

**BOR KARBÜR – ALÜMİNYUM
KOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Gürsoy ARSLAN
Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Mart 2001**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu
tarafından desteklenmiştir.**

Proje No: 990239

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gürsoy Arslan'ın "Bor Karbür - Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 26.04.2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	:Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	:Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	:Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 02.05.2001..... ve 14/1... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Bu tezi sevgili eşim Çiğdem
ve kızım Zeren Bedil'e adıyorum

ÖZET

Doktora Tezi

BOR KARBÜR-ALÜMİNYUM KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜRSOY ARSLAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ferhat KARA

2001

Bu tezde, üretim maliyeti düşük ve seri üretime uygun olan sızdırma yöntemi ile hafif, yoğun ve tok B₄C-Al kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. B₄C-Al kompozitlerinin Ar atmosferi altında ve 985°-1370°C sıcaklık aralığında reaktif ıslatma ile üretilebileceği görülmüştür. Üretilen kompozitlerde oluşan fazlar ve miktarları kantitatif x-ışınları analizi ile sistematik olarak tespit edilmiştir. B₄C ile Al arasındaki tepkime hızının sızdırma koşullarının, B₄C tozlarının tane boyutunun ve yüzey kimyasının değiştirilerek kontrol edilebileceği görülmüştür. Bor karbürün alüminyum ile reaksiyonu sonucu, sırası ile, Al₃BC ve AlB₂ fazları oluşmakta ve Al₃BC fazı alüminyumun bor karbürü ıslatmasına yol açmaktadır. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri süreç koşullarına bağlı olarak değişmekte ve kontrol edilebilmektedir. Kompozitlerin tokluğunun artan serbest alüminyum miktarı ve ligament boyutu ile arttığı görülmüştür. Yapılan balistik deneyler, üretilen B₄C-Al kompozitlerinin çoklu çarpmalara dayanıklı zırh malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Sızdırma, ıslatma, Zırh

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF BORON CARBIDE-ALUMINIUM COMPOSITES

GÜRSOY ARSLAN

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ferhat KARA

2001

In this thesis, production and characterization of light, dense and tough B₄C-Al composites that have been produced by the cost effective melt infiltration technique are undertaken. It was observed that B₄C-Al composites could be produced by reactive infiltration at a temperature range between 985° and 1370 °C in an Ar atmosphere. The phases present and their quantities in the composites were determined systematically by quantitative x-ray analysis. It was found that by changing infiltration conditions, particle size and surface chemistry of B₄C particles the reaction rate between B₄C and Al could be controlled. As a result of a reaction between B₄C and Al, Al₃BC and AlB₂ are the mainly forming phases. It is the Al₃BC phase that leads to the wetting of B₄C by aluminium. The mechanical properties of the produced composites are observed to vary depending on the processing conditions but the properties can be controlled. Fracture toughness of composites is observed to increase with the increasing content of free aluminium and the size of ligaments. Ballistic testing of the composites has shown that they have a potential to be used as armour materials with multi-hit performance.

Keywords: Infiltration, Wetting, Armour

TEŞEKKÜR

Bağımsız bilimsel araştırma yeteneğimin gelişmesine olanak sağlayan ve yapıcı eleştirilerini benden esirgememiş olan danışmanlarım Doç. Dr. Ferhat KARA ve Doç. Dr. Servet TURAN'a en derin Őükran duygularımı sunarım. Balistik deneylerin yapılmasındaki desteğinden ve yardımlarından ötürü Üsteğmen Can Candan ve ekibine teşekkür ederim. Kardeşim Güvenç ARSLAN'a veri dönüŐtürme yazılım programı için teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin yapılabilmesi için gerekli olan altyapı ve çalışma ortamını sağlayan tüm Seramik Mühendisliğı çalışanlarına en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Her konuda olduğı gibi, tez çalışmalarım süresince bütün zorlukları benimle paylaşan sevgili eşime sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. BALİSTİK TEHDİT VE ZIRH MALZEMELERİ.....	3
2.1. Balistik Tehdit.....	3
2.2. Zırh Malzemeleri.....	5
2.3. Seramik Zırh Malzemelerinin Kronolojik Gelişimi.....	7
2.4. Seramik Zırhların Basma Mukavemeti ile Balistik Performansı Arasındaki İlişki.....	8
2.5. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Şok Yükleme Dirençleri.....	15
2.6. Bor Karbür.....	19
2.6.1. Bor-karbon faz diyagramı.....	20
2.6.2. Bor karbürün kristal yapısı.....	21
2.6.3. Bor karbür tozunun endüstriyel üretimi.....	21
2.6.3.1. Borik asidin karbon ile indirgenmesi.....	21
2.6.3.2. Grafit varlığında bor oksitin magnezyum ile indirgenmesi.....	22
2.6.4. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi.....	22
2.6.4.1. Sıcak presleme.....	23
2.6.4.2. Sıcak izostatik presleme.....	24
2.6.4.3. Basınçsız sinterleme.....	24
2.6.5. Bor karbürün kimyasal, mekanik ve fiziksel özellikleri.....	25
2.7. Seramik-Metal Kompozitler.....	26
2.7.1. Seramik-metal kompozitlerin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması.....	26
2.7.2. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinin üretim yöntemleri.....	28
2.7.2.1. Bor karbür ve alüminyum toz karışımlarının sinterlenmesi.....	29
2.7.2.2. Sıvı alüminyumun gözenekli bor karbür altlığına emdirilmesi.....	33

3. ISLATMA.....	40
3.1. Reaktif Olmayan Islatma.....	40
3.2. Reaktif Islatma.....	47
3.2.1. Çözünme ile ıslatma.....	47
3.2.1.1. Çözünmeye duyarsız σ_{sg} ve σ_{ks} değerleri.....	47
3.2.1.2. Çözünmeye duyarlı σ_{sg} ve σ_{ks} değerleri.....	49
3.2.2. Üç boyutlu bileşiklerin oluşumu.....	51
3.2.2.1. Reaktif ıslatmanın itici gücü.....	51
3.2.2.2. Reaktif ıslatmada yayılma kinetiği.....	55
3.3. Ani Sızdırmanın Başlangıç Evresi.....	63
3.3.1. Alüminyumun oksitlenmesi.....	64
3.3.2. Bor nitrür-alüminyum sisteminin ıslatma davranışı.....	71
4. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....	76
4.1. Bor Karbür Tozu ve 2024 Alüminyum Alaşımının Spesifikasyonları.....	76
4.2. Bor Karbür Tozlarının Yüzeylerinin Kaplanması.....	76
4.3. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi.....	77
4.4. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Karakterizasyonu.....	80
4.4.1. Yoğunluk ölçümü.....	80
4.4.2. X-ışınları diffraktometrisi ile kalitatif ve kantitatif faz analizi.....	81
4.4.3. Numune hazırlama.....	82
4.4.4. Mikroyapı karakterizasyonu.....	82
4.4.5. Mekanik deneyler.....	83
4.4.6. Balistik deneyler.....	84
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	85
5.1. Bor Karbür Tozlarının Karakterizasyonu.....	85
5.2. Bor Karbür Tozlarının Paketlenme Davranışı.....	89
5.3. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi.....	91
5.3.1. Bor karbür tane boyutunun ve tutma süresinin sızdırma sıcaklığına etkisi.....	91
5.3.2. Üretilen bor karbür-alüminyum kompozitlerinin Yoğunlukları.....	92
5.3.3. Bor karbür-alüminyum sisteminin ıslatma davranışı.....	94
5.3.4. Sızdırma ortamının ve metal formunun seçimi.....	98
5.3.5. Alüminyumun oksitlenmesi.....	100
5.3.6. Bor karbür yüzey kimyasının tepkime hızı üzerindeki etkisi.....	103
5.3.7. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde çatlak oluşumu.....	107
5.3.8. Alüminyumun gözenekli bor karbür peletlere sızma hızı.....	109

5.4. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Karakterizasyonu....	111
5.4.1. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinin mikroyapı karakterizasyonu.....	111
5.4.1.1. Işık mikroskobu incelemeleri.....	111
5.4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri.....	117
5.4.1.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri.....	121
5.4.2. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde oluşan fazlar..	123
5.4.3. Oluşan fazların miktarlarının belirleme yöntemi.....	123
5.4.4. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde oluşan fazların miktarlarının belirlenmesi.....	131
5.5. Bor Karbür-Alüminyum Reaksiyon Mekanizması.....	149
5.6. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri.....	159
5.6.1. Eğme mukavemeti.....	159
5.6.2. Kırılma tokluğu.....	165
5.7. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Balistik Özellikleri.....	173
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	182
6.1. Genel Sonuçlar.....	182
6.2. Öneriler.....	183
7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	185

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Seramik zırhın merminin darbesine karşı göstereceği tepkinin, merminin hızına göre değişimi.....	3
2.2. Seramik zırhın mermi tarafından delinme aşamaları.....	4
2.3. 7.62 mm'lik ve 980 m/sn hızla seyreden bir mermi, 2 cm kalınlığında bir monolitik zırh plakasına çarptığında oluşan erozyon.....	5
2.4. Kalın metalik altlıklı balistik deney düzeneği.....	9
2.5. Çeşitli seramik zırhların 12.7 mm'lik mermiye karşı gösterdikleri balistik performans.....	11
2.6. Balistik performans (η) ile seramik zırhların normalize edilmiş efektif mukavemetleri (Y/ρ) arasındaki empirik bağlantı..	14
2.7. Bor-karbon faz diyagramı.....	20
2.8. Bor karbürün kristal yapısı.....	21
2.9. Seramik metal kompozitlerin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması.....	27
3.1. Reaktif olmayan bir sıvı/katı sistemindeki hareketsiz bir damlanın yayılmasına ilişkin modeller.....	41
3.2. Viskoz yayılma: Üçlü kesişme noktasının yakınındaki kenar bölgedeki akışkanın hız profili.....	42
3.3. Çözünme ile ıslatma modeli.....	49
3.4. Denge temas açısına ulaşıldığında, reaktif sistemin k/s/g üçlü kesişme çizgisindeki olası konfigürasyonları.....	53
3.5. SiC altlık üzerindeki Ag damlasının şematik gösterimi.....	55
3.6. Arayüzeyde yeni bir bileşik oluşumlu reaktif ıslatmada temas açısının zamana bağlı değişimi.....	56
3.7. (a) Grafit altlık üzerindeki Cu-at % 40 Si alaşımının yayılma kinetiği (b) arayüzeylerin yayılma evrelerindeki şematik gösterimi.....	58
3.8. Difüzyon kontrollü yayılma modeli.....	59

3.9. Cu-at % 1 Cr alaşımının, 1100°C'de C ve Cr ₇ C ₃ altlıkları ile yaptığı temas açısının zamanla değişimi.....	61
3.10 Cu-Cr/C sisteminde, derişikliğe göre normalize edilmiş l kesişme çizgisi hızının anlık temas açısı ile değişimi (1100°C).....	61
3.11. Al ₂ O ₃ denge kısmi basıncının sıcaklık ile değişim grafiği.....	67
3.12. Oda sıcaklığından (T ₀) deney sıcaklığına (T _d) kadar olan bir ısıl çevrim esnasında metal damla üzerindeki oksit tabakasının kalınlık değişimi.....	68
3.13. Al damlasının yüksek vakum altındaki redüklenme modeli.....	69
3.14. Temas açısı ile ıslatmanın itici kuvveti olan F arasındaki ilişki.....	71
3.15. BN/Al sisteminde ıslatmanın itici kuvveti.....	72
3.16 İki farklı ksg arayüzey durumu.....	73
3.17. Arayüzeyin ilerlemesine dair bir model.....	74
3.18. k-s-g arayüzey uzunluğunun zamana karşı değişimi.....	75
4.1. B ₄ C tozlarının amorf SiO ₂ ile kaplama sürecinin akış şeması.....	77
4.2. Sızdırma deney düzeneği.....	79
4.3. Al ₂ O ₃ tüpünün yatay yöndeki sıcaklık profili.....	80
4.4. Yarı eklemli 4 nokta eğme düzeneği.....	84
5.1. Üç farklı başlangıç B ₄ C tozunun ve üçlü toz karışımının tane boyut dağılımı.....	86
5.2. (a) 2.6 m B ₄ C, (b) 4.7 m B ₄ C ve (c) 47 m B ₄ C başlangıç tozlarının SEM-SEI görüntüleri.....	87
5.3. (a) 2.6 m, (b) 4.7 m ve (c) 47 m başlangıç B ₄ C tozlarının XRD paternleri.....	88
5.4. Gözenekli B ₄ C peletlerinin relatif yaş yoğunluğunun başlangıç B ₄ C tane boyutu ve presleme basıncı ile değişimi.....	89
5.5. Kaba ve ince tozdan oluşan bir ikili toz karışımındaki paketlenme oranının ince tozun hacimce oranı ile değişimi.....	90
5.6. B ₄ C-Al sisteminde, temas açısının vakum ve Ar ortamında zamana bağlı değişimi.....	95

5.7. (a) Saf Al ve (b) 2024 Al alaşımı ile üretilen (1180°C-10 dakika) B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	97
5.8. Sızdırma koşulları altında (1370°C – 10 dakika), 4.7 µm B ₄ C-Al sistemine hava sızması neticesinde kısmi B ₄ C-Al kompozit oluşumunun şematik gösterimi.....	100
5.9. 4.7 µm B ₄ C-Al sistemine oksijenin sızması sonucunda, B ₄ C-Al arayüzeyinde oluşan katmanlara ait XRD paternlerinin karşılaştırılması.....	102
5.10. (a) Pasifleştirilmiş ve (b) pasifleştirilmemiş üçlü B ₄ C toz karışımı ile üretilen (1225°C-10 dakika) kompozitlerin XRD paternleri.....	104
5.11. Amorf SiO ₂ ile kaplanmış B ₄ C tozunun (a) TEM görüntüsü ve (b) yüzey tabakasının EDX analizi.....	105
5.12. Farklı yüzey kimyasına sahip 2.6 µm'lik başlangıç B ₄ C tozları ile üretilen (1275°C-10 dakika) kompozitlerin XRD paternleri.....	106
5.13. Al-B faz diyagramı.....	109
5.14. 47 µm B ₄ C tozundan hazırlanan peletlere 1225°C'de farklı sürelerle Al sızdırılarak elde edilen sızdırma derinliği-tutma süresi grafiği..	110
5.15. 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri (a) 1080°C-10 dakika ve (b) 1275°C-10 dakika	113
5.16. 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri (a) 1275°C-10 dakika ve (b) 1275°C-24 saat	114
5.17. 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri.....	115
5.18. (a) pasifleştirilmemiş üçlü toz karışımından üretilen (1225°C-10 dakika) ve (b) pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen (1225°C-10 dakika) B ₄ C-Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri.....	116
5.19. (a) 2.6 µm B ₄ C (1035°C-15 dakika) ve (b) 4.7 µm B ₄ C tozu (1225°C-10 dakika) ile üretilen kompozitlerin SEM-BEI görüntüleri.....	118

5.20. (a) üçlü toz karışımından ve (b) pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından (1225°C-10 dakika) üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin SEM-BEI görüntüleri.....	119
5.20. (a) Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B ₄ C-Al kompozitin (Şekil 5.19 (b)) yüksek büyütmedeki görüntüsü ve (b) ok ile işaretli tanenin EDX analizi.....	120
5.21. (a) Al saldırısı sonucu B ₄ C tane yüzeylerinde krater oluşumu, (b) Al fazında yoğun dislokasyon oluşumu.....	121
5.23. B ₄ C referans eğrileri.....	126
5.24. Al referans eğrileri.....	127
5.25. AlB ₂ referans eğrileri.....	128
5.26. SiO ₂ referans eğrisi.....	129
5.27. 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen (sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika) B ₄ C-Al kompozitlerinin faz miktarları-sızdırma sıcaklığı grafiği.....	133
5.28. 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen (sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika) B ₄ C-Al kompozitlerinin faz miktarları-sızdırma sıcaklığı grafiği.....	135
5.29. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 10 dakika tutulan ve 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	138
5.30. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 10 dakika tutulan ve 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	139
5.31. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 2 saat tutulan ve 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	140
5.32. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 2 saat tutulan ve 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	141
5.33. (a) 2.6 µm ve (b) 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen ve sızdırma sıcaklığında 2 saat tutulan B ₄ C-Al kompozitlerinin faz miktarlarının sızdırma sıcaklığı ile değişimi.....	142
5.34. 1275°C sızdırma sıcaklığında farklı tutma sürelerinde 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	144

5.35. 1275°C sızdırma sıcaklığında farklı tutma sürelerinde 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternleri.....	145
5.36. Yüksek (300°C/dakika) ve standart (20°C/dakika) soğutma hızı ile üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin XRD paternlerinin karşılaştırılması.....	146
5.37. Farklı tane boyutuna veya yüzey kimyasına sahip B ₄ C tozları ile üretilen kompozitlerin (1225C-10 dakika) XRD paternleri.....	147
5.38. Kantitatif XRD yöntemi ile belirlenen faz miktarlarının tepkime süresi ile değişimi.....	152
5.39. Üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin eğme mukavemeti eğrileri.....	161
5.40. Eğme numunelerinin kırık yüzey görüntüleri.....	162
5.41. Üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinin tokluk eğrileri.....	167
5.42. Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B ₄ C-Al kompozitlerinde çatlakların ilerlemesi.....	172
5.43. 47 µm B ₄ C toz karışımından üretilen B ₄ C-Al kompozitinin (7.5 mm kalınlığında) MP5 mermisi ile atış sonrası görünümü.....	175
5.44. Üçlü B ₄ C toz karışımından üretilen B ₄ C-Al kompozitinin (8.25mm kalınlığında) MP5 mermisi ile atış sonrası görünümü.....	175
5.45. Üretilen kompozitlerin G3 mermisi ile atışı sonrası görüntüleri.....	176
5.46. Farklı seramik malzemelerin G3 mermisi ile atış sonrası görüntüleri.....	178
5.47. 5.3 mm kalınlığındaki Al/Al ₂ O ₃ lamine kompozitinin MP5 mermisi ile atış sonrası görünümü.....	179
5.48. Üçlü toz karışımından üretilen B ₄ C-Al kompozitinin (15.1 mm kalınlığında) G3 mermisi ile atış sonrası görünümü.....	179

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Mermi özellikleri.....	10
2.2. Seramik zırhların fiziksel özellikleri.....	10
2.3. Bazı seramik zırhların balistik performansı.....	12
2.4. Çeşitli seramik zırhların basma mukavemetleri.....	13
2.5. Kompozitlerin geçici statik özellikleri.....	16
2.6. Kompozitlerin basınç ve parçalanma mukavemeti hesaplamalarında kullanılan EOS denklemleri.....	17
2.7. Kompozitlerin elastik ve plastik EOS'a (ROM) göre hesaplanmış parçalanma mukavemetleri.....	17
2.8. Bor karbürün mekanik ve fiziksel özellikleri.....	25
3.1. Sn/Mo sisteminde, farklı iki θ için üçlü kesişme çizgisinin Eşitlik 3.5'e göre hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen U değerleri	44
3.2. CuPd-at % 15 Ti alaşımının 1200°C'de Al_2O_3 ve SiO_2 altlık ile yaptığı nihai temas açısı.....	52
3.3. $Al(k) + 3 O_2(g) = 2 Al_2O_3(k)$ eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge oksijen kısmi basınç değerleri...	65
3.4. $Al_2O_3(k) = Al_2O(g) + O_2(g)$ eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge oksijen kısmi basınç değerleri...	66
3.5. $4 Al(s) + Al_2O_3(k) = 3 Al_2O(g)$ eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge oksijen kısmi basınç değerleri...	66
4.1. Üretici firma tarafından verilen toz spesifikasyonları.....	76
4.2. B_4C -Al kompozitlerinin üretim deneyleri.....	78
4.3. Al_2O_3 tüp fırınının ısı çift kalibrasyonu.....	79
4.4. Üretilen B_4C -Al kompozitlerinin parlatma prosedürü.....	82
4.5. Kullanılan G3 ve MP5 mermilerinin özellikleri.....	84

5.1. Kullanılan B ₄ C toz boyutuna, toz dağılımına ve sızdırma sıcaklığındaki tutma süresine göre altlıktaki gözeneklerin tamamen Al ile doldurulabilmesi için gerekli en düşük sızdırma sıcaklığı.....	92
5.2. 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen kompozitlerin Arşimet yöntemi ile ölçülen ve karışımlar kuralı ile hesaplanan yoğunluk değerleri.....	93
5.3. 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri.....	93
5.4. 47 µm B ₄ C tozu, üçlü toz karışımı ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı ile üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri (1225°C-10 dakika).....	93
5.5. Üretilen B ₄ C-Al kompozitlerde tespit edilen fazların teorik yoğunlukları (gr/cm ³).....	93
5.6. Al'un farklı sıcaklıklardaki denge buhar basıncı.....	98
5.7. α-AlB ₁₂ ve AlB ₂ fazlarının birim hücrelerinde atom başına düşen hacim hesaplamalarında kullanılan veriler.....	108
5.8. B ₄ C-Al sisteminde ışık mikroskobunda polarize aydınlık alan yöntemi ile gözlenen fazlar ve renkleri.....	111
5.9. Farklı sızdırma koşulları altında 2.6 µm B ₄ C tozu ile üretilen kompozitlerde XRD ile tespit edilen fazlar.....	123
5.10. Farklı sızdırma koşulları altında 4.7 µm B ₄ C tozu ile üretilen kompozitlerde XRD ile tespit edilen fazlar.....	123
5.11. B ₄ C, Al, AlB ₂ ve SiO ₂ fazlarının referans eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan ağırlıklar, ağırlık oranları ve şiddet oranları.....	125
5.12. Al ve B ₄ C'ün eğimler oranı yöntemi ile hesaplanan oranlarının gerçek oranları ile karşılaştırılması.....	125
5.13. 2.6 µm (1080°C-10 dakika) ve 4.7 µm (1225°C-10 dakika) B ₄ C tozu ile üretilen kompozitlerin sızdırma sürecinin farklı farklı aşamalarındaki faz miktarları (% ağırlıkça).....	132

5.14. 2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde tepkimeye giren ve oluşan fazların sızdırma sürecinin aşamalarına göre dağılımı (% ağırlıkça).....	132
5.15. 2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerindeki başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin toplam miktarları (% ağırlıkça).....	136
5.16. 47 μm B_4C tozu, üçlü toz karışımı ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen (1250°C-10 dakika) kompozitlerdeki başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin toplam miktarları (% ağırlıkça).....	136
5.17. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerde eğimler oranı yöntemi ile tespit edilen faz miktarları.....	154
5.18. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerindeki faz miktarlarının Eşitlik 5.7'ye göre yapılan kütle dengesi hesaplamaları hesaplamaları neticesinde elde edilen Al oranlarının karşılaştırılması	154
5.19. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerindeki faz miktarlarının Eşitlik 5.8'e göre yapılan kütle dengesi hesaplamaları neticesinde elde edilen Al oranlarının karşılaştırılması	155
5.20. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinde, Eşitlik 5.7'ye göre öngörü ile deneysel olarak bulunan tepkime ürünü miktarlarının karşılaştırılması.....	155
5.21. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinde, Eşitlik 5.8'e göre öngörü ile deneysel olarak bulunan tepkime ürünü miktarlarının karşılaştırılması.....	156
5.22. Monolitik B_4C 'ün ve bu çalışmada farklı B_4C başlangıç tozları ile üretilen B_4C -Al kompozitlerin eğme mukavemetleri (σ_e), kırılma tokluk (K_{Ic}) değerleri.....	160
5.23. Üretilen B_4C -Al kompozitlerin mekanik özelliklerinin literatür verileri ile kıyaslanması.....	166

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	:Mermi çapı (mm)
BEI	:Geri saçılımlı elektron görüntüsü
C	:Derişiklik
d	:Denge
E	:Elastik modülü (GPa)
e	:Tepkime ürünü tabakasının kalınlığı (μm)
EDX	:Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi
F	:Islatmanın itici gücü
fy	:Eylemsizlik kuvveti
G	:Gaz
H	:Sertlik
h	:Zırh kalınlığı (mm)
I	:Şiddet (cps)
IM	:Işık mikroskobu
K	:Altılık
K_{IC}	:Kırılma tokluğu ($\text{MPam}^{1/2}$)
m	:Kütle (gr)
P	:Basınç (atmosfer)
R	:Temas yarıçapı (mm)
S	:Sıvı
SEI	:İkincil elektron görüntüsü
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
T	:Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
t	:Zaman
TEM	:Geçirimli elektron mikroskobu
U	:Üçlü kesişme çizgisinin hızı (mm/sn)
v	:Hız (m/sn)
W	:İş (joule)
η	:Balistik performans
λ	:Dalga boyu (Å)
γ	:Efektif mukavemet (MPa)
ν	:Poisson oranı
θ	:Temas açısı ($^{\circ}$)
α	:Termal genleşme katsayısı (K^{-1})
ΔG	:Gibbs enerjisi (joule)
ΔH	:Entalpi (joule)
σ_{kg}	:Katı-gaz yüzey enerjisi
σ_{ks}	:Katı-sıvı yüzey enerjisi
γ_s	:Statik gerilme mukavemeti (MPa)
σ_{sg}	:Sıvı-gaz yüzey enerjisi
ρ	:Yoğunluk (gr/cm^3)

1. GİRİŞ

İleri teknoloji seramikleri, biyo-kimyasal, mekanik, ısısal, nükleer, optik ve elektro-manyetik alanlarda kullanılmaktadır. Bu seramiklerden mekanik ya da ısısal özellikleri ile kullanım alanı bulanlar yapısal seramikler; diğerleri ise fonksiyonel seramikler olarak adlandırılmaktadır.

Seramik malzemeler yüksek sertlik ve aşınma direnci, yüksek elastik modülü ve yüksek mukavemet gibi mekanik özelliklerinden ve hafif olmalarından dolayı, balistik uygulamalarda kendilerine çarpan mermiyi kırma, aşındırma ve söndürme özelliklerine sahiptir.

Özellikle bor karbür (B_4C), hafifliği ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle, balistik uygulamalarda geleneksel zırhlara (çelik ve alüminyum (Al)) alternatif bir seramiktir. Her ne kadar monolitik B_4C zırhlar günümüzde kullanılmakta ise de, B_4C gibi kovalent bağlı seramiklerin düşük kırılma tokluğu ve üretim maliyetinin yüksek oluşu kullanımlarının yaygınlaşmasını önlemektedir. Yoğun ve yüksek balistik performansa sahip monolitik B_4C ancak sıcak presleme yöntemi ile üretilebilmektedir.

Sıcak presleme, seri üretime uygun olmayan, basit şekillerin üretilebildiği, yüksek sıcaklık uygulamasını gerektiren ve bu nedenle kalıp maliyeti yüksek olan bir üretim yöntemidir.

Düşük tokluklarından dolayı, günümüzde kullanılan monolitik seramik zırhların hiçbiri herhangi bir yapısal işlev görmemektedir. Oysa hareketli parçalarda ve hava ve uzay araçlarında hafiflik en önemli tasarım kriterlerinden bir tanesidir. Bu bağlamda, seramik malzemelerin daha hafif olmaları nedeniyle metallerin yerini alabilmesi için, balistik performans özelliklerinin yanı sıra yük taşıma kapasitesinin bulunması ve güvenlik katsayısının da metallerinkine yakın olması önemli avantaj getirecektir.

Savunma sanayi açısından düşünüldüğünde, artan balistik tehditlere (merminin artan kinetik enerjisine) karşı koymak için mevcut çelik ve Al zırh malzemelerinin kalınlığını arttırmak, ağırlıklarının artmasından dolayı kabul edilmemektedir. Örneğin, 50 mm uzunluğunda ve 1500 m/sn hızla giden bir tungsten (W) mermi, 40 cm kalınlığında yalın karbonlu çeliği delebilir. Sonuçta çelik zırhın bu mermiyi durdurabilmesi için en az 50 cm kalınlığında bir çelik

levha gerekir ki bunun da çok ağır olacağı ortadadır. Bu yüzden, daha hafif ve üstün balistik performansa sahip seramik esaslı zırhlar vazgeçilmez çözümdür.

Seramik-metal kompozitler, monolitik seramiklere kıyasla daha yüksek tokluğa sahiptir. Bu yüzden daha üstün balistik performans gösterebilirler. Aynı zamanda çarpma esnasında daha az çevresel zarar görerek çoklu çarpmalara dayanabilirler. Bunun yanısıra, düşük sıcaklıklarda ($\approx 1000^\circ - 1200^\circ\text{C}$) basınca gerek kalmadan üretilebildiklerinden dolayı daha ucuzdurlar. Dolayısıyla seramik-metal kompozitler, ucuz ve daha iyi balistik performanslı zırh olarak mevcut monolitik seramik zırhların yerine alternatif olabilirler. Yeni araştırma ve geliştirmeler, seramik esaslı malzemelerin hem zırh hem de yapı elemanı olarak iki işlevi birden görebilmesi yönünde olmalıdır. Bu alanda seramik metal kompozitler mekanik özellikleri açısından ön plana çıkmaktadır.

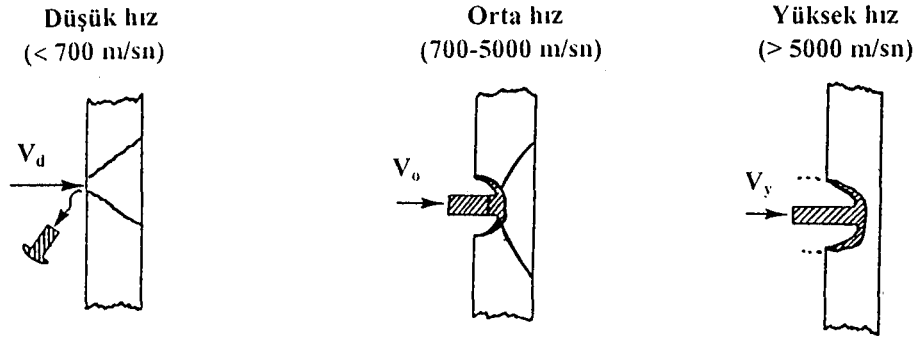
Her ülke gibi milli savunma sanayimiz de gelişmiş seramik zırhlara ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, hafif ve yüksek balistik performansa sahip zırh malzemelerinin araştırılması, üretilmesi ve bu alandaki teknolojik birikimin artırılması, gelişmiş zırhlar konusunda dışa olan bağımlılığımızı önleyecektir. Aynı zamanda stratejik öneminden dolayı, bu tür malzemelerin bazı politik ortamlarda para karşılığında bile temini güç olabilir.

Sonuç olarak, yüksek kırılma tokluğuna sahip, yapısal işlevi de olan, hafif ve çoklu çarpmalara dayanıklı $\text{B}_4\text{C-Al}$ kompozitlerinin düşük maliyetli yöntemlerle üretimi ve özelliklerinin karakterizasyonu bu çalışmanın başlıca amacı olmuştur.

2. BALİSTİK TEHDİT VE ZIRH MALZEMELERİ

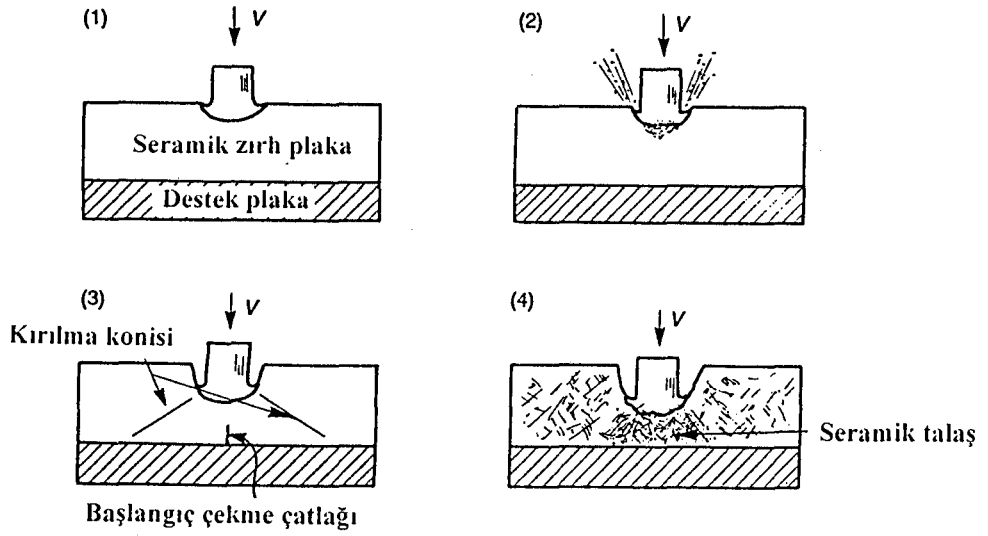
2.1. Balistik Tehdit

Seramik zırhlarının balistik tehditlere karşı gösterdikleri tepki, merminin hızına göre üç farklı şekilde olabilir (Şekil 2.1). Nispeten düşük hızlarda (< 700 m/sn), zırhtaki delinme miktarını malzemenin statik ya da dinamik mekanik özellikleri belirlemektedir. Çok yüksek hızlarda (> 5000 m/sn), zırh malzemesi sıvı gibi davranmaktadır. Çoğu askeri silahın da yer aldığı orta hızlarda (700 m/sn – 5000 m/sn) ise, delinme miktarını zırh malzemesinin dinamik özellikleri ve hidrodinamik akış özellikleri belirlemektedir.



Şekil 2.1. Seramik zırhın merminin darbesine karşı göstereceği tepkinin, merminin hızına göre değişimi [1]; v_d : düşük hız, v_o : orta hız, v_y : yüksek hız

Orta hızlarda zırh malzemesinde meydana gelen delinme en az 4 aşamada gerçekleşmektedir ve bu aşamalar Şekil 2.2'de gösterilmektedir. İlk çarpmanın meydana geldiği aşamada, mermi ve seramik zırhta hidrodinamik akma meydana gelmektedir. Bunu, merminin parçalanma ve akma aşaması takip etmektedir. Üçüncü aşamada seramiğin kırılması, Hertz koni çatlak oluşumu ve zırhın arka kısmında çekme kırılması meydana gelmektedir. Bu aşamada da merminin aşınma ve akma süreci devam etmektedir. Son aşamada ise, mermi tamamen erozyona uğramakta ve seramik zırhta yoğun bir çatlak oluşumu gerçekleşmektedir.



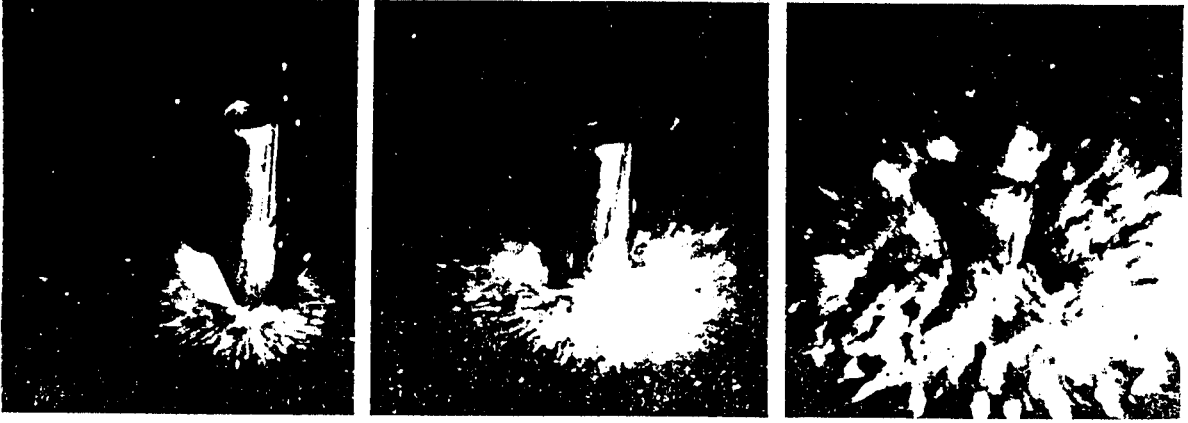
Şekil 2.2. Seramik zırhın mermi tarafından delinme aşamaları: (1) hidrodinamik akmanın meydana geldiği ilk darbe anı, (2) seramik talaşın yüksek hızda atılması ve merminin akmaya devam etmesi, (3) seramiğin kırılması ve (4) merminin erozyonu ve seramiğin geniş çapta kırılması [1]

Bu aşamaların analizi, bir seramik zırhda bulunması istenen unsurlar hakkında bir takım genellemelerin yapılabileceğine işaret etmektedir. Yüksek deformasyon oranlarında mermiden daha sert ve mukavim olan seramikler, mermiyi parçalayacak ve akmasına neden olacaktır. Seramiğin kırılması ile oluşan Hertz koni çatlakları, darbe enerjisini daha geniş bir alana, yani koninin tabanına yaymaktadır. Sert ve refrakter özellikteki seramikler daha az sert olanlara oranla, mermiyi daha çok aşındıracaktır [1].

Yüksek hızda ilerleyen bir mermi bir nesneye çarptığında, şok dalgaları hem merminin gerisine doğru, hem de çarptığı yüzeyden ileriye doğru yayılmaktadır. Şok dalgasının yayılma hızı, ilgili malzemenin sonik hızına bağlıdır. Mermi ile hedef malzemesinin sonik hızları arasındaki fark ne kadar büyük olursa, hedef malzemesinin mermiyi söndürme kapasitesi de o oranda yüksektir. Örneğin, çelik çekirdekli bir merminin sonik hızı 4900 m/sn iken, bor karbürün sonik hızı 14600 m/sn dir. B_4C 'ün sonik hızının bu kadar yüksek olması kuvvetli kovalent bağından ileri gelmektedir. Bir malzemenin elastik modülü ne

kadar yüksek olursa, sonik hızı da o oranda yüksektir. Seramik malzemelerin elastik modülleri genellikle 60-410 GPa arasındadır [2].

Şekil 2.3, 980 m/sn hızla hareket eden 7.62 mm'lik bir merminin 2 cm kalınlığındaki bir B₄C zırh plakasına çarptığında, merminin aşınma ve sönümlenme sürecini göstermektedir. Görüldüğü üzere seramik erozyona uğrarken mermi de tamamen parçalanma sürecindedir. Bu, temelde zırh plakasının yüksek sertliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.3. 7.62 mm'lik ve 980 m/sn hızla seyreden bir mermi, 2 cm kalınlığında bir monolitik B₄C zırh plakasına çarptığında oluşan erozyon [2]

Zırh tasarımındaki ana kriter, tek bir çarpmaya karşı koruma sağlanabilmesi için gerekli olan asgari alansal ağırlıktır. Zırh malzemesinin istenen balistik performansı sergileyebilmesi için, malzemenin % 100 yoğun ve içyapısının homojen olması gerekir. Bu da seramik üretim sürecinin her aşamasının sıkı bir denetimini gerektirmektedir. İnce taneli bir içyapı, mikroskopik boyutlardaki gerilme yoğunlaşmasını azaltmaktadır. Daha kaba taneli ve gözenekli bir içyapıya sahip olan seramik zırhlar ise daha yüksek alansal yoğunlukları gerektirmektedir.

2.2. Zırh Malzemeleri

Çelik ve Al, günümüz askeri araçlarında ve uçaklarında halen en yaygın kullanıma sahip zırh malzemeleridir, çünkü, balistik performansları ve düşük

Üretim maliyetlerinin yanısıra yük taşıma kapasitesine de sahiptirler. Seramik ve polimer esaslı kompozitler gibi daha gelişmiş zırh malzemeleri ise, temelde daha üstün balistik performansları ve hafif olmaları nedeniyle kullanılmaktadır [1].

Seramikler, çeşitli balistik tehditlere karşı üstün bir koruma sağladığından, zırh sistemlerinde önemli bir yer tutmaktadırlar. Seramik zırhların en önemli özellikleri arasında yüksek sertlik ve elastisite modülü, hafiflik ve düşük Poisson oranı gösterilebilir. Seramik zırhların yüksek sertlikleri ve elastik modülleri, yüksek hızlarda gelen bir mermiyi snmlendirmekte ve aşındırmaktadır.

Zırh seramikleri, monolitik ve kompozit seramikler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. En kapsamlı incelemelere tabi tutulan ve kullanılan monolitik seramikler Al_2O_3 , B_4C , SiC ve TiB_2 'dr. Belli bir balistik uygulama için yapılan zırh malzemesinin seçimi temelde fiyat-balistik performans ilişkisine göre yapılmaktadır. Bu dört monolitik seramik zırh arasında Al_2O_3 , zırh uygulamaları dışında da yaygın bir kullanıma sahip olduğundan, ticari olarak temini en kolay malzemedir. Ancak 3.9 gr/cm^3 'lük teorik yoğunluğu ile zırhın ağırlığını arttırmaktadır. SiC , 3.2 gr/cm^3 'lük yoğunluğu ile alüminaya oranla biraz daha hafiftir ve zaten mevcut olan üretim kapasitesi nedeniyle, aday monolitik seramik zırhlar arasında düşük maliyetli üretim potansiyeline sahiptir. B_4C ise yoğunluğu en düşük olanıdır ve aynı zamanda sertlik ve elastik modülü en yüksek olanıdır. Bu nedenle, seramik zırh sistemlerinde her zaman önemli bir yeri olacaktır. TiB_2 ise, bu dört malzeme arasında en ağır olanıdır ve bu nedenle zırh malzemesi olarak sınırlı uygulama alanına sahiptir. SiC , Al_2O_3 ve TiB_2 zırh seramikleri, istenilen balistik performans ve üretim maliyetine göre sıvı-faz sinterlemesi, katı hal sinterlemesi ya da sıcak presleme yöntemleri ile retilabilmektedir. Yoğun ve üstün balistik performansı olan monolitik B_4C ise sadece sıcak presleme yöntemi ile retilabilmektedir [1, 2].

Seramik ve seramik matrisli kompozit zırh sistemleri, sert seramik hedef malzemesi ve sünek destek malzemesi olmak üzere iki parçalıdır. Hedef malzemesi mermiyi çarpma sırasında aşındırıp snmlendirirken, destek malzemesi de deforme olarak merminin geri kalan enerjisini absorbe etmektedir ve hedef malzemesinin kırılan parçalarını tutmaktadır.

Zırh malzemesi olarak incelenmiş olan kompozit seramiklere SiC visker takviyeli Al_2O_3 , Ni/TiC, SiC veya karbon fiber takviyeli borosilikat camı, SiC partikül takviyeli TiB_2 , LANXIDE kompozitleri (çeşitli seramik ya da visker takviyeli Al kompozitler) ve B_4C partikül takviyeli Al sistemleri örnek olarak verilebilir. Bunlardan ilk beşi, sıcak presleme ile, LANXIDE kompozitleri ve Al/ B_4C sistemi ise sıvı-faz sinterlemesi ile üretilmektedir. Seramik matrisli zırh malzemeleri henüz monolitik seramik zırhlar kadar geliştirilmemişlerdir. Ancak, monolitik seramik zırhlara oranla darbe esnasında daha az çevresel hasara neden olmaktadır. Bu da malzemenin çoklu çarpmalara karşı olan direncini arttırmaktadır [1].

2.3. Seramik Zırh Malzemelerinin Kronolojik Gelişimi

Seramik zırhlar 20. yüzyılın başlarından itibaren kullanılmaktadırlar. I. ve II. Dünya Savaşını da kapsayan “karanlık çağ” döneminde ilk seramik zırhlar Almanlar tarafından kullanılmıştır. I. Dünya savaşında Almanlar, tankları küçük silahlardan ve mermi parçalarından koruyabilmek için onları sert bir emaye tabakası ile kaplamışlardır. II. Dünya savaşı sırasında çeşitli hafif ve metalik olmayan zırhlar uçaklarda kullanılmıştır. 1950-1980 yılları arasındaki “Rönesans” döneminde yer alan Kore Savaşında, tankları çeşitli kinetik enerji tehditlerinden korumak için, silikat çekirdek üzerine dökülmüş çelik zırhlar üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yine aynı dönemdeki Vietnam savaşı sırasında, ilgi daha çok personel ve uçakların korunmasında kullanılabilir hafif zırh malzemelerine yönelmiştir. Bu yıllarda, sıvı-faz sinterlenmiş Al_2O_3 /cam takviyeli plastik (GRP) veya sıcak preslenmiş B_4C /GRP zırh sistemleri üzerine balistik denemeler yapılmıştır. 1980’li yıllarda başlayan “modern çağ” döneminde ise, tehditlerin artan kinetik enerjisi (delme gücü) ve kara araçlarının artan ağırlığı, savunma çalışmalarını askeri kara araçlarının çeşitli kinetik ve kimyasal tehditler üzerinde odaklanmasını beraberinde getirmiştir. Günümüzde, savunmada havacılığın önemi nedeniyle geleceğin zırh malzemelerinde hafiflik, önemini artarak sürdürecektir. Her ne kadar seramik malzemelerin, yüksek sertliği ve elastik modülü onların balistik performansını arttırmaktaysa da, tehditlerin daha da artan kinetik enerjisi,

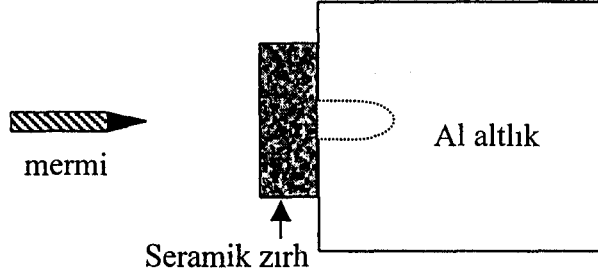
monolitik seramik zırhların yüksek üretim maliyeti ve düşük kırılma tokluğu nedeniyle çoklu çarpmalara karşı yetersizliği, üstün balistik performansa ve yük taşıma kapasitesine sahip yeni zırh sistemlerinin, düşük maliyetle üretilmesini zorunlu kılmaktadır [1].

2.4. Seramik Zırhların Basma Mukavemeti ile Balistik Performansı Arasındaki İlişki

Seramik malzemelerin zırh malzemesi olarak kullanılabilmelerine yönelik araştırmalar 40 yılı aşkın bir süreden beri yapılmaktadır [3]. Bu alandaki en kapsamlı araştırma Wilkins ve arkadaşları [4, 5] tarafından yapılmıştır. Balistik deneyler için yaklaşık 6 mm kalınlığında ince bir seramik levha, benzer kalınlıkta bir metalik (Al, çelik) ya da fiber takviyeli polimer kompozit altlığa yapıştırılmış ve 7.62 mm'lik mermilere hedef gösterilmiştir. Zırh malzemesinin performansı, merminin yarısının zırhı geçmediği darbe hızı olarak tanımlanan balistik sınır hızının aldığı değere göre değerlendirilmektedir.

Ancak, beklenenin aksine, bu deneylerden elde edilen veriler, farklı seramik zırh malzemelerin basma mukavemeti ile bu seramik zırhların balistik performansı arasında bir bağlantının varlığını göstermemiştir. Wilkins ve arkadaşlarının [4, 5] kullandıkları seramik zırh malzemelerin düşük çekme mukavemetlerinden ötürü, bu malzemeler yüksek basma mukavemetlerini göstermeden delinme sürecinin erken bir aşamasında hasara uğramışlardır. Böylece, ince bir altlık tarafından desteklenen balistik sınır hız deneyinin, kırılma malzemelerin balistik performansını iyi yansıtmadığı anlaşılmıştır [3].

Bu problemin aşılması için seramik zırhın kalın bir metalik altlığa bağlandığı yeni bir balistik deney düzeneği geliştirilmiştir [6]. Bu düzende seramik zırhın balistik performansı, merminin kalın metalik altlıktaki saplanma derinliği ölçülerek tespit edilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kalın metalik altlıklı balistik deney düzeneği [6]

Belli bir mermi türü ve belli bir mermi hızı için zırh kalınlığına karşılık delinme derinliği grafiği çizilirse, deney noktaları bir doğrudan geçmekte ve bu doğrulara ait eğimler de zırh malzemesinin balistik performansını (η) göstermektedir [3] ve Al altlık için,

$$\eta = \rho_{Al} \times P_{Al}^* / \rho_c \times h_c^* \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilebilir.

Burada,

h_c^* , merminin altlığa geçmesini önlemek için gerekli olan minimum zırh kalınlığını,
 P_{Al}^* , aynı merminin, seramik zırh plakası olmaksızın Al altlığa saplanma derinliğini,
 ρ_{Al} , Al'un yoğunluğunu,
 ρ_c , seramik zırhın yoğunluğunu göstermektedir.

Rosenberg ve arkadaşları [6] iki farklı alümina seramik zırhının (AD-85 ve BC90G), 12.7 ve 14.5 mm'lik mermilere karşı farklı balistik performans özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Daha mukavim olan BC90G zırhı, % 30 oranında daha yüksek bir balistik performans göstermiştir ve bu alümina zırhının basma mukavemeti de diğerine kıyasla yaklaşık olarak aynı oranda daha yüksektir. Dolayısıyla, yeni deney düzeneği ile zırh malzemesinin basma mukavemeti ile balistik performansı arasında bir ilişkinin mevcut olduğu kanıtlanmıştır [6].

Aynı deney düzeneği ile B_4C , SiC , TiB_2 ve %50 Al_2O_3 + %50 B_4C seramik zırhların balistik performansları test edilmiştir. Bu seramik zırhlar için de yine 12.7 ve 14.5 mm'lik çelik kaplı mermiler kullanılmış ve bu mermilere ait bilgiler Çizelge 2.1'de yer almaktadır. Çizelge 2.2'de ise teste tabi tutulan seramik zırhlara ait bazı fiziksel özellikler gösterilmektedir.

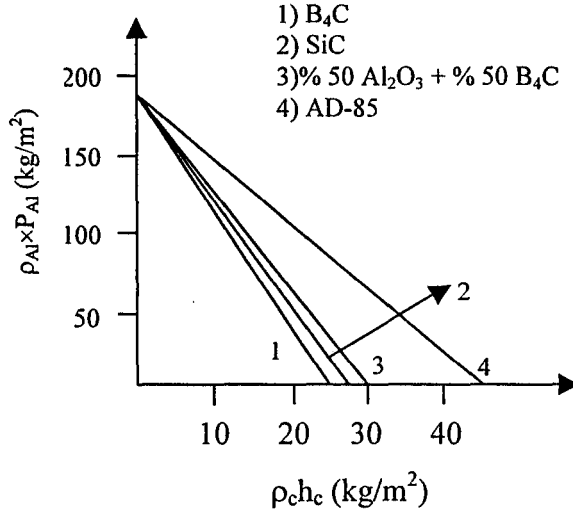
Çizelge 2.1. Mermi özellikleri [3]

Mermi	Uzunluk (mm)	Çap (mm)	Ağırlık (gr)	Silahtan çıkış hızı (m/sn)
12.7 mm	46.8	10.8	23.1	920
14.5 mm	52.5	12.4	40.5	980

Çizelge 2.2. Seramik zırhların fiziksel özellikleri [3]

Zırh malzemesi	Üretici firma	Yoğunluk (gr/cm^3)	Uzunlamasına ses hızı (km/sn)
B_4C	Ceradyne	2.51	14.2
SiC	Ceradyne	3.13	12.14
SiC	Ceraver	3.15	11.97
SiC	Norton	3.07	11.64
SiC	Greenleaf	3.17	11.94
(% 50 Al_2O_3 +% 50 B_4C)	Greenleaf	3.28	10.9
TiB_2	Ceradyne	4.46	11.26

Şekil 2.5'de 12.7 mm'lik mermi için bu seramik zırhların balistik deney sonuçları gösterilmektedir. Merminin sızma derinliği ve zırh kalınlığı, Al ya da seramiğin ilgili yoğunlukları ile çarpılmak suretiyle normalize edilmiştir. Böylece Şekil 2.5'deki eksenler, alansal yoğunlukları göstermekte ve zırhların balistik performans değerleri şekildeki doğruların eğimine eşittir. Eğimi daha yüksek olan doğru, balistik performansı daha yüksek olan bir seramik zırhı göstermektedir. AD-85 zırhına ait doğru, kıyaslama amacıyla bu şekle dahil edilmiştir.



Şekil 2.5. Çeşitli seramik zırhların 12.7 mm'lik mermiye karşı gösterdikleri balistik performansları [3]

Bu şekle göre balistik performansı en yüksek olan malzeme B₄C dür ve onu sırasıyla SiC, % 50 Al₂O₃ + % 50 B₄C ve TiB₂ izlemektedir. TiB₂ zırhlarının kalınlığı 8.3 mm olup 12.7 mm'lik mermiler için fazla kalın olduğundan mermi altlığa geçmemiştir. Dolayısıyla, h_c^* (mermiyi ara yüzeyde durdurmak için gerekli olan minimum zırh kalınlığı) < 8.3 varsayılarak, TiB₂'ün balistik performansı (η) için bir alt sınır değeri hesaplanabilir ve bu değer (η) > 5.05 olarak hesaplanmıştır. 14.5 mm'lik mermi ve TiB₂ zırhı için η 5.2 olarak hesaplanmıştır ki bu değer % 50 Al₂O₃ + %50 B₄C zırhının η değerinden biraz daha düşüktür [3].

Çizelge 2.3'te bu iki farklı mermiye hedef olan seramik zırhlara ait veriler yer almaktadır. h_c^* değerleri, ilgili zırh malzemesine ait noktalardan geçen doğruyu yatay eksene kadar uzatmak suretiyle elde edilmiştir [3].

Çizelge 2.3. Bazı seramik zırhların balistik performansı [3]

Zırh malzemesi	Balistik performans (η)		h_c^* (mm)	
	12.7 mm'lik mermi	14.5 mm'lik mermi	12.7	14.5
B ₄ C	7.8	8.3	9.6	12
SiC	6.9	7 ± 0.3	8.7	11.4
% 50 Al ₂ O ₃ + % 50 B ₄ C	6.2	5.7	6.2	13.6
TiB ₂	> 5.05	5.2	< 8.3	10.8
AD-85	4.2	3.6	13.5	21
BC90G	5	5.3	10	14

Çizelge 2.3'ten de görüldüğü üzere, seramik zırhların 12.7 ve 14.5 mm'lik mermilere ait balistik performans değerleri birbirine yakındır. Bu iki mermi türünün şekli benzer olduğuna göre, balistik performans değerinin mermi boyutlarından neredeyse bağımsız olduğu anlaşılmaktadır.

Geleneksel çekme mukavemet deneyleri, merminin zırha çarpması esnasında dinamik koşulların geçerli olması nedeniyle, seramiklerin performansını ölçmek için uygun bir ölçüt değildir. Her ne kadar darbenin ilk anında tek yönlü deformasyon koşulları geçerli olsa da çarpma esnasındaki gerilme koşulları çok karmaşık bir yapıya sahiptir. Hugeniot elastik limiti (HEL) bir malzemenin tek yönlü deformasyon koşulları altındaki basma mukavemetinin bir ölçüsüdür; geleneksel malzeme ölçümlerinde geçici-statik koşullar geçerli iken, HEL aynı zamanda malzemenin dinamik bir mukavemet özelliğidir.

Statik tek yönlü gerilme mukavemeti Y_s , malzemenin Poisson oranı yardımıyla tek yönlü deformasyon değerine (Y_s') dönüştürülebilir:

$$Y_s' = [(1-\nu)/(1-2\nu)] \times Y_s \quad (2.2)$$

Tek yönlü deformasyon koşulları altında, efektif mukavemet (Y), yüksek ve düşük deformasyon hızları mukavemetlerinin ortalaması olarak tanımlıdır:

$$Y = (HEL + Y_s')/2 \quad (2.3)$$

Kırılgan malzemelerde statik ve dinamik mukavemet değerleri arasındaki fark, dinamik (tek eksenel deformasyon) bir deneyde kullanılan farklı

deformasyon oranlarından ve yüksek hidrodinamik basınçlardan ileri gelmektedir. Bu malzemelerin basma mukavemetinin artması, büyük oranda malzemenin uzunlamasına şok gerilmelerin yaklaşık üçte birine eşit olan çevresel gerilmelere maruz kalmasındandır.

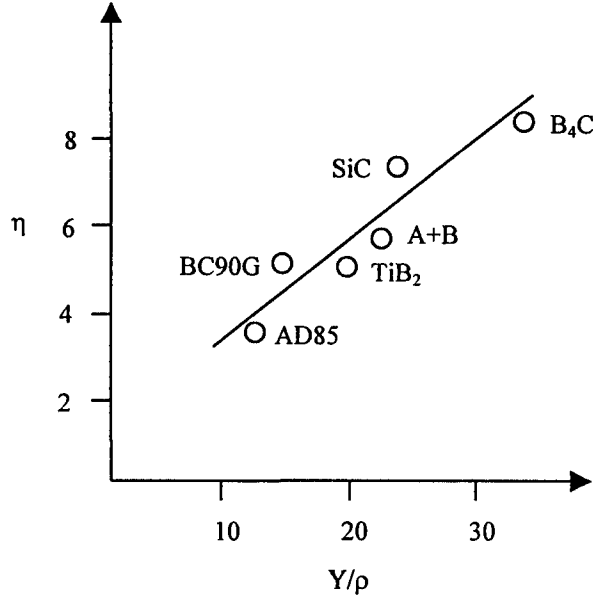
Çeşitli seramik zırhlara ait basma mukavemetleri Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4. Çeşitli seramik zırhların basma mukavemetleri (14.5 mm'lik mermi) [3]

Zırh malzemesi	HEL (MPa)	Ys' (MPa)	Y (MPa)	Y/ρ
B ₄ C	13500	3900	8700	34.6
SiC	8000	7400	7700	24.6
(% 50 Al ₂ O ₃ + % 50 B ₄ C)	12000	3300	7600	23.4
TiB ₂	11800	6800	9300	20.8
AD-85	6000	2600	4200	12.6
BC90G	7000	3500	5300	14.8

Çizelgeler 2.3 ve 2.4 karşılaştırıldığında, seramik zırhın efektif mukavemeti (Y/ρ) arttıkça balistik performansının da arttığı görülmektedir. Dolayısıyla, kalın bir metalik altlığın kullanıldığı balistik deney düzeneği ile farklı seramik zırhların balistik performansı ayırt edilebilmektedir. Seramik zırh nispeten ince bir metalik altlık ile beraber kullanıldığı takdirde, delinme sürecinin erken bir aşamasında eğilmekte ve bunun neticesinde de zırhın altlığa yakın yüzeyinde, zırhın erkenden hasara uğramasına neden olan çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Yani, zırh mermiye karşı yüksek basma mukavemetini gösterecek zamanı bulamadan hasara uğramaktadır [3].

Şekil 2.6'da 14.5 mm'lik bir mermi için yoğunluğa göre normalize edilmiş efektif mukavemet (Y/ρ) ile zırhın balistik performansı (η) arasındaki ilişki gösterilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü üzere seramik zırhların balistik performansı normalize edilmiş efektif mukavemetlerinin bir fonksiyonudur.



Şekil 2.6. Balistik performans (η) ile seramik zırhların normalize edilmiş efektif mukavemetleri (Y/ρ) arasındaki empirik bağlantı (14.5 mm'lik mermi için) [3]

η ile Y/ρ arasındaki lineer bağlantı, Forrestal ve arkadaşlarının [7] metalik zırhlar için geliştirdikleri basit bir delinme modelinden türetilebilir. Bu modele göre, bir merminin h kalınlığındaki bir metalik zırha girebilmesi için gerekli olan balistik limit hızı (v_{BL}),

$$v_{BL} = ([2\pi a^2 h \sigma_s]/m)^{1/2} \quad (2.4)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir.

Burada, m merminin kütlesini, $2a$ merminin çapını ve σ_s zırh malzemesinin elastik sabitlerinden ve basma mukavemetinden elde edilen bir mukavemet parametresini göstermektedir. Eşitlik 2.4 yeniden düzenlenerek,

$$h_c = [m/(2\pi a^2 h \sigma_s)] \times v_{BL}^2 \quad (2.5)$$

elde edilir. Dolayısıyla, belli bir hızda seyreden belli bir mermi için (m , a), zırhın basma mukavemeti ile mermiyi durdurması için gerekli asgari zırh kalınlığı arasındaki ilişki;

$$h_c = A \times l / \sigma_s \quad (2.6)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada A mermi özelliklerini (kütle, çap ve hız) yansıtan bir sabittir. Her ne kadar bu denklem metaller için geçerli olsa da kalitatif olarak aynı prensiplerin seramik zırhlar için geçerli olması gerektiği varsayılırsa ve Eşitlik 2.6 balistik performansın matematiksel tanımını veren Eşitlik 2.1'de yerine konursa,

$$\eta = B \times \sigma_s / \rho_c \quad (2.7)$$

elde edilir. Burada B, A, P_{Al}^* ve ρ_{Al} 'yi içeren bir sabittir. Bu eşitlik, deneysel olarak bulunan η ile Y/ρ arasındaki lineer bağıntının Forrestal ve arkadaşlarının [7] geliştirdiği basit penetrasyon modelince de desteklendiğini ortaya koymaktadır.

2.5. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Şok Yükleme Dirençleri

Geçici statik gerinme oranlarında (quasi-static strain rates) ve tek aksenal gerilme koşulları altında yoğun, izotropik kırılğan malzemeler elastik bir davranış sergilerler ve bunu çatlakların numune boyunca ilerlemesi sonucu ani hasar oluşum aşaması takip etmektedir. Yüksek deformasyon oranlarında yapılan yüklemelerin, nispeten, büyük mukavemet-düşürücü çatlakların ilerlemesini eylemsizlik etkisinden ötürü bastırdığı sanılmaktadır. Bu eylemsizlik etkisinden ötürü de, ikincil çatlakların daha az kritik olan içyapı hatalarından oluşmasına ve ilerlemesine olanak tanınmaktadır. Daha fazla sayıda çatlakların aktif hale getirilmesinin bir sonucu olarak da artan deformasyon oranı ile ortalama fragment boyutu azalmaktadır [8].

Kırılğan malzemelerde, çok yüksek gerinme oranları ($>10^5/sn$), malzemeye bir metalik levha aracılığı ile yüksek hızlarda darbe uygulayarak elde edilebilir. İdeal bir şok yüklemesi, tek yönlü gerilme yerine, nispeten kısa bir süre için tek yönlü bir deformasyon durumu (uniaxial strain state) yaratmaktadır. Kayma deformasyonunun (transverse strains) sıfırlanması, yoğun kayma gerilmelerin oluşmasını gerektirmektedir. Oluşan bu gerilmeler ise çatlak

ilerlemesine karşı koymakta ve hatta elastik bölgenin daha yüksek aksenal gerilme değerlerine ötelenmesine neden olabilmektedir. İnelelastik deformasyona geçişi tanımlayan gerilme düzeyi, yaygın olarak Hugenirot elastik limit (HEL) olarak tanımlanmaktadır. Kırılğan malzemelerdeki inelastik davranışın başladığı noktanın genellikle metallerdeki plastik davranışın başladığı noktaya tekabül ettiği kabul edilmektedir. Yüksek basınçlarda şok yüklemeye tabi tutulmuş kırılğan malzemelerin içyapısal incelemeleri, parçalanmanın şok yükleme sırasında mı, yoksa şok yükleme sonrasında mı meydana geldiğini ayırt edememesinden ötürü yapılamamıştır. Kaldı ki çoğu kez bu parçalanma, şok dalgalarının emilmesinde kullanılan düzeneğe ait malzemelerin, empedans uyumsuzluğunun bir sonucu olarak kendini göstermektedir. Monolitik zırh malzemelerin parçalanma sürecindeki düşük performansı, kırılma tokluğu yüksek ve darbe uygulamalarına yönelik seramik-metal kompozitlerin geliştirilmesinde itici güç olmuştur [8].

Blumenthal ve arkadaşlarının [8] geliştirdiği yeni bir deney düzeneği, iki farklı B₄C-Al kompozitinin parçalanmasını minimize ederek içyapı incelemelerin yüksek şok basınçların bir fonksiyonu olarak yapılmasına olanak sağlamıştır. Bu iki kompozite ait geçici statik fiziksel ve mekanik özellikler Çizelge 2.5'de yer almaktadır.

Çizelge 2.5. Kompozitlerin geçici statik özellikleri [8]

Özellik	Kompozisyon	
	% 65 B ₄ C-Al	% 80 B ₄ C-Al
4 nokta eğme mukavemeti (MPa)	624	530
Kırılma tokluğu (MPa√m)	9.5	8.1
Yoğunluk (gr/cm ³)	2.57 ± 0.003	2.536 ± 0.004
Uzunlamasına ses hızı (km/sn)	10.63 ± 0.02	12.20 ± 0.02
Kayma ses hızı (km/sn)	6.24 ± 0.01	7.40 ± 0.01
Poisson oranı (ultrasonik)	0.24 ± 0.005	0.21 ± 0.005
Young modülü (GPa)	247 ± 1.5	335 ± 2.5
10 ⁻³ /sn gerilme oranındaki basma mukavemeti (MPa)	1935 ± 96	4000 ± 150

% 65 B₄C-Al ve % 80 B₄C-Al kompozitleri için empedans değerleri orta yoğunlukta yığınsal ses hızları kullanılarak sırasıyla 2.0 ve 2.2 gr/(cm²sn) olarak hesaplanmıştır [8]. Şok empedans uyumsuzluğunu asgari düzeyde tutabilmek

için kalıp malzemesinin empedans değerinin bu iki kompozitin empedans değerine yakın olması gereklidir. Ti-6 Al- 4V alaşımının empedans değeri 2.3 gr/(cm²sn) olduğundan, şok yükleme deneylerinde kalıp malzemesi olarak seçilmiştir.

Kompozitlerin şok basınçları ve parçalanma mukavemetleri Çizelge 2.6'da yer alan hal denklemleri (EOS) kullanılarak hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda şok dalgalarının ya elastik (HEL noktasına kadar) ya da ağırlıklı olarak plastik olduğu (yani HEL noktasının üzerinde) varsayılmaktadır. Elastik EOS, şok hızını (U_s) kompozitin deneysel olarak ölçülen uzunlamasına ses hızına (longitudinal sound speed) eşit ve ortamın partikül hızından (U_p) bağımsız kabul etmektedir.

Seramiklerin, şok yüklemeye karşı gösterdikleri içyapısal tepkinin B₄C'ün hacimsel oranına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 2.7'de bu iki farklı kompozitin elastik ya da plastik EOS'a göre hesaplanmış olan parçalanma mukavemetleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Kompozitlerin basınç ve parçalanma mukavemeti hesaplamalarında kullanılan EOS denklemleri [8]

Kompozisyon	Elastik EOS (km/sn)	Plastik EOS (km/sn)
% 65 B ₄ C-Al	U _s = 10.63	U _s = 8.41 ± 1.12 U _p *
% 80 B ₄ C-Al	U _s = 12.18	U _s = 8.82 ± 1.07 U _p

* U_p = ortalama partikül hızı

Çizelge 2.7. Kompozitlerin elastik ve plastik EOS'a (ROM) göre hesaplanmış parçalanma mukavemetleri [8]

Kompozisyon	Gerçek çarpma hızı (m/sn)	Şok basıncı		Parçalanma mukavemeti (+ = çekme)	
		ROM** (GPa)	Elastik (GPa)	ROM (MPa)	Elastik (MPa)
% 65 B ₄ C-Al	616	7.2	7.9	660	620
	632	7.2	8.1	680	680
	793	9.2	10.2	955	520
	1025	12.3	13.5	-30	-470
% 80 B ₄ C-Al	591	7.0	8.0	2860	1380
	865	10.5	12.0	GF*	GF

* GF = Parçalanma kaydedilemeden numune kırılması

** ROM = karışımlar kuralı .

8 GPa'lık şok basınçlarına kadar, % 65 B₄C-Al kompoziti için parçalanma mukavemetinin EOS'tan bağımsız olduğu görülmüştür. Parçalanma mukavemeti 650 ± 30 MPa olup, geçici-statik eğilme mukavemetine (624 MPa) eşittir. 9 - 10 GPa'lık şok basınçlarında, elastik ile plastik EOS denklemleri kullanılarak hesaplanan parçalanma mukavemetleri arasındaki fark çok büyükmektedir. Elastik EOS'a göre parçalanma mukavemeti % 20 oranında azalarak 520 MPa'a düşerken, plastik EOS'a göre parçalanma mukavemeti % 50 oranında artarak yaklaşık 950 MPa'a ulaşmaktadır. İncelenen en yüksek şok basınç değerlerinde (12 - 13 GPa) ise, elastik EOS basma yönünde 470 MPa'lık bir parçalanma mukavemeti öngörürken, plastik EOS hesapları parçalanma mukavemetini yaklaşık sıfır (-30 MPa) olarak öngörmektedir.

Sonuç itibariyle, % 65 B₄C-Al kompoziti için, elastisite varsayımı 10 GPa'lık şok basınçlara kadar makul görünmektedir. Elastik parçalanma mukavemeti en az 8 GPa'lık şok basınçlarına kadar sabit (± 5) iken, şok basıncı 10 GPa'a ulaştığında % 20 oranında azalmaktadır. 10 GPa'ın üzerindeki şok basınçlarında ise plastisite baskın hale gelmekte ve şok basıncı 12 GPa'a ulaştığında parçalanma mukavemeti sıfıra düşmektedir.

% 65 B₄C-Al kompozisyonuna paralel olarak, % 80 B₄C-Al kompozitinin HEL değeri de, polikristalin bor karbürün HEL değerinin % 80'i kadar olması (yaklaşık 12 GPa) beklenmekteydi. 8 GPa'lık bir şok basıncında plastik EOS denklemi kullanılarak hesaplanan parçalanma mukavemeti (2860 MPa) bu kompozitin geçici-statik eğilme mukavemetine (530 MPa) göre çok yüksektir ve bu nedenle de doğruluğu şüphelidir. Ancak, elastik EOS denklemine göre hesaplanan değer de (1380 MPa) geçici-statik eğilme mukavemet değerinden daha yüksektir. Öngörülen HEL değerine (12 GPa) yakın şok basınçlarında yapılan deneylerde ise, numunelerin zamanından önce parçalandığı saptanmıştır. Bu sebeple, % 65 B₄C-Al kompoziti için HEL'in üst sınırı 10-12 GPa, % 80 B₄C-Al kompoziti için ise 12 GPa olarak tahmin edilmektedir.

HEL değerinin alt sınırı ise, akma gerilmesine dayanan bir model [8, 9] ile hesaplanabilir. Bu modele göre % 65 B₄C-Al ve % 80 B₄C-Al kompozitlerinin HEL değeri sırasıyla 4.0 ve 6.9 olmaktadır. Dolayısıyla, üst sınır ve alt sınır öngörülmesi arasındaki fark % 40 - 60 arasında olmaktadır. Bu değerler arasındaki

büyük fark, hem kompozitlerdeki her iki fazın elastik davranıştan plastik davranışa geçişinin geniş bir gerilme aralığında gerçekleştiğini, hem de akma gerilmesinin deformasyon hızının basit bir fonksiyonu olmadığını ve bu yüzden de orta değerdeki deformasyon hızlarındaki verilerden hareketle, çok yüksek deformasyon hızlarındaki verilerin, sürekli ve kırılğan olan B₄C fazının karmaşık deformasyon ve kırılma davranışı nedeniyle öteleme yöntemiyle tahmin edilemeyeceğini göstermiştir [8].

Genel olarak, yüksek seramik faz içerikli kompozitlerin mekanik davranışının, aşırı sünek ve düşük bir akma gerilmesine sahip olan ve deformasyon hızına karşı duyarlı olan Al fazından ziyade, aşırı kırılğan ve yüksek elastisiteye sahip olan ve gerilme hızına karşı duyarlı olmayan B₄C fazı tarafından belirlendiği düşünülmektedir [8].

Kompozitlerdeki çatlama derecesinin, uygulanan şok basıncının büyüklüğüne ve kompozitin bileşimine bağlı olduğu görülmüştür. HEL alt ve üst sınırları arasında yer alan şok yüklemeleri neticesinde % 80 B₄C-Al kompozitinde daima büyük çapta parçalanmanın görülmesi kırılğan B₄C fazında meydana gelen gecikmeli çatlak ilerlemesinin % 20'lik sünek Al fazı tarafından bastırılmadığına işaret etmektedir. % 65 B₄C-Al kompozitinde ise, % 35 oranında bulunan Al fazı, öngörülen HEL üst limitinin üzerindeki şok basınçlarda dahi B₄C fazındaki çatlak ilerlemesini büyük ölçüde bastırmak için yeterli olmuştur [8].

Buradan sonraki kısımda, zırh malzemesi olarak kullanılan B₄C ve zırh malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip B₄C-Al kompozitler hakkında bilgi verilmektedir.

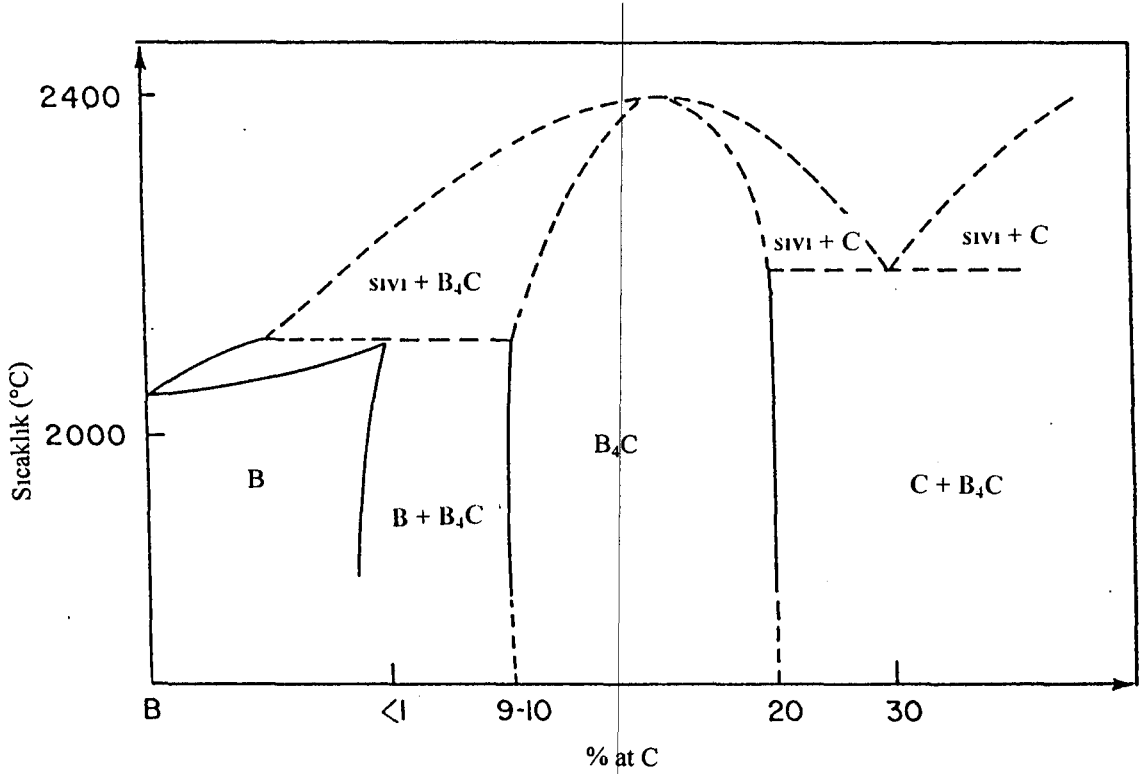
2.6. Bor Karbür

B₄C, en önemli metalik olmayan sert malzemeler grubunda (Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, elmas ve kübik BN) yer almaktadır.

Bor karbür bileşiği ilk olarak 1858 yılında keşfedilmiştir [10]. Joly [11] 1883 yılında ve Moissan [11] 1894 yılında sırasıyla B₃C ve B₆C bileşiğini üretmişlerdir. "Stokiyometrik" B₄C formülü ise ancak 1934 yılında ortaya çıkmıştır [12].

2.6.1. Bor-karbon faz diyagramı

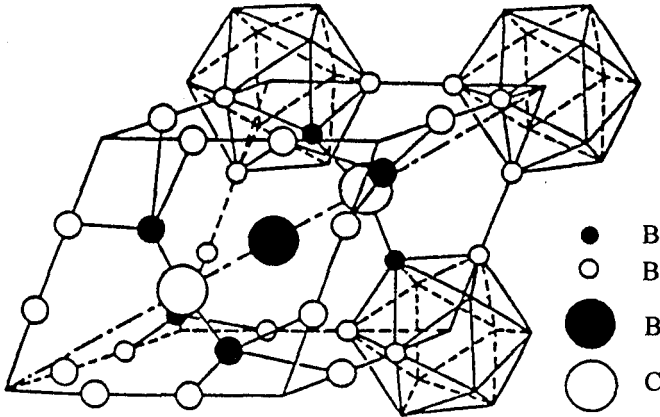
1955-1960 yılları arasında birbiriyle çelişen çok sayıda B-C faz diyagramları önerilmiştir [13, 14]. Daha sonraları Elliott [15] ve Kieffer [16] B_4C için geniş bir katı çözümlü aralığı (atomca (at.) % 8 - 20) , ve at. % 26 C ve $2400^{\circ}C$ 'de B_4C ile C arasında bir ötektik varsaymışlardır [16]. Thevenot'un [11] yaptığı çalışmalar da bu bulguları doğrulamaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Bor-karbon faz diyagramı [11]

2.6.2. Bor karbürün kristal yapısı

Bor karbürün kristal yapısı uzun zamandır bilinmektedir [17]. Rombohedral birim hücre, $B_{12}C_3$ formuna denk gelen 15 atom içermektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Bor karbürün kristal yapısı [11]

2.6.3. Bor karbür tozunun endüstriyel üretimi

2.6.3.1. Borik asidin karbon ile indirgenmesi

Bu süreç iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir [18].



Eşitlikler 2.8.a ve 2.8.b birleştirilerek,



elde edilir. Bu tepkime kuvvetli endotermiktir ($\Delta H = 1812 \text{ kJ/mol}$).

B₂O₃-C karışımından oluşan tuğlalar bir elektrik-ark ocağına yerleştirilmektedir. Fırının merkezinde, sıcaklık 2200°-2500°C'ye ulaşmakta ve az miktarda serbest karbon içeren B_{4,3}C kompozisyonuna yakın bir karbür oluşturmaktadır. Daha sonra, oluşan karbür istenilen tane boyutuna indirgenmek üzere parçalara kırılır ve öğütülür. Öğütme sırasında sisteme giren safsızlıklar ise asidik liç işlemi ile yok edilmektedir. Fırının dış kısımlarında sıcaklık daha az (2200°-1200°C) olduğundan tepkimeye girmemiş ürünler de içermektedir.

Stokiyometrik ve ince taneli (0.5 - 5 µm) B₄C üretmek için koruyucu bir atmosfer altında ve 1700°-1800°C'de grafit tüp fırını da kullanılabilen ancak bu durumda ark ergitmeye oranla verim daha düşük olmaktadır.

2.6.3.2. Grafit varlığında bor oksitini magnezyum ile indirgenmesi



Bu tepkime kuvvetli ekzotermiktir:

MgO, Mg-borürleri, ve tepkimeye girmemiş magnezyumu sistemden uzaklaştırmak için elde edilen ürün sülfürik asit, hidroklorik asit ya da sıcak su ile yıkanmaktadır. Bu yöntemle ince taneli (0.5- 5 µm) ve stokiyometrik karbür doğrudan üretilmektedir. Bor karbür içinde kalan grafit miktarı % 2 civarında olmakla beraber, istenildiğinde grafit içermeyen malzemeler de üretilmektedir [11].

2.6.4. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi

Yoğun malzeme üretmek üzere B₄C tozları sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve basınçsız sinterleme yöntemleri ile sinterlenebilirler.

2.6.4.1. Sıcak presleme

B₄C yüksek sertliğinden ötürü ancak elmas ya da kübik bor nitrid ile işlenebildiğinden, sıcak presleme endüstride sadece basit şekilli parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Vakum ya da inert bir ortamda yoğun malzemeler üretmek için tozun ince (< 2 µm) ve saf olması, sıcaklığın yüksek (2100°-2200°C) olması, basıncın 30-40 MPa mertebelerinde olması, ve 15-45 dakika boyunca grafit kalıplarda preslenmesi gerekmektedir. Yoğunluk, gözenek miktarı ve iç yapı sinterleme parametrelerine bağlıdır [19]. Sıcak presleme ile sinterlemede yoğunlaşma birbirini takip eden şu üç mekanizma ile gerçekleşmektedir: (i) tanelerin kendini tekrar düzenlemesi (düşük olan kapalı gözenek miktarı sabit kalmaktadır), (ii) plastik akış ile açık gözeneklerin kapanması ve (iii) sıcak preslemenin sonuna doğru latis difüzyonu ile kapalı gözeneklerin kapanması.

Borca zengin bileşiklerin sıcak presleme yöntemiyle sinterlenmesi oldukça güçtür. Grafit kalıptan numuneye doğru yoğun bir karbon yayılımı olmakta ve stokiyometri değişmektedir [20]. Koruma için tantal, molibden, tungsten gibi refrakter metalik folyolar kullanılabilir. Bor nitrid bariyerler kullanılarak, yoğun ve saf bor ya da borca zengin fazlar (B_{10,5}C ile B₄C arasında) grafit kalıplarda sıcak presleme yöntemi ile üretilebilmektedir [13, 21].

Karbonca zengin bor karbür en düşük viskoziteye sahiptir ve borca zengin bor karbüre kıyasla daha kolay sinterlenir [13, 22].

Bor karbürün sıcak presleme sıcaklığını düşürmek, oksidasyon ve ısıl şok dayanımını arttırmak ve tane büyümesini önleyerek mekanik özellikleri iyileştirmek için farklı ilaveler kullanılmaktadır. Bu ilaveler, (i) Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si ve Ti gibi saf metalleri, (ii) cam, BN, MgO, Al₂O₃, sodyum silikat + Mg(NO₃)₂ ve Fe₂O₃, etil-silikat, MgF₂ ya da AlF₃ gibi bileşikleri içermektedir [23].

2.6.4.2. Sıcak izostatik presleme

Bu teknik ile, yüksek yoğunluklu malzemeler daha düşük sıcaklıklarda ilaveler kullanılmaksızın üretilmektedir [24]. Bor karbürün fazla bor, karbon ya da azot varlığında, titanyum, zirkonyum veya cam kapsül içinde sıcak izostatik preslenmesi (1200°-1750°C, 690-2960 atm.), grafit yayını önlemektedir. Kapsül ile B₄C arasında, ergime noktası kapsül malzemesinin ergime noktasından yüksek olan bileşiklerin oluşmasıyla, kapsül malzemesinin B₄C ile etkileşimi engellenmektedir [25, 26].

2.6.4.3. Basıncsız sinterleme

Sıcak veya sıcak izostatik presleme, pahalı ve seri üretime uygun olmayan, kompleks şekillerin üretilmediği tekniklerdir. Bu yüzden, bor karbürlerin basıncsız sinterlenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Bor karbür, kovalent bağa, düşük plastisiteye, tane sınırı kaymasına karşı yüksek bir dirence sahiptir ve bütün bu etmenler basıncsız sinterleşmeyi güçleştirmektedir.

Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler kullanılmaksızın yoğun bir malzeme üretebilmek için, B₄C tercihen toz halinde, tane boyutunun mümkün olduğunca küçük (< 3 µm) ve sinterleme sıcaklığının (2250°-2280°C) bor karbürün ergime sıcaklığına (2300°-2350°C) yakın olması gerekmektedir [23, 27]. Sinterleme sırasında, yeniden kristalleşme 1800°C'de başlamakta ve 2000°C'nin üzerinde taneler hızla büyümeye başlamaktadır. Düşük ergime noktalı borürlerin oluşması ticari bor karbürün sinterleşmesini hızlandırır ve safsızlıklar sinterleşme sürecinde buharlaşarak sistemden uzaklaşırlar [28].

1800°C'nin altındaki sıcaklıklarda sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler olarak Cr, Co, Ni, cam, ve Al₂O₃ önerilmiş, ancak en fazla % 78 teorik yoğunluğa ulaşılabilmiştir [23, 27]. Daha yüksek sıcaklıklarda (2150°-2250°C) sinterleme için, sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler olarak Si, Al, Mg, TiB₂, CrB₂, SiC, Be₂C, SiC + Al [29], B + C [30], B + Si (at. % 20 Si'a kadar) [31, 32], W₂B₅ [33], TiB₂ + C [34] denenmiştir. Ancak, her ne kadar bu ilaveler ile yoğunlaşmada iyileşmeler olduysa da çok büyük tanelerin oluşması, mukavemetin düşük ve

safsızlık oranının yüksek olması nedeniyle, bu yöntemin üstün özelliklere sahip malzemelerin üretimi için yeterli olmadığı anlaşılmıştır [11].

Serbest grafit ilavesiyle, her ne kadar ince taneli B₄C seramikler basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilebilmiş ise de [27, 30, 35-39], hiçbiri ile % 100 yoğunluğa ulaşamamıştır. Örneğin, SiC oluşturan ve az miktarda da fenolik reçine içeren polikarbosilanın in-situ kalsinasyonu ile oluşan serbest grafit ilavesiyle elde edilen B₄C seramiklerin yoğunluğu en fazla % 92 olmuştur [27, 30, 40].

2.6.5. Bor karbürün kimyasal, mekanik ve fiziksel özellikleri

B₄C en kararlı bileşiklerden bir tanesidir. İnce B₄C tozları nemli ortamda yavaş bir şekilde oksitlenirler; oksijen ve nem miktarı zamanla artmakta ve B₂O₃, HBO₃ ya da H₃BO₃ gibi fazlar toz yüzeyinde oluşmaktadır [41].

Sıcak preslenmiş numunelerin oksidasyonu, oksitleyici bir ortamda 600°C'de başlamakta ve soğuma sırasında çatlayan şeffaf ince bir B₂O₃ tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. 1200°C'ye kadar oksitlenme kinetiği iyonların oksit tabakasındaki yayılımı nedeniyle yavaştır [42, 43].

Monolitik bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.8'de verilmektedir.

Çizelge 2.8. Bor karbürün mekanik ve fiziksel özellikleri [11, 44]

Elastik modül	E (GPa)	360-460
Tokluk	K _{1c} (MPa√m)	2.9-3.7
Sertlik	H (Knoop)	2900
Poisson oranı	ν	0.14-0.22
Termal genişleme katsayısı	α	$= 5.73 \times 10^{-6} K^{-1}$
Yoğunluk	ρ (gr/cm ³)	2.50-2.52

Sıcak preslenmiş ya da sinterlenmiş bor karbürün hemen hemen bütün mekanik özellikleri safsızlıkların oranına (özellikle Al, Si, C) ve dağılımına, gözenek miktarına ve tane boyutuna bağlıdır [11]. Literatürde [11], bor karbürün mukavemeti 300-500 MPa arasında verilmektedir. Ayrıca, serbest karbonu bağlamak üzere ilave edilen bor atomlarının mukavemeti arttırdığı ve bor karbür katı çözeltilisindeki karbon miktarı arttıkça mukavemetin arttığı gözlenmiştir [11].

B_4C , inert ve oksitleyici ortamlarda oda sıcaklığındaki mukavemet değerini $1100^{\circ}C$ 'ye kadar koruyabilmektedir [44]. Ancak, özellikle oksitleyici bir ortamda $1200^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen yüksek oksidasyondan dolayı (B_2O_3 oluşumu) mukavemet tümüyle yitirilmektedir [42]. Si ve Al ilaveleri ile bor karbürlerin oksidasyon direnci iyileştirilebilmiş ve böylelikle $1400^{\circ}C$ 'ye kadar göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılabilmektedir [45].

Özetlenecek olursa, monolitik bor karbürün basınçsız olarak ve sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilavelerin yokluğunda sinterlenmesi güçtür. Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler kullanılarak bile % 100 yoğun olan bir malzeme elde edilememektedir. Sıcak izostatik presleme ise pahalı bir yöntemdir. Dolayısıyla sıcak presleme, sinterlenmesi zor malzemeler için en yaygın olarak kullanılan yoğunlaştırma yöntemidir. Ancak, sıcak presleme basınçsız sinterlemeye göre hem pahalı hem de basit şekilli parçalar ile sınırlıdır.

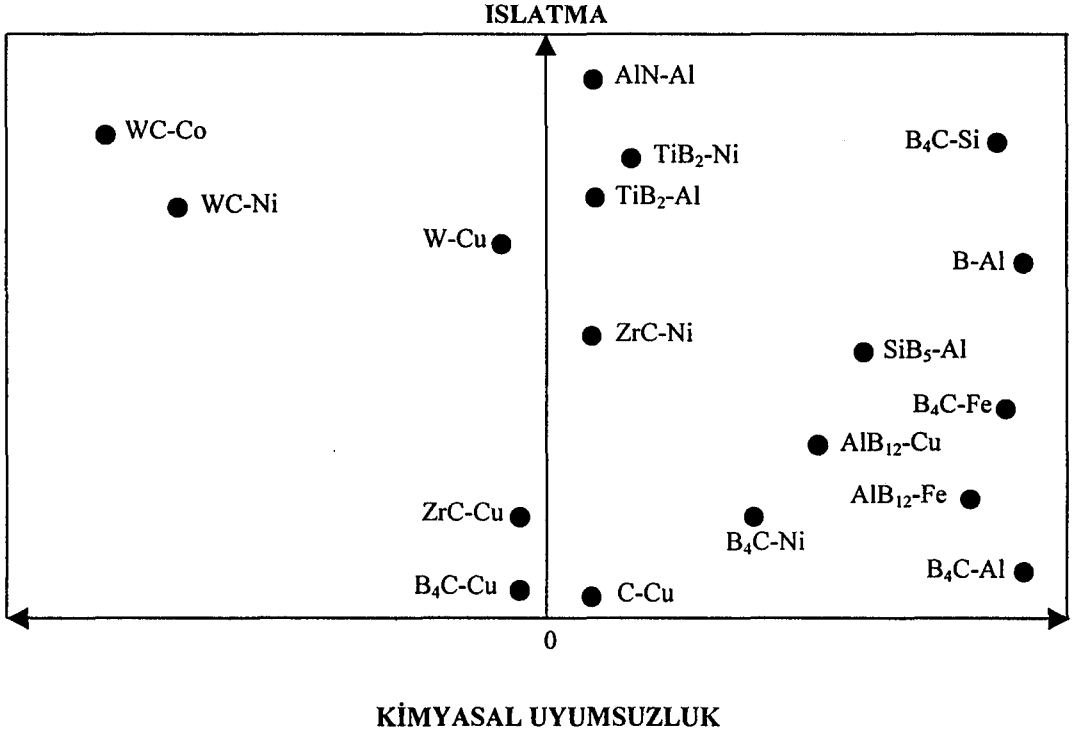
2.7. Seramik-Metal Kompozitler

Bor karbür gibi kovalent bağlı monolitik malzemelerin yoğunlaştırılmasında yaşanan zorluklar ve/veya üretim maliyetinin yüksek oluşu ve düşük tokluğu, kompozit yaklaşımının gelişmesine ön ayak olmuştur.

Bu bölümde, ilk önce, ıslatma yoluyla üretilmiş olan seramik-metal sistemler genel olarak sınıflandırılmakta, arkasından B_4C -Al sisteminde literatürde yer alan üretim yöntemleri kapsamlı olarak ele alınmaktadır.

2.7.1. Seramik-metal kompozitlerinin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması

Pyzik ve arkadaşları [46] tarafından, literatürde yer alan seramik metal sistemlere ait verileri derlemek suretiyle, seramik metal kompozitlerin yoğunlaştırılmasına ilişkin bir süreç haritası oluşturulmuştur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Seramik metal kompozitlerin ıslatma özelliklerine göre sınıflandırılması [46]

Bu haritanın sıfır noktasında seramik-metal kompozitler hem ıslatmayan özelliktedir (yani temas açısı 90 dereceden büyüktür), hem de kimyasal uyum içindedir ki bunun sayesinde fazlar kimyasal tepkimeye girmeksizin uzun süreler boyunca temas halinde bulunabilmektedir. Temas açısı geniş bir sıcaklık aralığında 90 derecenin üstünde olan sistemler için B_4C/Cu ve C/Cu sistemleri tipik örneklerdir (Şekil 2.9).

Haritanın sıfır noktasından y-ekseni boyunca yukarı gidildiğinde sıcaklığa bağlı olarak daha iyi ıslatma özelliğine ancak aynı zamanda düşük çözünürlüğe sahip seramik-metal sistemler görülmektedir. Bunlar arasında TiB_2/Ni , TiB_2/Al ve AlN/Al sistemleri sayılabilir. Sıfır koordinatlarının hemen yanı başında yer alan sistemlerde, teorik yoğunluğa yakın değerlere ulaşmak çok zordur ve bu nedenle de hacimce % 40-50 arasında metale gereksinim duyulmaktadır.

Yatay eksen boyunca sağa veya sola doğru gidildiğinde katı seramik fazın sıvı metal içerisindeki çözünürlüğü değişmektedir. Diyagramın sağ ile sol yarısı arasındaki temel fark oluşan tepkime ürünlerinin kimyasal bileşimindedir. Diyagramın sol tarafında yer alan sistemlerde, metal seramiği çözmektedir.

Ancak, çökelen fazların kimyası başlangıç bileşenlerin kimyasına benzerdir veya tamamen eşdeğerdir. Oluşan sıvı faz metal fazının çözünürlük sınırına bağlı olup, takviye edilen metal faz miktarının birkaç katı kadar olabilmektedir. Buna karşın, diyagramın sağ tarafında yer alan sistemlerde, başlangıç bileşenlerinin kompozisyonundan farklı kompozisyonlara sahip ikili ve üçlü fazların oluşması söz konusudur. Ayrıca, bu sistemlerde sıvı faz miktarı takviye edilen metal miktarından daha azdır ve bazı durumlarda sıvı fazın tamamı tüketilmektedir.

Seramik-metal sisteminin, diyagramın sol üst köşesine yakınlığı oranında az miktarda bir metal ile yüksek yoğunluklara çıkılması kolaylaşmaktadır. Örneğin, WC/Co, WC/Fe ya da TiC-Ni/Mo sistemlerinde % 2-10 metal ile teorik yoğunluğa ulaşılabilir. Y-ekseninin daha üst bölgelerinde sağa doğru yer alan kompozisyonlarda tam yoğunluğa erişilebilmesi için genellikle hacimce % 20-30 arasında metale ihtiyaç vardır. Kimyasal uyum içinde olan seramik-metal sistemlerin avantajı malzeme kompozisyonunu fazla değiştirmeksizin ıslatmanın mümkün olmasından ileri gelmektedir.

Seramik-metal sisteminin, diyagramın sağ alt köşesine yakınlığı oranında yüksek yoğunluklara çıkılması, özellikle hacimce % 60'tan daha fazla seramik içeren sistemlerde zorlaşmaktadır.

2.7.2. Bor karbür -alüminyum kompozitlerinin üretim yöntemleri

Seramik metal kompozitlerin üretim sürecinde karşılaşılan temel zorluklar şunlardır [47]: (i) başlangıç bileşenlerin reaktivitesinden ötürü oksit tabakası oluşumu ve/veya metalin tüketilmesi sonucu bazı istenmeyen fazların oluşumu; (ii) metalin seramik bileşeni ıslatmaması.

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 [47].

Tam yoğunluğa ulaşıldıktan sonra meydana gelen kimyasal tepkimeler ise faydalı olabilir, çünkü sertlik ve aşınma direnci gibi bazı özellikler, istenen oranda seramik fazların kontrollü olarak gelişmesine olanak verilerek iyileştirilebilir.

Özellikle seramik bileşenin yüksek sertlik ve yüksek aşınma özelliklerinden yararlanmak amacıyla, yüksek bir seramik bileşen oranına sahip bir kompozit istendiğinde, tam yoğunlaşmayı sağlamak çok güçleşmektedir. Örneğin, B_4C -Al gibi reaktif bir sistemde metal, seramik malzemeyi ıslatacak bir sıcaklığa ulaştığında, B_4C ile Al arasındaki kimyasal tepkimeler nedeniyle tam yoğunluğa ulaşmış bir malzeme elde etmek çok güçtür. Ama eğer bu tepkimelerin önüne geçilebilirse, sıvı metal gözenekli bir seramik bünyenin gözeneklerinin tamamını doldurur ve % 100 yoğun bir malzeme üretilebilir [47].

B_4C -Al kompozitlerinin üretim yöntemlerini iki ana başlık altında toplayabiliriz: (i) B_4C ve Al toz karışımlarının sinterlenmesi ve (ii) sıvı Al'un gözenekli B_4C altlığına emdirilmesi.

2.7.2.1. Bor karbür ve alüminyum toz karışımlarının sinterlenmesi

Bu grupta yer alan üretim yöntemleri arasında sıcak presleme, şok sıkıştırma ve reaktif sıvı faz sinterlemesi yöntemleri yer almaktadır.

Sıcak presleme yönteminde [48], B_4C -Al toz karışımı, karışımın ergime sıcaklığının % 10-15 altında olan bir ön sinterleme sıcaklığına ısıtılmaktadır. Ardından, tercihen halen sıcak halde bulunan süngerimsi gözenekli yapı, 500 MPa civarında bir basınç altında bir açıklıktan geçirilerek haddelenmektedir. Basınç uygulaması ile seramikten daha düşük bir ergime sıcaklığına sahip olan metal akmaya başlamakta ve seramik taneler arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Ancak Schwarzkopf'un [48] geliştirdiği bu yöntem ile üretilen kompozitler sıcaklık kontrolünün yetersiz olması nedeniyle güvenilir bir şekilde tam yoğunluğa ulaşmamakta ya da homojen bir yapıda olmamaktadır. Ayrıca, haddeleme ve presleme basamağı nedeniyle, bu yöntem basit şekilli kompozitlerin üretimi ile sınırlıdır. Karmaşık şekilli B_4C -Al kompozitlerin üretiminde başlangıç tozları ile önce homojen bir çamur karışımı elde edilmektedir. Daha sonra bu çamur karışımı yaş bünyeyi elde etmek üzere,

örneğin uygun bir kalıba dökülmektedir ve suyu giderilmektedir. Son olarak, yaş bünye yüksek sıcaklıklara ısıtılarak yoğunlaştırılmaktadır. Ancak, üretilen kompozitlerin yoğunluğunun teorik yoğunluğun çok altında olduğu saptanmıştır [48].

Araştırmacılar, yüksek basınç uygulamasıyla kompozit yoğunluğunun daha da arttırılabileceğini, ancak birkaç yüz MPa'lık basınçların bir çok seramik-metal sistemi için tam yoğunluğa ulaşmak için yeterli olamayacağını kısa sürede fark etmişlerdir [49]. Bunun sonucunda ilgi, şok sıkıştırma yöntemlerine odaklanmıştır. Şok sıkıştırma yöntemlerinde bir kaç bin MPa'lık bir basınç, seramik-metal kompozitlere saliseler içinde uygulanmaktadır. Örneğin McKenna ve arkadaşları [50], B₄C-Al bünyeyi bir sıvı ile çevrelemekte ve bu sıvıyı şok sıkıştırmaya maruz bırakmaktadırlar. Bu sayede bünyeye 350-400 MPa'lık bir basınç homojen bir şekilde uygulanmaktadır. Brite ve arkadaşları [51] uranyum oksit ya da uranyum nitrür tozları ile tungsten, nikel ve demir gibi metal tozlarından elde edilen karışımları, tozlar arasında herhangi bir kimyasal tepkimeye yer vermeyecek şekilde bir sıcaklığa ısıtmaktadırlar. Ardından, seramik-metal kompozitlere 1750-2750 MPa'lık bir basınç 2-6 salise gibi çok kısa bir süre içinde uygulanmaktadır. Zernow ve arkadaşlarının [52] kullandıkları şok sıkıştırma yönteminde, bünyeye ani bir basma kuvveti uygulanmaktadır. Bunun sonucunda, bünyede birkaç bin derece Kelvin mertebelerinde adiyabatik bir sıcaklık artışı meydana gelmektedir.

Ancak bütün bu şok sıkıştırma yöntemleri birkaç nedenden ötürü başarısız olmuştur. Süreç sıcaklıklarının kontrolü zor olduğu için, meydana gelen büyük sıcaklık artışlarından ötürü istenmeyen fazların oluşumu önlenememiştir [49]. Ayrıca, üretilen kompozitler küçük boyutlar ile sınırlı olmuştur ve uygulanan yüksek basınç, çoğunlukla kompozitlerin çatlamasına yol açmıştır. Bunun neticesinde, daha homojen özellikte kompozitler üretebilmek için daha düşük basınçlı yüksek sıcaklık presleme yöntemlerine yönelinmiştir. Örneğin Lichti ve arkadaşları [53], seramik-metal karışımını 925°-2200°C aralıklarında ısıtmışlar ve 150-850 MPa'da izostatik olarak preslemişlerdir. Nyce [54], bir metali önce sinterleme sıcaklığının % 10-20 altında kalan bir sıcaklığa ısıtmakta ve bünyeyi yoğunlaştırmak üzere arkasından 5-15 MPa'lık bir basınç uygulamaktadır.

Uygulanan basınç nedeniyle bünyede sınırlı oranda bir sıcaklık artışı oluşmakta ve geriye kalan gözeneklerin kapanmasına yardımcı olan az miktarda sıvı oluşmaktadır. Böylelikle, neredeyse tam yoğunluğa ulaşmış kompozitler üretilmektedir. Ani sıcaklık artışı nedeniyle, bünyenin 5-10 dakika gibi kısa bir süre için sinterleme sıcaklığına ulaştığı ve böylece, ürün özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek tane büyümesinin önüne büyük oranda geçildiği söylenmektedir.

Göreceli olarak, düşük basınçlı süreçlerde nispeten daha yüksek sıcaklıklara çıkılmakta ve sürecin süresine bağlı olarak da, uyumlu olmayan sistemlerde (reaktif seramik-metal sistemlerde) çok sayıda yeni fazlar oluşmaktadır ki bu fazların varlığı ürün kalitesini kötü yönde etkileyebilmektedir.

Pyzik ve arkadaşları [49] şu üç noktanın önemini farkına vararak farklı bir yöntem geliştirmişlerdir: (i) seramik-metal karışımının ya da bünyenin sıvı metal fazı oluşturacak bir sıcaklığa ısıtılması, (ii) ısıtma ile birlikte sıvı metali seramik tanelerin arasına itecek ve istenmeyen seramik fazların oluşmasını sağlayan sıcaklıklara çıkılmasını önleyecek şekilde sisteme yeterince yüksek bir dış basıncın uygulanması ve (iii) her bir seramik-metal sistem için seramik tanelerin arasındaki gözenekleri dolduracak miktarda metalin kullanılması. Bu yöntem ile, hem nihai ürünün kimyası başlangıç bileşenlerin kimyası ile benzerlik göstermekte, hem de seramik fazların tane boyutu başlangıç tozlarının boyutuna yakın değerlerde seyretmektedir. Elde edilen kompozitlerin yoğunluğu genellikle başlangıç tozlarının teorik yoğunluğunun % 95'inin üzerindedir. Ayrıca, metal faz isteğe bağlı olarak süreklilik arz edebilir ya da etmeyebilir. Daha önceki yöntemlerden farklı olarak, süreç koşulları nihai ürünün özelliklerini olumsuz etkileyen fazların oluşumunu engelleyecek, fakat aynı zamanda sıvı metalin seramik taneler arasındaki boşluklara akmasına izin verecek şekilde ayarlanmaktadır. Ayrıca, yeni seramik fazların oluşması istendiği takdirde, hem bu fazların oluşum kinetiği hem de hangi fazın oluşacağı kontrol edilebilmektedir.

Bu yöntemde, yoğunlaştırmanın ilk aşamasında homojen bir seramik-metal toz karışımı elde edilmekte ve bu karışım daha sonra metalin akmaya başladığı sıcaklığa yakın ama altında olan bir T_1 sıcaklığına ısıtılmaktadır. Bu T_1 sıcaklığı, kullanılan metal tozun oksitlenme derecesine bağlı olarak saf metalin ergime

noktasının üzerinde olabilir. İkinci aşamada, karışımın paketlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlayacak büyüklükte bir basınç uygulanmakta ve bunun neticesinde preslenmiş kompakta, metal bileşenin ergime sıcaklığına veya ergime sıcaklığının üstüne çıkılmasını sağlayan bir sıcaklık artışı yaratılmaktadır. Böylelikle kompakt, bu T_2 sıcaklığında daha da yoğunlaşarak gözeneklerden neredeyse tamamen arındırılmakta ve teorik yoğunluğa yakın bir yoğunluğa erişmektedir. T_2 sıcaklığı, hem mutlak değer, hem de süre bakımından seramik ile metal arasında gelişebilecek istenmeyen tepkimelerin oluşmasına izin vermeyecek şekilde ayarlanmaktadır.

Presleme basıncı (≥ 410 MPa), kompakta 10° - 200°C arasında bir sıcaklık artışını çok hızlı meydana getirecek şekilde uygulanmaktadır (saniyede ≥ 30 - 1750 MPa). Bu basınç değeri, yoğunlaşmayı geliştirecek kadar yüksektir ve karışımın seramik ile metal arasında istenmeyen tepkimelere yol açabilecek sıcaklıklardaki kalma süresini asgari düzeyde tutan bir değerdir.

T_1 sıcaklığının seçimi çok kritiktir. Presleme aşamasındaki basınç uygulaması nedeniyle meydana gelen sıcaklık artışının, istenmeyen bazı tepkimelere yol açmaması güvence altına alınmalıdır. Mevcut kompozisyon ve basınç değeri için, basınç uygulaması sonucu meydana gelmesi istenen sıcaklık artışı ise, bileşenlerin ve sistemin termodinamik ve fiziksel özelliklerinden faydalanılarak hesaplanmaktadır. Buradan da T_1 sıcaklığı bulunmaktadır.

Diğer taraftan, yoğunlaşma sürecinde etkin olduğu düşünülen süreçlere daha fazla odaklanılmıştır. Örneğin Halverson ve arkadaşları [55], bir çok seramik-metal sistemde kompoziti yeterince bir sıcaklığa ısıtıp düşük temas açısına sahip bir sıvı metal faz oluşturarak, yoğunlaşmanın iyileştirilebileceğini belirtmektedir. Bu oluşuma ıslatma denilmektedir ve bu durumda sistemin kapilarite kriteri de yerine getirilmiş olmaktadır. Halverson ve arkadaşlarının çalışmalarında [55], seramik bileşenin sıvı Al metali tarafından ıslatıldığı 1180° - 1200°C sıcaklık aralığında kompozit karışımını sinterlemek suretiyle, tam yoğunluğa ulaşmış B_4C -Al kompozitleri tariflenmektedir. Ancak, bu kompozitler başlangıç bileşenlerden farklı olan çok sayıda fazlar içermektedir. Bunlar arasında kompozitin bazı mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek AlB_2 , Al_4BC , $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, AlB_{12} ve Al_4C_3 fazları yer almaktadır. Bu arzu edilmeyen

fazların oluşumu, sinterleme sıcaklığında B₄C ile Al arasındaki uyumsuzluktan ve başlangıç bileşenlerin tepkime hızının yoğunlaşma sürecinin ilerleme hızından daha yüksek olmasından ileri gelmektedir.

2.7.2.2. Sıvı alüminyumun gözenekli bor karbür altlığına emdirilmesi

Gazza ve arkadaşlarının [56] geliştirdiği bu yöntemde sıvı Al alaşımı herhangi bir işleme tabi tutulmamış gözenekli B₄C seramik bünyeye sızdırılmakta ancak silisyumun sisteme ıslatıcı olarak ilave edilmesi gerekmektedir; saf Al, B₄C bünyeyi ıslatamamaktadır. Bunun yanısıra tam yoğunluğa da bu yöntem ile ulaşılamamaktadır.

Pyzik ve Aksay [57] bir çok seramik-metal sistemin yüksek sıcaklıklarda (özellikle de ıslatmanın meydana geldiği sıcaklıklardaki) tepkimeye girme eğiliminde olduğuna işaret etmektedir. Pyzik ve Aksay [57] temel olarak B₄C ve Al içeren, ve Halverson ve arkadaşlarının [55] çalışmasında gözlemlenen çok sayıdaki yeni seramik fazların oluşumunun büyük oranda engellendiği kompozitler üretmişlerdir. Pyzik ve Aksay'ın [57] geliştirdiği süreçte, B₄C ile Al arasındaki kimyasal tepkime kinetiği, B₄C'ü 2100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlemek suretiyle yavaşlatılmaktadır. Örneğin, önce gözenekli bir B₄C yaş bünye elde edilmekte, 2100°C'de sinterlenmekte ve 1150°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta ve vakum altında Al, bu bünyeye emdirilmektedir. Her ne kadar bu yöntem ile tepkime hızı bir miktar kontrol edilebilse de, istenmeyen bazı seramik fazların oluşumu engellenememektedir.

Halverson ve arkadaşlarının [55, 58] geliştirdiği yöntemlerin üstünlüğü (her ne kadar kimyasal tepkime kinetiğinin ve nihai ürün özelliklerinin kontrolü zor da olsa) farklı özelliklere sahip çeşitli B-C-Al fazların oluşumuna olanak sağlamasıdır. Ancak bu yöntemler, toz halindeki seramik fazın paketlenme verimliliğindeki sınırlamadan ötürü nihai ürünlerdeki B₄C oranını pratik açıdan azami yaklaşık % 66 ile sınırlamaktadır.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerle üretilen B₄C-Al kompozitlerini iki ana grupta toplamak mümkündür. Birinci grupta yer alan B₄C-Al kompozitler, yüksek reaktivite nedeniyle B-C-Al fazları oluşturup, düşük (< hacimce % 70) bir seramik

oranına sahiptir. İkinci grupta yer alan B_4C -Al kompozitler ise düşük bir reaktiviteye sahip olup, yüksek bir seramik oranına ($>$ hacimce % 70) sahiptir [47].

Yukarıdaki yöntemlerle üretilen B_4C -Al kompozitlerin zayıf yönlerinden hareketle, seramik oranı hacimce % 70'in üzerinde olan, tam yoğunluğa ulaşmış ve emdirme sürecinin ardından yapılabilecek ısı işlemlerle, faydalı olabilecek yeni seramik fazların, kontrollü olarak oluşmasına izin verecek kadar bir reaktiviteyi muhafaza eden seramik-metal kompozitlerin üretilmesi arzulan bir olaydır.

Bunun için Pyzik ve Nilsson'un [47] kullandığı yöntemde, tane boyut dağılımı tercihen 0.1 ile 10 μm arasında olan ince seramik tozu ya kuru olarak karıştırılmakta ya da bir sıvı içerisinde dağıtılmakta ve arkasından gözenekli yaş bünneyi oluşturmak üzere preslenmektedir. Daha sonra yaş bünne, seramik oranını % 70'in üzerine çıkarmak üzere sinterlenmektedir. Seramik faz B_4C ise sinterleme işlemi 2000°C civarında ya da üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Ardından, sinterlenmiş gözenekli bünne seçilen metal faz ile temas ettirilmekte ve bünne-metal sistemi en az metalin ergime sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Çalışılan sistem B_4C -Al sistemi ise, gözenekli bünne yaklaşık olarak 1100°C'nin altındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır ki bu sıcaklık aşağı yukarı Al'un B_4C 'ü ıslatmaya başladığı sıcaklıktır. Daha sonra, sıvı metalin gözenekli bünneye itilmesi için sisteme 200 MPa'nın üzerinde bir basınç uygulanmaktadır ve % 97'ye varan yoğunlukta kompozit elde edilmektedir.

Elde edilen B_4C -Al kompozitler B_4C bakımından zengin (hacimce $>$ % 70) olup istenen oranda tepkimeye girmemiş metal içermekte ve az miktarda da B-C-Al fazlarını içermektedir. Bu yöntem ile üretilen kompozitler halen kontrol edilebilir bir reaktiviteye sahip olduklarından, istendiğinde ısı işlem yoluyla B-C-Al fazları bakımından zengin bir ürüne dönüştürülme potansiyeline de sahip olmaktadır.

Pyzik ve arkadaşlarının [59] geliştirdiği bir diğer yöntemde, B_4C tozu grafitten yoksun bir ortamda, 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, tercihen 1400°-1550°C arasında, bir pasifleştirme ön işlemine tabi tutulmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda topaklanma gözlemlendiğinden ve B_4C taneleri boyun vermeye

başladığından, 1550°C'nin üzerine çıkılması sakıncalı olmaktadır. Bu sıcaklıklardaki öğütme süreleri ise yaklaşık 15 dakika ile 4 saat, tercihen yaklaşık 1-2 saat arasında değişmektedir. 1350°-1800°C arasında pasifleştirilmiş bor karbürün Al ile olan reaktivitesi, pasifleştirme işlemine tabi tutulmamış bir B₄C bünye-Al arasındaki reaktiviteye oranla çok farklı olmaktadır. Pasifleştirme sıcaklığı 1300°C'den 1400°C'ye çıkartıldığında, tepkimeye girmemiş Al miktarı artarken eşzamanlı olarak kimyasal tepkime kinetiğinde hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. 1400°C ile 1800°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan pasifleştirmede ise tepkimeye girmeyen Al miktarının nispeten sabit kaldığı gözlenmiştir.

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçlarına göre, B₄C pasifleştirildiğinde B₄C yüzeyindeki karbon oranı 1900°C'ye kadar aşağı yukarı sabit kalırken, 1900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızla artmaktadır.

Pyzik ve Aksay'ın [57] yaptığı bir başka çalışmada, B₄C tozu, B₄C'ün Al ile reaktivitesini azaltmak üzere, serbest karbon varlığında ve 1800°-2250°C arasında bir ısı pasifleştirme işleminden geçirilmektedir. 1800°C'nin altındaki sıcaklıklarda karbonun B₄C ile tepkimeye girmediği ve dolayısıyla da B₄C tozunun yüzeyinde bir değişiklik yaratmadığına inanılmaktadır. Böylece, B₄C ile tepkimeye girmemiş olan serbest karbonun, emdirme sürecinde Al alaşımı ile tepkimeye girerek ve su ile reaktivitesi yüksek olan Al₄C₃ oluşturarak mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği sanılmaktadır.

Pyzik ve arkadaşlarının [59] geliştirdiği yöntemde ise, pasifleştirme serbest karbon olmaksızın gerçekleştirildiğinden, aynı şartlar altında daha saf ve normal atmosferik nemin varlığında bile hidrolize olan Al₄C₃'ü oluşturma eğilimi çok daha düşük olan gözenekli seramik bünyeler üretilebilmektedir. 1250°-1800°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan ısı işlemlerde B₄C'ün yüzeyindeki karbon miktarının fazla değişmemesine rağmen, B₄C yüzey bor miktarının değiştiği yine XPS ile tespit edilmiştir. Pasifleştirme sıcaklığı 1300°C'den 1400°C'ye çıkartıldığında, bor miktarı hızla düşmektedir. Sıcaklık 1600°C'ye çıkartıldığında yüzey bor miktarı sabitleşmekte ve 1800°C'de bor miktarı yavaş bir şekilde azalmaktadır. 2000°C'nin üzerinde bu azalma daha da yavaşlamaktadır.

Özel bir x-ışınları tekniği ile (near extended x-ray absorption fine structure (NEXAFS)) B_4C yüzeyinde iki farklı borun mevcut olduğu saptanmıştır. (B3') diye adlandırılan bor, (B3)'e oranla daha reaktiftir. 1250° - $1400^{\circ}C$ arasında pasifleştirilen bünyeler hem (B3') hem de (B3) içerirken, $1400^{\circ}C$ 'nin üzerinde bor neredeyse tamamen (B3) şeklinde bulunmaktadır.

Pasifleştirme ile B_4C ile Al alaşımı arasındaki reaktivite azalmakta ve B_4C ile Al arasındaki tepkimeler neticesinde oluşan fazların tane boyutu değişmektedir. Pasifleştirmenin yapılmadığı ya da pasifleştirmenin $1250^{\circ}C$ 'nin altında yapıldığı durumlarda ortalama B_4C tane boyutu $3 \mu m$ olan bir sistemde AlB_2 ve Al_4BC kümelerinin boyutu ortalama $50-100 \mu m$ 'ye kadar çıkabilmektedir. Özellikle Al_4BC tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları büyük kümeler, B_4C ya da Al'a oranla daha kırılğan olmasından ötürü mukavemet ve kırılma tokluğu gibi malzeme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. $1300^{\circ}C$ 'de bir saati aşan bir ısıl işlem ile Al_4BC tane boyutu $5 \mu m$ 'un altına kadar inebilmekte ve buna bağlı olarak da mukavemet ve tokluk değerleri artmaktadır. Pasifleştirme sıcaklığı $1400^{\circ}C$ 'yi ve ısıl işlem süresi 5 saati aşmadığı sürece iri taneli fazlar oluşmadığından yüksek mukavemet ($600-700 MPa$) ve tokluk değerleri ($6-8 MPa\sqrt{m}$) korunabilmektedir. Aksi takdirde, Al_4BC tanelerinin uzayarak in-situ bir toklaştırma etkisi yarattığı düşünülmektedir. 1750° - $1800^{\circ}C$ 'ye kadar Al_4BC tanelerinin aspekt oranı artan sıcaklık ile artmaktadır. $1800^{\circ}C$ 'nin üzerinde ise yine büyük kümelerin oluşumu başlamaktadır.

Özetlenecek olursa, 1350° - $1800^{\circ}C$ arasında pasifleştirilmiş bir bünye hem daha düşük sıcaklıklarda, hem de daha hızlı olarak metal ile emdirilebilmekte ve aynı zamanda tepkime ürünlerinin miktarını ve şeklini kontrol edebilme imkanını sunmaktadır. Emdirme işlemi ise, çok miktarda Al_4C_3 oluşumu nedeniyle tercihen $1200^{\circ}C$ 'nin altında bir sıcaklıkta yapılmaktadır.

B_4C -Al kompozit üretiminde kullanılan bir başka yöntem de, çeşitli yöntemlerle şekillendirilmiş ve kimyasal ön işlemden geçmiş B_4C , bor ya da borür başlangıç bileşenlerin kısmi yoğunlaştırılmasıyla meydana gelen süngerimsi bir seramik bünyeye ergimiş reaktif bir metalin emdirilmesidir [58].

Bu yöntemin kilit noktası, başlangıç bileşenlerin yüzey kimyasının denetimidir. Emdirme mekanizması, başlangıç bileşenlerin yüzeyindeki arzu edilmeyen fazlar (oksitler ve/veya stokiometrik eksiklikler) tarafından engellendiği durumlarda, bu fazları ya kimyasal olarak dönüştürerek ya da kimyasal olarak dönüştürdükten sonra düşük sıcaklıklarda kalsinasyon yoluyla süreç açısından elverişli fazlara çevirerek mümkündür. Başlangıç bileşenlerin yüzeyini kimyasal olarak kontrol ederek, emdirme yöntemiyle % 100 yoğunluğa ulaşmak mümkün olabilmektedir. Burada, kenetlenmemiş bir morfoloji yaratmak, yani, seramik tanelerin birbirine kaynaşmadığı ve tercihen metal tarafından kuşatıldığı bir yapı elde etmek esastır. Isıl modifikasyon yöntemi ise, yüksek sıcaklık sinterlemesinin bir sonucu olarak birbirine kenetlenmiş bir morfoloji yaratmaktadır.

Kimyasal modifikasyon yöntemine dayanan emdirme sürecinin üstünlüğü, kademeli bir iç yapının (kompozitte bir ya da daha fazla yönde değişken metal miktarı) üretimine izin vermesinden ileri gelmektedir. Kademeli bir iç yapıya sahip malzemelerin üretimi, B_4C başlangıç bileşenlerine kimyasal modifikasyon süreci uygulandıktan sonra, B_4C bünyenin kontrollü alçı dökümü ile gerçekleştirilebilir. Alçı döküm yönteminde, B_4C başlangıç tanecikleri geçici olarak sıvı bir ortamda asılı halde bulunurlar. Elektrostatik, sterik ya da elektrosterik (elektrostatik ve sterik yöntemlerin birlikte kullanılması) yöntemler kullanılarak, tanecikler arasındaki kuvvetleri kontrol etmek suretiyle, taneciklerin dağıtılmış olarak kalmalarına ya da topaklanmalarına izin verilebilir. B_4C başlangıç tozlarının kontrollü “polimodal” boyut dağılımı, dökülen B_4C bünyesindeki gözeneklerin kontrollü olarak üretilmesine olanak sağlamaktadır. Böylece, % 10-80 arasında hacimsel boşluklar içeren dökümler elde edilebilmektedir [58]. Daha alışılagelmiş şekillendirme yöntemleri ise, soğuk presleme, ılık presleme (örneğin, bağlayıcı faz ile enjeksiyon kalıplama), plazma spray kaplama, yanma sentezi, sıcak presleme, sıcak-izostatik presleme yöntemleridir.

B_4C başlangıç bileşenlerinin kimyasal modifikasyonu, başlangıç bileşenlerin uygun kimyasal çözeltilere daldırılmasını içermektedir. B_4C -çözelti arayüzeyinde oluşan tepkime ürünlerinin B:C oranı, ilk baştaki başlangıç

bileşenlerin B:C oranından stokiometrik olarak farklıdır. Temelde, yüzeydeki B:C oranındaki bu farklılık tepkime kinetiğini engellemektedir ve/veya emilme sürecindeki yoğunlaşma kinetiğini teşvik etmektedir. Önemli olan, B₄C başlangıç bileşenlerin yığınsal kimyasının denetiminden ziyade onların yüzey kimyasının denetimidir. Tane boyutu ne kadar küçük olursa, tozun yüzey alanı o oranda yüksek olur ve dolayısıyla da yüzey özelliklerinin proses üzerindeki etkisi o oranda artar [58].

Her B₄C başlangıç bileşeninin yüzeyinde bir bor oksit (B₂O₃) tabakası mevcuttur. Bazen, B₂O₃ hidrate halinde (B₂O₃×H₂O) var olabilir. Atmosferde nemin varlığı B₂O₃ yüzeyinin bir kısmını veya tamamını borik aside (BH₃O₃) dönüştürür. Eğer emdirme öncesinde B₄C bünyeyi hazırlamak için B₂O₃ ve/veya BH₃O₃ ile kirletilmiş B₄C başlangıç bileşenleri kullanılırsa, o zaman iki nedenden ötürü metal-bünye arayüzeyindeki yüzey kimyası emdirme sürecine engelleyici yönde etki yapacaktır: (i) yüzeyde yüksek oranda B₂O₃ ve/veya BH₃O₃ bulunması, 450°C'nin üzerine çıkıldığında altlıktaki gözenekleri dolduran bir sıvı faz oluşturacaktır ve sıvı metalin emilmesini engelleyecektir, (ii) yüzeyde düşük oranda B₂O₃ ve/veya BH₃O₃ bulunması, 450°C'nin üzerine çıkıldığında ergitici işlevi gören bir sıvı faz oluşturacak bu da B₄C ve Al arayüzeyindeki kimyasal tepkimelerin artmasına neden olacaktır. Bu durum ise, tepkime kinetiğini yoğunlaşma (emilme) kinetiğine kıyasla daha hızlı bir şekilde ivmelendirecektir. Böylelikle, oluşan ara fazlar % 100 yoğunluğa ulaşmadan önce iç yapıyı kalıntı gözeneklerle kilitleyecektir [58].

Özetle, presleme teknikleri ile seramik-metal kompozitleri yoğunlaştırma çabaları, özellikle de kimyasal uyumsuzluk içinde olan ve ıslatmayan seramik-metal sistemleri için güvenilir bir şekilde tam yoğunlaştırılmış kompozitler oluşturmada başarısız olmuştur. Yüksek sıcaklıklara çıkılmasını gerektiren presleme yöntemlerinde ürün özelliklerinin öngörülebilirliği zayıftır. Halverson ve arkadaşları [55] yüksek sıcaklık süreçleri ile seramiğin metal tarafından ıslatılmasının gerekliliğini belirtmektedir. Ancak, bu yüksek sıcaklıklarda kimyasal uyumsuzluk içinde olan bileşenler, tepkimeye girerek metal fazın hızlı bir şekilde tüketilmesine ve istenmeyen bazı yeni seramik fazların oluşmasına sebebiyet vermektedir. Pyzik ve arkadaşlarının [49] geliştirdiği süreç ile çok

sayıda yeni seramik fazlar oluşmaksızın ıslatma için elverişli koşullar sağlansa da, seramik fazın ıslatma sũreci ˆncesinde ayrı bir sũrece tabi tutulması gerekmektedir.

3. ISLATMA

Gözenekli bir seramik altlığa sıvı metal emdirme yöntemi ile seramik-metal kompozitlerin üretilebilmesi için, sıvı metalin seramik fazı ıslatması mutlaka sağlanmalıdır. Bu nedenle bu bölümde ıslatma konusu ele alınmaktadır.

Islatmayı, reaktif olmayan ve reaktif ıslatma olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Reaktif olmayan, yani arayüzeydeki kütle aktarımı çok sınırlı olan ve arayüzey enerjilerine ihmal edilebilir bir etkisi olan katı/sıvı sistemlerdeki ıslatma kinetiği Bölüm 3.1'de ele alınmaktadır. Reaktif sistemlerdeki ıslatma kinetiği ise Bölüm 3.2'de tartışılmaktadır.

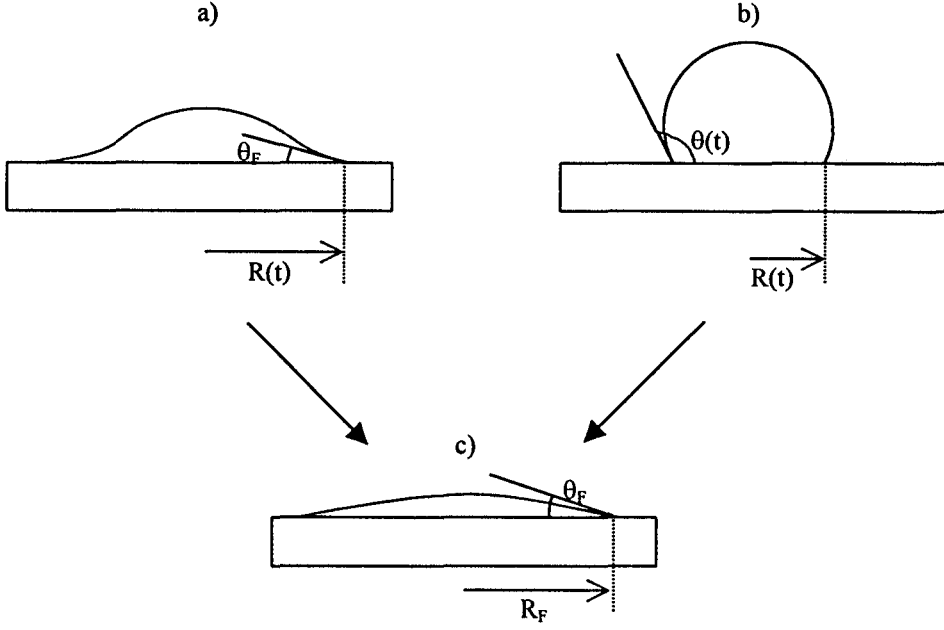
3.1 Reaktif Olmayan Islatma

Reaktif olmayan metal/metal sistemlerinde, sıcaklığın yayılma kinetiği üzerindeki nispeten zayıf etkisi yaygın bir durum gibi görünmektedir [60]. Ani yayılmada, yani herhangi bir dış kuvvetin yokluğunda, yüksek viskoziteye ($\eta > 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) sahip ve mm boyutlarındaki metalik sıvılar için, yayılma süresi 10^2 saniyenin üzerinde olmaktadır. Ayrıca, tüm yayılma süreci boyunca damla küresel şeklini muhafaza etmektedir ki bu bütün zamanlarda damla içindeki basınçların dengede olduğunu göstermektedir. Düşük viskoziteli ($\eta \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) metalik sıvılar için yayılma daha kısa süreli (10^{-2} - 10^{-1} saniye) olup başlangıç yayılma hızı için alt sınır 1m/sn civarındadır [60].

Reaktif olmayan sistemlerin yayılma modellemelerinde genellikle, yerçekimi kuvvetini ihmal edebilmek için, son derece düzgün bir altlık ve küçük bir damladan oluşan konfigürasyon benimsenmektedir.

Dış kuvvetlerin yokluğunda (yerçekimi kuvveti dahil), yayılma esnasında eylemsizlik ve viskoz kuvvetlerinin göreceli etkinliğine bağlı olarak iki farklı konfigürasyon mümkündür. Birinci durumda (Şekil 3.1 (a)), damla küresel değildir ve anlık makroskopik temas açısı ($\theta(t)$) nihai denge temas açısına (θ_F) hızlı bir şekilde yaklaşmaktadır. Yayılma sürecinde, damlanın temas yarıçapı (R) artarken, üçlü kesişme çizgisindeki konfigürasyon neredeyse hiç değişmemektedir. Yayılma hızı, maddenin yığınsal sıvıdan üçlü kesişme çizgisine doğru olan hareket hızına bağlıdır. Bu mekanizmanın itici gücü kapiler basınç

farklıdır. İkinci durumda (Şekil 3.1 (b)), damla neredeyse küreseldir ancak hem θ açısı hem de R zamana bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 3.1. Reaktif olmayan bir sıvı/katı sistemindeki hareketsiz bir damlanın yayılmasına ilişkin modeller [60]: (a) eylemsizlik kuvveti ile yayılma, (b) viskoz yayılma ve (c) denge durumu

Şekil 3.1 (a)'daki konfigürasyonun, yüksek üçlü kesişme çizgisi hızlarına izin veren düşük viskoziteli sıvılara uygulanabileceği düşünülmektedir. Bu tür sıvılarda θ açısı, θ_F değerine yaklaşırken yayılma, damlanın küresel olmayan şeklini almasına da neden olan eylemsizlik kuvvetlerince denetlenmektedir ($t \ll t_F$; t_F sabit bir damla temas yarıçapı için gerekli olan süre).

Şekil 3.1 (b)'deki konfigürasyon ise, viskoz direnç kontrollü yayılmaya tekabül etmektedir. Bu durumda ıslatmanın itici gücü (f_d), üçlü kesişme çizgisinin yanlara doğru uzaması sonucu, sistemin arayüzey enerjilerinde meydana gelen değişim (F_s) tarafından belirlenmektedir.

$$f_d = -dF_s/dx = \sigma_{kg} - \sigma_{ks} - \sigma_{sg} \cos \theta(t) = \sigma_{sg} [\cos \theta_d - \theta(t)] \quad (3.1)$$

Burada,

σ_{kg} , katı-gaz yüzey enerjisini, σ_{ks} , katı-sıvı yüzey enerjisini, σ_{sg} , sıvı-gaz yüzey enerjisini, θ_d , denge temas açısını ve $\theta(t)$, herhangi bir t zamanındaki temas açısını göstermektedir.

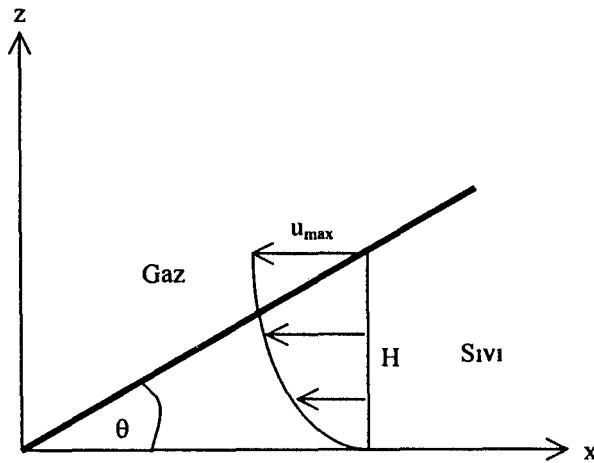
Üçlü kesişme çizgisi ilerlerken, yüzey kuvvetlerince birim zaman ve üçlü kesişme çizgisinin birim uzunluğu başına yapılan iş (W_d),

$$W_d = U \cdot f_d \quad (3.2)$$

olur. Burada, U üçlü kesişme çizgisinin hızıdır ve $U = dR/dt$ 'dir.

Hareketsiz bir damlanın viskoz yayılmasına ilişkin değişik modeller geliştirilmiştir [61-64]. Her ne kadar yaklaşımlarında bir takım farklılıklar olsa da hepsi damlayı iki bölgeye ayırmaktadır: (i) viskoz akış sonucu gerçekleşen enerji kaybının ihmal edilebileceği ve akışkanın kolay hareket edebildiği yığınsal sıvı bölgesi ve (ii) tipik genişliği 0.1 mm olan üçlü kesişme çizgisinin yakınlarındaki makroskopik kenar bölgesi.

Viskoz yayılma, analitik olması nedeniyle de Gennes'in [63] modeli kapsamında ele alınacaktır. Bu modelde, damla kenarı bölgesinde bulunan akışkanın arayüze paralel yöndeki hızının (u), arayüzey ($z = 0$ noktasında $u = 0$) ile damla yüzeyi ($u = u_{max}$) arasında parabolik olarak değiştiği kabul edilmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Viskoz yayılma: üçlü kesişme noktasının yakınındaki kenar bölgedeki akışkan hız profili [63]

Üçlü kesişme çizgisinden belli bir uzaklıkta olan akışkanın ortalama hızı (\bar{u}) yaklaşık olarak üçlü kesişme çizgisinin hızına (U) eşit alınabilir. Belli bir x için, H yüksekliğindeki bir sıvı kolonun integrali alınır, viskoz kayıp $3\eta U^2/H$ olur ve $x = x_{\min}$ ile $x = x_{\max}$ aralığında, sıvının kenar bölgesindeki toplam kayıp,

$$E_k = (3\eta U^2/\tan\theta) * \ln |x_{\max}/x_{\min}| \quad (3.3)$$

olur. Burada x_{\max} , damlanın makroskopik boyutuna bağlı olan bir mesafedir ($x_{\max} \approx R$) ve $x_{\min} \neq 0$.

Herhangi bir zaman diliminde kapiler kuvvetlerce yapılan işin (W_d) sürtünme ile kaybedilen enerjiye (E_k) eşit olduğu kabul edilirse, Eşitlikler 3.1 – 3.3 birleştirilerek,

$$(3\eta K_1/\sigma_{sg}) * U = \tan\theta(\cos\theta_F - \theta); \quad \theta < 90^\circ \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada, $K_1 = \ln |x_{\max}/x_{\min}| \approx 10$. Bu eşitliğe göre, bir sistemin anlık yayılma hızı (U), sadece üçlü kesişme çizgisinin konfigürasyonuna, diğer bir ifadeyle, anlık temas açısına bağlıdır. Eşitlik 3.4, U 'nun kuvvetli bir şekilde θ açısına bağlı olduğunu öngörmektedir. Bunun iki nedeni vardır: (i) ıslatmanın itici gücü θ açısı ile hızlı bir şekilde düşmektedir ve (ii) damla kenarındaki viskoz kayıplar θ açısı azaldıkça artmaktadır. Eşitlik 3.4'te $\tan \theta \approx \theta$ ($\theta < 45^\circ$ için hata oranı $< \% 10$) ve $\cos \theta \approx (1 - \theta^2/2)$ ($\theta \leq 45^\circ$ için hata oranı $< \% 2$) alınır,

$$(6\eta K_1/\sigma_{sg}) * U = \theta(\theta^2 - \theta_F) \quad (3.5)$$

elde edilir. $\theta_F = 0^\circ$ için, $U \propto \theta^3$. Eşitlik 3.5'te θ açısı yerine $4v/\pi R^3$ konursa, R 'nın zamanla değişimi elde edilir (v = damla hacmi). $\theta_F = 0^\circ$ için, Eşitlik 3.5'in R_0 ($t = 0$) ile R arasındaki integrali alınır,

$$R^{10} - R_0^{10} = A_1 t \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada, $A_1 \approx 3\sigma_{sg} v^3/\eta K_1 \approx 0.3\sigma_{sg} v^3/\eta$.

Ownby ve arkadaşlarının [65] deneysel verileri Tanner [61] ve de Gennes'in [63] geliştirdikleri bu kanunun geçerliliğini desteklemektedir.

Çizelge 3.1'de Sn/Mo sisteminde, farklı iki θ açısı ($\theta = 30^\circ$ ve $\theta = 65^\circ$) için üçlü kesişme çizgisinin Eşitlik 3.5 ile hesaplanan hızı deneysel olarak ölçülen hızı ile kıyaslanmaktadır.

Çizelge 3.1. Sn/Mo sisteminde, farklı iki θ için üçlü kesişme çizgisinin Eşitlik 3.5'e göre hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen U değerleri [53]

θ°	U_d (m/sn)*	U_h (m/sn)**
30	0.2	0.8
65	0.3	12

U_d : üçlü kesişme çizgisinin deneysel olarak ölçülen hızı

U_h : üçlü kesişme çizgisinin Eşitlik 3.5'e göre hesaplanan hızı

Bu verilere göre, modelin öngördüğü U, gerçek değerinden daima daha büyüktür ve $\theta = 65^\circ$ için, öngörü ile deneysel veriler arasında büyük bir fark olması, yayılmanın viskoz sürtünme mekanizması tarafından kontrol edilmediği anlamına gelmektedir. Viskoz sürtünme mekanizmasının dışında, etkin olabileceği düşünülen 3 mekanizma daha ileri sürülmüştür. Bunlar, (i) üçlü kesişme çizgisi yakınlarındaki k/s arayüzeyindeki atomların hareketine (kinetik bölge), (ii) eylemsizlik kuvvetine ve (iii) üçlü kesişme çizgisinde oluşturulan kenar bölgesinin hareketine dayanan mekanizmalardır.

i) Kinetik Bölge

İlk mekanizma, “kinetik” bölge olarak bilinen bölgeye tekabül etmektedir [66, 67] ve adsorpsiyon/desorpsiyon modeline [68] benzemektedir. Bu model, üçlü kesişme çizgisinin hareketinin, nihayetinde 3 faz bölgesinde meydana gelen atomik ya da moleküler olaylar tarafından belirlendiği hipotezine dayanmaktadır [69]. Bu süreç düşük viskoziteli sıvıların yayılmasının ilk evrelerinde, yani yüksek U- yüksek θ bölgesinde [66, 67] etkin olabilir. Ancak, yüksek sıcaklık sistemleri için, “kinetik” bölgenin etkinliğini destekleyen yeterli sayıda deneysel veri bulunmamaktadır [60].

ii) Eylemsizlik Bölgesi

Ergimiş metal gibi düşük viskoziteli sıvılar için, viskoz sürtünme modelinin geçerli olması, eylemsizlik kuvvetlerinin çok etkin olabilmesi nedeniyle şüphelidir. m_d kütesine sahip hareketsiz bir damla için, eylemsizlik kuvveti (f_{ey}),

$$f_{ey} = m_d(dU/dt) \quad (3.7)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. $\theta \ll 90^\circ$ için, üçlü kesişme çizgisinin birim uzunluğuna düşen damla kütlesi, $2\rho R^2\theta/3$ olur (ρ = sıvının yoğunluğu) ve üçlü kesişme çizgisinin ivmesi (dU/dt) Eşitlik 3.6'dan elde edilebilir.

$$f_v = 3\eta UK_1/\tan\theta \approx 3\eta UK_1/\theta \quad (3.8)$$

olduğundan,

$$f_{ey}/f_v = (0.24/K_1^2)(\rho\sigma_{sg}/\eta^2)\theta^5 R = c\theta^5 R \quad (3.9)$$

Tipik bir cam ($\sigma_{sg} = 0.5 \text{ J/m}^2$, $\rho = 0.5 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 10 \text{ Pa}\cdot\text{sn}$) için, $c = 0.06 \text{ m}^{-1}$. $\theta = 1$ radyan ve $R = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ alınırsa, $f_{ey}/f_v = 6 \times 10^{-5}$ olur; yani eylemsizlik kuvveti ihmal edilebilir (viskoz sürtünme baskındır). Tipik bir metal ($\sigma_{sg} = 1.0 \text{ J/m}^2$, $\rho = 1.0 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{sn}$) için, $c = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$. Aynı θ ve R değerleri için, $f_{ey}/f_v = 2 \times 10^4$ olur; yani viskoz sürtünme ihmal edilebilir (eylemsizlik kuvveti baskındır). Sıvı metaller için viskoz sürtünme ancak çok küçük θ değerlerinde önem kazanmaktadır ($\theta = 0.1$ radyan ve $R = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ için, $f_{ey}/f_v = 0.2$).

Bu analizlerin de gösterdiği gibi, neredeyse mükemmel ıslatma davranışı sergileyen sistemlerdeki sıvı metaller için, viskoz sürtünme ancak yayılmanın son evrelerinde önem kazanabilir. Yayılmanın ilk evrelerinde ise viskoz sürtünme, eylemsizlik kuvvetine nazaran ihmal edilebilir. Bu durumda konfigürasyon, Şekil 3.1.(a)'daki gibi olacaktır. Bu konfigürasyonda yerel denge üçlü kesişme

çizgisinde hemen oluşmakta ve yığınsal sıvı (bu bölgede kapiler basınç damla yarıçapı ile ters orantılıdır) ile üçlü kesişme çizgisi yakınlarındaki sıvı (bu bölgede kapiler basınç ≈ 0) arasındaki kapiler basınç farkı, akışkan hareketinin itici gücüdür. Joanny [70], başlangıç yarıçapı r_d olan bir damlanın kapiler enerjisinin kinetik enerjiye dönüştüğünü kabul ederek yayılma hızı için, Eşitlik 3.10 gereğince tipik değerler elde etmiştir:

$$U \approx (\sigma_{sg}/\rho r_d)^{1/2} \quad (3.10)$$

Tipik bir metal için ve $r_d = 1$ mm alınır, $U \approx 0.3$ m/sn olarak hesaplanır, ki bu değer viskoz sürtünme modelinin öngördüğü değere kıyasla, deneysel verilere çok daha yakındır (Çizelge 3.1).

iii) Kenar Bölgesi

“Yumuşak”, viskoelelastik altlıklar için yayılmayı, ıslatma kenarının yanlara doğru olan hareket hızı belirleyebilir. “Sert”, yüksek kohezyon-enerjili katılar için ise, üçlü kesişme çizgisindeki elastik deformasyon ihmal edilebilir ($\sim 10^{-2}$ nm) ve yayılma sürecini etkilemez. Ancak artan sıcaklık ile atomların artan hareket etme yeteneği, yüksek sıcaklıklarda ıslatma kenarının büyümesine katkıda bulunabilir.

Islatma kenarının yayılma kinetiğini etkileyebilmesi için, yayılma sırasındaki yüksekliği, altlığın yüzey pürüzlülüğüne oranla belirgin olmalıdır. Yayılma kinetiği çalışmalarında genellikle, tipik olarak ortalama yüzey pürüzlülüğü 10 nm olan parlatılmış altlıklar kullanılmaktadır. Dolayısıyla, ıslatma kenarının yayılma hızı üzerinde bir etkisi olabilmesi için $h > 10$ nm olmalıdır. Henüz büyümekte olan bir ıslatma kenarının etkisine girmemiş olan ve yanlara doğru büyüme hızı U olan bir üçlü kesişme çizgisinin, w genişliğinde bir ıslatma kenarı alanındaki kuluçka dönemi $t_w \approx h/U$ 'dur. Islatma kenar büyümesi ile damla yayılması süreçlerinin birbirleri ile etkileşime girmeleri için, kenar oluşum süresi $t_r < t_w$ olmalıdır. Ni için, $U^* = 20$ nm/sn'dir. Dolayısıyla, Ni'in (reaktif olmayan) yayılması ($U \approx 10^2-10^3$ mm/sn), t_r 'ye yaklaşmadığı sürece (U asimptotik olarak

sıfıra yaklaşmaktadır), ıslatma kenarı sürecinden etkilenemez. Ancak reaktif ıslatma özelliği olan bazı sistemlerde yayılma hızı $1-10^2 \mu\text{m/sn}$ mertebelerinde olduğundan, ıslatma kenarı prensip olarak yayılma kinetiğini etkileyebilir.

Küçük damlalar için yerçekimi ihmal edilebilir. Daha büyük damlalar için ise, yerçekimi yayılmayı iki farklı etki ile değiştirebilir: (i) sıfır yerçekimi durumuna göre, nihai damla temas yarıçapını (R_F) büyüterek ve (ii) ıslatma için gerekli olan itici gücü (f_d) artırarak:

$$f_d = -(dF/dx) - (dE_p/dx) \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.11'deki ikinci terim, yayılan damlanın potansiyel enerjisindeki düşüşü dikkate almaktadır.

Birinci etki (R_F), belli bir damla kütlesi için yayılma zamanını artırmaya çalışırken, ikincisi (f_d) ters yönde bir etki yapmaktadır.

3.2 Reaktif Islatma

3.2.1. Çözünme ile ıslatma

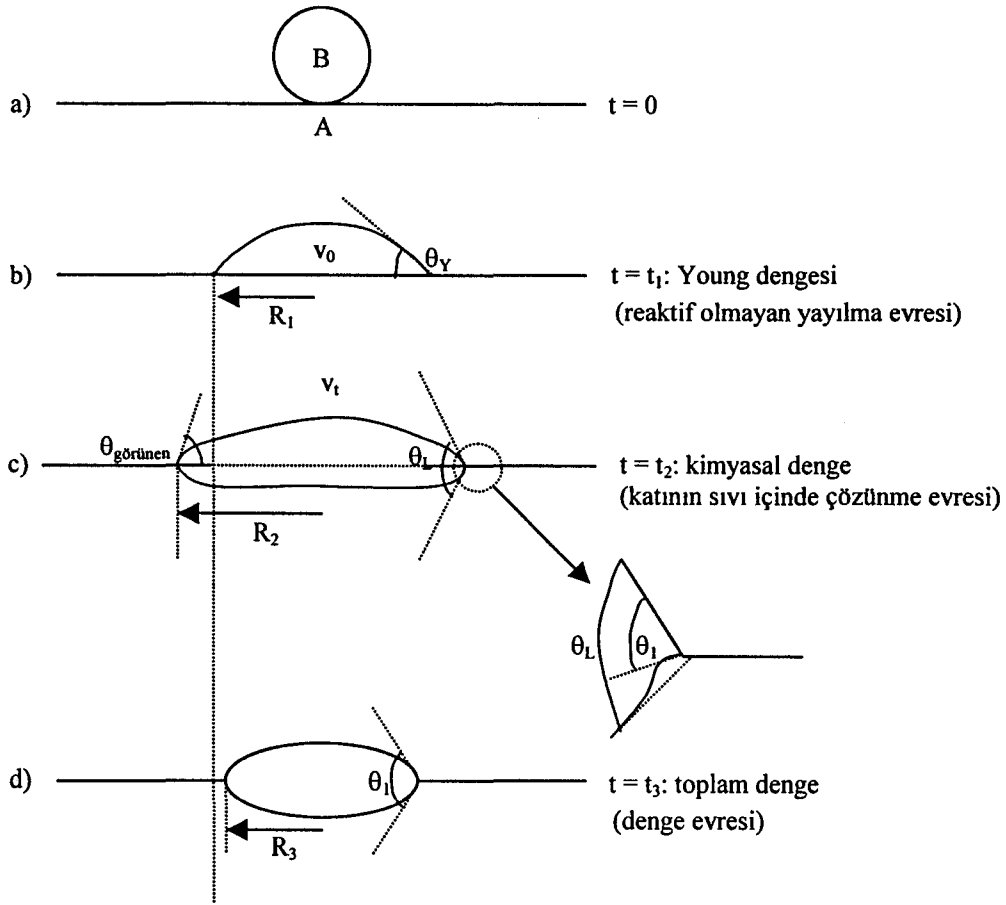
Çözünme ile ıslatmada iki uç durum söz konusudur. Birinci durumda, katının sıvı içinde çözünmesinin yüzey ve arayüzey enerjilerini (σ_{ks} ve σ_{sg}) pek değiştirmedeği varsayılırken (çözünme sadece üçlü kesişme çizgisinin geometrisini değiştirmektedir), ikinci durumda katıdaki yüzey-aktif varlıkların az miktarlarda çözünmesi ile arayüzey enerjilerinin değiştiği, ancak k/s arayüzeyinin neredeyse düz kaldığı, yani denge temas açısının Young eşitliği ile belirlendiği varsayılmaktadır.

3.2.1.1. Çözünmeye duyarsız σ_{sg} ve σ_{ks} değerleri

Warren ve arkadaşlarının [71] ve Yost ve O'Toole'un [72] geliştirdikleri modele göre, saf bir B metal damlası saf bir A metal katısının üzerine yerleştirildiğinde (Şekil 3.3 (a)), denge konumuna zaman dilimleri farklı olan üç aşamada ulaşmaktadır:

- (i) reaktif olmayan yayılma evresi. Bu evre çok kısa bir süre içinde gerçekleşmektedir (t_1). Bu aşamada çözünmenin makroskopik morfoloji üzerindeki etkisi ihmal edilebilir ve $t = t_1$ zamanındaki temas açısı sistemin Young temas açısına eşit olduğu kabul edilebilir (Şekil 3.3 (b)).
- (ii) Katının sıvı içinde çözünme evresi (Şekil 3.3 (c)). Çözünme, belli bir süre sonra makroskopik temas açısını etkiler. Bu aşamayı, k/s arayüzeyindeki sıvı ile yığınsal sıvı arasındaki derişiklik farkı nedeniyle yayılım süreci izler. Bu süreç sıvı fazın toplam hacmini artırır.
- (iii) k/s arayüzeyi denge evresi. Bu aşamada, bölgesel temas açısı (θ_L) denge temas açısına (θ_1) yaklaşırken, sıvının temas yarı çapı da R_3 değerine doğru küçülmektedir ($R_3 < R_1$) (Şekil 3.3 (d)). Bu şekil değişiminin itici gücü, k/s arayüzeyin kavisindeki değişimler nedeniyle, k/s arayüzeyinde meydana gelen derişiklik farkıdır. Ancak, bu derişiklik farkı çok küçük olduğundan, bu evrenin tamamlanması için tahmini süre bir kaç yıl olarak hesaplanmıştır [60].

Sonuç itibariyle, metal/metal sistemlerinde meydana gelen çözünme, temelde sıvı hacmini artırmak suretiyle, sıvı ile katı arasındaki temas alanını artırmaktadır. Yüzey-aktif etkilerin yokluğunda temas açısındaki artış sınırlıdır [60].



Şekil 3.3. Çözünme ile ıslatma modeli [71]

- Sistemin başlangıç konumu
- reaktif olmayan yayılma evresi
- katının sıvı içinde çözünme evresi
- denge evresi

A: saf bir metal katısı, B: saf bir metal damlası, v_0 : sıvı fazın ilk hacmi, v_t : sıvı fazın toplam hacmi, θ_1 : denge temas açısı, θ_L : yerel temas açısı, R: damlanın temas yarıçapı

3.2.1.2. Çözünmeye duyarlı σ_{sg} ve σ_{ks} değerleri

Yüzey-aktif bir cismin çözünmesi sonucunda ise, temas yarıçapında daha keskin artışlar beklenmektedir. Bunun neticesinde σ_{ks} ve/veya σ_{sg} değerleri, sıvı hacmindeki artış ihmal edilebilir dahi olsa düşmektedir. Örneğin, $\theta_Y = 40^\circ$ olan bir damla için σ_{sg} değerindeki % 30'luk bir düşüş R değerini iki kat artırır [60].

Laurent [73], reaktif olmayan durum için hesaplanan itici gücün çözünme ile değişimini incelemiştir. Çözünmenin, tepkime öncesi σ_{ks}^0 ve σ_{sg}^0 değerlerini etkilemediği durumda, ıslatma için itici güç,

$$f_d(t) = \sigma_{ks}^0 - (\sigma_{ks}^0 + \Delta\sigma(t) + \Delta G(t)) - \sigma_{ks}^0 \cos\theta(t) \quad (3.12)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada $\Delta\sigma(t) = \sigma_{ks}(t) - \sigma_{ks}^0$ tepkime sonucu σ_{ks} 'deki değişimi gösterirken, $\Delta G(t)$ arayüzeydeki çözünme tepkimesi sonucunda açığa çıkan Gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Üçlü kesişme çizgisinin hareketliliğinin, arayüzeydeki kütle aktarımına ve yığınsal sıvıdaki yayılım hızına oranla daha fazla olduğu varsayılırsa, üçlü kesişme çizgisinde kapiler denge durumu korunacağından $f_d(t) = 0$ olur. Dolayısıyla, anlık temas açısı,

$$\cos\theta(t) = \cos\theta^0 - \Delta\sigma(t)/\sigma_{ks}^0 - \Delta G(t)/\sigma_{ks}^0 \quad (3.13)$$

olur. Burada θ^0 , tepkimenin olmadığı durumdaki denge temas açısıdır.

Yukarıdaki eşitlikteki tepkime enerjisi terimi ($\Delta G(t)$) ilk olarak Aksay ve arkadaşları [74] tarafından hem çözünme tepkimeleri için hem de arayüzeyde yeni faz oluşumuna neden olan tepkimeler için önerilmiştir. Aksay ve arkadaşları [74], sıvı ile sıvının çevresindeki katı arasındaki tepkimenin ortaya çıkardığı enerjinin, ıslanabilirliği arttırdığını ileri sürmüşlerdir. Arayüzeydeki tepkime hızının, sıvının taze bir katı yüzeyi ile temas ettiği durumda azami değerine ulaşması nedeniyle, $\Delta G(t)$ teriminin özellikle temas aşamasının ilk evrelerinde baskın olacağını düşünmüşlerdir. Aksay ve arkadaşlarının [74] modelinde temas açısının önce bir minimum noktasından geçeceği ve arkasından tekrar yavaş yavaş artarak denge değerine yaklaşacağı öngörülmektedir. Ancak, reaktif çiftlere ilişkin elde bulunan veriler temas açısının zamanla monotonik olarak azalarak sabit bir değere ulaştığını göstermektedir [60]. Literatürdeki sistemler tekrar analiz edilerek [65], hem denge hem de dengede olmayan sistemlerde gözlemlenen farklı ıslatma davranışlarının, ΔG teriminin ıslatmanın itici gücüne olan katkısını dikkate almaksızın, üçlü kesişme çizgisindeki gerçek konfigürasyonu dikkate alan yüzey enerji modelleri geliştirilmiştir [75]. Buna göre Eşitlik 3.13'ün sağ tarafındaki son

terim, en azından zayıf ya da orta düzeyde bir tepkimeye girme eğilimine sahip olan sistemler için ihmal edilebilir. Dolayısıyla, 10^{-2} saniyenin üzerinde gerçekleşen temas açısındaki herhangi bir değişme, sistemin karakteristik arayüzey enerjilerindeki bir değişikliği yansıtmaktadır. Cu-Si/SiO₂ sistemi bu duruma bir örnektir [76]. Sistem, başlangıç temas açısı olan 135°'ye 0.04 saniye içinde ulaşırken, Si ile SiO₂ yüzeyi arasındaki etkileşim sonucu σ_{ks} 'daki değişim, temas açısının 200 saniye içinde yaklaşık 105°'ye düşmesine neden olmaktadır.

3.2.2. Üç boyutlu bileşiklerin oluşumu

Bu bölümde, katı tepkime ürünlerinden meydana gelen yoğun üç boyutlu tabakaların oluşmasına neden olan arayüzey tepkimeleri ele alınmaktadır. Tabaka kalınlığının damla boyutuna oranla ihmal edilebileceği ve yayılma esnasında cereyan eden arayüzey tepkimeleri her ne kadar egzotermik olabilse de, sıcaklığın sabit kaldığı varsayılmaktadır. Bu ikinci varsayım, “hareketsiz damla” deneyinde, en azından 100 $\mu\text{m}/\text{sn}$ altındaki yayılma hızları için makul iken, gözenekli bünye emiliminde de geçerli olması şüphelidir [77].

3.2.2.1. Reaktif ıslatmanın itici gücü

Son 20-30 yıldır reaktif ıslatma, $\Delta G(t)$ terimi ile açıklanmakta idi. Dolayısıyla da bir sistemdeki reaktivite ne kadar yüksek olursa, ıslatmanın da o oranda iyi olacağı sonucuna varılmıştır. Bu hipotezin sınanması için yakın zamanda [78, 79], $\Delta G(t)$ teriminin değiştirildiği ve yüzey enerjisi teriminin sabit tutulduğu deneyler yapılmıştır. CuPd-Ti/Al₂O₃ ve CuPd-Ti/SiO₂ sistemlerindeki ıslatma davranışı bu deneylere bir örnektir. Her iki sistemde Ti, altlık ile tepkimeye girerek arayüzeyde aynı fazı (Ti₂O₃) oluşturmasına rağmen, TiO₂ tabakasının kalınlığı ile ölçülen reaktivitenin iki sistemde çok farklı olduğu gözlenmiştir. Ancak bu farklılığa rağmen, her iki altlığın ıslanabilirliğinin neredeyse tamamen aynı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. CuPd-at % 15 Ti alaşımının 1200°C'de Al₂O₃ ve SiO₂ altlık ile yaptığı nihai temas açısı [78]

Altlık	Arayüzey tepkime ürünü	Kalınlık (µm)	θ _F (derece)
Al ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	0.5	34 ± 2
SiO ₂	Ti ₂ O ₃	10	36 ± 2

Bu ve diğer deneylerden [79-81] elde edilen sonuçlardan hareketle, reaktif sistemlerdeki ıslatma davranışının arayüzey tepkimelerinin yoğunluğundan ziyade üçlü kesişme çizgisindeki nihai arayüzey kimyası tarafından kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Burada, nihai temas açısını belirleyen arayüzey konfigürasyonunun tanımlanması kilit noktadır.

i) Tepkime ürünü altlıktan daha ıslanabilir ise

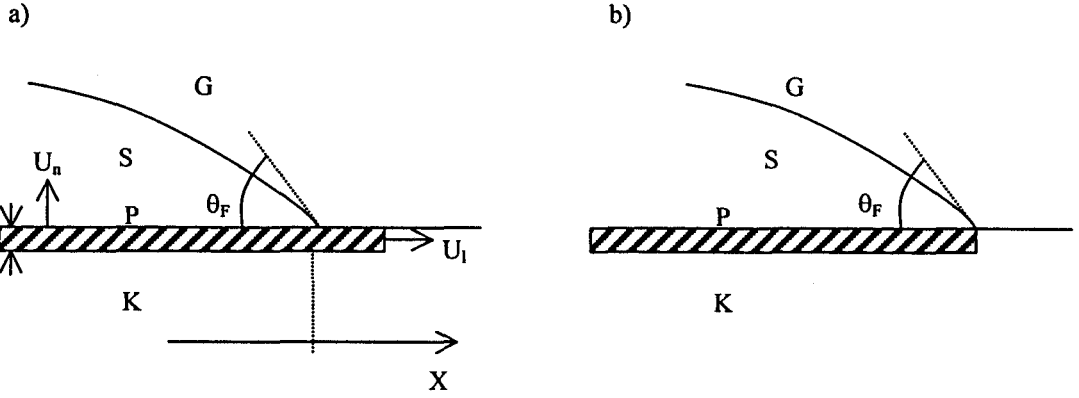
Nihai denge temas açısına ulaşıldığında, biri yarı kararlı ve diğer kararl olmak üzere iki farklı durum söz konusu olabilir. Kararlı konfigürasyonda (Şekil 3.4 (a)) tepkime ürünü tabakası P, K altlık malzemesini aşar. Bu durumda, θ_F, P/S/G sistemine uygulanan Young eşitliği ile ifade edilir:

$$\cos\theta_F = \cos\theta_P \approx (\sigma_{pg} - \sigma_{ps})/\sigma_{sg} \quad (3.14)$$

Yarı kararlı konfigürasyonda (Şekil 3.4 (b)) ise, tepkime ürünü tabakası damlanın köşesini aşmadığından, θ_F,

$$\cos\theta_F \approx \sigma_{kg} - (\sigma_{kp} + \sigma_{ps})/\sigma_{sg} \quad (3.15)$$

eşitliği ile ifade edilir.



Şekil 3.4. Denge temas açısına ulaşıldığında, reaktif sistemin k/s/g üçlü kesişme çizgisindeki olası konfigürasyonları [60].

- (a) kararlı konfigürasyon
(b) yarı kararlı konfigürasyon

P: tepkime ürünü tabakası, K: katı, S: sıvı, G: gaz, e: tepkime ürünü tabakasının kalınlığı, U_n : tepkime ürünü tabakasının sıvı metale doğru olan büyüme hızı, U_l : tepkime ürünü tabakasının yanıl büyümesi

Şekil 3.4 (b) ancak tepkime ürünü tabakasının P/S arayüzeyinin dışına taşması termodinamik engellerce bloke edildiğinde mümkün olabilir. Bunun için gerekli olan engelin ne büyüklükte olması gerektiği, tepkime ürünü tabakasında meydana gelen δx oranındaki bir yansal yayılımın üçlü kesişme çizgisinin birim uzunluğa düşen Gibbs enerjisindeki değişiminden hesaplanabilir [60]:

$$\delta G = \Delta G_v e \delta x + (\sigma_{pg} + \sigma_{pk} - \sigma_{kg}) \delta x = \Delta G_v e \delta x + \Delta \sigma \delta x \quad (3.16)$$

Burada ΔG_v , tepkimenin birim hacim tepkime ürünü tabakası başına düşen Gibbs enerjisidir. $d(\delta G)/d(\delta x) = 0$ alınırsa, kritik tabaka kalınlığı (e^*),

$$e^* = - \Delta \sigma / \Delta G_v \quad (3.17)$$

eşitliğinden elde edilmektedir. $e > e^*$ ise, tepkime ürünü tabakasının damla kenarını aşmasına karşı koyan termodinamik bir kuvvet bulunmaz iken, $e < e^*$ ise, sistem yarı kararlı konfigürasyon şeklini alır. $\Delta \sigma$ ve $|\Delta G_v|$ için, sırası ile 1 J/m^2 ve $10^9 - 10^{10} \text{ J/m}^3$ tipik değerler olarak alınırsa, e^* 1 nm civarında olur ki bu kadar

küçük bir e^* değerinin damlanın dışında tepkime ürünü oluşumu için gerçek anlamda bir engel teşkil etmesi düşünülemez. Üçlü kesişme çizgisinin yakınlarındaki tepkime ürünü tabakasının kalınlığı ölçüldüğünde [82] 20-30 nm ile 1-2 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Sonuçta, çok büyük ve gerçek olmayan $\Delta\sigma$ ve aşırı düşük ΔG_v değerleri dışında, tepkime ürünü tabakasının yanlara doğru yayılmasına karşı koyan bir termodinamik engelin bulunması pek olası görünmemektedir. Dolayısıyla, sistem bir kere kararlı konfigürasyonunu aldığı anda, tepkime ürünü tabakası hem damlanın içine doğru (tepkime ürünü tabakasından yayılım ile) hem de altlığın serbest yüzeyinden yanlara doğru (örneğin, buharlaşma/yoğuşma ya da yüzey yayılımı mekanizmaları ile) sürekli büyür. Bu büyüme sıvının derişikliğinde önemli bir değişiklik yaratmadığı sürece de θ_F aşağı yukarı sabit kalacaktır.

Eşitlik 3.14'ün geçerliliğini destekleyen bir örnek Au-Ti/Al₂O₃ sisteminin ıslatma davranışdır. Saf Au, Al₂O₃'yü ıslatmaz iken (1150°C'de $\theta_0 = 135^\circ$), Au-at % 6 Ti alaşımı arayüzeydeki Ti₂O₃ oluşumu nedeniyle Al₂O₃'ü ıslatmaktadır ($\theta = 69^\circ$) [83]. Au-at %6 Ti/Ti₂O₃ sisteminde Eşitlik 3.14 gereğince yaklaşık aynı temas açısı $\theta = 67^\circ$ olarak ölçülmüştür [84].

Böylece, reaktif bir sistemde arayüzeyde bir 3D bileşigi oluşursa, nihai temas açısı, tepkime ürününün sıvı faz ile yaptığı Young temas açısı tarafından iyi bir hassasiyetle verilmektedir. Eşitlik 3.1'de θ_F yerine θ_P konursa, reaktif ıslatma için itici güç,

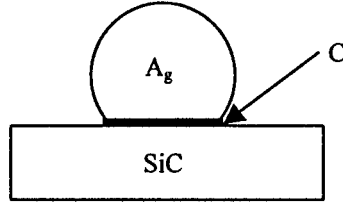
$$f_d(t) = \sigma_{sg}^0 - [\cos\theta_p - \cos\theta(t)]; \theta < \theta_0 \quad (3.18)$$

olmaktadır. Bu örneğın de gösterdiği gibi, $\theta_p < \theta_K$ ise, nihai θ açısını başlangıç altlığı (Al₂O₃) değil de tepkime ürünü (Ti₂O₃) belirlemektedir ($\theta_F \approx \theta_P$).

Ancak, yüzey pürüzlülüğü [85] ve sistemin s/g ile k/s enerjilerinde değişime neden olabilecek reaktif çözünen fazdaki sürekli derişiklik değişimleri [60] nedeniyle, gözlenen temas açısı ile Eşitlik 3.14'ten elde edilen θ_P arasında farklılıklar olabilir.

ii) Tepkime ürünü altlıktan daha az ıslanabilir ise

Bu gruba Ag/SiC sistemi örnek olarak verilebilir. SiC altlığın üzerine bir parça Ag yerleştirildiğinde ve sıcaklık metalin ergime sıcaklığının üstüne çıkartıldığında, θ açısı 120° 'ye yaklaşmaktadır. Ag-SiC arayüzeyi incelendiğinde nm mertebelerinde bir grafit oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.5). Ancak bu konfigürasyon kararlı olmadığından, sistemde meydana gelebilecek küçük bir hareketlilik bile (örneğin sıcaklığın artırılması Ag'ün grafit ile yaptığı θ açısında küçük, ancak Ag'ün yanlara (SiC'e) doğru yayılmasını sağlayacak kadar büyük bir düşüşe neden olur) sıvının taze SiC ile temas etmesine neden olabilir. Bunun sonunda, Ag/grafit arayüzeyinin Ag/SiC arayüzeyi ile yer değiştirmesi, sistemin yüzey enerjisini azalttığından, sıvı yanlara doğru yayılarak θ açısının 65° 'ye düşmesine yol açar. Ancak, bu sürecin hemen arkasından arayüzeyde bir grafit oluşum süreci devreye girdiğinden, meydana gelen ıslanmazlık durumu nedeniyle θ açısı tekrar 120° 'ye yükselmektedir [60].



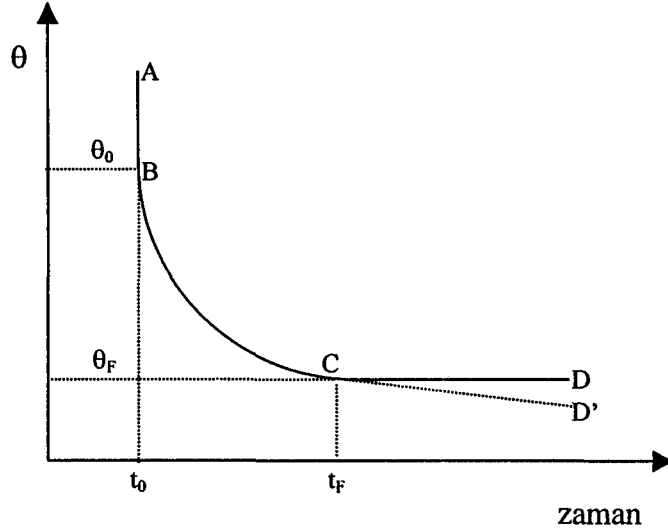
Şekil 3.5. SiC altlık üzerindeki Ag damlasının şematik gösterimi. Arayüzeydeki ıslanmaz tepkime ürünü (C) nedeniyle emilme süreci engellenmektedir [60]

Bu örneğin de gösterdiği gibi, $\theta_p > \theta_k$ ise, nihai θ açısını başlangıç altlığı (SiC) değil de tepkime ürünü (C) belirlemektedir ($\theta_f \approx \theta_p$). Aynı sonuç, $\theta_p < \theta_k$ durumu için bir önceki bölümde de elde edilmişti.

3.2.2.2. Reaktif ıslatmada yayılma kinetiği

θ temas açısının sabit sıcaklıkta zamana bağlı değişiminin genel hali Şekil 3.6'da verilmektedir. A-B dilimi, sistemin reaktif olmayan ıslatma basamağını temsil etmektedir. B-C diliminde, arayüzeyde yeni bileşik oluşumu nedeniyle θ açısı θ_0 değerinden θ_f değerine düşmektedir. Bazı hallerde CD

doğrusunda, sıvıdaki derişiklik değişimleri (örneğin buharlaşma veya katı ile karşılıklı yayınım ile) ya da katı yüzeyinde meydana gelen değişim (örneğin tane sınırında çukurlaşma ile (Şekil 3.3.c) nedeniyle bir kayma gözlenmektedir (CD').



Şekil 3.6. Arayüzeyde yeni bir bileşik oluşumlu reaktif ıslatmada temas açısının zamana bağlı değişimi [60]

Yayılma kinetiği incelenirken, A ve B'den oluşan bir AB katı çözeltisi alınmaktadır. Burada B reaktif olan bileşen ve A reaktif olmayan bileşendir. Ayrıca, tepkime ürününün başlangıç altlığına kıyasla daha iyi ıslanabilir olduğu varsayılmaktadır. Yayılma kinetiği, arayüzeyde meydana gelen tepkimeler ve yığınsal sıvıda meydana gelen kütle aktarımı süreçleri açısından ele alınmaktadır. Sıvı tepkime ürününü ıslattığından, sıvı üçlü keşişme çizgisinde daima tepkimeye girmemiş katı ile temas halindedir ya da onun çok yakınındadır. Bu nedenle de bu noktadaki tepkime hızı, üçlü keşişme çizgisinden uzaktaki arayüzeydeki tepkime hızına oranla 2-3 kat daha hızlıdır çünkü oradaki tepkime, katı tabakadan geçen yavaş bir yayınım süreci ile gerçekleşmektedir [85]. Diğer taraftan reaktivite, ıslanabilir bileşiği sağlaması nedeniyle ıslanmanın olmazsa olmaz koşuludur. $\theta = \theta_F$ olduğunda, sıvının yayılma süreci durmasına rağmen tepkime ürününün yanal uzaması devam etmektedir. Ancak, tepkime hattı ile sıvı kaynağı arasındaki mesafe gittikçe büyüdüğünden tepkime hızı kuvvetli bir şekilde azalmaktadır. Üçlü keşişme çizgisindeki tepkime hızına ve reaktif çözünenin yığınsal sıvıdan

üçlü kesişme çizgisine doğru olan yayılım hızına bağlı olarak, iki uç durum söz konusu olabilir:

i) Tepkime hızı kontrollü yayılma

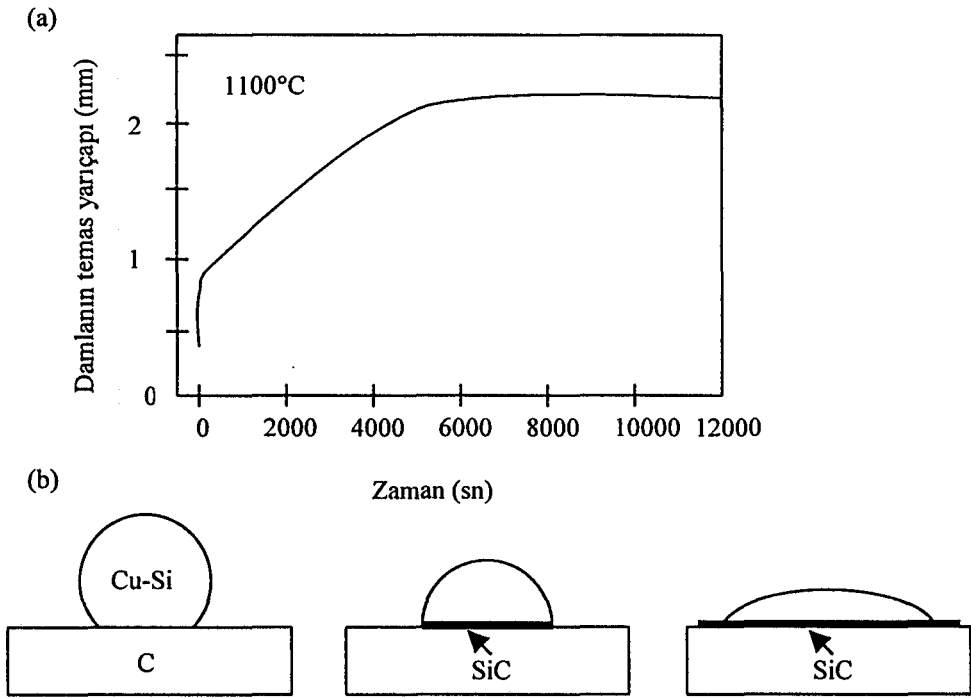
Bu durumda sıvı içindeki yayılım göreceli olarak hızlı demektir (sıvı, saf bir reaktif metal ise, yayılım gerekmemektedir). Şayet, tepkime yığınsal sıvının derişikliğini belirgin bir şekilde değiştirmez ise, yani üçlü kesişim çizgisindeki kimyasal kompozisyon zamandan bağımsız ise ve ıslatma sırasında üçlü kesişim noktasında kararlı bir durum oluşturulursa, o zaman tepkime hızı (U_r) ve dolayısı ile de üçlü kesişme çizgisinin hızı sabittir [85, 86]. M (metal) + K (katı) \rightarrow MK (tepkime ürünü) türü bir eşitlik için üçlü kesişme çizgisindeki kütle balansı yazılacak olursa,

$$dR/dt = U_r \cdot v_m^P = K_2 \cdot v_m^P \cdot \exp(-\Delta G^*/RT) \cdot (a_B - a_B^{eq}) \quad (3.19)$$

elde edilir. Burada, v_m^P tepkime ürününün molar hacmi, a_B reaktif bileşenin aktivitesi, a_B^{eq} başlangıç altlık (K) ve tepkime ürünü ile dengede olan sıvının içindeki reaktif çözünenin aktivitesi, ΔG^* tepkimenin aktivasyon Gibbs enerjisi ve K_2 bir sabittir.

Tepkime hızı kontrollü yayılmaya örnek Cu-Si/C sistemidir [86]. Bu sistemde, arayüzeyde oluşan (Si derişikliği > at. % 15 ise) 20-30 nm kalınlığındaki SiC tepkime ürünü tabakası ıslanmayı teşvik etmektedir. Bu sistemdeki başlangıç temas açısı $\theta_0 = 160^\circ$ dir. Daha sonra, damlanın yarıçapı zamanla ilk önce parabolik olarak artmakta ve üçlü kesişme çizgisinde kararlı bir konfigürasyon oluşturmaktadır (Şekil 3.7 (a)). Bunun neticesinde, hem tepkime hızı hem de üçlü kesişme çizgisinin hızı aşağı yukarı sabitleşmektedir. İlk aşamada, k/s arayüzeyinin yeterince tepkime ürünü ile kaplanmaması nedeniyle, sabit hızda ilerleyen bir büyümenin olmadığı varsayılmaktadır. İkinci aşamada ise, makroskopik ve gözlenen temas açısı kapiler kuvvet dengesi tarafından ziyade, sıvı hacmi ile tepkime ürünü tabakasının yarıçapı tarafından belirlenmektedir (Şekil 3.7 (b) orta). Sıvının ilerlemesi, üçlü kesişme çizgisinin önündeki ıslanmayan grafit yüzeyi tarafından engellenmektedir. Böylece yayılma,

ancak ıslanabilir SiC tabakasının yanlara doğru büyümesi ile mümkün olabilir. Bu büyüme, makroskopik temas açısı SiC altlık üzerindeki sıvının denge temas açısına eşitleninceye dek sürecektir ($\approx 40^\circ$). Bu noktadan sonra damla yarıçapı aşağı yukarı sabit kalırken, sıvının ötesinde tepkime ürünü tabakası genişlemeye yavaş bir şekilde devam etmektedir. Ancak bu tanımlamada tepkime ürünü tabakasının sadece üçlü kesişme çizgisinin yakınlarında oluştuğu varsayıldığı için, üçlü kesişme çizgisinin ötesinde (reaktif bileşenler buraya buharlaşma/yoğuşma ya da gaz fazında yayılım ile ya da her iki mekanizma ile taşınabilir) oluşan bir tepkimenin olası etkisi dikkate alınmamaktadır.

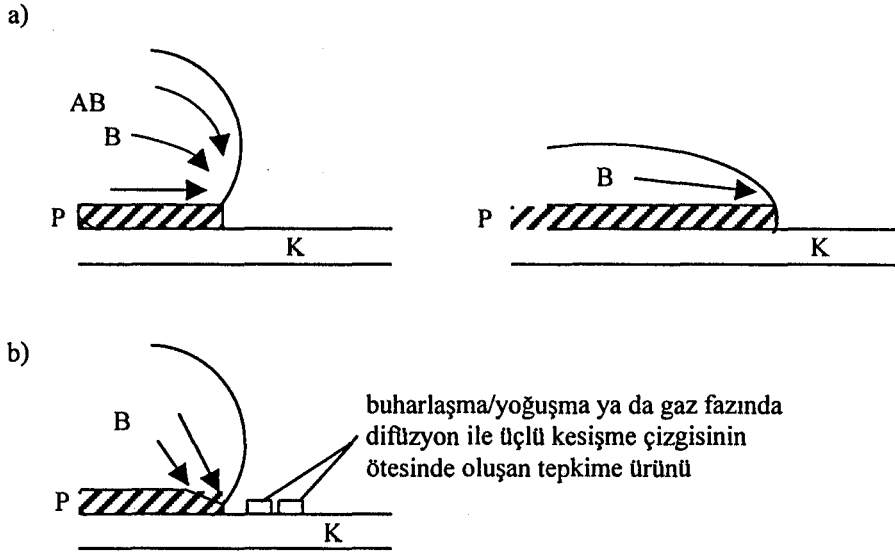


Şekil 3.7. (a) Grafit altlık üzerindeki Cu-at % 40 Si alaşımının yayılma kinetiği
 (b) arayüzeylerin yayılma evrelerindeki şematik gösterimi (sırasıyla soldan sağa) başlangıç konumu, doğrusal yayılma evresi ve denge konumu [86]

ii) Difüzyon kontrollü yayılma

Yerel tepkime hızı göreceli olarak yüksek ise, tepkime ürünü tabakasının üçlü kesişme çizgisinde yanlara doğru büyümesi, reaktif çözünen bileşenin yığınsal sıvıdan üçlü kesişme çizgisine doğru olan difüzyon hızı tarafından belirlenecektir. Islanma sürecinde temas açısı sürekli olarak küçüldüğünden, yayılım alanında meydana gelen azalma tepkime hızında ve dolayısı ile de bizzat

üçlü kesişme çizgisinin hareket hızında bir azalmaya neden olacaktır (Şekil 3.8 (a)). Bu durumda, zamana bağlı olan bir yayılma hızı beklenmektedir [85].



Şekil 3.8. Difüzyon kontrollü yayılma modeli

- (a) Üçlü kesişme çizgisinin hızında zamana bağlı olarak gözlenen düşüş, üçlü kesişme çizgisi yakınlarındaki difüzyon alanının azalmasına bağlanmaktadır [87].
- (b) üçlü kesişme çizgisindeki tepkimeye dair daha gerçekçi bir model [60].
 AB: A (reaktif olmayan) ve B (reaktif) bileşenlerinden oluşan bir katı çözelti,
 K: altlık, P: tepkime ürünü.

Çözünen bileşenler sıvı içinde genellikle konveksiyon ve difüzyon yoluyla taşınmaktadır. U ($U = dR/dt$) hızıyla hareket eden üçlü kesişme çizgisi için, Fick'in 2. kanunu gereğince,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + U \cdot \nabla C \quad (3.20)$$

elde edilir. Burada, C reaktif bileşenin kütle oranı cinsinden derişikliği, u akışkanın yerel hızıdır. Eşitlik 3.20'nin çok karmaşık olması nedeniyle, Mortensen ve arkadaşları [87] bazı varsayımlar yaparak basitleştirilmiş denklemi analitik olarak çözmüşlerdir. Mortensen ve arkadaşları [87], üçlü tepkime

çizgisinin uzağındaki arayüzeyde meydana gelen tepkimeleri ihmal etmekte ve üçlü kesişme çizgisinin yakınındaki küçük bir hacim için, çözünen bileşenin aktarımındaki baskın mekanizmanın yayılım olduğunu varsaymaktadırlar. Bu hacim içinde $u = U$ alınarak,

$$\partial C/\partial t = D\nabla^2 C \quad (3.21)$$

elde edilmektedir. Bu eşitlik çözüldüğünde,

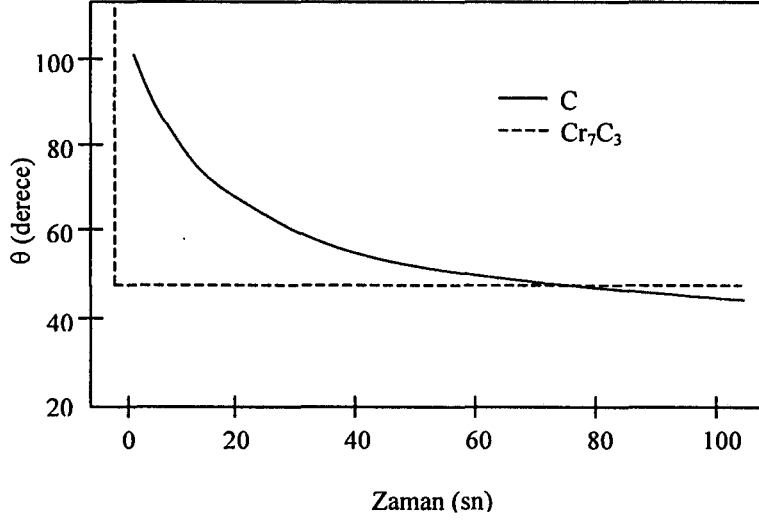
$$dR/dt = 2DK_3/en_v*(C_0 - C_e)\theta \quad (3.22)$$

elde edilir. Burada, R damlanın yarıçapı, C_0 reaktif çözünen bileşenin derişikliği (mol/birim hacim), C_e tepkime ürünü ile dengede olan reaktif çözünen bileşenin derişikliği, D sıvı fazdaki yayılım katsayısı, n_v birim hacim tepkime ürünü başına düşen reaktif çözünen bileşenin mol sayısı, e tepkime ürünü tabakasının üçlü kesişme çizgisindeki kalınlığı ve K_3 bir sabittir (≈ 0.04). $\theta < 60^\circ$ için, $\theta \approx 4v/(\pi R^3)$ alınır, Eşitlik 3.22'den,

$$R^4 - R_0^4 = \text{sabit} \cdot vt \quad (3.23)$$

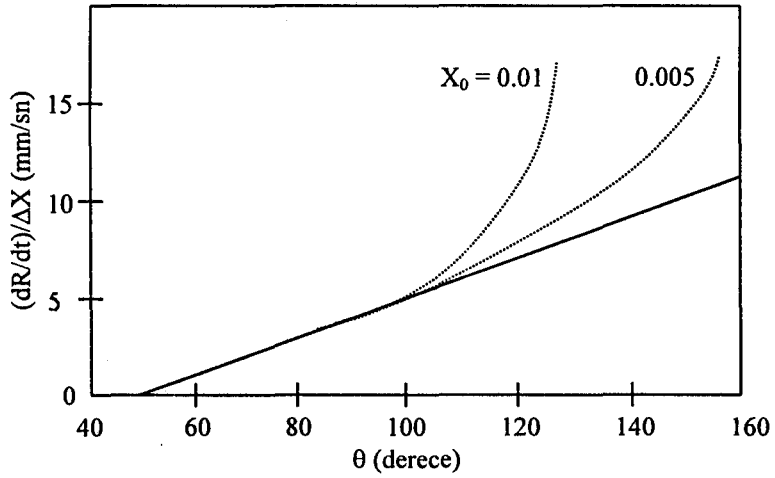
elde edilir. Burada, v damlanın hacmi, R_0 damlanın başlangıç yarıçapıdır.

Cu-Cr/C sisteminde [88, 89] temas açısı k/s arayüzey boyunca ıslanabilir Cr_7C_3 oluşumu nedeniyle yaklaşık 95° 'den 40° seviyelerine düşmektedir (Şekil 3.9). Bu sisteme ait deneysel veriler, Mortensen ve arkadaşlarının [87] geliştirdikleri model ile uyumludur (Eşitlik 3.22 ve 3.23).



Şekil 3.9. Cu- at% Cr alaşımının, 1100°C'de C ve Cr₇C₃ altlıkları ile yaptığı temas açısının zamanla değişimi [79]

Yayılma hızı, çözünen bileşenin mol oranına göre normalize edildiğinde, yayılma hızının sadece temas açısına (yani damlanın o andaki geometrisine) bağlı olduğu ve bu bağılılığın doğrusal olduğu görülmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Cu-Cr/C sisteminde, derişikliğe göre normalize edilmiş üçlü kesişme çizgisi hızının anlık temas açısı ile değişimi (1100°C). $\Delta X = (X_0 - X_e)$; X_0 = Cr'un başlangıç konumundaki hacimce oranı, X_e = Cr'un denge konumundaki hacimce oranı [88]

Yine de deneysel veriler ile öngörü arasında bazı farklılıklar göze çarpmaktadır:

$\theta > 90^\circ$ olduğu durumlarda, yayılma hızı ile θ açısı arasındaki doğrusal ilişkidən sapmalar gözlenmektedir ve doğrunun, yatay eksenini kestiği nokta Eşitlik 3.22 gereğince sıfır noktası olması gerekirken 45° civarındadır. $\theta > 90^\circ$ olduğu hallerde doğrusal bağlantıdan olan sapmalar, yayılma esnasında çözünen bileşenin damla yüzeyinden buharlaşması (Şekil 3.8 (b)) nedeniyle üçlü kesişme çizgisinin ötesinde meydana gelen tepkimeler ile açıklanabilir. Düşük θ açılarında gözlenen sapma ise, üçlü kesişme çizgisinin gerisinde damla ile altlık arasında meydana gelen süregelen kimyasal tepkimelere dayandırılmaktadır. Böyle bir tepkimenin yayılma kinetiğini, hem damlanın yığınsal derişikliğini zamanla değiştirmek suretiyle hem de çözünen bileşene ait flux çizgilerini üçlü kesişme noktasından uzaklaştırmak suretiyle (Şekil 3.8 (b)) etkileyebileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, katının sıvı içinde çözünmesi temas yarıçapında (R) bir artışa ve görünen temas açısında bir düşüşe neden olmaktadır. Ancak, çözünen elementlerin arayüzey enerjileri üzerinde etkilerinin olmadığı durumlarda R'deki bu artış sınırlıdır. Bazı metal/oksit sistemlerinde olduğu gibi, çözünen cisimler ya k/s ya da s/g yüzey enerjilerini değiştirdiklerinde R'de daha belirgin değişimler beklenmektedir.

Islanmayı, başlangıç altlıktan daha ıslanabilir olan üç boyutlu bir bileşik oluşumu kolaylaştırmaktadır. Bu durumda yayılmanın iki aşamalı olabileceği önerilmektedir. Birinci aşamada, yayılma kinetiğini üçlü kesişme çizgisindeki kimyasal tepkimelerin belirlemesi nedeniyle yayılma hızı sabittir. Tepkime hızının göreceli olarak yüksek olduğu sistemlerde gözlenen ikinci aşamada ise, yayılma reaktif bileşenin yığınsal sıvıdan üçlü kesişme çizgisine doğru olan yayınabilirliği belirlediğinden, yayılma hızı anlık temas açısına bağlı olarak değişmektedir.

3.3. Ani Sızdırmanın Başlangıç Evresi

Bir ergimiş metali gözenekli bir bünyeye emdirme yönteminde kullanılan Al ve Si gibi ergimiş metaller hava ortamında çok kolay bir şekilde oksitlenebilmektedirler. Çok ince bir oksit tabakasının oluşumu bile ergimiş metal ile gözenekli bünye arasındaki temas açısını önemli ölçüde artırabilir. Bu nedenle, bu metallerin bünyeye emdirilmesi genellikle vakum ya da inert ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Yang ve arkadaşlarının [90] yaptığı bir çalışmaya göre, emdirme sürecinin emilme ve ilerleme olmak üzere iki temel aşamada gerçekleştiği düşünülmektedir. Emilme aşamasında, ergimiş metal gözenekli bünyede hapis olmuş hava ile temasa geçmektedir. Emilme sürecinin başlatılabilmesi için, metali bünyeden tamamen izole edebilecek bir tabaka oluşturmaksızın, havanın ergimiş metal tarafından tüketilmesi gerekmektedir. Emilmenin arkasından ikinci aşama, yani emilmenin ilerlemesi devreye girmektedir. Bünyedeki hava tüketildikten sonra, emilme sürecinin devam etmesi, ergimiş metal ile gözenekli bünye arasında meydana gelen iyi bir ıslatma ile mümkündür [90].

Emilmenin başlatılması için şu model ileri sürülmektedir [90]. Bünye fırında ısıtılırken, sıkışmış hava genişmekte ve hava çıkışı, bünyedeki basınç 1 atmosfere düşüncüye kadar sürmektedir. Geride kalan O₂ ise, kısmi O₂ basıncı denge değerine ulaşana dek ergimiş metal ile hızlı bir şekilde tepkimeye girmekte ve bunun sonucu olarak, metal yüzeyindeki emilme hattında bir oksit tabakası oluşmaya başlamaktadır. Mevcut oksijenin tamamı tüketildiğinde, belli kalınlıkta bir oksit tabakası oluşmuş olmaktadır. Bu oksit tabakanın oluşumu, sıvı metal ile katı bünye arasındaki temas açısını önemli oranda yükseltebilir ve böylece metalin emilmesini önleyebilir. Ancak, oksit tabakaları durağan bir konumda olmayıp, hem metal ile bünye arasındaki kimyasal tepkimeler, hem de metalin ya da bünyenin mekanik hareketleri sonucu sürekli olarak tahrip edilebilir. Her ne kadar doğrudan gözlemlenemese de, oksit tabakalarının bazen bölgesel olarak kırıldığı ve taze oksitlenmemiş metalin bu noktalardan bünyeye doğru sızdığı güvenle varsayılabilir. Bu taze metalin daha fazla emilip emilemeyeceği iki karşıt mekanizma tarafından belirlenmektedir: ergimiş metalin bünye üzerinde yayılma

ve ergimiş metal yüzeyinin oksitlenme eğilimi. Oksitlenme, temas açısını artırıcı yönde etki yaparken ergimiş metalin yayılması, oksijeni tüketmek suretiyle oksijen basıncını daha düşük değerlere çekmektedir. Oksitlenme, temas açısını süratli bir şekilde yükseltecek kadar hızlı olmadığı durumlarda, ergimiş metalin yayılmasının önüne geçilemeyeceğinden, ergimiş metalin yayılması devam edecek ve bünyeye sızacaktır. Diğer taraftan, oksitlenme hızı yeterince yüksek ise, temas açısı süratle artacak ve ergimiş metalin bünyenin yüzeyinde yayılması durdurulacaktır. Oksitlenme hızı kinetik parametrelerce, özellikle de oksijenin metal yüzeyine erişebilme ve çarpma hızı tarafından belirlenmektedir ve o da, belli bir sistem ve sıcaklık için oksijen basıncına bağlıdır. O halde, her sistem için kritik bir oksijen basıncı mevcut olmalıdır ve oksijen basıncı kritik oksijen basıncının altında kaldığı sürece oksitlenme, emilme sürecinin başlatılmasını durduramayacaktır. Bu kritik oksijen basıncı, metale ve emdirme sıcaklığına bağlıdır.

3.3.1. Alüminyumun oksitlenmesi

Alüminyumun oda sıcaklığında bile kolayca oksitlendiği bilinmektedir. Bu nedenle, sıvı Al'un yayılabilmesi ve gözenekli althğa sızdırılabilmesi ve de denge temas açısının doğru olarak ölçülebilmesi için, Al'un oksitlenmesini önleyecek atmosferik koşulların sağlanması gereklidir.



$$\Delta G^\circ = -3384270 + 662.88 T \text{ (Joule) [91]} \quad (3.25)$$

Bu eşitliklerden hareketle ve oksijenin Al içindeki çözünürlüğü çok düşük olduğundan Al'un ve Al₂O₃'in aktivitesi 1 alınarak, denge oksijen kısmi basıncı farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. $\text{Al (k)} + 3 \text{O}_2 \text{(g)} = 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{(k)}$ eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge oksijen kısmi basınç değerleri

Sıcaklık (°C)	P_{O_2} (atm)
1000	1.79×10^{-35}
1100	4.20×10^{-32}
1200	3.44×10^{-29}
1300	1.20×10^{-26}
1400	2.09×10^{-24}

Saf ticari inert gaz bile kullanılsa, fırınlardaki kısmi O_2 basıncı 10^{-10} - 10^{-20} atm. arasındadır [60]. Dolayısıyla, kritik oksijen basıncı 10^{-20} atm dahi olsa, 1000-1400°C aralığında bütün denge oksijen kısmi basınçları bu değer çok altındadır ve pratikte önlem alınmadığı takdirde bu değerlere ulaşamayacağından, Al'un oksitlenmesi önlenemez.

Sonuç olarak, her ne kadar termodinamik olarak Al'un oksitlenmesi inert bir ortamda dahi önlenemese de, oksitlenme hızı ergimiş metalin yayılma hızının altında kaldığı sürece metalin gözenekli bünyeye sızma süreci devam edecektir.

Alüminyumun Al_2O_3 ayrışması (Eşitlik 3.24) ile indirgenmesi için fırındaki kısmi O_2 basıncının çok düşük olması gerekmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda, Al_2O gazının üretimi düşük sıcaklıklara nazaran daha fazla önem kazanmaktadır [92]:



$$\Delta G^\circ = -341410 - 98.74 T \text{ (Joule)} \quad [91] \quad (3.27)$$

Eşitlikler (3.24.-3.27) birleştirilerek,



$$\Delta G^\circ = 1521430 - 380.81 T \text{ (Joule)} \quad (3.29)$$

elde edilir. Al_2O gazının ve oksijenin kısmi basınçlarını birbirine eşit kabul edilerek hesaplanan kısmi oksijen basınç değerleri Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.4. Al_2O_3 (k) = Al_2O (g) + O_2 (g) eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge oksijen kısmi basınç değerleri

Sıcaklık (°C)	$P_{\text{Al}_2\text{O}} (= P_{\text{O}_2})$ (atm)
1000	5.38×10^{-22}
1100	1.01×10^{-19}
1200	9.31×10^{-18}
1300	4.83×10^{-16}
1400	1.56×10^{-14}

Çizelge 3.4'deki denge Al_2O kısmi basınç değerlerinin yüksek olmasından ötürü, yüksek vakum altında gözlemlenen Al indirgenmesi, Al_2O_3 ayrışmasından ziyade Al_2O_3 'ün sıvı Al tarafından indirgenerek uçucu Al_2O oluşumu ile açıklanabileceği savunulmaktadır (Eşitlik 3.31) [92, 93]:



$$\Delta G^\circ = 1180020 - 479.55 T \text{ (Joule)} \quad [92] \quad (3.31)$$

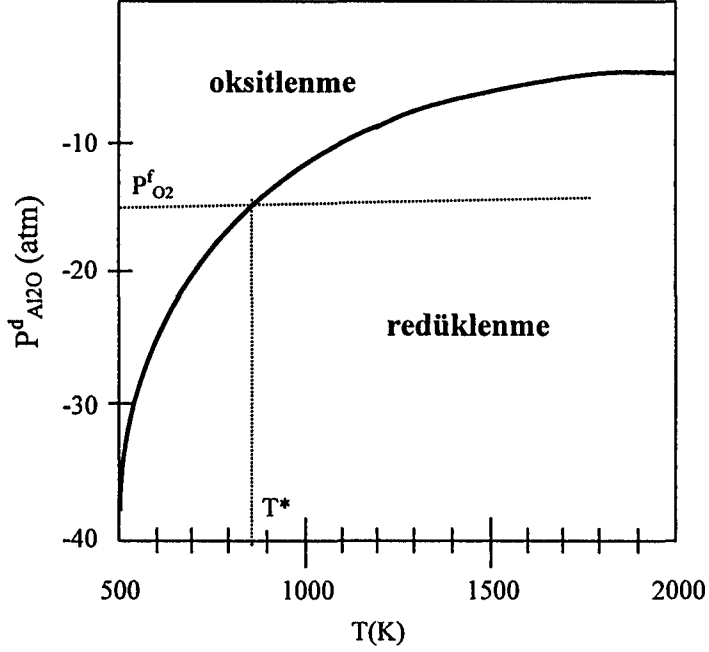
Böyle bir redüklenmenin önkoşulu, alüminyumun terk eden O_2 akışının alüminyuma doğru olan O_2 akışından daha fazla olmasıdır. Alüminyumdan giden O_2 miktarı Al_2O basıncı ile doğru orantılı iken alüminyuma gelen O_2 miktarı fırındaki kısmi O_2 basıncı ile doğru orantılıdır. Al_2O değerinin alabileceği azami değer sıvı Al, katı Al_2O_3 ve Al_2O gaz fazının dengede olduğu zamanki $P_{\text{Al}_2\text{O}}$ değeridir (Çizelge 3.5). Bu denge durumu alüminyumun üzerindeki oksit tabakası bozulabildiği takdirde gerçekleşebilir [60].

Çizelge 3.5 $4 \text{Al (s)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (k)} = 3 \text{Al}_2\text{O (g)}$ eşitliğine göre, farklı emilme sıcaklıkları için hesaplanan denge Al_2O kısmi basınç değerleri

Sıcaklık (°C)	$P_{\text{Al}_2\text{O}}$ (atm)
1000	5.2×10^{-8}
1100	2.43×10^{-7}
1200	2.52×10^{-6}
1300	1.94×10^{-5}
1400	1.17×10^{-4}

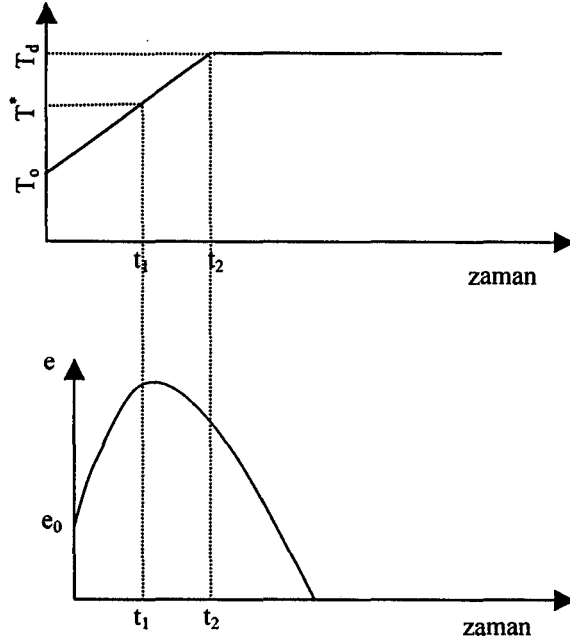
Denge Al_2O basıncı, $P_{\text{Al}_2\text{O}}^d$, artan sıcaklıkla arttığından, belli bir fırın oksijen basıncı ($P_{\text{O}_2}^f$) için, kritik bir T^* sıcaklığı vardır. Bu sıcaklığın altındaki bir

sıcaklıkta oksit tabakası kalınlaşırken, T^* sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta oksit tabakası Al tarafından Eşitlik 3.30'a göre indirgenmektedir (Şekil 3.11) [60].



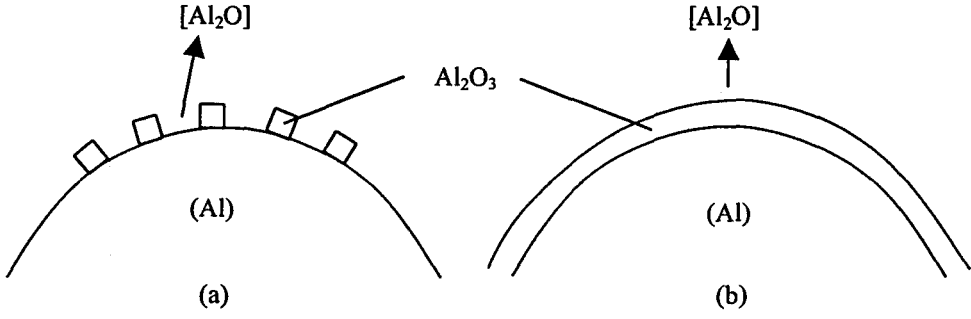
Şekil 3.11. Al₂O denge kısmi basıncının sıcaklık ile değişim grafiği. Fırındaki belli bir O₂ kısmi basıncı için belli bir eşik sıcaklığı mevcuttur. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda oksit tabakası kalınlaşırken bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda oksit tabakası zamana bağlı olarak incelmektedir [60]

Deney koşulları ($T, P^f_{O_2}$) redüklenme için elverişli ise, redüklenme süresi temelde sıcaklığa ($P^d_{Al_2O} = f(T)$) ve oksit tabakasının kalınlığına bağlı olacaktır. Sıcaklık oda sıcaklığından eşik sıcaklığına çıkartıldığında, oksit tabakasının kalınlığı da fırındaki kısmi O₂ basıncına bağlı olarak artacaktır (Şekil 3.12) [60].



Şekil 3.12. Oda sıcaklığından (T_0) deney sıcaklığına (T_d) kadar olan bir ısıtım esnasında metal damla üzerindeki oksit tabakasının kalınlık değişimi [60]

Her ne kadar Çizelge 3.5'deki denge Al_2O kısmi basınç değerleri yüksek olsa da, alüminyumun genellikle bir Al_2O_3 tabakası ile kaplı olmasından ötürü Al_2O gazının uzaklaştırılması pek kolay olmayacaktır. Diğer bir ifadeyle, Eşitlik 3.30'daki kimyasal tepkime, sistemin kimyasal kinetiğinden ötürü, oksit tabakasının bir kısmı uzaklaştırılmadığı veya oksit tabakası yeterince ince olmadığı sürece, gerçekleşmeyecektir. Ancak oksit tabakasının sürekliliği bozulduğu takdirde Al_2O kolayca buharlaşabilir (Şekil 3.13) ve Eşitlik 3.30 gereğince Al_2O_3 tabakası indirgenerek uzaklaştırılabilir [94].



Şekil 3.13. Al damlasının yüksek vakum altındaki redüklenme modeli [92]: (a) Al_2O_3 tabakasının kısmen parçalandığı durum ve (b) Al_2O_3 tabakasının sürekli olduğu durum

Alüminyumun oksitlenme mekanizması ile ilgili tartışmalar doğrultusunda, Al üzerindeki başlangıç oksit tabakasının etkin bir şekilde uzaklaştırılması, hassas ve doğru temas açısı ölçümlerinin olmazsa olmaz ön koşuludur.

Fujii ve arkadaşlarının [94] tasarladıkları geliştirilmiş temas açısı ölçüm düzeneği ile Al üzerindeki yüzey oksit tabakası etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Bunun için, Al damlası 0.5 mm çapında bir Al_2O_3 tüpten geçirilmektedir. Böylece, yüzey oksit tabakası uzaklaştırılmış olan Al'un deney esnasında oksitlenmesi engellenebilmektedir. Klasik düzende ise, Al ısıtma öncesinde yüzeyi parlatılmış seramik bünyenin üzerine doğrudan yerleştirilmekte ve dolayısıyla da Al yüzeyinde mevcut olan oksit tabaka, deney çok yüksek bir vakum ortamında yapılsa dahi, etkin bir şekilde uzaklaştırılamamaktadır.

BN/Al sistemi için, bu geliştirilmiş düzenerk yardımıyla elde edilen denge temas açıları diğer araştırmacıların klasik düzeneği kullanarak daha önceden elde ettikleri değerler ile karşılaştırıldığında, değerler arasında çok büyük farklılıklar olduğu ve geliştirilmiş düzenerk ile ölçülen temas açılarının çok daha düşük olduğu anlaşılmaktadır [95-98].

Denge temas açısı θ_d olan bir sistemde, arayüzey gerilmeleri arasındaki denge,

$$\gamma_{kg} - \gamma_{ks} = \gamma_{sg} \times \cos\theta_d \quad (3.32)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Herhangi bir t zamanındaki temas açısı θ_t , ve sistemin denge temas açısına ulaşmasını sağlayan ıslatma mekanizmasının itici kuvveti F olsun. Bu itici kuvvet ile arayüzey gerilmeleri ve temas açısı arasındaki bağlantı,

$$F = \gamma_{kg} - \gamma_{ks} - \gamma_{sg} \times \cos\theta_t \quad (3.33)$$

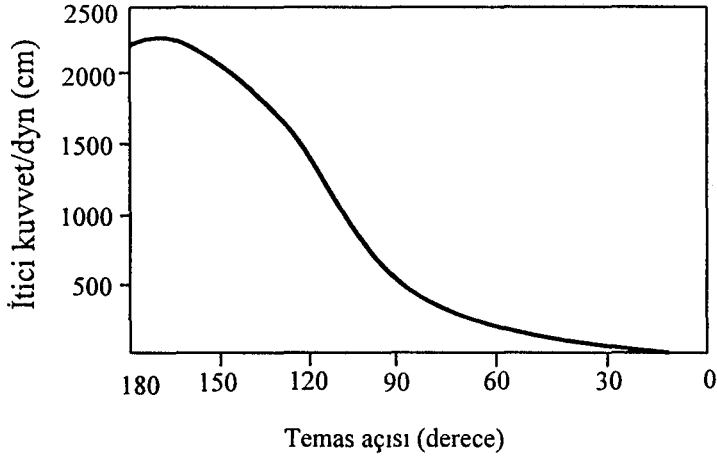
eşitliği ile ifade edilebilir. Eşitlikler (3.32) ve (3.33) birleştirilerek,

$$\begin{aligned} \gamma_{kg} - \gamma_{ks} &= \gamma_{sg} \times \cos\theta_d \\ F &= \gamma_{sg} \times \cos\theta_d - \gamma_{sg} \times \cos\theta_t \\ F &= \gamma_{sg} (\cos\theta_d - \cos\theta_t) \end{aligned} \quad (3.34)$$

elde edilir. Denge temas açısı sıfır derece ise,

$$F = \gamma_{sg} (1 - \cos\theta_t) \quad (3.35)$$

olur. Buna göre, temas açısı, denge temas açısına doğru küçüldükçe, itici F kuvveti de azalmaktadır (Şekil 3.14). İşte bu nedenle, Al yüzeyindeki oksit tabakası gibi engelleyici etmenlerin varlığında, Al damlasının yanlara yayılması duracak ve temas açısının düşme eğilimi son bulacaktır.



Şekil 3.14. Temas açısı ile ıslatmanın itici kuvveti F arasındaki ilişki [94]

3.3.2. Bor nitrür-alüminyum sisteminin ıslatma davranışı

BN/Al sisteminde, BN ile Al arasındaki başlangıç temas açısı 132° dir [94]. α -AlB₁₂ ve AlB₂ fazları seramik/metal arayüzeyi boyunca homojen olarak dağılmadıklarından, bu bileşiklerin ıslatma üzerinde fazla bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca, Lang'ın [99] elde ettiği sonuçlara göre bor, Al'un bir ıslatıcısı değildir ve bu nedenle o da katı-sıvı-gaz (k-s-g) arayüzey gerilmelerini fazla etkilemeyecektir. Dolayısıyla, arayüzeyde AlN oluşumunun temas açısını 132° 'den 0° 'ye düşürdüğü sanılmaktadır.

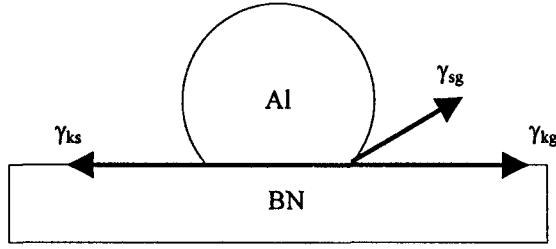
Fujii ve arkadaşlarının [100] bir başka çalışmasına göre, ıslatmayan bir metal-seramik sistemde, reaktif sıvı metal ile seramik bünye arasındaki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan yeni fazın kendisi de ıslatmayan özellikte olsa dahi, oluşumu temas açısının düşmesine neden olabilir çünkü temas açısını, farklı arayüzey gerilmelerinin mutlak değerleri değil, $(\gamma_{kg} - \gamma_{ks})$ farkı belirlemektedir. Eşitlik 3.32'den,

$$\cos\theta_d = (\gamma_{kg} - \gamma_{ks})/\gamma_{sg} \quad (3.36)$$

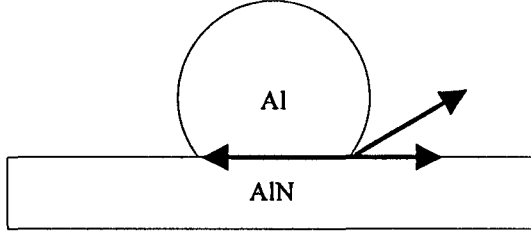
elde edilir. Dolayısıyla, iki farklı sistemin temas açıları aynı dahi olsa, arayüzey gerilmeleri bakımından bu değeri verebilecek bir çok farklı kombinasyon

mümkündür. Bu iki farklı sistemdeki metal faz aynı ise, yani γ_{sg} aynı ise, $(\gamma_{kg} - \gamma_{ks})$ farkı temas açısını belirleyen tek etmendir. Bu durumda, metal fazı aynı olan ve başlangıç temas açıları benzer olan iki farklı sistemdeki $(\gamma_{kg} - \gamma_{ks})$ farkı da benzer olacaktır. Örneğin, sistemin birinde γ_{kg} ve γ_{ks} değerlerinin her ikisinin de büyük olduğunu (Şekil 3.15 (a)), diğer sistemde ise γ_{kg} ve γ_{ks} değerlerinin her ikisinin de küçük olduğunu (Şekil 3.15 (b)) varsayalım. Bu durumda, temas açısının düşmesi Şekil 3.15 (c)'deki durum ile açıklanabilir.

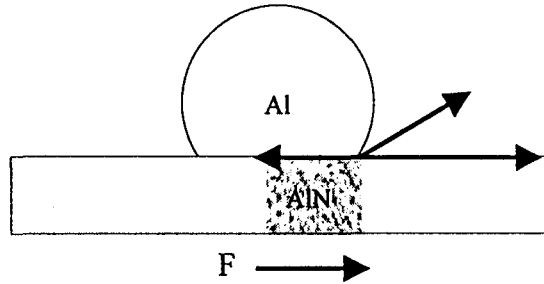
(a) $\gamma_{kg} - \gamma_{ks} < 0$



(b) $\gamma_{kg} - \gamma_{ks} < 0$



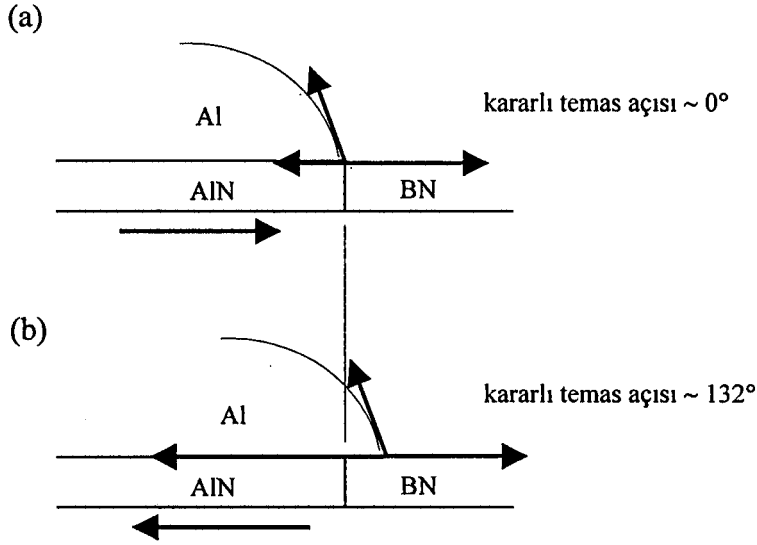
(c) $\gamma_{kg} - \gamma_{ks} > 0$



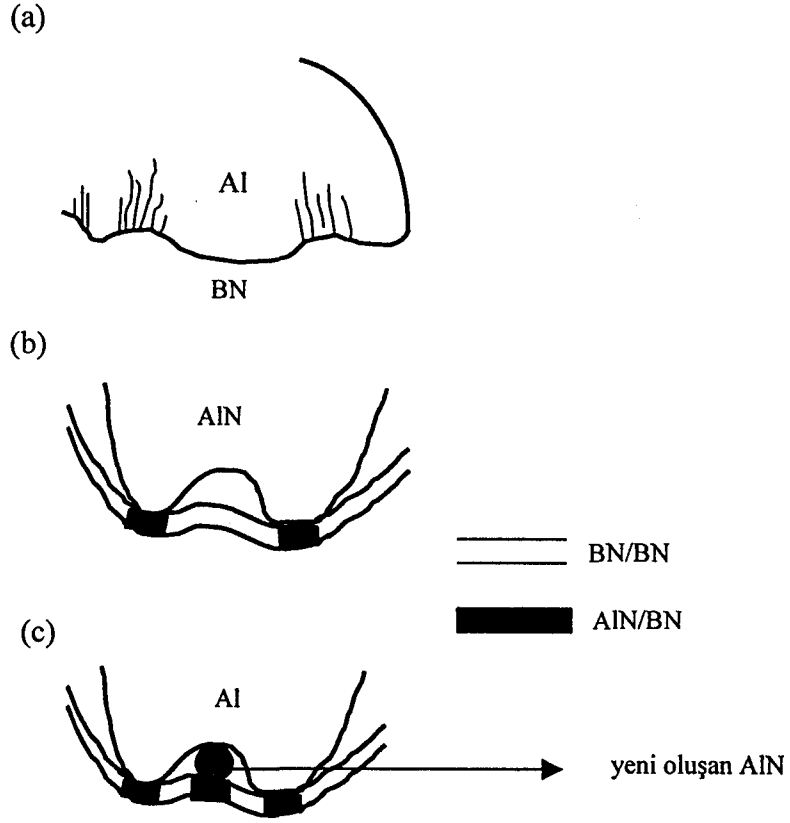
Şekil 3.15. BN/Al sisteminde ıslatmanın itici kuvveti [100]

(a) γ_{kg} ve γ_{ks} değerlerinin her ikisinin de büyük olduğu sistem, (b) γ_{kg} ve γ_{ks} değerlerinin her ikisinin de küçük olduğu sistem ve (c) iki sistem birleştiği durum

Ergimiş Al, Şekil 3.16 (a)'ya tekabül eden bir konumda ise, kararlı temas açısı nihai denge temas açısına eşit olacaktır. Al bir miktar yanlara doğru yayıldığında (Şekil 3.16 (b)) ise, kararlı temas açısı ikinci evreye tekabül eden ilk temas açısına eşit olacaktır çünkü, yana doğru ilerlemiş olan Al, buradaki ksg arayüzeyinin katısı olan BN ile temas etmektedir. Dolayısıyla, temas açısının başlangıç temas açısından denge temas açısına doğru ilerlediği aşamada, ksg arayüzeyi bu iki uç konumun bir kombinasyonu olmalıdır (Şekil 3.17 (a)). Şekil 3.17 (b), bu arayüzeyi Al olmaksızın göstermektedir. Kararlı temas açısı 0° olan AlN/BN arayüzeyi, ksg arayüzeyini öne doğru çekmek suretiyle kararlı temas açısı 132° olan bir BN/BN arayüzeyi yaratmaktadır. Şekil 3.17 (c)'de gösterildiği gibi, yeni AlN oluştuğunda, ksg arayüzeyi de ilerlemekte ve ksg arayüzeyinin şeklini değiştirmektedir. Dolayısıyla, arayüzey yanlara doğru gelişen bir dalga hareketi ile ilerlemektedir.



Şekil 3.16. İki farklı ksg arayüzey durumu [94]: (a) kararlı temas açısı $\sim 0^\circ$ ve (b) kararlı temas açısı $\sim 132^\circ$



Şekil 3.17. Arayüzeyin ilerlemesine dair bir model [94]:

- (a) k-s-g arayüzeyinin yukarıdan görünümü
- (b) arayüzeyin Al tabakası kaldırıldığındaki görünümü
- (c) arayüzeyin yeni AIN oluştuğundaki görünümü

k-s-g arayüzeyindeki AIN/BN oranı, Cassie [101] eşitliği ile yaklaşık olarak hesaplanabilir:

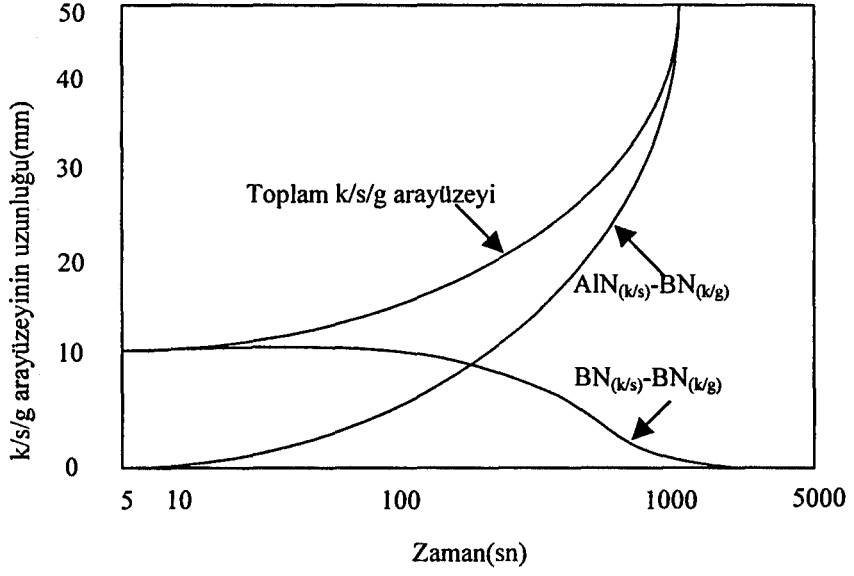
$$\cos \theta_t = x \cos \theta_{AIN/BN} + (1 - x) \cos \theta_{BN/BN} \quad (3.37)$$

Burada, $\cos \theta_t$ herhangi bir t zamanındaki temas açısını ve x , k-s-g arayüzeyindeki AIN/BN oranını vermektedir.

Al/BN sistemi için $\theta_{AIN/BN} = 0^\circ$ ve $\theta_{BN/BN} = 132^\circ$ olduğundan,

$$\cos \theta_t = x \cos 0^\circ + (1 - x) \cos 132^\circ \quad (3.38)$$

olur. Şekil 3.18'de Eşitlik 3.38 kullanılarak Al/BN ve BN/BN oranlarının zamanla nasıl değiştikleri gösterilmektedir. Bu şekil, k-s-g arayüzeyi ilerlerken AlN/BN oranının arttığını göstermektedir.



Şekil 3.18. k-s-g arayüzey uzunluğunun zamana bağlı değişimi [94]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bor Karbür Tozu ve 2024 Alüminyum Alaşımının Spesifikasyonları

Çizelge 4.1’de, H.C. Stark ve Alfa Aesar şirketlerinden temin edilmiş olan B₄C tozlarının ve 2024 Al alaşımının kimyasal analizleri ve B₄C tozlarının ortalama tane boyutları verilmektedir.

Çizelge 4.1. Üretici firma tarafından verilen toz spesifikasyonları

Malzeme	B ₄ C Tozu			2024 Al Alaşımı	
	Grade HP	Grade 15	Refrakter Grade		
Element	Kompozisyon (%)	Kompozisyon (%)	Kompozisyon (%)	Element	Kompozisyon (%)
C (toplam)	21.85	21.18	19.5	Cu	3.8-4.9
0	0.83	1.23	1.0 max.	Mn	1.2-1.8
N	0.43	0.50	1.0 max.	Mg	0.3-0.9
Si	0.047	0.058	0.15 max.	Fe, Si, Zn	0.5
Fe	0.022	0.084	0.2 max.	Ti, Cr	0.3
Al	0.0045	0.005	-		
B ₂ O ₃			0.6 max.		
d ₅₀ (µm)	1.1 2.6*	4.6 4.7*	- 47.1*		

* Bu çalışmada belirlenen değerler

Kullanılan bütün B₄C tozlarının tane boyut dağılımı ve ortalama tane boyutları Mastersizer 2000 model tane boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

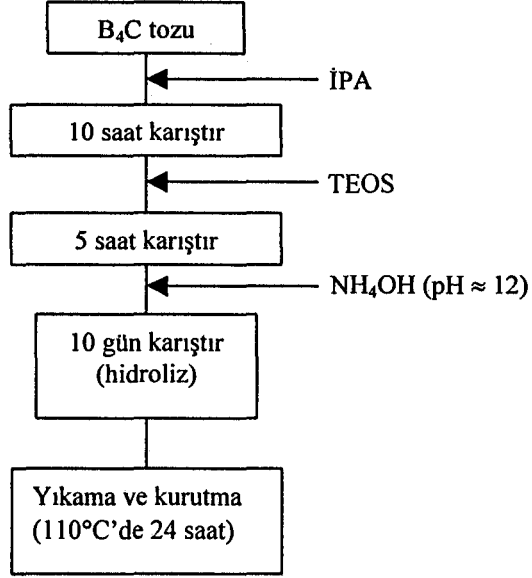
4.2. Bor Karbür Tozlarının Yüzeylerinin Kaplanması

B₄C ile Al arasındaki tepkime kinetiğini yavaşlatmak için, B₄C tozları izopropilalkol (İPA) ile karıştırıldıktan sonra yüzeyleri amorf SiO₂ tabakası ile kaplanmıştır [102]. İnce taneli amorf SiO₂, tetraetilortosilikatın (TEOS(Si(OC₂H₅)₄)) pH değeri 12-13 olan bir amonyum hidroksit (NH₄OH) çözeltisi ile hidrolize edilerek elde edilmiştir. Hesaplamalarda TEOS’un % 100 hidrolize olduğu ve hidratasyonun aşağıdaki kimyasal tepkime denklemlerine göre gerçekleştiği varsayılmıştır:



Buna göre, 1 mol TEOS'tan 1 mol SiO₂ elde edilebilmektedir.

TEOS:İPA:NH₄OH mol oranı 1:20:30 veya 1:40:30 olarak alınmıştır. 2.6 µm ve 4.7 µm B₄C tozlarının kaplanmasında izlenen süreç Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 B₄C tozlarının amorf SiO₂ ile kaplama sürecinin akış şeması [102]

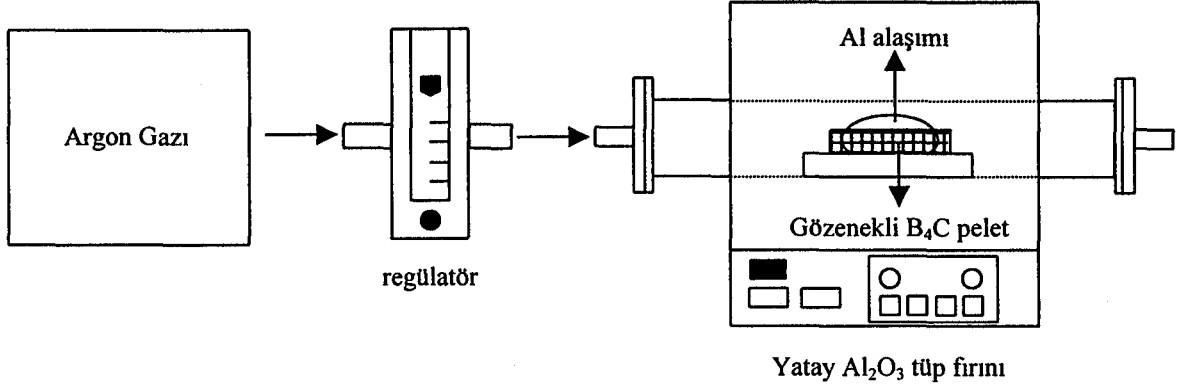
Bütün sızdırma deneylerinde B₄C peletlerinin şekillendirilmesi için, 2080 soğuk iş çeliğinden ($H_{RC} \approx 60$) yapılmış olan 5×5 cm²'lik kare kalıp kullanılmıştır. Numuneler, tek yönlü pres ile 20 MPa basınç altında şekillendirilmiştir.

4.3. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi

Bu çalışmada, B₄C-Al kompozitlerinin üretim deneyleri Çizelge 4.2'de özetlenen parametrelere göre yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan fırın düzeneği Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. B₄C-Al kompozitlerinin üretim deneyleri

	B ₄ C tozunun tane boyutu (µm)				Al
	2.6	4.6	47	üçlü karışım*	
Sızdırma Sıcaklığı	Uygulanan ısı işlem				
1035 (°C)	SP1 SP2 PSP	SP1 SP2	SP1	SP1	2024
1080 (°C)	SP1 SP2 PSP	SP1 SP2	SP1	SP1	2024
1180 (°C)	SP1 SP2 SP3 SP4 PSP SK YOTU	SP1 SP2	SP1	SP1	Saf Al 2024
1275 (°C)	SP1 SP2 PSP SP4	SP1 SP2	SP1	SP1	2024
1370 (°C)	SP1 SP2 PSP	SP1 SP2	SP1	SP1	2024
<p>SP1: Sızdırma sıcaklığında 10 dakika tutma; ısıtma/soğutma hızı=20°/dakika</p> <p>SP2: Sızdırma sıcaklığında 2 saat tutma; ısıtma/soğutma hızı=20°/dakika</p> <p>SP3: Numuneyi infiltrasyon sıcaklığında 10 dakika tut ve 2 dakikada sıcak bölgeden çıkart</p> <p>SP4: İnfiltrasyon sıcaklığında 24 saat tut; ısıtma/soğutma hızı=20°/dakika</p> <p>PSP: Sızdırma işleminden sonra kompoziti 800°C de 24 saat tut ısıtma/soğutma hızı=20°/dakika</p> <p>SK: SiO₂ kaplanmış B₄C tozu</p> <p>YOTU: Yüzey oksit tabakası (B₂O₃) uzaklaştırılmış B₄C tozu</p> <p>*Üçlü karışım: ağırlıkça % 71 oranında 47 µm B₄C, % 24 4.7 µm B₄C ve % 5 2.6 µm B₄C</p>					

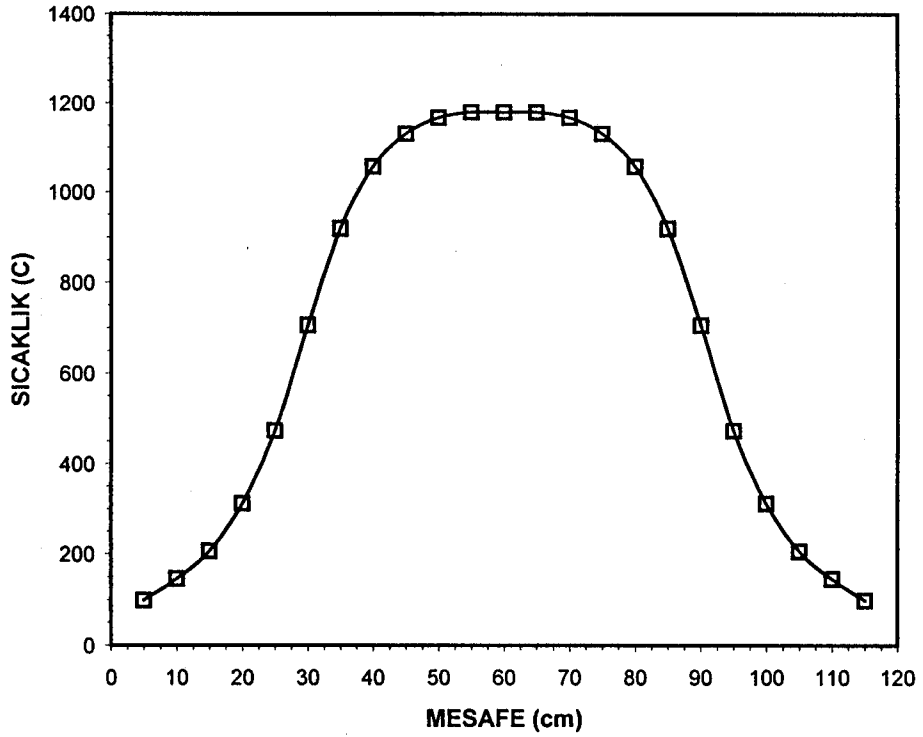


Şekil 4.2. Sızdırma deney düzeneği

Kullanılan fırının (Carbolite STF 1600) ısıl çifti S türünden olup hassasiyeti set sıcaklığının \pm % 0.25'i kadardır. Kalibrasyonu yeni yapılmış olan bir başka S türü ısıl çift kullanılarak hem fırına ait S türü ısıl çiftin kalibrasyonu (Çizelge 4.3) hem de tüp fırının 1200°C'deki yatay yöndeki sıcaklık profili çıkarılmıştır (Şekil 4.3). Fırının ısıl çift kalibrasyonunda tüpün her iki ucu da kapalı tutulmuş ve her ölçüm sıcaklığında ölçüm öncesi bekleme süresi, sıcaklığın denge değerine ulaşabilmesi için 20 dakika olarak belirlenmiştir. Al-Cu alaşımının, gözenekli seramik bünyelere sızdırma çalışmaları sırasında oksitlenmesini önlemek için, % 99.999 saflıkta Ar gazı kullanılmıştır. Üretici firma tarafından verilen spesifikasyona göre, metreküp başına 0.9-1.3 ppm O₂, 0.8 ppm nem ve 2.6-2.9 ppm azot (N) safsızlık olarak kullanılan Ar gazında bulunmaktadır. Ar gazının akış hızı 350 cm³/dakika olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.3. Al₂O₃ tüp fırınının ısıl çift kalibrasyonu

Ekran göstergesi (°C)	Gerçek sıcaklık (°C)
1000	985
1100	1080
1200	1180
1250	1225
1300	1275
1400	1370



Şekil 4.3. Al_2O_3 tüpünün yatay yöndeki sıcaklık profili

Tek yönlü pres ile şekillendirilmiş B_4C peletler, alçı döküm tekniği ile üretilmiş olan Al_2O_3 krozenin (ya da hızlı emdirme deneylerinde Al_2O_3 esaslı refrakter altlığın) üstüne yerleştirilmiştir. Bu seramik bünyelerin üstüne ise uygun boyutlara kesilmiş ve yüzey oksit tabakası zımparalama yoluyla uzaklaştırılmış olan 2024 Al alaşım blokları konmuştur. Uygulanacak fırın eğrisinin programı yüklendikten sonra, tüp fırının her iki ucu sızdırmazlığı sağlamak üzere yüksek sıcaklıklara dayanıklı viton halkalar ve silindir şeklindeki paslanmaz çelik kapaklarla kapatılmıştır.

4.4. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.4.1. Yoğunluk ölçümü

Sızdırma yöntemi ile elde edilen seramik-metal karma yapıların yığınsal yoğunluğunun tespiti için Arşimet prensibinden yararlanılmıştır. Numunelerin

kuru ağırlıkları hassas terazide ölçüldükten sonra yoğunluk numuneleri, saf su ile dolu bir beher içerisinde 110°C'de 5 saat kaynatılmıştır.

4.4.2. X-ışınları diffraktometresi ile kalitatif ve kantitatif faz analizi

Başlangıç bileşenlerin ve üretilen karma yapıların kalitatif ve kantitatif faz analizleri için $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Tarama hızı 1°/dakika olarak seçilmiştir. Çekimler, Cu tüpüne 40 kV Voltaj ve 30 mA akım uygulanarak yapılmıştır. Giriş yarık genişliği 0.3 mm, ıraksama yarık ve saçma yarık genişliği ise 1° olarak seçilmiştir. Bütün çekimler grafit monokromatörü kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen kompozitler hem kütleli halde (her üç kesitten) hem de toz halinde x-ışınları diffraktometresi ile incelenmiştir. Üretilen kompozitlerdeki B_4C , Al, AlB_2 fazlarının ve havandan kirlilik olarak gelen SiO_2 fazının kantitatif analizi eğimler oranı yöntemi [103] ile yapılmıştır. Bu yöntemde, miktarı belirlenmek istenen her bir faz için referans eğrileri oluşturulmaktadır. Bu referans eğrilerinin oluşturulmasında, herhangi bir karışım içindeki oranı tespit edilmek istenen faz, saf toz halinde olmalıdır (veya bu fazı içeren ve kompozisyonu bilinen bir toz karışımı kullanılmalıdır). Daha sonra, saf haldeki bu toz (ya da kompozisyonu bilinen toz karışımı) belli ağırlık oranlarında standart bir toz ile karıştırılmaktadır. Standart toz seçimi, oranları tespit edilecek olan fazların piklerinin konumlarına ve şiddetlerine bağlı olmaktadır. Örneğin, kırınım piklerinin birbirileri ile çakışma olasılığını düşük tutmak için, az sayıda kırınım piklerine sahip olan standart tozlar seçilmelidir. Ayrıca, ölçme hassasiyeti, artan pik şiddeti ile arttığından yapı faktörü yüksek olan standart tozlar seçilmelidir.

Oranı tespit edilmek istenen toz ile standart tozdan seçilen kırınım piklerine ait şiddet değerlerinin oranı, ağırlık oranının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, o fazın referans eğrisi elde edilmektedir.

Yığınsal kompozitlerden toz numunesi elde etmek için kompozit, çelik bir çekiç yardımı ile havanda öğütülebilecek kadar küçük parçalara kırılmıştır. Havanda öğütülen parçalar önce 500 μm 'lik ve ardından da 63 μm 'lik elekten geçirilmiştir. Kantitatif faz analizlerinde, homojen bir toz karışımı elde edebilmek

için karma yapıya ait elenmiş toz ile Si tozu belli ağırlık oranlarında tartılarak el agat havanında 10 dakika süreyle karıştırılmıştır.

B₄C-Al kompozitlerinin kantitatif analizlerinde havandan gelen kirlilik (SiO₂) de kantifiye edilerek dikkate alınmıştır.

4.4.3. Numune hazırlama

Işık mikroskobu (IM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve 4 nokta eğme numuneleri Çizelge 4.4'te verilen parlatma koşullarına göre hazırlanmıştır.

Çizelge 4.4: Üretilen B₄C-Al kompozitlerinin parlatma prosedürü

Aşama	Çuha	Parçacık boyutu (µm) ve türü	Diskün dönme hızı (devir/dakika)	Zaman (dakika)
Zımparalama	-	76 metal bağlı elmas	300	düz bir yüzey oluşana dek
Kaba parlatma	Ultraplan*	15 su esaslı elmas çözeltisi	300	3
	Ultrapad*	6 su esaslı elmas çözeltisi	300	3
	RAM*	3 su esaslı elmas çözeltisi	300	3
İnce parlatma	Chemomet F*	0.05 su esaslı Al ₂ O ₃ çözeltisi	150	2

* firma adı

4.4.4. Mikroyapı karakterizasyonu

Üretilen B₄C-Al kompozitlerinin içyapıları ve kırık yüzeyleri Olympus marka bir IM, enerji saçılımlı x-ışınları spektrometre (EDX) sistemine sahip CamScan S4 marka bir SEM ve JEOL 2000 FX marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. SEM çalışmalarında, ikincil elektron (SEI) ve geri saçınımlı elektron (BEI) görüntü yöntemleri kullanılmıştır.

4.4.5. Mekanik deneyler

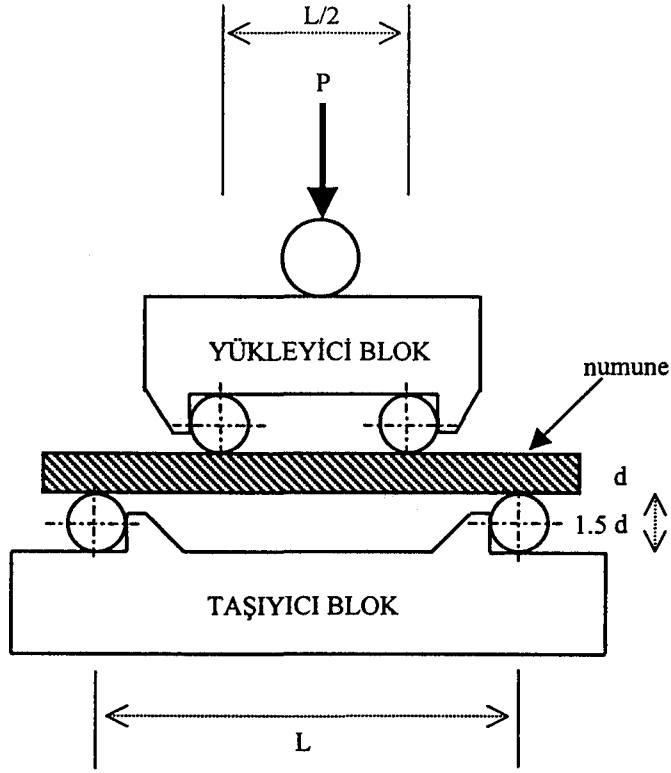
Mekanik özelliklerinin belirlenmesinde, özellikle test cihazının ve numunenin hassas bir şekilde konumlandırılması pratikte çok zor olması nedeniyle, seramik gibi kırılman malzemelerde çekme deneyleri yerine eğme deneyleri tercih edilmektedir.

Tek yönlü eğme mukavemetinin tespiti için dikdörtgen kesitli çubuklar 4 nokta eğme düzeneğine yerleştirilmiş ve kırılıncaya kadar yüklenmiştir. 4 nokta eğme düzeneği, daha büyük bir numune hacminin yüksek gerilmeye maruz kalması ve sabit eğme momenti nedeniyle malzeme mukavemetini daha iyi tanımlaması nedeniyle tercih edilmiştir (Şekil 4.4).

Kırılma tokluğu deneylerinde ise, gerilmenin tek bir noktaya yoğunlaşması ve 4 nokta eğme düzeneği için gerilme şiddet faktörünün bilinmemesi nedeniyle, 3 nokta eğme düzeneği kullanılmıştır. Hem 4 nokta eğme deneyleri hem de 3 nokta kırılma tokluğu deneyleri Instron cihazı ile yapılmıştır. 4 nokta eğme ve 3 nokta kırılma tokluğu deneyleri C 1161-90 kodlu ASTM standartlarına [104] uygun olarak gerçekleştirilmiştir. 3 nokta kırılma tokluğu numunelerinde çentikler 150 µm kalınlığında bir elmas kesici disk ile açılmıştır. Şiddet gerilme faktörünün hesabından kaynaklanan hatanın minimize edilebilmesi için, çentik derinliği/numune yüksekliği oranı 0.2-0.3 olarak seçilmiştir. 4 nokta eğme ve 3 nokta kırılma tokluğu deneylerinde, sürtünmeden ileri gelebilecek etkileri, en aza indirmek için yarı eklemli düzenek (Şekil 4.4) benimsenmiştir. Ayrıca, homojen bir yük dağılımı için, yükleme bilya aracılığı ile numunelere iletilmiştir.

4 nokta eğme numunelerinin yüzeyleri parlatıldıktan sonra köşe etkisini gidermek için numunelerin köşeleri 45 derecelik bir açı ile hafifçe zımparalanmıştır. 4 nokta eğme ve 3 nokta kırılma tokluğu deneylerinde çekme hızı 0.05 mm/dakika olarak seçilmiştir.

Kompozitlerin 4 nokta eğme mukavemetleri 8 deney numunesinin ve 3 nokta kırılma toklukları 5 deney numunesinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. Yarı eklemlı 4 nokta eğme düzeneği

4.4.6 Balistik deneyler

Üretilen kompozitlerin balistik deneyleri askeri bir kuruluşta yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin balistik performansının belirlenmesinde MP5 ve G3 mermileri kullanılmıştır. Mermilerin özellikleri Çizelge 4.5’de verilmektedir. MP5 mermileri ile hedefe 5m mesafeden ve G3 mermileri ile hedefe 15 m mesafeden ateş edilmiştir. Merminin hedefe çarpmadan önceki hızı bir sensör yardımı ile elektronik olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.5. Kullanılan G3 ve MP5 mermilerinin özellikleri

mermi	Mermi hızı (m/sn)	Çekirdek ağırlığı (gr)	Çekirdek uzunluğu (mm)
G3 (7.62 mm)	838	9.7	28.4
MP5 (9 mm)	426	8	15

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen bulgular 7 anabölüm altında sunulmaktadır. Bölümler 5.1 ve 5.2’de başlangıç B_4C tozlarının karakterizasyonunun ve paketlenme davranışının irdelenmesinin ardından, Bölüm 5.3’te B_4C -Al kompozitlerinin üretimi ele alınmaktadır. Bu tartışmanın devamında, B_4C -Al sisteminde oluşan fazlar ve miktarları değerlendirilmektedir. Elde edilen verilerden faydalanarak, B_4C ile Al arasındaki kimyasal reaksiyonlara ilişkin önerilen mekanizmalar Bölüm 5.5’te tartışılmaktadır. Son iki bölümde ise, sırası ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinin mekanik ve balistik özellikleri değerlendirilmektedir.

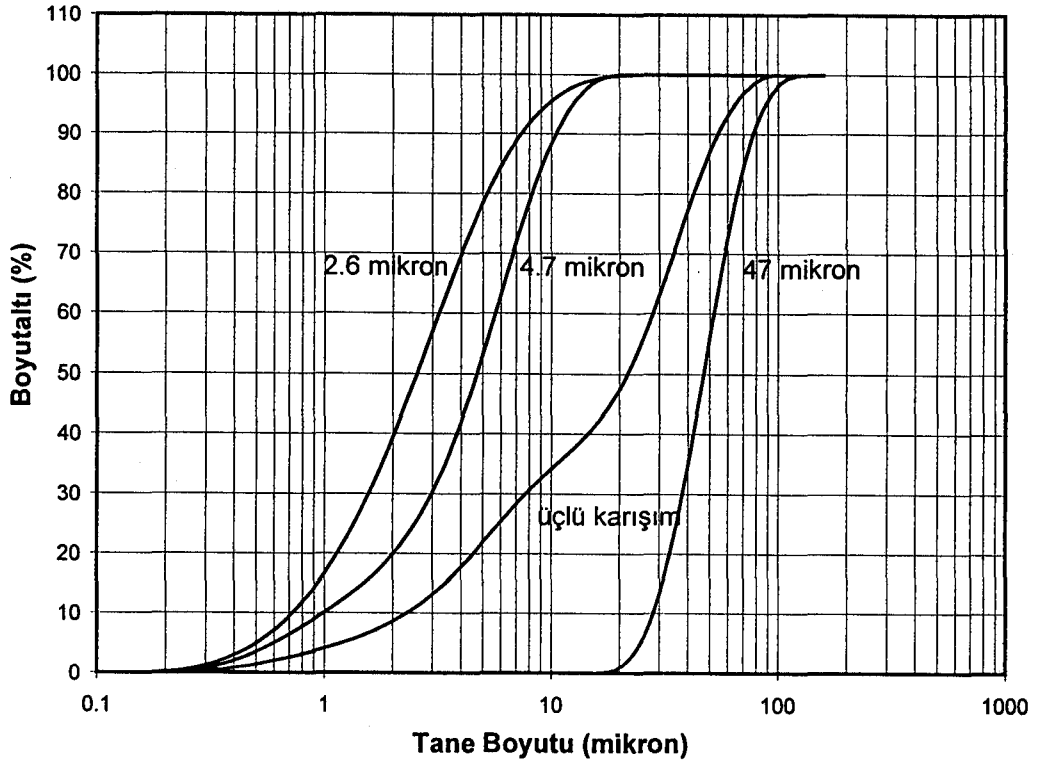
5.1. Bor Karbür Tozlarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan üç farklı başlangıç B_4C tozunun ve bu üç tozun belli oranlarda karıştırılması ile elde edilen iki farklı toz karışımının tane boyut dağılımı lazer difraksiyonu ile belirlenmiştir (Şekil 5.1). Buna göre, B_4C başlangıç tozlarının d_{50} değerleri sırası ile 2.6 μm , 4.7 μm ve 47 μm dir. 47 μm ’lik B_4C tozu daha ince olan diğer iki toza oranla daha dar bir tane boyut dağılımına sahiptir. Bu üç farklı B_4C tozu uygun oranlarda karıştırıldığında hem ikili bir tane boyut dağılımı elde edilmekte hem de tane boyut dağılımı genişlemektedir (Şekil 5.1).

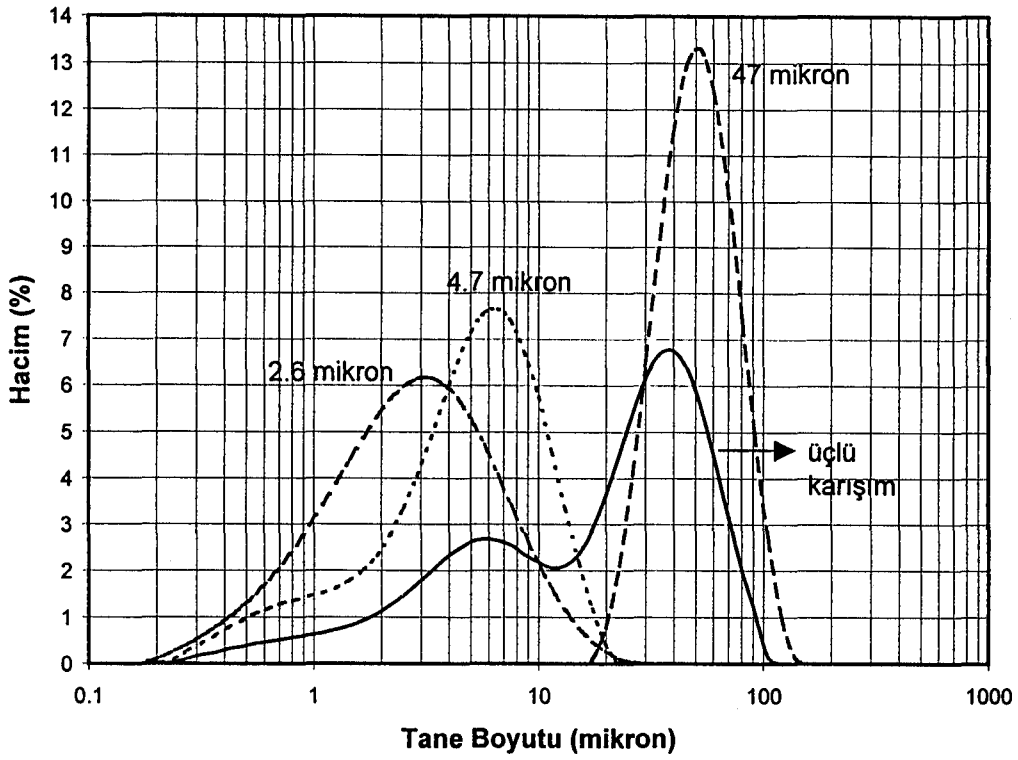
Başlangıç B_4C tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.2), boy/en oranının azalan ortalama tane boyutu ile azaldığı ve tanelerin köşeli morfolojisinin yuvarlağa doğru değiştiği görülmektedir. Ayrıca, tane boyutu azaldıkça artan yüzey alanı nedeniyle taneler arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri artacağından, aglomere oluşma eğiliminde artış gözlenmektedir.

Başlangıç B_4C tozlarının XRD paternleri incelendiğinde (Şekil 5.3), B_4C ’e ait paternlerin açıl konumlarının ve şiddet değerlerinin çok iyi çakıştığı görülmektedir. Ancak, 4.7 μm ’lik B_4C tozunda, diğer iki tozda bulunmayan ve Şekil 5.3(b)’de ok ile gösterilen pike sahip tanımlanamayan bir faz yer almaktadır.

(a)

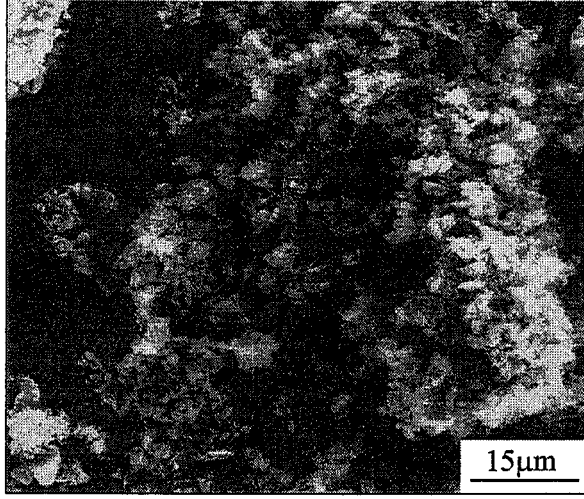


(b)

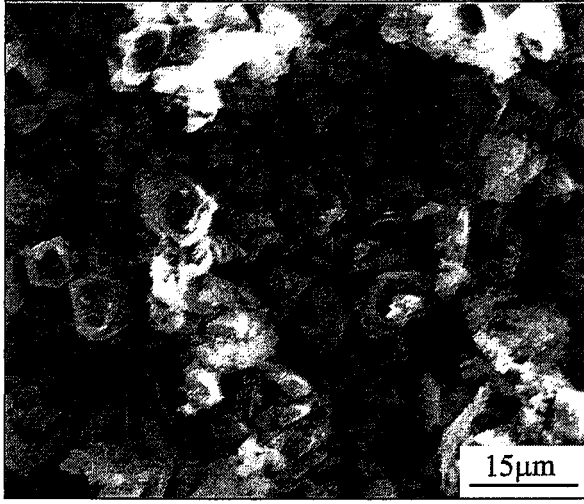


Şekil 5.1. Üç farklı başlangıç B₄C tozunun ve üçlü toz karışımının tane boyut dağılımı (a) (a) % boyutaltı ve (b) histogram

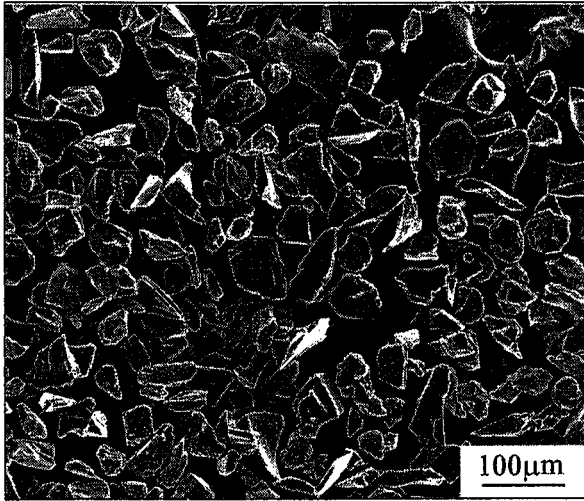
(a)



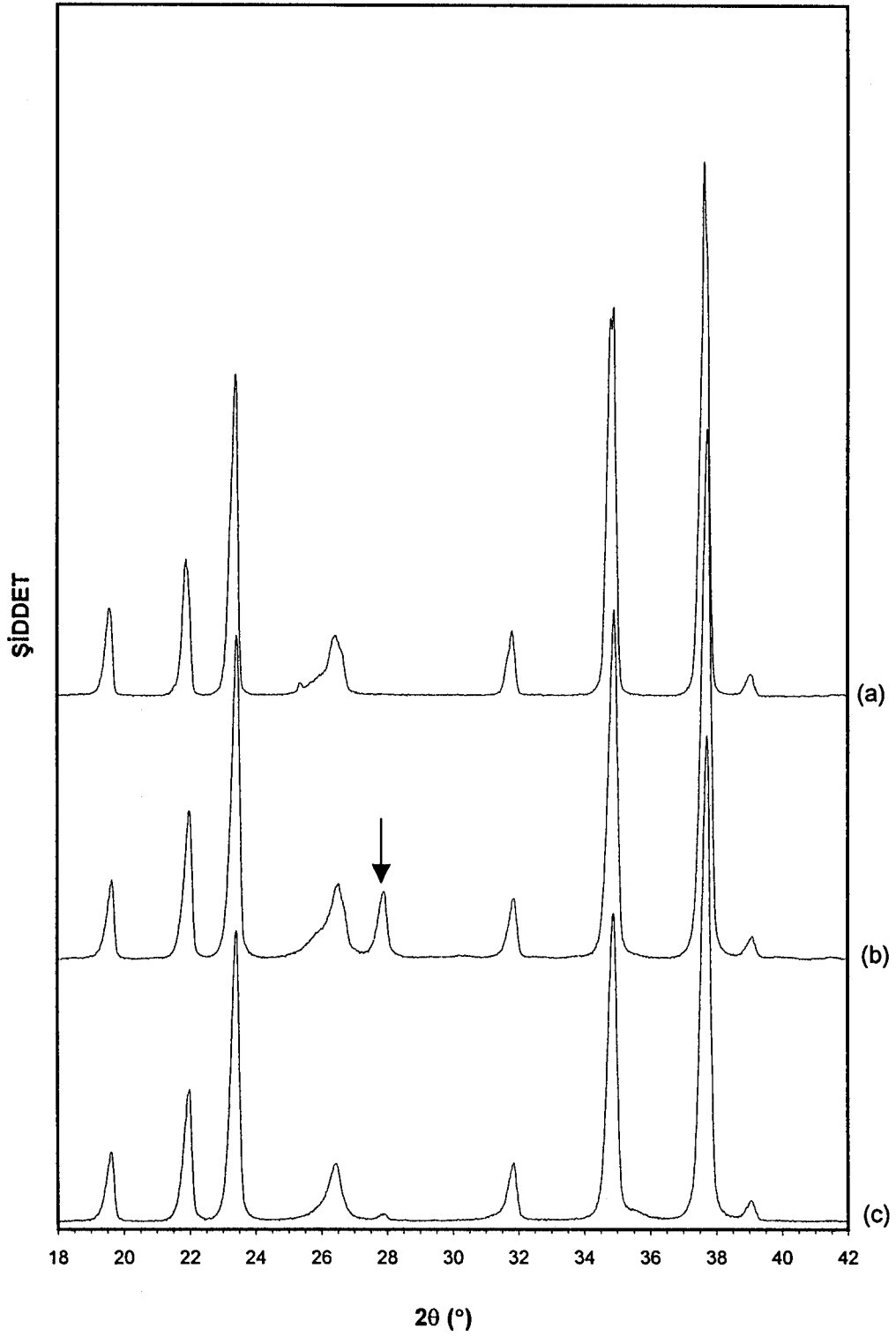
(b)



(c)



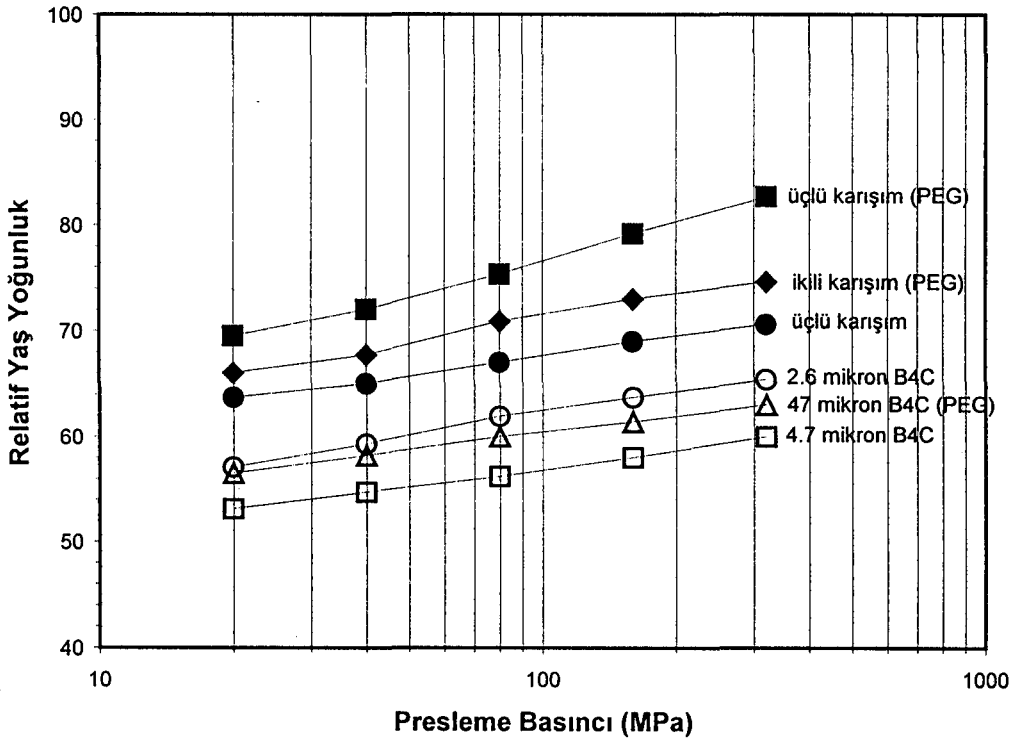
Şekil 5.2. (a) 2.6 μm B₄C, (b) 4.7 μm B₄C ve (c) 47 μm B₄C başlangıç tozlarının SEM-SEI görüntüleri



Şekil 5.3. (a) 2.6 μm, (b) 4.7 μm ve (c) 47 μm başlangıç B₄C tozlarının XRD paternleri

5.2. Bor Karbür Tozlarının Paketlenme Davranışı

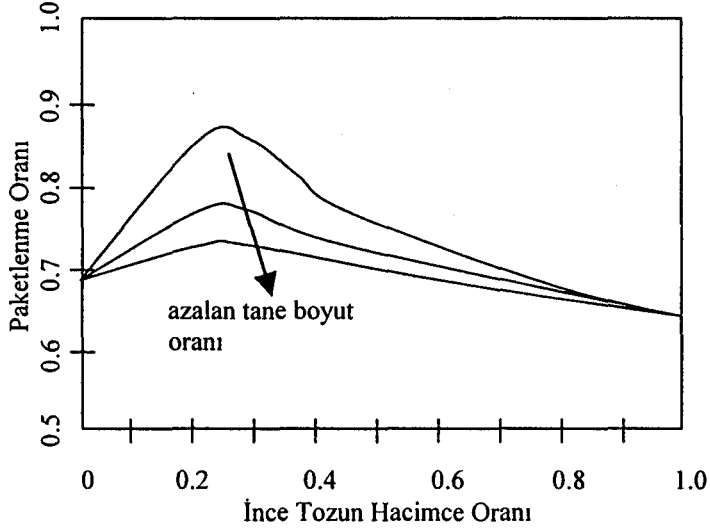
Gözenekli B₄C altlıkların yaş yoğunluğunun başlangıç B₄C tane boyutu, tane boyut dağılımı ve presleme basıncı ile değişimini görmek amacı ile, her bir setten 5 adet pelet 5 farklı basınçta basılarak yaş yoğunlukları ölçülmüştür (Şekil 5.4). Yaş yoğunluk presleme basıncı ile beklendiği gibi logaritmik olarak artmaktadır.



Şekil 5.4. Gözenekli B₄C peletlerinin relatif yaş yoğunluğunun başlangıç B₄C tane boyutu ve presleme basıncı ile değişimi

Ancak, 2.6 μm 'lik tozdan elde edilen yaş yoğunluk, 4.7 ve 47 μm 'lik tozlardan elde edilen yaş yoğunluktan daha fazladır. Tane boyutu düştükçe taneler arasındaki fiziksel kuvvetler arttığı için elde edilen yaş yoğunluk azalmaktadır. Tabii bu varsayım, morfolojisi aynı olan taneler için söz konusudur. 2.6 μm 'lik tozun yaş yoğunluğunun daha yüksek olması, bu tozun tanelerinin daha küresel olmalarına (Şekil 5.2) ve biraz daha geniş bir tane boyut dağılımına (Şekil 5.1) sahip olmasına bağlanabilir. Nitekim, 4.7 μm ve 47 μm 'lik tozların morfolojisi çok daha düzensizdir.

Furnas [105] modeline göre, ikili bir toz karışımında en yüksek paketlenme oranına, kaba toz/ince toz ağırlık oranının 7'nin üzerinde olduğu ve ince toz miktarının ağırlıkça % 25 olduğu durumlarda ulaşılabilmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Kaba ve ince tozdan oluşan bir ikili toz karışımındaki paketlenme oranının ince tozun hacimce oranı ile değişimi [105]

Bu amaçla ortalama tane boyut oranları 10:1 olan iki farklı B₄C tozu (47 µm ve 4.7 µm) ağırlıkça % 75 47 µm ve % 25 4.7 µm olacak şekilde karıştırılmıştır ve bu toz karışımına daha sonra bağlayıcı ve plastikleştirici olarak % 4'lük bir PEG (polietilenglikol) ilavesi yapılmıştır. Furnas [105] modelinin öngördüğü gibi bu ikili toz karışımı ile elde edilen relatif yaş yoğunluk değerleri, tek tür B₄C tozu ile elde edilen yaş yoğunluk değerlerinin çok üzerinde olmaktadır (Şekil 5.4). PEG ilaveli ikili karışım ile relatif yaş yoğunluk presleme basıncına da bağlı olarak % 65 – 75 arasında değişirken, üç farklı B₄C tozu tek başlarına kullanıldığında relatif yaş yoğunlukları PEG ilavesi olmaksızın % 52 – 65 arasında değişmektedir. Dolayısıyla, üçlü bir toz karışımı ile relatif yaş yoğunluğunun daha da artırılıp artırılamayacağı denenmiştir. Bu amaçla, ortalama tane boyutları sırası ile 47 µm, 4.7 µm ve 2.6 µm olan üç farklı B₄C tozu, ağırlıkça % 71:24:5 oranlarında karıştırılmıştır. Bu karışımın relatif yaş yoğunluğu, pres basıncına bağlı olarak % 63-67 arasında değişmektedir

(Şekil 5.4), yani PEG ilaveli ikili toz karışımının relatif yoğunluk değerlerinin altında kalmaktadır. Ancak, bu üçlü toz karışıma ağırlıkça % 4 oranında PEG ilave edildiğinde, karışımın relatif yaş yoğunluğu artmakta ve basma basıncına bağlı olarak % 70-80'lere çıkmaktadır (Şekil 5.4). Bu sonuçlar, üretilecek kompozitteki B_4C (dolayısı ile Al) miktarının istenildiği gibi dizayn edilebileceğini göstermektedir.

5.3. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi

Bu çalışmada, gerek proses kolaylığı ve düşük proses maliyeti ve gerekse seri olarak üretim imkanının olması nedeniyle B_4C -Al kompozitlerinin sızdırma yolu ile Ar gazı altında üretimi hedeflenmiştir. Al kaynağı olarak 2024 Al-Cu alaşımı blokları kullanılmıştır.

5.3.1. Bor karbür tane boyutunun ve tutma süresinin sızdırma sıcaklığına etkisi

Poröz B_4C peletlerinin Al ile sızdırılması ve B_4C -Al kompozitlerinin üretimi Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Al'un B_4C 'e sızma sıcaklığının ve/veya süresinin B_4C 'ün tane boyutuna bağlı olarak değiştiği, tane boyutu düştükçe sızdırma sıcaklığının ve/veya zamanın düştüğü bulunmuştur (Çizelge 5.1). $2.6 \mu m$ 'lik B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde, 6-7 mm kalınlığındaki B_4C seramik peletlerindeki gözeneklerin tamamının sıvı Al ile doldurulabilmesi için seçilebilecek en düşük sızdırma sıcaklığı, sızdırma sıcaklığındaki 10 dakikalık bir tutma süresi için $1035^\circ C$; $4.7 \mu m$ 'lik B_4C tozu için ise $1225^\circ C$ olmuştur (Çizelge 5.1). $47 \mu m$ 'lik B_4C tozu ile yapılan sızdırma deneylerinde aynı tutma süresi için en düşük sızdırma sıcaklığı değişmezken, inert ortamda (Ar) $1420^\circ C$ 'de 2 saat tutarak pasifleştirilmiş üçlü B_4C toz karışımı ile sızdırma sıcaklığı $1225^\circ C$ 'den $1180^\circ C$ 'ye indirilmiştir (Çizelge 5.1). Pasifleştirme işlemi ile sızdırma sıcaklığının düşürülebildiği başka çalışmalarda da tespit edilmiştir [59].

47 μm 'lik B_4C tozu ile 4.7 μm 'lik B_4C tozlarının kimyasal analizlerinin benzer fakat tane boyutlarının farklı olmasına rağmen (Çizelge 4.1), % 100 sızdırmanın gerçekleştiği en düşük sıcaklığın aynı olması (Çizelge 5.1) tozların yüzey kimyalarının farklı olabileceğine işaret etmektedir.

Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi iki saate çıkarıldığında, en düşük sızdırma sıcaklığı 2.6 μm 'lik B_4C tozu için 1035°C 'den 985°C'ye, 4.7 μm B_4C 'lik tozu için ise 1225°C'den 1035°C'ye indirilmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Kullanılan B_4C toz boyutuna, toz dağılımına ve sızdırma sıcaklığındaki tutma süresine göre alıttaki gözeneklerin tamamen Al ile doldurulabilmesi için gerekli en düşük sızdırma sıcaklığı

	2.6 μm B_4C		4.7 μm B_4C		47 μm B_4C	Üçlü toz karışımı	Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı
Süre (dakika)	10	120	10	120	10	10	10
Sıcaklık (°C)	1035	985	1225	1035	1225	1225	1180

5.3.2. Üretilen bor karbür-alüminyum kompozitlerinin yoğunlukları

Ar atmosferi altında farklı başlangıç B_4C tozları ile hazırlanan poröz peletlerin Al ile sızdırılması sonucu elde edilen yoğunluk değerleri Çizelgeler 5.2 - 5.4'te verilmektedir. Bu çizelgelerde verilen teorik yoğunluk değerleri, ilgili kompozitlerin faz bileşenleri miktarından (Bölüm 5.4.4) ve Çizelge 5.5'deki veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen kompozitlerin Arşimet yöntemi ile ölçülen ve karışımlar kuralı ile hesaplanan yoğunluk değerleri

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığında 10 dakika tut			Sızdırma sıcaklığında 2 saat tut		
	ρ _{ölçülen} (gr/cm ³)	ρ _{teorik} (gr/cm ³)	σ _{relatif} (%)	ρ _{ölçülen} (gr/cm ³)	ρ _{teorik} (gr/cm ³)	σ _{relatif} (%)
985	SY*	SY	SY	-	2.67	-
1035	2.70	2.70	100	2.69	2.71	99.3
1080	2.68	2.72	98.5	2.70	2.75	98.2
1180	2.56	2.70	95	2.74	2.79	98.2
1275	2.75	2.75	100	2.56	-	-
1370	2.66	-	-	2.68	-	-

*SY: sızma yok

Çizelge 5.3. 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığında 10 dakika tut			Sızdırma sıcaklığında 2 saat tut		
	ρ _{ölçülen} (gr/cm ³)	ρ _{teorik} (gr/cm ³)	σ _{relatif} (%)	ρ _{ölçülen} (gr/cm ³)	ρ _{teorik} (gr/cm ³)	σ _{relatif} (%)
985	SY	SY	SY	SY	SY	SY
1035	SY	SY	SY	2.59	2.69	96.3
1080	SY	SY	SY	2.63	2.68	98.1
1180	SY	SY	SY	2.75	2.76	99.6
1275	2.73	2.74	99.6	2.76	-	-
1370	2.48	2.76	89.9	2.76	-	-

Çizelge 5.4. 47 µm B₄C tozu, üçlü toz karışımı ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı ile üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri (1225°C-10 dakika)

Toz	ρ _{ölçülen} (gr/cm ³)	ρ _{teorik} (gr/cm ³)	σ _{relatif} (%)
47 µm	2.60	2.64	98.5
üçlü karışım	2.59	2.64	98.1
Pasifleştirme	2.57	2.59	99.2

Çizelge 5.5. Üretilen B₄C-Al kompozitlerde tespit edilen fazların teorik yoğunlukları (gr/cm³)
[11,44, 106, 107]

Faz	B ₄ C	Al	Al ₃ BC	AlB ₂	AlB ₁₂ C ₂	Al ₄ C ₃
Yoğunluk (gr/cm ³)	2.52	2.70	2.83	3.17	2.63	2.99

Bu çizelgelerden görüldüğü gibi, çeşitli boyutlarda B_4C tozlarından üretilen B_4C -Al kompozitlerin büyük çoğunluğunun relatif yoğunlukları % 98'in üzerindedir. Faz sayısının dördün üzerinde olduğu durumlarda relatif yoğunluklar hesaplanamasa da, Al_4C_3 fazının oluşması durumunda (Bölüm 5.4.2) relatif yoğunluğun düşük çıkması beklenir, çünkü Al_4C_3 neme hassas olan bir fazdır. Bu nedenle, yoğunluk ölçümü sırasında Al_4C_3 'ün çözünmesi ile yapıdaki gözenek miktarı artabilir.

Dolayısıyla, 985-1370°C sıcaklık aralığında, Ar atmosferi altında ve 10 dakika gibi kısa tutma sürelerinde bile Al, B_4C 'e sızdırılabilmekte ve Al_4C_3 fazının oluşmadığı durumlarda, teorik yoğunluğa yakın ($> \% 98$) B_4C -Al kompozitler üretilmektedir.

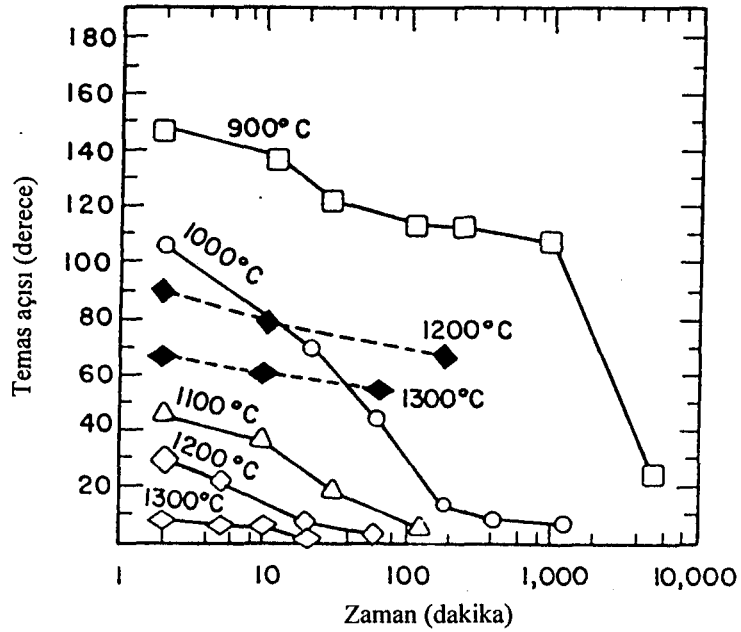
5.3.3. Bor karbür-alüminyum sisteminin ıslatma davranışı

B_4C -Al sisteminin ıslatma davranışı üzerine yapılan ilk çalışmalarda [108], Al ve çeşitli Al alaşımlarının monolitik B_4C 'ü vakum altında bile ıslatamadığı sonucuna varılmıştır. Bu denemelerde çeşitli Al alaşımlarının 840°C'de ve vakum veya He ortamında B_4C ile yaptıkları temas açıları ölçülmüştür. Her ne kadar artan Mg, Si ve Cu miktarı ile temas açısında bir düşüş gözlemlenirse de bütün temas açılarının 110°'nin üzerinde kaldığı görülmüştür [108].

Ayrıca, diğer refrakter özellikteki karbürlerden farklı olarak, doğrudan B_4C ile Al arasında kuvvetli bir bağın oluşturulamayacağı düşünülmüştür. Geçiş elementlerince oluşturulan diğer refrakter karbürlerin daha kuvvetli bir bağ oluşturması ise kristal yapılarına bağlanmıştır. Rombohedral ya da hegzagonal B_4C 'deki bağlar ağırlıklı olarak kovalent iken, hacim merkezli kübik yapıdaki diğer refrakter karbürler daha fazla metalik bağ içermektedir. Manning ve arkadaşlarının [108] elde ettiği sonuçlara göre bu refrakter karbürler aynı zamanda çeşitli metaller tarafından da ıslatılabilmiştir ki bu da yüksek bir katı-gaz arayüzey enerjisine (2000-3000 erg/cm²) işaret etmektedir [108]. Neticede, B_4C 'ün katı-gaz

arayüzey enerjisinin ($400-600 \text{ erg/cm}^2$) çok daha düşük olması nedeniyle Al ve Al alaşımları tarafından ıslatılmayacağı sonucuna varılmıştır.

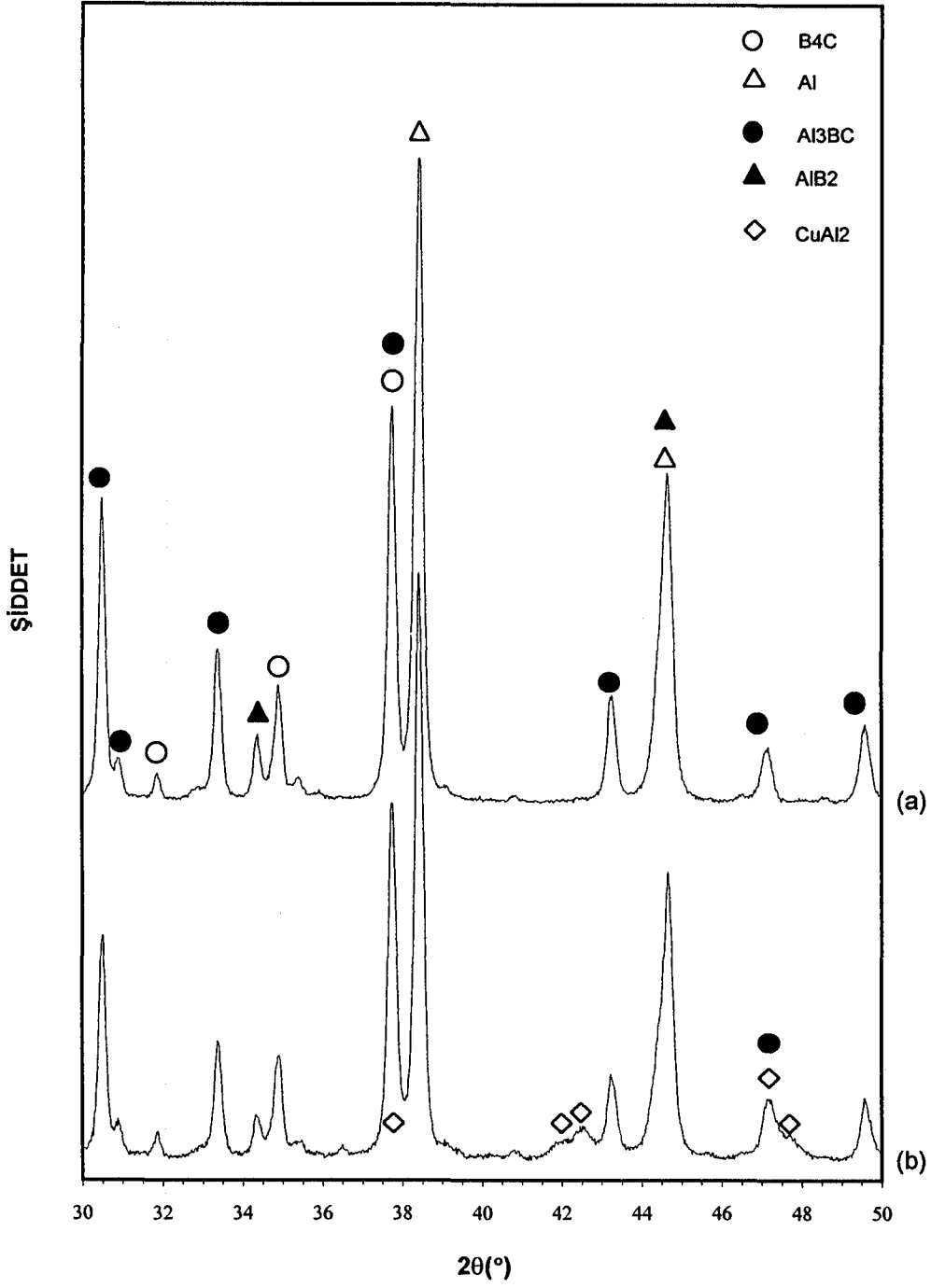
Daha sonra Halverson ve arkadaşları [58] ıslanmayan özellikteki bir sistemin arayüzeyindeki kimyasal tepkimeler neticesinde ıslanabilir hale gelebileceğini görmüşler ve B_4C -Al sistemi için literatürde birbirleri ile çelişkili denge temas açısı verilerinin bulunmasını da bu hususun farkedilememesine bağlamışlardır. Bu bağlamda vakum altında yaptıkları temas açısı ölçümlerine göre 1000°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda Al, B_4C 'ü ıslatmakta ve temas açısı kısa sürede 20° 'nin altına inmektedir. Halverson ve arkadaşlarının [58] bir başka çalışmasına göre ise, Al'un B_4C 'ü Ar ortamında (Ar akışı $\geq 140 \text{ ml/dakika}$), en azından makul bir süre zarfında (1 saat) ıslatmadığı görülmüştür ($T < 1200^\circ\text{C}$) (Şekil 5.6). Bu nedenledir ki literatürde yer alan çalışmaların çoğunda sızdırma deneyleri vakum altında yapılmıştır [52-54, 57-59].



Şekil 5.6. B_4C -Al sisteminde, temas açısının vakum ve Ar ortamında zamana bağlı değişimi [58].
İçi boş simgeler: vakum ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$), içi dolu simgeler: Ar (akış hızı $> 140 \text{ cm}^3/\text{dakika}$)

Ancak, bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, hem Al hem de 2024 Al-Cu alaşımı B_4C 'ü Ar ortamında (Ar akışı ≈ 300 ml/dak) da ıslatmaktadır (Şekil 5.7). Bu bağlamda, 2024 Al-Cu alaşımında yer alan alaşım elementlerinin sızdırma süreci üzerinde önemli bir etkisi gözlenememiştir. 2024 alaşımı yerine saf Al kullanıldığında, tepkime ürünlerinin miktarında hafif bir artış göze çarpmaktadır (Şekil 5.7). Bu durum, B_4C -2024 Al sistemindeki bir miktar Al'un $CuAl_2$ çökeltilerinin oluşumunda kullanılmasına bağlanabilir. Sızdırma koşullarına ve B_4C 'ün tane boyutuna da bağlı olarak, metal fazın B_4C 'ü $985^\circ C$ gibi düşük bir sıcaklıkta dahi ıslattığı görülmüştür (Çizelge 5.1).

B_4C -Al sisteminin ıslatma davranışı mevcut ıslatma modelleri ışığında incelendiğinde (Bölüm 3), B_4C -Al sisteminde tepkime ürünü oluşturmadan B_4C -Al kompozitlerinin üretilmemesi (Bölüm 5.4.2), ıslatmayı B_4C -Al arayüzeyinde oluşan fazın veya fazların sağladığını göstermektedir ki buna reaktif ıslatma denilmektedir [55]. ıslatmanın gerçekleştiği bütün B_4C -Al kompozitlerinde Al_3BC fazının görülmesi (Bölüm 5.4.2) ve içyapı incelemelerine göre çoğunlukla B_4C -Al arayüzeylerinde bulunması (Bölüm 5.4.1), ıslatmaya yol açan fazın Al_3BC olduğunu göstermektedir. Al_3BC fazı B_4C 'den daha çok ıslanabilir olabilir. Bu durumda, Al- Al_3BC sisteminin, Al- B_4C sisteminden farklı olarak ıslanabilir bir sistem olması, ıslatmanın gerçekleşmesini sağlamaktadır [100]. Ancak, BN-Al sisteminde olduğu gibi [100], Al- Al_3BC sistemi de Al- B_4C sistemi gibi ıslanamaz olabilir. Bu durumda ise, bu iki sistemdeki fazların yüzey enerjilerinin uygun olması halinde, B_4C -Al arayüzeyindeki Al_3BC oluşumu ıslanmayı sağlayabilir. Bu iki mekanizmadan hangisinin aktif olduğunun anlaşılabilmesi için, Al- B_4C ve Al- Al_3BC sistemlerinin yüzey enerji değerleri ile ıslatma için bir itici gücün olup olmadığı hesaplanmalıdır [100] ve Al- Al_3BC sisteminin ıslatma davranışı incelenmelidir. Al- Al_3BC sisteminin yüzey enerjileri henüz bilinmediğinden ve saf Al_3BC fazı da henüz ticari olarak mevcut olmadığından, Al_3BC fazının B_4C -Al arayüzeyinde oluşması nedeniyle, ıslatmanın bu iki mekanizmadan hangisi ile sağlandığı bilinmemektedir.



Şekil 5.7. (a) Saf Al ve (b) 2024 Al alaşımı ile üretilen (1180°C-10 dakika) B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri

5.3.4. Sızdırma ortamının ve metal formunun seçimi

Daha önce yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda, Al toz kullanımının yanısıra sızdırma deneyleri vakum ortamında gerçekleştirilmiştir [52-54, 57-59]. Al'un farklı sıcaklıklardaki denge buhar basıncı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

$$\ln P_{Al}^0 = (\Delta H_v/R)(1/T_b - 1/T) \quad (5.1)$$

Burada,

ΔH_v , Al'un buharlaşma entalpisini,

T_b , Al'un buharlaşma sıcaklığını,

P_{Al}^0 , Al'un T sıcaklığındaki denge buhar basıncını göstermektedir.

Al için, $\Delta H_v = 284439 \text{ J/mol}$ ve $T_b = 2600 \text{ K}$ dir. Bu değerler Eşitlik 5.1'e yerleştirildiğinde,

$$\ln P_{Al}^0 = (284439/8.314)(1/2600 - 1/T) = (34212)(2600-1/T) \quad (5.2)$$

elde edilir.

Çizelge 5.6'da, Eşitlik 5.2'ye göre hesaplanan Al'un farklı sıcaklıklardaki denge buhar basıncı gösterilmektedir.

Çizelge 5.6. Al'un farklı sıcaklıklardaki denge buhar basıncı

T(°C)	P_{Al}^0 (atm)
1000	1.10×10^{-6}
1100	7.82×10^{-6}
1200	4.24×10^{-5}
1300	1.86×10^{-4}
1400	6.82×10^{-4}

Çizelge 5.6, Al'un denge buhar basıncının artan sıcaklık ile arttığını ve Al'un sızdırma sıcaklığındaki ($T > 1000^\circ\text{C}$) buhar basıncının vakum ortamının

basıncından ($\sim 10^{-6}$ atm) daha büyük olabileceğini göstermektedir. Böylelikle, vakum ortamında sızdırma gerçekleşmeden önce Al buharlaşması gerçekleşmektedir. Oysa Ar ortamında sistemin üzerindeki toplam basınç atmosfer basıncına eşit olduğundan, Al'un buharlaşması çok daha az olacaktır [58].

Halverson [58], sızdırma sıcaklığındaki B_4C -Al tepkime hızının sıvı Al'un yayılma hızından daha büyük olduğunu vurgulamaktadır. Al'un toz halinde kullanımı bu tepkime hızını daha da arttırmaktadır. Sonuçta, tepkime ürünleri yeterince oluştuğundan sonra sıvı Al'un etrafını çevrelediklerinden dolayı içyapı "kilitlenmektedir". Bunun yanısıra, gözeneklerin tümünü dolduracak miktarda Al'un kalmamış olması çok gözenekli bir kompozit oluşumuna neden olmaktadır. Örneğin, Halverson'un çalışmalarında [55, 58], Al'un B_4C 'ü ıslatmasına rağmen Al- B_4C toz karışımından basınçsız sinterleme yoluyla üretilen kompozitlerdeki kalıntı gözenek miktarının, başlangıç Al miktarına da bağlı olarak hacimce % 28 - 44 arasında değiştiği görülmüştür.

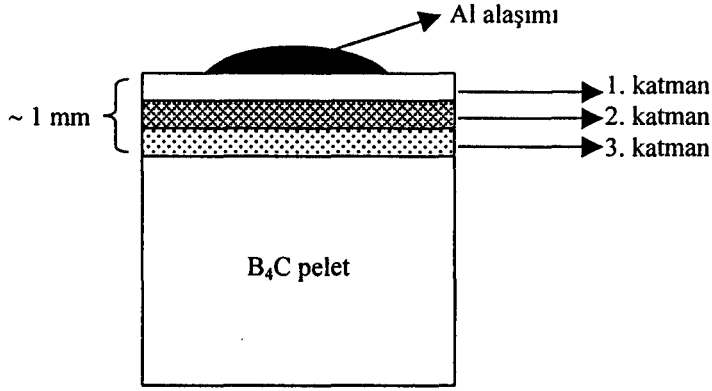
Bu tez çalışmasındaki deney koşulları altında, Al tozu ile B_4C tozunun karıştırılması yolu ile üretilen kompozitlerdeki gözenek miktarı da yüksek olmuştur. Örneğin ağırlıkça % 50 Al (60 μm) - % 50 B_4C (2.6 μm) başlangıç tozlarından oluşan toz karışımını 1225°C'de 10 dakika süre ile sinterlemek suretiyle üretilen kompozitin gözenek miktarının % 30'un üzerinde olduğu bulunmuştur.

Al kaynağı olarak blok kullanıldığında, Al, B_4C ile ancak sızdırma sürecinde reaksiyona girmektedir. Oysa toz karışımında bu süreç çok daha erken, yani ısıtma sırasında başladığından ve tozun yüzey alanı çok daha yüksek olduğundan tepkime ürünleri çok daha erken oluşmakta ve böylece mikroyapı kilitlenmektedir.

Özetle, yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı, sızdırma atmosferi olarak Ar gazı ve metal formu olarak da blok Al kaynağı seçilmiştir.

5.3.5. Alüminyumun oksitlenmesi

Sürekli bir Ar gazı akışı altında bulunan B₄C-Al sistemine, dar bir açıklıktan hava sızdığında 1370°C gibi yüksek bir sıcaklıkta bile sıvı metalin gözenekli B₄C (4.7 µm) altlığı 1 mm'den daha fazla sızmadığı ve bu 1mm kalınlığındaki tabakanın farklı özellikte olan 3 ayrı katmandan meydana geldiği görülmüştür (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Sızdırma koşulları altında (1370°C - 10 dakika), 4.7 µm B₄C-Al sistemine hava sızması neticesinde kısmi B₄C-Al kompozit oluşumunun şematik gösterimi

(i) 1. katman:

Al-alaşımının hemen altında yer alan ve pürüzlü olan 1. katman incelendiğinde, Al ve Cu'nun oksitlenerek Al₂O₃ ve CuAl₂O₄ fazlarını oluşturmaya başladıkları XRD ile saptanmıştır (Şekil 5.9). Bu aşamada sızma süreci durma noktasına geldiği için, bu katman B₄C bakımından çok zengin iken Al bakımından çok fakirdir. Buna bağlı olarak da, Al'ca zengin fazların (Al₃BC ve AlB₂) oluşumu sınırlı olmaktadır. Al'un yüzeyinin bir oksit tabakası ile kaplı olmasından dolayı, Al'un B₄C'ü bir süre sonra ıslatamadığı ve dolayısıyla da B₄C ile tepkimeye giremediği anlaşılmaktadır. Fırındaki kısmi O₂ basıncı (P^f_{O₂}), metalin oksitlenmesi için gerekli olan kısmi O₂ basıncının (P_{O₂}^{ok(M)}) üzerinde ise, metal yüzeyinde bir oksit tabakası oluşur. Oksit tabakası çok ince de olsa, metal/altlık arayüzeyinin oluşumunu engellediğinden, temas açısı 90°'nin çok üzerinde olabilir [60]. Örneğin, Al'un yüzeyi oda sıcaklığında bile

anında 2 nm kalınlığında bir Al_2O_3 tabakası ile kaplıdır. Buna bağılı olarak temas açısı 160° 'ye yükseldiğinden, sızma süreci durmaktadır. Ancak, oksitlenme nedeniyle meydana gelen bu ıslanmazlık durumu zamanla olmaktadır, çünkü, metal kaynağına en yakın olan bu arayüzey katmanını, sızdırmanın gerçekleştiği iki ince katman izlemektedir.

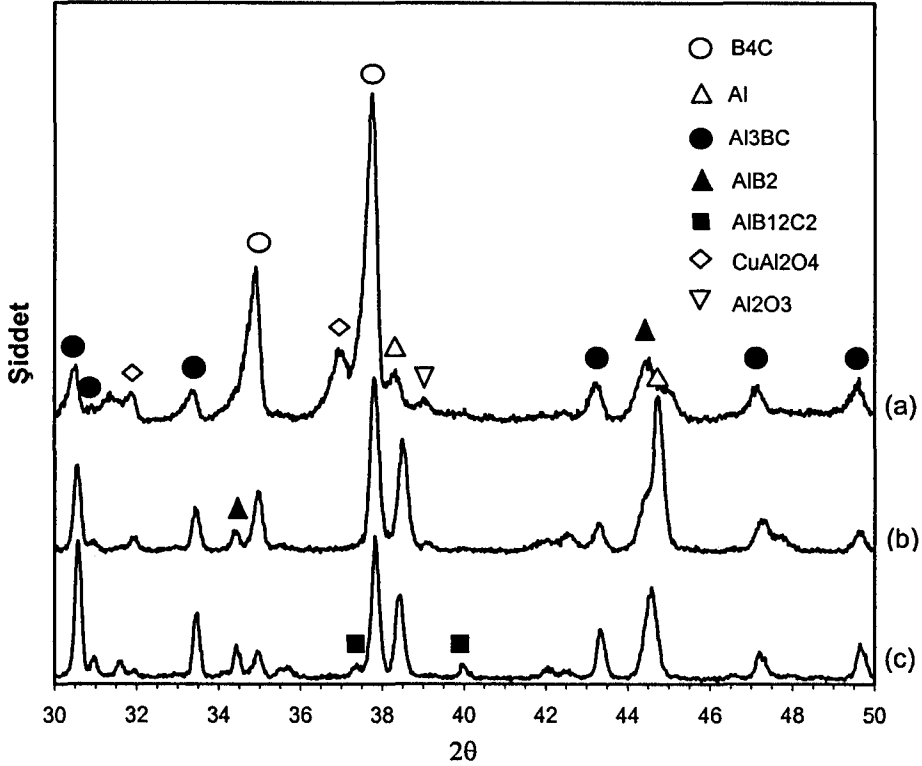
(ii) 2. katman:

XRD sonuçlarına göre 2. ve 3. katmanlarda B_4C , Al ile tepkimeye girerek B_4C -Al kompozitini oluşturmasına rağmen, kimyasal kompozisyonlarında belirgin farklılıklar bulunmaktadır. 2. katmanda, Al_3BC ve AlB_2 fazları 3. katmana oranla daha az miktarlarda oluşmaktadır. Buna karşın, 2. katmanda $AlB_{12}C_2$ fazının henüz oluşmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, Al miktarının 3. katmana oranla daha yüksek olması, 2. katmanın Al'un oksitlenmeden önce B_4C ile tepkimeye girdiği en son süreci, yani tepkime sonrası oluşan ilk kompozitin faz bileşimini yansıttığı düşünülebilir.

(iii) 3. katman:

3. katmanın, oksitlenmenin sızma süreci üzerindeki olumsuz etkisinin henüz etkin olmadığı zaman dilimini gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 5.9). Pik şiddetlerinden de görüleceği üzere bu katmanda belirgin oranlarda Al_3BC ve AlB_2 oluşurken, $1370^\circ C$ 'de oluştuğu bilinen $AlB_{12}C_2$ fazı da yapıdaki yerini almaktadır. Buna karşın $CuAl_2O_4$ ve Al_2O_3 gibi oksitlerin bu aşamada oluşmadığı görülmektedir.

Bu deney ayrıca, $AlB_{12}C_2$ fazının yüksek sıcaklıklarda ve çok kısa bir süre içinde oluştuğunu, ancak B_4C ile sıvı Al arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler neticesinde oluşan ilk fazların Al_3BC ve AlB_2 olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.9. 4.7 µm B₄C-Al sistemine oksijenin sızması sonucunda, B₄C-Al arayüzeyinde oluşan katmanlara ait XRD paternlerinin karşılaştırılması. (a) 1. katman, (b) 2. katman ve (c) 3. katman

Fujii ve arkadaşlarının [100] da işaret ettiği gibi, özellikle Al gibi reaktif metallerin oksitlenmesini önlemek son derece güçtür. Bu nedenle klasik “hareketsiz damla” düzeneği ile yapılan temas açısı ölçümlerinde Al yüzeyindeki oksit tabakasının etkili bir şekilde uzaklaştırılamaması nedeniyle, denge temas açısını gerçek değerinden daha büyük göstermektedir. Örneğin, BN-Al sisteminde [100] geliştirilmiş bir teknik ile yapılan temas açısı ölçümleri, denge temas açısının literatürdeki verilerden çok daha küçük olduğunu ortaya koymuştur. Bu açıdan, Halverson ve arkadaşlarının [55] elde ettikleri temas açılarının da klasik hareketsiz damla yöntemi ile tespit edilmiş olması nedeniyle, B₄C-Al sistemindeki gerçek denge temas açısı olmadığı düşünülebilir. Bu bağlamda Al’un Ar ortamında da B₄C’ü ıslatması beklenmeyen bir sonuç değildir. Nitekim, bu çalışmada da, sürekli bir Ar gazı akışı altında bulunan B₄C-Al sistemine, dar bir açıklıktan hava sızdırıldığında, sıvı metalin gözenekli altlığa sızmasının durma

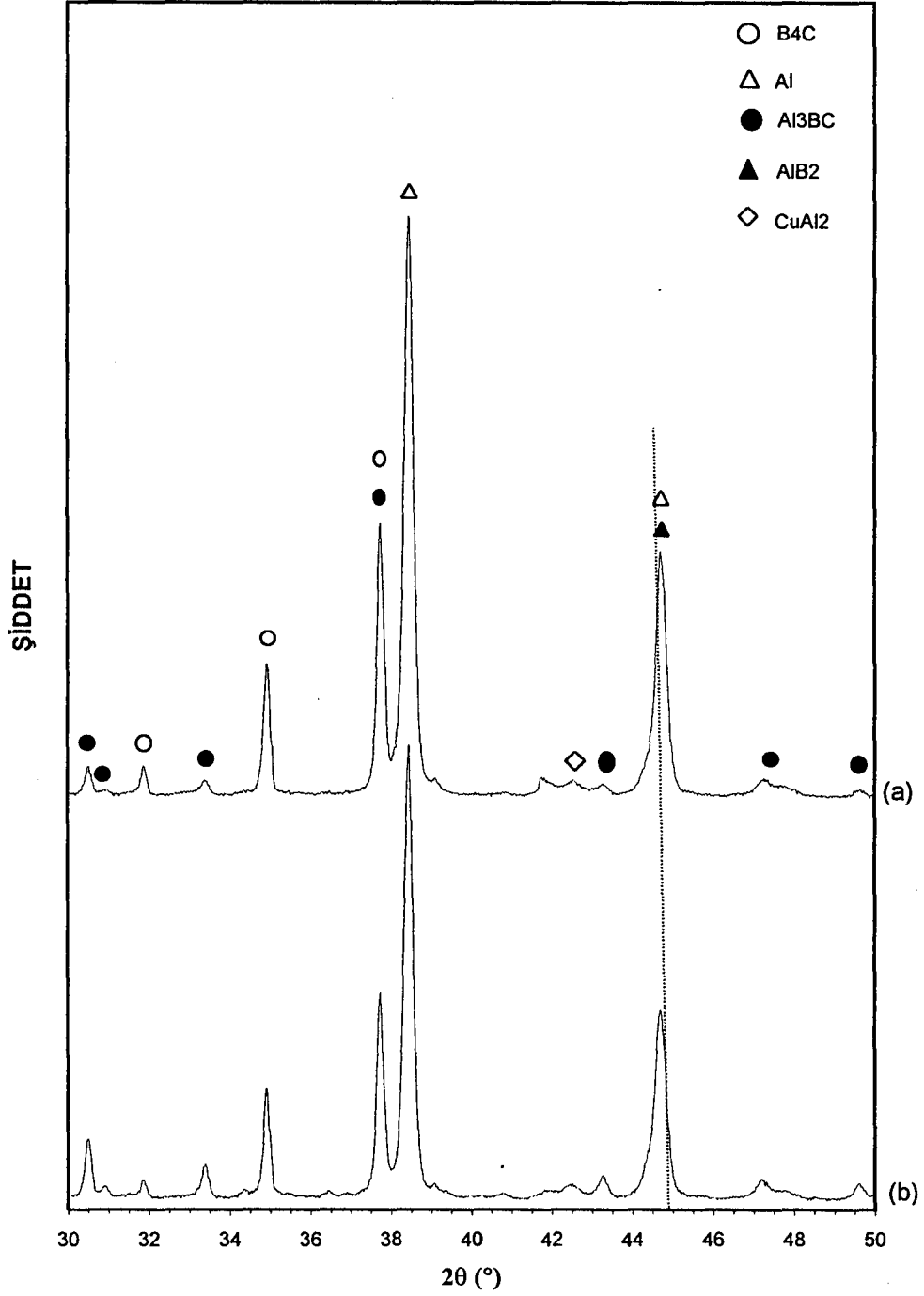
noktasına geldiği görülmüştür. Bu örnek aynı zamanda, Al'un oksitlenmemesi için gerekli olan denge kısmı oksijen basıncının çok düşük olması nedeniyle (Çizelge 3.3), ortamın O₂ kısmi basıncının iyi ayarlanması gerektiğini ifade etmektedir.

5.3.6. Bor karbür yüzey kimyasının tepkime hızı üzerindeki etkisi

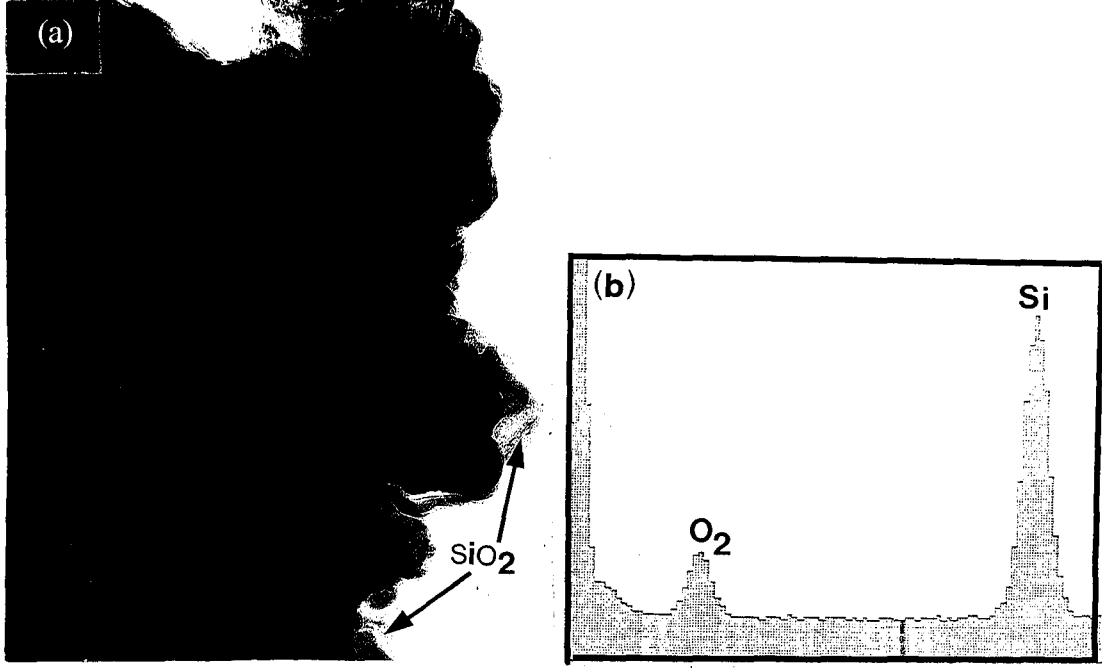
B₄C-Al kompozit üretiminde oluşan tepkime ürünlerinin miktarı, seçilen başlangıç B₄C tane boyutu ve başlangıç tozlarının yüzey kimyasını değiştirerek kontrol edilebilir. Örneğin, pasifleştirme işleminde B₄C'ün Al ile olan reaktivitesi ısı işlem yoluyla kontrol edilmektedir. Bu amaçla, üçlü B₄C toz karışımından elde edilen gözenekli seramik altlıklar sızdırma işlemi öncesinde 1420°C'de iki saat tutulmak suretiyle bir pasifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Pasifleştirme işlemi ile, B₄C başlangıç tozunun karbon içeriğinin, B-C denge faz diyagramındaki (Şekil 2.7) bor karbür katı çözelti aralığına göre alabileceği azami değere doğru yükseltilmesi amaçlanmaktadır [59]. Pasifleştirilmiş ve pasifleştirilmemiş üçlü B₄C toz karışımı ile üretilen (1225°C-10 dakika) seramik-metal kompozitlerin XRD paternleri Şekil 5.10'da yer almaktadır. Görüldüğü üzere, pasifleştirilmiş üçlü B₄C toz karışımı ile üretilen kompozitlerdeki B₄C ve Al miktarı artarken, tepkime ürünlerinin miktarı (Al₃BC ve AlB₂) azalmaktadır. AlB₂ fazı bu koşullar altında neredeyse hiç oluşmamaktadır.

B₄C'ün Al ile olan reaktivitesi kimyasal yöntemlerle de azaltılabilir. Örneğin bu çalışmada, B₄C tozları TEOS'un kontrollü polimerizasyonu ile amorf silika ile kaplanmıştır. Şekil 5.11'de amorf silika kaplı B₄C'ün yüzeyinin TEM'de çekilmiş görüntüsü ve silika tabakasından alınan EDX analizi verilmektedir. Görülmektedir ki, B₄C tozları homojen bir şekilde silika ile kaplanmıştır. Silika kaplı B₄C tozundan hazırlanan poröz peletlere Al sızdırıldığında, B₄C ile Al arasındaki tepkime hızının önemli oranlarda yavaşladığı görülmüştür (Şekil 5.12). Ağırılıkça % 10 SiO₂ ile kaplanmış 2.6 µm'lik B₄C tozlarından üretilen kompozitlerin (1275°C-10 dakika) XRD paternleri, aynı şartlarda üretilen ancak SiO₂ ile kaplanmamış 2.6 µm'lik B₄C tozu kullanılarak elde edilen kompozitlerin XRD paternleri ile karşılaştırıldığında, SiO₂ kaplaması (Şekil 5.11) ile

kompozitlerdeki serbest Al miktarının belirgin oranlarda arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.12).

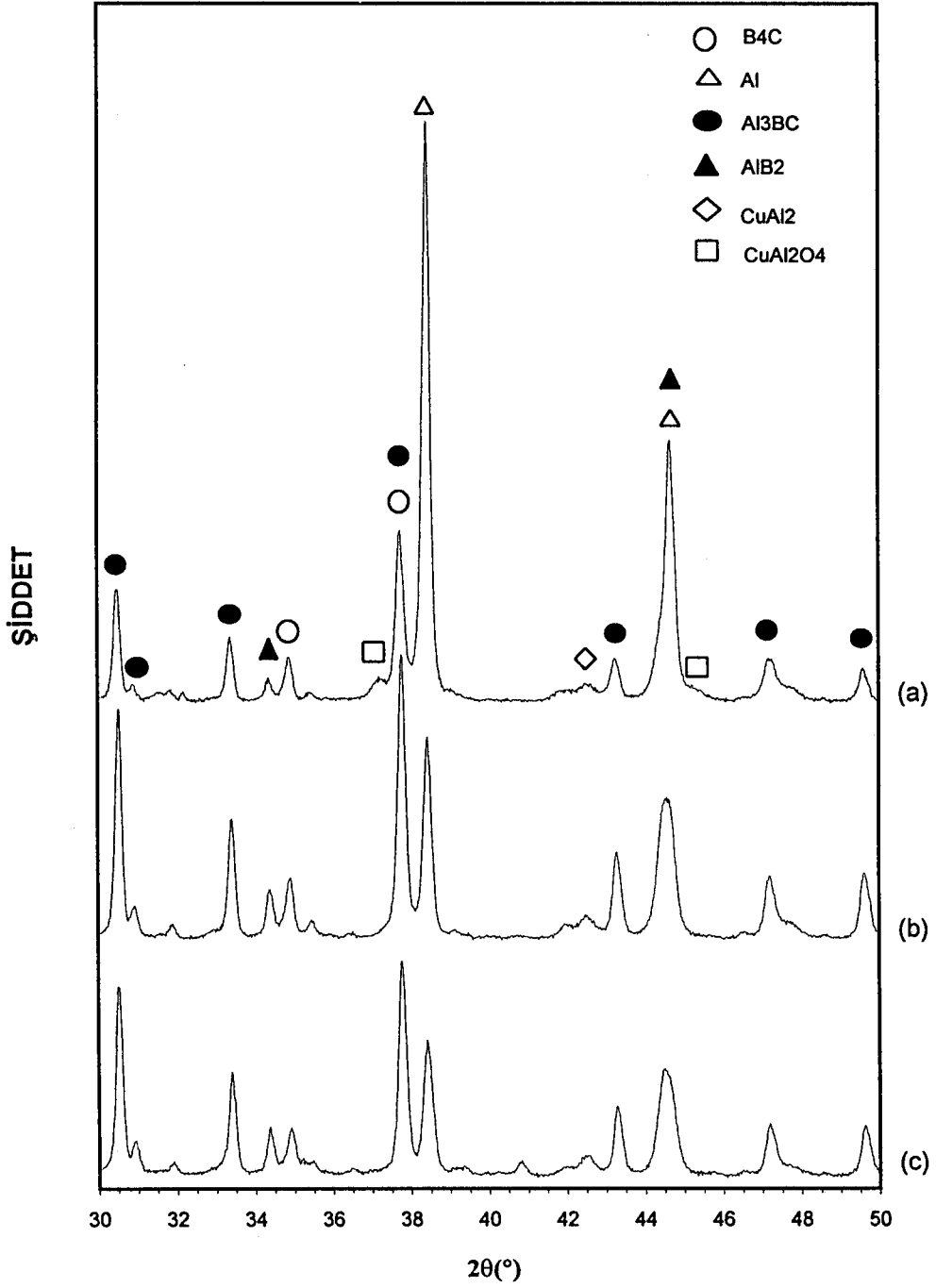


Şekil 5.10. (a) Pasifleştirilmiş ve (b) pasifleştirilmemiş üçlü B₄C toz karışımı ile üretilen (1225°C-10 dakika) kompozitlerin XRD paternleri



Şekil 5.11. Amorf SiO₂ ile kaplanmış B₄C tozunun (a) TEM görüntüsü ve (b) yüzey tabakasının EDX analizi

Bu da B₄C tozlarının yüzeyinde bulunan ve tepkime öncesi çoğunlukla süreklilik arz eden SiO₂ tabakası nedeniyle (Şekil 5.11), Al'un B₄C ile doğrudan temas edebileceği arayüzeylerin nadiren bulunduğu işaret etmektedir. Dolayısı ile Al, SiO₂ tabakası (özellikle tabakanın ince olduğu yerlerde) tüketilinceye kadar (sızdırma esnasında sıvı Al, SiO₂ tabakası ile tepkimeye girerek CuAl₂O₄ oluşturmaktadır (Şekil 5.12)), B₄C ile doğrudan temas halinde olduğu noktalardan ya da difüzyonun güç olduğu koruyucu SiO₂ tabakasından geçerek tepkimeye girebilir. Bu şekilde, tozların yüzeyi SiO₂ tabakası ile kaplandığında, Al'un doğrudan B₄C ile temas etmesini engelleyen bir arayüzeyin bulunması nedeniyle B₄C-Al tepkime hızı yavaşlatılmaktadır. Bölüm 5.4.3'te bahsedilen eğimler oranı yöntemi ile fazların miktarları hesaplandığında, SiO₂ kaplaması ile 2.6 µm'lik B₄C tozundan üretilen kompozitteki Al miktarının % 8'den % 22'ye yükseldiği bulunmuştur.



Şekil 5.12. Farklı yüzey kimyasına sahip 2.6 μm 'lik başlangıç B₄C tozları ile üretilen (1275°C-10 dakika) kompozitlerin XRD paternleri. (a) SiO₂ kaplanmış B₄C tozu, (b) yüzey oksit tabakası uzaklaştırılmış B₄C tozu ve (c) işlem görmemiş B₄C tozu

4.7 μm 'lik B_4C tozu yine ağırlıkça % 10 SiO_2 ile kaplandığında, 1275°C 'de 10 dakika tutulan B_4C -Al sisteminde sızmanın neredeyse hiç gerçekleşmediği görülmüştür. Sıcaklık 1370°C 'ye çıkartıldığında sızma gerçekleşmekle birlikte sıvı metalin 10 dakikalık tutma süresi içerisinde peletin tabanına kadar ulaşamadığı tespit edilmiştir. SiO_2 miktarı aynı ve 4.7 μm 'lik tozun yüzey alanı, 2.6 μm 'lik tozun yüzey alanına oranla daha az olduğuna göre, 4.7 μm 'lik tozun yüzeyi daha kalın bir SiO_2 tabakası ile kaplanmak durumundadır. İşte bu nedenle tepkime hızı daha da yavaşlamaktadır.

B_4C tanelerinin yüzeyindeki oksit tabakasının uzaklaştırılması ise, B_4C ile Al arasındaki reaksiyon mekanizmasında belirgin bir değişiklik yaratmamaktadır (Şekil 5.12 (b) ve (c)).

5.3.7. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde çatlak oluşumu

Üretilen B_4C -Al kompozitlerin bazılarında çatlak oluşumu gözlenmiştir. Bu çatlakların oluşumu, kısmen B_4C ile Al'un termal genleşme katsayılarının çok farklı olmasına bağlanabilir. Ancak, soğutma sırasında gerçekleşen $\alpha\text{-AlB}_{12}$ (tetragonal) \rightarrow AlB_2 (hegzagonal) faz dönüşümü (Şekil 5.13) [109] nedeniyle meydana gelen hacim değişikliğinin de çatlakların oluşmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Hegzagonal yapıdaki AlB_2 fazının her birim hücresinde 1 AlB_2 molekülü, yani 3 atom yer almaktadır. Bu fazın teorik yoğunluğu ve molekül ağırlığı kullanılarak atom başına düşen hacim hesaplanabilir. $\alpha\text{-AlB}_{12}$ fazının birim hücresindeki molekül ve dolayısı ile atom sayısı teorik yoğunluğundan aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanabilir [110].

$$\rho = (1.66042 \sum A)/(V') \quad (5.3)$$

Burada,

ρ = fazın teorik yoğunluğu,

$\sum A$ = birim hücredeki atomların toplam ağırlığı,

V' = birim hücrenin hacmi (\AA^3)

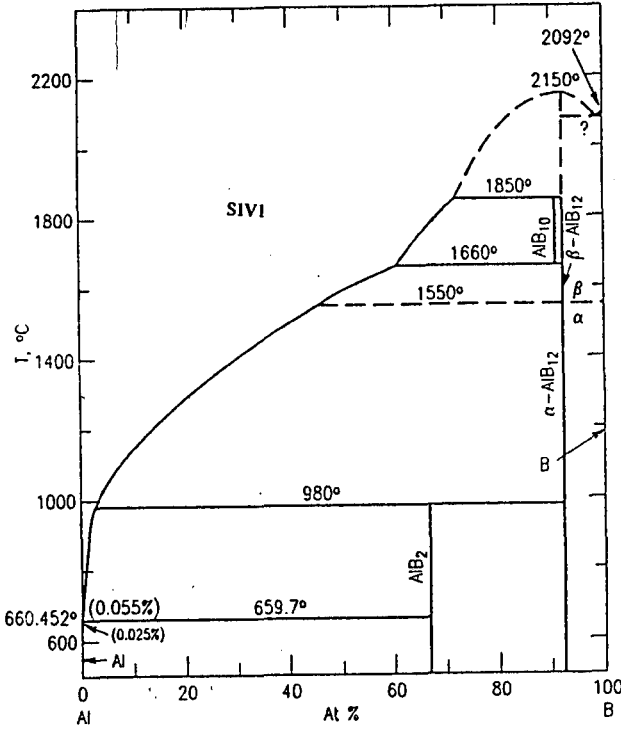
Buradan hareketle, α -AlB₁₂ fazının birim hücresinde yer alan atom başına düşen hacim hesaplamaları Çizelge 5.7’de verilmektedir.

Çizelge 5.7. α -AlB₁₂ ve AlB₂ fazlarının birim hücrelerinde atom başına düşen hacim hesaplamalarında kullanılan veriler

Faz	α -AlB ₁₂	AlB ₂
a (Å)	10.16	3.01
c (Å)	14.28	3.25
ρ (gr/cm ³)	2.56	3.16
Molekül ağırlığı, MW (gr)	156.72	48.62
ΣA (= $\rho \times V' / 1.66042$) (gr)	2272.74	48.24
Birim hücredeki molekül sayısı (= $\Sigma A / MW$)	14.5	1
Birim hücredeki atom sayısı	188.5	3
V' (Å ³)	1471.1	25.33
V'/atom (Å ³)	7.80	8.44

Bu hesaplamalara göre, 980°C’de gerçekleşen α -AlB₁₂ → AlB₂ faz dönüşümü sırasında % 8.2 oranında bir hacim genişmesi meydana gelmektedir. Bu değer katı-katı faz dönüşümlerinde gözlemlenen hacim değişikliklerinden çok daha yüksektir. Ancak buradaki katı-katı faz dönüşümü, sıvı metal fazının varlığında (Şekil 5.13) gerçekleşmektedir. Dolayısıyla sistemde, soğutma sırasında gerçekleşmesi muhtemel bu faz dönüşümü neticesinde meydana gelen yüksek orandaki hacim değişikliğini kompanse edecek miktarda sıvı fazın bulunmaması durumunda, çatlak oluşumu kaçınılmazdır. Bu nedenle, çatlak oluşumu genellikle sıvı faz tüketiminin hızlı olduğu (ince B₄C tozu ile üretilen kompozitlerde ya da uzun tepkime süreleri) durumlarda, yani Al fazının içyapıdaki sürekliliğini yitirdiği durumlarda tespit edilmiştir (Bölüm 5.4.1) Örneğin, 2.6 μm B₄C ve 4.7 μm B₄C tozlarından yapılan gözenekli altlıklara sırası ile 985° ve 1035°C’de 2 saat süre ile Al sızdırarak üretilen kompozitlerin hem çatlaklar içerdikleri hem de eğildikleri görülmüştür. Eğilmeye, kompozitin üzerinde kalan ince Al tabakası neden olabilir. Buna karşın, 2.6 μm B₄C tozundan yapılan gözenekli altlığa 1370°C’de 2 saat süre ile ve 985°C’de 24 saat süre ile Al sızdırıldığında elde edilen kompozitler yine çatlaklar içerirken ya daha az eğildikleri ya da hiç eğilmedikleri görülmüştür. Faz dönüşümü nedeniyle meydana gelen hacim değişikliğinin, çatlaklara neden olması beklenir. AlB₂ dağılımının heterojen

olması (Şekil 5.15-5.17) ve gerilme konsantrasyonunun bölgesel olması da çatlak oluşumunu destekleyebilir. Buna ilaveten, seramik fazlar ile Al fazı arasındaki büyük ısıl genleşme katsayısı farkının da çatlak oluşumlarını desteklediği düşünülebilir.

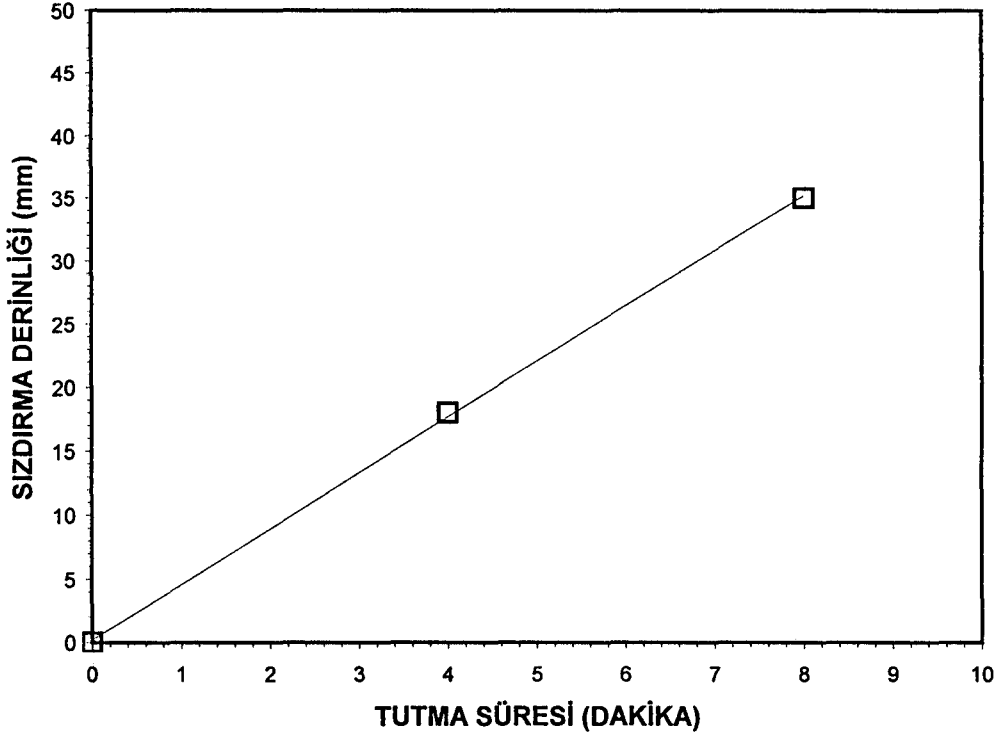


Şekil 5.13. Al-B faz diyagramı

5.3.8. Alüminyumun gözenekli bor karbür peletlere sızma hızı

Al'un gözenekli B_4C peletlere sızma hızını ölçmek için, 35 mm kalınlığındaki silindirik peletlere ($47 \mu m B_4C$) sabit sıcaklıkta ($1225^\circ C$) ve değişik sürelerle sıvı Al sızdırılmış ve silindirik parçanın kesiti incelenerek sızdırma derinliği bulunmuştur. İncelenen zaman aralığında (0-8 dakika), Al'un sızma derinliğinin sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi ile doğru orantılı olarak arttığı (Şekil 5.14) görülmektedir. Al'un sızma hızı da 4.5 mm/dakika olarak

hesaplanmaktadır. $47 \mu\text{m}$ B_4C tozundan elde edilen gözenekli pelete, 1225°C 'de 8 dakika süre ile sıvı Al sızdırıldığında, 35 mm kalınlığında bir B_4C -Al kompoziti üretilmektedir. Dolayısıyla, sızdırma yöntemi ile yoğun ve kalın parçaların hızlı ve ucuz bir şekilde üretilmesi olanaklıdır.



Şekil 5.14. $47 \mu\text{m}$ B_4C tozundan hazırlanan peletlere 1225°C 'de farklı sürelerle Al sızdırılarak elde edilen sızdırma derinliği-tutma süresi grafiği

5.4. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Karakterizasyonu

5.4.1. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinin mikroyapı karakterizasyonu

5.4.1.1. Işık mikroskobu incelemeleri

Farklı sızdırma koşulları altında ve farklı tane boyutuna sahip B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinin içyapıları ışık mikroskobunda (IM) polarize ışık altında incelendiğinde, değişik fazların farklı renklere sahip olduğu görülmüştür (Şekiller 5.15 - 5.18). Daha önce yapılan çalışmalarda [111], benzer şekilde farklı renkler tespit edilmiştir. Bu renklerin hangi fazlara ait olduğu Çizelge 5.8'de özetlenmiştir.

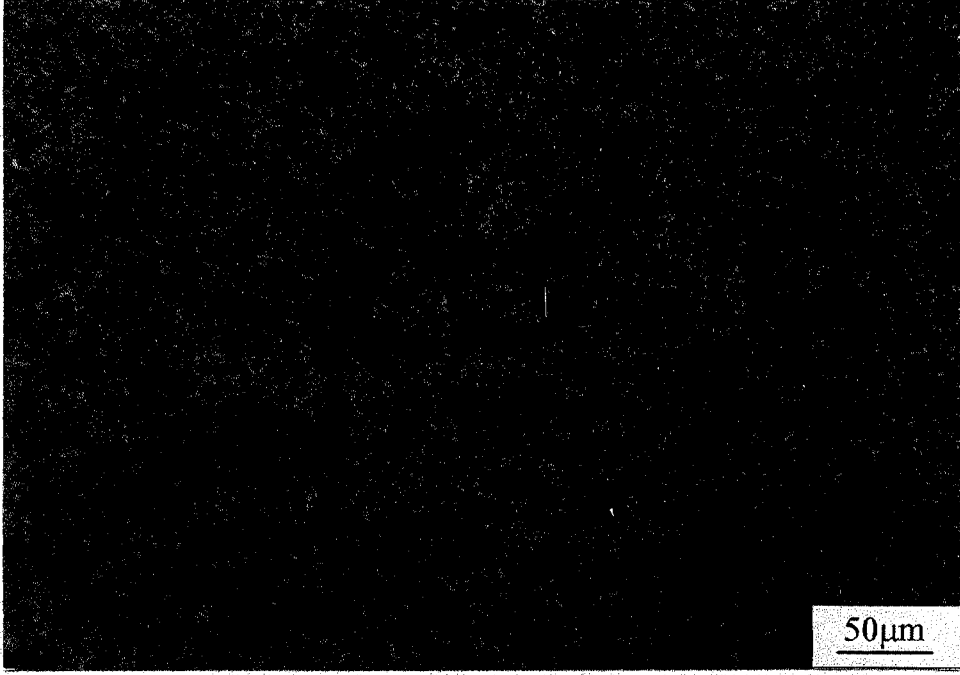
Çizelge 5.8 B_4C -Al sisteminde ışık mikroskobunda polarize aydınlık alan yöntemi ile gözlenen fazlar ve renkleri [111]

Faz	Görülen renk	Yorum
B_4C	Gri	Genellikle mavi-gri Al_3BC ile kuşatılmış durumdadır
Al	Beyaz	
Al_3BC	Mavi-gri	
AlB_2	Sarı	Cr içerdiğinde sarının değişik tonlarını alabilir

Kompozitler, mikroyapılarından görüleceği gibi B_4C , Al, Al_3BC ve AlB_2 fazlarından oluşmaktadır (Bölüm 5.4.2). Ancak reaksiyon fazlarının (Al_3BC (mavi-gri) ve AlB_2 (sarı)) miktarları artan sıcaklık ve sürelerde artmaktadır. Tüm mikroyapılarda Al_3BC ve AlB_2 fazları, özellikle ilk aşamalarda iri adacıklar halindedir, yani yapıda homojen olarak dağılmamışlardır. Bu adacıkların boyutları $50 \mu m$ 'ye kadar çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen B_4C -Al kompozitlerinde boy/en oranı yüksek olan tepkime ürünü taneleri de görülmektedir. Bunların uzunluğu $100 \mu m$ 'ye kadar çıkmaktadır (Şekil 5.15). İri B_4C toz kullanımının Al_3BC ve AlB_2 fazlarının oluşumunu azalttığı Şekil 5.18'de açık bir şekilde görülmektedir. Özellikle pasifleştirilmiş üçlü B_4C toz karışımından elde edilen kompozit neredeyse tamamen Al ve B_4C 'den oluşmaktadır. Gerek $2.6 \mu m$ gerekse $4.7 \mu m$ B_4C ile üretilen B_4C -Al

kompozitlerinde metal fazındaki süreksizlik artan sıcaklık ve tepkime süresi ile artmaktadır (Şekiller 5.15 (b), 5.16 (b) ve 5.17 (b)). Bunun sonucunda, yüksek sızdırma sıcaklıklarında veya uzun tutma sürelerinde üretilen kompozitlerde yüksek miktarlarda Al_3BC ve AlB_2 fazlarının oluşumu, Al'ü iyice tüketmekte (Bölüm 5.4.4) ve kalan kısmının da tepkime ürünleri tarafından kuşatılmış olmasından dolayı, Al içyapıda izole edilmiş adacıklar olarak görülmektedir.

(a)

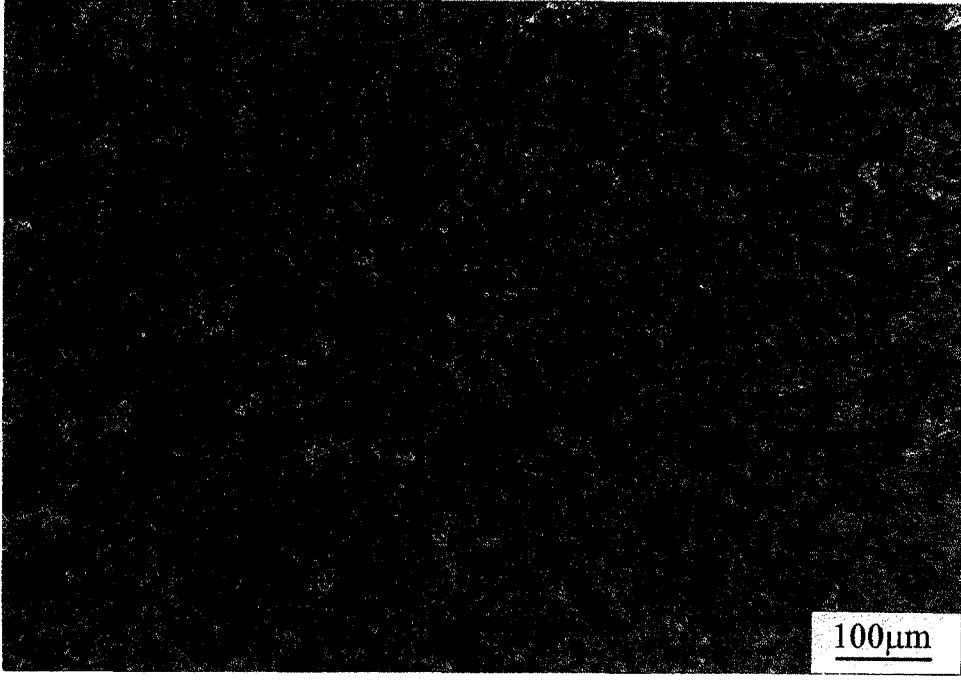


(b)



Şekil 5.15. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri (a) 1080°C-10 dakika ve (b) 1275°C-10 dakika

(a)

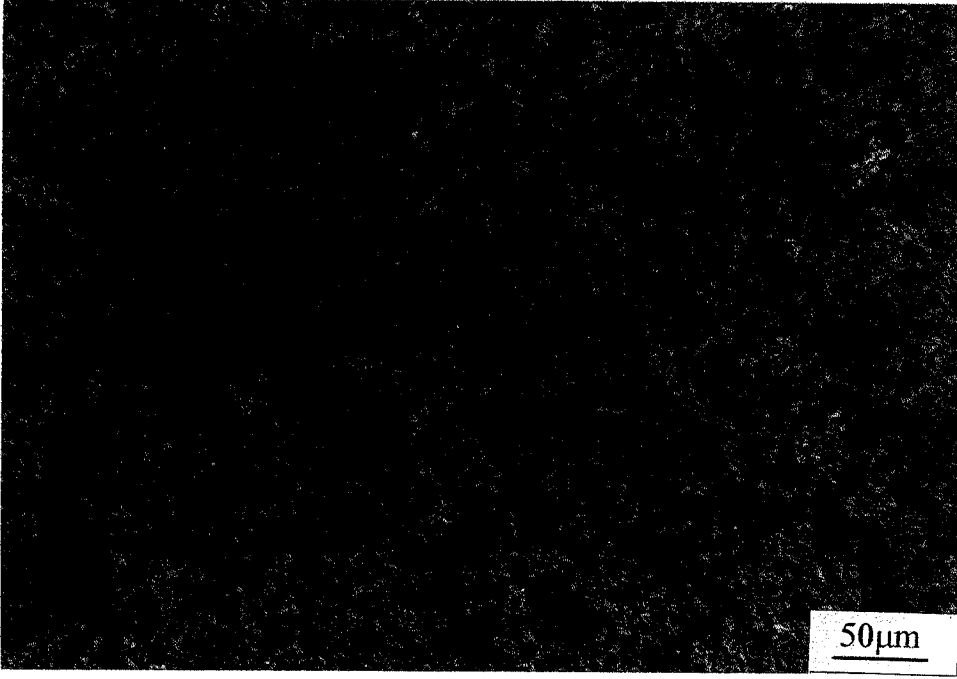


(b)

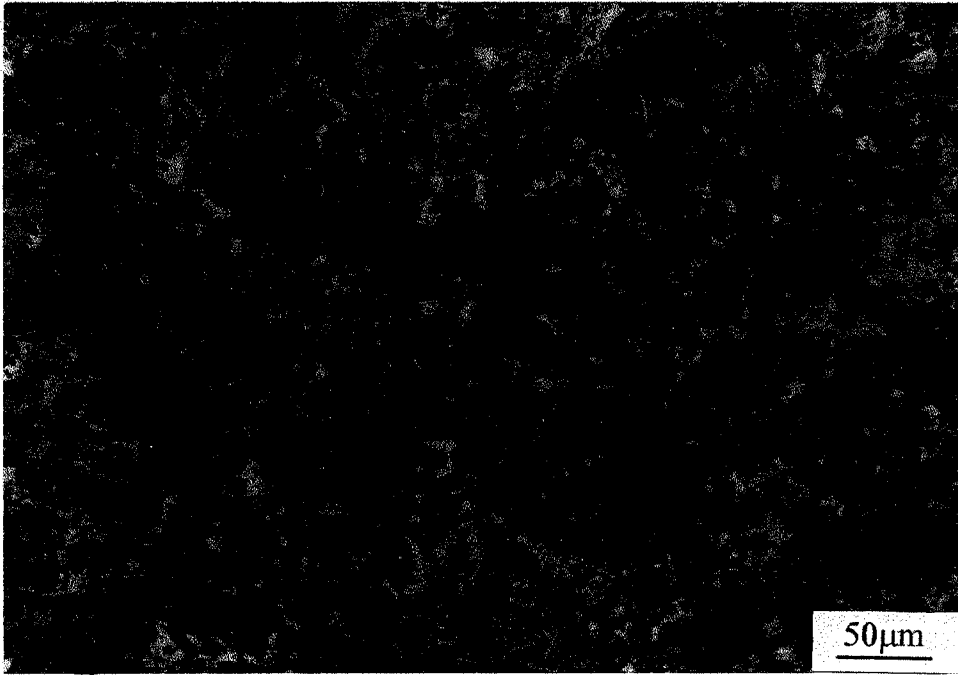


Şekil 5.16. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri (a) 1275°C -10 dakika ve (b) 1275°C -24 saat

(a)

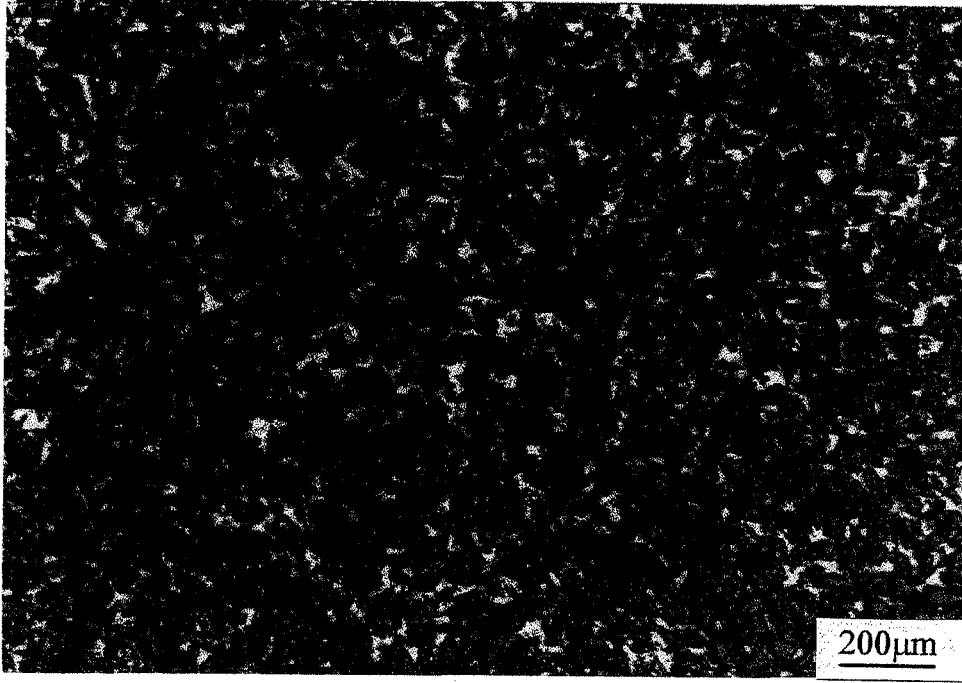


(b)

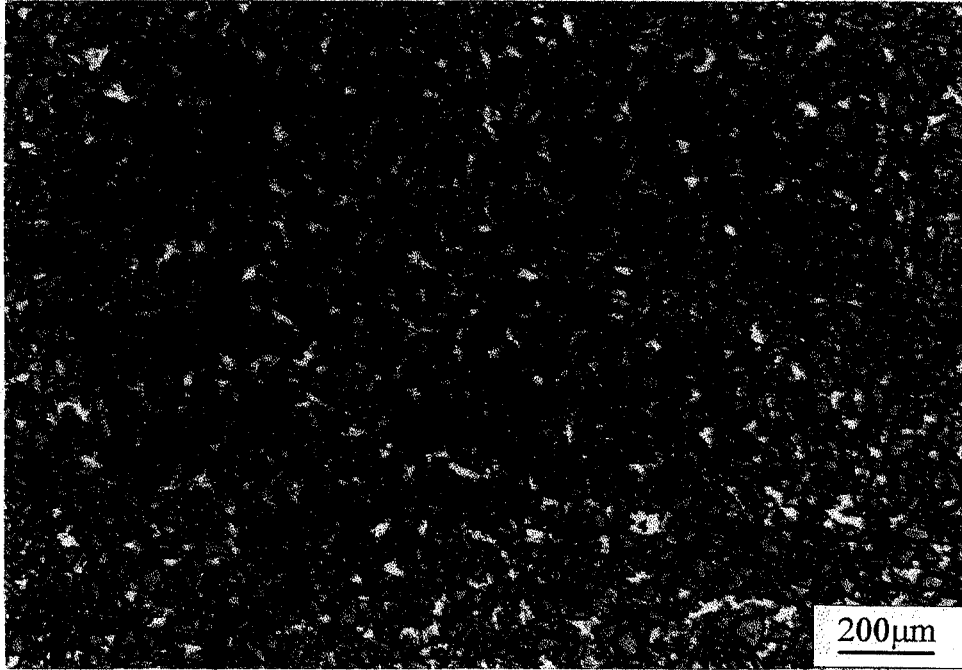


Şekil 5.17. 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri (a) 1370°C -10 dakika ve (b) 1370°C -2 saat

(a)



(b)



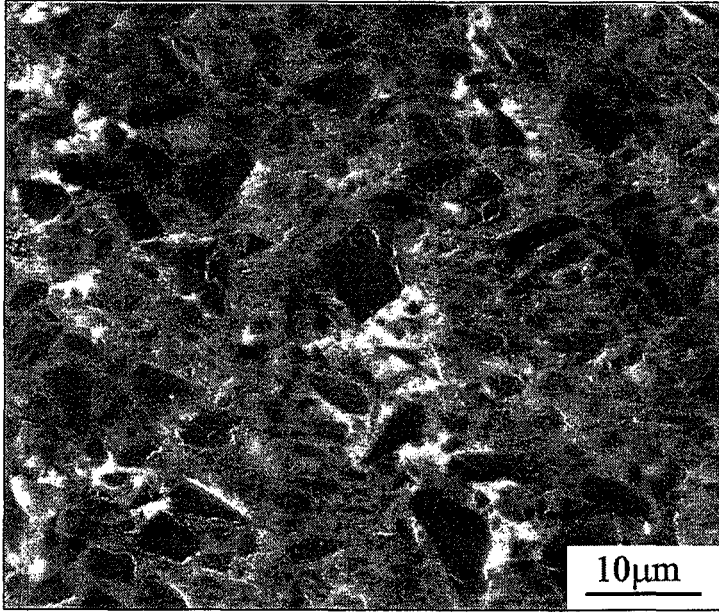
Şekil 5.18. (a) pasifleştirilmemiş üçlü toz karışımından üretilen (1225°C-10 dakika) ve (b) pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen (1225°C-10 dakika) B₄C-Al kompozitlerinin polarize ışık altındaki IM görüntüleri

5.4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

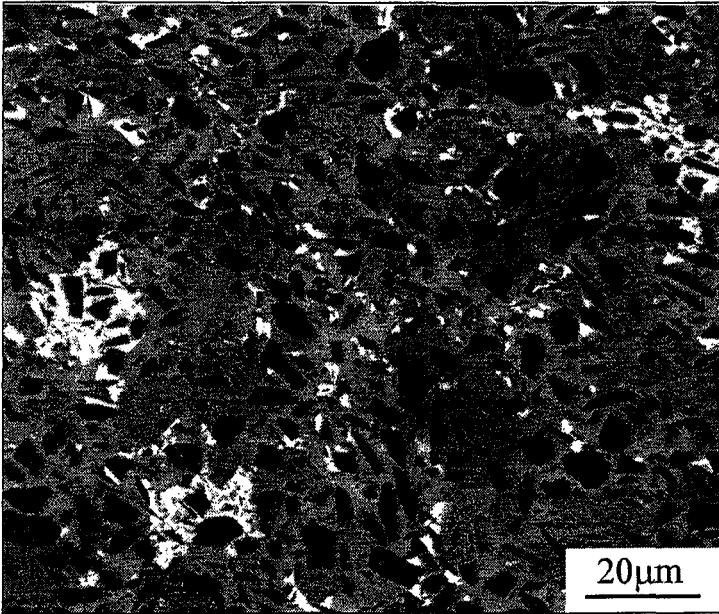
2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 5.19'da verilmektedir. Açık gri renkdeki Al fazı süreklilik arz ederken, siyah renkdeki B_4C fazı süresizdir, yani B_4C taneleri birbirlerine bağlı değildir.

Şekil 5.20'de ise üçlü toz karışımlarından üretilen kompozitlerin SEM-BEI görüntüleri yer almaktadır. Kaba B_4C taneleri morfolojisini korurken, Al saldırısının daha ziyade ince B_4C tanelerinin bulunduğu bölgelerde yoğunlaştığı ve ince B_4C tanelerinin Al ile tepkimeye girerek daha da küçüldükleri açıkça görülmektedir. Şekil 5.20 (a) ve (b) karşılaştırıldığında, pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitin daha fazla B_4C içerdiği görülmektedir. Kantitatif XRD verileri de (Bölüm 5.4.4) bu sonucu desteklemektedir. Polarize ışık altında çekilen optik mikroskop görüntülerinde tepkime ürünlerinin sarı ve mavinin değişik tonlarında olması (Şekiller 5.15-5.18), 2024 Al alaşımındaki bazı alaşım elementlerinin AlB_2 ve Al_3BC fazlarında çözüldüğüne işaret etmektedir. Örneğin, AlB_2 fazının, Cr içerdiği takdirde sarının değişik tonlarını alabileceği de Çizelge 5.8'de belirtilmiştir. Kompozitlerde tepkime ürünlerinin taneleri SEM'de EDX ile analiz edildiğinde, Cr, Mg, Mn ve Cu elementlerini de içerdikleri tespit edilmiştir (Şekil 5.21).

(a)

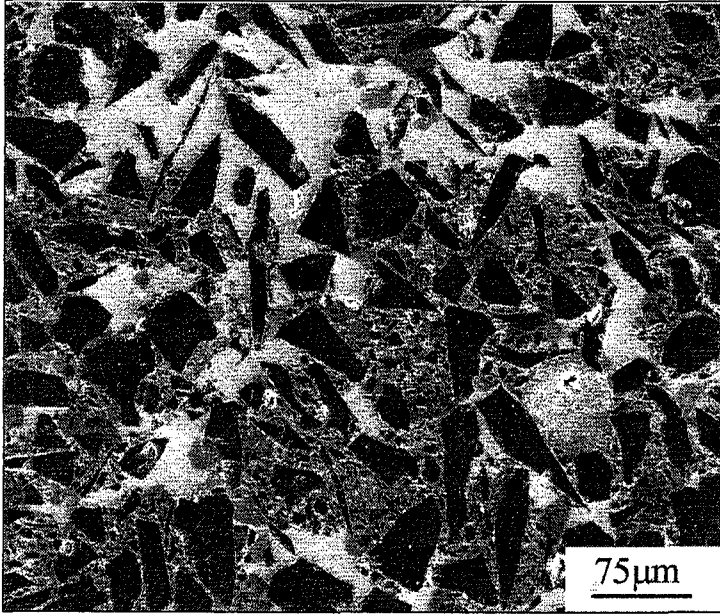


(b)

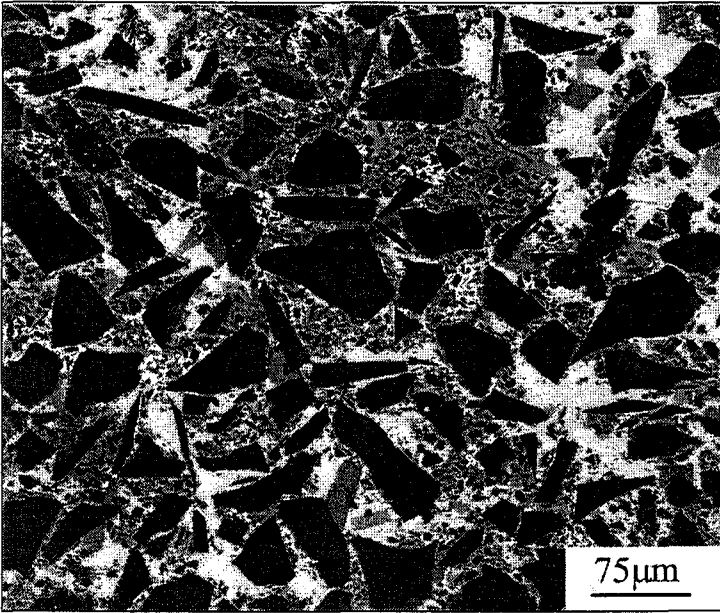


Şekil 5.19. (a) 2.6 μm B_4C (1035°C-15 dakika) ve (b) 4.7 μm B_4C tozu (1225°C-10 dakika) ile üretilen kompozitlerin SEM-BEI görüntüleri. Siyah bölgeler hafif olan B_4C 'ü, açık gri bölgeler daha ağır olan Al'u, koyu gri bölgeler tepkime ürünlerini ve parlak beyaz bölgeler CuAl_2 çökeltilerinin yoğun olduğu Al bölgelerini göstermektedir.

(a)

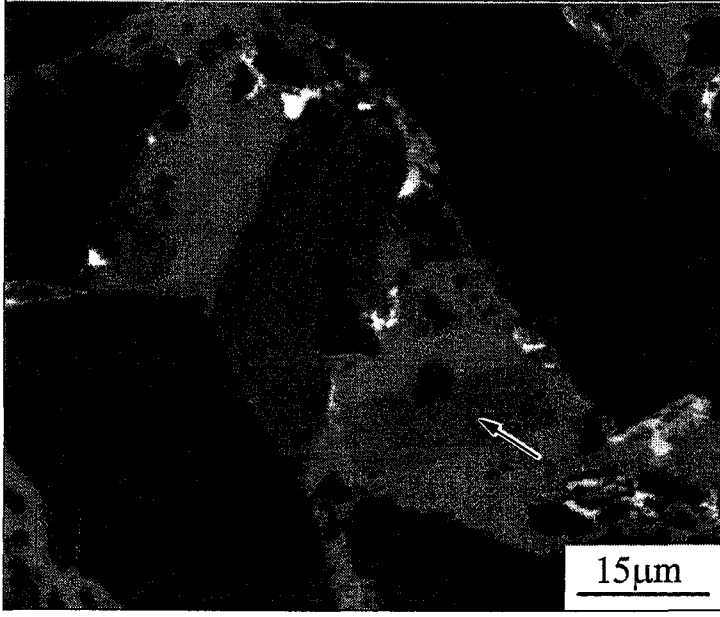


(b)

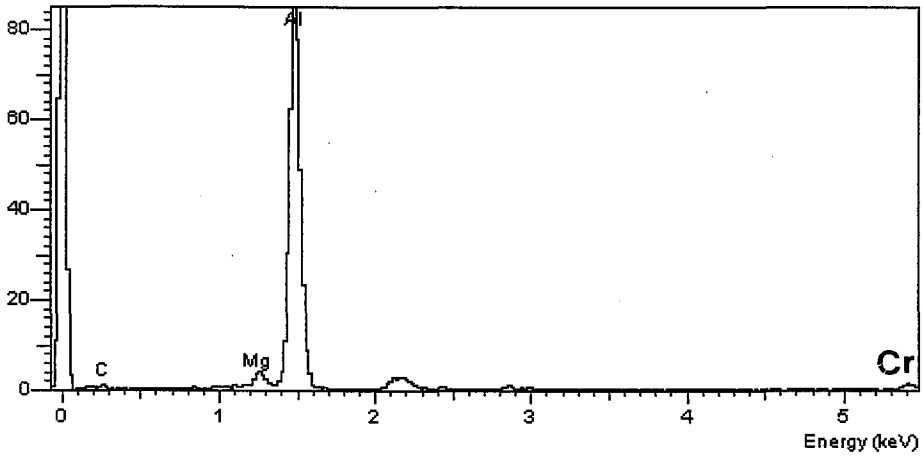


Şekil 5.20. (a) üçlü toz karışımından ve (b) pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından (1225°C-10 dakika) üretilen B₄C-Al kompozitlerinin SEM-BEI görüntüleri

(a)



(b)

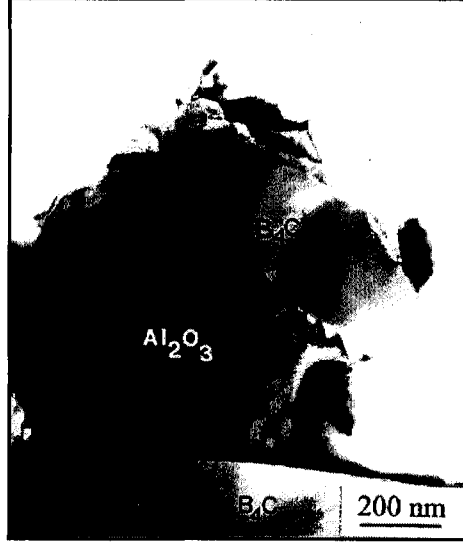


Şekil 5.21. (a) Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B₄C-Al kompozitin (Şekil 5.19 (b)) yüksek büyütmedeki görüntüsü ve (b) ok ile işaretli tanenin EDX analizi

5.4.1.3. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) incelemeleri

Üretilen kompozitlerin TEM incelemelerinde, Al'un saldırısı sonucunda B₄C tanelerinin yüzelelerinde krater oluşumu görölmüştür (Şekil 5.22 (a)). Al fazında dislokasyon yoğunluğunun yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.22 (b)). Dislokasyonlar, B₄C ile Al'un termal genişleme katsayıları arasındaki uyumsuzluktan dolayı, soğutma sırasında oluşan gerilmeler sonucudur.

(a)



(b)



Şekil 5.22. (a) Al saldırısı sonucu B_4C tane yüzeylerinde krater oluşumu, (b) Al fazında yoğun dislokasyon oluşumu (ok ile gösterilmektedir).

5.4.2. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde oluşan fazlar

Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika ile sınırlandırıldığında, 2.6 µm'lik B₄C tozu için 1035°-1275°C sıcaklık aralığında (1035°C'nin altında sızdırma olmuyor), 4.7 µm B₄C tozu için ise 1225°-1370°C sıcaklık aralığında (1225°C'nin altında sızdırma olmuyor) üretilen kompozitlerin tümü B₄C, Al, Al₃BC ve AlB₂ fazlarını içermektedir (Çizelgeler 5.9 ve 5.10).

Çizelge 5.9. Farklı sızdırma koşulları altında 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen kompozitlerde XRD ile tespit edilen fazlar

T(°C)	10 dakika	2 saat
985	SY*	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1035	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1080	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1180	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1275	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂ , AlB ₁₂ C ₂ , Al ₄ C ₃
1370	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂ , AlB ₁₂ C ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂ , AlB ₁₂ C ₂ , Al ₄ C ₃

*SY: sızdırma yok

Çizelge 5.10. Farklı sızdırma koşulları altında 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen kompozitlerde XRD ile tespit edilen fazlar

T(°C)	10 dakika	2 saat
1035	SY	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1080	SY	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1180	SY	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂
1225	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	-
1275	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂ , AlB ₁₂ C ₂ , Al ₄ C ₃
1370	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂	Al, B ₄ C, Al ₃ BC, AlB ₂ , AlB ₁₂ C ₂ , Al ₄ C ₃

5.4.3. Oluşan fazların miktarlarını belirleme yöntemi

Üretilen kompozitlerdeki B₄C, Al, AlB₂ fazlarının ve havandan gelen SiO₂ fazının kantitatif analizi eğimler oranı yöntemi [103] ile yapılmıştır. Bu yöntemde, miktarı belirlenmek istenen her bir faz için referans eğrileri oluşturulmaktadır. Bu referans eğrilerinin oluşturulmasında, herhangi bir karışım içindeki oranı tespit edilmek istenen faz, saf toz halinde olmalıdır (veya bu fazı içeren ve kompozisyonu bilinen bir toz karışımı kullanılmalıdır). Daha sonra, saf haldeki bu

toz belli ağırlık oranlarında standart bir toz ile karıştırılmaktadır. Standart toz seçimi, oranları tespit edilecek olan fazların piklerinin konumlarına ve şiddetlerine bağlıdır. Örneğin, piklerin birbirleri ile çakışma olasılığını düşük tutmak için, az sayıda pike sahip olan standart tozlar seçilmelidir. Ayrıca, ölçme hassasiyeti, artan pik şiddeti ile arttığından yapı faktörü yüksek olan standart tozlar seçilmelidir.

Oranı tespit edilmek istenen toz ile standart tozdan seçilen kırınım piklerine ait şiddet değerlerinin oranı, ağırlık oranının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde o fazın referans eğrisi elde edilmektedir.

B₄C-Al kompozitlerindeki B₄C, Al ve AlB₂ fazlarına ve havandan gelen SiO₂ fazına ait referans ve analiz eğrilerinin oluşturulmasında standart toz olarak % 99 saflıktaki Si tozu seçilmiştir. Kompozitteki diğer fazların (Al₃BC ve AlB₁₂C₂) oranı, saf halde veya kompozisyonu bilinen bir karışım içinde temin edilemediklerinden, doğrudan tespit edilemez. Ancak, Al₃BC miktarı toplamdan çıkartılarak bulunabilir.

Çizelge 5.11, B₄C, Al, AlB₂ ve SiO₂ fazlarının referans eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan ağırlıkları, ağırlık oranlarını ve şiddet oranlarını gösterirken, Şekiller 5.23-5.26 bu fazların çeşitli d değerlerinde Si referans tozu ile ağırlık-şiddet oranlarını vermektedir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi, yüksek R² parametresi (veriler arasındaki uyum arttıkça bu parametre bire yaklaşımaktadır) ölçümlerin yeterince hassas olduğunu göstermektedir.

Üretilen B₄C-Al kompozitlerinin içinde mevcut olan fazların belirlenmesi için Si tozu, toz haline getirilen kompozit ile değişik oranlarda karıştırılmıştır. Analiz eğrileri oluşturulurken, referans eğrilerinin oluşturulmasında hangi kırınım pikleri seçilmiş ise onlar kullanılmıştır.

Yöntemin, geçerliliğini ve B₄C-Al sistemi içindeki hassasiyetini belirlemek için, eğimler oranı yöntemi, kompozisyonu bilinen iki farklı B₄C-Al toz karışımına uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12'de yer almaktadır.

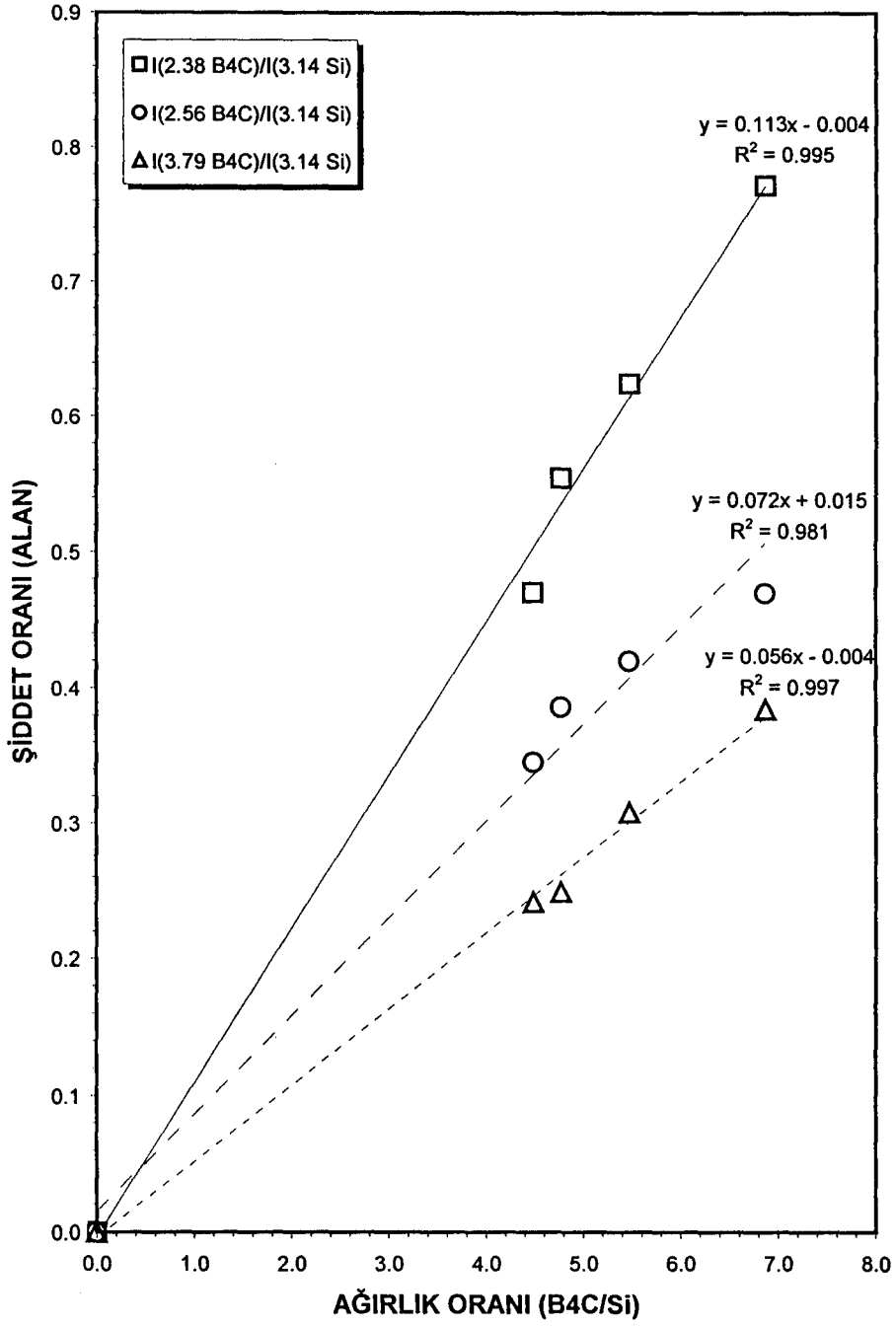
Çizelge 5.11. B₄C, Al, AlB₂ ve SiO₂ fazlarının referans eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan ağırlıklar, ağırlık oranları ve şiddet oranları

Ağırlık (gr)		Ağırlık oranı	Ortalama şiddet oranı*
Al	Si	(Al/Si)	2.34 Al/3.14 Si)
0.3728	0.8866	0.420	0.378
0.7620	0.9948	0.766	0.630
1.4736	0.7503	1.964	1.984
B ₄ C	Si	(B ₄ C/Si)	(2.56 B ₄ C/3.14 Si)
0.6976	0.1555	4.486	0.346
1.0473	0.2195	4.771	0.387
0.785	0.1385	5.473	0.42
1.4612	0.2128	6.867	0.47
AlB ₂	Si	(AlB ₂ /Si)	(2.60 AlB ₂ /3.14 Si)
0.6115	0.3031	2.018	0.232
0.7682	0.2499	3.040	0.340
0.8676	0.2010	4.018	0.479
SiO ₂	Si	(SiO ₂ /Si)	(3.35 SiO ₂ /3.14 Si)
1.0003	0.2117	4.725	1.016
0.7491	0.1005	7.454	1.347
1.0129	0.1015	9.979	2.335

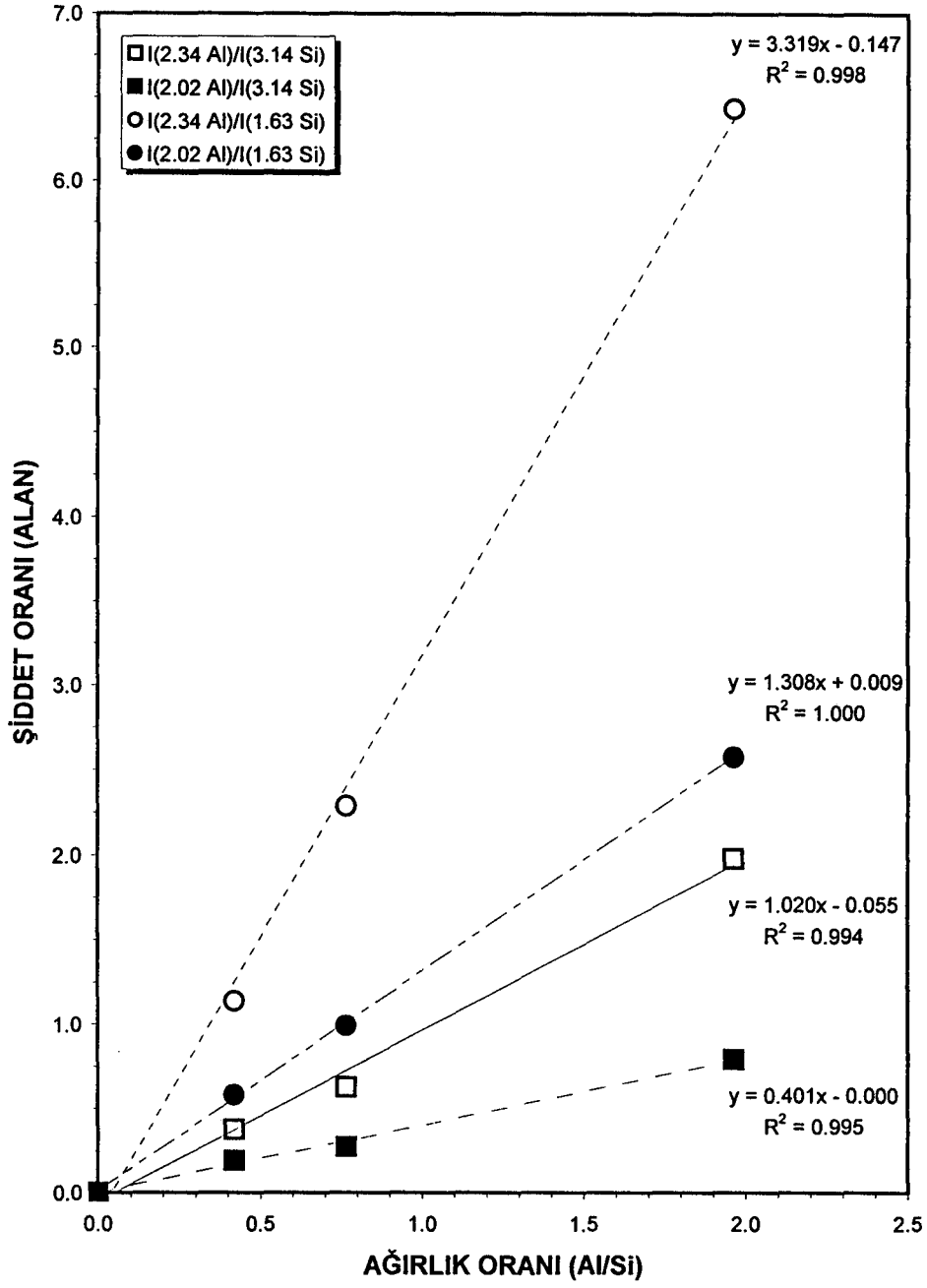
*Fazların şiddet oranının hesaplanmasında kullanılan ve birbirileri ile çakışmayan çizgilerin düzlemlerarası mesafe değerleri (d): dSi = 3.14 Å; dAl = 2.34Å; dB₄C = 2.56 Å; dAlB₂ = 2.60 Å; dSiO₂ = 3.35 Å.

Çizelge 5.12. Al ve B₄C'ün eğimler oranı yöntemi ile hesaplanan oranlarının gerçek oranları ile karşılaştırılması

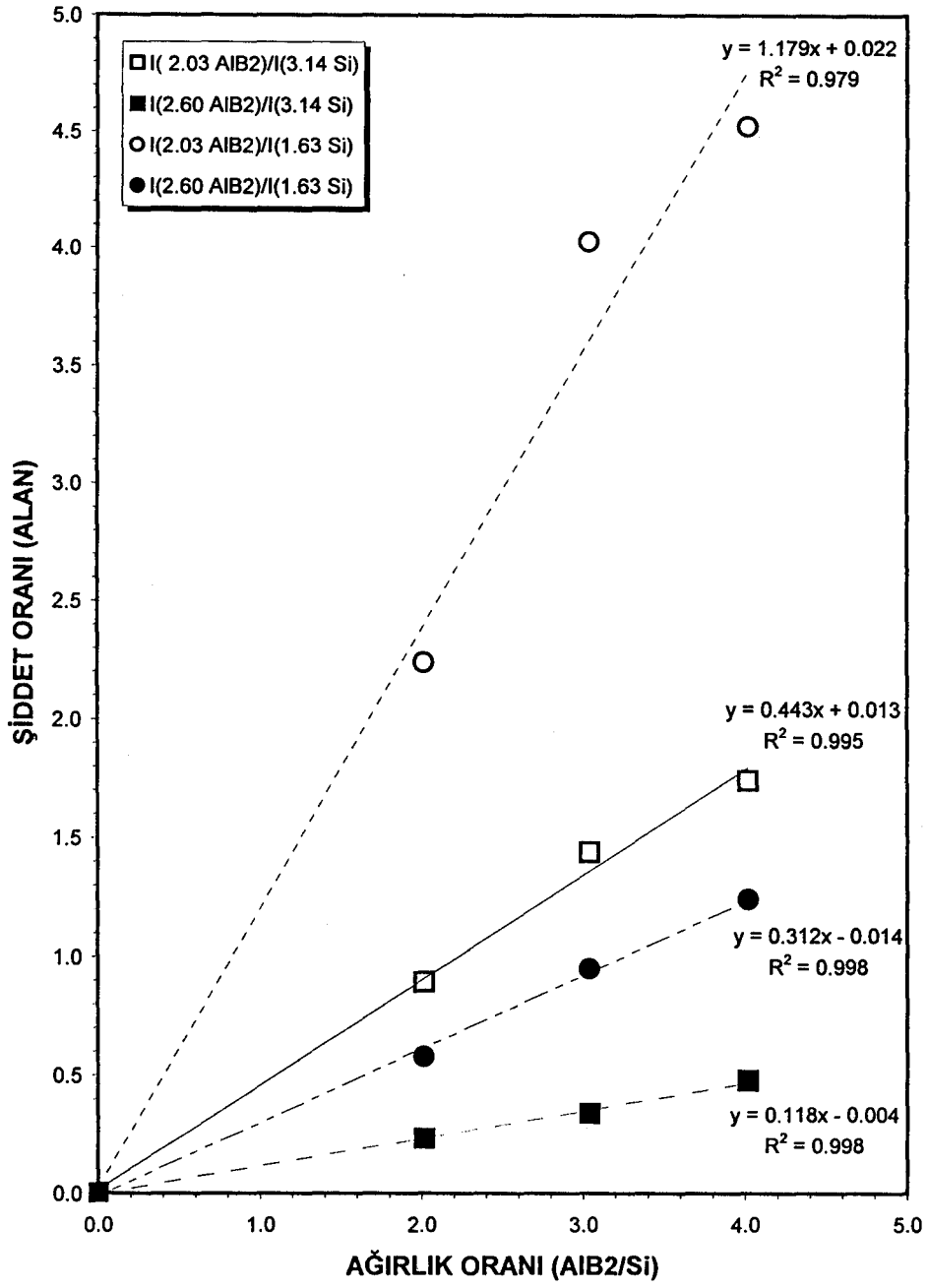
Hazırlanan toz karışımı	Al Analizi (wt%)	B ₄ C Analizi (wt%)
Karışım 1 (% 50 Al- % 50 B ₄ C)	48.4	43.1
Karışım 2 (% 20 Al-% 80 B ₄ C)	19.5	80.6



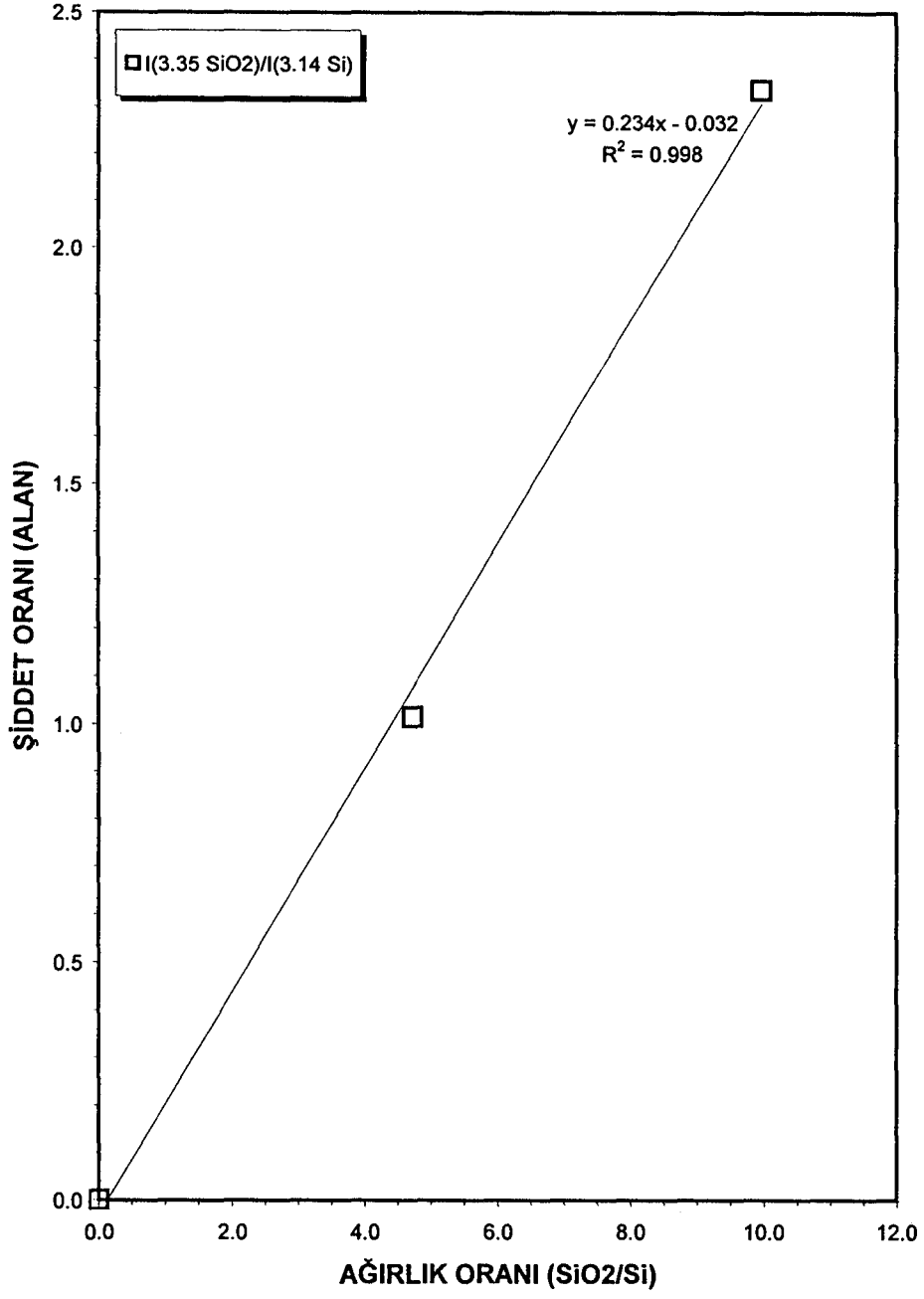
Şekil 5.23. B₄C referans eğrileri. (veriler arasındaki uyum arttıkça R² parametresi birine yaklaşmaktadır)



Şekil 5.24. Al referans eğrileri



Şekil 5.25. AIB₂ referans eğrileri



Şekil 5.26. SiO₂ referans eğrisi

Görüldüğü üzere, hazırlanan karışımlar içindeki Al oranı ile eğimler oranı metodu ile hesaplanan Al oranı birbirine çok yakındır. B₄C oranlarındaki uyum ise B₄C bakımından zengin karışımda yine çok iyi iken, Al bakımından daha zengin olan karışımda B₄C oranı gerçek değerinden daha düşük olarak hesaplanmaktadır. Al B₄C'e oranla bazı durumlarda neden daha hassas ölçülebileceğini anlamak için, kullanılan x-ışını dalga boyu (Cu_{Kα}) için fazların yığınsal emme katsayılarına (μ/ρ) bakılmalıdır. Standart toz (Si), Al ve B₄C'e ait μ/ρ değerleri sırası ile 65.32, 50.23 ve 2.88 cm²/gm'dir. Al ile Si'un yığınsal emme katsayıları birbirlerine yakın iken B₄C'ün yığınsal emme katsayısı bu değerlerin çok altında kalmaktadır. Bu da B₄C kırınım pik şiddetlerinin Si ve Al tarafından bastırıldığını göstermektedir. Artan Si ya da Al miktarı ile B₄C piklerindeki yığınsal emme katsayısı kaynaklı şiddet azalması daha da belirgin olacağından, B₄C pikinin şiddet ölçümündeki hata oranı da karışım içindeki artan Al (ya da Si) miktarı ile artacaktır. Buna karşın, karışım B₄C bakımından zenginleştiği oranda bu faza ait piklerin şiddetleri Al ve Si tarafından daha az bastırılacağından, B₄C piklerinin şiddetleri artacak ve böylece, en azından uygun ağırlık oranlarında B₄C pik şiddetleri daha hassas bir şekilde ölçülebilecektir. Neticede, azalan Al miktarı ile hesaplanan B₄C miktarının doğruluğunun artması beklenir. Dörtlü bir simetri eksenine sahip bir kristal yapıya ve yüksek bir yapı faktörüne ($F^2 = 16f^2$) sahip olması nedeniyle, Al piklerinin şiddetleri düşük Al oranına sahip karışımlarda dahi yeterince yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak da Al pik şiddetlerinin ölçümünden gelen hata düşük düzeylerde olacağından, Al oranı düşük karışımlarda bile Al miktarı gerçek değerine çok yakın olmaktadır. Özetle, bir sonraki bölümde gösterileceği gibi, bu çalışmada üretilen kompozitlerdeki Al miktarı % 35 ve altında olduğundan, eğimler oranı yöntemi faz miktarlarının belirlenmesinde güvenli bir şekilde kullanılabilir.

5.4.4. Bor karbür-alüminyum kompozitlerinde oluşan fazların miktarlarının belirlenmesi

Farklı sızdırma ve soğutma koşulları altında üretilen B₄C-Al kompozitlerinin kalitatif XRD sonuçlarına göre, fazların türü ve miktarı hem sızdırma koşullarına (sızdırma sıcaklığı, sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi, sızdırma sonrası yapılan ısı işlemler ve soğutma hızı) hem de başlangıç bileşenlerin tane boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Kantitatif XRD sonuçlarına göre, Al'un büyük bir kısmı, daha sızdırma sürecinin başlangıcında tüketilmektedir. Örneğin, 2.6 µm'lik B₄C tozundan elde edilen kompakt 10 dakika süre ile 1080°C'de tutulup, 2 dakika içinde 400°C'ye soğutulduğunda oluşan kompozitteki Al miktarı, başlangıç miktarı olan % 43'ten % 20'ye düşmektedir (Çizelge 5.13 ve Şekil 5.27). Aynı şartlar altında, fakat sızdırma işlemi sonrası daha düşük bir soğutma hızı (20°C/dakika) seçildiğinde, kompozitteki Al miktarı % 13 civarına azalmaktadır (Çizelge 5.13 ve Şekil 5.27). Buna göre, Al'un % 70'i B₄C ile tepkimeye girmektedir. Tepkimeye giren Al'un % 77'si sızdırma ve ancak % 23'ü soğutma sırasında tüketilmektedir (Çizelge 5.14). Aynı hızlı sızdırma-soğutma koşullarında B₄C miktarı % 57'den % 46'ya, 20°C/dakika ile soğutulduğunda % 38'e düşmektedir (Çizelge 5.13). Buna göre, B₄C'ün ancak % 33'ü ((19/57)×100) Al ile reaksiyona girmektedir ve bunun % 58'i ((11/19)×100) sızdırma sırasında, % 42'si ((8/19)×100) soğutma sırasında tüketilmektedir (Çizelge 5.14). Oluşan tepkime ürünlerinin (Al₃BC ve AlB₂) miktarları sızdırma sıcaklığına bağlı olarak çizilirse, B₄C'ün Al ile tepkimeye girerek ağırlıklı olarak Al₃BC fazını oluşturduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.27). Örneğin, 1080°C'de 10 dakika tutularak üretilen kompozit % 51 (38+13) oranında başlangıç bileşenlerinden (B₄C ve Al) ve % 49 (43+6) oranında tepkime ürünlerinden oluşmaktadır (Çizelge 5.13). Bu tepkime ürünleri, % 88 Al₃BC ((43/49)×100) ve % 12 ((6/49)×100) AlB₂ fazlarından oluşmaktadır (Çizelge 5.13). Sızdırma sırasında oluşan tepkime ürünlerinin neredeyse tamamı Al₃BC iken, soğutma sırasında % 65'i ((11/17)×100) Al₃BC ve % 35'i ((6/17)×100) AlB₂ fazından (Çizelge 5.14) meydana gelmektedir. Al₃BC fazının % 74'ü ((32/43)×100) sızdırma sırasında, % 26'sı ((11/43)×100) ise

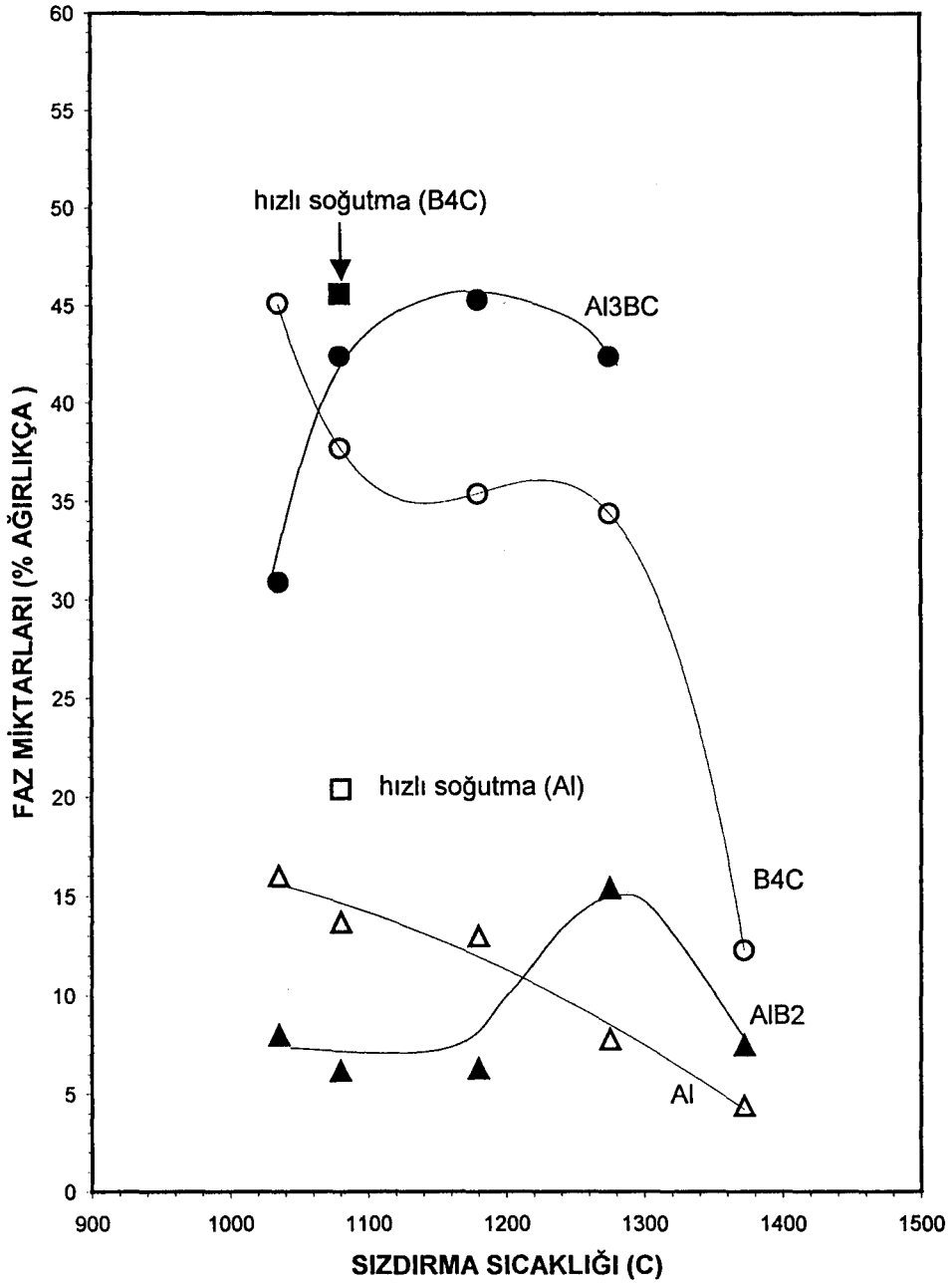
soğutma sırasında oluşurken, AlB_2 fazının neredeyse tamamı soğutma sırasında oluşmaktadır (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.13. 2.6 μm (1080°C-10 dakika) ve 4.7 μm (1225°C-10 dakika) B_4C tozu ile üretilen kompozitlerin sızdırma sürecinin farklı aşamalarındaki faz miktarları (% ağırlıkça)

Faz	Tüketilen				Oluşan			
	B_4C		Al		Al_3BC		AlB_2	
B_4C başlangıç tane boyutu (μm)	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7
Başlangıç Miktarları	57	53	43	47	0	0	0	0
Sızdırma aşaması sonrası	46	41	20	27	32	30	2	2
Soğutma aşaması sonrası	38	35	13	18	43	36	6	11
Sızdırma aşamasında tüketilen/oluşan	11	12	23	20	32	30	eser	eser
Soğutma aşamasında tüketilen/oluşan	8	6	7	9	11	6	6	11
Toplam tüketilen/oluşan	19	18	30	29	43	36	6	11

Çizelge 5.14. 2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde tepkimeye giren ve oluşan fazların sızdırma sürecinin aşamalarına göre dağılımı (% ağırlıkça)

Aşama	Tepkimeye Giren				Oluşan				Al_3BC /Oluşan		AlB_2 /Oluşan	
	B_4C		Al		Al_3BC		AlB_2					
	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7	2.6	4.7
Sızdırma	58	67	77	69	74	83	0	0	100	100	0	0
Soğutma	42	33	23	31	26	17	100	100	65	35	35	65



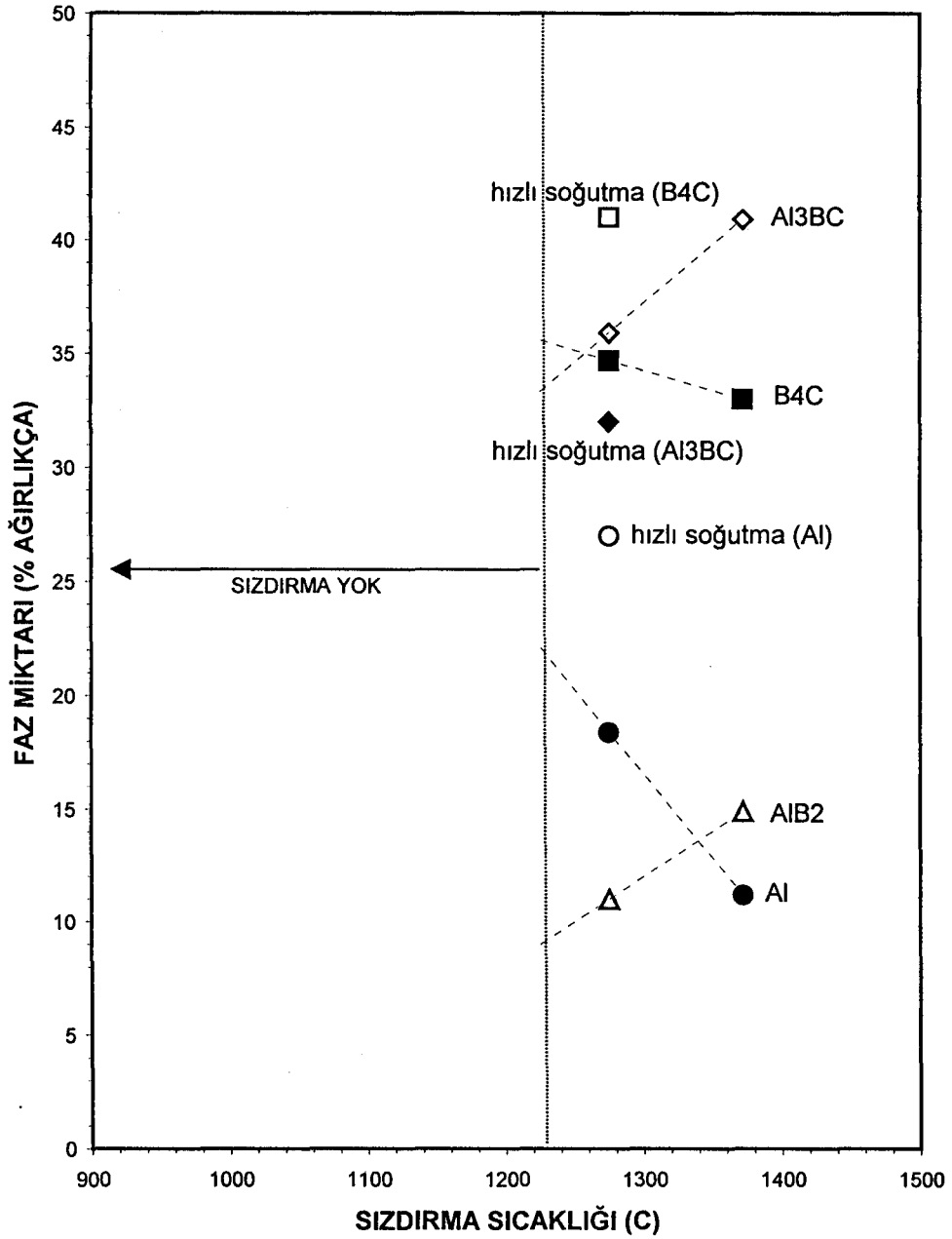
Şekil 5.27. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen (sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika) B₄C-Al kompozitlerinin faz miktarları-sızdırma sıcaklığı grafiği

Benzer şekilde, 4.7 µm'lik B₄C tozundan elde edilen poröz pelet 10 dakika süre ile 1275°C'de tutulduktan sonra, 2 dakika içinde 400°C'ye soğutulduğunda oluşan kompozitteki Al miktarı, başlangıç miktarı olan % 47'den (Çizelge 5.13) % 27'ye, daha düşük bir soğutma hızı (20°C/dakika) seçildiğinde, % 18'e (Çizelge 5.13) inmektedir. Buna göre, Al'un % 62'si ((29/47)×100) B₄C ile tepkimeye girmektedir. Tepkimeye giren Al'un % 69'u ((20/29)×100) sızdırma ve ancak % 31'i ((9/29)×100) soğutma sırasında tüketilmektedir (Çizelge 5.14).

Aynı hızlı sızdırma-soğutma koşullarında B₄C miktarı % 53'ten % 41'e, ve 20°C/dakika ile soğutulduğunda ise % 35'e düşmektedir (Çizelge 5.13). Buna göre, B₄C'ün ancak % 34'ü ((18/53)×100) Al ile reaksiyona girmektedir ve bunun % 67'si ((12/18)×100) sızdırma sırasında, % 33'ü ((6/18)×100) soğutma sırasında tüketilmektedir (Çizelge 5.14). Oluşan tepkime ürünlerinin (Al₃BC ve AlB₂) miktarları sızdırma sıcaklığına bağlı olarak çizilirse, B₄C'ün Al ile tepkimeye girerek ağırlıklı olarak Al₃BC fazını oluşturduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.28). Örneğin, 1275°C'de 10 dakika tutularak üretilen kompozit % 53 (35+18) oranında başlangıç bileşenlerinden (B₄C ve Al) ve % 47 (36+11) oranında tepkime ürünlerinden oluşmaktadır. Bu tepkime ürünleri, % 77 ((36/47)×100) oranında Al₃BC'den ve % 23 ((11/47)×100) oranında AlB₂ fazından oluşmaktadır (Çizelge 5.14). Sızdırma sırasında oluşan tepkime ürünlerinin neredeyse tamamı Al₃BC iken, soğutma sırasında % 35'i ((6/17)×100) Al₃BC ve % 65'i ((11/17)×100) AlB₂ fazından meydana gelmektedir (Çizelge 5.15). Al₃BC fazının % 83'ü ((30/36)×100) sızdırma sırasında, % 17'si ((6/36)×100) ise soğutma sırasında oluşurken, AlB₂ fazının neredeyse tamamı soğutma sırasında oluşmaktadır (Çizelge 5.14). Bu verilere göre, artan B₄C başlangıç tane boyutu ile daha fazla AlB₂ fazı oluşmaktadır. Sızdırma aşamasındaki AlB₂ oluşumu ihmal edilebilirken, soğutma aşamasında oluşan AlB₂ miktarı artan B₄C tane boyutu ile artış göstermektedir.

Sonuç olarak, her iki durumda da Al'un büyük çoğunluğu sızdırma aşamasında Al bakımından zengin olan Al₃BC (ağırlıkça % 78 Al içermektedir) oluşumu için kullanılmaktadır. Kaldı ki, oluşumu Al₃BC fazına oranla daha sınırlı

olan AlB_2 fazı da Al bakımından zengindir (ağırlıkça % 55.5 Al içermektedir) ve bu nedenle de Al tüketimi, B_4C tüketimine oranla daha fazla olmaktadır.



Şekil 5.28. $4.7 \mu m$ B_4C tozu ile üretilen (sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika) B_4C -Al kompozitlerinin faz miktarları-sızdırma sıcaklığı grafiği

İncelenen sıcaklık aralığında (985°-1370°C) ve sızdırma sıcaklığındaki tutma sürelerine göre (10 dakika, 2 saat) üretilen kompozitlerdeki başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin toplam miktarları Çizelgeler 5.15 ve 5.16'da verilmektedir.

Çizelge 5.15. 2.6 µm ve 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen kompozitlerdeki başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin toplam miktarları (% ağırlıkça)

T (°C)	10 dakika				2 saat			
	Başlangıç bileşenler		Tepkime ürünleri		Başlangıç bileşenler		Tepkime ürünleri	
	2.6 µm	4.7 µm	2.6 µm	4.7 µm	2.6 µm	4.7 µm	2.6 µm	4.7 µm
985	-	-	-	-	58	-	42	-
1035	61	-	39	-	54	62	46	38
1080	52	-	48	-	43	62	57	38
1180	48	-	52	-	27	42	73	58
1275	42	53	58	47	14	16	86	84
1370	17	44	83	56	6	7	94	93

Çizelge 5.16. 47 µm B₄C tozu, üçlü toz karışımı ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen (1225°C-10 dakika) kompozitlerdeki başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin toplam miktarları (% ağırlıkça)

	Başlangıç bileşenler	Tepkime ürünleri
47 µm B ₄ C	83 (% 48 B ₄ C + % 35 Al)	17 (% 17 Al ₃ BC + % 0 AlB ₂)
üçlü karışım	69 (% 49 B ₄ C + % 20 Al)	31 (% 31 Al ₃ BC + % 0 AlB ₂)
Pasifleştirilmiş üçlü karışım	94 (% 68 B ₄ C + % 26 Al)	6 (% 6 Al ₃ BC + % 0 AlB ₂)

Bu çizelgelerdeki veriler, beklendiği gibi başlangıç bileşenlerinin yükselen sızdırma sıcaklığı ve artan tepkime süresi ile azaldığını, buna karşın tepkime ürünlerinin arttığını göstermektedir. Yine artan B₄C tane boyutu ile tepkimeye giren başlangıç bileşenlerinin miktarı azalırken, oluşan tepkime ürünlerinin miktarı artmaktadır. Dolayısıyla, başlangıç B₄C tozunun ortalama tane boyutunu, tozların yüzey kimyasını, gözenekli seramik peletin yaş yoğunluğunu ve sızdırma ve soğutma koşullarını kontrol ederek isteğe bağlı olarak, başlangıç bileşenlerinin

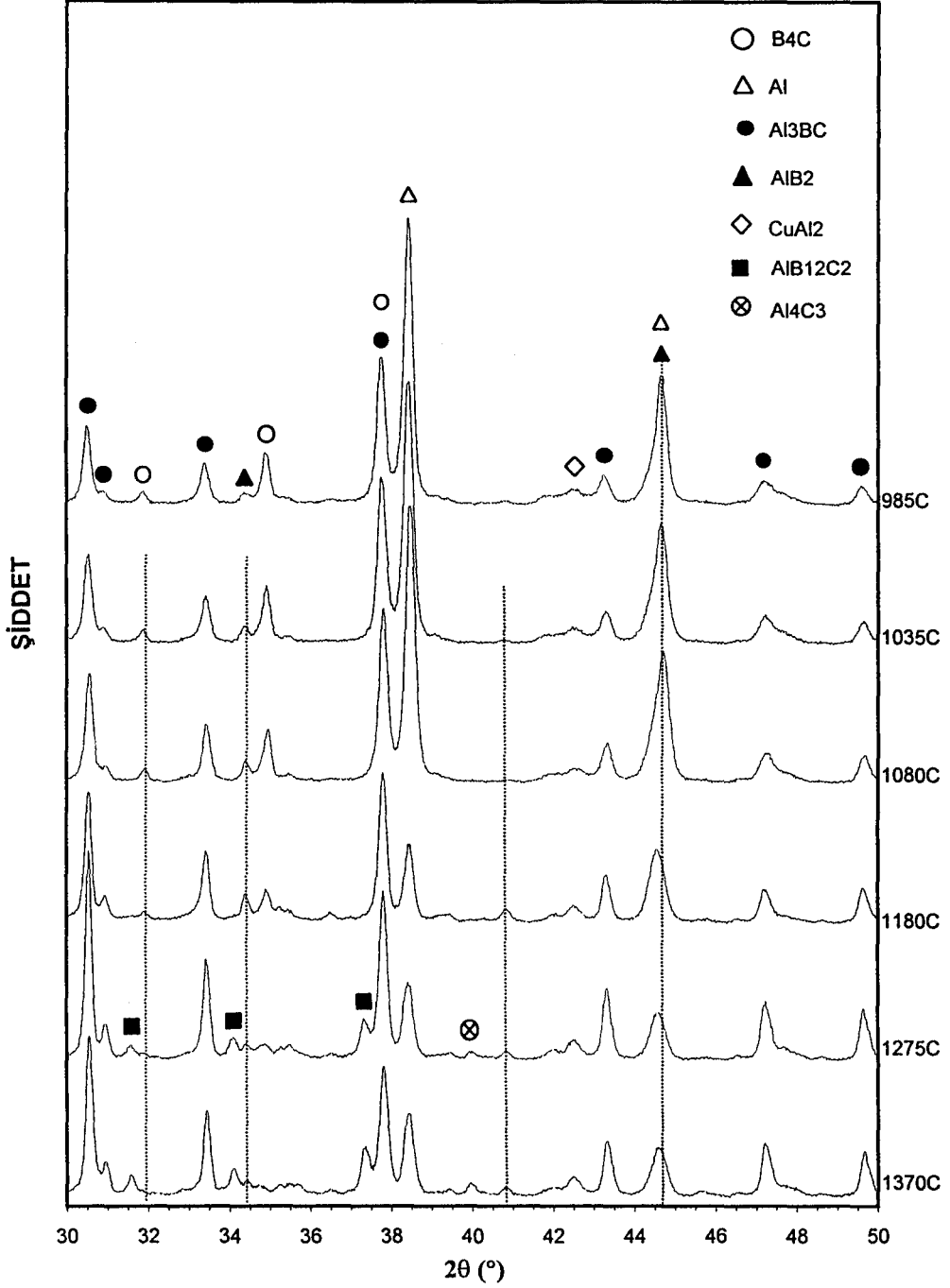
neredeyse tamamen tüketildiği ve dolayısıyla başlangıç kompozisyonundan çok farklı bir kompozisyona sahip seramik-metal kompozitlerin üretilebileceği gibi, başlangıç bileşenlerinin tamamına yakınının tepkimeye girmeden yapıda kalan B_4C -Al kompozitler de üretilebilir. Seçilen süreç parametrelerine bağlı olarak kompozitin tokluk, sertlik ve mukavemet gibi mekanik özellikleri uygulama alanının gereksinimlerine göre tasarlanabilir.

2.6 μm 'lik B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde sızdırma sıcaklığı $1370^\circ C$ 'ye yükseltildiğinde, bu fazlara ek olarak borca zengin $AlB_{12}C_2$ fazının da oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil.5.29). Kompozitlerin oluşumu reaktif ıslatma mekanizmasına dayandığından ve B_4C tozunun yüzey alanı artan tane boyutu ile azaldığından, B_4C ile Al arayüzeyindeki tepkime hızının da artan tane boyutu ile yavaşlaması beklenir. Bu nedenle, ince B_4C tozu kullanıldığında ve sızdırma süresi kısa (10 dakika) olan süreç koşulları altında, sıcaklığın yeterince yüksek olması ($1370^\circ C$) durumunda gözlenen $AlB_{12}C_2$, oluşumu daha kaba bir B_4C tozu seçildiğinde tespit edilememiştir (Şekil 5.30).

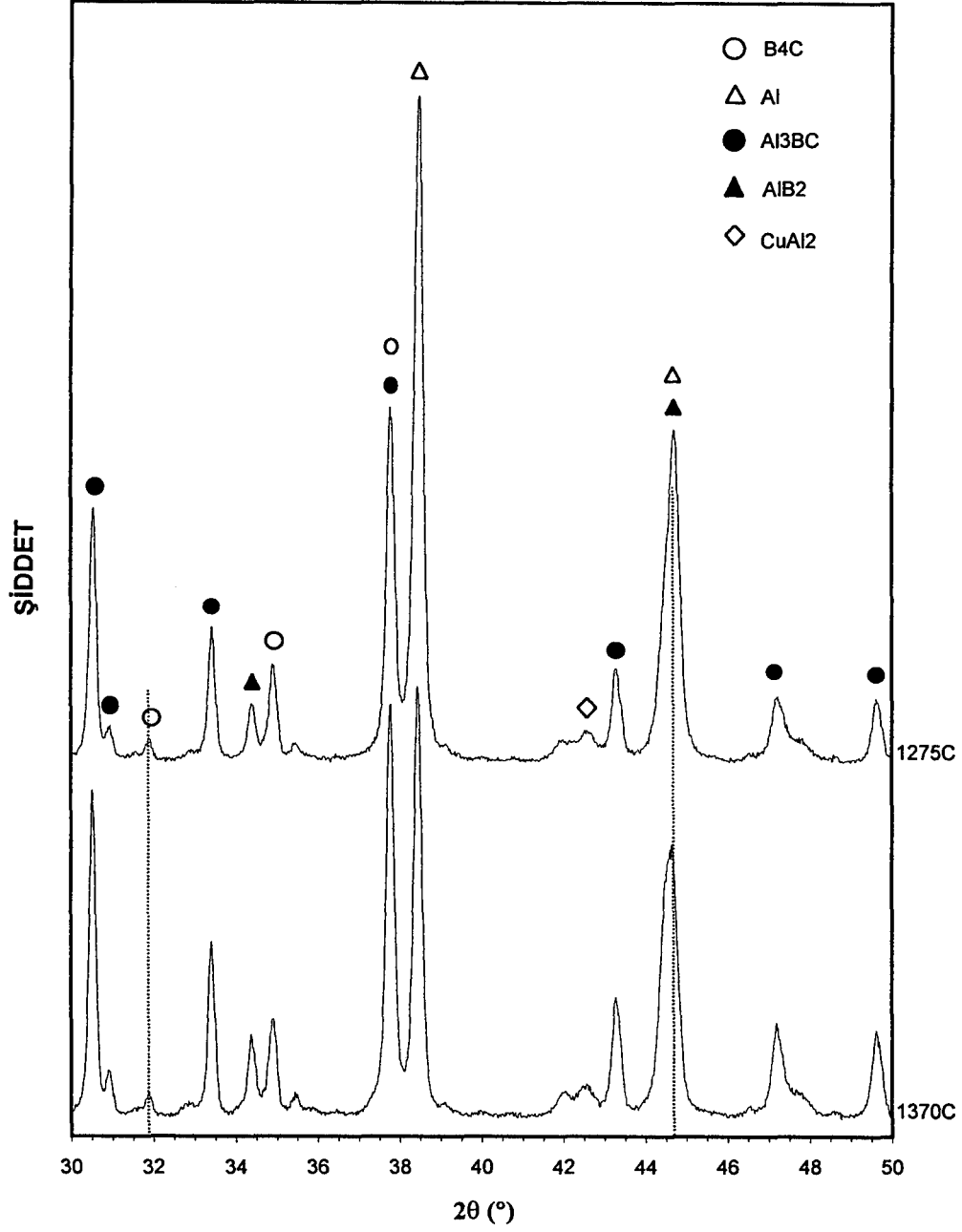
Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 2 saate çıkarıldığında, 2.6 μm B_4C tozu için $985^\circ-1180^\circ C$ sıcaklık aralığında, 4.7 μm B_4C tozu için ise $1035^\circ-1180^\circ C$ sıcaklık aralığında üretilen kompozitlerin tümü yine B_4C , Al, Al_3BC ve AlB_2 fazlarından meydana gelmektedir (Şekiller 5.31 ve 5.32). Ancak, sızdırma sıcaklığındaki tutma süresinin uzatılması ile $AlB_{12}C_2$ fazının ilk olarak görüldüğü sıcaklığın da her iki B_4C toz boyutu için $1370^\circ C$ 'den $1275^\circ C$ 'ye düştüğü anlaşılmaktadır (Şekiller 5.31 ve 5.32). Buna ilaveten, sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika olarak seçilen sızdırma süreçlerinde Al_4C_3 fazı gözlenmezken (Şekiller 5.29 ve 5.30), sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 2 saate çıkarıldığında Al_4C_3 fazı $1275^\circ C$ ve üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaya başlamaktadır (Şekiller 5.31 ve 5.32). Nispeten düşük sızdırma sıcaklıklarında ($1035^\circ C$, $1080^\circ C$) ve sızdırma sıcaklığındaki kısa tutma sürelerinde, 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerden farklı olarak, 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde AlB_2 oluşumu neredeyse tamamen engellenebilmektedir (Şekil 5.32).

Gerek 2.6 μm , gerekse 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde, sızdırma sıcaklığındaki tutma süresine de bağlı olarak başlangıç bileşenlerin oranı

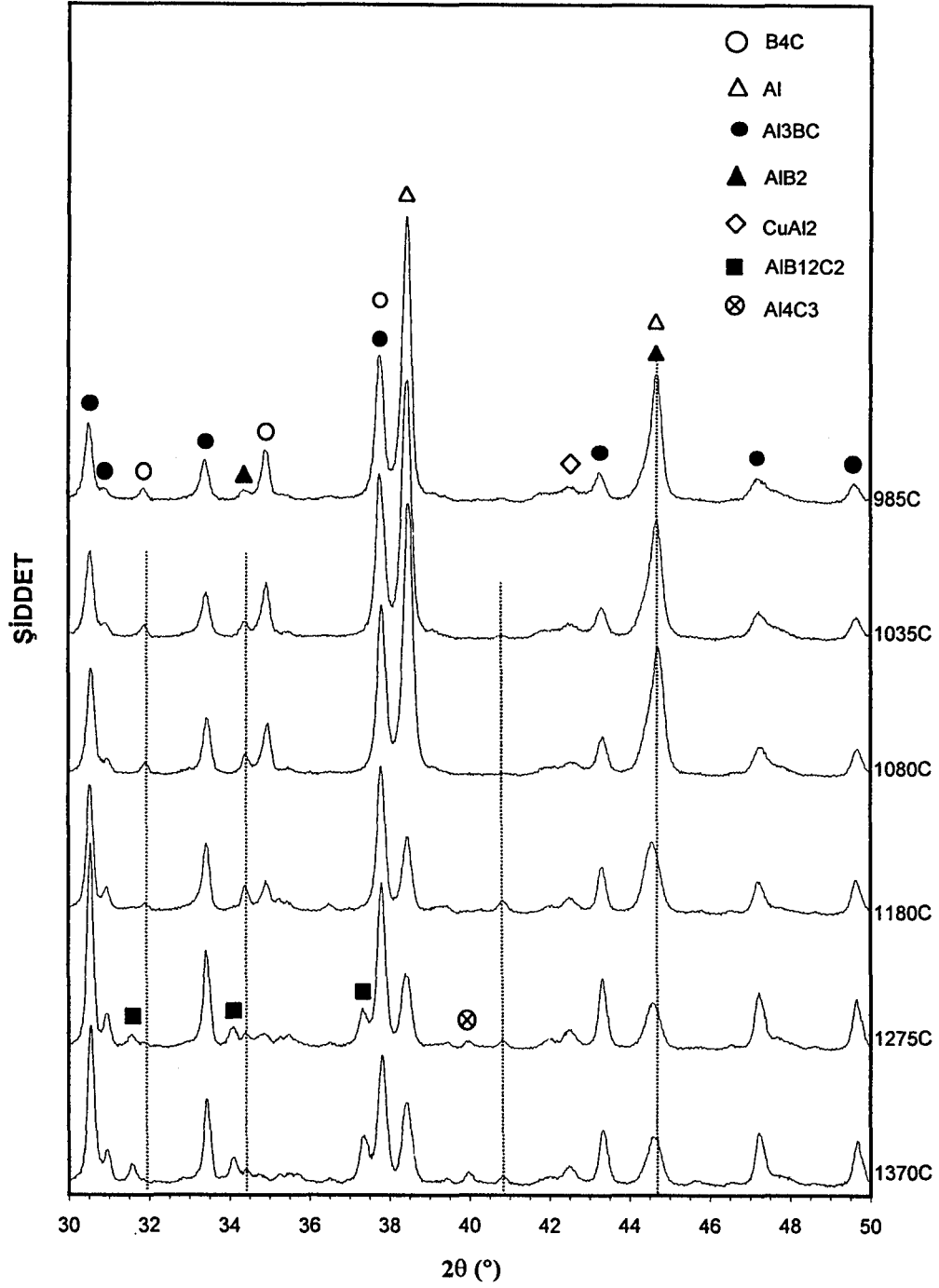
artan sıcaklık ile azalırken, tepkime ürünlerinin oranı artmaktadır (Şekiller 5.27, 5.28, 5.33).



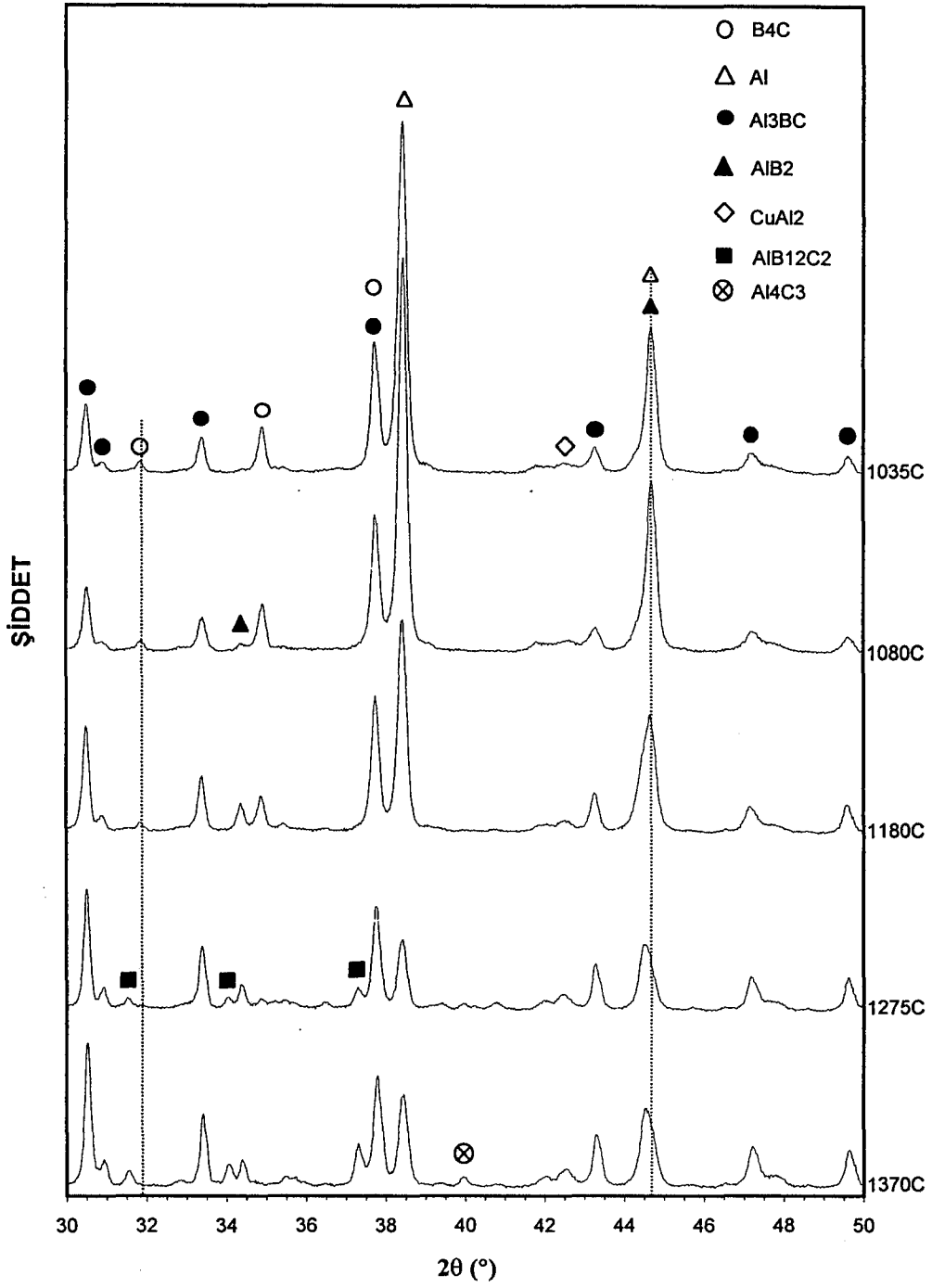
Şekil 5.29. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 10 dakika tutulan ve 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri



Şekil 5.30. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 10 dakika tutulan ve 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri

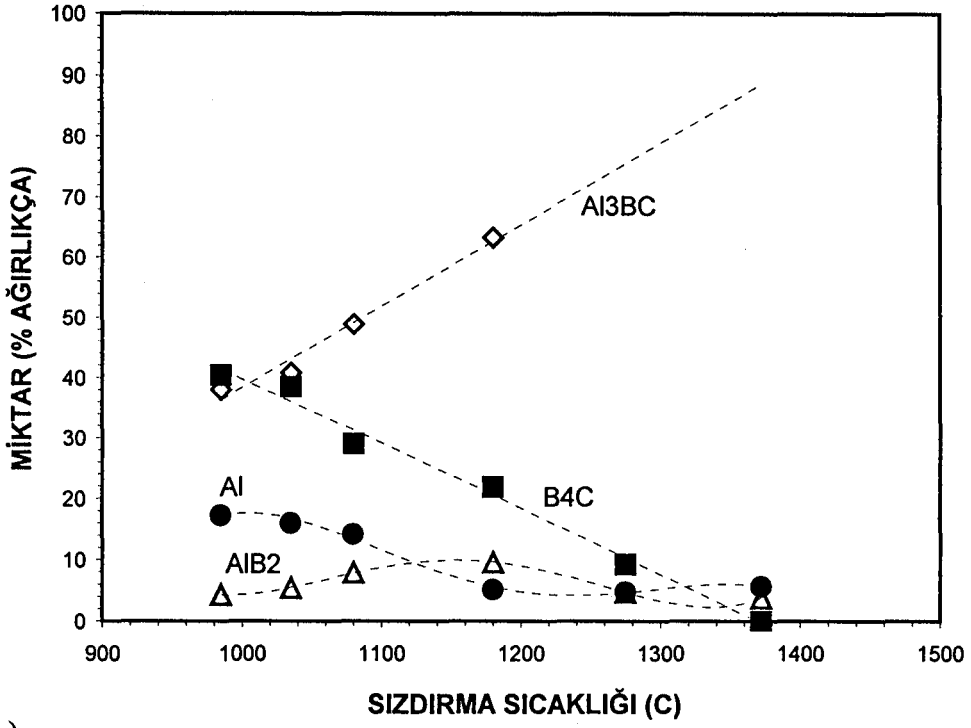


Şekil 5.31. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 2 saat tutulan ve 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri

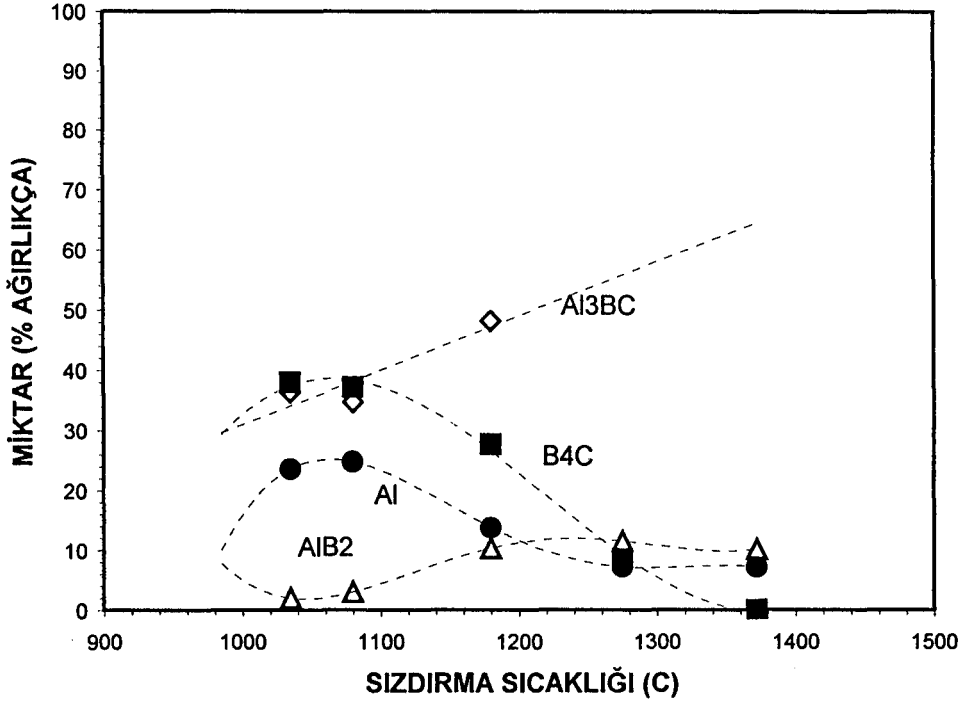


Şekil 5.32. Farklı sızdırma sıcaklıklarında 2 saat tutulan ve 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri

(a)



(b)



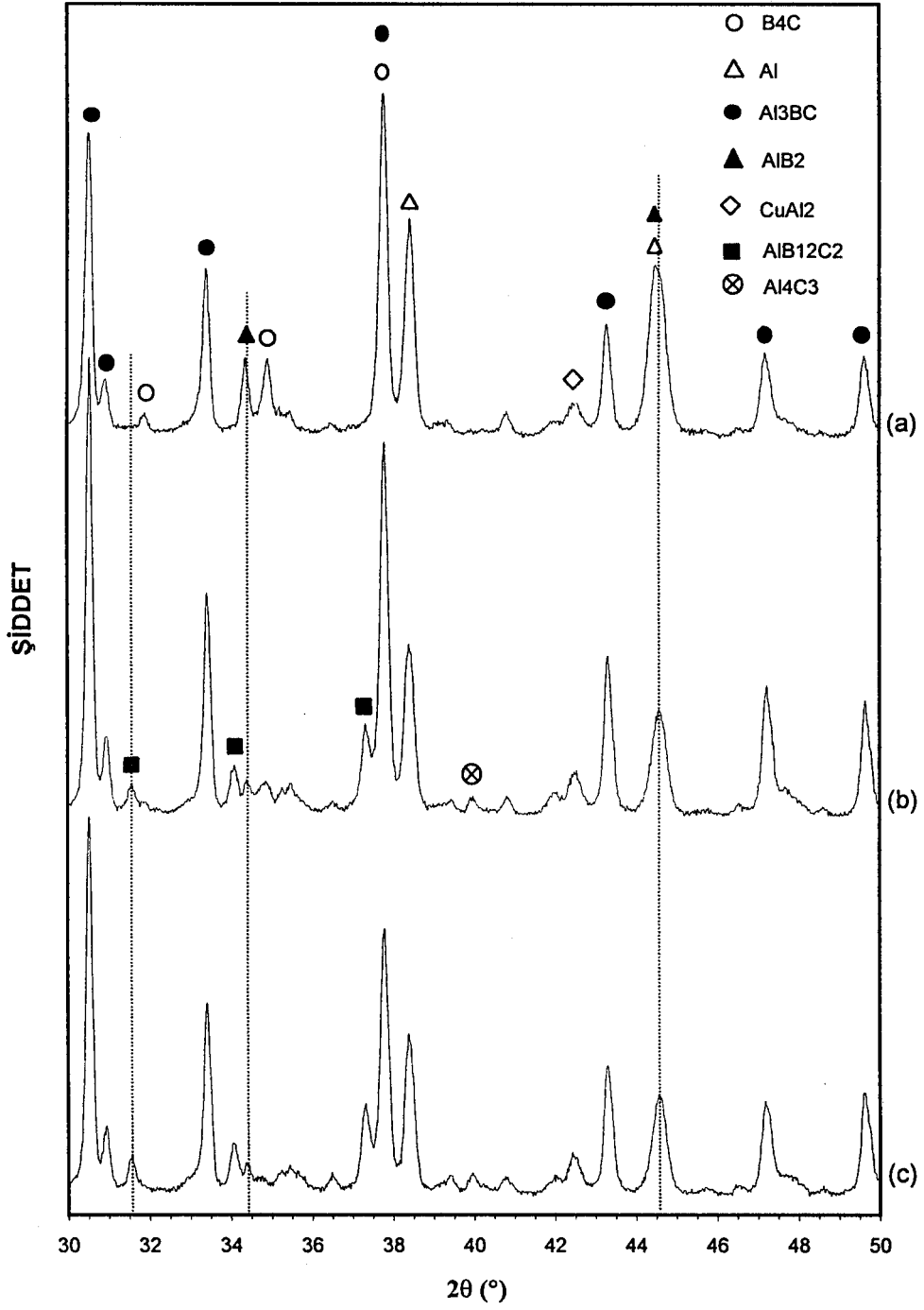
Şekil 5.33. (a) 2.6 μm ve (b) 4.7 μm B₄C tozu ile üretilen ve sızdırma sıcaklığında 2 saat tutulan B₄C-Al kompozitlerinin faz miktarlarının sızdırma sıcaklığı ile değişimi

1275°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve tutma süresi 1 güne çıkarıldığında B_4C 'ün neredeyse tamamı tüketilirken, Al'un halen belli bir düzeyde yapıda kaldığı görülmektedir (Şekiller 5.34 ve 5.35). Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresinin 2 saatten 1 güne çıkartılması, bazı tepkime ürünlerinin ($AlB_{12}C_2$ ve Al_4C_3) oranlarını daha da artırmaktadır (Şekiller 5.34 ve 5.35).

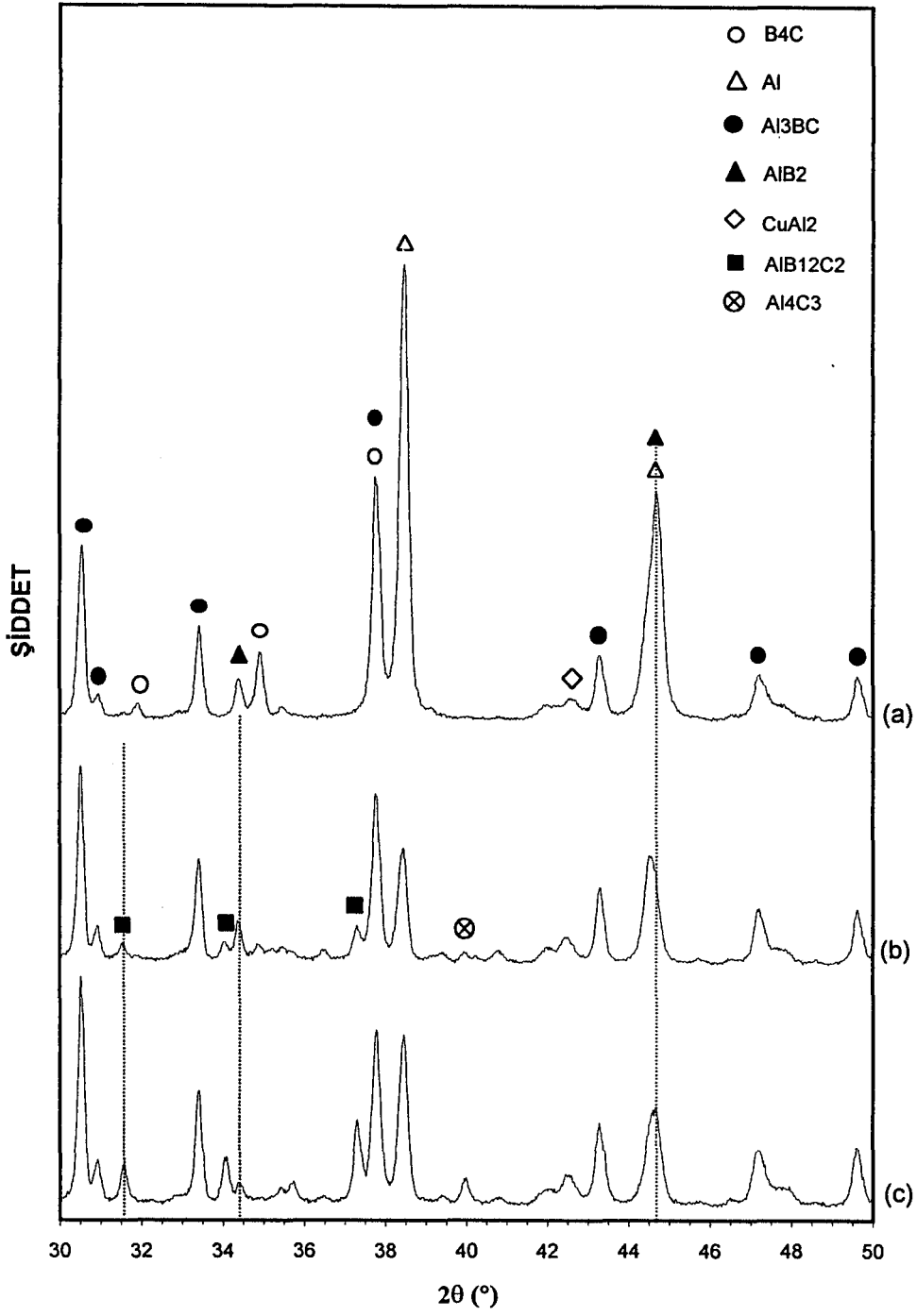
Kompozitlerdeki fazların oranını etkileyen bir diğer parametre ise, sızdırma işlemi sonrası soğutma hızıdır. Şekil 5.36, sırası ile 2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerde soğutma hızının 20°C/dakikadan 300°C/dakikaya yükseltilmesi sonucu faz oranlarındaki değişimleri göstermektedir. Buna göre, artan soğutma hızı ile başlangıç bileşenlerin birbirleri ile tepkimeye girebilecekleri sürenin kısıtlanması nedeniyle, tepkime ürünlerinin (Al_3BC ve AlB_2) oranında bir azalma, buna bağlı olarak da başlangıç bileşenlerinin (B_4C ve Al) oranında bir artış meydana gelmektedir. Bu şekilde özellikle AlB_2 fazının oluşumu neredeyse tamamen bastırılabilir.

Ortalama tane boyutu 47 μm olan B_4C tozu kullanıldığında ise (Şekil 5.1), bir taraftan AlB_2 oluşumu engellenirken, diğer taraftan da Al_3BC oluşumunda belirgin bir azalma meydana gelmektedir. Bunun neticesinde de, B_4C ve Al fazları bakımından daha zengin ve daha az oranlarda ve sayıda tepkime ürünleri içeren seramik-metal kompozitlerinin üretilmesi mümkündür.

B_4C -Al kompozitlerdeki B_4C oranını daha da yükseltebilmek için, üçlü B_4C toz karışımından elde edilen gözenekli seramik altlıkların bir kısmı sızdırma işlemi öncesinde 1420°C'de iki saat tutulmak suretiyle bir pasifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Pasifleştirilmiş ve pasifleştirilmemiş üçlü B_4C toz karışımı ile üretilen seramik-metal kompozitlerinin XRD paternleri Şekil 5.37'de yer almaktadır. Görüldüğü üzere, hem pasifleştirilmiş hem de pasifleştirilmemiş üçlü B_4C toz karışımı ile üretilen kompozitlerdeki Al_3BC oranı 47 μm B_4C tozu ile üretilen kompozitlerdeki gibi düşük seviyelerdedir. AlB_2 fazı ise bu koşullar altında neredeyse hiç oluşamamaktadır. Bununla beraber, pasifleştirme işlemi sonucu daha az B_4C 'ün Al ile tepkimeye girdiği görülmektedir.

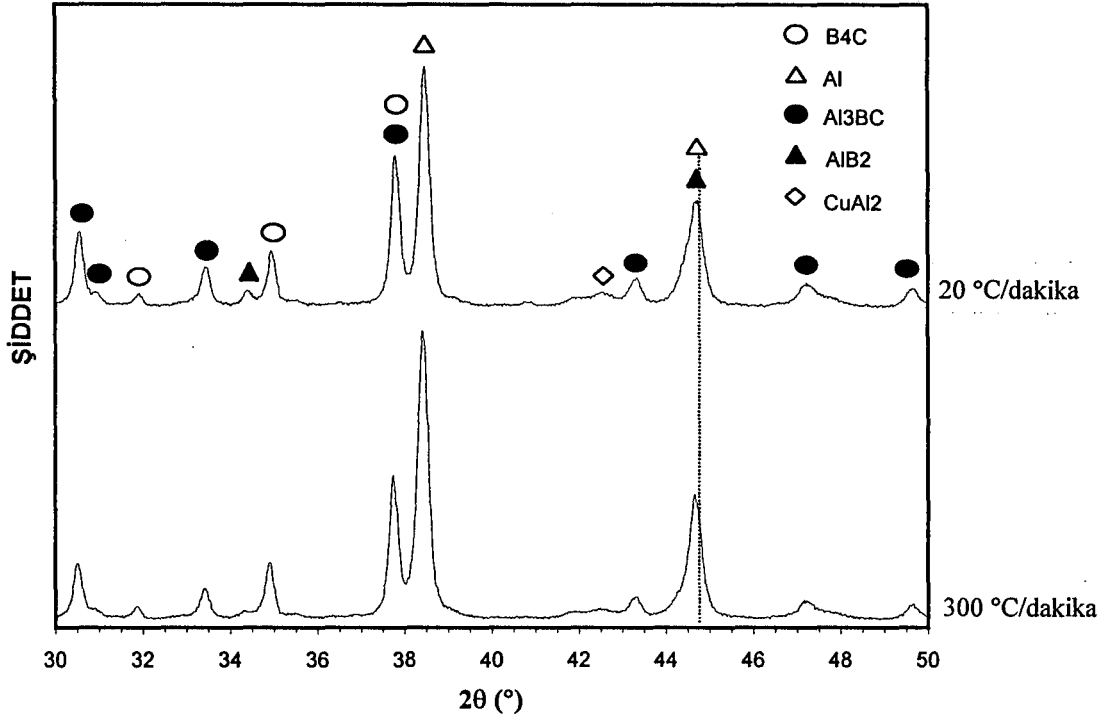


Şekil 5.34. 1275°C sızdırma sıcaklığında farklı tutma sürelerinde 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri. (a) 10 dakika, (b) 2 saat ve (c) 24 saat

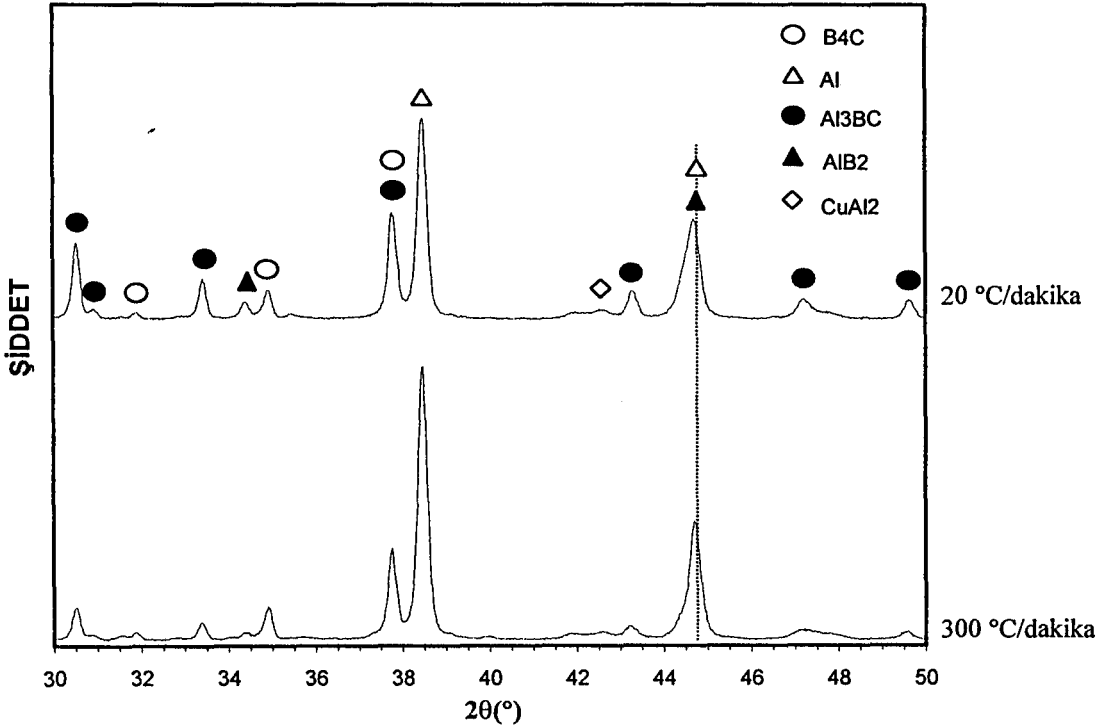


Şekil 5.35. 1275°C sızdırma sıcaklığında farklı tutma sürelerinde 4.7 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternleri. (a) 10 dakika, (b) 2 saat ve (c) 24 saat

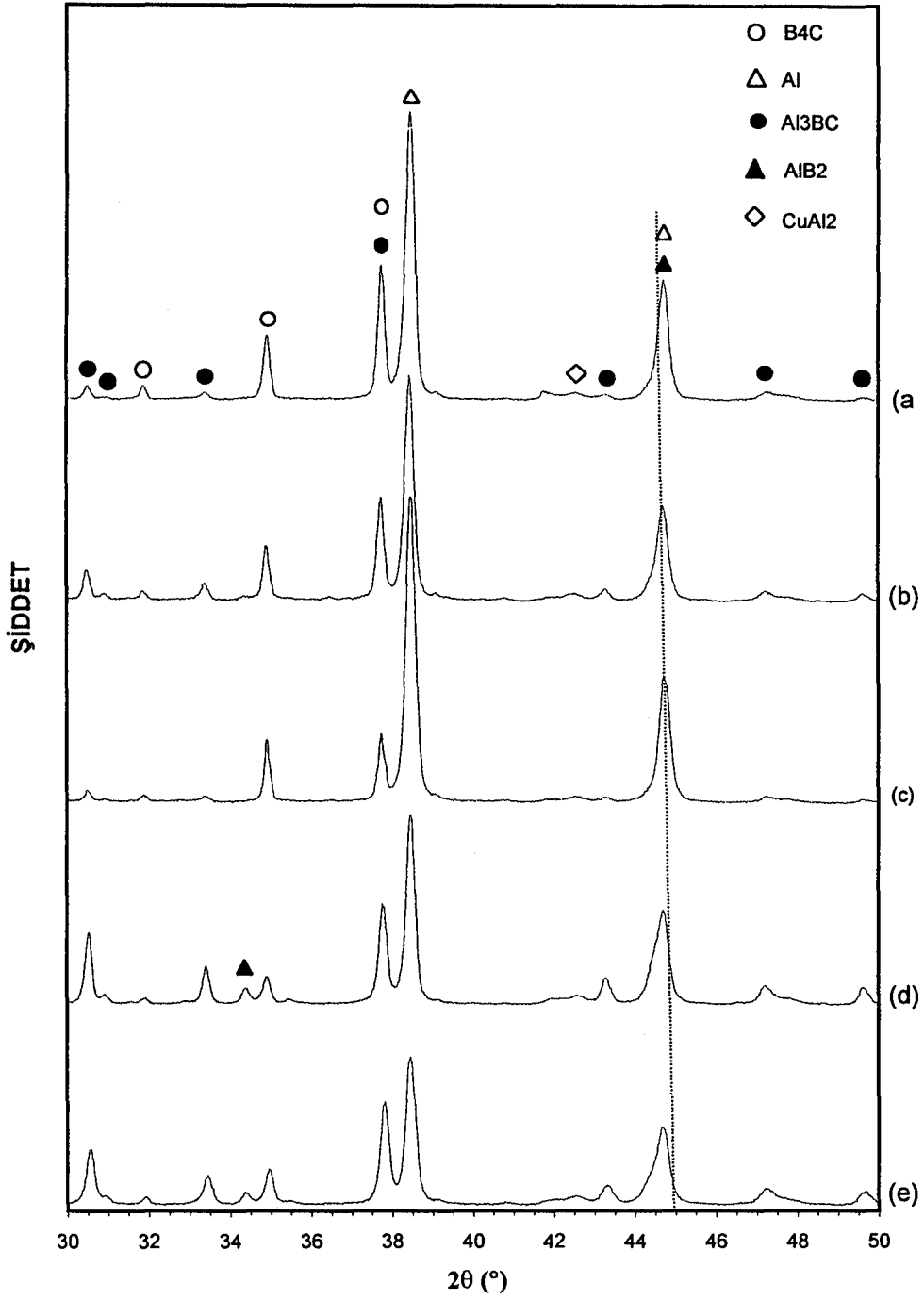
(a)



(b)



Şekil 5.36. Yüksek (300°C/dakika) ve standart (20°C/dakika) soğutma hızı ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin XRD paternlerinin karşılaştırılması (a) 2.6 μm B₄C (1080°C-10 dakika) ve (b) 4.7 μm B₄C (1225°C-10 dakika)



Şekil 5.37. Farklı tane boyutuna veya yüzey kimyasına sahip B₄C tozları ile üretilen kompozitlerin (1225C-10 dakika) XRD paternleri. (a) pasifleştirilmiş üçlü B₄C karışımı (b) üçlü B₄C toz karışımı, (c) 47 μm B₄C, (d) 4.7 μm B₄C ve (e) 2.6 μm B₄C

Üretilen kompozitlerde belirlenen faz miktarları sızdırma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, AlB_2 miktarının % 16'yı geçemediği görülmektedir (Şekiller 5.27, 5.28 ve 5.33). İncelenen bütün kompozitlerde AlB_2 oranı sızdırma sıcaklığı ile artarak en yüksek değerine ulaştıktan sonra tekrar azalmaktadır. Bu kompozitlerin XRD paternleri, faz oranlarını gösteren şekiller ile birlikte değerlendirildiğinde, tepe noktasından sonraki düşüşün daima $AlB_{12}C_2$ oluşumuna ait olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, ince toz kullanarak üretilen ve sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 10 dakika olan kompozitlerde AlB_2 oranı $1275^{\circ}C$ 'de en yüksek değeri olan % 15.5'e ulaşmakta ve sızdırma sıcaklığı $1370^{\circ}C$ 'ye çıkarıldığında % 7.5'e gerilemektedir (Şekil 5.27). Kompozitlerin XRD paternlerine göre $1275^{\circ}C$ 'ye kadar $AlB_{12}C_2$ oluşumu tespit edilemezken $1370^{\circ}C$ 'de bir miktar $AlB_{12}C_2$ oluşumu görülmektedir (Şekil 5.29). Benzer şekilde, yine $2.6 \mu m$ B_4C ile üretilen fakat sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 2 saat olan kompozitlerde AlB_2 miktarı $1180^{\circ}C$ 'de % 9.6 iken $1275^{\circ}C$ 'de % 4.7 ve $1370^{\circ}C$ 'de % 3.8 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.33). Buna paralel olarak $1275^{\circ}C$ ve $1370^{\circ}C$ 'de $AlB_{12}C_2$ oluşumu XRD ile tespit edilmiştir (Şekil 5.31). Buna karşın, $4.7 \mu m$ B_4C tozundan üretilen ve sızdırma sıcaklığında 10 dakika tutulan kompozitlerde, AlB_2 miktarı sızdırma sıcaklığı ile sürekli olarak artarak $1370^{\circ}C$ 'de % 15'e ulaşmaktadır (Şekil 5.28). Kompozitlerin XRD paternleri de zaten bu süreç koşulları altında $AlB_{12}C_2$ fazının oluşmadığını ortaya koymaktadır (Şekil 5.30). Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi 2 saate çıkarıldığında ise $AlB_{12}C_2$ fazı $1275^{\circ}C$ 'den itibaren oluşmaya başlamaktadır (Şekil 5.32). Her ne kadar belirgin olmasa da, bu sıcaklıkta AlB_2 miktarında bir düşüş eğilimi gözlenmektedir (Şekil 5.33). Sonuç olarak, kantitatif XRD sonuçları $AlB_{12}C_2$ fazının AlB_2 fazından oluştuğuna işaret etmektedir.

5.5. Bor Karbür-Alüminyum Reaksiyon Mekanizması

Viala ve Bouix'nın [109] geliştirdiği bir modele göre, Al ve B₄C üzerindeki oksit tabakalarının (Al₂O₃ ve B₂O₃) parçalanmasına tekabül eden bir başlangıç döneminden sonra, Al-B₄C arayüzeyinde B₄C'ün Al içinde çözünmesi nedeniyle, Al zamanla bor ve karbona doymaktadır. Bu elementlerin Al içindeki çözünürlüğü çok sınırlı olduğundan, bu çözünme süreci çok kısa sürmektedir. Bu çözünme sürecini, bor ve karbona aşırı doymuş Al matrisinden Al₃BC ve AlB₂ kristallerinin çekirdeklenme ve büyüme süreci izlemektedir. Al₃BC, B₄C yüzeyinde kolaylıkla çekirdeklenirken, AlB₂ daha ziyade Al matrisi içinde ve zorlukla çekirdeklenmektedir.

Viala ve Bouix'ya [109] göre, B₄C-Al etkileşimi bu noktadan sonra klasik çözünme-çökeltme mekanizması ile süregelmektedir. Karbon ve bor atomları sıvı faz difüzyonu ile B₄C yüzeyinden, metalin içinden büyüyen (çökelen) Al₃BC ve AlB₂ kristallerinin yüzeylerine doğru hareket etmektedirler. Al₃BC kristallerinin B₄C yüzeyine iyi bağlandığı ve belli bir büyüklüğe ulaştığı yerlerde, B₄C Al'un saldırısına karşı korunurken, sıvı Al'un halen B₄C yüzeyine doğrudan temas ettiği bölgelerde B₄C çözünme süreci devam etmektedir ve B₄C yüzeyinde değişik kristal yönlerinin değişik çözünürlüklerinden dolayı çözünme kraterlerinin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 5.22 (a)). B₄C yüzeyinin önemli bir kısmı sıvı Al'un saldırısına doğrudan maruz kaldığı sürece, çözünen B₄C miktarı tepkime süresi ile doğrusal olarak artarken, büyüyen Al₃BC kristallerinin birleşerek B₄C yüzeyinde yoğun bir tabaka oluşturduklarında, tepkime ürünlerinin daha da büyüebilmeleri için, bor ve karbon atomlarının daha yavaş olan katı hal difüzyonu ile Al₃BC tabakasından geçmeleri gerekmektedir. Al₃BC tabakasındaki katı hal difüzyonunun tepkime hızını belirlediği bu pasivasyon aşamasında, B₄C'ün çözünme oranı önemli ölçüde azalırken, belli bir sıcaklık için, başlangıç bileşenlerinin tüketim ve tepkime ürünlerinin oluşum hızları tepkime süresinin karekökü ile doğru orantılı olarak değiştiği öngörülmektedir [109].

AlB₂ fazının, Al₃BC fazına oranla daha zor çekirdeklendiğini bu çalışmada elde edilen XRD analizleri de ortaya koymaktadır. Üç farklı B₄C tozu ile farklı sızdırma koşulları altında üretilen kompozitlerin hepsinde ağırlıklı olarak Al₃BC

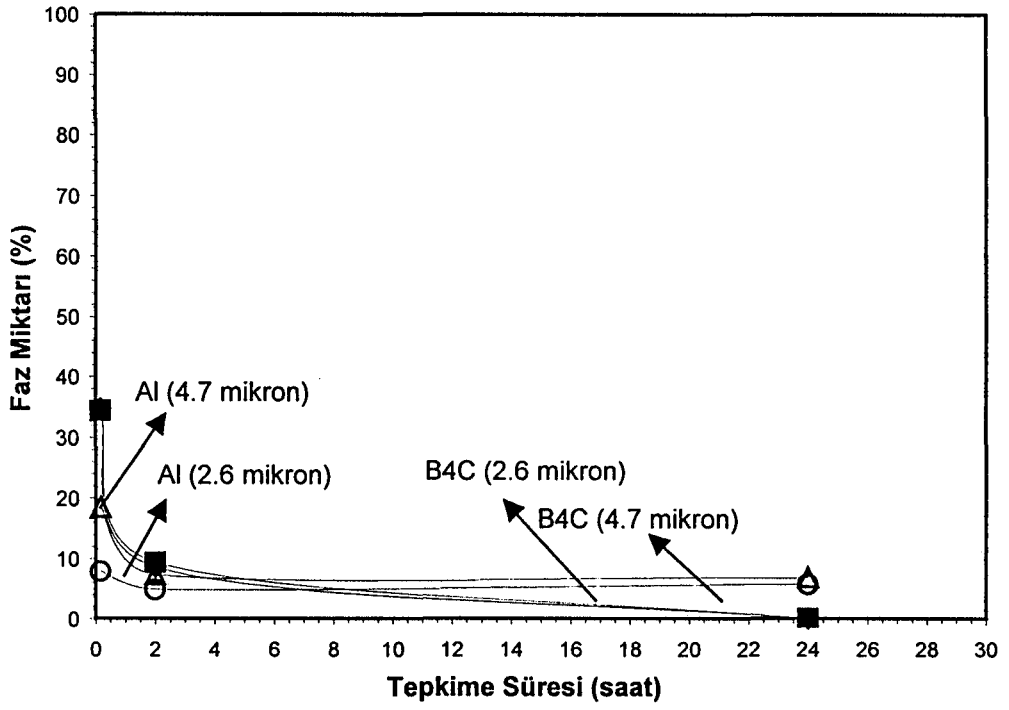
oluşurken, AlB_2 oluşumu çok daha düşük seviyelerde seyretmekte, hatta sızdırma sonrası yüksek soğutma hızlarında neredeyse tamamen engellenmektedir. Kantitatif XRD sonuçlarına göre, AlB_2 miktarı mevcut deney şartları altında en fazla % 16 olabilmektedir. Kaba B_4C tozu ile üretilen kompozitlerdeki AlB_2 miktarı ise sifıra yaklaşmaktadır. Buna karşın, Al_3BC fazını içermeyen bir B_4C -Al kompoziti üretilmemiştir. Tepkime ürünlerinin en düşük olduğu kompozit, pasifleştirilmiş üçlü B_4C toz karışımı ile elde edilmiştir. Bu kompozitteki Al_3BC miktarı % 5 ve AlB_2 miktarı ~ 0 olarak hesaplanmaktadır. $2.6 \mu m$ ve $4.7 \mu m$ B_4C tozları ile üretilen kompozitlerdeki Al_3BC miktarı ise % 80'lere varmaktadır. Bu tozlar ile üretilen kompozitlerdeki Al_3BC fazı miktarının düşük sızdırma sıcaklıklarında ve kısa tutma sürelerinde bile % 30'un üzerinde olması ($AlB_2 \leq \% 11$), bu fazın AlB_2 fazına oranla çok daha kolay çekirdeklenebildiğine işaret etmektedir.

Halverson ve arkadaşlarına göre [55], AlB_2 $1000^\circ C$ 'ye kadar oluşmaktadır. $1000^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, sadece malzeme soğutulduğunda oluşmaktadır. Al-B faz diyagramına (Şekil 5.13) göre de AlB_2 $980^\circ C$ 'ye kadar kararlı olup daha yüksek sıcaklıklarda $\alpha-AlB_{12}$ fazına dönüşmektedir. Nitekim, daha yüksek sızdırma sıcaklıklarında $4.7 \mu m$ 'lik tozda, soğutma için gereken zaman daha uzun olduğu için, daha fazla AlB_2 fazı oluşmaktadır (Çizelge 5.14). Oda sıcaklığına kadar kararlı olmasına rağmen (Şekil 5.13), bu çalışmada üretilen kompozitlerin hiç birinde $\alpha-AlB_{12}$ fazı tespit edilememiştir. Halverson ve arkadaşlarının [55], B_4C ve Al tozlarını vakum altında sinterleyerek ürettikleri kompozitlerde, AlB_{12} fazı oluşmaktadır. Viala ve Bouix [109] B_4C -Al kompozitlerini, B_4C -Al tozlarını ya da Al-B-C tozlarını $627^\circ-1000^\circ C$ sıcaklık aralığında 1-450 saat tutarak ve Ar gazı altında (1 atm) üretmiştir. Viala ve Bouix'nın deneylerinde AlB_2 fazı $900^\circ C$ 'ye kadar oluşmaktadır. $900^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise AlB_2 fazının yerini, başlangıç bileşenleri B_4C ve Al ise $Al_3B_{48}C_2$ ($\beta-AlB_{12}$) fazı, başlangıç bileşenleri Al ve bor ise $\alpha-AlB_{12}$ fazı almaktadır. Yine aynı çalışmaya göre, Al-B sisteminde (Al:B oranı at. % 50:50), borürler ($\alpha-AlB_{12}$: $897^\circ-927^\circ C$ ve AlB_2 : $827^\circ-887^\circ C$) oluşurken, farklı Al:B:C oranları içeren Al-B-C sisteminde borürlerin yerini

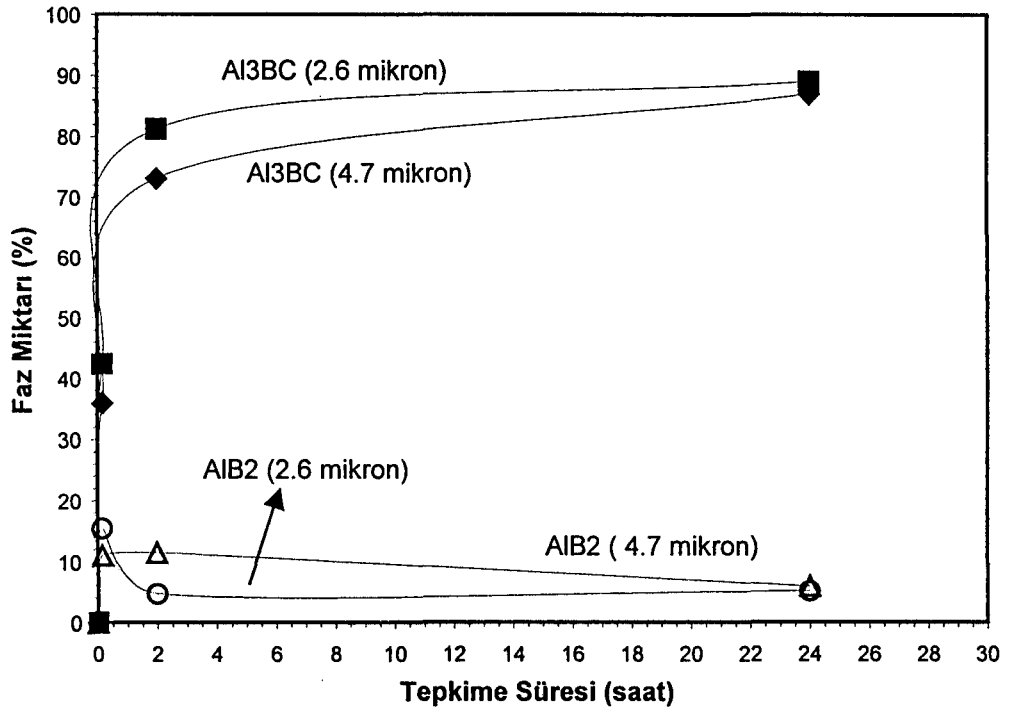
borokarbürler almaktadır. Bu sonuçlara göre Al-B-C bileşikleri, Al-B bileşiklerine göre termodinamik olarak daha karardır.

2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozları ile üretilen kompozitlerdeki faz miktarlarının sabit sıcaklıkta tepkime süresi ile değişimi incelendiğinde (Şekil 5.38), başlangıç bileşenlerinin tüketim hızının ve tepkime ürünlerinin oluşum hızının ilk dakikalarda lineer olarak değiştiği görülmektedir. Bu aşamadan sonra, başlangıç bileşenlerinin tüketim ve tepkime ürünlerinin oluşum hızı, çoğunlukla B_4C yüzeylerine çökelen çok miktarda Al_3BC kristalleri nedeniyle belirgin bir şekilde yavaşlamaktadır. Bu çalışmada olduğu gibi, Viala ve Bouix'nın [109] kullandığı deney şartları altında ağırlıklı olarak Al_3BC fazı oluşmakla beraber ve tepkime ürünlerinin oluşum hızı zamanla yatay bir eğilime girmesine rağmen, B_4C 'ün pasivasyon süreci tamamlanamamaktadır. Buna karşın, aynı şartlar altında yapıda belli bir miktar Al tepkime ürünleri ile birlikte bulunma eğilimindedir. B_4C 'ün tamamı bu şartlar altında tepkimeye girdiğine göre kalıntı Al'un varlığı B_4C 'ün pasivasyonuna bağlanamaz. Ancak, Viala ve Bouix [109] kompozitleri daha düşük sıcaklıklarda ($727^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$) çok daha uzun süreler (1-450 saat arasında) tutarak üretmiştir. Viala ve Bouix'nın [109] başlangıç bileşenlerinin ve tepkime ürünlerinin zamanla değişimini gösteren grafikleri 727°C 'de 160 saat tutularak üretilen kompozitlere aittir. Şekil 5.38 ise, 1275°C 'de 10 dakika ile 24 saat arasında değişen sürelerle tutulan kompozitlerdeki fazların tepkime süresi ile değişimini göstermektedir. Bu şekle göre, B_4C 'ün tamamı 24 saatlik bir tutma süresi sonrasında Al ile tepkimeye girmiştir. Dolayısıyla, bu tür sıcaklıklarda B_4C -Al tepkime hızı da artacağından ve bor ve karbon atomlarının yayınabilirlik katsayısı çok daha yüksek olacağından, B_4C etrafındaki Al_3BC tabakasının B_4C 'ü tam anlamıyla Al saldırısına karşı koruyamadığı düşünülebilir.

(a)



(b)



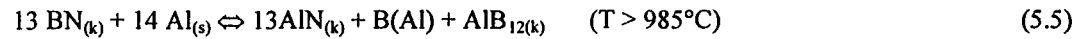
Şekil 5.38. Kantitatif XRD yöntemi ile belirlenen faz miktarlarının tepkime süresi ile değişimi
(a) başlangıç bileşenler (b) tepkime ürünleri

Sonuçta, B₄C'ün etkin bir pasivasyon süreci ile korunup korunamayacağı sistemin tepkime kinetiğine ve termodinamiğine bağlıdır. Viala ve Bouix'nın [109] çalışmasında olduğu gibi, düşük sıcaklıklarda (< 1000°C) başlangıç bileşenlerinin farklı sürelerle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan fazlar hep aynı olursa, B₄C'ün pasivasyon süreci gözlenebilir. Ancak bu çalışmada olduğu gibi, daha yüksek sıcaklıklarda (> 1000°C) başlangıç bileşenlerinin tepkimeye girerek oluşturdukları fazlar tepkime süresine bağlı olarak da farklılıklar (örneğin artan tepkime sürelerinde AlB₁₂C₂ oluşumu) gösterebileceğinden sistemin tepkime kinetiği de farklı olabilmektedir.

B₄C-Al sistemine çok benzeyen BN-Al sisteminde, elektron prob mikro analizlerine (EPMA) dayanarak BN-Al arayüzeyindeki ilk kimyasal tepkimenin,

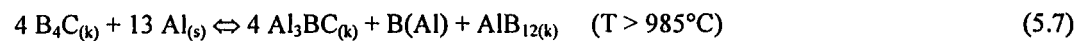


şeklinde olduğu önerilmiştir [60, 94]. Ancak Al'un azami bor çözünürlüğü düşük olduğundan (örneğin 1100°C'de % 3) bor nitrürden gelen borun Al içinde çözünemeyen kısmı α -AlB₁₂ (T > 985°C) ya da AlB₂ (T < 985°C) fazlarını oluşturacağı ileri sürülmüştür. Dolayısıyla, deneyler sırasındaki kimyasal tepkimelerin,



şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tepkime modeli B₄C-Al sistemine uyarlandığında,



elde edilir.

Bu reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek için, Çizelge 5.17'de eğimler oranı yöntemi ile tespit edilen fazların miktarları ile yukarıdaki reaksiyonlara göre hesaplanan miktarlar karşılaştırılmalıdır.

Çizelge 5.17. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerde eğimler oranı yöntemi ile tespit edilen faz miktarları

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi							
	10 dakika				2 saat			
	Al	B ₄ C	AlB ₂	Al ₃ BC	Al	B ₄ C	AlB ₂	Al ₃ BC
985	SY**	SY	SY	SY	17	36	5	42
1035	16	45	8	31	16	38	6	40
1080	14	38	6	42	14	29	8	49
1180	13	35	6	46	5	23	10	62
1275	8	34	15	43	5	9	5	*
1370	4	12	8	*	6	0	4	*

**SY: sızdırma yok

*AlB₁₂C₂ oluşumu nedeniyle Al₃BC miktarı toplam miktardan çıkarılarak hesaplanamamaktadır

Çizelge 5.18'de, Eşitlik 5.7'ye göre ve Çizelge 5.19'da Eşitlik 5.8'e göre tüketilmesi gereken Al miktarları kantitatif XRD sonuçlarından elde edilen Al miktarları ile karşılaştırılmaktadır. Kütle dengesi hesaplamalarında başlangıç B₄C ve Al miktarları sırası ile % 57 ve % 43 olarak alınmıştır (Çizelge 5.13). Aynı karşılaştırmalar tepkime ürünleri için Çizelgeler 5.20 ve 5.21'de verilmektedir.

Çizelge 5.18. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerindeki faz miktarlarının Eşitlik 5.7'ye göre yapılan kütle dengesi hesaplamaları neticesinde elde edilen Al oranlarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi			
	10 dakika		2 saat	
	Reaksiyona girmesi gereken Al miktarı (%)	Reaksiyona giren Al miktarı (%)	Reaksiyona girmesi gereken Al miktarı (%)	Reaksiyona giren Al miktarı (%)
985	SY	SY	33	26
1035	19	27	30	27
1080	30	29	44	29
1180	35	30	54	38
1275	37	35	*	38
1370	*	39	*	37

* AlB₁₂C₂ oluşumu nedeniyle reaksiyona girmesi gereken Al miktarı hesaplanamamaktadır

Çizelge 5.19. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerindeki faz miktarlarının Eşitlik 5.8'e göre yapılan kütle dengesi hesaplamaları neticesinde elde edilen Al oranlarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi			
	10 dakika		2 saat	
	Reaksiyona girmesi gereken Al miktarı (%)	Reaksiyona giren Al miktarı (%)	Reaksiyona girmesi gereken Al miktarı (%)	Reaksiyona giren Al miktarı (%)
985	SY	SY	41	26
1035	23	27	37	27
1080	37	29	55	29
1180	43	30	66	38
1275	45	35	*	38
1370	*	39	*	37

* AlB₁₂C₂ oluşumu nedeniyle reaksiyona girmesi gereken Al miktarı hesaplanamamaktadır

Çizelge 5.20. 2.6 µm B₄C tozu ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinde, Eşitlik 5.7'ye göre öngörü ile deneysel olarak bulunan tepkime ürünü miktarlarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi							
	10 dakika				2 saat			
	Al ₃ BC öngörü	Al ₃ BC deneysel	AlB ₁₂ öngörü	AlB ₂ deneysel	Al ₃ BC öngörü	Al ₃ BC Deneysel	AlB ₁₂ öngörü	AlB ₂ deneysel
985	SY	SY	SY	SY	40	42	15	5
1035	23	31	8	8	36	40	14	6
1080	36	42	14	6	53	49	20	8
1180	41	46	15	6	64	62	24	10
1275	43	43	16	15	*	*	*	5
1370	*	*	*	8	*	*	*	4

* AlB₁₂C₂ oluşumu nedeniyle reaksiyona girmesi gereken Al₃BC ve AlB₁₂ miktarı hesaplanamamaktadır

Çizelge 5.21. 2.6 μm B_4C tozu ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinde, Eşitlik 5.8'e göre öngörü ile deneysel olarak bulunan tepkime ürünü miktarlarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	Sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi							
	10 dakika				2 saat			
	Al_3BC öngörü	Al_3BC deneysel	AlB_2 Öngörü	AlB_2 deneysel	Al_3BC öngörü	Al_3BC deneysel	AlB_2 öngörü	AlB_2 deneysel
985	SY	SY	SY	SY	40	42	19	5
1035	23	31	11	8	36	40	17	6
1080	36	42	17	6	53	49	25	8
1180	41	46	19	6	64	62	30	10
1275	43	43	20	15	*	*	*	5
1370	*	*	*	8	*	*	*	4

* $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ oluşumu nedeniyle reaksiyona girmesi gereken Al_3BC ve AlB_2 miktarı hesaplanamamaktadır

Bu sonuçlara göre, fazların miktarlarındaki hata oranı da dikkate alınırsa, Eşitlik 5.7 ve 5.8'deki tepkimelere göre yapılan öngörü ile kantitatif XRD yöntemi ile tespit edilen faz miktarlarının AlB_2 haricinde, tepkime süresinin kısa olduğu durumlarda uyum içinde olduğu söylenebilir. Eşitlik 5.8 ile verilen reaksiyona kıyasla, Eşitlik 5.7'deki reaksiyona göre hesaplanan faz miktarları deneysel olarak bulunan değerler ile daha iyi örtüşmektedir. Fakat, tepkime süresinin artması ile birlikte öngörü ile deneysel veriler arasındaki fark Al_3BC dışında her iki tepkime modelinde de artmaktadır. Ancak, bu tepkime modellerinde B_4C tozunun tamamının B_4C şeklinde olduğu ve sızdırma süresince de stokiometrisinin değişmediği varsayılmaktadır. Oysa ticari bor karbür tozu B_4C ve B_{13}C_2 'den meydana gelmektedir [57]. Ayrıca, bor karbür geniş bir katı çözümlü aralığına sahiptir (Şekil 2.7) ve bu nedenle de tepkimeler sırasında stokiometrisinin, özellikle tepkime süresinin yeterince uzun olduğu durumlarda değişmesi muhtemeldir. Kaldı ki tepkime kinetiği de sızdırma koşullarına göre değişebilir. Örneğin, kantitatif XRD sonuçları, belli bir noktadan sonra (yüksek sıcaklıklarda ya da uzun tepkime sürelerinde) Al fazının yapıda kilitleyerek, yani tepkime ürünleri tarafından kuşatılarak, belli bir değer altına (% 4-5) inmediğine işaret etmektedir. Çizelgeler 5.18 ve 5.19'daki veriler dikkatlice incelendiğinde, her iki kimyasal reaksiyona göre tepkimeye girmesi

gereken Al miktarı 1035°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda (tutma süresi 2 saat) başlangıçta mevcut olan Al miktarından (% 43 (Çizelge 5.13)) daha fazla olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, yapıdaki serbest Al'un kilitlenmiş olabileceği de dikkate alınır, belli bir noktadan sonra, ihtiyaç duyulan Al'un, Al bakımından zengin olan fazlardan (Al_3BC ve AlB_2) temin edilmesi gerekebilir. Viala ve Bouix'nın [109] ve kantitatif XRD sonuçları, Al_3BC fazının AlB_2 fazından daha kararlı olduğunu göstermiştir. Bu durumda gerekli olan serbest Al'un AlB_2 fazından temin edildiği düşünülmektedir.

Öngörü ile deneysel veriler arasında en büyük fark ise AlB_2 fazında görülmektedir. Deneysel yollardan bulunan AlB_2 miktarının, ilgili kimyasal reaksiyonun öngördüğü değerlerin altında kalması, tepkime süresinin uzun olduğu durumlarda AlB_2 fazının kısmen çözünerek sisteme serbest Al sağlamasına bağlanabilir. Fakat bu durum, kısa tepkime sürelerinde gözlenen öngörü-deneysel veri uyumsuzluğuna bir açıklık getirmemektedir.

Al-B faz diyagramı (Şekil 5.13) incelendiğinde, $\alpha-AlB_{12}$ fazının 980°-1550°C aralığında, AlB_2 fazının ise 980°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmektedir. $\alpha-AlB_{12}$ fazının içyapıda görülebilmesi için sıvı faz kompozisyonunun en az ağırlıkça % 44.5 bor içeriyor olması gerekir. Üretilen B_4C -Al kompozitlerinin hiçbirinde $\alpha-AlB_{12}$ fazının tespit edilememiş olması, sıvı Al içinde çözünen B_4C 'ün sıvıya yeterince bor sağlayamadığını göstermektedir. Bu durum, AlB_{12} oluşumunda zaman faktörünün etkili olmasından kaynaklanabilir. Yani, AlB_{12} fazının ancak yüksek sıcaklıklarda ve uzun tepkime sürelerinde oluştuğu düşünülebilir. Bir diğer olasılık da, Al-B faz diyagramına göre, mevcut sızdırma koşulları altında üretilen kompozitlerde, yüksek sıcaklıklarda oluşan $\alpha-AlB_{12}$ fazının, soğutma sırasında AlB_2 fazına dönüşmesidir. Ancak, Çizelge 5.20'den de görüleceği üzere, mevcut $\alpha-AlB_{12}$ miktarı kadar AlB_2 oluştuğu varsayılsa bile, deneysel olarak bulunan AlB_2 miktarı öngörü değerleri ile tepkime süresinin kısa olduğu durumlarda dahi farklılık göstermektedir.

Eşitlik 5.7 ile verilen kimyasal reaksiyona göre bulunan faz miktarları (Al ve Al_3BC), kısa tepkime süreleri için deneysel veriler ile örtüşmektedir. Üretilen kompozitler üzerinde yapılan XRD ölçümlerinde $\alpha-AlB_{12}$ tespit

edilememesi, bu fazın 980°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluştuğunu ve en azından bir kısmının soğutma esnasında AlB_2 fazına dönüştüğünü desteklemektedir. Ancak, deneysel olarak bulunan AlB_2 miktarı Eşitlik 5.8'deki reaksiyona göre hesaplanan AlB_2 miktarı ile ve Eşitlik 5.7'den elde edilen $\alpha-AlB_{12}$ miktarı ile çakışmamaktadır. Bu durum, özellikle sızdırma sıcaklığının nispeten yüksek ve/veya tepkime süresinin nispeten uzun olduğu sürelerde, $\alpha-AlB_{12}$ fazının en azından bir kısmının sisteme serbest Al sağlamak üzere bileşenlerine ayrışmasından kaynaklanıyor olabilir.

Al_3BC fazının, B_4C-Al arayüzeyinde kolaylıkla çekirdeklendiği bilinmektedir [109]. Al_3BC için, öngörülen kimyasal reaksiyonlara göre hesaplanan veriler ile deneysel verilerin uyum içinde olması, oluşumunun kimyasal reaksiyon hızı tarafından kontrol edildiğini doğrulamaktadır. Öte yandan AlB_2 , soğutma sırasında $\alpha-AlB_{12}$ fazının dönüşümünden oluşabilir. Üretilen kompozitlerde, Al_3BC fazının AlB_2 fazına oranla çok daha fazla miktarda oluşması ve Al_3BC fazının, Al matrisinde çekirdeklenen AlB_2 fazından farklı olarak, genelde B_4C-Al arayüzeylerinde çekirdeklenmesi, B_4C 'ün çözünmesinden gelen bor ve karbon atomlarının ağırlıklı olarak Al_3BC fazına gittiğine işaret etmektedir. Dolayısıyla, AlB_2 fazının kinetik nedenlerden ötürü çok miktarda oluşamadığı düşünülebilir.

Bu çalışmadaki soğutma hızı 20°C/dakika olarak belirlendiğinden, yüksek sıcaklıklardaki sıcaklık düşüşü hızlı olacaktır ve buna bağlı olarak da difüzyon hızı eksponansiyel olarak azalacaktır. Bu durumda, $\alpha-AlB_{12}$ fazının sisteme serbest Al sağlamak üzere kısmen bileşenlerine ayrışabileceği de dikkate alınır, deneysel olarak ölçülen AlB_2 miktarının, ilgili reaksiyonlardan hesaplanan miktarından daha düşük çıkması beklenebilir.

Artan tepkime süresi ile, öngörü ile deneysel veriler arasındaki farkın genel olarak belirginleşmesi, tepkime termodinamiğinde ve kinetiğinde zamana bağlı olarak meydana gelen olası değişimlere bağlanmaktadır.

Tepkime ürünlerinden Al_3BC ve AlB_2 gibi fazların Al bakımından zengin olması nedeniyle, Al'un B_4C 'den önce tüketilmesi beklenebilir. Ancak, gözenekli B_4C peletinin yaş yoğunluğunun daima % 50'nin üzerinde olması (Çizelge 5.13), bor karbürün geniş bir katı çözelti aralığına sahip olması

($B_{13}C_2$ (at. % 13.3 C)- B_4C (at. % 20 C)) ve en önemlisi $1275^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda artan tepkime süresi ile bor bakımından zengin bir faz olan $AlB_{12}C_2$ miktarının belirgin bir şekilde artması (Şekiller 5.31 ve 5.32), B_4C 'ün Al'dan önce tüketilebileceğini açıklamaktadır. Sonuç olarak, özellikle $1275^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda sistemin termodinamiğinden ötürü B_4C 'ün Al_3BC tabakasının korunmadan tamamen tüketilebileceği, yani etkin bir B_4C pasivasyon sürecinin her zaman oluşturulmadığı anlaşılmaktadır.

5.6. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri

Bu bölümde farklı başlangıç B_4C tozlarından veya onların kombinasyonlarından üretilen B_4C -Al kompozitlerinin ölçülen bazı mekanik özellikleri verilmektedir ve bunlar, literatürdeki veriler ile fraktografik bulgular ışığında tartışılmaktadır.

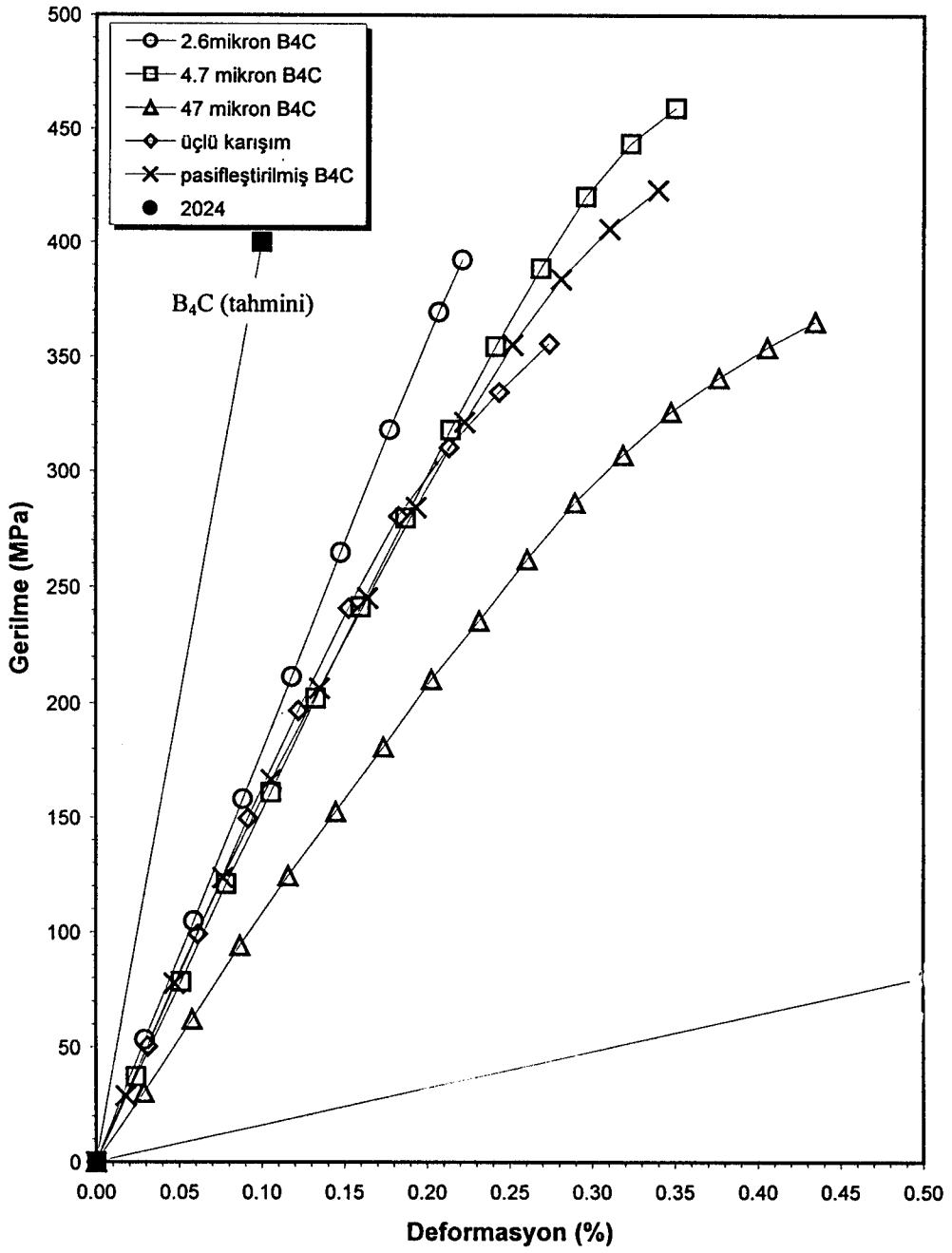
5.6.1. Eğme mukavemeti

Çizelge 5.22'de monolitik bor karbürün ve üretilen B_4C -Al kompozitlerinin mekanik özellikleri gösterilmektedir. Buna göre, üretilen kompozitlerin eğme mukavemetleri 355 – 460 MPa arasında değişmektedir. $4.7 \mu m$ B_4C tozundan üretilen B_4C -Al kompoziti en yüksek eğme mukavemetine (460 MPa) sahip iken, üçlü B_4C toz karışımından elde edilen kompozit en düşük eğme mukavemetine (355 MPa) sahiptir. Ayrıca, monomodal dağılıma sahip tozlardan elde edilen kompozitlerin eğme mukavemetindeki standart sapmanın artan serbest Al miktarı ve azalan seramik miktarı ile düştüğü görülmektedir.

Çizelge 5.22. Monolitik B₄C'ün ve bu çalışmada farklı B₄C başlangıç tozları ile üretilen B₄C-Al kompozitlerinin eğme mukavemeti (σ_e) ve kırılma tokluk (K_{IC}) değerleri

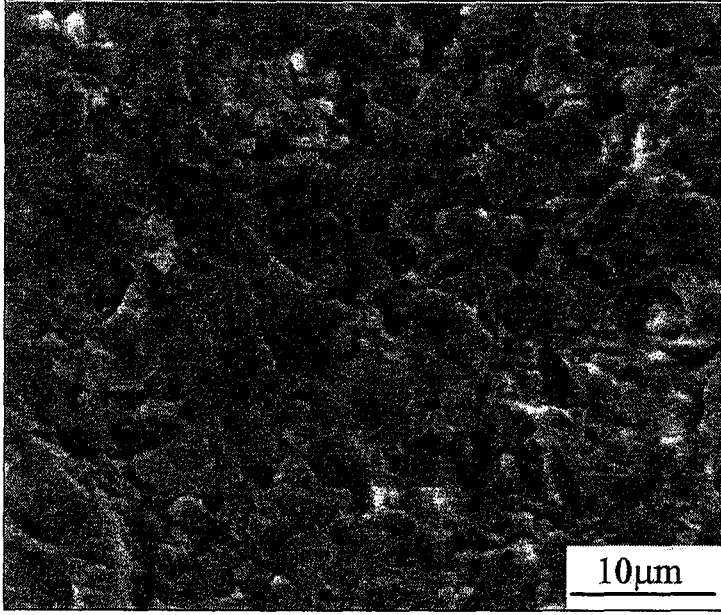
	Al (% ağırlıkça)	Seramik (% ağırlıkça)	σ_e (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})
Monolitik B ₄ C [112]	0	100	300-500	2.9 – 3.7
2.6 μ m B ₄ C (1035°C-15 dakika)	< 15	> 85	390 \pm 45	13.2 \pm 1
4.7 μ m B ₄ C (1225°C-10 dakika)	20	80	460 \pm 25	12.4 \pm 0.5
47 μ m B ₄ C (1225°C-10 dakika)	35	65	365 \pm 15	16.1 \pm 1.4
Üçlü toz karışımı (1225°C-10 dakika)	20	80	355 \pm 15	11.5 \pm 0.2
Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı (1225°C-10 dakika)	25	75	425 \pm 10	16.4 \pm 0.8

Şekil 5.39, monolitik B₄C'ün, 2024 Al alaşımının ve B₄C-Al kompozitlerinin eğme mukavemeti eğrilerini ve Şekil 5.40 kırılma yüzeylerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, çatlak kırılmalı B₄C ve diğer seramik tanelerini keserek ilerlemektedir. Sünek Al fazında ise mikroboşluk oluşumunun artan B₄C tane boyutu ile arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.40). Sünek malzemelerde mikro-boşlukların çökeltilerin, safsızlıkların ve iri tanelerin sınırlarında (matris/tane arayüzeyi ya da tane kırılması neticesinde açığa çıkan tane sınırlarında) çekirdeklendikleri bilinmektedir [113]. B₄C-Al sisteminde olası çekirdeklenme noktaları olarak iri B₄C taneleri ile tepkime ürünü taneleri (Al₃BC ve AlB₂), intermetalikler ve CuAl₂ çökeltileri gösterilebilir. Mikro-boşlukların şeklini ise yükleme modu belirlemektedir. Mikro-boşlukların eşeksenli oluşu, yerel tek eksenli çekme gerilmelerinin kırılmaya neden olduğuna işaret etmektedir [113]. Sünek Al fazında kırılma, gerilme şiddetinin yoğunlaşması nedeniyle oluşan mikro-boşlukların birleşerek daha büyük boşlukların, yani kaviteasyonların yaratılması ile meydana gelmektedir.

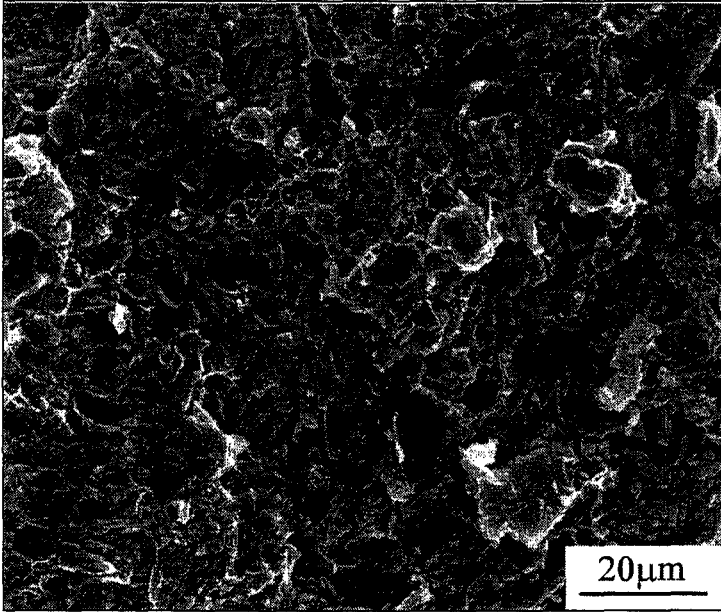


Şekil 5.39. Üretilen B₄C-Al kompozitlerinin eğme mukavemeti eğrileri

(a)

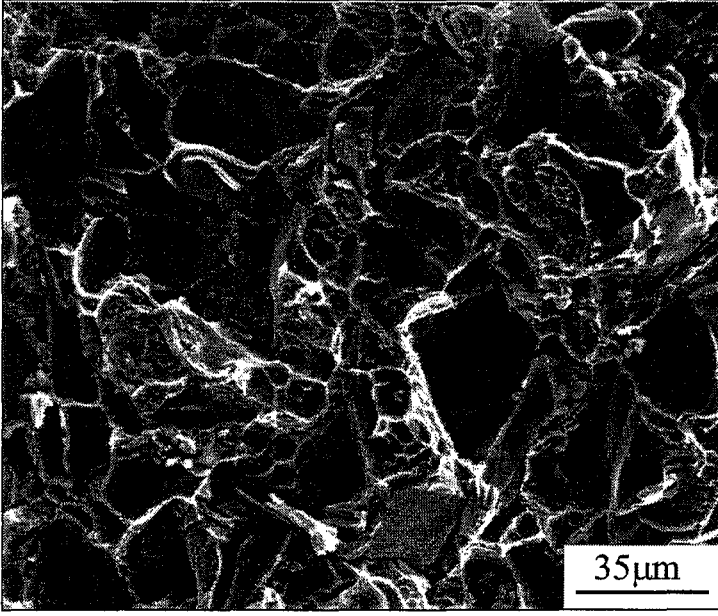


(b)

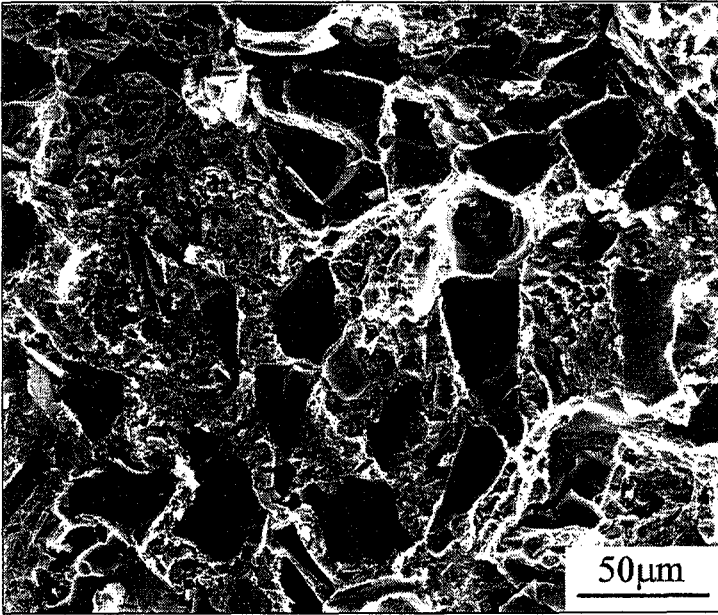


Şekil 5.40. Eğme numunelerinin kırık yüzey görüntüleri: (a) 2.6 μm B_4C , (b) 4.7 μm B_4C , (c) 47 μm B_4C , (d) üçlü toz karışımı ve (e) pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı

(c)

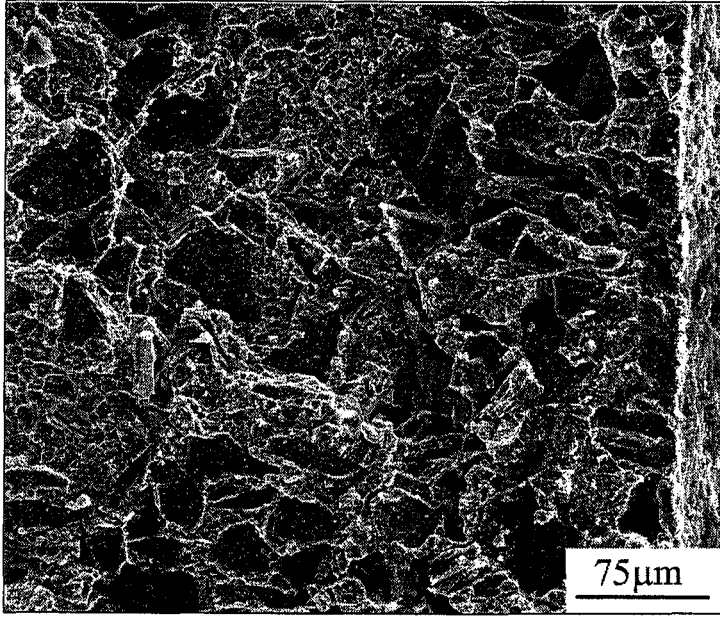


(d)



Şekil 5.40. devam

(e)



Şekil 5.40. devam

2.6 μm 'lik B_4C tozundan üretilen kompozitin kırılma yüzeyi incelendiğinde (Şekil 5.40 (a)), Al fazında mikroboşluk oluşumu nadiren görülmektedir. Bu da bu kompozitte nispeten düşük Al miktarından ötürü ($< \% 15$), plastik deformasyonun sınırlı oranda gerçekleştiğine işaret etmektedir. 2.6 μm 'lik B_4C tozundan üretilen kompozitin eğme mukavemeti eğrisi incelendiğinde, bu kompozitin kırılma noktasına (393 MPa) kadar elastik bölgede kaldığı ve ani olarak kırıldığı görülmektedir (Şekil 5.39).

Al miktarı en yüksek olan B_4C -Al kompozitinin (47 μm B_4C) kırılma yüzeyi incelendiğinde (Şekil 5.40 (c)), mikro-boşluk oluşumunun çok yaygın olduğu görülmektedir. Buna paralel olarak da en çok plastik deformasyon ve en düşük eğme mukavemeti bu kompozitte görülmektedir (Şekil 5.40).

Al miktarı $\% 20$ - 26 arasında değişen diğer kompozitlerin eğme mukavemeti eğrileri, Al miktarı en düşük olan (2.6 μm B_4C) ve Al miktarı en çok olan (47 μm B_4C) B_4C -Al kompozitlerinin mukavemet eğrilerinin arasında yer almaktadır ve hepsinde ani kırılma öncesi plastik deformasyon görülmektedir (Şekil 5.39). Bu kompozitlerin kırılma yüzeylerinde (Şekil 5.40) Al miktarları ve B_4C tane boyutunun iriliği oranında mikroboşluk oluşumu tespit edilmiştir.

Aynı Al miktarına (% 20) sahip olmasına rağmen, üçlü B₄C toz karışımından üretilen kompozitin, 4.7 µm'lik B₄C tozundan üretilen kompozite oranla daha düşük bir eğme mukavemetine sahip olması (Şekil 5.39), üçlü toz karışımından üretilen kompozitteki iri B₄C tanelerinden (d₅₀ = 22 µm) dolaydır (Şekil 5.1).

Pasifleştirilmiş üçlü B₄C tozundan üretilen kompozit, pasifleştirme işlemi nedeniyle yüksek serbest Al içeriğine (% 26) ve yüksek B₄C içeriğine (% 68) sahiptir. Bu nedenle de eğme mukavemeti, üçlü toz karışımından ve 47 µm B₄C tozundan üretilen kompozitlerin eğme mukavemetlerinden daha yüksektir (Şekil 5.39). Pasifleştirilmiş ve pasifleştirilmemiş üçlü toz karışımlarının mukavemet değerleri karşılaştırıldığında, oluşan reaksiyon ürünlerinin mukavemeti düşürücü yönde etki yaptıkları görülmektedir.

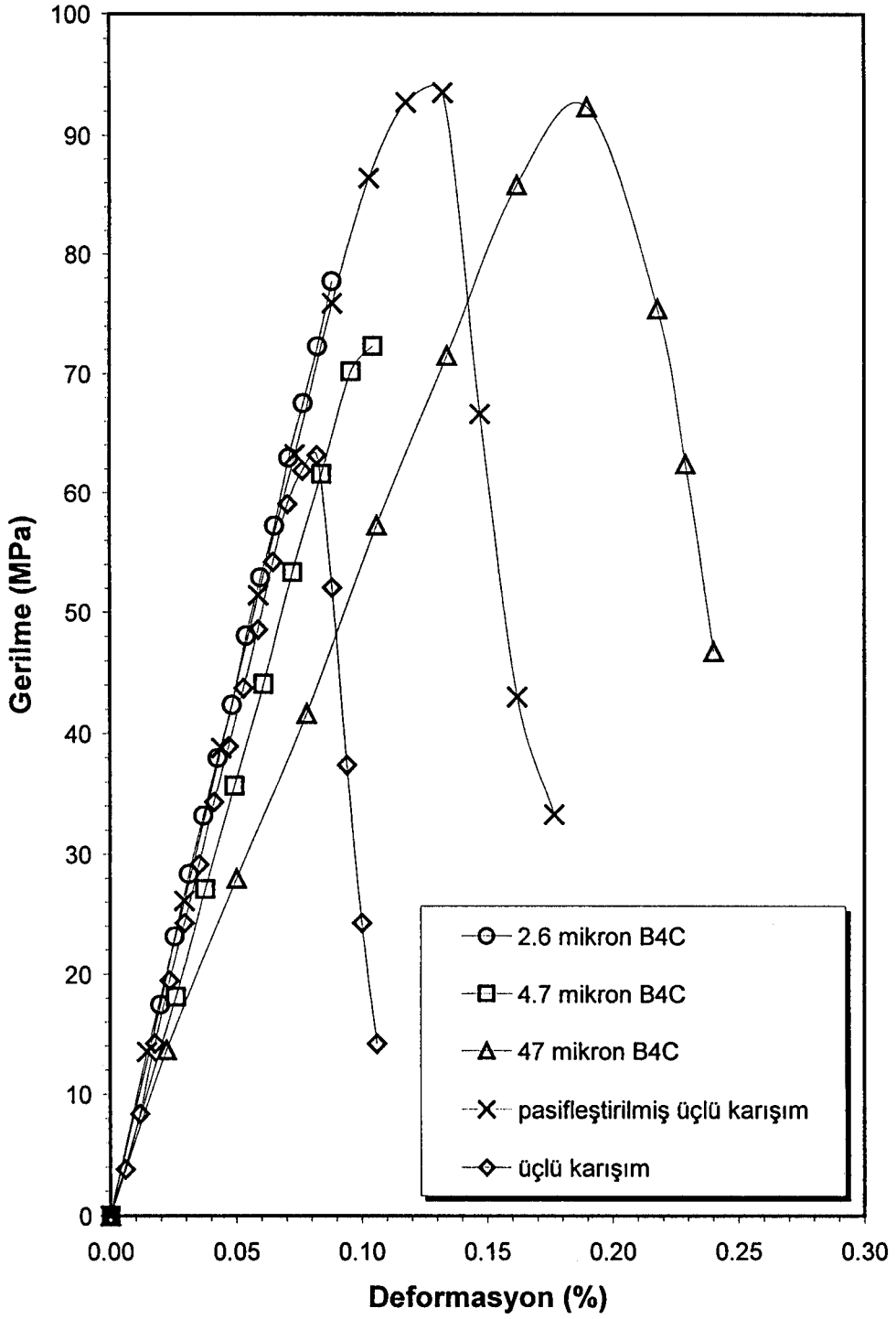
5.6.2. Kırılma tokluğu

Lineer elastik kırılma mekaniğinin (LEFM) B₄C-Al kompozitlerinde geçerli olduğu varsayılarak yapılan hesaplamalara göre, üretilen B₄C-Al kompozitlerinin kırılma toklukları 11-16 MPa√m arasında değişmektedir. Genel olarak, artan serbest Al miktarı ile kompozitlerin kırılma toklukları artma eğilimindedir. Bu değerler, literatürdeki kırılma tokluğu değerlerinden daha yüksektir (Çizelge 5.23). Bunun nedenlerinden biri, literatürde verilen değerlerin, her iki fazın da sürekli olduğu B₄C-Al kompozitlerine ait olduğudur. Bu kompozitlerde B₄C fazının sürekli olması, daha düşük tokluk değerlerine sebebiyet vermektedir. Bu çalışmada üretilen kompozitlerde ise, B₄C fazı Al tarafından çevrelenmiş durumdadır. Tokluk değerlerinin yüksek çıkmasının bir diğer nedeni de çentik geometrisinin etkisinden olabilir (150 µm kalınlığında elmas kesme diski ile açılan çentiğin şekli daha sonra verilen Şekil 5.42'de görülmektedir). Bu diskle açılan çentiklerin yarıçapı sifıra yaklaşmamaktadır. Her ne kadar, seramik gibi kırılman malzemelerde, çentik geometrisi kırılma tokluğunu fazla etkilemese de, bu çalışmada üretilen kompozitlerin yüksek oranda sünek metal faz içermelerinden dolayı, bu çentik geometrisi ile ölçülen kırılma tokluğunun gerçek değerinden daha yüksek olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.23 Üretilen B₄C-Al kompozitlerin mekanik özelliklerinin literatür verileri ile kıyaslanması

Referans	B ₄ C (% hacimce)	σ (MPa)	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	E (GPa)	σ_c (MPa)	ρ (gr/cm ³)
Bu çalışma	50 - 70	366-478	11.5 – 16.4			2.48-2.79
[59]	55- 80	600 - 700	6 – 12	220 – 380	3000 - 6000	2.50-2.70
[47]	70	480	7.2			
	70	440	6.9			
[57]			4.2 - 9.7	183 – 310		
[8]	65	624	9.5	247 ± 1.5	1934 ± 96	2.57
	80	530	8.1	335 ± 2.5	4000 ± 150	2.54
[111]	70	420 ± 52	7.2 ± 0.5	250		2.57
	70	430 ± 25	12.7 ± 0.6	260		2.58
	70	360 ± 40	9.2 ± 0.3	290		2.67
	70	350 ± 40	8.2 ± 0.2	310		2.66

Üretilen kompozitlerin gerilme-deformasyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.41), Al miktarı % 20'nin ve B₄C tane boyutu 5 μ m'nin altında olan kompozitlerin, plastik deformasyona uğramadan aniden koptukları görülmektedir. Al miktarı % 25'in üzerinde ve B₄C tane boyutu 20 μ m'nin üzerinde olan kompozitlerde ise, kopmadan önce plastik deformasyonun meydana geldiği açıkça görülmektedir. Bu da lineer elastik kırılma mekaniğinin, Al bakımından zengin olan B₄C-Al kompozitlerinin tokluk hesaplamalarında, plastik deformasyonun tokluğa olan katkısının dikkate alınmaması nedeniyle, kullanılmaması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 5.41. Üretilen B₄C-Al kompozitlerinin tokluk eğrileri

Yük-deformasyon eğrisinin altında kalan alan malzemenin kırılma enerjisi ile orantılıdır. 2.6 μm ve 47 μm B_4C tozlarından üretilen B_4C -Al kompozitlerinin kırılma enerjileri arasındaki fark yaklaşık 4 kat iken (Şekil 5.41), LEFM'e göre hesaplanan toklukları arasındaki fark sadece 1.5 kattır (Çizelge 5.22). Öte yandan, 2.6 μm ve 4.7 μm B_4C tozlarından üretilen kompozitlerin kırılma enerjileri (Şekil 5.41) ve LEFM'e göre hesaplanan tokluk değerleri (Çizelge 5.22) birbirine çok yakındır. Bu tartışma doğrultusunda, Al miktarı % 20'nin ve B_4C tane boyutu 5 μm 'nin altında olan kompozitler için LEFM'nin geçerli olduğu kabul edilebilir. Al miktarı % 25'in üzerinde ve B_4C tane boyutu 20 μm 'nin üzerinde olan kompozitlerin tokluk ölçümlerinde ise LEFM yerine J-integrali gibi elastik-plastik kırılma mekaniği yaklaşımının benimsenmesi daha doğru görünmektedir.

Bekleneceği gibi, üretilen kompozitler içinde kırılma mukavemeti yüksek olan kompozitler düşük kırılma tokluklarına ve kırılma mukavemeti düşük olan kompozitler yüksek kırılma tokluklarına sahiptir (Çizelge 5.22). En yüksek eğme mukavemeti ile kırılma tokluğuna birlikte sahip olan kompozitin, pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından elde edilen kompozit olduğu görülmektedir (Çizelge 5.22).

Sünek metal faz takviyeli seramik matrisli kompozitlerin toklaştırma mekanizmalarının modellenmesinde, genellikle seramik ve metal fazın sürekli olduğu sistemlerin, takviye fazının fiber olduğu kompozitlerin veya lamine kompozitlerin kullanıldığı görülmektedir [114-117]. Bu konu üzerinde yapılan çalışmalar, sünek metal faz takviyeli seramik matrisli kompozitlerde ana toklaştırma mekanizmasının çatlak sünek metal ligamentleri tarafından köprülenmesi olduğunu göstermektedir. Burada, çatlak bir kenarından diğerine kadar uzanan sünek metal ligamentleri, koparılan dek uzamaktadır. Çatlak ucunun gerisinde bulunan bu ligamentlerin ani olarak kopmaması ve çatlak üzerine uyguladığı basma kuvveti, çatlak açılmasını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, ligamentlerin koparılan dek gösterdikleri plastik deformasyon sürecinde, çatlak ucundaki gerilme şiddeti azalmaktadır, yani çatlak ilerlemesi yavaşlamakta veya durmaktadır. Buna göre, sünek metal fazı takviyeli seramik matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri, takviye fazının akma mukavemetine ve sünekliğine bağlıdır ve kompozitin kırılma enerjisi,

$$G_c = G_m(1-f) + f \int^{u^*} \sigma(u) du \quad (1)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Burada,

G_c , kompozitin kırılma tokluğunu,

G_m , matrisin kırılma tokluğunu,

f , takviye fazının kırılma yüzeyindeki alan oranını,

$\sigma(u)$, takviye fazının gerilme/uzama ilişkisini,

u^* , takviye fazının kopması ile meydana gelen çatlak açılma miktarını göstermektedir.

Flinn ve arkadaşlarının [114] Al sünek faz takviyeli kompozitler üzerinde yaptığı çalışmalar, takviye fazının özelliklerinin yanı sıra, seramik-metal arayüzeyindeki bağ kuvvetinin de kompozitin kırılma tokluğu üzerinde belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Arayüzey bağlarının yeterince koparılamadığı durumlarda, metal takviye fazı çok sünek dahi olsa, takviye fazının akma mukavemetinin 7 katına kadar ulaşabilen gerilme şiddeti nedeniyle, ligamentlerin fazla uzayamadan koparıldıkları görülmüştür. Böyle bir durumda ise, sünek faz takviyesinin kompozitin kırılma tokluğunu arttırmadığı görülmüştür. Diğer taraftan, arayüzey bağlarının koparılabilmesi durumunda gerilme şiddeti azalırken, ligamentin kopma uzaması belirgin olarak artmaktadır çünkü, çatlak enerjisi ligamentlerin plastik deformasyonu ile önemli ölçüde harcanmaktadır. Bu bakımdan, arayüzeyden kopma uzunluğu plastik deformasyonun meydana geldiği hacmi belirlemesinden ötürü, tokluk artışı belirleyen en önemli parametredir. Flinn ve arkadaşlarının [114] geliştirdikleri bu modele göre, Al takviyeli Al_2O_3 sisteminin kırılma tokluğu $170-300 J/m^2$ olarak hesaplanmaktadır ki bu değer, deneysel olarak ölçülen değer ile ($150-200 J/m^2$) uyum içinde olduğu söylenebilir.

Raddatz ve arkadaşlarının [115] Al fiber (fiber çapı $130 \mu m$) takviyeli Al_2O_3 ve her iki fazın da sürekli olduğu Al ($1 \mu m$)/ Al_2O_3 kompozitler üzerinde yaptıkları çalışmalar, ligamentlerdeki uzama miktarının ligament çapına bağlı olduğunu göstermektedir. Her iki fazın da sürekli olduğu Al/ Al_2O_3 kompozitinde ligamentler $1-2 \mu m$ kadar uzadıktan sonra plastik deformasyon belirtisi

göstermeden koparken, Al fiber takviyeli Al/Al₂O₃ kompozitinde ligamentlerin fiberin çapı kadar (130 µm) uzadıkları ve sünek olarak koştukları görülmüştür.

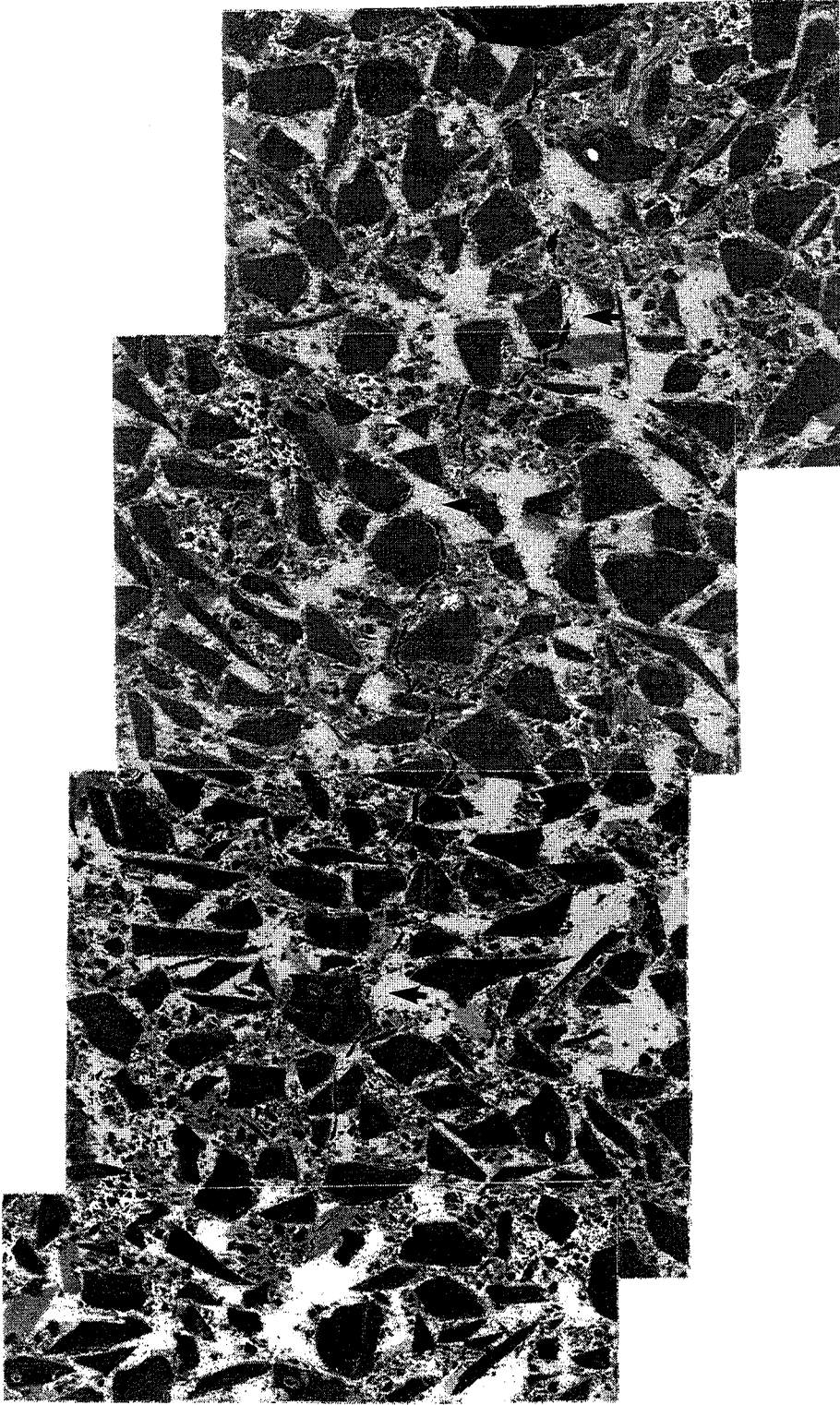
Her iki fazın da sürekli olduğu seramik-metal kompozitler, fiber takviyeli seramik matrisli kompozitler ve lamine kompozitler için geçerli olduğu bilinen çatlak köprüleme mekanizmasının, üretilen B₄C-Al kompozitler için de geçerli olacağı varsayılırsa, seramik fazların taneleri arasındaki ortalama mesafe, ligament boyu olarak kabul edilebilir. Bu çalışma kapsamında, gözenekli B₄C peletlerdeki por boyut dağılımı ölçülmemiş olmakla birlikte, por boyutunun azalan B₄C tane boyutu ile küçülmesi beklenir. B₄C-Al kompozitleri Al sızdırması ile üretildiğinden, yaş bünyenin ortalama por boyutu, Al ligamentlerinin çapını belirlemektedir.

Üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu eğrileri, çatlağın sünek metal ligamentleri tarafından köprülenme modeli ışığında incelendiğinde, 2.6 µm ve 4.7 µm B₄C tozlarından üretilen kompozitlerin neredeyse hiç plastik deformasyona uğramadan kopmaları, Al miktarının nispeten düşük olmasına ve ligament çapının kısa (~ 3-5 µm) olmasına (Şekil 5.15 (a) ve 5.17 (a)) bağlanabilir. 47 µm B₄C tozundan ve ortalama tane boyutu 22 µm (Şekil 5.1) olan pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitlerde ise, kopma öncesi belirgin bir plastik deformasyon süreci görülmektedir. Bu kompozitlerin üretiminde kullanılan B₄C başlangıç tozlarının SEM-SEI görüntülerine bakıldığında (Şekil 5.2), 47 µm'lik B₄C tozunun düzensiz morfolojisinden dolayı iyi paketlenememesi neticesinde ligament çapının 30-50 µm civarında olduğu görülmektedir (Şekil 5.18). 4.7 µm B₄C tozundan ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu eğrileri ve kompozisyonları karşılaştırıldığında, pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitin kopma öncesi daha fazla plastik deformasyona uğraması, ligament çapının önemine işaret etmektedir. Ligament çapı daha büyük olan B₄C-Al kompozitlerinin daha fazla plastik deformasyona uğradığını, fraktografik incelemeler de desteklemektedir. 4.7 µm'luk B₄C tozundan üretilen kompozitte mikroboşluk oluşumu sınırlı sayıda gözlenirken (Şekil 5.40 (b)), 47 µm'luk B₄C tozundan, üçlü toz karışımından ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen

kompozitlerde yaygın bir mikroboşluk oluşumu açıkça görülmektedir (Şekil 5.40 (c) - 5.40 (e)).

Serbest Al içeriği yüksek olan kompozitlerde (pasifleştirilmiş üçlü toz karışımı ve 47 μm B_4C) kırılma tokluğu numunelerinin azami yük değerine ulaştıktan sonra aniden kırılmaması, çatlağın içyapıdaki ilerleme modunu izleme olanağını sağlamıştır. Örneğin Şekil 5.42, pasifleştirilmiş üçlü B_4C tozundan üretilen B_4C -Al kırılma tokluğu numunesinin yüzeyinde çatlağın izlediği yolu göstermektedir. Çatlak, iri B_4C tanelerinin arayüzeylerinden zaman zaman yön değiştirerek geçse de, genel olarak B_4C tanelerini keserek ilerlemektedir. Bazı noktalarda ise, çatlak ucunun gerisinde bulunan Al ligamentleri çatlak köprüleri oluşturarak (ok ile işaretli bölgeler), çatlağı yavaşlattığı görülmektedir. Aynı numunenin kırılma yüzeyi incelendiğinde, çatlağın daha ziyade B_4C tanelerini keserek ilerlediği açıkça görülmektedir (Şekil 5.40(e))

Sonuç olarak, üretilen B_4C -Al kompozitlerinin eğme mukavemetleri, monolitik B_4C 'ün eğme mukavemeti ile kıyaslandığında, kompozit yaklaşımının eğme mukavemeti üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Buna karşın, beklendiği üzere, sünek faz ilavesi B_4C 'ün kırılma tokluğunu arttırmaktadır. B_4C -Al kompozitlerinin mekanik özellikleri çatlak köprüleme modeli ile açıklanabilmektedir. Kompozitlerin tokluğunu sünek faz miktarı ve ligament boyutu belirlemektedir.



Şekil 5.42. Pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B_4C -Al kompozitlerinde çatlağın ilerlemesi (ok ile işaretli bölgeler Al ligamentlerinin oluşturduğu çatlak köprülerini göstermektedir)

5.7. Üretilen Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Balistik Özellikleri

Üretilen kompozitlerin, seramik yekek ve zırh malzemesi olarak mevcut çelik yekeklere ve monolitik seramik zırhlara alternatif olma potansiyeline sahip olup olmadıklarının belirlenmesi için, balistik deneylere tabi tutulmuşlardır.

B₄C-Al kompozitlerinin balistik performansının belirlenmesinde çoklu çarpmalara dayanıklılıkları önemli parametrelerden biri olduğundan, balistik deney numuneleri, serbest Al içeriği yüksek olan kompozisyonlardan hazırlanmıştır. Bunlar, 47 µm'lik B₄C tozundan, üçlü B₄C toz karışımından ve pasifleştirilmiş üçlü B₄C toz karışımından üretilen kompozitlerden meydana gelmektedir. Zırhların balistik performansının belirlenmesinde bir diğer önemli parametre de belli bir hıza sahip bir merminin durdurulabilmesi için gerekli olan asgari zırh kalınlığıdır. Bu anlayışla, seçilen her bir kompozisyon için farklı kalınlıklarda zırh malzemesi hazırlanmıştır. Zırh malzemesinin balistik performansının doğru bir şekilde belirlenebilmesi için, balistik deney numunelerinin uzunluğu ve eni en az 10×10 cm² olmalıdır [6]. Oysa mevcut üretim koşulları altında (atmosfer kontrollü tüp fırınının Al₂O₃ tüp çapı) eni 5 cm'den daha uzun olan malzemelerin üretimi mümkün olmamıştır. Bu bakımdan, bu çalışma kapsamında yapılan balistik deneyler, kompozitlerin balistik performansını tam olarak yansıtmamaktadır. Ancak yine de, bu şartlar altında elde edilmiş olan balistik deney sonuçları, aynı şartlar altında balistik deneylere tabi tutulan zırh malzemelerinin kıyaslanması ve üretilen kompozitlerin zırh malzemesi olarak kullanım potansiyeli hakkında bir fikir vermesi açısından önemlidir.

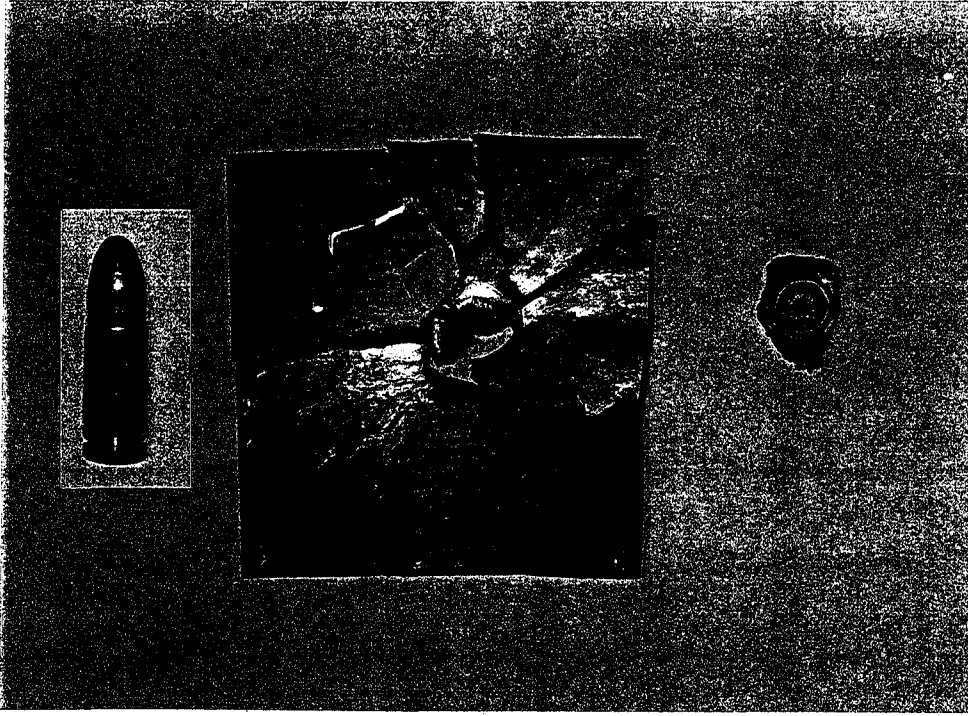
Mevcut düzende zırh malzemesinin arkasına yerleştirilen macunun, merminin saplanma derinliğinin belirlenmesine uygun olmadığı anlaşıldığından, Rosenberg ve arkadaşlarının [6] yaklaşımı ile merminin durdurulabilmesi için gerekli olan asgari zırh kalınlığı tespit edilememiştir.

Ayrıca, bu çalışma kapsamında yapılan balistik deneylerde, seramik zırhın arkasına kevlar türü bir destek malzemesi (backup) yerleştirilememiştir. Balistik deney sonuçlarının yorumlanmasında bu hususun da dikkate alınması gereklidir.

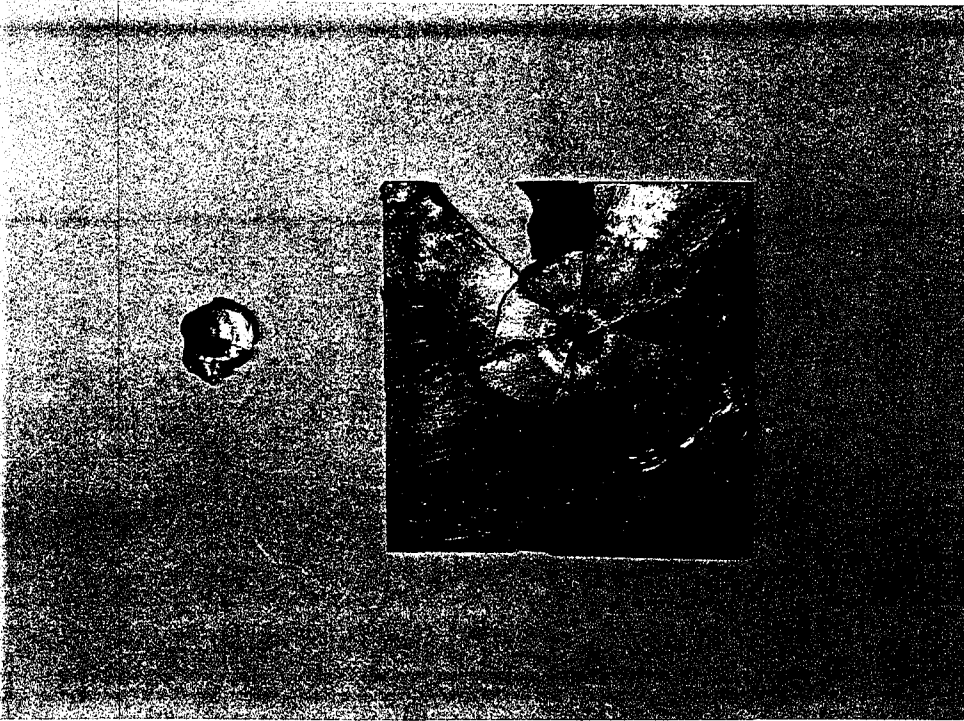
Balistik deneylerin zırhın gerçek performansını yansıtacak şartlar altında yapılamamış olmasına rağmen, bu çalışmada üretilen ve balistik denemelere tabi tutulan B₄C-Al kompozitlerin hepsinin en azından MP5 mermisine karşı iyi bir koruma sağladığı görülmüştür. Mevcut numuneler arasında en ince (7.5 mm) kalınlığa sahip olanı (47 µm B₄C) dahi MP5 mermisini geçirmemiştir (Şekil 5.43). Dolayısıyla, yaklaşık 390 m/sn bir hızla hareket eden MP5 mermilerinin durdurulabilmesi için asgari zırh kalınlığı 7.5 mm'nin altındadır. Kevlar türü bir destek malzemesi ile asgari zırh kalınlığının 5 mm civarında olabileceği tahmin edilmektedir. Atış sonrası zırh malzemesinin parçaları birleştirildiğinde ve mermiye hedef olan yüzü incelendiğinde (Şekil 5.43), merminin zırh malzemesini geçemediği açıkça görülmektedir.

Yine, kompozitlerin atış sonrasında MP5 mermisine hedef olan kısımları birleştirilerek incelendiğinde, merminin yarattığı şok basıncı nedeniyle kompozitte (üçlü toz karışımı) hem radyal hem de çevresel (Şekil 5.44) çatlakların oluştuğu görülmektedir. Balistik deneylere tabi tutulan bütün kompozitlerde ebatların yeterince büyük olmaması ve bundan ötürü radyal çatlakların numunenin kenarlarına kadar ilerlemesi, buradan geri yansıyan şok dalgalarının zırh malzemesinde hasara neden olmasını hızlandırmaktadır. Yine, numune ebatlarındaki sınırlama nedeniyle radyal çatlakların hangi mesafede durduruldukları anlaşılamamıştır.

Üretilen B₄C-Al kompozitlerin daha yüksek hızlarda seyreden G3 mermisini durdurmada ne ölçüde başarılı olduğunun tespiti ise daha zor görünmektedir, çünkü bu kategoride yapılan bütün atışlarda mermi zırh malzemesinden geçmiştir (Şekil.5.45). Ancak, özellikle G3 mermisi ile yapılan atışlarda merminin, zırh malzemesinin merkezine yakın yerlere çarpması genellikle sağlanamamıştır (Şekil.5.45).

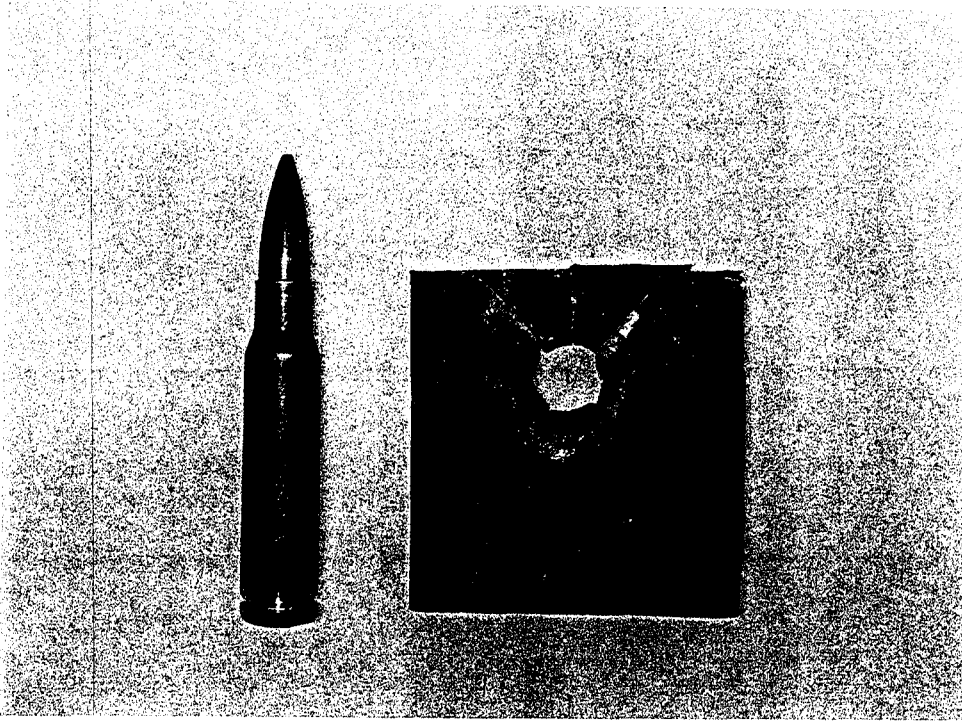


Şekil 5.43 47 μm B_4C tozundan üretilen $\text{B}_4\text{C-Al}$ kompozitinin (7.5 mm kalınlığında) MP5 mermisi ile atış sonrası görünümü. Zırhın solunda MP5 mermisinin ateş öncesi ve sağında ateş sonrası görüntüleri yer almaktadır.

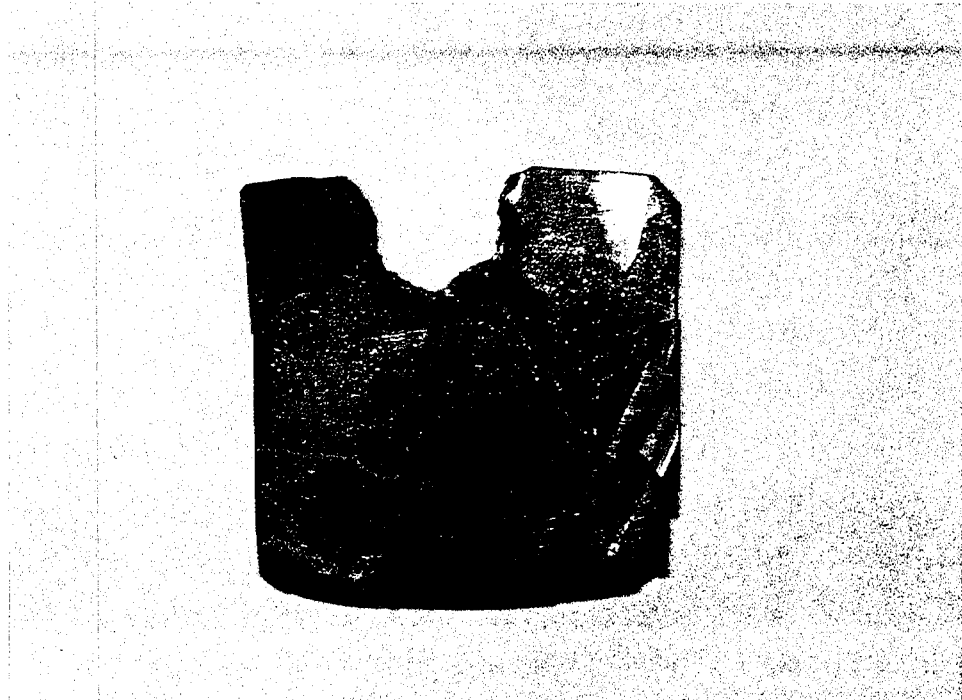


Şekil 5.44 Üçlü B_4C toz karışımından üretilen $\text{B}_4\text{C-Al}$ kompozitinin (8.25 mm kalınlığında) MP5 mermisi ile atış sonrası görünümü

(a)



(b)



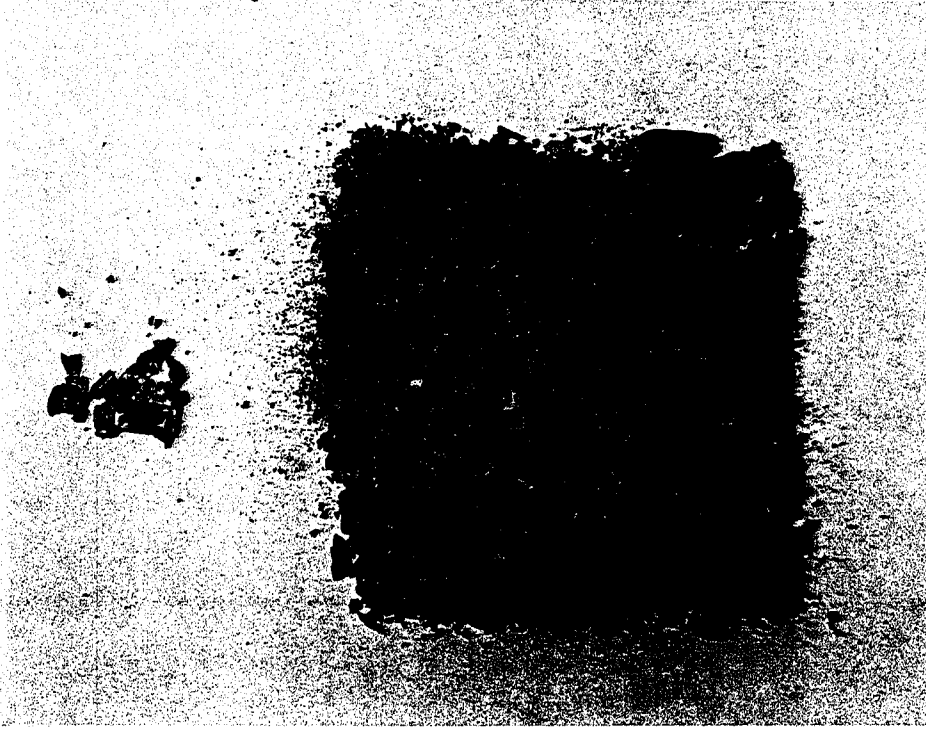
Şekil 5.45 Üretilen kompozitlerin G3 mermisi ile atışı sonrası görüntüleri (a) uçlu toz karışımından üretilen B_4C -Al kompoziti (10.4 mm kalınlığında) ve (b) $47 \mu m$ B_4C kompoziti (18.4 mm kalınlığında)

Bu çalışma kapsamında yapılan balistik deneylerin ilgili standartlara uymaması nedeniyle, üretilen kompozitlerin balistik performansı aynı koşullar altında balistik deneylere tabi tutulan başka malzemelerin balistik performansı ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bu çerçevede $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ebatlarında olan üç farklı malzeme seçilmiştir: reaksiyon bağlamalı silisyum karbür (RBSC) (12.4 mm kalınlığında), monolitik Al_2O_3 (10.5 mm kalınlığında) ve $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lamine kompozit¹ (5.5 mm kalınlığında) [118]. RBSC ve Al_2O_3 'e G3 ile ve $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lamine kompozite MP5 ile ateş edilmiştir. Bu numunelerden elde edilen balistik deney sonuçlarına göre, RBSC, merminin yarattığı darbe enerjisi ile ufalanarak toz haline gelmektedir (Şekil 5.46 (a)). Her ne kadar bu süreç sırasında çok sayıda çatlak oluşumu ile merminin kinetik enerjisi azaltılmakta ve mermi aşındırılsa da, RBSC'ün en azından çoklu çarpmalara karşı bir koruma sağlayamayacağı ortadadır. Dolayısıyla, bu örnek bize çoklu çarpmalara dayanıklı zırh tasarımında tokluğun ne kadar önemli bir parametre olduğunu gözler önüne sermektedir. Monolitik Al_2O_3 da G3 mermisini durduramamıştır ve düşük kırılma tokluğu nedeniyle, beklendiği gibi $\text{B}_4\text{C}-\text{Al}$ kompozitleri ile kıyaslandığında çok daha fazla sayıda fragmentlere ayrılmıştır (Şekil 5.46(b)). G3 mermisinin Al_2O_3 plakasından geçtiği, merminin numune kenarlarına sürtünmesi sonucu bıraktığı kurşun izlerinden anlaşılmaktadır (Şekil 5.46 (b)). Şekil 5.47'de ise $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kompozitinin atış sonrası durumu görülmektedir. MP5 mermisi 5.5 mm kalınlığındaki $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kompozitini delip geçmiş ve zırhın arkasındaki macuna saplanmıştır. Dolayısıyla, 5.5 mm kalınlığındaki bir $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zırhının MP5 mermisine karşı bir koruma sağlayamadığı anlaşılmaktadır.

Zırhların arka kısmında tabakasal ayrılmaların görülmesi (Şekil 5.48), hasarlanmaya yüksek çekme gerilmelerinin neden olduğuna işaret etmektedir. Bu bulgu da yine destek malzemesinin, çekme gerilmelerinin bastırılmasında veya azaltılmasında ya da en azından çekme gerilmelerinin neden olacağı hasarlanmanın geciktirilmesinde çok önemli bir işlevi olduğunu gözler önüne sermektedir.

¹ Bu kompozit, sıvı faz sinterlenmiş Al_2O_3 karolarının ince Al folyolarla 800°C 'de Ar altında preslenmesi ile üretilmiştir.

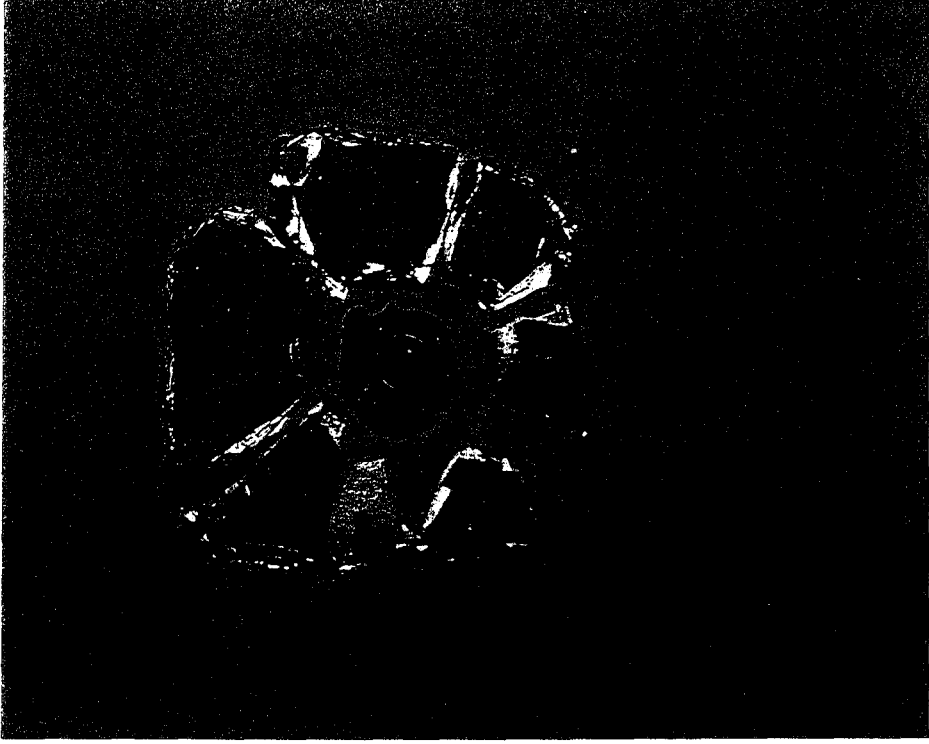
(a)



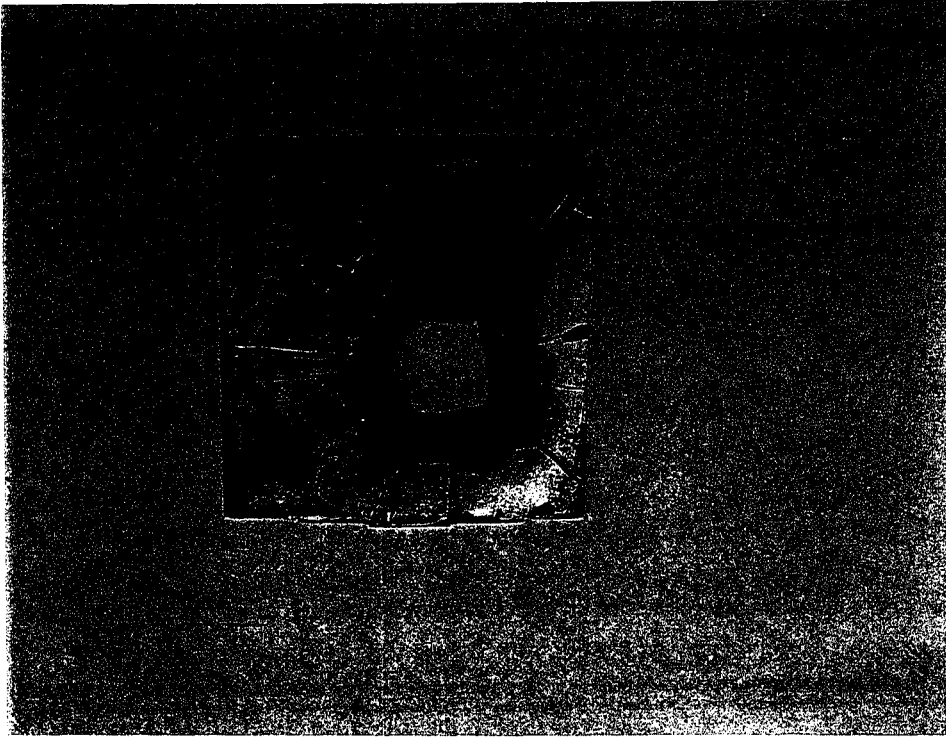
(b)



Şekil 5.46. Farklı seramik malzemelerin G3 mermisi ile atış sonrası görünüşleri (a) RBSC (12.4 mm kalınlığında) ve (b) Al_2O_3 (10.1 mm kalınlığında)



Şekil 5.47. 5.3 mm kalınlığındaki Al/Al₂O₃ lamine kompozitinin MP5 mermisi ile atış sonrası görüntüsü



Şekil 5.48. Üçlü toz karışımından üretilen B₄C-Al kompozitinin (15.1 mm kalınlığında) G3 mermisi ile atış sonrası görünümü

En iyi seramik zırh nasıl olmalıdır? Seramik zırhların balistik performansını belirleyen ana statik özellikler hangileridir? Bunlar cevaplanması zor olan sorulardır. Bunun iki nedeni vardır: (i) merminin zırha çarptığı andaki darbe koşullarının dinamik ve karmaşık olması ve (ii) çekme ve basma kırılmalarının birlikte gerçekleşmesi.

Seramik esaslı zırh sistemi iki ana parçadan oluşmaktadır. Zırhın mermiye doğrudan maruz kalan bölümü, belli bir noktaya odaklanan darbe enerjisini azaltma veya dağıtma görevini üstlenirken, destek bölümü geri kalan enerjiyi emme ya da son koruma görevini üstlenmektedir. Darbe enerjisi, seramiğin kırılması, konoid kırılma ile yükün daha geniş bir alana dağıtılması ve merminin parçalanması ile azaltılmaktadır. Merminin geri kalan enerjisi ise destek malzemesinin eğilmesi ve/veya delaminasyonu ile emilmektedir. Merminin aşınmasından ve zırh malzemesinin basma kırılmasından önce bir miktar distorsiyona uğrayabilmesi açısından, seramiğin yüksek bir elastik empedans değerine sahip olması önemlidir. Seramik zırhın çekme kuvvetlerine karşı direnebilme yeteneği, destek malzemesinin rijitliği ile ve seramik zırhın arka kısmının daha sünek hale getirilmesi ile sağlanabilir [119]. Seramik zırh mermiden daha sert olmalıdır. Ancak belli bir sertlik değerinden sonra, sertliğin artması ile balistik performansın daha fazla artmadığı görülmüştür [120]. Hornemann ve arkadaşlarına [121] göre, hasarlanma ana çatlağın ucunda çok sayıda ikincil çatlakların çekirdeklenmesi ve ilerlemesi neticesinde meydana gelmektedir. Düşük kırılma tokluğunun malzemenin balistik performansını arttıracak beklenmektedir. Bunun nedeni, düşük kırılma tokluğu sonucu hasarlanma bölgesinde daha fazla sayıda sigmoidal çatlak oluşumunun darbe esnasındaki çarpma enerjisinin daha büyük bir kısmının yitirilmesine neden olmasıdır. Ancak, diğer özelliklerin dengelenebilmesi için, kırılma tokluğunun da bir alt sınırı vardır.

Enerji yitiminde, sürtünme de önemli bir görev üstlenmektedir çünkü, çatlak yüzeyinin sürtünme enerjisi, kaçınılmaz olan hasarlanma süreci sırasında harcanmak durumundadır. Dahası, sürtünme yolu ile harcanan enerji, çekme kırılması ile harcanan enerjiden en az 10 kat daha büyüktür. Sürtünme yolu ile harcanan enerjinin miktarı ise seramiğin içyapısı ile yakından ilgilidir. Ayrıca,

tane-içi kırılma modunda basma kaymasının gösterdiği sürtünme direnci, tanelerarası kırılma modundakine göre çok daha yüksektir. Dolayısıyla, belli bir mikroçatlak boyutu için ve belli bir mikroçatlak yoğunluğu için, tane-içi kırılma modu ile ilerleyen darbe hasarlanması sürecinde daha fazla enerji harcanabilir.

1225°C'de 10 dakikada tutularak ve pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B₄C-Al kompozitinde % 26 Al, % 68 B₄C ve % 6 oranında tepkime ürünleri kantitatif XRD ile tespit edilmiştir. Bu kompozitin kompozisyonu Blumenthal ve arkadaşlarının [8] kullandıkları B₄C-Al kompozitinin kompozisyonuna benzer kabul edilebilir (Çizelge 2.5). Dolayısıyla, pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitin basma mukavemeti ~1900 MPa (Çizelge 2.5) ve HEL değeri de ~10000 MPa (Çizelge 2.7) olarak alınır, efektif mukavemeti (Y) eşitlik 2.3 gereğince 5900 MPa olarak bulunur. Bu kompozitin teorik yoğunluğu ~2.6 gr/cm³ (Çizelge 5.4) olduğuna göre, yoğunluğa göre normalize edilmiş efektif mukavemeti ~24 (MPa)/(gr/cm³) tür. Buna göre, pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen B₄C-Al kompozitinin balistik performansı (η) Şekil 2.6'dan yaklaşık 6 olarak bulunmaktadır. Dolayısıyla, bu hesaplamalara göre pasifleştirilmiş üçlü toz karışımından üretilen kompozitin balistik performansının monolitik B₄C hariç diğer monolitik seramik zırhların balistik performansından daha iyidir. Çoklu çarpmalara karşı dayanıklılık açısından bakıldığında ise, yüksek Al içeriği nedeniyle, daha az çevresel zarara uğraması beklenebilir.

Sonuç itibariyle, üretilen B₄C-Al kompozitleri daha ucuz ve balistik performansı kötüleştirmeksizin çoklu çarpmalara karşı daha dirençli olduklarından ötürü, mevcut monolitik seramik zırhlara alternatif olma potansiyeline sahiptirler.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek kırılma tokluğuna sahip, yapısal işlevi de olan, hafif ve çoklu çarpmalara dayanıklı B₄C-Al kompozitlerinin düşük maliyetli yöntemlerle üretimi ve özelliklerinin karakterizasyonu bu çalışmanın başlıca amacı olmuştur. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen genel sonuçlar Bölüm 6.1'de, öneriler ise Bölüm 6.2'de verilmektedir.

6.1. Genel Sonuçlar

- 1- B₄C-Al kompozitleri incelenen sıcaklık aralığında (985°-1370°C) ve Ar atmosferi altında sızdırma yöntemi ile üretilebilmiştir.
- 2- Al'un blok formunda kullanılması ile ve neme hassas olan Al₄C₃ fazının oluşmadığı durumlarda üretilen kompozitlerin yığınsal yoğunluklarının genelde % 98'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir.
- 3- B₄C-Al kompozitlerinde oluşan fazların teorik yoğunluğu 2.5-3.2 gr/cm³ aralığında olduğundan, üretilen kompozitler hafif (< 2.75 gr/cm³) olmuştur.
- 4- Üretilen kompozitlerde B₄C, Al ve AlB₂ fazlarının miktarları eğimler oranı yöntemi ile hassas olarak belirlenmiştir.
- 5- B₄C ile Al arasındaki tepkime hızı sızdırma koşullarına (sızdırma sıcaklığı, sızdırma sıcaklığındaki tutma süresi ve soğutma hızı), metal formuna (blok veya toz şeklinde), B₄C tozunun tane boyutuna ve yüzey kimyasına bağlı olarak değişmektedir.
- 6- Tepkime hızı azalan sıcaklık, tutma süresi, artan soğuma hızı ve artan B₄C tane boyutu ile azalmaktadır.
- 7- Alternatif olarak, tepkime hızı B₄C tozunun yüzey kimyasını pasifleştirme ve SiO₂ ile kaplama yöntemleri ile kontrol edilebilmektedir.
- 8- Seçilen süreç koşullarına göre, çok seramik fazlı (B₄C, Al₃BC, AlB₂, AlB₁₂C₂ ve Al₄C₃) veya tamamen başlangıç bileşenlerinden (B₄C ve Al) oluşan kompozitler elde edilmektedir.

- 9- Basıncısız sızdırma yöntemi ile üretilen B_4C -Al kompozitlerinde yoğunlaşma reaktif ıslatma ile meydana gelmektedir. Al'un B_4C 'ü ıslatmasına Al_3BC fazı yol açmaktadır.
- 10- İncelenen sıcaklık aralığında, sıvı Al'un gözenekli B_4C peletlere sızma hızı 4.5 mm/dakikadır. Dolayısıyla, sızdırma yöntemi ile kalın parçalar da birkaç dakika içinde üretilmektedir.
- 11- Işık mikroskobu incelemeleri, Al_3BC ve AlB_2 fazlarının kaba taneli ($\sim 50 \mu m$) olduğunu göstermektedir. İncelenen sıcaklık aralığında AlB_2 miktarı % 0-16 ve Al_3BC miktarı (tespit edilebildiği durumlarda) % 5-70 arasında değişmektedir.
- 12- Kısa tutma süreleri için (10 dakika), B_4C -Al sistemi için önerilen kimyasal reaksiyon denklemine göre hesaplanan faz miktarları, kantitatif XRD ile tespit edilen faz miktarları ile örtüşmektedir ancak artan tutma sürelerinde (2 saat) bu uyum bozulmaktadır.
- 13- Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri süreç koşullarına bağlı olarak değişmektedir ve kontrol edilebilmektedir. Kompozitlerin tokluğu artan serbest Al miktarı ve ligament boyutu ile artmaktadır.
- 14- Yapılan balistik deneyler, üretilen B_4C -Al kompozitlerinin çoklu çarpmalara dayanıklı zırh malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

6.2. Öneriler

- 1- Üretim koşulları nedeniyle balistik numune boyutlarının standart boyutlarda olmaması ve destek malzemesinin kullanılmamış olması nedeniyle, üretilen kompozitlerin balistik performansları tam olarak belirlenememiştir ve karşılaştırılamamıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, balistik deneylerin standart boyutlardaki plakalar ve destek malzemesi kullanılarak yapılması öngörülmektedir.
- 2- Bu tez çalışması kapsamında Al'un B_4C 'ü ıslatmasına neden olan fazın Al_3BC olduğu tespit edilmiş olmakla birlikte, bunun olası iki mekanizmadan hangisi ile sağlandığı henüz çözülememiştir. Al_3BC fazı B_4C 'den daha

ıslanabilir olabilir. Ancak, ıslanmayan bir seramik metal sistem (B_4C-Al), reaktif sıvı metal (Al) ile seramik (B_4C) arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan yeni fazın (Al_3BC) kendisi de ıslanmayan özellikte olsa dahi, oluşumu temas açısının düşmesine neden olabilir. B_4C-Al sisteminde, reaktif ıslatma mekanizmasının tam olarak çözülebilmesi için, Al/Al_3BC sisteminin ıslatma davranışının incelenmesi ve her iki sistemdeki yüzey enerjilerinin ölçülmesi gerekmektedir.

- 3- Sünek faz miktarının (Al) mermiye hedef olan yüzeyden destek malzemesinin bulunduğu yüzeye doğru kademeli olarak arttığı bir içyapının seramik-metal zırhının balistik performansını artırması beklenir. Bu bakımdan, bu tez çalışmasında elde edilen bulgulardan hareketle, seramik ve metal miktarı kademeli olarak değişen seramik-metal zırhların üretimi ve karakterizasyonu yeni ve ilginç bir araştırma konusu olarak önerilmektedir.
- 4- 2024 gibi bazı Al alaşımları düşük sıcaklıklarda ($< 500^\circ C$) ısıl işlenebilir. Bu alaşımların çökeltme sertleşmesi özelliğinden faydalanarak B_4C-Al kompozitlerinin faz bileşimini etkilemeden sertliğinde ve mukavemetinde büyük artışlar sağlanabilir. Dolayısıyla, ısıl işlenebilir özelliği olan farklı Al alaşım sistemlerinin B_4C-Al kompozitlerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi önerilen bir diğer araştırma konusudur.

KAYNAKLAR

1. Viechnicki, D.J., Slavin, M.J. ve Kliman, M.I., *Development and current status of armor ceramics*, Ceramic Bulletin, **70**, 1035-1039, 1991.
2. *Stopping a speeding bullet*, Advanced Materials & Process Inc. Metal Progress **9**, 70-72, 1987.
3. Rosenberg, Z., Bless, S.J., Yeshurun, Y. ve Okajina, K., *A new definition of ballistic efficiency based on the use of thick backing plates*, Impact 87 Conference, Bremen, Almanya , 1987.
4. Wilkins, M.L., Cline, C.F. ve Honodel, C.A., *Light armor*, UCRL-71817, 1969.
5. Wilkins, M.L., Cline, C.F. ve Honodel, C.A., *Fourth progress report of light armor program*, UCRL 50694.
6. Rozenberg, Z. ve Yeshurun, Y., *The relation between ballistic efficiency and compressive strength of ceramic tiles*, Int. J. Impact Engng., **7**, 357-362, 1988.
7. Forrestal, M. J., Rosenberg, Z., Luk, V. K. ve Bless, S. J., J. Appl. Mech., **54**, s. 230 (1987).
8. Blumenthal, W. R., Gray III, G. T. ve Claytor, T. N., J. Mat. Sci., **29**, s. 4567, 1994.
9. Follansbee, P. S., *Shock compression of condensed matter-1989*, S. Schmidt, J. N. Johnson ve L. Davidson (ed.), Elsevier, New York, s. 349, 1990.
10. Thévenot, F. ve Buchacourt, M., *Le carbure de bore*, Ind. Ceramique, **732**, s. 655, 1979.
11. Thévenot, F., *A review on boron carbide*, J. Eur. Ceram. Soc., **6**, 205-225, 1990.
12. Rigdway, R. R., *Boron carbide*, Trans. Am. Electrochem. Soc., **66**, s. 117, 1934.
13. Buchacourt, M., *Etudes sur la phase carbure de bore-corrélations propriétés-composition*, Doktora Tezi, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Fransa, 1982.
14. Buchacourt, M. ve Thévenot, F., *Etudes sur le carbure de bore*, J. Less Comm. Met., **59**, 139-152, 1978.

15. Elliot, R. P., *The boron carbon system*, Rep. ARF 220012, June 7, 1961.
16. Kieffer, R., Gugel, E., Leimer, G. ve Ettmayer, P., *Untersuchungen zum system bor-kohlenstoff*, Berlin, DKG, **48**, 385-89, 1971.
17. Clark, H.K. ve Hoard, J. L., *The crystal structure of boron carbide*, J. Am. Chem. Soc., **65**, s. 2115, 1943.
18. Schwetz, K. A. ve Lipp, A., *Boron carbide, boron nitride and metal borides*, Ullmann's Encycl. Indust. Chem., **A4**, s. 295, 1985.
19. Angers, R. ve Beauvy, M., *Hot pressing of boron carbide*, Ceram. Int., **10**, s. 49, 1984.
20. Champagne, B. ve Angers, R., *Mechanical properties of hot-pressed B-B₄C materials*, J. Am. Ceram. Soc., **62**, s. 49, 1979.
21. Bouchacourt, M., Brodhag, C. ve Thévenot, F., *The Hot pressing of boron and boron rich compounds: B₆₀, B_{10.5}C-B₄C*, Sci. Ceram., **11**, s. 231, 1981.
22. Brodhag, C., Bouchacourt, M. ve Thévenot, F., *Comparison of the hot pressing kinetics of boron suboxide b₆₀ and boron carbides*, Materials Science Monographs, 16, Ceramic Powders, P. Vincenzini (ed.), Elsevier, Amsterdam, s. 881, 1981.
23. Thévenot, F., *Formation of carbon-boron bonds: inorganic reactions and methods*, J. J. Zuckermann ve A. P. Hagen (ed.), VCH Publishers, New York, **10**, 2-11, 1989.
24. Larker, H. T., Hermassoon, L. ve Adlerborn, J., *Hot isostatic pressing and its applicability to silicon carbide and boron carbide*, Mater. Sci. Monogr., **38 A**, s. 795, 1987.
25. Adlerborn, J., Isaksson, S. ve Larker, H., *Hot-pressing of parts from boride, carbide or nitride powders*, Ger. Offen, 2,344,648, 1974.
26. ASEA, *Manufacture of boron carbide articles*, J. P. 62,207,762, 1987; Nisan 1986.
27. Thévenot, F., *Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties*, J. Nucl. Mater., **152**, s. 154, 1988.
28. Grabchuk, B. L. ve Kislyi, P. S., *Sintering of technical boron carbide*, Porosh. Met., **7**, s. 27, 1975.
29. Weaver, G. Q., *Sintering high density boron carbide*, USP, 4,320,204, 1982.

30. Bougoin, M., *Frittage sans charge du carbure de bore et de composite carbure de bore carbure de silicium. proprietes mecaniques*, Doktora Tezi, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Fransa, 1985.
31. Telle, R. ve Petzow, G., *Reaction sintering of boron carbide (B_4C) with silicon and titanium*, Horiz. Powd. Metall., Proc. Ind. Powd. Conf. Exhb., **2**, s. 1155, 1986.
32. Telle, R. ve Petzow, G., *Mechanisms in the liquid phase sintering of boron carbide with silicon based melts*, Mater. Sci. Monogr., **38A**, s. 961, 1987.
33. Zakhariiev, Z. ve Radev, D., *Properties of polycrystalline boron carbide sintered in the presence of tungsten boride (W_2B_5) without pressing*, J. Mater. Sci. Lett., **7**, s.695, 1988.
34. Oh, J. H., Orr, k. K., Lee, C. K., Kim, D. K., Lee, J. K. ve Kim, C. H., *Sintering of boron carbide*, J. Korean Ceramic. Soc., **22**, s. 60, 1985.
35. Schwetz, K. A. ve Grellner, W., *The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide*, J. Less Comm. Met., **82**, s. 37, 1981.
36. Bougoin, M., Thévenot, F., Dubois, J. ve Fantozzi, G., *Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore*, J. Less Comm. Met., **114**, s. 257, 1985.
37. Thévenot, F. ve Bougoin, M., *Pressureless sintering of boron carbide phase: boron-rich solids*, AIP Conf. Proc., **140**, D. Emin, T. Aselage, C. L. Bechel, I. A. Howard ve C. Wood (ed.), Am. Inst. Phys., New-York, 51-58, 1986.
38. Prochazska, S., Dole, S. L. ve Hejna, C. I., *Abnormal grain growth and microcracking in boron carbide*, J. Am. Ceram. Soc., **68**, C-235, 1985.
39. Dole, S. L. ve Prochazska, S., *Densification and microstructure development in boron carbide*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **6**, s. 1151, 1985.
40. Bougoin, M ve Thévenot, F., *Pressureless sintering of boron carbide with an addition of polycarbosilane*, J. Mater. Sci., **22**, s. 109, 1987.
41. Matje, P. ve Schwetz, K. A., *Surface oxygen pick up in submicron sic and B_4C sintering powders at room temperature: ceramic powder processing science*, 2nd international conf. on ceramic powd. process. sci., H. O. Hausner, G. L. Messing ve S. Hirano (ed.), Berchtesgaden, s. 377, 1988.
42. Gogotsi, G. A., Groushevsky, Y. L., Doshevskaya, O. B., Gogotsi, Y. G. ve Lavrenko, V. A., *Complex investigation of hot pressed boron carbide*, J. Less Comm. Met., **117**, s. 225, 1986.

43. Efimenko, L. N., Lifshits, E. V., Ostapenko, I. T., Snezhko, I. A. ve Shevyakova, E. P., *Oxidation of hot-pressed boron carbide*, Porosh. Met., **4**, s. 56, 1987.
44. De With, G., J. Mater. Sci., **19**, s. 457, 1984.
45. Gogotsi, G. A., Gogotsi, Y. G. ve Ostrovoj, D. Y., J. Mater. Sci. Lett., **7**, s. 814, 1988.
46. Pyzik, J. A., Snyder, I. G., Pechenik, A. ve McDonald, R. R., *Densification of ceramic-metal composites*, U. S. Patent No: 4961778, 1990.
47. Pyzik, J. A. ve Nilsson, R. T., *B₄C-Al Cermets and method for making same*, U. S. Patent No: 5039633, 1991.
48. Schwarzkopf, P., *Method of manufacturing composite materials and shaped bodies thereof*, U. S. Patent No: 2148040, 1939.
49. Pyzik, J. A., Snyder, I. G., Pechenik, A. ve McDonald, R. R., *Densification of ceramic-metal composites*, U. S. Patent No: 4961778, 1990.
50. McKenna, P. M., Redmound, J. C. ve Smith, E. N., *Process for the explosive pressing of powdered compositions*, U. S. Patent No: 2648125, 1953.
51. Brite, D. W. ve Sump, K. R., *Cermet materials and process of making*, U. S. Patent No: 3276867, 1966.
52. Zernow, L., Lieberman, I. ve Corney, M., *Method and apparatus for explosively forming compacts from powdered material*, U. S. Patent No: 3157498, 1964.
53. Lichti, W. P. ve Hofstatter, A. F., *Method of object consolidation employing graphite particulate*, U. S. Patent No: 4539175, 1985.
54. Nyce, A. C., *Pressure assisted sinter process*, U. S. Patent No: 4591482, 1986.
55. Halverson, D. C., Pyzik, A. J. ve Aksay, I. A., *Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets*, U. S. Patent No: 4605440, 1986.
56. Gazza, G. E. ve Lindley, M. W., *Ceramic-metal systems by infiltration*, U. S. Patent No: 3864154, 1975.
57. Pyzik, A. J. ve Aksay, I. A., *Multipurpose boron carbide-aluminum composite and its manufacture via the control of the microstructure*, U. S. Patent No: 4702770, 1987.

58. Halverson, D. C. ve Landingham, R. L., *Infiltration processing of boron carbide-, boron-, and boride-reactive metal cermets*, U. S. Patent No: 4718941, 1988.
59. Pyzik, A. J., Deshmukh, U. V., Dummead, S. D., Allen, T. L. ve Rossow, H. E., *Light weight boron carbide-aluminum cermets*, U. S. Patent No: 5521016, 1996.
60. Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G. ve Drevet, B. (ed.), Pergamon, 1999.
61. Tanner, L. H., *Appl. Phys.*, **12**, s. 1473, 1979.
62. Hocking, L.M. ve Rivers, A.D., *J. Fluid Mech.*, **121**, s. 425, 1982.
63. de Gennes, P. G., *Reviews of Modern Physics*, **57**, s. 827, 1985.
64. Summ, B. D., Yushchenko, V. S. ve Schukin, E. D., *Colloids and Surfaces*, **27**, s. 43, 1987.
65. Ownby, P. D., Weirauch, D. A. ve Lazaroff, J. E., *Proc. int. conf. high temperature capilarity*, N. Eustathopoulos (ed.), s. 330, 1995.
66. Popel, S.I., *Surface phenomena in melts*, Metallurgia, s. 273, 1994.
67. Grigorenko, N., Poluyanskaya, V., Eustathopoulos, N. ve Naidich, Y. V., *Proc. 2nd int. conf. high temperature capilarity*, Cracow, N. Eustathopoulos ve N. Sobczak (ed.), s. 27, 1998.
68. Blake, T. D., *Wettability*, J. C. Berg ve M. Dekker (ed.), New York, s. 251, 1993.
69. Samsonov, V. M. ve Murayev, S.D., *Proc. 2nd int. conf. high temperature capilarity*, Cracow, N. Eustathopoulos ve N. Sobczak (ed.), s. 45, 1998
70. Joanny, J. F., Tez, Paris Üniversitesi VI, Fransa, 1985.
71. Warren, J. A., Boettinger, W. J. ve Roosen, A. R., *Acta Mater.*, **46**, s. 3247, 1998.
72. Yost, F. G. ve O'Toole, E. J., *Acta Mater.*, **46**, s. 5143, 1998.
73. Laurent, V., Doktora Tezi, INP Grenoble, Fransa, 1988.
74. Aksay, I., Hoye, C. ve Pask, J., *J. Phys. Chem.*, **78**, s. 1178, 1974.
75. Eustathopoulos, N., *Proc. of JIMS-8, interface science and materials interconnection*, Toyama, Japan, The Japan Institute of Metals, s. 61, 1996.

76. Rado, C., Doktora Tezi, INP Grenoble, Fransa, 1997.
77. Mortensen, A., Hodaj, F. ve Eustathopoulos, N., *Scripta Mater.*, **38**, s. 1411, 1998.
78. Espie, L., Drevet, B. ve Eustathopoulos, N., *Metall. Trans. A.*, **25**, s. 599, 1994.
79. Landry, K., Rado, C., Voitovich, R. ve Eustathopoulos, N., *Acta Mater.*, **45**, s. 3079, 1997.
80. Kritalis, P., Drevet, B., Valignat, N. ve Eustathopoulos, N., *Scripta Metall. Mater.*, **30**, s. 1127, 1994.
81. Landry, K., Rado, C. ve Eustathopoulos, N., *Metall. Mater. Trans. A.*, **27**, s. 318, 1996.
82. Eustathopoulos, N., *Acta Mater.*, **46**, s. 2319, 1998.
83. Zhuravlev, V. S. ve Turchanin, M. A., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **36**, s. 141, 1997.
84. Naidich, Y. V., *Progress in surface and membrane science*, Vol. 14, D. A. Cadenhead ve J. F. Danielli (ed.), Academic Press, New York, s. 353, 1981.
85. Landry, K. ve Eustathopoulos, N., *Acta Mater.*, **44**, s. 3923, 1996.
86. Dezellus, D., Hodaj, F. ve Eustathopoulos, N., *Proc. 2nd int. conf. high temperature capilarity*, Cracow, N. Eustathopoulos ve N. Sobczak (ed.), Foundry Research Institute, s. 18, 1998.
87. Mortensen, A., Drevet, B. ve Eustathopoulos, N., *Scripta Mater.*, **38**, s. 1411, 1997.
88. Voitovich, R., Mortensen, A. ve Eustathopoulos, N., *Proc. 2nd int. conf. high temperature capilarity*, Cracow, N. Eustathopoulos ve N. Sobczak (ed.), s. 81, 1998
89. Voitovich, R., Mortensen, A., Hodaj, F. ve Eustathopoulos, N., *Acta Mater.*, **47**, s. 1117, 1999.
90. Yang, X. F., Xi, X. M. ve Xiao, L. M., *J. Mater. Res.*, **13**, s. 316, 1998.
91. Hitetsu, K. S., *Japan Inst. Metals*, s. 315, 1980.
92. Laurent, V., Chatain, D., Chatillon, C. ve Eustathopoulos, N., *Acta metall.*, **36**, s. 1797, 1988.

93. Castello, P., Ricci, E., Passerone, A. ve Costa, P., J. Mater. Sci., **29**, s. 6104, 1994.
94. Fujii, H., Nakae, H. ve Okada, K., Acta metall. Mater., **41**, s. 2963, 1993.
95. Naidich, Y., Prog. Surf. Membr. Sci., **14**, s. 3553, 1981.
96. Nicholas, M. G., Mortimer, D. A., Jones, L. M. ve Crispin, R. M., J. Mater. Sci., **25**, s. 2679, 1990.
97. Chiramonte ve Rosental, B.N., J.Am.Ceram.Soc., **74**, s. 658,1991.
98. Xue, X. M., Wang, J. T. ve Quan, M. X., J. Mater. Sci. Engng. A., **132**, s. 277, 1991.
99. Lang, G., Aluminum, **50**, s. 731, 1974.
100. Fujii, H., Nakae, H. ve Okada, K., Metall. Trans., **24 A**, s. 1391, 1993.
101. Cassie, A. B. D., Discussions Faraday Soc., **3**, s. 11, 1948.
102. Chen, C. C., ve Yen, F. S., *Effects of amorphous silica coatings on the sintering behaviours of sic whisker-reinforced Al₂O₃ composites*, s. 3215, 1994.
103. Monshi, A. ve Messer, P. F., J. Mat. Sci., **26**, s. 3623, 1991.
104. *Standard test methods for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*, ASTM C 1161-90, Annual book of ASTM standards, **15.01**, 327-333, 1991.
105. Furnas, C.C., U. S. Bur. Mines Rep. Invest., s. 2894, 1928.
106. Viala, J. C., Gonzales, G.ve Bouix, J., J. Mat. Sci. Lett., **11**, s. 711, 1992.
107. Metals Handbook, H. E. Boyer ve T. L. Gall (ed.), American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1985.
108. Manning, C. R. Jr. ve Gurganus, T. B., J. Am. Ceram. Soc., **52**, s. 115, 1969.
109. Viala, J. C. ve Boix, J., J. Mat. Sci., **32**, s. 4559, 1997.
110. Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Londra, s. 89, 1978.
111. Pyzik, A. J. ve Beaman, D. R., J. Am. Ceram. Soc., **78**, s. 305, 1995.
112. Gray, E. G., Boron Carbide, Eur. Pat. Appln., 11,524,28, 1980.

113. Fracture Mechanics, H. L. Ewalds, Wanhill, R. J. H. (ed.), Edward Arnold Publishers Ltd., s. 235, 1984.
114. Flinn, B. D., Rühle, M. ve Evans, A. G., Acta Metall., **37**, s. 3001, 1989.
115. Raddatz, O., Schneider, G. A., Mackens, W., Voss, H. ve Claussen, N., J. Europ. Ceram. Soc., **20**, s. 2261, 2000.
116. Dagleish, B. J., Trumble, K. P. ve Evans, A. G., Acta Metall., **37**, s. 1923, 1989.
117. Flinn, B. D., Calvin, S. L., Zok, F. W. ve Evans, A. G., J. Am. Ceram. Soc., **76**, s. 369, 1993.
118. Kara, F., Turan, S., Stevens, R., Knowles, K. M., Pütün, E. ve Little, J. A., *Laminated alumina-aluminium composites*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, S. Turan, F. Kara ve E. Pütün (ed.), Eskisehir, s. 469, 1998.
119. Chung, S. K., Ceramic Bulletin, **69**, s. 359, 1990.
120. Tracy, C., Slavin, M. ve Viechnicki, D., *Ceramic fracture during ballistic impact*, Advances in Ceramics, 22, Fractography of Glasses and Ceramics, J. Varner ve V. D. Frechette, American Ceramic Society, Westerville, OH, s. 295, 1988.
121. Hornemann, U., Rothenhausler, H., Senf, H., Kalthoff, J. ve Wenkler, S., *Experimental investigation of wave and fracture propagation in glass slabs loaded by steel cylinders at high impact velocities*, Proceedings of 3rd Conference on Mechanical Properties of Materials at High Temperatures, of Strain. Conference Series No. 70, Institute of Physics, Bristol and London, U.K., s. 291, 1984.