

**FONKSİYONEL AŞAMALI SiC-TiB₂-Al
KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA
SİNERLEMEYÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Merve TANER

Eskişehir, 2018

FONSIYONEL AŞAMALI
SiC-TiB₂-Al KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve TANER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ağustos, 2018

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1704F105 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve TANER'in "Fonksiyonel Aşamalı SiC-TiB₂-Al Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 03/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN	
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KALEMTAŞ	
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Gül İpek SELİMOĞLU	

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Enstitü Müdürü

Bu tezi sonsuz destekleri için annem Nilüfer TANER ve
babam Metin TANER' e adıyorum.

ÖZET

FONKSİYONEL AŞAMALI SiC-TiB₂-Al KOMPOZİTLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve TANER

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2018

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Bu tez çalışmasında, fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al kompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Çalışmanın başlangıç aşamasında, fonksiyonel aşamalı malzeme yaklaşımı ile iki farklı tasarım yapılmıştır. Tasarlanan FAM lara ait tabaka bileşimleri SPS (spark plazma sinterlemesi) yöntemi kullanılarak 1800°C’ de 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Elde edilen fonksiyonel aşamalı kompozit malzemelerin SEM ve/veya optik mikroskop, XRD yöntemiyle içyapı incelemeleri ve faz analizleri yapılmış, aynı zamanda sertlikleri ve yoğunlukları ölçülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda; TiB₂ katkısının SiC’nin sinterlenmesine ve SiC-TiB₂-Al kompozit malzemesinin sertliğine olumlu yönde etki yaptığı gözlemlenmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin gözenekliliğin %1 in altında olduğu belirlenmiştir. Yapılan FAM tasarımlarında hedeflendiği gibi ön ve arka yüzey arasında aşamalı olarak sertlik ve kırılma tokluğu geçişleri sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: FAM, Mekanik Özellikler, SiC, Spark Plazma Sinterleme

ABSTRACT

PRODUCTION OF FUNCTIONALLY GRADED SiC-TiB₂-Al COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING TECHNIQUE AND THEIR CHARACTERIZATION

Merve TANER

Material Science and Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, August, 2018

Supervisor: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

In this thesis, the production and characterization of functionally graded SiC-TiB₂-Al composites was investigated. At the beginning of the study, two different designs were made with the functionally graded material approach. The composite layers of the of the designed FGMs were sintered at 1800°C for 5 minutes by using SPS (spark plasma sintering) method. Bulk density and open porosity of the composites were measured by Archimede's method. Phase analysis was accomplished by XRD, and microstructural analysis was carried out by using SEM and/or optical microscopy. Hardness and density of produced composites was also measured.

It was determined that TiB₂ addition has a positive effect on sintering of SiC, and hardness of SiC-TiB₂-Al composite materials. Residual porosity of the produced FGM composite materials was determined to be less than %1. In produced FGMs, hardness and fracture toughness was observed to change gradually from one surface to the other, as was aimed at.

Keywords: FGM, Mechanical properties, SiC, Spark Plasma Sintering

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Merve TANER

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmalarımda bana yol gösteren, geniş bilgi ve deneyimleriyle akademik ve manevi olarak bana destek olan, çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunları çözmemde bana yardımcı olan danışmanım Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN' a,

Deneysel çalışmalarımda bana ihtiyaç duyduğum malzeme desteğini esirgemeyen ve fasulyeden öğrencisi olduğumu kabul ederek bana deneyimleriyle ve manevi olarak destek olan Doç. Dr. Erhan AYAS' a,

Çalışmamla ilgili tavsiyeleri ve bilimsel katkıları için tez savunma jüri üyelerim Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KALEMTAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Gül İpek SELİMOĞLU' na,

Deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Seyfi YAMAK ve Alper ÇINAR' a,

Yakın arkadaşım, maddi manevi, acı tatlı, iyi günde kötü günde destekçim ve laboratuvar malzemesi sponsorum olan Levent KÖROĞLU' na,

Yüzümü güldüren hep yanımda olan eskişehirdeki küçük ailem yakın arkadaşlarım Akın AYDIN, Aslı Asiye AĞIL, Celal KARABABALAR, Levent KARACASULU, Meriç GÜVENÇ, Onur AYDIN, Seda ERGÜN, Sinem ÜNAL' a,

En büyük destekçilerim, hayatımın en önemlileri, en değerlilerim, maddi manevi arkamda olan ve benim bugüne gelmemi sağlayan canım annem Nilüfer TANER, babam Metin TANER ve benim gibi Malzeme Bilimi Mühendisi olan kardeşim Burak TANER' e,

Teşekkürlerimi sunarım.

Merve TANER

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Malzemelerin Sınıflandırılması.....	1
1.2 Zırh Seramikleri	2
1.3 Silisyum Karbür	3
1.3.1 Silisyum karbon denge faz çizelgesi	5
1.3.2 Silisyum karbürün örüt yapısı	6
1.4 Silisyum Karbürün Sinterlenmesi	7
1.4.1 SiC-TiB ₂ kompozit malzemesinin sinterlenmesi.....	9
1.4.2 SiC-Al kompozit malzemesinin üretimi.....	11
1.5 Fonksiyonel Aşamalı Malzeme.....	15
1.6 Spark Plasma Sinterleme Yöntemi.....	16
2. FONKSİYONEL AŞAMALI SiC-TiB ₂ -Al (FAM1) KOMPOZİT MALZEMESİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNE TiB ₂ KATKISININ ETKİSİ.....	19
2.1 Alanyazın.....	19
2.2 Amaç ve Hipotez.....	21
2.2.1 Amaç	21
2.2.2 Hipotez.....	21
2.3 Yöntem	21
2.3.1 Tane boyut analizi	23
2.3.2 Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi	23

2.3.3	Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı	23
2.3.4	Yoğunluk ölçümü.....	23
2.3.5	Mikroyapısal ve kimyasal nitelendirme	24
2.3.6	Mekanik nitelendirme	24
2.4	Bulgular	24
2.4.1	Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi.....	24
2.4.2	Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi	25
2.4.3	Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı	28
2.4.4	FAM 1' in sinterlenmesi.....	29
2.4.5	FAM 1' in yoğunluk değerleri	33
2.4.6	FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının evre analizleri.....	33
2.4.7	FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının sertlik değerleri.....	35
2.4.8	FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının kırılma tokluğu değerleri	37
2.4.9	FAM 1' in basma gerilmesi.....	38
2.4.10	FAM 1' in içyapısı.....	39
2.5	Tartışma	41
3.	FONKSİYONEL AŞAMALI SiC-TiB₂-Al (FAM2) KOMPOZİT MALZEMESİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNE AI KATKISININ ETKİSİ	43
3.1	Alanyazın.....	43
3.2	Amaç ve Hipotez.....	44
3.2.1	Amaç	44
3.2.2	Hipotez.....	45
3.3	Yöntem	45
3.3.1	Tane boyut analizi	46
3.3.2	Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı	46
3.3.3	Yoğunluk ölçümü.....	46
3.3.4	Mikroyapısal ve kimyasal nitelendirme	46
3.3.5	Mekanik nitelendirme	47
3.4	Bulgular	47
3.4.1	Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi.....	47
3.4.2	Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı	47
3.4.3	FAM 2' nin sinterlenmesi.....	48

3.4.4 FAM 2' nin yoğunluk değerleri.....	51
3.4.5 FAM 2' nin ve FAM 2 tabakalarının evre analizleri.....	59
3.4.6 FAM 2' nin ve FAM 2 tabakalarının sertlik değerleri.....	53
3.4.7 FAM 2' nin ve FAM 2 tabakalarının kırılma tokluğu değerleri.....	55
3.4.8 FAM 2' nin basma gerilmesi.....	57
3.4.9 FAM 2' nin içyapısı	57
3.5 Tartışma	60
4. GENEL TARTIŞMA	69
KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. Farklı sinterleme yöntemlerinde kullanılan süreç parametreleri	8
Çizelge 1. 2. SPS yöntemiyle üretilen SiC–TiC karma malzemelerin özellikleri	9
Çizelge 1. 3. SPS süreci için uygun malzemeler	18
Çizelge 2. 1. Hazırlanan toz bileşimleri.....	23
Çizelge 2. 2. TiB ₂ ve Al katkılarının SiC’ nin sinterlenmesine (1800°C–5 dk–50 MPa) etkisi.....	27
Çizelge 2. 3. FAM 1 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin kompozisyonları	28
Çizelge 2. 4. FAM 1 tabakalarının ısı genleşme katsayıları	28
Çizelge 2. 5. Farklı sinterleme sıcaklıklarında Al’ nin buhar basıncı	33
Çizelge 2. 6. FAM 1 karma malzemesinin basma gerilmesi sonuçları	38
Çizelge 3. 1. SiC-B ₄ C-Al karma malzemesinin basınçsız sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmesi	44
Çizelge 3. 2. Ağırlıkça değişen Al miktarına göre hazırlanan toz bileşimleri.....	46
Çizelge 3. 3. FAM 2 tabakalarının ısı genleşme katsayıları	48
Çizelge 3. 4. FAM 2’ nin basma gerilmesi değerleri.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Malzemelerin sınıflandırılması.....	1
Şekil 1. 2. Karma malzemelerin sınıflandırılması	1
Şekil 1. 3. Karma malzemelerin takviye çeşidine göre sınıflandırılması	2
Şekil 1. 4. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin yoğunlukları	3
Şekil 1. 5. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin sertlik değerleri.....	4
Şekil 1. 6. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin basma mukavemeti değerleri	4
Şekil 1. 7. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerleri	5
Şekil 1. 8. Si-C denge faz çizgesi.....	6
Şekil 1. 9. Farklı SiC formlarının örüt yapısı (a) 3C-SiC, (b) 4H-SiC ve (c) 6H-SiC ...	8
Şekil 1. 10. Vickers indenterin neden olduğu bir çatlak parçasının SEM mikroyapıları a)sıcak presle üretilmiş ağırlıkça %50 TiB ₂ içeren SiC. 1950°C’de ısıtılmış görmüş b) 6 saat, c)12 saat.....	10
Şekil 1. 11. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin yoğunlukları.....	12
Şekil 1. 12. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin ergime sıcaklıkları	12
Şekil 1. 13. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin buharlaştırma sıcaklıkları	12
Şekil 1. 14. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin kırılma toklukları.....	13
Şekil 1. 15. Fonksiyonel aşamalı seramik – metal malzeme [19]	16
Şekil 1. 16. Kıvılcım plazma sinterlemenin şematik gösterimi[22]	17
Şekil 1. 17. SPS sürecinde boyun oluşumu oluş biçimi	18
Şekil 2. 1. B ₄ C-TiB ₂ -Al kompozit malzemesine ait tabaka bileşimleri.....	19
Şekil 2. 2. Çalışmada izlenecek yöntemin akış şeması.....	22
Şekil 2. 3. Başlangıç tozlarının tane boyut analizi.....	22
Şekil 2. 4. Toz bileşimlerinin tane boyut analizi	25
Şekil 2. 5. Sinterleme evreleri.....	26
Şekil 2. 6. STA1 ve STA7’ nin sinterleme sonrası kitlesel yoğunlukları.....	26

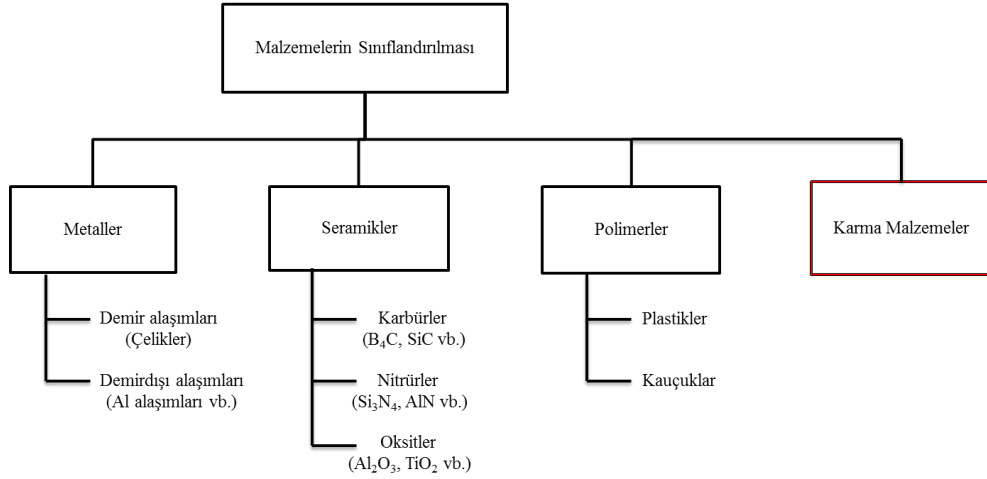
Şekil 2. 7. 1800°C’ de sinterlenmiş tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunlukları.....	27
Şekil 2. 8. Fonksiyonel aşamalı tabaka bileşimlerinin grafit kalıp içerisindeki şekilsel gösterimi	29
Şekil 2. 9. 1800°C’ de sinterlenen STA1’ in sinterleme grafiği	30
Şekil 2. 10. 1800°C’ de sinterlenen STA3’ ün sinterleme grafiği	30
Şekil 2. 11. 1800°C’ de sinterlenen STA5’ in sinterleme grafiği	31
Şekil 2. 12. 1800°C’ de sinterlenen STA7’ in sinterleme grafiği	31
Şekil 2. 13. 1800°C’ de sinterlenen fonksiyonel aşamalı SiC-TiB ₂ -Al karma malzemesinin sinterleme grafiği	32
Şekil 2. 14. Başlangıç tozlarına yapılan evre analizi sonuçları	34
Şekil 2. 15. 1500-1800°C aralığında sinterlenen STA1’ in evre analizi sonuçları	34
Şekil 2. 16. 1800°C’ de 5 dk süreyle sinterlenen tabaka bileşimleri ve FAM 1’ in evre analizi	35
Şekil 2. 17. FAM 1 tabakaların sertlik değerlerinin TiB ₂ katkı miktarına bağlı değişimi	36
Şekil 2. 18. FAM 1 tabakalarının sertlik değerleri	36
Şekil 2. 19. FAM 1 tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.....	37
Şekil 2. 20. FAM 1’ in tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri	38
Şekil 2. 21. FAM1 tabakalarının SEM-İnlens içyapı görüntüleri (x2500) a)STA1, b)STA3, c)STA5, d)STA7	39
Şekil 2. 22. FAM 1 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (10X).....	40
Şekil 3. 1. Farklı Al miktarı içeren toz bileşimlerinin tane boyut dağılımı	47
Şekil 3. 2. 1800°C’ de sinterlenen 70S20T10A’nın sinterleme grafiği	49
Şekil 3. 3. 1800°C’ de sinterlenen 65S20T15A’ nın sinterleme grafiği	50
Şekil 3. 4. 1800°C’ de sinterlenen 60S20T20A’ nın sinterleme grafiği	50
Şekil 3. 5. 1800°C’ de sinterlenen 55S20T25A’ nın sinterleme grafiği	51
Şekil 3. 6. 1800°C’ de sinterlenen FAM 2’ nin sinterleme grafiği	51
Şekil 3. 7. 1800°C’ de sinterlenmiş ağırlıkça farklı Al içeren FAM 2 tabakalarının kitlesel yoğunlukları.....	52
Şekil 3. 8. 1800°C’ de 5 dk süreyle sinterlenen FAM 2 tabakaları ve FAM 2’ nin evre analizi sonuçları	53

Şekil 3. 9. FAM 2 tabakalarının sertlik değerlerinin Al katkı miktarına bağlı değişimi	54
Şekil 3. 10. FAM 2 tabakalarının sertlik değerleri	54
Şekil 3. 11. FAM 2 tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri	56
Şekil 3. 12. FAM 2' in tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri	56
Şekil 3. 13. FAM2 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (x10).....	58
Şekil 3. 14. FAM 2 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (20X).....	59

1. GİRİŞ

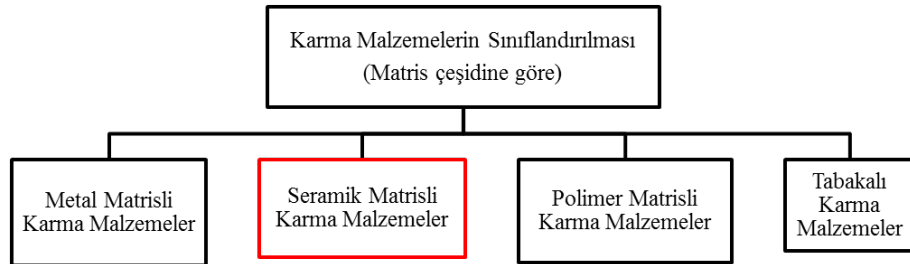
1.1 Malzemelerin Sınıflandırılması

Katı malzemeler, kimyasal özelliklerine ve atomik yapısına göre metaller, seramikler ve polimerler olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır (Şekil 1.1) [1]. Bu üç temel malzeme sınıfının iki veya daha fazlasının kombinasyonu olan karma malzemeler (kompozitler) de dördüncü malzeme grubu olarak tanımlanmaktadır.



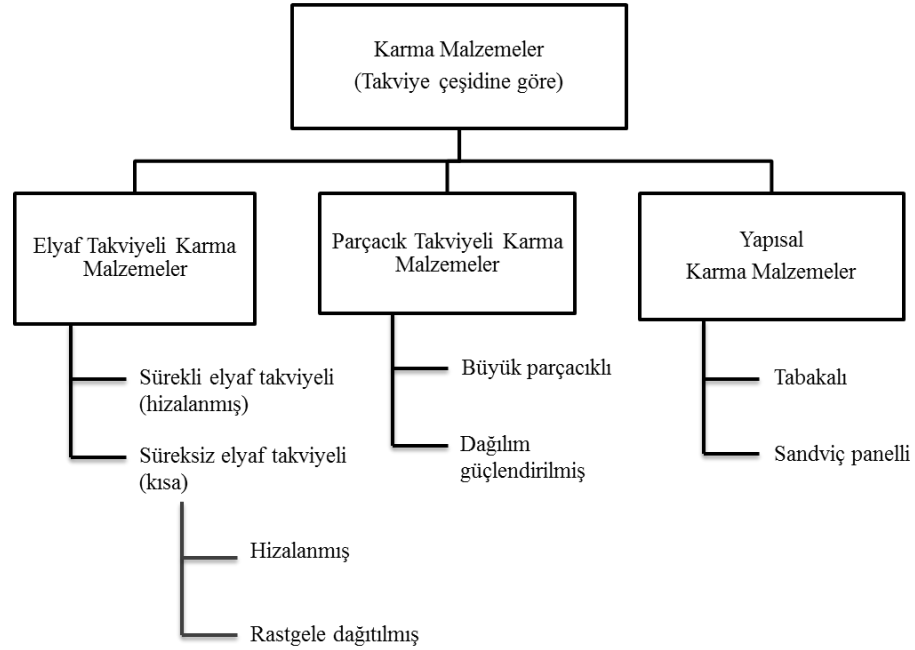
Şekil 1. 1. Malzemelerin sınıflandırılması

Karma malzemeler, en az iki farklı malzemenin özel yöntemlerle birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Karma malzemeler, matris ve takviye olmak üzere iki evreden (fazdan) oluşmaktadır. Karma malzemelerin sınıflandırılması iki farklı şekilde yapılabilmektedir. Karma malzemenin içerdiği matrisin türüne göre yapılan sınıflandırmada karma malzemeler metal, seramik ve polimer matrisli ve tabakalı karma malzemeler olarak adlandırılır [1]. Karma malzemelerin sınıflandırılması Şekil1.2' de yer almaktadır.



Şekil 1. 2. Karma malzemelerin sınıflandırılması

Takviye çeşidine göre sınıflandırılan karma malzemelerin ise takviye çeşidinin boyutunun göz önünde bulundurulmasıyla sınıflandırılabilirdiği söylenebilir. Bu sınıflandırma çeşidinde karma malzemeler, elyaf takviyeli, parçacık takviyeli ve yapısal karma malzemeler olmak üzere üç ana grupta incelenir (Şekil 1.3) [1].



Şekil 1. 3. Karma malzemelerin takviye çeşidine göre sınıflandırılması

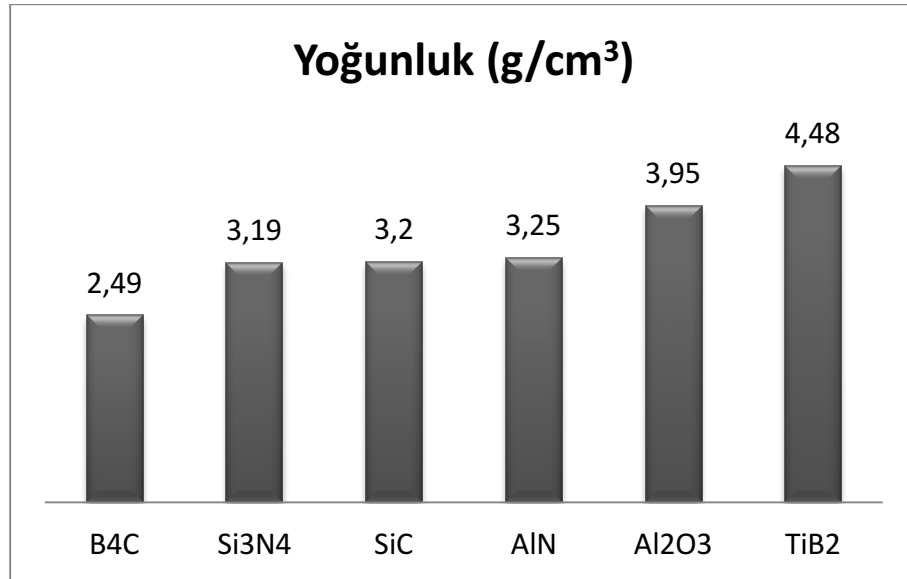
1.2 Zırh Seramikleri

Zırh seramikleri, yekpare (monolitik) ve kompozit seramikler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Zırh uygulamalarında bor karbür (B_4C), silisyum karbür (SiC), titanyum diborür (TiB_2), alümina (Al_2O_3) en çok tercih edilen yekpare seramiklerdir. Zırh seramiklerinden beklenen mekanik özelliklerin başında yüksek esneklik modülü, yüksek basma mukavemeti, yüksek kırılma tokluğu ve yüksek sertlik gelmektedir. Bu mekanik özelliklerin haricinde malzemelerin düşük yoğunluğa sahip olması zırh uygulamalarında kullanımını daha tercih edilebilir kılmaktadır. Bu dört zırh seramiği arasında TiB_2 en ağır olan malzemedir ve bu nedenle zırh malzemesi olarak sınırlı uygulama alanına sahiptir. B_4C yoğunluğu en düşük olanıdır ve sertlik ile esneklik modülü en yüksek olan malzemedir. Bu nedenle, kullanımı en çok tercih edilen zırh seramiğidir. SiC ise B_4C ' den sonra en düşük yoğunluğa sahip olan seramik malzemedir. Ayrıca, SiC ' nin

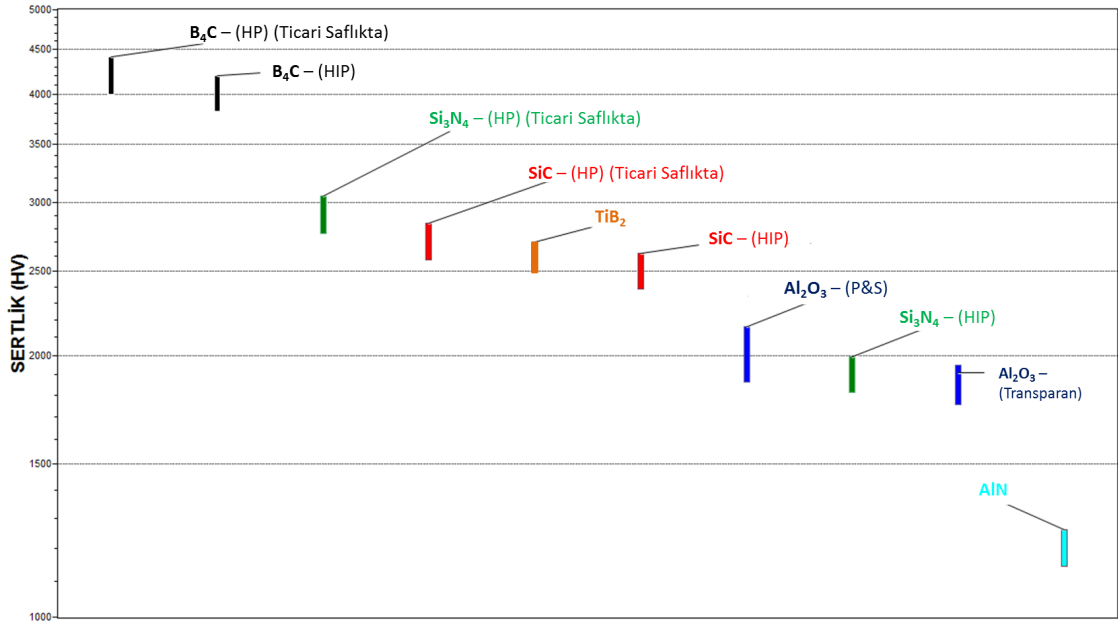
mekanik özellikleri B_4C 'nin mekanik özelliklerine yakındır. Al_2O_3 , zırh uygulamaları dışında da yaygın bir kullanıma sahip olduğundan, temini en kolay malzemedir [2].

1.3 Silisyum Karbür

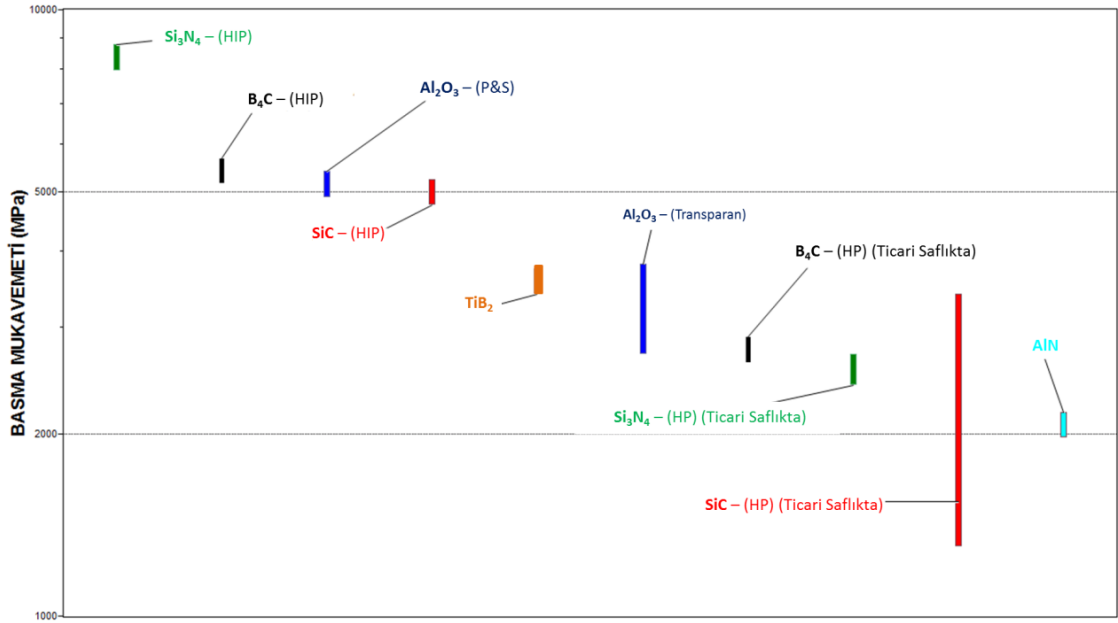
Silisyum karbür yüksek sertlik, mükemmel yüksek sıcaklık sürünme direnci, yüksek ısıl iletkenlik ve mükemmel oksidasyon/yenim (korozyon) direnci özelliklerine sahiptir. Bu karakteristik özellikler silisyum karbüre geniş uygulama alanı sağlamaktadır; güç cihazları ve sensörler, nükleer ve atomik sanayide ısıtma ve yenim koruyucu elemanlar, savaş alanında yapısal seramikler, zırh uygulamaları [3]. Ancak diğer seramik malzemelerde olduğu gibi SiC 'nin başlıca olumsuz özelliklerinden biri kırılma tokluğunun düşük olmasıdır. SiC 'nin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, basma mukavemeti gibi mekanik özellikleri, zırh uygulamalarında kullanılan diğer seramik malzemelerle karşılaştırılması CES Edupack programı ile çizilen Şekil 1.4, Şekil 1.5, Şekil 1.6 ve, Şekil 1.7' de verilmiştir.



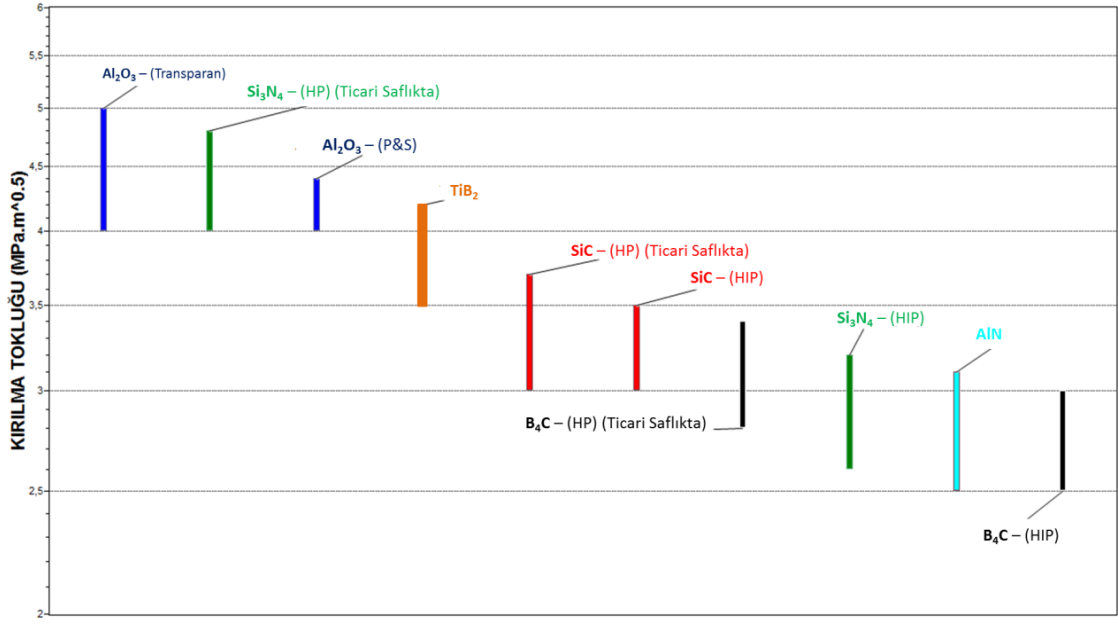
Şekil 1. 4. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin yoğunlukları



Şekil 1. 5. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin sertlik değerleri (HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)



Şekil 1. 6. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin basma mukavemeti değerleri (HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)



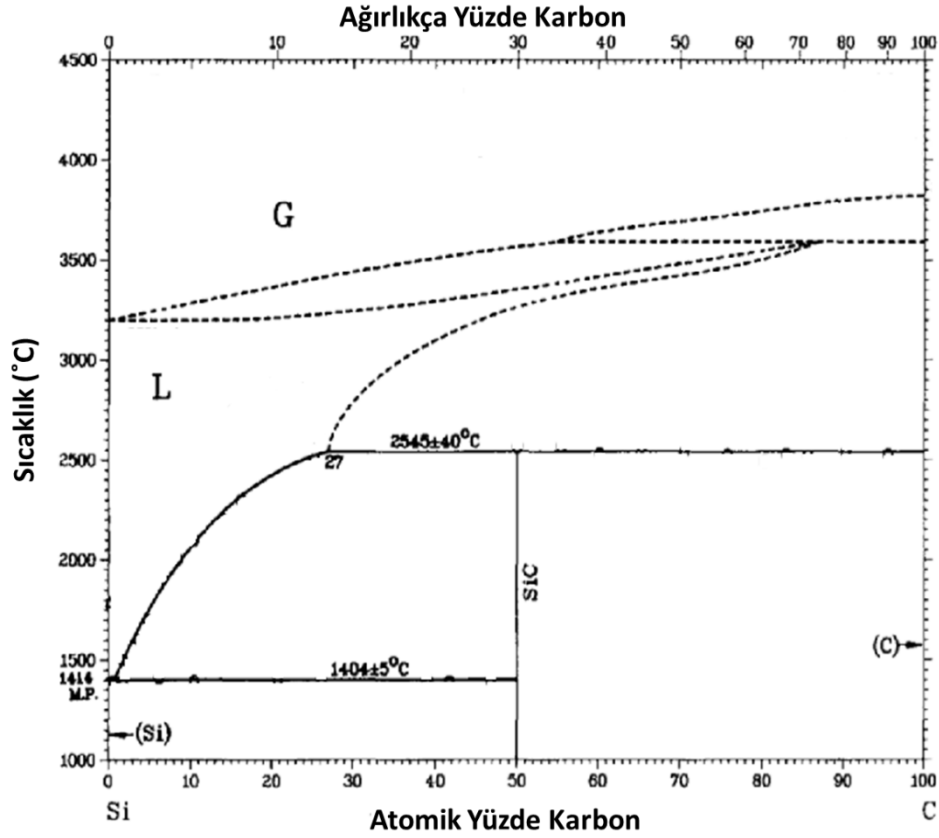
Şekil 1. 7. Zırh uygulamalarında kullanılan seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerleri (HIP: Sıcak eş basınçlı presleme, HP: Sıcak presleme, P&S: Presleme ve sinterleme)

Seramik malzemelerin yoğunluklarının düşük olması zırh uygulamaları için kullanımını tercih edilebilir kılmaktadır. Al₂O₃ ve TiB₂ seramikleri zırh uygulamalarında kullanılan diğer seramik malzemelere kıyasla yüksek yoğunluğa sahiptir (Şekil 1.4.). Bu nedenle zırh uygulamaları için kullanıldıkları takdirde zırhın ağırlığını göreceli olarak arttıracaklardır. Zırh uygulamaları için en çok tercih edilen malzemeler arasında yer alan bor karbür (B₄C) en düşük yoğunluğa (Şekil 1.4) ve en yüksek sertliğe (Şekil 1.5) sahiptir. Ancak, B₄C' nin stratejik öneminden dolayı bazı politik ortamlarda özellikle Türkiye gibi ülkeler açısından temini güç veya imkansız olabileceğinden ve, ticari B₄C toz üretimi milli imkan ve kabiliyetler dahilinde henüz gerçekleştirilmediğinden, B₄C yerine SiC seramik malzemesi tercih edilmiştir. Ayrıca, SiC'nin mekanik özellikleri B₄C' nin mekanik özelliklerine en yakın olan seramik malzemedir.

1.3.1 Silisyum karbon denge faz çizelgesi

Şekil 1.8' te silisyum (Si)–karbon (C) ikili denge faz çizelgesi (diyagramı) verilmiştir. Denge faz çizelgesinde, 2545 ± 40°C' de peritektik dönüşüm ve 1404 ± 5°C' de ise ötektik dönüşüm gerçekleşmektedir. Her iki dönüşüm de SiC ara bileşiğini, içermektedir. Peritektik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda, kübik formdaki β – SiC peritektik dönüşüm sıcaklığın (2545 ± 40°C) altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Bununla

birlikte, 2000°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda kübik fazdaki β – SiC’ nin hekzagonal formdaki α – SiC’ ye dönüştüğü görülmüştür. Hekzagonal formdaki α – SiC ise yüksek sıcaklıklarda kübik formdaki β – SiC’ ye göre daha kararlıdır [4].

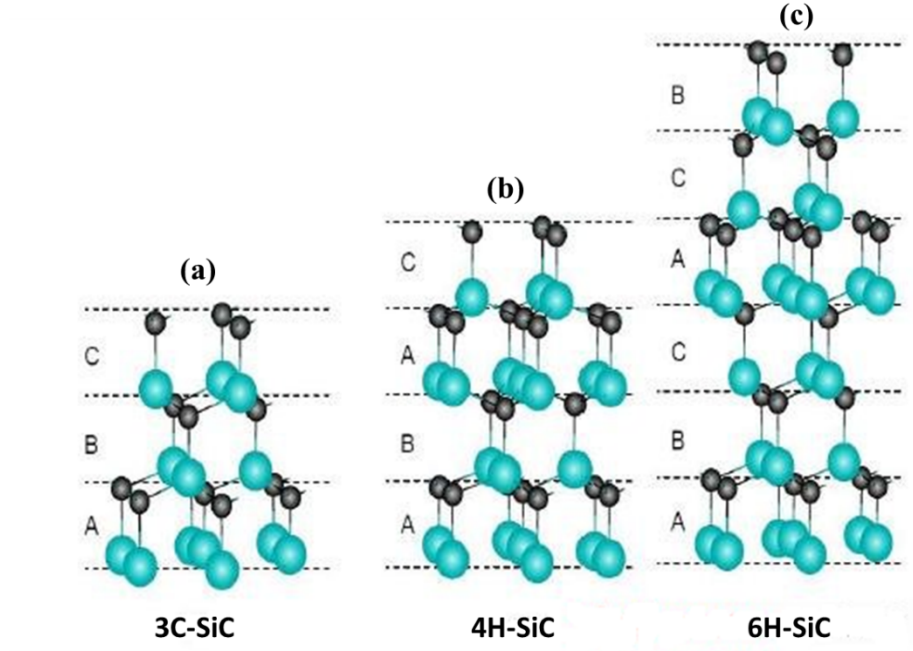


Şekil 1. 8. Si – C denge faz çizgesi

1.3.2 Silisyum karbürün örüt yapısı

SiC’ yi sentezleyen ilk kişi olan Jöns Jacob Berzelius çoğunlukla silisyumun (Si) keşfiyle bilinmektedir. 1824 yılında silisyum ile karbon (C) arasında kimyasal bağ olduğunu varsaydığı bir makalesi yayımlamıştır. Yıllar sonra, Acheson kömür ve silikayı (SiO₂) fırın içersinde karıştırarak karbon ve silisyumdan oluşan bir örütlü bileşik elde etmiştir. Bu bileşiğe “ Carborundum ” adını vermiştir ve kimyasal formülü SiC’ dir. 1905 yılında Moissan, meteor içerisinde ilk kez doğal SiC örütünü bulmuştur. Bu nedenle mineraloglar doğal SiC Moissanite demektedir. Baumhauer 1912 yılında “ poly-type ” adıyla SiC₂’ nin farklı formlarda kristallenme yeteneğini tanımlamıştır [5]. SiC’ nin en yaygın farklı formları 6H, 4H, 15R ve 3C’ dir (Bravis latris notasyonunda :

Kübik için C, Hekzagonal için H, Rombohedral için R harfi kullanılmaktadır) [6]. Şekil 1.9’ da farklı SiC formlarına ait örüt yapıları verilmektedir [7].



Şekil 1. 9. Farklı SiC formlarının örüt yapısı (a) 3C – SiC, (b) 4H – SiC ve (c) 6H – SiC

1.4 Silisyum Karbürün Sinterlenmesi

Silisyum karbür, yüksek Si – C kovalent bağları ile düşük öz yayılım katsayısına sahiptir. Bu nedenle de dış basınç veya sinterlemeye yardımcı katkılar olmadan SiC seramiklerin yoğunlaşması zordur. Neredeyse tam yoğun SiC için önerilen sinterleme yöntemleri sıcak presleme (HP), gaz basınçlı sinterleme (GPS), basınçsız sinterleme (PS) ve spark plazma sinterlemedir (SPS).

Alanyazında; Liang ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada (2016) ağırlıkça % 2,16 Al_2O_3 ve % 4,84 erbiyum oksit (Er_2O_3) katkılarıyla, üç farklı yöntem (HP, PS, ve SPS) kullanılarak bağıl yoğunluğu % 98’ den fazla olan SiC elde edilmiştir. Buna rağmen, HP ve SPS yöntemiyle sinterlenen numunelerde bir miktar kalıntı gözenek bulunduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin PS’ de kullanılan toz yatağının sıvı evrenin sistem içersinde tutulmasını sağlaması, buna karşın HP ve SPS yöntemlerinde herhangi bir toz yatağının bulunmaması olduğu düşünülmektedir. Üç farklı yöntemle üretilen bütün numunelerde ana evreler 6H - SiC ve 4H - SiC’ dir [8]. Çizelge 1.1’ de kullanılan üç farklı yöntem için sinterleme süreç parametreleri ve yoğunluk değerleri verilmiştir [8].

Çizelge 1. 1. Farklı sinterleme yöntemlerinde kullanılan süreç parametreleri

	Sinterleme Süreç Parametreleri	Yoğunluk (%)	Tane Boyut Dağılımı (%)	
			6H SiC	4H SiC
Sıcak Presleme (HP)	1850°C, 20 MPa, 1 saat, Argon atmosferi	>98	93,6	92,2
Basıncsız Sinterleme (PS)	1880°C, 1 saat	>98	87,8	92,1
Spark Plazma Sinterleme (SPS)	1700°C, 40 MPa, 10 dakika	>98	82,8	96,2

Yin ve arkadaşları (2016) SPS yöntemiyle yekpare SiC'nin üç basamakta yoğunlaşmasını gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak, numune 1600°C' ye ısıtılmış ve 10 dakika bekledikten sonra tamamen soğutulmuştur. Daha sonra, numune hızlı bir şekilde 1800°C' ye ısıtılıp, sıcaklık 10 saniye içerisinde aniden 1700°C' ye düşürülmüştür. 1700°C' de 10 dakika, 30 dakika ve 1 saat bekletilerek numuneler sinterlenmiştir. Bekleme süresi 10 dakikadan 1 saate çıkarıldığında bağıl yoğunluk değeri de % 94,0' dan % 97,1' e yükselmiştir [9].

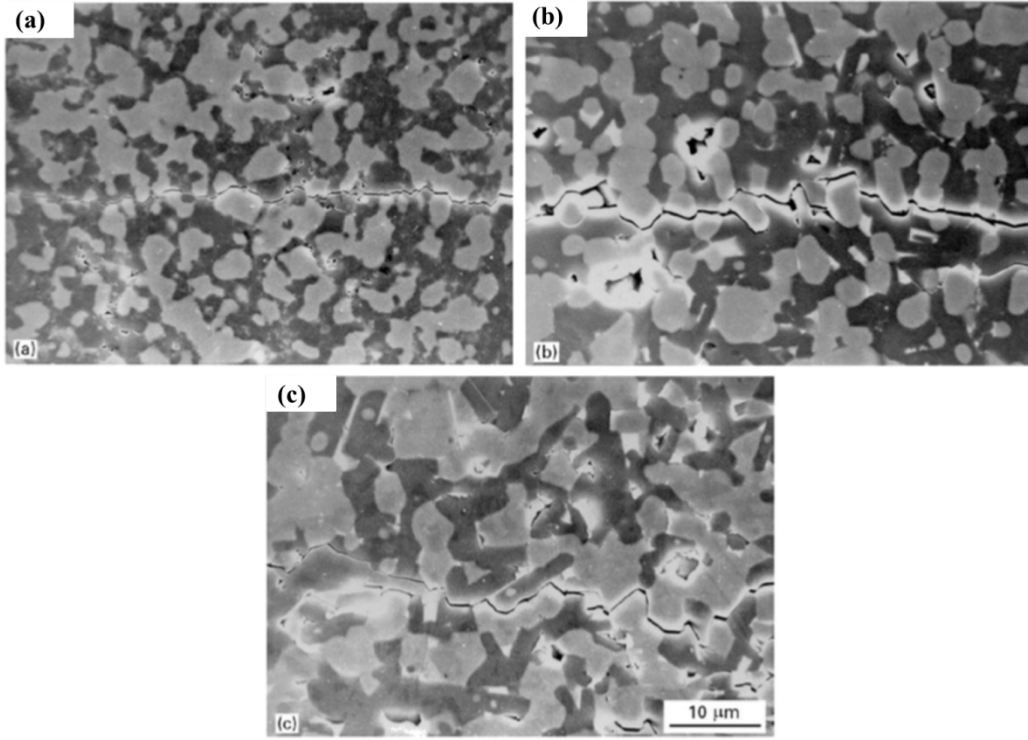
Yutaka Shinoda ve arkadaşları (2013) SPS yöntemiyle Al₂O₃ ve TiO₂ katkılayarak (TiO₂ ve SiC arasındaki tepkimeden TiC sentezi eşliğinde) SiC – TiC seramiklerini üretmişlerdir. SiC numuneleri ağırlıkça % 5, 10 ve 20 oranında katkı içerdiklerinden sırasıyla AT5, AT10 ve AT20 olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan numuneler 1800°C' de 50 MPa basınç altında 0 – 5 dakika süreyle bekletilerek sinterlenmiştir. Yongming Luo ve arkadaşları (2004) herhangi bir katkı malzemesi kullanmadan SPS yöntemiyle 1750-1800°C' de SiC – TiC karma malzemesini üretmişlerdir. Farklı miktarlarda (ağırlıkça % 0,15 – 0,45) TiC katkısıyla SiC – TiC karma malzemesinin yoğunluğu ile sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişkisini incelemişlerdir. Ulaştıkları en yüksek bağıl yoğunluk değeri %98 olmuştur. Sertlik değeri artan sıcaklık ve artan TiC miktarı ile artmıştır. Kyeong Sik Cho ve arkadaşları (2005) SiC – (ağırlıkça % 10, 20, 30, 40) TiC karma malzemesini Al (ağırlıkça % 1), B (ağırlıkça % 0,5) ve C (ağırlıkça % 0,5) ile katkılayarak SPS yöntemiyle üretmişlerdir. Tamamen yoğun SiC – TiC karma malzemesine 1800°C' de ulaşılmıştır [10]. Çizelge 1.2' de SPS yöntemiyle üretilen SiC – TiC karma malzemesinin özellikleri verilmiştir [10].

Çizelge 1. 2. SPS yöntemiyle üretilen SiC – TiC karma malzemelerin özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı ve Süre (°C – dakika)	Bağlı Yoğunluk (%)
AT5	1800 – 0-5	> 97
AT10	1800 – 0-5	> 97
AT20	1800 – 0-5	> 97
SC10TC	1700 – 10	94,9
	1750 – 10	97,9
	1800 – 10	99,2
	1800 – 20	99,4
	1800 – 40	99,6
SC20TC	1700 – 10	96,8
	1750 – 10	98,5
	1800 – 10	99,4
	1800 – 20	99,5
	1800 – 40	99,6
SC30TC	1700 – 10	97,9
	1750 – 10	99,3
	1800 – 10	99,7
	1800 – 20	99,8
	1800 – 40	99,9
SC40TC	1700 – 10	99
	1750 – 10	99,8
	1800 – 10	99,9
	1800 – 20	100
	1800 – 40	100

1.4.1 SiC-TiB₂ kompozit malzemesinin sinterlenmesi

TiB₂, kovalent bağlara sahip geçiş metallerinden biridir. Bu malzeme, sertlik (2500 – 2700 Hv), elastik modül (410 – 430 GPa), yüksek erime noktası (2920 - 3050°C), erimiş metale karşı direnç, vb. gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri seramiklerde geniş uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca, TiB₂ SiC tanelerinin büyümesini engelleyebilir. Bu nedenle, TiB₂'nin matrise eklenmesi, sinterleme sıcaklığını azaltır, mekanik özellikleri geliştirir ve kompozitin mikro yapısını değiştirir [10].



Şekil 1. 10. *Vickers indenterin neden olduğu bir çatlak parçasının SEM mikroyapıları a) sıcak presle üretilmiş ağırlıkça %50 TiB₂ içeren SiC. 1950°C’de ısıt işlem görmüş b) 6 saat, c) 12 saat*

Şekil 1.10’ da, β - SiC, ve TiB₂ başlangıç tozları ile Al₂O₃ ve Y₂O₃ katkıları ile 1850°C’ de sıcak presle üretilen kompozit malzemeye ait SEM mikroyapıları yer almaktadır [10]. Üretilen kompozitler 1950°C’ de ısıt işlem tabi tutulmuştur. Mikroyapısal çalışmalar, homojen dağıtılmış ve uzamış α - SiC taneleri, nispeten eşeksenli TiB₂ taneleri ve tane sınırı evresi olarak YAG (Al₅Y₃O₁₂ – itriyum alüminyum garnetin (granat)) varlığını ortaya koymuştur (Şekil 1.10 (a)). Elde edilen sonuçlar, aynı zamanda, SiC’nin $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü ve TiB₂ tanelerinin kabalaşması sonucunda ısıt işleminin uzatılmış α - SiC tanelerinin in-situ büyümesine yol açabileceğini göstermiştir. Uzatılmış α - SiC ve kaba TiB₂ tanelerinin çatlak saptırması ve köprülemesi sonucu karma malzemenin kırılma tokluğu artmıştır. 6 saat ısıt işlem tabi tutulan karma malzemenin kırılma tokluğu 7,3 MPa.m^{1/2}, e ulaşmıştır. 6 saat ısıt işlem sonucunda % 97 bağıl yoğunluk elde edilmiştir [10].

Baharvandi ve Hadian (2008) basınçsız sinterleme yöntemiyle B₄C - TiB₂ karma malzemelerinin üretimi üzerine çalışmıştır. TiB₂ katkısı ile ve sıcaklığın 2050°C’ den 2150°C’ ye artması ile kalıntı gözenek miktarının azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca TiB₂

miktarındaki artışın göreceli yoğunluğu da arttırdığı görülmüştür. 2150°C’ de elde edilen göreceli yoğunluk değeri % 98,5’ tir [11].

Wang ve arkadaşları (2002) yekpare TiB₂’ nin sıcak presleme yöntemiyle argon gaz ortamında 1773 - 2173 K (1500 – 1900°C) sıcaklık aralığında 30 MPa basınç uygulayarak 30 - 120 dk süreyle sinterlenmesi üzerine çalışmışlardır. Sinterlemenin başlangıcında yoğunlaşma hızı artan sinterleme süresi ile artarken sonrasında yoğunlaşma hızının azaldığını görmüşlerdir. Bu olgu, sinterlemenin farklı evrelerinde farklı sinterlenme mekanizmalarının aktif olduğunu göstermektedir. Ayrıca neredeyse tam yoğun TiB₂ 2173 K (1900°C) sıcaklıkta elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça TiB₂ tanelerinin hızlı bir şekilde büyüdüğü görülmüştür. TiB₂ tanelerinin tane boyutu ve şekli nihai ürünün mekanik özelliklerine önemli etkileri vardır. 1973 K (1500°C) altındaki sıcaklıklarda yapılan sinterleme sonuçlarına göre TiB₂ tane büyümesi daha yavaş olmaktadır. Düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa sinterleme süreleri TiB₂ tanelerinin büyümesini sınırlamaktadır [12].

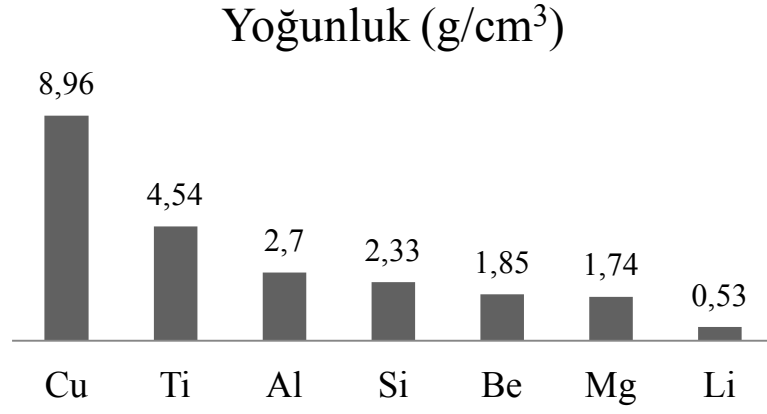
1.4.2 SiC-Al kompozit malzemesinin üretimi

Al doğada çok bulunan, işleme kolaylığına sahip, hafif, yenim direnci ve takviye edilebilirlik gibi önemli özelliklere sahip bir malzemedir. Al alaşımları ise hafifliği, birçok üretim yöntemi ile ekonomik olarak üretilebilirliğinin yanı sıra, yüksek dayanım ve yenim direncine sahip olduğu için seramik metal karma malzeme üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir.

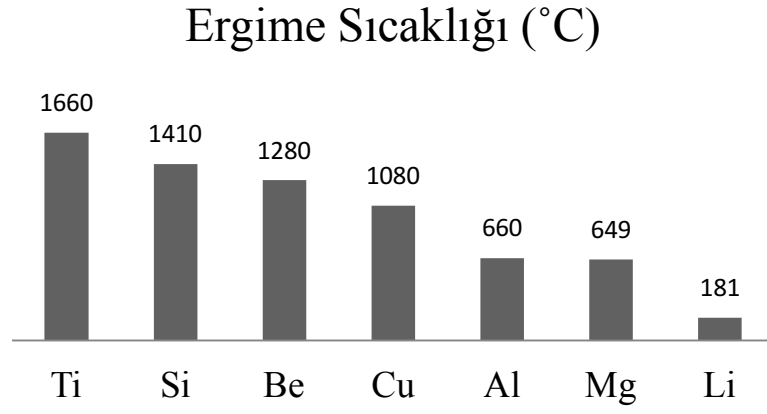
Genel olarak Al’nin sahip olduğu özellikler aşağıda verilmiştir:

- Bol bulunmasından kaynaklı göreceli olarak ucuz bir malzemedir.
- Çok hafif bir malzemedir.
- Çözelti sertleştirilmesi ve yaşlandırma gibi mukavemeti arttırmaya yönelik işlemlere uygundur.
- Oldukça iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir.
- Düşük sertliğe sahip olmasından dolayı aşınma direnci oldukça düşüktür.
- Ergime sıcaklığının düşük olmasından dolayı yüksek sıcaklıklardaki başarımları (performansı) iyi değildir [13].

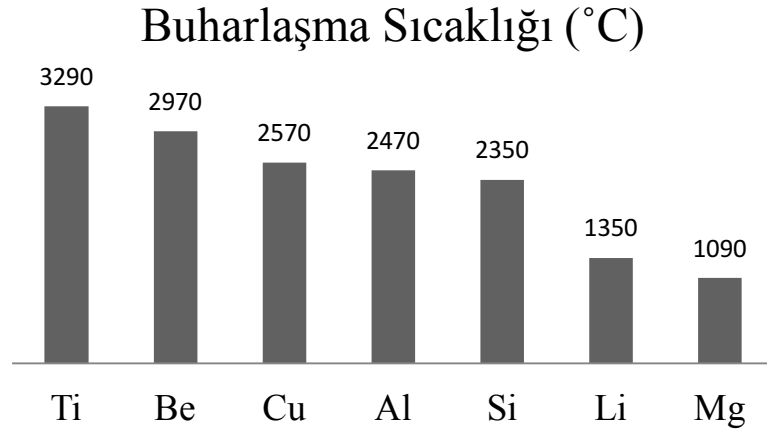
Şekil 1.11, Şekil 1.12 ve Şekil 1.13’ te seramik metal karma malzeme üretiminde kullanılan metallerin yoğunlukları, ergime sıcaklıkları ve buharlaşma sıcaklıkları karşılaştırılmaktadır.



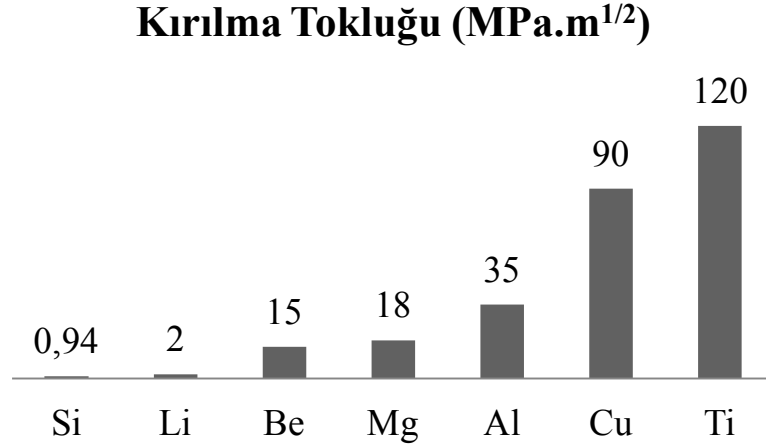
Şekil 1. 11. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin yoğunlukları



Şekil 1. 12. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin ergime sıcaklıkları



Şekil 1. 13. Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin buharlaştırma sıcaklıkları



Şekil 1. 14. *Seramik metal karma malzemelerin üretiminde kullanılan metallerin kırılma toklukları*

Şekil 1.11’ de görüldüğü üzere en düşük yoğunluğa sahip olan metaller Al, Mg, Si ve Li’ dir. Ancak, Mg metalinin buharlaşma sıcaklığı (Şekil 1.13) diğer metallere göre düşüktür ve bu nedenle üretim sürecinde sistemden uzaklaşabilir. Metal takviyesi genellikle seramik-metal karma malzemenin kırılma tokluğunu iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Si metali Al’ ye oranla daha hafif olmasına rağmen (Şekil 1.11) kırılma tokluğu Al’ nin ve hatta birçok seramik malzemenin kırılma tokluğundan bile daha düşüktür. Bu nedenle Al metali seramik metal karma malzeme üretiminde en çok tercih edilen metaldir.

Seramik metal karma malzeme, Al metali veya Al alaşımı gözenekli seramik bünye içerisine basınçsız sızdırma yöntemi ile sızdırılarak üretilmektedir. SiC - Al sisteminde karşılaşılan başlıca sorunlar şunlardır:

- SiC’ nin ergimiş Al tarafından yeterince ıslatılamaması
- SiC - Al arayüzeyinde istenmeyen tepkimelerin oluşması (Al₄C₃ evresinin oluşması vb.)
- Kalıntı gözeneklerin varlığı.

Tam yoğunluğa ulaşılmadan önce seramik ve metal evreleri arasında oluşan kimyasal tepkimeler, yoğunlaşma için gerekli olan metalin tepkimeye girerek yeni evreler oluşturması nedeniyle istenmemektedir. Bu durumda, üretilen seramik-metal karma malzemede hedeflenen oranın üzerinde kalıntı gözenek bulunmaktadır.

Arslan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, SiC - Al sistemine B₄C katkısı yapılarak SiC' nin ergimiş Al tarafından ıslatılması geliştirilmek istenmiştir. B₄C başlangıç tozlarına 1370°C' de 2 saat pasifleştirme işlemi yapılmış ve akabinde eksenel değirmende SiC ve B₄C tozları alkol ortamında karıştırılmıştır. SiC - B₄C tozlarına polietilen glikol (PEG) bağlayıcı olarak eklendikten sonra toz karışımı tek yönlü pres ile 100 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. 7075 Al alaşımı basınçsız sızdırma yöntemiyle Ar gaz ortamında 935 - 1420°C sıcaklık aralığında sızdırılarak SiC-B₄C-Al karma malzeme üretilmiştir. Metal sızdırılan ve en az % 10 B₄C içeren numuneler 1050°C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Bu numunelerde ağırlıkça % 1,5' ten daha az oranda açık gözenek bulunduğu raporlanmıştır. Yekpare SiC numune ise 1420°C' de kısmen metal sızdırılabilmektedir [14].

Aguilar-Martinez ve ark. 2003 yılında, gözenekli SiC bünyeye Al-Mg-Si alaşımının sızdırılmasını etkileyen etmenler üzerine çalışmışlardır. Çalışmada kullanılacak SiC tozları Acheson süreci ile üretilmiş, elektrodun merkezinde yüksek saflıkta yaş SiC (GC - SiC) ve dış tabakada ise siyah SiC (C - SiC) elde edilmiştir. Siyah SiC tozu içerisinde tepkimeye girmemiş SiO₂ ve C bulunmaktadır. Yapılan çalışmada SiC tane boyutu, SiC örüt tipi ve Al alaşımı içerisindeki Mg miktarı ana değişkenler olarak alınmıştır. 20 ve 75 µm tane boyutuna sahip SiC tozları kullanılmıştır. Hazırlanan seramik ön yapı argon gaz ortamında 15°/dk ısıtma hızıyla 1150°C' ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta sıvı Al' nin SiC yi ıslatması sonucu argon gaz ortamı azot gaz ortamı ile değiştirilip, ortam 60 dakika boyunca korunmuştur. Çalışma sonucunda sızdırma derecesine en çok etki eden etmenin SiC tane boyutu, daha sonra ise alaşım içindeki Mg miktarı olduğu görülmüştür. Sızdırma derecesi en yüksek olan numunenin, ağırlıkça % 6 Mg içeren alaşımın ve 20 µm tane boyutuna sahip yüksek saflıktaki yaş SiC (GC - SiC) tipinin kullanıldığı numune olduğu belirlenmiştir [15].

Zhang ve arkadaşları 2010 yılında yüksek SiC içerikli SiC - Al kompozit malzemesini üretmişlerdir. Ortalama tane boyutu, sırasıyla 2 ve 0,5 µm olan Al ve SiC tozları kullanılmıştır. Zhao - Hui Zhang ve arkadaşları ilk olarak başlangıç tozlarını ağırlıkça % 20 Al ve % 80 SiC olacak şekilde etanol içerisinde 300devir/dk' da 2 saat süreyle eksenel değirmende karıştırmışlardır. Hazırlanan karışımı vakum buharlaştırıcısında kurutmuşlardır. Elde edilen toz karışımını, dış ve iç çapı sırasıyla 80 ve 40 mm olan grafit kalıp içerisinde, 50 MPa' da 1500, 1600, 1700 ve 1800°C

sıcaklıklarda 5 dk. bekletmek suretiyle SPS yöntemiyle sinterlemişlerdir. Sinterleme sıcaklığı 1500°C' den 1800°C' ye artırıldığında bağıl yoğunluğun da % 68,6' dan % 99,6' ya çıktığı gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça SiC ve Al arasında tepkime meydana gelmekte ve Al₄C₃ ara bileşiği oluşmaktadır. 1700°C' nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında yapılan evre analizi sonucunda Al₄C₃' ün hacim kesri azalırken, 1800°C' de Al' nin belirgin bir şekilde buharlaştığı gözlenmiştir [16].

Alanyazındaki çalışmalar ışığında, basınçsız sızdırma sırasında SiC - Al sisteminde görülen sorunları engellemek ya da azaltmak amacıyla, bu çalışmada seramik metal karma malzeme üretim sürecinde metal takviyesinin gözenekli seramik altlığa basınçsız sızdırma yöntemi ile blok şeklinde sızdırılması yerine başlangıç seramik tozlarına toz şeklinde ilave edilerek SPS yöntemiyle tek basamakta üretimi gerçekleştirilmiştir.

1.5 Fonksiyonel Aşamalı Malzeme

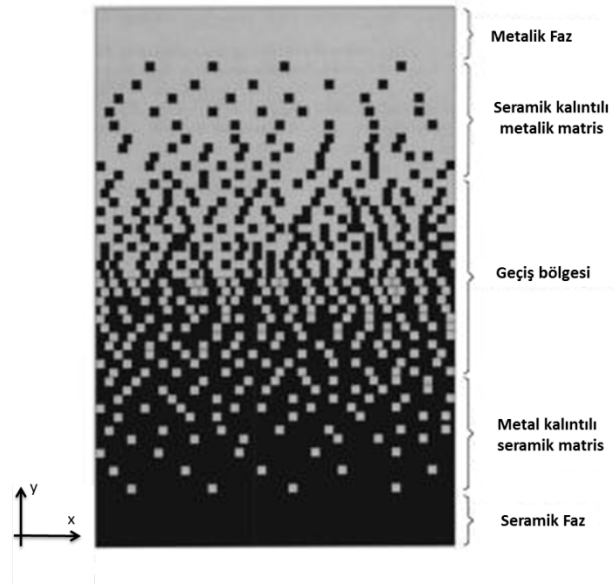
Fonksiyonel aşamalı malzeme (FAM) kavramı, 1984 yılında Japonya' daki Sendai bölgesindeki malzeme bilimcileri tarafından ısı bariyer malzemelerinin hazırlanması için önerilmiştir. FAM' lar mikroskobik olarak homojen olmayan karaktere sahip karma malzemelerdir. İçyapılarındaki sürekli değişiklikler FAM' ları geleneksel karma malzemelerden ayırır [17].

Fonksiyonel aşamalı malzemeler kompozisyon veya yapının kontrol edildiği karma malzemelerdir. Fonksiyonel aşamalı malzeme kullanımının temel üstünlükleri;

- i. Kritik bölgelerdeki ısıl gerilmelerin azaltılması
- ii. Arayüzlerdeki keskin gerilme geçişlerinin azaltılması
- iii. Gerilme yoğunluğu çarpanının azaltılması
- iv. Arayüz bağ mukavemetinin artırılmasıdır.

FAM' lar kalınlığına göre 3 çeşide ayrılır. FAM filmler ince aşamalı kaplamalardır (10^{-6} - 10^{-4} m). Arayüz FAM' lar (10^{-4} - 10^{-3} m) iki farklı malzemenin bağlanmasında kullanılan filmlerdir. Kitle FAM' ları ise büyük aşamalı arakesite (10^{-2} - 10^{-1} m) sahiptir. Ayrıca her bileşen fazı büyük bir hacme sahiptir. Kitle FAM' ları için üretim yöntemleri, toz metalurjisi süreçleri, döküm süreçleri ve ısıl/kimyasal süreçler olarak gruplandırılır [18]. SiC-TiB₂-Al FAM karma malzemesi, Kitle FAM' ları grubuna ait olup toz metalurjisi süreçleri ile tabakalı toz plakaları

şeklinde kompozisyonun kontrol edilmesi ile üretilmiştir. Şekil 1.10’ da fonksiyonel aşamalı bir malzemeye ait tasarım örneği yer almaktadır.



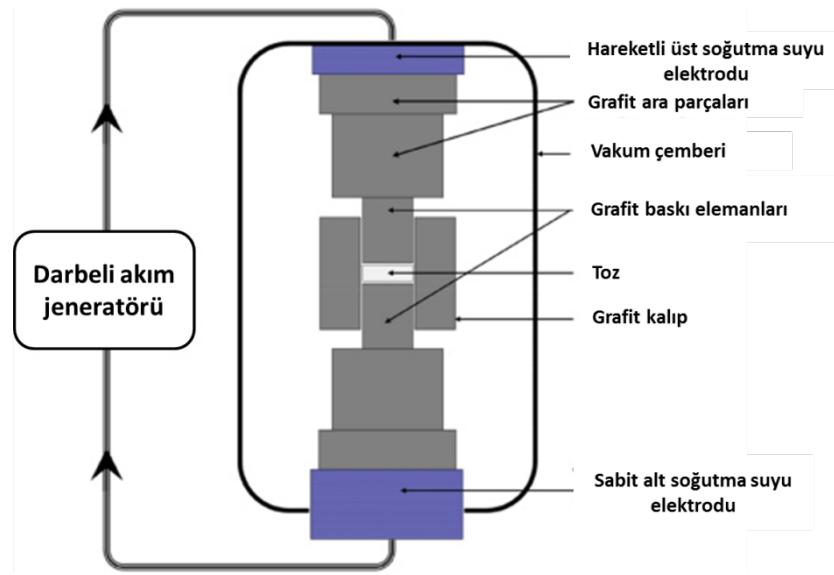
Şekil 1. 15. Fonksiyonel aşamalı seramik – metal malzeme [19]

Fonksiyonel aşamalı malzemeler, yapı ve/veya kompozisyon içinde üç boyutlu aşama içeren malzemelerdir. FAM’ lar çeşitli ve bazen görünüşte çelişkili özellikler gerektiği zaman, aşınmaya dayanıklı kaplamalarda yüksek sertlik ve yüksek tokluk istendiğinde daha yararlıdır [20].

1.6 Spark Plasma Sinterleme Yöntemi

Spark plazma sinterleme (SPS), yeni geliştirilen bir süreç ve sentez yöntemidir. Toz parçacıkları arasındaki aralıkları elektrik enerjisi ile şarj ederek ve kısa süreli yüksek sıcaklık kıvılcım (sprark) plazmasını etkili bir şekilde uygulayarak düşük sıcaklıklar ve kısa sürelerde sinterlenmeyi mümkün kılar. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezine (SHS) ve mikrodalga sinterlemesine benzer şekilde, tozun içinden kendiliğinden ısınma eyleminin kullanıldığı hızlı bir sinterleme yöntemi olarak kabul edilir. SPS sistemi, HP, HIP veya atmosferik fırınlar gibi geleneksel yöntemlere göre kullanım kolaylığı, sinterleme enerjisinin hassas kontrolü ve yüksek sinterleme hızı, yüksek tekrarlanabilirlik, güvenlik ve güvenilirlik dahil olmak üzere birçok üstünlük sunar.

SPS, aç – kapa doğrudan akım (DC) vuruşları ile kalıp ve içerisindeki eşeksenli sıkıştırılmış tozun doğrudan ısıtılmasıyla yüksek ısı verimlilikte sinterlenmeyi sağlamaktadır. Aç – kapa DC vuruşları taneler arasında spark plazma, spark darbe basıncı, joule ısı ve elektrik alan yayılım (difüzyon) etkisi yaratır. Bu nedenle SPS sürecinde toz parçacıkların yüzeyleri daha kolay etkin hale gelir ve safsızlıklardan arındırılır. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı sağlanması nedeniyle geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürelerde yüksek kalitede sinterlenmiş bünne elde edilir [21].



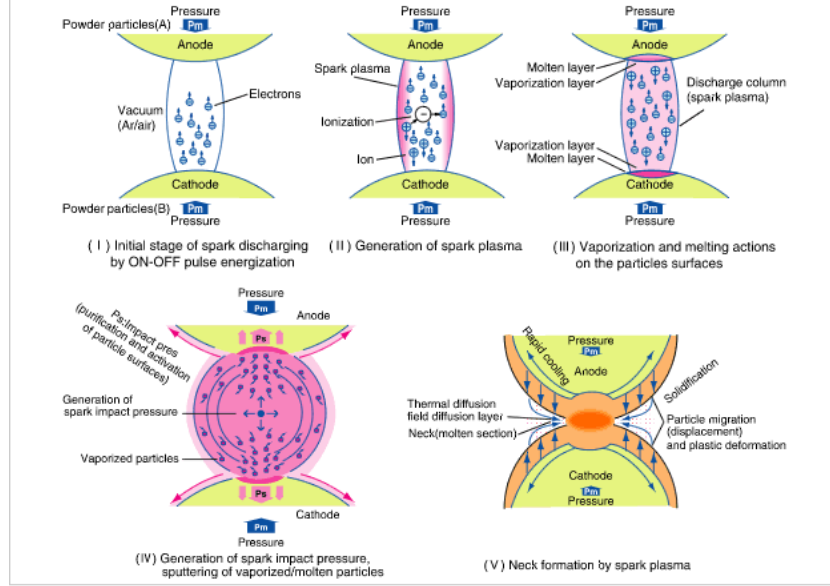
Şekil 1. 16. Kıvılcım plazma sinterlemenin şematik gösterimi[22]

Homojen sinterleme davranışı için numune içindeki sıcaklık farklılıklarının (gradyanlarının) asgari seviyede olması gerekir. Numune içindeki sıcaklık farklılıklarını belirleyen ana etmenler ise malzemenin elektriksel iletkenliği, kalıp duvar kalınlığı, grafit kalıp ve baskı elemanları ile numune arasındaki doğrudan teması önlemek için kullanılan ve tüm parçalar arasındaki elektriksel teması sağlayan grafit kağıtların varlığıdır.

Kıvılcım boşalması bir aralıkta veya taneler arasındaki temas noktasında ortaya çıktığında, anlık olarak birkaç ila on binlerce °C olan bir lokal yüksek sıcaklık durumu (boşaltma sütunu) üretilir. Bu durum, SPS sürecinde tanelerin yüzeyinde buharlaşmaya ve erimeye neden olur ve taneler arasındaki temas alanı etrafında " boyunlar " oluşur

[23]. Şekil 1.16’ da kıvılcım plazma ile boyun oluşumunun temel oluşbiçimi (mekanizması) gösterilmiştir.

SPS süreci çeşitli tiplerdeki tozların sinterlenmesini sağlar. Çizelge 1.3’ te SPS süreci için uygun malzemeler yer almaktadır.



Şekil 1. 17. SPS sürecinde boyun oluşumu oluşbiçimi

Çizelge 1. 3. SPS süreci için uygun malzemeler [21]

Sınıflandırma		SPS prosesi için malzemeler
Metaller		Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be
Seramikler	Oksitler	Al ₂ O ₃ , Müllit, ZrO ₂ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂
	Karbürler	SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Nitratlar	Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
	Borürler	TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂
	Florürler	LiF, CaF ₂ , MgF ₂
Sermetler		Si ₃ N ₄ + Ni, Al ₂ O ₃ + Ni, ZrO ₂ + Ni, Al ₂ O ₃ + TiC, SUS + ZrO ₂ , BN + Fe, WC + Co + Fe
İntermetalik Bileşikler		TAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuSO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇

2. FONKSİYONEL AŞAMALI $\text{SiC-TiB}_2\text{-Al}$ (FAM1) KOMPOZİT MALZEMESİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNE TiB_2 KATKISININ ETKİSİ

2.1 Alanyazın

P.Lü ve arkadaşları (2009) $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ seramik-metal karma malzemesini üretmişlerdir. Başlangıç tozu olarak $\text{B}_4\text{C} - \text{TiO}_2$ tozlarını kullanarak TiB_2 ' nin in-situ olarak oluşmasını sağlayarak $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ ön yapısını (preform) elde etmişlerdir. Elde edilen $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ön yapısına basınçsız sızdırma yöntemi ile Al alaşımını sızdırmışlardır. Daha sonra yekpare B_4C ön yapısına 906, 1009 ve 1169 K (633, 736 ve 896°C) sıcaklıklarda ve $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ön yapılarına 906 ve 1174 K (633 ve 901°C) sıcaklıklarda toz Al alaşımı sızdırılmıştır. Bileşenler arasındaki tepkimeler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. TiB_2 katkısının seramik-metal karma malzemesinin yapısına etkisinin araştırılması sonucunda Al_3BC ara fazının TiB_2 katkılı karma malzemede daha yüksek sıcaklıklarda oluştuğu belirlenmiştir. TiB_2 katkısının Al ve B_4C arasındaki tepkime sıcaklığını daha yükseklerle taşıdığı ve tepkime oluşumunu hafiflettiği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada TiB_2 katkısının seramik-metal karma malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir [24].

Prof.Dr. Gürsoy Arslan' ın yürütücüsü olduğu ' Fonksiyonel Aşamalı $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ Seramik-Metal Karma Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu ' başlıklı (214M383 numaralı) Tübitak 1002 Projesi kapsamında $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ seramik-metal karma malzemesi fonksiyonel aşamalı olarak tasarlanıp üretilmiştir. Yapılan bu çalışmada, FAM yaklaşımıyla üretilen karma malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin mümkün olduğunca korunarak, Al takviyesiyle karma malzemenin kırılma tokluğunun, TiB_2 takviyesiyle ise karma malzemenin basma mukavemetinin arttırıldığı gözlenmiştir. FAM yaklaşımıyla tasarlanan $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}$ karma malzemesinin tabaka bileşimleri Şekil 2.1' de verilmiştir.

% 90 B_4C + % 10 TiB_2	% 85 B_4C + % 15 TiB_2
% 80 B_4C + % 20 TiB_2	% 80 B_4C + % 20 TiB_2
% 70 B_4C + % 30 TiB_2	% 75 B_4C + % 25 TiB_2
% 60 B_4C + % 40 TiB_2	% 70 B_4C + % 30 TiB_2

Şekil 2. 1. $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2 - \text{Al}$ kompozit malzemesine ait tabaka bileşimleri

Fonksiyonel aşamalı tasarlanan B_4C - TiB_2 -Al karma malzemesinin üretimi, B_4C - TiB_2 toz karışımının 300 dev / dk' da 60 dk süreyle isopropil alkol ortamında eksenel değirmende karıştırılması ve döner buharlaştırıcıda kurutulması ile elde edilen tozun pelet olarak basıldıktan sonra soğuk eşbasıncılı pres yöntemi ile seramik bünyelerin oluşturulması şeklinde olmuştur. Daha sonra oluşturulan seramik bünyelere $1300^{\circ}C$ ' de 1 saat basınçsız sızdırma yöntemi ile Al - 12Si (Etial 140 – AlSi12CuFe / LM6 / AS13) alaşımının sızdırılması sonucu fonksiyonel aşamalı B_4C - TiB_2 -Al seramik-metal karma malzemesi üretilmiştir.

Kaytaz (2016) yüksek lisans tezi kapsamında, fonksiyonel aşamalı B_4C - TiB_2 -Al seramik metal karma malzemesini üretmiştir. Başlangıç aşamasında ağırlıkça % 0 -30 arasında TiB_2 katkısıyla hazırlanan B_4C - TiB_2 kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar TiB_2 miktarına göre fonksiyonel aşamalı (FAM) olarak tasarlanmıştır. Tasarlanan FAM' lar SPS yöntemiyle $1700^{\circ}C$ ' de 5 dk süreyle kısmen sinterlenmiştir. Kısmen sinterlenen FAM önyapılarına $1200^{\circ}C$ ' de 10 dk süreyle Al - 12Si alaşımı basınçsız sızdırma yöntemiyle sızdırılmıştır. Yapılan bu tez çalışması sonucunda TiB_2 ' nin B_4C 'nin sinterlenmesine ve üretilen seramik metal karma malzemesinin sertliğine olumlu yönde katkı sağladığı görülmüştür [25].

Alanyazın taraması sonucunda SiC- TiB_2 -Al karma FAM üretimine ve bu üretim sürecinde SPS yönteminin tek basamakta kullanımına yönelik bir çalışmanın yer almadığı görülmüştür. SiC, TiB_2 gibi kuvvetli kovalent bağlı seramiklerin sinterlenmesi için ya sinterleme ilaveleri ya da yüksek sıcaklık ve yüksek basınç uygulamalarına ihtiyaç duyulmaktadır [26, 27]. Bu nedenle SPS yöntemi ile diğer yöntemlere (sıcak presleme, soğuk izotatik presleme gibi) kıyasla daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Bu sayede içyapı içerisinde tane büyümesi ve bileşenler arası istenmeyen tepkimeler kontrol altında tutulabilmektedir. SPS yöntemi ile üretilen SiC- TiB_2 -Al karma FAM üretiminde yer alan sıcaklık, süre, basınç, kompozisyon gibi etmenlerin incelenmesi ile bu alandaki bilgi birikimine katkı yapılması hedeflenmiştir.

2.2 Amaç ve Hipotez

2.2.1 Amaç

Yapılan çalışmada SiC-TiB₂-Al karma malzemelerin fonksiyonel aşamalı olarak tasarlanıp SPS yöntemiyle sinterlenmesinin amacı, sürekli ağ yapıya sahip seramik-metal karma malzemelerin üretilmesidir. Üretilecek karma malzemenin;

- kitlesel yoğunluk değerinin % 99 ve üzerinde olması,
- sertlik değerinin 1000 Hv ve üzerinde olması,
- basma mukavemetinin 1500 MPa ve üzerinde olması,
- TiB₂ katkısı ile karma FAM' ların mekanik özelliklerinin (sertlik, kırılma tokluğu, basma mukavemeti) ön tabakadan arka tabakaya doğru tedricen değişmesi hedeflenmiştir.

Ayrıca, sinterlenme şartlarının belirlenmesi sonucunda FAM tasarımında TiB₂ miktarı ile karma malzemenin yoğunluk ile içyapı değişimi arasındaki ilişkinin açıklanması amaçlanmıştır.

2.2.2 Hipotez

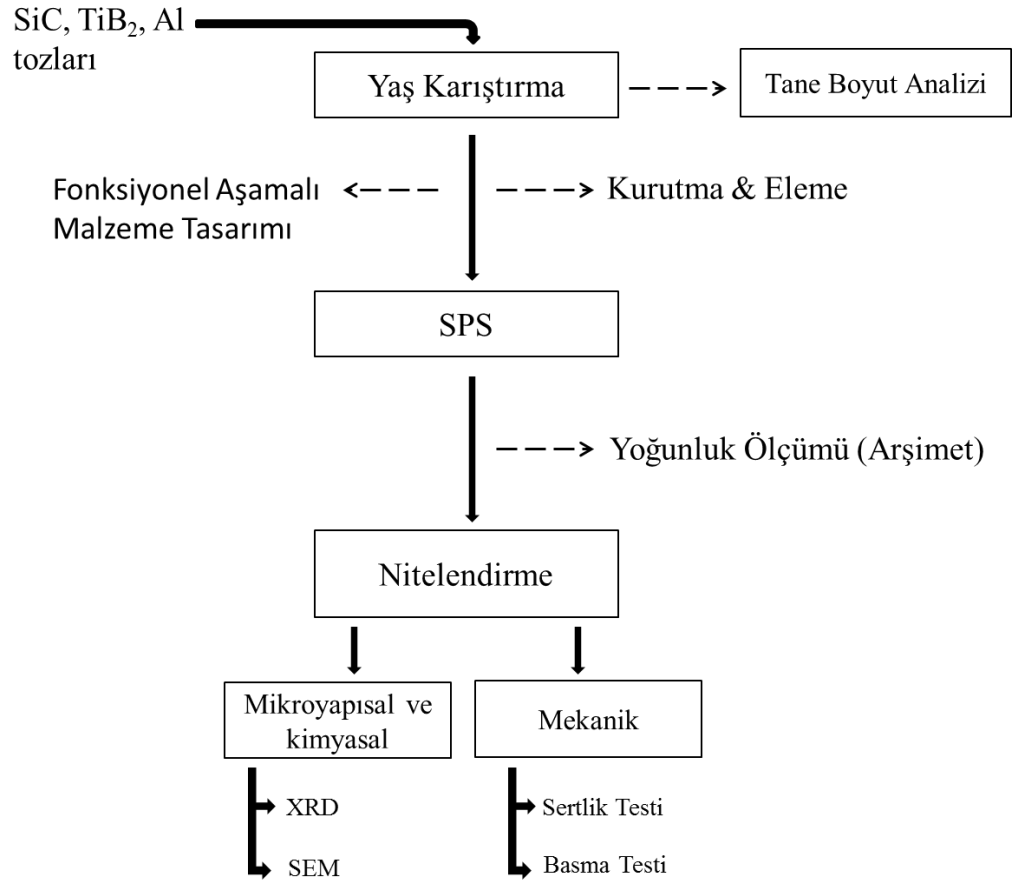
Ağırlıkça sabit Al oranında, artan TiB₂ miktarı ile FAM' ların mekanik özellikleri (sertlik, basma mukavemeti, kırılma tokluğu) arka yüzeyden ön yüzeye doğru tedricen artmaktadır .

2.3 Yöntem

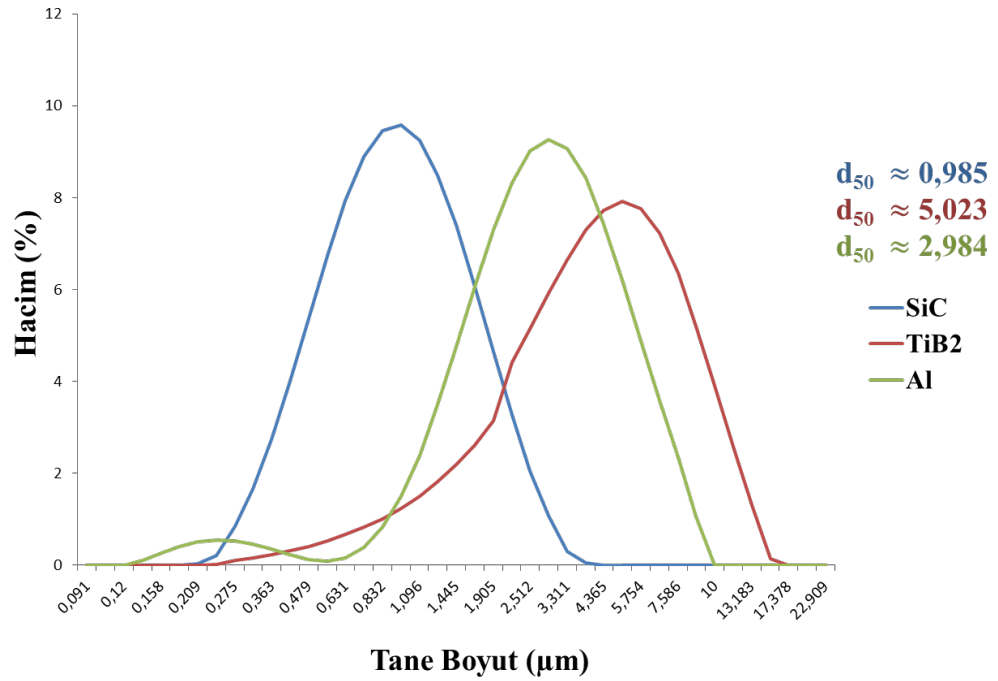
Bu bölümde izlenecek yöntemin akış şeması Şekil 2.2' de verilmiştir.

Bu süreçte, tasarlanan SiC-TiB₂-Al toz bileşimleri yaş karıştırma yöntemiyle izopropil alkol ortamında, 6 mm çapında küresel Si₃N₄ bilyeler kullanılarak Fritsch marka Pulverisette 6 model eksenel değirmende 300 dev / dk' da 60 dk karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 55 °C' de kurutularak, izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır.

Başlangıç seramik tozları olarak Alfa Aesar firmasına ait SiC ($d_{50} \approx 0,985 \mu\text{m}$), H. C. Starck firmasına ait Grade D TiB₂ ($d_{50} \approx 5 \mu\text{m}$) ve Al ($d_{50} \approx 3 \mu\text{m}$) tozları kullanılmıştır. Başlangıç tozları için yapılan tane boyut analizi Şekil 2.3' te verilmiştir.



Şekil 2. 2. Çalışmada izlenecek yöntemin akış şeması



Şekil 2. 3. Başlangıç tozlarının tane boyut analizi

Hazırlanan toz bileşimleri Çizelge 2.1’ de verilmektedir.

Çizelge 2. 1. *Hazırlanan toz bileşimleri*

SiC (ağırlıkça %)	TiB₂ (ağırlıkça %)	Al (ağırlıkça %)	Kısaltma
80	0	20	STA1
75	5	20	STA2
70	10	20	STA3
65	15	20	STA4
60	20	20	STA5
55	25	20	STA6
50	30	20	STA7

2.3.1 Tane boyut analizi

Farklı tane boyutlarına sahip SiC, TiB₂ ve Al tozlarının farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan bileşimlerin tane boyut dağılımı, Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak lazer kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

2.3.2 Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi

Sinterleme sıcaklığını belirlemek üzere STA1 1500-1800°C sıcaklık aralığında 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenmiştir. STA1’in en yüksek kitlesel yoğunluğa ulaştığı sıcaklık olan 1800°C’ de STA7 sinterlenmiştir.

2.3.3 Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı

SiC-TiB₂-Al seramik - metal karma malzeme sistemlerinin üretiminde kullanılacak olan FAM tasarımları, seramik miktarı ağırlıkça % 80 ve metal miktarı ağırlıkça % 20’ de sabit olacak şekilde kompozisyona bağlı olarak tasarlanmıştır. FAM tasarımında, tabaka bileşimlerinin ısı genleşme katsayı uyumluluğu da dikkate alınmıştır.

2.3.4 Yoğunluk ölçümü

SPS yöntemiyle sinterlenen numunelerin Archimedes’ in suya daldırma prensibiyle, ASTM C373 - 88 standardı uygulanarak belirlenmiştir [28]. Standarda göre, üretilen numunelerin kuru ağırlıkları alındıktan sonra saf su içerisinde 5 saat süreyle kaynatılmaları ve bunun sonucunda askıdaki ve yaş ağırlıklarının ölçülmesi

gerekmektedir. Dış hacim (V), açık gözenek (V_{OP}), kapalı gözenek (V_{IP}), görünür gözenek (P), su emme (A) ve yığınsal yoğunluk (B) değerleri,

$$V = M - S \quad (2.1)$$

$$V_{OP} = M - D \quad (2.2)$$

$$V_{IP} = D - S \quad (2.3)$$

$$P = [(M - D) / V] \times 100 \quad (2.4)$$

$$A = [(M - D) / D] \times 100 \quad (2.5)$$

$$B = D / V \quad (2.6)$$

Eşitlikleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu eşitliklerde yaş ağırlık, M, askıda ağırlık, S, kuru ağırlık, D, harfleri ile gösterilmiştir.

2.3.5 Mikroyapısal ve kimyasal nitelendirme

Üretilen numunelerin içyapı incelemeleri ZEISS SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskopuyla ve/veya optik mikroskop ile yapılmıştır. Üretilen numunelerin evre analizi X-ışını kırınım cihazı Rigaku–Miniflex (XRD) kullanılarak yapılmıştır.

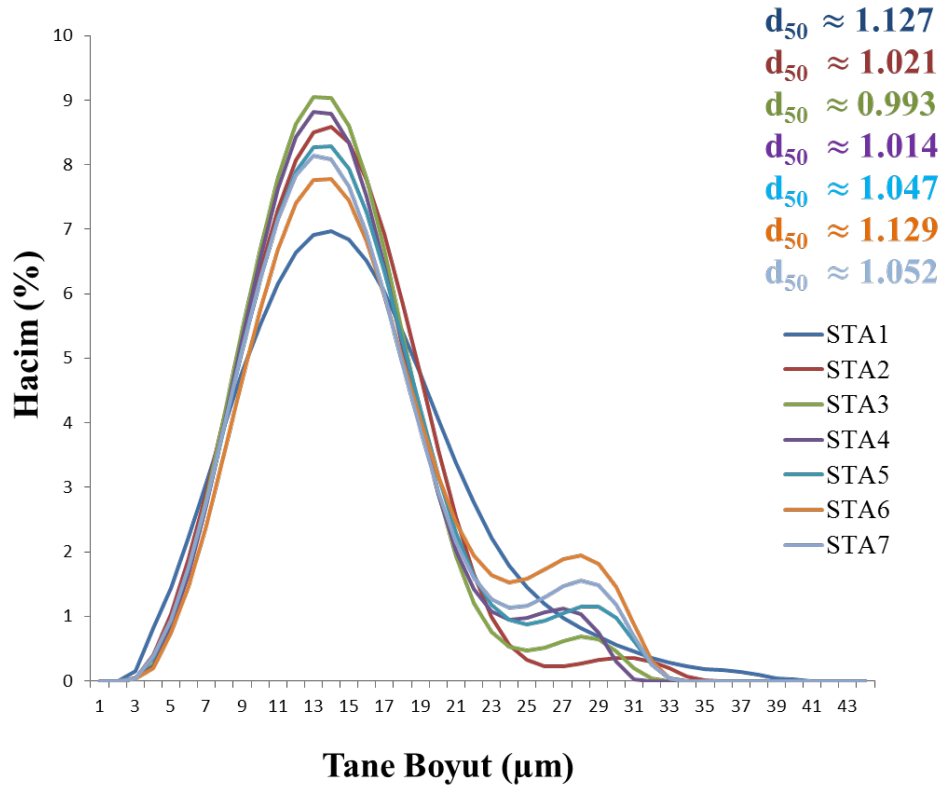
2.3.6 Mekanik nitelendirme

Sertlik ölçümleri, üretilen karma malzemeler sıcak ve/veya soğuk kalıplama yöntemiyle kalıba alınıp yüzey parlatma işlemi uygulandıktan sonra Emcotest mikrosertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Kırılma tokluğu ölçümleri sertlik ölçümünde kullanılan sertlik ucunun numunenin yüzeyinde bıraktığı izlerdeki çatlakların uzunluklarının ölçülmesi sonucu hesaplanmıştır. Basma testi için Instron marka çekme - basma test cihazı kullanılmıştır.

2.4 Bulgular

2.4.1 Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi

Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi Şekil 2.4’ te verilmiştir. Yapılan tane boyut analizi sonucunda, hazırlanan toz bileşimlerine ait yığınların çift doruklu ve geniş bir dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir.

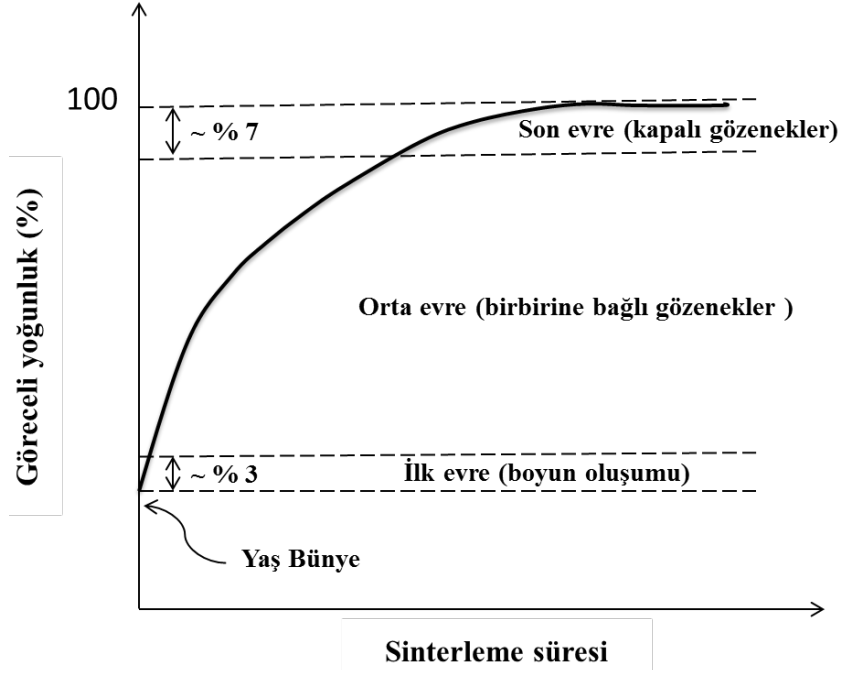


Şekil 2. 4. Toz bileşimlerinin tane boyut analizi

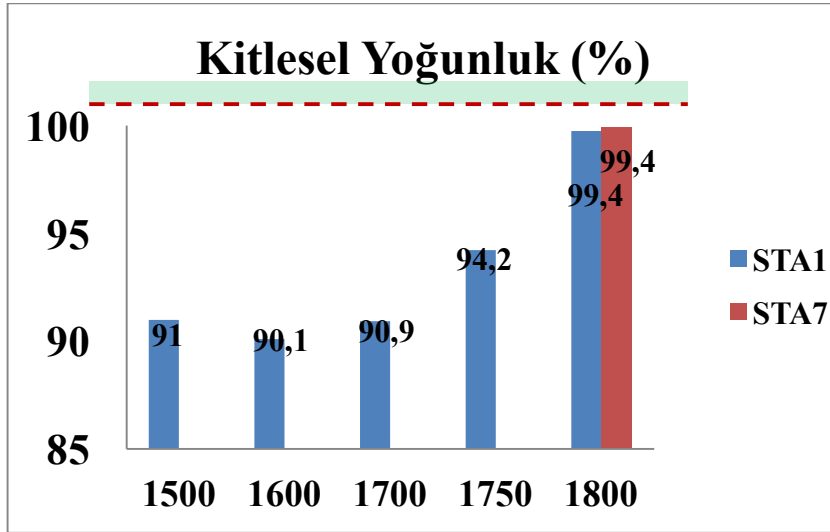
2.4.2 Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi

Sinterleme sıcaklığını belirlemek üzere STA1 toz bileşimi 1500-1800°C sıcaklık aralığında ve STA7 toz bileşimi ise 1800°C’ de 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenmiştir.

Sinterleme sırasında yoğunlaşmanın en çok görüldüğü evre orta evredir (Şekil 2.5). Bu evrede x-ışını yoğunluğunun yaklaşık % 92-93’ üne ulaşılır ve evre sona erer. STA1’in sinterlenmesi sırasında (Şekil 2.6), 1700°C sıcaklıkta elde edilen kitlesel yoğunluk % 90,9’ dur ve orta evrenin sona ermediğini göstermektedir. Sinterleme sıcaklığının 50°C artması sonucunda ise kitlesel yoğunluktaki artış % 3’tür. STA1 ve STA7’ nin 1800°C’ de sinterlendikten sonraki yoğunlukları % 99,4’ tür. Bu durum, yoğunlaşmanın tamamlandığını ve son evrede gözeneklerin kapanması ile nihai yoğunluğa ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 2. 5. Sinterleme evreleri



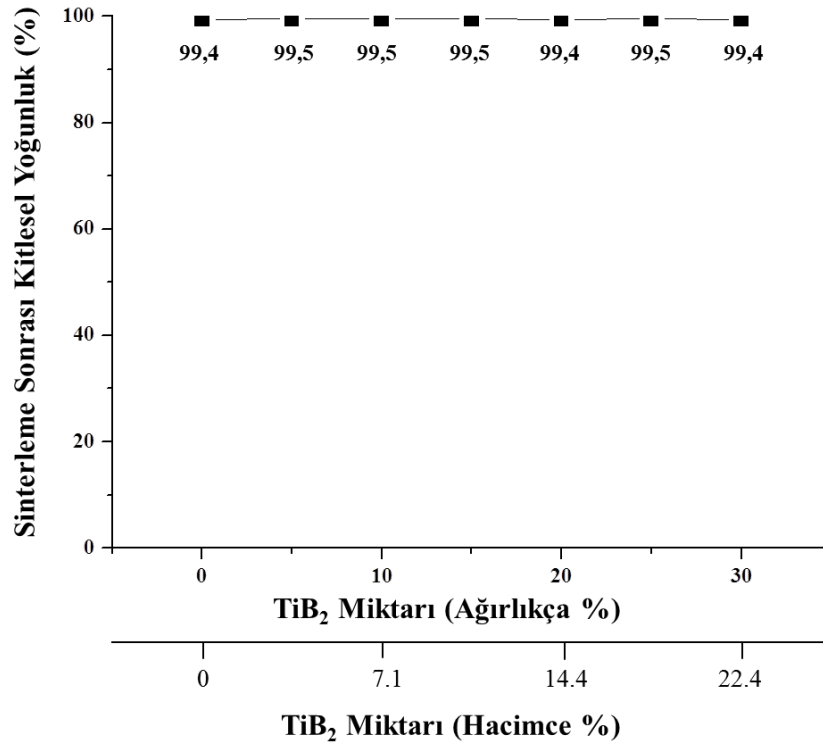
Şekil 2. 6. STA1 ve STA7' nin sinterleme sonrası kitlesel yoğunlukları

TiB₂ ve Al katkılarının SiC' nin sinterlenmesine etkileri Çizelge 2.2' de incelenmiştir. Referans numunesi olarak % 100 SiC 1800°C' de sinterlenmiştir. Ağırlıkça % 20' lik TiB₂ katkısı SiC' nin kitlesel yoğunluğunu % 14 oranında artırmıştır. Ağırlıkça % 20 Al katkısı ise SiC' nin kitlesel yoğunluğunu % 33 oranında artırmıştır.

Çizelge 2. 2. TiB_2 ve Al katkılarının SiC' nin sinterlenmesine ($1800^\circ C-5\text{ dk}-50\text{ MPa}$) etkisi

KOMPOZİSYON (Ağırlıkça %)			KİTLESEL YOĞUNLUK (%)
SiC	TiB_2	Al	
100	-	-	66,0
80	20	-	80,0
80	-	20	99,4
60	20	20	99,4
50	30	20	99,4

FAM tasarımı için hazırlanan tabaka bileşimleri $1800^\circ C$ ' de ayrı ayrı sinterlenmiştir. Sinterlenen tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunlukları Şekil 2.7' de verilmiştir. Sinterlenen tabaka bileşimlerinde gözenek miktarı % 1' in altındadır. FAM tasarımı yapılırken tabakalar arasındaki yoğunluk farkının minimum seviyede olması istenmektedir. Zırh malzemesinin istenen balistik başarımı sergileyebilmesi için, malzemenin %100 yoğun ve içyapısının homojen olması gerekir. Hedeflenen % 99 ve üzeri kitlesel yoğunluğa $1800^\circ C$ ' de ulaşıldığı esas alınarak sinterleme sıcaklığı $1800^\circ C$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 7. $1800^\circ C$ ' de sinterlenmiş tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunlukları

2.4.3 Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı

Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımında kullanılacak tabaka bileşimleri Çizelge 2.3’ de verilmiştir. FAM 1 tasarımında kullanılacak tabaka bileşimleri kurulan hipoteze uygun olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2. 3. *FAM 1 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin kompozisyonları*

FAM TASARIMI		KOMPOZİSYON (Ağırlıkça %)		
		SiC	TiB ₂	Al
FAM	1	80	0	20
	2	70	10	20
	3	60	20	20
	4	50	30	20

Fonksiyonel aşamalı malzeme üretiminde tabaka bileşimleri arasındaki ısı genleşme katsayısı uyumluluğu dikkate alınması gereken etmenlerden biridir. Kullanılan seramik ve metalik malzemeler arasındaki ısı genleşme katsayı farkı fazla olduğu zaman tabakalar arasında çatlak oluşması ve tabakaların birbirinden ayrılması söz konusu olabilir. Seramik ve metalik malzemelerin miktar ve ısı genleşme katsayıları kullanılarak FAM tabakalarının hesaplanan ısı genleşme katsayıları Çizelge 2.4’ te verilmiştir.

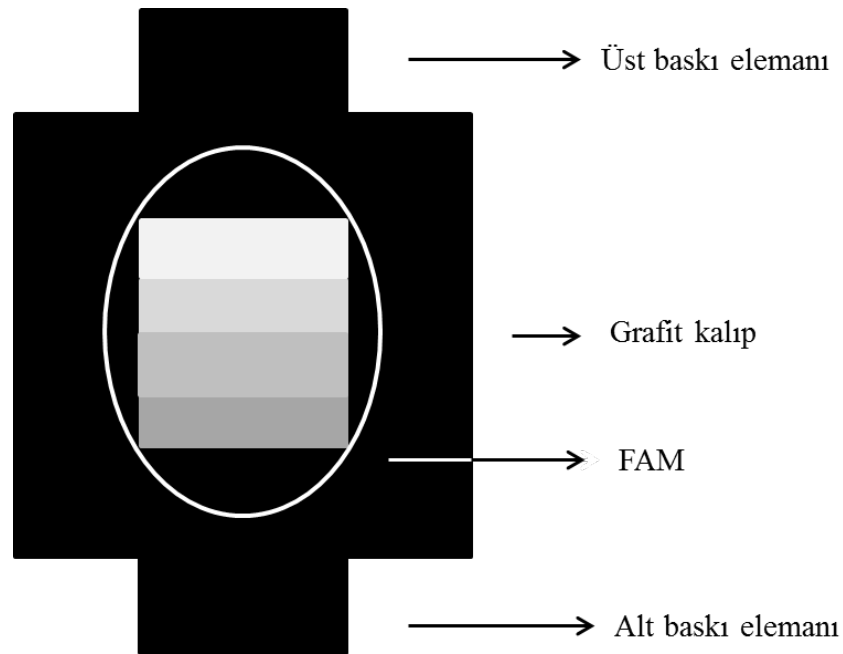
Çizelge 2. 4. *FAM 1 tabakalarının ısı genleşme katsayıları*

SiC-TiB ₂	SiC-TiB ₂	Al	Al	SiC-TiB ₂ -Al
Tabakalarının Isıl	Miktarı	Miktarı	Isıl Genleşme	FAM
Genleşme	(%)	(%)	Katsayısı (α)	Tabakalarının Isıl
Katsayıları (α)			($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Genleşme
($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)				Katsayısı (α)
				($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
4,096	80	20	23,1	7,9
4,394	80	20	23,1	8,1
4,692	80	20	23,1	8,3
4,99	80	20	23,1	8,6

FAM 1 tabakalarının hesaplanan ısı genleşme katsayılarına göre tabakalar arasındaki ısı genleşme katsayısı farkı ($\Delta\alpha$) 0,2 ile 0,3 arasında değişmekte olup % 4' ün altındadır. Bu hesaplamalara göre seçilen kompozisyonlar için tabakalar arasında çatlak oluşumu ve / veya tabakalaşma riski bulunmamaktadır.

2.4.4 FAM 1' in sinterlenmesi

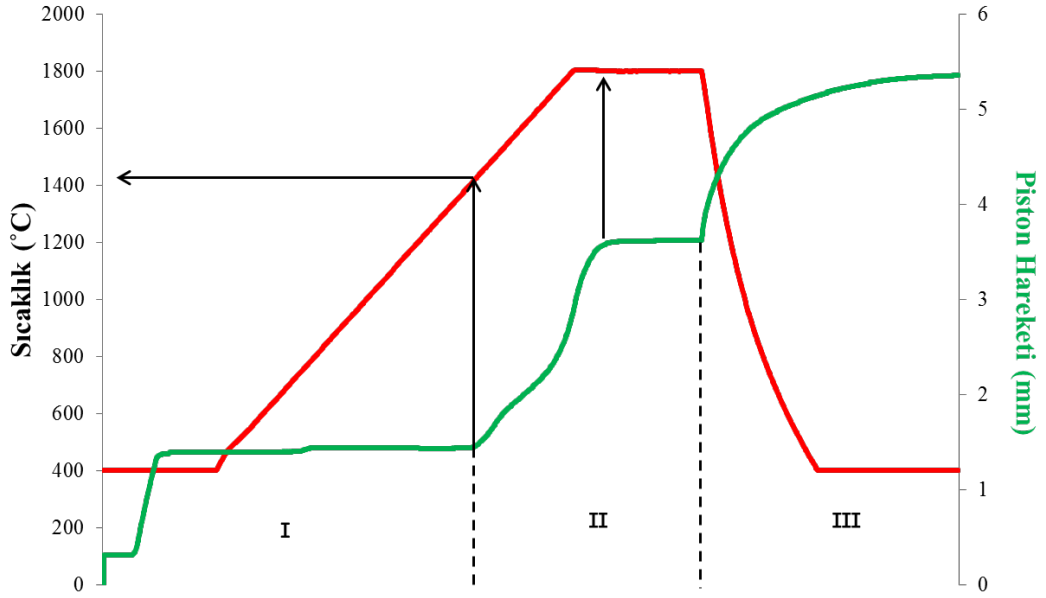
Spark plazma sinterleme yönteminde kullanılan grafit kalıp içerisindeki fonksiyonel aşamalı tabaka bileşimlerinin şekilsel gösterimi Şekil 2.8' de verilmiştir.



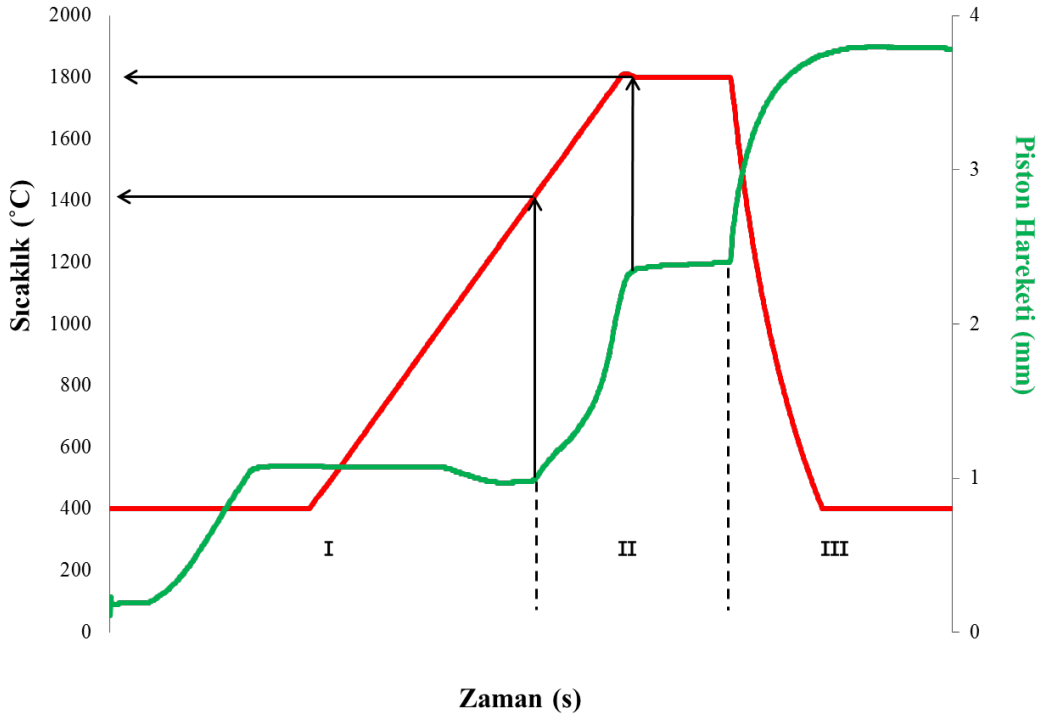
Şekil 2. 8. Fonksiyonel aşamalı tabaka bileşimlerinin grafit kalıp içerisindeki şekilsel gösterimi

1800°C' de 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen STA1, STA3, STA5, STA7 (Çizelge 2.1) ve fonksiyonel aşamalı SiC - TiB₂ - Al karma malzemesinin sinterleme grafikleri sırasıyla Şekil 2.9, Şekil 2.10, Şekil 2.11, Şekil 2.12 ve Şekil 2.13' te verilmiştir. Sinterleme grafikleri üç farklı bölgeye ayrılmaktadır. STA1' in sinterlenmesi sırasında ilk bölgede yaklaşık 660 ile 800°C arasında Al ergimeye başlamış ve bunun sonucunda 0,05 mm civarında bir büzülme gözlenmiştir. İkinci bölgede, yoğunlaşma yaklaşık 1400°C' de başlamış ve 1800°C' de sona ermiştir. Üçüncü bölgede, soğuma sırasında azami oranda büzülme (5,4 mm) meydana gelmiştir. STA3' ün sinterlenmesi sırasında birinci bölgede yaklaşık 1000°C' den 1400°C' ye

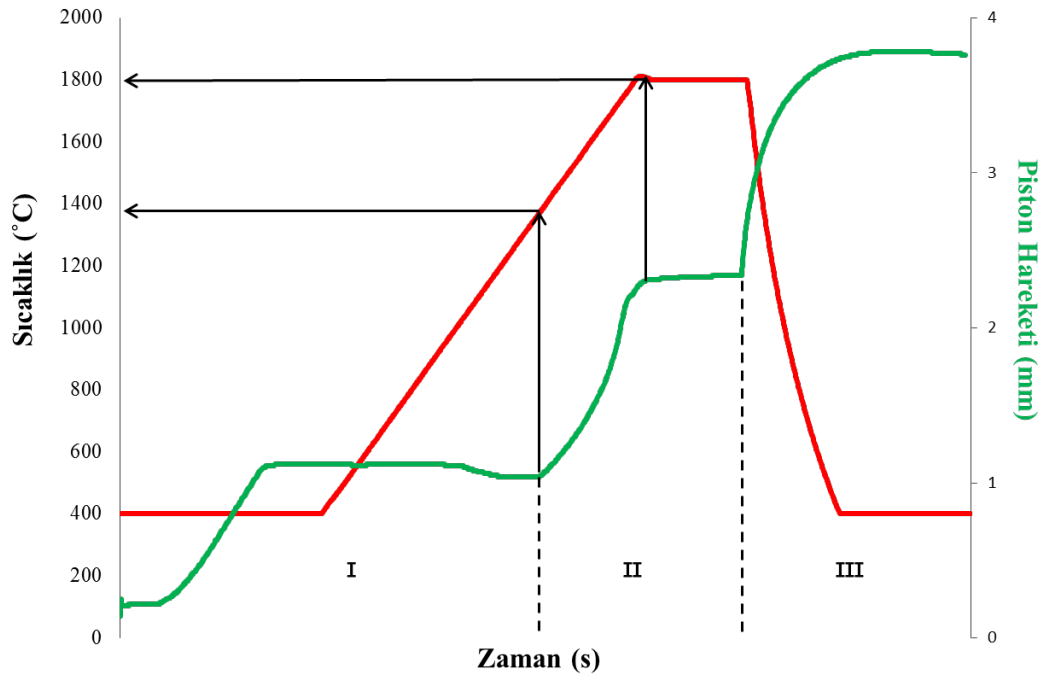
kadar genleşme gözlenmiştir. İkinci bölgede yoğunlaşma yaklaşık 1400°C’ de başlamış ve 1800°C’ de sona ermiştir. Şekil 2.10’ dan, üçüncü bölgede, soğuma sırasında meydana gelen azami büzülme değeri yaklaşık 3,78 mm olarak hesaplanmıştır.



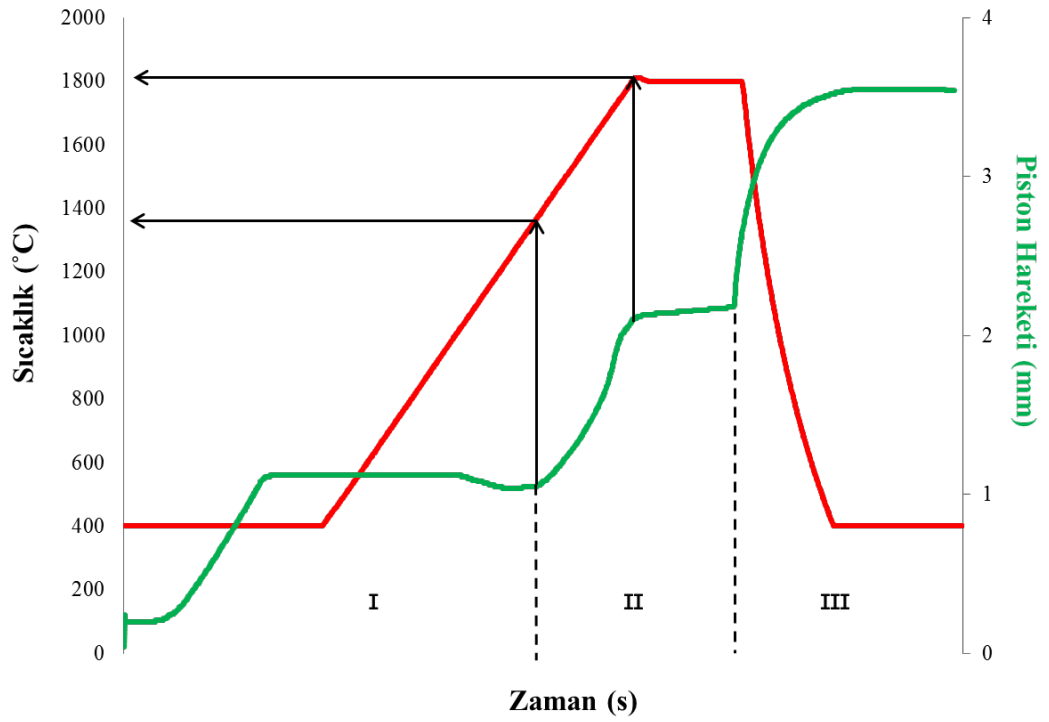
Şekil 2. 9. 1800°C’ de sinterlenen STA1’ in sinterleme grafiği



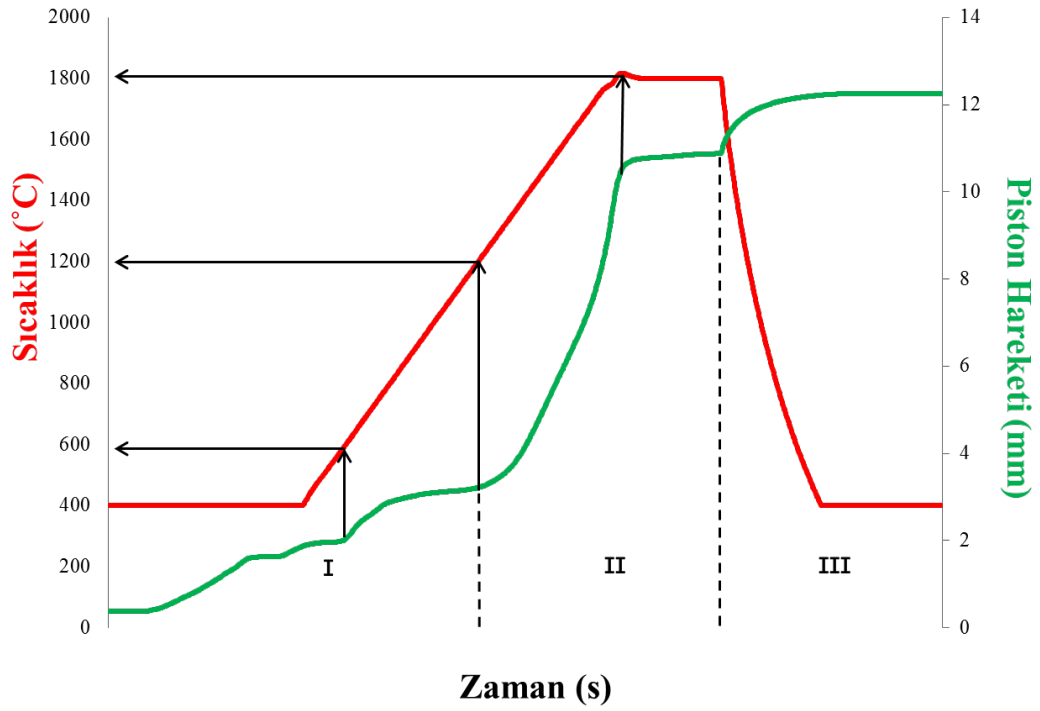
Şekil 2. 10. 1800°C’ de sinterlenen STA3’ ün sinterleme grafiği



Şekil 2. 11. 1800°C' de sinterlenen STA5' in sinterleme grafiği



Şekil 2. 12. 1800°C' de sinterlenen STA7' in sinterleme grafiği



Şekil 2. 13. 1800°C’ de sinterlenen fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin sinterleme grafiği

STA5’ in sinterlenmesi sırasında birinci bölgede yaklaşık 1000°C’ den 1400°C’ ye kadar genleşme gözlenmiştir. İkinci bölgede yoğunlaşma yaklaşık 1400°C’ de başlamış ve 1800°C’ de sona ermiştir. Şekil 2.11’ den, üçüncü bölgede soğuma sırasındaki azami büzülme oranı yaklaşık 3,8 mm olarak hesaplanmıştır. STA7’ nin sinterlenmesi sırasında birinci bölgede yaklaşık 1000°C’ den 1400°C’ ye kadar genleşme gözlenmiştir. İkinci bölgede yoğunlaşma yaklaşık 1400°C’ de başlamış ve 1800°C’ de sona ermiştir. Şekil 1.12’ den, üçüncü bölgede soğuma sırasındaki azami büzülme oranı 3,5 mm olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.13’ e göre, fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al (FAM 1) karma malzemesinde birinci bölgede sıcaklık yaklaşık 600°C’ den 1200°C’ ye artmış ve yaklaşık 1,3 mm oranında bir büzülme gerçekleşmiştir. İkinci bölgede ise yoğunlaşma yaklaşık 1250°C’ de başlamış ve 1800°C’ de sona ermiştir. İkinci bölge sonunda yaklaşık 10,6 mm’ lik bir büzülme gerçekleşmiştir. Üçüncü bölgede ise soğuma sırasında yaklaşık 2,3 mm’ lik bir büzülme daha meydana gelmiştir.

Al’un ergime sıcaklığı 660°C’dir ve sinterleme sırasında 1800°C’ ye çıkıldığı için bir miktar Al’nin buharlaşması beklenmelidir. Saf Al’ nin doymuş denge buhar basıncının sıcaklığa bağlı değişimi Clausius - Clapeyron denklemi ile hesaplanmıştır.

$$d\ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad d\ln P^0_{Al} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.7)$$

Burada, ΔH_v Al' nin buharlaşma entalpisini (284,439 J/mol), T_b Al' nin buharlaşma sıcaklığını (2743 K), ve P^0_{Al} Al' nin ilgili sıcaklıktaki denge buhar basıncıdır. SPS yönteminde sinterleme işleminin gerçekleştiği hazne içindeki vakum basıncı 2×10^{-2} bar' dır (0,02 atm). Bu hesaplamalara göre, seçilen sinterleme sıcaklığında (1800°C) bir miktar Al' nin buharlaşması gerekir ki bu bulguyu deneysel gözlemler de desteklemektedir.

Çizelge 2. 5. Farklı sinterleme sıcaklıklarında Al' nin buhar basıncı

T (°C)	P^0_{Al} (atm)
1500	$2,14 \times 10^{-3}$
1600	$6,05 \times 10^{-3}$
1700	0,0153
1750	0,0234
1800	0,0352

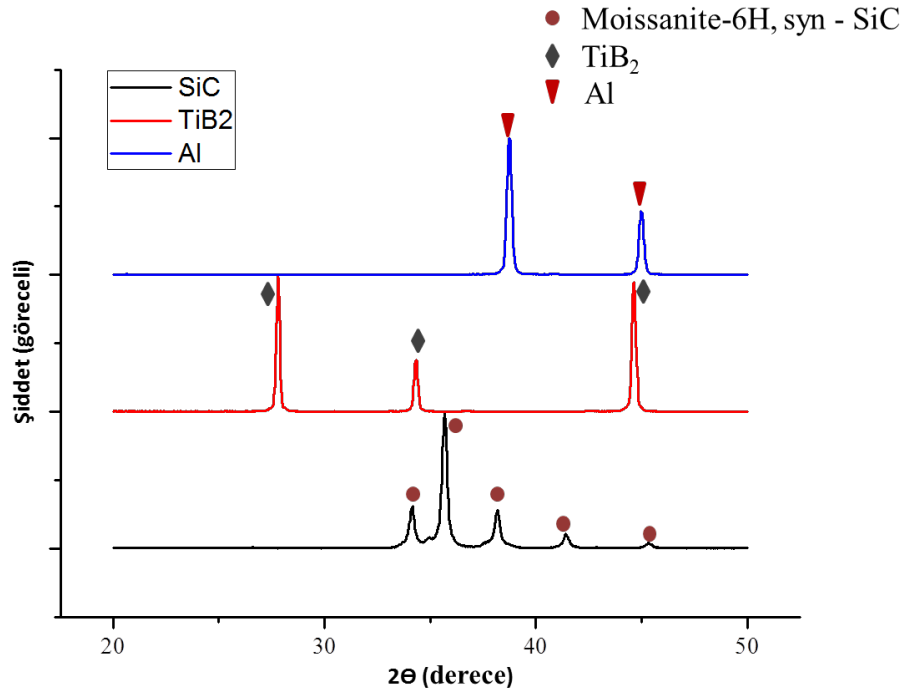
2.4.5 FAM 1' in yoğunluk değerleri

1800°C' de 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin yoğunluğu Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Sinterleme sonrası FAM 1 karma malzemesinin kitlesel yoğunluğu % 99,1, x-ışını yoğunluğu (kuramsal yoğunluğu) ise 3,30 g/cm³ olarak ölçülmüştür.

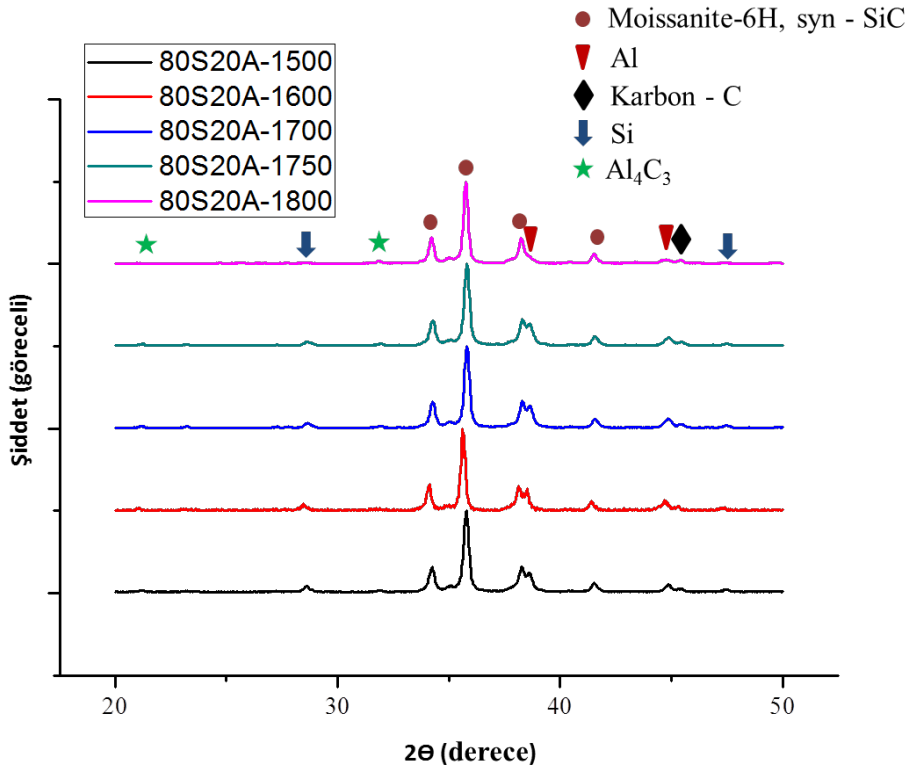
2.4.6 FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının evre analizleri

Başlangıç tozlarına yapılan evre analizi sonuçları (Şekil 2.14) incelendiğinde, α -SiC' nin Moissanite - 6H yapısında olduğu görülmüştür. 1500 - 1800°C aralığında sinterlenen STA1 numunelerine yapılan evre analizi sonuçları (Şekil 2.15) incelendiğinde ise, sinterleme sıcaklığı arttıkça Al₄C₃ evresinin alanyazında da belirtildiği gibi bozunduğu ve 1800°C' de Al₄C₃ evresine ait kırınım doruklarının görülmediği belirlenmiştir.

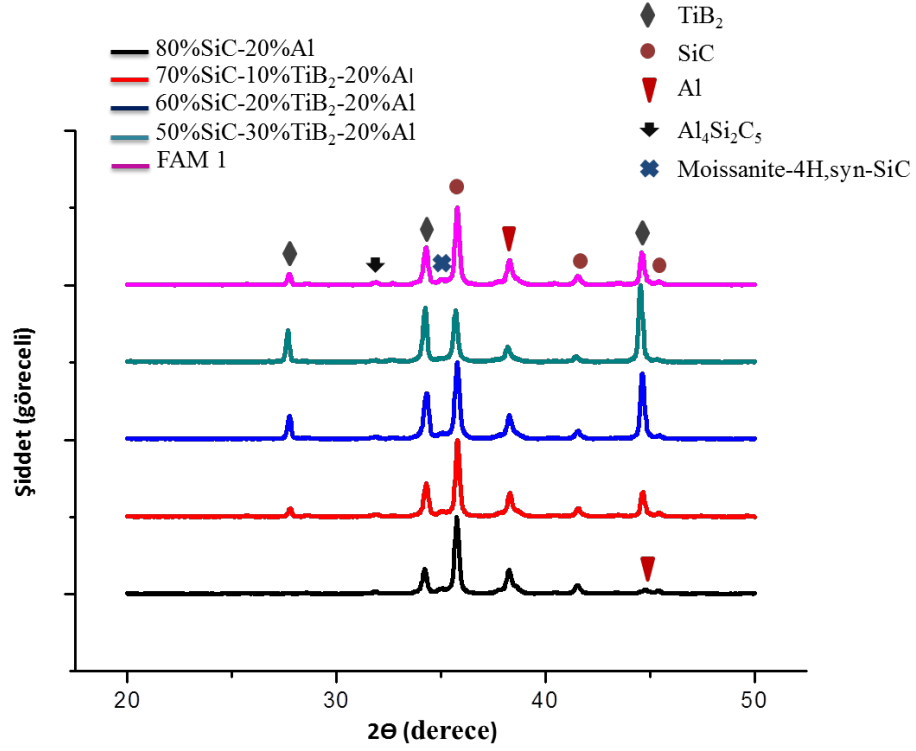
1800°C' de üretilen tabaka bileşimleri ve FAM SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin evre analizi sonuçları Şekil 2.16' da verilmiştir. Evre analizi sonuçlarına göre, tepkime ürünü oluşumu ihmal edilebilir düzeydedir.



Şekil 2. 14. Başlangıç tozlarına yapılan evre analizi sonuçları



Şekil 2. 15. 1500-1800°C aralığında sinterlenen STA1' in evre analizi sonuçları



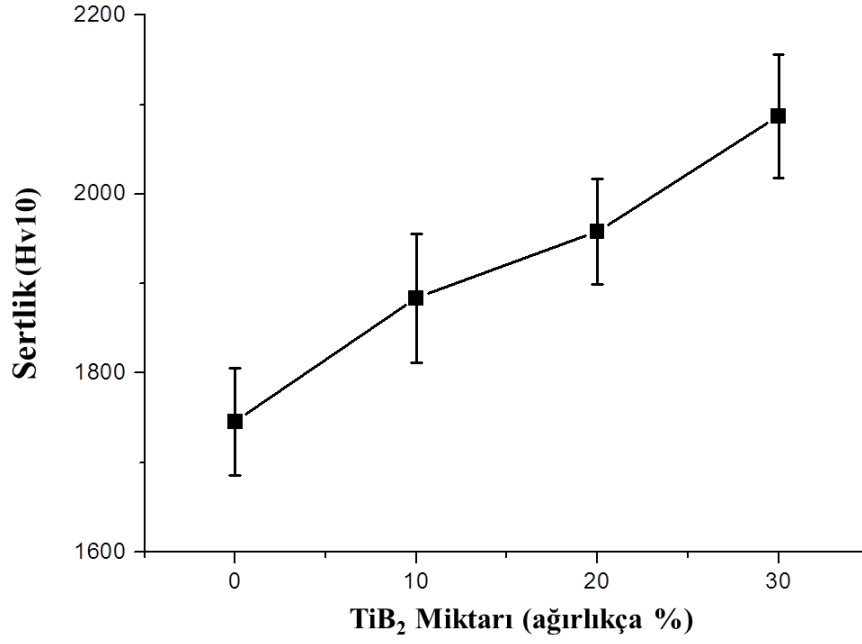
Şekil 2. 16. 1800°C' de 5 dk süreyle sinterlenen tabaka bileşimleri ve FAM 1' in evre analizi

Alanyazın taramalarına göre, hekzagonal veya rombohedral α - SiC' nin birçok farklı örüt yapısı (2H, 4H, 6H ve 15R) bulunmaktadır. Sistem içindeki Al, 4H yapısının oluşumunu arttırmaktadır [29].

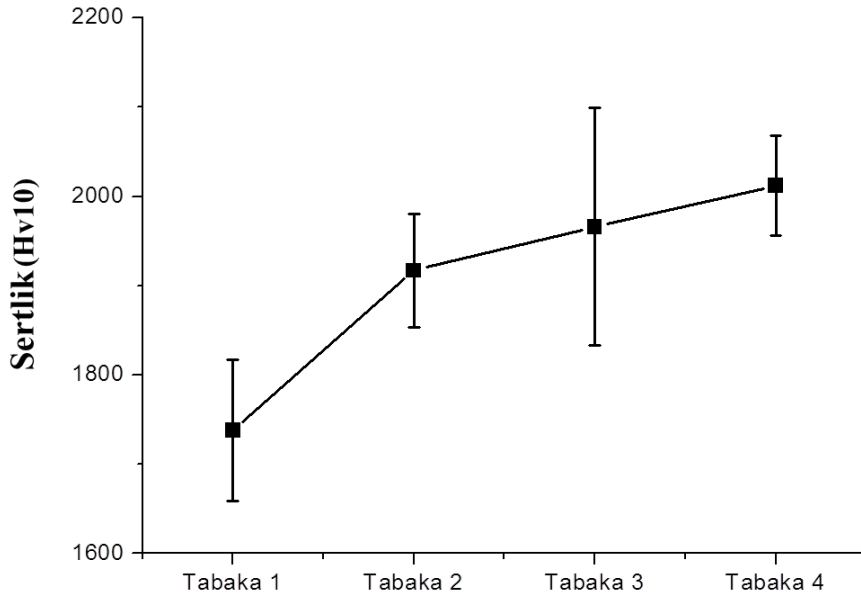
2.4.7 FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının sertlik değerleri

FAM 1' i oluşturan yekpare tabakaların sertlik sonuçları Şekil 2.17' de verilmiştir.

FAM 1 tasarımında 1. (TiB₂ katkısı yok) ve 4. tabakanın (% 30 TiB₂ katkısı) sertlik değerleri arasında % 34' lük bir fark bulunmaktadır. Sertlik değeri ilk tabakada 1746 ± 60 Hv10' ken son tabakada ise 2087 ± 69 Hv10 olarak ölçülmüştür. Üretilen FAM 1' deki tabakaların sertlik değerleri Şekil 2.18' de verilmiştir.



Şekil 2. 17. FAM 1 tabakaların sertlik değerlerinin TiB₂ katkı miktarına bağlı değişimi



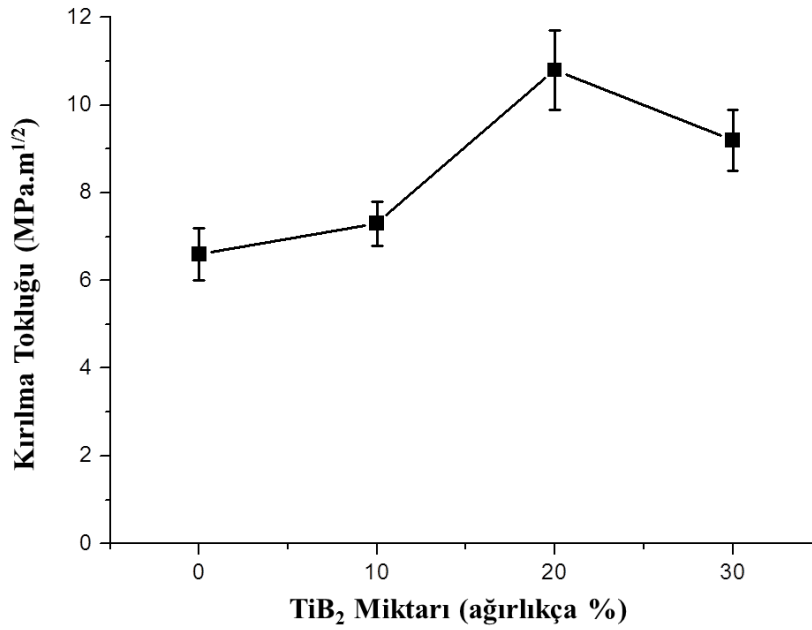
Şekil 2. 18. FAM 1 tabakalarının sertlik değerleri

FAM 1' in 1. ve 4. tabakaları arasında % 27' lik bir sertlik farkı bulunmaktadır. Tabakaların sertlik değerleri azalan bir eğimle artış sergilemektedir. FAM tasarımı için kurulan hipotezde artan TiB₂ katkısı ile sertlik değerlerinin arka yüzeyden ön yüzeye doğru artacağı varsayılmıştı. Tabaka bileşimlerinin sertlik ölçümlerinden elde edilen

bulgulara göre artan TiB_2 katkısı ile sertlik değerleri arka yüzeyden (tabaka 1) ön yüzeye (tabaka 4) doğru arttığı saptanmıştır.

2.4.8 FAM 1' in ve FAM 1 tabakalarının kırılma tokluğu değerleri

Kırılma tokluğu ölçümü sertlik ölçümünde vurulan sertlik ucunun bıraktığı izden yapılan ölçümler sonucu hesaplanmıştır. FAM' i oluşturan yekpare tabakaların kırılma tokluğu sonuçları Şekil 2.19' da verilmiştir. TiB_2 içermeyen tabakanın kırılma tokluğu $6,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, iken % 30 TiB_2 katkısı içeren tabaka bileşiminin kırılma tokluğu $9,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. TiB_2 katkı miktarı ağırlıkça % 10' dan % 20' ye artarken kırılma tokluğunun da $7,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ den $10,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a çıktığı belirlenmiştir.

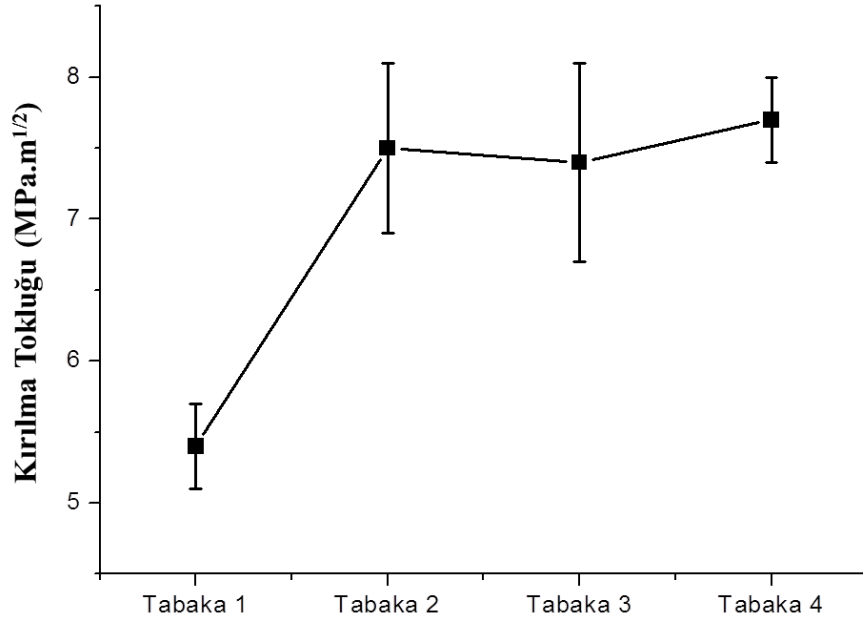


Şekil 2. 19. FAM 1 tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri

Alanyazında, TiB_2 evresinin SiC tane büyümesini bastırdığı ve farklı toklaştırma mekanizmalarının oluşumunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir. TiB_2 katkı miktarı arttıkça, TiB_2 tanelerinin aşırı büyümesi, çatlak mekanizmalarının değişmesinden kaynaklı kırılma tokluğunda bir miktar düşüş olacağı belirtilmektedir.

FAM 1' in tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri Şekil 2.20' de verilmiştir. TiB_2 içermeyen tabakanın kırılma tokluğu

5,4 MPa.m^{1/2}, iken TiB₂ katkılı tabakaların kırılma tokluğunda (7,5 MPa.m^{1/2}) kayda değer bir değişim saptanmamıştır.



Şekil 2. 20. FAM 1' in tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri

2.4.9 FAM 1' in basma gerilmesi

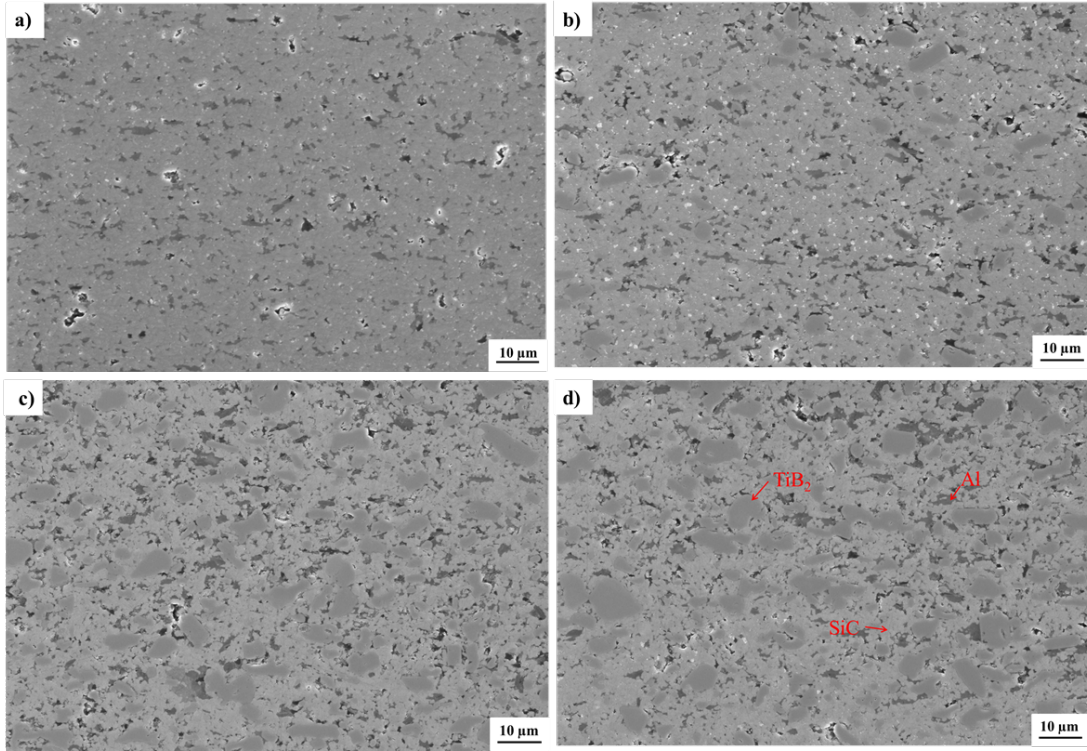
Çizelge 2.6' da FAM 1' in basma gerilmesi değerleri verilmiştir. FAM 1 karma malzemesinin basma gerilmesi değeri yapılan 5 ölçümün ortalaması alınmış ve 1851 ± 847 MPa olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2. 6. FAM 1 karma malzemesinin basma gerilmesi sonuçları

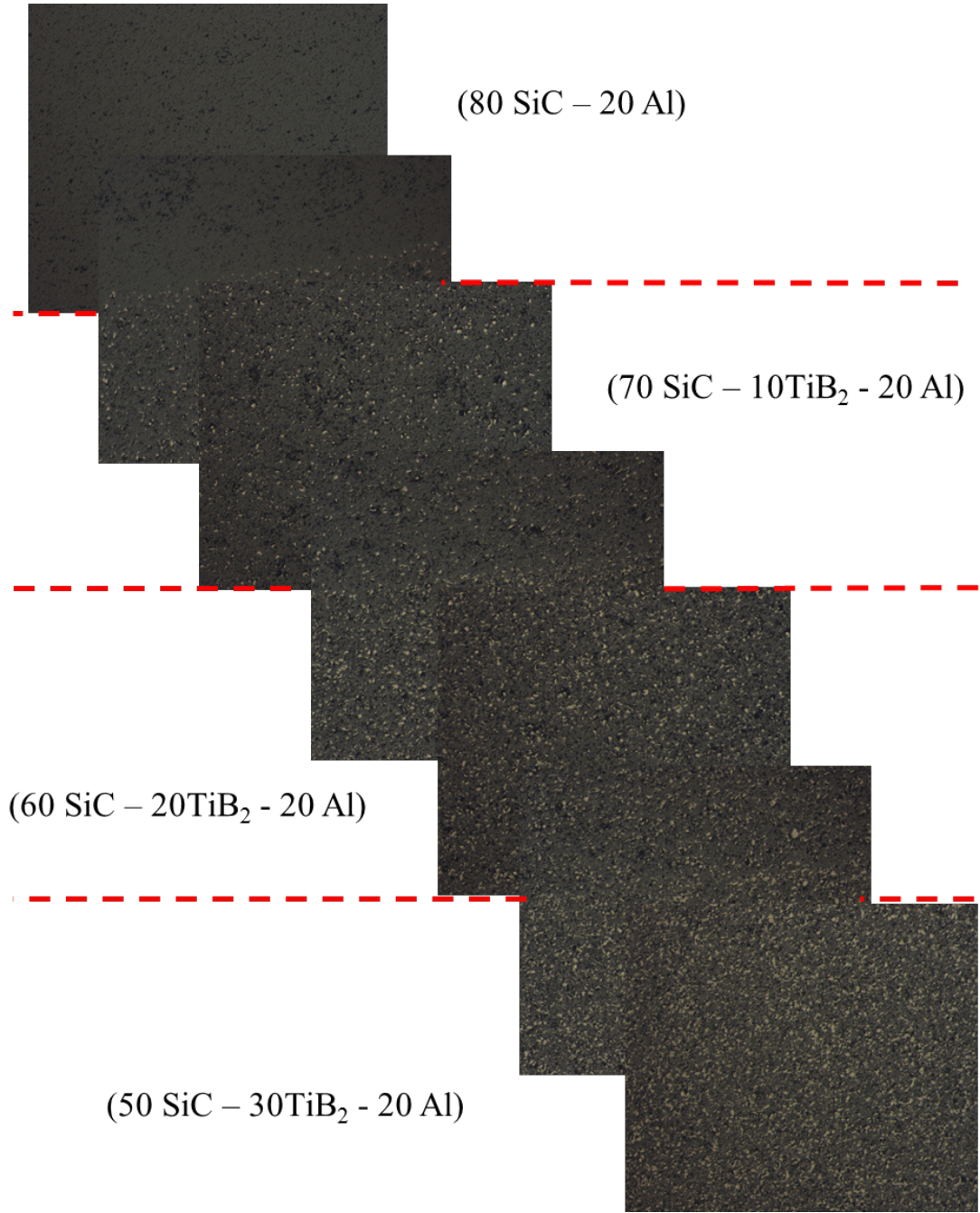
FAM 1	Yük (kN)	Gerilme (MPa)	Standart Sapma
1. Ölçüm	104,93	1938,90	847
2. Ölçüm	165,44	3056,90	
3. Ölçüm	30,39	833,06	
4. Ölçüm	78,77	2122	
5. Ölçüm	48,37	1303	
Ort.		1851	

2.4.10 FAM 1' in içyapısı

FAM 1 için yapılan içyapı incelemeleri sonucunda, beyaz bölgeler SiC, koyu gri bölgeler Al ve açık gri yapılar ise TiB_2 olarak değerlendirilmiştir. Şekil 2.20' de FAM 1 tabakalarına ait içyapı görüntüleri verilmektedir. FAM 1' e ait içyapı görüntüleri incelendiğinde SiC, TiB_2 ve Al evrelerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve sürekli bir ağ yapı oluşturduğu görülmektedir. TiB_2 katkısı arttıkça yapı içerisinde kalıntı gözenek miktarının azaldığı saptanmıştır.



Şekil 2. 21. FAM1 tabakalarının SEM-İnlens içyapı görüntüleri (x2500) a)STA1, b)STA3, c)STA5, d)STA7



Şekil 2.22. FAM 1 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (10X)

FAM 1 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (Şekil 2.23) kompozisyonun tabakadan tabakaya tedricen değiştiğini açıkça göstermektedir.

2.5 Tartışma

Bölüm 2' de yapılan çalışmada, FAM tasarımına ait tabaka bileşimlerinden (Çizelge 2.1) STA1 1500-1800°C aralığında ve STA7 1800°C' de sinterleme sıcaklığının belirlenmesi için sinterlenmiş ve elde edilen yoğunluk değerleri (Şekil 2.6) değerlendirildiğinde sinterleme sıcaklığı 1800°C olarak belirlenmiştir. Tabaka bileşimlerinin her biri 1800°C' de ayrı ayrı sinterlendiklerinde, tabaka bileşimlerinin gözenek miktarlarının %1' in altında olduğu görülmüştür. TiB₂ ve Al katkılarının SiC' nin sinterlenmesine etkilerini görmek amacıyla 1800°C' de sinterlenen %100 SiC, %80 SiC - %20 TiB₂, %80 SiC - %20 Al, %60 SiC - %20 TiB₂ - %20 Al ve %50 SiC - %30 TiB₂ - %20 Al kompozit malzemelerinin Çizelge 2.2' de verilen kitlesel yoğunlukları incelendiğinde, TiB₂ ve Al katkılarının SiC' nin yoğunlaşmasına olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Alanyazında Al katkısının seramik malzemelerin (SiC, B₄C vb.) yoğunlaşmasına katkıda bulunduğu, fakat Al ile TiB₂ katkısının bir arada olduğu durumlarda TiB₂ miktarı arttıkça yoğunlaşmadaki etkinin sınırlandığı belirtilmiştir. Başka bir deyişle, TiB₂ ve Al katkısı ile seramik malzemelerin sinterlenmesi geliştirilmiştir. Bölüm başlangıcında kurulan hipoteze göre FAM tasarımı (Çizelge 2.3) yapılmıştır. 1800°C' de sinterlenen FAM 1 karma malzemesinin kitlesel yoğunluğu % 99,1' dir. Başlangıç tozlarına yapılan evre analizi sonucu (Şekil 2.14) incelendiğinde α - SiC' nin Moissanite - 6H yapısında olduğu belirlenmiştir. FAM 1 ve ayrı ayrı tabaka bileşimlerine yapılan evre analizi (Şekil 2.16) sonucunda Al₄Si₂C₅ tepkime ürününün oluştuğu görülmüştür. Alanyazında Al₄C₃' ün oksitlenmesi sonucu Al₄Si₂C₅ bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir [30]. Evre analizi sonuçlarına göre SiC' nin farklı yapılarından Moissanite - 4H' nin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum alanyazında Al' nin sistem içinde Moissanite - 4H' nin oluşumunu desteklediği şeklinde belirtilmiştir. Şekil 2.17' de verilen FAM 1 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin ayrı ayrı sinterlenmesinden elde edilen sertlik sonuçları incelendiğinde TiB₂ miktarı arttıkça sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Şekil 2.18' de verilen FAM 1 karma malzemesinin tabakalarına ait sertlik sonuçları incelendiğinde hedeflendiği üzere arka tabakadan ön tabakaya doğru sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. En yüksek sertlik değeri FAM 1' in 4. tabakası olan %50 SiC - %30 TiB₂ - %20 Al kompozisyonunda 2012 $\pm$ 56 Hv10 olarak elde edilmiştir. Şekil 2.19' da verilen FAM 1 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin ayrı ayrı sinterlenmesinden elde edilen kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, TiB₂ miktarı ağırlıkça % 0' dan % 20' ye artarken kırılma tokluğu

değerlerinde $6,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, dan $10,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, a artış olduğu görülmüştür. TiB_2 miktarının ağırlıkça % 30 olduğu tabaka bileşiminde kırılma tokluğu değerinin $9,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olduğu görülmüştür. Alanyazında TiB_2 sinterleme katkısının matris içerisinde çatlak saptırıcı olarak davranması nedeniyle kırılma tokluğunu arttırdığı belirtilmiştir. Şekil 2.20' de verilen FAM 1 karma malzemesinin tabakalarına ait kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, TiB_2 miktarı ağırlıkça % 0' dan % 10' a arttığında kırılma tokluğu değerinin $5,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, den $7,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, ye arttığı görülmüştür. TiB_2 miktarı ağırlıkça % 20' den % 30' a arttığında kırılma tokluğu değerinin $7,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, den $7,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$, ye arttığı görülmüştür. FAM 1 karma malzemesine ait basma mukavemeti değeri (Çizelge 2.6) $1851 \pm 847 \text{ MPa}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.21 ve Şekil 2.22' te verilen FAM 1 karma malzemesinin içyapı görüntüleri incelendiğinde seramik ve metal fazların homojen olarak dağıldığı ve sürekli ağ yapı oluşturduğu görülmüştür.

3. FONKSİYONEL AŞAMALI SiC-TiB₂-Al (FAM2) KOMPOZİT MALZEMESİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNE Al KATKISININ ETKİSİ

3.1 Alanyazın

Kumar ve Singh (2018) basınçsız sinterleme yöntemiyle SiC-Al ve SiC-B₄C-Al karma malzemeleri üretmiştir. Başlangıç olarak yaklaşık 30 µm tane boyutuna sahip SiC, B₄C, Al ve Mg tozlarını kullanmışlardır. SiC₉₅Al₅, SiC₉₀Al₁₀, SiC₆₀(B₄C)₃₅Al₅ ve SiC₆₀(B₄C)₃₀Al₁₀ olmak üzere dört farklı kompozisyon hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozisyonları 600 MPa basınç altında hidrolik pres ile şekillendirdikten sonra Ar gaz ortamında 1400°C’ de 2 saat süreyle sinterlemişlerdir. 1400°C’ de 2 saat süreyle sinterlenen SiC₉₅Al₅ ve SiC₉₀Al₁₀ seramik metal karma malzemesinde yüksek yoğunluk elde edilememiştir. Ancak, SiC₆₀(B₄C)₃₅Al₅ ve SiC₆₀(B₄C)₃₀Al₁₀ seramik metal karma malzemelerinde B₄C ilavesi ile sinterlenme iyileştirilmiş ve kalıntı gözenek miktarı azaltılmıştır. Ayrıca, B₄C ilavesi ile Al SiC - B₄C’ yi ıslatabilmiş ve tane arayüzlerinde sıvı evre oluşturarak sinterlenmeyi iyileştirmiştir [31].

Mashhadi ve arkadaşları (2011) basınçsız sinterleme yöntemiyle B₄C-TiB₂-Al karma malzemesini üretmişlerdir. Başlangıç tane boyutları 1,3 µm, 3 µm’ den düşük olan ve 1 µm’ den düşük olan sırasıyla B₄C, TiB₂ ve Al tozları kullanılmıştır. Kompozisyonlar % 5 - 30 TiB₂ ve % 1 - 5 Al olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar tekeksenli pres ile 80 MPa basınç altında sıkıştırıldıktan sonra 180 MPa basınç altında soğuk eşbasınçlı pres ile şekillendirilmiştir. Ar gaz ortamında 2050° ve 2150°C’ de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 2050°C’ den 2150°C’ ye arttırıldığında sinterleme sırasında oluşan çekmede artış gözlenmiştir. Sinterleme sırasında Al katkısının çekme üzerinde etkili olduğu, fakat TiB₂ miktarı arttıkça çekmedeki etkinin sınırlandığı görülmüştür. Sinterlenme sırasında en çok çekme ağırlıkça % 5 Al ve % 30 TiB₂ katkılı karma malzemedede görülmüştür. 2150°C’ de % 30 TiB₂ ve % 2 Al katkılı karma malzeme neredeyse tamamen sinterlenmiştir. B₄C matrisinde Al ve TiB₂ evrelerinin bulunması ile esneklik modülü, sertlik ve kırılma tokluğunda elde edilen en yüksek değerler sırasıyla 500 GPa, 35 GPa ve 6,2 MPa.m^{1/2} olmuştur. Basınçsız sinterlenmiş B₄C - TiB₂ karma malzemelerde, TiB₂ evresi tane büyümesini kontrol ederken Al sinterleme davranışını iyileştirmektedir [32].

Sahani ve arkadaşları (2016) basınçsız sinterleme ve SPS yöntemiyle SiC-B₄C-Al karma malzemesini üretmişlerdir. Başlangıç tozları olarak tane boyutu 45 µm’ den

küçük olan SiC, B₄C ve Al tozları kullanılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar ve iki farklı yöntemle üretilen karma malzemelere ait özellikler Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. *SiC - B₄C - Al karma malzemesinin basınçsız sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmesi*

Kompozisyon (ağırlıkça %)			Yöntem	Üretim koşulları			Kitlesel Yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)
SiC	B ₄ C	Al		T (°C)	t (dk)	P (MPa)		
60	35	5	PS	1950	30		87	15,93
60	30	10		1950	30		90	17,05
60	20	20		1950	30		89	14,78
60	35	5	SPS	1300	5	50	96	19,6
60	30	10		1300	5	50	97	23,8
60	20	20		1300	5	50	96	20,95

(PS : Basınçsız sinterleme, SPS : Spark plazma sinterlemesi)

Her iki yöntemle de üretilen numunelerin evre analizleri sonucunda SiC, B₄C, Al evreleri yanında tepkime ürünleri (Al₄SiC₄, Al₈B₄C₇, AlB₁₂ ve B₁₃C₂) de bulunmaktadır. Al₈B₄₈C₂ evresi basınçsız sinterlenen % 5 Al katkılı numunede görülmektedir. Ağırlıkça % 10 Al içeren karma malzemenin sertlik değeri, 1950°C’ de basınçsız sinterlenme yöntemiyle 17.05 GPa iken SPS yöntemiyle 1300°C’ de sinterlenmesi ile 23,8 GPa’ dır. Bu durumda, SiC-B₄C-Al karma malzemesinin üretiminde SPS yöntemi, basınçsız sinterleme yöntemine göre daha etkilidir [33].

Alanyazın taraması sonucunda Al katkısı ile seramik malzemelerin (B₄C, SiC vb.) sinterleme davranışı ile sertlik, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür.

3.2 Amaç ve Hipotez

3.2.1 Amaç

Yapılan çalışmada SiC-TiB₂-Al karma malzemelerin fonksiyonel aşamalı olarak tasarlanıp SPS yöntemiyle sinterlenmesinin amacı, sürekli ağ yapıya sahip seramik-metal karma malzemenin üretilmesidir. Üretilecek kompozit malzemenin mekanik, fiziksel vb. üstünlüklerinin olabildiğince korunması ve düşük olan kırılma

tokluğunun iyileştirilmesi, Al toz katkılı SiC - TiB₂ toz karışımlarını SPS yöntemiyle tek basamakta sinterleyerek sağlanması amaçlanmıştır. Üretilecek karma malzemenin;

- kitlesel yoğunluk değerinin %99 ve üzerinde olması,
- sertlik değerinin 1000 Hv ve üzerinde olması,
- basma mukavemetinin 1500 MPa ve üzerinde olması,
- Al katkısı ile FAM karma malzemesinin kırılma tokluğunun ön tabakadan arka tabakaya doğru artması hedeflenmiştir.

FAM 2 tasarımında Al miktarının karma malzemenin yoğunluğuna ve içyapısına olan etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

3.2.2 Hipotez

Ağırlıkça sabit TiB₂ oranında, artan Al miktarı ile FAM 2' nin kırılma tokluğu ön yüzeyden arka yüzeye doğru tedricen artmaktadır.

3.3 Yöntem

Bu bölümde izlenecek yöntemin akış şeması Şekil 2.2' de verilen şema ile aynıdır. Bu süreçte, tasarlanan SiC-TiB₂-Al toz bileşimleri yaş karıştırma yöntemiyle izopropil alkol ortamında, 6 mm çapında küresel Si₃N₄ bilyeler kullanılarak Fritsch marka Pulverisette 6 model eksenel değirmende 300 dev / dk' de 60 dk süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 55 °C' de kurutularak, izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır.

Başlangıç seramik tozları olarak Alfa Aesar firmasına ait SiC (d₅₀ ≈ 1 µm), H. C. Starck firmasına ait Grade D TiB₂ (d₅₀ ≈ 5,023 µm) ve Al (d₅₀ ≈ 3 µm) tozları kullanılmıştır. Başlangıç tozlarının tane boyut dağılımı Şekil 2.3' te verilmektedir.

Hazırlanan toz bileşimleri Çizelge 3.2' de verilmektedir. Hazırlanan toz bileşimleri, grafit kağıtla kaplı 20 mm çapındaki grafit kalıpların içinde SPS yöntemiyle 1800°C' de 50 MPa basınç uygulanarak 5 dk bekleme süresi ile sinterlenmiştir.

Çizelge 3. 2. *Ağırlıkça değişen Al miktarına göre hazırlanan toz bileşimleri*

SiC (ağırlıkça %)	TiB ₂ (ağırlıkça %)	Al (ağırlıkça %)	Kısaltma
70	20	10	70S20T10A
65	20	15	65S20T15A
60	20	20	60S20T20A
55	20	25	55S20T25A

3.3.1 Tane boyut analizi

Farklı tane boyutlarına sahip SiC, TiB₂ ve Al tozları farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan bileşimlerin tane boyut dağılımı, Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak lazer kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

3.3.2 Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı

SiC-TiB₂-Al seramik - metal karma malzemelerin üretiminde kullanılacak olan FAM 2 tasarımları, seramik miktarı ağırlıkça % 75 ve üzeri, metal miktarı ağırlıkça % 25 ve altında olacak şekilde kompozisyona bağlı olarak tasarlanmıştır. FAM 2 tasarımında, tabaka bileşimlerinin ısıl genleşme katsayısı uyumluluğu da dikkate alınmıştır.

3.3.3 Yoğunluk ölçümü

SPS yöntemiyle sinterlenen numuneler Archimedes' in suya daldırma prensibiyle, ASTM C373 - 88 standardı uygulanarak belirlenmiştir [28]. Standartta göre, üretilen numunelerin kuru ağırlıkları alındıktan sonra saf su içerisinde 5 saat süreyle kaynatılmaları ve bunun sonucunda askıda ve yaş ağırlıklarının ölçülmesi gerekmektedir.

3.3.4 Mikroyapısal ve kimyasal nitelendirme

Üretilen numunelerin içyapı incelemeleri ZEISS SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskobu ve / veya optik mikroskop ile yapılmıştır. Üretilen numunelerin evre analizi için X-ışını kırınım cihazı Rigaku–Miniflex (XRD) kullanılarak yapılmıştır.

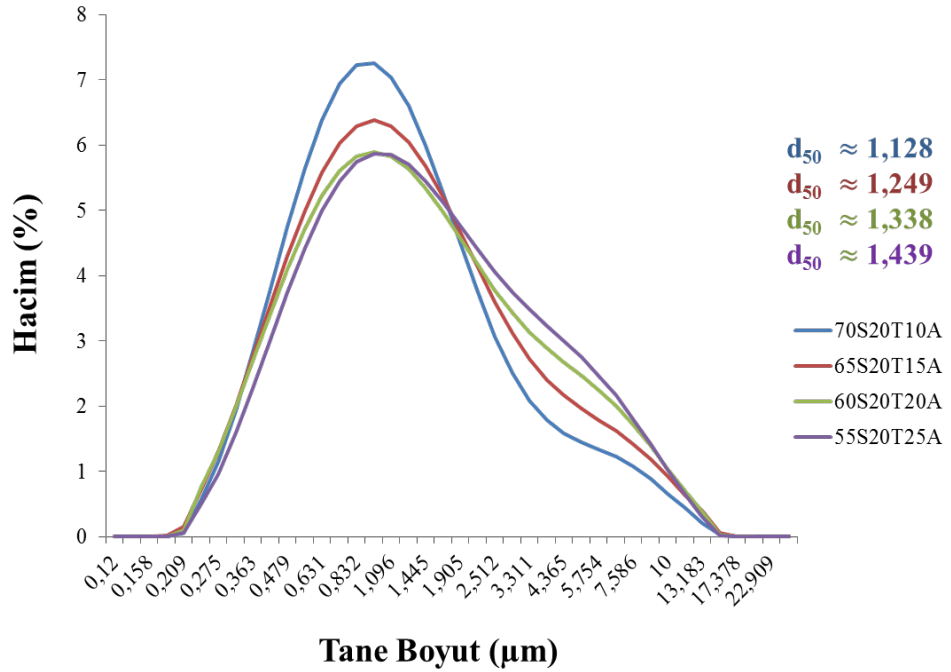
3.3.5 Mekanik nitelendirme

Sertlik ölçümleri, üretilen karma malzemeler sıcak ve/veya soğuk kalıplama yöntemiyle kalıba alınıp yüzey parlatma işlemi uygulandıktan sonra Emcotest mikrosertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Kırılma tokluğu ölçümleri sertlik ölçümünde kullanılan sertlik ucunun numunenin yüzeyinde bıraktığı izlerdeki çatlakların uzunluklarının ölçülmesi sonucu hesaplanmıştır. Basma testi için İnstron marka çekme-basma test cihazı kullanılmıştır.

3.4 Bulgular

3.4.1 Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi

Hazırlanan toz bileşimlerinin tane boyut analizi Şekil 3.1’ de verilmiştir. Yapılan tane boyut analizi sonucunda, hazırlanan toz bileşimlerine ait yığınların geniş bir dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 1. Farklı Al miktarı içeren toz bileşimlerinin tane boyut dağılımı

3.4.2 Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı

Fonksiyonel aşamalı malzeme üretiminde tabaka bileşimleri arasındaki ısı genleşme katsayısı uyumluluğu dikkate alınması gereken etmenlerden biridir.

Kullanılan seramik ve metalik malzemeler arasındaki ısı genleşme katsayı farkı fazla olduğu zaman tabakalar arasında çatlak oluşması ve tabakaların birbirinden ayrılması söz konusu olabilir. Seramik ve metalik malzemelerin miktar ve ısı genleşme katsayıları kullanılarak FAM 2 tabakalarının hesaplanan ısı genleşme katsayıları Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3. 3. FAM 2 tabakalarının ısı genleşme katsayıları

SiC-TiB ₂ Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayıları (α) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	SiC-TiB ₂ Miktarı (%)	Al Miktarı (%)	Al Isıl Genleşme Katsayısı (α) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	SiC-TiB ₂ -Al FAM Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayısı (α) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
5,204	90	10	23,1	6,9
4,948	85	15	23,1	7,6
4,692	80	20	23,1	8,3
4,436	75	25	23,1	9,1

FAM 2 tabakalarının hesaplanan ısı genleşme katsayılarına göre tabakalar arasındaki ısı genleşme katsayısı farkı ($\Delta\alpha$) 0,7 ile 0,8 arasında değişmekte olup, % 10’un altındadır. .Bu hesaplamalara göre seçilen kompozisyonlar için tabakalar arasında çatlak oluşumu ve/veya tabakalaşma riski bulunmamaktadır.

3.4.3 FAM 2’ nin sinterlenmesi

1800°C’ de 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen toz bileşimleri (Çizelge 3.2) ve fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin sinterleme grafikleri sırasıyla Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’ da verilmiştir.

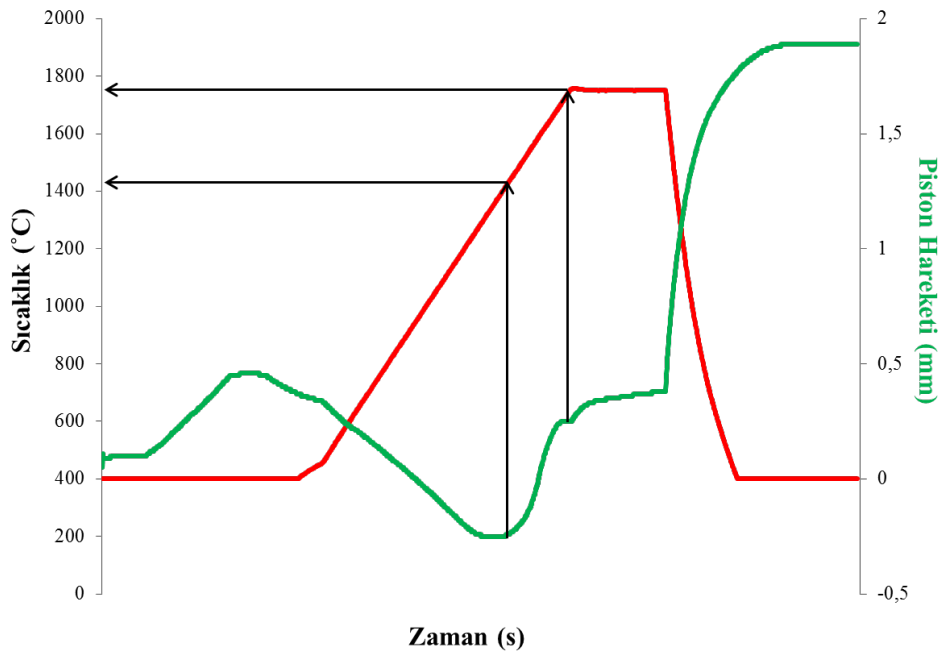
Kuramsal ve deneysel çalışmalara göre, SiC’ nin Al ile tepkimeye girmesi (Denklem 3.1) sonucunda Al₄C₃ ve Si tepkime ürünlerini meydana getirmektedir. Denklem 3.1’ deki tepkime sinterleme yöntemine, sıcaklığa ve süreye bağlı olarak meydana gelmektedir [34].



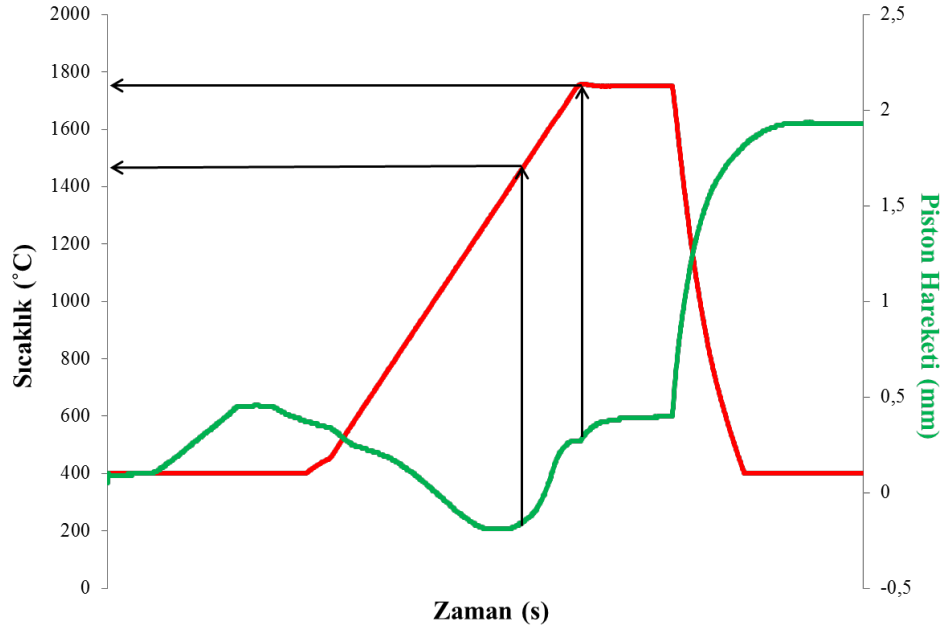
Denklem 3.1’ deki tepkime, Al’ nin ergimesi sonucunda sıcaklık yaklaşık 850°C’ den yaklaşık 1200°C’ ye artarken meydana gelmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1600°C’ yi aştığında ise Denklemler 3.2 ve 3.3’ de yer alan tepkimeler meydana gelmektedir [16].



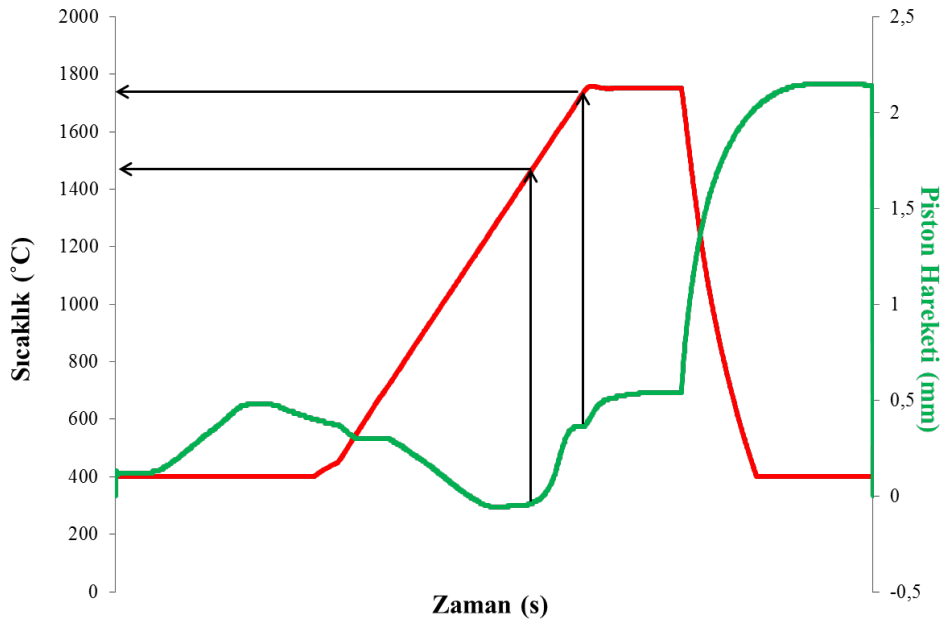
70S20T10A, 65S20T15A ve 60S20T20A tabaka bileşimlerinin sinterlenmesi sırasında piston hareketi (Şekil3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4) eksi yönde sırasıyla – 0,25 mm, - 0,19 mm ve – 0,05 mm kadar olmuştur. Tabaka bileşimlerindeki ağırlıkça Al miktarı % 25’ iken eksi yöndeki genişleme sona ermiştir. Sinterleme sırasında piston hareketinin tekrardan artıya döndüğü sıcaklıkta yoğunlaşma başlamaktadır [35]. 70S20T10A, 65S20T15A, 60S20T20A ve 55S20T25A tabaka bileşimlerinin sinterlenmesi sırasında yoğunlaşma yaklaşık 1450°C’ de başlamış ve yaklaşık 1750°C’ de sona ermiştir. Fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al karma malzemesinde ise yoğunlaşma yaklaşık 1250°C’ de başlamış ve 1750°C’ de sona ermiştir. 1600°C ile 1750°C arasında Denklem 3.2 ve Denklem 3.3’ deki tepkimelerin meydana gelmesi nedeniyle piston hareketi sabit kalmıştır.



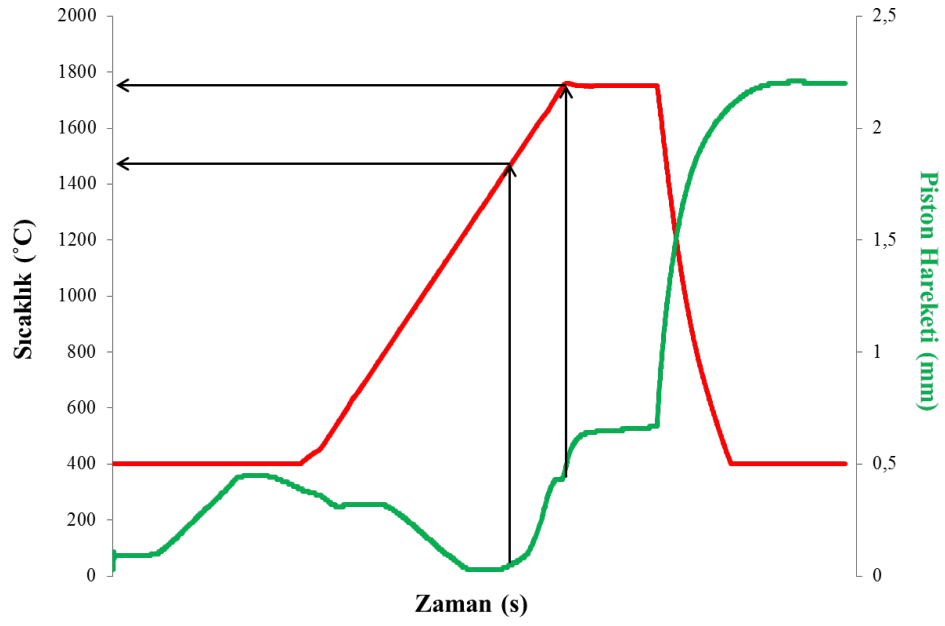
Şekil 3. 2. 1800°C’ de sinterlenen 70S20T10A’nın sinterleme grafiği



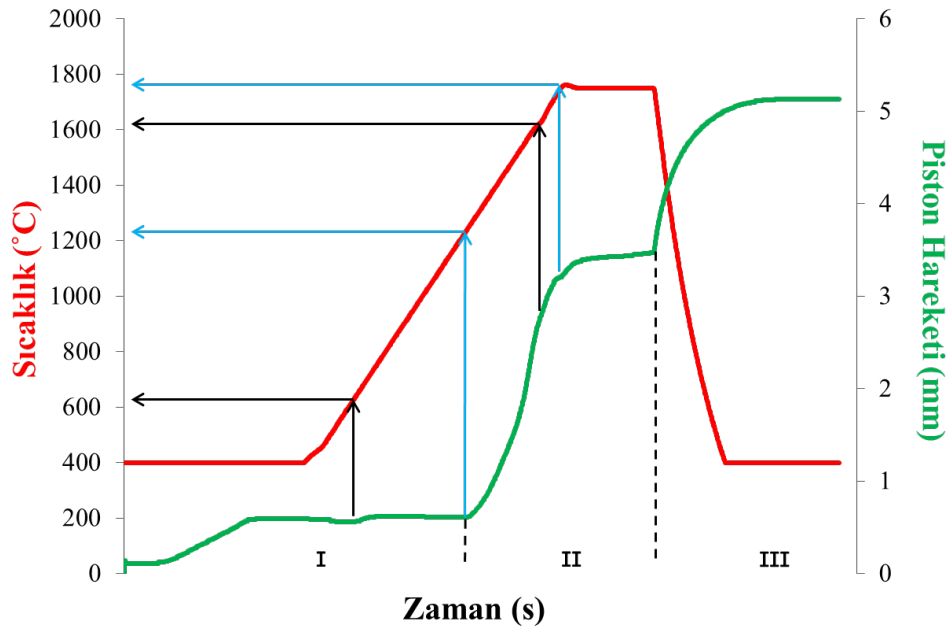
Şekil 3. 3. 1800°C' de sinterlenen 65S20T15A' nın sinterleme grafiği



Şekil 3. 4. 1800°C' de sinterlenen 60S20T20A' nın sinterleme grafiği



Şekil 3. 5. 1800°C' de sinterlenen 55S20T25A' nın sinterleme grafiği

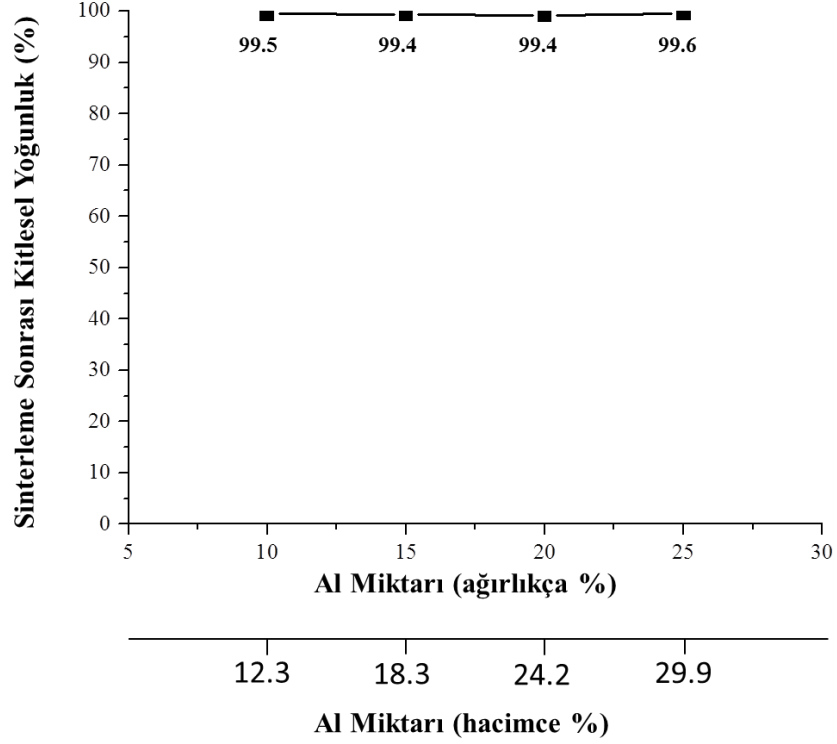


Şekil 3. 6. 1800°C' de sinterlenen FAM 2' nin sinterleme grafiği

3.4.4 FAM 2' nin yoğunluk değerleri

1800°C' de 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen FAM 2' nin yoğunluğu Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Sinterleme sonrası FAM 2' nin kitlesel

yoğunluğu % 99,3, x-ışını yoğunluğu ise 3,36 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. FAM 2 tabakalarının sinterleme sonrası kitlesel yoğunluk değerleri Şekil 3.7’ de verilmiştir.

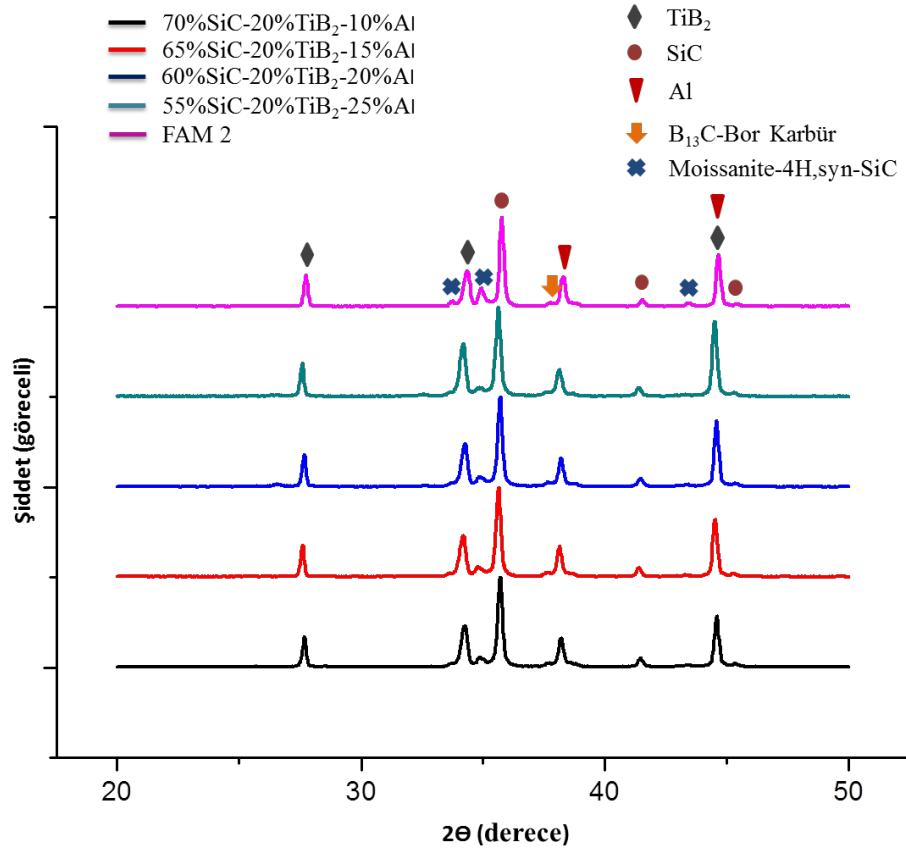


Şekil 3. 7. 1800°C’ de sinterlenmiş ağırlıkça farklı Al içeren FAM 2 tabakalarının kitlesel yoğunlukları

Sinterleme sonrası FAM 2 tabakalarının x - ışını yoğunlukları 3,35 ile 3,42 g/cm³ arasında değişmektedir.

3.4.5 FAM 2’ nin ve FAM 2 tabakalarının evre analizleri

1800°C’ de üretilen FAM 2 tabakalrı (Şekil 3.2) ve FAM 2’ nin evre analizi sonuçları Şekil 3.8’ de verilmiştir. Evre analizi sonuçlarına göre, tepkime ürünü oluşumu ihmal edilebilir düzeydedir.

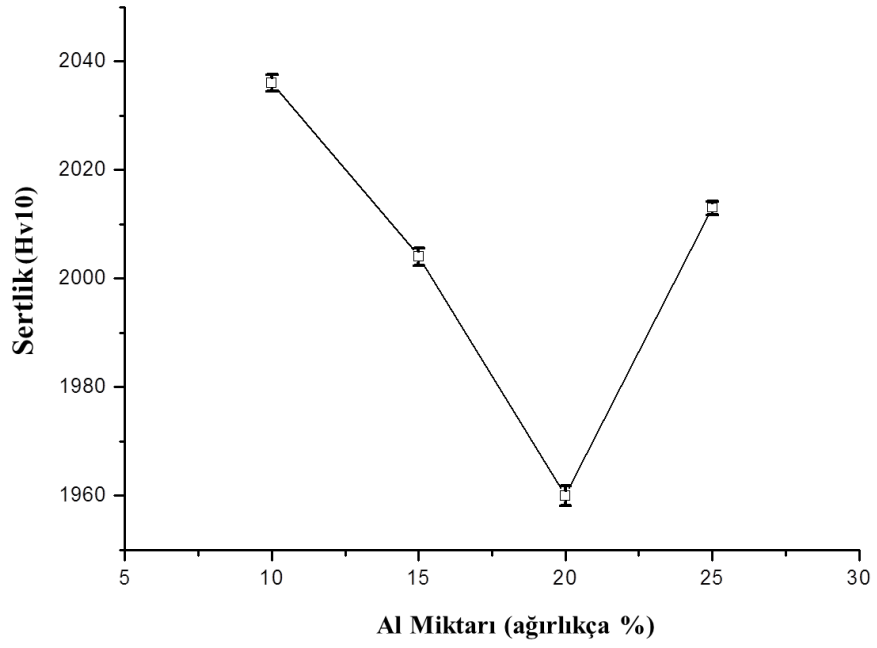


Şekil 3. 8. 1800°C’ de 5 dk süreyle sinterlenen FAM 2 tabakaları ve FAM 2’ nin evre analizi sonuçları

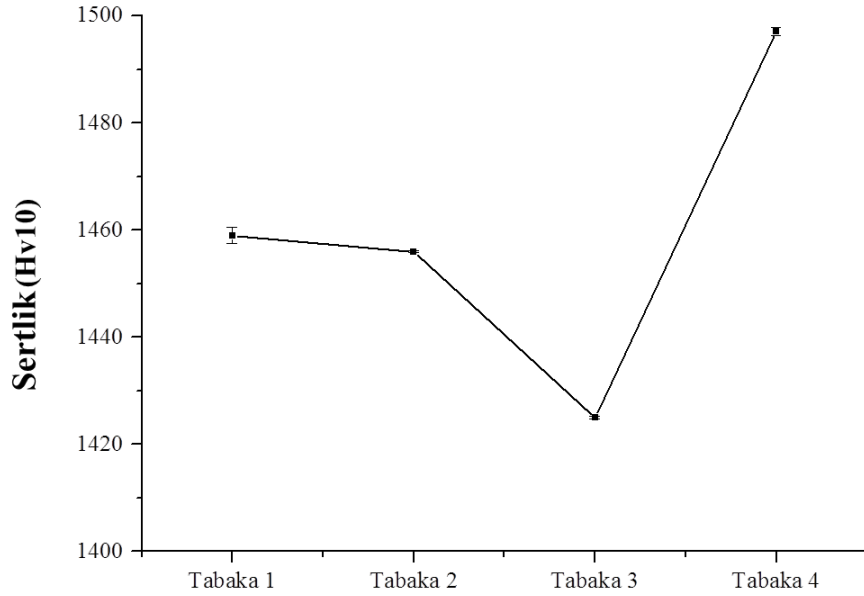
3.4.6 FAM 2’ nin ve FAM 2 tabakalarının sertlik değerleri

FAM 2’ yi oluşturan tabakaların sertlik değerleri Şekil 3.9’ da verilmiştir.

FAM tasarımında 1. ($2035 \pm 1,35$ Hv10) ve 3. ($1959 \pm 1,80$ Hv10) tabakaların sertlik değerleri arasında % 0,7’ lik bir fark vardır. Ağırlıkça %25 Al katkılı son tabakanın sertlik değeri ($2013 \pm 1,26$ Hv10) ile ağırlıkça %20 Al katkılı 3. tabakanın sertlik değeri ($1959 \pm 1,80$ Hv10) arasında % 0,5’ lik bir fark vardır. FAM 2 tabakalarının ayrı ayrı sinterlenmesi sonucunda sertlik değerlerinde sürekli artan veya azalan bir eğilim olmadığı saptanmıştır. Üretilen FAM 2’ nin tabakalara göre sertlik değerleri Şekil 3.10’ da verilmiştir.



Şekil 3. 9. FAM 2 tabakalarının sertlik değerlerinin Al katkı miktarına bağlı değişimi



Şekil 3. 10. FAM 2 tabakalarının sertlik değerleri

FAM 2' nin 1. (1459) ve 4. tabakası (1497) arasında % 0,4' lük bir fark vardır. Tabakaların sertlik değerleri, Al miktarı ağırlıkça %20' ye artarken azalan bir davranış sergilemektedir. Ağırlıkça %20 Al katkılı tabakanın (3. tabaka) sertlik değeri (1425) ile ağırlıkça %25 Al katkılı tabakanın (4. tabaka) sertlik değeri (1497) arasında %0,7' lik

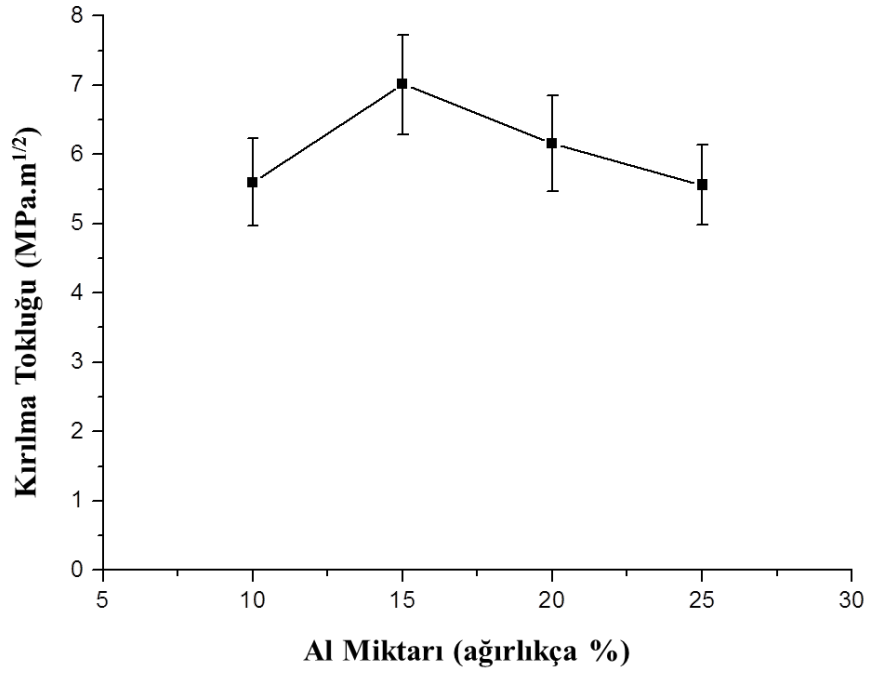
bir fark vardır. Al miktarı ağırlıkça % 20' den % 25' e artarken sertlik değeri artan bir davranış sergilemektedir.

Alanyazında, artan Al ve TiB₂ katkı oranı ile mekanik özelliklerin (sertlik, kırılma tokluğu vb.) arttığı belirtilmiştir. Elde edilen deneysel bulgular, sabit TiB₂ katkı oranında (ağırlıkça % 20) Al miktarı arttırıldıkça sertlik değerinin ön tabakadan arka tabakaya doğru azaldığını göstermiştir. FAM 2 tabakalarının içyapıları (Şekil 3.13 ve Şekil 3.14) incelendiğinde, 4. tabakada (% 25 Al katkılı) kalıntı gözenek miktarının en az olduğu ve yoğunlaşmanın en çok bu tabakada gerçekleştiği görülmüştür.

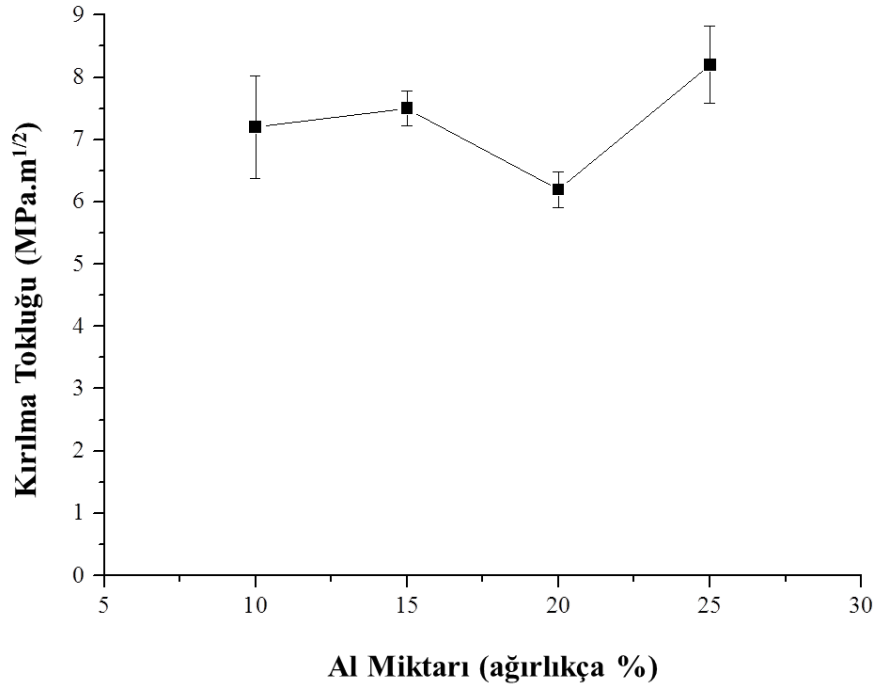
Ağırlıkça % 10 - % 20 Al aralığında, artan Al miktarı ile sertliğin düşmesi, dorudan Al metalin sertliğinin seramiklerin sertliğine göre ihmal edilebilecek kadar düşük olmasına bağlanmıştır (Şekil 3.9). Buna karşın, Al miktarı % 20' den % 25' e arttırıldığında, sertlik değerinde beklenmedik hafif bir artış gözlenmiştir (Şekil 3.9). Bu beklenmedik sertlik artışı sertlik ölçümlerinde numuneden numuneye değişiklik gösteren standart sapmadan kaynaklanabileceği gibi, Al'nin sinterleme sıcaklığındaki buharlaşma oranının Al miktarına bağlı olarak değişmesinden de kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir.

3.4.7 FAM 2' nin ve FAM 2 tabakalarının kırılma tokluğu değerleri

Kırılma tokluğu ölçümü sertlik ölçümünde vurulan sertlik ucu izinin bıraktığı izdeki çatlak uzunluklarının ölçülmesi sonucu hesaplanmıştır. FAM 2' yi oluşturan tabakaların kırılma tokluğu değerleri Şekil 3.11' de verilmiştir. Ağırlıkça % 15 Al katkılı 2. tabakanın kırılma tokluğu $7,0 \pm 0,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça % 25 Al katkısı olan son tabakanın kırılma tokluğu ise $5,6 \pm 0,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Al miktarı ağırlıkça % 15' ten % 25' e artarken kırılma tokluğu değerleri azalan bir davranış sergilemektedir. FAM 2' nin kırılma tokluğu değerleri Şekil 3.12' de verilmiştir.



Şekil 3. 11. FAM 2 tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri



Şekil 3. 12. FAM 2' in tabakalarından alınan sertlik ölçümlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri

Ağırlıkça %10 Al içeren tabaka bileşiminin kırılma tokluğu $7,2 \pm 0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, iken ağırlıkça %25 Al içeren tabaka bileşiminin kırılma tokluğu

$8,2 \pm 0,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, dir. Al katkı miktarı ağırlıkça % 15' den % 20' ye artarken kırılma tokluğunun $7,5 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, den $6,2 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, ye düştüğü görülmüştür. FAM tasarımı için kurulan hipotezde artan Al katkısı ile kırılma tokluğu değerlerinin ön yüzeyden arka yüzeye doğru artması öngörülmüyordu. Buna karşın, FAM 2 tabakalarının hesaplanan kırılma tokluğu değerlerine göre Al katkısı arttıkça kırılma tokluğu değerleri ön yüzeyden arka yüzeye doğru değişmekle birlikte bir artış sergilemediği saptanmıştır.

3.4.8 FAM 2' nin basma gerilmesi

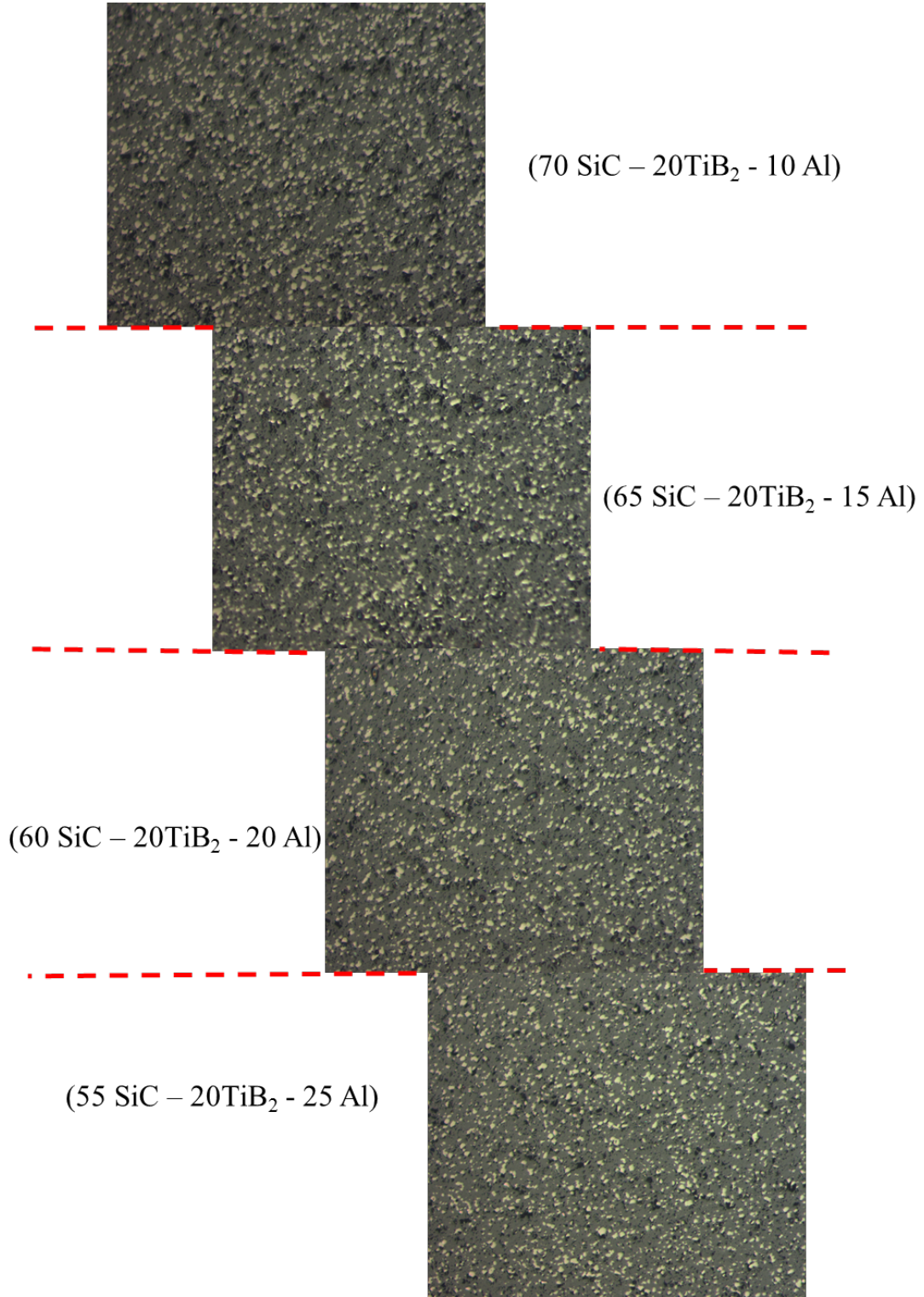
Çizelge 3.4' te FAM 2' nin basma gerilmesi değerleri verilmiştir. FAM 2 karma malzemesinin basma gerilmesi değeri yapılan 5 ölçümün ortalaması alınmış ve $1291 \pm 257 \text{ MPa}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. 4. *FAM 2' nin basma gerilmesi değerleri*

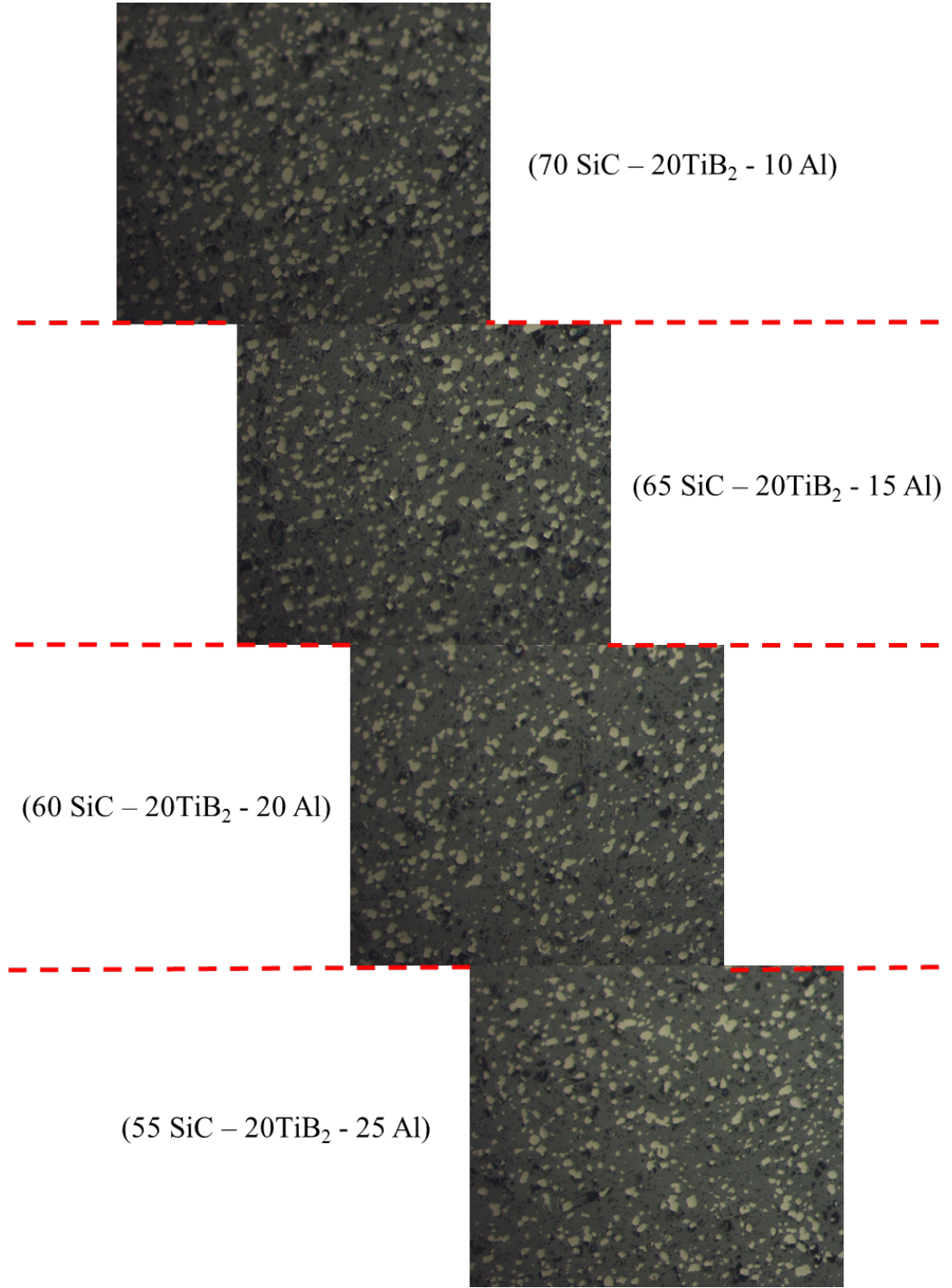
FAM 2	Yük (kN)	Gerilme (MPa)	Standart Sapma
1. Ölçüm	49,92	886,32	257
2. Ölçüm	68,99	1383,00	
3. Ölçüm	36,40	1555,60	
4. Ölçüm	27,26	1416,10	
5. Ölçüm	25,62	1215,40	
Ort.		1291	

3.4.9 FAM 2' nin içyapısı

Şekil 3.13' te FAM 2 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Al miktarı attıkça kalıntı gözenek miktarının azaldığı ve yoğunlaşmanın sağlandığı görülmüştür. TiB₂ tanelerinin matris içerisinde homojen dağıldığı ve seramik–metal evrelerin sürekli ağ yapı oluşturduğu saptanmıştır.



Şekil 3. 13. FAM2 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (10X)



Şekil 3. 14. *FAM 2 tabakalarının optik mikroskop görüntüleri (20X)*

3.5 Tartışma

Bölüm üçte yapılan çalışmada, bölüm başlangıcında kurulan hipoteze göre FAM tasarımı (Çizelge 3.2) yapılmıştır. 1800°C’ de ayrı ayrı sinterlenen FAM tasarımına ait tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunluk değerleri (Şekil 3.7) değerlendirildiğinde, FAM tasarımındaki tabaka bileşimlerinin gözenek miktarlarının % 1’ in altında olduğu görülmüştür. Üretilen FAM 2 karma malzemesinin kitlesel yoğunluk değeri ise % 99,3 olarak elde edilmiştir. Alanyazında Al katkısının seramik malzemelerin (SiC, B₄C vb.) yoğunlaşmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Yapılan evre analizi (Şekil 3.8) sonucunda B₁₃C tepkime ürününün oluştuğu görülmüştür. Evre analizi sonuçlarına göre SiC’ nin farklı yapılarından Moissanite - 4H’ in oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum alanyazında Al’ nin sistem içinde Moissanite - 4H oluşumunu desteklediği şeklinde belirtilmiştir. Şekil 3.9’ da verilen FAM 2 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin ayrı ayrı sinterlenmesinden elde edilen sertlik sonuçları incelendiğinde Al miktarı % 10’ dan % 20’ ye arttırıldığında sertlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Al miktarı ağırlıkça % 20’ den % 25’ e arttırıldığı zaman sertlik değeri 1959 ± 1,8 Hv10’ dan 2013 ± 1,3 Hv10’ a artmıştır. Şekil 3.10’ da verilen FAM 2 karma malzemesinin tabakalarına ait sertlik sonuçları incelendiğinde ön tabakadan arka tabakaya doğru sertlik değerlerinin artan veya azalan yönde olmadığı görülmüştür. Sertlik değerleri Al miktarı ağırlıkça % 20’ ye kadar arttırılırken azalan yönde davranış sergilemiştir. Al miktarı ağırlıkça % 20’ den % 25’ e arttırıldığında ise sertlik değeri artan bir davranış sergilemiştir. En yüksek sertlik değeri FAM 2’ nin 4. tabakası olan % 55 SiC-% 20TiB₂-% 25 Al kompozisyonda 1497 ± 0,76 Hv10 olarak elde edilmiştir. Şekil 3.11’ de verilen FAM 2 tasarımına ait tabaka bileşimlerinin ayrı ayrı sinterlenmesinden elde edilen kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, Al miktarı ağırlıkça % 10’ dan % 15’ e artarken kırılma tokluğu değerlerinin 5,6 MPa.m^{1/2}, den 7,0 MPa.m^{1/2}, ye arttığı görülmüştür. Şekil 3.9’ da sertlik değeri azalırken (Al miktarı % 10’ dan % 15’ e arttırıldığında) kırılma tokluğu artmıştır. Ancak Al miktarının ağırlıkça % 15’ ten % 25’ e arttırıldığında kırılma tokluğu değerlerinin 5,5 MPa.m^{1/2}, ye düştüğü görülmüştür. Şekil 3.12’ de verilen FAM 2 karma malzemesinin tabakalarına ait kırılma tokluğu sonuçları incelendiğinde, Al miktarı ağırlıkça % 10’ dan % 15’ e arttırıldığında kırılma tokluğu değerinin 7,2 MPa.m^{1/2}, den 7,5 MPa.m^{1/2}, ye arttığı görülmüştür. Al miktarı ağırlıkça % 20’ den % 25’ e arttırıldığında kırılma tokluğu değerinin 6,2 MPa.m^{1/2}, den 8,2 MPa.m^{1/2}, ye arttığı görülmüştür. Tabaka bileşimlerinin

kırılma tokluğu değerlerine göre Al katkısı arttıkça kırılma tokluğu değerlerinin ön yüzeyden arka yüzeye doğru sürekli artan veya azalan yönde olmadığı saptanmıştır. FAM 2' nin basma gerilmesi değeri 1291 ± 257 MPa olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.4). Şekil 3.13 ve Şekil 3.14' te farklı büyütmelelerde FAM 2 karma malzemesinin tabakalarına ait optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, Al miktarı arttıkça kalıntı gözenek miktarının azaldığı görülmektedir. Seramik ve metal evrelerin homojen olarak dağıldığı ve sürekli olan bir ağ yapı oluşturduğu belirlenmiştir.

4. GENEL TARTIŞMA

Bu çalışmada, fonksiyonel aşamalı SiC-TiB₂-Al karma malzemelerinin zırh uygulamalarında kullanımını arttırmak için iki farklı tasarım yapılmıştır. Fonksiyonel aşamalı malzeme tasarımı kompozisyona bağlı olarak yapılmış ve üretilen FAM' ların sertlik, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Alanyazın incelendiğinde SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin FAM tasarımı ve SPS yöntemi ile tek basamakta üretilmesi üzerine yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, iki farklı hipoteze bağlı iki farklı FAM tasarımı yapılmıştır. FAM 1 karma malzemesi için kurulan hipotez, Sabit Al (ağırlıkça %20) miktarında değişen TiB₂ katkısı (ağırlıkça %0-%30) ile mekanik özelliklerin (sertlik, kırılma tokluğu, basma mukavemeti) ön tabakadan arka tabakaya gidildikçe tedricen değişmektedir şeklindedir. Buna bağlı olarak, Çizelge 2.3' te kompozisyonları verilen tabaka bileşimleri tasarlanmıştır. Tasarlanan tabaka bileşimlerinin ısı genleşme katsayı uyumluluğu (Çizelge 2.4) incelenmiştir. Üretilcek FAM 1 karma malzemesi için, kitlesel yoğunluk değerinin % 99 ve üzerinde olması, sertlik değerinin 1000 Hv ve üzerinde olması, basma mukavemetinin ise 1500 MPa ve üzerinde olması hedeflenmiştir.

Bu hedefler doğrultusunda ilk olarak sinterleme sıcaklığı 1800°C olarak belirlenmiş ve FAM 1 tabaka bileşimlerinin ayrı ayrı sinterlenme davranışı incelenmiştir. 1800°C' de, 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle ayrı ayrı sinterlenen FAM 1 tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunluklarının % 99 üzerinde olduğu görülmüştür (Şekil 2.7). Üretilen FAM 1 karma malzemesinin kitlesel yoğunluğu hedeflendiği gibi % 99' un üzerinde elde edilmiştir.

Alanyazında, SiC ve Al arasında oluşan tepkime sonucunda Al₄C₃ evresinin oluştuğu belirtilmektedir. FAM 1 tasarımına ait tabaka bileşiminin (STA1) 1500-1800°C arasındaki sıcaklıklarda 50 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenmesi sonucunda yapılan evre analizi sonucuna (Şekil 2.15) göre Al₄C₃ evresinin 1800°C' de gözlenmediği görülmüştür. FAM 1 (SiC - TiB₂ - Al) karma malzemesine yapılan evre analizi sonuçlarına göre SiC (Moissanite - 6H ve Moissanite - 4H), TiB₂, Al ve Al₄Si₂C₅ ara evreleri dışında bir tepkime ürününe rastlanmamıştır (Şekil 2.16). Alanyazında, Al₄Si₂C₅ evresinin Al₄C₃ evresinin oksitlenmesi sonucu oluştuğu belirtilmektedir.

SiC-TiB₂-Al (FAM 1) karma malzemesinin sertlik, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti değerleri incelenmiştir. Şekil 2.18 ve Şekil 2.20’ de verilen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde artan TiB₂ katkısı ile (ağırlıkça % 0 - % 30) FAM 1 karma malzemesinin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin ön tabakadan arka tabakaya gidildikçe arttığı görülmüştür. FAM 1 karma malzemesi için kurulan hipotezin doğru olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen FAM 1 karma malzemesinin tabakalarının sertlik değerlerinin (1738 Hv10 – 2012 Hv10) hedeflenen (1000 Hv ve üzeri) değer üzerinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.18). Alanyazında artan TiB₂ miktarı ile (hacimce % 24) kırılma tokluğunun 6,6 MPa.m^{1/2} olduğu yer almaktadır. FAM 1 tasarımına ait son tabaka olan STA 7 ağırlıkça % 30 (hacimce % 22,4) TiB₂ içermektedir ve kırılma tokluğu değeri 7,7 MPa.m^{1/2} elde edilmiştir (Şekil 2.20).

FAM 1 karma malzemesine yapılan basma gerilmesi sonuçları incelendiğinde (Çizelge 2.6) basma gerilmesi değerinin hedeflenen (1500 MPa) değer üzerinde olduğu belirlenmiştir.

SPS yöntemi ile tek basamakta üretilen SiC-TiB₂-Al (FAM 1) karma malzemesinin seramik ve metal evrelerinin sürekli bir ağ oluşturduğu ve matris içersinde homojen dağıldığı Şekil 2.22 ve Şekil 2.23’ deki içyapı görüntüleri ile desteklenmektedir.

FAM 2 karma malzemesi için kurulan hipotez ise, Sabit TiB₂ miktarında (ağırlıkça % 20) değişen Al katkısı (ağırlıkça % 10 - % 25) ile kırılma tokluğu ön tabakadan arka tabakaya doğru tedricen değişmektedir seklindedir. Buna bağlı olarak, Çizelge 3.2’ de kompozisyonları verilen tabaka bileşimleri tasarlanmıştır. Tasarlanan tabaka bileşimlerinin ısı genleşme katsayısı uyumluluğu (Çizelge 3.3) incelenmiştir. Üretilen FAM 2 karma malzemesi için, kitlesel yoğunluk değeri, sertlik değeri ve basma mukavemetinin sırasıyla % 99 ve üzerinde, 1000 Hv ve üzerinde ve 1500 MPa ve üzerinde olması hedeflenmiştir.

Bu hedefler doğrultusunda, FAM 2 tabaka bileşimlerinin 1800°C’ de 50 MPa basınç altında 5 dk süre ile ayrı ayrı sinterleme davranışları incelenmiştir. Ayrı ayrı sinterlenen FAM 2 tabaka bileşimlerinin kitlesel yoğunluklarının % 99’ un üzerinde olduğu görülmüştür (Şekil 3.7). Üretilen FAM 2 karma malzemesinin kitlesel yoğunluğunun da hedeflendiği gibi % 99’ un üzerinde olduğu saptanmıştır.

FAM 2 karma malzemesine yapılan evre analizi sonucunda Al₄C₃ evresinin gözlenmediği belirlenmiştir (Şekil 3.8).

SiC-TiB₂-Al (FAM 2) karma malzemesinin sertlik, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti değerleri incelenmiştir. Şekil 3.10 ve Şekil 3.12’ de verilen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde artan Al katkısı ile (ağırlıkça % 10 - % 25) FAM 2 karma malzemesinin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin ön tabakadan arka tabakaya gidildikçe artan veya azalan yönde değişmediği görülmüştür. FAM 2 karma malzemesi için kurulan hipotezin doğru olduğu kanıtlanamamıştır. Al miktarı ağırlıkça % 15’ e arttırıldığında sertlik değeri azalırken kırılma tokluğu değeri artmıştır. Alanyazında Al miktarı ağırlıkça % 20 ve üzerinde iken sertlik değerlerinin azaldığı belirtilmiştir. FAM 2 karma malzemesinin tabakalarının sertlik değerlerinin (1459 Hv10 – 1497 Hv10) hedeflenen (1000 Hv ve üzeri) değer üzerinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.10). FAM 2 tasarımına ait ağırlıkça % 15 (hacimce % 18,3) Al içeren tabakanın kırılma tokluğu değeri 7,5 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır(Şekil 3.12).

FAM 2 karma malzemesine yapılan basma gerilmesi sonuçları incelendiğinde (Çizelge 3.4) basma gerilmesi değerinin hedeflenen değerin (1500 MPa) altında olduğu belirlenmiştir. FAM 1 ve FAM 2 karma malzemelerinin basma gerilmesi değerleri incelendiğinde, ağırlıkça % 0 – 30 TiB₂ içeren FAM 1’ in basma gerilmesinin (1851 ± 847 MPa) ağırlıkça % 20 TiB₂ içeren FAM 2’ ye (1291 ± 257 MPa) kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

SPS yöntemi ile tek basamakta üretilen SiC-TiB₂-Al (FAM 2) karma malzemesinin seramik ve metal evrelerinin sürekli bir ağ oluşturduğu ve matris içersinde homojen dağıldığı Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’ teki içyapı görüntüleri ile desteklenmektedir.

FAM 1 ve FAM 2 karma malzemeleri incelendiğinde, artan TiB₂ miktarının SiC-TiB₂-Al karma malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği ve TiB₂ ve Al katkıları ile SiC seramiklerinin sinterlenme davranışının iyileştirildiği görülmüştür.

Son olarak FAM yaklaşımıyla üretilen ve mekanik özellikleri ön yüzden arka yüze doğru tedricen değişen SiC-TiB₂-Al karma malzemelerin zırh uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Callister, J.W.D. (2007). *Materials Science and Engineering An Introduction*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Arslan, G. (2001). *Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Seramik Mühensiliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] Moskovskikh, D.O., Lin, Y.-C., Rogachev, A.S., McGinn, P.J., Mukasyan, A.S. (2015). Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 477-486.
- [4] Olesinski, R.W., Abbaschian, G.J. (1984). The C-Si (Carbon-Silicon) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5 (5).
- [5] Brezeanu, G. (2005). Silicon Carbide (SiC): A Short History. An Analytical Approach for SiC Power Device Design. *Akademik etkinlikte (Semiconductor Conference) sunulan bildiri*. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1558796/> (Erişim tarihi: 29.07.2018).
- [6] Lebedev A.A. (1999). Deep level centers in silicon carbide: A review. *Semiconductors*, 33 (2).
- [7] Fraga, M.A., Bosi M., Negri, M. (2015). Silicon Carbide in Microsystem Technology-Thin Film Versus Bulk Material. Stephen Sadow (Ed.). *Advanced Silicon Carbide Devices and Processing* içinde (3-31). Intech.
- [8] Liang, H., Yao, X., Huang, Z., Zeng, Y., Su, B. (2016). Effect of sintering techniques on the microstructure of liquid-phase-sintered SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 1863-1871.
- [9] Yin, J., Liu, Y., Wu, Y. (2016). Three-step densification of monolithic SiC ceramics by spark plasma apparatus without sintering additives. *Ceramics International*, 42, 6515-6519.

- [10] Khodaei, M., Yaghobizadeh, O., Baharvandi, H.R., Dashti, A. (2018). Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB₂ composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 70, 19-31.
- [11] Baharvandi, H.R., Hadian, A.M. (2007). Pressureless Sintering of TiB₂-B₄C Ceramic Matrix Composite. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (6), 838-841.
- [12] Wang, W., Fu, Z., Wang, H., Yuan, R. (2002). Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1045-1049.
- [13] Kalemtaş, A. (2009). *Bazı Oksit Dışı Seramik-Alüminyum Yapıların Basıncsız Emdirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Seramik Mühensiliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Arslan G., Kalemtaş, A. (2009). Processing of silicon carbide-boron carbide-aluminium composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 473-480.
- [15] Aguilar-Martinez, J.A., Pech-Canul, M.I., Rodriguez-Reyes, M., De La Pena, J.L. (2003). Effect of processing parameters on the degree of infiltration of SiC_p preforms by Al-Si-Mg alloys. *Materials Letters*, 57, 4332-4335.
- [16] Zhang, Z.-H., Wang, F.-C., Luo, J., Lee, S.-K., Wang, L. (2010). Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Al-SiC composites containing high volume fraction of SiC. *Materials Science and Engineering A*, 527, 7235-7240.
- [17] Koizumi, M. (1997). FGM activities in Japan. *Composites Part B*, 28B, 1-4.
- [18] Carvalho, O., Buciumeanu, M., Miranda, G., Madeira, S., Silva, F.S. (2016). Development of a method to produce FGMs by controlling the reinforcement distribution. *Materials and Design*, 92, 233-239.
- [19] Paulino, G.H., Asme, M., Fannjiang, A.C., Chan, Y.-S. (2003). Gradient Elasticity Theory for Mode III Fracture in Functionally Graded Materials-Part I: Crack Perpendicular to the Material Gradation. *Journal of Applied Mechanics*, 70 (4), 531-542.

- [20] Reimanis, I. E. (2004). The Handbook of Advanced Materials Enabling New Designs, Editör Wessel, J.K., Basım, John Wiley and Sons, Inc., 465-486.
- [21] Tokita, M. (1999). Mechanism Of Spark Plasma Sintering. 1-13.
- [22] Guyot, P., Rat, V., Coudert, J.F., Jay, F., Maitre, A., Pradeilles, N. (2012). Does the Branly effect occur in spark plasma sintering?. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45.
- [23] Suarez, M., Fernandez, A., Menendez, J.L., Torrecillas, R., Kessel, H.U., Hennicke, J., Kirchner, R., Kessel, T. (2013). Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. Burcu Ertug (Ed.). *Sintering Applications* içinde (319-342). Intech.
- [24] Lü, P., Yue, X.Y., Yu, L., Ru, H.Q. (2009). Effect of in synthesized TiB_2 on the reaction between B_4C and Al in a vacuum infiltrated B_4C - TiB_2 -Al composite. *Journal of Materials Science*, 44 (13), 3483-3487.
- [25] Kayta, B. (2016). Fonksiyonel Aşamalı B_4C - TiB_2 -Al Seramik-Metal Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Guillard, F., Allemand, A., Lulewicz, J.-D., Galy, J. (2007). Densification of SiC by SPs-effects of time, temperature and pressure. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2725-2728.
- [27] Zhang, Z.H., Shen, X.B., Wang, F.C., Lee, S.K., Wang, L. (2010). Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB_2 ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 527, 5947-5951.
- [28] ASTM C373-88 (2006)
- [29] Dressler, W., Riedel, R. (1997). Progress in Silicon-Based Non-Oxide Structural Ceramics. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 15, 13-47.
- [30] Kaga, M., Urushihara, D., Iwata, T., Sugiura, K., Nakano, H., Fukuda, K. (2010). Synthesis and structural characterization of $Al_4Si_2C_5$ -homeotypic aluminum silicon

oxycarbide, $(\text{Al}_{6-x}\text{Si}_x)(\text{O}_y\text{C}_{5-y})$ ($x \sim 0.8$ and $y \sim 1.6$). *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2183-2189.

- [31] Kumar, S., Singh, S.K. (2018). Comparative Study on Consolidation of SiC-Al and SiC-B₄C-Al Cermet. *International Journal of Trend in Research and Development*, 3 (3), 502-505.
- [32] Mashhadi, M., Tahari-Nassaj, E., Mashhadi, M., Sglavo, V.M. (2011). Pressureless sintering of B₄C-TiB₂ composites with Al additions. *Ceramics International*, 37, 3229-3235.
- [33] Sahani, P., Karak, S.K., Mishra, B., Chakravarty, D., Chaira, D. (2016). Effect of Al addition on SiC-B₄C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 57, 31-41.
- [34] Shin, D.-S., Lee, J.-C., Yoon, E.-P., Lee, H.-I. (1997). Effect of the processing methods on the formation of Al₄C₃ in SiC_p/2024 Al composites. *Materials Research Bulletin*, 32 (9), 1155-1163.
- [35] Yang, C., Guo, H., Mo, D., Qu, S., Li, X., Zhang, W., Zhang, L. (2014). Bulk TiB₂-Based Ceramic Composites with Improved Mechanical Property Using Fe-Ni-Ti-Al as a Sintering Aid. *Materials*, 7, 7105-7117.