm (d₅₀=49.6 µm) B₄C tozu kullanılmıştır (kaba B₄C, kB₄C). Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri Görsel 2.3'te gösterilmektedir.



Görsel 2.3. Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) kaba B₄C, b) ince B₄C

2.2.2 Yöntem

Bu çalışmada izlenecek yöntemin tamamının akış şeması, Şekil 2.1’de bölümlere ayrılarak verilmiştir. Bu bölümde açıklanacak olan, farklı tane boyut ve dağılımına sahip tozların kısmi sinterlenmiş bünyeler şeklinde üretimi ve nitelendirme süreci de aynı akış şemasında kırmızı renkle gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çalışmanın üretim ve nitelendirme sürecinin akış şeması

Bu süreçte, tasarlanan ince-kaba toz bileşimleri yaş karıştırma yöntemiyle izopropil alkol ortamında, 6 mm çapında küresel Si₃N₄ bilyeler kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende hazırlanmıştır. İnce tozların çoğunlukta olduğu bileşimler 300 rpm'de 60 dakika, kaba tozların çoğunlukta olduğu bileşimler ise 150 rpm'de 30 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 55 °C'de kurutularak, izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır.

Toz karışımları grafit kağıtlarla kaplanmış, 20 mm çapındaki grafit kalıplara yaklaşık 6 mm kalınlığa sahip olacak miktarda koyulup 1600–2050 °C arasında değişen sıcaklıklarda SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında basınç ve süre sırasıyla 16 kN (≈50 MPa) ve 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Sadece %100 ince ve %100 kaba B₄C tozları yoğunluk limitlerinin incelenmesi için 10 dakika süreyle de sinterlenmiştir.

SPS yöntemiyle sinterlenen bütün bileşimler, bu çalışmaya referans çalışma olarak kabul edilen presleme yöntemi kullanılarak da şekillendirilmiştir. Hazırlanan bileşimler önce 18 mm çapındaki çelik kalıplara 8 mm kalınlığa sahip olacak şekilde koyularak eş eksenli preste 150 kg/mm² basınçla şekillendirilip ardından 300 MPa basınçta soğuk eş basınçlı preste (Stansted Fluin Power Ltd., İngiltere) preslenmiştir.

Çalışmada kullanılan toz bileşimleri Çizelge 2.1'de, sinterleme değişkenleri Çizelge 2.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan toz bileşimleri

İnce B ₄ C (%)	Kaba B ₄ C (%)	Kısaltma
100	0	100iB ₄ C
90	10	90i10kB ₄ C
80	20	80i20kB ₄ C
70	30	70i30kB ₄ C
60	40	60i40kB ₄ C
50	50	50i50kB ₄ C
40	60	40i60kB ₄ C
0	100	100kB ₄ C

Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan sinterleme değişkenleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (kN)
1600	5	16
1700		
1800		
1900		
2050	5, 10	

2.2.2.1 Tane boyut dağılımının belirlenmesi

İki farklı tane boyutundaki B₄C tozlarının farklı oranlarla karıştırılmasıyla üretilen B₄C bileşimlerinin tane boyut dağılımları, lazer kırınımı yöntemiyle 20 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir (Mastersizer 2000).

2.2.2.2 Yoğunluk ve gözenek miktarı ölçümü

Bu çalışmada, iki farklı yoğunluk ölçümü yapılmıştır. SPS yöntemiyle kısmî sinterlenen numuneler Arşimet'in suya daldırma prensibiyle, ASTM C373 standardı uygulanarak belirlenmiştir [124]. Tek eksenli presle şekillendirilen referans numunelerin yoğunlukları ise ağırlık ve hacimleri belirlenerek hesaplanmıştır.

2.2.2.3 İçyapı incelemeleri

Üretilen numunelerin içyapı incelemeleri ZEISS EVO 50 EP ve ZEISS SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla yapılmıştır. Kısa süreli incelemelerde ise, bu cihazlardan daha düşük çözünürlüğe sahip fakat daha pratik bir cihaz olan Phenom Pro X kullanılmıştır.

2.3 Amaç ve Hipotez

Bu bölümün amacı ve çalışılan değişkenlerin beklenen etkileri, Bölüm 2.3.1 ve 2.3.2'de alt başlıklar halinde incelenmiştir.

2.3.1 Amaç

Bu bölümde yapılmış çalışmada B₄C'nin SPS yöntemiyle sinterlenmesinin amacı, ağ yapıya sahip gözenekli seramik önşeklin üretilmesidir. Burada SPS yöntemi, üretilmesi hedeflenen numunelerde içyapı düzenlemesi ve tasarımının gerçekleşmesinde kullanılan bir araç niteliğindedir.

B₄C'nin SPS yöntemiyle sinterlenme davranışının incelenmesinde tane boyutu ve tane boyut dağılımı, sinterleme şartlarının değişmesi ile B₄C'nin yoğunluğunun ve içyapısının değişimi ilişkilendirilecektir. Böylece hedeflenen yoğunluk aralığına (teorik yoğunluğun %70–85'i) ulaşılabilmesi için kullanılacak en uygun sinterleme şartları ve tane boyutu ve/veya tane boyut dağılımı belirlenmiştir.

2.3.2 Hipotezler

2.3.2.1 Sinterleme sıcaklığının etkisi

Sinterleme sıcaklığının yoğunluğa ve içyapıya önemli ölçüde etkisi olacağı bilinmektedir. Bu etkiler, iki alt başlıkta açıklanmıştır.

2.3.2.1.1 Sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi

Alanyazın taramaları ve yapılan ön çalışmalar ışığında, her bileşim için artan sıcaklıkla birlikte yoğunlaşma miktarının da artacağı, yoğunlaşma oranının sıcaklık arttıkça yavaşlayacağı düşünülmektedir. Arşimet yoğunluk ölçümleri ile bu hipotezin doğruluğu belirlenmiştir.

2.3.2.1.2 Sinterleme sıcaklığının içyapıya etkisi

Artan sıcaklıkla birlikte bünye içerisindeki gözeneklerin küçülmesi, gözeneklerin büyük çoğunluğunun tamamen yok olması beklenmektedir. SEM içyapı analizleriyle sinterlenmiş numunelerde bulunan gözeneklerin durumu ortaya konulmuştur.

2.3.2.2 Tane boyutu ve tane boyut dağılımının etkisi

Seramiklerin tane boyutu ve tane boyut dağılımının geleneksel seramiklerde olduğu gibi, ileri teknoloji seramiklerde de nihaî ürün özelliklerine etkisi kaydedegendir. Tane boyut dağılımı; tozların paketlenmesi, dolayısıyla da numunenin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki yoğunluğuna doğrudan etki ettiği bilinmektedir. Bu çalışmada, küçük tane boyutu ve/veya geniş tane boyut dağılımına sahip bileşimlerin daha yüksek yoğunluklara ulaşması beklenmektedir. Ayrıca tek tip toz bileşimlerinin sinterlenmesiyle üretilen numunelerin içyapılarının toz bileşimlerine oranla daha tekbiçimli olması beklenmektedir.

2.3.2.3 Sinterleme şartlarının içyapıya etkisi

Seramiklerde tane büyümesini önlemek için mümkün olduğunca düşük sıcaklık ve kısa sürede sinterleme yapılmalıdır. Bu çalışmada kullanılan SPS yöntemi de, Bölüm 1.4'te açıklanan sinterleme mekanizması sayesinde düşük sıcaklık ve kısa sürelerde sinterleme olanağı verir. Diğer yöntemlere nazaran daha kısa sürede üretilecek olan bu numunelerde tane büyümesinin en az miktarda olacağı tahmin edilmektedir. Bu çalışmada, cihazın güvenli kullanım şartlarına uyulması amacıyla basınç sabit tutulmuş ve sadece belirli numuneler için sinterleme süresi değiştirilmiştir.

2.4 Bulgular

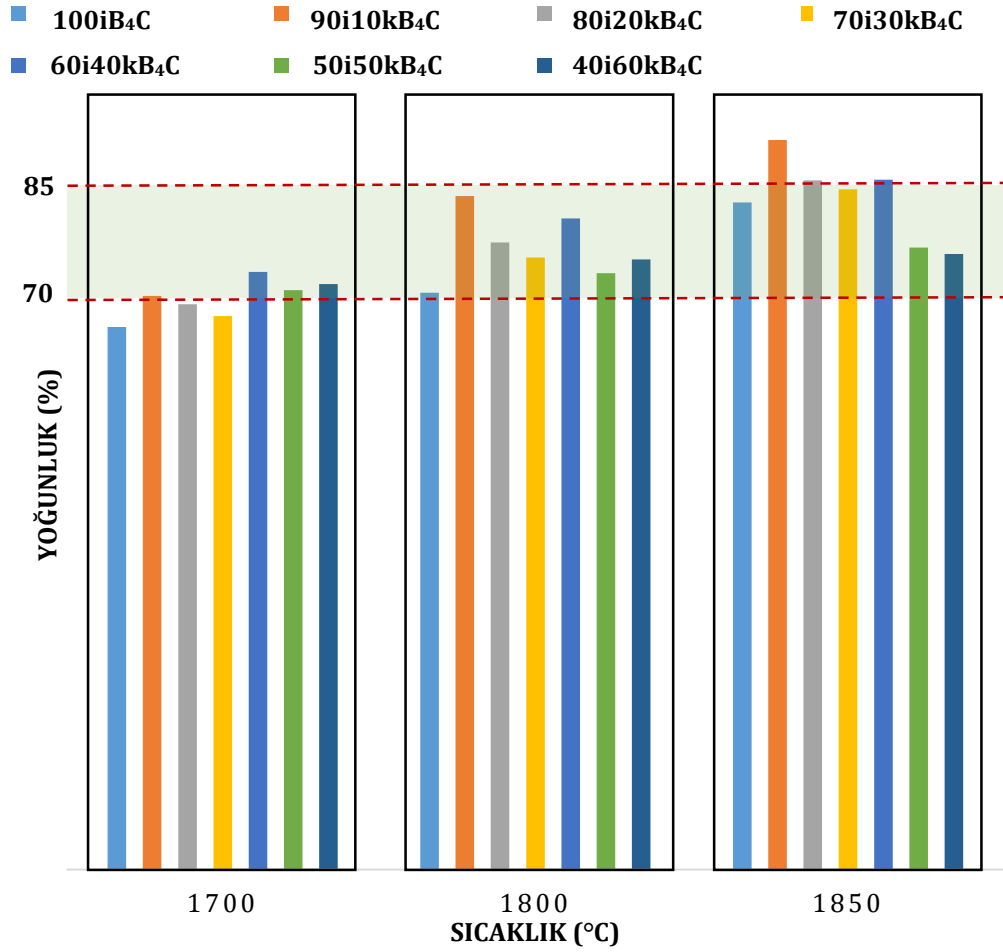
Bu bölümde, Bölüm 2.3.2'de sunulan hipotezleri desteklemek için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.4.1 Sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi

Hazırlanan her bileşim için yoğunlaşma miktarı, artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte artış göstermektedir. Bileşimlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen yoğunluk miktarları Şekil 2.2'de verilmiştir.

Her bileşim için artan sıcaklıkla yoğunluğun arttığı görülmektedir. Bileşimdeki kaba tane oranının artması, yoğunlaşma oranının azalmasına sebep olmaktadır (özellikle 50i50kB₄C ve 40i60kB₄C bileşimlerinde).

Bu çalışma için belirlenmiş toz bileşimleri ve sıcaklıklarının, hedeflenen yoğunluklara (%70–85) ulaşabilmek için uygun olan bileşim ve sıcaklıklar oldukları anlaşılmıştır. Hedeflenen yoğunluk aralığı grafikte kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Her bileşim için, 1800 °C'de üretilmiş numuneler hedeflenen yoğunluk sınırları içerisinde dir.

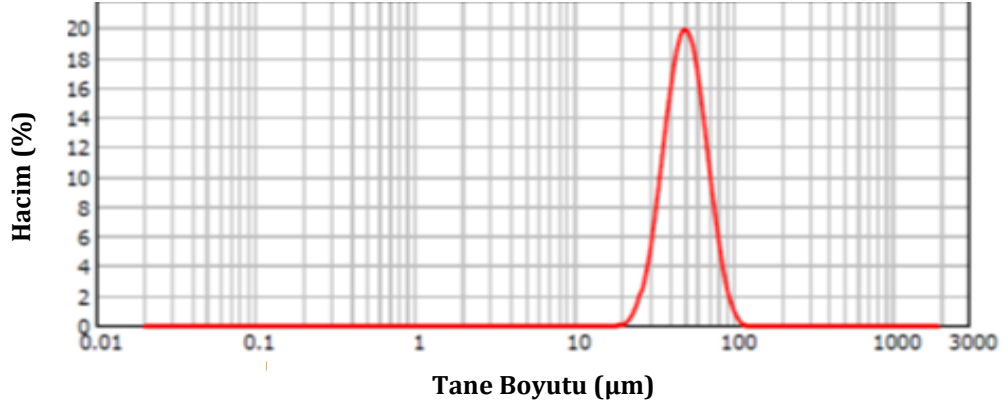


Şekil 2.2. Bileşimlerin sıcaklığa bağlı değişen yoğunluk miktarları

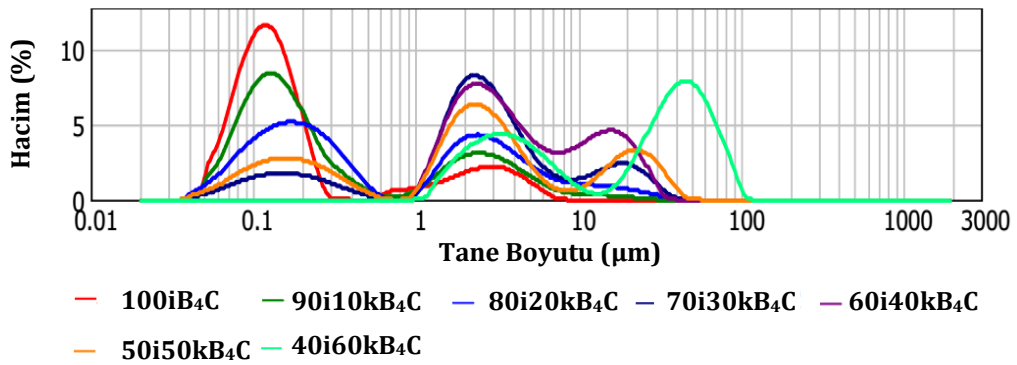
2.4.2 Tane boyutu ve tane boyut dağılımının etkisi

100kB₄C numunesinin belirlenen en düşük sıcaklık olan 1600 °C'de sinterleme denemesi başarısız sonuçlanmıştır. Sinterleme bu sıcaklık ve tane boyutunda (Şekil 2.3) henüz başlamamıştır.

Bu çalışmada kullanılan en yüksek sıcaklık (2050 °C) ve sürede (10 dk), kaba B₄C'ün ulaşabileceği en yüksek yoğunluk, %64 olarak belirlenmiştir. Bu yoğunluk değerine, ince B₄C tozu (Şekil 2.4) ile 1600 °C'de ulaşılabilir. Buna göre, ince B₄C tozuyla ulaşılacak en yüksek yoğunluğun bilinmesi de tane boyutunun etkisinin daha açık görülmesini sağlamıştır (Çizelge 2.3).



Şekil 2.3. Kaba B₄C'nin tane boyut dağılımı



Şekil 2.4. İnce B₄C ve bileşimlerinin tane boyut dağılımı

Farklı şartlarda üretilmiş ince ve kaba B₄C bünyelerinin yoğunlukları, Çizelge 2.3'de verilmiştir. Bu çalışmanın en yüksek sıcaklığı olan 1900 ve 2050 °C'de; hedeflenen yoğunluk değerlerinden daha yüksek yoğunluklar sağladığından, diğer bileşimler için bu sıcaklıklarda numune üretimi yapılmamıştır.

Çizelge 2.3. Nispeten daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda üretilmiş numunelerin yoğunlukları

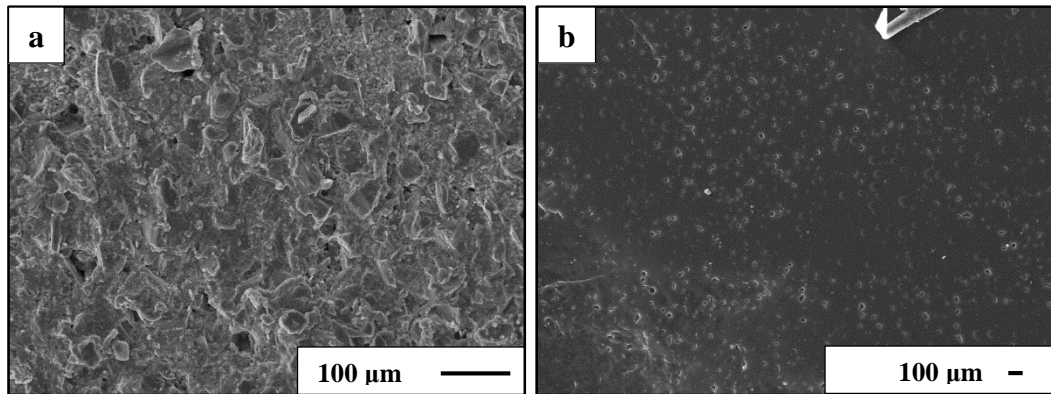
Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (kN)	Yoğunluk (%)
100i B ₄ C	1600	5	16	62
100k B ₄ C	2050	10		64
100i B ₄ C				98
100i B ₄ C	1900	5		84
70i30k B ₄ C				87

Şekil 2.2'deki yoğunluklara göre, ince-kaba toz karışımlarında nispeten daha yüksek yoğunluklara ulaşılmıştır. Bunun sebebi olarak geniş tane dağılımının yoğunluğa olan olumlu etkisi gösterilebilir (Şekil 2.4). Kaba B₄C miktarı arttıkça

yoğunlaşma miktarında genel olarak bir azalma meydana gelmiştir fakat 60i40kB₄C bu genellemenin dışında kalmıştır. Bileşimlerdeki kaba B₄C miktarı arttıkça sinterleme hızının düştüğü gözlenmiştir. Sızdırma işlemine tabi tutulmak amacıyla sinterlenen numuneler için hedeflenen yoğunluk aralığı (%70–85) ise 1800 ve 1850 °C sinterleme sıcaklıklarında elde edilebilmektedir.

2.4.3 Sinterleme şartlarının içyapıya etkisi

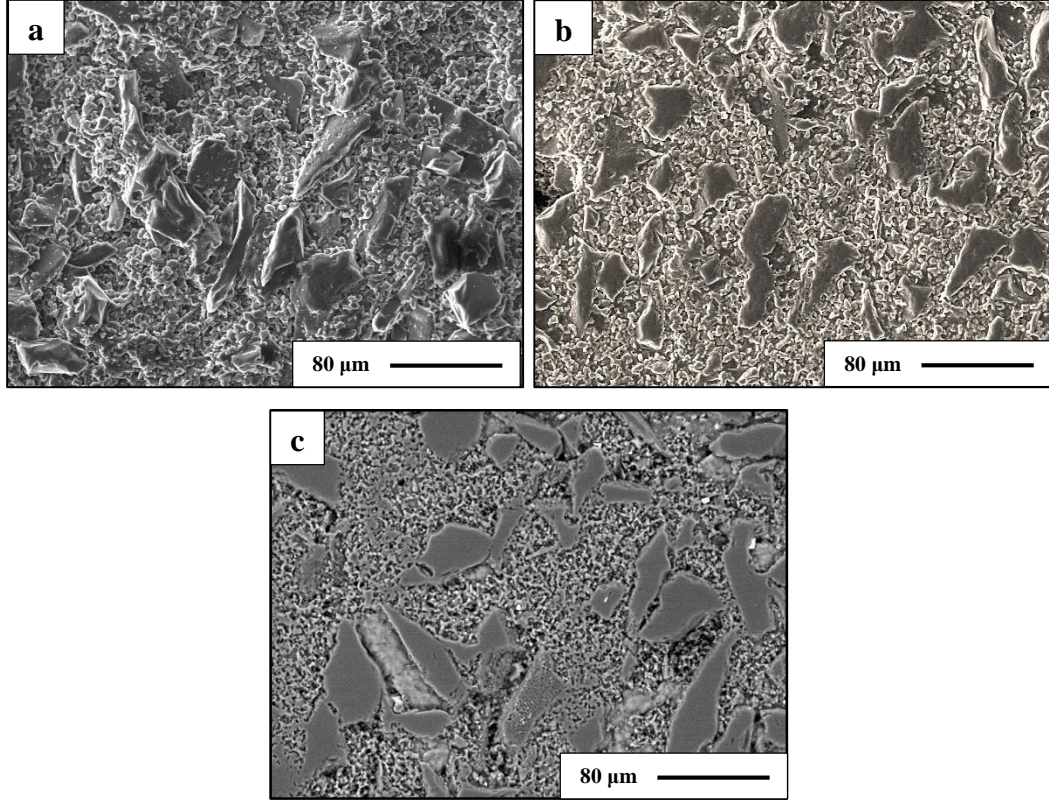
Bu bölümde değişen sinterleme şartlarına, dolayısıyla da yoğunluğa bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin içyapısındaki değişiklikler gözlemlenmiştir. 2050 °C'de 10 dakika sinterlenen kB₄C'nin gerek içyapısı, gerek yoğunluğu dolayısıyla bu çalışma için uygun olmadığı belirlenmiştir (Görsel 2.4a). 2050 °C'de 10 dakika sinterlenen iB₄C numunesinin içyapısı, Görsel 2.4b'de sunulmuştur. Yüksek yoğunluğu sebebiyle gözeneklerin oldukça küçük olduğu görülmektedir. Çalışmaların devamında yapılması planlanan denemeler, 2050 °C sıcaklıkta ve 100kB₄C numunesi ile gerçekleştirilmemiştir.



Görsel 2.4. 2050 °C'de 10 dakika süreyle sinterlenmiş a) kaba B₄C ve b) ince B₄C'nin SEM görüntüleri

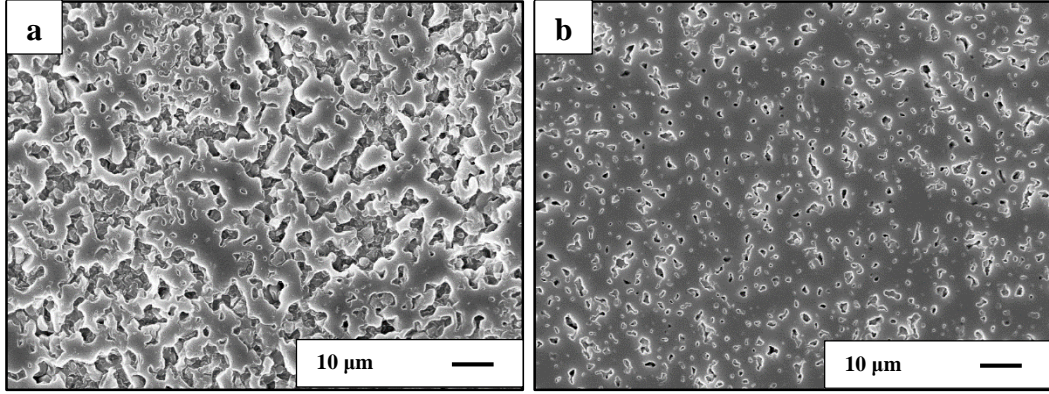
Farklı sıcaklıklarda SPS yöntemiyle önşekillendirilmiş 100iB₄C ve bileşimler için yapılan içyapı incelemelerinde, gözeneklerin SPS sıcaklığı ve tane boyutuna bağlı olarak türdeş bir şekilde dağıldığı ve seramik evrenin sürekli olduğu gözlenmiştir. 100iB₄C numunelerinde türdeş bir ağ yapısı görülürken; bileşimlerde bu ağ yapının korunurken, ince-kaba toz ayrımının yapılabildiği saptanmıştır (Görsel 2.5c).

Toz bileşimlerinde sıcaklığın etkisi, Görsel 2.5'te görülebilmektedir. 50i50kB₄C numunesi için 1700 ve 1800 °C'de elde edilemeyen ağ yapı, 1900 °C'de %79 yoğunluğa çıktığında elde edilebilmiştir.



Görsel 2.5. SPS yöntemiyle farklı sıcaklıklarda kısmi sinterlenmiş 50i50kB₄C numunesinin SEM görüntüleri; a) 1700 °C (Kitlesel yoğunluk (K.Y.):%72), b) 1850 °C (K.Y.:%76), c) 1900 °C (K.Y.:%79)

100iB₄C numunesinde 1800 C'de elde seramik edilen ağ yapısı (Görsel 2.6a), 1900 °C'ye çıktığında numunenin yüksek yoğunluğu sebebiyle kaybolmuş durumdadır (Görsel 2.6b). Yüksek yoğunluklar elde edilen yüksek sıcaklıklarda üretilen numunelerde ve 2050 °C'de 10 dakika sinterlenen kaba B₄C'de ise ağ yapıya rastlanmamıştır (Görsel 2.4a).



Görsel 2.6. a) 1800 (K.Y.:%71) ve b) 1900 °C (K.Y.:%83)'de kısmi sinterlenmiş 100iB₄C numunelerinin SEM görüntüleri

2.5 Vargılar ve Yorumlar

Bölüm 2'nin amacı olarak belirlenen B₄C'nin SPS yöntemiyle sinterlenme davranışı; tane boyutu ve tane boyut dağılımı, sinterleme şartlarının değişmesi ile B₄C'nin yoğunluğunun ve içyapısının değişimi ilişkilendirilerek incelenmiştir. Hedeflenen yoğunluk aralığı esas alınarak, başlangıçta belirlenen sıcaklık aralığı (1700–2050 °C) yoğunluk ölçümleriyle 1800–1850 °C'ye düşürülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak yoğunlaşma oranının ince–kaba bileşimlerde kaba toz miktarı arttıkça düştüğü görülmektedir (Şekil 2.2).

SPS yöntemiyle kısmi sinterlenen numunelerin içyapılarının, alanyazında “birbirine bağlanmış” (interconnected) ya da “sürekli” (co-continuous) olarak tanımlanan ve Bölüm 2.1'de açıklanan örnek çalışmalardakilerle benzer olduğu görülmektedir [122,123]. SPS yöntemi, yüksek hacim kesrine sahip seramik–metal karma malzemelerde sürekli ağ yapısı oluşturmak için kullanılabilir potansiyel bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Sürekli ağ şeklindeki içyapının nihai ürünün özelliklerine etkisi, Bölüm 5'te incelenecektir.

Belirlenen bileşimlerde ağ yapının elde edilebilmesi için etkili değişkenlerin kaba tane boyutu ve SPS sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. Kaba taneler arttıkça ağ yapı eldesi için daha yüksek sıcaklıklar gerekirken, bu durum ince tanelerin çok olduğu numunelerde ağ yapının kaybolmasına sebep olmaktadır. Elde edilen ağ yapılar, hedeflenen yoğunluk aralığı açısından incelenecek olursa, kaba taneli numunelerde ağ yapısı üst sınıra (≈%80) yakın yoğunluk değerlerinde elde edilebilmektedir. İnce tanelerdeki ağ yapısı ise %70'e daha yakın yoğunluk değerlerinde görülebilmektedir.

3. GÖZENEKLİ B₄C ÖNŞEKİLLERİNE BASINÇSIZ SIZDIRMA YÖNTEMİYLE METAL TAKVİYESİ

3.1 Alanyazın

Gözenekli B₄C önşekillerine sızdırma yöntemiyle Al takviyesi yöntemi ile ilgili ilk patent, Bergmann tarafından 1965 yılında alınmıştır [125]. Yapılan alanyazın taramalarında sızdırma yöntemi kullanılarak üretilmiş B₄C–Al karma malzemeleriyle ilgili çalışmaların 1973 [126] yılından beri yapıldığı ve halen çalışılmakta olan bir konu olduğu görülmüştür [90, 92, 109, 116, 117, 127-135]. Sızdırma boyunca B₄C ve Al arasında gerçekleşen tepkimeler ıslatma özelliklerini iyileştirerek sızdırmayı daha kolay hale getirirse de [107, 108], nihai ürünün tepkime ürünleri içermesi istenen bir durum değildir. Bunun sebebi, tepkime ürünlerinin içyapının türdeşliğini bozması ve karma malzeme mukavemetini kötü yönde etkileyebilecek olmasıdır [93, 109].

Tepkime ürünlerinden nihai ürünün başarımına olumsuz yönde etki edecek özelliğe sahip olduğu bilinen Al₄C₃; 1000 °C'nin üzerinde oluşmaya başlar ve bu oluşum, 1200 °C'nin üzerinde iken nispeten daha hızlı olur [94]. Buna göre, Al₄C₃ oluşumunun engellenmesi için sızdırma işlemi düşük sıcaklıklarda sürdürülmelidir. Ancak, B₄C–Al arasındaki ıslatma davranışının sızdırmayı başarılı kılacak seviyeye gelmesi için de sızdırma işleminin 1000 °C üzerinde gerçekleştirilmesi gerektiği bilinmektedir.

B₄C–Al karma malzemelerinin üretimi sırasında gerçekleşen tepkimeleri kontrol etmenin bir diğer yolu da başlangıç tozlarının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesidir. Pyzik ve Aksay'a ait patente göre [91]; B₄C tozlarına 1250 ile 1800 °C arasında ısıl pasifleştirme işlemi uygulanması, tozların tepkinirliğini azaltmaktadır. Tunçer'in çalışmasında [128], patentte açıklanmış yöntem kullanılarak tozlar pasifleştirilmiştir. Bu çalışmada, pasifleştirmenin B₄C–Al₂O₃ karma malzemelerinde daha düşük sıcaklıklarda sızdırmaya imkân sağladığı ve tepkin olmayan B₄C miktarını arttırdığı bildirilmiştir.

Her bilimsel çalışmada olduğu gibi bu konuyla ilgili çalışmalarda da kısıtlayıcı etkenlerin sınırları zorlanarak en yüksek performansa sahip karma malzemenin üretimi ve değişkenlerin nihai ürüne etki mekanizmaları araştırılmaktadır. Alanyazındaki mevcut çalışmalarda seramik matrisin tane boyutu, sıcaklık, süre,

sızdırma atmosferi, metal çeşidi gibi birçok değişkenin özellikle tepkime ürünlerinin oluşumuna olan etkileri araştırılmıştır. Seramik matrisin önşekillendirme yöntemi olarak eş eksenli ve/veya soğuk eş basınçlı presleme yönteminin kullanıldığı görülmüştür. B₄C–Al karma malzemelerinde önşekillendirme yönteminin nihai ürüne etkisiyle ilgili bir yayına rastlanmamıştır. Bunun yanında, SPS yöntemi kullanılarak önşekillendirme yapılmış B₄C'nin basınçsız sızdırma yöntemiyle takviyelendirildiği bir çalışmaya da alanyazında rastlanmamıştır.

3.2 Amaç ve Hipotez

3.2.1 Amaç

Bu bölümde, başlıca sızdırma değişkenlerinin B₄C önşekillerine Al sızdırılması işlemine olan etkilerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Üretilen seramik–metal karma malzemelerdeki gözenek miktarının %1'in altında olması ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyen tepkime ürünlerinin oluşumunun engellenmesi hedeflenmiştir. Sızdırmanın gerçekleştirilebilmesi ve/veya basınçsız sızdırma sırasında B₄C ve Al'nin oluşturduğu tepkime ürünlerinin (Al₄C₃, Al₃BC, AlB₁₂C₂) oluşumunun engellenmesi için sızdırmayı etkileyen değişkenler (Bölüm 1.5.1) ile ilgili çalışmalar da yapılacaktır.

Bu çalışmalar dâhilinde tozların yüzey kimyasının ve basınçsız sızdırma değişkenlerinin etkisi ile ilgili çalışmalar yapılması planlanmaktadır. Yüzey kimyasının etkisinin incelenmesi için; seçilen bazı numuneler 1400 °C'de 2 saat süreyle pasifleştirilmiş tozlar kullanılarak üretilecektir. Basınçsız sızdırma değişkenlerinin incelenmesi için ise seçilen numuneler 1000, 1100, 1150 ve 1300 °C'de 10 dakika süreyle basınçsız sızdırma işlemine tabi tutulacaktır.

3.2.2 Hipotezler

Bu bölümde, başlıca önşekillendirme ve sızdırma değişkenlerinin sızdırmaya olan etkileri alt başlıklar şeklinde değerlendirilmiştir.

3.2.2.1 Başlangıç tozlarının etkisi

Başlangıç tozlarının tane boyutu ve tane boyut dağılımı, B₄C ve Al arasındaki tepkimelere, tepkime ürünlerinin oluşma miktarı ve oluşma hızına etki etmektedir. Tane boyutu küçük olan B₄C tozlarının yüzey alanı yüksek olacağından, Al'nin B₄C

ile tepkime hızı yüksek olacaktır. Geniş tane boyut dağılımına sahip numunelerin paketlenme davranışı daha iyi olacağından, kısmî sinterleme sonucunda daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu bilinmektedir. Bu numunelerde oluşan gözeneklerin daha küçük olduğu, Bölüm 1’de incelenmişti. Bu bağlamda, tane boyut dağılımı geniş ve gözenek miktarı az numunelerde Al’nin gözeneklerinin tamamına etkili bir şekilde nüfuz edemeyebileceği düşünülmektedir.

Bölüm 1.5.1.1’de bahsedilmiş pasifleştirme işleminin, sızdırma oranına ve tepkimeye girmemiş B₄C miktarını olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Bu etkilerin gözlenebilmesi için, seçilmiş numunelerle ilave denemeler yapılacaktır.

3.2.2.2 Önşekillendirme yönteminin etkisi

Referans üretim yöntemi (soğuk eş basınçlı presleme) ve SPS yöntemiyle üretilmiş numunelerin sızdırma sırası ve sonrasında farklı davranışlar göstereceği düşünülmektedir. Referans numunelerin SPS yöntemiyle üretilmiş numunelere göre daha düşük yoğunluğa sahip olması, sızdırma sonrasında bünyedeki B₄C miktarının daha az olmasına sebep olacaktır. SPS yönteminin sağladığı temiz tane sınırları ve minimum tane büyümesi özelliklerinin de sızdırma sırasında etkili olacağı düşünülmektedir. Kısmî sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenekliliğin azaldığı ve gözenek boyutlarının küçüldüğü bilinmektedir (Bölüm 1.5.1.2). Bu durum; sızdırma sırasında metalin, gözenekli B₄C önşeklinin gözeneklerini doldurmasını zorlaştıracaktır. Buna göre; yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş, gözenek miktarı az ve gözenek boyutu küçük olan numunelerin sızdırma sonrası gözenek miktarlarının daha yüksek olması beklenmektedir.

3.2.2.3 Sızdırma sıcaklığı ve süresinin etkisi

Sızdırma sürecinde gözenekli B₄C bünyeyle eriyik metal arasındaki ıslatma açısı, en önemli faktörlerdendir. Bölüm 1.5.1.4’te bahsedildiği gibi, emdirilecek olan metalin kimyasal bileşimi seramik–metal arasındaki ıslatma açısının düşürülmesinde önemli rol oynamaktadır.

Çalışmada kullanılan Al–Si alaşımı, bu bilgiler ve ön çalışmalar ışığında seçilmiştir. Al–Si alaşımının hazırlanan B₄C seramik bünyelerin tamamına sızdırılabileceği bilinmektedir.

Yüksek sızdırma sıcaklığı ve süresi, sızdırma sırasında istenmeyen ara evrelerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Sızdırmanın yapılabilecek en düşük sıcaklık ve en kısa sürede yapılmasının, bu ara evrelerin oluşmasını engelleyeceği düşünülmektedir. Bu sebeple gözenekli önşekillerin, 1000–1300 °C aralığında farklı sıcaklıklarda sızdırma denemeleri gerçekleştirilecektir.

3.3 Yöntem ve Gereç

Numune üretiminin ikinci aşaması olan sızdırma işlemi, bu bölümde işlenmiştir. Çalışmanın akış şemasından takip edilebileceği üzere, basınçsız sızdırma ve gerekli nitelendirme yöntemleri uygulanarak gözenekli B₄C önşekillerine Al–Si alaşımı emdirilmesi işlemi incelenmiştir.

Bölüm 1’de kullanılan yoğunluk ölçümü ve içyapı incelemeleri, bu bölümde de karma malzemelere uygulanmıştır.

Ticari ismi ETİAl140 olan alüminyum alaşımı, kısmi sinterlenmiş B₄C bünyelere basınçsız sızdırma yöntemiyle sızdırılmıştır. Ayrıca referans önşekillendirme yöntemiyle üretilen numuneler de aynı şartlarda sızdırma işlemine tabi tutulmuştur. Alaşımın içeriği Çizelge 3.1’de verilmiştir.

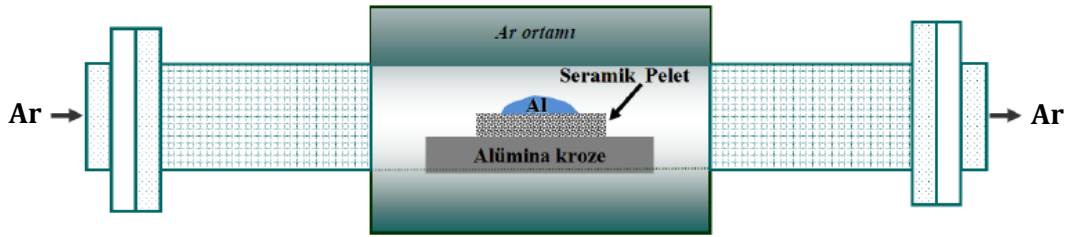
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan alüminyum alaşımının içeriği [136]

Element	Alaşımındaki miktarı (%)
Fe	0,60
Si	11,5 - 13,5
Mn	0,40
Ti	0,15
Cu, Mg, Zn, Ni, Pb	0,10
Sn	0,05

Pasifleştirme işlemi, Pyzik ve ark. [131] tarafından yapılmış çalışma esas alınarak 1400 C’de 2 saat süreyle Protherm marka PTF 16/75/450 model Al₂O₃ fırında gerçekleştirilmiştir. Pasifleştirilmiş ince ve kaba tozlar, Bölüm 2.2.2’de açıklanan yaş karıştırma yöntemiyle farklı oranlarda karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları ve tozlar, iki farklı yöntemle şekillendirilerek sızdırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntem (referans yöntem) için toz bileşimleri 2 cm çapındaki çelik kalıplara doldurularak tek eksenli el presinde yaklaşık 180 MPa

basınçla şekillendirilmiş, ardından yaş yoğunluğu arttırmak için soğuk eş basınçlı preste 300 MPa basınç uygulanmıştır. İkinci yöntemde ise, Bölüm 2’de SPS yöntemiyle kısmi sinterlenmiş numuneler kullanılmıştır.

Basınçsız sızdırma yöntemi, her iki yöntemle önşekillendirilmiş numuneler için de aynı şekilde uygulanmıştır. Üretilen seramik bünyelere ETİAL140 alaşımı, argon ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde Protherm marka PTF 16/75/450 model Al_2O_3 fırında sızdırılmıştır. Basınçsız sızdırma işleminin şematik gösterimi, Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Basınçsız sızdırma deney düzeneğinin şematik gösterimi

Basınçsız sızdırma değişkenleri nihai ürünün içyapı ve diğer özelliklerine yüzey kimyasının, sızdırma sıcaklığı ve süresinin, önşeklin üretim şartının etkisinin ortaya koyulabileceği şekilde belirlenmiştir. Çizelge 3.2’de belirtilmiş numuneler SPS yöntemi ve referans yöntemle şekillendirilerek, belirtilen sıcaklık ve sürelerde sızdırma işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan sızdırma değişkenleri

Bileşim	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
Tüm bileşimler	1300	60
100iB ₄ C - pasive	1000	10
	1100	
	1150	
	1150	
100iB ₄ C	1000	10
	1100	
	1150	
80i20kB ₄ C	1150	10
80i20kB ₄ C - pasive		
40i60kB ₄ C		
40i60kB ₄ C - pasive		

3.3.1 X-ışınları difraktometresiyle kalitatif evre analizi

Üretilen karma yapılar, X-ışınları difraktometresi yöntemiyle kalitatif evre analizine tabi tutulmuştur (Rigaku Rint 2200, Japonya). Bütün kalitatif analizlerde $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) ve $1^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı kullanılmıştır. Cihazın akım ve voltaj değerleri ise 40 kV ve 30 mA olup, bütün çalışmalar için sabit tutulmuştur.

Karma malzeme numuneler en az 0,5 gram olacak şekilde kesilip/kırılıp, halkalı değirmende öğütülmüştür. Analiz için $63 \mu\text{m}$ 'den daha küçük tane boyutuna sahip karma malzeme tozları kullanılmıştır.

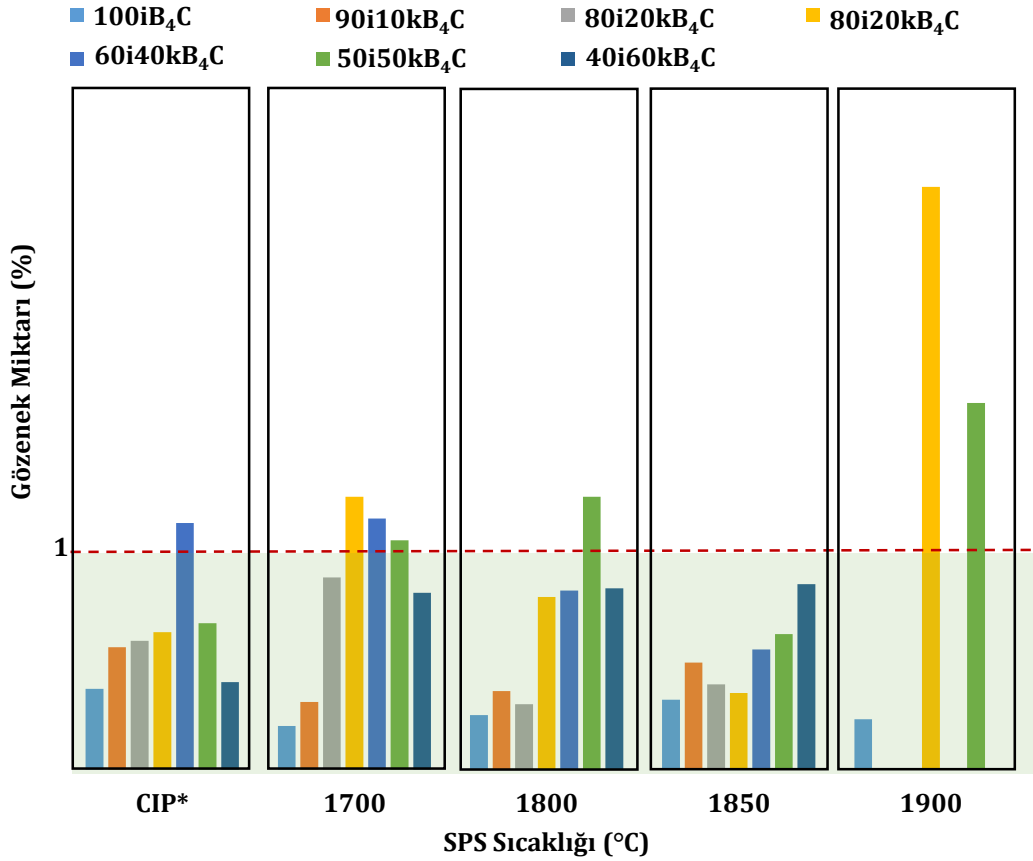
Bütün analizler için çekim aralıkları, önceki çalışmalar ışığında elde edilmesi beklenen evrelerin kırınım desenlerinin incelenmesiyle belirlenmiştir.

3.4 Bulgular

B_4C önşekillerine Al sızdırma işlemi ve üretilmiş karma malzemelerin içyapısal ve kimyasal nitelendirme sonuçları, bu bölümde alt başlıklar şeklinde sunulmuştur. Sunuş, Bölüm 3.2.2'de belirtilmiş değişkenlerin etkilerine göre açıklanarak yapılmıştır.

3.4.1 Başlangıç tozlarının etkisi

Referans numuneler ve kısmi sinterlenen numunelerin sızdırma sonrası gözenek miktarları, Şekil 3.2'de verilmiştir. Üretilen karma malzemelerdeki tepkime ürünlerinin miktarı kesin olarak bilinemediğinden, karma malzemelerin özkütlesi de bu çalışma için hesaplanmamıştır. Bu sebepten yoğunluk verileri, gözenek miktarları esas alınarak incelenmiştir. Sızdırılmış ilk iki bileşimin gözenek miktarları hedeflenen gözenek miktarından ($\leq\%1$) yüksek çıktığından, diğer bileşimlerin 1900°C 'de sinterlenen numuneleri sızdırma işlemine tabî tutulmamıştır. $100iB_4C$ numunesinin 1900°C 'de sinterlenen numunesindeki gözeneklilik değeri bu genellemenin dışında kalmıştır.



Şekil 3.2. 1300 °C'de 1 saat sızdırma ile üretilmiş karma malzemelerdeki gözenek miktarları (*: referans yöntemle şekillendirilmiş numuneler.)

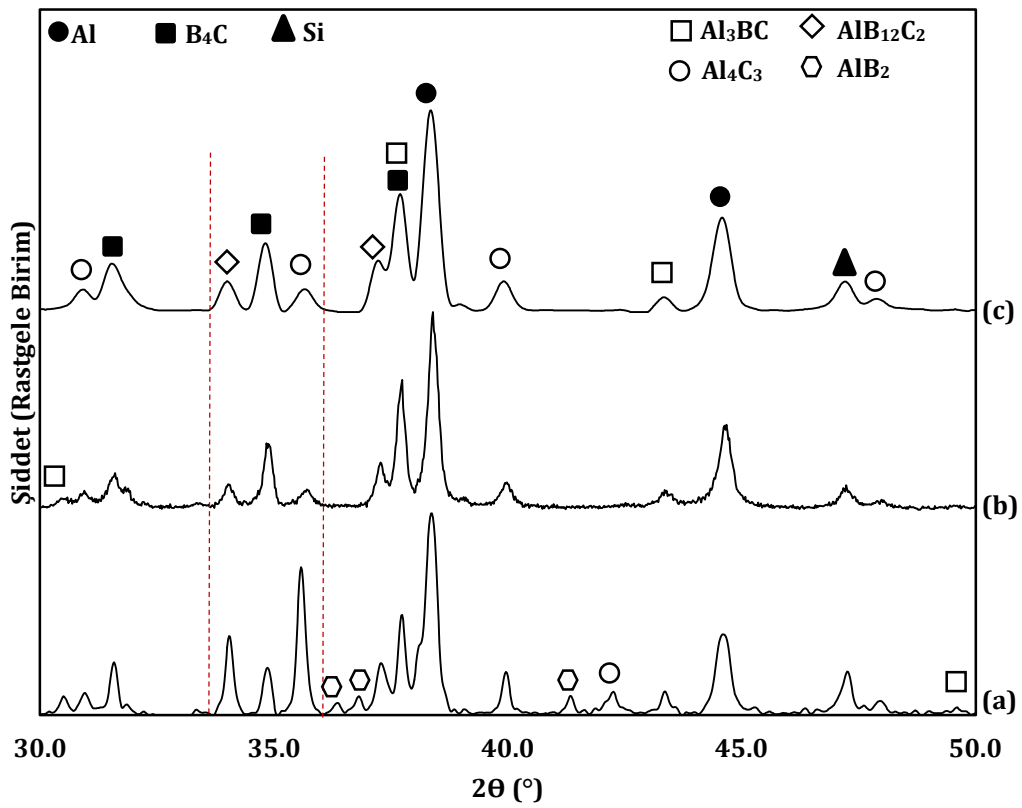
Ön çalışmaların sonuçlarından yola çıkılarak belirlenmiş şartlarda (Çizelge 3.2), pasifleştirme işlemi yapılmış tozlardan üretilen karma malzemelerin gözenek miktarları genel olarak diğer numunelerden daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 3.3). Farklı sinterleme sıcaklıklarındaki gözenek miktarlarının kaydadeğer farklılık gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 3.3. Pasifleştirilmiş tozlarla 1300 °C'de sızdırılmış numunelerin gözenek miktarları

İnce B ₄ C (kütlece %)	SPS sıcaklığı (°C)	Gözenek miktarı (%)
100	1700	14
	1800	8,4

Şekil 3.3'de farklı özelliklere sahip başlangıç tozlarının aynı şartlarda önşekillendirme ve sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerinin XRD izleri sunulmuştur. Her üç numunede de tepkime ürünlerinin bulunduğu gözlenmiştir. Miktersal olarak kesin bir tespit yapılamasa da, bütün dorukların oluşmaması ve/veya çok düşük şiddette olması, tepkime ürünlerinin miktarının az olduğu fikrini

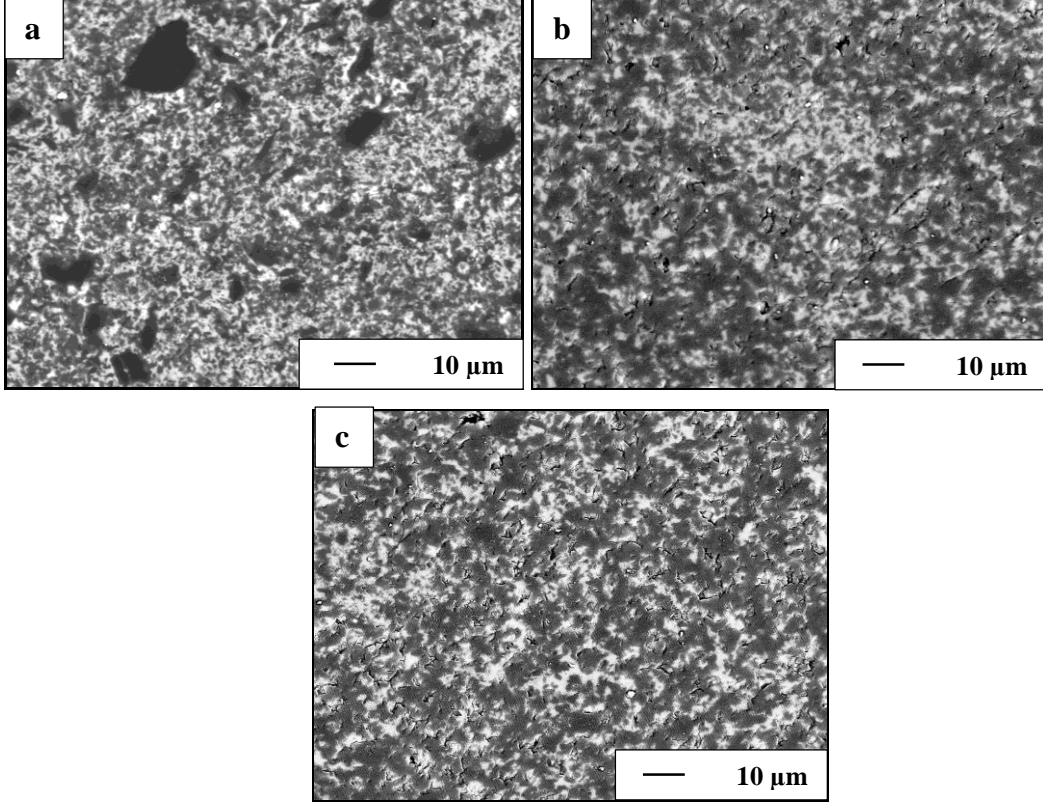
vermektedir. Tepkime ürünlerinin doruklarının bazıları birbirleriyle ve B_4C doruklarıyla çakışmaktadır. Ayrıca tepkime ürünleri, düşük yapı faktörüne sahip olduğundan doruk şiddetleri düşüktür. Bu durumlar, dorukların tespitini zorlaştırmaktadır. Şekil 3.3a izinde tespit edilmiş AlB_2 dorukları, diğer numunelerde görülmemiştir. 35° 'de kesikli çizgilerle belirtilmiş doruklar kendi aralarında karşılaştırıldığında, Şekil 3.3b ve Şekil 3.3c izlerindeki B_4C doruklarının Al_4C_3 ve Al_3BC doruklarına oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, Şekil 3.3a izinde tam tersi durumdadır.



Şekil 3.3. 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş a) pasifleştirme işlemi yapılmamış 100iB₄C, b) pasifleştirme işlemi yapılmamış 50i50kB₄C ve c) pasifleştirilmiş 100iB₄C numunelerinin XRD izleri (sızdırma işlemi 1300 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.)

Görsel 3.1'de farklı özelliklere sahip başlangıç tozlarının aynı şartlarda önşekillendirme ve sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntülerdeki kaba B_4C taneleri kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Küçük siyah taneler ise ince B_4C tanelerini göstermektedir. Açık gri bölgeler takviye malzemesini gösterirken, daha açık gri/beyaz bölgeler de tepkime ürünlerini

göstermektedir. Tepkime ürünleri B ve C gibi hafif elementler içerdiğinden, EDX analiziyle birbirlerinden ayırt edilememiştir.

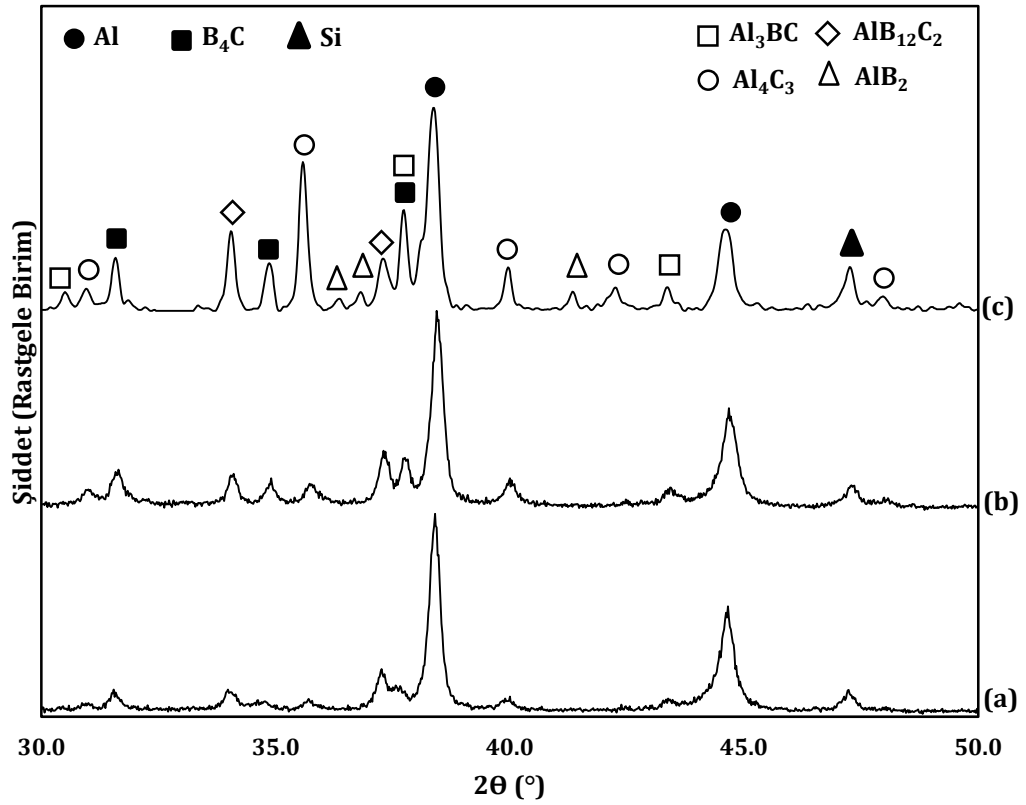


Görsel 3.1. 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş a) 80i20k B_4C , b) 100i B_4C ve c) pasifleştirilmiş 100i B_4C numunelerinin SEM görüntüleri

3.4.2 Önşekillendirme yönteminin etkisi

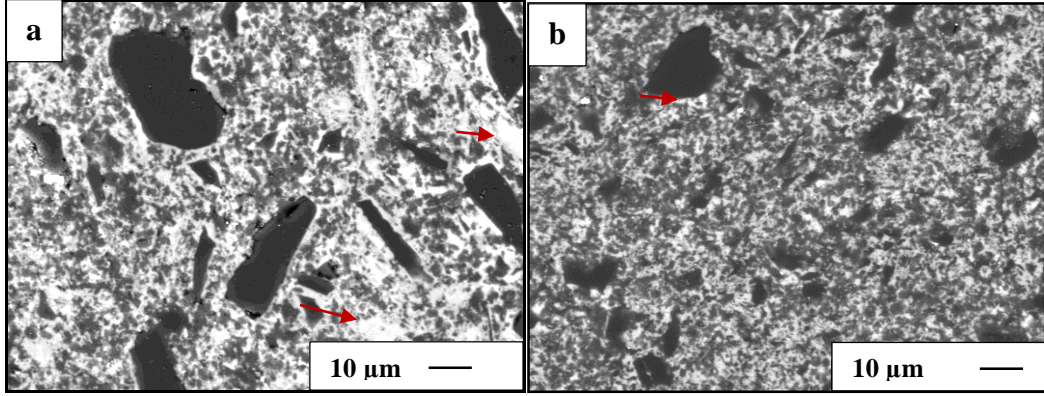
Şekil 3.2'ye göre en yüksek gözenek değerlerinin 1900 °C'de elde edildiği belirlenmiştir. Genel olarak 1850 °C'de sinterlenmiş numunelerin sızdırma sonrası gözenek miktarlarının her bileşim için %1'den küçük olduğu görülmüştür.

Şekil 3.4'te farklı önşekillendirme şartlarında üretilmiş 100i B_4C -Al karma malzemelerinin XRD izleri verilmiştir. SPS yöntemiyle üretilmiş ve soğuk eş basınçlı preslemeyle şekillendirilmiş gözenekli B_4C bünyelere 1300 °C'de 1 saat süreyle yapılan sızdırma işlemi, her numunede başarılı olmuştur.



Şekil 3.4. a) Referans yöntemle, b) 1700 °C ve c) 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş 100iB₄C numunelerinin XRD izleri (sızdırma işlemi 1300 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.)

Farklı önşekillendirme yöntemleri kullanılarak üretilmiş 80i20kB₄C–Al numunesinin içyapısı, Görsel 3.2'de sunulmuştur. Tepkime ürünleri özellikle kaba B₄C taneleri etrafında toplanmıştır. Görsel 3.2'deki tepkime ürünlerinin bazıları, kırmızı oklarla gösterilmiştir. Bu numunedeki tepkime ürünleri yer yer kaba B₄C taneleri şeklinde oluşma eğilimi göstermişlerdir ki, bu bölgeler tanenin tamamının Al ile tepkimeye girdiğine işaret etmektedir. Görsel 3.2b'de ise tepkime ürünleri, Görsel 3.2a'ya oranla daha az görülmektedir.



Görsel 3.2. a) Referans yöntemle, b) 1800 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 80i20kB₄C-Al numunesinin SEM görüntüleri

3.4.3 Sızdırma sıcaklığı ve süresinin etkisi

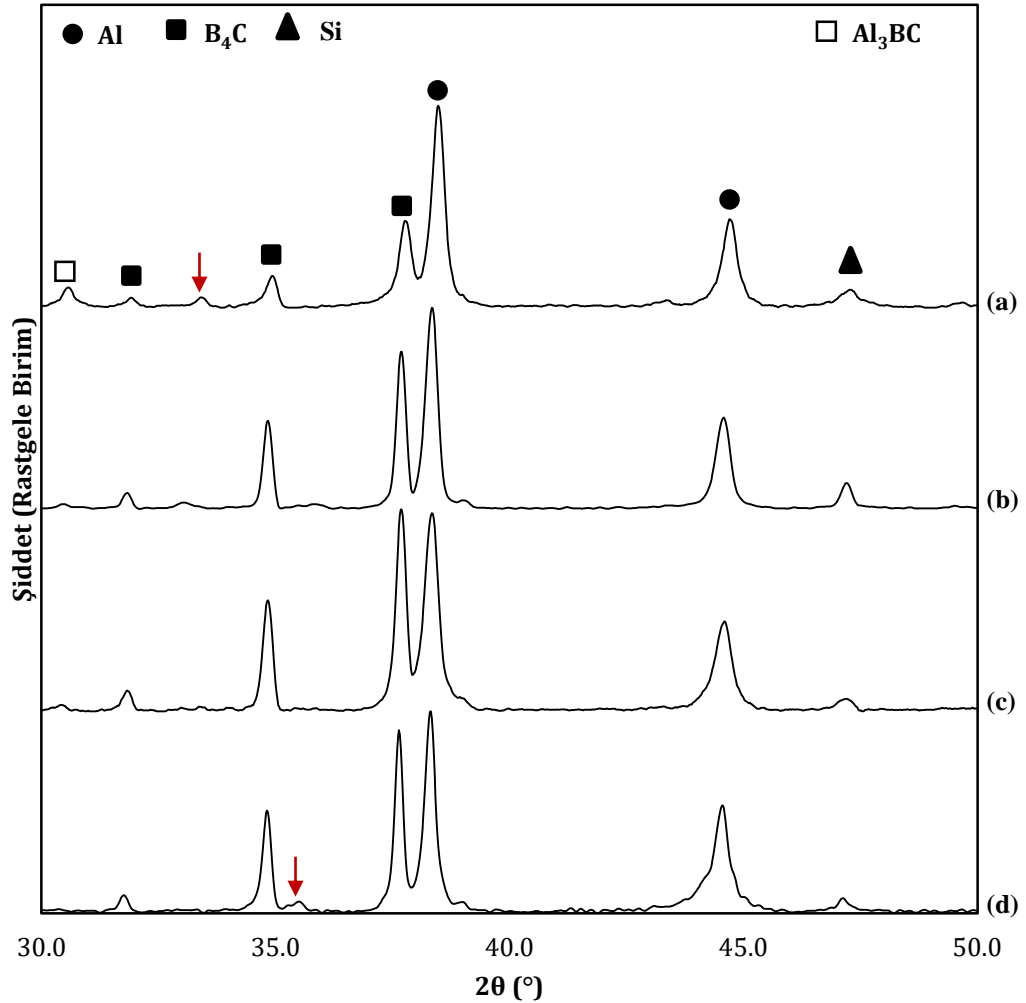
Çalışmanın ilk aşamasında bütün numuneler, 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu numunelerin nitelendirilmesi, Bölüm 3.4.1 ve Bölüm 3.4.2'de sunulmuştur. Oluşan tepkime ürünlerinin engellenmesi/en az miktara indirilmesi amacıyla sızdırma sıcaklığı ve süresi 1150 °C ve 10 dakikaya düşürülerek seçilmiş numuneler tekrar sızdırma işlemine tabi tutulmuştur. 1150 °C ve 10 dakika süreyle emdirilmiş 100iB₄C, 80i20kB₄C, 40i60kB₄C numunelerinin gözenek miktarlarının da hedeflenen seviyede olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. 1150 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin gözenek miktarları

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Gözenek Miktarı (%)
40i60kB ₄ C	1800	0,40
	1850	0,49
80i20kB ₄ C	1700	0,59
	1800	0,47
	1850	0,67
100iB ₄ C	1700	0,53
	1800	1,14

1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 3.5'te verilmiştir. Diğer sızdırma rejimi (1300 °C'de 1 saat) ile karşılaştırıldığında; 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD izlerinde Al₄C₃, Al₃BC ve AlB₁₂C₂ tepkime ürünlerinin doruklarının tamamının oluşmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.5). Ancak, 80i20kB₄C ve 40i60kB₄C numunelerinde eser miktarda tepkime ürünü olduğu

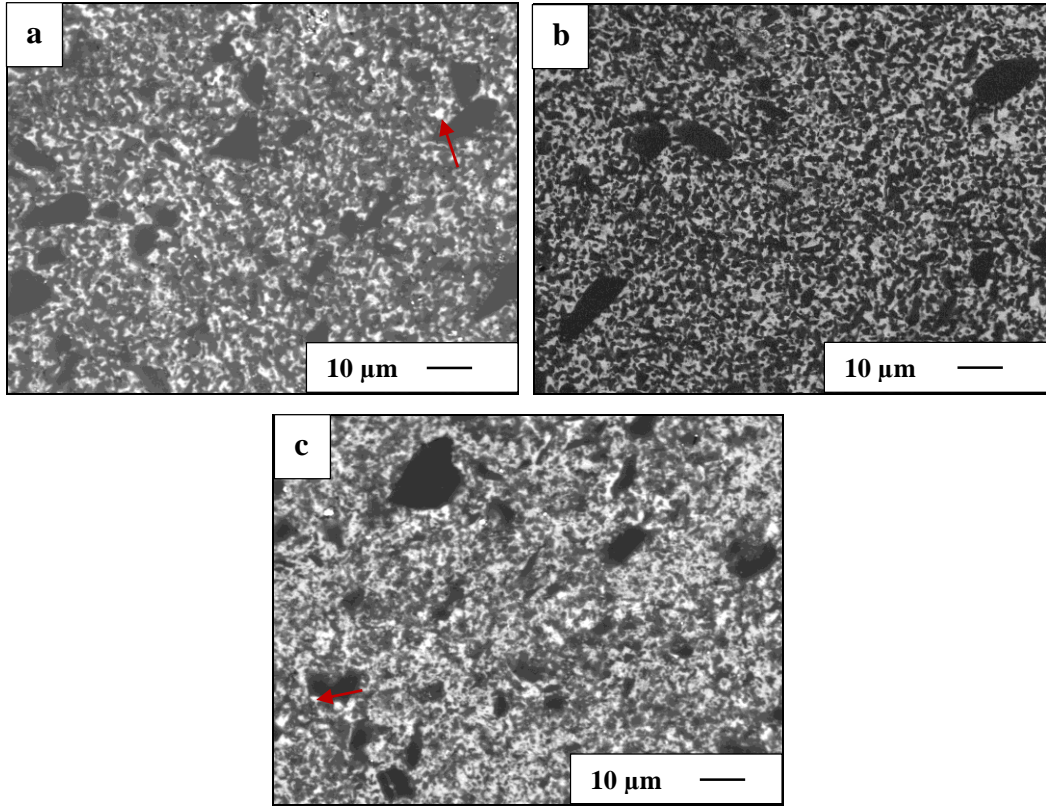
tahmin edilmektedir. Evrelere ait dorukların tamamı oluşmadığından, kırmızı ok ile belirtilen dorukların hangi evreye ait olduğu belirlenememiştir. En yüksek şiddete sahip Al ve B₄C dorukları her numune için kendi aralarında karşılaştırıldığında, pasifleştirilmiş tozlar kullanılarak üretilmiş numunede B₄C doruklarının daha yüksek şiddete sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.5. 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin XRD izleri; a) soğuk eş basınçlı presle şekillendirilmiş 100iB₄C, 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş b)80i20kB₄C, c) pasifleştirilmiş 80i20kB₄C, d) 40i60kB₄C

Görsel 3.3'te 80i20kB₄C–Al karma malzemesinin farklı şartlarda üretilmiş numune görüntüleri sunulmuştur. Görsel 3.3a ve Görseş 3.3c, farklı sızdırma sıcaklıklarında üretilmiş numunelerin içyapılarını göstermektedir. Görsel 3.3c'deki ince B₄C tanelerinin yoğunluğunun Görsel 3.3b'dekindenn daha az olduğu ve kaba B₄C tanelerinin etrafında oluşan tepkime ürünlerinin daha fazla olduğu

görülmektedir. Aynı şartlarda, farklı yüzey özelliklerine sahip tozlarla üretilmiş numunelerin içyapıları, Görsel 3.3a ve Görsel 3.3b'de görülebilmektedir. B₄C miktar ve dağılımları iki numunede benzer görünmektedir. Tepkime ürünleri pasifleştirilmiş tozlarla üretilmiş numunedeki tepkime ürünleri daha az ayırt edilebilirken, Görsel 3.3a görüntüsünde tepkime ürünlerinin miktarı daha fazladır.



Görsel 3.3. a) 1150 °C'de 10 dakika sızdırılmış, b) pasifleştirilmiş tozlarla 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırılmış, c) 1800 °C'de SPS ile önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat sızdırılmış 80i20kB₄C–Al numunelerinin SEM görüntüleri

Sızdırma sıcaklığının; karma malzemelerde sızdırma özellikleri ve tepkime ürünlerinin oluşumuna etkisinin belirlenmesi amacıyla, seçilen numunelerle (100iB₄C tozunun 1700 ve 1800 °C'de SPS ile üretilmiş numuneleri) 1000 ve 1100 °C'de 10'ar dakikada tekrar sızdırma çalışması yapılmıştır. 1000 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabî tutulmuş numunelerde sızdırma gerçekleşmemiştir (Görsel 3.4).

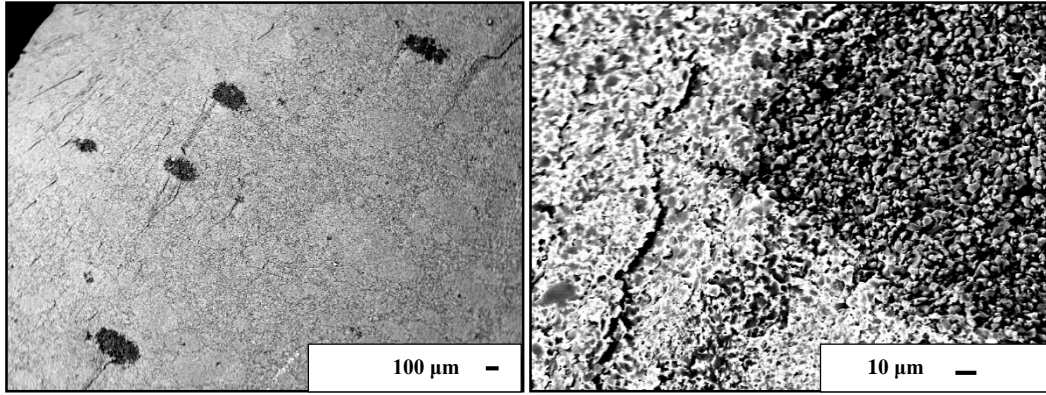


Görsel 3.4. 1000 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler

1100 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabî tutulmuş numuneler kesitten bakıldığında sızdırmanın sağlandığı görülmektedir (Görsel 3.5). Ancak bu numunelerin SEM analizlerinde, B₄C'nin bazı kısımlarına Al'nin ulaşmadığı görülmüştür (Görsel 3.6).



Görsel 3.5. 1100 °C'de 10 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler



Görsel 3.6. 1100 °C'de sızdırma işlemine tabi tutulmuş 100iB₄C numunesinin SEM görüntüleri

3.5 Vargılar ve Yorumlar

Çalışmanın bu bölümünde, öncelikle yüksek yoğunluğun sağlandığı sızdırma sıcaklıkları belirlenmiştir. Tozların tane boyut ve dağılımları ve yüzey özellikleri hem numunedeki gözenek miktarına, hem de tepkime ürünlerinin oluşumuna etki etmektedir. Tepkime ürünleri genellikle kaba taneler etrafında oluşmaya başlamaktadırlar. Bu yüzden tepkime ürünlerinin daha fazla kaba taneler içeren bileşimlerde daha fazla olduğu düşünülmektedir.

Pasifleştirme işleminin, B₄C–Al sisteminde B₄C'nin tepkimeye girme eğilimini azalttığı görülmüştür. Ancak pasifleştirilmiş numunelerin sızdırma sonrası gözenek miktarları yüksektir. Bu durumun iyileştirilmesi gerekmektedir.

Önşekillendirme işlemi, sızdırma sonrası içyapı değişimine en fazla etki eden değişken olmuştur. Pyzik'in çalışmasında [123], sızdırma öncesi yapılan sinterleme işleminin B₄C'nin kimyasal kararlılığını arttırarak Al ile tepkime sırasındaki katı geçişini yavaşlattığı, dolayısıyla tepkime miktarını azalttığı bildirilmiştir. Bu çalışmada ağ yapısı elde edebilmek için slip döküm işleminden sonra 2225 °C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterleme gereksinimi doğmuştur. Bu çalışmada ise benzer ağ yapısını yakalayıp tepkime ürünlerini azaltmak için 1800 °C gibi düşük sıcaklıklarda SPS yöntemini kullanmak hem ön şekillendirme, hem de ön sinterleme için yeterli olmuştur.

Üretilen karma malzemelerde, 1000°C'de sızdırma işlemi mümkün olmamıştır. 1100 °C'de 10 dakika süreyle gerçekleşen sızdırma işlemi ise kısmen başarılı gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkta sızdırma süresinin değiştirilmesinin, Al'nin ıslatamadığı yerlere ulaşabilmesini sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada tam sızdırmayı sağlayabilmek için ise sıcaklık 50 °C arttırılmıştır. 1150 °C'de sızdırma işlemi yapılan tüm numuneler için (pasifleştirilmiş numuneler hariç) gözenek miktarı, hedeflenen aralıkta elde edilmiştir. Tepkime ürünleri 1150 °C'de 10 dakika süre sızdırma şartında, gerek XRD gerekse SEM analizlerinde tam olarak tespit edilememiştir. XRD izlerinde tepkime ürünlerinin bütün dorukları gözlenmezken, oluşan doruklar da oldukça düşük şiddettedir. 1300 °C'de 1 saat süreyle emdirilmiş numunelerde tepkime ürünlerinin varlığı, XRD ve SEM analizleriyle ortaya konmuştur.

Bu bölümde yapılan çalışmalar sonucu çıkarılan vargılar, şu şekilde özetlenmiştir:

- Sızdırma öncesi kısmi sinterleme işlemi B₄C'nin kararlılığını arttırırken, daha türdeş ve ağ yapıda seramik evresine sahip karma malzemeler üretmeye imkân vermektedir.
- Sızdırma işlemi 1100 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

- Tepkime ürünlerinin oluşumu özellikle sızdırma sıcaklığına ve önşekillendirme şartına bağlı iken, sistem içinde kalan tepkimeye girmemiş B₄C oranı da pasifleştirme işlemiyle iyileştirilebilmektedir.

4. AĞ YAPILI BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELERDE OLUŞAN EVRE MİKTARLARI

4.1 Alanyazın

B₄C-Al karma malzemelerinin içerdiği evre miktarlarıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, kantitatif analizlerin genellikle eğimler oranı yöntemiyle [137] gerçekleştirildiği görülmektedir[90, 127, 128, 135]. Yaygın olarak kullanılan Rietveld metodunun B₄C-Al karma malzemelerinde kullanılmamasının sebebi, bu metodun incelenen malzemenin içerdiği her evrenin ayrıntılı yapısal modelinin çözümlenmesi gerekliliğidir. Eğimler oranı yöntemiyle B₄C-Al karma malzemelerinde bulunan evrelerin karmaşık yapılarını çözümlmeye gerek kalmadan, malzeme içindeki evre miktarları hassas bir şekilde bulunabilmektedir [127].

Arslan [127]; basınçsız sızdırma yöntemi ile üretilmiş B₄C-Al₂O₃ karma malzemelerindeki evre miktarlarını yüksek hassasiyette hesaplayabilmiştir. Eğimler oranı yöntemini B₄C, Al, AlB₂ evrelerinin miktarlarını bulmak için kullanmış ve Al₃BC miktarını da bu evrelerin toplamının 100'den çıkarılmasıyla belirlemiştir. Çalışmada standart toz olarak Si seçilmiştir. Bu çalışmada, sinterleme değişkenlerinin değişimiyle tepkime ürünlerinin oluşumu arasındaki ilişki açığa kavuşturulmuştur.

2014 yılında Tan ve arkadaşları [135] tarafından yapılmış çalışmada ise, ısıl işlemin B₄C-Al₂O₃ karma malzemelerindeki evre miktarları ve mekanik özelliklerine olan ilişkileri incelenmiştir. Bu çalışmada uygulanan eğimler oranı yöntemi, Arslan'ın çalışması örnek gösterilerek doğrulanmıştır. Mikron altı B₄C tozlarından hazırlanan gözenekli önşekiller, ön sinterleme işlemine tabi tutulduktan sonra önşekillere Al₂O₃ metali sızdırılmıştır. En yüksek sertlik değeri olan 57.3 HRA'nın, 1800 °C'de ön sinterlenmiş gözenekli B₄C önşekillerinden üretilen numunelere ait olduğu belirlenmiştir.

Sızdırma sırasında B₄C ve Al, göreceli olarak düşük sıcaklıklarda tepkinmekte [138] ve Al₄C₃, AlB₂, AlB₁₂C₂ gibi tepkime ürünleri oluşabilmektedir [94]. Tepkime ürünleri nihai ürünün mekanik özelliklerine olumsuz yönde etki edebileceğinden [93]; karma malzemelerdeki evre miktarlarının belirlenmesi, B₄C-Al karma malzemelerinde yapı-özellik ilişkisinin aydınlatılmasına katkı sağlayacaktır.

Alanyazında B₄C–Al₁₂Si karma malzemelerindeki evre miktarlarının eğimler oranı yöntemi ile belirlenmesi ile ilgili bir yayın bulunmamaktadır. Varolan çalışmalarda oluşturulmuş doğrular Si standart tozu kullanılarak oluşturulduğundan, tez çalışması kapsamında üretilmiş karma malzemeler için yeniden eğimler oranı yönteminin uygulanması gerekmektedir.

4.2 Amaç ve Hipotez

4.2.1 Amaç

Sızdırma sırasında gerçekleşen tepkimeler sinterleme sıcaklığı, başlangıç tozlarının özellikleri, sızdırma sıcaklığı ve süresi gibi birçok etkenle değiştiğinden tepkimeler kontrol edilememekte ve tez kapsamında üretilen karma malzemelerin içerdiği ara evre miktarları ve/veya B₄C/Al oranları kesin olarak bilinmemektedir. Bu bölümde kantitatif XRD analiziyle, seçilen numunelerin içerdiği evre miktarlarının bulunması amaçlanmaktadır. Ayrıca evre miktarlarının; karma malzemelerin nihai özelliklerine yaptığı etkiyi incelemek amacıyla, karma malzemelerin sertlik değerleri ile evre miktarları ilişkilendirilecektir.

4.2.2 Hipotez

Eğimler oranı yöntemiyle yapılan kantitatif X-ışınları difraksiyonu analizi sayesinde, tepkin sızdırma sonrası numunelerde oluşan evrelerin miktarları bulunabilir. Ancak bunun için, oluşturulan referans, kontrol ve analiz eğrilerinin R² değerlerinin (hassasiyetlerinin) 1'e olabildiğince yakın olması gerekmektedir.

X-ışınları difraksiyonu analizinin olabildiğince hassas yapılması, cihaz kaynaklı hataları en aza indirecek ve yöntemin hassasiyetini ve güvenilirliğini arttıracaktır. Düşük soğurma katsayısı sebebiyle B₄C'nin referans, kontrol ve analiz eğrileri oluştururken eğrilerin hassasiyeti yeterli olmayabilir. Bu sebeple B₄C'ün kantitatif analizi için en az 5 farklı oranla, Al'nin kantitatif analizi içinse 3 farklı oranla çalışılmalıdır.

4.3 Deneysel Yöntem

4.3.1 Eğimler oranı yöntemi

Tepkin ıslatma sonucu oluşan karma malzemelerde sızdırma sonrası oluşan evrelerin miktarını belirlemek amacıyla X-ışınları kantitatif evre analizi, eğimler oranı yöntemiyle [127, 137] yapılmıştır. Bu yöntemde, oluşturulan referans eğrilerinden yararlanarak numunedeki evre miktarlarının belirlenmesi hedeflenmektedir. Referans eğrileri oluşturulurken, miktarı belirlenmek istenen evrenin saf toz haliyle, seçilen bir standart toz farklı kütle oranlarında karıştırılır. Hazırlanan tozların XRD analizleri sonucunda seçilen dorukların şiddet oranlarının, kütle oranlarının bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle elde edilen eğriler, referans eğrileridir.

Standart toz seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Öncelikle seçilen tozun dorukları, miktarı belirlenmek istenen evrenin doruklarıyla çakışmamalıdır. Doruk ya da doruklar yüksek şiddetli olmalıdır. Ayrıca standart tozun kitlesel soğurma katsayısı, miktarı bulunmak istenen evrelerin kitlesel soğurma katsayılarından çok büyük olmamalıdır. Yüksek kitlesel soğurma katsayısına sahip standart tozlar, özellikle az miktarda bulunan ve düşük kitlesel soğurma katsayısına sahip diğer evrelerin şiddetlerinin daha düşük hesaplanmasına sebep olmaktadır. Standart tozun nem tutma özelliğinin olmaması, toz hazırlama sürecinde kolaylık sağlayacaktır. Ayrıca standart tozun tane boyutunun 63 µm'den büyük olmamasına dikkat edilmelidir.

Referans eğrilerinin güvenilirliğini saptamak için bileşimi bilinen bir toz karışımı, standart toz ile belirli oranlarda karıştırılır ve bu tozların XRD analizi sonucu elde edilen şiddet değerlerinin, kütle oranı değerlerinin bir fonksiyonu olarak oluşturulan eğriler kontrol eğrileridir.

Kontrol eğrilerinin eğimlerinin referans eğrilerinin eğimlerine oranlanmasıyla, hazırlanan tozun bileşimi belirlenmiştir. Eğrilerin R^2 parametresi 1'e ne kadar yakınsa, analizin hassasiyeti o kadar yüksek olmaktadır. Kontrol numunelerinin bileşiminin hassas ve doğru olarak belirlenmesinden sonra üretilen karma malzemelerde sızdırma sırasında oluşan evrelerin miktarı da, yüksek hassasiyetle belirlenebilmektedir.

Çalışma için çeşitli standart tozlar (KCl, LiF, TiO₂, CaCO₃, SiO₂) incelenmiş ve KCl'de (%99.5 saflıkta, Merck, Almanya) karar kılınmıştır. KCl, yüzey merkezli kübik yapısıyla yüksek yapı faktörü ($F^2=16f^2$) ve $\mu/\rho = 129.76 \text{ cm}^2/\text{gm}$ değerinde kitlesel soğurma katsayısına sahiptir. KCl'nin XRD analizi sonucu verdiği pikler, karma malzemede oluşması beklenen evrelerle da çakışmamaktadır.

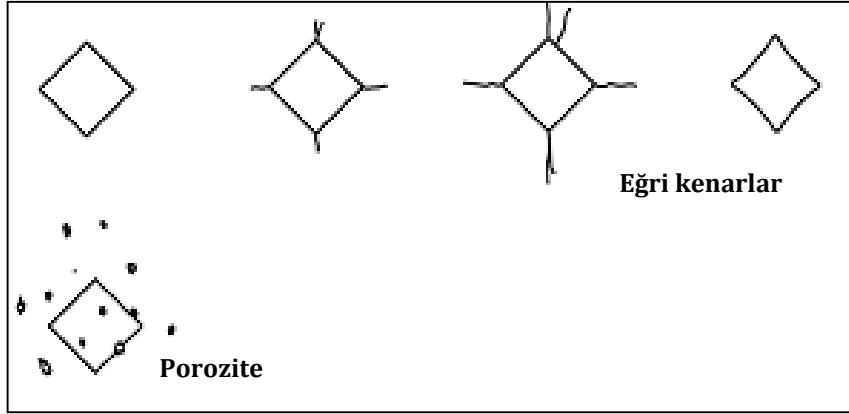
Üretilen karma malzemeler için oluşturulacak eğriler, bu çalışmada, analiz eğrileri olarak adlandırılmıştır. İçerdikleri B₄C, Al, Si ve tepkime ürünleri miktarlarını belirlemek üzere iki farklı yöntemle önşekillendirilip (CIP ve 1850 °C'de SPS) 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemine tabi tutularak üretilmiş 50i50kB₄C–Al numuneleri seçilmiştir.

Analiz eğrilerinin oluşturulması için üretilen karma malzemeler toz haline getirilerek KCl ile farklı oranlarda karıştırılmıştır. Referans ve kontrol eğrileri oluşturulurken kullanılan yöntemle analiz eğrileri oluşturulup, bu eğriler ve referans eğrilerinin eğimleri kullanılarak da karma malzeme içindeki B₄C ve Al miktarları bulunmuştur. Si miktarı, tedarikçi firmadan alınan bilgiler ışığında, karma malzemedeki Al miktarının kütlece %11.5–%13.5'i olarak hesaplanmıştır. Tepkime ürünlerinin miktarı ise B₄C, Al ve Si miktarlarının 100'den çıkarılmasıyla bulunmuştur. Tepkime ürünlerinin miktarı ayrı ayrı hesaplanmamıştır.

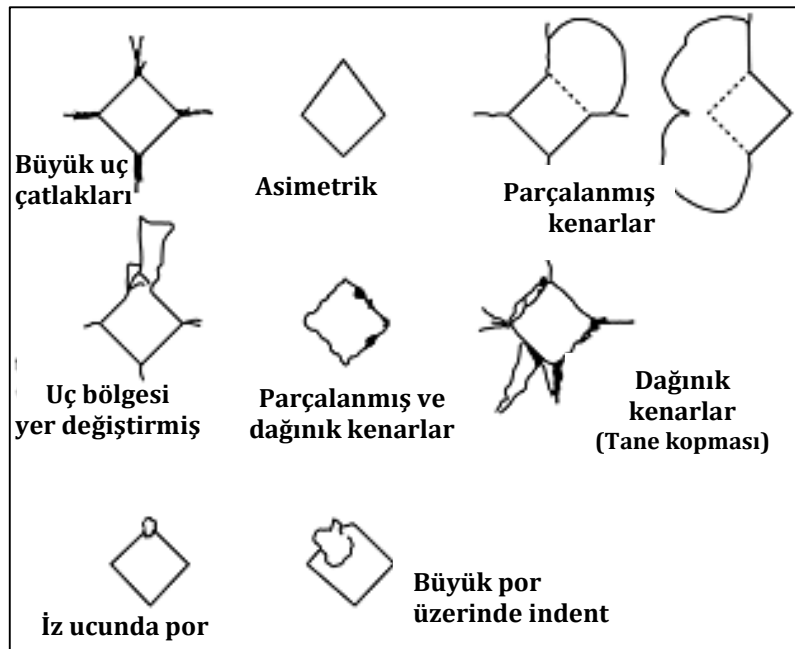
Tepkime ürünleri ve tepkime ürünlerinin dağılımı, XRD ve SEM analizleriyle incelenmiştir.

4.3.2 Mikrosertlik ölçümü

Üretilen seramik–metal karma malzemelerin mikrosertlik ölçümü Emko firmasında ait sertlik cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Seramik–metal karma malzemeler için henüz belirlenmiş bir standart olmadığından, mikrosertlik ölçümleri Vickers, Brinell ve Rockwell uçlarıyla farklı yük ve sürelerde denenmiştir. Her numuneden en az 5 ölçüm alınmıştır. İndent izleri, ASTM C1327 ve E384 standartlarına değerlendirilerek en uygun olanları seçilmiştir [139, 140].

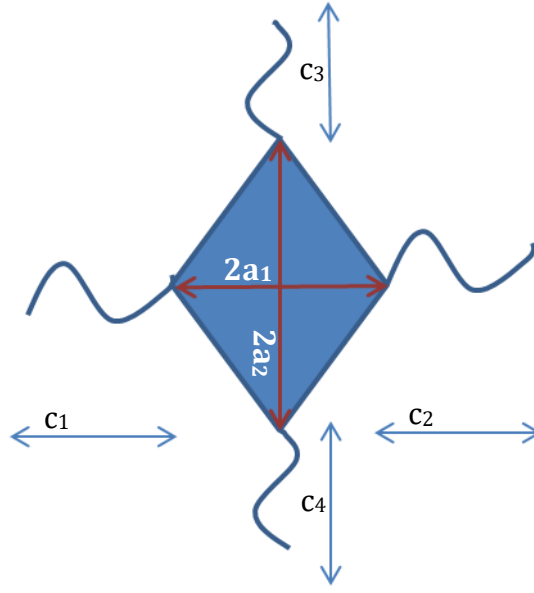


Şekil 4.1. Vickers sertlik hesaplamaları için kabul edilebilir Vickers izleri [139]



Şekil 4.2. Vickers sertlik hesaplamaları için uygun olmayan Vickers izleri [139]

Vickers sertlik ölçümü sırasında oluşan Vickers izlerinin uçlarından çatlak oluşması durumunda, çatlakların ölçümü alınarak tokluk hesaplamaları yapılacaktır [141]. Tokluk hesaplamaları, Şekil 4.3'te gösterilen uzunluklarla sertlik değeri hesaplandıktan sonra (Eşitlik 4.1), Evans-Charles denklemi [142] kullanılarak yapılacaktır (Eşitlik 4.2).



Şekil 4.3. Vickers izinden tokluk hesaplamasında kullanılan uzunluklar

$$HV = \frac{0,47 \times F}{a^2} \quad (\text{GPa}) \quad (4.1)$$

$$K_{IC} = \frac{0,15 \times k \times H_v \times \sqrt{a} \times (c/a)^{-\frac{3}{2}}}{\phi} \quad (\text{MPa.m}^{1/2}) \quad (4.2)$$

Burada; HV Vickers sertliği (GPa), K_{IC} kırılma tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$), F uygulanan yük (kg), a izin köşegen uzunluğunun yarısı (cm), c çatlak uzunluğu (cm), k ve ϕ sabittir.

4.4 Bulgular

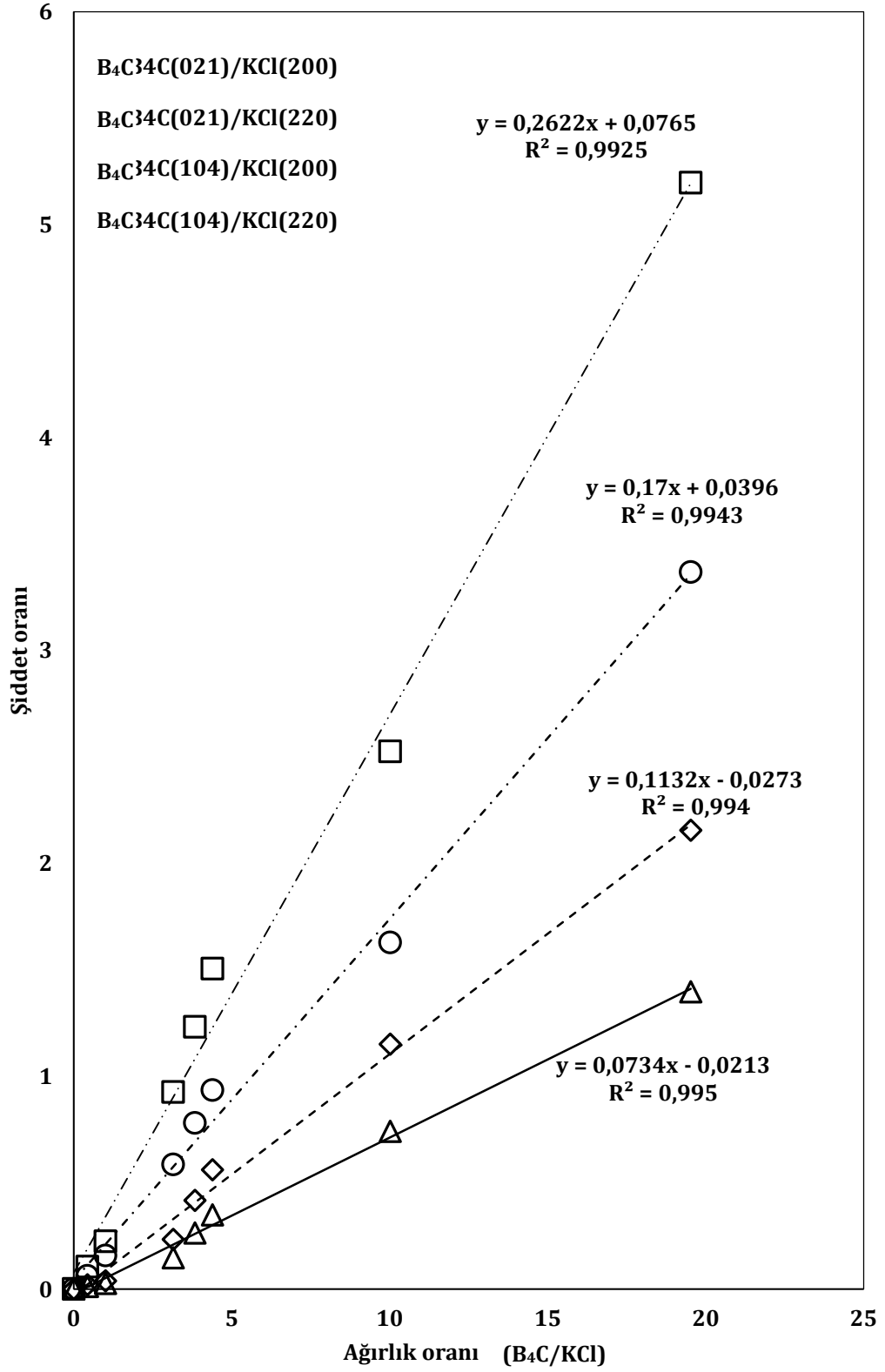
4.4.1 Eğimler oranı yöntemi

Eğimler oranı yöntemi için, R^2 değerleri 1'e yakın olan referans eğrileri oluşturulmuştur. B_4C , Al ve KCl'nin en şiddetli ikişer dorukları dikkate alınıp, bunlar için oluşturulan eğriler incelenmiştir (B_4C (021) ve (104); Al (200) ve (220), KCl (200) ve (220)). Al için oluşturulan referans eğrilerinin R^2 değerleri, beklenenden daha düşük çıkmıştır.

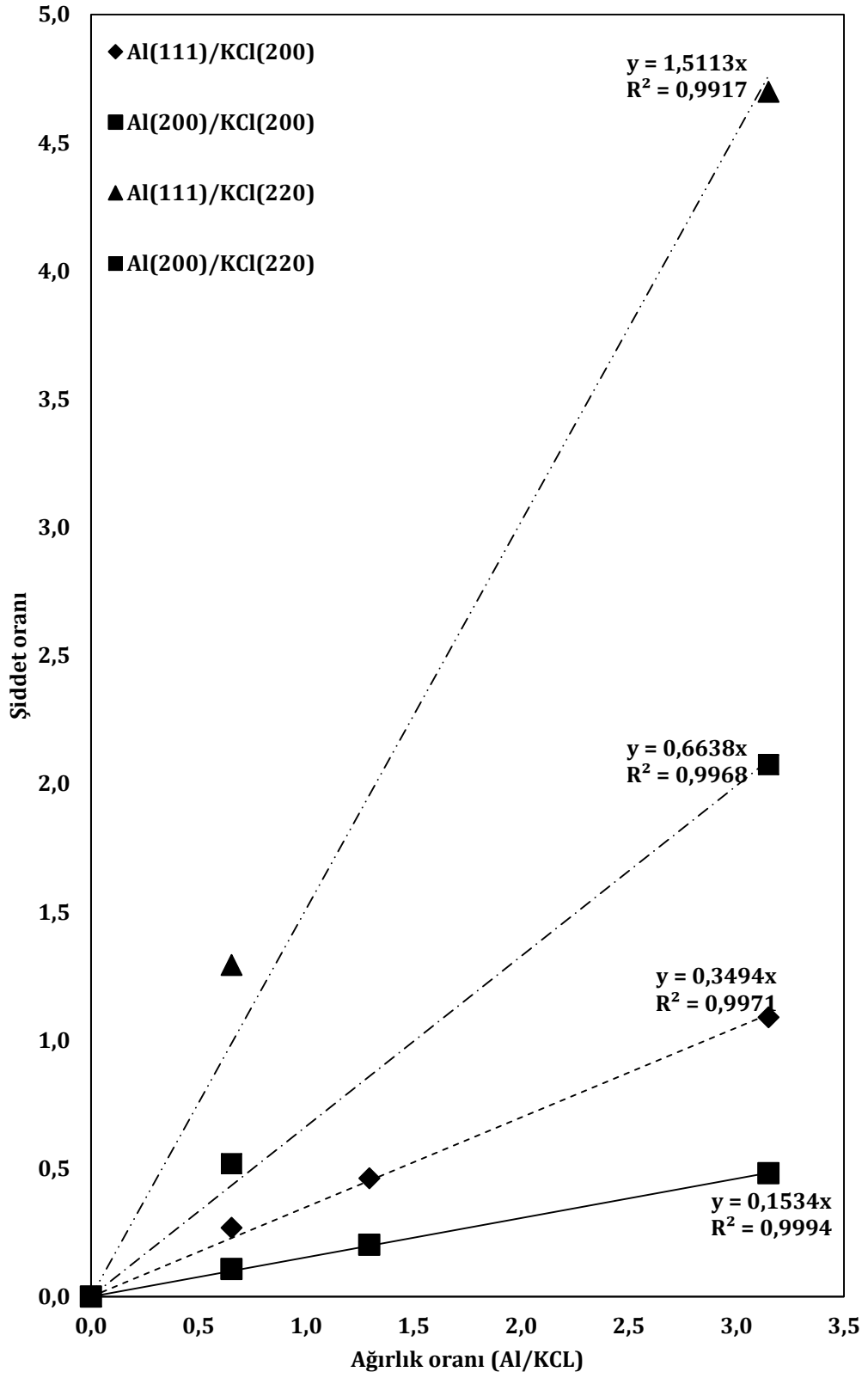
Referans eğrileri için kullanılan kütle ve şiddet oranları Çizelge 4.1'de, referans eğrileri ise Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Referans eğrileri için kullanılan kütle ve şiddet oranları

Ağırlık (gr)		Ağırlık oranı	Şiddet oranı
B₄C	KCl	B₄C/KCl	B₄C(021)/KCl(220)
0.2977	0.6895	0.4318	0.1051
0.5027	0.5012	1.0030	0.2243
1.0054	0.3193	3.1488	0.9256
0.8004	0.2085	3.8388	1.2322
1.0085	0.2296	4.3924	1.5056
1.0092	0.1008	10.0119	2.5251
0.9995	0.0512	19.5215	5.1975
Al	KCl	Al/KCl	Al(111)/KCl(220)
0.2338	0.8106	0.2884	0.4503
0.5012	0.5014	0.9996	0.8865
0.8011	0.2007	3.9915	4.7883



Şekil 4.4. B₄C'ye ait referans eğrileri



Şekil 4.5. Al'ye ait referans eğrileri

Referans eğrilerinin güvenilirliğini kontrol etmek amacıyla oluşturulan kontrol eğrileri için kullanılan bileşimlerin kütle oranları Çizelge 4.2’de, referans eğrileri kullanılarak bulunan kütlece yüzde miktarları Çizelge 4.3’te gösterilmiştir. Buna göre, oluşturulan referans eğrileri kullanılarak B₄C ve Al miktarları, %5’ten küçük hata oranıyla bulunabilmiştir. Hata oranının, Al miktarı için daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu, beklenen bir durum değildir. Al’ye ait eğrilerdeki analiz sayısının artırılması, hata oranını düşürmemiştir.

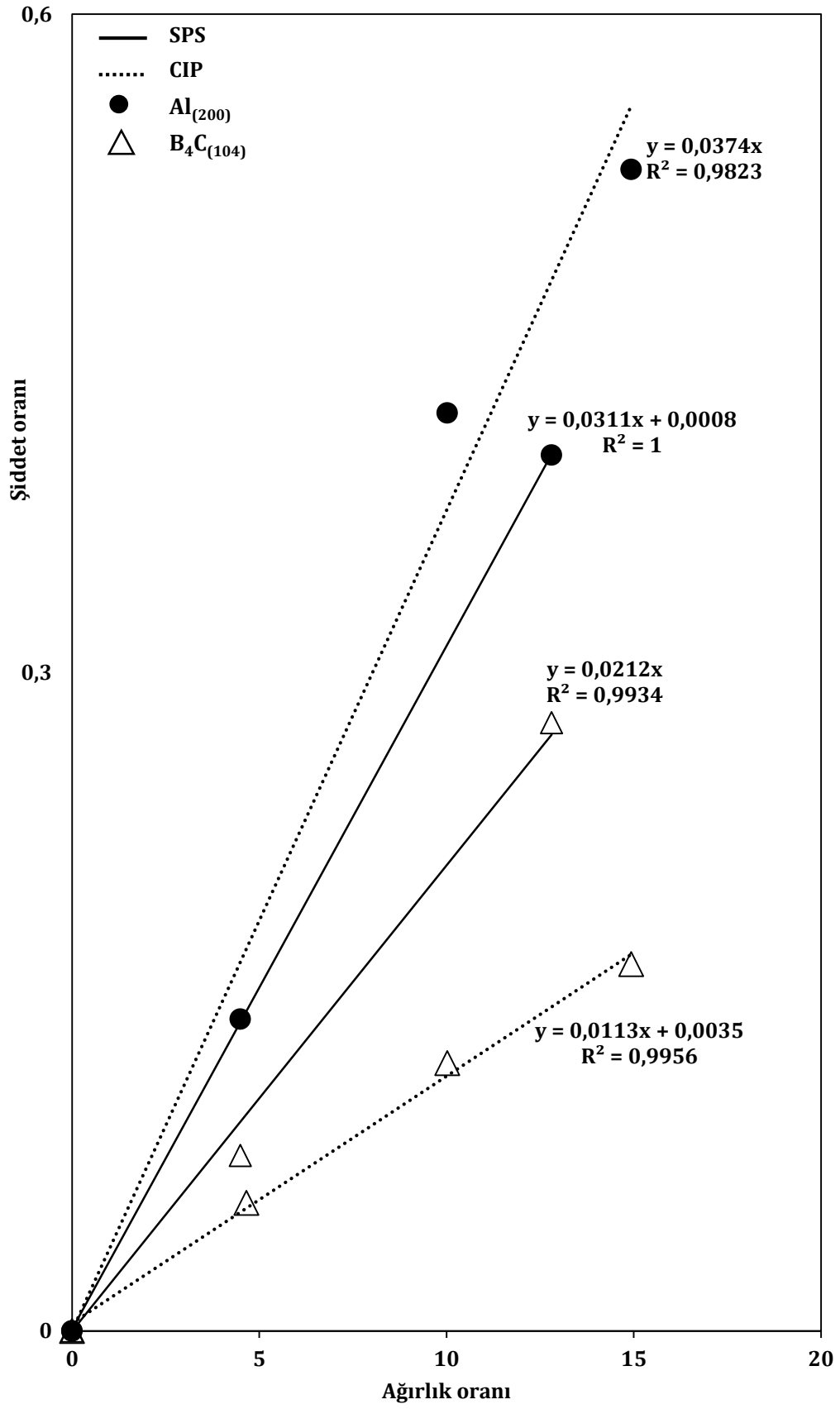
Çizelge 4.2. Kontrol eğrileri için kullanılan kütle ve şiddet oranları

Ağırlık		Ağırlık Oranı	Şiddet oranı
B ₄ C	KCl	B ₄ C/KCl	B ₄ C ₍₁₀₄₎ /KCl ₍₂₀₀₎
0.5707	0.2077	2.7477	0.0171
0.5727	0.5048	1.1345	0.0330
0.571	1.0025	0.5696	0.0920
Al	KCl	Al/KCl	Al ₍₂₀₀₎ /KCl ₍₂₀₀₎
0.6544	0.2077	3.1507	0.1077
0.6537	0.5048	1.2950	0.2015
0.655	1.0025	0.6534	0.4806

Çizelge 4.3. Karışımın ve referans eğrisi kullanılarak hesaplanan kütle oranları

		Karışım bileşenleri	
		B ₄ C	Al
Bileşen miktarları (%)	Hazırlanan karışım	46.6	53.4
	Hesaplanan	48.3	50.9
Hata oranı (%)		+3.5	-4.7

Seçilmiş 50i50kB₄C–Al numuneleri kullanılarak oluşturulan analiz eğrileri, Şekil 4.6’te gösterilmektedir. Soğuk eşbasıncılı presle önşekillendirilmiş 50i50kB₄C–Al karma malzemesinin Al’ye ait analiz eğrisinin göreceli olarak daha düşük R² değerine sahip olduğu görülmüştür.



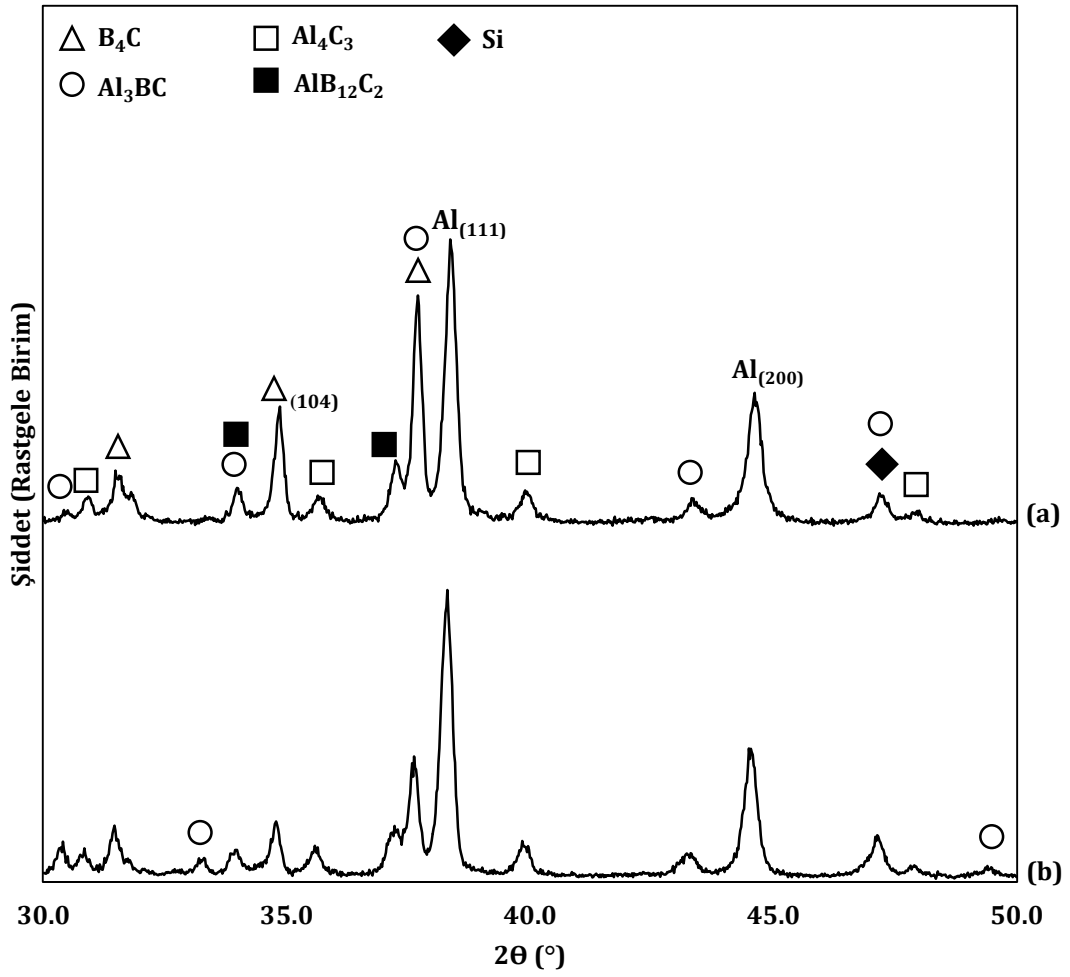
Şekil 4.6. 50i50kB₄C-Al karma malzemelerine ait analiz eğrileri

Bu bölümde analizi yapılan iki karma malzemenin de sızdırma işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve gözenek miktarları % 0.5'ten azdır. Seçilmiş iki farklı karma malzemeye ait evre miktarları, Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Aynı tepkime ürünlerinin, iki karma malzemede de bulunduğu, karma malzemelerin XRD analizleri sonucu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Her iki izin B₄C dorukları incelendiğinde, SPS yöntemiyle önşekillendirilmiş numunenin içerdiği B₄C miktarının daha fazla olduğu düşünülebilmektedir. Bu vargı, eğimler oranı yöntemiyle bulunan B₄C miktarlarıyla örtüşmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı önşekillendirme yöntemiyle üretilmiş 50i50kB₄C-Al karma malzemelerindeki evre miktarları

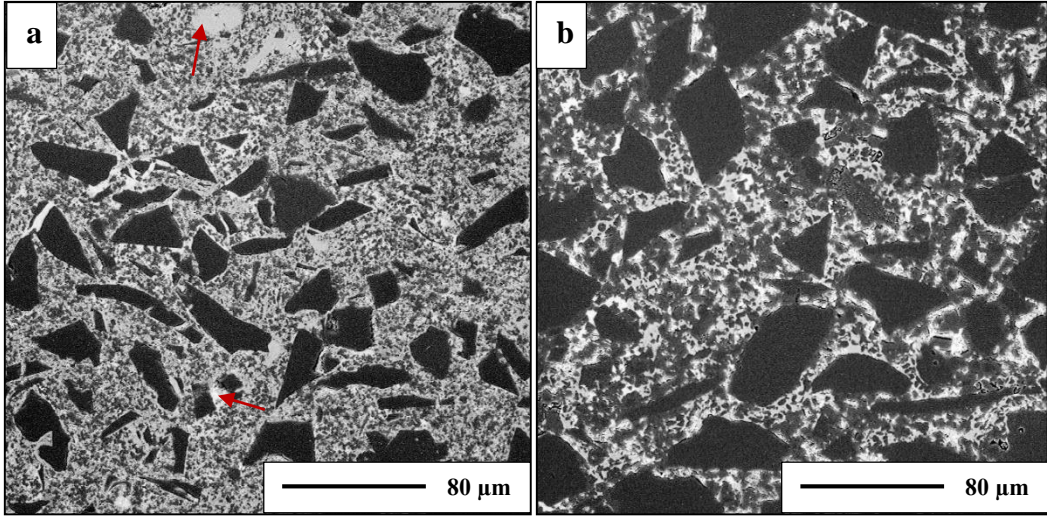
Önşekillendirme, Sızdırma öncesi B ₄ C yoğunluğu (%)	Evre Miktarları (%)			
	B ₄ C	Al	Si	T.Ü.*
CIP, 56	16±3	12±5	1-2	70-72
SPS, 76	31±3	10±4	1-2	56-59

*: Tepkime ürünleri



Şekil 4.7. *Kantitatif XRD analizi yapılan 50i50kB₄C-Al karma malzemelerine ait XRD izleri; a) SPS ile 1850 °C'de, b) soğuk eşbasıncılı presleme ile 300 MPa'da önşekillendirilmiş ve 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırma işlemi gerçekleştirilmiş numuneler*

Karma malzemelerin içyapı görüntüleri, Görsel 4.1'de gösterilmektedir. Önşekillendirme yöntemlerinin sebep olduğu içyapı farklılıkları, içyapı analizleriyle açıkça ortaya koyulmuştur. Soğuk eşbasıncılı presleme ile önşekillendirmesi yapılmış karma malzemelerdeki tepkime ürünleri (Görsel 4.1a), B₄C tanelerinin etrafında seçilebilmektedir. Bazı tepkime ürünleri, şekillerde kırmızı oklarla gösterilmiştir. SPS yöntemi ile önşekillendirilmiş karma malzemede ise tepkime ürünleri, kaba tanelerin kenarlarında seçilebilmektedir.

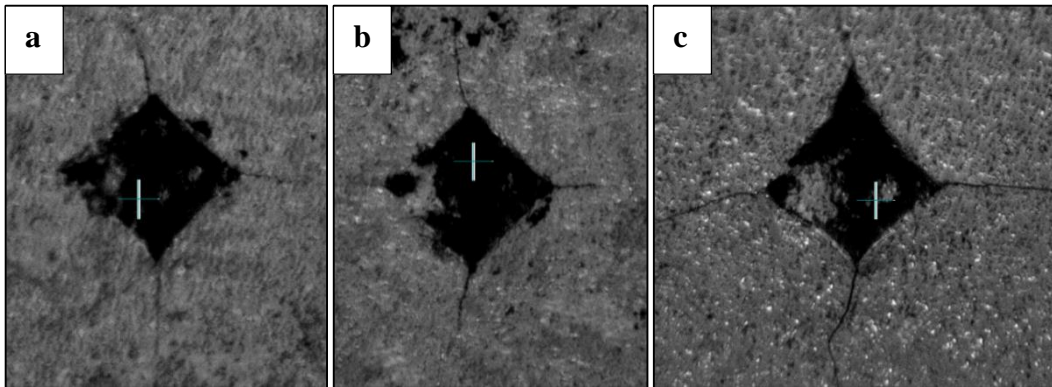


Görsel 4.1. a) Referans yöntemle, b) 1850 °C'de SPS ile önşekillendirme yapılmış 50i50kB₄C-Al numunelerinin SEM görüntüleri

4.4.2 Mikrosertlik ölçümleri

Seramik-metal karma malzemeler için standartlaştırılmış bir sertlik yöntemi olmadığından, bu çalışmada sertlik testleri birçok farklı değişken denenerek yapılmıştır.

Vickers sertliği ölçümü sırasında oluşturulan izlerin büyük çoğunluğunda cihazın hata verdiği tespit edilmiştir (Depth measurement error). Numunelerden bazılarında HV5 ile iz oluşturulamadığından HV10 ile ölçüm alınmıştır. Örnek Vickers izleri Görsel 4.2'de sunulmuştur. Kabul edilebilir iz sayısı yeterli olmadığından, numunenin Vickers sertlik ölçümleri ve çatlak ölçümü ile tokluk hesaplamaları yapılamamıştır.



Görsel 4.2. Vickers iz örnek görüntüleri a) Ölçümü alınan iz, b ve c) ölçümü alınmayan iz

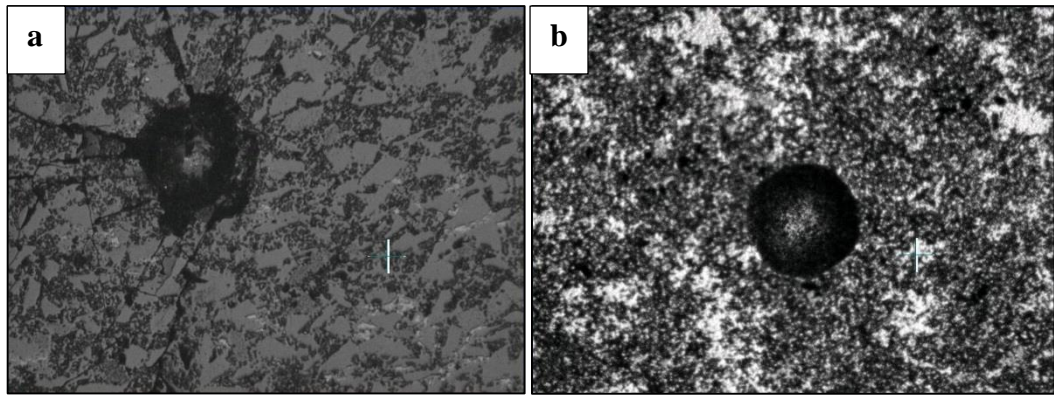
HR15 yükünde ve 5 saniye süreyle yapılmış sertlik izlerinin sonuçları dikkate alınarak sertlik değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Örnek çalışmadaki [135] HRA

skalasında ölçülen sertlik değerleri, yaklaşık HR15 değerleriyle birlikte verilmiştir. Sertlik denemelerinde hatalı Rockwell izleri de elde edilmiştir (Görsel 4.3a). Ancak dikkate alınan sertlik izleri Görsel 4.3b'deki gibidir.

Çizelge 4.5. Kantitatif XRD analiziyle evre miktarları bulunan numunelerin evre miktarları ve sertlik değerleri

Önşekillendirme yöntemi	Tepkime ürünü miktarı (%)	Sertlik (HR15)	Sertlik [135] (HRA / eşdeğer HR15)
CIP*	70-72	87.6 ± 1.7	57.3 / 88.9
SPS	56-59	92.4 ± 0.8	

*: soğuk eş basınçlı presleme.



Görsel 4.3. Rockwell izleri a) kullanılan izler, b) kullanılmayan izler

4.5 Vargılar ve Yorumlar

B₄C-Al karma malzemelerindeki evre miktarları, eğimler oranı yöntemiyle hassas bir şekilde hesaplanabilmıştır. Al miktarının B₄C miktarından daha yüksek hata oranıyla bulunması, referans çalışmanın sonuçlarından [127] farklıdır. Bu durumun, kullanılan standart tozdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Arslan'ın çalışmasında kullandığı Si standart tozunun soğurma katsayısı 65.32 cm²/g iken, KCl tozununki 129.76 cm²/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca evre miktarlarını belirlemede kullanılan Al dorukları da aynı değildir. Al ve KCl'nin kırınımlarını anlamada, yapı faktörü değerlerinin ($|F^2|$) incelenmesinin faydalı olabilecektir. İki evrenin yapı faktörleri hesaplandığında, arada çok yüksek bir fark olduğu görülmüştür (Al₍₂₀₀₎ için 11.57, KCl₍₂₀₀₎ için 121.42). Bu etkenin de, Al₍₂₀₀₎ doruğunun şiddetinde düşüşe sebep olabileceği düşünülmektedir.

Gözenekli B₄C önşekillerinin yoğunlukları ve önşekillere sızdırılmış Al miktarları göz önünde bulundurulduğunda, soğuk eş basınçlı presleme ile önşekillendirilmiş numunedeki B₄C miktarının %28'inin, SPS yöntemiyle

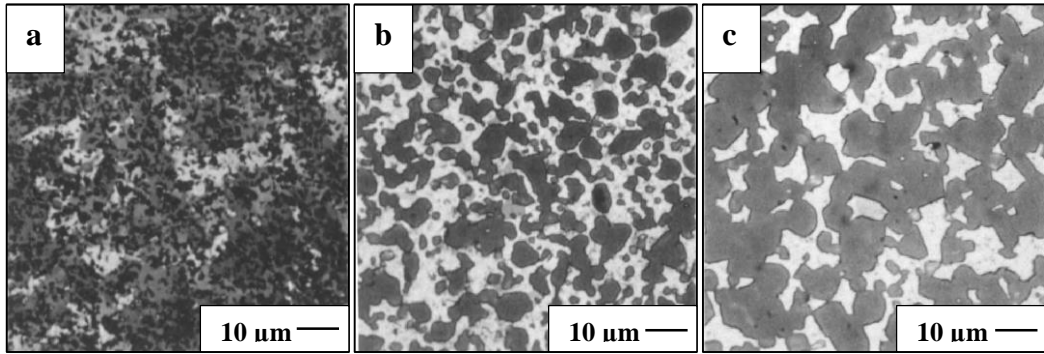
önşekillendirilmiş numunedeki B₄C miktarının ise %41'inin Al ile tepkimeye girmediği belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, SPS yöntemiyle tepkime ürünlerinin oluşumunun %18 kadar azaltıldığı görülmüştür. İki karma malzemenin içyapılarının karşılaştırılmasından yola çıkılarak da, SPS ile önşekillendirilmiş numunedeki B₄C miktarının, kısıtlı B₄C tüketimi sebebiyle daha az olduğu kanısına varılmıştır. Bu sonuç, Pyzik'in çalışmasındaki [123] vargıyla açıklanabilmektedir. Bu çalışmaya göre, sızdırma öncesi B₄C gözenekli önşeklinin kısmi sinterlenmesi, B₄C-Al arayüzeyindeki kütle aktarımının yavaşlaması sebebiyle kimyasal olarak daha kararlı bir sistem oluşturmaktadır.

Karma malzemelerdeki evre miktarları göz önünde bulundurularak sertlik verileri değerlendirildiğinde, tepkime ürünlerinin daha az olduğu tespit edilmiş SPS numunesinde sertlik değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Sertlik sonuçları, alanyazından seçilmiş örnek çalışmayla [135] karşılaştırılabilir değerlerdedir. Çizelge 4.5'te verilmiş sertlik değeri, örnek çalışmada elde edilen en yüksek sertlik değeridir. Bu değer, mikron altı B₄C tozlarının 1800 °C'de ön sinterlenmesinden sonra 1200 °C'de Al₂O₃ metalinin basınçsız sızdırılmasıyla elde edilmiştir. Bu çalışmada ise ön sinterleme yöntemi olarak seçilmiş SPS yöntemi kullanıldığında, örnek çalışmaya göre daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilebildiği görülmüştür.

5. AĞ YAPILI BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM SERAMİK-METAL KARMA MALZEMELER

5.1 Alanyazın

B_4C -Al karma malzemelerinde seramik ve metal evrelerin içyapı tasarımı üzerine yapılan çalışmaların çoğunlukla Pyzik ve arkadaşları tarafından yapıldığı görülmektedir [91, 92, 94, 107, 108, 116, 123, 131, 143]. Bu grubun yayınladığı Bölüm 2'de incelenmiş çalışma [123], bu bölümde sürekli seramik ve metal evre oluşturma yönünden değerlendirilmiştir. Çalışmada, sızdırma öncesi sinterleme işlemi ise B_4C -Al arayüzündeki kütle transferini yavaşlattığından, yaş B_4C/Al sistemine göre kimyasal olarak daha kararlı bir sistem elde edilmesine olanak sağlandığı belirtilmiştir. Görsel 5.1'de sinterleme işleminin seramik ve metal evrenin sürekliliğine olan etkisi gösterilmiştir. Şekillendirilmiş B_4C bünyesi yaş olarak sızdırma işlemine tabi tutulduğunda içyapı, (a)'da görüldüğü gibi elde edilmiş ve süreklilik sağlanamamıştır. (b) ve (c)'de ise artan ön sinterleme sıcaklığıyla birlikte seramik iskeletin oluştuğu ve tepkime ürünlerinin azaldığı görülmektedir.



Görsel 5.1. Pyzik'in çalışmasında farklı sinterleme şartlarında elde edilmiş içyapı görüntüleri a) ön sinterleme olmadan, b) 2150 °C'de ve c) 2225 °C'de ön sinterlenip ve 1180 °C'de 30 dakika sızdırma işlemine tabi tutulmuş numuneler [123]

Bu çalışmada kullanılan yaklaşım, Pyzik ve ark. [123] uyguladığı yaklaşıma benzerdir. Ancak kullanılan SPS yöntemi, çalışmayı farklı kılmaktadır. Pyzik'in çalışmasıyla karşılaştırıldığında SPS yöntemi, aynı anda şekillendirme ve sinterleme olanağı sunmaktadır. Ayrıca SPS yöntemi kullanılarak B_4C 'nin sürekliliğinin sağlandığı başka bir çalışmaya, alanyazında rastlanmamıştır.

5.2 Amaç ve Hipotez

5.2.1 Amaç

Bölüm 2’de üretilmiş B₄C seramik ön şekillerinin birbirine bağlanmış içyapıda (ağ yapısı) olduğu, SEM incelemeleri ve alanyazındaki verilerle yapılan karşılaştırmalar ışığında gösterilmişti. Bu bölümde, elde edilen sürekli seramik ağ yapısına sahip bünyelere Al’nin ikinci bir ağ yapısı olarak takviye edilebildiğinin gösterilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, elde edilen iç içe geçmiş sürekli ağ yapısının nihai ürünün mekanik özelliklerine etkisi, referans numunelerle karşılaştırmalı olarak incelenmesiyle ortaya konulacaktır. Tez çalışmasının asıl amacı, bu bölümde işlenmiştir.

5.2.2 Hipotezler

5.2.2.1 Ağ yapılı bor karbür–alüminyum seramik metal karma malzemelerin içyapıları

Bu çalışmanın ana hedefi olan ağ yapılı (sürekli seramik ve sürekli metalik evreye sahip) B₄C–Al karma malzemelerin üretilip üretilmediği, taramalı elektron mikroskobu içyapı analizi yöntemiyle gözlemlenebilecektir. Üretim yönteminin etkisi, taramalı elektron mikroskobu analiziyle referans numune (tek eksenli presleme ardından soğuk eş basınçlı presle ön şekillendirilmiş numune) ve SPS yöntemiyle önşekillendirilmiş numuneler karşılaştırıldığında açıkça görülebilecektir. Referans numunelerin içyapısı, ön çalışmalardan ve referans çalışmanın verilerinden [90, 123] bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan SPS yöntemi kullanılarak üretilmiş seramik–metal karma malzemelerin, iç içe geçmiş ağ yapısı şeklinde içyapıya sahip olduğu öngörülmektedir.

5.2.2.2 Ağ yapılı bor karbür–alüminyum seramik metal karma malzemelerin bazı mekanik özellikleri

Çalışmada sertlik değerlerinin, gözenek ve karma malzemenin içerdiği metal miktarına bağlı olarak değişmesi beklenmektedir. Malzemenin içerdiği ince taneler tane sınırlarının artmasına, artan tane sınırları da uygulanan yükün homojen dağılmasına sebep olacaktır. Böylece malzemenin dayanımı, dolayısıyla da sertliği artacaktır. Bu yüzden ince taneli başlangıç tozlarının kullanıldığı karma

malzemelerde daha yüksek sertlik beklenmektedir. Metal miktarı daha fazla olan numuneler daha düşük sertlikte olacaktır ancak tokluklarının daha yüksek olması beklenmektedir.

Bilindiği üzere metaller ve seramiklerin kırılma davranışları farklıdır. Seramikler kırılma kırılma davranışı gösterirken, metaller sünek kırılma davranışı gösterir. Bu yüzden karma malzemedeki Al evresinin, kırılma süresince B₄C'den daha farklı bir kırılma davranışı göstermesi beklenmektedir. Taramalı elektron mikroskobu analiziyle karma malzemelerin kırık yüzey incelemeleri, karma malzemenin kırılma davranışının incelenmesini sağlayacaktır.

5.3 Deneysel Yöntem

5.3.1 İçyapı ve mikrosertlik incelemeleri

Bölüm 2 ve 3'te kullanılan içyapı inceleme yöntemleri ve Bölüm 4 için kullanılan mikrosertlik ölçümü yöntemi, Bölüm 5 için de kullanılmıştır.

5.3.2 Basma testleri

Seçilmiş numunelerin basma testleri, bilgisayar kontrollü Instron 5581 model mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 6–8 mm kalınlığında ve 18–20 mm çapındaki silindir numuneler, 1:1.5 oranında kare prizmalar halinde hazırlanarak basma testine uygun hale getirilmiştir. Basma işlemi, numunelere 50 kN yükün saniyede 0.2 mm ilerlemesiyle uygulanmıştır. Seçilmiş karma malzemelerin sadece birer numunesinin basma testi gerçekleştirilmiştir.

5.3.3 Ultrasonik yöntemle karma malzemelerin incelenmesi

Üretilen karma yapıların enine ve boyuna dalga iletim hızlarından yararlanarak esneklik, kayma ve yığın modüllerinin belirlenmesi için temaslı ultrasonik yöntem kullanılmıştır. Ultrasonik dalgaların ilerleme süresi, Olympus Panametrics Model 5800 bilgisayar kontrollü cihaz ve iki farklı ölçüm ucu kullanılarak darbe–yankı yöntemiyle ölçülmüştür. Seçilen her karma malzemenin birer numunesi ultrasonik yöntemle incelenmiştir. Esneklik, kayma ve yığın modülleri, 5.2, 5.3, 5.4 denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = (1 - 2b^2)(2 - 2b^2) \quad (5.1)$$

$$E = \frac{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)V_l^2}{1-\sigma} \quad (5.2)$$

$$G = \rho V_s^2 \quad (5.3)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)} \quad (5.4)$$

Burada; σ Poisson oranı, V_l boyuna ses hızı (m/s), V_s Enine ses hızı (m/s), b ses hızlarının birbirine oranı (V_s/V_l), E esneklik modülü (Pa), G kayma modülü (Pa), K yığın modülüdür (Pa).

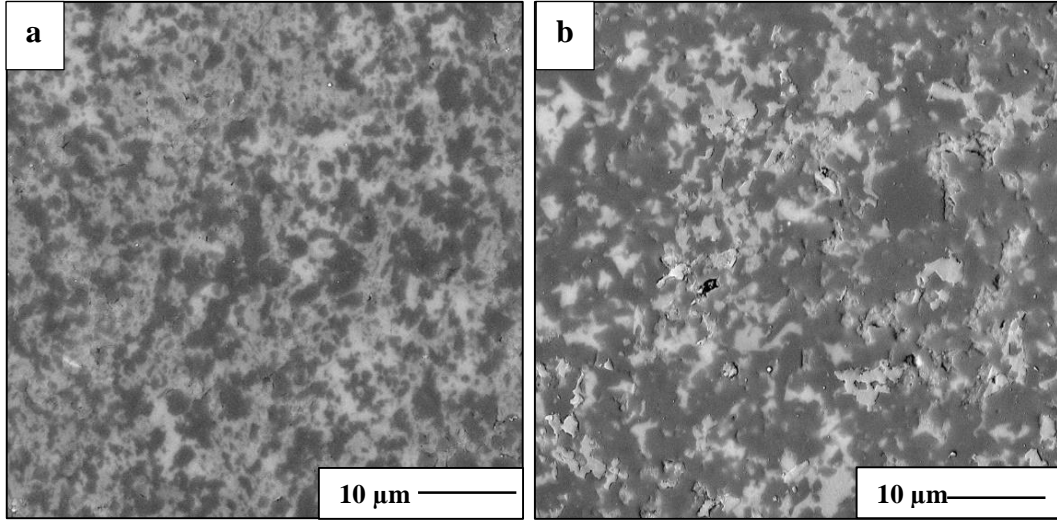
5.4 Bulgular

5.4.1 Ağ yapılı bor karbür-alüminyum seramik metal karma malzemelerin içyapıları

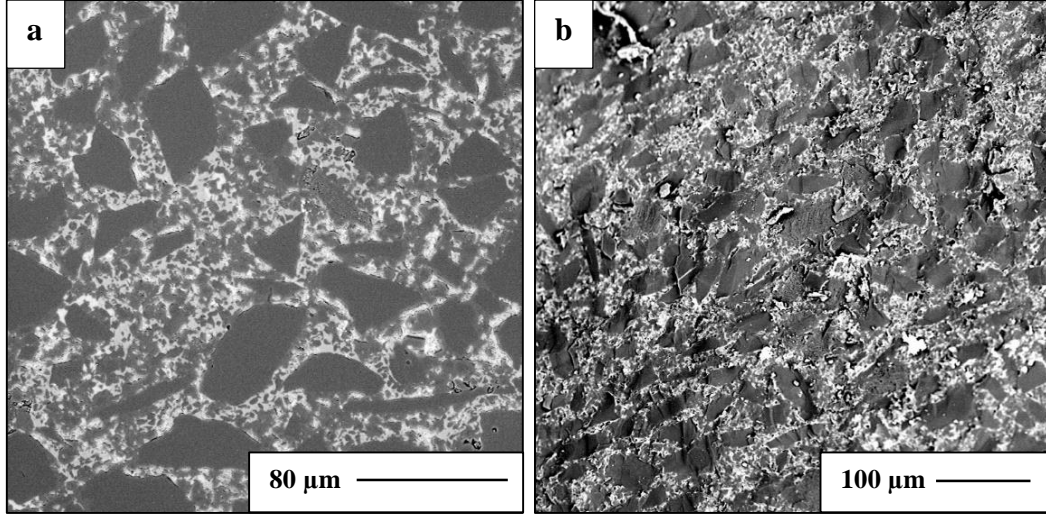
Farklı bileşimlere sahip B_4C tozlarıyla üretilen karma malzemelerin içyapıları, Görsel 5.2 ve Görsel 5.3'de gösterilmektedir. Görüntülerde siyah renkli bölgeler B_4C , gri renkli bölgeler Al'yi göstermektedir. Al'ce zengin tepkime ürünleri açık gri, B_4C 'ce zengin bölgeler ise koyu gri olarak görünmektedir.

Referans numunesinin içyapısında (Görsel 5.2a) B_4C evresinin süreksiz olduğu görülmektedir. Başlangıç tozu $100iB_4C$ olan referans numunenin bazı bölgelerinde Al ile tepkimenin daha yoğun bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Görsel 5.2b'de sinterleme öncesi ağ yapının korunduğu ve ara evre miktarının referans numunede görülenden daha az olduğu görülmektedir.

Sürekli yapı, ince-kaba bileşimlerde de görülmüştür ancak ince taneler Al ile kaba tanelere göre daha yoğun bir tepkime gerçekleştirmiştir, böylece kaba taneler morfolojisini koruyabilmiştir (Görsel 5.3a). Karma malzemelerin kırılma özellikleri incelendiğinde; B_4C evresinin kırılma, Al ve Al içeren evrelerin sünek kırılma özelliği gösterdiği görülmüştür (Görsel 5.3b).

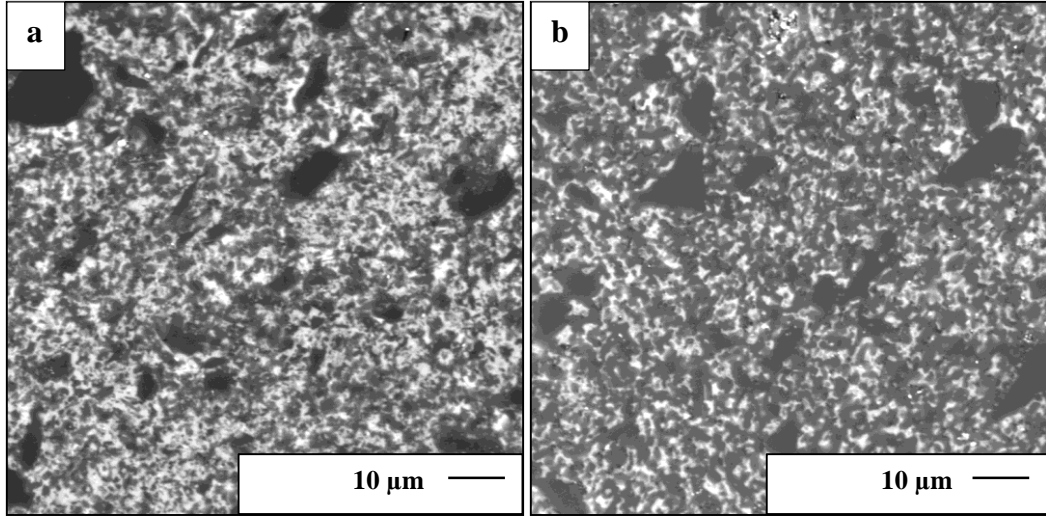


Görsel 5.2. a) Referans yönteme, b) 1850 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 100iB₄C-Al numunelerinin SEM görüntüleri (1300 °C'de 1 saat sızdırma işlemi uygulanmıştır.)



Görsel 5.3. 1850 °C'de SPS ile şekillendirilmiş 50i50kB₄C-Al numunesinin a) parlatılmış yüzey, b) kırık yüzey SEM görüntüleri (1300 °C'de 1 saat sızdırma işlemi uygulanmıştır.)

Sızdırma sıcaklığı değişkeninin, nihai ürünlerdeki ağ yapısının oluşumuna etkisi, Görsel 5.4'te verilen SEM görüntüleriyle açıklanabilmektedir. 1150 °C'de 10 dakika süreyle sızdırılmış numunelerde ağ yapısı ve ince taneler daha net bir şekilde ayırt edilebilirken, 1300 °C'de 1 saat süreyle sızdırılmış numunelerde, özellikle kaba taneler etrafında, tepkime ürünleri ayırt edilebilmektedir.



Görsel 5.4. a) 1300 °C'de 1 saat, b) 1150 °C'de 10 dakika sızdırma işlemiyle üretilmiş 80i20kB₄C-Al numunelerinin SEM görüntüleri

5.4.2 Ağ yapılı bor karbür-alyüminyum seramik metal karma malzemelerin bazı mekanik özellikleri

Farklı B₄C tozu özellikleri, önşekillendirme yöntemi, SPS sıcaklığı ve sızdırma şartları kullanılarak üretilmiş numunelerin üretim bilgileri, sertlik değerleri ve gözenek miktarları, Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Gözenek miktarlarının genellikle %1'in altında olduğu görülmektedir.

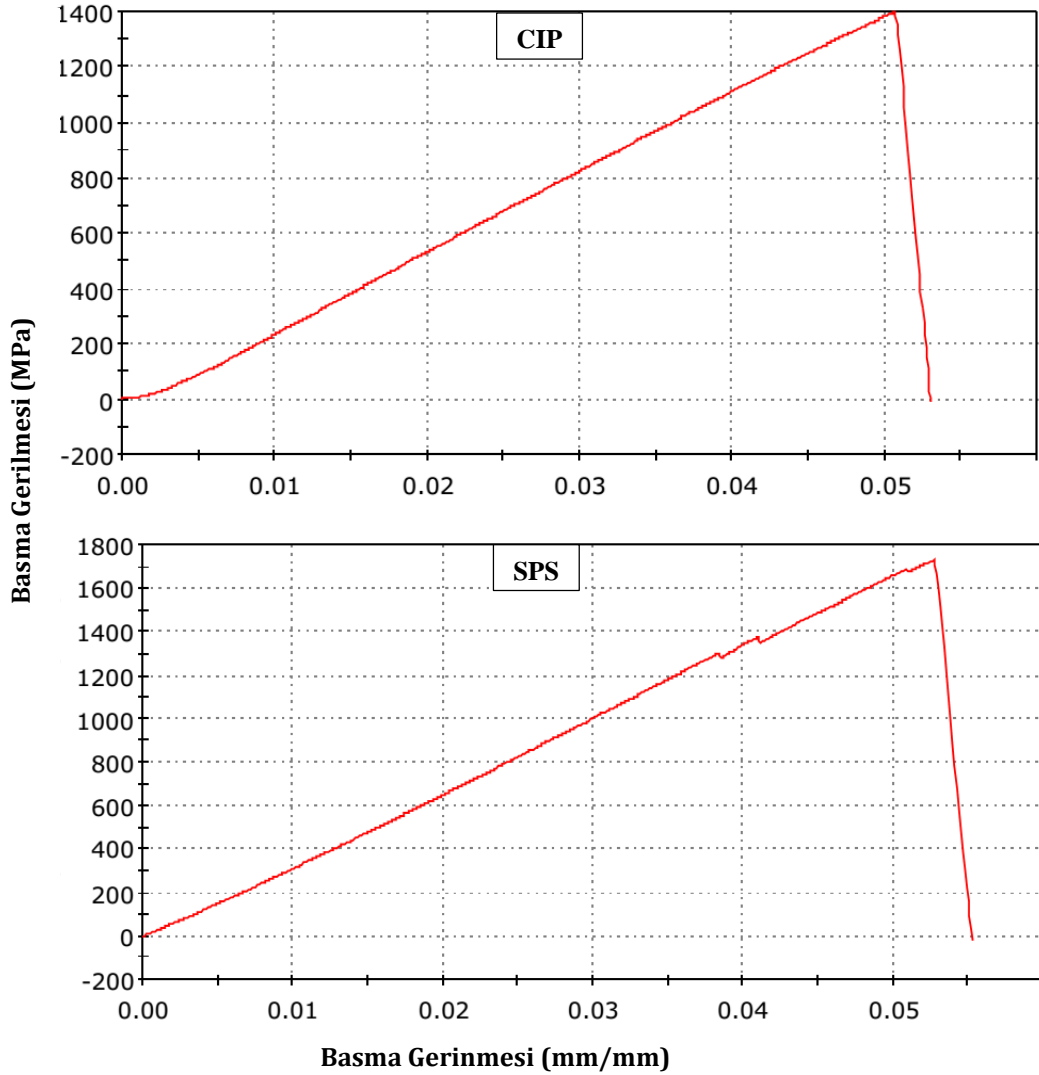
Çizelge 5.1. B₄C-Al numunelerinin sertlik değerleri

Toz	Önşekillendirme şartı (CIP* veya SPS sıcaklığı, °C)	Sızdırma Şartı (°C,dk)	Sertlik (HR)	Gözenek miktarı (%)
100iB ₄ C	CIP	1150, 10	84.4± 1.1	0.9
		1300, 60	89.1± 0.9	0.4
	1700	1300, 60	93.0± 0.1	0.2
	1800		93.5± 0.5	0.3
1850		92.0± 0.1	0.3	
80i20kB ₄ C	1800	1300, 60	90.0± 0.7	0.4
80i20kB ₄ C-pasifleştirilmiş		1150, 10	93.4± 1.1	0.9
	91.2± 0.4		8.0	
50i50kB ₄ C	CIP	1300, 60	87.6± 1.7	0.7
	1800		89.1± 1.0	1.3
	1850		92.4± 0.8	0.6

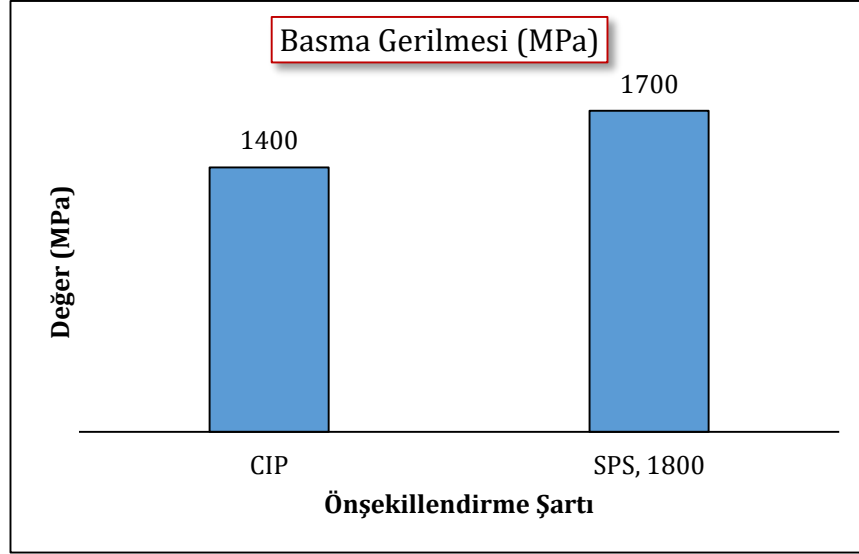
*: Soğuk eş eksenli presleme ile şekillendirilmiş

Soğuk eş basınçlı presleme ile şekillendirilip sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin sertlik değerlerinin, SPS ile kısmi sinterlenerek sızdırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin sertlik değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. İnce B₄C miktarının azalması da sertliğin düşmesine sebep olmuştur. 1800 °C’de SPS ile kısmi sinterlenmiş numunenin en yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek gözenek miktarına sahip pasifleştirilmiş numune, en yüksek sertliğe sahip numuneler arasındadır.

Farklı önşekillendirme yöntemleriyle üretilmiş numunelerin basma gerilmesi-basma gerinmesi grafikleri Şekil 5.1’te, basma gerilmesi değerleri Şekil 25.2’de, ayrıntılı numune bilgileri ve basma gerilmesi değerleri ise Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı önşekillendirme yöntemiyle üretilmiş numunelerin basma gerilmesi-basma gerinmesi grafikleri



Şekil 5.2. Farklı öñsekillendirme yöntemleriyle üretilmiş numunelerin basma gerilmesi değerleri

SPS yöntemiyle öñsekillendirme yapılmış 80i20kB₄C–Al₁₂Si karma malzemesine ait basma gerilmesi değeri, referans numunenin basma gerilmesine göre, yaklaşık %21 daha yüksektir.

Çizelge 5.2. Basma testi numune bilgileri ve basma gerilmesi değerleri

Toz Bileşimi	Öñsekillendirme Yöntemi (CIP / SPS, °C)	Emdirme Şartı (°C, dk)	Gözenek Miktarı (%)	Basma Gerilmesi (MPa)
80i20kB ₄ C	CIP	1150, 10	0.6	1400
	SPS, 1800		0.5	1700

Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenmiş karma malzemelerin üretim bilgileri ve gözenek miktarları, Çizelge 5.3'te sunulmaktadır. İncelemesi yapılan bütün numunelerin %1'in altında gözenek miktarına sahip olduğu görülmektedir.

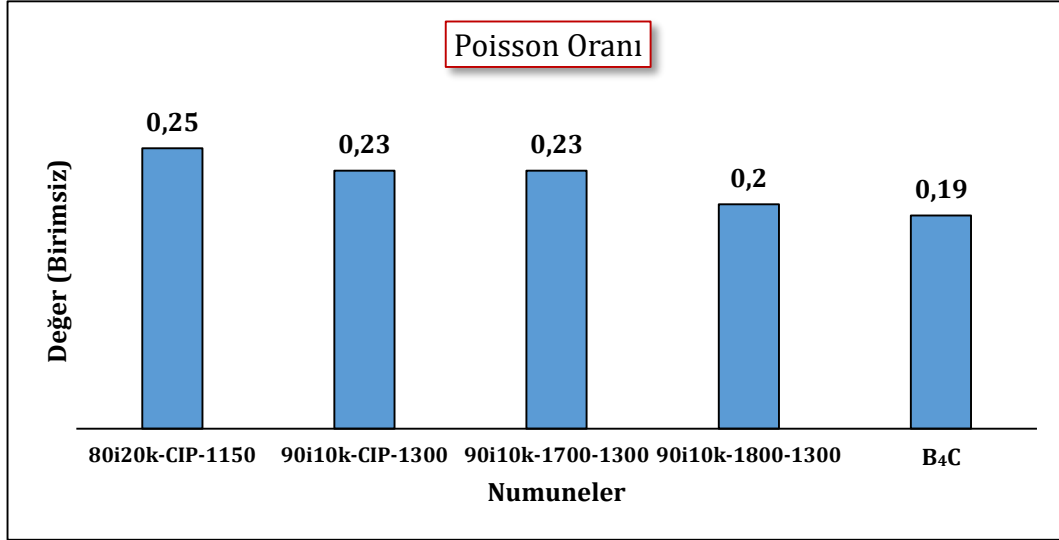
Çizelge 5.3. Ultrasonik yöntemle incelenmiş numunelerin üretim bilgileri

Toz Bileşimi	Öñsekillendirme Yöntemi (CIP / SPS, °C)	Emdirme Şartı (°C, dk)	Gözenek Miktarı (%)
80i20kB ₄ C	CIP	1150, 10	0.6
90i10kB ₄ C	CIP	1300, 60	0.6
90i10kB ₄ C	SPS, 1700	1300, 60	0.3
90i10kB ₄ C	SPS, 1800	1300, 60	0.4

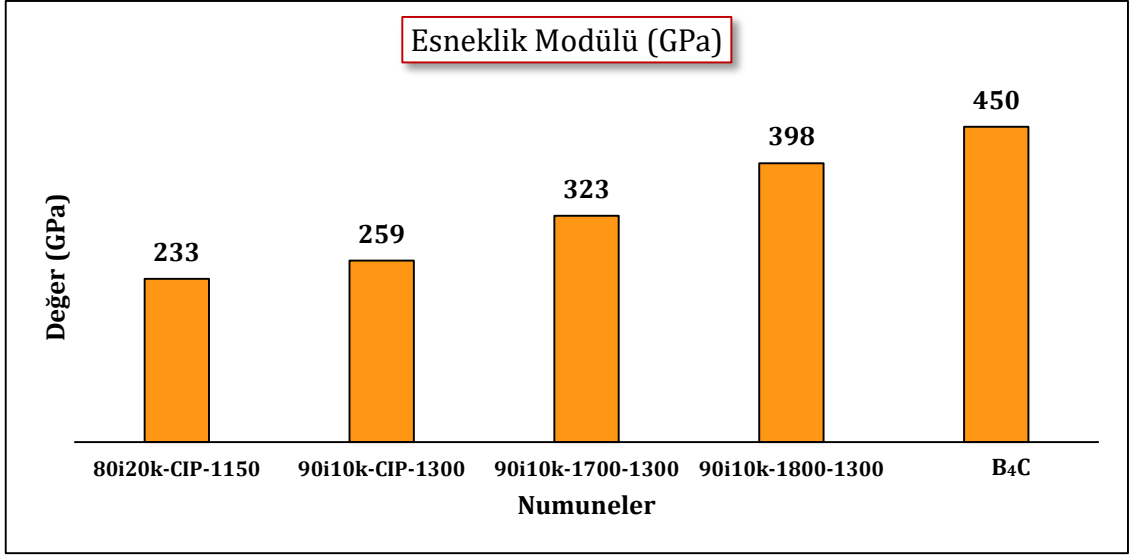
Çizelge 5.4'te ve Şekil 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.6'da, seçilmiş numunelerin enine ve boyuna ses hızı ölçümlerinden yararlanarak hesaplanmış Poisson oranı, esneklik modülü, kayma modülü ve yığın modülü değerleri sunulmaktadır.

Çizelge 5.4. Ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan Poisson oranı, esneklik, kayma ve yığın modülü değerleri

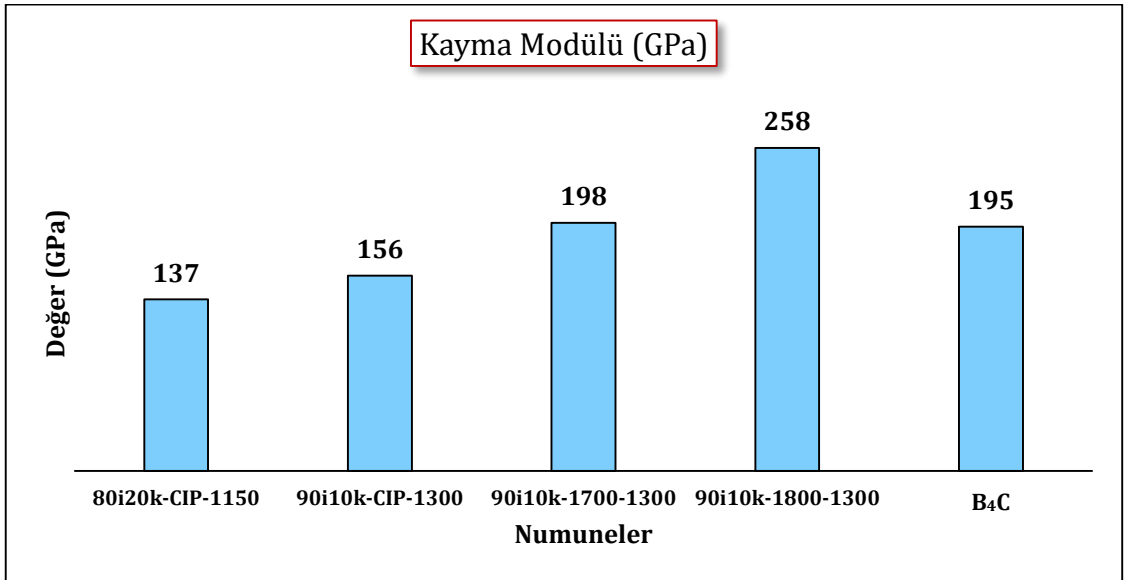
Numune (bileşim-önşekillendirme-sızdırma sıcaklığı)	Poisson Oranı	Esneklik Modülü (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Yığın Modülü (GPa)
80i20k-CIP-1150	0,25	233	137	154
90i10k-CIP-1300	0,23	259	156	158
90i10k-1700-1300	0,23	323	198	197
90i10k-1800-1300	0,20	398	258	218



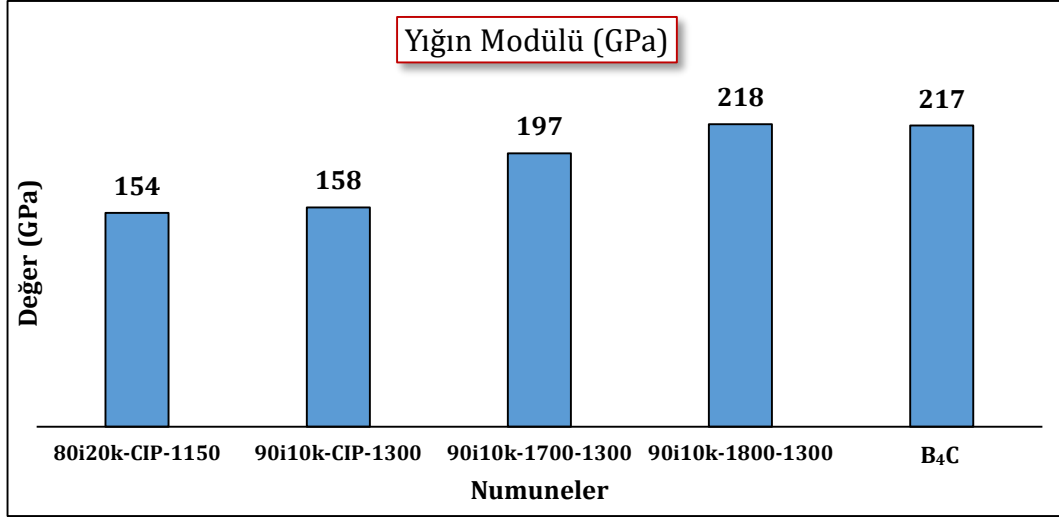
Şekil 5.3. Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan Poisson oranı değerleri



Şekil 5.4. Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan esneklik modülü değerleri



Şekil 5.5. Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan kayma modülü değerleri



Şekil 5.6. Yekpare B₄C'nin ve ultrasonik yöntemle enine ve boyuna ses hızı belirlenmiş numunelerin hesaplanan yığın modülü değerleri

Esneklik, yığın ve kayma modülü değerlerinin; SPS yöntemi kullanılan karma malzemelerde, referans yöntemle üretilen karma malzemelere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak, kayma ve yığın modüllerinin yekpare B₄C'ninkinden daha yüksek çıkması beklenen bir durum değildir.

5.5 Vargılar ve Yorumlar

Tez kapsamında üretilen seramik-metal karma malzemelerin içyapıları, alanyazında “sürekli yapı” olarak tanımlanan içyapılarla benzerlik göstermektedir. Bu sürekli yapının elde edilmesi öncelikle SPS yönteminin kullanılmasıyla mümkün olmuştur. Bunun dışında, sızdırma değişkenlerinin düzenlenerek tepkime ürünlerinin azaltılması da sürekli yapının türdeş olmasına yardımcı olmuştur.

SPS yöntemiyle elde edilen sürekli içyapının, mekanik özelliklere olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir. Geleneksel yöntemle üretilmiş karma malzemelere göre, SPS yöntemiyle üretilmiş karma malzemelerde sertlik artışı olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilmiş sertlik değerlerinin örnek çalışmayla karşılaştırılması, Bölüm 4.4.2'de de gerçekleştirilmiştir. B₄C-Al seramik-metal karma malzemelerinde sürekli ağ yapısına bağlı olarak HR sertlik değerlerinin incelendiği bir yayın bulunmadığından, numuneler sadece birbirleriyle kıyaslanmıştır. Pasifleştirilmiş karma malzemenin içerdiği gözenek miktarı göz önünde bulundurulduğunda, pasifleştirme işleminin B₄C-Al seramik-metal karma

malzemelerinin sertlik özelliklerini iyileştirdiği söylenebilmektedir. Gözenek miktarının azaltılmasıyla daha yüksek sertlik değerleri elde edilebilecektir.

Seçilmiş karma malzemelerle gerçekleştirilen basma testi ve ultrasonik incelemelerden yararlanarak hesaplanan elastik, yığın ve kayma modülü değerleri de sertlik sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. SPS yöntemi kullanıldığında, incelenen mekanik değerlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak her malzemenin tek numuneleriyle yapılmış bu ölçümlerin güvenilirliği, tartışmaya açıktır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması ağ yapılı, yüksek seramik hacim kesrine sahip B₄C–Al seramik–metal karma malzeme üretimini ve üretim sırasında kullanılan değişkenlerin etkisini ortaya koymayı amaçlamıştır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen genel sonuçlar Bölüm 6.1’de, öneriler ise Bölüm 6.2’de verilmektedir.

6.1 Genel Sonuçlar

- 1- B₄C–Al karma malzemeleri hem soğuk eş basınçlı presleme, hem de SPS önşekillendirme yöntemleri kullanılarak Ar atmosferi altında, 1150 ve 1300 °C’de sızdırılabilmektedir.
- 2- SPS ile önşekillendirilmiş numunelerin seramik hacim miktarları, hedeflenen aralıktadır (%70-85).
- 3- Ağ yapısı elde edilmesi bakımından, hedeflenen yoğunluğun %70–80 aralığında olduğu belirlenmiştir. Diğer bir deyişle; ağ yapısı oluşumu, %70–80 arasında yoğunluğa sahip numunelerde gözlenmiştir. Kaba taneli bileşimlere sahip önşekillerde üst sınıra yakın yoğunluklar elde edildiğinde ağ yapısı görülürken, ince tanelerin daha fazla olduğu bileşimlerde alt sınıra yakın yoğunluklarda ağ yapısı gözlenmiştir.
- 4- Sızdırma işlemi gerçekleştirilmiş karma malzemelerin yığınsal yoğunluklarının büyük çoğunluğu, %99’un üzerindedir.
- 5- SPS yöntemi kullanılarak üretilen seramik matrisin ağ yapısına sahip olmasında başlangıç tozunun tane boyutu ve dağılımı ve SPS sıcaklığı, önemli rol oynamaktadır.
- 6- Ağ yapısına sahip matrise yapılan metal takviyesinin ikinci bir ağ yapısı niteliğinde olabilmesi için tepkime ürünlerinin miktarının azaltılması gerekmektedir. Tepkime ürünlerinin azalması öncelikle sızdırma sıcaklığının ve toz bileşimindeki ince toz miktarının azaltılmasıyla kontrol edilebilmektedir.
- 7- Pasifleştirme işlemi, sistemdeki B₄C’nin tepkimeye girme eğilimini azaltmaya yardımcı olmaktadır.
- 8- Eğimler oranı yöntemiyle karma malzemelerdeki evre miktarları %5’ten az hata oranıyla hesaplanabilmektedir.

- 9- SPS yöntemi kullanılarak üretilen karma malzemelerdeki tepkin olmayan B₄C miktarı, referans karma malzemelere oranla daha fazladır.
- 10-Karma malzemedeki tepkime ürünü miktarının yüksek olması, malzemenin sertliğini olumsuz yönde etkilemiştir.
- 11-Karma malzemenin ağ yapıya sahip olması için SPS yöntemi kullanılmalıdır.
- 12-Üretilen ağ yapılı karma malzemelerin mekanik özellikleri (sertlik, basma mukavemeti, esneklik modülü), soğuk eş basınçlı presleme yöntemiyle üretilen karma malzemelerinkinden daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir.

6.2 Öneriler

- 1- Kantitatif XRD analizlerinin güvenilirliğinin artırılması için, karma malzemelere daha uyumlu bir standart tozla çalışılmalıdır. Ayrıca, 1150 °C'de sızdırma işlemi gerçekleştirilmiş numunelerin kantitatif XRD analizlerinin gerçekleştirilmesi, tepkime ürünlerinin nihai özelliklere etkisinin daha net açıklanmasını sağlayabilecektir.
- 2- Sertlik, basma mukavemeti ve esneklik modülü değerlerinin, ısıl işlem gibi ek işlemlerle daha da artırılacağı düşünülmektedir. Karma malzemelere ısıl işlem uygulanarak nitelendirme çalışmalarının gerçekleştirilmesi, umut vaadedici bir konudur.
- 3- Numunelerin balistik testleri bu çalışma kapsamında gerçekleştirilememiştir. Bu çalışmada üretilmiş numunelerin dinamik nitelendirmesinin yapılması, numunelerin balistik uygulamalarda kullanılabilirliği hakkında fikir verecektir. Ayrıca tokluk değerlerinin ölçülmesi de, karma malzemenin bu alanda kullanılabilirliği savını güçlendirecektir.
- 4- Karma malzemedeki tokluğun aşamalı olarak artması, balistik performansı arttıracaktır. Fonksiyonel aşamalı malzeme (FAM) yaklaşımıyla üretilebilecek bir karma malzemenin, daha yüksek başarıma sahip balistik malzeme üretimine olanak verebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Callister, J.W.D. (2007). *Materials Science and Engineering An Introduction*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Hatch, J.E., A. Association, and A. S. Metals. (1984). *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, American Society for Metals.
- [3] Matović, B. ve Yano, T. (2013). Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics. S. Somiya (Ed.), *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)* içinde (s.225-244). Oxford: Academic Press.
- [4] Amateau, M.F. (1998). Ceramic Composites. S.T. Peters (Ed.), *Handbook of Composites(Second Edition)* içinde (307-333). London: Chapman-Hall.
- [5] Cawley, J.D. (2001). *Binary Oxide Ceramics: Al₂O₃, ZrO₂, Structure and Properties*. USA: Elsevier Science Ltd.
- [6] Mitchell, B.S. (2004). *An Introduction to Materials Engineering and Science*. USA: John Wiley & Sons Inc.
- [7] Heywang, K.L.W. ve Wersing, W. (2008). *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*. USA: Springer.
- [8] Hyde, A.R. (1990). Ceramic matrix composites. *Materials & Design*, 11 (1), 30-36.
- [9] Colmet, R., Lhermitte-Sebire, L. ve Naslam, R. (1986). Alumina fibre/alumina matrix composites prepared by CVI technique, *Advanced Ceramic Materials*, 185.
- [10] Hyde, A.R. ve Partridge, G. (1989). Fabrication of particulate, platelet, whisker and cocntinuous fibre reinforced glass, glass-ceramic and ceramic materials. *British Ceramic Proceedings*, 45, 221-227.
- [11] Prewo, K.M., Brennan, J.J. ve Layden, G. (1986). Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 65, 305-322.
- [12] Phillips, D. C. (1983). Fibre Reinforced Ceramics. *Handbook of Composites*, içinde (373). USA: Elsevier Science Ltd..
- [13] Hyde, A.R. (1988). Fibre reinforced glass and ceramic composites, *General Electric Journal Research*, 6, 44.
- [14] Prewo, K.M. (1989). Glasses and Glass-ceramics. *Fibre reinforced glasses and glass-ceramics*, Germany: Springer Ltd.
- [15] Cormie, J.A., Chang, Y-M, Uhlmann, D.R., Mortensen, A., Collins, J.M. (1986). Processing of metal and ceramic matrix composites. *American Ceramic Society Bulletin*, 65, 293.

- [16] Hyde, A.R. (1988). State of the art multidirectional fibre reinforced glass and ceramic matrix composites. *Proc. Conf. Ceramic Composites and Coatings-recent developments and application*. London.
- [17] Boddapati, S.R., Rödel, J. ve Jayaram, V. (2007). Crack growth resistance (R-curve) behaviour and thermo-physical properties of Al₂O₃ particle-reinforced AlN/Al matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (3), 1038-1050.
- [18] Rao, B.S. ve Jayaram, V. (2001). Pressureless infiltration of Al–Mg based alloys into Al₂O₃ preforms: mechanisms and phenomenology. *Acta Materialia*, 49 (13), 2373-2385.
- [19] Newnham, R.E., Skinner, D.P. ve Cross, L.E. (1978). Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Materials Research Bulletin*, 13 (5), 525-536.
- [20] Chang, H., Binner, J. ve Higginson, R. (2010). Dry sliding wear behaviour of Al(Mg)/Al₂O₃ interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique. *Wear*, 268 (1-2), 166-171.
- [21] Winzer, J., Weiler, L., Pouquet, J., Rödel, J. (2011). Wear behaviour of interpenetrating alumina–copper composites. *Wear*, 271 (11-12), 2845-2851.
- [22] Chang, H., Binner, J., Higginson, R., Myers, P., Webb, P., King, G. (2011). High strain rate characteristics of 3-3 metal–ceramic interpenetrating composites. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (6), 2239-2245.
- [23] Scherm, F., Völkl, R., Neubrand, A., Bosbach, F., Glatzel, U. (2010). Mechanical characterisation of interpenetrating network metal–ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 527 (4-5), 1260-1265.
- [24] Breslin, M.C., Ringnald, J., Xu, L., Fuller, M., Seeger, J., Daehn, G.S. (1999). Processing, microstructure, and properties of co-continuous alumina-aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*, 195, 113-119.
- [25] Prielipp, H., Knechtel, M., Claussen, N., Streiffer, S.K., Müllejans, H., Rühle, M. (1995). Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks. *Materials Science and Engineering: A*, 197 (1), 19-30.
- [26] Skirl, S., Hoffman, M., Bowman, K., Wiederhorn, S., Rodel, J. (1998). Thermal expansion behavior and macrostrain of Al₂O₃/Al composites with interpenetrating networks. *Acta Materialia*, 46 (7), 2493-2499.
- [27] Thévenot, F. ve Bouchacourt, M. (1979). Le carbure de bore: matériau industriel performant, 1 ére partie: le point des connaissances physico-chimiques. *Ind Ceramique*, 732 (10), 655-661.

- [28] Rigdway, R. R. (1934). Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear-resisting product. *J. Electrochem. Soc.*, 66 (1), 117-133.
- [29] Bouchacourt, M., Thevenot, F. ve Ruste, J. (1978). Études sur le carbure de bore iii. domaine d'existence de la phase carbure de bore, *Journal of the Less Common Metals*, 59 (2), 139-152.
- [30] Chheda, M., Normandia, M.J. ve Shih, J. (2006). Ceramic Defence: Improving Ceramic Armor Performance. *Ceramic Industry*. <http://www.ceramicindustry.com/articles/87826-ceramic-defense-improving-ceramic-armor-performance> (Erişim tarihi:11.01.2006)
- [31] Chen, M.W., McCauley, J.W., LaSalvia, J.C., Hemker, K.J. (2005). Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (7), 1935-1942.
- [32] Chen, M., McCauley, J.W. ve Hemker, K.J. (2003). Shock-Induced Localized Amorphization in Boron Carbide. *Science*, 299 (5612), 1563-1566.
- [33] Levin, L., Frage, N. ve Dariel, M.P. (2000). A novel approach for the preparation of B₄C-based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 18 (2-3), 131-135.
- [34] Lee, H. and Speyer, R. F. (2003). Pressureless Sintering of Boron Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (9), 1468-1473.
- [35] Thévenot, F. (1990). Boron carbide—A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (4), 205-225.
- [36] Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K., Murthy, T.S. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*, 55 (1), 4-40.
- [37] Lee, W.E., Gilbert, M., Murphy, S.T., Grimes, R.W. (2013). Opportunities for Advanced Ceramics and Composites in the Nuclear Sector. *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (7), 2005-2030.
- [38] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., Chhowalla, M. (2011). Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (11), 3605-3628.
- [39] Moshtaghioun, B.M., Cumbreira, F.L., Ortiz, A.L., Castillo-Rodríguez, M., Gómez-García, D. (2014). Additive-free superhard B₄C with ultrafine-grained dense microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (3), 841-848.
- [40] Clark, H.K. ve Hoard, J.L. (1943). The Crystal Structure of Boron Carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 65 (11), 2115-2119.

- [41] Hoard, J.L. ve Hughes, R.E. (1967). *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, USA: Wiley.
- [42] Lipp, A. (1966). *Boron Carbide: Production, Properties, Application*. Switzerland: Tech. Rundschau.
- [43] Shirai, K. (2010). Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part I). *Journal of Superhard Materials*, 32 (3), 205-225.
- [44] Shirai, K. (2010). Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part 2). *Journal of Superhard Materials*, 32 (5), 336-345.
- [45] Vast, N., Sjakste, J. ve Betranhandy, E. (2009). Boron carbides from first principles. *Journal of Physics: Conference Series*, 176 (1), 1-18.
- [46] Werheit, H., Filipov, V., Kuhlmann, U., Schwarz, U., Armbrüster, U., Leithe-Jasper, M. (2010). A Raman effect in icosahedral boron-rich solids", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11 (2), 1-27.
- [47] Buchacourt, M. (1982). *Etudes sur la phase carbure de bore-corrélations propriétés-composition*. Doktora Tezi. Fransa: INPG, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [48] Elliot, R.P. (1961). *The boron carbon system*. USA: Armour Res. Found.
- [49] Kieffer, R., Gugel, E., Leimer, G., Ettmayer, P. (1971). Untersuchungen zum system bor-kohlenstoff. *DKG*, 48, 385-389.
- [50] Beauvy, M. (1983). Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases. *Journal of the Less Common Metals*, 90 (2), 169-175.
- [51] Thevenot, F. (1991). A review on boron carbide. *Key Engineering Materials*, 56-57, 59-88.
- [52] Swain, V. (1994). *Structure and properties of ceramics*. Germany: VCH.
- [53] Zorzi, J.E., Perottoni, C.A. ve Jornada, J.A.H. (2005). Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives. *Materials Letters*, 59 (23), 2932-2935.
- [54] Schwetz, K.A. ve Grellner, W. (1981). The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. *Journal of the Less Common Metals*, 82, 37-47.
- [55] Dole, S.L., Prochazka, S. ve Doremus, R.H. (1989). Microstructural coarsening during sintering of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (6), 958-966.

- [56] Moshtaghioun, B.M., Ortiz, A.L., Gómez-García, D., Domínguez-Rodríguez, A., (2013). Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (8), 1395-1401.
- [57] Xu, C., Cai, Y., Flodström, K., Li, Z., Esmailzadeh, S., Zhang, G.-J. (2012). Spark plasma sintering of B₄C ceramics: The effects of milling medium and TiB₂ addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30 (1), 139-144.
- [58] Ghosh, D., Subhash, G., Sudarshan, T.S., Radhakrishnan, R. Gao, X.-L. (2007). Dynamic Indentation Response of Fine-Grained Boron Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 1850-1857.
- [59] Hayun, S., Paris, V., Dariel, M.P., Frage, N., Zaretsky, E. (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (16), 3395-3400.
- [60] Kim, K.H., Chae, J.H., Park, J.S., Ahn, J.P., Shim, K.B. (2009). Sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 716-720.
- [61] Hayun, S., Kalabukhov, S., Ezersky, V., Dariel, M.P., Frage, N. (2010). Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics. *Ceramics International*, 36 (2), 451-457.
- [62] Moshtaghioun, B.M., Cumbre-Hernández, F.L., Gómez-García, D., Bernardi-Martín, S., Domínguez-Rodríguez, A., Monshi, A. (2013). Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C). *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2), 361-369.
- [63] Mashhadi, M., Taheri-Nassaj, E., Sglavo, V.M., Sarpoölaky, H., Ehsani, N. (2009). Effect of Al addition on pressureless sintering of B₄C. *Ceramics International*, 35 (2), 831-837.
- [64] Baharvandi, H., Hadian, A.M. ve Alizadeh, A. (2006). Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide–Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites. *Applied Composite Materials*, 13 (3), 191-198.
- [65] Çelik, Y. (2011). *Bor Karbürün Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Sinterlenmesi, Çeşitli Sinterleme ve Malzeme Özelliklerine Etkileri*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [66] Fan Zhang, Z.Y.F., Zhang, Z.Y., Wang, H., Wang, W.M., Wang, Y.C., Shi, J. (2009). Fast Densification of B₄C Ceramics with Al₂O₃ as a Sintering Aid by Spark Plasma Sintering. *Materials Science Forum*, 620-622, 395-398.

- [67] Kim, H.-W., Koh, Y.-H. ve Kim, H.-E. (2000). Densification and Mechanical Properties of B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Aid. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (11), 2863-2865.
- [68] Kovalchenko, M.S., Tkachenko, Y.G. ve Yurchenko, D.Z. (2012). Kinetics of nonisothermal hot pressing of boron carbide powder and its mixtures with alumina and additions of metallic aluminum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 50 (11), 677-682.
- [69] Lee, C. ve Kim, C. (1992). Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al₂O₃-doped B₄C. *Journal of Materials Science*, 27 (23), 6335-6340.
- [70] Jiang, Y.K.L., Sun, C., Wang, Y.F., Wan, M.M., Zhu, L.B. (2012). The Effect of Al₂O₃ as a Sintering Aid on the Densification of B₄C by Spark Plasma Sintering. *Advanced Materials Research*, 538-541, 1101-1105.
- [71] Roy, T.K., Subramanian, C. ve Suri, A.K. (2006). Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*, 32 (3), 227-233.
- [72] Speyer, R.F. ve Lee, H. (2004). Advances in pressureless densification of boron carbide. *Journal of Materials Science*, 39 (19), 6017-6021.
- [73] Subramanian, C., Roy, T.K., Murthy, T.S., Sengupta, P., Kale, G.B., Krishnaiah, M.V. (2008). Effect of zirconia addition on pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*, 34 (6), 1543-1549.
- [74] Sun, J., Liu, C. ve Wang, R. (2009). Low pressure hot pressing of B₄C matrix ceramic composites improved by Al₂O₃ and TiC additives. *Materials Science and Engineering: A*, 519 (1-2), 27-31.
- [75] Tkachenko, Y.G., Yurchenko, D.Z., Sul'zhenko, V.K., Oleinik, G.S., Vereshchaka, V.M. (2007). Temperature effect on bending strength of hot-pressed boron carbide materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 46 (5), 254-260.
- [76] Yue, X., Zhao, S., Lü, P., Chang, Q., Ru, H. (2010). Synthesis and properties of hot pressed B₄C-TiB₂ ceramic composite, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (27-28), 7215-7219.
- [77] Klotz, B.R., Cho, K.C. ve Dowding, R.J. (2004). Sintering aids in the consolidation of boron carbide (B₄C) by the plasma pressure compaction (P²C) method. *Materials and Manufacturing Processes*, 19 (4), 631-639.
- [78] Frage, N., Hayun, S., Kalabukhov, S., Dariel, M.P., (2007). The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 46 (11), 533-538.
- [79] Tokita, M., (Tarihsiz). Mechanism of Spark Plasma Sintering. *Sumitomo Coal Mining Company, Ltd.*

<http://xa.yimg.com/kq/groups/3862917/2054596553/name/SUMITOMO%20BREVIEWSpark-Plasma-Sintering.pdf>

- [80] Aalund, R. (2008). Spark Plasma Sintering. *Ceramic Industry*. <http://www.thermaltechnology.com/pdf/SPS%20Reprint%20may08.pdf>. (Erişim tarihi: Mayıs 2008)
- [81] Kevorkijan, V.M. (1999). The reactive infiltration of porous ceramic media by a molten aluminum alloy. *Composites Science and Technology*, 59 (5), 683-686.
- [82] Rodríguez-Reyes, M., Pech-Canul, M.I., Parras-Medécigo, E.E., Gorokhovskiy, A. (2003). Effect of Mg loss on the kinetics of pressureless infiltration in the processing of Al-Si-Mg/SiC_p composites. *Materials Letters*, 57 (13-14), 2081-2089.
- [83] Michaud, V. ve Mortensen, A. (2001). Infiltration processing of fibre reinforced composites: governing phenomena. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32 (8), 981-996.
- [84] Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. ve Lavernia, E.J. Particulate reinforced metal matrix composites—a review. *Journal of Materials Science*, 26 (5), 1137-1156.
- [85] Lee, J.C., Kim, G.H., Lee, J.I., Lee, H.I. (1997). Interfacial reactions in the squeeze-cast (SAFFIL + C)/SAE 329 Al composite. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28 (5), 1251-1259.
- [86] Sohn, K.S., Euh, K., Lee, S., Park, I. (1998). Mechanical property and fracture behavior of squeeze-cast Mg matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 29 (10), 2543-2554.
- [87] Peng, L.M., Cao, J.W., Noda, K., Han, K.S. (2004). Mechanical properties of ceramic-metal composites by pressure infiltration of metal into porous ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 374 (1-2), 1-9.
- [88] Cambridge University, *İnteraktif Ellingham Diagramları*. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php
- [89] Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., ve Drevet, B. (1999). *Wettability at High Temperatures*, UK: Pergamon.
- [90] Arslan, G., (2001). *Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [91] Pyzik, A.J. ve Aksay, I.A. (1987). Multipurpose boron carbide-aluminum composite and its manufacture via the control of the microstructure. U.S. Patent, No: 4702770.

- [92] Pyzik, A.J., Deshmukh, U.V., Dunmead, S.D., Ott, J.J., Allen, T.L., Rossow, H.E. (1996). Light weight boron carbide/aluminum cermets. U.S. Patent, No: 5521016.
- [93] Wilkins, M.L., Cline, C. F. ve Honodel, C.A. (1969). *Fourth progress report on light armor program*. USA: Lawrence Radiation Laboratory.
- [94] Halverson, D.C., Pyzik, A.J., Aksay, I.A., Snowden, W.E. (1989). Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (5), 775-780.
- [95] Aghajanian, M.K., Rocazella, M.A., Burke, J.T., Keck, S.D. (1991). The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique. *Journal of Materials Science*, 26 (2), 447-454.
- [96] Pech-Canul, M.I., Katz, R.N. ve Makhlof, M.M. (2000). Optimum conditions for pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, 108 (1), 68-77.
- [97] Mattern, A., Huchler, B., Staudenecker, D., Oberacker, R., Nagel, A., Hoffmann, M. J. (2004). Preparation of interpenetrating ceramic-metal composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (12), 3399-3408.
- [98] Binner, J., Chang, H. ve Higginson, R. (2009). Processing of ceramic-metal interpenetrating composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (5), 837-842.
- [99] Lee, K.B., Kim, Y.S.U. ve Kwon, H. (1998). Fabrication of Al-3Wt Pct Mg Matrix Composites Reinforced with Al₂O₃ and SiC Particulates by the Pressureless Infiltration Technique. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 29 (12), 3087-3095.
- [100] Xi, X.M. ve Yang, X. F. (1996). Spontaneous infiltration of aluminum-silicon alloy into silicon carbide preforms in air. *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (1), 102-108.
- [101] Pech-Canul, M.I., Katz, R.N. ve Makhlof, M.M. (2000). Optimum parameters for wetting silicon carbide by aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (2), 565-573.
- [102] Iseki, T., Kameda, T. ve Maruyama, T. (1984). Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining. *Journal of Materials Science*, 19 (5), 1692-1698.
- [103] Viala, J.C., Fortier, P. ve Bouix, J. (1990). Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *Journal of Materials Science*, 25 (3), 1842-1850.

- [104] Viala, J.C., Bosselet, F., Laurent, V., Lepetitcorps, Y. (1993). Mechanism and kinetics of the chemical interaction between liquid aluminium and silicon-carbide single crystals. *Journal of Materials Science*, 28 (19), 5301-5312.
- [105] Salvo, L., L'Espérance, G., Suéry, M., Legoux, J.G. (1994). Interfacial reactions and age hardening in Al-Mg-Si metal matrix composites reinforced with SiC particles. *Materials Science and Engineering A*, 177 (1-2), 173-183.
- [106] Pai, B.C., Ramani, G., Pillai, R.M., Satyanarayana, K.G. (1995). Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *Journal of Materials Science*, 30 (8), 1903-1911.
- [107] Halverson, D.C., Pyzik, A.J. ve Aksay, I. A. Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets. U.S. Patent, No:4605440.
- [108] Halverson, D.C., Pyzik, A.J. ve Aksay, I .A. (1985). Processing and Microstructural Characterization of B₄C-Al Cermets. *Ceram. Eng. Sci. Proc*, 6 (7-8), 736-744.
- [109] Toy, C. ve Scott, W.D. (1990). Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1), 97-101.
- [110] Hashim, J., Looney, L. ve Hashmi, M.S.J. (2001). The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 119 (1-3), 324-328.
- [111] Hashim, J., Looney, L. ve Hashmi, M.S.J. (2001). The enhancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 119 (1-3), 329-335.
- [112] Ray, S. (1996). Casting of Composite Components, Inorganic matrix composite. *Trans. Met. Soc. AMIE*, 69-89.
- [113] Zhou, Z.M. (1997). Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 63 (1-3), 358-363.
- [114] Warren, R. ve Andersson, C.H. (1984). Silicon carbide fibres and their potential for use in composite materials. Part II. *Composites*, 15 (2), 101-111.
- [115] Pai, B.C., Satyanarayana, K.G. ve Robi, P.S. (1992). Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibres. *Journal of Materials Science Letters*, 11 (11), 779-781.
- [116] Pyzik, A.J. ve Nilsson, R.T. (1991). B₄C/Al cermets and method for making same. U.S. Patent, No: 5039633.
- [117] Arslan, G., Turan, S. ve Kara, F. (2008). Tepkin Emdirmeyle Üretilen Seramik Matrisli Karma Yapıların Geçirimli Elektron Mikroskobu Teknikleri ile İncelenmesi TÜBİTAK Projesi.

- [118] Heian, E.M., Khalsa, S.K., Lee, J.W., Munir, Z.A., Yamamoto, T., Ohyanagi, M. (2004). Synthesis of Dense, High-Defect-Concentration B₄C through Mechanical Activation and Field-Assisted Combustion. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (5), 779-783.
- [119] Sahin, F.C., Apak, B., Akin, I., Kanbur, H.E., Genckan, D.H., Turan, A. (2012). Spark plasma sintering of B₄C–SiC composites. *Solid State Sciences*, 11 (14), 1660-1663.
- [120] Rehman, S.S., Ji, W., Khan, S.A., Fu, Z., Zhang, F. (2015). Microstructure and mechanical properties of B₄C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid. *Ceramics International*, 41 (1B), 1903-1906.
- [121] Li, X., Jiang, D., Zhang, J., Lin, Q., Chen, Z., Huang, Z. (2014). Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide. *Ceramics International*, 40 (3), 4359-4366.
- [122] Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T.S., Subramanian, C., Fotedar, R.K., Nanekar, P. (2014). Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 42, 185-192.
- [123] Pyzik, A. J. ve Aksay, I. A. (1989). Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites. H. Mostaghaci (Ed.) *Microdesigning of B₄C-Al cermets* içinde (s. 269-280), UK: Pergamon.
- [124] ASTM, C373–88. (2006). *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*, USA.
- [125] Bergmann, O.R. (1965). Cermet of aluminum with boron carbide or silicon carbide. U.S. Patent, No: 3178807.
- [126] Lindley, M.W. ve Gazza, G.E. (1973). Some New Potential Ceramic-Metal Armor Materials Fabricated by Liquid Metal Infiltration. Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown, MA.
- [127] Arslan, G., Kara, F. ve Turan, S. (2003). Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (8), 1243-1255.
- [128] Tuncer, N., Tasdelen, B. ve Arslan, G. (2011). Effect of passivation and precipitation hardening on processing and mechanical properties of B₄C–Al composites. *Ceramics International*, 37 (7), 2861-2867.
- [129] Zhou, Z., Wu, G., Jiang, L., Li, R., Xu, Z. (2014). Analysis of morphology and microstructure of B₄C/2024Al composites after 7.62 mm ballistic impact. *Materials & Design*, 63, 658-663.

- [130] Wu, H., Zhang, S., Gao, M., Zhu, D., Pan, Y., Liu, Y. (2012). Microstructure and mechanical properties of multi-carbides/(Al, Si) composites derived from porous B₄C preforms by reactive melt infiltration. *Materials Science and Engineering: A*, 551, 200-208.
- [131] Pyzik, A.J., Ott, J.J., Carroll, D.F., Prunier, A.R. (1995). Method of preparing boron carbide/aluminum cermets having a controlled microstructure. U.S. Patent, No: 5394929.
- [132] Liu, B., Huang, W.-m., Wang, H.-w., Wang, M.-I., Li, X.-f. (2013). Compressive behavior of high particle content B₄C/Al composite at elevated temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23 (10), 2826-2832.
- [133] Kouzeli, M., San Marchi, C. ve Mortensen, A. (2002). Effect of reaction on the tensile behavior of infiltrated boron carbide–aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*, 337 (1-2), 264-273.
- [134] Frage, N., Levin, L., Frumin, N., Gelbstein, M., Dariel, M. P. (2003). Manufacturing B₄C–(Al,Si) composite materials by metal alloy infiltration. *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144, 486-490.
- [135] Tan, X.-f., Zeng, F.-h., Wang, S.-q., Zhou, F., Xiong, X. (2014). Effects of heat treatment on phase contents and mechanical properties of infiltrated B₄C/2024Al composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (7), 2359-2365.
- [136] ETİ Madencilik, ETİAL140 Al-Si Alaşımının bileşimi, <http://www.etialuminyum.com/tr-tr/Urunler/Ham-Aluminyum-Urunleri/Sayfalar/Dokumhane-Urunleri.aspx>.
- [137] Monshi, A. ve Messer, P.F. (1991). Ratio of slopes method for quantitative X-ray diffraction analysis. *Journal of Materials Science*, 26 (13), 3623 - 3627.
- [138] Viala, J.C., Bouix, J., Gonzalez, G., Esnouf, C. (1997). Chemical reactivity of aluminium with boron carbide. *Journal of Materials Science*, 32 (17), 4559-4573.
- [139] ASTM C1327-08. (2008). *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, USA.
- [140] ASTM E384-11. (2011). *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*, USA.
- [141] Hampshire, S. (2003). Oxynitride glasses, their properties and crystallisation—a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (1), 64-73.
- [142] Evans, A.G. ve Charles, E.A. (1976). Fracture Toughness Determinations by Indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 59 (7-8), 371-372.

- [143] Halverson, D.C., Pyzik, A.J., ve Aksay, I. A. (2008). Processing and Microstructural Characterization of B₄C-Al Cermets. *Proceedings of the 9th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 736-744. USA:John Wiley & Sons, Inc.