

**FONKSİYONEL AŞAMALI  
B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al SERAMİK-METAL KOMPOZİT MALZEMELERİN  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Betül KAYTAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN**

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

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1503F132 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Betül KAYTAZ'ın "Fonksiyonel Aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al Seramik-Metal Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi .../.../20.. 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.

Unvanı-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Üye : Yrd. Doç Dr. Ayşe KALEMTAŞ

Üye : Yrd. Doç Dr. İsmail Özgür ÖZER

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### FONKSİYONEL AŞAMALI B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al SERAMİK-METAL KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Betül KAYTAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2016

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Bu tez çalışmasında, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al fonksiyonel aşamalı seramik metal kompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Çalışmanın başlangıç aşamasında, ağırlıkça %0-%30 arasında seçilmiş TiB<sub>2</sub> katkılarıyla hazırlanan B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozisyonları SPS (spark plazma sinterlemesi) yöntemi kullanılarak kısmi sinterlenmiştir. 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle kısmi sinterlenen gözenekli B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> ön yapılarının yoğunlukları Arşimed prensibiyle belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri ve TiB<sub>2</sub> katkıları göz önünde bulundurularak fonksiyonel aşamalı malzeme (FAM) tasarımı yapılmıştır. Tasarlanan FAM lar SPS yöntemiyle aynı şartlarda kısmi sinterlenmiş ve gözenekli FAM ön yapılarına 1200°C sıcaklıkta 10 dakika süreyle Al-12Si alaşımı basınçsız sızdırma yöntemi kullanılarak sızdırılmıştır. Elde edilen fonksiyonel aşamalı kompozit malzemelerin SEM-EDX, XRD yöntemiyle içyapı incelemeleri ve faz analizleri yapılmış, aynı zamanda sertlikleri ve yoğunlukları ölçülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda; TiB<sub>2</sub> katkısının B<sub>4</sub>C'nin sinterlenmesine ve B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al kompozit malzemesinin sertliğine olumlu yönde etki yaptığı gözlemlenmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin gözenekliliğinin %1 in altında olduğu belirlenmiştir. Yapılan FAM tasarımlarında hedeflendiği gibi ön ve arka yüzey arasında aşamalı olarak sertlik geçişleri sağlanmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** FAM, Mekanik Özellikler, Seramik–Metal Karma Malzemeler

**ABSTRACT**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION  
OF  
FUNCTIONALLY GRADED B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al CERAMIC-METAL COMPOSITES**

Betül KAYTAZ

Anadolu University

Graduate School of Material Science and Engineering Program, May, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

In this thesis, production and characterization of functionally graded B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al ceramic-metal composites were investigated. At the beginning of the study, prepared B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> compositions by using TiB<sub>2</sub> additive (%(0 – 30) by weight), were partially sintered at 1700°C/5min by spark plasma sintering method. Densities of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> preforms are determined by Archimed's principle. TiB<sub>2</sub> additives and densities of preforms were taken into consideration and functionally graded materials are designed. Designed FGMs were partially sintered under same conditions and Al-12Si alloys were infiltrated to porous FGM pre-forms at 1200°C/10min by pressureless infiltration method. Bulk density and open porosity of the composites were measured by Archimede's method. Chemical composition were characterized by XRD, and microstructure were investigated by using SEM-EDX. Hardness were measured by mechanical test.

As a result of the study, it was determined that TiB<sub>2</sub> additive has a positive effect on sintering of B<sub>4</sub>C and hardness of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al composite materials. Porosity of the produced FGM composite materials were measured as under %1. In FGMs, hardness changes gradually from one surface to other as being aimed.

**Keywords:** FGM, Mechanical properties, Ceramic-metal composites

## **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 aşamalardan 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 çalışmamın 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.

**Betül KAYTAZ**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamın en başından bugünkü halini almasında geniş bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, akademik desteğinin yanında manevi desteğini de benden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN'a

Tez çalışmalarım boyunca tecrübelerini benimle paylaşan, her sorduğum soruyu bıkmadan, usanmadan cevaplayan ve çalışmalarımın katkı sağlayan Yard. Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ ve Yard. Doç. Dr. İsmail Özgür ÖZER'e

Çalışmalarımın beni destekleyen ve her zaman motive eden Arş. Grv. Pınar KAYA ve Özlem TUZLACI'ya

Çalışmalarımın, yakın ilgi gösteren ve yardımlarını esirgemeyen, iyi günümde kötü günümde hep yanımda olan, acı tatlı her anımı paylaşıp sıkıntılarımı hafifleten bölüm arkadaşlarım Burcu Ceren DABAK, Eda ATAN, Erkan ATAN, Ozan UYLAS, Tayfun ÖZMEN'e

Tezim boyunca bölümümüz laboratuvarlarında benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve kırmayan Alper ÇINAR'a, zaman zaman karşılaştığım teknik sorunlara anında ve etkin müdahaleleri için Seyfi YAMAK'a,

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, hayatımın her aşamasında beni yüreklendiren, arkamda maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim, bana her zaman inanan ve güvenen canım aileme ve son olarak bana umut olan yeğenim Umut Mete ŞENEL'e teşekkür ediyorum.

Betül KAYTAZ

Mayıs 2016

## İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

## BİRİNCİ BÖLÜM

1. GENEL LİTERATÜR.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Bor Karbür .....	3
1.3. Bor-Karbon Denge Faz Çizelgesi.....	8
1.4. Bor Karbürün Örüt Yapısı .....	9
1.5. Bor Karbürün Kullanım Alanları .....	11
1.6. B <sub>4</sub> C'nin Sinterlenmesi.....	11
1.7. Spark Plazma Sinterleme Yöntemi .....	12
1.8. Fonksiyonel Aşamalı Mazlemeler .....	15
1.9. B <sub>4</sub> C-Al Kompozit Malzeme Üretim Yöntemleri .....	17
1.10. Basınçsız Sızdırma Yöntemi.....	21
1.10.1. Islatma prensibi .....	22
1.10.2. Basınçsız sızdırma yöntemi ile B <sub>4</sub> C-Al üretiminde Al metalinin avantajları.....	23

## İKİNCİ BÖLÜM

2. TiB <sub>2</sub> KATKILI B <sub>4</sub> C'nin SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİYLE SİNERLENMESİ .....	27
---	----

2.1. Amaç ve Hipotez.....	27
2.2. Literatür.....	27
2.3. Deney Yöntemi .....	30
2.3.1. Toz karışımlarının hazırlanması .....	30
2.3.2. Hazırlanan toz karışımlarının sinterlenmesi.....	31
2.3.3. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü.....	33
2.3.4. Kısmi sinterlenmiş numunelerin faz analizi .....	33
2.3.5. İçyapı incelemeleri .....	33
2.4. Sonuçlar .....	34
2.4.1. Hazırlanan kompozisyonların yaş yoğunluklarının belirlenmesi.....	34
2.4.2. Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi.....	35
2.4.3. TiB <sub>2</sub> 'nin sinterlemeye etkisinin incelenmesi .....	37
2.4.4. Kısmi sinterlenmiş numunelerin gözeneklilik miktarlarının belirlenmesi .....	37
2.4.5. Sinterlenmiş B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> numunelerinin faz analizi .....	40
2.4.6. Sinterlenmiş B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> numunelerinin içyapı incelemeleri.....	41
2.5. Tartışma .....	42

### ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. FONKSİYONEL AŞAMALI MALZEME TASARIMI ve B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al SERAMİK METAL KOMPOZİT ÜRETİMİ.....	44
3.1. Amaç ve Hipotez.....	44
3.2. Literatür.....	44
3.3. Deney Yöntemi .....	45
3.3.1. Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı.....	45
3.3.2. Tasarlanan fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> malzemelerinin sinterlenmesi .....	48
3.3.3. Basıncsız sızdırma yöntemiyle kısmi sinterlenmiş B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> numunelerine Al alaşımının sızdırılması.....	49



3.3.4. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü.....	49
3.3.5. Kısmi sinterlenmiş numunelerin faz analizi .....	49
3.3.6. İçyapı incelemeleri .....	49
3.3.7. Üretilen fonksiyonel aşamalı karma malzemelerin mikro sertlik ölçümü .....	49
3.3.8. Üretilen fonksiyonel aşamalı karma malzemelerin basma gerilmesi ölçümü .....	49
3.4. Sonuçlar .....	50
3.4.1. Kısmi sinterlenmiş fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> malzemelerinin gözeneklilik miktarları.....	50
3.4.2. Fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al kompozit malzemelerinin sızdırma sonrası gözeneklilik miktarları ve kitlesel yoğunlukları.....	50
3.4.3. Fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al kompozit malzemelerinin kalitatif faz analizleri.....	51
3.4.4. Fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al kompozit malzemelerinin sertlik sonuçları .....	51
3.4.5. Fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al kompozit malzemelerinin basma gerilmesi sonuçları.....	54
3.4.6. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin içyapı incelemeleri.....	55
3.5. Tartışma .....	61

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4. GENEL TARTIŞMA.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Balistik çarpma direnci için gereken özellikler ve bu özelliklerin balistik performans görevleri (Karandikar ve Sennett 2009) .....	2
<b>Çizelge 1.2.</b> Balistik standartlar çizelgesi (Howard ve Thomas 2005).....	3
<b>Çizelge 1.3.</b> Bor karbürün sinterleme yöntemlerinin karşılaştırılması (Suri ve ark. 2010) .....	12
<b>Çizelge 1.4.</b> Fonksiyonel aşamalı malzemelerin uygulama alanları ( Miyamoto ve ark. 1999).....	15
<b>Çizelge 2.1.</b> B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> sinterlenmesi literatür özeti.....	29
<b>Çizelge 2.2.</b> Sinterleme sıcaklığı belirlemek üzere hazırlanan kompozisyonlar ve sinterleme sıcaklıkları	32
<b>Çizelge 2.3.</b> Kısmi olarak sinterlenen ve yoğunlukları ölçülmek üzere hazırlanan kompozisyonlar .....	32
<b>Çizelge 2.4.</b> TiB <sub>2</sub> nin B <sub>4</sub> C nin sinterlenme davranışına etkisini incelemek için hazırlanan kompozisyonlar ve başlangıç yaş yoğunlukları .....	33
<b>Çizelge 3.1.</b> Kompozisyonlara göre FAM tasarımları.....	46
<b>Çizelge 3.2.</b> FAM bileşiminde kullanılan seramik yüzdelere göre hesaplanan B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> tabaka genleşme katsayıları .....	48
<b>Çizelge 3.3.</b> FAM bünyesinde öngörülen seramik ve metal yüzdelere göre hesaplanan B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al tabakalarının ısıl genleşme katsayıları ve aralarındaki ısıl genleşme katsayı farkları .....	48
<b>Çizelge 3.4.</b> Fonksiyonel aşamalı malzemelerin 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle kısmi sinterlenme sonrası ortalama gözeneklilik değerleri.....	50
<b>Çizelge 3.5.</b> Fonksiyonel aşamalı malzemelerin sızdırma sonrası gözeneklilik miktarları ve X-ışını yoğunlukları .....	50
<b>Çizelge 3.6.</b> FAM tasarımlarının TiB <sub>2</sub> içeriği .....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Mermi-zırh sistemi etkileşimi .....	1
Şekil 1.2.	Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin yoğunluk değerleri .....	4
Şekil 1.3.	Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin sertlik değerleri.....	5
Şekil 1.4.	Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin basma mukavemeti değerleri....	6
Şekil 1.5.	Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin elastik modül değerleri .....	7
Şekil 1.6.	Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerleri .....	8
Şekil 1.7.	Bor karbür denge faz çizelgesi (Domnich ve ark. 2011) .....	9
Şekil 1.8.	Yirmi yüzlü (a) ve rombohedral (b) yapısının şekilsel gösterimi.....	10
Şekil 1.9.	Bor karbürün örüt yapısının şekilsel gösterimi (Kovziridze ve ark. 2013) .....	10
Şekil 1.10.	Spark Plazma yöntemiyle sinterlenebilen malzemeler (Tokita 1999).....	13
Şekil 1.11.	Spark Plazma Sisteminin şekilsel gösterimi ( Munir ve ark. ve Ohyanagi 2006 ) .....	14
Şekil 1.12.	Fonksiyonel aşamalı malzemenin şekilsel gösterimi (Chan ve ark.2008).....	17
Şekil 1.13.	B <sub>4</sub> C-Al arasında meydana gelen tepkimelerin gerçekleşme sıcaklıkları ve tepkime sonucu oluşan fazlar (Halverson ve ark. 1986) .....	19
Şekil 1.14.	Basıncsız sızdırma yönteminin şekilsel gösterimi.....	21
Şekil 1.15.	Katının sıvı tarafından ısıtılmasının şekilsel gösterimi .....	22
Şekil 1.16.	Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin yoğunluk değerleri (Kalemtaş 2009) .....	23
Şekil 1.17.	Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin ergime sıcaklığı değerleri (Kalemtaş 2009).....	24
Şekil 1.18.	Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin buharlaşma sıcaklığı değerleri (Kalemtaş 2009).....	24
Şekil 1.19.	Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin ısıl genleşme katsayı değerleri (Kalemtaş 2009).....	25
Şekil 1.20.	Al-Si ikili denge faz diyagramı (Murray and Mcalister 1984).....	26
Şekil 2.1.	Basıncsız sinterleme yöntemiyle üretilmiş B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> kompozitinin içyapı görüntüsü.....	29
Şekil 2.2.	H.C. Starck marka TiB <sub>2</sub> tozunun tane-boyut dağılım çizgesi.....	30
Şekil 2.3.	Alfa Aesar marka kaba B <sub>4</sub> C tozunun tane-boyut dağılım çizgesi .....	31
Şekil 2.4.	Alfa Aesar marka ince B <sub>4</sub> C tozunun tane-boyut dağılım çizgesi .....	31
Şekil 2.5.	Kaba B <sub>4</sub> C tozu içeren bileşimlerin sinterleme öncesi yaş yoğunlukları .....	34
Şekil 2.6.	İnce B <sub>4</sub> C ve TiB <sub>2</sub> tozları ile hazırlanan bileşimlerin sinterleme öncesi yaş yoğunlukları .....	34
Şekil 2.7.	1700°C ve 1800°C sıcaklıklarda sinterlenen; %100 ince B <sub>4</sub> C, %50 kaba B <sub>4</sub> C - %50 ince B <sub>4</sub> C ve %100 kaba B <sub>4</sub> C kompozisyonlarının kitlesel yoğunlukları .....	35
Şekil 2.8.	%100 ince B <sub>4</sub> C, %50 kaba B <sub>4</sub> C - %50 ince B <sub>4</sub> C ve %100 kaba B <sub>4</sub> C kompozisyonlarının tane boyut dağılım çizgesi .....	36
Şekil 2.9.	Ağırlıkça %5 ve %10 TiB <sub>2</sub> katkılı ince B <sub>4</sub> C kompozisyonlarının sinterleme sonrası yoğunluk değerleri .....	37
Şekil 2.10.	Kaba-ince B <sub>4</sub> C tozlarından hazırlanan kompozisyonların (TiB <sub>2</sub> katkısı olmaksızın), ağırlıkça %10 ve %20 TiB <sub>2</sub> katkılı kaba-ince B <sub>4</sub> C tozlarından hazırlanan kompozisyonların sinterleme sonrası teorik yoğunlukları.....	38
Şekil 2.11.	İnce B <sub>4</sub> C ve değişik oranlarda TiB <sub>2</sub> katkısı içeren toz karışımlarından hazırlanan kompozisyonların sinterleme sonrası yoğunluk miktarları .....	38
Şekil 2.12.	İnce –Kaba B <sub>4</sub> C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi .....	39
Şekil 2.13.	Ağırlıkça %10 TiB <sub>2</sub> katkısı içeren ince –kaba B <sub>4</sub> C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi .....	39
Şekil 2.14.	Ağırlıkça %20 TiB <sub>2</sub> katkısı içeren ince –kaba B <sub>4</sub> C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi .....	40
Şekil 2.15.	Ağırlıkça %90 ince B <sub>4</sub> C-%10 TiB <sub>2</sub> içeren kompozisyonun 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle sinterlendikten sonra X ışınları analizi .....	41
Şekil 2.16.	1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %90 ince B <sub>4</sub> C-%10 TiB <sub>2</sub> içeren toz kompozisyonunun sinterlenme sonrası a) ara kesit b) yüzey SEM-BEI görüntüleri .....	42

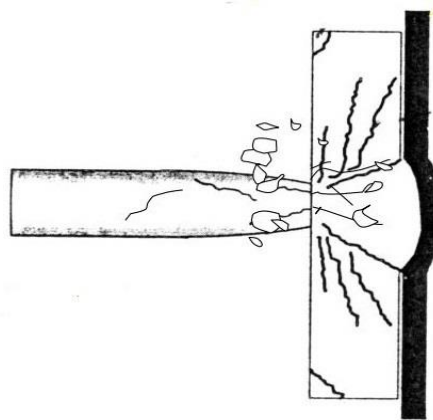
<b>Şekil 3.1.</b>	Fonksiyonel aşamalı B <sub>4</sub> C-Al kompozit malzemenin içyapı görüntüsü ( Hulbert ve ark. 2008) .....	45
<b>Şekil 3.2.</b>	Tasarlanan FAM'ların tabakalar boyunca yoğunluk değer değişimleri .....	47
<b>Şekil 3.3.</b>	Al sızdırma işleminden sonra FAM numunelerinin XRD desenleri .....	51
<b>Şekil 3.4.</b>	FAM(1) e ait sertlik değerleri .....	52
<b>Şekil 3.5.</b>	FAM(2) e ait sertlik değerleri .....	52
<b>Şekil 3.6.</b>	FAM(3) e ait sertlik değerleri .....	53
<b>Şekil 3.7.</b>	FAM(4) e ait sertlik değerleri .....	53
<b>Şekil 3.8.</b>	Üretilen FAM tasarımlarının basma gerilmesi değerleri .....	54
<b>Şekil 3.9.</b>	FAM (1) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri (×500).....	56
<b>Şekil 3.10.</b>	FAM (2) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri (×500).....	57
<b>Şekil 3.11.</b>	FAM (3) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri (×500).....	58
<b>Şekil 3.12.</b>	FAM (4) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri (×500).....	59
<b>Şekil 3.13.</b>	(a) FAM (1) tasarımında tabaka (2) SEM-BEI içyapı görüntüsü (×3000) ( (10 k - 80i) B <sub>4</sub> C-10TiB <sub>2</sub> ).....	61

## 1. GENEL LİTERATÜR

### 1.1. Giriş

Son yıllarda; silah sanayiindeki gelişmelere paralel olarak taktik saha araçlarında ve kişisel koruma için kullanılan zırhlarda da büyük gelişmeler yaşanmıştır. Bu durum gerek araçlarda gerekse kişisel korumada hedefin hareket kabiliyetini arttırmak ve bu şekilde daha az hedeflenebilir hale getirmek amacıyla ağır olan metal zırhlar yerine daha hafif ve daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olan seramik zırhları gündeme getirmiştir. Genellikle seramik zırh sistemi; seramik ya da seramik metal kompozit bir ön plaka ve arkasında seramik zırha bir yapıştırıcıyla birleştirilmiş, yüksek gerilme mukavemetine sahip Kevlar<sup>TM</sup>, Twaron<sup>TM</sup>, Spectra<sup>TM</sup>, Dyneema<sup>TM</sup> gibi polimer bir destek plakasından oluşur. (Walley 2010)

Tipik bir zırhın mermi tarafından delinmesi sırasında; mermi zırh yüzeyine çarpar ve bir şok dalgası oluşturur. Bu şok dalgası hem seramik zırh içine doğru hem de merminin gerisine doğru yayılır. İlk darbe anında mermiden daha yüksek sertliğe sahip seramik, mermiyi yavaşlatarak erozyona uğratar. Seramik içinde çekme, basma ve kayma gerilmesi meydana gelir. Seramiğin kırılmasıyla bir koni çatlağı oluşur ve darbe enerjisi daha geniş bir alana dağılır. Mermi destek plakasıyla beraber tamamen durdurulur. (Şekil 1.1) Balistik olayın bu dinamik doğası gereği, bir zırhın performansını, malzemenin tek bir özelliğiyle ilişkilendirmek doğru değildir. Balistik çarpma direnciyle alakalı özellikler ve bu özelliklerin görevi Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir. (Karandikar ve Sennett 2009)



Şekil 1.1. Mermi-zırh sistemi etkileşimi

**Çizelge 1.1.** Balistik çarpma direnci için gereken özellikler ve bu özelliklerin balistik performans görevleri  
(Karandikar ve Sennett 2009)

Özellik	Özelliğın Balistik Performanstaki Görevi
İçyapı <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Tane Boyutu</li><li>➤ Ana Fazlar</li><li>➤ Minör Fazlar</li><li>➤ Faz Dönüşümleri ve Amorflaşma</li><li>➤ Gözeneklilik</li></ul>	Sol kolonda bulunan içyapı özelliğinin altında bulunan bütün özellikleri( yoğunluk, sertlik elastik modül, mukavemet, kırılma tokluğu, kırılma şekli) etkiler.
Yoğunluk	Zırh sisteminin ağırlığı
Sertlik	Mermiyi aşındırma
Elastik Modül	Gerilme dalgası yayılımı
Mukavemet	Çoklu darbe dayanımı
Kırılma Tokluğu	Çoklu darbe dayanımı
Kırılma Şekli	Enerji söndürme

Bor karbür( $B_4C$ ), alümina( $Al_2O_3$ ), silisyum karbür( $SiC$ ), silisyum nitrür( $Si_3N_4$ ), alüminyum nitrür( $AlN$ ), titanyum diborür( $TiB_2$ ) gibi oksitli ve oksit dışı seramik malzemeler zırh uygulamalarında kullanılan başlıca seramik malzemelerdir. Seramik malzemeler yüksek sertlik, mukavemet, esneklik ve aşınma direnci gibi balistik açıdan önemli mekanik özelliklere sahiptirler. Özellikle  $B_4C$  hafifliği ve yüksek sertliği ile öne çıkan bir ileri seramik malzemedir. Fakat seramiklerin düşük kırılma tokluğu değerleri yaygın kullanımlarını engellemektedir. (Arslan 2001) Tokluk değeri zırh delmeye yönelik kullanılan mermilerin (armor piercing-AP) durdurulması açısından önem arz etmektedir.(Çizelge 1.2) Bu tip tehditler karşısında yekpare seramiklere göre seramik metal kompozit zırhların daha iyi balistik performans gösterebileceği konusunda çalışmalar yapılmaktadır. (Karandikar ve Sennett 2009, Arslan 2001)

**Çizelge 1.2.** Balistik standartlar çizelgesi (Howard ve Thomas 2005)

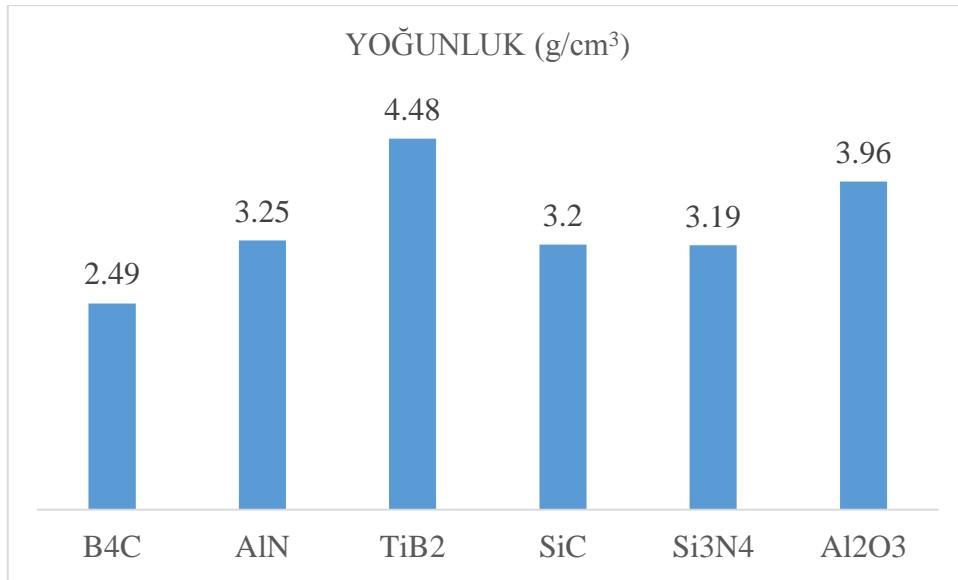
Tehdit Seviyesi	Mermi çapı ve tipi	Ağırlık (g)	Çarpma hızı(m/s)
IIA	9mm metal kaplı	124	341
	.40 S&W metal kaplı	180	322
II	9mm metal kaplı	124	367
	.357 magnum Jacketed soft point	158	436
IIIA	9mm metal kaplı	124	436
	.44 magnum Jacketed soft point	240	436
III	7.62mm NATO metal kaplı	148	847
IV	.30 zırh delen	166	878

Bu proje çalışmasında;  $B_4C$  esaslı  $B_4C-TiB_2-Al$  seramik-metal karma malzemelerin yoğun ve fonksiyonel aşamalı olarak üretimi gerçekleştirilmiştir.  $B_4C$  esaslı seramiğe  $TiB_2$  ilavesiyle malzemenin sertliğinin,  $Al$  ilavesiyle malzemenin kırılma tokluğunun artırılması hedeflenmiştir. Fonksiyonel aşamalı malzeme (FAM) çeşitli özellikleriyle ileri malzemelerin bir sınıfına ait devrimsel bir malzemedir. Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı, hataların başladığı keskin ara yüzeylerin oluşumunu engeller. FAM'de bu keskin ara yüzeylerin yerini bir tabakadan diğerine yumuşak bir geçiş sağlayan aşamalı ara yüzeyler alır. Böylece malzeme özellikleri ve içyapıda aşamalı olarak değişim gösterir. (Mahamood 2012) Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımıyla üretilen seramik-metal karma malzemelerin ön yüzeyinde yüksek sertlik, arka yüzeye doğru ise artan oranda kırılma tokluğu değerine sahip olması beklenmektedir. Böylece üretilen FAM'lerin darbe sönmülendirici ve aşındırıcı gibi uygulamalarda daha etkin kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, proje kapsamında FAM tasarımıyla zırhlarda bulunan seramik ön plaka ve polimer destek plakası arasındaki keskin setlik-kırılma tokluğu geçişi ortadan kaldırılarak zıt iki özelliğin tek bir bünye ile en optimum şekilde sağlanması amaçlanmıştır.

## 1.2. Bor Karbür

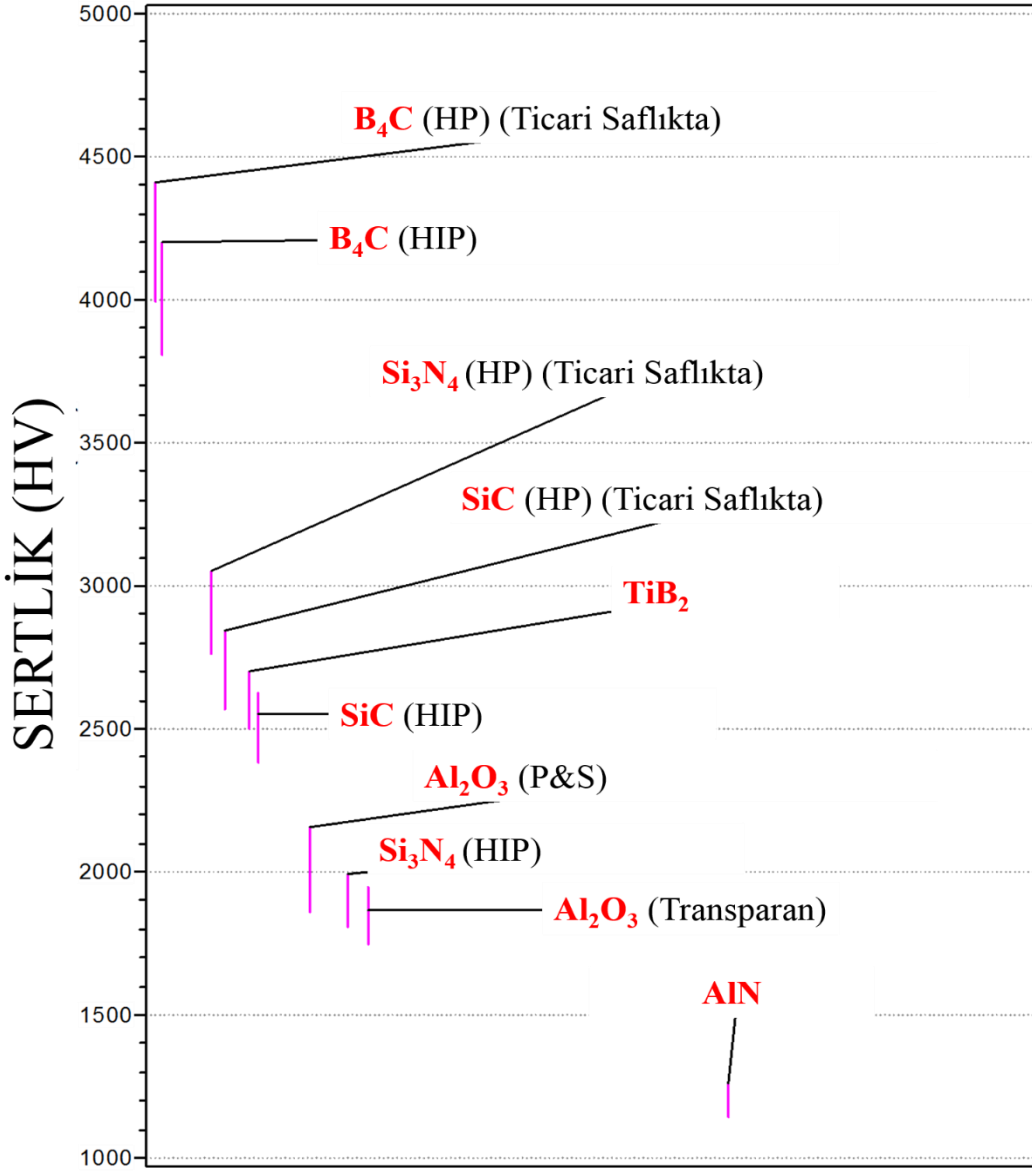
Bor karbür, 1800 lü yılların ortalarında bir tepkimede yan ürün olarak keşfedilmiştir. İlk kez 1883 yılında Joly tarafından sentezlenmiş olsa da  $B_4C$  stokiometrik olarak ilk kez 1934 yılında üretilebilmiştir. ( Cho 2006; Suri ve ark. 2010)

Bor karbür metalik olmayan sert malzemeler ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kübik bor nitrür (CBN),) grubuna ait bir ileri seramik malzemedir. Elmas ve CBN den sonra bilinen en yüksek sertliğe sahiptir. Yüksek sertliği, kimyasal ve mekanik korozyona karşı mükemmel direnci, düşük yoğunluğu ile sağladığı mükemmel güç/ağırlık oranı ve yüksek ısı dayanımı sayesinde bor karbür, hafifliğin ve mobilitenin önemli olduğu taktik araçlar, helikopterler, hafif zırhlı araçlar ve özellikle personel koruma yeleklerinde kullanılmaktadır. (Zorzi ve ark. 2005)  $\text{B}_4\text{C}$  nin sertlik, basma mukavemeti, elastik modül, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin, zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerle karşılaştırılmıştır. (Şekil 1.2, Şekil 1.3, Şekil 1.4, Şekil 1.5, Şekil 1.6.)

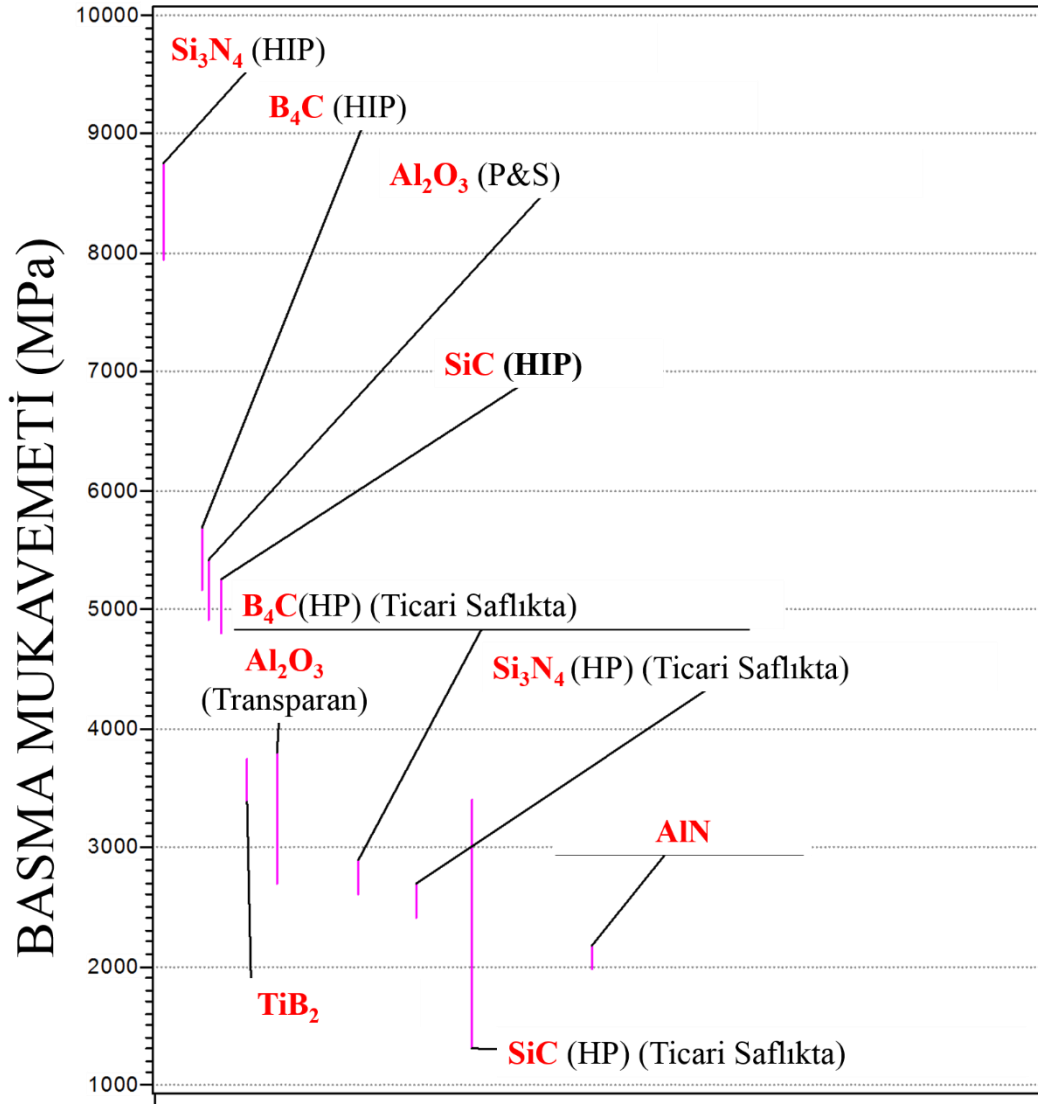


Şekil 1.2. Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin yoğunluk değerleri

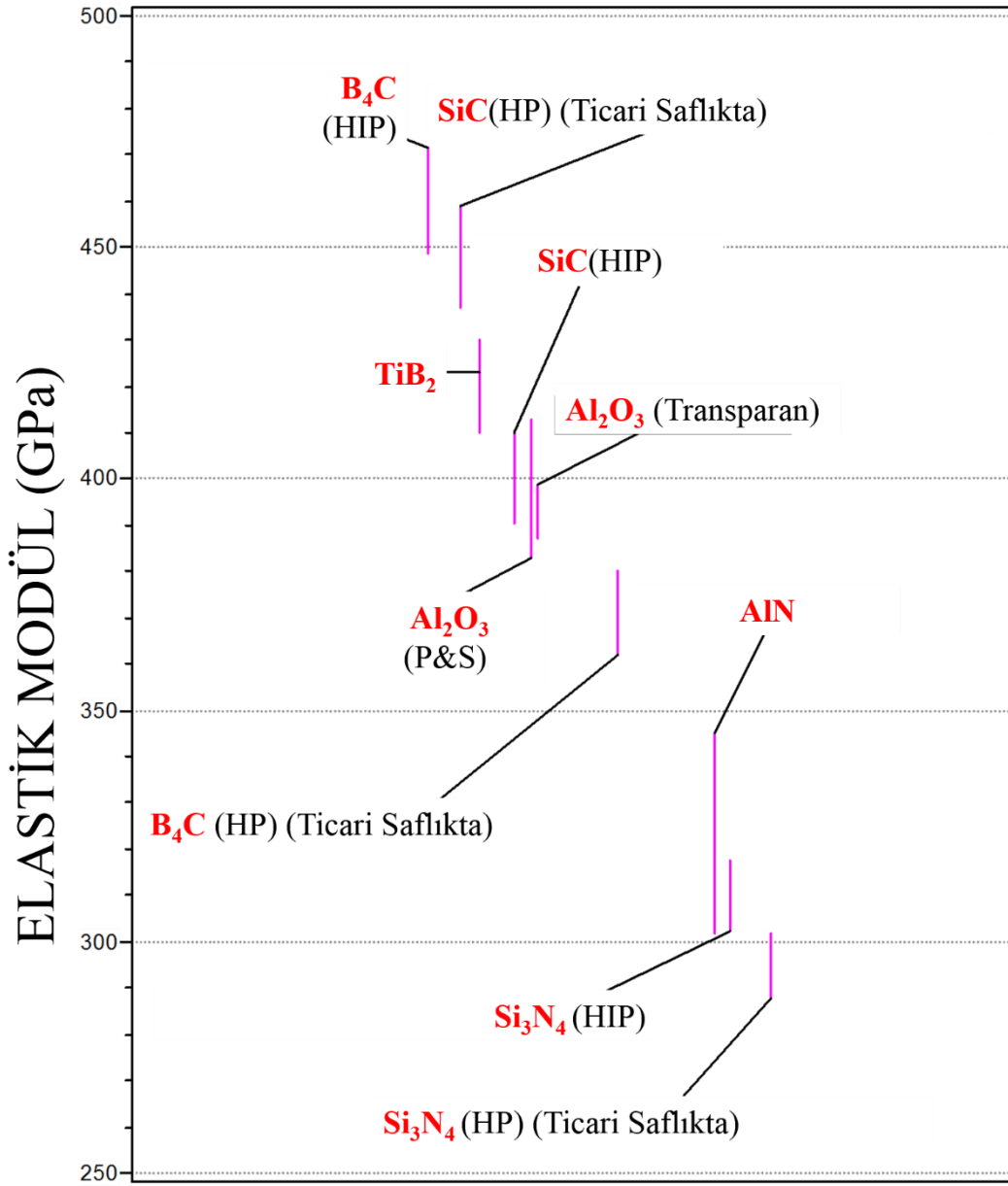




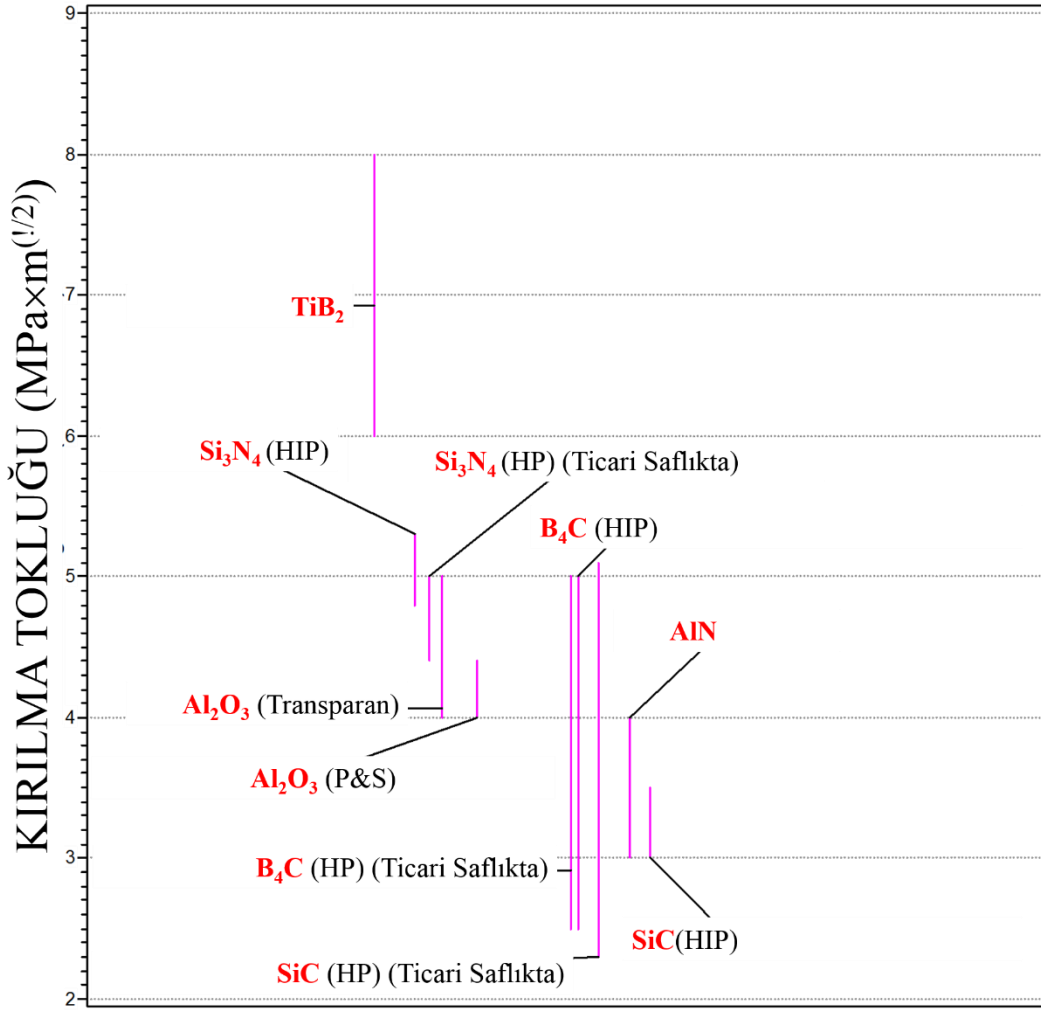
**Şekil 1.3.** Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin sertlik değerleri  
(HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)



Şekil 1.4. Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin basma mukavemeti değerleri (HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)



Şekil 1.5. Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin elastik modül değerleri (HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)

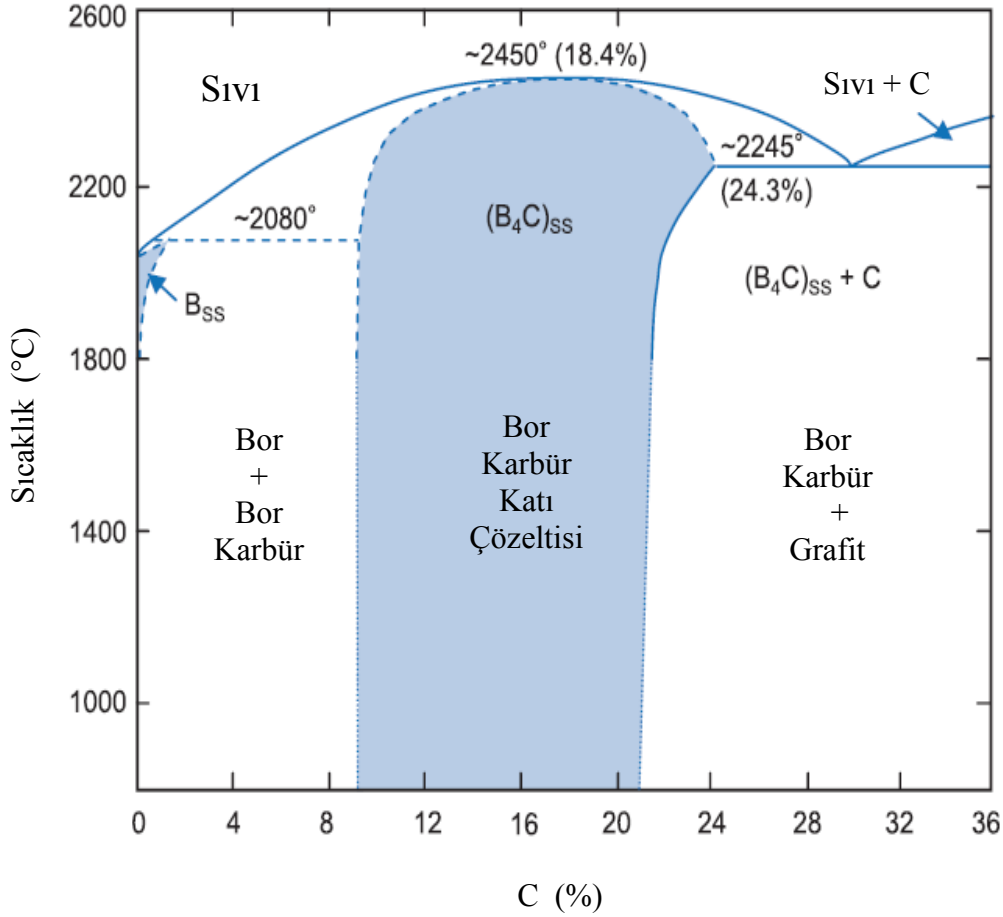


**Şekil 1.6.** Zırh uygulamalarında kullanılan ileri seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerleri  
(HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)

CES Edupack programıyla hazırlanan zırh seramiklerinin yoğunluk (Şekil 1.2), sertlik (Şekil 1.3), basma mukavemeti (Şekil 1.4), elastik modül (Şekil 1.5), kırılma tokluğu (Şekil 1.6) karşılaştırılmaları incelendiğinde bor karbür düşük yoğunluğu, aynı zamanda yüksek sertlik ve basma mukavemetiyle göze çarpmaktadır.

### 1.3. Bor-Karbon Denge Faz Çizelgesi

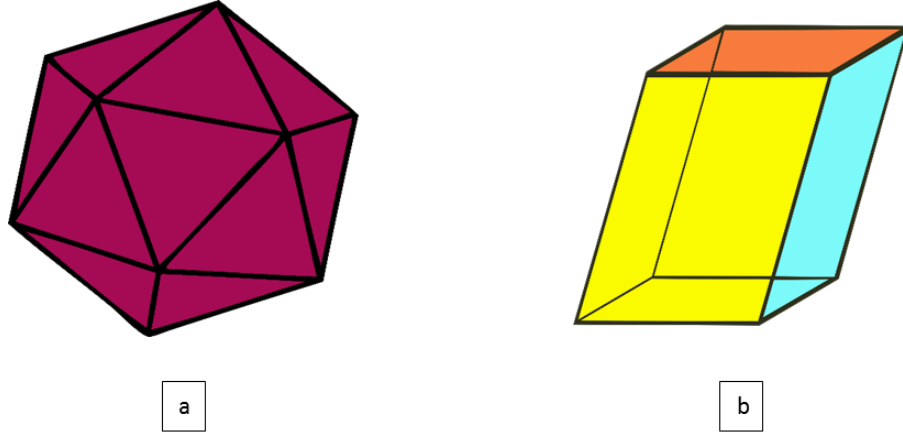
1955-1960 yılları arasında birbiriyle çelişen birçok B – C faz çizelgesi önerilmiştir. Daha sonra Elliot (1961) ve Kieffer (1971) tarafından, bor karbür için geniş bir çözelti aralığı (atomca % 9 – 20) ve 2400 °C ‘de B<sub>4</sub>C - C çizgileri arasında atomca %29 C ‘lu ötektik nokta içeren B – C faz çizelgesi önerilmiştir (Şekil 1.7). Thevenot un yürüttüğü çalışmada bu öneriyi destekler niteliktedir. (Thevenot 1991)



Şekil 1.7. Bor karbür denge faz çizelgesi (Domnich ve ark. 2011)

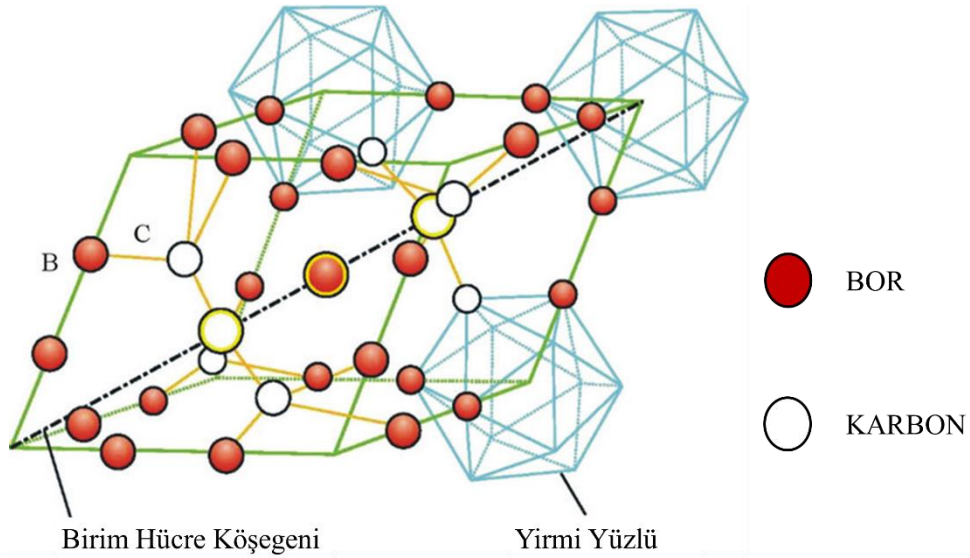
#### 1.4. Bor Karbürün Örüt Yapısı

$B_4C$ 'nin örüt yapısı alanyazına ilk kez 1943 yılında girmiştir. (Clark ve ark. 1943; Lipp 1966; Tallant ve ark. 1989)  $B_4C$  ( $R\bar{3}m$ ) uzay grubuna ait rombohedral birim hücre yapısına sahiptir. Rombohedral kristal yapısı köşegenlerden birbirine paralel olarak uzayan bir küp şeklinde görülür. Bor karbür için bu hücre yapısında  $B_{12}C_3$  e karşılık gelen 15 atom vardır. Bu atomlardan 12 tanesi bor elementinin de temel kristal yapı birimi olan yirmi yüzlüleri(ikozahedra) oluşturur. Yirmi yüzlüler 12 atomdan meydana gelen, yirmi yüzü ve on iki eş köşesi olan kafes yapıdaki polihedranlardır. (Şekil 1.8)



**Şekil 1.8.** Yirmi yüzlü (a) ve rombohedral (b) yapısının şekilsel gösterimi

Bor karbür yapısındaki yirmi yüzlülerin merkezleri rombohedralin her bir köşesine yerleştirilmiştir. Karbon atomu rombohedral yapısındaki 3 atom zincirinde yirmi yüzlülerin bir parçası halinde yer almaktadır. Karbon atomları tetragonal hibritleşmeden dolayı merkez atomu bor olan zincirin iki ucunu doldururlar (C-B-C zinciri). Bazı istisnai durumlarda iyonlaşmış karbon atomları merkezde yer alabilmektedir. Bağ yapma kıstaslarına göre en fazla iki atom yirmi yüzlüye katılabilir. Bor yirmi yüzlüsünün termodinamik açıdan kararlı kabuk yapısını oluşturmak için iki elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar karbon atomları tarafından karşılanır. En yaygın kabul edilmiş  $B_4C$  yapısı  $B_{11}C$  yirmi yüzlü ve C-B-C yirmi yüzlüler arası zincirdir. (Şekil 1.9)



**Şekil 1.9.** Bor karbürün örüt yapısının şekilsel gösterimi (Kovziridze ve ark. 2013)

### 1.5. Bor Karbürün Kullanım Alanları

Bor karbür benzersiz özellikleri sayesinde mühendislik uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek ergime noktası ve ısıl kararlılığı sayesinde refrakter uygulamalarında, mükemmel aşınma direnci sayesinde aşındırma tozu olarak, yüksek sertliği ve düşük yoğunluğu sayesinde balistik uygulamalarda ve yüksek nötron emme kesit alanına sahip olduğundan nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca bor karbür yarı iletken ( $B_4C$  enerji şerit değeri=2.09 eV) olduğundan, elektronik uygulamalar içinde tercih edilmektedir. (Domnich ve ark. 2011; Suri ve ark. 2010; Chen ve ark. 2005)

### 1.6. $B_4C$ 'nin Sinterlenmesi

Sahip olduğu yüksek kovalent bağ, düşük plastiklik ve yüksek tane sınırı kayması dayanımı saf bor karbürün sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Neredeyse tam yoğunluğa ulaşmış  $B_4C$  seramikleri elde etmek için kullanılan sinterleme yöntemleri sıcak presleme (HP), basınçsız sinterleme (PS), gaz basınçlı sinterleme (GPS) ve spark plazma sinterlemesidir (SPS).

Alanyazında; neredeyse tamamen yoğun  $B_4C$ 'nin genellikle sıcak preslemeyle üretildiği görülmektedir. Vasilos ve Dutta'nın yürüttüğü çalışmada (1974) ağırlıkça 0.01-0.05%  $Na_2O_3Si$ ,  $Mg(NO_3)_2$  ve  $Fe_2O_3$  katkılarıyla kitlesel olarak %98'e kadar yoğun  $B_4C$  1750°C'de 0.167 MPa basınç altında sıcak preslemeyle elde edilmiştir. Angers ve Beauvy tarafından da (1984) sıcak presleme yöntemiyle 2100-2200°C sıcaklık aralığında, 30-40 MPa basınç aralığında ve 15-45 dakika aralığındaki sinterleme sürelerinde yoğun  $B_4C$  seramikleri üretilmiştir. Angers ve Beauvy'nin yaptıkları çalışmada  $B_4C$  nin yoğunlaşmasında etkili olan mekanizmaları; taneciklerin tekrar düzenlenmesi, açık gözenekliliğin kapanmasını sağlayan plastik akış ve son olarak hacim yayınımla gözeneklerin yol edilmesi olarak açıklanmıştır.

Sıcak preslemeyle daha basit şekilli seramikler üretilbildiği ve sonrasında karmaşık şekilli yapılar için talaşlı imalata gerek duyulduğundan,  $B_4C$  basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilmiştir. Kuzenkova ve arkadaşlarının çalışmasında (1979)  $B_4C$  tozunun 2250°C sıcaklıkta basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterlenerek % 95 yoğunluğa ulaşıldığından bahsedilmiştir. Yoğunlaşmayı kolaylaştırması için  $Al_2O_3$ ,  $TiB_2$ ,  $AlF_3$  (alüminyum florür),  $W_2B_5$  (tungsten borür) gibi katkı malzemeleri de kullanılmıştır.  $B_4C$ 'nin basınçsız sinterlenmesinde bilinen en iyi katkı karbondur. Schwetz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada (1986) karbonun yoğunlaşmayı desteklediği ve

2150°C sıcaklıkta % 98 yoğunluğa ulaşıldığı belirtilmiştir. Schwetz ve Grellner daha sonra karbon katkısının içyapı üzerindeki etkisini çalışmışlardır. Yapılan çalışma da karbon kullanılan B<sub>4</sub>C seramiklerinde tane büyümesinin sınırlandığı gözlemlenmiştir. Karbonun, yüzeyler arası malzeme taşınımını engellediğinden yoğunlaşmanın tane sınırları ve/veya örüt yayını ile gerçekleştiği böylece tane büyümesini sınırlandırdığını vurgulanmıştır. Dole ve arkadaşlarının yürüttükleri çalışmada (1989) da aynı şekilde karbonun tane büyümesini engellediği, yoğunlaşmayı desteklediği ve aynı zamanda B<sub>4</sub>C'nin içerdiği oksitli bor bileşiklerindeki oksijenin aktivitesini yok ettiği ve/veya kontrol ettiği belirtilmiştir.

**Çizelge 1.3.** Bor karbürün sinterleme yöntemlerinin karşılaştırılması (Suri ve ark. 2010)

Sinterleme Yöntemi	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Katkı malzemeleri	Yoğunluk (%)
Sıcak presleme	1950-2230	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiB <sub>2</sub> , Al	96-99
Basıncsız sinterleme	2050-2375	ZrO <sub>2</sub> , C, Al, TiB <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82 – 98
Spark plazma sinterlemesi	1650-2050	Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiB <sub>2</sub> , Katkısız	93-100

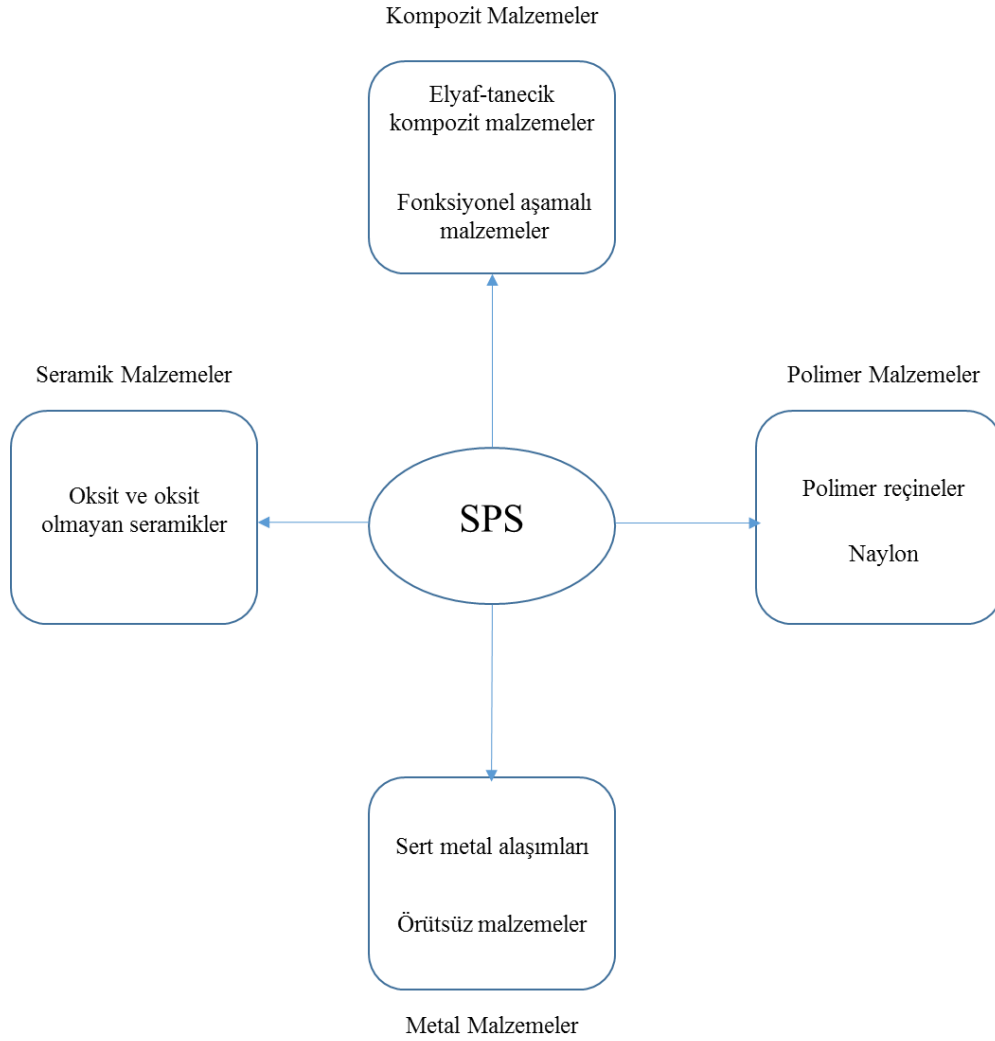
Çizelge 1.3'de yukarıda özetlenen sinterleme yöntemleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 1.3. incelendiğinde, spark plazma sinterleme yöntemiyle katkı malzemesine ihtiyaç duyulmaksızın daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklara ulaşılabildiği açıkça görülmektedir. Bazı uygulamalarda kullanılan sinterleme ilaveleri yoğunlaşmayı destekleyici etki gösterse de mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyebilir. Sinterleme ilaveleri genellikle nadir toprak oksitleridir ve pahalı malzemelerdir. Bu nedenle olabildiğince az sinterleme ilavesinin kullanımı ya da hiç kullanılmaması tercih sebebidir. ( Kim ve ark. 2009; Hayun ve ark. 2009; Xu ve ark. 2012; Moshtaghion ve ark. 2013 )

### 1.7. Spark Plazma Sinterleme Yöntemi

Spark plazma sinterlemesi (SPS); yeni geliştirilmeye başlanmış bir sentez ve proses yöntemidir. SPS yöntemiyle seramikler, kompozitler ve hatta sinterlenmesi zor olan metaller ve polimerler sinterlenebilir (Şekil 1.10). SPS; elektriksel enerji ve yüksek sıcaklıklarla üretilen anlık kıvılcım plazmasıyla toz taneleri arasındaki boşluklarda şarjlanma sağlayarak düşük sıcaklık ve sürelerde sinterleme olanağı sunar. Geleneksel

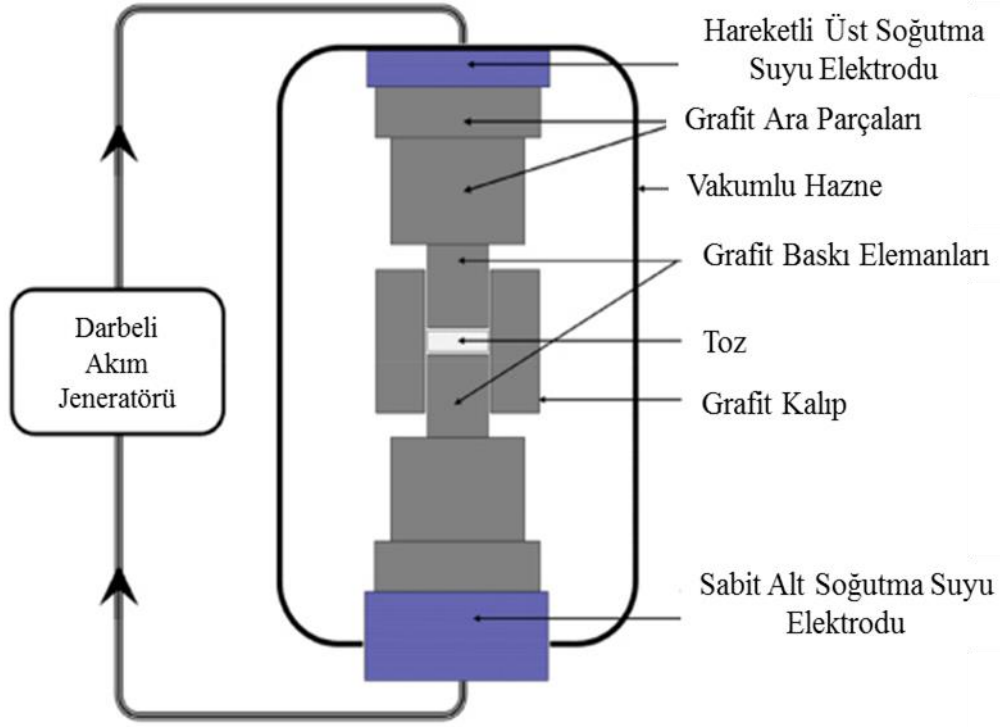


sinterleme yöntemlerine göre, SPS ile sinterlenmiş bünyenin sinterlenme mekanizması ve mekanik özellikleri farklılık gösterir. (Tokita 1999)



**Şekil 1.10.** Spark Plazma yöntemiyle sinterlenebilen malzemeler (Tokita 1999)

SPS; AÇ-KAPA DC(doğrudan akım) vuruşlarıyla, eş eksenli olarak sıkıştırılmış tozun ve grafit kalıbın doğrudan ısıtılması sayesinde yüksek ısı verimliliğiyle sinterlemeyi gerçekleştirir (Şekil 1.11). Sinterleme sırasındaki AÇ-KAPA DC vuruşları taneler arasında kıvılcım plazması, kıvılcım darbe basıncı, joule ısı ve elektriksel alan yayılım etkisi yaratır. Böylece tane yüzeyleri daha kolayca aktive olur ve sinterleme prosesinden daha temiz çıkar. Hem makro hem de mikro seviyede malzeme transferi sağlanabildiği için geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde yüksek kalitede sinterlenmiş bünyeler elde edilir. (Tokita 1999)



Şekil 1.11. Spark Plazma Sisteminin şekilsel gösterimi (Munir ve ark. ve Ohyanagi 2006)

Spark plazma sinterlemesinin çalışma mekanizması hala tartışılmakla birlikte şu şekilde açıklanabilir. ON – OFF DC vuruşlarının voltaj ve akımları malzemenin taneleri arasında kıvılcım (spark) boşaltımına (discharge) sebep olur ve bu bölgelerde Joule ısısı noktaları oluşturur. Yüksek frekans, spark/Joule ısısını numune içinden geçirerek dağıtır. Kıvılcım boşaltımı bölgesel anlık yüksek sıcaklıklar yaratarak kıvılcım bölgesindeki safsızlıkların ve tanelerin yüzeylerinin buharlaşmasına sebep olur. Buharlaşma bölgesinin hemen arkasında da tanelerin yüzeyleri erir. Sıvılaştan bölgeler, “AÇ” ve “KAPA” devirleri sayesinde boyunlar oluştururlar. Işıma şeklinde oluşan Joule ısısı ve basınç, bu boyunların gitgide gelişmesine ve artmasına sebep olur. Oluşan ısı aynı zamanda tanelerin yüzeylerinde, daha yüksek yoğunluk uygulamaları için gerekli olan, plastik deformasyona sebep olur. (Munir ve ark. ve Ohyanagi 2006)

SPS işlemi süresince ısı, öncelikli olarak tane yüzeylerinde yoğunlaşır. Tane büyümesi, süreç hızı sayesinde sınırlanır. Tozdan sinterlenmiş bünyeye, bütün işlem yüksek özdeşlikte ve tanelerin özelliklerini değiştirmeden kısa sürede gerçekleşir. Kuvvet (basınç), tane büyümesinin frenlenmesinde ve son sinterlenmiş tanelerin yoğunluğunda

önemli ve tahmin edilebilir bir rol oynar. Ancak SPS işleminde kuvvetin hassas güdümlenmesi, işlemin daha verimli olmasını sağlar. (Tokita 1999; Munir ve ark. ve Ohyanagi 2006; Hulbert ve ark. 2009)

### 1.8. Fonksiyonel Aşamalı Mazlemeler

Genel haliyle kompozit malzemelerde aşamalı yapılar ilk kez 1972’de Bever ve Duwez (1972) tarafından ortaya konmuştur. Fakat fonksiyonel aşamalı malzemeler (FAM) kavramı ilk kez 1980’lerin ortalarında kullanılmaya başlanmıştır. (Miyamoto ve ark. 1999)

FAM’lar ilk başlarda ‘sürekli yapı denetimi’ kavramıyla ısı bariyer malzemesi olarak havacılık endüstrisinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Daha sonralarda bu kavram farklı malzemelerde yapı ve özelliklerin aşamalı olarak değiştiği tasarımlar yapılarak farklı alanlarda kullanılmak üzere genişletilmiştir. Son yıllarda FAM üzerine yapılan çalışmalar daha çok malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmeye yöneliktir. FAM’lar gösterdikleri yüksek performans sayesinde çok sayıda ve çeşitli uygulama alanına sahiptir. FAM’ların kullanım alanları Çizelge 1.4’de sunulmaktadır. (Miyamoto ve ark. 1999)

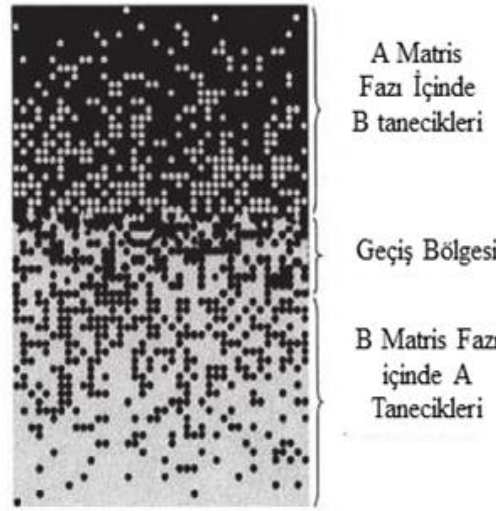
**Çizelge 1.4.** Fonksiyonel aşamalı malzemelerin uygulama alanları ( Miyamoto ve ark. 1999)

UYGULAMA ALANI	UYGULAMA ÖRNEKLERİ
<b>Mühendislik</b>	Kesici takımlar, türbin kanadı, şaft, rulman, motor bileşenleri
<b>Havacılık ve Uzay</b>	Roket motoru bileşenleri, uzay aracı gövdesi
<b>Kimyasal Tesisler</b>	Isı değiştiriciler, ısı boruları, çamur pompaları, tepkime tankları
<b>Elektronik</b>	Aşamalı kuşak aralıklı yarı iletkenler, altlık, algılayıcılar
<b>Enerji</b>	Termoelektrik jeneratör, termoiyonik çevirici, yakıt pili, güneş pili
<b>Biyomalzemeler</b>	İmplant, yapay deri, ilaç iletim sistemi
<b>Ticari Mallar</b>	Yapı malzemeleri, spor malzemeleri, araç gövdesi, pencere camı
<b>Nükleer Enerji</b>	Nükleer reaktör bileşenleri, füzyon reaktörlerinin ilk duvarları, yakıt peletleri
<b>Optik</b>	Optik fiber lens

Fonksiyonel aşamalı malzemeler belirli uygulama alanları için uyarlanabilen, malzemenin yapı ve kompozisyonunun aşamalı olarak değiştiği malzeme gruplarını kapsar. Bölgesel özellikler malzeme boyunca değiştiği için, fonksiyonel aşamalı malzemeye tek bir özellik atfetmek uygunsuzdur. FAM'lar özel uygulamalar için birçok özelliği bir arada bulundurur. Bu özellikler malzeme içinde kompozisyon ve içyapıya bağlı olarak farklılık gösterir. (Reimanis 2004)

FAM yaklaşımıyla özellikle birbiriyle ters orantılı özelliklere sahip iki malzeme keskin ara yüzeyler oluşmadan bir araya getirilebilir. Örneğin, seramik esaslı zırh malzemeleri gibi yüksek sertlik ve tokluk gerektiren uygulamalarda bu yaklaşımın kullanılmasıyla yüksek performanslı malzemeler üretilebilir. FAM'ların en önemli özelliklerinden biri de çatlak ilerlemesini durdurabilme yetenekleridir. Bu özellik nüfuz etme mukavemetini iyileştirmek amacıyla kurşungeçirmez yeleklerde ve zırh plakalarında kullanım alanı bulmaktadır. (Mahamood ve ark. 2012)

Aslında FAM, özdeş olmayan bir kompozit malzemedir. Şekil 1.12'de seramik-metal fonksiyonel aşamalı malzeme yapısının şekilsel bir gösterimi verilmiştir. Şekilde küresel ya da küresele yakın taneler eşyönlü bir matris içinde gömülü olarak görülmektedir. İşte FAM'da oluşan bu farklı bölgeler FAM içinde özelliklerin de farklı olmasını sağlar. Malzeme içindeki bileşen oranlarının aşamalı olarak değişmesiyle, malzeme özellikleri de FAM'ın bir yüzeyinden diğer yüzeyine yumuşak ve süreklilik gösteren bir geçiş sergiler. Bu geçiş, malzeme içindeki ara yüzey problemlerini ortadan kaldırır ve ısı gerilme yoğunluğunu azaltır. Böylece yüksek sertliğe sahip seramik malzemeler ile yüksek tokluğa sahip metalik malzemeler belirgin ısı gerilmelere neden olmadan bir araya getirilebilir. (Miyamoto ve ark. 1999)



**Şekil 1.12.** Fonksiyonel aşamalı malzemenin şekilsel gösterimi (Chan ve ark.2008)

### 1.9. B<sub>4</sub>C-Al Kompozit Malzeme Üretim Yöntemleri

B<sub>4</sub>C-Al kompozitlerinin üretim yöntemleri; toz karışımlarının sinterlenmesi ve metalin seramik bünyeye sızdırılması olarak iki ana grupta toplanabilir.

Toz karışımların sinterlenmesi yoluyla seramik metal kompozit üretilmesinde kullanılan yöntemler sıcak presleme, şok sıkıştırma, tepkin sıvı faz sinterlemesi ve basınçsız sinterleme olarak alanyazında yer almaktadır.

Schwarzkopf'un (1939) geliştirdiği sıcak presleme yönteminde; seramik metal toz karışımı, metalin ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır ve yaklaşık 500 MPa gibi yüksek bir basınçla bir açıklıktan geçirilerek haddelenmektedir. Bu sırada metal bileşen seramik tanelerinin arasına dolmaktadır. Fakat bu yöntem sıcaklık kontrolündeki yetersizlik ve basit şekilli kompozitlerin üretimi ile sınırlanmaktadır. Bu yöntem ile tamamen yoğun ve özdeş kompozitler üretmek zordur. Halverson, Pyzik ve Aksay (1986) tarafından yürütülen çalışmalarda; sıcak presleme ve sıcak eşbasıncılı presleme yöntemiyle daha düşük basınçlarda B<sub>4</sub>C-Al kompozitleri üretilmiştir. Fakat seramik ve metal fazları arasında gerçekleşen tepkimeler sonucu oluşan bazı fazların tam yoğunluğa ulaşmayı engellediğinden bahsedilmiştir.

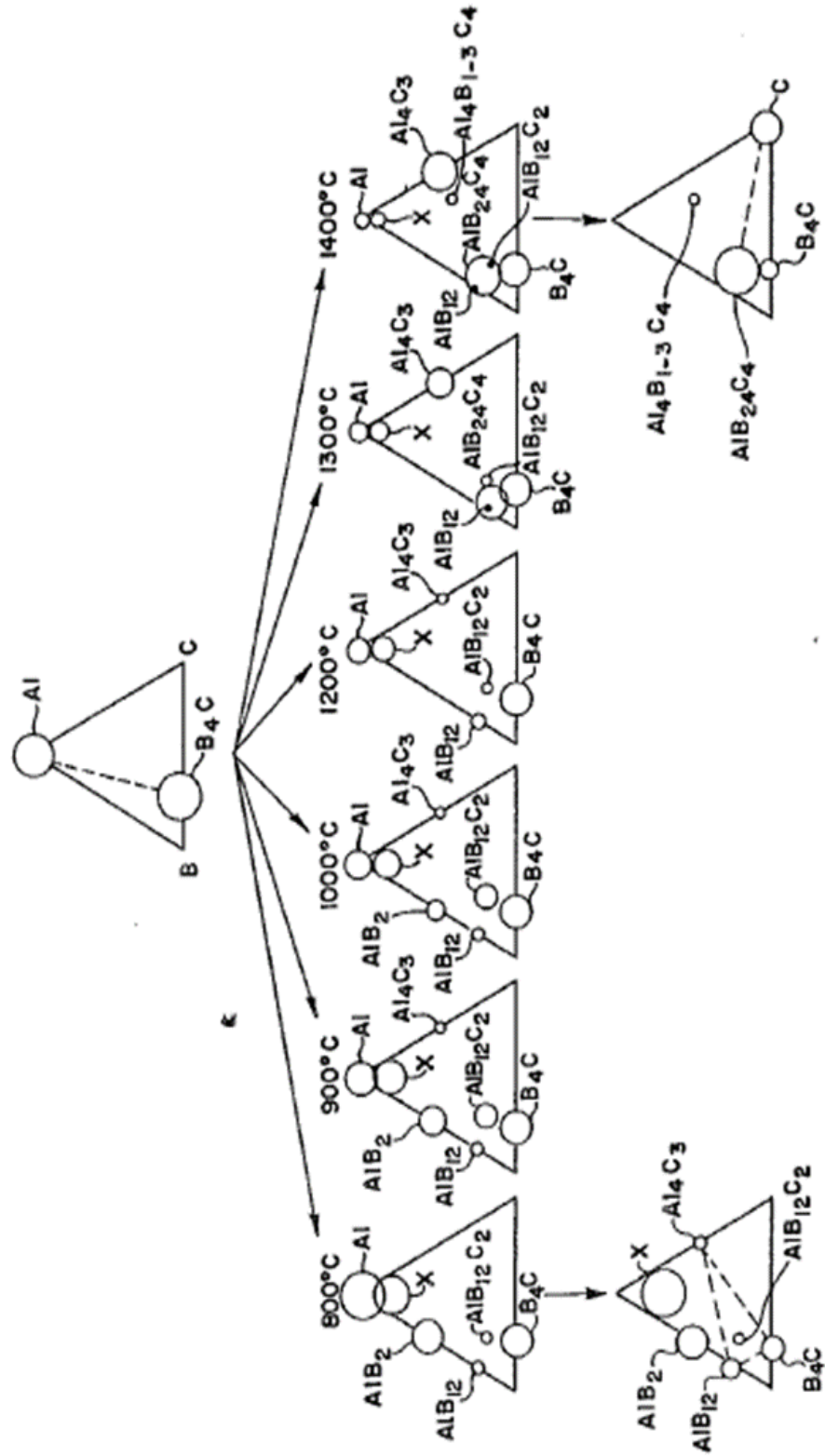
Şok sıkıştırma yönteminde; bir kaç bin MPa büyüklüğündeki basınçlar, saliseler gibi çok kısa sürelerde toz karışımlarına uygulanmaktadır. Fakat McKena (1953), Brite (1966) ve Zernow (1964) gibi araştırmacıların üzerinde çalıştığı bu yöntem kontrolsüz

sıcaklık değişimi istenmeyen fazların oluşmasına neden olmuştur ve basit şekilli kompozitlerin üretilmesine olanak vermiştir.

Sıcak presleme ve şok sıkıştırma yöntemlerine göre daha düşük basınçlarda fakat daha yüksek sıcaklıklarda çalışılan tepkin sıvı faz sinterlemesinde ise istenmeyen birçok yeni faz oluşmakta ve bu fazlar nihai ürünün mekanik özelliklerini kötü yönde etkileyebilmektedir. (Pyzik ve ark. 1990)

Mashhadi ve arkadaşlarının çalışmasında (2009) basınçsız sinterleme yöntemi kullanarak Al katkısıyla B<sub>4</sub>C sinterlenmiştir. Al miktarının artmasıyla yoğunlaşmanın arttığı ve yoğunlaşmaya katkısı olan Al<sub>3</sub>BC ve AlB<sub>2</sub> gibi fazların oluştuğu belirtilmiştir. Fakat 2000°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması sebebiyle ve artan Al katkısıyla sinterlenmiş B<sub>4</sub>C tanelerinin büyüdüğünden bahsedilmiştir.

Metalin seramik bünyeye sızdırılması yönteminde kılcallık prensibinden yararlanılmaktadır. Halverson ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada (1986) kılcallık prensibinden hareketle ıslatmanın gerçekleştiği neredeyse tam yoğun B<sub>4</sub>C-Al kompozitleri retilenmiştir. Fakat bu kompozit malzemelerin, mekanik özellikleri zayıflatan Al<sub>4</sub>BC, AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub>, ve Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> gibi Al-B, Al-C, ve Al-B-C fazları içerdiği belirtilmiştir. Çünkü ıslatma ve yoğunlaşma hızı ile seramik ve metal fazları arasında gerçekleşen tepkime hızı yarış halindedir (şekil 1.13). Ayrıca bu sistemlerde tepkime sonucu oluşan B-C-Al fazları nedeniyle B<sub>4</sub>C miktarı da azalmaktadır.



Şekil 1.13. B<sub>4</sub>C-Al arasında meydana gelen tepkimelerin gerçekleşme sıcaklıkları ve tepkime sonucu oluşan fazlar (Halverson ve ark. 1986)

Pyzik ve Nilson (1991) yaptıkları çalışma ile seramik oranı %70'in üzerinde olan ve az miktarda B-C-Al fazları içeren kompozitler üretebilmişlerdir. Bu yöntemde B<sub>4</sub>C seramik fazı preslenerek şekillendirilmiş ve şekillendirilmiş seramik bünye, yoğunluğun %70'in üzerine çıkması için 200°C sıcaklıkta ön sinterlemeye tabii tutulmuştur. Sinterlenen bünyeye Al 1100°C sıcaklıkta emdirilmiştir. Bu sıcaklık Al'nin seramiği ıslatmaya başladığı sıcaklıktır. Daha sonra metalin bünyeye itilmesi için 200 MPa basınç uygulanmıştır ve % 97'ye varan yoğunluklar elde edilebilmiştir.

Pyzik ve arkadaşları (1996) aynı zamanda B<sub>4</sub>C ve Al arasında gerçekleşen tepkimeleri göz önünde bulundurmuş ve bu tepkinliği azaltmaya yönelik çalışmalar da yapmışlardır. Bu çalışmalara göre bor karbür tanelerinin yüzeyinde iki tip bor atomu vardır. Bunlar (B3) ve (B3)' olarak adlandırılmıştır. Bu iki tip bor atomundan (B3)', (B3) e göre Al ile tepkimeye girmeye daha eğilimlidir. Pyzik ve arkadaşları "pasifleştirme" olarak isimlendirdikleri bir ön işlemi B<sub>4</sub>C tozuna uygulamışlardır. Bu işlem sonucu; 1250°C ve 1400°C arasındaki sıcaklıklarda pasifleştirilen B<sub>4</sub>C toz yüzeyinde hem (B3) hem de (B3)' bor atomlarını bulunurken; 1400°C nin üzerine çıkıldığında sadece (B3) atomu bulunduğu saptanmıştır. Böylece pasifleştirme ile B<sub>4</sub>C ve Al arasındaki tepkimeleri kontrol edebilme imkânı sağlanmıştır.

Tuncer ve arkadaşlarının (2011) yaptıkları çalışmada, Al alaşımları basınçsız sızdırma yöntemiyle seramik altıklara 1200°C'de 10 dakika süreyle emdirilmiştir. Sızdırma sonrası gözeneklilik miktarının %1'in altında olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca bu çalışmada sızdırma sonrası üretilen kompozit malzemelere 700°C ve 800°C'de, 24 ve 48 saatlik sürelerle ısı işlem uygulanmıştır. Uygulanan bu işlemin kompozitlerin yoğunluk, içyapı ve mekanik özelliklerine etkisi incelemiştir. 700°C'deki ısı işlem sonrası gözeneklilik miktarı azalırken, 800°C deki ısı işlem sonrası gözenek miktarının kısmen arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni özellikle B<sub>4</sub>C ve Al arasındaki tepkime sonucu çok miktarda oluşan Al<sub>3</sub>BC fazının B<sub>4</sub>C ve Al'ye göre daha yoğun olması sebebiyle temelde hacim daralması olarak açıklanmıştır. Bunun yanında ısı işlem sonrası mekanik özelliklerin iyileştiğinden, 800°C de 48 saat süreyle yapılan ısı işlem sonrası numunelerin en yüksek basma mukavemetine sahip olduğundan bahsedilmiştir.

Literatürde bulunan çalışmalar gösteriyor ki; sünek metal fazın kompozit içyapısında yalıtılmış metal taneleri şeklinde bulunması ile sürekli bir ağ şeklinde olması durumu karşılaştırıldığında, metal fazın süreklilik gösterdiği içyapıda tokluk daha



yüksektir. (Liu ve Köster 1996) Ayrıca fazların içyapıda süreklilik göstermesi sayesinde hem seramik hem de metal fazın gösterdikleri iyi özelliklerin karma malzeme içerisinde de korunabildiği belirlenmiştir. Belirtilen bu iyi özellikler metal fazın yüksek sünekliği, mükemmel elektriksel ve ısı iletkenliği, seramik fazın ise yüksek sertlik ve mükemmel aşınma direnci özellikleridir. (Farmer 2000) Literatür ışığında, bu çalışmada da kompozit malzeme üretimi için metal takviyesinin yalıtılmış taneler yerine, karma malzeme içinde süreklilik gösteren bir yapıda olması amacıyla alüminyum alaşımını malzemeye toz şeklinde ilave etmek yerine basınçsız sızdırma yöntemi seçilmiştir.

### 1.10. Basınçsız Sızdırma Yöntemi

Düşük hacim kesirlerinde takviye malzeme içeren karma malzemelerin üretimi için toz metalurjisi, karıştırmalı döküm, difüzyonla bağlama, çöktürme, sızdırma gibi çok sayıda farklı yöntem kullanılabilir. Ancak yüksek seramik hacim kesrine sahip yoğun karma malzemelerin üretilebilmesi için önceden şekillendirilmiş gözenekli seramik bünyelere metalin emdirilmesi kullanılabilir en uygun yöntemlerden biridir. (Kalemtaş 2009)

Basınç uygulanmaksızın, özel olarak tasarlanan bileşim ya da süreç koşullarıyla, iyi bir ısıtma sağlanarak yürütülen sızdırma yöntemi karmaşık şekilli ürünlerin neredeyse hiç çekme gözlenmeksizin oldukça yoğun olarak üretilmesine olanak tanıyan, basit ve ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemde sıvı metal seramik gözenekli bünye içerisine, basınç uygulanmaksızın kendi kendine sızmakta ve başlangıçta gözenek içeren seramik pelettteki boşlukları doldurup daha sonra da bulunduğu yerlerde katılaşmaktadır. Sızdırma yönteminin en önemli faydalarından biri de elde edilen karma yapının her yerinde aynı özelliklerin elde edilebilmesidir. (Miserez 2003)

Şekil 1.14’de temsili bir basınçsız sızdırma düzeneği gösterilmektedir.

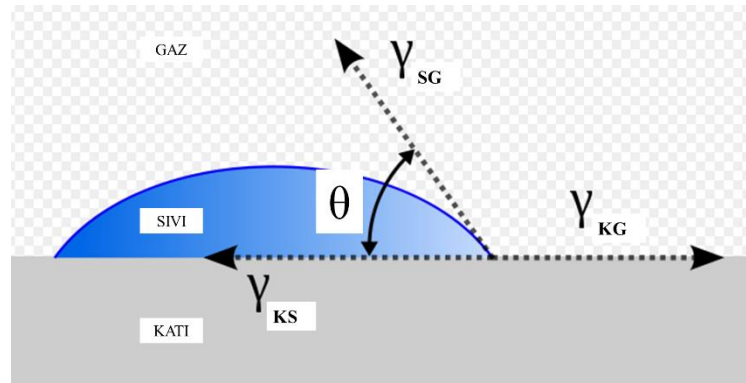


Şekil 1.14. Basınçsız sızdırma yönteminin şekilsel gösterimi

Tam yoğunluğa ulaşılmadan önce seramik ile metal arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, yoğunlaşma için gerekli olan metalin tepkimeye girerek çok sayıda yeni fazlar oluşturması nedeniyle istenmemektedir. Böyle bir durumda elde edilen seramik metal kompozitler, genelde istenilenden daha fazla gözenek içermekte ve yapıda kalmaları durumunda kompozite istenen özellikleri kazandıracak olan seramik-metal fazlar açısından da bir eksiklik söz konusu olmaktadır. (Pyzik ve Nilson 1991; Schwarzkopf 1939)

### 1.10.1. Islatma prensibi

Islatma, moleküller arası etkileşimler sebebiyle bir sıvının, bir katı yüzeyle bir araya geldiğinde temas halinde kalabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Islanabilirlik ise; adhezif ve kohezif kuvvetler arasındaki dengedir. Katı, sıvı ve gaz fazlarının bir arada bulunduğu bir sistemi göz önünde bulundurursak (Şekil 1.15); ıslatma için gerekli itici güç sistemin serbest enerjisindeki azalmadır. Islatma derecesinin bir ölçüsü olan temas açısı da Young–Dupre denklemi ile belirlenmektedir. (Halverson 1986; Rafiee ve ark. 2012; Dezellus ve Eustathopoulos 2010)



Şekil 1.15. Katının sıvı tarafından ıslatılmasının şekilsel gösterimi

$$\gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cdot \cos \theta - \gamma_{KG} = 0$$

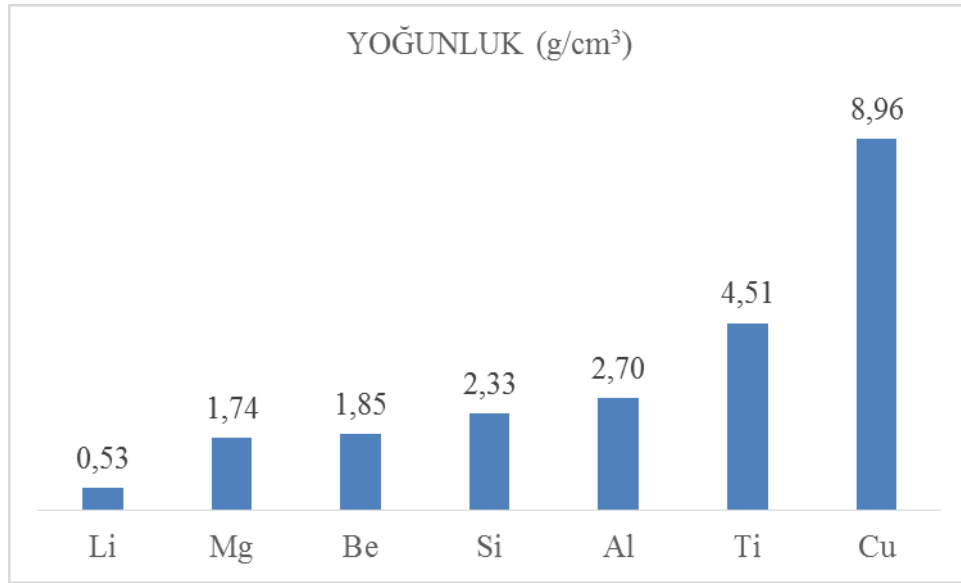
Bu eşitlikte;

$\gamma_{KS}$	: katı/sıvı arayüzey enerjisi	$\gamma_{SG}$	: sıvı/gaz arayüzey enerjisi
$\gamma_{KG}$	: katı/gaz arayüzey enerjisi	$\theta$	: denge temas açısı

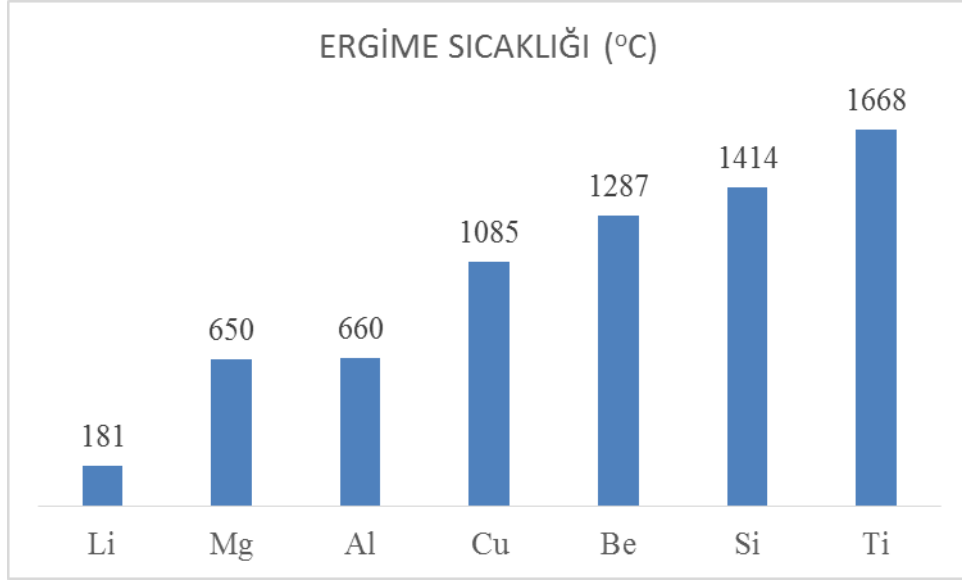
olarak ifade edilmektedir. Temas açısı 180°C olduğunda sistem tamamen ıslatılmaz durumdayken, 0°C olduğunda mükemmel ıslatma gerçekleşmektedir. Denklemden de anlaşılacağı üzere; temas açısı ve yüzey gerilmesi ne kadar düşük olursa, sıvı katıyı o kadar iyi ıslatabilmektedir. Aynı zamanda katı yüzey enerjisinin arttırılması ya da katı-sıvı ara yüzeyindeki yüzey enerjisinin azaltılması da ıslatmayı kolaylaştıran etmenlerdendir. (Halverson 1986)

### 1.10.2. Basıncısız sızdırma yöntemi ile B<sub>4</sub>C-Al üretiminde Al metalinin avantajları

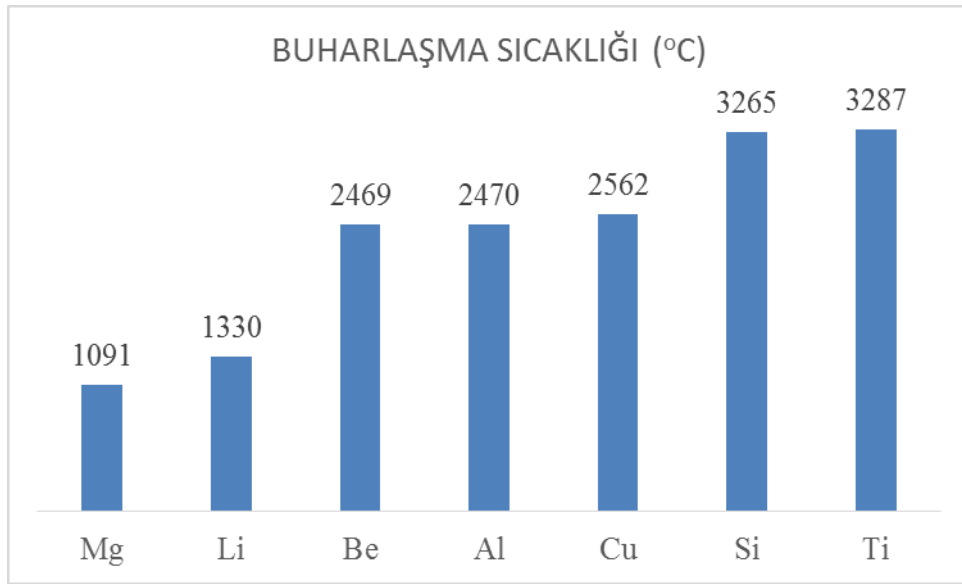
Seramik metal kompozit üretiminde uygulanan, metalin seramik altlığa emdirilmesi yönteminde en çok karşımıza çıkan metal hafifliği sebebiyle Al'dir. SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve B<sub>4</sub>C gibi seramiklere ve hatta camlara Al metali sızdırılabilir. (Kalemtaş 2015) Şekil 1.16, Şekil 1.17, Şekil 1.18, Şekil 1.19 da bazı metaller yoğunlukları, ergime sıcaklıkları ve ısıl genişleme katsayıları açısından karşılaştırılmıştır.



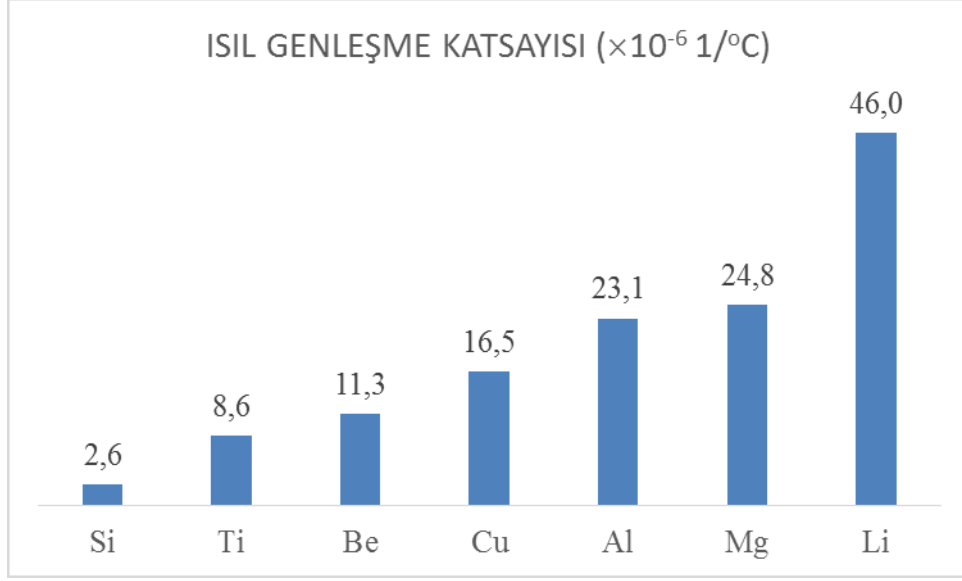
Şekil 1.16. Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin yoğunluk değerleri (Kalemtaş 2009)



**Şekil 1.17.** Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin ergime sıcaklığı değerleri (Kalemtaş 2009)



**Şekil 1.18.** Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin buharlaşma sıcaklığı değerleri (Kalemtaş 2009)

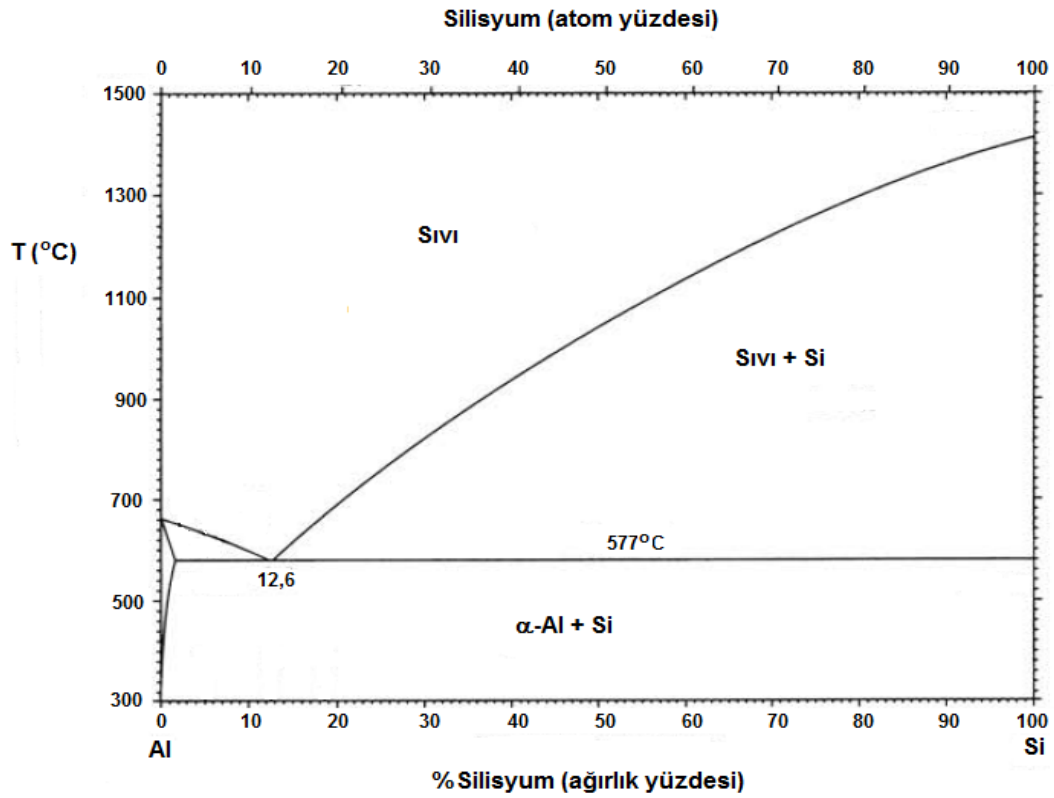


**Şekil 1.19.** Seramik – metal kompozit üretiminde kullanılan bazı metallerin ısı genleşme katsayı değerleri (Kalemtaş 2009)

Şekil 1.17 incelendiğinde ergime sıcaklığı en düşük olan metaller; Al, Mg ve Li olarak görülmektedir. Mg, ergime sıcaklığı en düşük olan ve göreceli olarak düşük yoğunluklu bir metal gibi görünse de buharlaşma sıcaklığının düşük olması bir dezavantajdır.(Şekil 1.16, Şekil 1.17, Şekil 1.18) Çünkü sızdırma sırasında süreç tamamlanamadan metal sistemden uzaklaşabilir ve sızdırma işlemi başarısızlıkla sonuçlanabilir. Ayrıca Mg metali örüt yapısı sebebiyle diğer metallere nazaran göreceli olarak daha kırılabilir bir metaldir. Li metalinin en düşük yoğunluğa sahip olması ve ergime sıcaklığının daha düşük olması onu avantajlı kılsa da, genleşme katsayısı diğer metallere göre çok büyüktür. Li metalinin sistemde yaratacağı ısı gerilmeleri daha yüksek olacağından soğuma sırasında bünyede çatlaklar oluşturabilir.(Şekil 1.19) Bu nedenle Al seramik metal kompozit üretiminde düşük yoğunluğu ve düşük ergime sıcaklığı sebebiyle en avantajlı metaldir. Al metalinin doğada bol miktarda bulunuyor olması da bu süreçlerde kullanımını arttırmaktadır.

Metalin gözenekli seramik altlığı sızdırılması yöntemini ilk geliştirenler Gazza ve arkadaşlarıdır (1975). Yürütülen çalışmada  $\text{B}_4\text{C}$ -Al kompozitleri metalin seramik altlığı sızdırılması yöntemiyle üretilmiş ve sızdırma işleminin önemli bir değişkeni olan ıslatmayı kolaylaştırmak için Si metalini ıslatıcı olarak sisteme eklenmiştir.

Şekil 1.20 de gösterilen Al-Si ikili denge faz diyagramına göre ötektik noktada oluşan Al-12Si alaşımının ergime sıcaklığı saf Al metaline göre daha düşüktür. Yani Si ilavesi Al'nin ergime sıcaklığını düşüren yönde bir etki sağlamıştır. Ayrıca Si ilavesi sıvı Al'nin akışkanlığını arttırmakta ve sızdırma sürecinde temas açısını düşürerek ıslatmayı iyileştirmektedir. Al-12Si alaşımının saf Al'ye göre korozyon direnci yüksektir ve ısıl genleşme katsayısı daha düşüktür. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada da Al-12Si alaşımı metal faz olarak kullanılacaktır.



Şekil 1.20. Al-Si ikili denge faz diyagramı (Murray and Mcalister 1984)

## 2. TiB<sub>2</sub> KATKILI B<sub>4</sub>C'nin SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİYLE SİNERLENMESİ

### 2.1. Amaç ve Hipotez

Bu bölümde spark plazma yöntemiyle, bünye boyunca gözenekliliğin aşamalı olarak değiştiği (B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>) seramiklerinin üretilmesi ve üretilen seramik bünyelerin içyapısının üç boyutta süreklilik gösteren ağ yapıda olması amaçlanmaktadır.

Bu bölüm kapsamında; hedeflenen fonksiyonel aşamalı malzemelerin tasarlanabilmesi için gereken en uygun sinterleme sıcaklığı ve TiB<sub>2</sub> katkı oranlarının belirlenmesinde izlenen yol açıklanmaktadır. Literatürde TiB<sub>2</sub> katkısının yoğunlaşmaya olumlu yönde etki ettiği yer almaktadır. FAM tasarımı için tabaka yoğunluklarının aşamalı olarak artan ya da azalan yönde değişiminin TiB<sub>2</sub> katkısıyla gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Bu doğrultuda TiB<sub>2</sub> katkısının B<sub>4</sub>C nin yoğunlaşmasında gösterdiği davranış incelenmiştir.

Sinterleme sonrası seramik içyapısının üç boyutta ağ yapı göstermesi beklenmektedir. Bu doğrultuda üretilen seramik bünyelerin içyapısı incelenmiştir.

### 2.2. Literatür

B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> karma malzemesinde TiB<sub>2</sub> katkısının etkisi araştırıldığında, artan TiB<sub>2</sub> içeriğinin B<sub>4</sub>C nin tane büyümesi ve sinterlenebilirliğine fark edilir ölçüde etki ettiği görülmüştür. Baharvandi ve Hadian (2008) basınçsız sinterleme yöntemiyle B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> seramik matrisli kompozit üretimine yönelik yürüttükleri çalışmada % 0-30 TiB<sub>2</sub> katkı miktarı aralığında çalışmışlardır. Yapılan çalışmaya göre üretilen kompozitlerin sertliği %0-15 TiB<sub>2</sub> katkı aralığında giderek artmış, %15 TiB<sub>2</sub> katkı miktarında en yüksek sertlik değerine (31 GPa) ulaşmış, fakat %15-30 TiB<sub>2</sub> katkı aralığında giderek düşmeye başlamıştır. Ayrıca kırılma tokluğunun TiB<sub>2</sub> miktarı arttıkça arttığı görülmüştür. (Baharvandi ve Hadian 2008) Huang ve arkadaşları (2011) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> seramik kompozitlerinin spark plazma yöntemiyle (pulsed electric current) % 0-100 TiB<sub>2</sub> katkı aralığında, TiB<sub>2</sub> miktarının 20 birimlik farklarla değişerek sinterlendiği bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada TiB<sub>2</sub> içeriğinin artmasıyla karma malzemenin elastik modülünün arttığı görülmüştür. Aynı zamanda TiB<sub>2</sub> katkısının nihai içyapıyı B<sub>4</sub>C'nin tane büyümesini engelleyerek etkilediğini gözlemlenmiştir. Homojen biçimde dağılmış

olan TiB<sub>2</sub> taneleri B<sub>4</sub>C nin tane sınırı hareketini engelleyerek (pinning etkisi) tane büyümesini sınırlandırmaktadır. (Huang ve ark. 2011)

Zorzi ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, basınçsız sinterleme yöntemiyle ağırlıkça %4lük SiC, TiB<sub>2</sub>, B ve C katkılarıyla B<sub>4</sub>C yi sinterleyerek kullanılan katkıların son yoğunluk, sertlik ve aşınma direncine etkilerini karşılaştırmışlardır. En iyi yoğunluğun karbon katkısıyla elde edildiğini fakat TiB<sub>2</sub> katkısının yoğunluk, sertlik ve aşınma direnci için en iyi sonuçları verdiğini belirtmişlerdir.

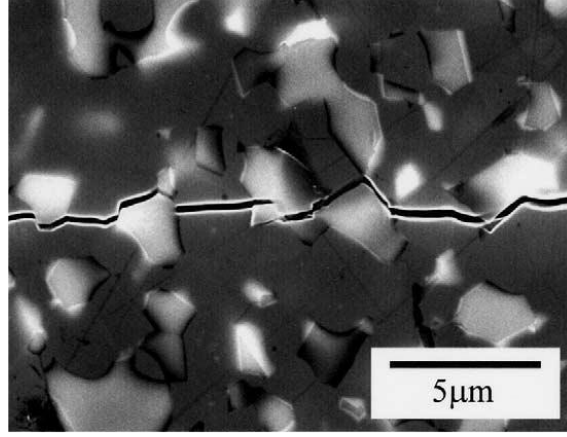
Skorokhod ve Krstic (1996) basınçsız sinterleme yöntemi kullanarak, TiB<sub>2</sub> nin sinterleme sırasında in-situ olarak oluştuğu B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> sistemini incelemiş ve TiB<sub>2</sub> varlığının sinterlemeye katkısını; sinterlenme için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürmesi olarak açıklamışlardır. Yürütülen bu çalışmaya göre TiB<sub>2</sub> katkısı olmadan B<sub>4</sub>C nin sinterlenmesi için gereken aktivasyon enerjisi 717 kJ/mol iken, %5 TiB<sub>2</sub> katkısı ile B<sub>4</sub>C nin sinterlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 266 kJ/mol'e düşmüştür. Ayrıca bu sistemde yoğunlaşım hızının ısıtma hızından bağımsız olduğundan bahsedilmiştir. Levin ve arkadaşları (1999) TiO<sub>2</sub> katkısıyla TiB<sub>2</sub>'nin in-situ olarak oluştuğu B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> sisteminin sinterlenme kinetiğini incelemişlerdir. Skorokhod ve Krstic i destekleyici sonuçlar elde eden Levin ve ark., TiB<sub>2</sub> katkısıyla B<sub>4</sub>C yi daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklara sinterlemeyi başarmışlardır. TiO<sub>2</sub> katkısıyla sinterleme davranışındaki gelişmenin sinterleme sırasında substoichiometric B<sub>4</sub>C oluşumundan kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Substoichiometric bileşiklerin sahip olduğu yapısal hatalar kütle taşınımına destekleyici yönde etki etmektedir. Alternatif olarak sinterlenme sırasında gerçekleşen buharlaşma-yoğunlaşma mekanizmasında borun carbon-lean carbide taneciklerinden buharlaşma hızının artmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Yamada ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada başlangıç olarak B<sub>4</sub>C, TiO<sub>2</sub> ve C tozları kullanılarak TiB<sub>2</sub>'nin in-situ olarak oluşması sağlanmıştır. %20 e varan TiB<sub>2</sub> içerikli B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozitleri üretmişlerdir. TiB<sub>2</sub> miktarındaki artışın esneklik dayanımını %40 oranında ve kırılma tokluğunu %25 oranında arttırdığını gözlemlemişlerdir. Kırılma tokluğu ve esneklik dayanımındaki bu artışın sebebinin ise B<sub>4</sub>C ( $5,54 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) ve TiB<sub>2</sub>( $8,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) tanecikleri arasındaki ısıl genleşme uyumsuzluğu nedeniyle mikro çatlak oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Şekil



2.1 de  $B_4C$ - $TiB_2$  sisteminde meydana gelen mikro çatlak oluşumunun görüntüsü verilmiştir.

Çizelge 2.1 de yukarıda bahsedilen literatür çalışmalarının bir özeti verilmiştir.



Şekil 2.1. Basıncısız sinterleme yöntemiyle üretilmiş  $B_4C$ - $TiB_2$  kompozitinin içyapı görüntüsü  
(Yamada ve ark. 2003)

Çizelge 2.1.  $B_4C$ - $TiB_2$  sinterlenmesi literatür özeti

Literatür	Başlangıç tozları ve tane boyutu ( $\mu m$ )	Yöntem	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$TiB_2$ Katkı miktarı (%)	Yoğunluk (%)
Baharvandi ve Hadian	$B_4C(1,33)$ , $TiB_2$	Basıncısız sinterleme	2050-2150	0-30	98,5
Huang ve ark.	$B_4C(0,5)$ , $TiB_2(3,5)$	Darbeleri elektrik akım	2000	0-100	97
Zorzi ve ark.	$B_4C(3)$ , $TiB_2(4)$	Basıncısız Sinterleme	2250	4	97,7
Skorokhod ve Krstic	$B_4C(0,63)$ , $TiO_2$ , C	Basıncısız sinterleme	2070-2130	0-25	98,5
Levin ve ark.	$B_4C(5-7)$ , $TiO_2(2)$ , C	Basıncısız sinterleme	1800-2190	0-40	95
Yamada ve ark.	$B_4C(0,40)$ , $TiO_2(2,8)$ , C	Tepkimeli sıcak presleme	2000	0-20	99,9

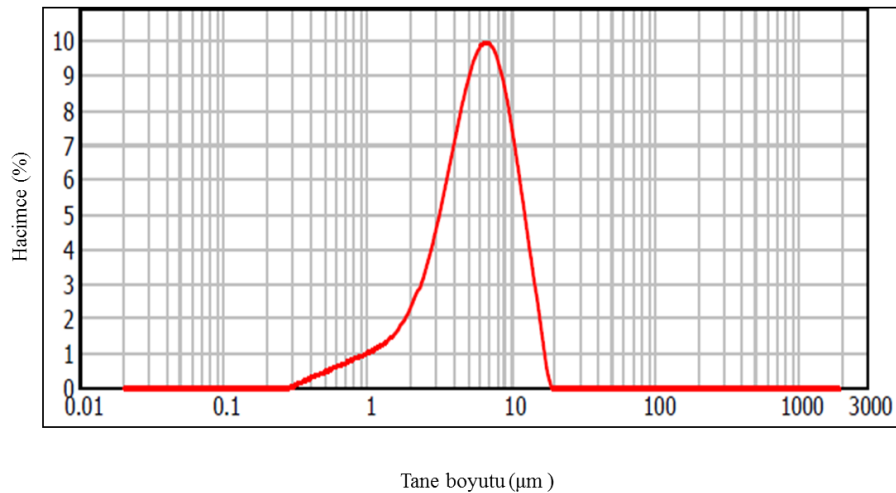
## 2.3. Deney Yöntemi

### 2.3.1. Toz karışımlarının hazırlanması

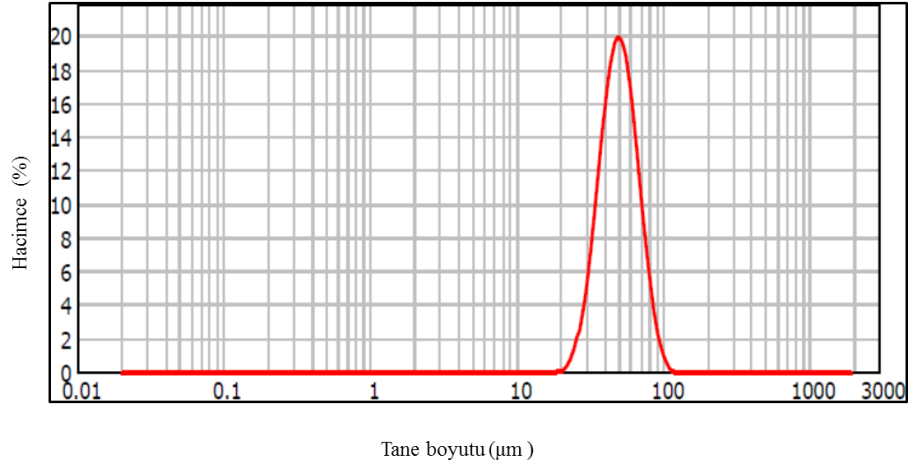
İlk olarak, literatür ışığında (Pyzik ve arkadaşları 1996) B<sub>4</sub>C ve Al arasındaki tepkimeye girme eğilimini azaltmak amacıyla B<sub>4</sub>C tozuna 1400°C sıcaklıkta 4 saat süreyle pasifleştirme ısıl işlemi yapılmıştır. Isıl işlem atmosfer kontrollü Protherm marka tüp fırında, Ar gazı ortamında 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla gerçekleştirilecektir.

Belirlenen oranlardaki başlangıç seramik tozları (B<sub>4</sub>C ve TiB<sub>2</sub>) izopropil alkol ortamında, 6 mm çapında küresel Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilyeler kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende karıştırılmıştır. Çamur hazırlanırken alkol miktarı toz miktarının ağırlıkça 3 katı, bilya miktarı ise toz miktarının ağırlıkça aynısı olacak şekilde hazırlanmıştır. Her bir sistemin bileşim hazırlama sürecinde, kullanılan başlangıç malzemelerinin özelliklerine bağlı olarak farklı karıştırma devir ve süresi uygulanmıştır. Kaba seramik tozlar kullanıldığında 150 devir/dakika hızla 30 dakika, ince tozlarla çalışıldığında ise 300 devir/dakika hızla 60 dakika karıştırma yapılmıştır. Hazırlanan çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 55°C'de kurutularak, izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır.

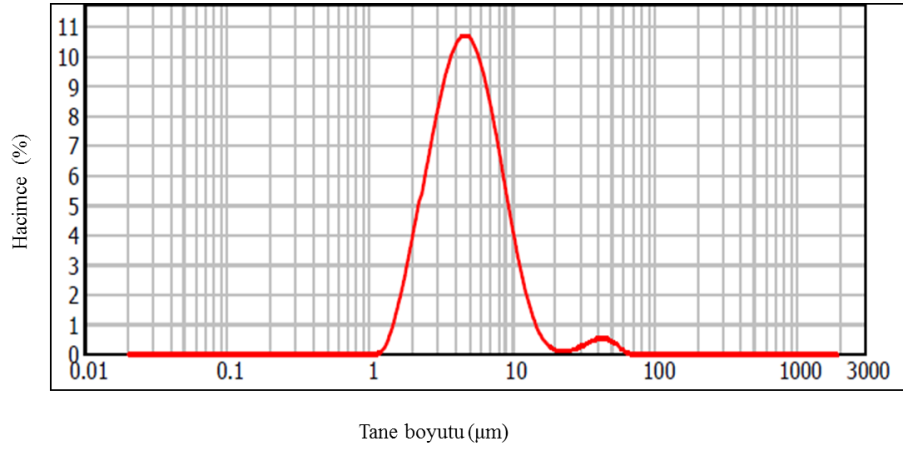
Başlangıç seramik tozları olarak Alfa Aesar firmasına ait 10 µm altı (d<sub>50</sub>=0.13 µm) B<sub>4</sub>C (ince B<sub>4</sub>C, iB<sub>4</sub>C), 22 – 59 µm (d<sub>50</sub>=49.62 µm) B<sub>4</sub>C (kaba B<sub>4</sub>C, kB<sub>4</sub>C) ve H.C Starck firmasına ait Grade D TiB<sub>2</sub> 3.5 – 6.0 µm (d<sub>50</sub>=5.576 µm) tozları kullanılacaktır. Başlangıç malzemeleri için yapılan tane boyut analizleri Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.2. H.C. Starck marka TiB<sub>2</sub> tozunun tane-boyut dağılım çizgesi



**Şekil 2.3.** Alfa Aesar marka kaba B<sub>4</sub>C tozunun tane-boyut dağılım çizgesi



**Şekil 2.4.** Alfa Aesar marka ince B<sub>4</sub>C tozunun tane-boyut dağılım çizgesi

### 2.3.2. Hazırlanan toz karışımlarının sinterlenmesi

FAM tasarımında sinterleme sonrası tabaka yoğunluklarının aşamalı olarak değişimini görebilmek için hazırlanan kompozisyonlar ayrı ayrı spark plazma sinterleme yöntemiyle kısmi olarak sinterlenmiştir.

İlk olarak TiB<sub>2</sub> katkısı kullanılmaksızın; B<sub>4</sub>C kompozisyonları, 1700°C ve 1800°C sıcaklıklarda, 100°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla 5 dk süreyle 50 MPa basınçta sinterlenmiş ve sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. (Çizelge 2.2)

**Çizelge 2.2.** Sinterleme sıcaklığı belirlemek üzere hazırlanan kompozisyonlar ve sinterleme sıcaklıkları

Kompozisyonlar (%)		Sıcaklık(°C)
Kaba B <sub>4</sub> C	İnce B <sub>4</sub> C	
-	100	1700
		1800
50	50	1700
		1800
100	-	1700
		1800

Hazırlanan diğer kompozisyonlar ise (kB<sub>4</sub>C-iB<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> ve iB<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>) belirlenen koşullarda ayrı ayrı SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. Hazırlanan kompozisyonlar Çizelge 2.3. te verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Kısmi olarak sinterlenen ve yoğunlukları ölçülmek üzere hazırlanan kompozisyonlar

TiB <sub>2</sub> (Ağırlıkça %)	Kaba B <sub>4</sub> C (Ağırlıkça %)	İnce B <sub>4</sub> C (Ağırlıkça %)
0	0	100
	10	90
	20	80
	30	70
	40	60
	50	50
10	0	90
	10	80
	20	70
	30	60
	40	50
	50	40
20	0	80
	10	70
	20	60
	30	50
	40	40
	50	30
2,5	0	97,5
7,5	0	92,5
12,5	0	87,5
30	0	70

Ayrıca TiB<sub>2</sub>'nin sinterlemeye olan katkısını görebilmek için hazırlanan kütlece %95 ince B<sub>4</sub>C – %5 TiB<sub>2</sub> ve %90 ince B<sub>4</sub>C - %10 TiB<sub>2</sub> kompozisyonları hidrolik el presiyle yaklaşık olarak aynı başlangıç yaş yoğunluğuna ulaştıktan sonra (Çizelge 2.4) ayrı ayrı sinterlenmiştir ve Arşimed yoğunlukları ölçülmüştür.

**Çizelge 2.4.** TiB<sub>2</sub> nin B<sub>4</sub>C nin sinterlenme davranışına etkisini incelemek için hazırlanan kompozisyonlar ve başlangıç yaş yoğunlukları

Kompozisyonlar (Ağırlıkça %)		Sinterleme Öncesi Hidrolik El Presiyle Uygulanan Basınç (MPa)	Sinterleme Öncesi Yaş Yoğunluklar (%)
TiB <sub>2</sub>	İnce B <sub>4</sub> C		
5	95	50	57,9
10	90	70	57,2

### 2.3.3. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü

Hazırlanan toz karışımları sinterlemeden önce ~2 cm çapındaki çelik kalıplara doldurularak tek eksenli hidrolik el presinde 50 MPa basınçla şekillendirilmiş ve ağırlık-hacim oranlarına göre yaş yoğunlukları ölçülmüştür.

SPS yöntemiyle kısmi olarak sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin gözeneklilik miktarı ise Arşimed'in suya daldırma prensibiyle ölçülmüştür.

### 2.3.4. Kısmi sinterlenmiş numunelerin faz analizi

SPS yöntemiyle kısmi sinterlenmiş numunelerin faz içeriğinin tespiti Rigaku marka, Rint 2200 model X-ışını Kırınım (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.5. İy yapı incelemeleri

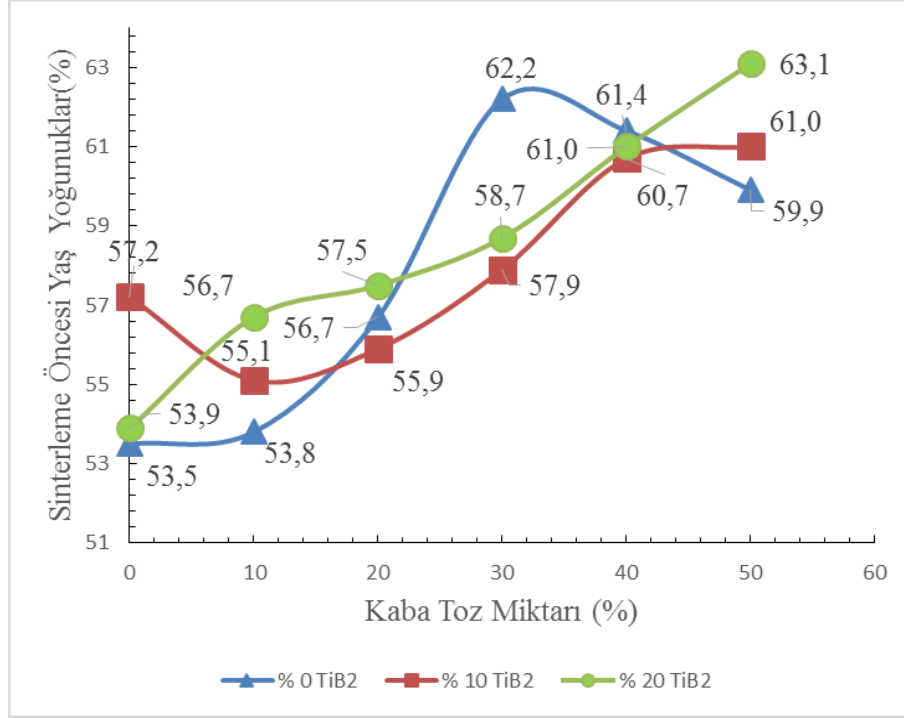
SPS yöntemiyle üretilen ve kısmi sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin parlatılmış yüzeyleri PHENOM WORLD marka Phenom XL Desktop model taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Parlatma işlemi Struers marka parlatma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Piano (30 saniye), Largo (10dakika), Dac (10 dakika), Nap (10 dakika) ve Chem (1 dakika) parlatma keçeleri ve özel solüsyonları kullanılmıştır.

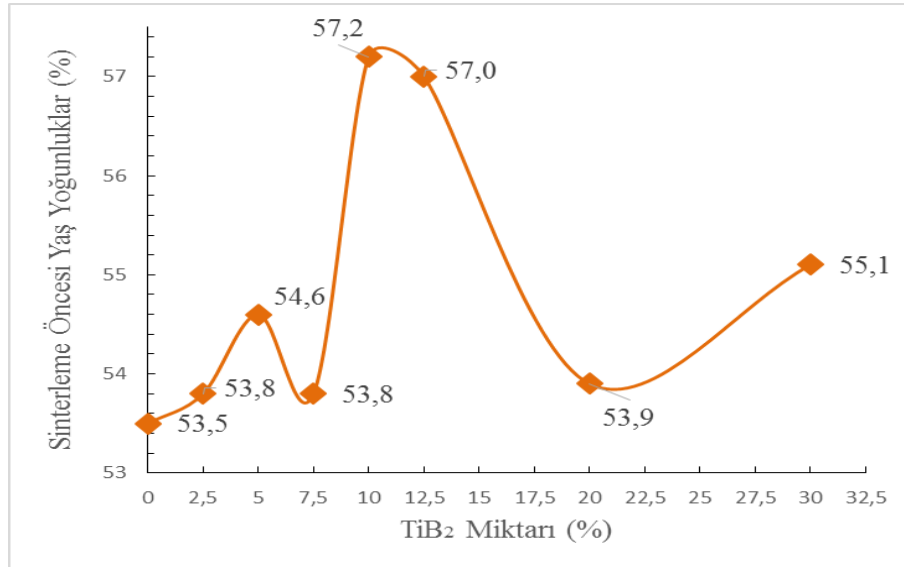
## 2.4. Sonuçlar

### 2.4.1. Hazırlanan kompozisyonların yaş yoğunluklarının belirlenmesi

Hazırlanan toz bileşimleri ve bunlara karşılık gelen yaş yoğunluklar aşağıda Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da verilmiştir.



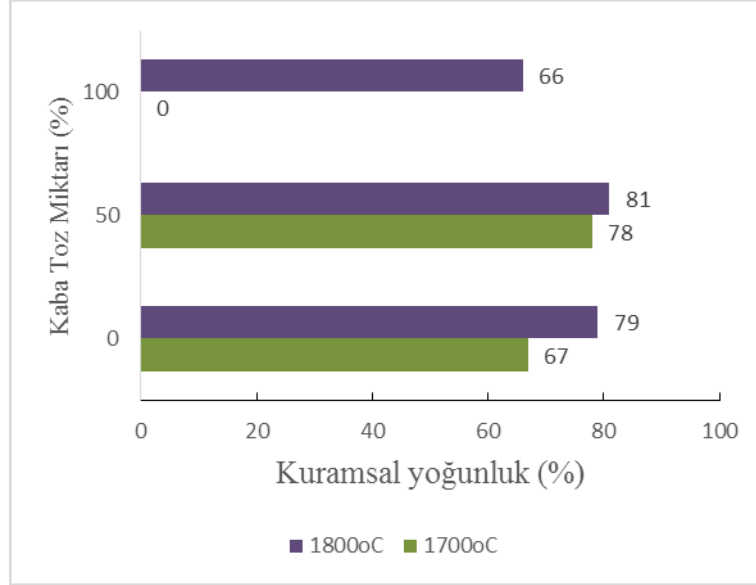
Şekil 2.5. Kaba B<sub>4</sub>C tozu içeren bileşimlerin sinterleme öncesi yaş yoğunlukları



Şekil 2.6. İnce B<sub>4</sub>C ve TiB<sub>2</sub> tozları ile hazırlanan bileşimlerin sinterleme öncesi yaş yoğunlukları

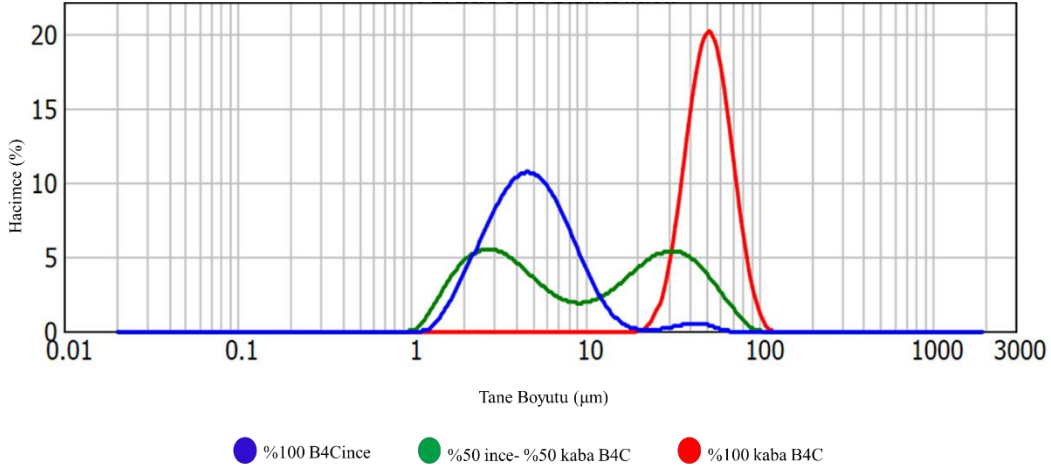
#### 2.4.2. Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi

TiB<sub>2</sub> katkısı kullanılmaksızın; %100 ince B<sub>4</sub>C, %50 kaba B<sub>4</sub>C - %50 ince B<sub>4</sub>C ve %100 kaba B<sub>4</sub>C kompozisyonlarının, 1700°C ve 1800°C sıcaklıklarda, 100°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla 5 dakika süreyle 50 MPa basınçta sinterlendikten sonra Arşimed prensibiyle ölçülen kitlesel yoğunlukları Şekil 2.7 de verilmiştir.



**Şekil 2.7.** 1700°C ve 1800°C sıcaklıklarda sinterlenen; %100 ince B<sub>4</sub>C, %50 kaba B<sub>4</sub>C - %50 ince B<sub>4</sub>C ve %100 kaba B<sub>4</sub>C kompozisyonlarının kitlesel yoğunlukları

Literatür taramalarına göre; artan sıcaklıkla birlikte yoğunlaşma miktarının artacağı, küçük tane boyutu ve/veya geniş tane boyut dağılımına sahip bileşimlerin daha yüksek yoğunluklara ulaşacağı bilinmektedir.(Yan 1991) Bu durum, yapılan ön çalışmada da desteklenmiştir. (Şekil 2.7, Şekil 2.8)



**Şekil 2.8.** %100 ince B<sub>4</sub>C, %50 kaba B<sub>4</sub>C - %50 ince B<sub>4</sub>C ve %100 kaba B<sub>4</sub>C kompozisyonlarının tane boyut dağılım çizgesi

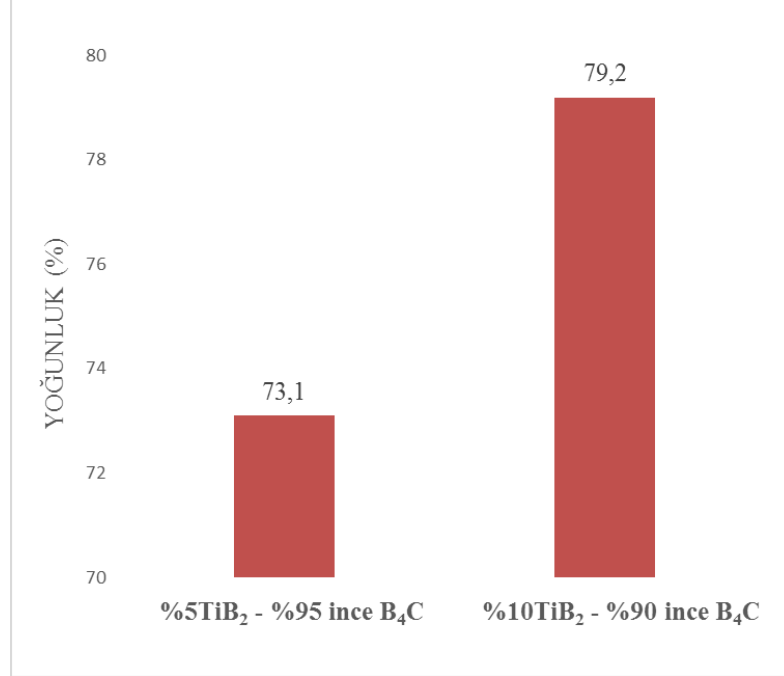
Artan sıcaklıkla bileşimlerin yoğunlaşma miktarı artmıştır. %50 ince B<sub>4</sub>C - %50 kaba B<sub>4</sub>C toz karışımında nispeten daha yüksek yoğunluğa ulaşılmıştır. Kaba B<sub>4</sub>C miktarı arttıkça yoğunlaşma değerinde önce artma daha sonrada düşme meydana geldiği görülmektedir.(Şekil 2.7) %100 kaba B<sub>4</sub>C nin 1700°C’de sinterlenmesi başarısız olmuştur. Kaba toz miktarı arttıkça yoğunlaşmada meydana gelen artışın geniş tane boyut dağılımı sebebiyle, daha sonra meydana gelen düşünün ise tane boyutunun büyümesiyle sinterleme hızının yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir. (Şekil 2.8) Sinterleme sıcaklığındaki artışın; %50 ince B<sub>4</sub>C – %50 kaba B<sub>4</sub>C toz karışımına göre %100 ince B<sub>4</sub>C tozuna daha büyük oranda etki ettiği Şekil 2.7 de görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla %100 ince B<sub>4</sub>C tozundaki yoğunluk artışı %15 iken %50 ince B<sub>4</sub>C – %50 kaba B<sub>4</sub>C toz karışımındaki yoğunluk artışı %4’tür. Bunun nedeni aynı şekilde tane boyutunun sinterlemeye etkisiyle açıklanabilir. Tane boyutu küçüldükçe sinterleme hızı artmaktadır.(Yan 1991)

FAM tasarımı yapılırken ön ve arka tabakalar arasındaki yoğunluk farkı göz önünde bulundurulmalıdır. Sıcaklık artışıyla artan yoğunlaşma hızı, kompozisyonların yoğunluklarını birbirine yaklaştırmaktadır. Şekil 2.7 incelendiğinde 1700°C de %100 ince B<sub>4</sub>C kompozisyonu ile %50 ince B<sub>4</sub>C – %50 kaba B<sub>4</sub>C kompozisyonu arasındaki yoğunluk farkı %14 iken 1800°C de %3’tür. Kompozisyonların sinterleme sonrası yoğunluklarının birbirine yaklaşması, FAM tasarımları yapılırken tabakalar arasında



yaratılmak istenen yoğunlaşma farkına (%10-15) engel olmaktadır. Bu nedenle sinterleme sıcaklığı 1700°C olarak belirlenmiştir.

#### 2.4.3. TiB<sub>2</sub>'nin sinterlemeye etkisinin incelenmesi

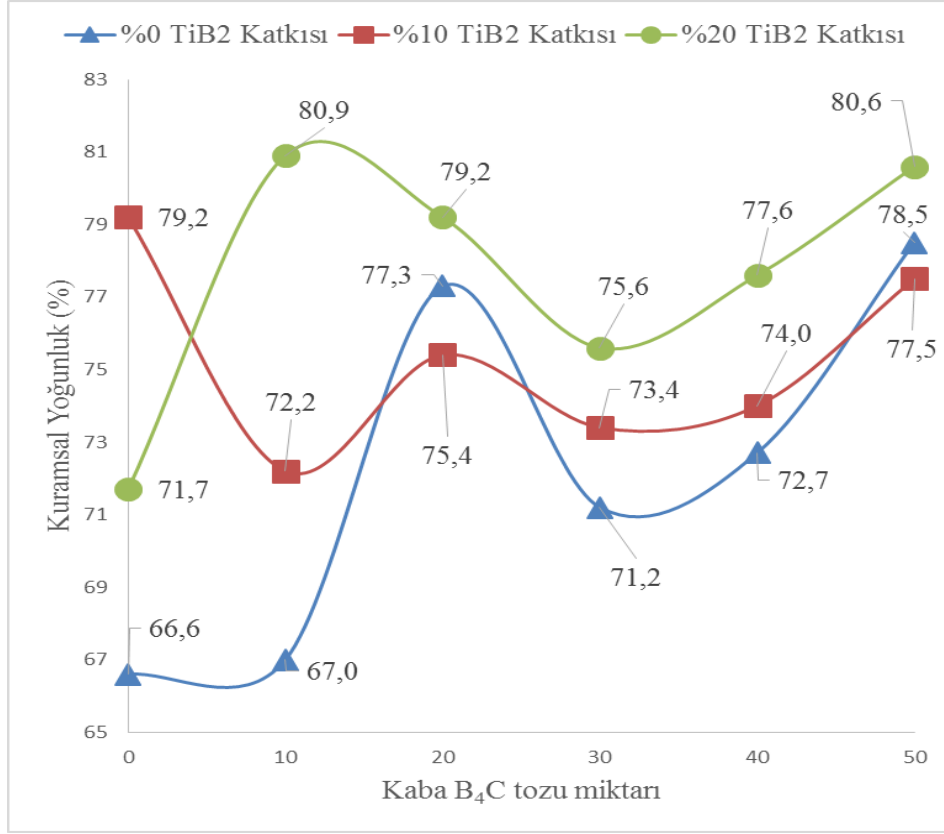


Şekil 2.9. Ağırlıkça %5 ve %10 TiB<sub>2</sub> katkılı ince B<sub>4</sub>C kompozisyonlarının sinterleme sonrası yoğunluk değerleri

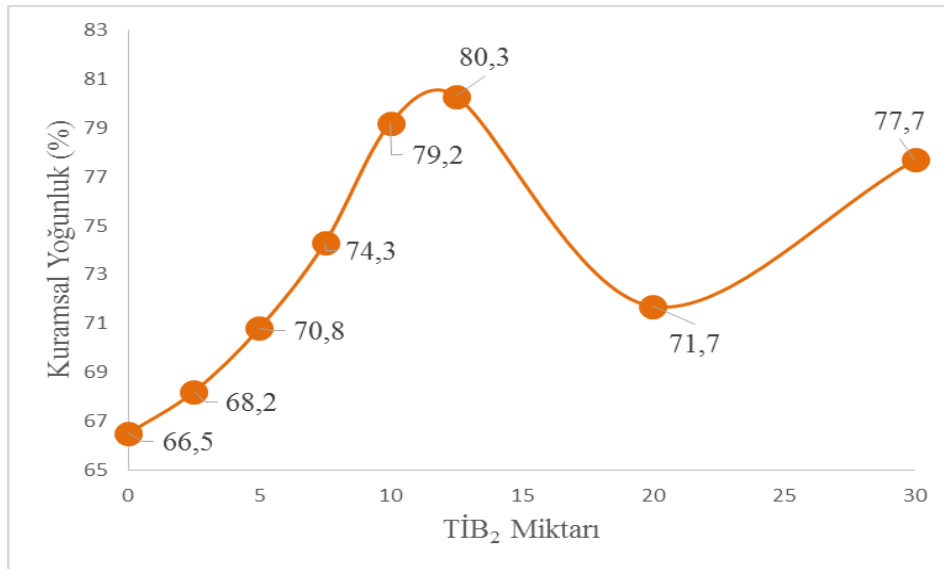
Sinterleme öncesi yaklaşık aynı yaş yoğunluğa (Çizelge 2.4) ulaşan %5 ve %10 TiB<sub>2</sub> katkılı kompozisyonların sinterleme sonrası Arşimed prensibiyle ölçülen kitlesel yoğunlukları Şekil 2.9 da verilmiştir. 1700°C de 5 dakika süreyle 50 MPa basınçta sinterlenen ve başlangıç yaş yoğunlukları aynı olan iki kompozisyonda artan TiB<sub>2</sub> katkısıyla yoğunluğun %8 oranında arttığı şekilde açıkça görülmektedir.

#### 2.4.4. Kısmi sinterlenmiş numunelerin gözeneklilik miktarlarının belirlenmesi

Kısmi sinterlenen kompozisyonların, sinterleme sonrası Archimedes prensibiyle ölçülen gözeneklilik miktarları Şekil 2.10 ve Şekil 2.11 de gösterilmiştir.

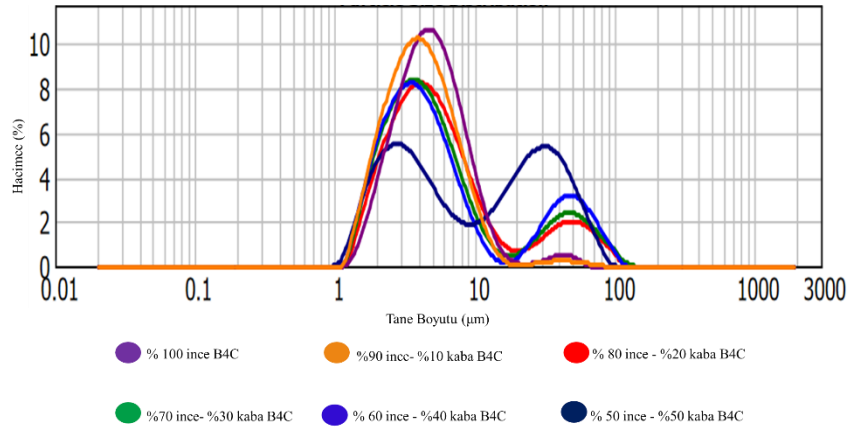


Şekil 2.10. Kaba-ince B<sub>4</sub>C tozlarından hazırlanan kompozisyonların (TiB<sub>2</sub> katkısı olmaksızın), ağırlıkça %10 ve %20 TiB<sub>2</sub> katkılı kaba-ince B<sub>4</sub>C tozlarından hazırlanan kompozisyonların sinterleme sonrası teorik yoğunlukları

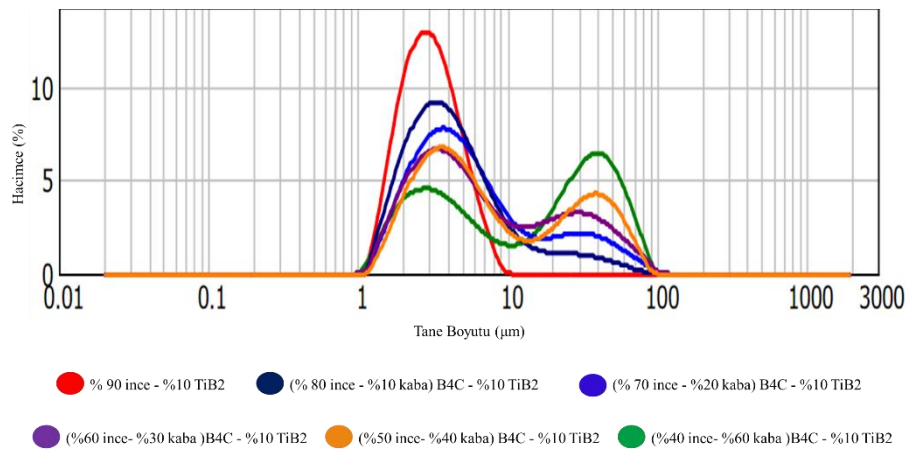


Şekil 2.11. İnce B<sub>4</sub>C ve değişik oranlarda TiB<sub>2</sub> katkısı içeren toz karışımlarından hazırlanan kompozisyonların sinterleme sonrası yoğunluk miktarları

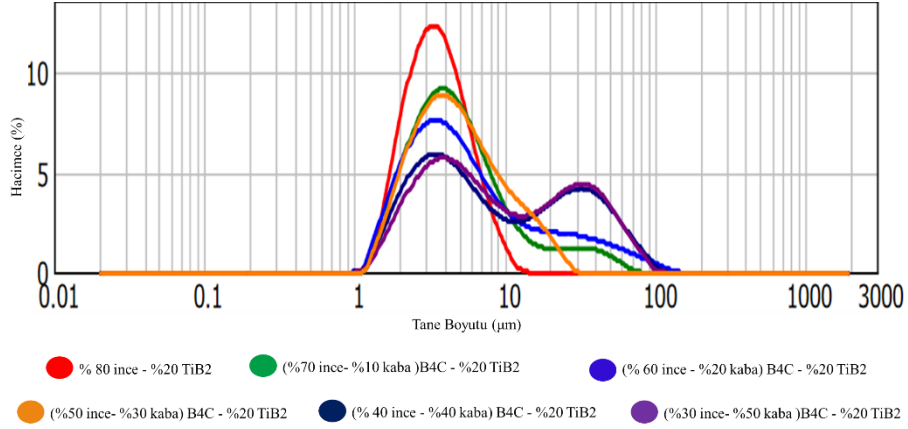
SPS ile kısmi sinterlendikten sonra ölçülen kompozisyonların yoğunluk grafikleri incelendiğinde (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11); yoğunluk değerlerinde sürekli artma ya da sürekli azalma değil, bir dalgalanma olduğu görülmektedir. Kaba B<sub>4</sub>C tozu içeren kompozisyonların sinterleme sonrası kitlesel yoğunlukları değerlendirildiğinde (Şekil 2.10), sinterleme öncesi yaş yoğunluğu yüksek olan kompozisyonların (Şekil 2.5) sinterleme sonrası kitlesel yoğunluğuda yüksektir. Aynı zamanda tane boyut dağılım grafikleri (Şekil 2.12, Şekil 2.13, Şekil 2.14) göz önünde bulundurulduğunda, geniş tane boyut dağılımı gösteren kompozisyonlar daha yüksek yoğunluk değeri göstermektedir.



Şekil 2.12. İnce –Kaba B<sub>4</sub>C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi



Şekil 2.13. Ağırlıkça %10 TiB<sub>2</sub> katkısı içeren ince –kaba B<sub>4</sub>C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi

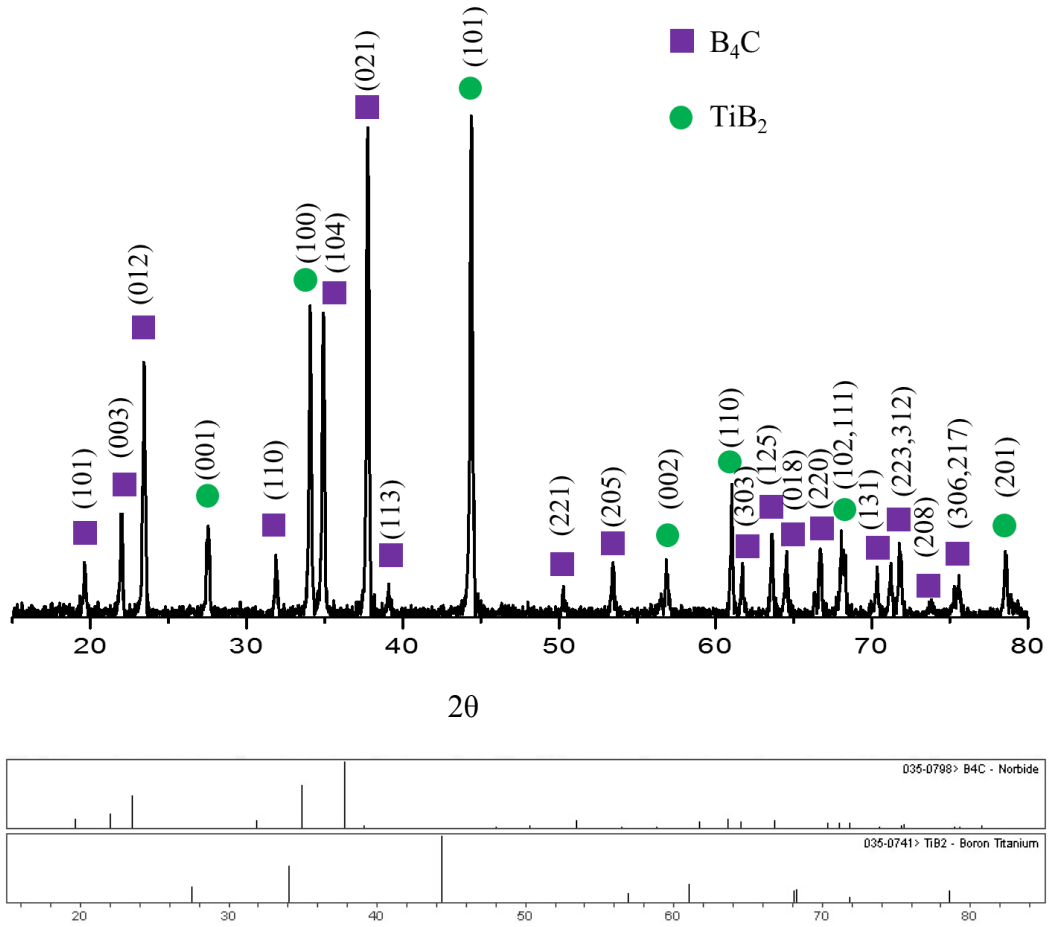


**Şekil 2.14.** Ağırlıkça %20 TiB<sub>2</sub> katkısı içeren ince –kaba B<sub>4</sub>C toz kompozisyonlarının tane-boyut dağılım çizgesi

TiB<sub>2</sub> katkısının artmasıyla yoğunluk değerlerinin yükseldiği de görülmektedir. (Şekil 2.10) TiB<sub>2</sub> katkılı ince B<sub>4</sub>C toz kompozisyonlarının sinterleme sonrası kitlesel yoğunluklarını tozların tane boyut dağılım grafiğiyle (Şekil 2.14) ilişkilendirilmesi, kompozisyonların tane boyut dağılımlarının birbirine benzemesi sebebiyle doğru olmayabilir. Fakat TiB<sub>2</sub> katkılı ince B<sub>4</sub>C toz kompozisyonlarının sinterleme öncesi yaş yoğunluk grafiğiyle (Şekil 2.6) sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk grafiği (Şekil 2.11) paralellik göstermektedir. Sinterleme öncesi yaş yoğunluğu yüksek olan, yani diğer bir açıdan bakıldığında toz paketlenmesi daha yüksek olan toz kompozisyonlarının, sinterleme sonrası yoğunluklarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

#### 2.4.5. Sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin faz analizi

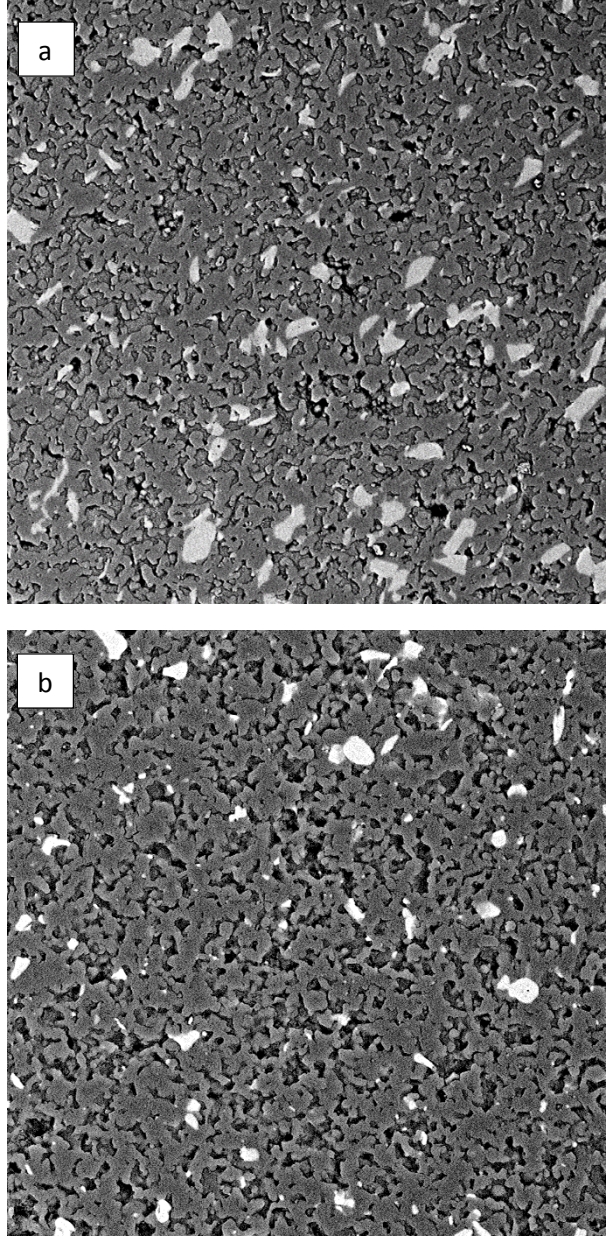
Kısmi olarak sinterlenen B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozisyonlarına X-ışını kırınım yöntemiyle faz analizi yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin XRD desenleri incelendiğinde B<sub>4</sub>C ve TiB<sub>2</sub> arasında herhangi bir tepkimenin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Temsili olarak seçilmiş, %90 ince B<sub>4</sub>C-% 10 TiB<sub>2</sub> içeren kompozisyonunun faz analiz sonucu Şekil 2.15 de sunulmuştur.



Şekil 2.15. Ağırlıkça %90 ince B<sub>4</sub>C-% 10 TiB<sub>2</sub> içeren kompozisyonun 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle sinterlendikten sonra X ışınları analizi

#### 2.4.6. Sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin içyapı incelemeleri

Kısmi olarak sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin içyapı incelemesi yapılmış ve üç boyutlu ağ yapısı elde edilebildiği tespit edilmiştir. Temsili olarak seçilmiş, ağırlıkça %90 ince B<sub>4</sub>C-% 10 TiB<sub>2</sub> içeren kompozisyonun içyapı analiz görüntüsü ara kesit (a) ve ön yüzey (b) olarak Şekil 2.16 da sunulmuştur.



**Şekil 2.16.** 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %90 ince B<sub>4</sub>C-% 10 TiB<sub>2</sub> içeren toz kompozisyonunun sinterlenme sonrası a) ara kesit b) yüzey SEM-BEI görüntüleri

## 2.5. Tartışma

Bölüm 2 de yapılan çalışmalar sonucu; sinterleme sıcaklığı, FAM tasarımı için hedeflenen yoğunluk farkını yaratabilmek amacıyla 1700°C olarak seçilmiştir. % 5 TiB<sub>2</sub> - % 95 i B<sub>4</sub>C ve %10TiB<sub>2</sub> - 90 i B<sub>4</sub>C kompozisyonları, TiB<sub>2</sub> katkısının B<sub>4</sub>C'nin sinterlenmesindeki etkisini görmek amacıyla başlangıç yaş yoğunluğu ve sinterleme koşulları aynı tutularak sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası Şekil 2.9'da verilen yoğunluklar göz önüne alındığında, TiB<sub>2</sub> katkısındaki artışın B<sub>4</sub>C nin yoğunlaşmasına olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Bölüm başlangıcında hedeflendiği gibi 1700°C'de

farklı  $TiB_2$  ve farklı  $B_4C$  tozu oranlarıyla FAM tasarımı yapabilecek yoğunluk sonuçları elde edilmiştir. (Şekil 2.10, Şekil 2.11) Literatürde  $TiB_2$  katkısının  $B_4C$ nin yoğunlaşmasına katkıda bulunduğu ve  $TiB_2$  katkı oranı arttıkça yoğunlaşmanın da arttığı belirtilmiştir. Ancak bu çalışmada artan  $TiB_2$  katkı oranıyla  $B_4C$ - $TiB_2$  toz karışımlarının kısmi sinterlenmesinden elde edilen yoğunluk değerlerinde artan-azalan şekilde bir dalgalanma görülmüştür. Bunun nedeni olarak tane boyut dağılımı ve sinterleme öncesi yaş yoğunluk değerleri gösterilebilir. Sinterleme öncesi yaş yoğunluklar (Şekil 2.5. ve Şekil 2.6) ve sinterleme sonrası yoğunluklar (Şekil 2.10, Şekil 2.11) göz önünde bulundurulduğunda, yaş yoğunluğu yüksek olan kompozisyonların sinterleme sonrası arşimed yoğunluklarının da yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 2.10, Şekil 2.11 de grafiğe dökülmüş yoğunluk sonuçları değerlendirilerek, bir yönde artan ya da azalan yoğunluk farkları (%10-15) yaratılmış FAM tasarımları yapılmıştır. Sinterleme sonrası kompozisyonların faz analizleri incelendiğinde  $TiB_2$  ve  $B_4C$  arasında bir tepkimenin meydana gelmediği görülmüştür.(Şekil 2.15) Sinterleme sonrası kompozisyonların parlatılmış yüzey görüntülerinde ağ yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. (Şekil 2.16) Bu sayede; üretilecek olan fonksiyonel aşamalı kompozit malzeme içinde seramik ve metal fazın süreklilik gösterdiği kompozit malzemeler üretilebilmiştir.

### 3. FONKSİYONEL AŞAMALI MALZEME TASARIMI ve B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al SERAMİK METAL KOMPOZİT ÜRETİMİ

#### 3.1. Amaç ve Hipotez

Bu bölümde yüksek seramik içeriğine sahip fonksiyonel aşamalı seramik–metal karma malzeme üretilmesi ve nitelendirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda üretilen kompozit malzemenin mümkün olan en az miktarda tepkime ürünü içermesi ve hacimce %70 ve ya daha fazla seramik hacim kesrine sahip olması hedeflenmektedir.

FAM tasarımında, karma malzemenin özelliklerini iyileştirmek için tabakaların bileşim ve içyapıları aşamalı olarak değiştirilmektedir. FAM’larda bu şekilde yapısal ve mekanik özelliklerin aşamalı olarak değişimiyle, mevcut malzemenin belirli bir uygulama alanındaki başarımının yükseltilmesi ya da yeni uygulama alanlarında kullanılabilirliğinin önünün açılması hedeflenmektedir. Örneğin; darbe sönümleyici uygulamalarda ön yüzeyde yüksek sertlik fakat arka yüzeye doğru gidildikçe daha yüksek tokluk ve süneklik istenen özelliklerdir.

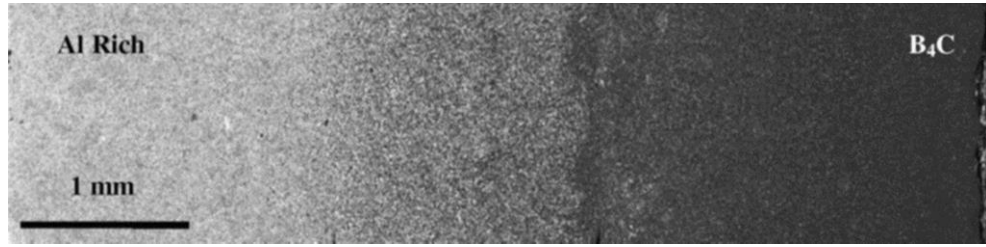
#### 3.2. Literatür

Son yıllarda askeri araçlar ve kişisel koruma için, yüksek sertliğe sahip malzemelerden yapılan geleneksel yekpare seramik zırhların yerini alacak, önde seramik ve arkada ise daha sünek bir malzemenin bulunduğu tabakalı yapıdaki zırhlar için çalışmalar yapılmaktadır. Yue ve arkadaşları (2012) sıcak presleme ve ardından Al sızdırma yöntemiyle B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> – B<sub>4</sub>C/ Al dan oluşan iki tabakalı kompozit malzeme üretmişlerdir. Çalışmada ilk önce B<sub>4</sub>C, TiO<sub>2</sub>, C tozları ve B<sub>4</sub>C tozu sırasıyla grafit kalıpta preslenerek şekillendirilmiş ve sıcak presleme yöntemiyle iki tabakalı yapı 1800°C de üretilmiştir. B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> tabakasında TiB<sub>2</sub> in-situ olarak sentezlenmiştir. B<sub>4</sub>C tabakası ise 3 boyutta ağ yapısı gösterecek bir iskelet şeklinde gözenekliliğe sahiptir. Son olarak 1100°C de ve 2.4 ks vakum altında Al alaşımı gözenekli taraftan yapıya sızdırılarak iki tabakalı seramik metal kompozit malzeme üretilmiştir. Sızdırma öncesi gözenekli yapının sahip olduğu 3 boyutta süreklilik gösteren ağ yapısı sayesinde Al alaşımının da malzeme içinde süreklilik gösterdiği belirtilmiştir.

FAM yaklaşımıyla B<sub>4</sub>C–Al üretimiyle ilgili Hulbert ve ark. (2008) çalışma yapmıştır. Çalışmada 100 nm tane boyutuna sahip B ve 42 nm tane boyutuna sahip C malzemeleri stokiometrik olarak B<sub>4</sub>C oluşturacak şekilde etanol içerisinde karıştırılmıştır. Bu çalışmada, B<sub>4</sub>C tozu SPS işlemiyle kısmi olarak yoğunlaştırılarak %70



$\pm 5$  yoğunluk sağlanmış ve sızdırma sürecinden sonra ise malzemenin kitlesel yoğunluğunun  $\sim 90 \pm 5$  olduğu belirlenmiştir. Üretilen karma malzemenin FAM olduğu ve içyapının aşamalı olarak malzeme içerisinde değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Çalışmada üretilen fonksiyonel aşamalı  $B_4C$ -Al kompozit malzemenin içyapı görüntüsü Şekil 3.1 de verilmiştir. Yine aynı grup tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada SPS ile  $B_4C$ 'nin sinterlenmesi sürecinde  $400-1000^\circ C/dakika$  arasında değişen ısıtma hızları uygulandığında numune boyunca oluşan ısıl eğim dolayısıyla FAM oluşumunun meydana geldiği, yine malzeme boyunca yoğunlaşma farklılıkları olduğu, bu bünyeye Al sızdırılarak seramik-metal FAM üretildiği bildirilmektedir. ( Hulbert ve ark. 2010)



Şekil 3.1. Fonksiyonel aşamalı  $B_4C$ -Al kompozit malzemenin içyapı görüntüsü ( Hulbert ve ark. 2008)

Mashadi ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada Al katkısıyla  $B_4C$ - $TiB_2$  kompozitlerini basınçsız sinterleme yöntemiyle Ar atmosferi altında  $2050-2150^\circ C$  sıcaklık aralığında üretmişlerdir. Al katkısının kompozit malzemenin yoğunluğunu arttırdığını ve gözenekliliğin artan Al miktarı ile azaldığı görülmüştür. Ayrıca  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al sisteminde,  $B_4C$ 'nin Al ile tepkimeye girdiği fakat  $TiB_2$  nin Al ile ya da  $B_4C$  ile tepkimeye girmediği saptanmıştır.

Lü ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmada  $TiB_2$  katkısının  $B_4C$ -Al sistemine etkisi incelenmiş ve  $TiB_2$  katkısının  $B_4C$  nin Al ile tepkimeye girme eğilimini azalttığı belirlenmiştir.

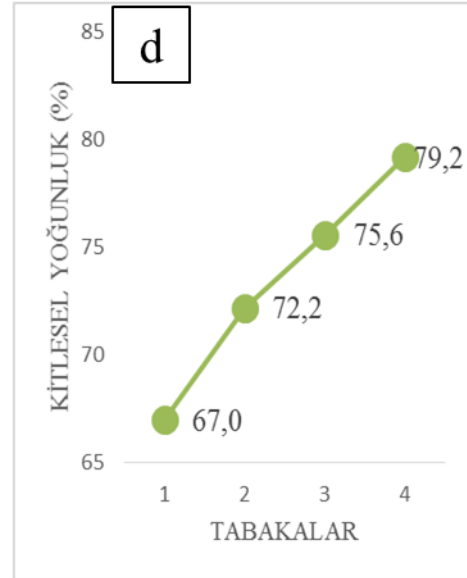
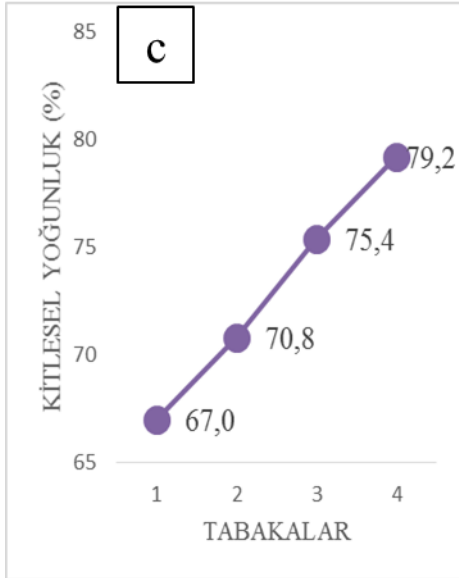
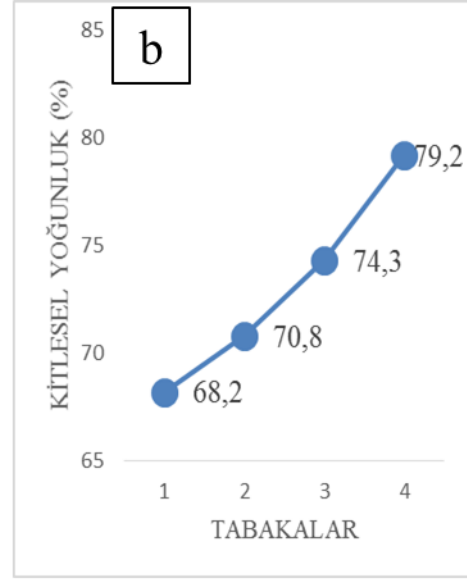
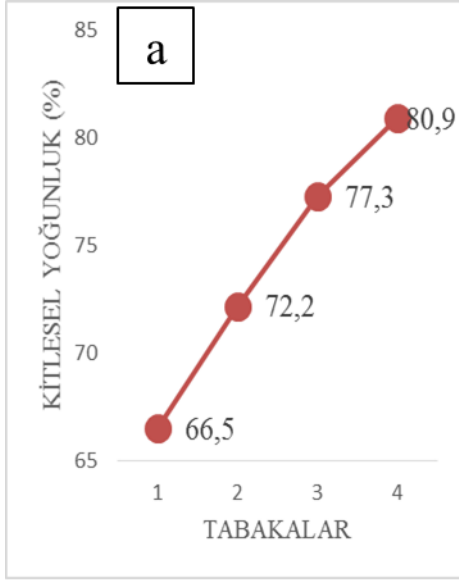
### 3.3. Deney Yöntemi

#### 3.3.1. Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı

Kısmi sinterleme sonrası elde edilen çizgeler (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11) ışığında; tabaka yoğunluklarının aşamalı olarak değiştiği 4 farklı FAM tasarımı yapılmıştır. Yapılan FAM tasarımları Çizelge 3.1 de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kompozisyonlara göre FAM tasarımları

FAM TASARIMLARI		KOMPOZİSYONLAR (Ağırlıkça %)		
		Kaba B <sub>4</sub> C	İnce B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>
FAM (1)	1	-	100	-
	2	10	80	10
	3	20	80	-
	4	10	70	20
FAM (2)	1	-	97,5	2,5
	2	-	95	5
	3	-	92,5	7,5
	4	-	90	10
FAM (3)	1	10	90	-
	2	-	95	5
	3	20	70	10
	4	20	60	20
FAM (4)	1	10	90	-
	2	10	80	10
	3	30	50	20
	4	30	40	30



**Şekil 3.2.** Tasarlanan FAM'ların tabakalar boyunca yoğunluk değer değişimleri  
a)FAM(1) b)FAM(2) c)FAM(3) d)FAM (4)

Şekil 3.2 de görüldüğü üzere tasarlanan FAM'larda yoğunluk tabakalar boyunca aşamalı olarak değişmektedir. Böylece sızdırma sonrası tabakalardaki seramik miktarı (ya da Al miktarı) aşamalı olarak değişeceği öngörülmüştür.

Hazırlanan tasarımlarda tabakalar arasında çatlak oluşmaması için ısı genleşme uyumu göz önünde bulundurulmuş ve bu doğrultuda tasarımlar yapılmıştır. Tabakaların ısı genleşme katsayı hesaplamaları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** FAM bileşiminde kullanılan seramik yüzdelere göre hesaplanan B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> tabaka genleşme katsayıları

B <sub>4</sub> C'nin Isıl Genleşme Katsayısı ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	TiB <sub>2</sub> 'nin Isıl Genleşme Katsayısı ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	B <sub>4</sub> C Miktarı (%)	TiB <sub>2</sub> Miktarı (%)	B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayıları ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
5.54	8.1	90	10	5.8
		85	15	5.9
		80	20	6.1
		75	25	6.2
		70	30	6.3

Emdirme sonrası karma malzemenin hacimce % 65 seramik içerdiği ve emdirme sırasında sıfır tepkime ürünü olduğu varsayımıyla hesaplanan FAM B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al tabakalarının hesaplanan ısı genleşme katsayıları Çizelge 3.3’te verilmiştir. Hesaplanan ısı genleşme katsayılarına göre tabakalar arasındaki ısı genleşme farkı ( $\Delta\alpha$  değeri) maksimum %0,8 lik bir fark göstermektedir

**Çizelge 3.3.** FAM bünyesinde öngörülen seramik ve metal yüzdelere göre hesaplanan B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al tabakalarının ısı genleşme katsayıları ve aralarındaki ısı genleşme katsayı farkları

B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayıları ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> Miktarı (%)	Al Miktarı (%)	Al Isıl Genleşme Katsayısı ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayıları ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub> -Al Tabakaları Arasındaki Isıl Genleşme Katsayı Farkları ( $\Delta\alpha$ ) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
5.8	65	35	23.1	11.9	-
5.9	65	35	23.1	11.9	1.7
6.1	65	35	23.1	12.1	
6.2	65	35	23.1	12.1	0.8
6.3	65	35	23.1	12.2	

### 3.3.2. Tasarlanan fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> malzemelerinin sinterlenmesi

Tasarlanan FAM’lar spark plazma sinterleme yöntemiyle kısmi sinterlenmiştir. Sinterleme 1700°C’de 100°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla, 5 dk süreyle, 50MPa basınçta gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.3. Basınçsız sızdırma yöntemiyle kısmi sinterlenmiş B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerine Al alaşımının sızdırılması**

FAM yaklaşımıyla üretilen B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> seramik bünyelere Protherm marka tüp fırında, Ar gazı ortamında 1200°C’de 10 dakika süreyle Al-12Si alaşımı basınçsız sızdırma yöntemiyle sızdırılmıştır. Sızdırma aşamasında numuneler oda sıcaklığından 5°C/dakika ısıtma hızıyla sızdırma sıcaklığına ısıtılmış, bu sıcaklıkta 10 dk tutulduktan sonra ve 5°C/dakika’lık soğutma hızıyla tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur.

### **3.3.4. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü**

SPS yöntemiyle kısmi olarak sinterlenmiş FAM’ların sızdırma öncesi ve sızdırma sonrası gözeneklilik değerleri Arşimed’in suya daldırma prensibiyle ölçülmüştür. Ölçülen gözeneklilik değerlerine göre gereken Al miktarı hesaplanarak sızdırma gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.5. Kısmi sinterlenmiş numunelerin faz analizi**

Üretilen FAM’ların faz analizi Rigaku marka, Rint 2200 model X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.6. İçyapı incelemeleri**

Üretilen FAM’ların ara kesit parlatılmış yüzey içyapı incelemeleri PHENOM WORLD marka, Phenom XL Desktop model ve Zeiss marka, Supra 50 VP model, alan yayınlı elektron tabancalı (FEG), taramalı elektron mikroskobu cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

Parlatma işlemi Struers marka parlatma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Piano (30 saniye), Largo (10dakika), Dac (10 dakika), Nap (10 dakika) ve Chem (1 dakika) parlatma keçeleri ve özel solüsyonları kullanılmıştır.

### **3.3.7. Üretilen fonksiyonel aşamalı karma malzemelerin mikro sertlik ölçümü**

Üretilen FAM’ların sertlik ölçümleri, Emcotest marka sertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.8. Üretilen fonksiyonel aşamalı karma malzemelerin basma gerilmesi ölçümü**

Üretilen FAM’ların basma mukavemeti testleri Instron marka evrensel test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FAM numuneleri Struers marka hassas kesme cihazı ile boy/en

oranı 1,5 olacak şekilde, dikdörtgen prizma şeklinde kesilerek basma testine hazırlanmıştır. Basma testinde, yük numunelerin Al içeriğinin daha fazla olduğu tabaka tarafından uygulanmıştır.

### 3.4. Sonuçlar

#### 3.4.1. Kısmi sinterlenmiş fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> malzemelerinin gözeneklilik miktarları

1700°C de 100°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla, 5 dk süreyle, 50 MPa basınçta kısmi sinterlenen fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> numunelerinin Arşimed prensibiyle ölçülmüş gözeneklilik miktarları Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.4.** Fonksiyonel aşamalı malzemelerin 1700°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle kısmi sinterlenme sonrası ortalama gözeneklilik değerleri

TASARIMLAR	Ön ve arka yüzey arasındaki yoğunluk farkı (%)	SPS sonrası gözeneklilik miktarı (%)
FAM(1)	14,4	32,5
FAM(2)	11,0	27,5
FAM(3)	12,2	28,4
FAM(4)	12,2	31,3

#### 3.4.2. Fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al kompozit malzemelerinin sızdırma sonrası gözeneklilik miktarları ve kitlesel yoğunlukları

FAM yaklaşımıyla üretilen B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> seramik bünyelere 1200°C’de 10 dakika süreyle Al-12Si alaşımı sızdırıldıktan sonra ölçülen gözeneklilik miktarları Çizelge 3.3’de sunulmuştur.

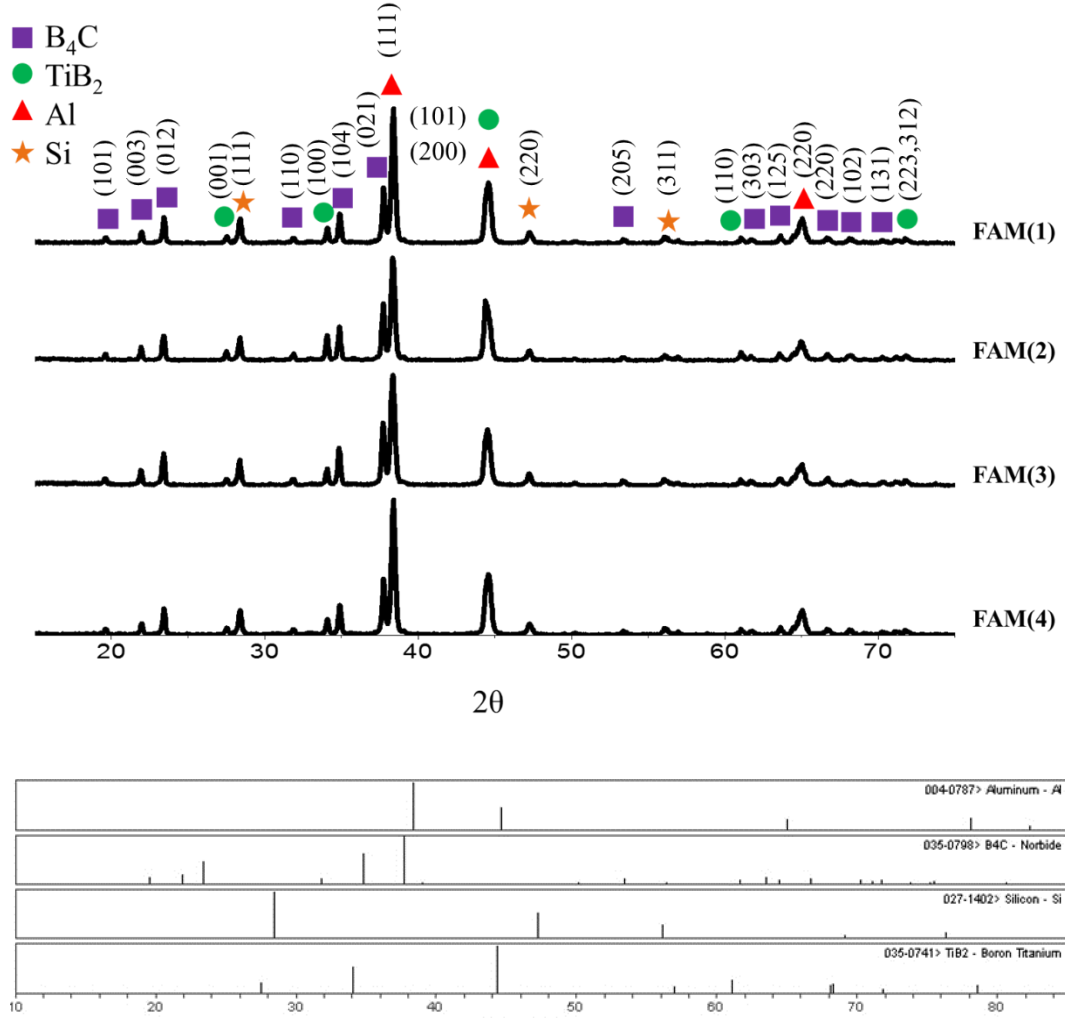
**Çizelge 3.5.** Fonksiyonel aşamalı malzemelerin sızdırma sonrası gözeneklilik miktarları ve X-ışını yoğunlukları

FGM	Sızdırma sonrası gözeneklilik miktarı (%)	XRD yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
1	0,5	2,7
2	0,3	2,6
3	0,2	2,5
4	0,3	2,7

Sızdırma sonrası üretilen fonksiyonel aşamalı seramik metal-kompozit malzemelerin gözeneklilik miktarları hedeflendiği gibi %1 in altındadır.

### 3.4.3. Fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al kompozit malzemelerinin kalitatif faz analizleri

X-ışınları kırınım cihazıyla ölçülen FAM'ların faz analiz sonucu Şekil 3.3 de sunulmuştur.

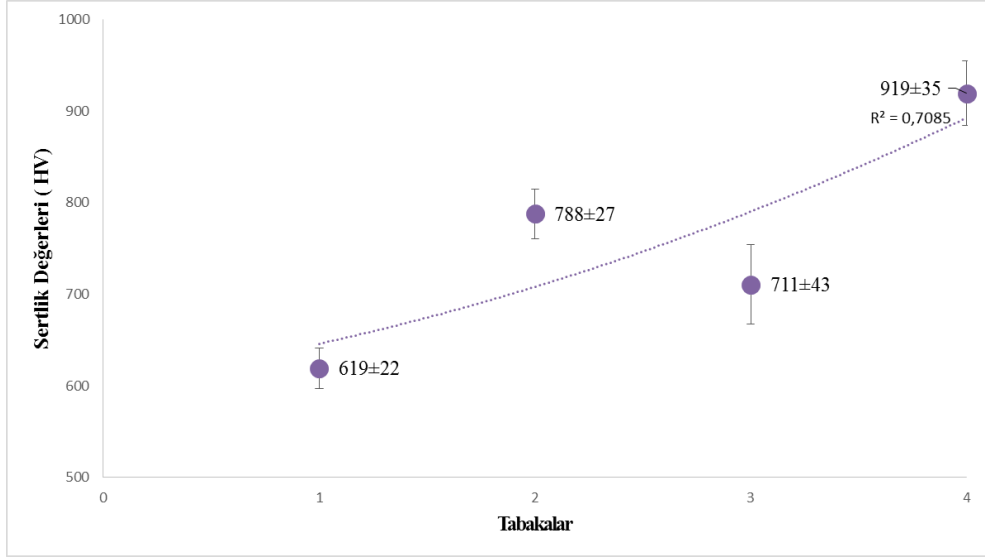


Şekil 3.3. Al sızdırma işleminden sonra FAM numunelerinin XRD desenleri

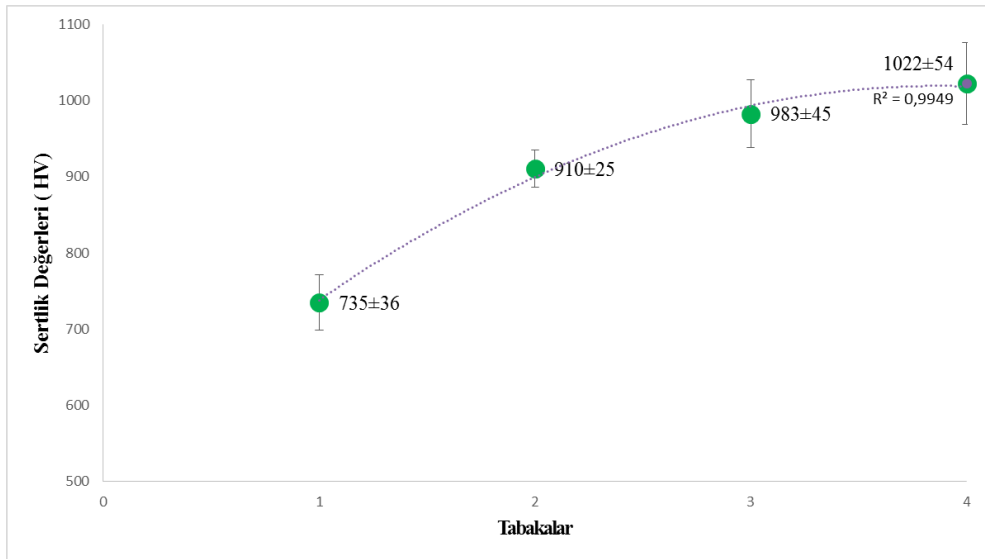
Üretilen FAM'ların XRD desenleri (Şekil 3.3) incelendiğinde B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub> ve Al alaşım fazları dışında herhangi bir tepkime ürününün varlığı gözlemlenmemiştir.

### 3.4.4. Fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al kompozit malzemelerinin sertlik sonuçları

Üretilen FAM'ların tabakalara göre sertlik ölçümleri, Şekil 3.4-3.7'de sunulmuştur.

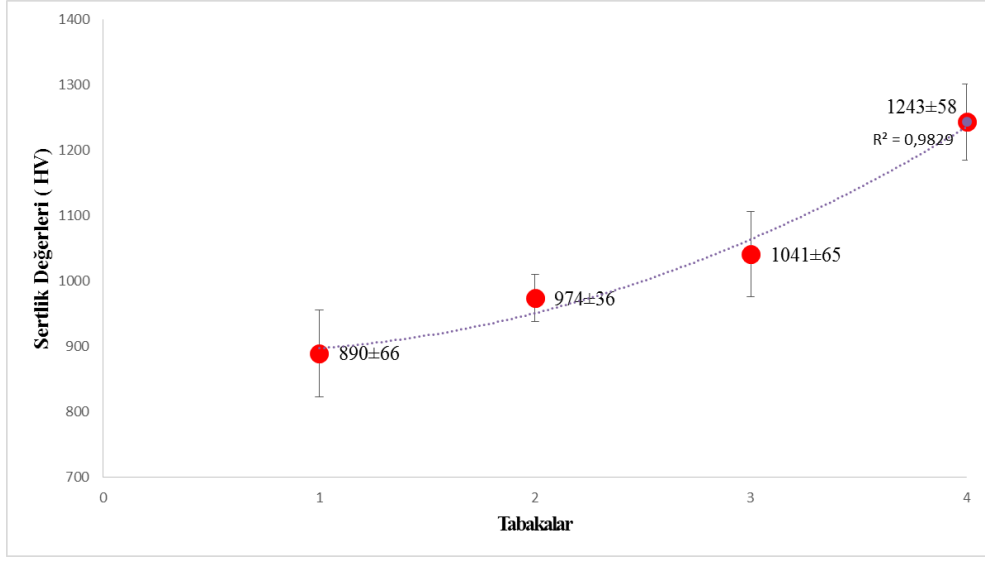


Şekil 3.4. FAM(1) e ait sertlik değerleri

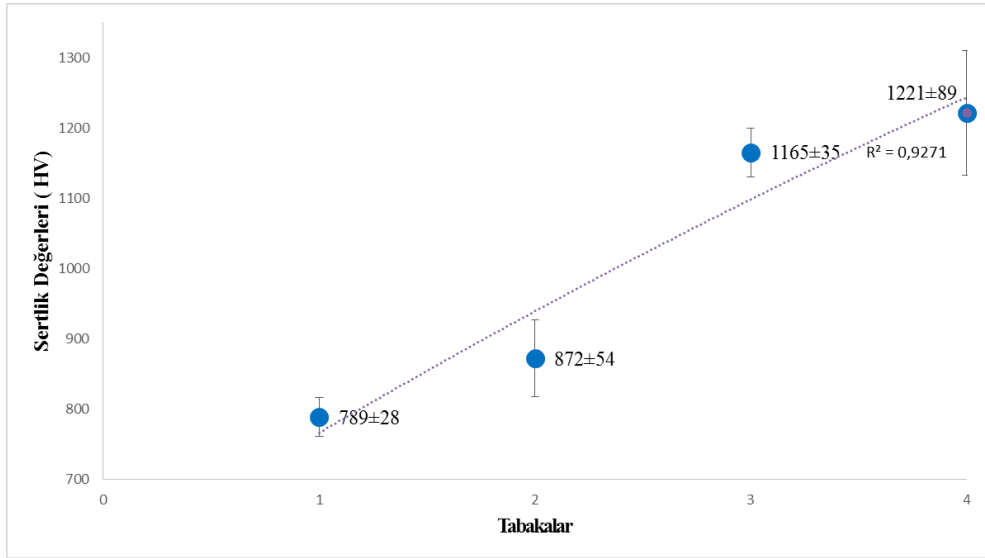


Şekil 3.5. FAM(2) e ait sertlik değerleri





Şekil 3.6. FAM(3) e ait sertlik değerleri



Şekil 3.7. FAM(4) e ait sertlik değerleri

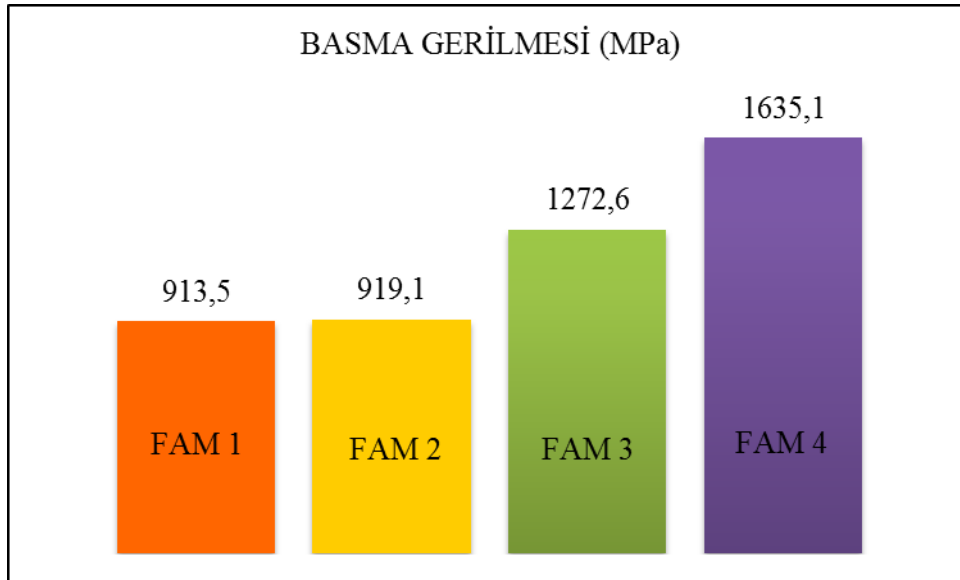
FAM tabakalarının sertlik sonuçları incelendiğinde FAM(1) tasarımında 1. ve 4. tabakalarının sertlik değerleri arasında %33'lük bir fark vardır. Fakat bütün tabakalar bir arada düşünüldüğünde sertlik değerleri sürekli artan bir davranış göstermemektedir. Sinterleme öncesi tabakaların kitlesel yoğunlukları düşünüldüğünde Al içeriğinin bir yüzeyden diğerine doğru aşamalı olarak azalıyor ve Al miktarının azaldığı yöne doğru sertlik değerlerinin de aşamalı olarak artıyor olacağı öngörülmüştü. Fakat sertlik

sonuçlarına göre FAM(1) tasarımında sinterleme sonrası kitlesel yoğunluklara rağmen TiB<sub>2</sub> katkı içeriği fazla olan tabakaların, TiB<sub>2</sub> katkısı içermeyenlere göre daha yüksek sertliklere sahip olduğu saptanmıştır. FAM(2) tasarımının sertlik çizgesinde sertlik değerleri azalan bir eğimle artış göstermektedir ve 1. ve 4. tabakalar arasındaki sertlik farkı %28'dir. FAM(3) tasarımının sertlik çizgesinde sertlik değerleri artan bir eğimle artış göstermektedir ve 1. ve 4. tabakalar arasındaki sertlik farkı %28'dir. FAM(4) tasarımının sertlik çizgesindeki sertlik değerleri ise neredeyse doğrusal bir eğimle artış göstermektedir ve 1. ve 4. tabakalar arasındaki sertlik farkı %35'dir. FAM(1), FAM(2) ve FAM(3) tasarımları için hedeflendiği gibi bir tabakadan diğerine doğru artan ya da azalan yönde sertlik değerleri elde edildiği söylenebilir.

### 3.4.5. Fonksiyonel aşamalı B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al kompozit malzemelerinin basma gerilmesi sonuçları

Çizelge 3.6. FAM tasarımlarının TiB<sub>2</sub> içeriği

TASARIMLAR	TiB <sub>2</sub> katkı içeriği (%)
FAM 1	7,50
FAM 2	5,00
FAM 3	8,75
FAM 4	15,00



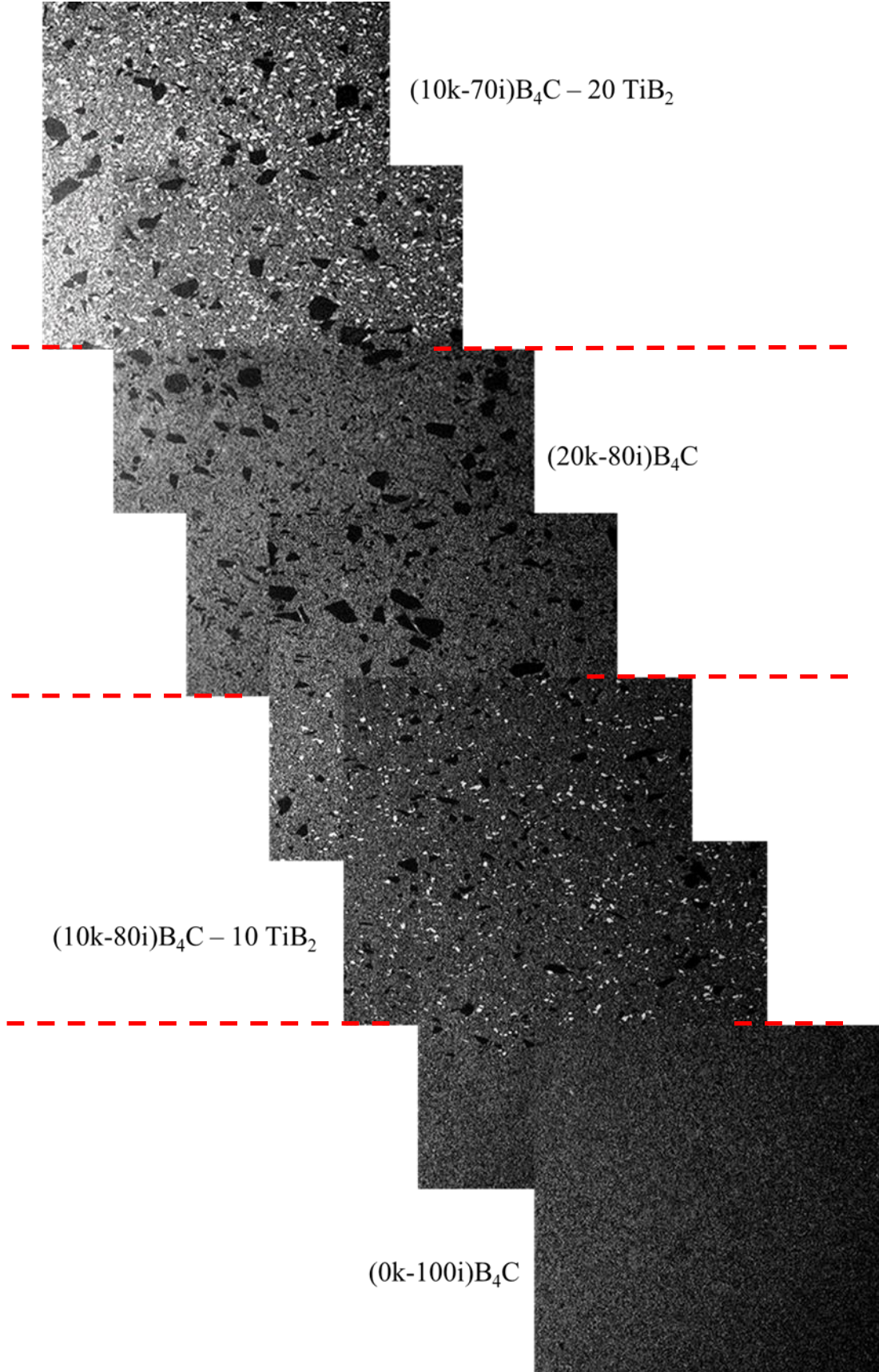
Şekil 3.8. Üretilen FAM tasarımlarının basma gerilmesi değerleri

Şekil 3.8'de üretilen FAM ların basma testi sonuçları verilmiştir. Çizge incelendiğinde FAM 1 ve FAM 2 tasarımlarının basma gerilmesi değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. FAM 1 ve FAM 2 ye göre, FAM 3 tasarımının basma

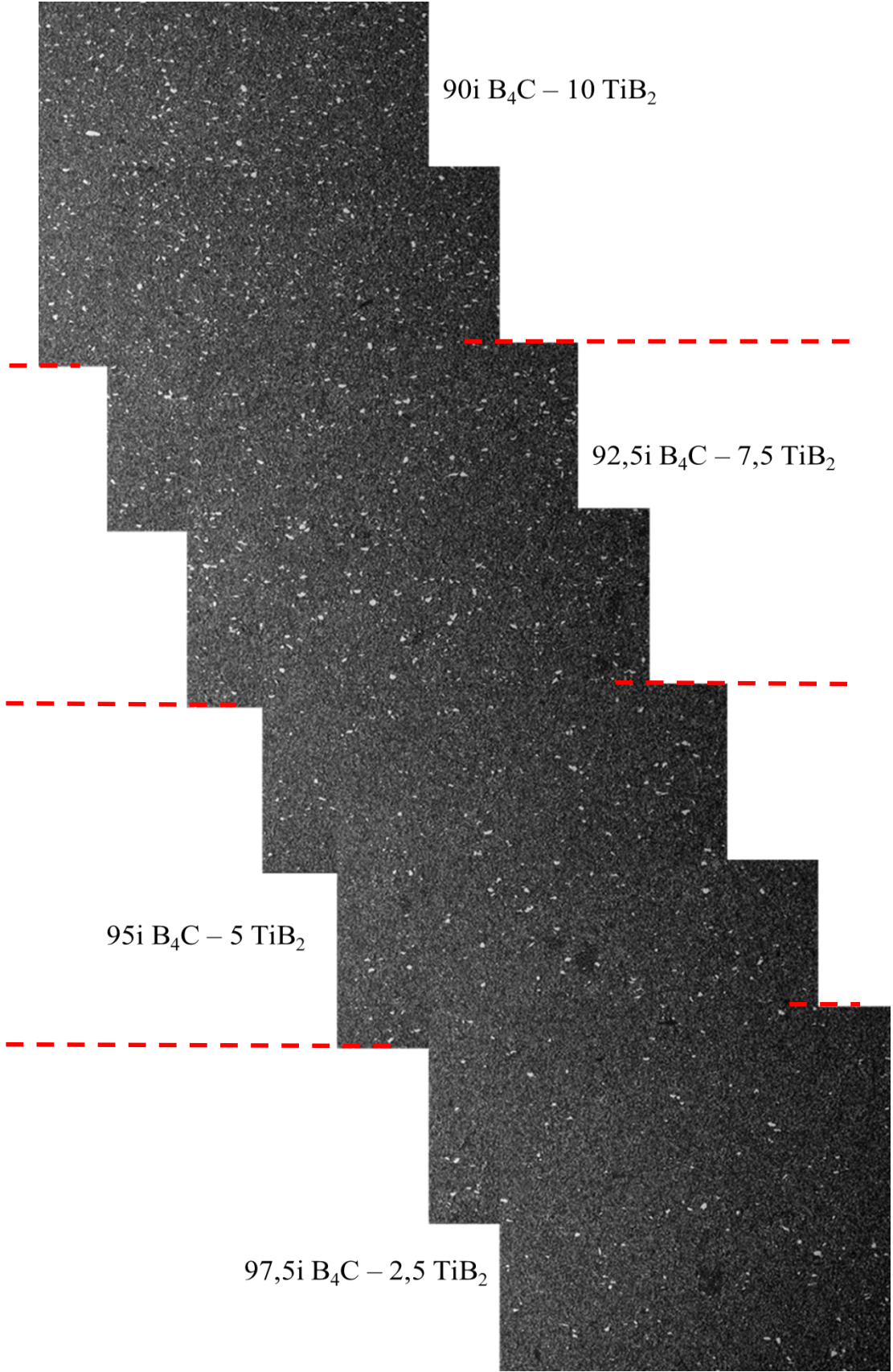
gerilmesi değerinde %28, FAM 4 tasarımının basma gerilmesi değerinde de %56 lık bir artış olduğu görülmektedir. Çizelge 3.4 ile şekil birlikte değerlendirildiğinde, TiB<sub>2</sub> içeriğinin artmasıyla, basma gerilmesinin arttığı söylenebilir. FAM 1 ve FAM 4 tasarımları dikkate alındığında, TiB<sub>2</sub> içeriği 2 kat arttığında, basma gerilmesi değerlerinde de yaklaşık 2 kat oranında bir artış olduğu göze çarpmaktadır.

#### **3.4.6. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin içyapı incelemeleri**

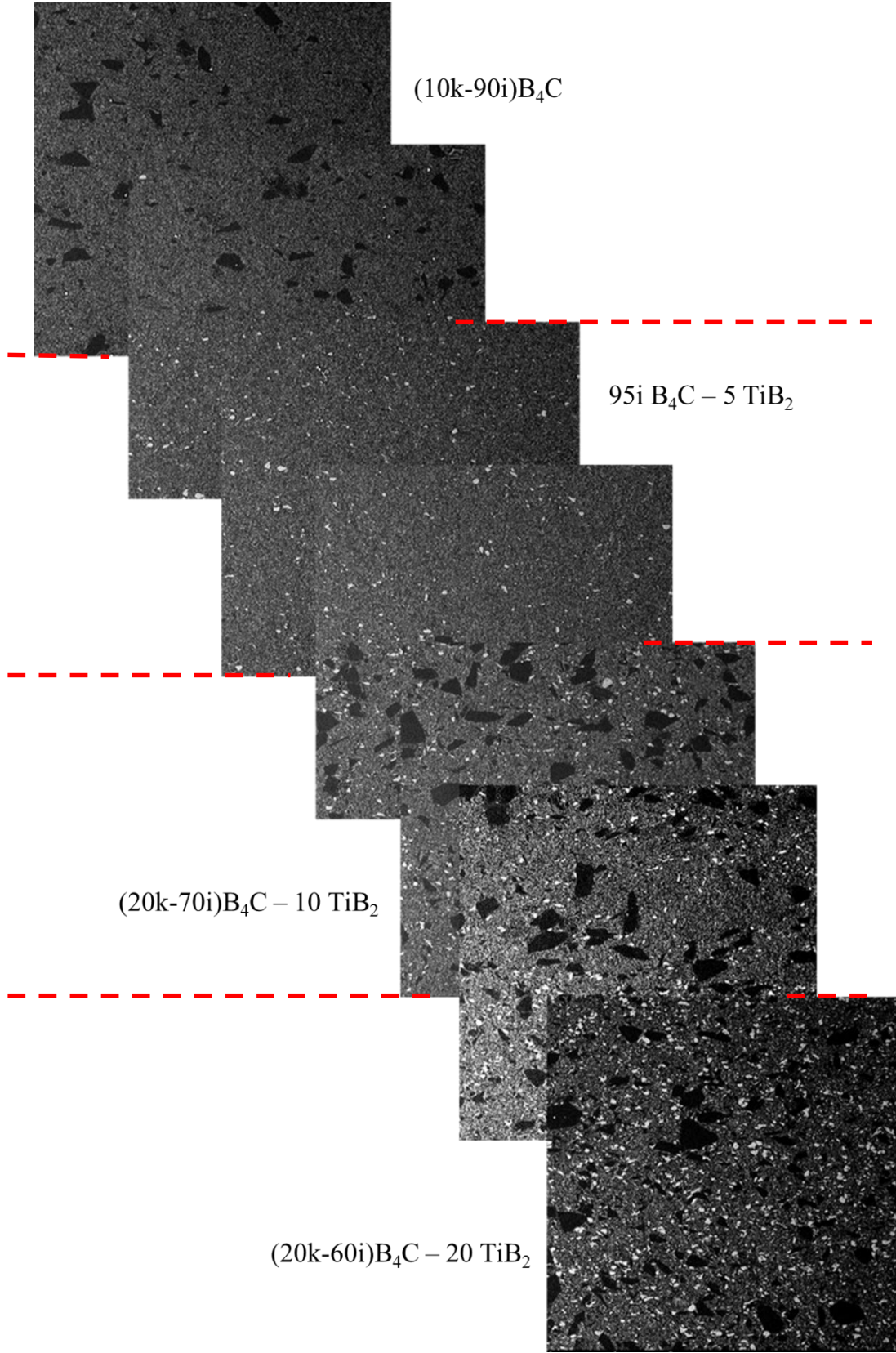
FAM'lar için alınan mikroskop görüntülerinde, koyu gri bölgeler ve yapılar B<sub>4</sub>C, açık gri bölgeler alüminyum alaşımı ve beyaz yapılar ise TiB<sub>2</sub> olarak değerlendirilmiştir. FAM tabakalarına yapılan EDX analizleri de bu değerlendirmeyi destekler niteliktedir. Yapılan EDX analizlerinde; beyaz olan bölgede Ti ve B elementleri, açık gri olan bölgede B,C ve Al elementleri, koyu gri olan bölgede ise B ve C elementlerinin varlığı görülmüştür. Şekil 3.9-3.12 de FAM'ların tabaka geçişleriyle birlikte içyapı görüntüleri sunulmuştur. Temsili olarak (10k-80i) B<sub>4</sub>C-10TiB<sub>2</sub> tabakasının EDX analizi şekil 3.13 de verilmiştir.



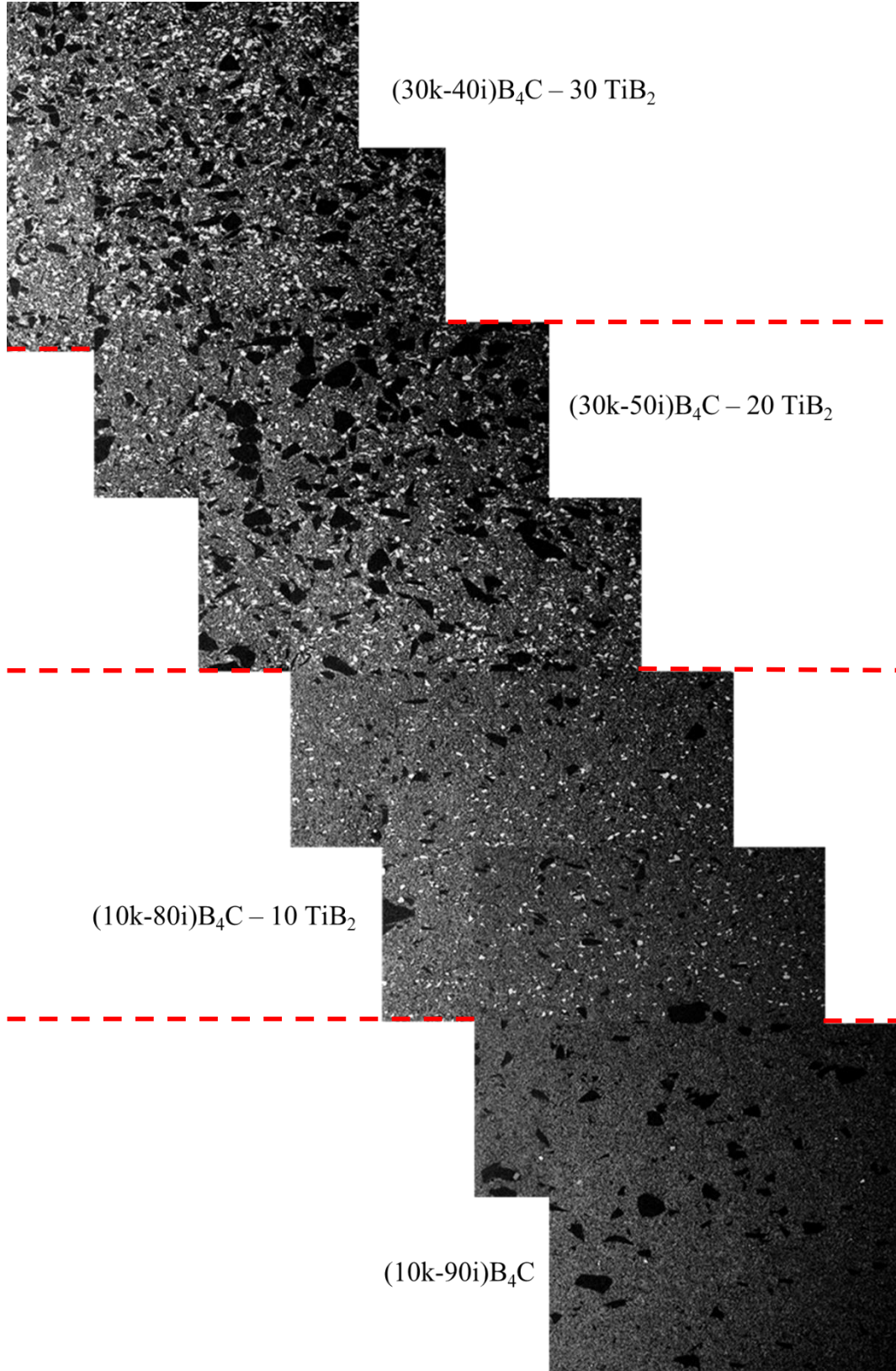
Şekil 3.9. FAM (1) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri ( $\times 500$ )



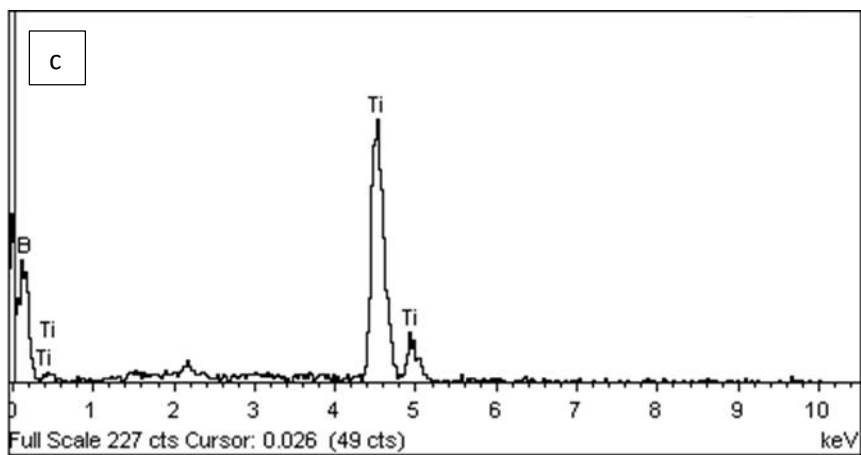
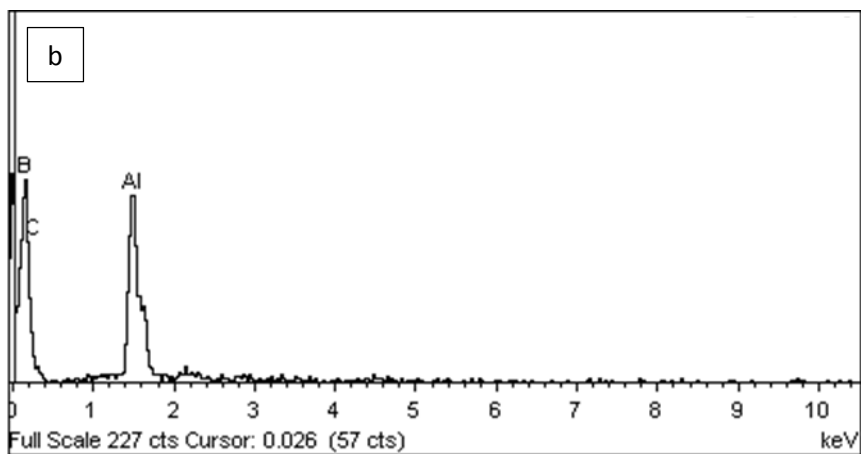
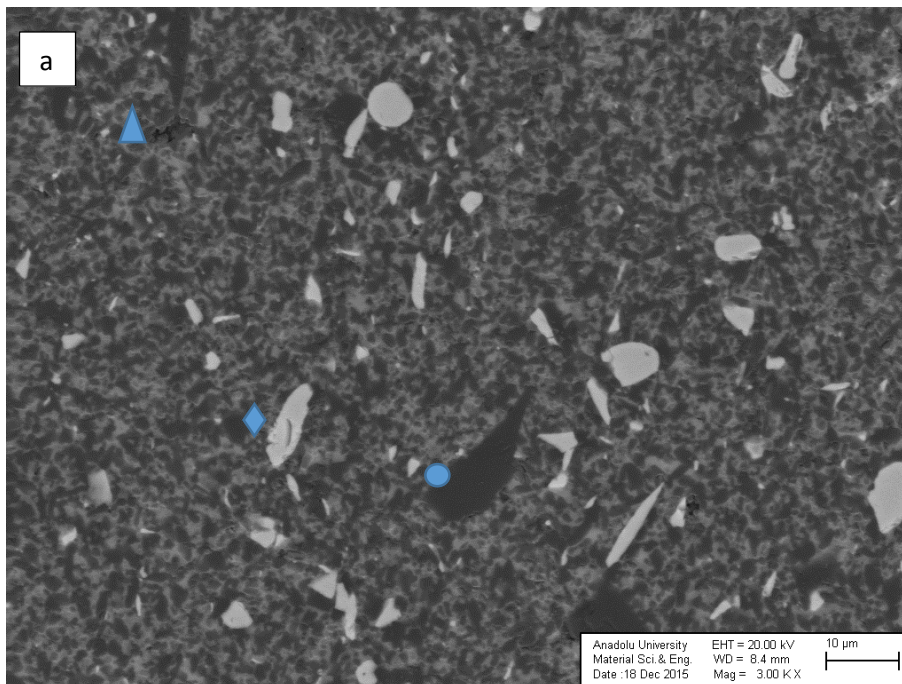
Şekil 3.10. FAM (2) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri ( $\times 500$ )



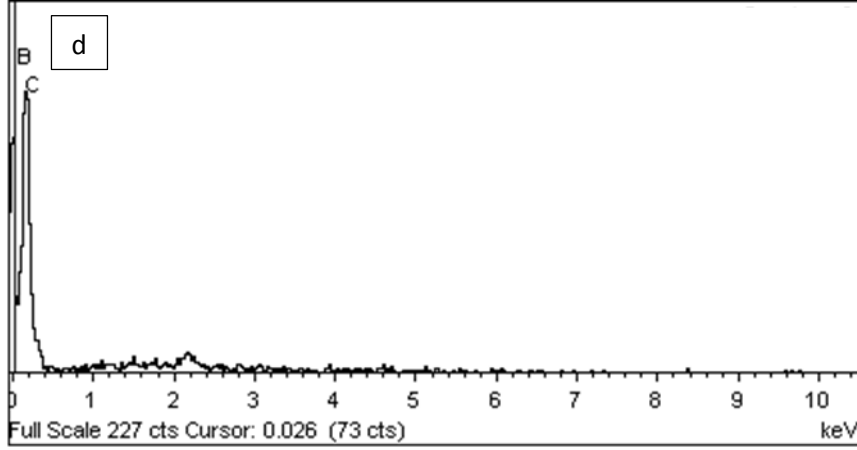
Şekil 3.11. FAM (3) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri (×500)



Şekil 3.12. FAM (4) tabakalarının SEM-BEI içyapı görüntüleri ( $\times 500$ )







**Şekil 3.13.** (a) FAM (1) tasarımında tabaka (2) SEM-BEI içyapı görüntüsü ( $\times 3000$ ) ( (10 k - 80i)  $B_4C-10TiB_2$ )  
 (b) FAM (1) tasarımında tabaka (2) de ( $\Delta$ ) işaretli bölgeye yapılan EDX analizi  
 (c) FAM (1) tasarımında tabaka (2) de ( $\diamond$ ) işaretli bölgeye yapılan EDX analizi  
 (d) FAM (1) tasarımında tabaka (2) de ( $\circ$ ) işaretli bölgeye yapılan EDX analizi

### 3.5. Tartışma

Bölüm 3 de yapılan çalışmalar sonucunda 4 farklı fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı yapılmıştır. Bölüm başlangıcında hedeflendiği gibi, malzeme tabakaları arasında Al sızdırma öncesi yaratılan yoğunluk farkı sayesinde, sızdırma sonrası malzeme içinde seramik ve metal faz içeriği artan ya da azalan yönde değişmektedir. Üretilen fonksiyonel aşamalı seramik metal kompozit malzemeler, sinterleme sonrası kitlesel yoğunlukları (Şekil 3.2) ve sızdırma sonrası faz analizinde (Şekil 3.3)  $B_4C, TiB_2$  ve Al malzemelerinden bir tepkime ürünü oluşmadığı göz önünde bulundurulduğunda ~%68-73 oranında seramik faz içeriğine sahiptir. Basınçsız sızdırma sonrası ölçülen gözeneklilik miktarı %1 in altındadır. Şekil 3.9 (FAM(1)), Şekil 3.10 (FAM(2)), Şekil 3.11 (FAM(3)) ve Şekil 3.12 (FAM(4)) de verilmiş sertlik sonuçları incelendiğinde hedeflendiği üzere, malzemenin bir yüzeyinden diğerine artan yönde bir sertlik geçişi olduğu görülmektedir. Tabakalar ayrı ayrı incelendiğinde  $TiB_2$  miktarının fazla olduğu tabakalarda sertliğin daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek sertlik FAM(3) tasarımının 4. tabakası olan (20k-60i) $B_4C-20TiB_2$  kompozisyonunda  $1243 \pm 58,3$  HV olarak elde edilmiştir. Şekil 3.8'de FAM lar için verilen basma gerilmesi değerleri incelendiğinde FAM 1 ve FAM 2 tasarımlarının basma gerilmesi değerlerinin birbirine yakın olduğu, FAM 1 ve FAM 2 ye göre, FAM 3 tasarımının basma gerilmesi değerinde %28, FAM 4 tasarımının basma

gerilmesi değerinde de %56 lık bir artış vardır. TiB<sub>2</sub> katkı içeriğinin artmasıyla numunelerin basma gerilmesi değerleri artmıştır. Fonksiyonel aşamalı malzemelerin faz analizlerinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. Bunun sebebi olarak başlangığta B<sub>4</sub>C tozuna yapılan pasifleştirme işlemi ve literatürden edinilen bilgiye göre TiB<sub>2</sub> nin B<sub>4</sub>C ile Al arasındaki tepkime eğilimini azaltma etkisi gösterilebilir.

#### 4. GENEL TARTIŞMA

Bu projede; B<sub>4</sub>C esaslı seramik–metal karma malzemelerin uygulama alanlarını genişletmek ve darbe enerjisini sönmülendirme performanslarını arttırmak amacıyla FAM yaklaşımıyla tasarımlar yapılmıştır. Fonksiyonel aşamalı malzemelerde içyapı ve bileşim aşamalı olarak değiştirilerek, mevcut malzemelerin basma mukavemeti, sertlik, gibi mekanik özellikleri iyileştirilmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Literatür incelendiğinde B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al karma malzemelerinin FAM yaklaşımıyla üretimine dair herhangi bir yayına rastlanmamıştır. Bu yöntemle malzeme üretim ve karakterizasyonu ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek B<sub>4</sub>C içerikli B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al seramik metal karma malzemeleri ilk olarak 2009 yılında P. Lü ve ark. tarafından üretilmiştir. Ancak gerçekleştirilen çalışmalarda FAM yaklaşımıyla yoğun bölgeden gözenekliliği giderek artan bir içyapı ve metal fazın sürekliliği hedeflenmemiştir. Buna karşın, bu proje önerisinde, seramik fazın mekanik, fiziksel vb. üstünlüklerini mümkün olduğunca koruyarak malzemelerin sertlik, basma mukavemeti gibi mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla; üretilen kompozit malzemelerin seramik esaslı (> hacimce %65), metal fazın süreklilik arz ettiği bir içyapıda ve tamamen yoğun (≥ % 98) olarak üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu hedefler doğrultusunda; ilk olarak tabakalar arasında kitlesel yoğunluk farkı yaratabilmek için TiB<sub>2</sub> katkılı B<sub>4</sub>C kompozisyonları (Çizelge 2.3) ayrı ayrı 1700°C sıcaklıkta, 50 MPa basınçta 5 dakika süreyle kısmi olarak sinterlenmiş ve kitlesel yoğunlukları ölçülmüştür. (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11)

Literatür araştırmalarına göre; neredeyse tam yoğunluğa ulaşmış B<sub>4</sub>C seramikleri TiB<sub>2</sub> katkısıyla daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde üretilmekte ve artan TiB<sub>2</sub> katkısıyla B<sub>4</sub>Cnin yoğunlaşması da artmaktadır. Bu proje çalışmasında literatürden farklı olarak B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozisyonlarının kısmi sinterlenme davranışları incelenmiştir. iB<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozisyonlarının kısmi sinterleme sonrası yoğunlukları (Şekil 2.11) TiB<sub>2</sub> katkısı arttıkça, artan-azalan şekilde bir dalgalanma davranışı göstermiştir. Bu kompozisyonların sinterleme öncesi yaş yoğunluk çizgesi (Şekil 2.6) ile kısmi sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk çizgesinin paralellik göstermesi bu dalgalanmayı açıklamaktadır. Yaş yoğunluğun sinterlemeye olumlu yönde etki ettiği literatürde yer almaktadır. Çizgelere göre de sinterleme öncesi yaş yoğunluğu yüksek olan kompozisyonların, kısmi sinterleme sonrası kitlesel yoğunlukları yüksektir. kB<sub>4</sub>C-iB<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kompozisyonlarının kısmi

sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk değerleri de (Şekil 2.10) benzer şekilde bir dalgalanma göstermektedir. Aynı şekilde bu kompozisyonların yaş yoğunluk çizgesi(Şekil 2.5) de kısmi sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk çizgesiyle paralellik göstermektedir. Bununla beraber  $\text{KB}_4\text{C-iB}_4\text{C-TiB}_2$  kompozisyonlarının tane boyut dağılım çizgeleriyle (Şekil 2.12-2.13-2.14) kısmi sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk çizgesi beraber değerlendirilirse, geniş tane boyut dağılımı gösteren kompozisyonlar daha yüksek kitlesel yoğunluğa sahiptir. Geniş tane boyut dağılımı paketlenmeyi iyileştirmekte ve böylece sinterleme sonrası kitlesel yoğunluğuda olumlu yönde etkilemektedir. Ayrıca (Şekil 2.10) de  $\text{TiB}_2$  katkısı arttıkça çizgenin yukarı doğru kaydığı yani yoğunlukların arttığı da görülmektedir.

$\text{TiB}_2$ 'nin  $\text{B}_4\text{C}$  nin sinterlenmesine katkısını görebilmek için %5  $\text{TiB}_2$  ve %10  $\text{TiB}_2$  içeren  $\text{iB}_4\text{C}$  toz kompozisyonları aynı şartlar altında ve sinterlemeden önce yaklaşık aynı yaş yoğunluğa ulaştıktan sonra sinterlenmiştir ve  $\text{TiB}_2$  katkısı arttıkça kitlesel yoğunluğunda arttığı görülmüştür. (Şekil 2.9)

Sinterleme sonrası  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  seramiklerinin faz analizleri literatür araştırmalarını destekleyici niteliktedir. Şekil 2.15'de verilen faz analizinde de görüldüğü üzere  $\text{B}_4\text{C}$  ile  $\text{TiB}_2$  arasında herhangi bir tepkime ürünü oluşmamıştır.

Literatürde kompozit malzemelerde matris ve destek fazının malzeme içinde süreklilik gösteren bir ağ yapısı şeklinde olmasının, fazların sahip olduğu özellikleri daha iyi gösterdiği yer almaktadır. Bu çalışmada da SPS yöntemiyle matris fazının ( $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ) 3 boyutta süreklilik gösteren ağ yapısı şeklinde üretilmesi amaçlanmıştır. Şekil 2.16'da verilen  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  içyapı görüntülerinde kısmi sinterleme sonrası hedeflendiği gibi ağ yapısı elde edildiği görülmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında kompozisyonların ve seramik (ya da metal) faz miktarının aşamalı olarak değiştiği FAM tasarımı ve basınçsız sızdırma yöntemiyle üretimi yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında kompozisyonlara göre elde edilen kitlesel yoğunluklar dikkate alınarak kitlesel yoğunluğun aşamalı olarak değiştiği 4 tabakadan oluşan 4 adet FAM tasarımı yapılmıştır.(Çizelge 3.1) Tasarımı yapılan FAM'lar  $1700^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 50 MPa basınçta 5 dakika süreyle kısmi olarak sinterlenmiş ve üretilen tabakalı  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  yapılarına  $1200^\circ\text{C}$  sıcaklıkta Al alaşımı sızdırılmıştır. Üretilen  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$  FAM'ların gözeneklilik miktarının %1'in altında olduğu belirlenmiştir.(Çizelge 3.3)

B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al FAM'lara yapılan faz analizinde B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub>, Al ve Si dışında herhangi bir tepkime ürününe rastlanmamıştır.(Şekil 3.3) Literatür araştırmalarından elde edilen verilere göre; TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C ya da Al ile tepkimeye girmemektedir fakat B<sub>4</sub>C ile Al arasında meydana gelen tepkimeler sonucu Al<sub>3</sub>BC, AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub>,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> gibi tepkime ürünleri oluşmaktadır. Sürecin başlangıç aşamasında B<sub>4</sub>C tozuna yapılan pasivasyon işleminin B<sub>4</sub>C nin Al ile tepkimeye girme eğilimini azalttığı yer almaktadır. Bu çalışmada da B<sub>4</sub>C tozuna pasivasyon işlemi uygulanmıştır. Aynı zamanda SPS yönteminin avantajlarından biri olan AÇ-KAPA DC(doğrudan akım) vuruşlarıyla sayesinde tane yüzeyleri daha kolayca aktive olur ve sinterleme prosesinden daha temiz çıkar. Çalışmada SPS yöntemi kullanılarak üretilen B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> yapılarının temiz tane yüzeylerine sahip olmasının, tepkime ürünü oluşmadan sızdırma işleminin tamamlanmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir.

B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al FAM'lara sertlik ve basma mukavemeti testi yapılmıştır. Literatür verilerine göre tam yoğunluğa ulaşmış B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> seramiklerinde sertlik değerleri TiB<sub>2</sub> içeriği ağırlıkça %25-30'a kadar arttıkça artmakta ve doyumluğa ulaşmış TiB<sub>2</sub> içeriği artmaya devam ettikçe azalmaktadır. Bu tez çalışmasında 0-%30 aralığında TiB<sub>2</sub> katkısıyla çalışılmıştır. Şekil 3.4-3.5-3.6-3.7 incelendiğinde TiB<sub>2</sub> katkısı fazla olan tabakaların sertlik değerlerinin de yüksek olduğu görülmektedir.

Kısmi sinterleme sonrası elde edilen kitlesel yoğunluk değerlerine göre yapılan FAM tasarımlarında, bir yüzeyden diğerine doğru gidildikçe artan seramik miktarı ile sertliğinde o yönde artırılması hedeflenmiştir. FAM(2), FAM(3) ve FAM(4) tasarımlarının sertlik değerleri incelendiğinde (Şekil 3.5-3.6-3.7) tabakalar arasında giderek artan bir sertlik geçişi elde edilmiştir. FAM (1) tasarımında tabakalar arasındaki sertlik değerlerinde (Şekil 3.4) bir dalgalanma olduğu görülmektedir. FAM (1) tasarımında TiB<sub>2</sub> içeriğinin yüksek olduğu tabakaların sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır.

B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Al FAM'larına yapılan basma mukavemeti testinde artan TiB<sub>2</sub> içeriğinin basma mukavemetini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Basma mukavemeti sonuçları da literatürü destekler niteliktedir. FAM(1) ve FAM(2) tasarımlarının basma gerilmesi değerleri birbirine yakındır. FAM(3) tasarımında TiB<sub>2</sub> içeriği FAM(1) e göre 1/3 katı artarken basma gerilmesi değerinin de 1/3 katı arttığı,

FAM(4) tasarımında  $TiB_2$  içeriği FAM(1) e göre 2 katı artarken basma gerilmesi değerinin yaklaşık 2 katı arttığı göze çarpmaktadır. (şekil 3.8)

SPS yöntemiyle üretilen ve 3 boyutta süreklilik gösteren gözenekli  $B_4C-TiB_2$  matris fazı sayesinde sızdırma sonrası Al alaşım metal fazının da yapı içinde süreklilik gösterdiği düşünülmektedir.  $B_4C-TiB_2-Al$  FAM'ların içyapı görüntüleri (şekil 3.9-3.10-3.11-3.12-3.13) bu hipotezi desteklemektedir. Seramik ve metal faz yapı içinde homojen olarak bulunmaktadır.

Sonuç olarak FAM yaklaşımıyla üretilen  $B_4C-TiB_2-Al$  seramik metal kompozit malzemelerin, mekanik ve yapısal özelliklerinin aşamalı olarak değişimi sayesinde darbe sönümlendirici ve aşındırıcı gibi uygulama alanlarında kullanılmalarına imkn sağlamak veya mevcut malzemenin belirli bir uygulama alanındaki başarımını arttırmanın mümkün olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

Angers, R. and Beauvy, M. (1984). Hot Pressing of Boron Carbide. *Ceram. Int.*, 10(2), 49-55.

Arslan, G. (2001). *Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Seramik Mühensiliği Bölümü. Eskişehir, Türkiye.

Baharvandi, H. R., Hadian, A. M. (2008). Pressureless Sintering of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C Ceramic Matrix Composite. *J Mater Eng Perform.* 17(6), 838-841.

Brite, D.W., Sump, K.R.. (1966). Cermet materials and process of making, U.S. Patent No: 3276867.

Chan, Y.S., Paulino, G.H., Fannjiang, A.C. (2008). Gradient Elasticity Theory for Mode III Fracture in Functionally Graded Materials—Part II: Crack Parallel to the Material Gradation, *J App Mech.*, 75, 061015/1- 061015/11.

Chheda, M., Normandia, M.J., Shih, J. (2006). Ceramic Defence: Improving Ceramic Armor Performance. *Ceramic Industry*, 1, 124-126.

Chen, M.W., McCauley, J. W., LaSalvia, J. C., Hemker, K. J. (2005). Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics. *J Am Ceram Soc.*, 88(7), 1935-1942.

Cho, N. (2006). *Processing of Boron Carbide*. Doktora Tezi. School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology.

Clark, H.K. and J.L. Hoard. (1943). The Crystal Structure of Boron Carbide. *J Am Chem Soc.*, 65(11), 2115-2119.

Dezellus, O. and Eustathopoulos, N. (2010). Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. *J Mater Sci.*, 45(16), 4256-4264.

Dole, S.L., Prochazka, S. and Doremus, R.H. (1989). Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(6), 958-966.

Domnic V., Reynaud, S., Haber, R.A. and Chhowalla, M. (2011). Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *J Am Ceram Soc.*, 94(11), 3605–3628.

Gazza, G.E., Lindley, W.M. (1975). Ceramic-metal systems by infiltration, U.S. Patent No:3864154.

Halverson, D.C., Pyzik, A.J., Aksay, I.A. (1986). Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets, U.S. Patent No:4605440.

Hayun, S., Paris, V., Dariel, M.P., Frage, N., Zaretzky, E. (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *J Eur Ceram Soc.*, 29(16), 3395-3400.

Holland, T., Hulbert D., Anselmi-Tamburini U., Mukherjee A. (2010). Functionally Graded Boron Carbide and Aluminum Composites with Tubular Geometries Using Pulsed Electric Current Sintering. *Mater Sci Eng A.*, 527, 4543–45.

Hulbert, D.M., Jiang, D., Dudina, D.V., Mukherjee, A.K. (2009). The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *Int. J Refract Met & H.*, 27, 367–375.

Irving, L., Louis, Z., Martin, C. (1964). Method and apparatus for explosively forming compacts from powdered material, U.S. Patent No:3157498.

Kalemtaş, A. (2009). *Bazı Oksit Dışı Seramik-Aluminyum Karma Yapıların Basıncsız Emdirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Türkiye.

Kalemtaş, A. (2015). Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler.

Karandikar, P. G. (2009). A review of ceramics for armor applications, In: *Advances in Ceramic Armor IV*, *The Am Ceram Soc.*, 29, 163–175.

Kim, K.H., Chae, J.H., Park, J.S., Ahn, J.P. and Shim, K.B. (2009). Sintering behavior and mechanical properties of B<sub>4</sub>C ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J Ceram Process Res.*, 10(6), 716-72.



- Kuzenkova M.A., Kislyi, P.S., Grabchuk, B.L. and Bodnaruk, N.I. (1979). The Structure and Properties of Sintered Boron Carbide. *J. Less-Common Met.*, 67, 217-23.
- Levin, L., Frage, N. and Dariel, M.P. (1999). The effect of Ti and TiO<sub>2</sub> additions on the pressureless sintering of B<sub>4</sub>C. *Metall. Mater. Trans. A*, 30A, 3201–3210.
- Lipp, A. (1966). Boron Carbide: Production, Properties, Application. *Tech. Rundsch.*, 58(7), 1 - 47
- Elliot, R.P. (1961). The boron carbon system., *Final Technical Report., Armour Res. Found.*
- Liu, W., Köster, U. (1996). Microstructures and Properties of Interpenetrating Alumina/Aluminium Composites Made by Reaction of SiO<sub>2</sub> Glass Preforms with Molten Aluminium. *Mater Sci Eng.*, 210, 1–7.
- Mahamood, R. M., Akinlabi, E. T., Shukla, M., Pityana, S. (2012). Functionally Graded Material: An Overview. *In: Proceedings of the World Congress on Engineering, 4 – 6 July 2012 Vol:III WCE London, U.K*, s:1593-1597.
- Mashhadi, M., Taheri-Nassaj E., Sglavo V.M., Sarpoolaky H., Ehsani N. (2009). Effect of Al addition on pressureless sintering of B<sub>4</sub>C. *Ceram Int.*, 35(2), 831–837.
- Mckenna, P.M., Redmond, J.C., Smith, E.N. (1953). Process for the explosive pressing of powdered compositions, U.S. Patent No: 2648125.
- Miserez, A. G. T. (2003). *Fracture and toughening of high volume fraction ceramic particle reinforced metals*, Doktora Tezi, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- Miyamoto, Y., Kaysser, W.A., Rabin, B.H., Kawasaki, A., Ford, R.G. (1999). Functionally graded materials: design, processing and applications edited by: Y. Miyamoto. Chapter 3: Graded Microstructures, Springer US, 29-62.
- Moshtaghioun, B.M., Cumbreira-Hernández, F.L., Gómez-García, D., Bernardi-Martín, S., Domínguez-Rodríguez, A., Monshi, A., Abbasi, H.M. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B<sub>4</sub>C). *J Eur Ceram Soc.*, 33(2), 361-369.

- Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J Mater Sci*, 41, 763–777.
- Murray, J. L., McAlister, A.J. (1984). The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. *Bull alloy phase diagr.*, 5(1), 74-84.
- Pyzik, A.J., Snyder, I.G., Jr., Pechenik, A., McDonald R.R. (1990). Densification of ceramic-metal composites, U.S. Patent No:4961778.
- Pyzik, A.J., Nilsson, R.T. (1991). B<sub>4</sub>C/Al cermets and method for making same, U.S. Patent No:5039633.
- 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.
- Rafiee, J., Mi, X., Gullapalli, H., Thomas, A.V., Yavari, F., Shi, Y., Ajayan, P.M., Koratkar, N.A. (2012). Wetting transparency of graphene, *Nature Mater.*, 11(3), 217-222.
- Reimanis, I. E. (2004). The Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs, Editor: Wessel, J.K., Basim, John Wiley and Sons, Inc., 465-486.
- Rigdway, R.R. (1934) Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear-resisting product. *T Am Electrochem Soc.*, 66, 117.
- Schwetz, K.A., Grellner, W. and Lipp, A. (1986). Mechanical Properties of HIP-Treated Sintered Boron Carbide. *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75*, Chapter 5, Adam Hilger Ltd., Bristol, 413-426.
- Skorokhod, V., Vlajic, M.D. and Krstic V.D. (1996). Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB<sub>2</sub> phase, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1337–1339.
- Suri, K., Subramanian, C., Sonber J. K. and Ch. Murthy, T. S. R. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *Int Mater Rev*, 55(1), 1-40.

- Schwarzkopf, P. (1939). Method of manufacturing composite materials and shaped bodies thereof, U.S. Patent No: 2148040.
- Tallant, D.R., Aselage T. L., Campbell, A. N. and Emin, D. (1989). Boron carbide structure by Raman spectroscopy. *Phys Rev B Condens Matter.*, 40(8):5649-5656.
- Thévenot, F. (1990). Boron carbide—A comprehensive review. *J Eur Ceram Soc.*, 6(4): p. 205-225.
- Thevenot, F. (1991) A review on boron carbide. *Key Eng Mat*, 56:57, 59 - 88.
- Thomas, H.L. (2005). Layered ballistic-resistant material. Patent no: WO 2005001373.
- Tokita, M. (1999). Mechanism Of Spark Plasma Sintering. 1-13.
- Tuncer, N., tasdelen, B., Arslan, G. (2011). Effect of passivation and precipitation hardening on processing and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–Al composites. *Ceram Int.*, 37(7), 2861–2867.
- Vasilos, T. and Dutta, S.K. (1974). Low Temperature Hot Pressing of Boron Carbide and its Properties. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53(5), 453-54.
- Walley, S.M. (2010). Historical review of high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour. *Adv Appl Ceram.*, 109(8), 446-466.
- Xu, C., Cai, Y., Flodström, K., Li, Z., Esmaeilzadeh, S., Zhang, G.J. (2012). Spark plasma sintering of B<sub>4</sub>C ceramics: The effects of milling medium and TiB<sub>2</sub> addition. *Int J Refract Met & H.*, 30(1), 139-144.
- Zorzi, J.E., Perottoni, C.A., da Jornada, J.A.H. (2005). Hardness and wear resistance of B<sub>4</sub>C ceramics prepared with additives, *Mater Lett.*, 59(23), 2932–2935.